

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Frères Mentouri de Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie



N° d'ordre
Série

Thèse

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences en chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Présentée et soutenue par

Mme Souheila OUILIA Ep-BOUCHEAR

Thème

« Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques et biologiques de nouveaux complexes de coordination à base d'hydrazides et de leurs dérivés ».

Soutenance prévue le : 19 / 07 / 2018

Devant le jury composé de :

Présidente	Pr. Aouatef CHEROUANA	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	Pr. Chahrazed RIHANE	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	Dr. Abdelatif MESSAOUDI	Université Hadj lakhdar de Batna
Examinatrice	Pr. Fatima SETIFI	Université Ferhat Abbas de Setif
Invité	Pr. Adel BEGHIDJA	Université Frères Mentouri Constantine 1

A

mes

chers

parents

Remerciements

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

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma directrice de thèse M^{me} Chahrazed BEGHIDJA, Professeur à l'Université frères Mentouri Constantine 1, pour sa maturité scientifique, ses conseils pertinents, sa patience et compréhension, et surtout son aide précieuse lors de ce travail. Mes remerciements vont également à M^r Adel BEGHIDJA, Professeur à l'Université frères Mentouri Constantine 1 de m'avoir aidé à réaliser ce travail de thèse, pour son aide dans les publications de mes travaux. Je le remercie, en particulier pour sa disponibilité.

J'adresse mes sincères remerciements à M^{me} Aouatef CHEROUANA professeur à l'Université frères Mentouri Constantine 1 pour présider ce travail, M^{elle} Fatima SETIFI professeur à l'université Ferhat Abbas de Setif et M^r Abdellatif MESSAOUDI docteur à l'université Hadj lakhdar de Batna pour le temps qu'ils m'ont accordé pour examiner ce travail de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Directeur Générale du Centre De Recherche En Biotechnologie (CRBT) pour son accueil, Mr BENSOUICI Chawki chef du laboratoire de pharmacologie et toxicologie ainsi que Mme IKHLEF Assia responsable du laboratoire des microorganismes et bioprocédés pour l'intérêt qu'ils m'ont porté et leur aide illimitée.

Cette thèse est aussi un peu le fruit de chacun des membres de l'équipe du labo « C6 » qui ont contribué à leur manière. Je tiens ici à les remercier tous. Je ne citerai personne, mais ils se reconnaîtront, tous mes amis et collègues, qui m'ont soutenu de près ou de loin. Je leur en suis reconnaissante.

Enfin je voudrais remercier ma famille : mes parents pour leur soutien sans faille et sans limite tout au long de ces années, mon mari, ainsi que mes sœurs pour leur soutien affectif et moral.

Pour tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, d'une manière directe ou indirecte, en soient très sincèrement remerciés. Je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	1
Introduction générale.....	2
Chapitre I: Généralité	
I- Les hydrazides	7
II- Les hydrazides dans les synthèses organiques.....	7
II.1- Réactions multi-composants d'Ugi.....	8
II.2- Réactions multi-composants d'Ugi-azide	8
II.3- la synthèse des spiroquinazolinones.....	8
II.4- Préparation des tétrazoles.....	9
II.5- Les hydrazides comme des organocatalyseurs.....	9
II.6- Le rôle des hydrazides dans les synthèses organiques asymétriques.....	10
II.6.a- Les hydrazides comme des réactifs.....	10
II.6.b- Les hydrazides comme des catalyseurs.....	10
II.7- Les complexes à base d'hydrazides.....	11
III- Les dérivés des hydrazides les plus actifs biologiquement	12
III.1- Les hydrazides-hydrazones.....	12
III.2- Les aroylhydrazones.....	13
III.3- Bioactivité des hydrazide-hydrazones et des aroylhydrazone.....	14
III.3.a- Activité antimicrobienne.....	14
III.3.b- Activité analgésique et anti-inflammatoire.....	14
III.3.c- Activité anticancéreuse.....	15
III.3.d- Activité du système nerveux central (SNC).....	16
III.3.e- Activité antimycobactérienne.....	16
III.4- Les complexes à base d'hydrazide-hydrazones et d'aroylhydrazones	17
III.5- Bioactivité des 1,3,4-oxadiazoles.....	19
III.6- Les complexes à base de 1,3,4-oxadiazoles.....	22
III.7- Les pyrazoles et leurs bioactivités.....	24
III.8- Les complexes à base de pyrazoles	26
IV- Références.....	28

Chapitre II

Synthèse, caractérisation et étude structurale de complexes de Co^{III} , Ni^{II} et Cu^{II} à base des mono et bis bases de Schiff (aroylhydrazones)

I- Introduction	32
II-Synthèse des complexes à base d'aroylhydrazones.....	33
II.1-Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	34
II.1.a- Le complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^1\text{-O})(\text{acac})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1).....	35
II.1.b- Le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1\text{-O})_2]\cdot\text{DMSO}$ (2).....	39
II.1.c- Le complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^1\text{-O})]\cdot\text{DMF}$ (3).....	45
II.1.d- Le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2\text{-O})_2]\cdot 6\text{DMF}$ (4).....	50
II.1.e- Le complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^2\text{-O})]$ (5).....	54
II.2- Bioactivité des complexes.....	58
II.2.1-Activité antioxydante.....	58
II.2.1.a- Activité antiradicalaire au DPPH.....	58
II.2.1.b- Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC).....	59
II.2.1.c- Activité ABTS.....	60
II.2.1.d- Activité pouvoir réducteur.....	61
II.2.2-Activité antimicrobienne.....	62
III-Conclusion.....	64
IV-Références.....	65

Chapitre III

Synthèse, caractérisation et étude structurale de complexes de Co^{II} , Cu^{II} et Cr^{III} à base des hydrazides et de leurs dérivés

I- Introduction	67
II- Procédure générale des synthèses.....	67
III- Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	69
III.1- Le complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{DHBH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6).....	70
III.2- Le complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{DHBH})_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (7).....	74
III.3-Le complexe $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\text{Py})_2(\text{N}_3)_2]\cdot 2\text{Py}$ (8)	75
III.4-Le [1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl) monohydrate].....	80
III.5-Le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}4')_2]$ (9).....	86
IV- Propriétés physiques et biologiques	90
IV.1- Propriétés magnétiques du complexe 8.....	90
IV.1.a- Optimisation de la géométrie DFT.....	92

IV.1.b-Evaluation DFT de la constante de couplage d'échange J.....	93
IV.1.c- Analyse des densités de spin.....	95
IV.2- Activités biologiques.....	96
IV.2.a- Activité antioxydante.....	97
IV.2.a.1- Activité antiradicalaire au DPPH.....	97
IV.2.a.2- Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre.....	98
IV.2.a.3- Activité ABTS.....	98
IV.2.a.4- Activité pouvoir réducteur.....	99
IV.2.a.5- Activité de blanchissement du β -carotène.....	100
IV.2.b- Activité antimicrobienne.....	100
V-Conclusion.....	102
VI-Références.....	103
Conclusions générales et perspectives.....	105

Annexes

Annexes I : Partie expérimentale.....	II
Annexes II : Données cristallographique.....	XI

Liste des Abréviations

ABTS : acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique).

Acac: acétylacétone.

BHA : hydroxyanisol butylé.

BHT : butylhydroxytoluène.

BINAP : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle.

Bpy : bipyridine.

BS : bas spin.

B. subtilis : Bacillus subtilis.

CI₅₀ : concentration d'un composé inhibant à 50 % de l'effet observé.

DCE : 1,2-Dichloroéthane.

DFT: théorie fonctionnelle de la densité.

DHBH: 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

DIEA : N,N-Diisopropyléthylamine.

DMF: diméthylformamide.

DMSO: diméthylsulfoxyde.

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

E. coli: Escherichia coli.

EtOH : éthanol.

Hapabh : acétone p-amino acétophénone.

HS : haut spin.

Mal : acide malonique.

MeOH : méthanol.

NaN₃ : azoture de sodium.

Nta : bis(carboxyméthyl)amino]acétate.

NPA : analyse de la population naturelle.

PDA : propane diamine.

Phen : phenanthroline.

Pmida : N-(2-pyridylméthyl)iminodiacetate.

PTSA : acide paratoluènesulfonique.

Py : pyridine.

Saltn : N,N'-bis(salicylidène)triméthylènediamine.

Staph. aureus: Staphylococcus aureus.

TEA : Triéthylamine.

TMSN₃ : Azoture de triméthylsilyle.

Tren : tris(2-aminoéthyl)amine.

Introduction générale

La chimie bioinorganique est un domaine scientifique interdisciplinaire émergent qui utilise des complexes de métaux de transition pour diverses applications dans les sciences biologiques, médicales et environnementales. Le développement du domaine de la chimie bioinorganique a augmenté l'intérêt des complexes de base de Schiff, car ils peuvent servir de modèles de composés biologiquement importants [1-3]. Dans ce contexte, les chimistes développent des séries de complexes dans le but de comprendre et d'optimiser leur réactivité. En étudiant des complexes modèles par des méthodes analytiques, spectroscopiques et théoriques, ils peuvent ainsi déterminer les facteurs structuraux, électroniques, et redox nécessaires à la réactivité (efficacité, sélectivité, spécificité).

Les ions métalliques tels que : le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le molybdène et le tungstène bien que peu abondants dans les systèmes biologiques, sont essentiels pour le développement de la vie animale ou végétale. Un tiers des protéines sont des métallo-protéines et de nombreuses réactions cruciales pour la vie sont catalysées par des métallo-enzymes. D'autres métaux comme : l'or, l'argent, le platine, le palladium et le cadmium donnent des complexes actifs biologiquement [4,5].

Les hydrazides et leurs dérivés présentent une grande variété d'activités biologiques comme ils ont la capacité de se coordonner facilement à de nombreux métaux de transition. Pour cela, plusieurs complexes d'hydrazide ont été synthétisés et caractérisés dont certains complexes présentent aussi des propriétés biologiques remarquables [6-8].

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse est l'étude des complexes à base de quelques hydrazides et de leurs dérivés avec des éventuelles applications physiques et biologiques, ainsi que l'influence de l'architecture des ligands utilisés sur la structure et les propriétés des complexes élaborés. Nombre de ces complexes ont été caractérisés par détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et spectroscopie infra-rouge. Un des complexes obtenus a fait l'objet d'une étude des propriétés magnétiques qui a été confirmée par une des calculs DFT. Une étude des propriétés biologiques antioxydantes a été réalisée sur quelques complexes obtenus ainsi que les ligands de départ utilisés.

Le travail décrit dans le manuscrit, sera présenté en trois chapitres : le premier chapitre, résume les principaux travaux réalisés précédemment avec les ligands hydrazides et leurs dérivés, leur rôle dans les synthèses organiques leur bioactivité ainsi que leurs complexes correspondants.

Les deux chapitres qui suivent présentent la partie expérimentale de ce travail montrant les méthodes de préparation et les techniques utilisées pour la caractérisation des nouveaux composés de coordination obtenus.

Le deuxième chapitre décrit la préparation de cinq nouveaux complexes mononucléaires à base de deux aroylhydrazones. Le premier complexe à base de cobalt résulte d'une mono-condensation de l'hydrazide (2-aminobenzohydrazide) avec l'acétylacétonate, les autres complexes à base de cuivre et de nickel résultent d'une bis-condensation des hydrazides (3,5-dihydroxy benzohydrazide) et (2-aminobenzohydrazide) avec l'acétyl acétone. Les différents complexes obtenus ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction aux rayons X qui a mis en évidence les différentes liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires assurant la connexion des molécules dans le cristal, suivi d'une étude des propriétés biologiques de trois complexes d'entre eux ainsi que leurs ligands de départ utilisés.

Le dernier chapitre est consacré en premier lieu la synthèse des complexes mono et polynucléaires de Cu(II), Co(II) et Cr(III) à base des deux hydrazides utilisées précédemment, suivi par leur caractérisation structurale. Le complexe à base de Cr(III) de formule $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\text{Py})_2(\text{N}_3)_2]_2 \cdot \text{Py}$ a fait l'objet d'une étude magnétique qui a révélé l'existence d'une interaction antiferromagnétique entre les deux ions métallique. Ce résultat a été confirmé par des calculs DFT. Deux autres complexes à base cobalt et le ligand 3,5-dihydroxy benzohydrazide, de formules $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{DHBH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{DHBH})_2(\text{N}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, ont été préparés et caractérisés. Dans le but de créer plusieurs sites actifs dans les ligands, un nouveau dérivé (1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl)monohydrate) a été préparé à partir du 3,5-dihydroxybenzohydrazide. Les essais de complexation avec ce dernier n'ont pas abouti à des complexes de coordination. Une étude biologique comparative entre les deux ligands a été réalisée. Enfin, un complexe mononucléaire à base de Cu^{II} a été obtenu avec le phénol,2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] à partir de l'acide 2-hydroxy [bis(méthylthio) méthylène] hydrazide benzoïque.

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

Références

- [1] A. Golcu, M. Tumer et al, *Inorg. Chim. Acta.*, 358, 1797, **2005**.
- [2] W. Rehman, F. Saman et al, *Russ. J. Coord. Chem.*, 34, 9, 678, **2008**.
- [3] P. K. Panchal, P. B. Pansuriya et al, *J. Coord. Chem.*, 57, 13, 1139, **2004**.
- [4] R. C. Elder, M. K. Eidsness, *Chem. Rev.*, 87, 1027, **1987**.
- [5] W. Kaim et B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, New York., p. 373, **1994**.
- [6] E. H. S. Sousa, F. G. M. Vieira et al, *J. Inorg. Biochem.*, 140, 236, **2014**.
- [7] G. D. de Souza, M. A, L. E. Fernandes et al, *Eur. J. Chem.*, 11, 290, **2013**.
- [8] T. Bortolotto, P. P. Silva-Caldeira et al, *Chem. Commun.*, 52, 7130, **2016**.

Premier Chapitre :

Généralités

Les hydrazides trouvent un large spectre d'applications dans l'industrie comme la fabrication de polymères ou de colles, leur utilisation comme des médicaments, des conservateurs chimiques pour les plantes ... etc. Les premiers hydrazides utilisés sont ceux de l'acide formique et de l'acide acétique, qui ont été produits dès 1895 par Kurzius [1].

I- les hydrazides

L'hydrazide est un amide hydrazinique produit par l'action d'une hydrazine sur un acide, un chlorure ou un anhydride. Sa formule générale est $RCONHNH_2$. L'utilisation des hydrazides comme des produits de départ est cependant un problème difficile, à cause de la régiosélectivité entre les deux amines compétitives présentes dans sa structure : N1 et N2 (Figure 1). Sa réactivité à travers le site N1 a été explorée dans les réactions de couplage croisé et dans les réactions d'addition de Michael*, alors que sa réactivité à travers le site N2 a été presque limitée à la synthèse des hydrazones.

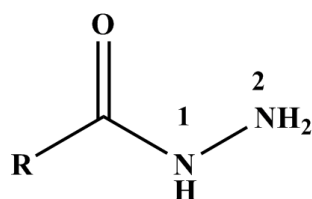


Figure 1 : La structure des hydrazides.

* L'addition de Michael est une réaction qui permet la création de liaisons carbone-carbone, voire de liaisons carbone-soufre. Il s'agit de l'addition nucléophile d'un carbanion sur un composé carbonyle α,β -insaturé (aldéhyde, cétone et même ester α,β -insaturé, des nitriles et des amides α,β -insaturés pouvant aussi être utilisés). Elle appartient à la famille des additions nucléophiles conjuguées.

II- Les hydrazides dans les synthèses organiques

Les hydrazides possèdent diverses propriétés biologiques et pharmacologiques, mais aussi la fonction hydrazide est utilisée comme un groupement fonctionnel actif dans différentes réactions chimiques :

II.1- Réactions multi-composants d'Ugi

S. Maghari et al. [2] ont reporté une nouvelle approche pour la synthèse de pseudo peptides fonctionnalisés par des réactions d'addition des hydrazides aux alcynamides. Les réactions ont été réalisées dans un procédé "one-pot" en deux étapes (Schéma 1).

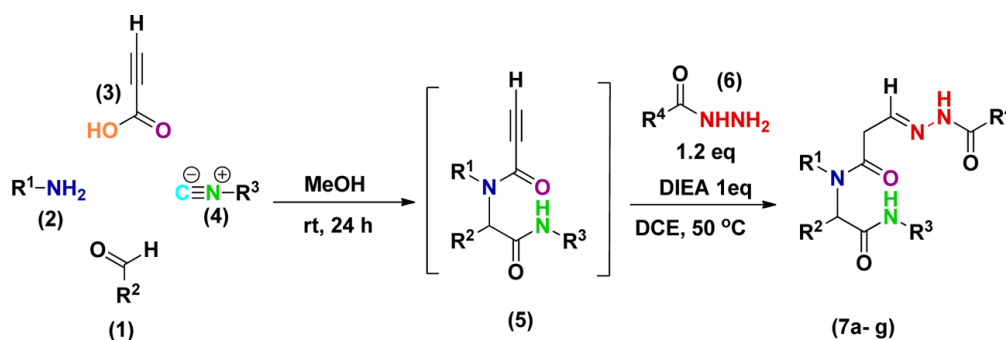


Schéma 1 : Synthèse de pseudopeptides via des réactions d'addition Ugi / nucléophiles séquentielles.

II.2- Réactions multi-composants d'Ugi-azide

N. S. Alavijeh et al. [3] ont proposé une synthèse polyvalente des α -hydrazino tétrazolocalix[4]arènes basée sur la réaction multi-composant d'Ugi-azide en utilisant le calixarène dihydrazide 3, différentes cétones et isocyanides et l'azoture de triméthylsilyle, selon le schéma suivant :

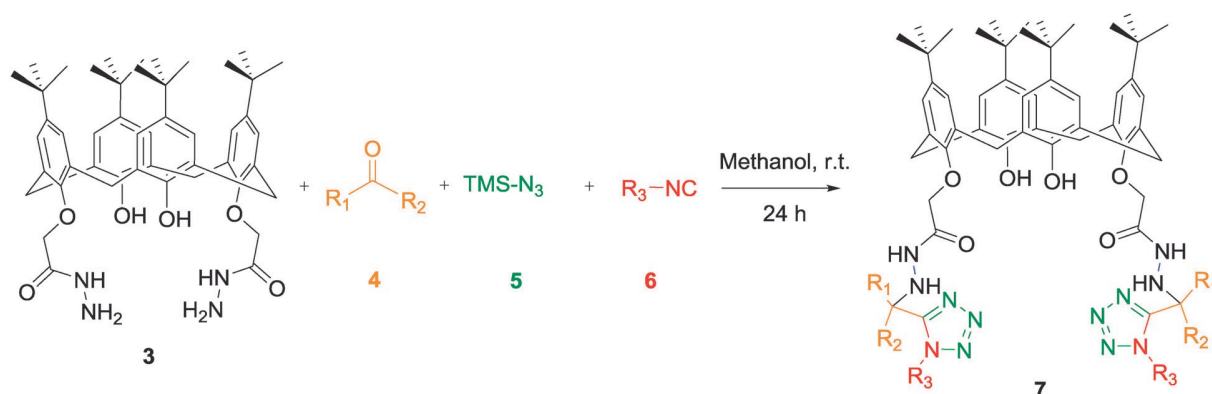


Schéma 2 : La réaction Ugi-azide du calixarène dihydrazide.

II.3- la synthèse des spiroquinazolinones

Dans le but de trouver des conditions réactionnelles douces, une économie des produits élevée, une simplicité opérationnelle et des rendements bons à élevés, M. Tajbakhsh et al. [4] ont développé un protocole pour la synthèse des dérivés de spiroquinazolinone en utilisant une réaction "one-pot" à trois composants, à base des cétones cycliques, des hydrazides et d'anhydride isatoïque (ISA) en présence d'acide phosphorique (H_3PO_3) à 20% pour obtenir les spiroquinazolines qui sont très actives biologiquement [5] (Schéma 3).

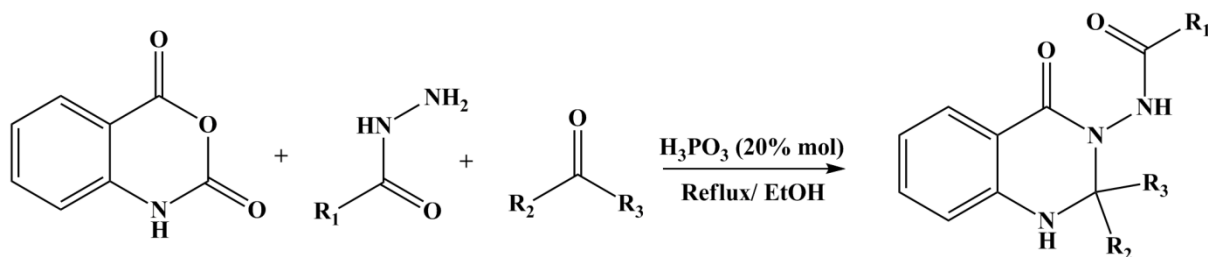


Schéma 3 : La réaction modèle pour la synthèse des spiroquinazolines.

II.4- Préparation des tétrazoles

Le même groupe de chercheurs [6] a décrit une nouvelle synthèse diastéréosélective des α -hydrazino tétrazoles via une réaction facile à quatre composants d'Ugi-azide en utilisant différentes cétones cycliques, hydrazides, isocyanures et triméthylsilylazide comme un acide partenaire d'Ugi (Schéma 4).

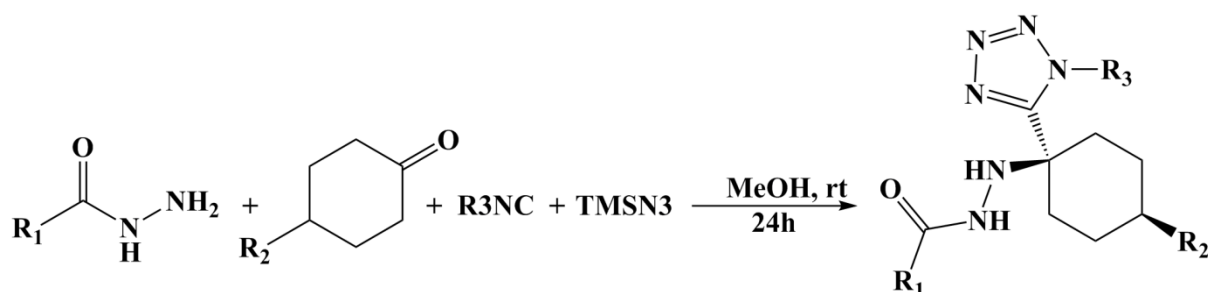


Schéma 4 : Synthèse diastéréosélective des α -hydrazine tétrazoles.

II.5- Les hydrazides comme des organocatalyseurs

Les hydrazides peuvent être utilisés comme des organocatalyseurs dans les synthèses chimiques, par exemple, Bhowmick et al. [7] ont rapporté le plus petit organocatalyseur chiral, *L-proline hydrazide*, qui est également capable de catalyser la réaction d'aldolisation intermoléculaire dans des conditions humides sans solvant. Après optimisation des conditions de la réaction, ils ont effectué une série de réactions aldoliques intermoléculaires en utilisant ce catalyseur, ce qui a conduit à une énantio et une diastéréosélectivité modérée à très élevée dans les produits aldol (Schéma 5).

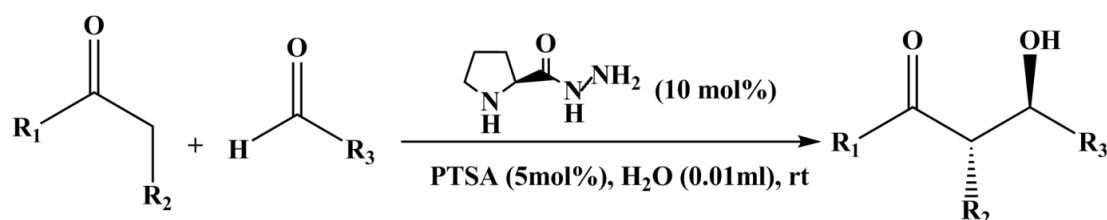


Schéma 5 : Réaction de production des aldols asymétriques en phase aqueuse.

II.6- Le rôle des hydrazides dans les synthèses organiques asymétriques

II.6.a- Les hydrazides comme des réactifs

Alcaine et al. [8] ont utilisé la thiourée comme organocatalyseur (3) dans les réactions d'addition d'aza-Michael de l'hydrazide (1) aux différents nitroalcènes (2) fournissant les produits chiraux finaux (4) avec de bons rendements et de bons rapports énantiomériques (Schéma 6). Cette méthode développée est un exemple de réactivité catalytique utilisant l'hydrazide où la réaction se déroule à travers le site N2.

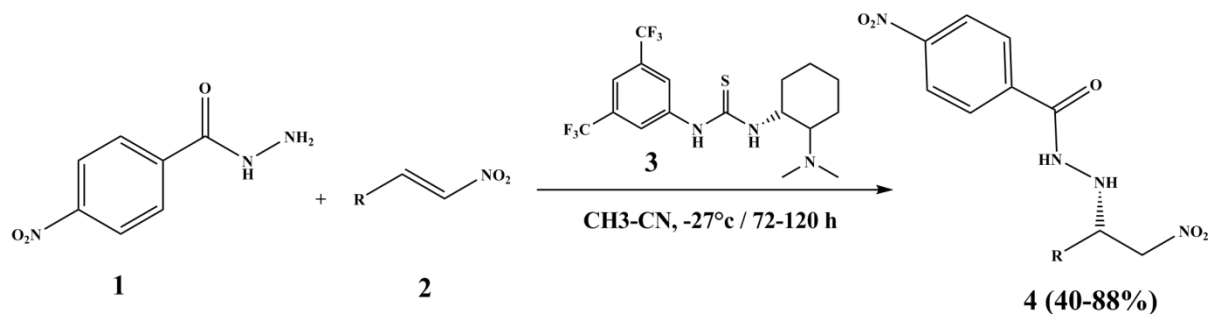


Schéma 6 : Synthèse de β -nitrohydrazides par l'addition d'aza-Michael.

II.6.b- Les hydrazides comme des catalyseurs

Wang et al. [9] ont séparé les deux énantiomères des amines primaires allyliques (1) par l'hydrazide (3), et accéléré l'alkylation allylique asymétrique des malononitriles (2) en utilisant le $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ et le (S)-BINAP (Schéma 7). De plus, ils ont montré que cette réaction est une stratégie utile pour la synthèse asymétrique des composés malononitriles α -allyl-substitués (4) avec une énantiopureté élevée.

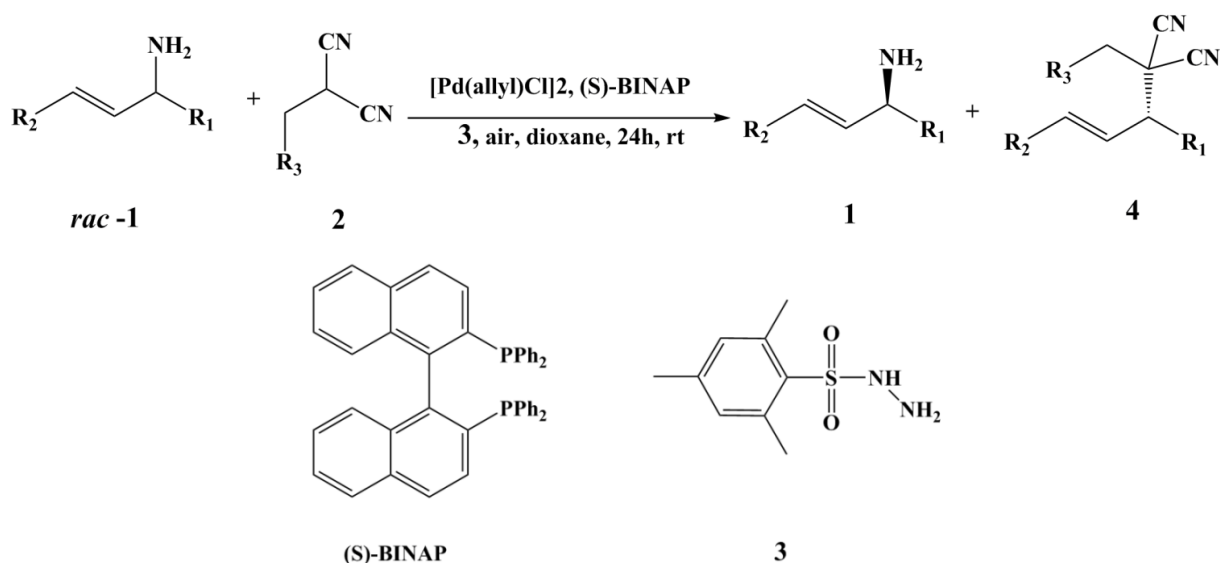
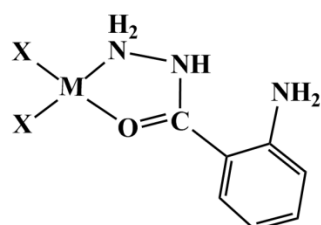


Schéma 8 : Alkylation allylique avec des énantio-enrichies amines allyliques primaires.

II.7- Les complexes à base d'hydrazides

La chimie de coordination des métaux de transition avec les ligands de la famille des hydrazides intéresse beaucoup de chercheurs à cause des différents modes de coordination établi par ces ligands avec des métaux que ce soit riches ou pauvres en électrons. Pour cette raison, plusieurs complexes à base d'hydrazides ont été synthétisés et caractérisés [10, 11].

Saeed-Ur-Rehman, et al. [12, 13] ont synthétisé l'hydrazide (2-aminobenzohydrazide) qui a montré des propriétés antibactériennes et antifongiques. Comparativement, les complexes de cuivre (II), de nickel (II), de cobalt (II) et de zinc (II) (Figure 2) de ce composé étaient plus actifs contre une ou plusieurs souches bactériennes et fongiques, donnant ainsi naissance à une nouvelle classe de bactéricides et fongicides à base de métaux.



M: Cu, Ni, Co, Zn

X: Cl, Br

Figure 2 : structure des complexes à base de 2-aminobenzohydrazide.

V. Mahalingam et al. [14] ont synthétisé et caractérisés une série de nouveaux complexes Cl-Ru(II)-DMSO de formule générale $[RuCl_2(DMSO)_2(hydrazide)]$ (Schéma 9). Les études préliminaires « ADN-binding » des complexes montrent qu'ils sont capables d'interagir avec l'ADN de manière non intercalaire, comme ils possèdent également une activité antibactérienne significative contre des espèces bactériennes sélectionnées.

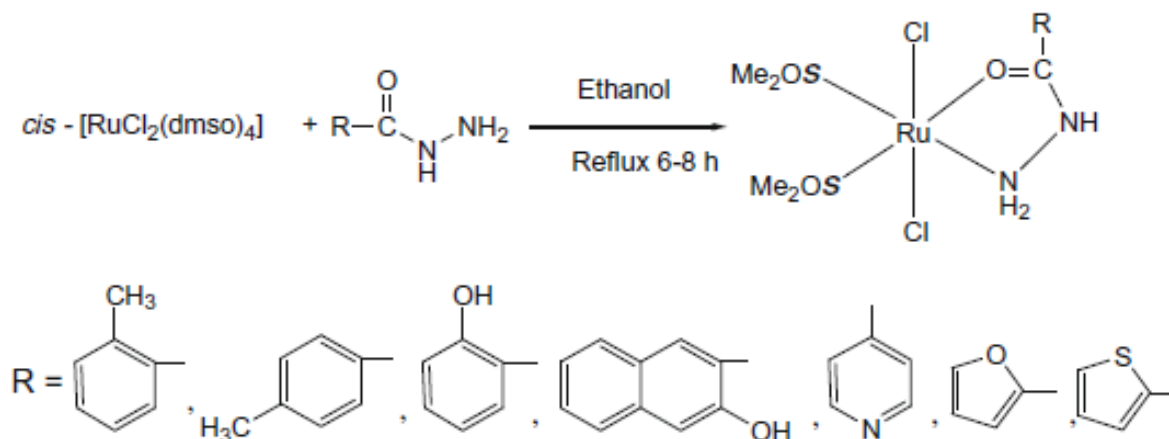


Schéma 9 : Synthèse de nouveaux complexes Ru(II)-DMSO-hydrazide.

Abdel-Monem et al. [15] ont pu isoler des complexes de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Cd(II) à partir de l'hydrazide 2-(3-amino-4,6-diméthyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridin-1-yl) acéto-hydrazide. Les résultats montrent que le complexe du Cu(II) présente une activité antioxydante plus élevée que les autres complexes. (Figure 3).

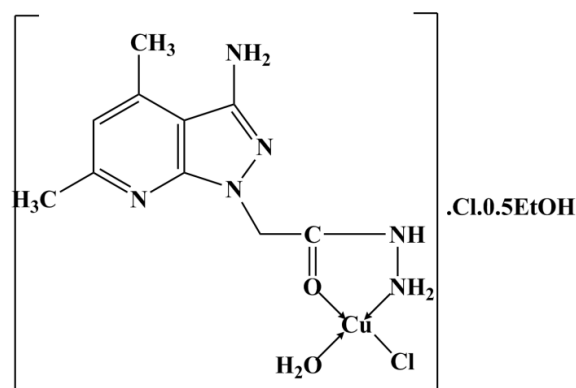


Figure 3 : Structure du complexe $[Cu(HL)Cl(H_2O)]Cl.0.5EtOH$.

III- Les dérivés d'hydrazides les plus actifs biologiquement

III.1- Les hydrazides-hydrazones

Les hydrazides-hydrazones constituent une classe de composés organiques, qui attire l'attention des chercheurs dans la chimie médicinale parce qu'ils contiennent le groupement azométhine (-NH-N=CH-) lié au groupement carbonyle, qui est responsable de leurs différentes applications pharmaceutiques et conduit à la synthèse de différents composés hétérocycliques [16]. Cette famille de composés est synthétisée généralement en chauffant les hydrazides substitués appropriés avec des aldéhydes ou des cétones dans des solvants tels que l'éthanol, méthanol, tétrahydrofurane, butanol, acide acétique glacial ou éthanol-acide acétique glacial. Ces composés (Figure 4) sont caractérisés par la liaison C=N (base de schiff), qui est conjuguée par la paire des électrons non liante de l'atome d'azote fonctionnel [17]. Buu-Hoi et al. [18] en 1953 ont synthétisé des hydrazides-hydrazones dont la toxicité était inférieure à celle des hydrazides à cause du blocage du groupement -NH₂. Ces résultats confirment l'importance du développement de la synthèse des composés hydrazides-hydrazones.

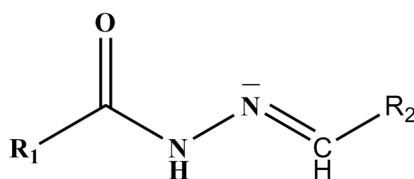


Figure 4 : Structure des hydrazides-hydrazones.

Les composés hydrazide-hydrazones sont non seulement des intermédiaires, mais également des composés organiques très efficaces. Lorsqu'ils sont utilisés comme intermédiaires, les produits de couplage peuvent être synthétisés en utilisant l'hydrogène actif du groupement azoméline (-CONHN=CH-) [19]. Les N-alkylhydrazides peuvent être synthétisés par réduction des hydrazones avec NaBH₄ [20]. Les 1,3,4-oxadiazolines substituées peuvent être synthétisées lorsque les hydrazones sont chauffées en présence d'anhydride acétique [16, 21, 22]. Les 2-azétidinones peuvent être synthétisées lorsque les hydrazones réagissent avec le chloroacétylchlorure de triéthylamine [23]. Les 4-thiazolidinones sont synthétisées lorsque les hydrazones réagissent avec l'acide thioglycolique/acide thiolactique [24, 25] (Schéma 10).

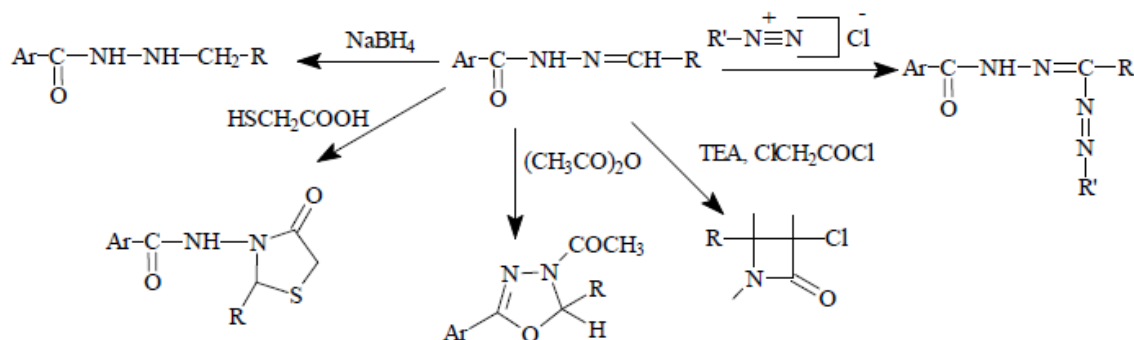


Schéma 10 : Les différents réactions des hydrazones.

III.2- Les aroylhydrazones

Les aroylhydrazones de formule ($>C=N-NH-CO-Ar$) appartiennent à la classe des bases de schiff. Ils sont des composés particuliers à cause de leurs larges applications en chimie et en biologie qui est caractérisés par la présence de deux atomes d'azote $N(sp^2)$ et $N(sp^3)$ liés entre eux par une liaison simple Nsp^2-Nsp^3 . Les aroylhydrazones attirent beaucoup l'attention des chimistes ces dernières années pour leurs activités biologiques, leur polyvalence chimique et industrielle ainsi que leur forte tendance à chélater les métaux de transition [26-27]. Cependant, la propriété la plus importante des aroylhydrazones est leur grande activité physiologique due à la présence du pharmacophore actif qui lui fournit une application dans les domaines médicaux et pharmaceutiques avec diverses applications biologiques [28-29]. Comme il est bien connu que les hydrazones jouent un rôle important dans l'activité antimicrobienne, les aroylhydrazones sont synthétisées afin de combattre les maladies avec une toxicité minimale et une efficacité maximale.

III.3- Bioactivité d'hydrazone-hydrazones et d'aryolhydrazone

III.3.a- Activité antimicrobienne

La résistance bactérienne émergente provoque un problème répandu pour le traitement de plusieurs infections. Par conséquent, la recherche des antimicrobiens est une tâche sans fin, et nombreux dérivés des hydrazone-hydrazones et aroyldiazones ont été développés et évalués pour cette raison (Figure 5).

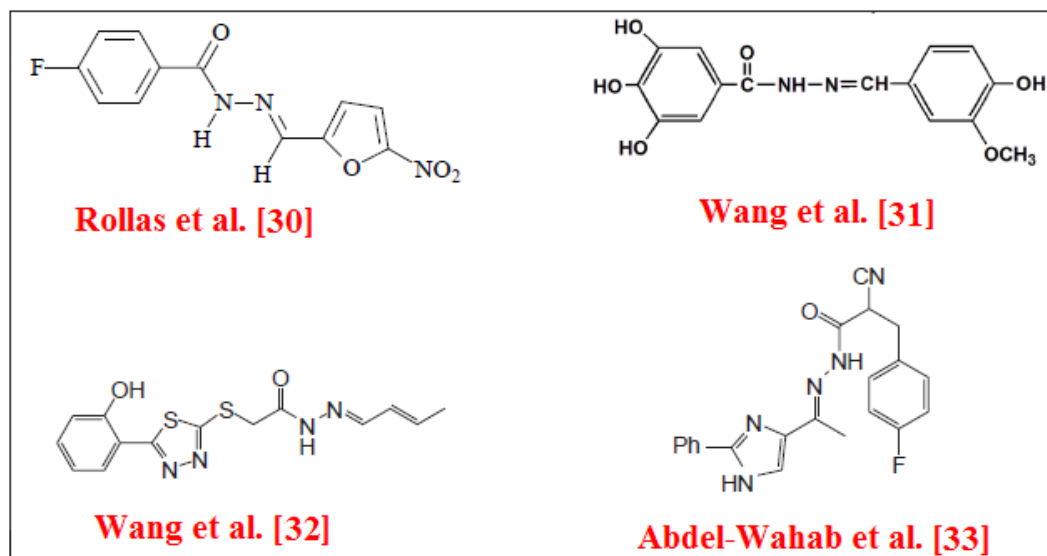


Figure 5 : Quelques structures des hydrazones comme antimicrobiens.

III.3.b- Activité analgésique et anti-inflammatoire

Presque tous les dérivés des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) souffrent d'un inconvénient commun qui est la toxicité gastro-intestinale due au contact direct du groupement carboxylique libre avec la muqueuse gastro-intestinale et à l'inhibition non-sélective de l'enzyme cyclo-oxygénase. Afin de surmonter ces effets secondaires, la plupart des études se concentrent sur la synthèse et l'identification de nouvelles entités chimiques avec des effets secondaires minimes et d'excellentes propriétés anti-inflammatoires. Pour cette bonne raison, certain nombre de dérivés des hydrazones ont été développés (Figure 6).

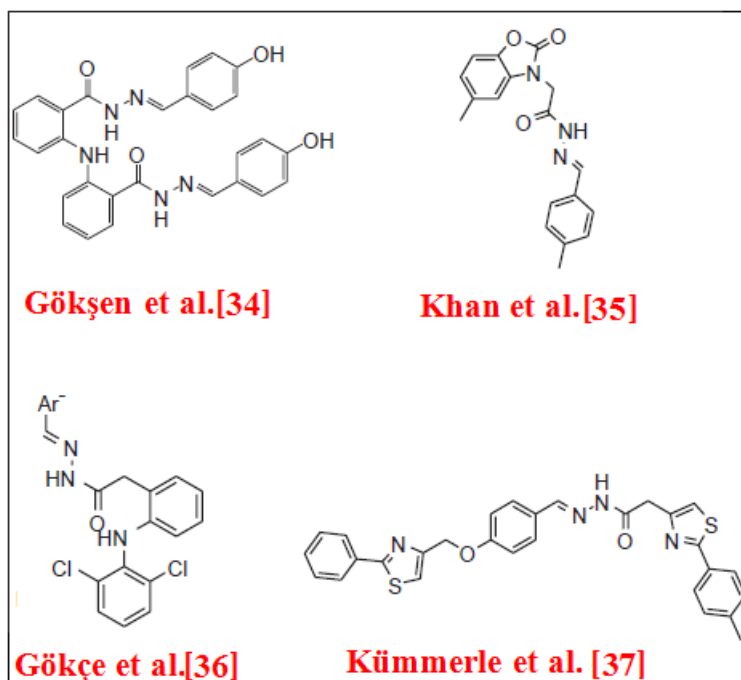


Figure 6 : Structures d'hydrazones comme agents analgésiques et anti-inflammatoires.

III.3.c- Activité anticancéreuse

L'Organisation mondiale de la santé définit le cancer comme la création rapide de cellules anormales qui poussent au-delà de leurs limites habituelles et qui peuvent envahir les parties adjacentes du corps en se propageant à d'autres organes. Comme la chimiothérapie est l'un des moyens de lutter contre le cancer, la nécessité d'un développement accéléré de nouveaux agents chimiothérapeutiques plus efficaces et moins toxiques est apparu. Quelques *hydrazones* font partie de ces nouveaux agents (Figure 7).

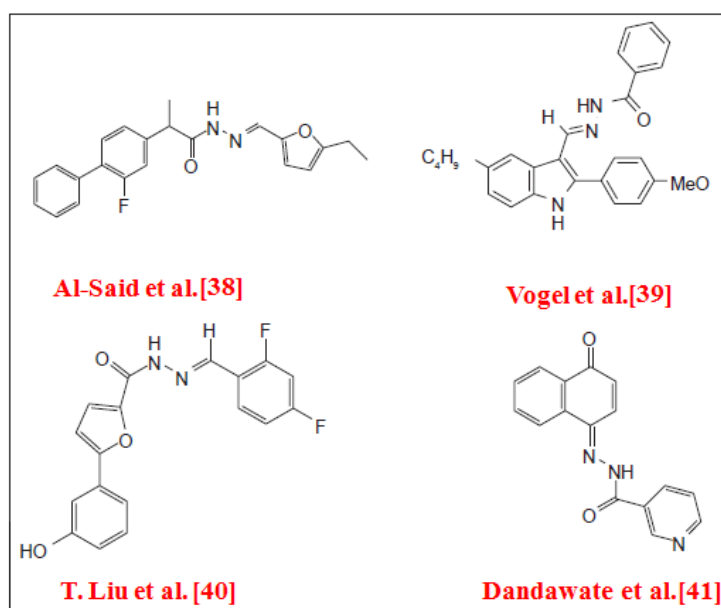


Figure 7 : Quelques structures des hydrazones signalées comme agents anticancéreux.

III.3.d- Activité du système nerveux central (SNC)

Les maladies du SNC peuvent affecter soit le cerveau ou la moelle épinière entraînant des troubles psychologiques et neurologiques. Les hydrazones ont une activité contre divers troubles du SNC. Pour cette raison, plusieurs composés à base d'hydrazones ont été synthétisés (Figure 8).

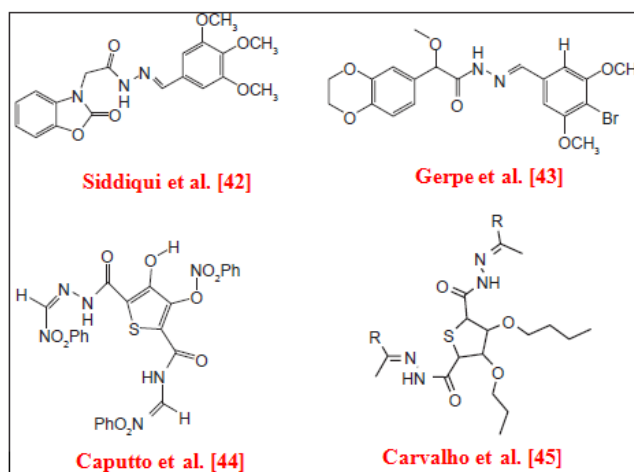


Figure 8 : Structures des hydrazones signalées comme agents du SNC.

III.3.e- Activité antimycobactérienne

La tuberculose est la maladie infectieuse la plus répandue dans le monde, et un tueur de premier plan causé par un seul agent infectieux, *Mycobacterium tuberculosis*. Les patients développent une résistance aux médicaments de 1^{ère} et 2^{ème} ligne, et cela a stimulé les chercheurs pour synthétiser de nouvelles molécules antituberculeuses efficaces comme les hydrazones montrés dans la Figure 9.

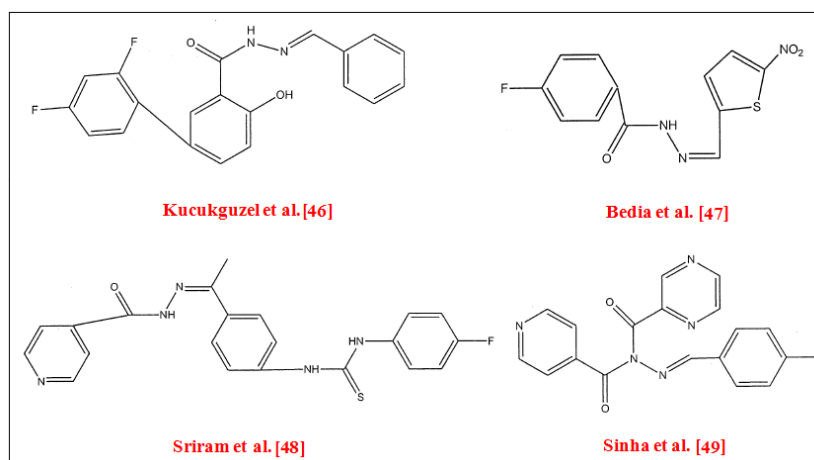


Figure 9 : Structures de quelques hydrazones signalées comme antituberculeuses.

III.4- Les complexes à base d'hydrazide-hydrazones et d'aroylhydrazones

Le développement du domaine de la chimie bioinorganique a augmenté l'intérêt des complexes des hydrazide-hydrazones possédant un proton azométhine $-NHN=CH-$ car beaucoup de ces complexes peuvent servir de modèles pour des molécules biologiques importantes car elles forment facilement des complexes stables avec la plupart des métaux de transition. Ils ont plusieurs sites de coordination et peuvent se coordonner avec les métaux de transition soit sous la forme énolique (a) soit sous la forme cétonique (b) (Figure 10) [50, 51].

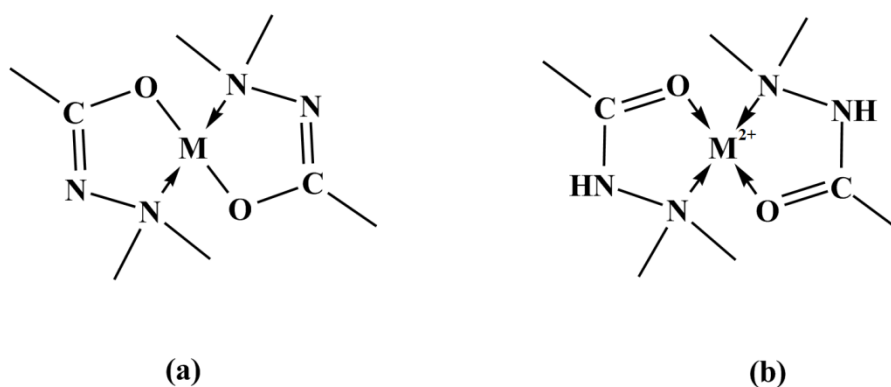


Figure 10 : Mode de coordination des hydrazones.

De nombreuses études ont montré que l'activité biologique des hydrazones augmente par complexation, tandis que leur toxicité diminue [52, 53]. La présence des groupements fonctionnels, tel que : $-Cl$, $-OH$, $-SO_2$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$, conduit à l'augmentation de l'activité biologique du ligand ainsi que ses complexes correspondants [53-55].

Quelques aroylhydrazones et leurs complexes présentant une activité antibactérienne importante sont rapportés, les travaux de Singh et al. [56] ont rapporté l'activité antibactérienne des complexes de cobalt (II), de nickel (II), de zinc (II), de cuivre (II) et de cadmium (II) à base d'acétophénone-4-aminobenzoylhydrazone et de 4-hydroxyacétophénone-4-aminobenzoylhydrazone (Figure 11). Les auteurs ont évalué l'activité antibactérienne de ces complexes contre *Escherichia coli* et *Aspergillus noir*. Ils ont indiqué qu'à chaque concentration, les complexes de cuivre (II) sont plus actifs que les complexes de zinc (II) avec les deux hydrazones. Dans le cas de ces travaux, l'activité antifongique des complexes métalliques est inférieure à celle de leurs ligands de départ.

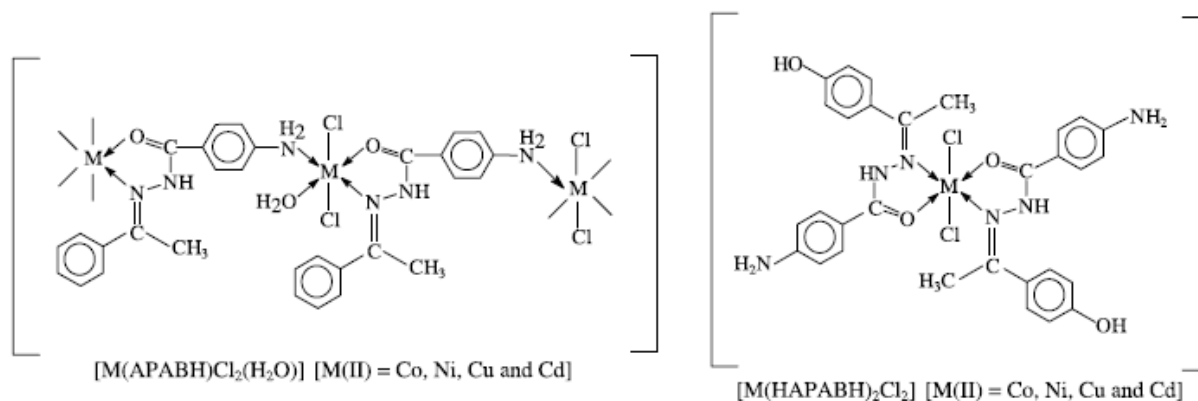


Figure 11 : Structures des complexes antibactériens.

Liu et al. [57] ont synthétisé de nouveaux complexes de vanadium (V) à base des hydrazones : N'-(3,5-dichloro-2-hydroxybenzylidène)-3-nitrobenzohydrazide et [N'-(2-hydroxynaphthyl)éthylidène]-4-nitrobenzohydrazide (Figure 12). Ces complexes présentent des activités antibactériennes intéressantes sur les souches *B. subtilis*, *E. coli* et *S. aureus*.

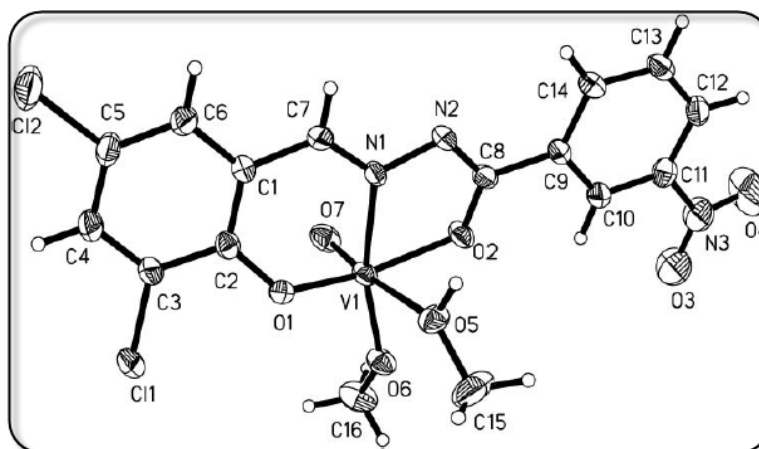


Figure 12 : Structure du complexe $[VO(L)(OMe)(MeOH)]$.

Les complexes [acide acétique(3-chloro-4-hydroxyl-benzylidène)-hydrazide] Cd (II) et [acide acétique(2-nitro-benzylidène)-hydrazide] Cd (II) ont été préparés par Salawu et al. [58] (Schéma 11). Ces nouveaux composés ont été testés contre des bactéries grampositives (*Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus*) et des bactéries gram-négatives (*E. coli* et *Salmonella typhi*) et ils ont montré une bonne activité microbicide.

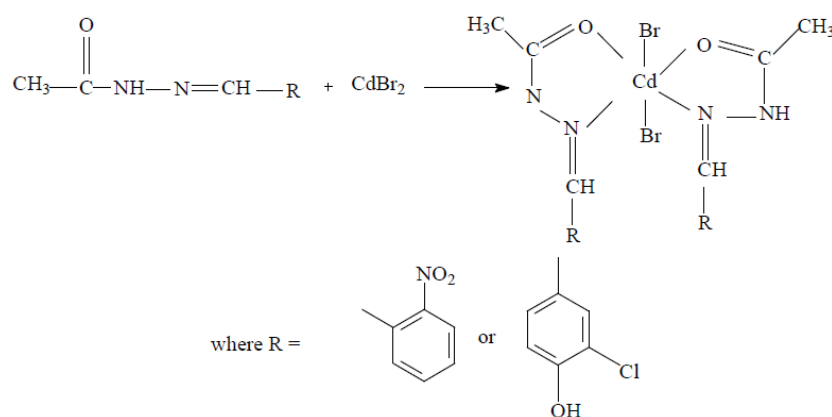


Schéma 11 : Représentation schématique de la formation des complexes de Cd(II).

III.5- Les oxadiazoles et leurs bioactivités

Les oxadiazoles sont considérés comme des dérivés du furane avec le remplacement des deux groupements méthane (-CH=) par deux atomes d'azote de type pyridine (-N=). Il y a quatre isomères possibles d'oxadiazole (1, 2, 3, 4) en fonction de la position de l'atome d'azote dans le cycle et ils sont numérotés comme indiqué dans la figure 13.

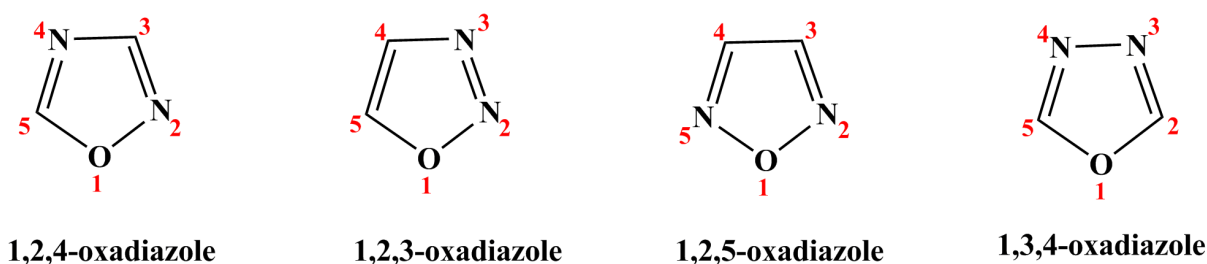


Figure 13 : Les isomères d'oxadiazole.

Parmi ces quatre isomères qui sont connus, l'isomère 1,2,3 est instable et retourne au tautomère diazocétone, tandis que l'isomère 1,3,4-Oxadiazole est une molécule thermiquement stable et l'étude bibliographique révèle que particulièrement ses dérivés présentent une large gamme d'activités biologiques.

Les 1,3,4-oxadiazole-2-thiols sont des molécules d'une grande importance de formule générale (a) (R = groupe alkyle ou aryle). Ils sont plus acides que les 1,3,4-oxadiazoles simples substitués par des groupes alkyle ou aryle. Il est rapporté aussi qu'ils sont présents dans les thiols et les composés tautomères de type céto-énol sous la forme de C=S (Schéma 12).

On observe une corrélation satisfaisante entre les données du pka observées et la variation de l'énergie due aux électrons π , (ΔE) du tautomère de thioamide (b) et de l'anion stabilisé par la résonance qui supporte la structure tautomère.

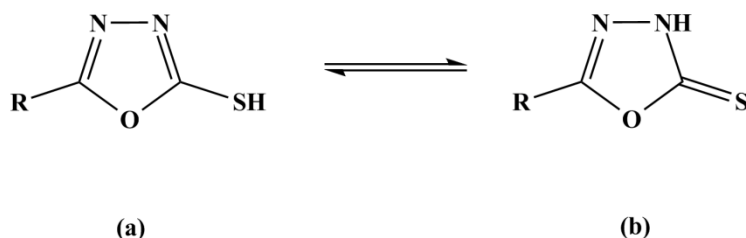


Schéma 12 : Tautomérisation dans les 1,3,4-oxadiazole-2-thiols.

Les thiols montrent toutes les caractéristiques des réactions d'un nucléophile incluant le déplacement au niveau du carbone saturé et l'addition à un déficient en électrons.

Quelques rapports récents sur la synthèse des 1,3,4-oxadiazoles par différentes voies sont présentés dans le schéma 13 :

M.C Hosur [59] a rapporté la synthèse du 2-mercapto-5-aryl-1,3,4-oxadiazole (**2**) à partir de l'hydrazide substitué (**1**) en présence de CS₂ / KOH. Cette méthode est très populaire car la facilité de la synthèse et les rendements élevés sont systématiquement observés. Cependant, le temps de la réaction long est un facteur limitant.

La formation de 1,3,4-oxadiazole disubstitué par la cyclodéhydrogénation à l'aide d'oxychlorure de phosphore (POCl₃) a été également rapportée dans la littérature [60, 61]. La condensation de divers alkyldiazides (**1**) avec des acides aromatiques substitués en présence de POCl₃ a donné des 2-alkyl-5-aryl-1,3,4-oxadiazoles correspondants (**3**).

Singh et al. [62] ont rapporté la synthèse du 1,3,4-oxadiazole (**4**) par le procédé « one pot » impliquant la réaction de l'acyldiazide (**1**) avec des aldéhydes suivie d'une cyclisation in situ en utilisant de la chloramine T (C₇H₇ClNO₂SNa. 3H₂O) comme un oxydant.

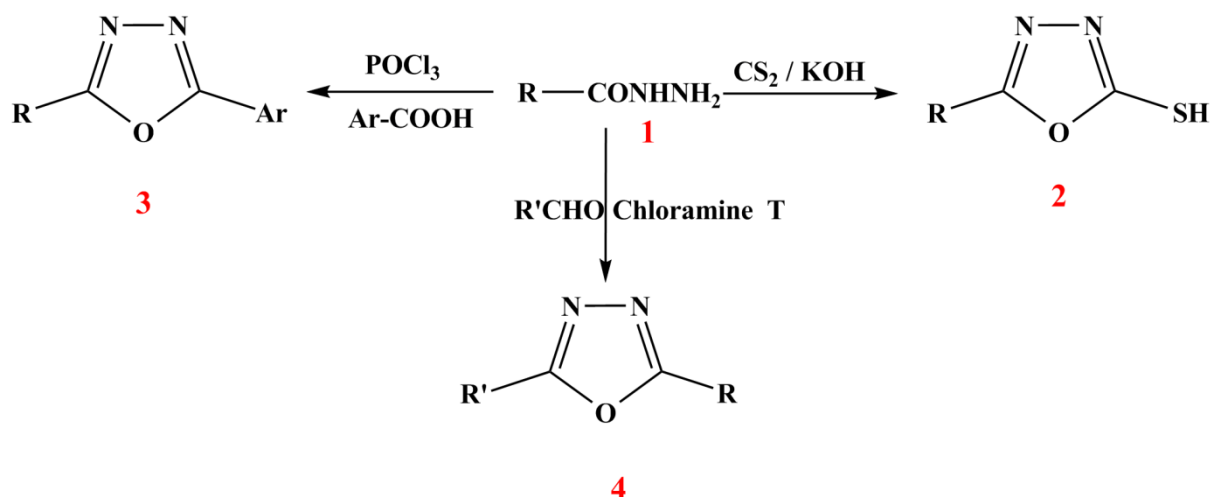
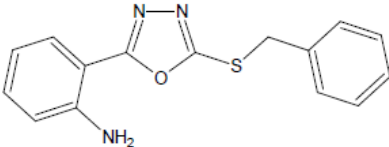
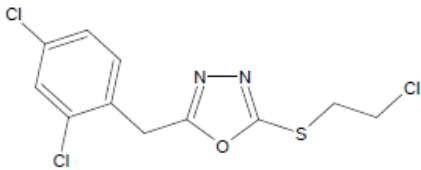


Schéma 13 : Quelques synthèses de préparation des 1,3,4-oxadiazoles.

La capacité du noyau 1,3,4-oxadiazole de subir diverses réactions chimiques le rend une base médicamenteuse sur lequel on peut construire un nombre de molécules potentielles. Cependant, des preuves considérables depuis quelques années confirment l'efficacité des 1,3,4-oxadiazoles dans les activités : antimicrobienne [63], anti-inflammatoire [64], anticancéreuse [65], antituberculeuse [66] et d'autres applications. Les activités de certains 1,3,4-oxadiazoles substitués portant un groupement thio en position 2 sont indiquées dans le tableau I.

Tableau I : Applications pharmacologiques de certains thio-composés portant le cycle 1,3,4-oxadiazole.

Structure	Activité	Ref
<p style="text-align: center;">R = C₆H₅.CH₂C₆H₅</p>	Antimicrobienne	[63]
	anti-inflammatoire	[64]

	anticancéreuse	[65]
	antituberculeuse	[66]

III.5- Les complexes à base de 1,3,4-oxadiazoles

La chimie de coordination des complexes à base des composés hétérocycliques comme les oxadiazoles a attiré aussi beaucoup d'attention ces dernières années parce que ces ligands autour des centres métalliques dans les molécules naturelles sont asymétriques. Généralement, les complexes préparés présentent une plus grande activité et montrent de bons modèles de systèmes biologiques comparant aux ligands libres (ligands de départ), cela peut être dû à la chélation qui réduit la polarité des ions métalliques. Et par conséquent, il augmente le caractère hydrophobe des complexes et favorise la pénétration à travers les couches liploïdes des membranes des micro-organismes.

S.K. Ibrahim et al. [67] ont conclu que les complexes du ligand 1,3,4-oxadiazole (L') (Figure 14) avec les métaux Co(III), Cu(II), Pd(II), V(IV) et Pt(IV) présentent une plus grande activité contre la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa* et les micro-organismes *Bacillus subtilis*, par rapport au ligand (L').

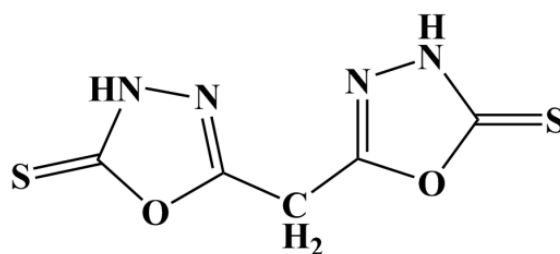


Figure 14 : structure du ligand (L').

Chaves et al. [68] ont synthétisé de nouveaux complexes de Au(I) contenant de la phosphine et le 5-phényl-1,3,4-oxadiazole-2-thione en évaluant leurs activités anticancéreuses et antileishmaniales. La synthèse a été réalisée en faisant réagir des dérivés de 5-phényl-1,3,4-oxadiazole-2-thione avec le chloro(triphénylphosphine) or(I) et le chloro(triéthylphosphine) or (I). Tous les complexes de Au(I) (Figure 15) sont actifs contre les lignées cellulaires cancéreuses et les parasites Leishmania.

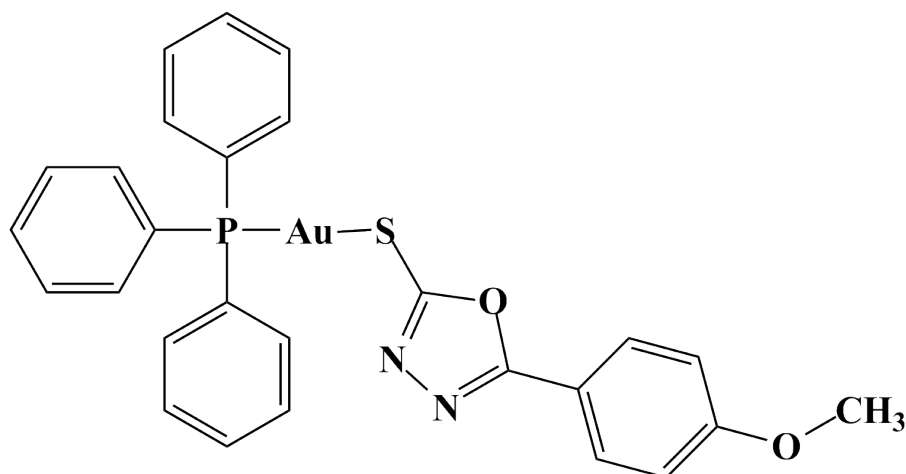


Figure 15 : Structure d'un complexe d'or possédant une activité anticancéreuse.

Kumar Reddy et al. [69] ont décrit la synthèse, la caractérisation et l'activité antimicrobienne des complexes de métaux de transition (Cu^{II} , Co^{II} , Ni^{II} et Zn^{II}) à base de 5-(2-phénylpyridin-4-yl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione (Figure 16). L'activité antimicrobienne de ces complexes s'est révélée être améliorée par rapport au ligand (L'activité maximale est atteinte dans le cas du complexe de cuivre).

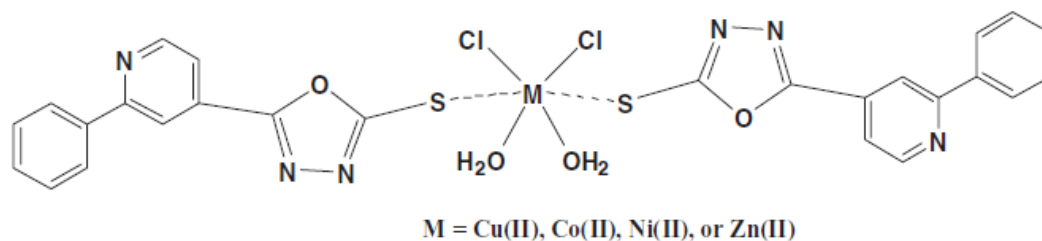


Figure 16 : Structure des complexes à base de dérivé d'oxadiazole.

III.6- Les pyrazoles et leurs bioactivités

Les pyrazoles appartiennent à la classe des hétérocycliques caractérisée par un cycle à 5 chaînons composés de trois atomes de carbone et de deux atomes d'azote dans des positions adjacentes (Figure 17). Le noyau pyrazole [70] est un isomère structural de l'imidazole, le nom pyrazole provient du noyau pyrrole auquel est ajouté un atome d'azote «azole». Les deux atomes d'azote possèdent des propriétés différentes : l'azote N2 se comportant comme celui de la pyridine peut subir une protonation en milieu acide ; l'autre azote N1 possède la propriété de l'azote du pyrrole et le doublet participe à l'aromaticité du cycle. Les réactions de substitutions électrophiles se font préférentiellement en position 4 et les attaques nucléophiles en positions 3 et 5.

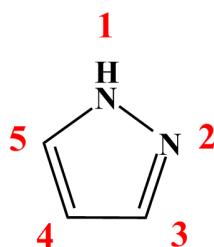


Figure 17 : Structure des pyrazoles.

Les différentes voies d'accès au noyau pyrazole ont subi de nombreuses modifications depuis les premières synthèses décrites par Knorr [71], Pechmann [72] ou Huisgen [73].

La méthode la plus utilisée pour obtenir les pyrazoles substitués consiste en une réaction de cyclocondensation entre hydrazine/hydrazide appropriée jouant le rôle d'un nucléophile bidenté et une unité carbonée présentant deux carbones électrophiles en positions 1 et 3 (Schéma 14).

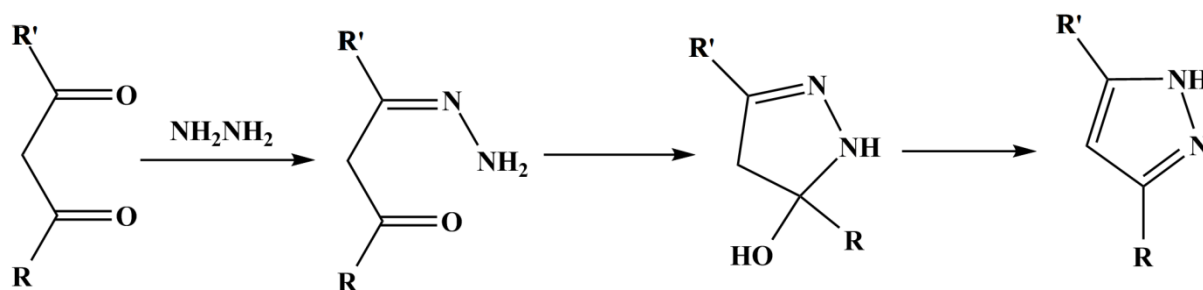
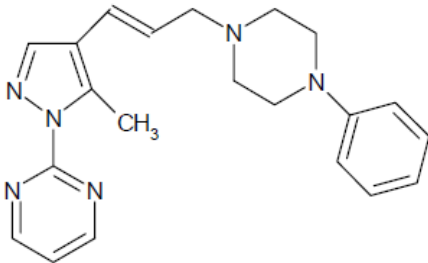
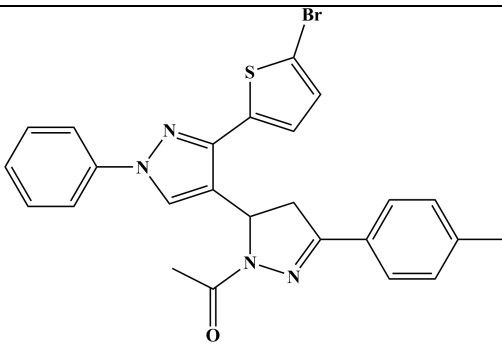
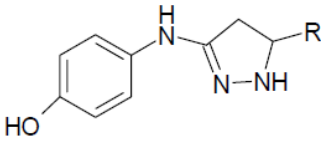
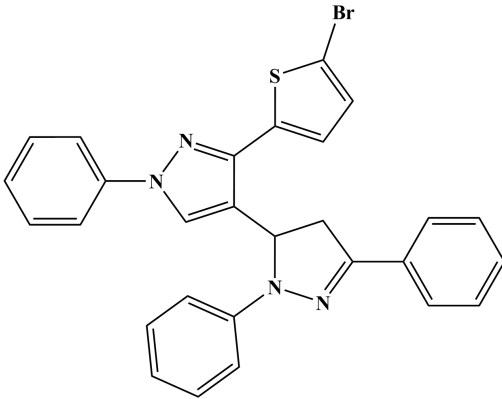


Schéma 14 : Formation des pyrazoles.

Les pyrazoles sont une classe importante de médicaments bioactifs dans l'industrie pharmaceutique, car ils constituent la structure de base de nombreux composés biologiquement actifs [74], y compris des médicaments à succès tels que Celebrex [75] et Viagra [76]. Ils possèdent également des activités biologiques importantes tels que : anti-tumorale, antimicrobienne, anxiolytique, analgésique, anti-inflammatoire et antituberculeuse (Tableau II).

Tableau II : Activités biologiques de certains dérivés de pyrazole.

Structure	Activité	Ref
	anti-tumorale	[77]
	antimicrobienne	[78]
	analgésique	[79]
	anti-inflammatoire	[78]

III.7- Les complexes à base de pyrazoles

L'objectif des recherches sur les complexes de métaux de transition avec les dérivés du pyrazole est dû aux leurs différentes propriétés. En tant que ligands, les pyrazoles ont suscité un intérêt considérable, principalement parce que leurs bases conjuguées (les pyrazolates) se chélatent aux métaux dans une variété de modes de coordination et, en particulier, parce qu'ils sont des ligands pontants robustes [80]. D'autre part, les complexes pyrazolato ont été utilisés comme précurseurs pour le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) et ils ont des propriétés luminescentes [81].

Dans les organismes vivants, les ions métalliques sont habituellement liés à la partie imidazole de l'histidine, qui fait partie des protéines.

S. David et al. [82] ont synthétisé quatre nouveaux complexes (ruthénium-DMSO-pyrazole). Le résultat du test de cytotoxicité *in vitro* a montré que deux complexes parmi eux (Figure 18) présentent une cytotoxicité significative pour les cellules du cancer du sein MCF7.

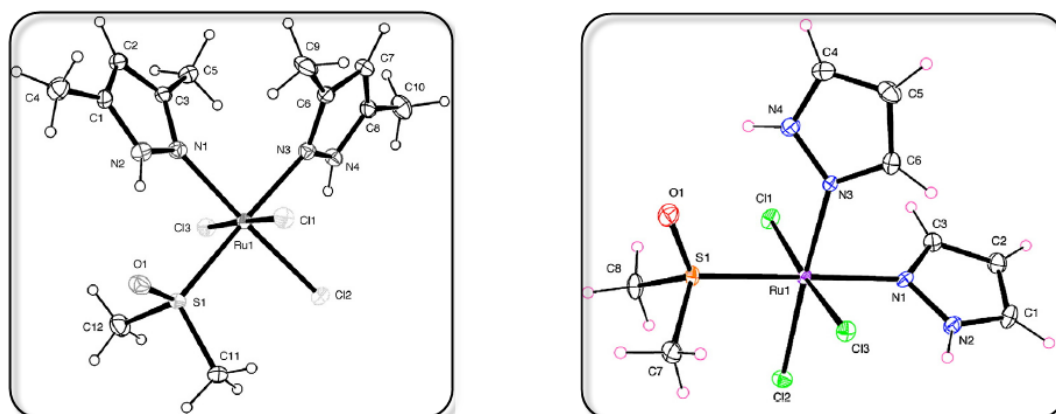


Figure 18 : Structure des complexes anticancéreux.

Al-Jibori et al. [83] avaient synthétisé des complexes à base d'un ligand qui contient un cycle 1,3,4 oxadiazole et un cycle pyrazole (L) (Figure 19). Tous les complexes ($[\text{Cr}(\text{L})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot \text{EtOH}$, $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Mn}(\text{L})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{L})_2]\text{Cl}_2$ et $[\text{Zn}(\text{L})\text{Cl}_2]$) ont été testés biologiquement contre les champignons et les bactéries Gram positive et Gram négative. La plupart de ces nouveaux complexes ont montré une remarquable activité contre les microorganismes comparant aux médicaments Tétracycline standard et Amphertoriaine.

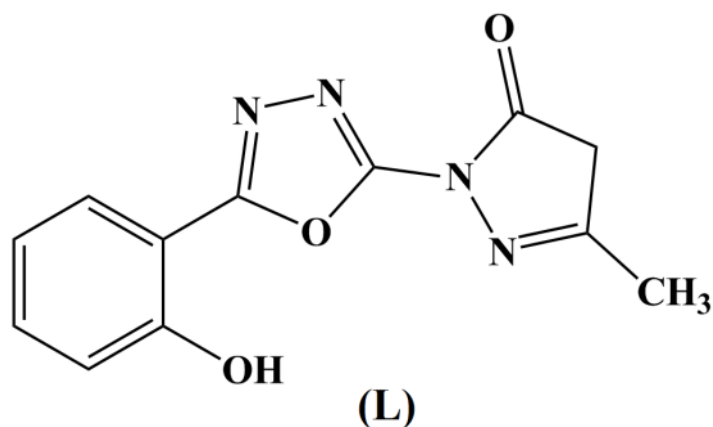


Figure 19 : Structure du ligand (L).

Des complexes de Cu(II) et de Ni(II) ont été synthétisés par Kassa [84] à partir du ligand N-Pyrazolylpropanamide suivant le schéma 15. L'étude biologique montre que l'activité antimicrobienne du N-pyrazolylpropanamide est modifiée en présence des ions métalliques. Les complexes de métal (II) présentent plus de propriétés antimicrobiennes contre *Bacillus subtilis* et *Shigella* par rapport au ligand non complexé ou aux sels métalliques.

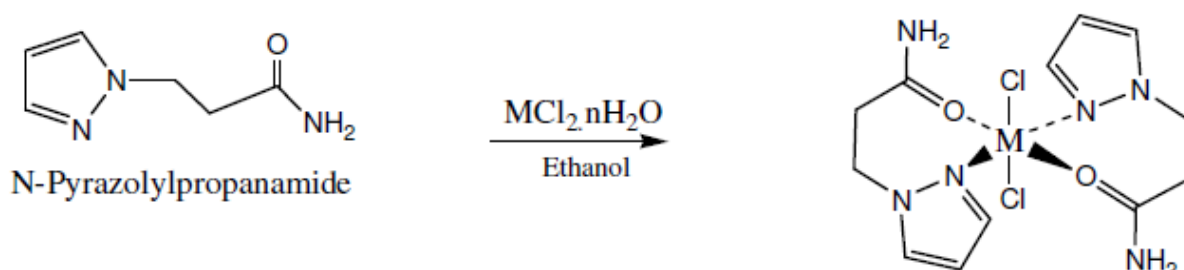


Schéma 15 : Structures des complexes de Cu(II) et de Ni(II) à base de dérivé de pyrazole.

La bibliographie réalisée sur les hydrazides et leurs dérivés ainsi que leur chimie de coordination, nous a aidés à diriger nos techniques de synthèse pour obtenir des complexes de coordination à partir d'hydrazides et de leurs dérivés.

Pour cela trois approches ont été suivies pour l'élaboration de trois principales familles de complexes de coordination à base d'hydrazides (1), de bases de schiff de type aroylhydrazones (2) et de 1, 3, 4-oxadiazoles (3 et 4) (Schéma 16).

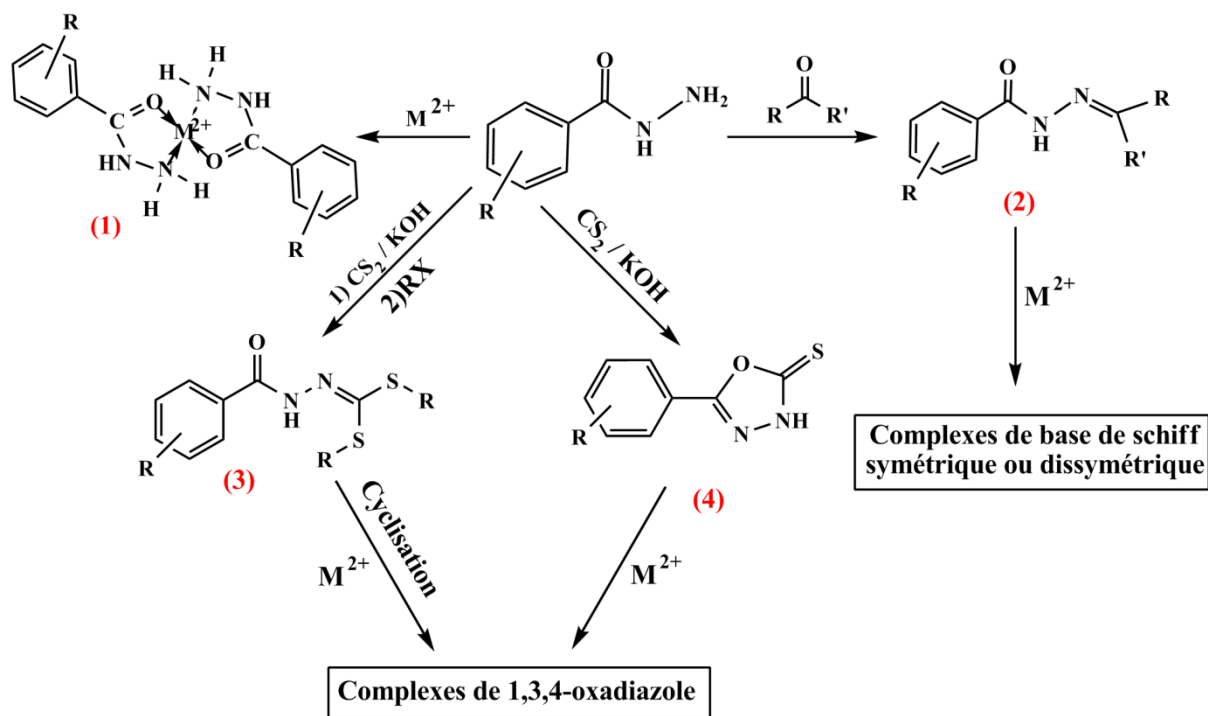


Schéma 16 : Différentes approches utilisées pour la synthèse de complexes de coordination à partir d'hydrazides et de leurs dérivés.

IV-Références

- [1] P.A.S. Smith, *Organic Reactions. Vol.3.*, Foreign Literature Publishers, Moscow, **1951**.
- [2] S. Maghari, S. Ramezani et al, *J. Org. Chem.*, 78, 6450, **2013**.
- [3] N. S. Alavijeh, R. Zadnari et al, *New. J. Chem.*, 39, 6578, **2015**.
- [4] M. Tajbakhsh, S. Ramezani et al, *J. Heterocycl. Chem.*, 52, 1559, **2015**.
- [5] J. P. Michael, *Nat Prod Rep.*, 24, 223, **2007**.
- [6] S. Ramezani, S. Balalaie et al, *Tetrahedron.*, 69, 10718, **2013**.
- [7] S. Bhowmick, S.S. Kunte et al, *RSC Adv.*, 4, 24311, **2014**.
- [8] A. Alcaine, E. Marqués-López et al, *RSC Adv.*, 4, 9856, **2014**.
- [9] Y. Wang, Y.N. Xu et al, *Org. Biomol. Chem.*, 13, 5367, **2015**.
- [10] L. M. Sousa, P.P. Corbi et al, *J. Mol. Struct.*, 15, 1097, **2015**.
- [11] M. A. Rodrigues, I. M. Marzano et al, *Polyhedron.*, 98, 146, **2015**.
- [12] S. U. Rehman et al, *Syn. Reac. Inorg. Met-Org. Nan-Met. Chem.*, 40, 847, **2010**.
- [13] S. U. Rehman, Sadia Rehman et al, *J. Sau. Chem. Soc.*, 17, 353, **2013**.
- [14] V. Mahalingam, N. Chitrapriya et al, *Polyhedron.*, 28, 1532, **2009**.
- [15] Y. K. Abdel-Monem, S. A. Abou El-Enein et al, *J. Mol. Struct.*, 1127, 386, **2017**.
- [16] S. Rollas et Ş. G. Küçükgülzel, *Molecules.*, 12, 1910, **2007**.
- [17] E. J. Corey et D. Enders. *Tetrahedron Lett.*, 17, 11, **1976**.
- [18] P. H. Buu-Hoi, D. Xuong et al, *J. Chem. Soc.*, 1358, **1953**.
- [19] V. Singh, V. K. Srivastava et al, *Arzneim-Forsch. Drug. Res.*, 42, 993, **1992**.
- [20] N. Ergenç et N. S Günay, *Eur. J. Med. Chem.*, 33, 143, **1998**.
- [21] B. B. Durgun, G. Çapan et al, *Pharmazie.*, 48, 942, **1993**.
- [22] H. N. Doğan, A. Duran et al, *Med. Sci. Res.*, 26, 755, **1998**.
- [23] R. Kalsi, M. Shrimali, et al, *Indian J. Pharm. Sci.*, 41, 353, **2006**.
- [24] Ş. G. Küçükgülzel, E. E. Oruç et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 37, 197, **2002**.
- [25] Ş. G. Küçükgülzel, A. Kocatepe et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 41, 353, **2006**.
- [26] P. V. Chalapathi, B. Prathima et al, *Res. J. Chem. Environ.*, 15, 579, **2011**.
- [27] C. Z. Zheng, L. Wang et al, *J. Mol. Struct.*, 1018, 78, **2012**.
- [28] S. Banerjee, S. Mondal et al, *Polyhedron.*, 28, 2785, **2009**.
- [29] R. N. Singh, A. Kumar et al, *J. Mol. Struct.*, 1049, 419, **2013**.
- [30] S. Rollas, N. Gülerman, et al, *Farmaco.*, 57, 171, **2002**.
- [31] L. Wang, D. G. Guo et al, *RSC Adv.*, 4, 58895, **2014**.
- [32] Y. Wang, L. Yang et al, *Chin. J. Org. Chem.*, 33, 154, **2013**.
- [33] B. F Abdel-Wahab, G. E Awad et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 46, 1505, **2011**.
- [34] U. S. Gökşen, N. G. Kelekçi et al, *Bioorg. Med. Chem.*, 15, 5738, **2007**.
- [35] K. M. Khan, M. Khan et al, *Bioorg. Med. Chem.*, 17, 7795, **2009**.
- [36] M. Gökçe, S. Utku et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 44, 3760, **2009**.
- [37] A. E. Kümmerle, M. M. Vieira et al, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19, 4963, **2009**.
- [38] M. S. Al-Said, M. S. Bashandy et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 46,137, **2011**.
- [39] S. Vogel, D. Kaufmann et al, *Bioorg. Med. Chem.*, 16, 6436, **2008**.
- [40] T. Liu, C. Sun et al, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 22, 3122, **2012**.
- [41] P. Dandawate, E. Khan et al, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 22, 3104, **2012**.
- [42] S. M. Siddiqui, A. Salahuddin et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 49, 411, **2012**.
- [43] A. Gerpe, G. Alvarez et al, *Bioorg. Med. Chem.*, 17, 7500, **2009**.
- [44] M. E. Caputto, L. E. Fabian et al, *Bioorg. Med. Chem.*, 19, 6818, **2011**.
- [45] S. A. Carvalho, L. O. Feitosa et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 54, 512, **2012**.
- [46] Ş. G. Küçükgülzel, A. Mazi et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 38, 1005, **2003**.
- [47] K. Bedia, O. Elcin et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 11, 134, **2006**.

- [48] D. Sriram, P. Yogeewari et al, *Bioorg. Med. Chem.*, 14, 3113, **2006**.
- [49] N. Sinha, S. Jain, A. Thilekar et al, *ARKIVOC ii.*, 4, **2005**.
- [50] K. K. Narang, T. R. Rao et al, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30, 931, **2000**.
- [51] A. S. A. Zidan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 34, 743, **2004**.
- [52] D. Z. Obadovic, D. M. Petrovic et al, *J. Therm. Anal.*, 36, 99, **1990**.
- [53] M. M. Abou Sekkina et M. G. Abou El-Azm, *Thermochim. Acta.*, 79, 47, **1984**.
- [54] S. K. Talwar, V. K. Rostogi et al, *J. Indian. Chem. Soc.*, 68, 402, **1991**.
- [55] M. Mohan, A. Kumar et al, *Inorg. Chim. Acta.*, 136, 65, **1987**.
- [56] B. Singh, K. K. Narang et al, *Synt. Rea. Inorg. Met-Org. Chem.*, 33, 6, 1025, **2003**.
- [57] J. L. Liu, M. H. Sunb et al, *Synt. Rea. Inorg. Met-Org. Chem. Nan-Org. Chem.*, 45,1, 117, **2015**.
- [58] O. W. Salawu et A. O. Abdulsalam, *Der Pharm. Chem.*, 3, 4, 298, **2011**.
- [59] M. C. Hosur, M. B. Talawar et al, *Ind. J. Heterocycl. Chem.*, 3, 237, **1994**.
- [60] X. P. Hui, C. C. Hu et al, *Ind. J. Chem.*, 41B, 2176, **2000**.
- [61] A. K. Dubey et N. K. Sangwan, *Ind. J. Chem.* 33B, 1034, **1994**.
- [62] S. P. Singh, K. Naithani et al, *Ind. J. Heterocycl. Chem.*, 8, 108, **1998**.
- [63] S. Jain et P. Mishra, *Indian J Heterocycl Chem.*, 13, 307, **2004**.
- [64] K. Manjunatha, B. Poojary et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 45, 5225, **2010**.
- [65] K. Liu, X. Lu et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 47, 473, **2012**.
- [66] R. L. Bakal et S. G. Gattani, *Eur. J. Med. Chem.*, 47, 278, **2012**.
- [67] S. K. Ibrahim, F. M. Abdul-Hameed et al, *J. Al-Nahrain. Univ.*, 11, 2, 24, **2008**.
- [68] J. D. S. Chaves, L. G. Tunes et al, *Eur. J. Med. Chem.*, 127, 727, **2017**.
- [69] D. H. K. Reddy, Y. Harinath et al, *Synt. Rea. Inorg. Met-Org. Chem. Nan-Org. Chem.*, 41, 287, **2011**.
- [70] T. Eicher et S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles.*, Edition George Thieme Verlage Stuttgart-New York, 179, **1995**.
- [71] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 16, 2597, **1883**.
- [72] H. V. Pechmann, *Chem. Ber.*, 31, 2950, **1898**.
- [73] R. Huisgen, R. Grashley et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1, 48, **1962**.
- [74] E. McDonald, K. Jones et al, *Curr. Top. Med. Chem.*, 6, 1193, **2006**.
- [75] T. D. Penning, J. J. Talley et al, *J. Med. Chem.*, 40, 1347, **1997**.
- [76] N. K. Terrett, A. S. Bell et al, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 6, 1819, **1996**.
- [77] H. Naito, S. Ohsuki et al, *Chem. Pharm. Bull.*, 50, 4, 453, **2002**.
- [78] A. A. Bekhit et T. Abdel-Aziem, *Bioorg. Med. Chem.*, 12, 1935, **2004**.
- [79] S. K. Sahu, M. Banerjee et al, *Tro. J. Pharm. Res.*, 7, 2, 961, **2008**.
- [80] M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, 2059, **2009**.
- [81] B. Hu, G. Gahungu et al, *J. Phys. Chem. A.*, 111, 4965, **2007**.
- [82] S. David, R. S. Perkins et al, *J. Inorg. Biochem.*, 111, 33, **2012**.
- [83] M. N. Al-Jibori, S. M. Al-Bayati and et al, *Chem. Mat. Res.*, 3, 12, 1, **2013**.
- [84] A. Kassa, *Palgo. J. Med. Med. Sc.*, 2, 1, 24, **2015**.

Deuxième Chapitre :
Synthèse, caractérisation et étude
structurale de complexes de Co^{III} , Ni^{II} et
 Cu^{II} à base des mono et bis bases de Schiff
(aroylhydrazones)

I- Introduction

Depuis les travaux d'Ettling [1], Schiff [2-4] et Pfeiffer [5-13], les complexes de base de Schiff ont continué à jouer le rôle d'un des modèles stéréochimiques les plus importants dans la chimie de coordination en raison de leur accessibilité préparatoire, leur diversité et de leur variabilité structurale.

Généralement dans les réactions de condensation, les aldéhydes réagissent plus vite que les cétones puisque la base de Schiff résultante de l'aldéhyde présente moins de gênes stériques que ceux d'une cétone. De plus, l'attaque nucléophile de l'amine sur l'atome de carbone du groupement carbonyle est régulée en fonction sa densité électronique [14]. Nous avons choisi de travailler avec l'acétylacétone qui appartient à la famille des β -dicétones dont la double fonction cétone permet la formation des complexes à partir de bases de Schiff symétriques (dans le cas d'une bis-condensation) et parfois dissymétriques (dans le cas d'une mono-condensation) (Schéma 1).

Les bases de schiff resultantes de la condensation des hydrazides aromatiques, utilisées dans ce travail, avec l'acétylacétone font partie des aroylhydrazones.

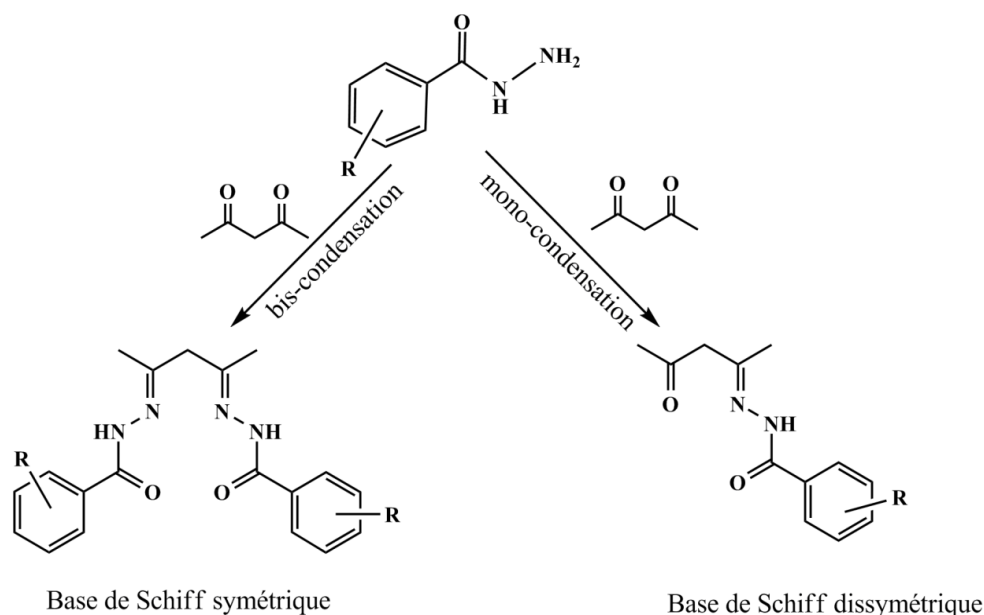


Schéma 1 : Formation d'aroylhydrazones.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des RX de nouveaux complexes à base d'aroylhydrazones symétriques et dissymétriques de cuivre, nickel et cobalt. Quelques composés obtenus ont fait l'objet d'une étude de leurs propriétés biologiques (antioxydante et antibactérienne).

II- Synthèse des complexes à base d'aroylhydrazones

Plusieurs modes opératoires sont décrits dans la littérature pour obtenir des complexes de base de schiff (aroylhydrazone). Un de ces modes consiste à faire réagir directement des acétylacétonate de métaux de transition avec un ligand contenant un groupement amine [15]. Dans un autre mode, la base de schiff est synthétisée à partir du ligand et l'acétylacétone, puis le sel métallique est ajouté [16- 18]. Dans plusieurs cas, les bases de schiff n'ont pas été isolées, mais des réactions entre les sels de métaux, l'acétylacétone et le ligand ont été réalisées *in situ* [19].

Pour la synthèse des complexes que nous allons présenter dans cette partie, la réaction a été réalisée suivant le dernier mode opératoire « *in situ* ». Nous avons dissous deux équivalents de l'hydrazide de départ, un équivalent du métal, de l'acétylacétone en excès, dans un minimum de DMF (Schéma 2).

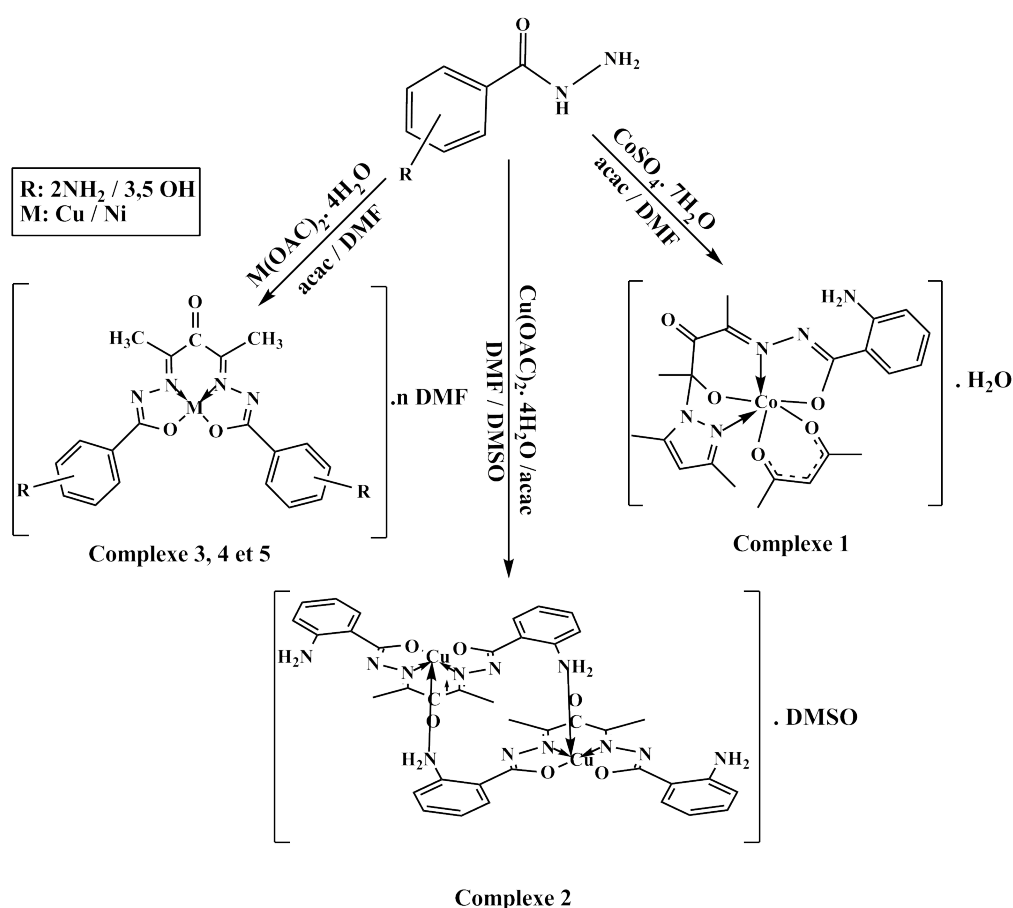


Schéma 2 : Synthèse des complexes de base de Schiff à base de cobalt, cuivre et nickel.

III. Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

Les cinq complexes cristallisent dans différents systèmes cristallins (monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/c et triclinique avec le groupe d'espace P-1). Le tableau I résume les résultats de l'analyse radio cristallographique.

Tableau I : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des cinq complexes.

Données cristallographiques					
Formule chimique	C₂₂H₂₈CoN₅O₆ Complexe 1	C₄₀H₄₂Cu₂N₁₂O₇S Complexe 2	C₂₂H₂₅N₇NiO₄ Complexe 3	C₅₆H₇₈Cu₂N₁₄O₂₀ Complexe 4	C₁₉H₁₆N₄NiO₇ Complexe 5
Masse moléculaire g/mol	517.42	520.06	510.2	1394.40	471.07
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace (N°) ; Z	P-1 (2) ; 2	P2 ₁ /c (14) ; 4	P2 ₁ /c (14) ; 4	P-1 (2) ; 2	P-1 (2) ; 2
Paramètre de maille	a = 9.857(5) Å b = 11.582(5) Å c = 12.523(5) Å α = 77.623(5)° β = 76.723(5)° γ = 74.745(5)°	a = 11.770(2) Å b = 8.457(15) Å c = 22.844 (4) Å β = 92.410(8)°	a = 9.069(5) Å b = 20.908(13) Å c = 12.072 (8) Å β = 98.642(2)°	a = 13.3027 (3)Å b = 15.0513 (3)Å c = 17.0834 (4)Å α = 96.814 (1)° β = 106.284 (1)° γ = 96.013 (1)°	a = 7.583(6) Å b = 13.492(9)Å c = 16.892(12)Å α = 105.082(3)° β = 96.355(4)° γ = 100.476(4)°
Volume	1324.3(10) Å ³	2271.9(7) Å ³	2263.0(7) Å ³	3225.71 (12)Å ³	1617.9(2) Å ³
d_c	1.298 g/cm ³	1.520 g/cm ³	1.5 g/cm ³	1.436 g/cm ³	0.967 g/cm ³
F (000)	540	1076	1064	1460	484
Conditions d'enregistrement					
Diffractomètre	APEX II, Bruker-AXS				
Température	296(2) K				
Réflexions mesurées	20110	14165	22043	50783	16383
Réflexions indépendantes, Paramètres	5827, 321	3998, 322	5618, 341	14516, 853	6004, 280
Réflexions I>2σ(I); Rint	4812 ; 0.0211	3129; 0.081	2892 ; 0.081	7273; 0.047	3992 ; 0.047
θ_{min} - θ_{max}	2.615° – 27.219°	3.1°-25.1°	3.3°-28.5°	1.7°-27.5°	1.266°–26.479°
h ; k ; l	-12/12; -14/14; -15/16	-13/14; -10/9; -27/27	-8/12; -27/27; -15/16	-17/17; -19/19; -22/21	-9/9; -15/16; -21/21
Affinement					
R1(all data) ; wR2(all data) ; S (GooF)	0.049 ; 0.112 ; 1.060	0.081; 0.174 ;1.057	0.137 ; 0.162 ; 0.986	0.136; 0.208 ; 1.007	0.112 ; 0.285 ; 1.058
R1(obs data) ;wR2(obs)	0.038 ; 0.104	0.065; 0.159	0.059 ; 0.130	0.062; 0.163	0.077 ; 0.246
Min ; max. resd. dens	-0.236 ; 0.300 e/Å ³	-0.673 ; 0.652 e/Å ³	-0.416 ; 0.632 e/Å ³	-0.67, 1.16 e/Å ³	-0.764; 0.633 e/Å ³

III.1. Le complexe $[Co^{III} (L'-O) (acac)].H_2O$ (**1**)

La structure du complexe **1** (l'unité asymétrique est montrée sur la figure 1) est constituée d'un centre cobalt chélaté par les donneurs O1, O2, N2 et N4 de la base de Schiff (formée *in situ*) et coordonné à un ligand auxiliaire, incluant les atomes d'oxygène O4 et O5 de l'acétylacétone. Le cobalt y est dans un environnement octaédrique de type N_2O_4 . L'unité asymétrique contient aussi une molécule d'eau de solvation.

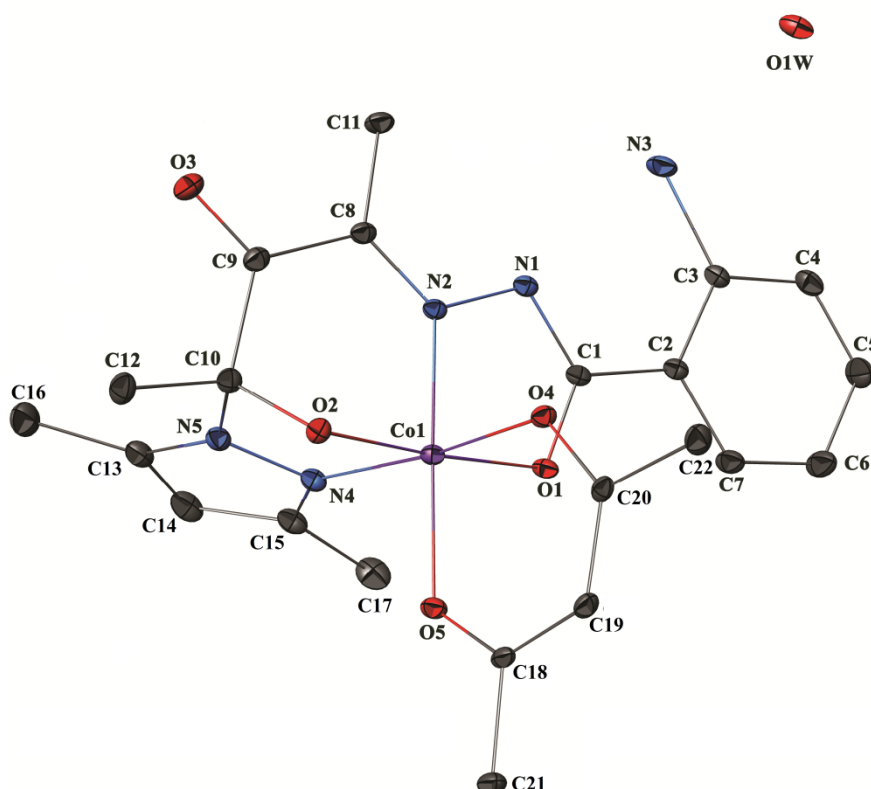


Figure 1 : Représentation ORTEP de l'unité asymétrique $[Co^{III} (L'-O) (acac)]. H_2O$, les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 25% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

La formation du ligand H_2L' peut être expliquée par une condensation de l'hydrazide de départ avec le premier groupement carbonyle de l'acétylacétonate donnant une base de schiff (**HL**) (étape **a**). Le deuxième carbonyle de cette molécule s'est lié avec une molécule de diméthylpyrazole (dmpz) qui s'est formée par condensation des deux groupements carbonyles d'une autre molécule d'acétylacétone avec le groupement hydrazine (NH_2-NH_2) provenant de l'hydrazide de départ (étape **b** et **c**). La formation de ce ligand est accompagnée par sa coordination avec le cobalt qui a subi à son tour une oxydation de Co^{II} à Co^{III} . Cependant, la charge du complexe est neutralisée par la coordination d'une molécule d'acétylacétone (étape **d**). L'évaporation lente de la solution conduit à une oxydation du fragment méthylène $-CH=$ de l'acétylacétone dans le complexe, en groupement céto $-C(=O)-$, (étape **e**) formant ainsi le complexe $[Co^{III} (L'-O) (acac)]$ (schéma 3).

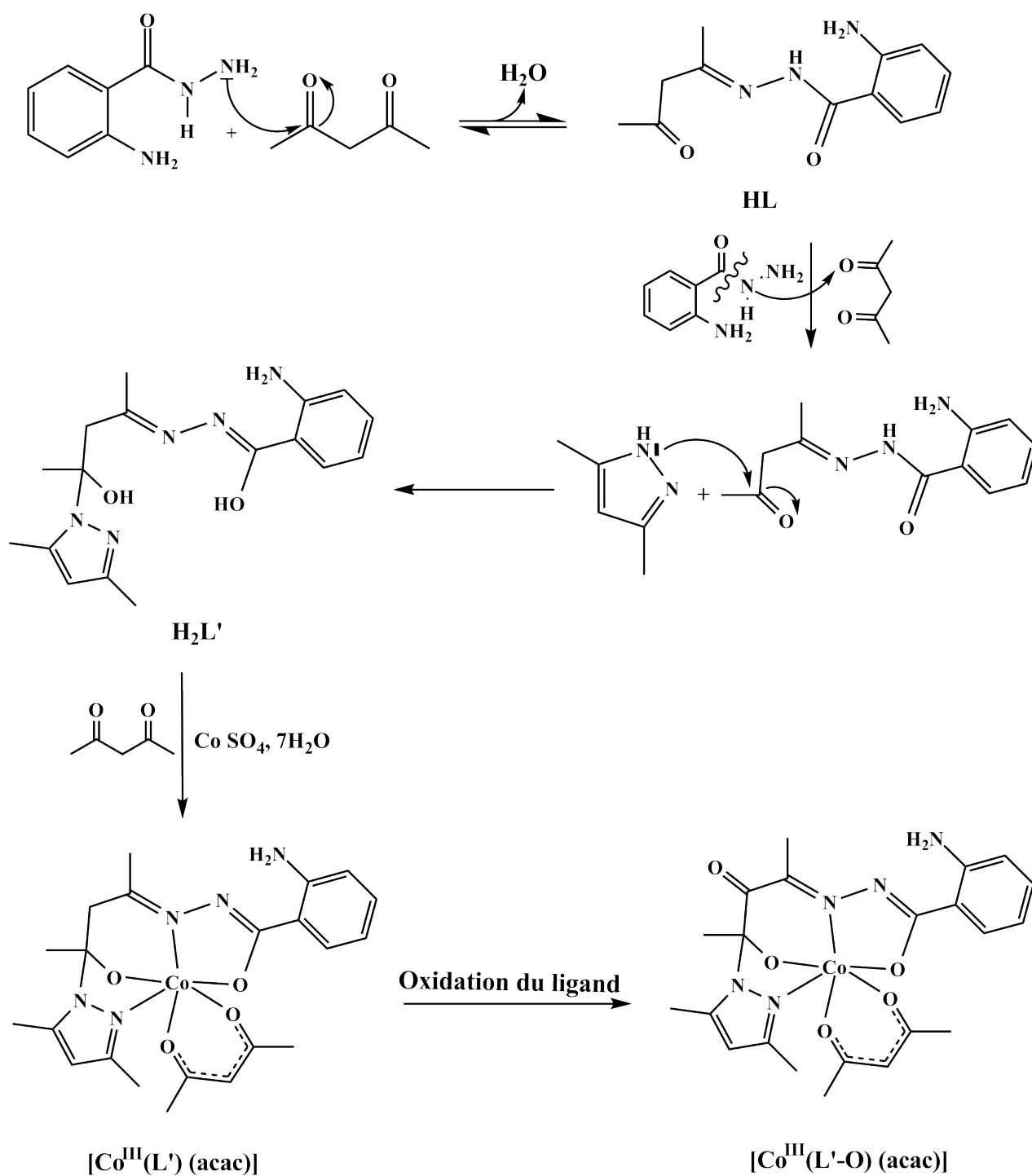


Schéma 3 : Mécanisme réactionnel proposé pour la formation du complexe 1.

Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons pertinents de la sphère de coordination de l'ion Co^{III} indiquent une déformation légère dans la géométrie octaédrique. En effet, l'angle N_2CoO_5 est un peu loin de 180° ($173.29(7)^\circ$) et la valeur des angles O_1CoO_4 et O_4CoO_2 de 87.17° et 90.49° s'approchent respectivement de 90° , mais les angles O_2CoN_4 et N_4CoO_1 sont un peu loin avec des valeurs $83.12(7)^\circ$ et $99.01(7)^\circ$ respectivement (Figure 2).

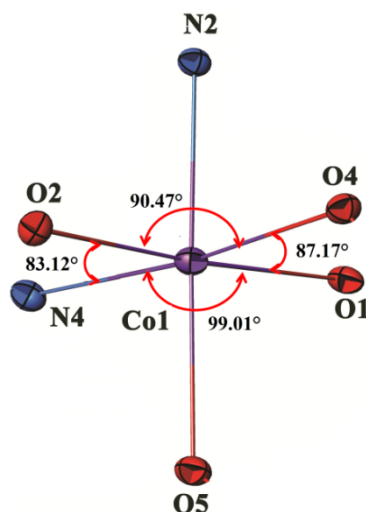


Figure 2 : représentation de différents angles dans la sphère de coordination.

Les distances Co–O [Co1–O1, Co1–O2, Co1–O4 et Co1–O5] de valeurs 1.892(2) Å, 1.872(2) Å, 1.887(2) Å et 1.899(1) Å respectivement, sont similaires à celles citées en littérature pour des complexes de Co^{III} contenant l'acétylacétone [20]. Les distances Co–N sont comparables aussi à celles trouvées en littérature, la distance Co–N2 (imine) a une valeur de 1.886(2) Å, tandis que la distance Co–N4 (dmpz) est un peu plus longue avec une valeur 1.906(2) Å ce qui correspond à la distance Co–N (dmpz) dans des complexes pareils [21].

La partie de l'acétylacétone de la base de schiff (L^{2-}) a perdu sa planéité au niveau des deux groupements méthyle, le carbone C11 du premier méthyle se trouve au-dessus du plan C8C9C10 à une distance de 0.174 Å, tandis que le carbone C12 du deuxième méthyle est au-dessous du même plan à une distance de 0.248 Å. Cette déviation résulte d'un changement du type d'hybridation du carbone C10 après la condensation de Sp^2 à Sp^3 après la formation de la quatrième liaison avec la molécule de diméthylpyrazole. (Figure 1 et schéma 3).

L'empilement cristallin de la structure se présente sous forme de doubles chaînes monodimensionnelles disposées parallèlement à l'axe \vec{c} (Figure 3). Chaque chaîne est constituée d'entités mononucléaires [Co^{III} (L' -O) (acac)] précédemment décrites et de molécules d'eau de solvation. La majorité des liaisons hydrogène sont établies à travers les molécules d'eau, sauf une liaison intramoléculaire de type N–H...N entre l'azote N3 du groupement amino et l'atome N1 de la fonction imine du ligand. Chaque molécule d'eau est reliée à trois monomères par deux liaisons hydrogène fortes de type O–H...O, une liaison hydrogène modérée de type N–H...O et une liaison faible du type C–H...O. Par l'effet du centre d'inversion, ces liaisons se présentent sous forme de cycles R_2^2 (8) et R_4^4 (18) [22] donnant naissance à des double chaînes qui se développent suivant l'axe \vec{c} . Les paramètres caractéristiques de ces liaisons sont rassemblés dans le tableau II.

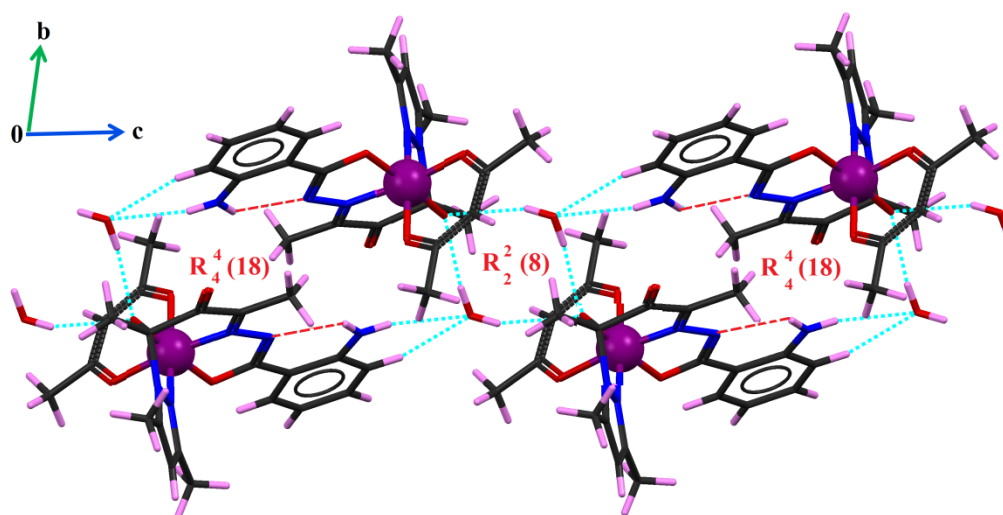


Figure 3 : Représentation d'un fragment des doubles chaînes monodimensionnelles du complexe 1. Les pointillés rouges représentent les liaisons hydrogène intramoléculaires et les verts représentent les liaisons intermoléculaires.

Tableau II : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 1.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1W – H1W...O2 ⁱ	0.85	2.12	2.845(3)	143
O1W – H2W...O2 ⁱⁱ	0.85	2.28	3.014(3)	145
N3 – H3A... N1	0.83(2)	2.14(2)	2.716(3)	126.5(19)
N3 – H3B...O1W ⁱⁱⁱ	0.814(18)	2.340(18)	3.135(3)	166(2)
C4 – H4...O1W ⁱⁱⁱ	0.93	2.710	3.494(3)	142.5

Code de symétrie : (i) 1-x, -y, 1-z ; (ii) x, y, -1+z ; (iii) 1-x, 1-y, 1-z

De faibles interactions de types C-H... π relient les doubles chaînes dans la structure suivant l'axe \vec{b} (Figure 4) : C13-H13C... π (dmpz) [d(H13C - Cg) : 3.365 Å avec un angle C13-H13C...Cg: 170.08°], C15-H15... π (phénylamine) [d(H15 - Cg): 3.045 Å avec un angle C15-H15... Cg: 145.54°], C17-H17B... π (phénylamine) [d(H17B - Cg) : 3.153 Å avec un angle C17-H17B... Cg: 155°].

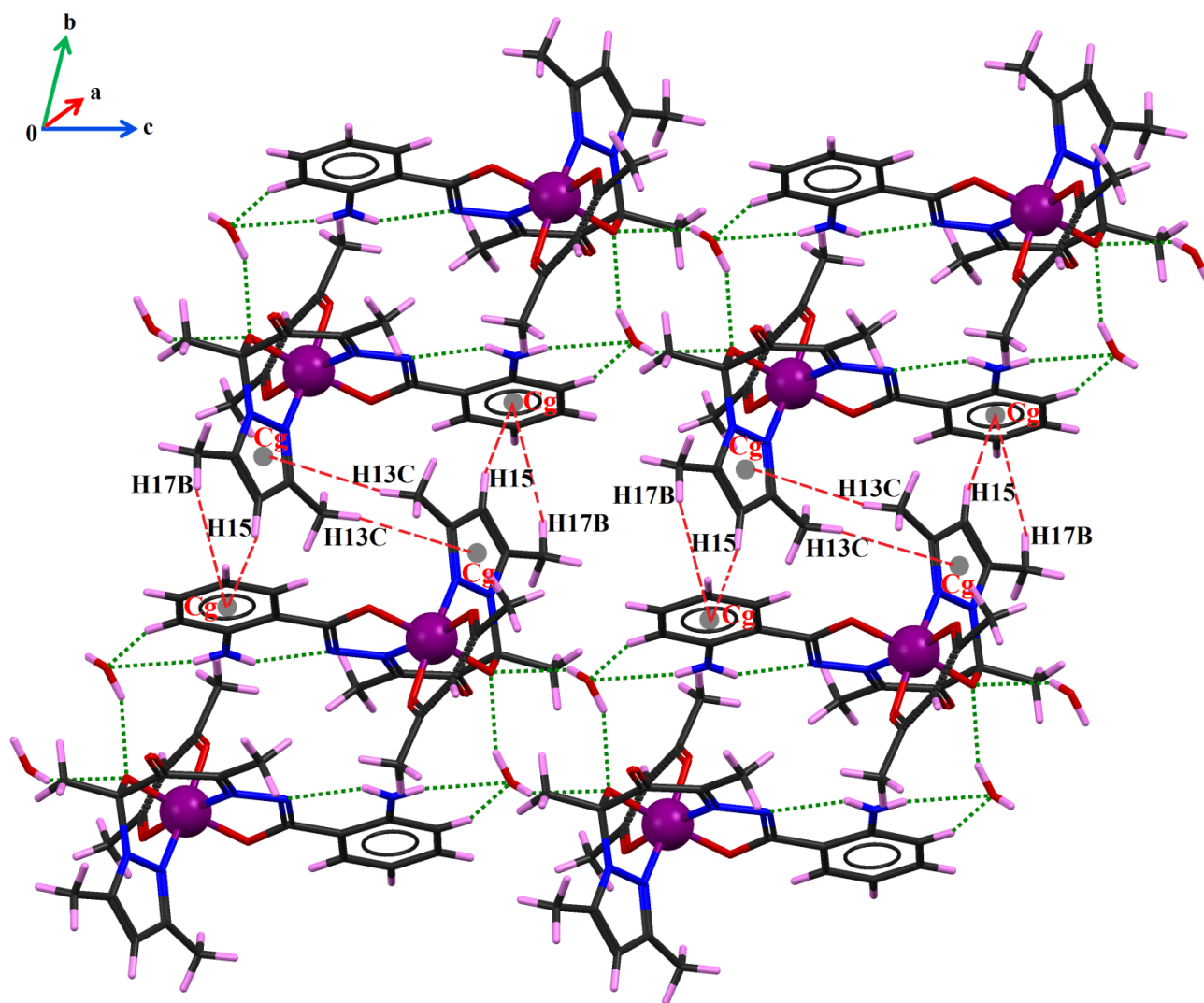


Figure 4 : L'empilement cristallin du complexe 1.

Les pointillés rouges représentent les différentes interactions C-H... π .

III. 2. Le complexe $[Cu^{II}(L^1-O)]_2 \cdot DMSO$ (2).

La structure du complexe 2 montre qu'il est constitué d'un dimère de cuivre et une molécule de solvation de DMSO (Figure 5).

Dans la structure du dimère, les centres métalliques sont pentacoordinés par deux atomes d'azote (N2 et N5) et deux atomes d'oxygène (O1 et O2) qui appartiennent à la base de schiff tétradentate (L^1) et l'atome d'azote N3 du groupement amino du même ligand de la molécule adjacente (1-x, 1-y, -z). Le mode de coordination pontant, cette fois, a conduit à la formation d'un dimère avec une distance entre les centres métalliques de 6.081(1) Å (Figure 5). Cette valeur est un peu longue pour qu'il existe des interactions magnétiques entre les deux atomes de cuivre.

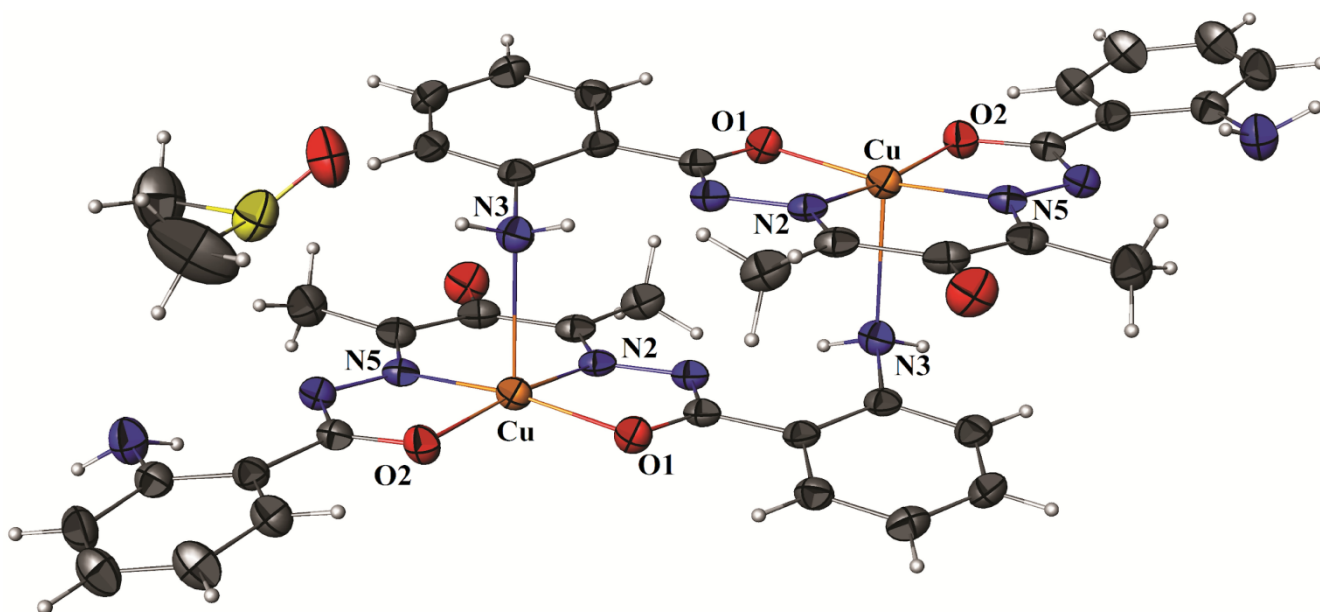


Figure 5 : Représentation ORTEP du complexe $[Cu^{II}(L^1-O)]_2 \cdot DMSO$.

Dans ce composé, le centre métallique Cu^{II} (d^9) est entouré de cinq atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire. Dans ce type de complexes, le paramètre τ_5 , appelé indice de trigonalité [23], permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique : $\tau = (\beta - \alpha)/60$, où α et β sont les angles croisés formés à partir de Cu^{II} et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal; $\tau_5 = 0$ pour une pyramide à base carrée parfaite et $\tau_5 = 1$ pour une bipyramide trigonale parfaite (Figure 6).

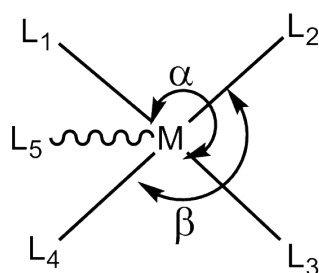


Figure 6: Relations angulaires définissant τ .

Les angles $N2CuO2$ (β) et $N5CuO1$ (α) dans le complexe 2 sont presque égaux de valeurs $170,03(1)^\circ$ et $169,66(1)^\circ$ respectivement. La valeur de τ_5 qui est 0.006 indique que la géométrie du centre Cu^{II} est parfaitement du type pyramide à base carrée.

Durrant et ses collaborateurs ont signalé que ce type de ligand est susceptible de s'oxyder dans l'air [24]. Ils ont suggéré que l'oxydation impliquait l'addition d'un seul atome d'oxygène au squelette du méthylène avec une perte concomitante de deux atomes d'hydrogène (Figure 7).

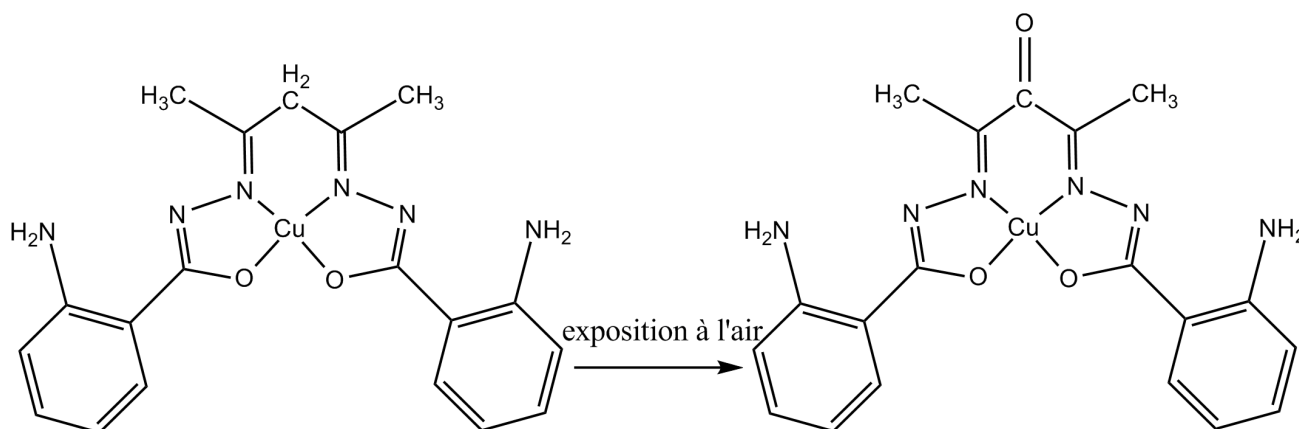


Figure 7: Formation oxydative du complexe 2.

Les valeurs des angles et longueurs de liaisons de la sphère de coordination de l'ion Cu^{II} indiquent une élongation axiale importante de la géométrie pyramidale suivant $\text{Cu}\cdots\text{N}_3$. En effet, la distance $\text{Cu}-\text{N}_3$ égale à $2,451(3)\text{\AA}$, est supérieure à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec N_1 , N_5 , O_1 et O_2 comprises entre $1,920(3)$ et $1,943(3)\text{\AA}$. Les valeurs des angles O_1CuO_2 , O_2CuN_5 , N_5CuN_2 et N_2CuO_1 qui varient entre $81.60(1)$ et $99.66(1)^\circ$ sont un peu loin de 90° , indiquant une légère déformation au niveau de la base carrée. Pour les angles N_3CuN_2 , N_3CuN_5 , N_3CuO_2 et N_3CuO_1 leurs valeurs de $93.55(1)^\circ$, $93.00(1)^\circ$, $96.07(1)^\circ$ et $97.06(1)^\circ$ respectivement sont proches de 90° confirmant la géométrie de type pyramide à base carrée. (Figure 8).

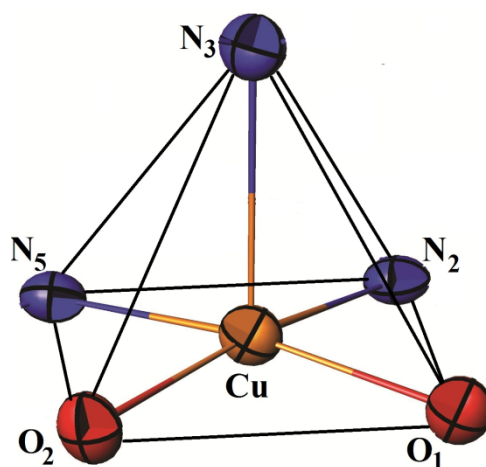


Figure 8 : La coordinnence du centre métallique dans le complexe 2.

La molécule de solvation DMSO présente un désordre que nous avons résolu en considérant une répartition statistique 35:65 de l'atome S1 et 25:75 de l'atome O4 (Figure 9).

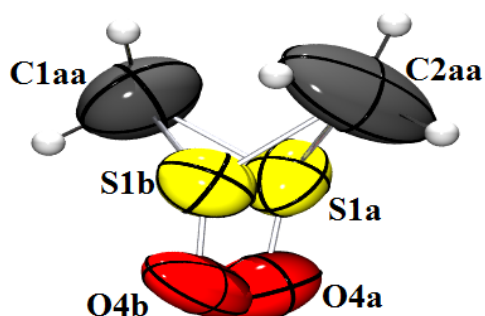


Figure 9 : Présentation du désordre dans la molécule de solvation.

Les valeurs des longueurs de liaisons dans le complexe 2 correspondent à des liaisons conjuguées par l'effet du doublet non liant du groupement amino et la déprotonation de la base de schiff au niveau des deux protons dans les groupements hydrazide (Figure 10).

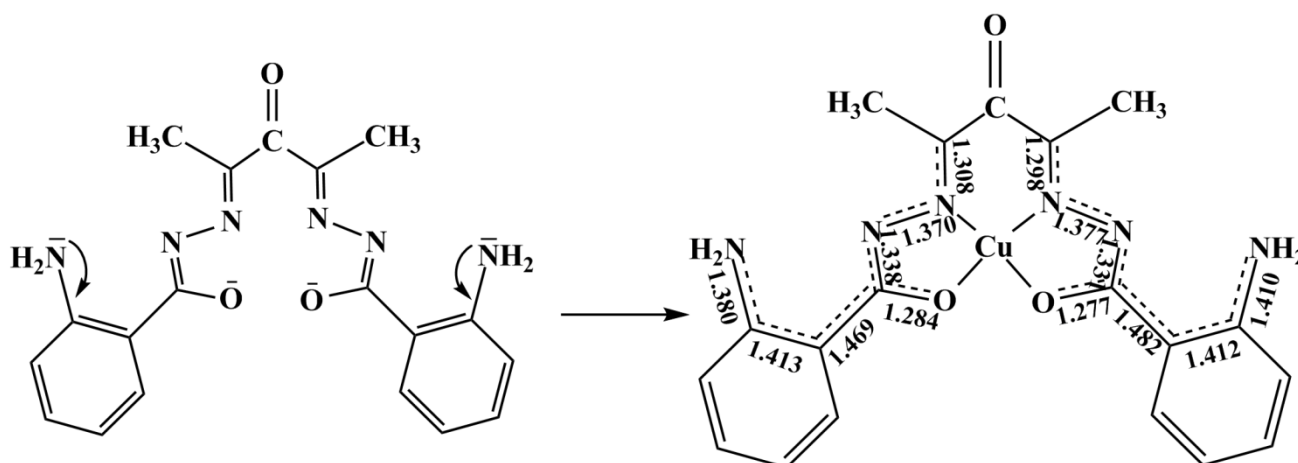


Figure 10 : Forme déprotonnée de la base de schiff et la résonance dans le complexe 2.

Dans l'unité asymétrique, les deux cycles aromatiques sont hors du plan général du complexe ; un de ces cycles est décalé avec un angle de 12.98° , l'autre avec un angle de 12.01° (Figure 11).

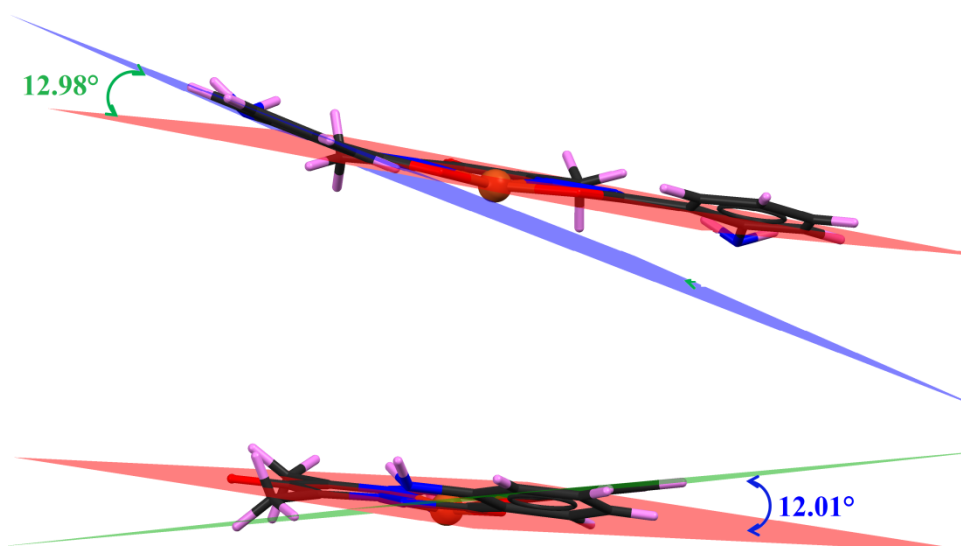


Figure 11 : Non planéité de la molécule.

L'édifice cristallin de la structure se présente sous forme de chaînes monodimensionnelles infinies disposées parallèlement aux deux plans (22-3) et (2-2-2). Ces chaînes sont constituées des entités dinucléaires $[Cu^{II}(H_2L^1-O)]_2$ précédemment décrites et des molécules DMSO de solvation. Comme dans le premier complexe, la majorité des liaisons hydrogène sont établies par le DMSO, sauf deux liaisons intramoléculaires de type N-H...N entre les atomes d'azote des deux groupements amino et les atomes N1 et N6 de la base de schiff. Chaque molécule DMSO est reliée à deux dimères par trois liaisons hydrogène, une liaison modérée de type N-H...O et deux liaisons faibles de type C-H...O (Tableau IV). Par l'effet du centre d'inversion, ces liaisons se présentent sous forme de cycles R_2^2 (10) et R_4^4 (26) donnant naissance à des chaînes infinies qui se développent suivant les deux plans croisés (22-3) et (2-2-2) (Figure 12). La jonction entre ces chaînes est assurée par des interactions de type van der Waals suivant les axes \vec{a} et \vec{b} .

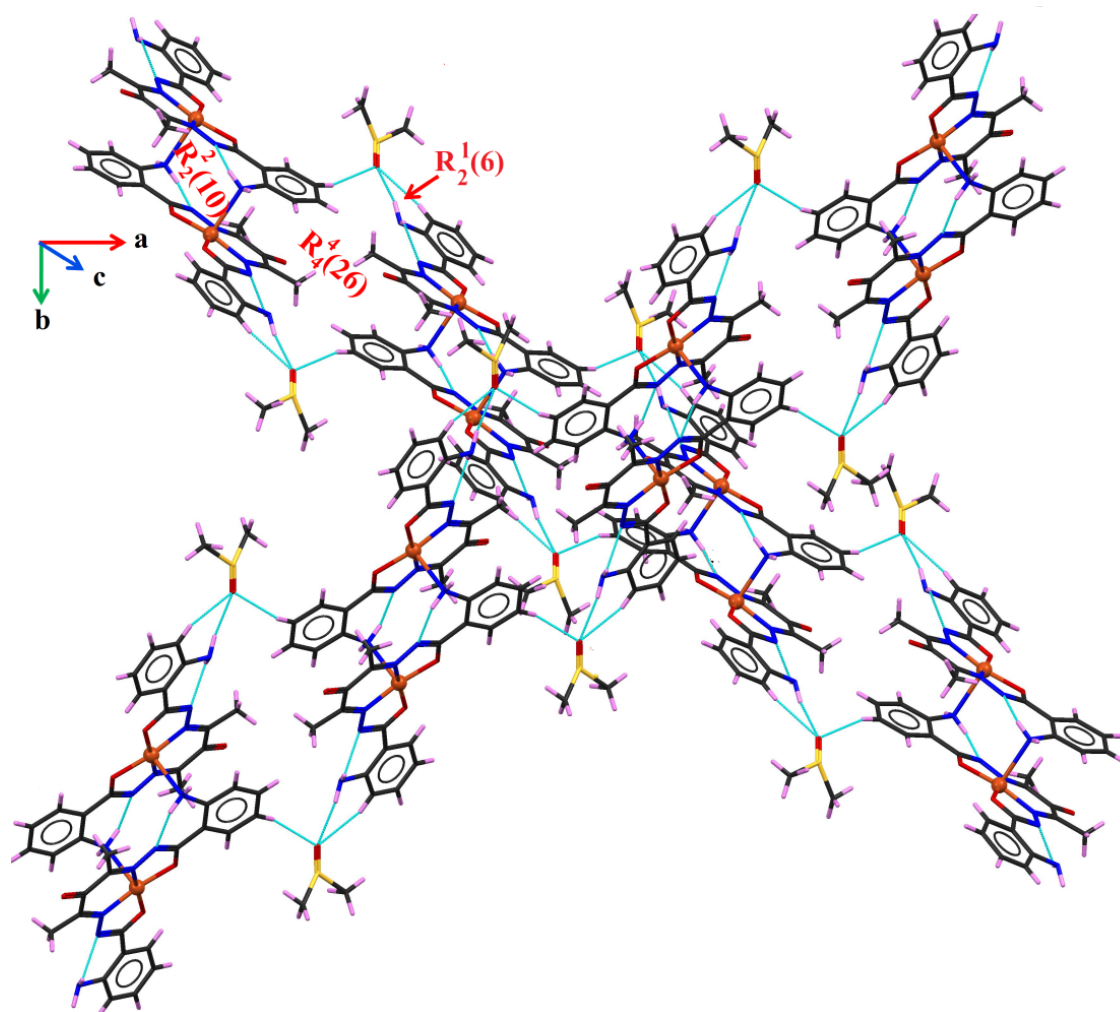


Figure 12 : Les différentes liaisons hydrogène présentent dans le complexe 2.

Les paramètres caractéristiques de ces liaisons sont rassemblés dans le tableau III.

Tableau III : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 2

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N3 - H3B...N1	0.89	2.0600	2.7419(5)	132.00
N6 - H6A...N4	0.90	2.1400	2.7236(5)	122.00
N6 - H6B...O4B ⁱ	0.91	2.3200	3.1511(6)	151.00
C6 - H6...O4B ⁱⁱ	0.93	2.5200	3.4127(6)	160.00
C16 - H16...O4B ⁱ	0.93	2.5900	3.3950(6)	145.00

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

La cohésion cristalline de la structure est renforcée par des interactions faibles du type C-H... π selon l'axe \vec{c} (Figure 13), (Tableau IV).

Tableau IV : Distances et angles caractérisant les liaisons C-H... π dans le complexe $[Cu^{II}(L^1-O)]_2 \cdot DMSO$

Liaisons	H...Cg (Å)	C-H...Cg (°)
C17 – H17...Cg	3.537	163.47
C8 – H8B... Cg ⁱ	3.288	124.62

Code de symétrie : (i) x, 1-y, z.

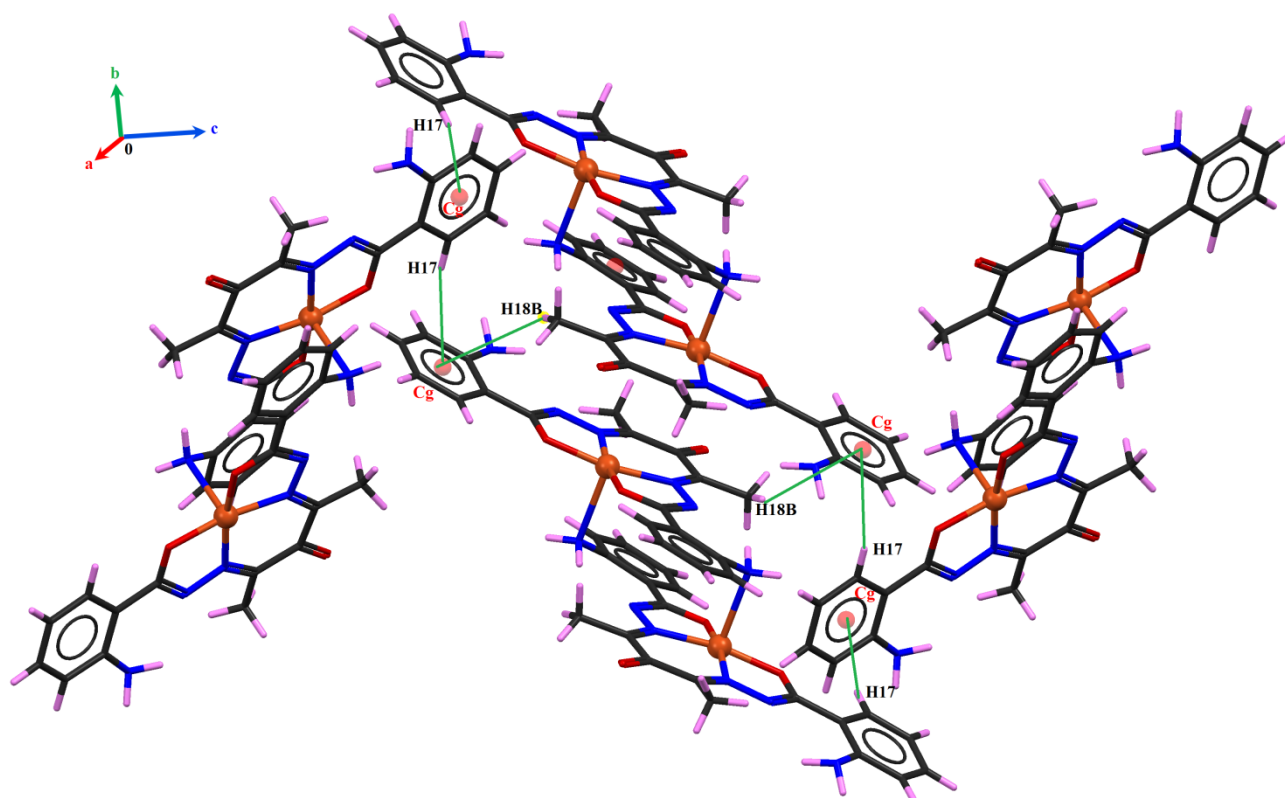


Figure 13 : Les différentes liaisons C-H... π présentées dans le complexe 2.

III.3. Le complexe $[Ni^{II}(L^1-O)] \cdot DMF$ (3)

La structure du complexe 3 montre que c'est un monomère où l'unité asymétrique est constituée d'un centre métallique chélaté par les donneurs O1, O2, N2 et N5 de la base de Schiff (L^1-O)²⁻ et une molécule de DMF de solvation (Figure 14).

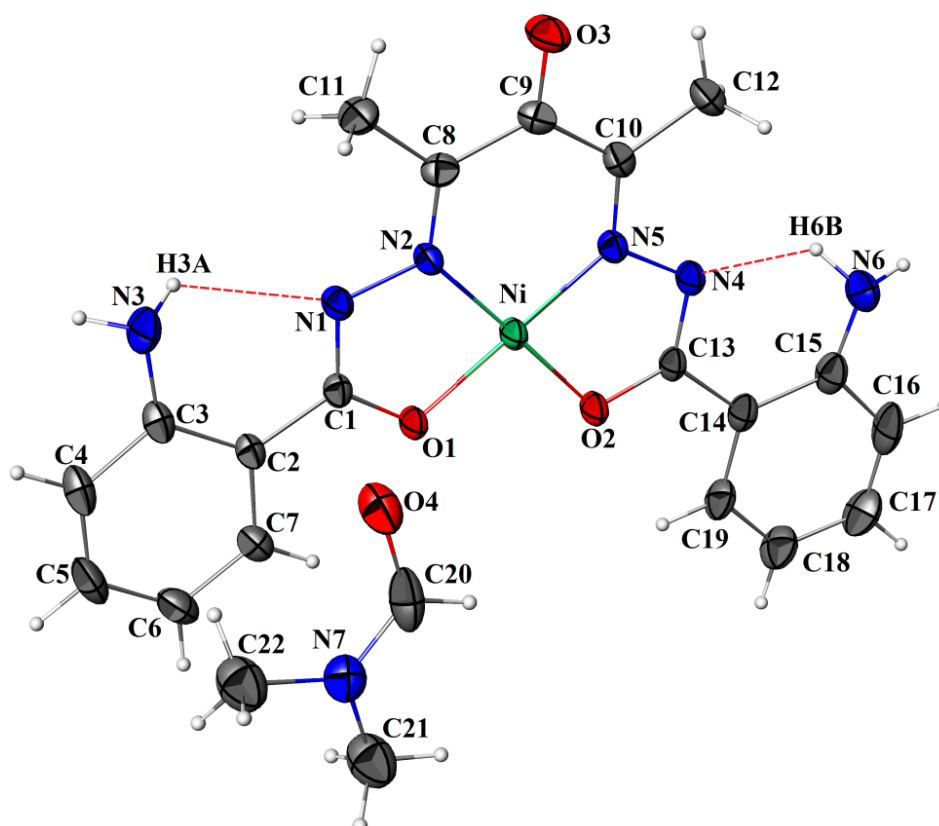


Figure 14 : Présentation ATOMS de l'unité asymétrique du complexe 3.
Les pointillés rouges représentent les liaisons hydrogène intramoléculaires.

Le centre métallique Ni^{II} est entouré de quatre atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie plan carré ou tétraédrique. Dans ce type de complexes, le paramètre τ_4 proposé par Lei Yang et ses collaborateurs [25] permet comme le paramètre τ_5 d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique :

$$\tau = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141^\circ}$$
, où α et β sont les angles croisés formés à partir du métal et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination; $\tau_4 = 0$ pour un plan carré parfait et $\tau_4 = 1$ pour un tétraèdre parfait.

Dans la structure du complexe 3 la géométrie autour du métal est plan carré avec des angles N5NiO1 et N2NiO2 qui sont presque égaux de valeurs $178.79(1)^\circ$ et $178,27(1)^\circ$ respectivement. Ces valeurs conduisent à un facteur τ_4 de 0.021 confirmant la géométrie plan carré du centre Ni^{II} légèrement déformée du type N₂O₂. (Figure 15).

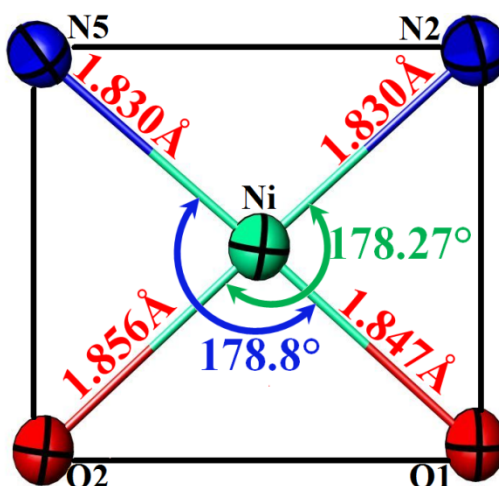


Figure 15 : La sphère de coordination autour du centre métallique.

Les angles de chélation observés autour du centre métallique s'éloignent un peu de 90° , leurs valeurs sont $84,4 (1)^\circ$ et $84,2 (1)^\circ$ pour les angles O1 Ni N2 et N5 Ni O2 respectivement et de valeurs $96,8 (1)^\circ$ et $94,6 (1)^\circ$ pour l'angle N2 Ni N5 O2 Ni O1 respectivement. Ces valeurs témoignent la distorsion de cette géométrie, ce qui est en accord avec la valeur de τ (0.021).

Les valeurs des longueurs de liaisons dans la sphère de coordination s'échelonnent de $1.830 (3)^\circ$ à $1.856 (3)^\circ$ (Figure 15). Ces valeurs sont comparables au complexe 2 avec la présence des liaisons conjuguées (Figure 16).

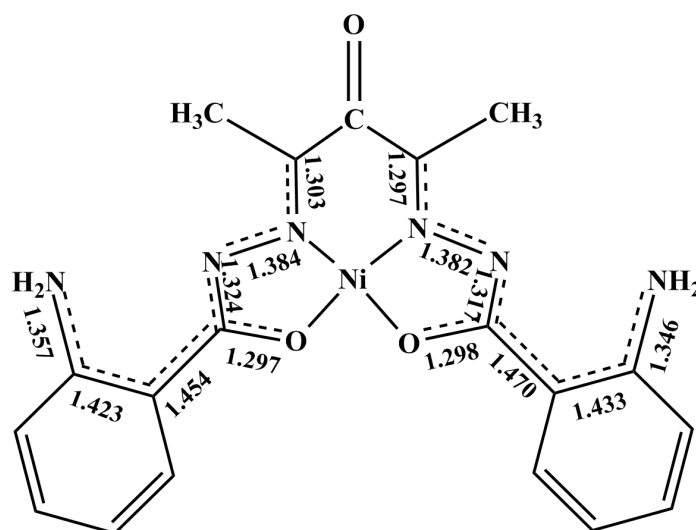


Figure 16 : Liaisons conjuguées dans le complexe 3.

La molécule est quasi plane avec une légère déviation des carbones C4 et C5 en dehors du plan général de 0.1 \AA et 0.09 \AA . (Figure 17).

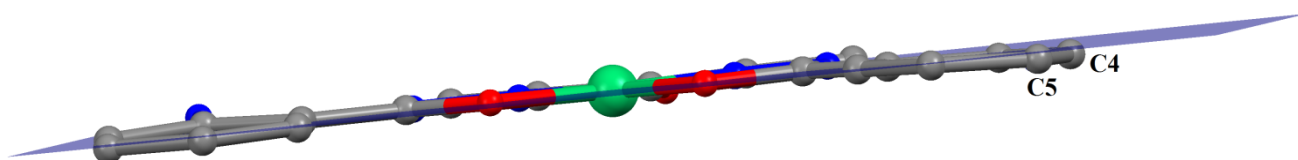


Figure 17: Planéité de la molécule.

La molécule de solvation DMF présente un désordre que nous avons résolu en considérant une répartition statistique 48:52 des atomes C20, C21, C22, et N7 (Figure 18).

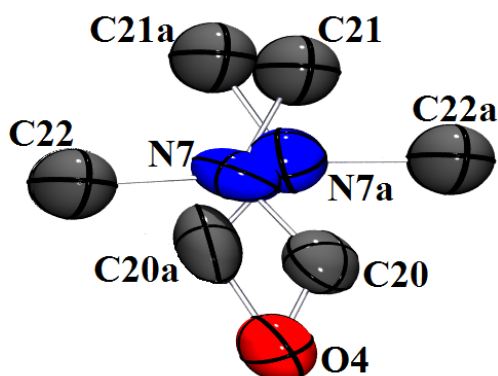


Figure 18 : Présentation du désordre dans la molécule de solvation.

Dans la structure cristalline du complexe 3, les monomères sont connectées via deux liaisons hydrogène modérées du type N-H...O établi par les molécules DMF de solvation (Figure 19), donnant naissance à des chaînes unidimensionnelles infinies.

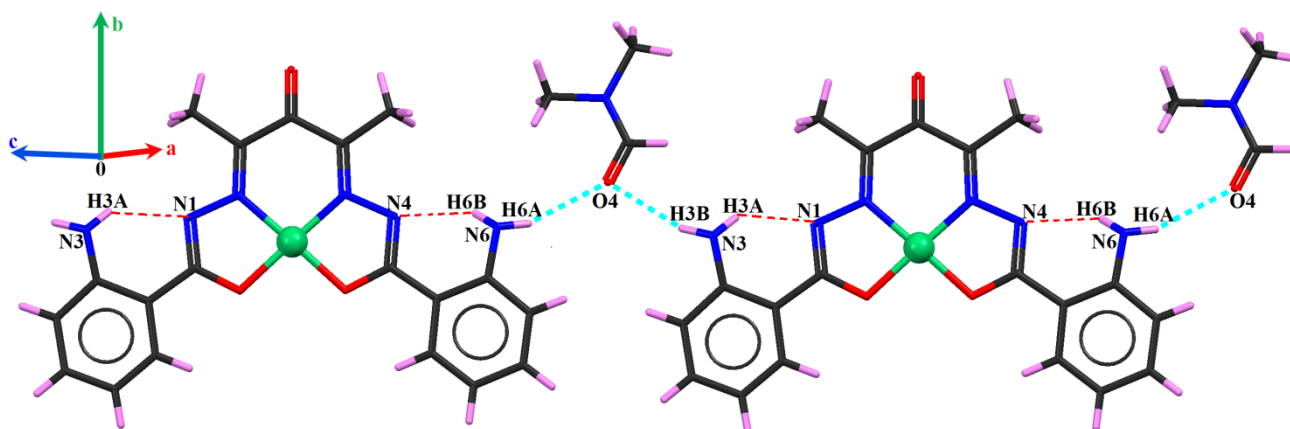


Figure 19 : Les liaisons hydrogène présentes dans la structure du complexe 3.

Sans oublier les deux liaisons intramoléculaires du type N-H...N entre les atomes d'azote N3 et N6 des deux groupements amino et les deux atomes N1 et N4 de la base de schiff (Tableau V, Figure 19).

Tableau V : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du complexe 3

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N3 - H3A ...N1	0.89	2.13	2.697(5)	130
N3 - H3B ...O4 ⁱ	0.89	2.24	3.043(5)	149
N6 - H6B ...O4 ⁱⁱ	0.87	2.34	3.071(5)	141
N6 - H6A ...N4	0.87	2.22	2.675(5)	113

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

Dans la maille, les molécules s'enchaînent parallèlement au plan (9 -1 9) comme il est indiqué dans la figure 20.

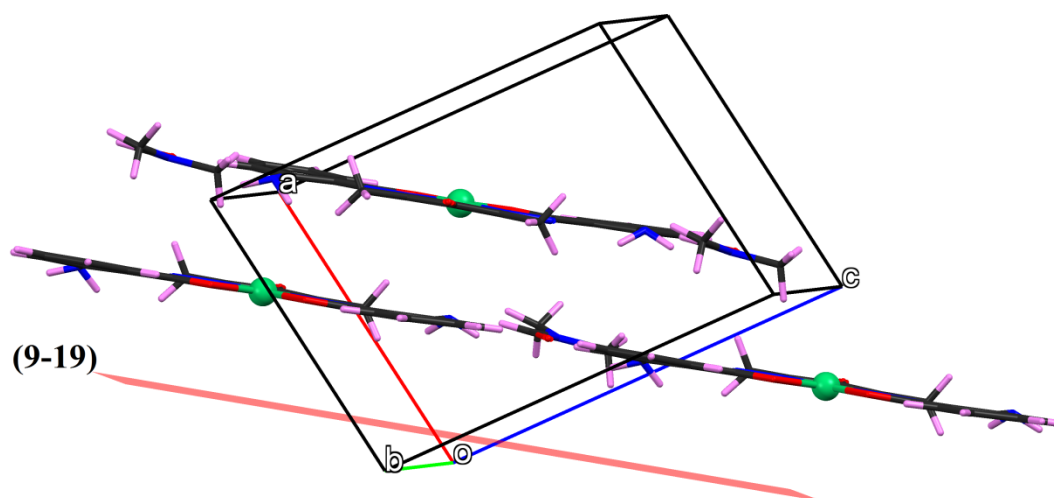


Figure 20 : Enchaînement des molécules.

Ces molécules se relient entre elles via des liaisons hydrogène précédemment décrites et des interactions faibles du type C-H... π entre le carbone C22 et le cycle Cg (C2C3C4C5C6C7) où [d (H22C - Cg) : 3.059 Å et l'angle C22-H22C...Cg: 113. 84°] ainsi que d'autres interactions du type Van der Waals assurant l'empilement tridimensionnel de la structure (Figure 21).

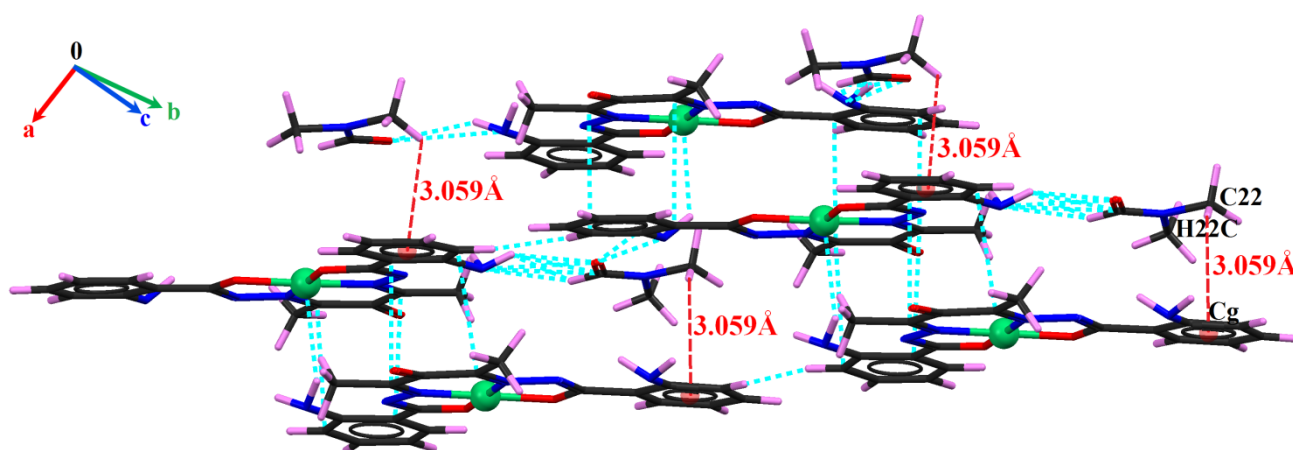


Figure 21 : L'édifice cristallin du complexe 3.

Les interactions C-H... π (rouge) et Van der Walls (vert).

III.4. Le complexe $[Cu^{II}(L^2-O)].3DMF$ (4)

Dans la structure du complexe 4, l'unité asymétrique est constituée de deux monomères de cuivre et six molécules DMF de solvation. Chaque centre métallique est chélaté par quatre donneurs de la base de Schiff (L^2-O)²⁻ (Figure 22).

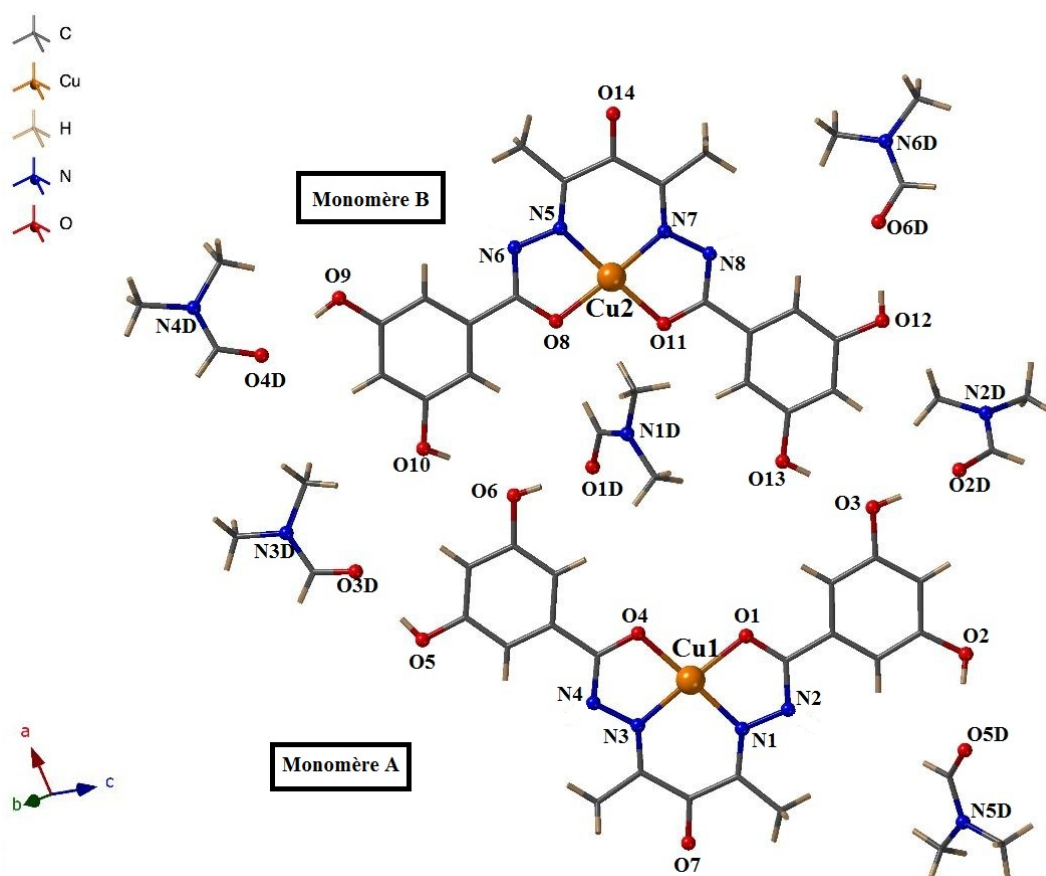


Figure 22 : Représentation de l'unité asymétrique du complexe 4.

Dans les deux monomères (A et B), les longueurs de liaisons C-O du fragment $-(O^-)C=N-$ sont 1.280(4) Å et 1.275(5) Å pour le monomère A, et pour le monomère B elles sont 1.278(4) Å et 1.284(5) Å. Ces longueurs de liaison sont cohérentes avec la forme conjuguée dans ce type de ligands [26]. Pour la liaisons C=N dans le fragment $N=C-C(O)-C=N$, les distances sont comprises entre 1.294(4) Å et 1.301(4) Å dans les deux monomères. Ce qui correspond aux longueurs de liaison rapportées pour des ligands tétradentates similaires [27-29] et compatible avec les longueurs de liaison de l'imine. Les longueurs de liaison C=O du carbone oxydé, dans les deux monomères sont presque égaux de valeur 1.223 (4) Å et 1.222 (4) Å. Dans les deux sphères de coordination, les liaisons Cu-O (amide) s'échelonnent de 1.910(3) Å à 1.927(2) Å et les liaisons Cu-N (imine) sont comprises entre 1.919(3) Å et 1.929(3) Å (Tableau VI).

Tableau VI : Distances inter-atomiques (Å) du complexe 4.

Monomère A		Monomère B	
Liaisons	Distances (Å)	Liaisons	Distances (Å)
Cu1 — O1	1.910 (3)	Cu2 — O8	1.913 (3)
Cu1 — O4	1.927 (2)	Cu2 — O11	1.924 (2)
Cu1 — N1	1.919 (3)	Cu2 — N5	1.922 (3)
Cu1 — N3	1.929 (3)	Cu2 — N7	1.923 (3)

Les angles $N5Cu2O11$, $N7Cu2O8$, $O4Cu1N1$ et $O1Cu1N3$ dans les deux monomères du complexe 4 sont loin du 180° , leurs valeurs sont $172.9(1)^\circ$, $177.0(1)^\circ$, 169.4° et 178.3° respectivement. A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer le paramètre τ_4 pour confirmer la géométrie plane carrée autour des deux centres métalliques. Les valeurs de τ_4 pour les deux monomères sont de 0.0718 et 0.0872 respectivement, sont cohérentes avec la géométrie observée des deux centres Cu^{II} avec une légère déformation.

Au niveau de la sphère de coordination, les angles autour des centres métalliques sont loin de 90° , ces valeurs s'échelonnent de $81.8(1)^\circ$ à $100.0(1)^\circ$ (Figure 23) témoignent la distorsion de la géométrie.

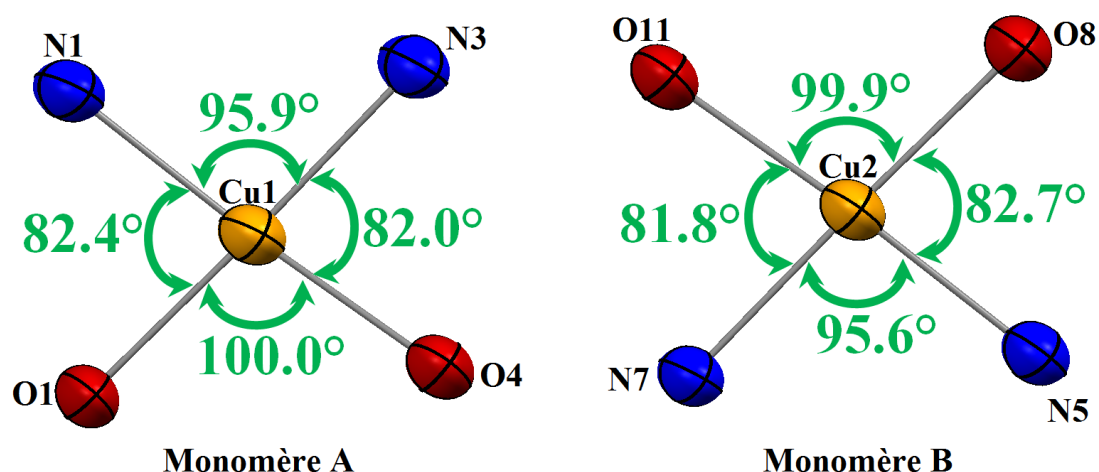


Figure 23 : Les sphères de coordination des deux monomères du complexe 4.

Contrairement au complexe 3, nous remarquons que dans la structure du complexe 4 les deux monomères ne sont pas plans (Figure 24) avec une déviation importante des cycles aromatiques avec des valeurs de 10.55° et 11.12° pour les monomères A et B respectivement. En effet, l'origine de cette déviation peut être attribué aux types de liaisons hydrogène intramoléculaires présentés dans les deux structures : dans le complexe 3, les interactions du type N-H...N, entre les azotes des groupements amino en position 2 et les azotes des deux fonctions imine, limitent la rotation des cycles aromatiques.

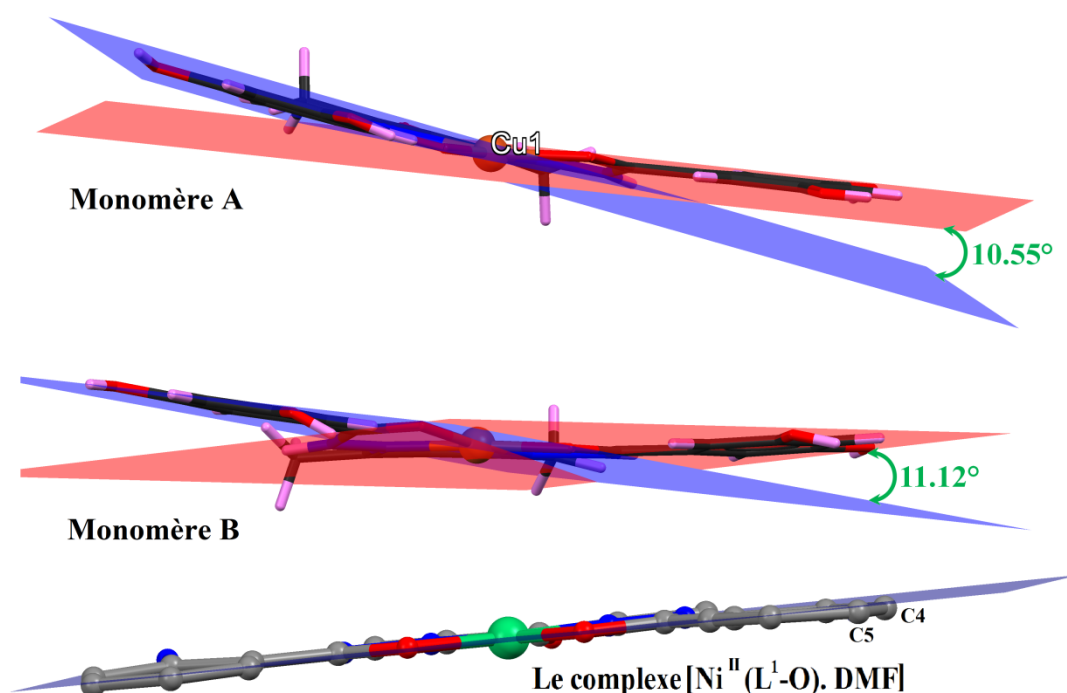


Figure 24 : La non planéité des deux monomères du complexe 4.

Dans la structure du complexe 4, les deux monomères A et B sont connectés via des liaisons hydrogène (Tableau VIII) du type O-H...O entre les deux groupements hydroxy formant des cycles $R_2^2(28)$ (Figure 25).

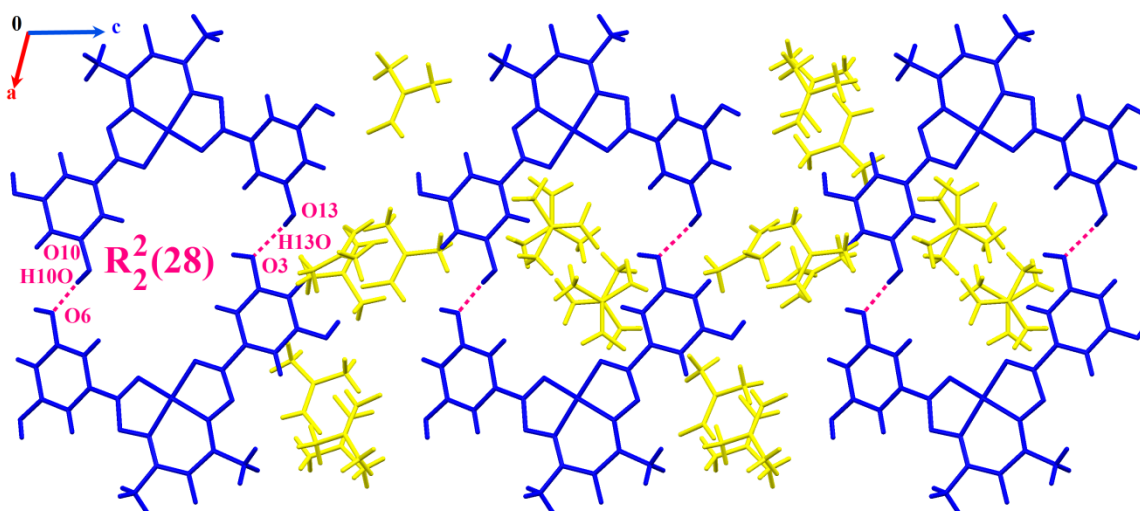


Figure 25 : Liaisons hydrogène entre les deux monomères A et B.

Tableau VIII : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 4.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O2 – H2O...O5D	0.82	1.8200	2.639(4)	177.00
O3 – H3O...O1D	0.82	1.7800	2.592(4)	170.00
O5 – H5O...O4D ⁱ	0.82	1.8500	2.620(5)	156.00
O6 – H6O... O3D	0.82	1.7900	2.595(5)	169.00
O9 – H9O...O2D ⁱⁱ	0.82	1.8700	2.690(5)	179.00
O10 – H10O...O6	0.82	1.9900	2.807(5)	176.00
O12 – H12O...O6D ⁱⁱⁱ	0.82	1.8400	2.661(4)	178.00
O13 – H13O...O3	0.82	2.0400	2.784(5)	151.00
C2D – H2D...O11	0.93	2.4600	3.379(6)	171.00
C5 – H5...O5D	0.93	2.5700	3.232(5)	129.00
C15D – H15D... O14 ^{iv}	0.93	2.5900	3.386(6)	143.00
C10D – H10D... O9 ^v	0.93	2.5600	3.481(7)	173.00
C9D – H9D1... O5 ^{vi}	0.96	2.5200	3.458(6)	165.00
C5D – H5D... O4 ^{vi}	0.93	2.5500	3.412(7)	155.00
C17D – H17D3... O6D ^{vii}	0.96	2.5700	3.414(6)	147.00
C18D – H18D... O2 ^{viii}	0.93	2.4700	3.321(5)	152.00

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

Du point de vue supramoléculaire, la structure du complexe 4 peut être décrite comme des couches de monomères qui se déploient selon le plan (-152) (Figure 26). Ces couches sont reliées via des liaisons hydrogène du type O-H...O et C-H...O établies par les molécules DMF de solvation assurant le réseau tridimensionnel de la structure.

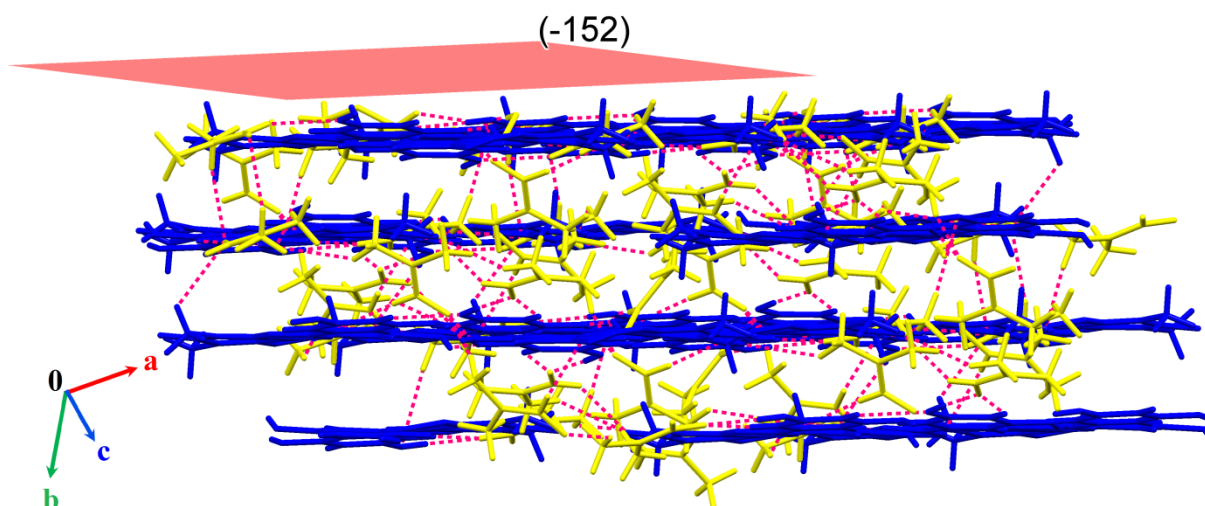


Figure 26 : Représentation du réseau de liaisons hydrogène dans le complexe 4.

III.5. Le complexe $[Ni^{II}(L^2-O)]$ (5)

Dans la structure du complexe 5, l'unité asymétrique est constituée d'un monomère où le centre métallique est chélaté par les donneurs O1, O2, N2 et N5 de la base de Schiff tétradendate (L^2-O)²⁻(Figure 27).

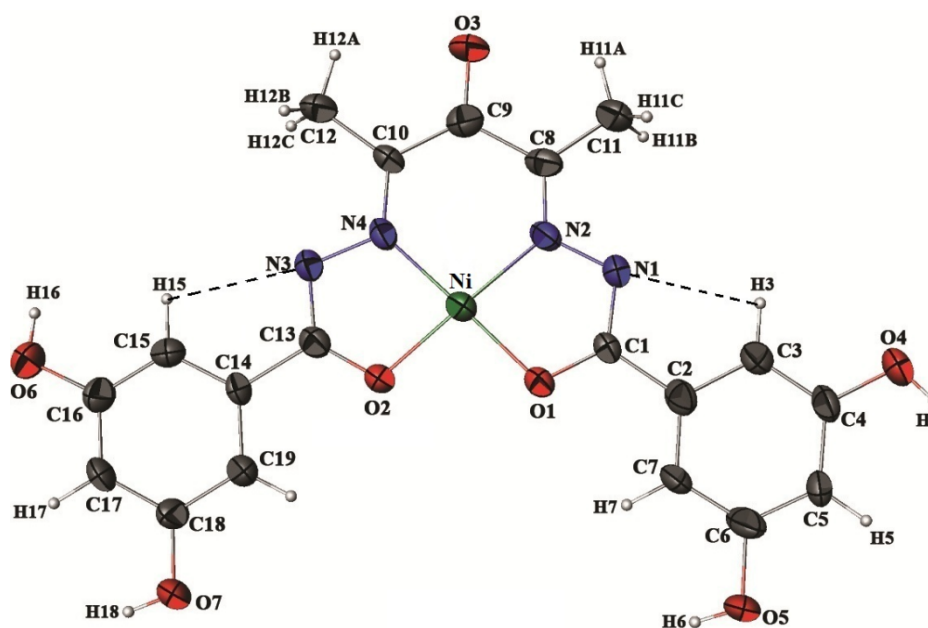


Figure 27 : Présentation ATOMS de l'unité asymétrique. Les pointillés représentent les liaisons hydrogène intramoléculaires.

Dans la structure du complexe 5, les longueurs des liaisons C-O et C=N dans les fragments - (O-)C=N- et N=C et C-C dans les fragments N=C-C(O)-C=N du ligand (L-O)²⁻ (Figure 28) sont cohérentes avec la forme énolate des deux fonctionnalités amide présentes dans des ligands similaires [27-29]. La liaison C=O du carbone oxydé de l'acétylacétone est un peu longue avec une valeur de 1.258(7) Å comparant à la double liaison classique C=O (1.23 Å).

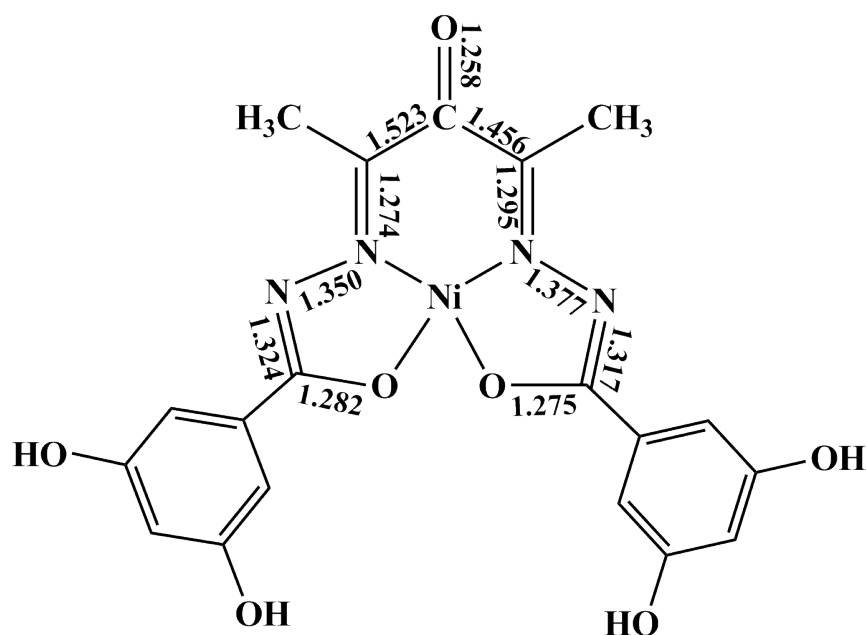


Figure 28 : Distances des liaisons dans le complexe 5.

Dans la sphère de coordination, les longueurs de liaison Ni-O (amide) sont [1.847 (4) -1.862 (4) Å] et Ni-N (imine) sont [1.832 (5)-1.865 (6) Å]. Ces valeurs sont très similaires et comparables aux longueurs de liaison observées dans des complexes de nickel (II) ayant le même mode de coordination [16, 30,31].

Les angles N4NiO1 et N2NiO2 sont loin de 180° de valeurs 178.2(2)° et 176.9(2)° respectivement. A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer le paramètre τ_4 pour confirmer la géométrie autour du centre métallique. Cette valeur de 0.0343 indique la géométrie plan carré légèrement déformée du centre Ni^{II}. Autour de ce centre, les angles de chélation sont loin de 90°, leurs valeurs s'échelonnent de 84.3(2)° à 97.0(2)° témoigne la distorsion de la géométrie en accord avec les valeurs de τ_4 (Figure 29).

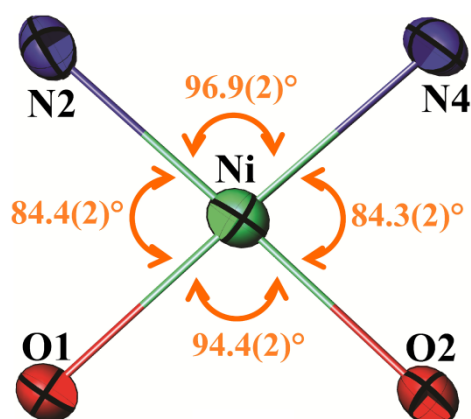


Figure 29 : Sphère de coordination dans le complexe 5.

Les monomères sont connectés via deux liaisons hydrogène tandem du type O-H...O (Tableau IX). Il s'agit des deux atomes d'oxygène des deux groupements hydroxy qui relient les monomères deux par deux en formant des cycles $R_2^2(28)$. Une liaison hydrogène faible du type C-H...O relie les cycles $R_2^2(28)$ en formant d'autres cycles $R_2^2(12)$ et donnant naissance à des couches monodimensionnelles selon l'axe \vec{b} (Figure 30).

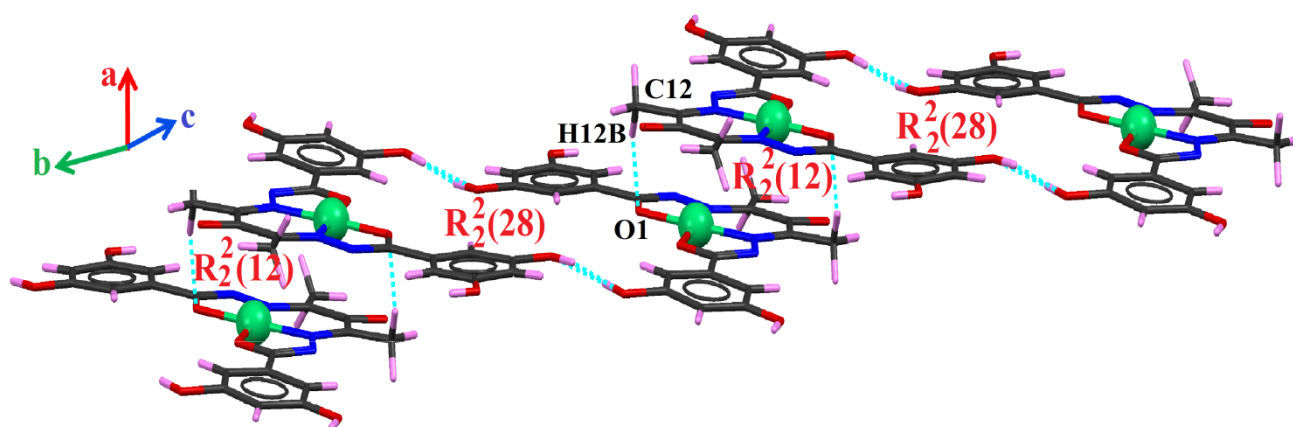


Figure 30 : Représentation des liaisons hydrogène dans le complexe 5.

Tableau IX : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 5.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O5 – H6...O7 ¹	0.82	1.9500	2.747(8)	165.00
O7 – H18...O5 ¹	0.82	1.9500	2.747(8)	166.00
C12 – H12B...O1	0.96	2.700	3.649(7)	169.00

Codes de symétrie : (i) 1-x, 2-y, 1-z

Une faible interaction de type C-H... π présente dans la structure du complexe 5 renforçant l'édifice cristallin. Il s'agit de l'interaction est entre le carbone du groupement méthyle C15 et le cycle aromatique Cg [d (H15C - Cg) : 2.918 Å avec un angle C15-H15C...Cg: 122.91°](Figure 31).

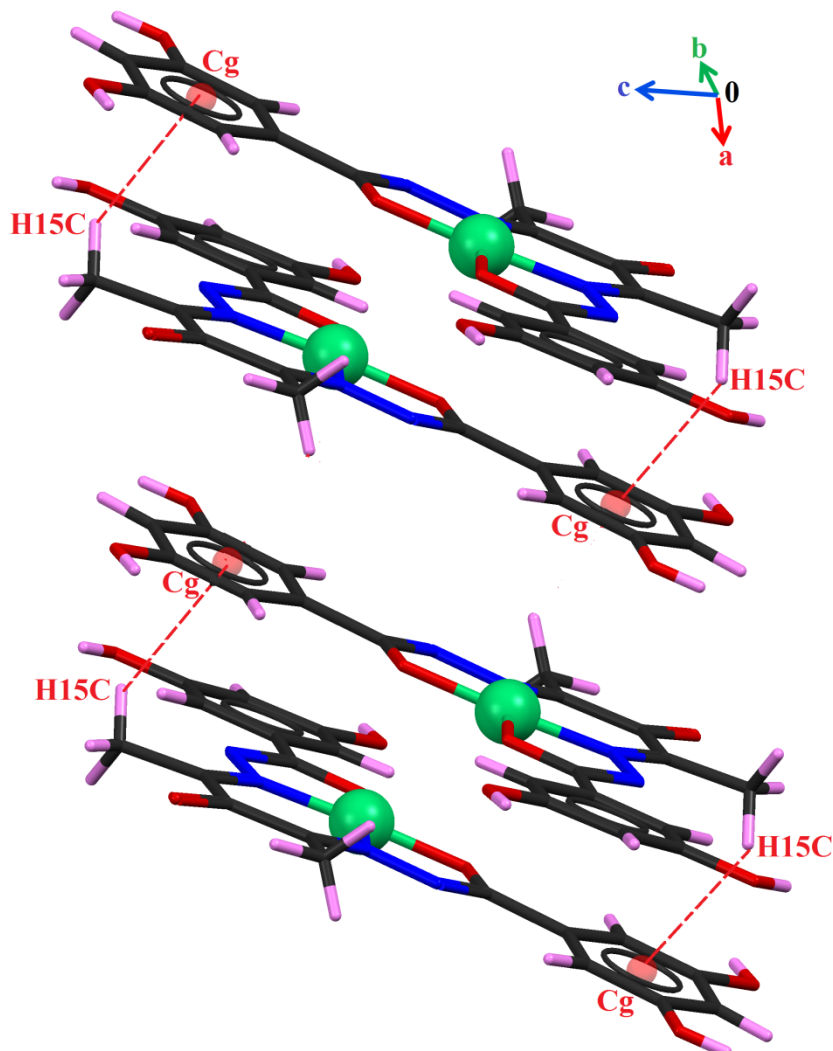


Figure 31 : Représentation des interactions C-H... π dans le complexe 5.

Nous signalons que la structure du complexe 5 contient des vides (solvent accessibles voids). Cependant, l'emplacement des molécules de solvants désordonnées ne pouvait pas être déterminé par un affinement simple, ce vide correspond à trois molécules de DMF qui a été calculé avec le programme PLATON (SQUEEZE) [32]. Le solvant squeezé (c'est-à-dire corrigé pour les effets dû au nuage électronique diffus) occupe un volume de 800.6Å³, soit 1/4% du volume de la maille.

IV. Bioactivité des complexes

Quelques études des propriétés biologiques ont été réalisées sur les complexes 1, 4 et 5 ainsi que l'hydrazide de départ 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2) seulement à cause du faible rendement des autres composés obtenus.

IV.1. Activité antioxydante

L'étude de la littérature a révélé que les hydrazides et leurs dérivés possédaient un large éventail d'activités pharmacologiques. Et comme il y a un intérêt croissant pour les composés antioxydants, en particulier ceux destinés à prévenir les effets délétères présumés des radicaux libres dans le corps humain, et à prévenir la détérioration des graisses et autres constituants des denrées alimentaires, nous avons choisi d'étudier l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2) ainsi que ces deux dérivés (complexes 4 et 5) à travers quatre méthodes pour évaluer leurs activité antioxydante. Ces trois composés poly phénoliques donnent des différents résultats dans chaque méthode.

IV.1.a- Activité antiradicalaire au DPPH

Les résultats de l'activité antiradicalaire au DPPH sont représentés par les pourcentages d'inhibition pour chaque concentration ainsi que les valeurs de la concentration d'inhibition à 50% (Tableau X, Figure 32).

L'hydrazide (lig2) a présenté une activité antiradicalaire importante ($CI_{50} = 19.78 \pm 1.06 \mu\text{g.mL}^{-1}$) en comparaison avec les standards BHA ($CI_{50} = 5.73 \pm 0.41 \mu\text{g.mL}^{-1}$) et BHT ($CI_{50} = 22.32 \pm 1.19 \mu\text{g.mL}^{-1}$). On voit clairement qu'elle est proche de celle du BHT et plus faible que celle du BHA.

Tableau X : Inhibition du radical DPPH par l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

Composés	Inhibition %							
	3.125 μg	6.25 μg	12.5 μg	25 μg	50 μg	100 μg	200 μg	$CI_{50} \mu\text{g/mL}$
Lig 2	19.42 \pm 1.24	29.75 \pm 2.38	40.90 \pm 2.50	55.95 \pm 2.79	70.04 \pm 0.41	81.05 \pm 0.12	80.64 \pm 0.31	19.78\pm1.06
BHT	11.69 \pm 1.88	22.21 \pm 1.30	37.12 \pm 1.80	52.63 \pm 2.70	56.02 \pm 0.53	83.60 \pm 0.23	87.28 \pm 0.26	22.32\pm1.19
BHA	28.95 \pm 1.16	54.33 \pm 1.59	76.76 \pm 1.65	84.09 \pm 0.35	87.53 \pm 0.82	87.73 \pm 0.15	88.43 \pm 0.23	5.73\pm0.41

Les deux complexes 4 et 5 n'ont pas présenté une activité DPPH malgré qu'ils portent plus de cycles phénoliques que l'hydrazide (lig2). Cette absence d'activité est peut être expliqué par la présence des ions métalliques dans les deux structures [33].

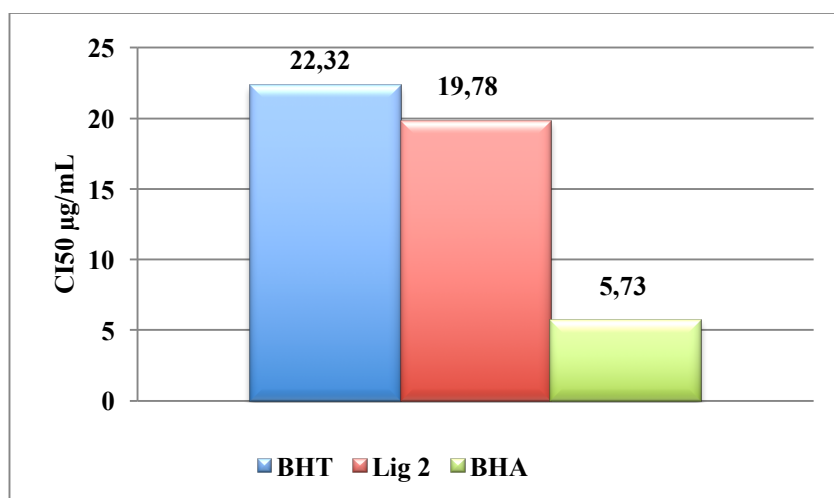


Figure 32 : *Activité antiradicalaire (DPPH) de l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide.*

IV.1.b - Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC)

L'hydrazide (lig2) a montré une forte activité inhibitrice du CUPRAC ($A_{0.50} = 3.49 \pm 0.16 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) mieux que les standards BHA ($A_{0.50} = 3.64 \pm 0.19 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) et BHT ($A_{0.50} = 9.62 \pm 0.87 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), tandis que les deux complexes 4 et 5 ont manifesté une activité moins importante, nous trouvons que l'absorbance à 0.5 est ($A_{0.50} = 26.34 \pm 0.42 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) pour le premier complexe et ($A_{0.50} = 19.65 \pm 1.32 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) pour le deuxième. (Tableau XI, Figure 33).

Tableau XI : *Inhibition du CUPRAC par les composés lig2, complexe 4 et complexe 5.*

Composés	Absorbance à 450 nm							$A_{0.50} \mu\text{g/mL}$
	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	
Lig2	0.47±0.01	0.71±0.00	1.05±0.09	1.63±0.08	2.05±0.00	3.92±0.04	4.11±0.04	3.49±0.16
Complexe 5	0.17±0.01	0.24±0.01	0.38±0.02	0.61±0.05	1.05±0.07	1.93±0.05	3.11±0.22	19.65±1.32
Complexe 4	0.15±0.01	0.21±0.02	0.35±0.02	0.51±0.02	0.77±0.02	1.22±0.07	2.00±0.2	26.34±0.42
BHT	0.19±0.01	0.33±0.04	0.66±0.07	1.03±0.07	1.48±0.09	2.04±0.14	2.32±0.28	9.62±0.87
BHA	0.46±0.00	0.78±0.01	1.34±0.08	2.36±0.17	3.45±0.02	3.76±0.03	3.93±0.01	3.64±0.19

$A_{0.50}$: la concentration à l'absorbance 0,5.

Le complexe à base de Ni^{II} a présenté une activité mieux que celle du complexe à base de Cu^{II} .

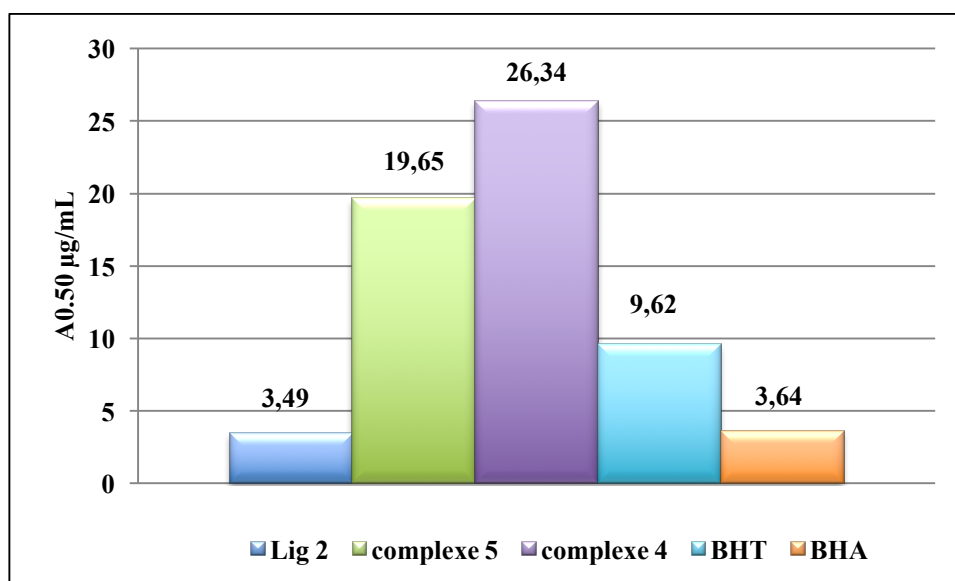


Figure 33 : Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC) par les composés Lig2, complexe 4 et complexe 5.

IV.1.c - Activité ABTS

L'hydrazide (lig2) a toujours montré une activité inhibitrice du radical ABTS^{•+} très importante ($CI_{50} = 1,46 \pm 0,09 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) comparant aux deux standards BHT ($CI_{50} = 1,29 \pm 0,30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) et BHA ($CI_{50} = 1,81 \pm 0,10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). Cette fois-ci, l'activité du ligand (lig2) est meilleure que celle du BHA et plus faible que celle du BHT (Tableau XII, Figure 34).

Tableau XII : Activité antiradicalaire (ABTS) des composés (lig2), complexe 4 et complexe 5.

Composés	Inhibition %							
	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	CI ₅₀ µg/mL
Lig2	68.81±1.26	93.27±0.19	93.38±0.19	92.89±0.57	93.38±0.09	93.44±0.09	93.33±0.16	1,46±0.09
Complexe 5	6.94±4.94	49.38±4.45	61.16±1.24	65.65±0.87	67.90±1.18	69.01±1.95	67.63±2.14	7.17±1.85
Complexe 4	33.97±1.99	0.47±1.50	45.69±4.06	54.77±6.03	61.79±4.77	68.62±2.56	69.703.37	25.49±0.62
BHT	59.22±0.59	78.55±3.43	90.36±0.00	92.18±1.27	93.37±0.86	94.87±0.87	96.68±0.39	1.29±0.30
BHA	83.42±4.09	93.52±0.09	93.58±0.09	93.63±0.16	93.63±0.95	94.20±0.90	95.39±2.62	1.81±0.10

Les deux complexes 4 et 5 ont présenté des activités moins importantes que le l'hydrazide de départ, mais entre les deux structures, le complexe 4 ($CI_{50} = 25,49 \pm 0,62 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) a montré une activité trois fois plus faible que le complexe 5 ($CI_{50} = 7,17 \pm 1,85 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$).

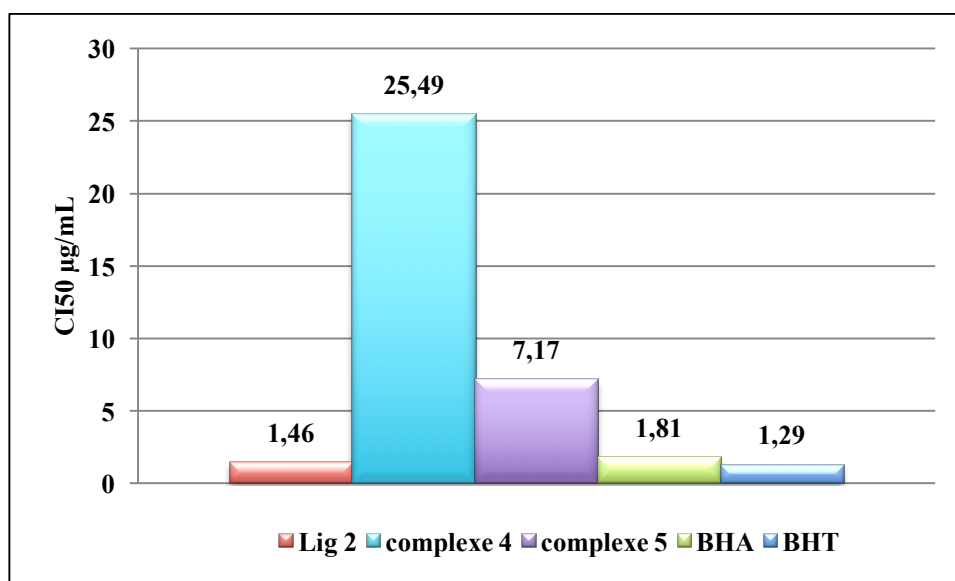


Figure 34 : Activité antiradicalaire (ABTS) des composés (lig2), complexe 4 et complexe 5.

IV.1.d- Activité du pouvoir réducteur

L'hydrazide (lig2) a présenté une très forte activité inhibitrice ($A_{0.50} = 6.82 \pm 0.55 \mu\text{g.mL}^{-1}$). Cette valeur est meilleur que les trois standards proposés BHA ($A_{0.50} = 8.41 \pm 0.67 \mu\text{g.mL}^{-1}$), acide ascorbique ($A_{0.50} = 9.01 \pm 1.46 \mu\text{g.mL}^{-1}$) et BHT ($A_{0.50} > 50 \mu\text{g.mL}^{-1}$) (Tableau XIII, Figure 35).

Tableau XIII : Inhibition du pouvoir réducteur par l'hydrazide (lig2).

Composés	Absorbance à 700nm							$A_{0.50} \mu\text{g/mL}$
	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	
Lig 2	0.14±0.02	0.21±0.00	0.29±0.01	0.47±0.03	0.78±0.01	1.25±0.10	1.47±0.10	6.82±0.55
BHT	0.07±0.00	0.08±0.00	0.10±0.01	0.13±0.02	0.22±0.04	0.28±0.05	0.43±0.02	>50
BHA	0.09±0.00	0.11±0.01	0.18±0.02	0.36±0.04	0.78±0.07	1.74±0.07	3.53±0.19	8.41±0.67
Acide Ascorbique	0.09±0.00	0.11±0.00	0.16±0.01	0.33±0.04	0.76±0.16	2.02±0.23	3.87±0.27	9.01±1.46

Les complexes 4 et 5 n'ont pas présenté une activité antioxydante dans cette méthode.

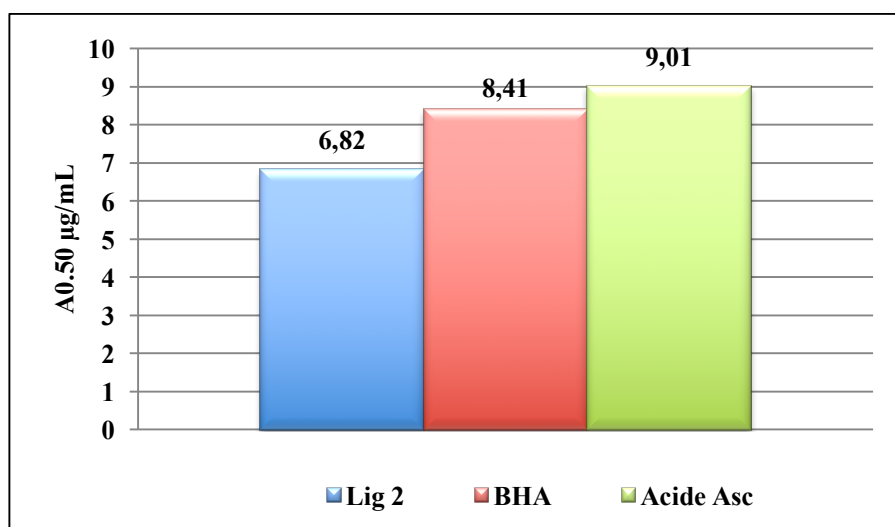


Figure 35 : Activité inhibitrice du pouvoir réducteur de l'hydrazide (lig2).

IV.2 - Activité antimicrobienne

Le complexe 1 et l'hydrazide Lig 1 ont été étudiés pour leurs bioactivités contre divers micro-organismes disponibles. Ces micro-organismes comprennent des bactéries gram-positives et gram-négatives ainsi que des espèces sélectionnées de champignons. La bactérie Gram négative sélectionnée est *Escherichia coli*, la souche bactérienne Gram positive sélectionnée est *Staph aureus* et les deux champignons sont : le *Candida albican* et l'*Aspergillus Brasiliensis*.

Cette étude montre que le complexe 1 a une activité antibactérienne moins importante par rapport à son hydrazide de départ (lig1) qui a été déjà testé par Rehman et al. [34] (Figure 36).

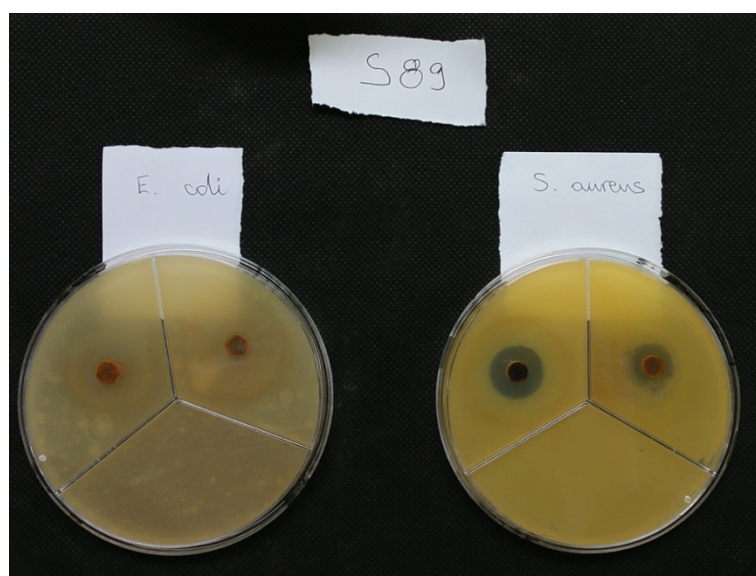


Figure 36 : Antibiogramme du *S.aureus* et *E.coli*.

L'hydrazide 3,5-dihydroxybenzhydrazide (lig2) ayant le même squelette de l'hydrazide lig1 avec une différence au niveau des substituants des cycles aromatiques n'a montré aucune activité, donc la présence du groupement -NH₂ dans l'hydrazide lig1 semble d'une grande importance du fait qu'il permet d'accroître le potentiel antimicrobien [35]. On remarque aussi que le complexe 1 n'a aucune activité sur les champignons sélectionnés. (Tableau XIV).

Tableau XIV: Zones d'inhibition en (mm) pour les composés* lig1, lig2 et complexe 1.

Souches	Lig2	Lig1	Complexe 1	Gentamicine
E.coli	ABS	14	ABS	21
S.aureus	ABS	17	13.5	38
Candida albicans	ABS	14	ABS	22
Aspergillus Braziliensis	ABS	NT	ABS	NT

*concentration 1mg/ml.

Hautement actif=zone d'inhibition >12mm.

Modérément actif=zone d'inhibition entre 9 et 12mm.

Peu actif=zone d'inhibition entre 6 et 9mm.

Inactif= zone d'inhibition < 6mm.

Il est donc intéressant de remarquer que le complexe 1 est actif sur les staphylocoques que sur les souches d'E. coli. Cette différence peut être liée à la structure de la paroi de ces deux familles de bactéries : l'enveloppe cellulaire des entérobactéries (Gram négatif) est plus complexe que celle de staphylocoques (gram positif) qui ne possèdent pas de membrane externe. C'est en particulier cette dernière qui confère aux bactéries à Gram négatif leur imperméabilité par rapport aux bactéries à Gram positif [36].

La faible activité des composés testés lors de nos essais est peut-être due à plusieurs causes :

- la diffusion dans la gélose est nettement lente.
- la faible solubilité.
- la résistance de certaines souches bactériennes.

V- Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre a pour but principal la synthèse de complexes d'aroylhydrazones. Cinq nouveaux complexes ont été obtenus *in situ* : trois complexes à partir de l'hydrazide 2-aminobenzohydrazide et les deux autres à partir de l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

Les bases de schiff formée dans ces complexes sont ou bien dissymétriques dans le cas du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}'\text{-O})(\text{acac})]$, ou symétriques dans le cas des complexes $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1\text{-O})_2]\cdot\text{DMSO}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^1\text{-O})]\cdot\text{DMF}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2\text{-O})]\cdot 3\text{DMF}$ et $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^2\text{-O})]$.

Une étude cristallographique détaillée a été réalisée sur les différents complexes obtenus. La géométrie autour des centres métalliques varient selon le type du métal utilisé et le mode de coordination des ligands : octaédrique pour le Co^{III} dans le composé 1, pyramide à base carré pour le Cu^{II} dans le complexe 2, et plan carré pour le Cu^{II} et Ni^{II} dans le cas des complexes 3, 4 et 5. Cette étude nous a permis également de décrire l'empilement des différentes structures assuré selon le cas par des interactions de type O-H...O, N-H...N, N-H...O, CH...O et CH... π .

Les aroylhydrazones symétriques obtenus forment en général un mode de coordination tétradentate terminal sauf dans le cas du complexe 2 (le dimère de cuivre) où le ligand $(\text{L}^1\text{-O})^{2-}$ présente un mode de coordination pentadentate pontant via le groupement amino.

Quelques études des propriétés antioxydante et antibactérienne ont été effectués sur certains complexes et leurs hydrazides de départ afin d'étudier leurs activités. Dans le test antioxydant, les modifications dans la structure de l'hydrazide lig2 ainsi que la coordination avec un ion métallique, ont réduit son activité antioxydante.

Le deuxième test antimicrobien montre que la structure de l'hydrazide influence sur son activité. En effet, la présence du groupement $-\text{NH}_2$ dans le cycle aromatique du ligand 1 permet d'accroître le potentiel antimicrobien. Contrairement, l'hydrazide 2 qui n'a présenté aucune activité. Ce résultat peut être due au fait que la diffusion dans la gélose est nettement lente, ou à cause de la faible solubilité, ou à la résistance de certaines souches bactériennes.

Les études réalisées sur les complexes de coordinations préparés montrent que le complexe 1 présente une meilleure activité contre la bactérie gram positif *S. aureus* et une activité nulle envers l'*E. coli*.

VI. Référence

- [1] C. Ettling, *Ann. Chem. Pharm.*, 35, 241, **1840**.
- [2] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm. Suppl.*, 3, 343, **1864**.
- [3] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.*, 150, 193, **1869**.
- [4] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.*, 150, 186, **1869**.
- [5] P. Pfeiffer, E. Buchholz et al, *J. prakt. Chem.*, 129, 163, **1931**.
- [6] P. Pfeiffer, E Breith, et al, *Ann. Chem. Pharm.*, 503, 84, **1933**.
- [7] P. Pfeiffer et H. Pfitzinger, *J. prakt. Chem.*, 145, 243, **1936**.
- [8] P. Pfeiffer, T. Hesse, et al, *J. prakt. Chem.*, 149, 217, **1937**.
- [9] P. Pfeiffer et H. Thielert, *Chem. Ber.*, 71B, 119, **1938**.
- [10] P. Pfeiffer et H. Thielert, and H. Glaser, *J. prakt. Chem.*, 152, 145, **1939**.
- [11] P. Pfeiffer et H. Krebs, *J. Prakt. Chem.*, 155, 77, **1940**.
- [12] P. Pfeiffer et S. Saure, *Chem. Ber.*, 74B, 935, **1941**.
- [13] P. Pfeiffer, W. Offerman et al, *J. prakt. Chem.*, 159, 313, **1942**.
- [14] R.J. Fessenden et J.S. Fessenden, *Org. Chem.*, Brooks/Cole Publishing Company, USA., **1998**.
- [15] M. F. Iskander, A. M. El-aggan, et al, *Inorg. Chim. Acta*, 14, 167-172, **1975**.
- [16] A. Mukhopadhyay et S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4141, **2009**.
- [17] K. K. Narang et V. P. Singh, *Trans. Met. Chem.*, 18, 287, **1993**.
- [18] A. R. Cowley, J. R. Dilworth et al, *Dalton trans.*, 2404, **2004**.
- [19] V. Arion, K. Wieghardt et al, *Inorg. Chem.*, 36, 661, **1997**.
- [20] N. A. Bailey, B. M. Higson, et al, *J.C.S. Dalton.*, 503, **1972**.
- [21] S. E. Nefedov et T.O. Denisova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 51, 1496, **2006**.
- [22] J. Grell, J. Bernstein et al, *Acta Cryst.*, B55, 1030, **1999**.
- [23] A. W. Addison, T. N. Rao et al, *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, 1349, **1984**.
- [24] S. C. Davies, M. C. Durrant et al, *J. Chem. Res.*, (S), 100, **2001**.
- [25] L. Yang, D. R. Powell et al, *Dalton Trans.*, 955, **2007**.
- [26] R. Raveendran et S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5540, **2008**.
- [27] A. Mukhopadhyay et S. Pal, *Polyhedron.*, 23, 1997, **2004**.
- [28] K. Kopka et R. Mattes, *Zeit. Natur. Teil B.*, 50, 1281, **1995**.
- [29] H. Yin et S.-X. Liu, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 18, 269, **2002**.
- [30] A. Mukhopadhyay et S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4879, **2006**.
- [31] A. Mukhopadhyay, G. Padmaja et al, *Inorg. Chem. Commun.*, 6, 381, **2003**.
- [32] A. L. Spek, *Acta Cryst.* D65, 148, **2009**.
- [33] M. T. H. Tarafder, M. A. Ali et al, *Trans. Met. Chem.*, 25(4), 456, **2000**.
- [34] S. U. Rehman, S. Rehman et al, *J. Saudi. Chem. Soc.*, **2011**.
- [35] B. Ahamad et M. Yusuf, *Ind. J. Chem.*, 241, **2010**.
- [36] V. Lorian, *Antibiotics in Laboratory Medicine*, 3rd ed. Lippincott William & Wilkins, **1991**.

Troisième chapitre :

Synthèse, caractérisation et étude structurale
de complexes de Co^{II} , Cu^{II} et Cr^{III} à base
d'hydrazides et de leurs dérivés

I- Introduction

Les hydrazides sont des composés précieux dans la chimie médicinale. L'importance de ces composés n'est pas due seulement à leurs activités pharmacologiques, mais aussi leur utilité dans la synthèse organique. Le fragment hydrazide est utilisé comme groupe fonctionnel actif dans diverses réactions chimiques. L'utilisation des hydrazides comme des précurseurs est due à la régiosélectivité entre les deux amines compétitives présentes dans sa structure : N1 et N2.

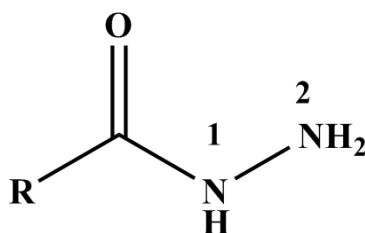


Figure 1 : Structure des hydrazides.

Tout cela a suscité un intérêt chez les chercheurs qui ont synthétisé une variété de dérivés d'hydrazides ainsi que leurs complexes et les ont examinés pour leurs diverses propriétés.

Dans ce chapitre, nous allons présenter quatre nouveaux complexes et un nouveau ligand à base de deux hydrazides : 2-aminobenzohydrizide et 3,5-dihydroxybenzohydrizide (DHBH) (lig2) et un dérivé d'hydrazide (Acide2-hydroxy[bis(méthylthio)méthylène]hydrazide benzoïque), en étudiant leur caractérisation par diffraction par rayons X sur monocristal, ainsi que leurs propriétés physiques et biologiques.

II- Procédure générale de synthèse

Dans cette partie nous allons présenter la synthèse de deux principales familles de composés :

Avant de passer aux dérivés des hydrazides, nous avons commencé les essais de synthèse par utilisation directe de cette famille de ligand, en premier lieu, c'est le cas des complexes 6, 7 et 8.

- Les complexes 6 et 7 ont été obtenus en mélangeant deux équivalents du 3,5-dihydroxybenzohydrizide avec un équivalent du chlorure de cobalt dans le mélange (méthanol/eau), et un excès d'azoture de sodium pour le complexe 7.
- Le complexe 8 a été obtenu par réaction de deux équivalents du 2-aminobenzohydrizide avec un équivalent de chlorure de chrome et un excès d'azoture de sodium dans le mélange (pyridine/ eau).

- Nous avons tenté d'exploiter la chimie de coordination des oxadiazoles dérivées d'hydrazides : ces essais ont conduit à l'obtention du ligand 3 qui, à son tour, a subi une série de réactions avec différents sels métalliques mais qui n'ont pas encore abouti à des complexes de coordination.

L'ensemble des essais de synthèses réalisées sont rassemblées dans le tableau I :

Tableau I : Bilan des synthèses élaborées par le composé lig3

Sel	Solvant	Conditions
Mn(OAc) ₂ , 4H ₂ O	DMF	Température ambiante
Mn(acac) ₂	DMF	Température ambiante
Co(OAc) ₂ , 4H ₂ O	DMF	Température ambiante
CuSO ₄ , 5H ₂ O	DMF	Température ambiante
Zn(ClO ₄) ₂ , 6H ₂ O	DMF	Température ambiante
Ni(acac) ₂	DMF	Température ambiante
NiCl ₂ , 6H ₂ O	DMF	Température ambiante
FeSO ₄ , 7H ₂ O	DMF	Température ambiante
Co(OAc) ₂ , 4H ₂ O	EtOH	Reflux/ 70°C
CuSO ₄ , 5H ₂ O	EtOH	Reflux/ 70°C
NiCl ₂ , 6H ₂ O	EtOH	Reflux/ 70°C
Zn(ClO ₄) ₂ , 6H ₂ O	EtOH/H ₂ O	Reflux/ 70°C
FeSO ₄ , 7H ₂ O	MeOH/H ₂ O	Reflux/ 70°C
Cd(OAc) ₂ , 2H ₂ O	MeOH/H ₂ O	Température ambiante
Zn(OAc) ₂ , 2H ₂ O + Azide	MeOH/H ₂ O	Température ambiante
CoCl ₂ , 6H ₂ O + Azide	MeOH/H ₂ O	Température ambiante

- Le ligand 3 a été synthétisé à partir de l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzhydrazide, en faisant réagir un équivalent de l'hydrazide, un équivalent de l'hydroxyde de potassium et deux équivalents de disulfure de carbone sous reflux pendant 24 heures.
- Le dernier ligand utilisé (H₂L⁴) a été obtenu par réaction de l'hydrazide salicylhydrazide avec l'hydroxyde de potassium et le disulfure de carbone dans l'éthanol absolu. Le mélange est laissé sous agitation toute la nuit, puis le composé iodométhane est ajouté. La réaction du ligand H₂L⁴ avec le chlorure de cuivre dans le DMF a conduit au complexe 9.

Tableau II : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des composés

Données cristallographiques					
Formule chimique	C ₇ H ₁₂ ClCo _{0.5} N ₂ O ₅ Complexe 6	C ₁₄ H _{17.50} CoN ₁₂ O _{6.75} Complexe 7	C ₂₅ H ₂₇ Cr ₂ N ₁₇ O ₂ Complexe 8	C ₈ H ₈ N ₂ O ₄ S Lig3	C ₁₈ H ₁₄ CuN ₄ O ₄ S ₂ Complexe 9
Masse moléculaire	269.10 g/mol	522.34 g/mol	390.37 g/mol	228.22 g/mol	478.02 g/mol
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	P-1 (2)	P2 ₁ /m (11)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /n (4)
Paramètre de maille	a = 8.0157(4) Å b = 8.9733(4) Å c = 9.2539(5) Å α = 90.309(2)° β = 113.370(2)° γ = 115.8060(10)°	a = 7.0128(15) Å b = 19.320(4) Å c = 7.6690(17) Å β = 104.334(6)°	a = 10.114(5) Å b = 10.416(5) Å c = 17.341(5) Å β = 105.248(5)°	a = 6.851(5) Å b = 13.962(5) Å c = 10.549(5) Å β = 106.451(5)°	a = 12.5695(7) Å b = 4.4216(3) Å c = 17.3861(9) Å β = 106.005(6)°
Volume	537.15(5) Å ³	1006.7(4) Å ³	1762.5(13) Å ³	967.74 (9) Å ³	928.81(9) Å ³
Z	2	2	2	4	2
d_c	1.664 g/cm ³	1.723 g/cm ³	1.471 g/cm ³	1.566 g/cm ³	1.709 g/cm ³
F (000)	277	536	804	472	486
Conditions d'enregistrement					
Diffractomètre	APEXII, Bruker-AXS				Oxford Diffraction Xcalibur CCD
Température	296(2) K				170 (K)
Réflexions mesurées	9885	5371	9134	7202	6693
Réflexions indépendantes	2661	1787	3103	1831	1906
réflexions I>2σ(I) ; Rint	2291 ; 0.02	1505 ; 0.051	2263 ; 0.056	1401 ; 0.03	1250 ; 0.037
θ_{min} - θ_{max}	2.582° - 28.344°	3.666° - 25.021°	2.8° - 25.1°	2.5° - 25.7°	3.37° - 26.37°
h ; k ; l	-10/10 ; -11/11 ; -12/12	-8/8 ; -22/20 ; -9/9	-12/11 ; -12/11 ; -20/20	-8/8 ; -16/17 ; -12/12	-15/15 ; -5/5 ; -21/14
Affinement					
R1 (all data); wR2 (all data); S (GooF)	0.0347 ; 0.0742; 1.070	0.1026 ; 0.2389; 1.114	0.077; 0.122, 1.022	0.058 ; 0.111; 1.05	0.0600 ; 0.0623; 0.99
R1 (obs data); wR2 (obs)	0.0273 ; 0.0706	0.885 ; 0.2299	0.049 ; 0.110	0.041 ; 0.103	0.0328 ; 0.0664
Min; max. resd. dens	-0.281 ; 0.327 e/Å ³	-1.705 ; 1.462 e/Å ³	-0.42 ; 0.48 e/Å ³	-0.42 ; 0.480 e/Å ³	-0.182 ; 0.305 e/Å ³

III.1- Le complexe $[Co^{II} (DHBH)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$ (6)

La structure du complexe 6 qui est un monomère, est constituée d'une entité cationique centrosymétrique où l'ion métallique se trouve sur un centre d'inversion et occupe les sommets de la maille, une entité anionique chlorure et une molécule d'eau de solvation (Figure 2 (b)).

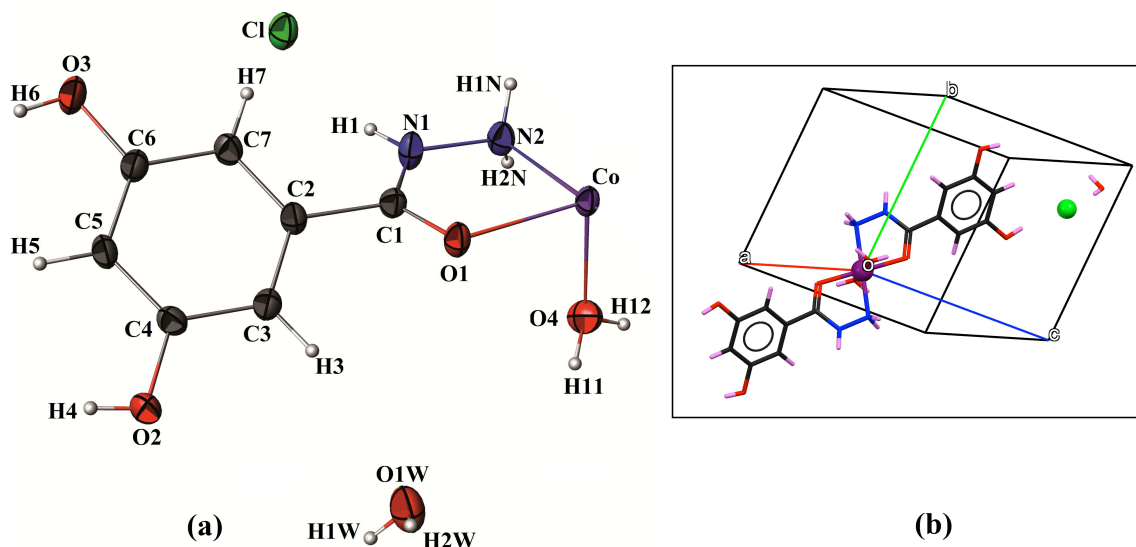


Figure 2 : (a) représentation de l'unité asymétrique du complexe 6,
(b) représentation du composé dans la maille.

L'atome central Co^{II} est dans un environnement octaédrique du type N_2O_4 , cis coordonné avec deux molécules de lig2 avec un mode de coordination chélate terminal via les atomes N2 et O1. Deux molécules d'eau se coordinent en positions axiales complétant la sphère de coordination autour du centre métallique (Figure 3).

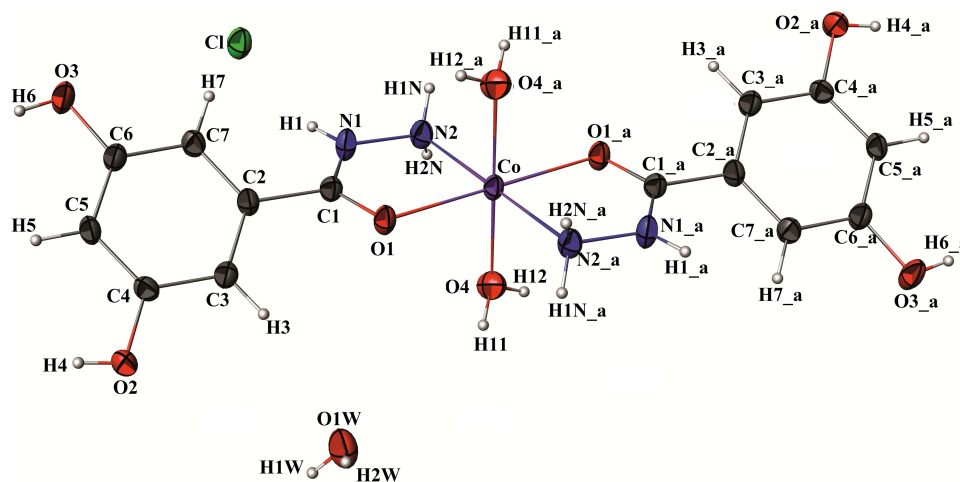


Figure 3 : Représentation ORTEP du complexe $[Co^{II} (DHBH)_2(H_2O)_2]Cl \cdot H_2O$, les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Les longueurs de liaisons dans le monomère 6 sont comparables aux structures similaires [1-3], mais les valeurs des longueurs de liaisons et des angles pertinents de la sphère de coordination de l'ion Co^{II} indiquent une géométrie octaédrique légèrement déformée. En effet, les distances autour du centre métallique sont de la même grandeur et prennent les valeurs de 2.0834 (13) à 2.1227 (15) Å (Figure 4). Tandis que la distance Co-O4 de valeur 2.1003 (16) Å est un peu plus longue par rapport aux longueurs de liaisons connues dans la littérature entre le métal et l'oxygène de la molécule d'eau en position axiale [1-3]. Concernant les valeurs des angles O1 Co N2_a est de 100.96 (6)° et N2 Co O1 est de 79.04 (6)° s'éloignent de 90°.

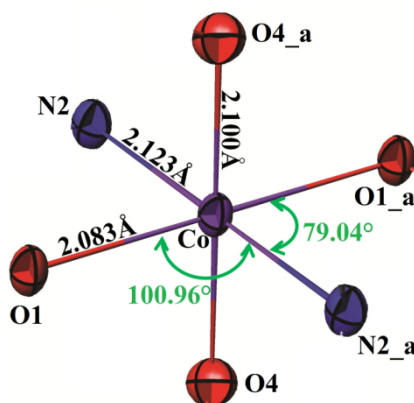


Figure 4 : La sphère de coordination autour de l'ion métallique.

L'angle dièdre entre le cycle chélatant à cinq liaisons et le cycle aromatique est 36.15° (Figure 5).

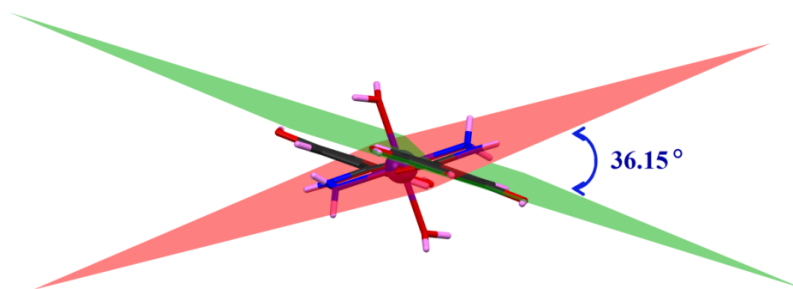


Figure 5 : L'angle dièdre dans le complexe 6.

La présence de l'ion chlorure et la molécule d'eau de solvation dans la structure a révélé une richesse en liaisons hydrogène (Tableau III). L'ion chlorure est responsable de la majorité de ces interactions ; deux liaisons avec les deux atomes azote du groupement hydrazide,

une avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau de solvation, une autre avec l'oxygène O2 du groupement hydroxy et la dernière avec l'oxygène O4 de la molécule de coordination.

La molécule d'eau de solvation, forme trois liaisons ; deux liaisons fortes de type O-H...O et une modéré de type O-H...Cl, sans oublier la liaison bifurquée entre l'oxygène de la molécule d'eau de coordination, l'azote N2 du groupement hydrazide et les deux oxygènes des groupements hydroxy du lig2.

Tableau III : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 6.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1—H1...Cl1	0.85(2)	2.45(2)	3.2648(14)	163.0(17)
N2—H1N...Cl1 ⁱ	0.80(3)	2.58(3)	3.374(3)	169.4(16)
O1W—H1W...O1 ⁱⁱ	0.80	2.22	2.997(2)	164
N2—H2N...O2 ⁱⁱⁱ	0.857(17)	2.396(19)	3.009(2)	128.8(19)
O1W—H2W...Cl1 ^{iv}	0.73	2.50	3.2266(15)	175
O2—H4...Cl1 ^v	0.77(2)	2.30(2)	3.0500(15)	168(2)
O3—H6...O1W ^{vi}	0.806(19)	1.89(2)	2.684(2)	170(2)
O4—H11...Cl1 ^{vii}	0.79	2.38	3.1414(17)	161
O4—H12...O3 ^{vii}	0.82	2.00	2.806(2)	160

Code de symétrie: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) -x, -y, (iii) 1-z ; x, y, z-1 ; (iv) 1-x, 1-y, 1-z ; (v) x, y, z+1 ; (vi) x, y+1, z ; (vii) -x, 1-y, -z.

La structure peut être décrite comme des couches cationiques unidimensionnelles infinies engendrées par des liaisons hydrogène formant des cycles $R_2^2(18)$ et $R_2^2(16)$ qui se développent parallèlement au plan (\vec{b}, \vec{c}) (Figure 6).

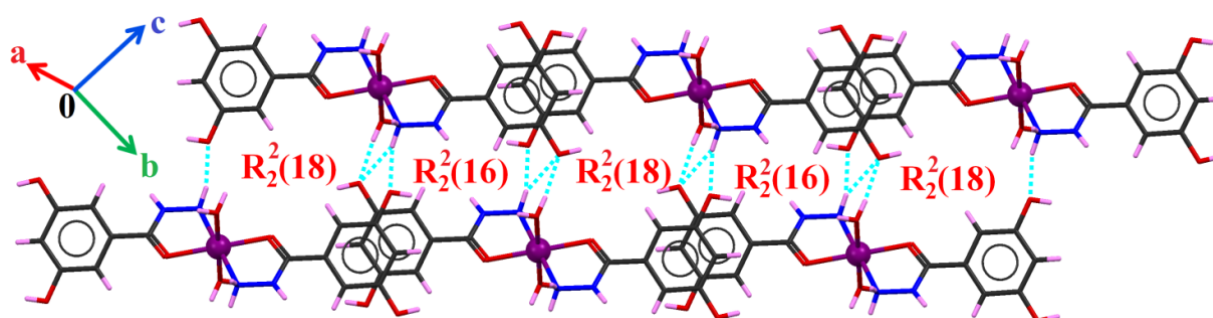


Figure 6 : Présentation des couches cationiques dans la structure du complexe 6.

Les entités anioniques sont placées en zigzag dans les cavités créées entre les doubles couches cationiques, assurant ainsi la jonction entre ces doubles couches (Figure 7).

Du point de vue supramoléculaire, la connexion dans le cristal est assurée essentiellement par les liaisons hydrogène établies par l'ion chlorure et la molécule d'eau de solvation ainsi que les interactions faibles de type $\pi - \pi$ stacking entre les cycles aromatiques des double couches cationiques avec une distance de 3.714 Å (Figure 7).

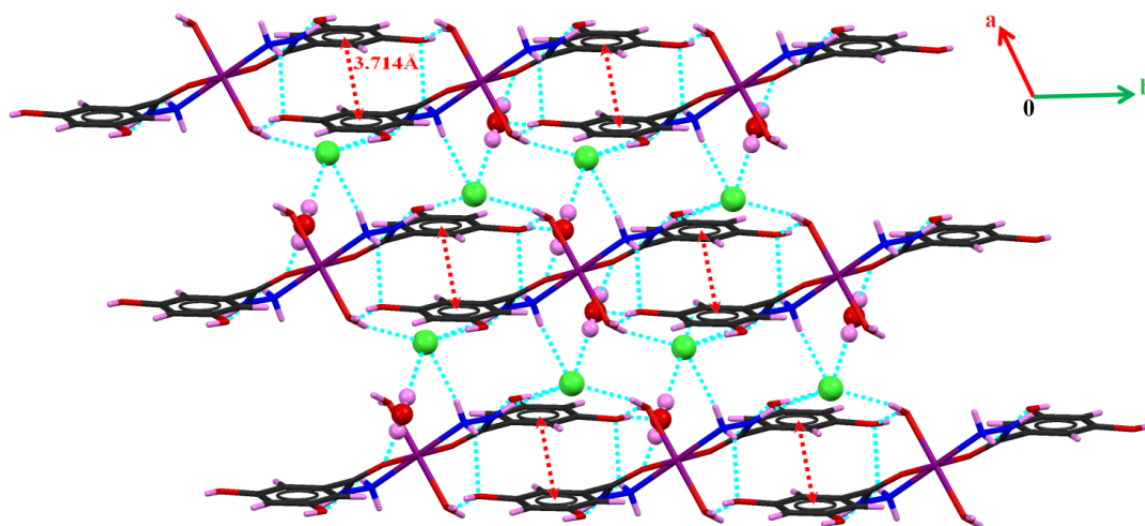


Figure 7 : Une vue 2D montrant la connexion supramoléculaire dans la structure du complexe 6 : les liaisons hydrogène (vert) et les interactions $\pi - \pi$ stacking (rouge).

III.2- Le complexe $[Co^{II} (DHBH)_2(N_3)_2].H_2O$ (7)

Dans le cas du complexe 7, La résolution structurale a conduit à un monomère constituée d'un centre métallique Co^{II} chélaté par deux lig2 bidendate, deux co-ligand azide, et une molécule d'eau de solvation.

Le miroir qui est un élément de symétrie dans cette structure, passe par l'oxygène de la molécule d'eau, le centre métallique Co^{II} , une molécule d'azide, ainsi que l'atome N3 de la deuxième molécule d'azide (Figure 8 (b)), donnant par symétrie la structure du complexe 7.

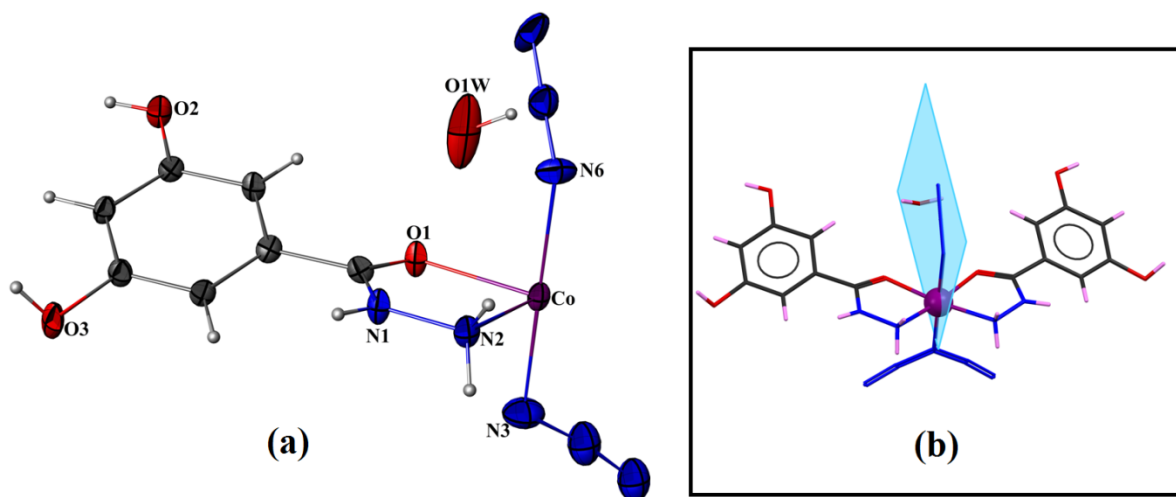


Figure 8 : (a) L'unité asymétrique du complexe 7,

(b) La structure du complexe 7 engendrée par un miroir.

La détermination structurale réalisée sur ce composé nous a permis de caractériser le complexe, mais après le résultat anormal au niveau de la deuxième molécule d'azide nous avons décidé de refaire cette étude sur d'autres cristaux de ce composé pour essayer de résoudre ce problème.

III.3- Le complexe $[Cr^{III}(\mu-OH)(Py)_2(N_3)_2]_2 \cdot Py$ (8)

La structure du complexe 8 est constituée d'une unité dinucléaire neutre dans laquelle les ions Cr^{III} sont pontés via deux groupements hydroxo (Figure 9). L'unité asymétrique mononucléaire du complexe comporte un ion Cr^{III} , deux groupements hydroxy, deux molécules pyridines, deux azides et une molécule pyridine de solvation. L'hydrazide n'avait pas intervenu dans la structure du complexe, mais des essais de synthèse ont montré que sa présence est nécessaire dans la formation de ce complexe. L'absence de l'hydrazide dans cette réaction conduit à une autre structure connue [4].

Chaque ion Cr^{III} dans cette structure, a une géométrie octaédrique légèrement déformée, définie par deux atomes d'azote des azotures et deux atomes d'oxygène provenant des ponts hydroxo, dans le plan équatorial. Les deux atomes d'azote des pyridines coordonnées occupent les positions axiales indiquant que le centre métallique est dans un environnement N_4O_2 .

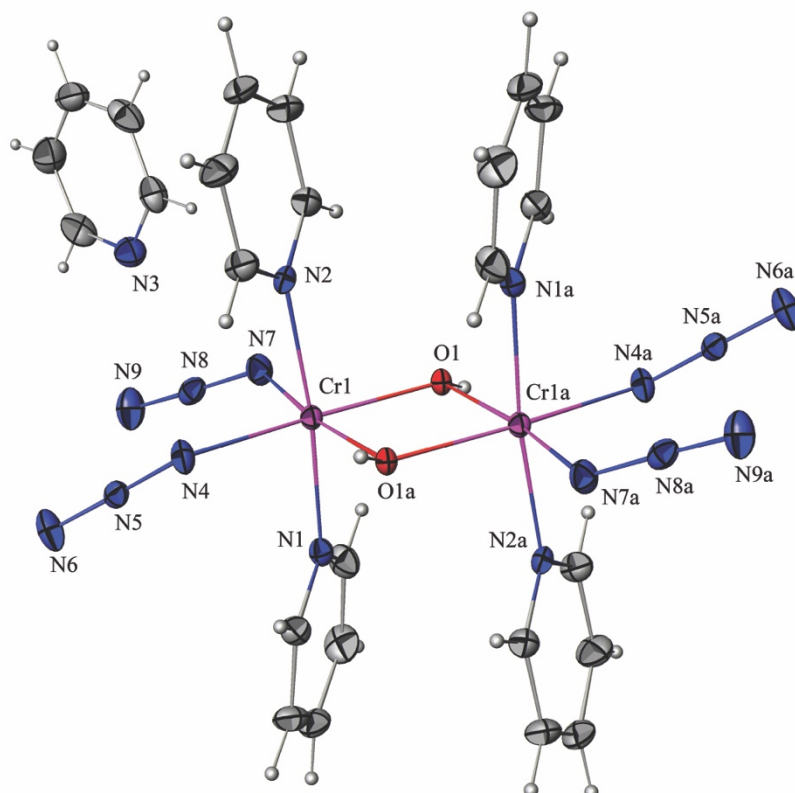


Figure 9 : Représentation ORTEP du complexe 8.

Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Les longueurs de liaisons (Tableau IV) Cr1–N1 et Cr1–N2 (pyridines) [2.098(3) et 2.089(3) Å], tandis que les distances Cr1–N4 et Cr1–N7 (azides) sont 2.010(3) et 2.018(3) Å. Ces valeurs sont comparables avec des complexes similaires à base de Cr^{III} [5- 7]. Les longueurs de liaisons N–N dans les azides [1.192(4) Å et 1.154(4) Å] correspondent aux doubles liaisons typiques [8, 9]. Les liaisons Cr–O dans le pont sont asymétriques, avec des valeurs de distances de 1.963(2) Å et 1.956(2) Å ce qui correspond aussi aux valeurs trouvée en littératures [5- 7].

Tableau IV : Distances inter-atomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du complexe 8.

Liaisons	Distances (Å)	Angles	Valeurs (°)
Cr1—N1	2.098 (3)	O1—Cr1—O1 ⁱ	78.18 (11)
Cr1—N2	2.089 (3)	O1 ⁱ —Cr1—N4	92.80 (11)
Cr1—N4	2.010 (3)	N4—Cr1—N7	96.36 (13)
Cr1—N7	2.018 (3)	N7—Cr1—O1	92.68 (11)
Cr1—O1	1.956 (2)	N1—Cr1—N2	173.68 (11)
Cr1—O1 ⁱ	1.963 (2)		

Code de Symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

L'angle N2 Cr N1 est un peu loin de 180° de valeur $173.68(11)^\circ$ et les valeurs des angles autour du centre métallique s'éloignent aussi de 90° (Tableau III) confirmant la déformation des octaèdres.

Nécessairement, le cœur Cr_2O_2 est parfaitement plan par symétrie dont l'angle Cr-O-Cr est $101.83(10)^\circ$ et la distance Cr — Cr est d'une valeur de $3,042(1) \text{ \AA}$ (Figure 10).

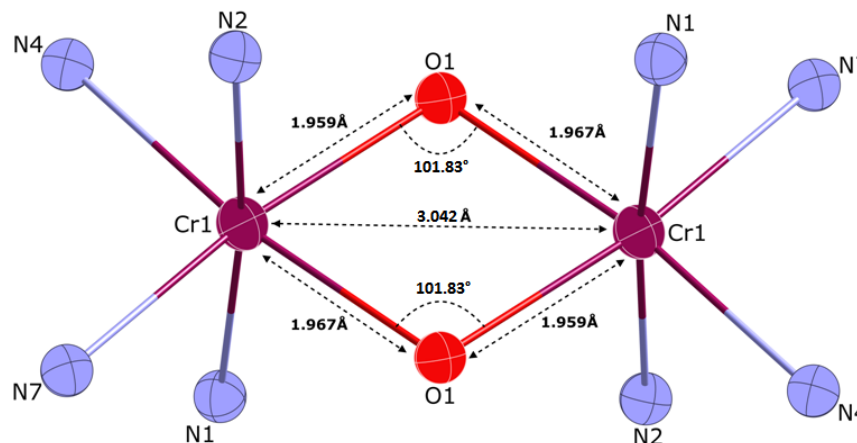


Figure 10 : Angle et distances caractérisant le cœur Cr_2O_2 .

Les atomes d'hydrogène du groupement hydroxy sont à $0,432 \text{ \AA}$ hors du plan de Cr_2O_2 , formant un angle Θ de $30,8^\circ$, où Θ est l'angle entre le vecteur de la liaison O — H et le plan du Cr_2O_2 (Figure 11) [10].

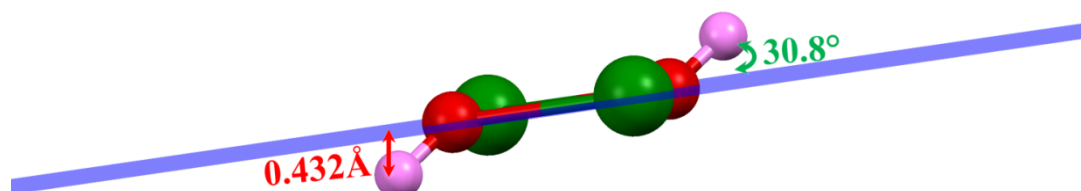


Figure 11 : Déviation des deux atomes d'hydrogène.

Du point de vue supramoléculaire, la structure peut être décrite comme des couches mixtes qui se développent suivant le plan (204) (Figure 12).

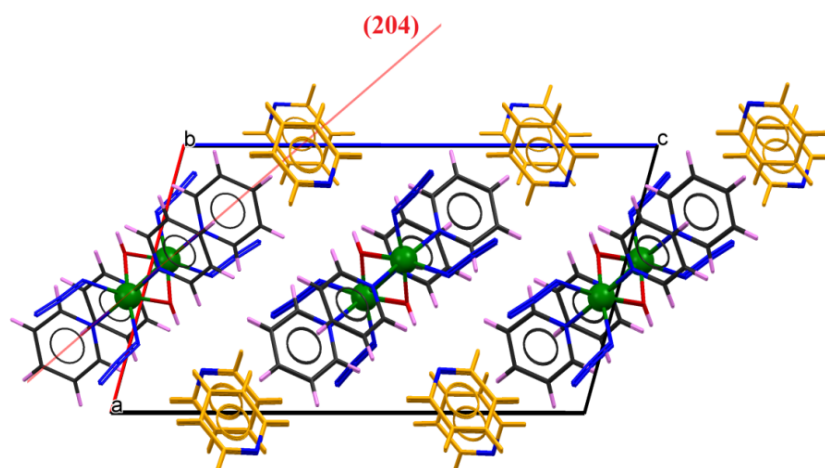


Figure 12 : Développement des couches mixtes dans la maille.

Les dimères dans ces couches sont connectés via des liaisons hydrogène faibles (Tableau V) entre les carbones des pyridines coordinnés et les azotes des azides des molécules adjacentes (Figure 13).

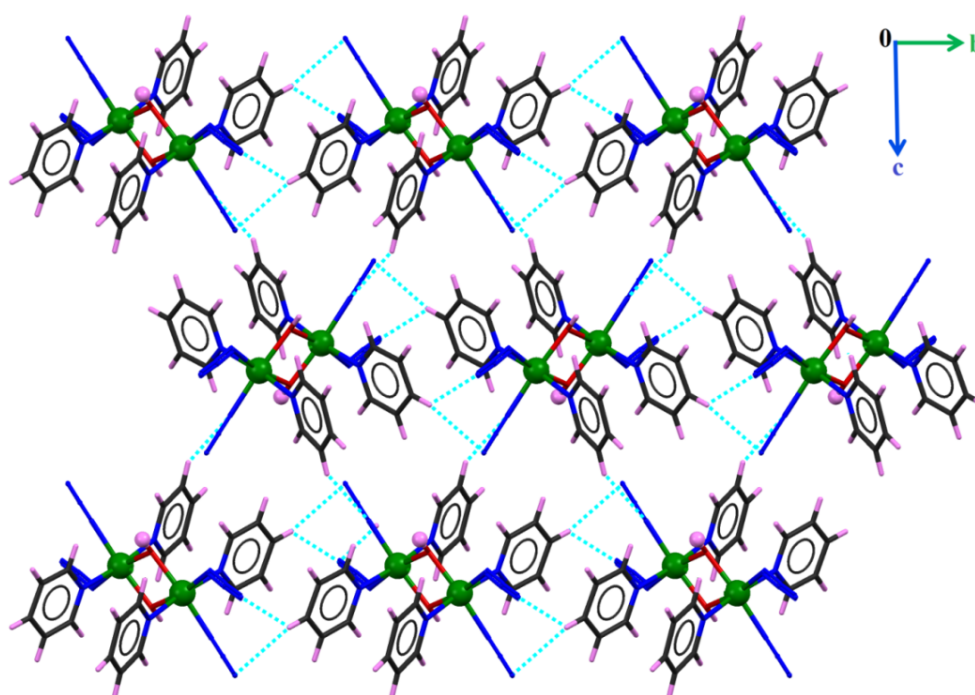


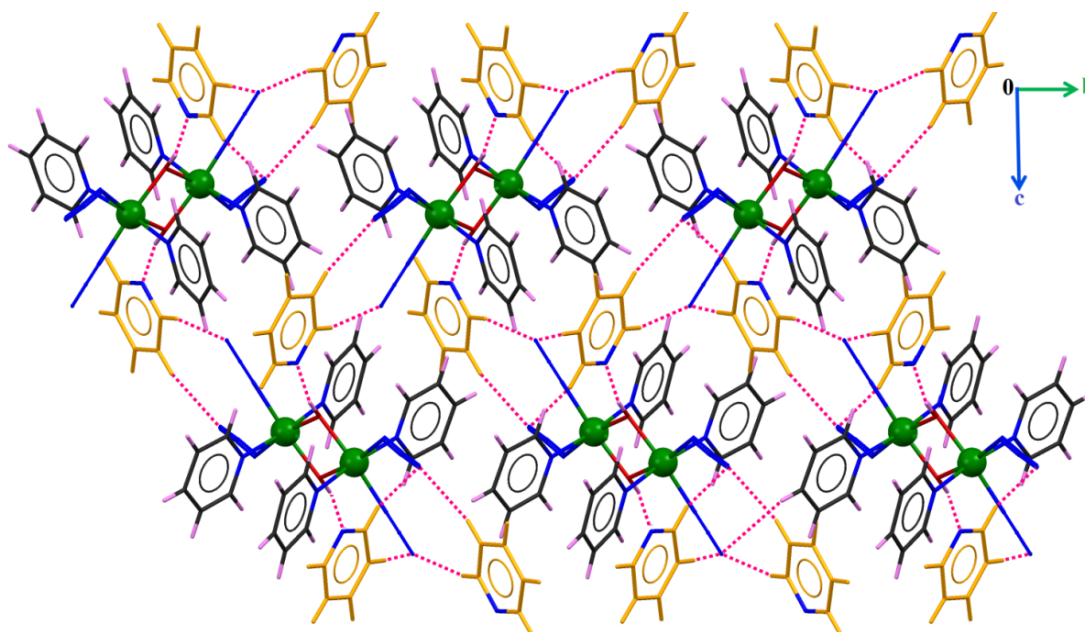
Figure 13 : Vue en perspective des couches des dimères.

Tableau V : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 8.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1—H16...N3 ⁱⁱ	0.84(3)	2.03 (3)	2.858 (4)	168 (3)
C2—H2...N4 ⁱⁱⁱ	0.93	2.66	3.495 (5)	149.17
C2—H2...N5 ⁱⁱⁱ	0.93	2.61	3.294(5)	130
C4—H4...N8 ⁱⁱ	0.93	2.59	3.488 (6)	163
C12—H12...N6	0.93	2.47	3.390 (6)	168
C15—H15...N6 ^{iv}	0.93	2.46	3.357 (6)	161
C8—H8...N9 ^v	0.93	2.68	3.371 (6)	131.45
C8—H8...N6 ^v	0.93	2.73	3.493 (6)	139.79
C11—H11...N9	0.93	2.71	3.519 (6)	146.10

Code de symétrie : (ii) 2-x, 1-y, 1-z ; (iii) 1-x, y-1/2, 1/2-z ; (iv) 2-x, y-1/2, 1/2-z ; (v) 1-x, -y, 1-z.

Les molécules de pyridine de solvation se trouvent en sandwich entre les couches des dimères assurant la cohésion de la structure via une liaison hydrogène modérée du type O-H...N (Tableau V) entre l'oxygène O1 du groupement hydroxy et l'azote N3 de la pyridine de solvation de la maille adjacente (2-x, 1-y, 1-z), et trois liaisons faibles du type C-H...N entre les carbones de cette dernière et les azotes N6 et N9 des azides (Figure 14).

**Figure 14** : Cohésion dans le cristal du complexe 8.

D'autres interactions faibles (Figure 15) de type C-H... π et π - π stacking renforcent l'édifice cristallin de la structure ; la première interaction entre le carbone C12 de la pyridine de solvation et la pyridine coordonnée avec une distance [d (H12 - Cg1) : 3.739 Å]. La deuxième interaction est entre les deux pyridines coordonnées aux deux chromes du même dimère, avec une distance [d (Cg1...Cg2) : 3.594 Å].

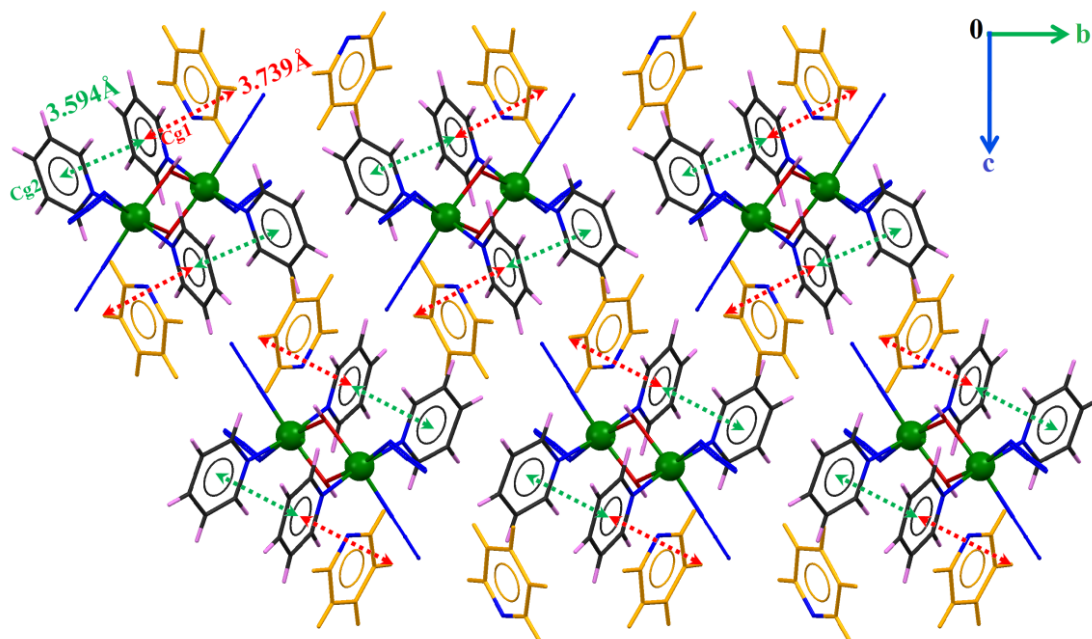


Figure 15 : Les interactions C-H... π (rouge) et π - π stacking (vert) dans la structure.

III.4- Le composé [1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl) monohydrate](lig3)

La structure du lig3, dont l'unité asymétrique est représentée dans la figure 16 est constituée d'un composé 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl) et d'une molécule d'eau de solvation.

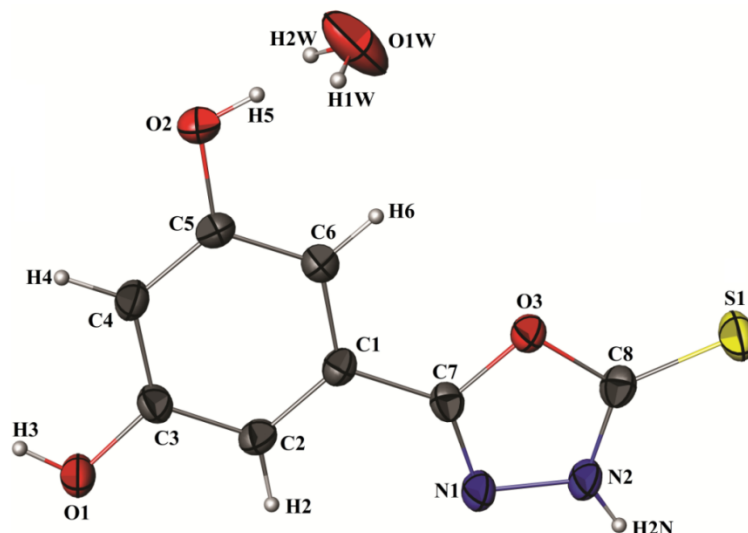


Figure 16 : Représentation ORTEP de l'unité asymétrique du lig3.
Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

La molécule est quasi plane dont l'angle dièdre entre le cycle aromatique et l'oxadiazole est de $2.7(2)^\circ$. Dans la maille, ces molécules se déploient suivant le plan $(-5\ 0\ 3)$ (Figure 17).

(-503)

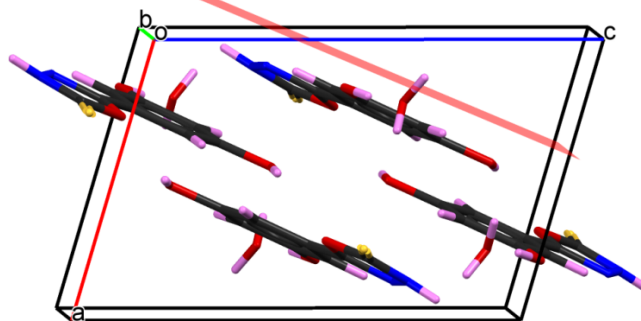


Figure 17 : Enchaînement des molécules dans la maille.

Les longueurs de liaisons dans le ligand correspondent aux longueurs de liaison rapportées pour des ligands similaires ; pour le cycle 3,5-dihydroxyphényl, les longueurs de liaisons C-C sont entre $1.383(3)\text{ \AA}$ et $1.395(3)\text{ \AA}$, ce qui convient avec les longueurs de liaison dans ce type de cycles [11, 12]. Et pour les liaisons C-O, C=N, N-N et C-N dans le cycle 1,3,4-oxadiazole, les distances sont respectivement $1.373(3)\text{ \AA}$, $1.291(3)\text{ \AA}$, $1.378(3)\text{ \AA}$ et $1.323(3)\text{ \AA}$.

Ce qui est compatible aussi avec les longueurs de liaison observés dans des ligands contenant le cycle 1,3,4-oxadiazole [13-16]. La longueur de liaison C=S qui est 1.646(3) Å correspond à une double liaison.

La comparaison des longueurs des liaisons C=S, C-N et C=N avec des articles contenant des structures similaires confirme un haut degré de délocalisation dans le cycle 1,3,4-oxadiazole-2-thione [14, 15,17,18].

Ce type de composé est caractérisé par les propriétés suivantes :

- Deux configurations possibles thione et thiol (schéma 2), qui possède des modes de coordination polyvalents conduisant à de nouvelles architectures topologiques.

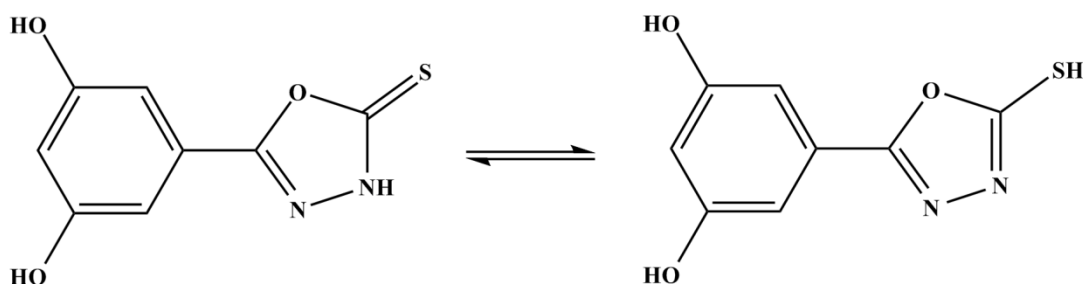


Schéma 2 : Formes tautomériques du ligand 3.

- Plusieurs sites de coordination. En effet, un oxadiazole contenant un groupement sulfure présente divers modes de coordination (schéma 3) [19-21]. Le groupe sulfure se coordine facilement à un métal mou tel que Cd (II) [22]. D'autre part, les groupements sulfures libres dans les complexes agissent souvent comme des sites d'interaction chimique, ce qui est intéressant pour le développement de nouveaux systèmes catalytiques [23].
- Une forte capacité de former des liaisons hydrogène qui jouent un rôle important dans la structure cristalline des composés.

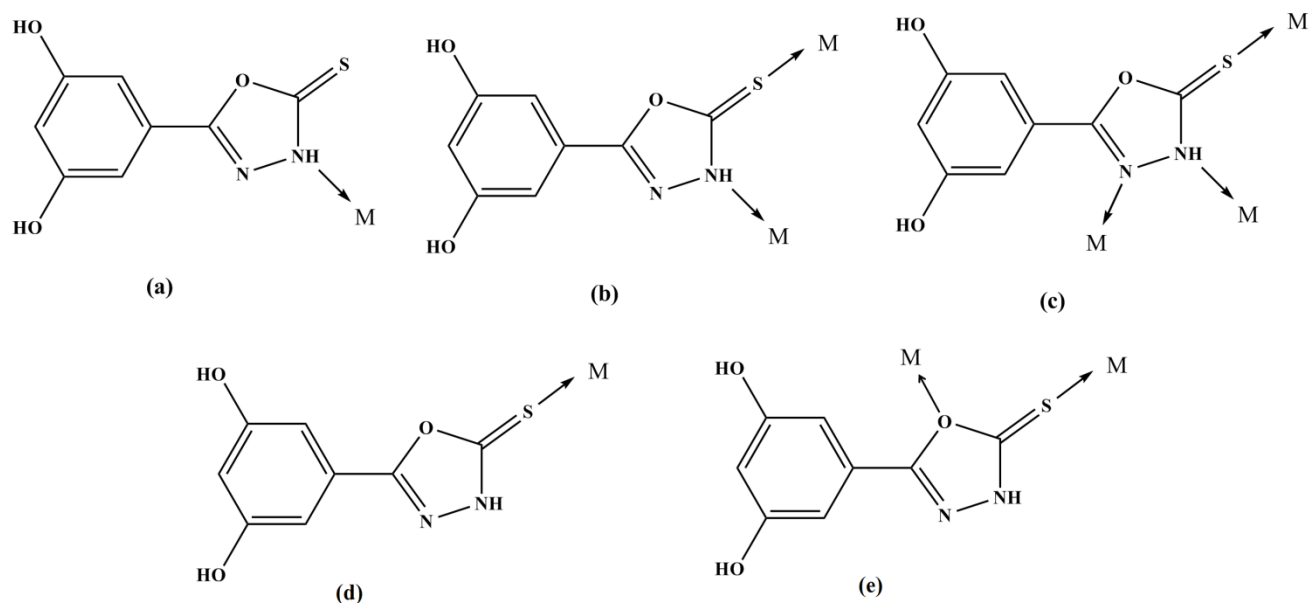


Schéma 3 : Modes de coordination du ligand 3.

La connexion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène (Tableau VI) dont la molécule d'eau est responsable de la majorité de ces interactions, sauf une liaison modérée de type N-H...O entre l'atome N2 du cycle oxadiazole et l'atome O1 du groupement hydroxyle de la molécule adjacente ($-x, y-1/2, -z-1/2$) formant des chaînes unidimensionnelles infinies $c_1^1(8)$ en zigzag le long de l'axe \vec{b} (Figure 18).

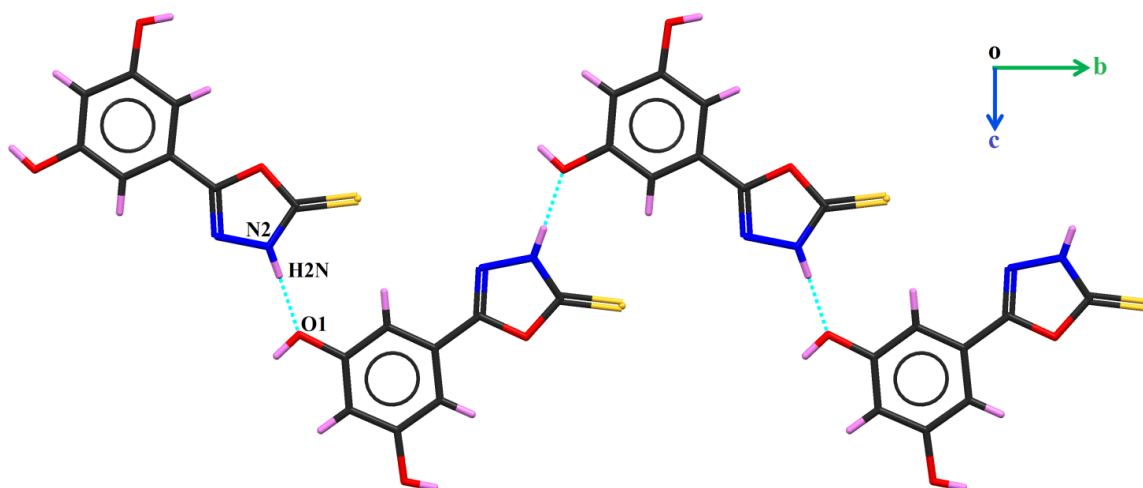


Figure 18 : La jonction entre les molécules dans le cristal.

Tableau VI : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans la structure du lig3.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1W - H1W...N1 ⁱ	0.84(2)	2.34(3)	3.030(4)	140(2)
N2 - H2N...O1 ⁱⁱ	0.84(3)	2.03(3)	2.824(3)	159(3)
O1W - H2W...O2 ⁱⁱⁱ	0.84(2)	2.08(2)	2.898(4)	163(3)
O1 - H3...O1W ^{iv}	0.82	1.78	2.577(4)	162
O2 - H5...O1W ⁱⁱⁱ	0.82	2.30	2.898(4)	130

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

Ces chaînes sont connectées via des liaisons hydrogène établies par la molécule d'eau de solvation formant des cycles $R_2^4(18)$ et $R_6^4(14)$ suivant l'axe \vec{c} et alternativement selon l'axe \vec{a} assurant ainsi le réseau tridimensionnel de la structure (Figure 19).

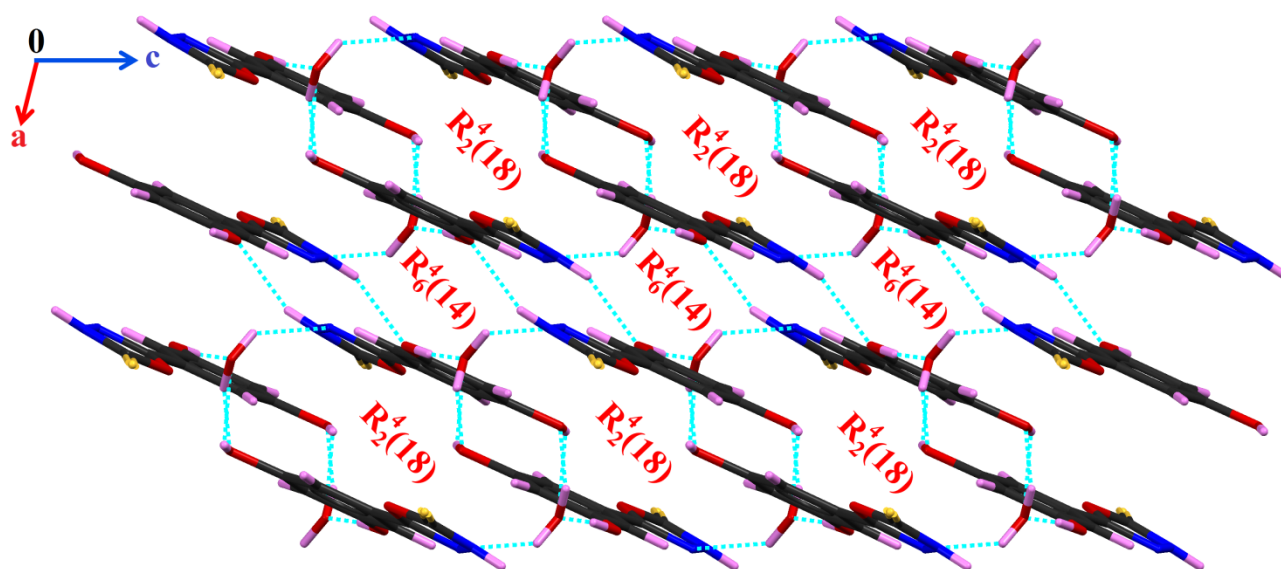


Figure 19 : Une vue de l'édifice cristallin dans la structure du lig3.

Chaque molécule d'eau est liée à trois entités du ligand par quatre liaisons hydrogène, dont trois liaisons fortes du type O-H...O et une liaison modérée du type O-H...N (Figure 20).

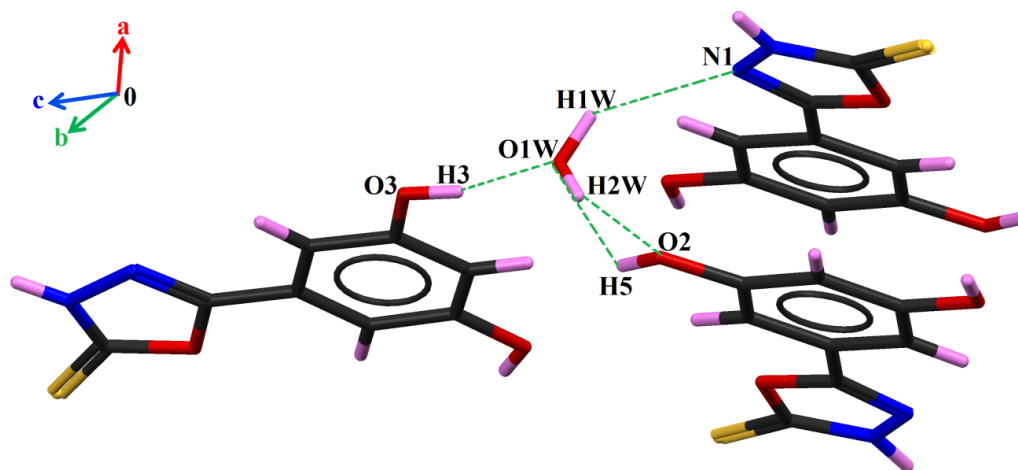


Figure 20 : Les liaisons hydrogène établies par la molécule d'eau.

La structure cristalline est renforcée par des interactions de type π - π stacking avec des distances de 3.546 Å et 3.471 Å alternativement entre le cycle oxadiazole et le cycle aromatique 3,5-dihydroxyphényl (Figure 21).

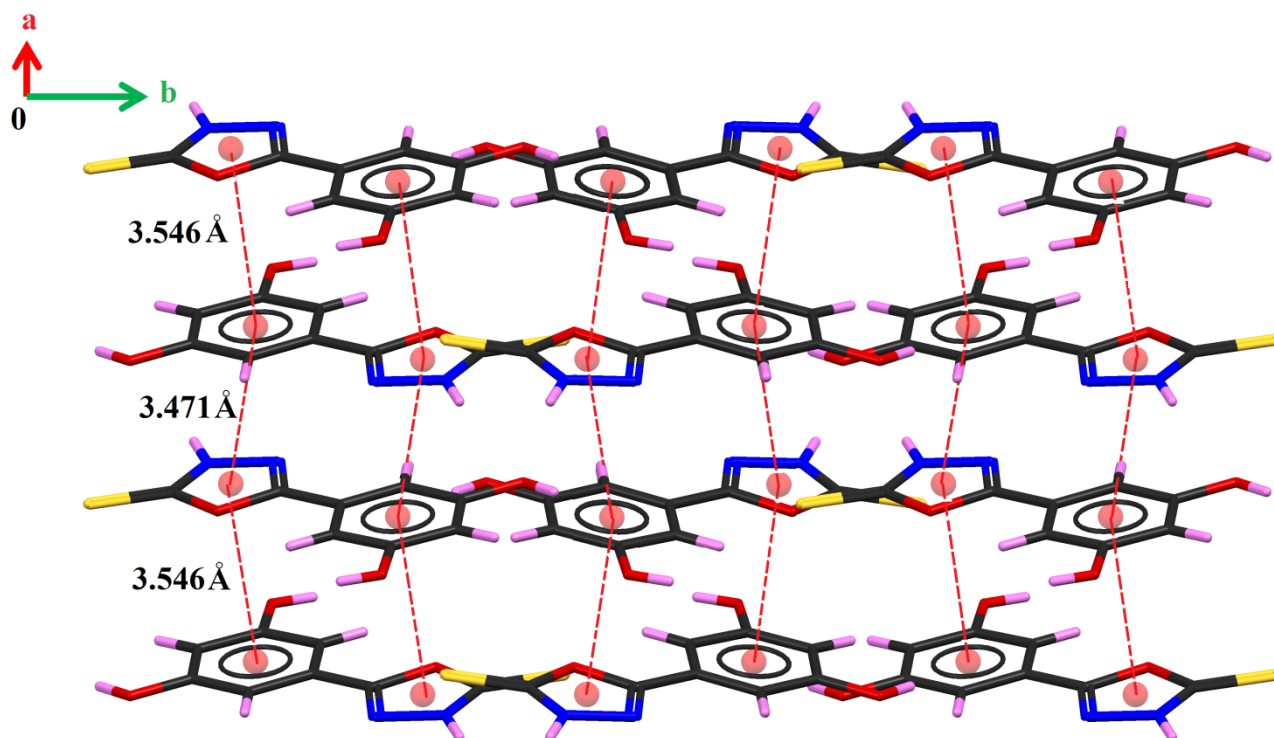


Figure 21 : représentation des interactions π - π stacking dans la structure.

III.4- Le complexe $[Cu^{II} (L^4)_2]$ (9)

La structure du complexe 9 est constituée d'un monomère où l'ion métallique Cu^{II} est localisé sur les centres d'inversion et cis-chélaté par deux anions bidentates L^{4-} à travers les deux atomes d'azote N1 et d'oxygène phénolato O2. (Figure 22).

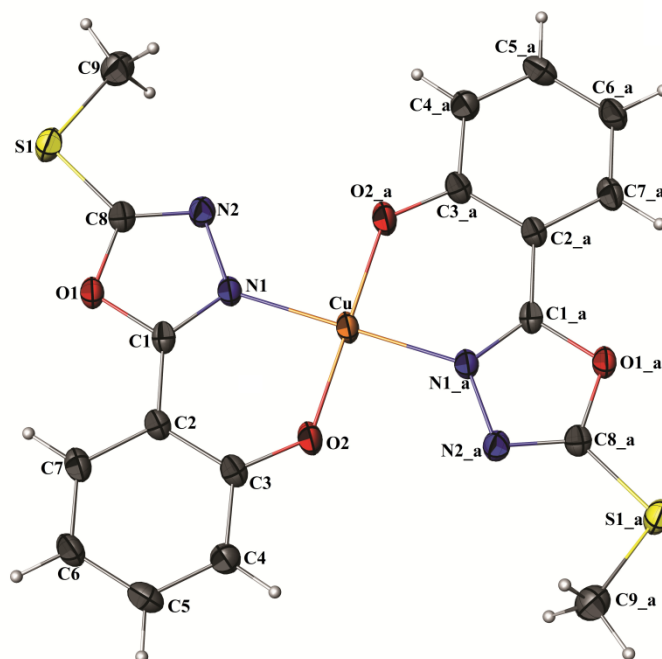


Figure 22 : Représentation ORTEP du complexe $[Cu^{II} (L^4)_2]$. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 40% de probabilité.

La structure cristalline de ce complexe montre que cette réaction de complexation a été accompagnée par une cyclisation du ligand (H_2L^4) formant le ligand bidentate (L^{4-} : *phénol-2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]*).

Ce ligand a été obtenu par une cyclisation *in situ* du ligand 2-hydroxy [bis(méthylsulfanyl) méthylène]hydrazide (H_2L^4) décrite auparavant par Young *et al.*, et Dolman *et al.* [24, 25]. C'est probablement le produit d'une attaque nucléophile de l'ion énolate de l'hydrazide sur le disulfure de carbone (schéma 4). Le même phénomène est observé dans la structure du complexe $[Fe^{III}(L^4)_3]$ avec le même ligand [26] et le complexe $[Mn_5Na_2O_2(O_2CMe)_4(L^4)_4(DMF)_4(H_2O)] \cdot 3DMF$ [27].

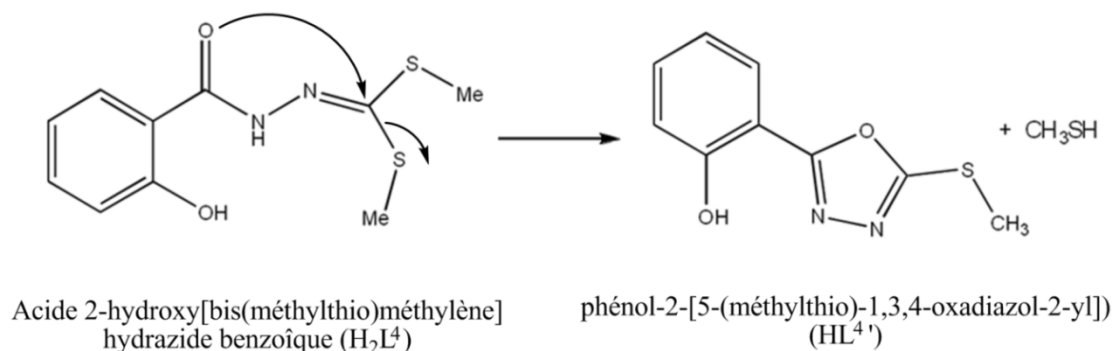


Schéma 4 : Cyclisation au sein du ligand (H_2L^4) formant le ligand ($HL^{4'}$).

La molécule est quasi plane avec une légère déviation du groupement méthylthio du plan général d'un angle 8.25° (Figure 23).

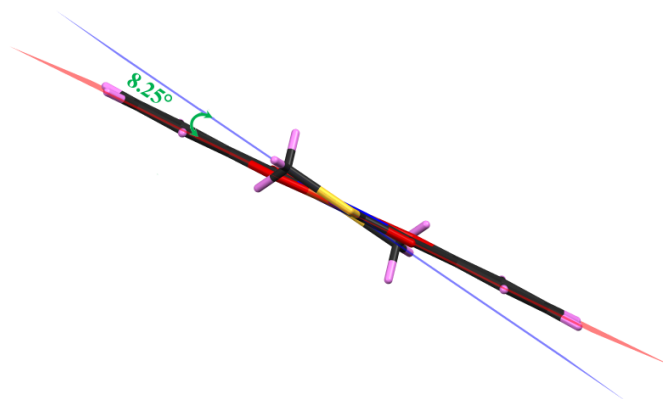


Figure 23 : Déviation dans la structure du complexe 9.

L'ion métallique se trouve dans le plan des quatre donneurs N1, O2, N1_a et O2_a. Les valeurs des deux angles N1CuN1_a et O2CuO2_a, sont égales de 180° par l'effet du centre d'inversion ce qui conduit à une valeur de $\tau=0$ pour une géométrie plan carré idéale. La longueur de liaison Cu–O (phénolato) de valeur $1.896(2) \text{ \AA}$ est comparable avec des complexes à base de Cu^{II} dans le même environnement [28-30]. La valeur de longueur de liaison Cu–N (hétérocycle) $1.975(19) \text{ \AA}$ est aussi comparable avec des structures similaires [28, 29, 31]. Les angles de chélation observés autour du centre métallique sont proches de 90° de valeurs $90.10(8)^\circ$ et $89,90(8)^\circ$ (Figure 24).

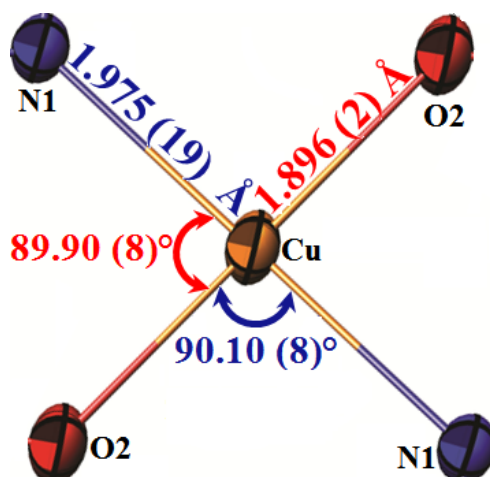


Figure 24 : Angles et distances dans la sphère de coordination du complexe 9.

Du point de vue supramoléculaire, cette structure peut être décrite comme des chaînes en zigzag le long de l'axe \vec{a} qui se déploient selon deux plans croisés (9-56) et (211) (Figure 25).

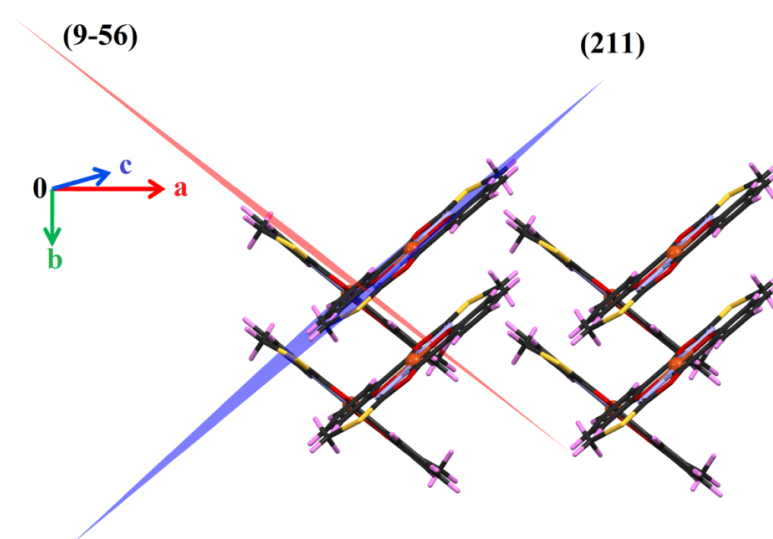


Figure 25 : L'arrangement des molécules dans la structure.

Les molécules sont connectées entre elles sous forme de double chaînes en zigzag le long de l'axe \vec{a} via une seule liaison hydrogène faible du type C-H...O entre le carbone C9 du groupement méthylthio et l'oxygène O2 du groupement phénylato de la molécule adjacente ($x-1/2, -y+1/2, z-1/2$) avec une distance $d(\text{H9A} - \text{O2}) = 2.6200 \text{ \AA}$ et un angle de 145.59° , ainsi que d'autres interactions faibles du type C - H... π et $\pi - \pi$ entre les cycles aromatiques et les cycles 1,3,4-oxadiazole (Figure 26).

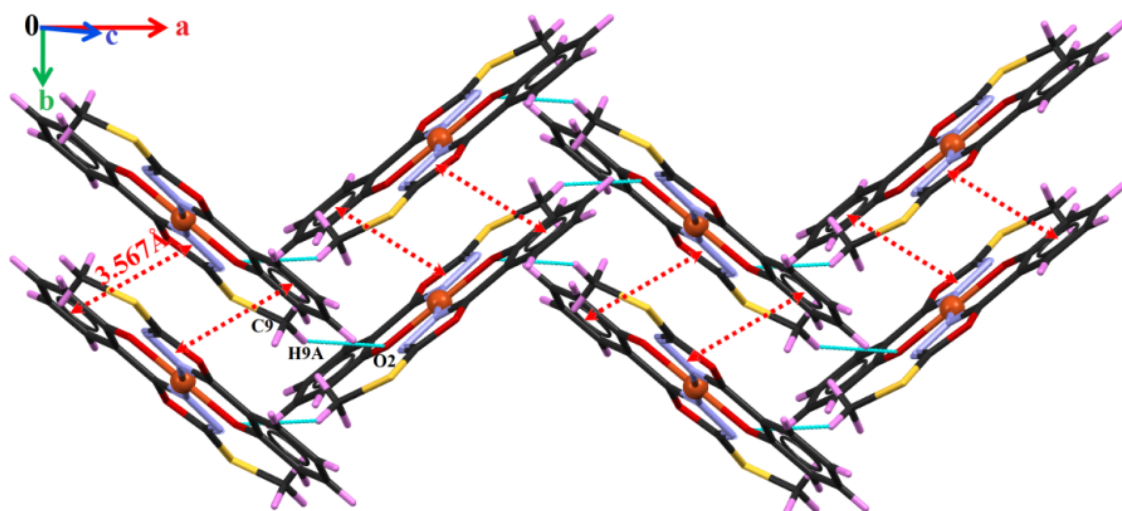


Figure 26 : La connexion des doubles chaînes dans la structure : la liaison hydrogène (vert) et les interactions $\pi - \pi$ stacking (rouge).

Dans le cristal, ces doubles chaînes sont maintenues ensemble par des interactions du type van der Waals (Figure 27).

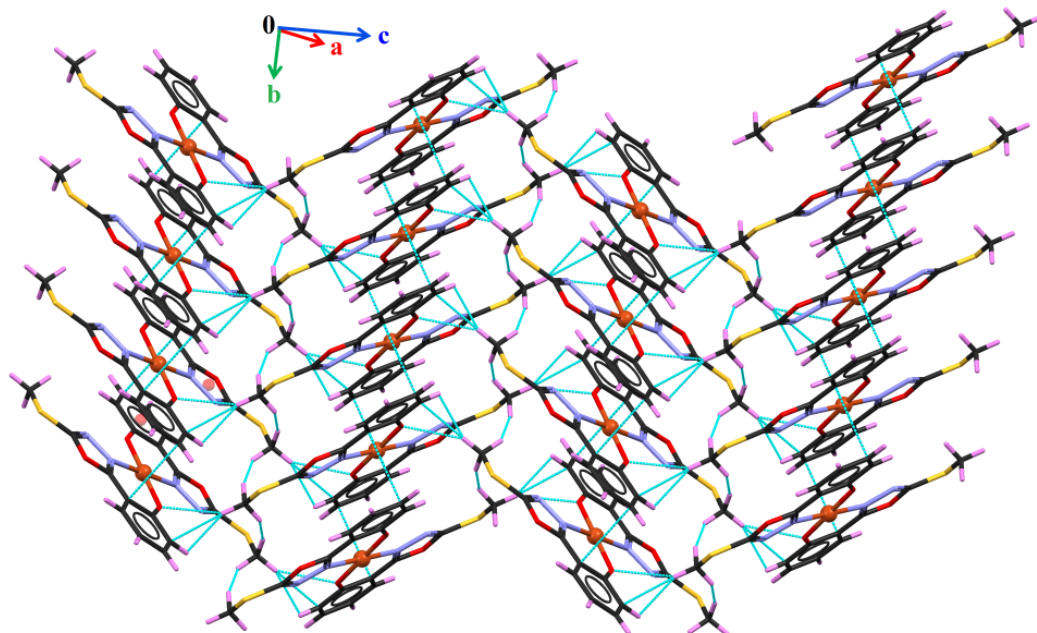


Figure 27 : Représentation 3D de la structure.

IV- Propriétés physiques et biologiques :

IV.1- Propriétés magnétiques du complexe 8

Le seul composé qui peut présenter des propriétés magnétiques c'est le complexe dinucléaire à base de chrome à cause de la faible distance entre les ions métalliques. Les autres complexes sont des monomères avec des ions métalliques assez éloignés les uns des autres pour qu'il y est des interactions magnétiques entre eux.

Les mesures magnétiques du complexe 8 ont été réalisées avec un champ magnétique de 5000 Oe à une température comprise entre 1.8 et 300 K. les résultats présentés sur la figure 28, montrent un comportement typique d'un dimère avec deux ions Cr ($S = 3/2$) interagissant entre eux à travers les ponts μ -hydroxo, en accord avec la structure. A la température ambiante, la valeur χT de 3,71 emu K mol⁻¹ s'accorde bien avec celle attendue pour deux ions Cr^{III} découplés (4 emu K mol⁻¹, $g = 2.0$). Après le refroidissement, le produit χT diminue régulièrement jusqu'à 1,8 K indiquant l'apparition d'interactions antiferromagnétiques intramoléculaires. En conséquence, la susceptibilité magnétique du complexe 8 augmente régulièrement jusqu'à la température de 26 K, à laquelle il présente un maximum. A basse température (inférieure à 4 K), χ (T) augmente pour le complexe, qui est la signature d'une « queue de Curie » correspondante à des moments de spin non compensés dans des systèmes discrets couplés antiferromagnétiquement.

Les données (χ et χT simultanément) ont été ajustées en utilisant l'Hamiltonien de spin suivant où tous les paramètres ont leur signification habituelle :

$$H = - JS_{Cr1}.S_{Cr2} - - gm_B H (S_{Cr1} + S_{Cr2}) \quad (1)$$

Pour reproduire les données de manière satisfaisante, nous avons dû considérer une certaine quantité ρ de contribution paramagnétique ($S = 3/2$) pour reproduire la «queue de Curie» à basse température. L'équation (2) qui a été utilisée pour ajuster les données de susceptibilité magnétique et le meilleur ajustement donne $J = -6.762 \pm 0.009$ cm⁻¹, $g = 1.9938 \pm 0.0002$ et $\rho = 0.0173 \pm 0.0005$.

$$\chi = (1 - \rho) \left[\frac{g^2 \mu_B^2}{KT} \right] \times \left[\frac{2e^{2J/KT} + 10e^{6J/KT} + 28e^{12J/KT}}{1 + 3e^{2J/KT} + 5e^{6J/KT} + 7e^{12J/KT}} \right] + \rho \frac{(15/16).g^2}{T} \quad (2)$$

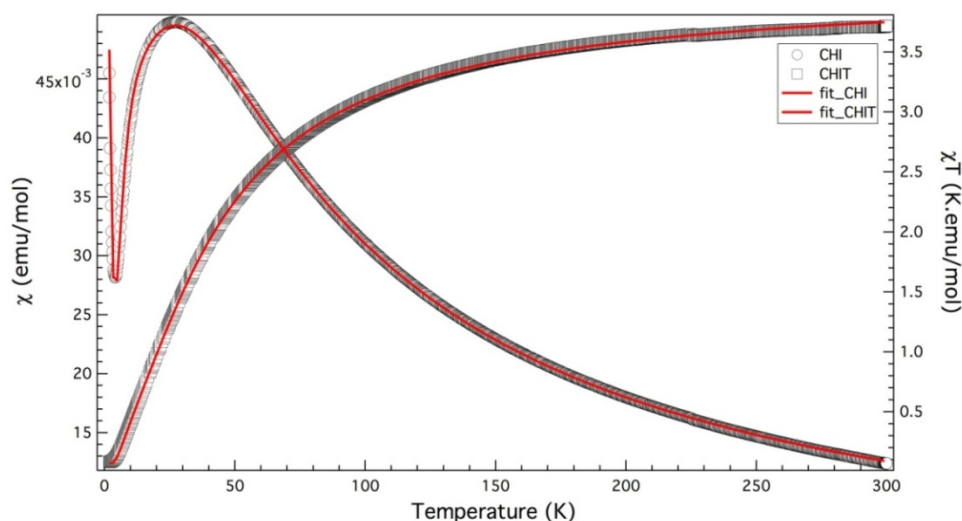


Figure 28 : χ (cercles ouverts) et χT (carrés ouverts) vs Tracés T pour le complexe 8. Les lignes continues rouges sont les correspondances des données.

Plusieurs composés dinucléaires à base de chrome (III) à ponts μ -dihydroxo magnétiquement actifs, sont connus et des études liées à l'effet de la structure sur les propriétés magnétiques de ces composés ont été réalisées [32].

Actuellement, des dimères de Cr^{III} ont été rapportés dans la littérature (Tableau VII) avec des valeurs des distances Cr-Cr et Cr-O ainsi que l'angle Cr-O-Cr similaires à ceux trouvés dans le composé. La plupart de ces composés présentent des valeurs antiferromagnétiques de J comprises entre -0.04 et -63 cm^{-1} , ce qui est en accord avec la valeur de $J = -6,762 \text{ cm}^{-1}$ trouvée dans ce travail, mais dans des cas rares, des interactions ferromagnétiques sont observées pour le même cœur [33, 34].

Tableau VII : Paramètres structuraux et valeurs du paramètre de couplage d'échange J dans des complexes ayant le même cœur $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$.

Composés	D (Cr-OH) Å	D (Cr-Cr) Å	A (Cr-O-Cr) [°]	J (cm^{-1})	Ref
$[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.924	2.905	98.06	-56	35
$[\text{Cr}(\mu\text{-C}_5\text{O}_5)(\mu\text{-OH})(\text{OH}_2)_2]_2[\text{K}_5(\text{C}_5\text{O}_5)_2]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.957	2.909	95.85	-63	35
$[\text{Cr}(\text{saltn})\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1967	3.019	99.94	-0.85	36
$\text{K}_4[\text{Cr}_2(\text{mal})_4(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.952	2.999	100.4	-2.8	37
$\{[\text{Cu}(\text{tren})]_4[\text{Cr}_2(\text{mal})_4(\text{OH})_2]\}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.954	3.006	100.5	-0.04	37
$\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{pda})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	1.952	3.0058	102.13	-6.56	38
$(\text{Ph}_4\text{P})_4[(\text{SCN})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	1.972	—	100.31	-5.17	39
$[\text{Zn}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{nta})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.956	2.879	96.49	-11.44	40
$\{[\text{Cu}(\text{phen})_2]_2[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{nta})_2]\} [\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{nta})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.954	2.954	98.19	-13.4	41
$[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{pmida})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.958	2.980	98.91	-13	42
$[(\text{nta})\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{phen})_2]\text{Cl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.970	—	99.3	-11.3	43
$\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\}[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{nta})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.966	2.985	98.34	-5.80	44
$\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{nta})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.950	2.935	97.36	-12.59	44

IV.1.a- Optimisation de la géométrie DFT

Pour mieux comprendre le comportement magnétique du complexe 8, la géométrie moléculaire a été entièrement optimisée en raison de deux états et sans contrainte de symétrie au niveau de B3LYP/TZP. La première optimisation a été effectuée sur l'ensemble du système, tandis que la deuxième est entreprise avec le noyau de géométrie dihydroxo $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2]$ fixé. En effet, ce dernier cas a été considéré comme une valeur calculée très sensible à l'environnement du noyau magnétique [32]. Deux configurations possibles des électrons d centrés du dimère de chrome(III) ont été considérées : en effet, dans le système trivalent $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$, l'état du heptuplet HS (spin total $S=3$) est considéré pour les centres de spin $d^{3\alpha}$ - $d^{3\alpha}$ couplés ferromagnétiquement, tandis que le couplage $d^{3\alpha}$ - $d^{3\beta}$ antiferromagnétique est décrit par le cadre de «singulet» à symétrie brisée (BS) en spin-libre. Par la suite, nous avons étudié l'autre état de spin élevé, c'est-à-dire le triplet ($S=1$) avec une configuration électronique d^α - d^α pour le cœur $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$ et plus élevé en énergie 45 kcal / mol par rapport à son état HS heptuplet ($S=3$). Donc, la structure moléculaire optimisée de B3LYP / TZP obtenue dans son état HS heptuplet du complexe 8 est représentée et numérotée sur la figure 29.

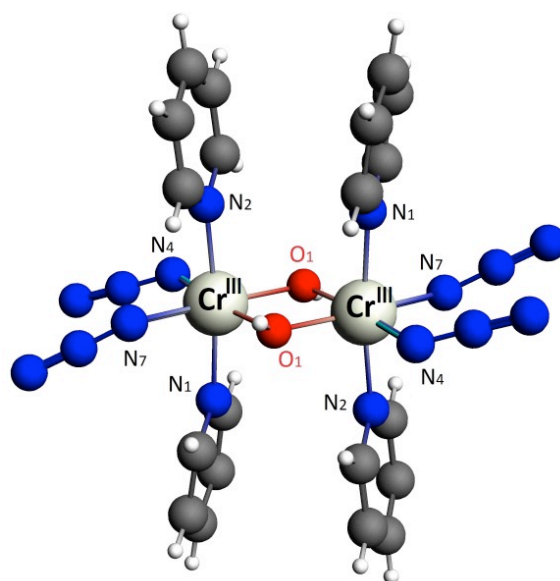


Figure 29 : Structures moléculaires optimisées du complexe 8.

Dans le Tableau VIII, les distances et les angles de liaison optimisés au niveau B3LYP / TZP du complexe sont donnés dans leur état de heptuplet HS. De plus, les paramètres optimisés sont donnés avec le noyau fixé de géométrie dihydroxo $[\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2]$. Les paramètres structurels disponibles RX sont également donnés dans ce tableau. Comme on peut le voir, il y a un bon

accord global entre les distances optimisées DFT/B3LYP/TZP et la distance de la structure RX, dans un écart inférieur à environ 0,06 Å. La différence entre les courtes et longues distances dihydroxo-ponté Cr^{III}-O dans le noyau [Cr^{III}(μ-OH)₂Cr^{III}], est attribué à sa forme asymétrique [32]. Il est à noter que cette partie du noyau est calculée parfaitement plane à l'exception des liaisons O-H, avec un angle de déviation de 40° contre 31° pour la valeur RX. Comme indiqué par des études antérieures [45, 46, 32], cette caractéristique favorise l'interaction du type π qui conduit à l'apparition d'un super-échange [47] à travers le noyau dihydroxo ponté [Cr^{III}(μ-OH)₂Cr^{III}].

Tableau VIII : B3LYP / TZP moyenne optimisée des distances (Å) et des angles (°) de la liaison calculée, sans (optimisation complète) et avec le noyau Cr₂(μ-OH)₂ fixé, du complexe 8 dans son état HS heptuplet (S=3) et les valeurs des rayons X correspondantes.

[Cr ^{III} (μ-OH) ₂ Cr ^{III}] 3d ³ -3d ³ (heptuplet)	« rayon-X »	« DFT » tout optim / core fixe
Cr1 – O1	1.957(2)	2.013/fix
Cr1 – O1	1.963(2)	2.025/fix
Cr1...Cr1	3.043	3.173/fix
Cr1 – N1	2.098 (3)	2.134/2.139
Cr1 – N2	2.089 (3)	2.134/2.133
Cr1 – N4	2.010 (3)	1.991/2.003
Cr1 – N7	2.018 (3)	1.991/1.999
Cr1– O1– Cr1	101.83 (10)	102.9/fix
O1– Cr1 – O1	78.17 (9)	77.0/fix

IV.1.b-Evaluation DFT de la constante de couplage d'échange J

On va étudier maintenant le caractère magnétique du complexe 8. On rappelle ici que ce système présente expérimentalement un couplage d'échange antiferromagnétique dans le noyau [Cr^{III}(μ-OH)₂Cr^{III}]. Comme mentionné ci-dessus, on utilise la formule de Yamaguchi [33] dans l'approche BS pour estimer la constante de couplage J. En ce qui concerne les propriétés magnéto-structurelles de complexes à ponts-dihydroxo similaires [32], la constante de couplage d'échange J dépend fortement de plusieurs facteurs structurels : les distances Cr-O et Cr-Cr ainsi que l'angle Cr-O-Cr.

Par conséquent, la géométrie de complexe $[\text{Cr}(\mu\text{-OH})(\text{Py})_2(\text{N}_3)_2]_2$ été optimisé sans (optimisation complète) et avec le cœur fixé $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2$. Dans le tableau IX, les différences d'énergie totales calculées sont indiquées TBE (eV), $\Delta E = E_{\text{BS}} - E_{\text{HS}}$, les valeurs moyennes $\langle S^2 \rangle$ de l'opérateur de spin carré par lequel la contamination de spin de l'état HS peut être estimée, ainsi que les constantes de couplage d'échange calculées J. Dans ce tableau, les valeurs calculées ont été obtenues au moyen des deux fonctions hybrides B3LYP et PBE0.

On peut noter que tous les $\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$ présentent des valeurs correctes proches de 12 pour l'état du heptuplet ($S=3$) $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$, ce qui indique qu'il n'y a pas de contamination de spin pour les états HS. Comme attendu, la $\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$ calculée est intermédiaire entre une valeur réelle singulet ($S=0$) et la valeur de heptuplet $S(S+1) = 12$ de l'état HS.

Une observation importante à partir des résultats du tableau IX est que le couplage antiferromagnétique dans le noyau $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$ est correctement prédit par les deux fonctionnels B3LYP et PBE0 en utilisant l'approche du BS. Plus intéressant, la constante de couplage d'échange J calculée au niveau du B3LYP/BS avec le noyau fixé $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2$, est en meilleur accord avec la valeur expérimentale comparativement aux résultats PBE0/BS (-5.19 vs. -4.85 cm^{-1}). Il apparaît également que la géométrie optimisée avec le noyau fixé $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2$ conduit à des meilleurs résultats que la structure entièrement optimisée (par exemple -5,19 contre -0,26 cm^{-1} pour les données B3LYP).

Ainsi, toutes les analyses suivantes seront basées sur les résultats de B3LYP. En outre, il est très satisfaisant que la procédure utilisée, B3LYP/TZP avec l'approche du BS en fixant le noyau de la géométrie $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2$, prédit avec succès le caractère antiferromagnétique réel des dimères de chrome (III) à ponts dihydroxo. Ces résultats ont révélé que le couplage d'échange magnétique au sein du complexe 8 est plus sensible au changement dans le noyau $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$ que dans la coordination autour des centres de chrome.

Tableau IX: B3LYP et PBE0 calculés les différences d'énergie TBE (eV), ΔE (eV/ cm^{-1}), les valeurs $\langle S^2 \rangle$ et le couplage d'échange J (cm^{-1}) constant, sans (optimisation complète) et avec le cœur $\text{Cr}_2(\mu\text{-OH})_2$ fixé.

Complexe	TBE _{HS} (eV)	TBE _{BS} (eV)	ΔE (eV/ cm^{-1})	$\langle S^2 \rangle_{\text{HS}}$	$\langle S^2 \rangle_{\text{BS}}$	J(cm^{-1})
B3LYP optim comp	-486.8811	-486.8808	-0.0003/-2.42	12.06	3.05	-0.26
Cœur fixé	-486.4057	-486.4114	-0.0058/-46.78	12.05	3.04	-5.19
PBE0 optim comp	-525.5991	-525.6008	-0.0017/-13.7	12.07	3.06	-1.52
Cœur fixé	-525.8815	-525.8869	-0.0054/-43.67	12.05	3.04	-4.85

IV.1.c- Analyse des densités de spin

Il est évident que les densités de spin dans les états HS et BS jouent un rôle important dans la compréhension qualitative du couplage d'échange magnétique [48, 49]. En magnétochimie des complexes de métaux de transition, [46, 50, 51] précités, des phénomènes de polarisation de spin et de délocalisation de spin ont été proposés [47] pour expliquer le couplage d'échange ou de super-échange entre les centres magnétiques.

Le complexe 8 optimisé, avec la géométrie du noyau fixe $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$, a été considéré afin de rationaliser son faible couplage d'échange antiferromagnétique. Par conséquence, les surfaces de densité de spin B3LYP/TZP obtenues (différence entre les densités d'électrons α et β) pour le complexe sont affichées sur la figure 30 pour les états HS (heptuplet) et BS.

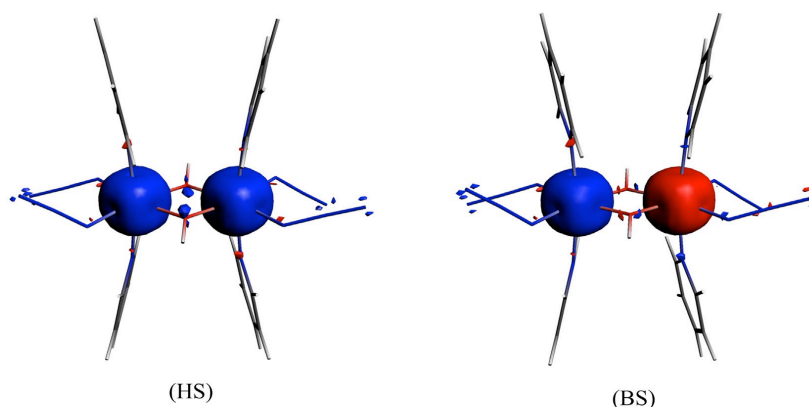


Figure 30 : Surfaces de densité de spin B3LYP / TZP pour les états HS (heptuplet) et BS du complexe 9 (couleur bleue : couleur positive, et rouge : densité de spin négative). Les surfaces d'isodensité tracées correspondent à une valeur de $0,0025 \text{ e bohr}^{-3}$.

On peut noter sur la figure 30, que les densités de spin HS et BS sont principalement localisées sur les deux centres magnétiques du dimère avec de faibles valeurs sur leurs voisins O_{oxo} et $\text{N}_{\text{Az}}/\text{N}_{\text{Py}}$. En effet, comme indiqué dans le tableau X, les calculs d'analyse de population naturelle (NPA) [52] des densités de spin atomique portées par le pont dihydroxo $(\mu\text{-OH})_2$, sont significativement beaucoup plus faible que l'unité, ce qui pourrait expliquer le faible couplage d'échange AF présenté par le complexe. De plus, les populations de spin BS des centres métalliques Cr(III) sont légèrement inférieures à celles calculées dans l'état HS, à cause de la délocalisation de spin dans le cœur $[\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Cr}^{\text{III}}]$.

Tableau X : Populations de spin de B3LYP NPA pour les états HS et BS du complexe optimisé ($Cr_2(\mu-OH)_2$ cœur fixé).

Atomes	NPA	
	HS	BS
Cr ₁	2.732	2.342
Cr ₂	2.681	-2.147
O _{oxo1}	0.077	0.011
O _{oxo2}	0.076	-0.023
N _{1(Py)}	-0.026	-0.022
N _{2(Py)}	-0.029	-0.022
N _{4(Az)}	0.029	-0.100
N _{7(Az)}	0.023	-0.041
N _{1(Py)}	-0.027	0.021
N _{2(Py)}	-0.026	0.026
N _{4(Az)}	-0.059	-0.066
N _{7(Az)}	-0.050	-0.037

La différence la plus saillante entre les états HS et BS est l'alternance des populations de spin autour du chemin de liaison des deux centres Cr^{III} magnétiques dans leur état BS, en particulier au niveau des atomes ($\mu-OH$)₂ ponts-dihydroxo. En fait, le couplage par échange magnétique provient souvent de phénomènes de polarisation de spin et de délocalisation de spin [47]. Il est à noter que, pour l'état HS, le spin des ligands à ponts-dihydroxo ($\mu-OH$)₂ est polarisé symétriquement par les deux porteurs de spin Cr^{III}. Au contraire, pour l'état BS, les deux atomes d'oxygène sont polarisés différemment avec une alternance de signes de densités de spin positives et négatives. Donc, il est clair que l'effet de polarisation de spin est plus efficace dans l'état BS. Le super-échange à travers le pont dihydroxo impliquant les orbitales d du Cr^{III} agit sur le caractère antiferromagnétique des dimères de chrome (III).

IV.2- Activités biologiques

Pour des raisons de disponibilité des produits obtenus, seul le composé 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl)monohydrate (lig3) fera l'objet d'une étude des propriétés biologiques. L'hydrazide de départ 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2) a déjà fait l'objet d'une

étude des propriétés biologiques dans le chapitre précédent, ce qui permettra de mettre en évidence l'influence du changement de la structure sur ces propriétés.

IV.2.a- Activité antioxydante

Cinq méthodes ont été utilisées pour évaluer l'activité antioxydante du composé 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl)monohydrate (lig3) en comparant l'hydrazide de départ 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2). Ces deux composés polyphénoliques donnent des résultats différents dans chaque méthode.

IV.2.a.1- Activité antiradicalaire au DPPH

Les résultats de l'activité antiradicalaire au DPPH sont représentés par les pourcentages d'inhibition pour chaque concentration ainsi que les valeurs de la concentration d'inhibition à 50% (Tableau XI, Figure 31).

Le composé (lig3) a présenté une activité antiradicalaire très importante ($CI_{50} = 4.77 \pm 0.50$ $\mu\text{g/mL}$). Elle est d'ailleurs mieux que les deux standards BHA ($CI_{50} = 5.73 \pm 0.41$ $\mu\text{g/mL}$) et BHT ($CI_{50} = 22.32 \pm 1.19$ $\mu\text{g/mL}$) ainsi que l'hydrazide de départ (lig2) ($CI_{50} = 19.78 \pm 1.06$ $\mu\text{g/mL}$)

Tableau XI : Inhibition du radical DPPH par les ligands (lig2 et lig3).

Composés	Inhibition %							
	3.125 μg	6.25 μg	12.5 μg	25 μg	50 μg	100 μg	200 μg	CI_{50} $\mu\text{g/mL}$
Lig3	28.65 \pm 1.72	52.80 \pm 1.09	67.57 \pm 0.71	75.51 \pm 0.66	80.09 \pm 0.21	82.21 \pm 1.24	86.32 \pm 0.63	4.77\pm0.50
Lig2	19.42 \pm 1.24	29.75 \pm 2.38	40.90 \pm 2.50	55.95 \pm 2.79	70.04 \pm 0.41	81.05 \pm 0.12	80.64 \pm 0.31	19.78\pm1.06
BHT	11.69 \pm 1.88	22.21 \pm 1.30	37.12 \pm 1.80	52.63 \pm 2.70	56.02 \pm 0.53	83.60 \pm 0.23	87.28 \pm 0.26	22.32\pm1.19
BHA	28.95 \pm 1.16	54.33 \pm 1.59	76.76 \pm 1.65	84.09 \pm 0.35	87.53 \pm 0.82	87.73 \pm 0.15	88.43 \pm 0.23	5.73\pm0.41

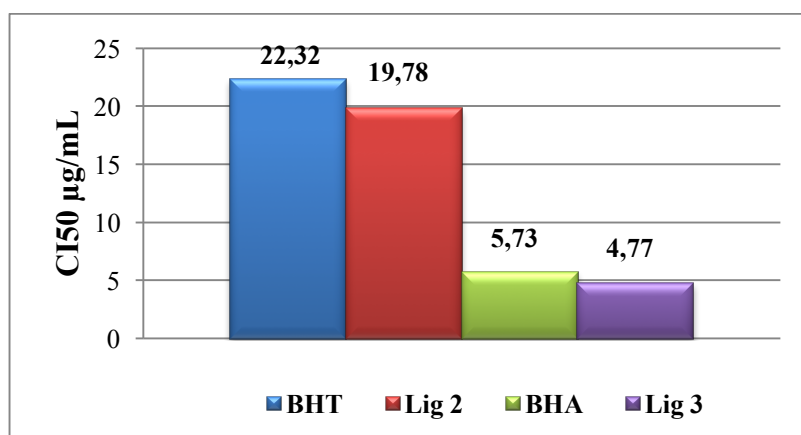


Figure 31 : Activité antiradicalaire (DPPH) des ligands (lig2 et lig 3).

IV.2.a.2- Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC)

Le composé (lig3) a montré une forte activité inhibitrice du CUPRAC ($A_{0.50} = 3.63 \pm 0.16$ $\mu\text{g/mL}$) mieux que le standard BHT ($A_{0.50} = 9.62 \pm 0.87$ $\mu\text{g/mL}$), de même valeur que le standard BHA ($A_{0.50} = 3.64 \pm 0.19$ $\mu\text{g/mL}$) et moins faible que l'hydrazide de départ ($A_{0.50} = 3.49 \pm 0.16$ $\mu\text{g/mL}$) (Tableau XII, Figure 32).

Tableau XII : Inhibition du CUPRAC par le ligand lig3.

Composés	Absorbance à 450 nm							
	3.125 μg	6.25 μg	12.5 μg	25 μg	50 μg	100 μg	200 μg	$A_{0.50}$ $\mu\text{g/mL}$
Lig3	0.43 \pm 0.02	0.84 \pm 0.01	1.57 \pm 0.04	2.67 \pm 0.11	3.88 \pm 0.03	3.94 \pm 0.01	4.09 \pm 0.03	3.63\pm0.10
Lig2	0.47 \pm 0.01	0.71 \pm 0.00	1.05 \pm 0.09	1.63 \pm 0,08	2.05 \pm 0.00	3.92 \pm 0.04	4.11 \pm 0.04	3.49\pm0.16
BHT	0.19 \pm 0.01	0.33 \pm 0.04	0.66 \pm 0.07	1.03 \pm 0.07	1.48 \pm 0.09	2.04 \pm 0.14	2.32 \pm 0.28	9.62\pm0.87
BHA	0.46 \pm 0.00	0.78 \pm 0.01	1.34 \pm 0.08	2.36 \pm 0.17	3.45 \pm 0.02	3.76 \pm 0.03	3.93 \pm 0.01	3.64\pm0.19

$A_{0.50}$: la concentration à l'absorbance 0,5.

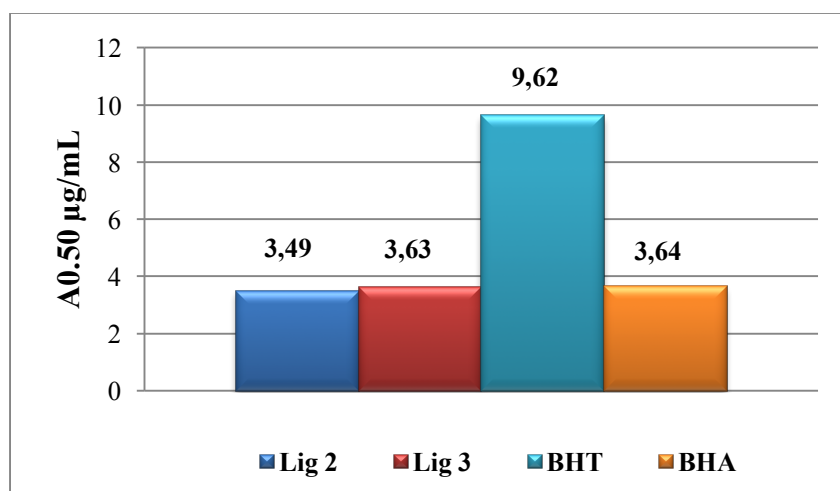


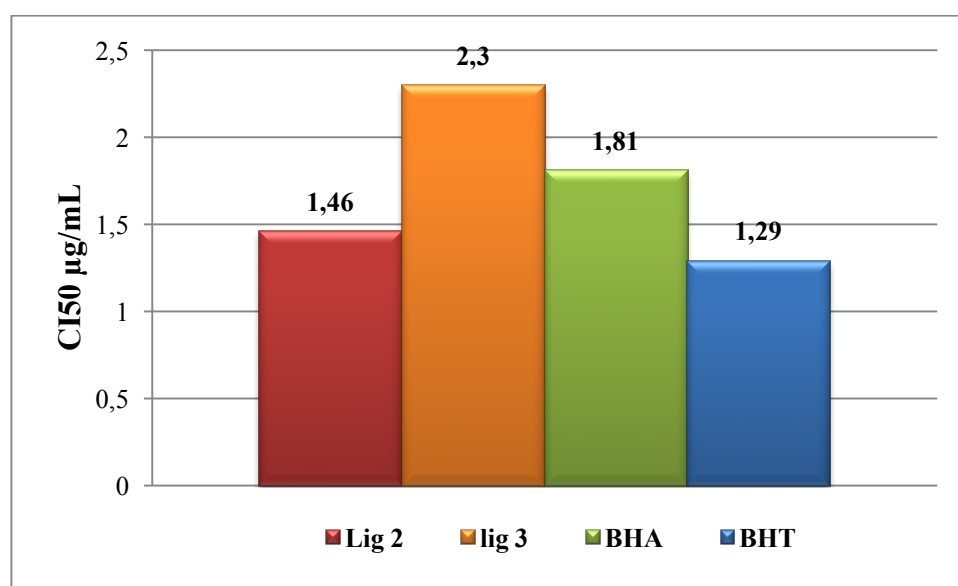
Figure 32 : Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC) par les ligands (lig 2 et lig3).

IV.2.a.3- Activité ABTS

Le ligand (lig3) a montré une activité inhibitrice du radical ABTS^{++} importante ($\text{CI}_{50} = 2.30 \pm 0.18$ $\mu\text{g/mL}$) comparant aux deux standards BHT ($\text{CI}_{50} = 1.29 \pm 0.30$ $\mu\text{g/mL}$) et BHA ($\text{CI}_{50} = 1.81 \pm 0.10$ $\mu\text{g/mL}$) ainsi que l'hydrazide de départ, mais elle est un peu plus faible que les trois composés (Tableau XIII, Figure 33).

Tableau XIII : Activité antiradicalaire (ABTS) des ligands (lig2 et lig3).

Composés	Inhibition %							
	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	CI ₅₀ µg/mL
Lig3	27.85 ±0.09	72.77±6.11	74.51±1.22	88.50±0.25	91.75±0.38	91.92±1.48	93.00±0.43	2.30±0.18
Lig2	68.81±1.26	93.27±0.19	93.38±0.19	92.89±0.57	93.38±0.09	93.44±0.09	93.33±0.16	1,46±0.09
BHT	59.22±0.59	78.55±3.43	90.36±0.00	92.18±1.27	93.37±0.86	94.87±0.87	96.68±0.39	1.29±0.30
BHA	83.42±4.09	93.52±0.09	93.58±0.09	93.63±0.16	93.63±0.95	94.20±0.90	95.39±2.62	1.81±0.10

**Figure 33 : Activité antiradicalaire (ABTS) des ligands (lig2 et lig3).**

IV.2.a.4- Activité pouvoir réducteur

Le composé (lig3) n'a pas présenté une activité dans cette méthode tandis que l'hydrazide lig2 à montrer une bonne activité (Tableau XIV).

Tableau XIV : Inhibition du pouvoir réducteur par les ligands (lig2 et lig3).

Composés	Absorbance à 700nm							
	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	A _{0.50} µg/mL
Lig 2	0.14±0.02	0.21±0.00	0.29±0.01	0.47±0.03	0.78±0.01	1.25±0.10	1.47±0.10	6.82±0.55
Lig 3	0.07±0.02	0.07±0.03	0.08±0.03	0.09±0.04	0.11±0.06	0.16±0.10	0.22±0.15	>50
BHT	0.07±0.00	0.08±0.00	0.10±0.01	0.13±0.02	0.22±0.04	0.28±0.05	0.43±0.02	>50
BHA	0.09±0.00	0.11±0.01	0.18±0.02	0.36±0.04	0.78±0.07	1.74±0.07	3.53±0.19	8.41±0.67
Acide ascorbique	0.09±0.00	0.11±0.00	0.16±0.01	0.33±0.04	0.76±0.16	2.02±0.23	3.87±0.27	9.01±1.46

IV.2.a.5- Activité de blanchissement du β -carotène

Le composé lig3 a montré une très faible activité de blanchissement du β -carotène par rapport à l'hydrazide de départ ($CI_{50}=7,35\pm 0.13 \mu\text{g/mL}$) et les deux standards BHA ($CI_{50}=1,05\pm 0.01 \mu\text{g/mL}$) et BHT ($CI_{50}=0.9\pm 0.02 \mu\text{g/mL}$) (Tableau XV, Figure 34).

Tableau XV : Activité de blanchissement du β -carotène par les ligands (lig2) et (lig3).

Composés	Inhibition%							
	3.125 μg	6.25 μg	12.5 μg	25 μg	50 μg	100 μg	200 μg	$CI_{50} \mu\text{g/mL}$
Lig 2	35.84 \pm 5.86	47.49 \pm 2.89	60.90 \pm 1.99	69.40 \pm 2.72	74.95 \pm 2.13	76.37 \pm 0.75	79.03 \pm 4.19	7.35\pm0.13
Lig 3	27.64 \pm 1.37	24.58 \pm 1.08	21.90 \pm 1.71	29.55 \pm 4.27	44.46 \pm 0.76	48.96 \pm 0.41	50.84 \pm 1.90	152.01\pm37.4
BHT	81.14 \pm 0.84	86.09 \pm 1.04	87.52 \pm 4.24	91.67 \pm 0.52	94.11 \pm 0.42	94.41 \pm 0.32	95.28 \pm 3.25	1.05\pm0.01
BHA	84.23 \pm 1.14	90.11 \pm 0.68	94.59 \pm 0.77	96.09 \pm 0.02	97.35 \pm 1.08	99.59 \pm 0.14	99.76 \pm 0.25	0.90\pm0.02

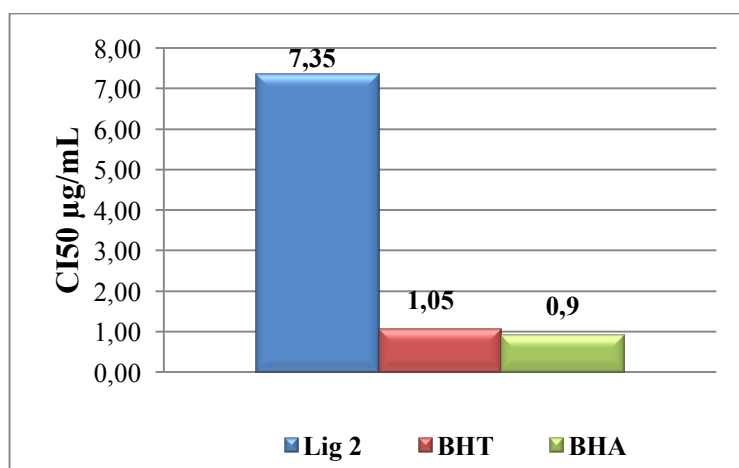


Figure 34 : Activité du blanchissement du β -carotène par le ligand (lig2).

IV.2.b- Activité antimicrobienne

L'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2) ainsi que son dérivé 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl)monohydrate (lig3) ont été étudiés pour leur bioactivité contre divers micro-organismes disponibles. Ces micro-organismes comprennent une bactérie gram-positive et gram-négative ainsi que des espèces sélectionnées de champignons. La bactérie Gram négative sélectionnée est *Escherichia coli*, et la souche bactérienne Gram positive

sélectionnée est Staph aureus et les deux champignons sont : le Candida albican et l'Aspergillus Brasiliensis.

Cette étude montre que le lig3 est plus actifs biologiquement que l'hydrazide de départ (lig2). Le composé lig3 n'est pas actif envers les champignons Candida albicans et Aspergillus Braziliensis.

Les résultats sont reportés dans le tableau XVI et la figure 35 (La zone d'inhibition est mesurée en mm).

Tableau XVI : *Activité antimicrobienne des ligands (lig2 et lig3) contre Gram négatif, Gram positif et champignons.*

Souches	Lig2	Lig3	Gentamicine
E.coli	abs	12.5	21
S.aureus	abs	16.5	38
Candida albicans	abs	abs	22
Aspergillus Braziliensis	abs	abs	NT

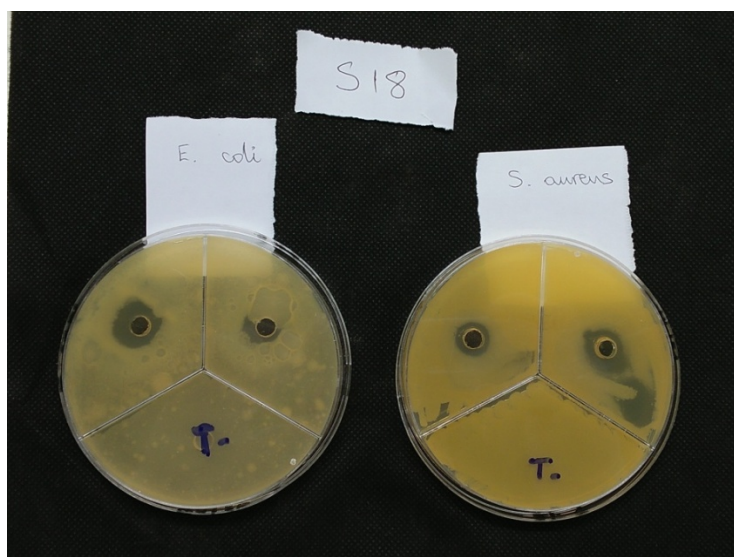


Figure 35 : *Antibiogramme d'E.coli et S.aureus.*

V- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que l'utilisation directe des hydrazides avec différents métaux de transition conduit à des complexes mononucléaires comme dans le cas de l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide qui a conduit à un complexe mononucléaire de formule $[Co^{II}(DHBH)_2(H_2O)_2]Cl.H_2O$. L'introduction de l'azoture du sodium, comme co-ligand pontant, dans la synthèse pour obtenir un complexe polynucléaire a échoué, mais nous avons pu obtenir un nouveau complexe $[Co^{II}(DHBH)_2(N_3)_2].H_2O$ dont deux molécules d'azoture remplacent les deux molécules d'eau dans le cas du complexe précédent.

L'utilisation de l'hydrazide 2-aminobenzohydrazide dans des conditions similaires conduit à un dimère de chrome de formule $[Cr^{III}(\mu-OH)(Py)_2(N_3)_2]_2.Py$ où le ligand a joué le rôle d'un catalyseur.

L'étude des propriétés magnétiques de ce complexe a mis en évidence un couplage intradimère antiferromagnétique avec $J = -6,762 (8) \text{ cm}^{-1}$. Les interactions de couplage par échange magnétique dans le cœur $[Cr^{III}(\mu-OH)_2Cr^{III}]$, ont été étudiées théoriquement en utilisant les deux méthodes hybrides B3LYP et PBE0 combinées avec l'approche du BS. Les résultats de la DFT révèlent que les calculs B3LYP / BS, prédisent de manière plus satisfaisante le caractère antiferromagnétique du système $[Cr^{III}(\mu-OH)_2Cr^{III}]$, fournissant une constante de couplage d'échange $J = -5,19 \text{ cm}^{-1}$, qui est en accord avec les résultats expérimentaux. La faible amplitude du couplage d'échange AF est expliquée théoriquement par une faible polarisation de spin le long de la voie bis-hydroxo reliant les deux centres métalliques. Le couplage par échange magnétique dans ce composé est plus sensible au changement dans le cœur $[Cr^{III}(\mu-OH)_2Cr^{III}]$ que dans la coordination autour des centres de chrome.

La réaction de l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide avec le disulfure de carbone a conduit à un nouveau composé *[1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl) monohydrate]*, que malheureusement n'a pas abouti à des complexes de coordination dans les conditions choisies.

Dans le cas de la réaction de l'acide 2-hydroxy [bis(méthylthio) méthylène] hydrazide benzoïque avec le chlorure de cuivre, le ligand se réarrange en formant le Phénol,2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl] qui donne par la suite le complexe mononucléaire $[Cu^{II}(L^4)_2]$. Ces composés ont fait l'objet d'une étude radio-cristallographique détaillée qui a été complétée par des analyses élémentaires et spectroscopiques. Cette étude a montré que la

géométrie autour des centres métalliques varie entre plan carré et octaédrique, et que la connexion supramoléculaire au sein de chaque structure est assurée par des interactions du type O-H...O, N-H...N, N-H...O, O-H...N, C-H...O, C-H... π et π - π stacking.

Le composé [1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl) monohydrate] a présenté une bonne activité antioxydante et antibactérienne en comparaison avec l'hydrazide de départ [3,5-dihydroxybenzohydrazide].

VIII- Références

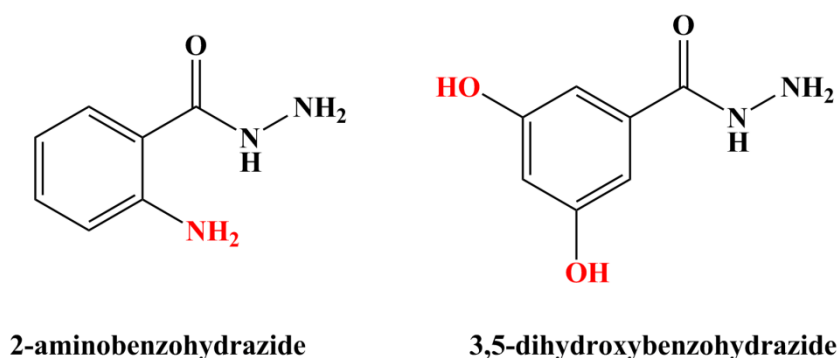
- [1] D. A. Gianolio, M. Lanfranchi et al, *Inorg. Chim. Acta.*, 309, 91, **2000**.
- [2] R. Selvakumar, S. J. Geib et al, *Polyhedron.*, 87, 321, **2015**.
- [3] K. Srinivasan, S. Govindarajan et W. T. A. Harrison, *Inorg. Chem. Com.*, 12, 619, **2009**.
- [4] M. A. S. Goher, M. A. M. Abu-Youssef et al, *Z. Naturforsch. B:Chem. Sci.*, 47, 139, **1992**.
- [5] D. Moon et H. Choi, *Acta. Cryst.*, C 70, 290, **2014**.
- [6] C.F. Macrae, P.R. Edgington et al, *Acta. Cryst.*, C70, m280, **2014**.
- [7] J. Glerup, P.A. Goodson et al, *Inorg. Chim. Acta.*, 358, 295, **2005**.
- [8] B. Ay, E. Yildiz et al, *Inorg. Chim. Acta.*, 387, 15–19, **2012**.
- [9] S. Larsen, K. Michelsen et al, *Acta. Chem. Scand.*, A40, 6, **1986**.
- [10] J. Glerup, D.J. Hodgson et al, *Acta. Chem. Scand.*, A37, 161, **1983**.
- [11] X. Ouyang, F. W. Fowler et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12400, **2003**.
- [12] Y.M. Chen, Q.R. Zheng et al, *Wuji Huaxue Xuebao.*, 32, 1398, **2016**.
- [13] L. D. Wang, C. Feng et al, *Z. Kristallogr. New. Cryst. Struct.*, 226, 45, **2011**.
- [14] M. Du, X. J. Zhao et al, *Acta Cryst, Sect.E: Struct.Rep.Online.*, 60, o327, **2004**.
- [15] Y. T. Wang, G. M. Tang et al, *Polyhedron.*, 26, 782, **2007**.
- [16] A. A. Ziyayev, G. G. Galust'yan et al, *Zh. Org. Khim.*, 28, 1538, **1992**.
- [17] Z. Z. Qiu, et P. F. Xu, *Acta Cryst. E60.*, o1365, **2004**.
- [18] M. K. Bharty, R. K. Dani et al, *Polyhedron.*, 98, 84, **2015**.
- [19] N. K. Singh, M. K. Bharty et al, *Trans. Met. Chem.*, 35, 337, **2010**.
- [20] M. Du, Z. H. Zhang et al, *Inorg. Chem.*, 45, 5785, **2006**.
- [21] C. Beghidja, G. Rogez et al, *New J. Chem.*, 31, 1403, **2007**.
- [22] Y. T. Wang, H. H. Fan et al, *J. Mol. Struct.*, 740, 61, **2005**.
- [23] M. Kondo, M. Miyazawa et al, *Chem. Commun.*, 2156, **2002**.
- [24] R. W. Young et K. H. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 400, **1955**.
- [25] S. Dolman, F. Gosselin et al, *J. Org. Chem.*, 71, 9548, **2006**.
- [26] C. Beghidja, N. Bouslimani et al, *Comp. Rend. Chim.*, 10, 590, **2007**.
- [27] C. Beghidja, G. Rogez et al, *New. J. Chem.*, 31, 1403, **2007**.
- [28] M.F. Iskander, T.E. Khalil et al, *Polyhedron.*, 20, 2787, **2001**.
- [29] M. Hamrani, H. Cattey et al, *CSD Communication.*, **2015**.
- [30] M.R.Healy, J.W.Roebuck et al, *Dalton Trans.*, 45, 3055, **2016**.
- [31] S. Das et S. Pal, *J. Mol. Struct.*, 741, 183, **2005**.
- [32] A. Dossing, *Coord. Chem. Rev.*, 280, 38, **2014**.

- [33] K. Yamaguchi, et al, Ab-Initio Molecular Orbital Studies of Structure and Reactivity of Transition Metal-OXO Compounds, in: V.H. Smith, H.F. Schaefer, K. Morokuma (Eds.) Applied Quantum Chemistry: Proceedings of the Nobel Laureate Symposium on Applied Quantum Chemistry in Honor of G. Herzberg, R. S. Mulliken, K. Fukui, W. Lipscomb, and R. Hoffman, Honolulu, HI, 16–21 December 1984, *Springer Netherlands, Dordrecht.*, pp. 155, **1986**.
- [34] D. J. Hodgson, M. H. Zietlow et al, *Inorg. Chim. Acta.*, 149, 111, **1988**.
- [35] M. Salidu, F. Artizzu et al, *Dalton Trans.*, 557, **2009**.
- [36] Z.H. Ni, Y.H. Zhao et al, *Chin. J. Chem.*, 23, 786, **2005**.
- [37] F.S. Delgado, J. Sanchiz et al, *Cryst. Eng. Comm.*, 12, 2711, **2010**.
- [38] S. Liang, Z. Liu et al, *J. Coord. Chem.*, 63, 3441, **2010**.
- [39] T.J. Morsing, Hgni Weihe et al, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5990, **2014**.
- [40] V. Ciornea, L. Mingalieva et al, *Inorg. Chim. Acta.*, 361, 1947, **2008**.
- [41] L.V. Mingalieva, V. Ciornea et al, *Polyhedron.*, 45, 238, **2012**.
- [42] L. Z. Zhang, Y. H. Wang et al, *Inorg. Chem. Comm.*, 9, 46, **2006**.
- [43] T. Fujihara, A. Fuyuhiro et al, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1813, **1995**.
- [44] G. Novitchi, J. P. Costes et al, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 929, **2005**.
- [45] F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 253, 526–563, **2009**.
- [46] H. Zhekova, M. Seth et al, *J. Chem. Theory. Comput.*, 7, 1858, **2011**.
- [47] O. Kahn, *Mol. Magn. VCH. New York.*, **1993**.
- [48] J. E. Peralta et J. I. Melo, *J. Chem. Theory Comput.*, 6, 1894, **2010**.
- [49] S. Meskaldji, A. Zaiter et al, *Theor. Chem. Acc.*, 131, 1151, **2012**.
- [50] N. Onofrio et J.M. Mouesca, *Inorg. Chem.*, 50, 5577, **2011**.
- [51] M. J. Monreal, C. T. Carver et al, *Inorg. Chem.*, 46, 7226, **2007**.
- [52] A. E. Reed, L. A. Curtiss et al, *Chem. Rev.*, 88, 899, **1988**.

**Conclusions générales
& perspectives**

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale, magnétique et biologique de nouveaux complexes d'ion métalliques avec différents types de ligands de la famille d'hydrazides et leurs dérivés suivant différentes stratégies.

Un des objectifs principaux de cette thèse consistait à synthétiser des complexes à base des métaux de transition avec des hydrazides, telles que la 2-aminobenzohydrazide et 3,5-dihydroxybenzohydrazide, qui ont le même squelette avec deux substituants différents au niveau des cycles aromatiques.



Structures des deux hydrazides utilisées dans les travaux.

Afin d'étudier l'effet de l'architecture des deux ligands et plus précisément l'influence des deux groupements hydroxy et amino sur le mode de coordination, la structure supramoléculaire et les propriétés biologiques, plusieurs voies sont explorées et conduisent ainsi à des résultats intéressants.

En premier lieu, nous avons effectué une étude bibliographique sur les hydrazides, leurs dérivés ainsi que leurs complexes correspondants et leurs différentes applications dans le domaine pharmacologique et médical.

Dans la partie expérimentale, nous avons pu élaborer une série de complexes mono et binucléaires à base de nickel, cuivre et cobalt avec des bases de schiff, dans le but d'étudier l'influence des facteurs stériques des ligands utilisés sur le mode de coordination dans ces complexes.

En effet, nous avons montré que le ligand portant le groupement amino en position ortho (lig1) peut donner des complexes binucléaires tandis que le deuxième ligand qui contient deux groupements hydroxy en position méta (lig2) conduit uniquement à des complexes mononucléaires quelque soit le type de connecteur. L'étude des propriétés biologiques de ces complexes a révélé que les complexes à base du lig1 ont des propriétés antibactériennes et ceux à base du lig2 sont des antioxydants.

Nous avons pu isoler de nouveaux complexes à base du ligand lig2 et le 2-hydroxy[bis(méthylsulfanyl)méthylène] hydrazide (H_2L^4). Un des objectifs secondaires dans ce travail est de synthétiser des ligands polyvalents qui conduisent à de nouvelles architectures topologiques. Dans ce contexte, nous avons préparé un dérivé du 3,5-dihydroxybenzohydrazide qui est le 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl) monohydrate (lig3). Des tentatives de complexation de ce ligand avec quelques métaux de transition (Mn, Co, Cu, Zn, Ni, Fe et Cd) ont échoué, en plus le manque de quantité du produit a entravé le processus du travail. Ce composé a présenté une bonne activité antioxydante et antibactérienne en comparaison avec l'hydrazide de départ [3,5-dihydroxybenzohydrazide].

Les travaux réalisés avec les deux hydrazides ont conduit à l'obtention de deux complexes mononucléaires à base de cobalt et un dinucléaire à base de chrome. Dans le cas du complexe binucléaire de Cr(III), le ligand n'est pas intervenu à la structure du complexe, mais nous avons prouvé qu'il joue le rôle d'un catalyseur. L'étude magnétique réalisée sur ce complexe de spin $S=3$, a révélé l'existence d'une interaction antiferromagnétique entre les deux ions Cr(III) avec une constante de couplage $J = -6.762 \text{ cm}^{-1}$ qui est en accord avec les résultats des calculs DFT. Ces calculs ont permis l'optimisation de la géométrie ainsi que l'évaluation de la constante de couplage d'échange J . Ces résultats sont complétés par une analyse des densités de spin pour montrer l'effet de polarisation de spin sur le caractère antiferromagnétique du dimère.

Nous espérons compléter ce travail par l'analyse des propriétés biologiques des complexes qui restent et d'exploiter la chimie des aroylhydrazones pour pouvoir les isoler avant complexation, cela nous permettra d'étudier la corrélation structure- propriétés biologiques.

Annexes

Annexe I- Partie expérimentale

I- Appareillages et méthodes d'analyse:

I.1-Spectroscopie infra rouge

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Perkin Elmer GX FT-IR 2000. Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit.

I.2-Mesures magnétiques

Les études magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Quantum Design Squid-VSM) couvrant les plages de température et de champ 1,8-300 K, ± 7 T. La susceptibilité a été mesurée par chauffage dans un champ appliqué de 0,05 T. Les mesures de magnétisation à différents champs à température ambiante confirment l'absence d'impuretés magnétiques.

I.3-Etudes de diffraction des rayons X sur monocristal

Les données cristallographiques ont été effectuées sur un diffractomètre APEXII, Bruker-AXS avec un rayonnement Mo $K\alpha$ monochromaté graphite ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à 150 (1) K en utilisant la technique de balayage φ / ω [1]. Les structures ont été résolues à l'aide de méthodes directes et de la synthèse des différences de Fourier successives (SHELXS-2014), et affinés en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice complète sur F2 avec des paramètres thermiques anisotropes pour tous les atomes autres que l'hydrogène (SHELXL-2014). [2] Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes de Fourier de différence, affectées de facteurs de déplacement isotropes et incluses dans les cycles de raffinement final en utilisant des contraintes géométriques. Les parcelles moléculaires ont été réalisées avec les programmes ATOMS et Mercury [3]. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON [4].

I.4- Détails des calculs:

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Amsterdam Density Functional (ADF2014.02) [5, 6] en utilisant les deux fonctionnelles hybrides B3LYP et PBE0 communes [6] et combinées avec l'approche de brisure de symétrie (BS), introduite par Noodleman et al. [7a, 7b] Les corrections spin-orbite n'ont pas été calculées, puisqu'elles sont supposées être les mêmes pour les états High Spin (HS) et Broken Symmetry (BS). [7c, 8] En effet, les récents calculs DFT du couplage par échange magnétique [9] n'incluaient pas les corrections spin-orbite.

Les orbitales de valence de type Triple- ζ Slater (STO) augmentées d'un ensemble de fonctions de polarisation (TZP) ont été utilisées avec tous les électrons pour tous les éléments. L'état du heptuplet HS (S=3) pour l'optimisation de la géométrie a été réalisé d'abord au niveau B3LYP / TZP. Tous les TBE (eV) ont été calculés par des calculs en un point B3LYP / PBE0. Le paramètre d'intégration qui conduit le calcul de précision intégrale a été mis égal à 8.0. L'état BS est calculé à partir des OM de la structure HS comme estimation de départ et modification du spin sur le second atome de chrome (III), selon la méthode spin-flip [10]. Des schémas de structure moléculaire et des diagrammes de densité de spin ont été générés en utilisant le programme auxiliaire ADF-GUI.

I.5- Etude des Activité antioxydante

I.5.a- Evaluation de la capacité de réduction des métaux

I.5.a.1-Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur est déterminé par la méthode d'Oyaizu [11] avec modifications. La méthode est basée sur la réduction de l'ion Fe^{3+} (fer ferrique) du ferricyanure de potassium ($\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6$) en fer ferreux ($\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$). Le produit ainsi formé est visualisé par l'addition des ions Fe^{3+} provenant du FeCl_3 qui conduit à la formation du complexe $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$ de couleur bleu dont l'intensité est mesurée à 700nm.

Le test est réalisé sur une microplaque 96 puits en mélangeant 20 μl de l'extrait, 40 μl du tampon phosphate (0,2M, pH 6.6), et 40 μl du ferricyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1%). Le mélange est ensuite incubé à 50°C pendant 20mn. Après 40 μl de l'acide trichloracétique (TCA) (10%), 40 μl d'eau distillée, et 20 μl du chlorure de fer (FeCl_3) (0.1%) sont ajoutés et la lecture est faite immédiatement à 700 nm dans un lecteur microplaque (Perkin Elmer,

Enspire). Les résultats sont représentés sous forme d'absorbances en fonction de la concentration. BHA et la quercétine sont utilisés comme standards.

I.5.a.2-Réduction de l'ion Cu^{2+} par la méthode CUPRAC (Cupric reducing antioxidant power)

Les ions Cu^{2+} du complexe bis (neocuproïne)-cuivre(II) ($\text{Nc}(\text{Cu})_2^{2+}$) résultant de la réaction entre le chlorure de cuivre (CuCl_2) et le néocuproïne (2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline) (Nc). L'absorbance du complexe ainsi formé (Nc-Cu(I)) est suivi par spectrophotomètre à 450nm [12].

Le protocole consiste à faire réagir 40 μl de l'échantillon à différentes concentrations avec 60 μl de d'acétate d'ammonium (1M), 50 μl de néocuproïne ($7,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dans l'éthanol) et 50 μl de CuCl_2 (0,01M) sur une microplaque 96 puits. Après une heure d'incubation la lecture est faite à température ambiante à 450nm. Les résultats sont exprimés en termes d'absorbances à 450nm. BHA et la quercétine sont utilisés comme standards.

I.5.b -Activité anti-radicalaire

L'activité anti-radicalaire est déterminée en utilisant deux radicaux synthétiques le Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH \cdot) et l'acide 2,2'azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonique) (ABTS $^{+\cdot}$).

I.5.b.1-Activité anti-radicalaire du radical DPPH

La méthode de Blois [13] est utilisée pour l'étude de la capacité de l'extrait éthanolique, ses fractions ainsi que les alcaloïdes à inhiber le radical DPPH par le suivi spectrométrique à 715nm de sa décoloration du violet (forme radicalaire) en jaune (forme réduite). La solution du DPPH \cdot est préparée à 1mM dans le méthanol. La réaction entre les extraits et le radical DPPH est effectuée sur microplaque 96 puits en mélangeant 160 μl de la solution DPPH et 40 μl de chaque extrait à différentes concentrations. La lecture à 517nm est faite par un lecteur microplaque (Marque) après 30mn d'incubation à l'obscurité et à température ambiante contre un contrôle contenant la solution de DPPH \cdot est le méthanol. Le BHA est utilisé comme standard. Les résultats sont exprimés en termes de pourcentages déterminés par la formule suivante :

$$\%I = (A_c - A_e) / A_c * 100 \quad (1)$$

%I= pourcentage d'inhibition

A_e : Absorbance en présence de l'échantillon (extrait ou BHA)

A_c : Absorbance du contrôle en absence de l'échantillon

I.5.b.2-Activité anti-radicalaire de l'ABTS^{•+}

L'activité anti-radicalaire du radical ABTS est déterminée selon la méthode de Re et al. [14]. Le cation ABTS^{•+} est généré en mélangeant 5ml d'une solution aqueuse d'ABTS (14mM) avec 5ml de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) à 4,9mM. Le mélange est ensuite stocké à l'abri de la lumière à température ambiante durant 16h. La solution est diluée avec de l'éthanol jusqu'à une absorbance de $0,7 \pm 0,02$ à 734nm.

40 μ l de chaque extrait ainsi que le standard (BHA) à différentes concentrations sont mis en contact avec 160 μ l de la solution d'ABTS^{•+} diluée dans une microplaque 96 puits. La lecture est effectuée à 734nm après un temps de 10mn dans un lecteur microplaque. Les pourcentages d'inhibitions sont calculés en appliquant la formule (1) précédente où A_c représente l'absorbance de la solution ABTS^{•+} en absence de l'échantillon.

I.5.c-Test de blanchiment du β -carotène

La méthode décrite par Marco [15] est utilisée pour l'évaluation de la capacité des extraits/fractions à inhiber la peroxydation lipidique. Elle est basée sur l'oxydation simultanée du β -carotène et de l'acide linoléique (acide gras insaturé) dans un système β -carotène-acide linoléique stabilisé par Tween 40. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) oxyde l'acide linoléique et les produits ainsi formés (diènes et hydro-péroxydes) oxydent à leur tour le β -carotène dont la couleur diminue en fonction du degré d'oxydation.

L'émulsion β -carotène-acide linoléique est préparée par la dissolution de 0,5mg de β -carotène dans 1ml de chloroforme puis 25 μ l d'acide linoléique et 200 μ l de tween 40 sont ajoutés. Le chloroforme est complètement éliminé dans un rotavapeur, et le résidu est pris dans 100ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

Dans une microplaque de 96 puits 40 μ l de chaque extrait à différentes concentrations sont additionnés de 160 μ l de l'émulsion β -carotène-acide linoléique. L'absorbance à 470nm est mesurée immédiatement (T_0) puis la plaque est incubée à 45°C dans une étuve et la lecture est faite pendant 120mn chaque 30mn. La même procédure est effectuée avec le BHA comme standard et le blanc qui consiste en 40 μ l du méthanol à la place de l'échantillon. Les pourcentages d'inhibition sont calculés selon la formule suivante :

$AA (\%) = [1 - ((A_{(t=0)} - A_{(t=120)}) / (A_{0(t=0)} - A_{0(t=120)}))] * 100$ où

$A_{(t=0)}$: est l'absorbance en présence de l'échantillon à T=0

$A_{(t=120)}$: est l'absorbance en présence de l'échantillon à T=120 mn

$A_{0(t=0)}$: est l'absorbance du blanc à T=0

$A_{0(t=120)}$: est l'absorbance du blanc à T=120 mn.

I.6-Activité antibactérienne

Les bioactivités ont été étudiées en utilisant la méthode de la diffusion sur puits d'agar [16]. Des souches bactériennes âgées de deux à huit heures dans une colonne contenant approximativement 104-106 unités formant des colonies (UFC)/ml ont été utilisées dans ce test. Les puits ont été creusés dans les médias à l'aide d'un foreur métallique stérile avec des centres au moins 24 mm. La concentration recommandée (100µl) de l'échantillon d'essai 1mg/ml dans du DMSO a été introduite dans les puits correspondants. D'autres puits complétés par le DMSO et un médicament antibactérien de référence, la gentamicine ont servi de témoins négatifs et positifs, respectivement. Les plaques ont été incubées immédiatement à 37 ° C pendant 20 h. L'activité a été déterminée en mesurant le diamètre des zones montrant une inhibition complète (mm). L'inhibition de la croissance a été comparée avec le médicament standard. Afin d'éliminer tout rôle participant du DMSO dans le criblage biologique, des études séparées ont été réalisées avec les solutions seules du DMSO et elles n'ont montré aucune activité contre les souches bactériennes.

II- Synthèses des composés

II.1- Synthèse du complexe 1

Le ligand 2-aminobenzohydrazide (0.2 mmol, 0.0302g) est ajouté à (0.1 mmol, 0.0281g) de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans le DMF en présence d'acétylacétone. Le mélange est soumis à une agitation magnétique à température ambiante et laissé sous lente évaporation pour la cristallisation. Après une semaine, on filtre la solution pour séparer le précipité qui est sous forme de poudre cristalline de couleur rose clair. La solution filtrée donne des cristaux bordeaux foncé après quelques semaines.

- **Analyse élémentaire. Calc.** Pour le complexe 1 ($\text{C}_{22} \text{H}_{28} \text{Co N}_5 \text{O}_6$): (C:51.07 ; H:5.45 ; N:13.53), trouvé : (C : 52,3 ; H : 5.2 ; N : 13.7)%.
- **Infrarouge :**

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
v (O-H)	3615	faible et large
v (N-H)	3435, 3307	faible
v (C-H) (aromatique)	2923	faible
v (C=O)	1674	moyenne
v (C=N) (pyrazole)	1572	moyenne
v (C=C)	1521	moyenne
v (C=N-O)	1486	moyenne
v (C-N)	1392	forte
v (C-O)	1153	forte
v (N-N)	1050	moyenne
v (Cu-O)	529	moyenne
v (Cu-N)	460	forte

II.2-Synthèses des complexes 2, 3, 4 et 5

Dans un bécher, on met 0.2 mmol du ligand [pour les complexes 2 et 3 le ligand est le 2-aminobenzohydrazide (lig1), et pour les complexes 4 et 5 le ligand est le 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2)] avec 0.1 mmol de l'acétate de cuivre ou de nickel et 1mmol de l'acétylacétone dans le minimum du diméthylformamide (DMF). Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique à la température ambiante. Pendant l'agitation, la couleur miel de la solution devienne de plus en plus marron foncé après 1h de temps. L'évaporation lente de la solution donne après 1 mois des cristaux préalables pour une diffraction des rayons X. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau I: Couleur et Rendement des complexes 2,3 4 et 5.

Complexes	Couleur	Rendements
$[Cu^{II}(L^1-O)]_2 \cdot DMSO$ (2)	Rouge bordeaux	14%
$[Ni^{II}(L^1-O)] \cdot DMF$ (3)	Rouge bordeaux	7%
$[Cu^{II}(L^2-O)]_2 \cdot 6DMF$ (4)	Vert jaunâtre	18%
$[Ni^{II}(L^2-O)]$ (5)	Rouge bordeaux	20%

Pour le complexe 2 :

- **Analyse élémentaire. Calc.** Pour le complexe 2 : (C₄₀H₄₂Cu₂N₁₂O₇S) : (C:49.94; H:4.4; N:17.47)%, trouvé : (C:51,1 ; H:4.7 ; N:17.6)%.
- **Infrarouge :**

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
v (N-H)	3252-3336	faible et large
v (C-H) (aromatique)	3077	faible
v (C-H) (aliphatique)	2855	faible
v (C=O)	1672	moyenne
v (C=N)	1626	moyenne
v (C=C)	1579	moyenne
v (C=N-O)	1506	moyenne
v (C-N)	1385	forte
v (C-O)	1330	faible
v (N-N)	1044	moyenne
v (Cu-O)	526	moyenne
v (Cu-N)	454	moyenne

II.3-Synthèses du complexe 6

Dans un bécher, on ajoute (0.2 mmol, 0.0336g) du ligand lig2 à (0.1 mmol, 0.0237g) du sel (CoCl₂, 6H₂O), le mélange est dissous dans (MeOH/H₂O) et laissé à l'air libre pour la cristallisation. Quelques semaines après, des cristaux de couleur rose apparaissent. Rendement (8%).

- **Analyse élémentaire. Calc.** Pour le complexe 6 : (C₇H₁₂ClCo_{0.5}N₂O₅) : (C:31.24; H:4.49; N:10.41)%, trouvé : (C :31.7 ; H :4.7 ; N :10.6)%.
- **Infrarouge :**

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
v (O-H)	3336	faible
v (NH ₂)	3272	faible
v (N-H)	3151	Moyenne et large
v (-NH-CO-)	1645	faible
v (C=C)	1496, 1542, 1579	moyenne
v (N-N)	1163	forte

v (Co-O)	508	moyenne
v (Co-N)	443	moyenne

II.4-Synthèses du complexe 7

Dans un bécher, on ajoute (0.2 mmol, 0.0336g) du ligand lig2 à (0.1 mmol, 0.0237g) du sel (CoCl₂, 6H₂O) et (0.6 mmol, 0.039g) du NaN₃, le mélange est dissous dans (MeOH/H₂O). Trois jours après, la solution est filtrée et laissée à l'air libre pour la cristallisation. Quelques semaines après, des cristaux de couleur rose foncé. Rendement (6%).

➤ **Infrarouge :**

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
v (O-H)	3364	faible
v (NH₂)	3205	moyenne
v (N-H)	3074	faible
v (N=N=N)	2099	faible
v (-NH-CO-)	1686	faible
v (C=C)	1518, 1583	moyenne
v (N-N)	1163	moyenne
v (Co-O)	506	moyenne
v (Co-N)	431	moyenne

II.4-Synthèses du complexe 8

Dans un bécher, on dissout (0.2 mmol, 0.0302g) du ligand lig1, (0.1 mmol, 0.0266g) du sel (CrCl₃, 6H₂O) et (0.6 mmol, 0.039g) du NaN₃ dans un mélange de (pyridine/H₂O). La solution trouble est filtrée et laissée pour la cristallisation. Quelques jours après, des cristaux vert foncé apparaissent. Rendement (0.012 g, 31%).

➤ **Analyse élémentaire. Calc.** Pour le complexe 8 (C₁₅H₁₆CrN₉O): (C: 46.15; H: 4.13; N: 32.29)%. trouvée: (C: 46.75; H: 3.84; N: 33.02)%.

➤ **Infrarouge :**

Fonctions	Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensité
v (O-H)	3578 et 3429	faible
v (C-H) aromatique	3074, 2923 et 2858	faible

ν (N=N=N)	2072	forte
ν (C=C)	1597, 1484, 1445	moyenne
ν (C-N)	1069	faible
ν (Cr-O)	501	forte
ν (Cr-N)	436	moyenne
ν (Cr-N) (py)	406	faible

II.5- Synthèse du complexe 9

Dans un bécher, on ajoute ($5 \cdot 10^{-5}$ mol) du ligand H_2L^4 à ($5 \cdot 10^{-5}$ mol) du sel ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), le mélange est dissous dans le DMF et est laissé à l'air libre pour la cristallisation. Six jours après, des cristaux vert clair apparaissent. Rendement (11%).

- **Analyse élémentaire. Calc.** Pour le complexe 9 : ($C_{18}H_{14}CuN_4O_4S_2$): (C: 45.23.15; H: 2.95; N: 11.72)%. Trouvé : (C: 44.8; H: 3.1; N: 11.9)%.

II.6- Synthèse du composé *1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxy phenyl)monohydrate*

Dans un bécher, on ajoute (2.5 mmol, 0.42g) du ligand lig2 à (2.5 mmol, 0.14g) du KOH, le mélange est dissous dans ETOH. La solution est chauffée et agitée pendant quelques minutes avant d'ajouter 5mmol du CS_2 et mettre le nouveau mélange sous reflux pendant 24 heures. Le précipité est dissous dans l'eau en ajoutant quelques gouttes du HCl jusqu'à l'obtention d'une solution de PH=2. Après deux semaines, la solution donne un précipité sous forme des aiguilles fines de couleur blanc cassé. Rendement (60%).

- **Analyse élémentaire. Calc.** Pour le composé lig3 ($C_8H_8N_2O_4S$): (C: 41.1; H: 3.53; N: 12.27)%. Trouvé : (C: 40.9; H: 3.3; N: 12.1)%.

- **Infrarouge :**

Fonctions	Bandes d'absorption (cm^{-1})	Intensité
ν (N-H)	3410	Faible et large
ν (O-H)	2966, 3077, 3160	Moyenne et large
ν (C-H) (aromatique)	2809	faible
ν (C=N)	1700	moyenne
ν (C=C)	1496, 1579	moyenne
ν (C=S)	1367	moyenne

ν (C-OH)	1238, 1312	faible
ν (C-O-C) asymétrique	1163	moyenne
ν (C-O-C) symétrique	1006	moyenne

Annexe II- Données cristallographiques

Complexe 1

Tableau I : données cristallographiques

Crystal data	
$C_{22}H_{28}CoF_0N_5O_6$	$\gamma = 74.745 (5)^\circ$
$M_r = 517.42$	$V = 1324.3 (10) \text{ \AA}^3$
Triclinic, $P1$	$Z = 2$
$a = 9.857 (5) \text{ \AA}$	$F(000) = 540$
$b = 11.582 (5) \text{ \AA}$	$D_x = 1.298 \text{ Mg m}^{-3}$
$c = 12.523 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\alpha = 77.623 (5)^\circ$	$\mu = 0.69 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 76.723 (5)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
Data collection	
20110 measured reflections	$\theta_{\max} = 27.2^\circ$, $\theta_{\min} = 2.6^\circ$
5827 independent reflections	$h = -12 \rightarrow 12$
4813 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -14 \rightarrow 14$
$R_{\text{int}} = 0.021$	$l = -16 \rightarrow 15$
Refinement	
Refinement on F^2	2 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.038$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.112$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0608P)^2 + 0.3325P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.07$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
5827 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.30 \text{ e \AA}^{-3}$
319 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.25 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau II : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 1.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.6631 (2)	0.76349 (17)	0.45851 (15)	0.0418 (4)
C2	0.7583 (2)	0.73963 (18)	0.53879 (16)	0.0446 (4)
C3	0.7171 (2)	0.77779 (19)	0.64401 (17)	0.0493 (5)
C4	0.8216 (3)	0.7514 (2)	0.7110 (2)	0.0672 (7)
H4	0.7965	0.7762	0.7802	0.081*
C5	0.9582 (3)	0.6909 (3)	0.6777 (2)	0.0806 (8)
H5	1.0247	0.6757	0.7239	0.097*
C6	0.9994 (3)	0.6516 (3)	0.5753 (2)	0.0842 (9)

H6	1.0926	0.6098	0.5526	0.101*
C7	0.8992 (3)	0.6760 (2)	0.5081 (2)	0.0642 (6)
H7	0.9262	0.6491	0.4398	0.077*
C22	0.8160 (3)	1.0624 (3)	0.1808 (2)	0.0654 (6)
H16A	0.7320	1.1265	0.1917	0.098*
H16B	0.8767	1.0849	0.1117	0.098*
H16C	0.8667	1.0490	0.2408	0.098*
C20	0.7730 (2)	0.9485 (2)	0.17786 (15)	0.0448 (4)
C19	0.8552 (2)	0.8708 (2)	0.10538 (18)	0.0581 (6)
H14	0.9375	0.8918	0.0610	0.070*
C18	0.8253 (2)	0.7649 (2)	0.09354 (16)	0.0515 (5)
C21	0.9210 (3)	0.6899 (3)	0.0082 (2)	0.0823 (9)
H17A	0.9770	0.6181	0.0452	0.123*
H17B	0.9834	0.7367	-0.0422	0.123*
H17C	0.8632	0.6673	-0.0325	0.123*
C17	0.6376 (4)	0.4689 (2)	0.3583 (3)	0.0879 (9)
H22A	0.6284	0.3863	0.3797	0.132*
H22B	0.7193	0.4736	0.2999	0.132*
H22C	0.6497	0.4976	0.4212	0.132*
C15	0.5066 (3)	0.5453 (2)	0.31810 (19)	0.0602 (6)
C14	0.3851 (4)	0.5128 (3)	0.3077 (2)	0.0757 (8)
H19	0.3683	0.4350	0.3264	0.091*
C13	0.2939 (3)	0.6149 (2)	0.2651 (2)	0.0626 (6)
C16	0.1507 (3)	0.6287 (3)	0.2372 (3)	0.0899 (10)
H21A	0.1248	0.5515	0.2559	0.135*
H21B	0.0808	0.6855	0.2788	0.135*
H21C	0.1542	0.6578	0.1591	0.135*
C12	0.2385 (3)	0.8769 (3)	0.1213 (2)	0.0677 (7)
H12A	0.2260	0.9625	0.0948	0.102*
H12B	0.1467	0.8578	0.1511	0.102*
H12C	0.2857	0.8334	0.0608	0.102*
C10	0.3282 (2)	0.8406 (2)	0.21099 (17)	0.0485 (5)
C9	0.2479 (2)	0.8974 (2)	0.31632 (19)	0.0528 (5)
C8	0.3254 (2)	0.89038 (19)	0.40754 (17)	0.0469 (5)
C11	0.2415 (3)	0.9316 (2)	0.5132 (2)	0.0628 (6)
H11A	0.2234	0.8624	0.5676	0.094*
H11B	0.1521	0.9848	0.4997	0.094*
H11C	0.2947	0.9739	0.5403	0.094*
N4	0.49125 (19)	0.66385 (15)	0.28325 (13)	0.0468 (4)
N5	0.3624 (2)	0.70601 (16)	0.24931 (14)	0.0496 (4)
N2	0.46179 (17)	0.84396 (14)	0.39357 (13)	0.0399 (3)
N1	0.53040 (18)	0.82963 (15)	0.48125 (13)	0.0441 (4)
N3	0.5836 (3)	0.8367 (2)	0.68291 (18)	0.0691 (6)
O1	0.71233 (15)	0.71874 (13)	0.36763 (11)	0.0464 (3)
O2	0.45796 (14)	0.87281 (13)	0.17069 (11)	0.0448 (3)
O1W	0.4304 (2)	0.12205 (15)	0.07503 (14)	0.0733 (5)
H1W	0.4739	0.0546	0.1069	0.110*
H2W	0.4837	0.1413	0.0134	0.110*
O4	0.65908 (14)	0.93214 (13)	0.24544 (11)	0.0447 (3)
O5	0.72031 (16)	0.72223 (14)	0.14851 (11)	0.0506 (3)
O3	0.12164 (19)	0.9443 (2)	0.32655 (18)	0.0841 (6)
Co1	0.58681 (3)	0.79182 (2)	0.26592 (2)	0.03958 (10)
H3A	0.519 (2)	0.861 (2)	0.6457 (18)	0.056 (7)*
H3B	0.572 (3)	0.860 (2)	0.7419 (13)	0.072 (8)*

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 1.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0521 (11)	0.0349 (9)	0.0356 (9)	-0.0109 (8)	-0.0010 (8)	-0.0058 (7)
C2	0.0552 (12)	0.0391 (10)	0.0375 (9)	-0.0103 (9)	-0.0043 (8)	-0.0071 (8)

C3	0.0646 (13)	0.0432 (11)	0.0409 (10)	-0.0140 (10)	-0.0072 (9)	-0.0092 (8)
C4	0.0870 (18)	0.0720 (16)	0.0483 (12)	-0.0129 (14)	-0.0206 (12)	-0.0198 (12)
C5	0.0823 (19)	0.101 (2)	0.0660 (17)	-0.0117 (17)	-0.0331 (15)	-0.0200 (16)
C6	0.0633 (16)	0.112 (2)	0.0736 (18)	0.0062 (16)	-0.0208 (14)	-0.0313 (17)
C7	0.0645 (15)	0.0758 (17)	0.0495 (12)	-0.0017 (12)	-0.0116 (11)	-0.0207 (12)
C22	0.0592 (14)	0.0859 (18)	0.0573 (14)	-0.0365 (13)	0.0016 (11)	-0.0130 (12)
C20	0.0358 (9)	0.0634 (13)	0.0352 (9)	-0.0130 (9)	-0.0097 (7)	-0.0022 (9)
C19	0.0358 (10)	0.0926 (18)	0.0471 (11)	-0.0182 (11)	0.0021 (8)	-0.0199 (12)
C18	0.0338 (10)	0.0814 (16)	0.0374 (10)	0.0005 (10)	-0.0088 (8)	-0.0202 (10)
C21	0.0498 (13)	0.134 (3)	0.0687 (16)	-0.0070 (15)	0.0015 (12)	-0.0587 (18)
C17	0.120 (3)	0.0474 (14)	0.091 (2)	-0.0023 (16)	-0.0362 (19)	-0.0020 (14)
C15	0.0884 (18)	0.0439 (12)	0.0479 (12)	-0.0191 (12)	-0.0078 (11)	-0.0064 (10)
C14	0.113 (2)	0.0561 (15)	0.0652 (16)	-0.0431 (16)	-0.0051 (15)	-0.0065 (12)
C13	0.0761 (16)	0.0663 (16)	0.0517 (13)	-0.0381 (13)	0.0072 (11)	-0.0161 (11)
C16	0.083 (2)	0.107 (2)	0.094 (2)	-0.0548 (19)	-0.0014 (17)	-0.0217 (19)
C12	0.0578 (14)	0.0847 (18)	0.0626 (15)	-0.0164 (13)	-0.0202 (12)	-0.0057 (13)
C10	0.0481 (11)	0.0515 (12)	0.0455 (11)	-0.0135 (9)	-0.0067 (9)	-0.0059 (9)
C9	0.0456 (11)	0.0514 (12)	0.0582 (13)	-0.0108 (10)	-0.0026 (9)	-0.0100 (10)
C8	0.0458 (11)	0.0438 (11)	0.0475 (11)	-0.0114 (9)	0.0030 (8)	-0.0104 (9)
C11	0.0517 (13)	0.0713 (16)	0.0597 (14)	-0.0113 (11)	0.0108 (10)	-0.0246 (12)
N4	0.0589 (10)	0.0431 (9)	0.0376 (8)	-0.0119 (8)	-0.0063 (7)	-0.0074 (7)
N5	0.0536 (10)	0.0519 (10)	0.0453 (9)	-0.0183 (8)	-0.0016 (8)	-0.0118 (8)
N2	0.0446 (9)	0.0377 (8)	0.0355 (8)	-0.0113 (7)	0.0002 (6)	-0.0074 (6)
N1	0.0502 (9)	0.0439 (9)	0.0366 (8)	-0.0114 (7)	-0.0008 (7)	-0.0097 (7)
N3	0.0765 (15)	0.0810 (15)	0.0470 (11)	0.0031 (12)	-0.0093 (10)	-0.0325 (11)
O1	0.0531 (8)	0.0468 (8)	0.0354 (7)	-0.0006 (6)	-0.0065 (6)	-0.0134 (6)
O2	0.0447 (7)	0.0484 (8)	0.0381 (7)	-0.0130 (6)	-0.0065 (6)	0.0015 (6)
O1W	0.1104 (15)	0.0549 (10)	0.0484 (9)	-0.0122 (10)	-0.0052 (9)	-0.0130 (8)
O4	0.0411 (7)	0.0477 (8)	0.0418 (7)	-0.0116 (6)	0.0023 (6)	-0.0086 (6)
O5	0.0520 (8)	0.0584 (9)	0.0394 (7)	-0.0057 (7)	-0.0034 (6)	-0.0175 (6)
O3	0.0483 (10)	0.1095 (16)	0.0922 (14)	0.0055 (10)	-0.0118 (9)	-0.0415 (12)
Co1	0.04265 (16)	0.04062 (16)	0.03192 (14)	-0.00718 (11)	-0.00145 (10)	-0.00691 (10)

Tableau IV : Paramètres géométriques (Å, °)

C1—O1	1.291 (2)	C14—C13	1.372 (4)
C1—N1	1.332 (3)	C13—N5	1.353 (3)
C1—C2	1.464 (3)	C13—C16	1.492 (4)
C2—C7	1.399 (3)	C12—C10	1.510 (3)
C2—C3	1.416 (3)	C10—O2	1.380 (3)
C3—N3	1.346 (3)	C10—N5	1.500 (3)
C3—C4	1.407 (3)	C10—C9	1.555 (3)
C4—C5	1.360 (4)	C9—O3	1.209 (3)
C5—C6	1.389 (4)	C9—C8	1.491 (3)
C6—C7	1.378 (4)	C8—N2	1.296 (3)
C22—C20	1.498 (3)	C8—C11	1.491 (3)
C20—O4	1.273 (2)	N4—N5	1.366 (3)
C20—C19	1.385 (3)	N4—Co1	1.9063 (18)
C19—C18	1.379 (3)	N2—N1	1.376 (2)
C18—O5	1.259 (3)	N2—Co1	1.8858 (16)
C18—C21	1.513 (3)	O1—Co1	1.8922 (15)
C17—C15	1.486 (4)	O2—Co1	1.8720 (15)
C15—N4	1.327 (3)	O4—Co1	1.8870 (15)
C15—C14	1.387 (4)	O5—Co1	1.8985 (14)
O1—C1—N1	122.52 (18)	O3—C9—C10	120.5 (2)
O1—C1—C2	117.98 (18)	C8—C9—C10	120.03 (18)
N1—C1—C2	119.51 (17)	N2—C8—C9	118.68 (18)
C7—C2—C3	118.5 (2)	N2—C8—C11	122.7 (2)
C7—C2—C1	117.26 (18)	C9—C8—C11	118.57 (19)
C3—C2—C1	124.29 (19)	C15—N4—N5	107.38 (19)

N3—C3—C4	118.8 (2)	C15—N4—Co1	141.43 (17)
N3—C3—C2	123.3 (2)	N5—N4—Co1	111.20 (13)
C4—C3—C2	117.9 (2)	C13—N5—N4	110.55 (19)
C5—C4—C3	122.0 (2)	C13—N5—C10	136.0 (2)
C4—C5—C6	120.6 (2)	N4—N5—C10	113.27 (16)
C7—C6—C5	118.6 (3)	C8—N2—N1	118.23 (16)
C6—C7—C2	122.4 (2)	C8—N2—Co1	128.97 (14)
O4—C20—C19	125.2 (2)	N1—N2—Co1	112.80 (12)
O4—C20—C22	114.61 (19)	C1—N1—N2	109.81 (15)
C19—C20—C22	120.14 (19)	C1—O1—Co1	109.23 (12)
C18—C19—C20	125.5 (2)	C10—O2—Co1	109.96 (12)
O5—C18—C19	125.33 (19)	C20—O4—Co1	123.63 (14)
O5—C18—C21	114.2 (2)	C18—O5—Co1	123.92 (14)
C19—C18—C21	120.5 (2)	O2—Co1—N2	93.94 (7)
N4—C15—C14	108.2 (2)	O2—Co1—O4	90.47 (7)
N4—C15—C17	122.0 (2)	N2—Co1—O4	87.78 (6)
C14—C15—C17	129.9 (2)	O2—Co1—O1	176.14 (6)
C13—C14—C15	108.4 (2)	N2—Co1—O1	82.91 (7)
N5—C13—C14	105.4 (2)	O4—Co1—O1	87.19 (7)
N5—C13—C16	124.9 (3)	O2—Co1—O5	91.63 (7)
C14—C13—C16	129.6 (2)	N2—Co1—O5	173.29 (6)
O2—C10—N5	106.14 (17)	O4—Co1—O5	95.92 (7)
O2—C10—C12	110.09 (18)	O1—Co1—O5	91.66 (7)
N5—C10—C12	112.26 (19)	O2—Co1—N4	83.12 (7)
O2—C10—C9	111.16 (17)	N2—Co1—N4	89.10 (7)
N5—C10—C9	105.79 (16)	O4—Co1—N4	172.67 (7)
C12—C10—C9	111.23 (19)	O1—Co1—N4	99.01 (7)
O3—C9—C8	119.5 (2)	O5—Co1—N4	87.85 (7)

Complexes 2

Tableau I : Données cristallographiques du complexe 2

Crystal data	
$C_{38}H_{36}Cu_2N_{12}O_6 \cdot 2(C_2H_6S) \cdot 2(O)$	$V = 2271.9 (7) \text{ \AA}^3$
$M_r = 520.06$	$Z = 4$
Monoclinic, $P2_1/c$	$F(000) = 1076$
$a = 11.770 (2) \text{ \AA}$	$D_x = 1.520 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 8.4569 (15) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 22.844 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 1.09 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 92.410 (8)^\circ$	$T = 273 \text{ K}$
Data collection	
Detector resolution: $18.4 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.081$
Absorption correction: :	$\theta_{\text{max}} = 25.1^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.1^\circ$
	$h = -13 \rightarrow 14$
14165 measured reflections	$k = -10 \rightarrow 9$
3998 independent reflections	$l = -27 \rightarrow 27$
3129 reflections with $I > 2\sigma(I)$	
Refinement	
Refinement on F^2	Hydrogen site location: mixed
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.066$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1044P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0.174$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$

$S = 1.06$	$\Delta\rho_{\max} = 0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
3998 reflections	$\Delta\rho_{\min} = -0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
322 parameters	Extinction correction: <i>SHELXL2014/7</i> (Sheldrick 2014, $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$)
0 restraints	Extinction coefficient: 0.025 (3)

Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 2.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Cu1	0.55282 (3)	0.31903 (5)	0.44615 (2)	0.0417 (3)	
O1	0.4114 (2)	0.2062 (3)	0.43371 (11)	0.0479 (7)	
O3	0.7552 (2)	0.4130 (4)	0.61355 (12)	0.0672 (9)	
O2	0.5630 (2)	0.4172 (3)	0.37077 (11)	0.0489 (7)	
C3	0.2487 (3)	-0.0651 (4)	0.52384 (16)	0.0413 (8)	
N3	0.3203 (3)	-0.0971 (4)	0.57345 (14)	0.0484 (8)	
H3A	0.2783	-0.1205	0.6038	0.058*	
H3B	0.3615	-0.0117	0.5827	0.058*	
N2	0.5315 (2)	0.2546 (4)	0.52661 (12)	0.0389 (7)	
N1	0.4404 (2)	0.1543 (4)	0.53221 (14)	0.0414 (7)	
N5	0.6775 (2)	0.4607 (3)	0.46481 (12)	0.0392 (7)	
N4	0.7149 (2)	0.5430 (4)	0.41767 (13)	0.0437 (7)	
C1	0.3839 (3)	0.1377 (4)	0.48090 (15)	0.0390 (8)	
C2	0.2806 (3)	0.0373 (4)	0.47854 (16)	0.0413 (8)	
C4	0.1466 (3)	-0.1473 (5)	0.51696 (19)	0.0519 (10)	
H4	0.1240	-0.2132	0.5469	0.062*	
C5	0.0782 (3)	-0.1334 (5)	0.4668 (2)	0.0572 (11)	
H5	0.0106	-0.1901	0.4633	0.069*	
C6	0.1089 (3)	-0.0363 (5)	0.42168 (19)	0.0551 (10)	
H6	0.0628	-0.0270	0.3878	0.066*	
C7	0.2103 (3)	0.0476 (5)	0.42790 (17)	0.0472 (9)	
H7	0.2319	0.1124	0.3974	0.057*	
C8	0.5971 (3)	0.2837 (5)	0.57242 (16)	0.0438 (9)	
C11	0.5783 (4)	0.2134 (6)	0.63071 (17)	0.0585 (11)	
H11A	0.6245	0.1205	0.6359	0.088*	
H11B	0.4996	0.1854	0.6332	0.088*	
H11C	0.5986	0.2889	0.6608	0.088*	
C9	0.6980 (3)	0.3907 (5)	0.56824 (17)	0.0472 (9)	
C10	0.7366 (3)	0.4703 (4)	0.51448 (17)	0.0460 (9)	
C13	0.6457 (3)	0.5163 (4)	0.37073 (15)	0.0400 (8)	
C14	0.6636 (3)	0.6051 (4)	0.31660 (16)	0.0433 (9)	
C15	0.7404 (3)	0.7325 (5)	0.31206 (18)	0.0488 (9)	
C16	0.7390 (4)	0.8156 (5)	0.2588 (2)	0.0655 (13)	
H16	0.7885	0.9003	0.2551	0.079*	
C17	0.6684 (5)	0.7773 (6)	0.2126 (2)	0.0678 (13)	
H17	0.6696	0.8362	0.1783	0.081*	
C18	0.5948 (4)	0.6512 (6)	0.21633 (19)	0.0635 (12)	
H18	0.5472	0.6237	0.1844	0.076*	
C19	0.5923 (3)	0.5669 (5)	0.26730 (17)	0.0530 (10)	
H19	0.5423	0.4822	0.2696	0.064*	
N6	0.8158 (3)	0.7777 (5)	0.35687 (18)	0.0680 (11)	
H6A	0.7862	0.7644	0.3922	0.082*	
H6B	0.8364	0.8809	0.3555	0.082*	
C12	0.8457 (4)	0.5612 (6)	0.5195 (2)	0.0634 (12)	
H12A	0.8724	0.5811	0.4810	0.095*	
H12B	0.9015	0.5007	0.5416	0.095*	
H12C	0.8332	0.6599	0.5389	0.095*	

S1B	0.0652 (2)	0.7226 (3)	0.20627 (9)	0.0694 (5)	0.65
O4A	0.1350 (6)	0.6360 (10)	0.1665 (3)	0.090 (2)	0.75
C1AA	0.0265 (6)	0.8983 (8)	0.1693 (3)	0.110 (2)	
H1AA	0.0556	0.9798	0.1448	0.164*	
H1AB	-0.0055	0.9453	0.2031	0.164*	
H1AC	-0.0313	0.8398	0.1477	0.164*	
C2AA	0.1477 (9)	0.8072 (9)	0.2625 (3)	0.153 (4)	
H2A1	0.0762	0.7877	0.2800	0.229*	
H2A2	0.1697	0.9152	0.2691	0.229*	
H2A3	0.2046	0.7384	0.2799	0.229*	
S1A	0.1350 (4)	0.7728 (6)	0.19116 (19)	0.0760 (10)	0.35
O4B	0.0728 (19)	0.591 (2)	0.1888 (9)	0.097 (7)	0.25

Tableau III : Facteurs d'agitation thermiques (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0447 (3)	0.0490 (4)	0.0311 (3)	0.00089 (18)	-0.0039 (2)	0.00481 (18)
O1	0.0473 (14)	0.0637 (18)	0.0320 (14)	-0.0024 (12)	-0.0058 (11)	0.0103 (12)
O3	0.0702 (18)	0.092 (3)	0.0384 (16)	-0.0045 (16)	-0.0164 (14)	-0.0039 (16)
O2	0.0549 (15)	0.0539 (17)	0.0371 (14)	-0.0071 (12)	-0.0069 (12)	0.0088 (12)
C3	0.0424 (18)	0.042 (2)	0.040 (2)	0.0133 (15)	0.0081 (15)	0.0080 (16)
N3	0.0547 (18)	0.052 (2)	0.0394 (18)	0.0046 (14)	0.0104 (14)	0.0033 (15)
N2	0.0408 (15)	0.0429 (17)	0.0330 (16)	0.0130 (13)	0.0019 (13)	-0.0026 (13)
N1	0.0458 (16)	0.0469 (18)	0.0318 (17)	0.0103 (13)	0.0037 (13)	0.0023 (13)
N5	0.0422 (15)	0.0400 (17)	0.0349 (16)	0.0095 (12)	-0.0029 (13)	-0.0011 (13)
N4	0.0473 (16)	0.0441 (18)	0.0395 (17)	0.0018 (13)	-0.0014 (13)	-0.0009 (14)
C1	0.0415 (18)	0.042 (2)	0.034 (2)	0.0121 (15)	0.0038 (15)	0.0024 (16)
C2	0.0382 (17)	0.044 (2)	0.042 (2)	0.0128 (15)	0.0071 (15)	0.0027 (16)
C4	0.046 (2)	0.053 (2)	0.058 (3)	0.0110 (17)	0.0170 (19)	0.0102 (19)
C5	0.0371 (19)	0.059 (3)	0.076 (3)	0.0032 (18)	0.006 (2)	0.000 (2)
C6	0.043 (2)	0.064 (3)	0.058 (3)	0.0072 (18)	-0.0051 (18)	-0.003 (2)
C7	0.047 (2)	0.049 (2)	0.046 (2)	0.0078 (17)	0.0005 (16)	0.0067 (18)
C8	0.048 (2)	0.050 (2)	0.034 (2)	0.0178 (16)	0.0038 (16)	-0.0034 (16)
C11	0.059 (2)	0.083 (3)	0.033 (2)	0.012 (2)	-0.0004 (19)	0.003 (2)
C9	0.050 (2)	0.053 (2)	0.038 (2)	0.0140 (17)	-0.0089 (17)	-0.0096 (18)
C10	0.051 (2)	0.043 (2)	0.043 (2)	0.0084 (16)	-0.0032 (17)	-0.0063 (17)
C13	0.0433 (18)	0.039 (2)	0.038 (2)	0.0066 (15)	0.0008 (15)	0.0013 (15)
C14	0.0441 (19)	0.046 (2)	0.040 (2)	0.0050 (16)	0.0031 (16)	0.0035 (17)
C15	0.053 (2)	0.049 (2)	0.045 (2)	0.0048 (18)	0.0069 (18)	0.0005 (19)
C16	0.075 (3)	0.057 (3)	0.065 (3)	-0.008 (2)	0.017 (3)	0.016 (2)
C17	0.093 (3)	0.067 (3)	0.044 (3)	-0.001 (3)	0.007 (2)	0.013 (2)
C18	0.092 (3)	0.065 (3)	0.033 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)	0.004 (2)
C19	0.065 (2)	0.053 (2)	0.041 (2)	-0.0010 (19)	-0.0004 (19)	0.0004 (19)
N6	0.072 (2)	0.066 (3)	0.066 (3)	-0.0169 (19)	-0.002 (2)	0.005 (2)
C12	0.064 (2)	0.066 (3)	0.059 (3)	-0.013 (2)	-0.013 (2)	-0.002 (2)
S1B	0.0824 (15)	0.0657 (15)	0.0598 (12)	-0.0061 (11)	0.0009 (11)	0.0013 (10)
O4A	0.113 (5)	0.088 (5)	0.068 (4)	0.036 (4)	0.000 (3)	-0.007 (3)
C1AA	0.122 (5)	0.099 (5)	0.108 (5)	0.035 (4)	0.008 (4)	0.017 (4)
C2AA	0.248 (11)	0.124 (7)	0.079 (5)	-0.030 (6)	-0.070 (6)	-0.003 (4)
S1A	0.066 (2)	0.100 (3)	0.063 (2)	0.011 (2)	0.0038 (19)	-0.002 (2)
O4B	0.137 (18)	0.058 (12)	0.090 (15)	0.009 (11)	-0.066 (13)	-0.018 (10)

Tableau III: Paramètres Géométriques (\AA , °)

Cu1—O2	1.920 (2)	C11—H11C	0.9600
Cu1—N5	1.929 (3)	C9—C10	1.488 (6)
Cu1—O1	1.929 (3)	C10—C12	1.497 (5)
Cu1—N2	1.943 (3)	C13—C14	1.469 (5)
Cu1—N3 ⁱ	2.451 (3)	C14—C15	1.413 (6)
O1—C1	1.278 (4)	C14—C19	1.413 (5)

O3—C9	1.226 (4)	C15—N6	1.380 (5)
O2—C13	1.284 (4)	C15—C16	1.404 (6)
C3—C4	1.392 (5)	C16—C17	1.355 (7)
C3—N3	1.410 (5)	C16—H16	0.9300
C3—C2	1.412 (5)	C17—C18	1.379 (7)
N3—Cu ^I	2.451 (3)	C17—H17	0.9300
N3—H3A	0.8900	C18—C19	1.366 (6)
N3—H3B	0.8900	C18—H18	0.9300
N2—C8	1.298 (5)	C19—H19	0.9300
N2—N1	1.378 (4)	N6—H6A	0.8993
N1—C1	1.330 (5)	N6—H6B	0.9068
N5—C10	1.308 (4)	C12—H12A	0.9600
N5—N4	1.370 (4)	C12—H12B	0.9600
N4—C13	1.338 (4)	C12—H12C	0.9600
C1—C2	1.482 (5)	S1B—O4B	1.190 (19)
C2—C7	1.397 (5)	S1B—C2AA	1.733 (7)
C4—C5	1.378 (6)	S1B—C1AA	1.760 (7)
C4—H4	0.9300	O4A—S1A	1.287 (8)
C5—C6	1.377 (6)	C1AA—S1A	1.718 (7)
C5—H5	0.9300	C1AA—H1AA	0.9600
C6—C7	1.390 (5)	C1AA—H1AB	0.9600
C6—H6	0.9300	C1AA—H1AC	0.9600
C7—H7	0.9300	C2AA—S1A	1.657 (8)
C8—C11	1.483 (5)	C2AA—H2A1	0.9600
C8—C9	1.499 (6)	C2AA—H2A2	0.9600
C11—H11A	0.9600	C2AA—H2A3	0.9600
C11—H11B	0.9600		
O2—Cu1—N5	81.60 (11)	H11B—C11—H11C	109.5
O2—Cu1—O1	99.66 (10)	O3—C9—C10	116.8 (4)
N5—Cu1—O1	169.66 (12)	O3—C9—C8	116.6 (4)
O2—Cu1—N2	170.03 (12)	C10—C9—C8	126.6 (3)
N5—Cu1—N2	95.30 (13)	N5—C10—C9	121.2 (3)
O1—Cu1—N2	81.72 (12)	N5—C10—C12	121.4 (4)
O2—Cu1—N3 ⁱ	96.07 (11)	C9—C10—C12	117.4 (3)
N5—Cu1—N3 ⁱ	93.00 (12)	O2—C13—N4	123.0 (3)
O1—Cu1—N3 ⁱ	97.06 (12)	O2—C13—C14	118.0 (3)
N2—Cu1—N3 ⁱ	93.55 (11)	N4—C13—C14	118.9 (3)
C1—O1—Cu1	110.3 (2)	C15—C14—C19	118.4 (3)
C13—O2—Cu1	111.0 (2)	C15—C14—C13	124.5 (3)
C4—C3—N3	118.6 (3)	C19—C14—C13	116.9 (3)
C4—C3—C2	118.6 (3)	N6—C15—C16	119.2 (4)
N3—C3—C2	122.6 (3)	N6—C15—C14	123.4 (4)
C3—N3—Cu1 ⁱ	110.4 (2)	C16—C15—C14	117.5 (4)
C3—N3—H3A	109.6	C17—C16—C15	122.7 (4)
Cu1 ⁱ —N3—H3A	109.6	C17—C16—H16	118.7
C3—N3—H3B	109.6	C15—C16—H16	118.7
Cu1 ⁱ —N3—H3B	109.6	C16—C17—C18	120.2 (4)
H3A—N3—H3B	108.1	C16—C17—H17	119.9
C8—N2—N1	118.7 (3)	C18—C17—H17	119.9
C8—N2—Cu1	127.9 (3)	C19—C18—C17	119.4 (4)
N1—N2—Cu1	113.1 (2)	C19—C18—H18	120.3
C1—N1—N2	110.2 (3)	C17—C18—H18	120.3
C10—N5—N4	118.3 (3)	C18—C19—C14	121.8 (4)
C10—N5—Cu1	127.0 (3)	C18—C19—H19	119.1
N4—N5—Cu1	114.1 (2)	C14—C19—H19	119.1
C13—N4—N5	109.9 (3)	C15—N6—H6A	111.7
O1—C1—N1	124.1 (3)	C15—N6—H6B	113.9
O1—C1—C2	117.8 (3)	H6A—N6—H6B	105.4
N1—C1—C2	118.1 (3)	C10—C12—H12A	109.5
C7—C2—C3	118.6 (3)	C10—C12—H12B	109.5
C7—C2—C1	116.8 (3)	H12A—C12—H12B	109.5

C3—C2—C1	124.6 (3)	C10—C12—H12C	109.5
C5—C4—C3	121.5 (4)	H12A—C12—H12C	109.5
C5—C4—H4	119.2	H12B—C12—H12C	109.5
C3—C4—H4	119.2	O4B—S1B—C2AA	126.0 (9)
C6—C5—C4	120.7 (4)	O4B—S1B—C1AA	130.8 (10)
C6—C5—H5	119.6	C2AA—S1B—C1AA	97.7 (4)
C4—C5—H5	119.6	S1A—C1AA—H1AA	109.5
C5—C6—C7	118.6 (4)	S1A—C1AA—H1AB	109.5
C5—C6—H6	120.7	H1AA—C1AA—H1AB	109.5
C7—C6—H6	120.7	S1A—C1AA—H1AC	109.5
C6—C7—C2	122.0 (4)	H1AA—C1AA—H1AC	109.5
C6—C7—H7	119.0	H1AB—C1AA—H1AC	109.5
C2—C7—H7	119.0	S1A—C2AA—H2A1	109.5
N2—C8—C11	122.8 (4)	S1A—C2AA—H2A2	109.5
N2—C8—C9	120.6 (3)	H2A1—C2AA—H2A2	109.5
C11—C8—C9	116.6 (3)	S1A—C2AA—H2A3	109.5
C8—C11—H11A	109.5	H2A1—C2AA—H2A3	109.5
C8—C11—H11B	109.5	H2A2—C2AA—H2A3	109.5
H11A—C11—H11B	109.5	O4A—S1A—C2AA	125.9 (5)
C8—C11—H11C	109.5	O4A—S1A—C1AA	116.2 (5)
H11A—C11—H11C	109.5	C2AA—S1A—C1AA	102.3 (5)
C4—C3—N3—Cu1 ⁱ	87.2 (3)	C11—C8—C9—O3	-1.1 (5)
C2—C3—N3—Cu1 ⁱ	-87.5 (4)	N2—C8—C9—C10	-1.5 (5)
C8—N2—N1—C1	-179.4 (3)	C11—C8—C9—C10	177.8 (3)
Cu1—N2—N1—C1	-5.3 (3)	N4—N5—C10—C9	176.9 (3)
C10—N5—N4—C13	178.6 (3)	Cu1—N5—C10—C9	-12.5 (5)
Cu1—N5—N4—C13	6.8 (3)	N4—N5—C10—C12	-3.4 (5)
Cu1—O1—C1—N1	5.4 (4)	Cu1—N5—C10—C12	167.2 (3)
Cu1—O1—C1—C2	-176.5 (2)	O3—C9—C10—N5	-176.1 (3)
N2—N1—C1—O1	-0.2 (5)	C8—C9—C10—N5	4.9 (6)
N2—N1—C1—C2	-178.2 (3)	O3—C9—C10—C12	4.1 (5)
C4—C3—C2—C7	-2.2 (5)	C8—C9—C10—C12	-174.8 (3)
N3—C3—C2—C7	172.5 (3)	Cu1—O2—C13—N4	0.8 (4)
C4—C3—C2—C1	177.1 (3)	Cu1—O2—C13—C14	-178.5 (2)
N3—C3—C2—C1	-8.2 (5)	N5—N4—C13—O2	-5.1 (5)
O1—C1—C2—C7	-11.0 (5)	N5—N4—C13—C14	174.2 (3)
N1—C1—C2—C7	167.1 (3)	O2—C13—C14—C15	171.0 (3)
O1—C1—C2—C3	169.7 (3)	N4—C13—C14—C15	-8.4 (5)
N1—C1—C2—C3	-12.1 (5)	O2—C13—C14—C19	-3.9 (5)
N3—C3—C4—C5	-173.4 (4)	N4—C13—C14—C19	176.8 (3)
C2—C3—C4—C5	1.4 (5)	C19—C14—C15—N6	-178.3 (4)
C3—C4—C5—C6	-0.3 (6)	C13—C14—C15—N6	6.9 (6)
C4—C5—C6—C7	-0.1 (6)	C19—C14—C15—C16	1.3 (5)
C5—C6—C7—C2	-0.7 (6)	C13—C14—C15—C16	-173.5 (4)
C3—C2—C7—C6	1.9 (5)	N6—C15—C16—C17	179.2 (5)
C1—C2—C7—C6	-177.5 (3)	C14—C15—C16—C17	-0.5 (6)
N1—N2—C8—C11	0.0 (5)	C15—C16—C17—C18	-0.7 (7)
Cu1—N2—C8—C11	-173.2 (3)	C16—C17—C18—C19	1.1 (7)
N1—N2—C8—C9	179.3 (3)	C17—C18—C19—C14	-0.2 (7)
Cu1—N2—C8—C9	6.1 (5)	C15—C14—C19—C18	-1.0 (6)
N2—C8—C9—O3	179.5 (3)	C13—C14—C19—C18	174.2 (4)

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y, -z+1$.

Complexe 3

Tableau I : Données cristallographiques du complexe 3

Crystal data

$C_{19}H_{18}N_6NiO_3 \cdot C_3H_7NO$	$V = 2263.0 (2) \text{ \AA}^3$
$M_r = 510.20$	$Z = 4$
Monoclinic, $P2_1/c$	$F(000) = 1064$
$a = 9.0688 (5) \text{ \AA}$	$D_x = 1.497 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 20.9077 (13) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 12.0722 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 0.90 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 98.642 (2)^\circ$	$T = 296 \text{ K}$

Data collection

22045 measured reflections	$\theta_{\max} = 28.5^\circ$, $\theta_{\min} = 3.3^\circ$
5619 independent reflections	$h = -8 \rightarrow 12$
2893 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -27 \rightarrow 27$
$R_{\text{int}} = 0.081$	$l = -15 \rightarrow 16$

Refinement

Refinement on F^2	12 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.060$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.165$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0755P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.99$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
5619 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.51 \text{ e \AA}^{-3}$
334 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.56 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau II : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 3.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Ni	0.18452 (5)	0.22759 (2)	0.45291 (4)	0.03511 (18)	
O1	0.1027 (3)	0.16660 (11)	0.5362 (2)	0.0414 (6)	
O2	0.2692 (3)	0.16847 (11)	0.3666 (2)	0.0399 (6)	
O3	0.1894 (3)	0.43974 (13)	0.4621 (3)	0.0603 (8)	
N5	0.2668 (3)	0.28669 (13)	0.3685 (3)	0.0328 (7)	
N4	0.3458 (3)	0.26060 (14)	0.2898 (3)	0.0365 (7)	
N1	0.0170 (3)	0.25672 (15)	0.6138 (3)	0.0383 (7)	
N2	0.0956 (3)	0.28465 (13)	0.5370 (3)	0.0337 (7)	
N6	0.4961 (4)	0.24932 (19)	0.1163 (3)	0.0604 (10)	
H6A	0.5169	0.2546	0.0488	0.072*	
H6B	0.4097	0.2670	0.1193	0.072*	
C1	0.0282 (4)	0.19407 (18)	0.6068 (3)	0.0346 (8)	
C14	0.4150 (4)	0.15897 (17)	0.2204 (3)	0.0364 (9)	
C19	0.4131 (4)	0.09175 (18)	0.2319 (4)	0.0445 (10)	
H19	0.3618	0.0738	0.2854	0.053*	
C7	-0.0310 (4)	0.0861 (2)	0.6699 (4)	0.0491 (11)	
H7	0.0199	0.0704	0.6143	0.059*	
C18	0.4847 (4)	0.0521 (2)	0.1665 (4)	0.0555 (12)	
H18	0.4812	0.0080	0.1756	0.067*	
C13	0.3395 (4)	0.19737 (18)	0.2952 (3)	0.0334 (8)	
C8	0.0974 (4)	0.34671 (18)	0.5347 (3)	0.0392 (9)	
C10	0.2633 (4)	0.34891 (18)	0.3728 (3)	0.0382 (9)	
C2	-0.0417 (4)	0.1526 (2)	0.6824 (3)	0.0421 (10)	
N3	-0.1327 (4)	0.23994 (19)	0.7887 (3)	0.0662 (11)	
H3A	-0.1397	0.2636	0.7266	0.079*	
H3B	-0.2133	0.2493	0.8191	0.079*	
C15	0.4911 (4)	0.1854 (2)	0.1363 (3)	0.0443 (10)	

C9	0.1828 (4)	0.38116 (18)	0.4568 (4)	0.0405 (9)	
C6	-0.0926 (5)	0.0433 (2)	0.7364 (4)	0.0617 (13)	
H6	-0.0834	-0.0005	0.7253	0.074*	
C11	0.0178 (4)	0.3863 (2)	0.6108 (4)	0.0510 (11)	
H11A	-0.0860	0.3750	0.6001	0.076*	
H11B	0.0280	0.4308	0.5939	0.076*	
H11C	0.0605	0.3784	0.6873	0.076*	
C3	-0.1218 (4)	0.1772 (2)	0.7668 (4)	0.0489 (11)	
C5	-0.1674 (5)	0.0655 (3)	0.8188 (4)	0.0675 (14)	
H5	-0.2078	0.0370	0.8652	0.081*	
C17	0.5618 (4)	0.0781 (3)	0.0873 (4)	0.0620 (13)	
H17	0.6124	0.0516	0.0440	0.074*	
C12	0.3381 (4)	0.38985 (18)	0.2971 (4)	0.0515 (11)	
H12A	0.4443	0.3849	0.3150	0.077*	
H12B	0.3120	0.4338	0.3066	0.077*	
H12C	0.3064	0.3773	0.2207	0.077*	
C16	0.5640 (4)	0.1430 (3)	0.0722 (4)	0.0605 (12)	
H16	0.6156	0.1596	0.0177	0.073*	
C4	-0.1825 (4)	0.1305 (3)	0.8327 (4)	0.0667 (14)	
H4	-0.2354	0.1445	0.8884	0.080*	
O4	-0.3132 (3)	0.19531 (18)	0.4498 (3)	0.0679 (9)	
N7	-0.3170 (16)	0.0916 (8)	0.4551 (15)	0.059 (4)	0.480 (6)
N7A	-0.2704 (14)	0.0826 (8)	0.4363 (12)	0.060 (4)	0.520 (6)
C20	-0.2747 (12)	0.1470 (6)	0.4213 (10)	0.057 (3)	0.480 (6)
H20	-0.2078	0.1470	0.3701	0.068*	0.480 (6)
C20A	-0.3339 (11)	0.1306 (9)	0.4805 (10)	0.072 (4)	0.520 (6)
H20A	-0.3950	0.1220	0.5341	0.086*	0.520 (6)
C21	-0.2545 (14)	0.0286 (7)	0.4228 (12)	0.0808 (17)	0.480 (6)
H21A	-0.3311	0.0048	0.3769	0.121*	0.480 (6)
H21B	-0.2191	0.0045	0.4893	0.121*	0.480 (6)
H21C	-0.1734	0.0363	0.3818	0.121*	0.480 (6)
C21A	-0.1732 (11)	0.0901 (5)	0.3513 (10)	0.0808 (17)	0.520 (6)
H21D	-0.0714	0.0930	0.3869	0.121*	0.520 (6)
H21E	-0.1998	0.1283	0.3089	0.121*	0.520 (6)
H21F	-0.1843	0.0538	0.3020	0.121*	0.520 (6)
C22	-0.4186 (12)	0.0897 (6)	0.5375 (10)	0.0808 (17)	0.480 (6)
H22A	-0.4060	0.0501	0.5780	0.121*	0.480 (6)
H22B	-0.5195	0.0930	0.5002	0.121*	0.480 (6)
H22C	-0.3972	0.1247	0.5888	0.121*	0.480 (6)
C22A	-0.3069 (12)	0.0175 (5)	0.4625 (11)	0.0808 (17)	0.520 (6)
H22D	-0.2168	-0.0070	0.4796	0.121*	0.520 (6)
H22E	-0.3691	-0.0011	0.3994	0.121*	0.520 (6)
H22F	-0.3591	0.0175	0.5261	0.121*	0.520 (6)

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique anisotropiques (\AA^2).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ni	0.0439 (3)	0.0292 (3)	0.0363 (3)	-0.0014 (2)	0.0190 (2)	-0.0002 (2)
O1	0.0538 (15)	0.0354 (15)	0.0408 (17)	-0.0010 (11)	0.0260 (12)	-0.0004 (12)
O2	0.0528 (15)	0.0315 (15)	0.0413 (17)	-0.0006 (11)	0.0260 (12)	0.0009 (12)
O3	0.0750 (19)	0.0334 (16)	0.078 (2)	-0.0025 (14)	0.0309 (16)	-0.0052 (15)
N5	0.0352 (15)	0.0299 (17)	0.0354 (19)	-0.0013 (12)	0.0124 (13)	-0.0048 (13)
N4	0.0365 (16)	0.033 (2)	0.043 (2)	-0.0027 (12)	0.0172 (14)	-0.0017 (14)
N1	0.0406 (17)	0.040 (2)	0.038 (2)	-0.0003 (13)	0.0178 (14)	0.0002 (14)
N2	0.0346 (15)	0.0336 (18)	0.0345 (19)	-0.0019 (12)	0.0103 (13)	-0.0030 (13)
N6	0.068 (2)	0.061 (2)	0.061 (3)	-0.0055 (18)	0.0392 (19)	0.0088 (19)
C1	0.0335 (18)	0.042 (2)	0.030 (2)	-0.0003 (15)	0.0108 (15)	0.0013 (17)
C14	0.0353 (19)	0.040 (2)	0.036 (2)	0.0008 (15)	0.0127 (16)	-0.0043 (17)
C19	0.044 (2)	0.043 (2)	0.047 (3)	0.0046 (17)	0.0098 (18)	-0.0058 (19)
C7	0.057 (2)	0.054 (3)	0.039 (3)	-0.011 (2)	0.0179 (19)	0.007 (2)

C18	0.056 (3)	0.050 (3)	0.059 (3)	0.015 (2)	0.006 (2)	-0.013 (2)
C13	0.0342 (18)	0.036 (2)	0.032 (2)	-0.0023 (15)	0.0105 (16)	-0.0019 (17)
C8	0.042 (2)	0.040 (2)	0.036 (2)	0.0011 (17)	0.0079 (17)	-0.0053 (17)
C10	0.0365 (19)	0.032 (2)	0.046 (3)	-0.0062 (15)	0.0067 (16)	0.0018 (17)
C2	0.039 (2)	0.055 (3)	0.034 (2)	-0.0009 (17)	0.0098 (17)	0.0040 (18)
N3	0.076 (2)	0.073 (3)	0.059 (3)	0.022 (2)	0.041 (2)	0.005 (2)
C15	0.040 (2)	0.053 (3)	0.043 (3)	-0.0019 (18)	0.0167 (18)	-0.008 (2)
C9	0.0385 (19)	0.034 (2)	0.049 (3)	0.0012 (17)	0.0067 (16)	-0.0020 (19)
C6	0.072 (3)	0.061 (3)	0.056 (3)	-0.014 (2)	0.022 (2)	0.011 (2)
C11	0.060 (2)	0.045 (2)	0.050 (3)	0.0071 (19)	0.016 (2)	-0.012 (2)
C3	0.038 (2)	0.070 (3)	0.042 (3)	0.0020 (19)	0.0141 (18)	0.007 (2)
C5	0.072 (3)	0.075 (4)	0.059 (4)	-0.020 (3)	0.021 (3)	0.020 (3)
C17	0.053 (3)	0.080 (4)	0.056 (3)	0.016 (2)	0.019 (2)	-0.022 (3)
C12	0.061 (2)	0.036 (2)	0.063 (3)	-0.0090 (18)	0.026 (2)	0.006 (2)
C16	0.056 (3)	0.077 (4)	0.055 (3)	0.002 (2)	0.031 (2)	-0.012 (3)
C4	0.052 (3)	0.111 (4)	0.043 (3)	-0.003 (3)	0.026 (2)	0.011 (3)
O4	0.068 (2)	0.070 (2)	0.071 (2)	-0.0003 (18)	0.0274 (17)	-0.014 (2)
N7	0.062 (7)	0.050 (6)	0.065 (7)	0.007 (6)	0.010 (6)	-0.019 (5)
N7A	0.062 (7)	0.064 (7)	0.056 (6)	-0.002 (5)	0.013 (5)	-0.001 (5)
C20	0.054 (6)	0.071 (9)	0.046 (7)	-0.006 (5)	0.009 (5)	-0.012 (5)
C20A	0.052 (6)	0.117 (12)	0.050 (7)	-0.013 (7)	0.022 (5)	-0.018 (7)
C21	0.081 (4)	0.074 (4)	0.094 (5)	-0.008 (3)	0.034 (3)	-0.009 (3)
C21A	0.081 (4)	0.074 (4)	0.094 (5)	-0.008 (3)	0.034 (3)	-0.009 (3)
C22	0.081 (4)	0.074 (4)	0.094 (5)	-0.008 (3)	0.034 (3)	-0.009 (3)
C22A	0.081 (4)	0.074 (4)	0.094 (5)	-0.008 (3)	0.034 (3)	-0.009 (3)

Tableau IV: paramètres Géométrique (Å, °)

Ni—N2	1.830 (3)	C6—H6	0.9300
Ni—N5	1.830 (3)	C11—H11A	0.9600
Ni—O1	1.847 (2)	C11—H11B	0.9600
Ni—O2	1.856 (2)	C11—H11C	0.9600
O1—C1	1.298 (4)	C3—C4	1.423 (6)
O2—C13	1.296 (4)	C5—C4	1.377 (7)
O3—C9	1.227 (4)	C5—H5	0.9300
N5—C10	1.302 (4)	C17—C16	1.369 (6)
N5—N4	1.386 (4)	C17—H17	0.9300
N4—C13	1.325 (4)	C12—H12A	0.9600
N1—C1	1.317 (4)	C12—H12B	0.9600
N1—N2	1.381 (4)	C12—H12C	0.9600
N2—C8	1.298 (4)	C16—H16	0.9300
N6—C15	1.359 (5)	C4—H4	0.9300
N6—H6A	0.8710	O4—C20	1.139 (12)
N6—H6B	0.8721	O4—C20A	1.423 (19)
C1—C2	1.469 (5)	N7—C20	1.30 (2)
C14—C19	1.413 (5)	N7—C22	1.455 (19)
C14—C15	1.422 (5)	N7—C21	1.509 (18)
C14—C13	1.454 (5)	N7A—C20A	1.310 (18)
C19—C18	1.373 (5)	N7A—C22A	1.45 (2)
C19—H19	0.9300	N7A—C21A	1.458 (16)
C7—C6	1.376 (5)	C20—H20	0.9300
C7—C2	1.403 (5)	C20A—H20A	0.9300
C7—H7	0.9300	C21—H21A	0.9600
C18—C17	1.379 (6)	C21—H21B	0.9600
C18—H18	0.9300	C21—H21C	0.9600
C8—C9	1.490 (5)	C21A—H21D	0.9600
C8—C11	1.500 (5)	C21A—H21E	0.9600
C10—C12	1.488 (5)	C21A—H21F	0.9600
C10—C9	1.497 (5)	C22—H22A	0.9600
C2—C3	1.433 (5)	C22—H22B	0.9600
N3—C3	1.344 (5)	C22—H22C	0.9600

N3—H3A	0.8918	C22A—H22D	0.9600
N3—H3B	0.8882	C22A—H22E	0.9600
C15—C16	1.406 (5)	C22A—H22F	0.9600
C6—C5	1.367 (7)		
N2—Ni—N5	96.82 (12)	C8—C11—H11C	109.5
N2—Ni—O1	84.35 (12)	H11A—C11—H11C	109.5
N5—Ni—O1	178.81 (12)	H11B—C11—H11C	109.5
N2—Ni—O2	178.27 (11)	N3—C3—C4	121.0 (4)
N5—Ni—O2	84.24 (11)	N3—C3—C2	123.4 (4)
O1—Ni—O2	94.58 (10)	C4—C3—C2	115.5 (4)
C1—O1—Ni	110.1 (2)	C6—C5—C4	119.6 (4)
C13—O2—Ni	110.4 (2)	C6—C5—H5	120.2
C10—N5—N4	116.0 (3)	C4—C5—H5	120.2
C10—N5—Ni	129.7 (3)	C16—C17—C18	120.2 (4)
N4—N5—Ni	114.3 (2)	C16—C17—H17	119.9
C13—N4—N5	109.2 (3)	C18—C17—H17	119.9
C1—N1—N2	109.0 (3)	C10—C12—H12A	109.5
C8—N2—N1	116.5 (3)	C10—C12—H12B	109.5
C8—N2—Ni	129.2 (3)	H12A—C12—H12B	109.5
N1—N2—Ni	114.3 (2)	C10—C12—H12C	109.5
C15—N6—H6A	108.0	H12A—C12—H12C	109.5
C15—N6—H6B	110.9	H12B—C12—H12C	109.5
H6A—N6—H6B	107.8	C17—C16—C15	122.3 (4)
O1—C1—N1	122.3 (3)	C17—C16—H16	118.8
O1—C1—C2	117.5 (3)	C15—C16—H16	118.8
N1—C1—C2	120.1 (3)	C5—C4—C3	123.8 (4)
C19—C14—C15	118.1 (3)	C5—C4—H4	118.1
C19—C14—C13	118.3 (3)	C3—C4—H4	118.1
C15—C14—C13	123.5 (3)	C20—N7—C22	119.0 (14)
C18—C19—C14	122.1 (4)	C20—N7—C21	123.8 (15)
C18—C19—H19	119.0	C22—N7—C21	117.0 (14)
C14—C19—H19	119.0	C20A—N7A—C22A	120.1 (14)
C6—C7—C2	122.8 (4)	C20A—N7A—C21A	123.7 (14)
C6—C7—H7	118.6	C22A—N7A—C21A	115.9 (12)
C2—C7—H7	118.6	O4—C20—N7	125.2 (14)
C19—C18—C17	119.5 (4)	O4—C20—H20	117.4
C19—C18—H18	120.2	N7—C20—H20	117.4
C17—C18—H18	120.2	N7A—C20A—O4	122.6 (12)
O2—C13—N4	121.8 (3)	N7A—C20A—H20A	118.7
O2—C13—C14	118.7 (3)	O4—C20A—H20A	118.7
N4—C13—C14	119.5 (3)	N7—C21—H21A	109.5
N2—C8—C9	120.4 (3)	N7—C21—H21B	109.5
N2—C8—C11	122.0 (3)	H21A—C21—H21B	109.5
C9—C8—C11	117.6 (3)	N7—C21—H21C	109.5
N5—C10—C12	122.3 (3)	H21A—C21—H21C	109.5
N5—C10—C9	119.6 (3)	H21B—C21—H21C	109.5
C12—C10—C9	118.1 (3)	N7A—C21A—H21D	109.5
C7—C2—C3	118.9 (4)	N7A—C21A—H21E	109.5
C7—C2—C1	118.3 (3)	H21D—C21A—H21E	109.5
C3—C2—C1	122.8 (4)	N7A—C21A—H21F	109.5
C3—N3—H3A	111.9	H21D—C21A—H21F	109.5
C3—N3—H3B	112.6	H21E—C21A—H21F	109.5
H3A—N3—H3B	105.5	N7—C22—H22A	109.5
N6—C15—C16	119.4 (4)	N7—C22—H22B	109.5
N6—C15—C14	122.8 (3)	H22A—C22—H22B	109.5
C16—C15—C14	117.8 (4)	N7—C22—H22C	109.5
O3—C9—C8	118.4 (3)	H22A—C22—H22C	109.5
O3—C9—C10	117.4 (3)	H22B—C22—H22C	109.5
C8—C9—C10	124.2 (3)	N7A—C22A—H22D	109.5
C5—C6—C7	119.5 (4)	N7A—C22A—H22E	109.5
C5—C6—H6	120.2	H22D—C22A—H22E	109.5

C7—C6—H6	120.2	N7A—C22A—H22F	109.5
C8—C11—H11A	109.5	H22D—C22A—H22F	109.5
C8—C11—H11B	109.5	H22E—C22A—H22F	109.5
H11A—C11—H11B	109.5		
N2—Ni—O1—C1	0.3 (2)	N4—N5—C10—C9	-178.9 (3)
O2—Ni—O1—C1	-178.3 (2)	Ni—N5—C10—C9	0.1 (5)
N5—Ni—O2—C13	0.2 (2)	C6—C7—C2—C3	-0.9 (6)
O1—Ni—O2—C13	-179.9 (2)	C6—C7—C2—C1	-180.0 (4)
N2—Ni—N5—C10	1.8 (3)	O1—C1—C2—C7	-3.4 (5)
O2—Ni—N5—C10	-179.6 (3)	N1—C1—C2—C7	178.1 (3)
N2—Ni—N5—N4	-179.2 (2)	O1—C1—C2—C3	177.5 (3)
O2—Ni—N5—N4	-0.6 (2)	N1—C1—C2—C3	-1.0 (5)
C10—N5—N4—C13	180.0 (3)	C19—C14—C15—N6	178.1 (3)
Ni—N5—N4—C13	0.8 (3)	C13—C14—C15—N6	-2.1 (6)
C1—N1—N2—C8	-179.0 (3)	C19—C14—C15—C16	-2.0 (5)
C1—N1—N2—Ni	0.6 (4)	C13—C14—C15—C16	177.8 (3)
N5—Ni—N2—C8	-1.2 (3)	N2—C8—C9—O3	-175.5 (3)
O1—Ni—N2—C8	179.0 (3)	C11—C8—C9—O3	3.1 (5)
N5—Ni—N2—N1	179.3 (2)	N2—C8—C9—C10	3.7 (6)
O1—Ni—N2—N1	-0.5 (2)	C11—C8—C9—C10	-177.6 (3)
Ni—O1—C1—N1	0.0 (4)	N5—C10—C9—O3	176.1 (3)
Ni—O1—C1—C2	-178.5 (2)	C12—C10—C9—O3	-3.5 (5)
N2—N1—C1—O1	-0.4 (5)	N5—C10—C9—C8	-3.2 (5)
N2—N1—C1—C2	178.0 (3)	C12—C10—C9—C8	177.3 (3)
C15—C14—C19—C18	1.4 (6)	C2—C7—C6—C5	-0.2 (7)
C13—C14—C19—C18	-178.4 (3)	C7—C2—C3—N3	176.9 (4)
C14—C19—C18—C17	0.3 (6)	C1—C2—C3—N3	-4.1 (6)
Ni—O2—C13—N4	0.3 (4)	C7—C2—C3—C4	1.0 (5)
Ni—O2—C13—C14	179.4 (2)	C1—C2—C3—C4	180.0 (3)
N5—N4—C13—O2	-0.7 (5)	C7—C6—C5—C4	1.2 (7)
N5—N4—C13—C14	-179.9 (3)	C19—C18—C17—C16	-1.5 (6)
C19—C14—C13—O2	-2.4 (5)	C18—C17—C16—C15	0.8 (7)
C15—C14—C13—O2	177.8 (3)	N6—C15—C16—C17	-179.2 (4)
C19—C14—C13—N4	176.7 (3)	C14—C15—C16—C17	0.9 (6)
C15—C14—C13—N4	-3.1 (5)	C6—C5—C4—C3	-1.2 (7)
N1—N2—C8—C9	178.3 (3)	N3—C3—C4—C5	-176.0 (4)
Ni—N2—C8—C9	-1.2 (5)	C2—C3—C4—C5	0.0 (6)
N1—N2—C8—C11	-0.3 (5)	C22—N7—C20—O4	-2 (2)
Ni—N2—C8—C11	-179.8 (3)	C21—N7—C20—O4	-174.9 (12)
N4—N5—C10—C12	0.6 (5)	C22A—N7A—C20A—O4	-173.9 (10)
Ni—N5—C10—C12	179.6 (3)	C21A—N7A—C20A—O4	0 (2)

Complexe 4

Tableau I : Données cristallographiques

$C_{56}H_{78}Cu_2N_{14}O_{20}$	$\gamma = 96.013 (1)^\circ$
$M_r = 1394.40$	$V = 3225.71 (12) \text{ \AA}^3$
Triclinic, $P1$	$Z = 2$
$a = 13.3027 (3) \text{ \AA}$	$F(000) = 1460$
$b = 15.0513 (3) \text{ \AA}$	$D_x = 1.436 \text{ Mg m}^{-3}$
$c = 17.0834 (4) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\alpha = 96.814 (1)^\circ$	$\mu = 0.74 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.284 (1)^\circ$	$T = 296 \text{ K}$

Data collection

50783 measured reflections	$\theta_{\max} = 27.5^\circ$, $\theta_{\min} = 1.7^\circ$
14516 independent reflections	$h = -17 \rightarrow 17$
7273 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -19 \rightarrow 19$
$R_{\text{int}} = 0.047$	$l = -22 \rightarrow 21$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.062$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.208$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1074P)^2 + 0.5874P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.01$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
14516 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 1.13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
853 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tableau II: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 4.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu2	0.94133 (3)	0.79965 (3)	0.61091 (3)	0.04244 (17)
Cu1	0.05513 (3)	0.70301 (3)	0.39619 (3)	0.04341 (17)
O4	0.12184 (17)	0.65412 (18)	0.49393 (14)	0.0442 (6)
O11	0.87463 (17)	0.84649 (18)	0.51217 (14)	0.0436 (6)
O8	0.81920 (18)	0.75718 (19)	0.64148 (15)	0.0487 (7)
O14	1.28631 (19)	0.8237 (2)	0.74607 (17)	0.0616 (8)
O1	0.17734 (18)	0.7469 (2)	0.36665 (15)	0.0485 (7)
O7	-0.28931 (19)	0.6752 (2)	0.25826 (17)	0.0613 (8)
O6	0.3367 (2)	0.5757 (2)	0.75652 (18)	0.0658 (9)
H6O	0.347931	0.553787	0.799313	0.099*
O2	0.2544 (2)	0.8582 (2)	0.06191 (16)	0.0645 (9)
H2O	0.305828	0.862176	0.044380	0.097*
O13	0.6630 (2)	0.9166 (3)	0.23584 (19)	0.0718 (10)
H13O	0.629361	0.875556	0.249504	0.108*
O9	0.7324 (2)	0.6324 (2)	0.94067 (16)	0.0612 (8)
H9O	0.796024	0.631234	0.959545	0.092*
O3	0.52148 (19)	0.8301 (3)	0.30510 (17)	0.0684 (9)
H3O	0.529481	0.824866	0.353618	0.103*
N5	1.0143 (2)	0.7681 (2)	0.71566 (17)	0.0372 (7)
N3	-0.0709 (2)	0.6604 (2)	0.42342 (17)	0.0385 (7)
N1	-0.0178 (2)	0.7289 (2)	0.28926 (17)	0.0399 (7)
N7	1.0666 (2)	0.8362 (2)	0.58082 (17)	0.0370 (7)
N2	0.0486 (2)	0.7578 (2)	0.24676 (17)	0.0413 (7)
H2N	0.028827	0.769425	0.197093	0.050*
O12	1.0225 (2)	1.0229 (2)	0.26367 (19)	0.0674 (9)
H12O	0.994534	1.035808	0.218025	0.101*
O6D	0.9350 (2)	0.0636 (2)	0.11444 (18)	0.0663 (9)
N4	-0.0499 (2)	0.6328 (2)	0.49922 (17)	0.0424 (8)
H4N	-0.096307	0.619992	0.524040	0.051*
O5	-0.0162 (2)	0.4825 (3)	0.7536 (2)	0.0759 (10)
H5O	-0.075553	0.495837	0.734934	0.114*
N6	0.9480 (2)	0.7374 (2)	0.75829 (17)	0.0410 (7)
H6N	0.967878	0.722502	0.806770	0.049*
O10	0.4786 (2)	0.6800 (3)	0.69732 (19)	0.0803 (11)
H10O	0.438443	0.652122	0.717574	0.120*
N8	1.0458 (2)	0.8625 (2)	0.50469 (17)	0.0425 (8)
H8N	1.092106	0.873351	0.479303	0.051*

O5D	0.4239 (2)	0.8800 (3)	0.01090 (19)	0.0821 (10)
N6D	1.0643 (3)	0.1040 (2)	0.0576 (2)	0.0533 (9)
O2D	0.9409 (3)	0.6303 (2)	0.0052 (2)	0.0864 (11)
C17	-0.1955 (3)	0.6839 (3)	0.2971 (2)	0.0431 (9)
C36	1.1924 (3)	0.8118 (3)	0.7072 (2)	0.0423 (9)
N2D	1.1039 (3)	0.5997 (3)	0.0579 (2)	0.0643 (10)
C5	0.3892 (3)	0.8447 (3)	0.1850 (2)	0.0434 (9)
H5	0.442228	0.861002	0.161491	0.052*
C2	0.2318 (3)	0.7958 (2)	0.2558 (2)	0.0372 (8)
C37	1.1159 (3)	0.7768 (3)	0.7508 (2)	0.0392 (9)
C16	-0.1689 (3)	0.6617 (3)	0.3823 (2)	0.0420 (9)
C35	1.1643 (3)	0.8349 (3)	0.6216 (2)	0.0431 (9)
N5D	0.5315 (3)	0.8954 (3)	-0.0694 (2)	0.0670 (11)
C21	0.7650 (3)	0.7041 (2)	0.7504 (2)	0.0381 (8)
O3D	0.3784 (3)	0.5270 (4)	0.9017 (2)	0.1133 (15)
C14	0.1960 (3)	0.5987 (3)	0.6449 (2)	0.0439 (9)
H14	0.244886	0.624219	0.621261	0.053*
C3	0.2050 (3)	0.8164 (3)	0.1763 (2)	0.0415 (9)
H3	0.134290	0.814739	0.146887	0.050*
C29	0.9823 (3)	0.9464 (3)	0.3645 (2)	0.0415 (9)
H29	1.054235	0.952386	0.392171	0.050*
C24	0.6071 (3)	0.6554 (3)	0.8207 (2)	0.0486 (10)
H24	0.554442	0.639406	0.844619	0.058*
C18	-0.1189 (3)	0.7157 (3)	0.2526 (2)	0.0422 (9)
C4	0.2843 (3)	0.8398 (3)	0.1403 (2)	0.0423 (9)
C22	0.7923 (3)	0.6791 (3)	0.8289 (2)	0.0425 (9)
H22	0.862631	0.678327	0.857759	0.051*
C23	0.7116 (3)	0.6555 (3)	0.8628 (2)	0.0441 (9)
C33	0.8007 (3)	0.8948 (3)	0.3558 (2)	0.0440 (9)
H33	0.751475	0.867403	0.378095	0.053*
N1D	0.6225 (3)	0.9161 (3)	0.5904 (2)	0.0668 (11)
C30	0.9480 (3)	0.9787 (3)	0.2911 (2)	0.0458 (9)
C1	0.1483 (3)	0.7654 (3)	0.2931 (2)	0.0388 (9)
C13	0.2300 (3)	0.5666 (3)	0.7193 (2)	0.0442 (9)
O4D	0.7820 (3)	0.4802 (3)	0.6806 (3)	0.0947 (12)
C8	0.0530 (3)	0.6285 (3)	0.5287 (2)	0.0413 (9)
C10	0.0151 (3)	0.5536 (3)	0.6420 (2)	0.0418 (9)
H10	-0.057062	0.549665	0.616152	0.050*
C9	0.0884 (3)	0.5924 (2)	0.6063 (2)	0.0393 (9)
C6	0.4156 (3)	0.8254 (3)	0.2649 (2)	0.0464 (10)
C28	0.9077 (3)	0.9045 (3)	0.3971 (2)	0.0395 (9)
C27	0.9433 (3)	0.8690 (3)	0.4755 (2)	0.0392 (9)
O1D	0.5547 (3)	0.8376 (3)	0.4629 (2)	0.1142 (16)
C7	0.3377 (3)	0.8007 (3)	0.3009 (2)	0.0431 (9)
H7	0.355872	0.787494	0.354466	0.052*
C32	0.7672 (3)	0.9262 (3)	0.2811 (2)	0.0485 (10)
C11	0.0506 (3)	0.5214 (3)	0.7155 (2)	0.0470 (10)
C26	0.6601 (3)	0.7035 (3)	0.7075 (2)	0.0484 (10)
H26	0.642473	0.719526	0.654909	0.058*
C12	0.1588 (3)	0.5273 (3)	0.7554 (2)	0.0483 (10)
H12	0.182609	0.505378	0.804980	0.058*
N4D	0.6242 (3)	0.4196 (3)	0.5906 (2)	0.0709 (11)
C18D	0.9694 (4)	0.1013 (3)	0.0652 (3)	0.0554 (11)
H18D	0.922706	0.131000	0.029645	0.067*
C31	0.8395 (3)	0.9681 (3)	0.2485 (2)	0.0485 (10)
H31	0.816710	0.989334	0.198449	0.058*
C20	0.8485 (3)	0.7342 (3)	0.7132 (2)	0.0383 (8)
C25	0.5807 (3)	0.6791 (3)	0.7423 (2)	0.0491 (10)
C38	1.1633 (3)	0.7546 (3)	0.8347 (2)	0.0511 (10)
H38B	1.190969	0.809563	0.873043	0.077*
H38C	1.219478	0.719722	0.833755	0.077*
H38A	1.109999	0.720289	0.851295	0.077*

C7D	1.0081 (4)	0.6091 (3)	0.0604 (3)	0.0687 (13)
H7D	0.990739	0.598701	0.107912	0.082*
C15D	0.4393 (4)	0.8887 (3)	-0.0559 (3)	0.0692 (14)
H15D	0.380451	0.890586	-0.100218	0.083*
C34	1.2552 (3)	0.8602 (3)	0.5894 (3)	0.0612 (12)
H34A	1.264186	0.809066	0.553940	0.092*
H34B	1.318585	0.878277	0.634816	0.092*
H34C	1.241292	0.909326	0.558807	0.092*
C19	-0.1646 (3)	0.7322 (3)	0.1666 (2)	0.0636 (13)
H19B	-0.112686	0.769421	0.150892	0.095*
H19A	-0.225467	0.762298	0.163312	0.095*
H19C	-0.185186	0.675502	0.130067	0.095*
C16D	1.1467 (4)	0.0641 (4)	0.1128 (3)	0.0742 (14)
16D1	1.196790	0.111280	0.150999	0.111*
16D2	1.182381	0.029534	0.080880	0.111*
16D3	1.115030	0.025168	0.142710	0.111*
N3D	0.4713 (5)	0.3949 (4)	0.9121 (3)	0.1063 (17)
C15	-0.2590 (3)	0.6368 (3)	0.4156 (3)	0.0593 (12)
H15C	-0.243874	0.588637	0.447386	0.089*
H15A	-0.322601	0.617231	0.370685	0.089*
H15B	-0.268372	0.688405	0.450232	0.089*
C2D	0.6294 (4)	0.8747 (4)	0.5216 (3)	0.0844 (17)
H2D	0.696919	0.872965	0.516286	0.101*
C9D	1.1804 (4)	0.5776 (4)	0.1302 (3)	0.0813 (15)
H9D1	1.145809	0.565937	0.171050	0.122*
H9D2	1.236473	0.627490	0.152718	0.122*
H9D3	1.209217	0.524829	0.114357	0.122*
C12D	0.5217 (4)	0.4135 (4)	0.8523 (4)	0.0927 (18)
12D3	0.478089	0.444933	0.813148	0.139*
12D1	0.532413	0.357827	0.824227	0.139*
12D2	0.588782	0.450533	0.878754	0.139*
C17D	1.0948 (4)	0.1477 (3)	-0.0059 (3)	0.0681 (13)
17D3	1.105993	0.102596	-0.046141	0.102*
17D2	1.159011	0.189180	0.019012	0.102*
17D1	1.039576	0.179941	-0.032426	0.102*
C10D	0.3982 (5)	0.4525 (6)	0.9280 (3)	0.099 (2)
H10D	0.359635	0.433331	0.962204	0.119*
C14D	0.5438 (5)	0.9088 (4)	-0.1491 (3)	0.0948 (19)
14D3	0.476911	0.916848	-0.185408	0.142*
14D1	0.567923	0.856814	-0.172221	0.142*
14D2	0.594544	0.961465	-0.142389	0.142*
C5D	0.7280 (5)	0.4438 (4)	0.6145 (4)	0.0858 (17)
H5D	0.762558	0.430868	0.574981	0.103*
C13D	0.6301 (4)	0.8934 (4)	-0.0013 (4)	0.1024 (19)
13D3	0.613575	0.894104	0.049925	0.154*
13D1	0.680678	0.945337	0.002497	0.154*
13D2	0.659360	0.839364	-0.012748	0.154*
C3D	0.7146 (5)	0.9553 (4)	0.6571 (4)	0.113 (2)
H3D3	0.776958	0.941733	0.643087	0.169*
H3D1	0.712222	0.930656	0.706035	0.169*
H3D2	0.716458	1.019621	0.667015	0.169*
C4D	0.5656 (5)	0.4319 (5)	0.6483 (4)	0.114 (2)
H4D3	0.590515	0.397926	0.692309	0.171*
H4D2	0.491892	0.411043	0.621055	0.171*
H4D1	0.574962	0.494839	0.670540	0.171*
C8D	1.1382 (5)	0.6155 (5)	-0.0126 (3)	0.112 (2)
H8D1	1.077564	0.613923	-0.059446	0.167*
H8D2	1.178923	0.569395	-0.024388	0.167*
H8D3	1.181061	0.673631	-0.000969	0.167*
C1D	0.5221 (5)	0.9164 (6)	0.6064 (4)	0.134 (3)
H1D1	0.472264	0.934319	0.560543	0.201*
H1D2	0.530228	0.958219	0.655505	0.201*

H1D3	0.496580	0.856822	0.613764	0.201*
C6D	0.5696 (7)	0.3742 (5)	0.5081 (4)	0.155 (3)
H6D3	0.617740	0.374372	0.475421	0.233*
H6D1	0.511705	0.405002	0.483867	0.233*
H6D2	0.543054	0.312918	0.509992	0.233*
C11D	0.4796 (6)	0.3152 (4)	0.9473 (4)	0.115 (2)
11D2	0.460202	0.263879	0.904298	0.173*
11D1	0.433079	0.311099	0.981164	0.173*
11D3	0.551188	0.316270	0.980611	0.173*

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu2	0.0239 (2)	0.0692 (4)	0.0366 (3)	0.0021 (2)	0.01124 (19)	0.0158 (2)
Cu1	0.0238 (2)	0.0719 (4)	0.0356 (3)	0.0024 (2)	0.00995 (19)	0.0138 (2)
O4	0.0270 (12)	0.0706 (19)	0.0388 (13)	0.0060 (12)	0.0132 (11)	0.0163 (13)
O11	0.0274 (12)	0.0678 (19)	0.0398 (14)	0.0046 (12)	0.0147 (11)	0.0149 (12)
O8	0.0287 (13)	0.080 (2)	0.0392 (14)	0.0010 (12)	0.0110 (11)	0.0201 (13)
O14	0.0259 (14)	0.104 (2)	0.0488 (16)	-0.0028 (14)	0.0028 (12)	0.0208 (16)
O1	0.0262 (12)	0.086 (2)	0.0362 (14)	0.0031 (12)	0.0111 (11)	0.0221 (13)
O7	0.0258 (14)	0.102 (2)	0.0507 (16)	-0.0015 (14)	0.0050 (12)	0.0149 (16)
O6	0.0304 (14)	0.109 (3)	0.0604 (19)	0.0004 (15)	0.0083 (13)	0.0432 (18)
O2	0.0401 (15)	0.118 (3)	0.0426 (16)	0.0112 (17)	0.0131 (13)	0.0393 (17)
O13	0.0311 (15)	0.123 (3)	0.0582 (18)	-0.0045 (16)	0.0033 (13)	0.0407 (18)
O9	0.0452 (16)	0.099 (2)	0.0468 (16)	0.0068 (17)	0.0176 (13)	0.0332 (16)
O3	0.0256 (13)	0.136 (3)	0.0455 (16)	0.0034 (15)	0.0076 (12)	0.0352 (19)
N5	0.0277 (15)	0.049 (2)	0.0360 (16)	0.0010 (13)	0.0128 (12)	0.0065 (14)
N3	0.0283 (15)	0.053 (2)	0.0331 (16)	-0.0004 (13)	0.0111 (13)	0.0014 (14)
N1	0.0260 (15)	0.059 (2)	0.0343 (16)	0.0021 (14)	0.0109 (12)	0.0048 (14)
N7	0.0252 (15)	0.054 (2)	0.0313 (15)	0.0007 (13)	0.0098 (12)	0.0069 (14)
N2	0.0270 (15)	0.065 (2)	0.0313 (15)	0.0014 (14)	0.0091 (13)	0.0074 (14)
O12	0.0378 (15)	0.098 (2)	0.071 (2)	-0.0076 (15)	0.0151 (14)	0.0498 (19)
O6D	0.0562 (18)	0.083 (2)	0.0646 (19)	0.0109 (16)	0.0183 (16)	0.0276 (17)
N4	0.0282 (15)	0.065 (2)	0.0351 (16)	0.0002 (14)	0.0120 (13)	0.0114 (15)
O5	0.0407 (16)	0.109 (3)	0.096 (2)	0.0092 (17)	0.0294 (17)	0.066 (2)
N6	0.0329 (16)	0.060 (2)	0.0324 (15)	0.0025 (14)	0.0128 (13)	0.0144 (14)
O10	0.0284 (15)	0.154 (3)	0.062 (2)	0.0000 (18)	0.0106 (14)	0.048 (2)
N8	0.0298 (16)	0.066 (2)	0.0348 (16)	0.0023 (14)	0.0138 (13)	0.0127 (15)
O5D	0.061 (2)	0.135 (3)	0.062 (2)	0.0065 (19)	0.0340 (17)	0.027 (2)
N6D	0.058 (2)	0.057 (2)	0.0470 (19)	0.0093 (18)	0.0158 (17)	0.0152 (17)
O2D	0.073 (2)	0.103 (3)	0.070 (2)	0.022 (2)	-0.0067 (19)	0.025 (2)
C17	0.0246 (18)	0.060 (3)	0.041 (2)	0.0018 (17)	0.0066 (15)	0.0028 (18)
C36	0.0297 (19)	0.057 (3)	0.0367 (19)	-0.0027 (17)	0.0093 (16)	0.0030 (17)
N2D	0.059 (2)	0.069 (3)	0.067 (2)	0.012 (2)	0.018 (2)	0.016 (2)
C5	0.0318 (19)	0.062 (3)	0.041 (2)	0.0037 (17)	0.0152 (16)	0.0164 (18)
C2	0.0291 (18)	0.047 (2)	0.0364 (19)	0.0031 (16)	0.0121 (15)	0.0059 (16)
C37	0.0293 (19)	0.049 (2)	0.039 (2)	0.0033 (16)	0.0115 (16)	0.0049 (17)
C16	0.0270 (18)	0.055 (3)	0.040 (2)	-0.0006 (16)	0.0107 (16)	-0.0015 (18)
C35	0.0283 (19)	0.061 (3)	0.040 (2)	-0.0021 (17)	0.0136 (16)	0.0055 (18)
N5D	0.054 (2)	0.082 (3)	0.068 (2)	-0.007 (2)	0.029 (2)	0.008 (2)
C21	0.0304 (18)	0.048 (2)	0.0368 (19)	0.0002 (16)	0.0136 (15)	0.0048 (17)
O3D	0.107 (3)	0.154 (4)	0.087 (3)	0.038 (3)	0.015 (2)	0.070 (3)
C14	0.0324 (19)	0.059 (3)	0.045 (2)	0.0019 (18)	0.0177 (17)	0.0124 (19)
C3	0.0323 (18)	0.054 (3)	0.038 (2)	0.0037 (17)	0.0104 (16)	0.0114 (18)
C29	0.0313 (18)	0.050 (2)	0.046 (2)	0.0032 (16)	0.0132 (16)	0.0134 (18)
C24	0.035 (2)	0.070 (3)	0.045 (2)	-0.0028 (19)	0.0196 (17)	0.014 (2)
C18	0.0300 (19)	0.059 (3)	0.0351 (19)	0.0033 (17)	0.0092 (15)	0.0011 (17)
C4	0.0327 (19)	0.060 (3)	0.0362 (19)	0.0046 (17)	0.0099 (16)	0.0190 (18)
C22	0.0341 (19)	0.056 (3)	0.040 (2)	0.0051 (17)	0.0138 (16)	0.0131 (18)
C23	0.042 (2)	0.054 (3)	0.041 (2)	0.0032 (18)	0.0173 (17)	0.0126 (18)
C33	0.0307 (19)	0.060 (3)	0.045 (2)	0.0031 (17)	0.0174 (17)	0.0121 (19)

N1D	0.040 (2)	0.101 (3)	0.057 (2)	0.014 (2)	0.0084 (18)	0.013 (2)
C30	0.036 (2)	0.051 (3)	0.054 (2)	0.0001 (17)	0.0172 (18)	0.0142 (19)
C1	0.0319 (19)	0.050 (2)	0.0357 (19)	0.0035 (16)	0.0135 (16)	0.0043 (17)
C13	0.0277 (18)	0.060 (3)	0.044 (2)	0.0020 (17)	0.0084 (16)	0.0126 (19)
O4D	0.053 (2)	0.133 (4)	0.087 (3)	-0.001 (2)	0.010 (2)	0.011 (3)
C8	0.0295 (19)	0.051 (3)	0.043 (2)	0.0004 (17)	0.0147 (16)	0.0017 (18)
C10	0.0281 (18)	0.049 (2)	0.048 (2)	-0.0009 (16)	0.0116 (16)	0.0100 (18)
C9	0.0317 (19)	0.045 (2)	0.040 (2)	0.0000 (16)	0.0123 (16)	0.0057 (17)
C6	0.0231 (18)	0.073 (3)	0.043 (2)	0.0035 (17)	0.0086 (16)	0.0140 (19)
C28	0.0305 (18)	0.051 (2)	0.0362 (19)	0.0047 (16)	0.0091 (15)	0.0062 (17)
C27	0.0330 (19)	0.048 (2)	0.040 (2)	0.0005 (16)	0.0177 (16)	0.0043 (17)
O1D	0.071 (2)	0.209 (5)	0.046 (2)	-0.012 (3)	0.0053 (19)	0.012 (2)
C7	0.0319 (19)	0.064 (3)	0.0322 (18)	0.0014 (17)	0.0080 (15)	0.0122 (18)
C32	0.0281 (19)	0.074 (3)	0.043 (2)	0.0019 (18)	0.0087 (16)	0.017 (2)
C11	0.040 (2)	0.049 (3)	0.058 (2)	0.0035 (18)	0.0227 (19)	0.017 (2)
C26	0.038 (2)	0.069 (3)	0.038 (2)	-0.0041 (19)	0.0136 (17)	0.0135 (19)
C12	0.039 (2)	0.060 (3)	0.050 (2)	0.0055 (18)	0.0140 (18)	0.019 (2)
N4D	0.059 (2)	0.088 (3)	0.057 (2)	-0.002 (2)	0.010 (2)	0.007 (2)
C18D	0.057 (3)	0.063 (3)	0.051 (2)	0.015 (2)	0.015 (2)	0.021 (2)
C31	0.040 (2)	0.059 (3)	0.048 (2)	0.0020 (19)	0.0123 (18)	0.021 (2)
C20	0.0326 (19)	0.048 (2)	0.0337 (19)	0.0015 (16)	0.0114 (16)	0.0028 (17)
C25	0.0271 (19)	0.072 (3)	0.046 (2)	-0.0036 (18)	0.0108 (17)	0.010 (2)
C38	0.039 (2)	0.074 (3)	0.039 (2)	0.008 (2)	0.0099 (17)	0.014 (2)
C7D	0.074 (3)	0.072 (3)	0.063 (3)	0.010 (3)	0.024 (3)	0.012 (3)
C15D	0.051 (3)	0.096 (4)	0.055 (3)	-0.009 (3)	0.016 (2)	0.006 (3)
C34	0.029 (2)	0.103 (4)	0.051 (2)	-0.002 (2)	0.0154 (18)	0.013 (2)
C19	0.040 (2)	0.109 (4)	0.041 (2)	0.009 (2)	0.0090 (18)	0.016 (2)
C16D	0.063 (3)	0.103 (4)	0.066 (3)	0.027 (3)	0.019 (3)	0.035 (3)
N3D	0.157 (5)	0.082 (4)	0.090 (4)	-0.001 (3)	0.063 (4)	0.007 (3)
C15	0.030 (2)	0.094 (4)	0.054 (2)	-0.003 (2)	0.0161 (18)	0.014 (2)
C2D	0.046 (3)	0.150 (6)	0.058 (3)	0.006 (3)	0.019 (3)	0.020 (3)
C9D	0.076 (3)	0.093 (4)	0.080 (4)	0.022 (3)	0.023 (3)	0.026 (3)
C12D	0.079 (4)	0.113 (5)	0.092 (4)	-0.007 (3)	0.045 (3)	0.007 (3)
C17D	0.070 (3)	0.072 (3)	0.066 (3)	0.001 (3)	0.025 (3)	0.021 (3)
C10D	0.078 (4)	0.147 (7)	0.053 (3)	-0.022 (4)	0.010 (3)	-0.004 (4)
C14D	0.101 (4)	0.114 (5)	0.077 (4)	-0.016 (3)	0.056 (3)	0.006 (3)
C5D	0.075 (4)	0.109 (5)	0.093 (4)	0.022 (3)	0.046 (3)	0.035 (4)
C13D	0.059 (3)	0.122 (5)	0.137 (5)	0.019 (3)	0.034 (4)	0.045 (4)
C3D	0.084 (4)	0.106 (5)	0.114 (5)	0.014 (4)	-0.012 (4)	-0.018 (4)
C4D	0.076 (4)	0.153 (6)	0.130 (6)	0.010 (4)	0.061 (4)	0.024 (5)
C8D	0.128 (5)	0.135 (6)	0.077 (4)	-0.013 (4)	0.046 (4)	0.027 (4)
C1D	0.079 (4)	0.206 (8)	0.130 (6)	0.026 (5)	0.056 (4)	0.007 (5)
C6D	0.199 (9)	0.142 (7)	0.087 (5)	0.003 (6)	0.000 (5)	-0.007 (5)
C11D	0.155 (6)	0.079 (5)	0.129 (6)	0.025 (4)	0.058 (5)	0.039 (4)

Tableau IV : Paramètres géométriques (Å, °)

Cu2—O8	1.913 (2)	C18—C19	1.485 (5)
Cu2—N5	1.922 (3)	C22—C23	1.390 (5)
Cu2—N7	1.924 (3)	C22—H22	0.9300
Cu2—O11	1.924 (2)	C33—C28	1.384 (5)
Cu1—O1	1.910 (2)	C33—C32	1.385 (5)
Cu1—N1	1.920 (3)	C33—H33	0.9300
Cu1—O4	1.927 (2)	N1D—C2D	1.296 (6)
Cu1—N3	1.929 (3)	N1D—C3D	1.433 (6)
O4—C8	1.275 (4)	N1D—C1D	1.437 (6)
O11—C27	1.284 (4)	C30—C31	1.404 (5)
O8—C20	1.278 (4)	C13—C12	1.386 (5)
O14—C36	1.222 (4)	O4D—C5D	1.187 (6)
O1—C1	1.281 (4)	C8—C9	1.466 (5)
O7—C17	1.223 (4)	C10—C11	1.377 (5)

O6—C13	1.368 (4)	C10—C9	1.400 (5)
O6—H6O	0.8200	C10—H10	0.9300
O2—C4	1.358 (4)	C6—C7	1.385 (5)
O2—H2O	0.8200	C28—C27	1.474 (5)
O13—C32	1.368 (4)	O1D—C2D	1.222 (6)
O13—H13O	0.8200	C7—H7	0.9300
O9—C23	1.374 (4)	C32—C31	1.374 (5)
O9—H9O	0.8200	C11—C12	1.398 (5)
O3—C6	1.373 (4)	C26—C25	1.388 (5)
O3—H3O	0.8200	C26—H26	0.9300
N5—C37	1.301 (4)	C12—H12	0.9300
N5—N6	1.370 (4)	N4D—C5D	1.323 (7)
N3—C16	1.299 (4)	N4D—C4D	1.425 (6)
N3—N4	1.370 (4)	N4D—C6D	1.440 (7)
N1—C18	1.297 (4)	C18D—H18D	0.9300
N1—N2	1.360 (4)	C31—H31	0.9300
N7—C35	1.294 (4)	C38—H38B	0.9600
N7—N8	1.367 (4)	C38—H38C	0.9600
N2—C1	1.325 (4)	C38—H38A	0.9600
N2—H2N	0.8600	C7D—H7D	0.9300
O12—C30	1.358 (4)	C15D—H15D	0.9300
O12—H12O	0.8200	C34—H34A	0.9600
O6D—C18D	1.231 (5)	C34—H34B	0.9600
N4—C8	1.331 (4)	C34—H34C	0.9600
N4—H4N	0.8600	C19—H19B	0.9600
O5—C11	1.365 (4)	C19—H19A	0.9600
O5—H5O	0.8200	C19—H19C	0.9600
N6—C20	1.325 (4)	C16D—16D1	0.9600
N6—H6N	0.8600	C16D—16D2	0.9600
O10—C25	1.363 (4)	C16D—16D3	0.9600
O10—H10O	0.8200	N3D—C11D	1.404 (7)
N8—C27	1.332 (4)	N3D—C12D	1.409 (6)
N8—H8N	0.8600	N3D—C10D	1.428 (8)
O5D—C15D	1.233 (5)	C15—H15C	0.9600
N6D—C18D	1.302 (5)	C15—H15A	0.9600
N6D—C17D	1.461 (5)	C15—H15B	0.9600
N6D—C16D	1.465 (5)	C2D—H2D	0.9300
O2D—C7D	1.203 (5)	C9D—H9D1	0.9600
C17—C16	1.486 (5)	C9D—H9D2	0.9600
C17—C18	1.505 (5)	C9D—H9D3	0.9600
C36—C35	1.497 (5)	C12D—12D3	0.9600
C36—C37	1.508 (5)	C12D—12D1	0.9600
N2D—C7D	1.309 (6)	C12D—12D2	0.9600
N2D—C8D	1.438 (6)	C17D—17D3	0.9600
N2D—C9D	1.462 (6)	C17D—17D2	0.9600
C5—C4	1.380 (5)	C17D—17D1	0.9600
C5—C6	1.385 (5)	C10D—H10D	0.9300
C5—H5	0.9300	C14D—14D3	0.9600
C2—C3	1.385 (5)	C14D—14D1	0.9600
C2—C7	1.392 (5)	C14D—14D2	0.9600
C2—C1	1.487 (4)	C5D—H5D	0.9300
C37—C38	1.487 (5)	C13D—13D3	0.9600
C16—C15	1.498 (5)	C13D—13D1	0.9600
C35—C34	1.495 (5)	C13D—13D2	0.9600
N5D—C15D	1.306 (5)	C3D—H3D3	0.9600
N5D—C14D	1.450 (6)	C3D—H3D1	0.9600
N5D—C13D	1.495 (6)	C3D—H3D2	0.9600
C21—C26	1.382 (5)	C4D—H4D3	0.9600
C21—C22	1.394 (5)	C4D—H4D2	0.9600
C21—C20	1.483 (4)	C4D—H4D1	0.9600
O3D—C10D	1.282 (8)	C8D—H8D1	0.9600
C14—C13	1.386 (5)	C8D—H8D2	0.9600

C14—C9	1.387 (5)	C8D—H8D3	0.9600
C14—H14	0.9300	C1D—H1D1	0.9600
C3—C4	1.396 (5)	C1D—H1D2	0.9600
C3—H3	0.9300	C1D—H1D3	0.9600
C29—C30	1.373 (5)	C6D—H6D3	0.9600
C29—C28	1.398 (5)	C6D—H6D1	0.9600
C29—H29	0.9300	C6D—H6D2	0.9600
C24—C23	1.374 (5)	C11D—11D2	0.9600
C24—C25	1.386 (5)	C11D—11D1	0.9600
C24—H24	0.9300	C11D—11D3	0.9600
O8—Cu2—N5	82.46 (11)	O13—C32—C31	116.8 (3)
O8—Cu2—N7	176.96 (12)	O13—C32—C33	122.8 (3)
N5—Cu2—N7	95.86 (12)	C31—C32—C33	120.4 (3)
O8—Cu2—O11	100.00 (10)	O5—C11—C10	122.8 (3)
N5—Cu2—O11	172.94 (12)	O5—C11—C12	116.3 (3)
N7—Cu2—O11	81.96 (11)	C10—C11—C12	120.9 (3)
O1—Cu1—N1	82.71 (11)	C21—C26—C25	120.4 (3)
O1—Cu1—O4	99.89 (10)	C21—C26—H26	119.8
N1—Cu1—O4	169.47 (12)	C25—C26—H26	119.8
O1—Cu1—N3	178.26 (11)	C13—C12—C11	118.5 (3)
N1—Cu1—N3	95.62 (12)	C13—C12—H12	120.8
O4—Cu1—N3	81.84 (11)	C11—C12—H12	120.8
C8—O4—Cu1	109.9 (2)	C5D—N4D—C4D	120.2 (5)
C27—O11—Cu2	110.0 (2)	C5D—N4D—C6D	120.8 (6)
C20—O8—Cu2	109.4 (2)	C4D—N4D—C6D	118.8 (5)
C1—O1—Cu1	109.1 (2)	O6D—C18D—N6D	126.8 (4)
C13—O6—H6O	109.5	O6D—C18D—H18D	116.6
C4—O2—H2O	109.5	N6D—C18D—H18D	116.6
C32—O13—H13O	109.5	C32—C31—C30	119.7 (3)
C23—O9—H9O	109.5	C32—C31—H31	120.2
C6—O3—H3O	109.5	C30—C31—H31	120.2
C37—N5—N6	118.3 (3)	O8—C20—N6	125.1 (3)
C37—N5—Cu2	128.1 (2)	O8—C20—C21	117.9 (3)
N6—N5—Cu2	113.5 (2)	N6—C20—C21	117.0 (3)
C16—N3—N4	118.5 (3)	O10—C25—C24	122.4 (3)
C16—N3—Cu1	128.1 (3)	O10—C25—C26	117.9 (3)
N4—N3—Cu1	113.2 (2)	C24—C25—C26	119.7 (3)
C18—N1—N2	118.6 (3)	C37—C38—H38B	109.5
C18—N1—Cu1	128.0 (3)	C37—C38—H38C	109.5
N2—N1—Cu1	113.2 (2)	H38B—C38—H38C	109.5
C35—N7—N8	118.2 (3)	C37—C38—H38A	109.5
C35—N7—Cu2	128.2 (2)	H38B—C38—H38A	109.5
N8—N7—Cu2	113.5 (2)	H38C—C38—H38A	109.5
C1—N2—N1	110.1 (3)	O2D—C7D—N2D	124.3 (5)
C1—N2—H2N	125.0	O2D—C7D—H7D	117.8
N1—N2—H2N	125.0	N2D—C7D—H7D	117.8
C30—O12—H12O	109.5	O5D—C15D—N5D	125.3 (5)
C8—N4—N3	109.9 (3)	O5D—C15D—H15D	117.3
C8—N4—H4N	125.0	N5D—C15D—H15D	117.3
N3—N4—H4N	125.0	C35—C34—H34A	109.5
C11—O5—H5O	109.5	C35—C34—H34B	109.5
C20—N6—N5	109.4 (3)	H34A—C34—H34B	109.5
C20—N6—H6N	125.3	C35—C34—H34C	109.5
N5—N6—H6N	125.3	H34A—C34—H34C	109.5
C25—O10—H10O	109.5	H34B—C34—H34C	109.5
C27—N8—N7	110.1 (3)	C18—C19—H19B	109.5
C27—N8—H8N	124.9	C18—C19—H19A	109.5
N7—N8—H8N	124.9	H19B—C19—H19A	109.5
C18D—N6D—C17D	121.9 (4)	C18—C19—H19C	109.5
C18D—N6D—C16D	121.8 (4)	H19B—C19—H19C	109.5
C17D—N6D—C16D	116.3 (4)	H19A—C19—H19C	109.5

O7—C17—C16	117.2 (3)	N6D—C16D—16D1	109.5
O7—C17—C18	116.0 (3)	N6D—C16D—16D2	109.5
C16—C17—C18	126.9 (3)	16D1—C16D—16D2	109.5
O14—C36—C35	116.9 (3)	N6D—C16D—16D3	109.5
O14—C36—C37	116.7 (3)	16D1—C16D—16D3	109.5
C35—C36—C37	126.3 (3)	16D2—C16D—16D3	109.5
C7D—N2D—C8D	121.8 (5)	C11D—N3D—C12D	121.8 (6)
C7D—N2D—C9D	119.5 (4)	C11D—N3D—C10D	119.4 (6)
C8D—N2D—C9D	118.6 (4)	C12D—N3D—C10D	118.2 (5)
C4—C5—C6	120.0 (3)	C16—C15—H15C	109.5
C4—C5—H5	120.0	C16—C15—H15A	109.5
C6—C5—H5	120.0	H15C—C15—H15A	109.5
C3—C2—C7	120.3 (3)	C16—C15—H15B	109.5
C3—C2—C1	120.6 (3)	H15C—C15—H15B	109.5
C7—C2—C1	119.1 (3)	H15A—C15—H15B	109.5
N5—C37—C38	123.2 (3)	O1D—C2D—N1D	125.6 (5)
N5—C37—C36	120.4 (3)	O1D—C2D—H2D	117.2
C38—C37—C36	116.4 (3)	N1D—C2D—H2D	117.2
N3—C16—C17	120.0 (3)	N2D—C9D—H9D1	109.5
N3—C16—C15	122.5 (3)	N2D—C9D—H9D2	109.5
C17—C16—C15	117.4 (3)	H9D1—C9D—H9D2	109.5
N7—C35—C34	123.3 (3)	N2D—C9D—H9D3	109.5
N7—C35—C36	120.6 (3)	H9D1—C9D—H9D3	109.5
C34—C35—C36	116.0 (3)	H9D2—C9D—H9D3	109.5
C15D—N5D—C14D	122.2 (4)	N3D—C12D—12D3	109.5
C15D—N5D—C13D	120.7 (4)	N3D—C12D—12D1	109.5
C14D—N5D—C13D	117.1 (4)	12D3—C12D—12D1	109.5
C26—C21—C22	120.3 (3)	N3D—C12D—12D2	109.5
C26—C21—C20	119.3 (3)	12D3—C12D—12D2	109.5
C22—C21—C20	120.4 (3)	12D1—C12D—12D2	109.5
C13—C14—C9	119.2 (3)	N6D—C17D—17D3	109.5
C13—C14—H14	120.4	N6D—C17D—17D2	109.5
C9—C14—H14	120.4	17D3—C17D—17D2	109.5
C2—C3—C4	119.9 (3)	N6D—C17D—17D1	109.5
C2—C3—H3	120.0	17D3—C17D—17D1	109.5
C4—C3—H3	120.0	17D2—C17D—17D1	109.5
C30—C29—C28	119.1 (3)	O3D—C10D—N3D	129.0 (6)
C30—C29—H29	120.5	O3D—C10D—H10D	115.5
C28—C29—H29	120.5	N3D—C10D—H10D	115.5
C23—C24—C25	119.6 (3)	N5D—C14D—14D3	109.5
C23—C24—H24	120.2	N5D—C14D—14D1	109.5
C25—C24—H24	120.2	14D3—C14D—14D1	109.5
N1—C18—C19	122.5 (3)	N5D—C14D—14D2	109.5
N1—C18—C17	120.5 (3)	14D3—C14D—14D2	109.5
C19—C18—C17	117.0 (3)	14D1—C14D—14D2	109.5
O2—C4—C5	122.2 (3)	O4D—C5D—N4D	127.3 (5)
O2—C4—C3	118.0 (3)	O4D—C5D—H5D	116.4
C5—C4—C3	119.8 (3)	N4D—C5D—H5D	116.4
C23—C22—C21	118.4 (3)	N5D—C13D—13D3	109.5
C23—C22—H22	120.8	N5D—C13D—13D1	109.5
C21—C22—H22	120.8	13D3—C13D—13D1	109.5
O9—C23—C24	116.6 (3)	N5D—C13D—13D2	109.5
O9—C23—C22	121.8 (3)	13D3—C13D—13D2	109.5
C24—C23—C22	121.6 (3)	13D1—C13D—13D2	109.5
C28—C33—C32	119.7 (3)	N1D—C3D—H3D3	109.5
C28—C33—H33	120.2	N1D—C3D—H3D1	109.5
C32—C33—H33	120.2	H3D3—C3D—H3D1	109.5
C2D—N1D—C3D	121.9 (4)	N1D—C3D—H3D2	109.5
C2D—N1D—C1D	121.0 (5)	H3D3—C3D—H3D2	109.5
C3D—N1D—C1D	116.8 (5)	H3D1—C3D—H3D2	109.5
O12—C30—C29	117.3 (3)	N4D—C4D—H4D3	109.5
O12—C30—C31	122.2 (3)	N4D—C4D—H4D2	109.5

C29—C30—C31	120.5 (3)	H4D3—C4D—H4D2	109.5
O1—C1—N2	124.7 (3)	N4D—C4D—H4D1	109.5
O1—C1—C2	118.1 (3)	H4D3—C4D—H4D1	109.5
N2—C1—C2	117.2 (3)	H4D2—C4D—H4D1	109.5
O6—C13—C14	117.6 (3)	N2D—C8D—H8D1	109.5
O6—C13—C12	120.9 (3)	N2D—C8D—H8D2	109.5
C14—C13—C12	121.6 (3)	H8D1—C8D—H8D2	109.5
O4—C8—N4	124.1 (3)	N2D—C8D—H8D3	109.5
O4—C8—C9	118.6 (3)	H8D1—C8D—H8D3	109.5
N4—C8—C9	117.3 (3)	H8D2—C8D—H8D3	109.5
C11—C10—C9	119.7 (3)	N1D—C1D—H1D1	109.5
C11—C10—H10	120.2	N1D—C1D—H1D2	109.5
C9—C10—H10	120.2	H1D1—C1D—H1D2	109.5
C14—C9—C10	120.2 (3)	N1D—C1D—H1D3	109.5
C14—C9—C8	118.9 (3)	H1D1—C1D—H1D3	109.5
C10—C9—C8	120.9 (3)	H1D2—C1D—H1D3	109.5
O3—C6—C5	116.7 (3)	N4D—C6D—H6D3	109.5
O3—C6—C7	122.4 (3)	N4D—C6D—H6D1	109.5
C5—C6—C7	120.8 (3)	H6D3—C6D—H6D1	109.5
C33—C28—C29	120.6 (3)	N4D—C6D—H6D2	109.5
C33—C28—C27	119.6 (3)	H6D3—C6D—H6D2	109.5
C29—C28—C27	119.8 (3)	H6D1—C6D—H6D2	109.5
O11—C27—N8	123.6 (3)	N3D—C11D—11D2	109.5
O11—C27—C28	118.7 (3)	N3D—C11D—11D1	109.5
N8—C27—C28	117.8 (3)	11D2—C11D—11D1	109.5
C6—C7—C2	119.2 (3)	N3D—C11D—11D3	109.5
C6—C7—H7	120.4	11D2—C11D—11D3	109.5
C2—C7—H7	120.4	11D1—C11D—11D3	109.5
C18—N1—N2—C1	-178.5 (3)	N3—N4—C8—O4	5.5 (5)
Cu1—N1—N2—C1	-3.5 (4)	N3—N4—C8—C9	-174.8 (3)
C16—N3—N4—C8	174.7 (3)	C13—C14—C9—C10	-0.3 (6)
Cu1—N3—N4—C8	-10.3 (4)	C13—C14—C9—C8	178.5 (3)
C37—N5—N6—C20	179.2 (3)	C11—C10—C9—C14	-0.3 (6)
Cu2—N5—N6—C20	2.5 (4)	C11—C10—C9—C8	-179.0 (4)
C35—N7—N8—C27	-173.5 (3)	O4—C8—C9—C14	8.8 (5)
Cu2—N7—N8—C27	9.3 (4)	N4—C8—C9—C14	-171.0 (3)
N6—N5—C37—C38	0.3 (5)	O4—C8—C9—C10	-172.5 (3)
Cu2—N5—C37—C38	176.4 (3)	N4—C8—C9—C10	7.8 (5)
N6—N5—C37—C36	-178.9 (3)	C4—C5—C6—O3	178.8 (4)
Cu2—N5—C37—C36	-2.8 (5)	C4—C5—C6—C7	0.3 (6)
O14—C36—C37—N5	175.4 (4)	C32—C33—C28—C29	0.6 (6)
C35—C36—C37—N5	-3.5 (6)	C32—C33—C28—C27	-178.5 (4)
O14—C36—C37—C38	-3.9 (5)	C30—C29—C28—C33	0.6 (6)
C35—C36—C37—C38	177.3 (4)	C30—C29—C28—C27	179.6 (3)
N4—N3—C16—C17	-174.9 (3)	Cu2—O11—C27—N8	-1.9 (4)
Cu1—N3—C16—C17	10.9 (5)	Cu2—O11—C27—C28	178.5 (3)
N4—N3—C16—C15	1.9 (5)	N7—N8—C27—O11	-5.0 (5)
Cu1—N3—C16—C15	-172.3 (3)	N7—N8—C27—C28	174.7 (3)
O7—C17—C16—N3	172.8 (4)	C33—C28—C27—O11	-13.9 (5)
C18—C17—C16—N3	-6.8 (6)	C29—C28—C27—O11	167.0 (3)
O7—C17—C16—C15	-4.1 (5)	C33—C28—C27—N8	166.4 (3)
C18—C17—C16—C15	176.2 (4)	C29—C28—C27—N8	-12.7 (5)
N8—N7—C35—C34	-0.4 (6)	O3—C6—C7—C2	-178.8 (4)
Cu2—N7—C35—C34	176.3 (3)	C5—C6—C7—C2	-0.3 (6)
N8—N7—C35—C36	176.5 (3)	C3—C2—C7—C6	-0.7 (6)
Cu2—N7—C35—C36	-6.9 (5)	C1—C2—C7—C6	177.4 (3)
O14—C36—C35—N7	-170.3 (4)	C28—C33—C32—O13	178.1 (4)
C37—C36—C35—N7	8.5 (6)	C28—C33—C32—C31	-1.1 (6)
O14—C36—C35—C34	6.7 (5)	C9—C10—C11—O5	-179.7 (4)
C37—C36—C35—C34	-174.4 (4)	C9—C10—C11—C12	0.4 (6)
C7—C2—C3—C4	1.8 (6)	C22—C21—C26—C25	0.8 (6)

C1—C2—C3—C4	-176.2 (3)	C20—C21—C26—C25	-177.5 (4)
N2—N1—C18—C19	-0.9 (6)	O6—C13—C12—C11	178.7 (4)
Cu1—N1—C18—C19	-175.0 (3)	C14—C13—C12—C11	-0.8 (6)
N2—N1—C18—C17	-180.0 (3)	O5—C11—C12—C13	-179.8 (4)
Cu1—N1—C18—C17	5.9 (5)	C10—C11—C12—C13	0.2 (6)
O7—C17—C18—N1	178.4 (4)	C17D—N6D—C18D—O6D	177.2 (4)
C16—C17—C18—N1	-1.9 (6)	C16D—N6D—C18D—O6D	-3.3 (7)
O7—C17—C18—C19	-0.7 (5)	O13—C32—C31—C30	-178.9 (4)
C16—C17—C18—C19	179.0 (4)	C33—C32—C31—C30	0.3 (6)
C6—C5—C4—O2	179.8 (4)	O12—C30—C31—C32	-177.1 (4)
C6—C5—C4—C3	0.8 (6)	C29—C30—C31—C32	0.9 (6)
C2—C3—C4—O2	179.1 (4)	Cu2—O8—C20—N6	-1.4 (5)
C2—C3—C4—C5	-1.9 (6)	Cu2—O8—C20—C21	176.6 (2)
C26—C21—C22—C23	-1.2 (6)	N5—N6—C20—O8	-0.7 (5)
C20—C21—C22—C23	177.1 (3)	N5—N6—C20—C21	-178.7 (3)
C25—C24—C23—O9	179.2 (4)	C26—C21—C20—O8	-1.0 (5)
C25—C24—C23—C22	0.1 (6)	C22—C21—C20—O8	-179.3 (3)
C21—C22—C23—O9	-178.3 (4)	C26—C21—C20—N6	177.1 (3)
C21—C22—C23—C24	0.7 (6)	C22—C21—C20—N6	-1.2 (5)
C28—C29—C30—O12	176.8 (4)	C23—C24—C25—O10	179.8 (4)
C28—C29—C30—C31	-1.3 (6)	C23—C24—C25—C26	-0.5 (6)
Cu1—O1—C1—N2	2.1 (5)	C21—C26—C25—O10	179.7 (4)
Cu1—O1—C1—C2	-176.6 (3)	C21—C26—C25—C24	0.1 (6)
N1—N2—C1—O1	0.9 (5)	C8D—N2D—C7D—O2D	0.8 (8)
N1—N2—C1—C2	179.6 (3)	C9D—N2D—C7D—O2D	177.2 (5)
C3—C2—C1—O1	179.8 (3)	C14D—N5D—C15D—O5D	-177.8 (5)
C7—C2—C1—O1	1.7 (5)	C13D—N5D—C15D—O5D	-0.3 (8)
C3—C2—C1—N2	1.0 (5)	C3D—N1D—C2D—O1D	178.0 (6)
C7—C2—C1—N2	-177.1 (3)	C1D—N1D—C2D—O1D	4.6 (10)
C9—C14—C13—O6	-178.6 (4)	C11D—N3D—C10D—O3D	-179.5 (6)
C9—C14—C13—C12	0.8 (6)	C12D—N3D—C10D—O3D	-8.4 (9)
Cu1—O4—C8—N4	2.1 (5)	C4D—N4D—C5D—O4D	-3.7 (10)
Cu1—O4—C8—C9	-177.6 (3)	C6D—N4D—C5D—O4D	-178.8 (6)

Complexe 5

Tableau I : Données cristallographiques.

Crystal data

$C_{19}H_{14}N_4NiO_7$	$\gamma = 100.476 (4)^\circ$
$M_r = 469.05$	$V = 1617.9 (2) \text{ \AA}^3$
Triclinic, $P1$	$Z = 2$
$a = 7.5826 (6) \text{ \AA}$	$F(000) = 480$
$b = 13.4920 (9) \text{ \AA}$	$D_x = 0.963 \text{ Mg m}^{-3}$
$c = 16.8922 (12) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\alpha = 105.082 (3)^\circ$	$\mu = 0.63 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 96.355 (4)^\circ$	$T = 296 \text{ K}$

Data collection

16383 measured reflections	$\theta_{\max} = 26.5^\circ$, $\theta_{\min} = 1.3^\circ$
6004 independent reflections	$h = -9 \rightarrow 9$
3992 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -15 \rightarrow 16$
$R_{\text{int}} = 0.047$	$l = -21 \rightarrow 21$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.077$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.279$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1589P)^2 + 2.3686P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
6004 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.64 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
280 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.76 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tableau II: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 5.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni	0.37890 (10)	0.55044 (6)	0.39960 (4)	0.0347 (3)
O2	0.3150 (5)	0.6229 (3)	0.4982 (2)	0.0340 (8)
O1	0.4671 (6)	0.6705 (3)	0.3703 (2)	0.0392 (9)
N2	0.4320 (6)	0.4814 (4)	0.2995 (3)	0.0313 (10)
O3	0.3175 (7)	0.2094 (3)	0.2747 (3)	0.0603 (13)
N3	0.2383 (7)	0.4541 (4)	0.5072 (3)	0.0364 (11)
N1	0.5030 (6)	0.5468 (4)	0.2550 (3)	0.0341 (10)
N4	0.2935 (6)	0.4313 (4)	0.4325 (3)	0.0337 (10)
O7	0.1656 (9)	0.8449 (4)	0.7639 (3)	0.0748 (17)
H18	0.215286	0.878035	0.735023	0.112*
O5	0.6555 (9)	1.0144 (4)	0.3080 (3)	0.0729 (16)
H6	0.692631	1.051972	0.279518	0.109*
C3	0.6398 (8)	0.7068 (5)	0.1844 (3)	0.0394 (13)
H3	0.638296	0.637287	0.156735	0.047*
C8	0.4107 (7)	0.3812 (4)	0.2657 (3)	0.0330 (12)
C13	0.2510 (7)	0.5567 (4)	0.5358 (3)	0.0275 (11)
C1	0.5170 (7)	0.6447 (4)	0.2995 (3)	0.0319 (12)
C2	0.5871 (7)	0.7300 (4)	0.2606 (3)	0.0328 (12)
C10	0.2864 (8)	0.3352 (4)	0.3952 (3)	0.0371 (13)
C17	0.0684 (8)	0.6692 (5)	0.7654 (3)	0.0359 (12)
H17	0.024827	0.694722	0.814347	0.043*
C9	0.3395 (8)	0.3064 (5)	0.3091 (4)	0.0402 (14)
C19	0.2080 (8)	0.7031 (4)	0.6525 (3)	0.0381 (13)
H19	0.259381	0.751737	0.626724	0.046*
C15	0.1073 (7)	0.5222 (5)	0.6558 (3)	0.0371 (13)
H15	0.094748	0.450477	0.631643	0.045*
C6	0.6469 (9)	0.9129 (5)	0.2672 (4)	0.0474 (15)
C11	0.4519 (10)	0.3375 (5)	0.1810 (4)	0.0528 (17)
H11A	0.427431	0.262121	0.167174	0.079*
H11B	0.377148	0.358231	0.141223	0.079*
H11C	0.577756	0.364031	0.179944	0.079*
C4	0.6948 (8)	0.7842 (5)	0.1483 (3)	0.0397 (13)
C14	0.1880 (8)	0.5969 (5)	0.6165 (3)	0.0374 (13)
C16	0.0482 (8)	0.5589 (5)	0.7304 (3)	0.0375 (13)
C18	0.1504 (10)	0.7358 (5)	0.7275 (4)	0.0492 (16)
C5	0.6952 (10)	0.8862 (5)	0.1892 (4)	0.0485 (15)
H5	0.728761	0.938656	0.163902	0.058*
C7	0.5920 (10)	0.8347 (5)	0.3040 (4)	0.0466 (15)
H7	0.559017	0.851149	0.356537	0.056*
C12	0.2270 (11)	0.2502 (5)	0.4308 (4)	0.0531 (17)
H12A	0.231738	0.184399	0.392898	0.080*
H12B	0.305521	0.261107	0.482394	0.080*

H12C	0.104512	0.249089	0.440754	0.080*
O4	-0.0283 (7)	0.4900 (4)	0.7677 (3)	0.0549 (12)
O6	0.7458 (8)	0.7622 (4)	0.0715 (3)	0.0641 (14)

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique (\AA^2)

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Ni	0.0456 (5)	0.0255 (4)	0.0335 (4)	0.0055 (3)	0.0091 (3)	0.0098 (3)
O2	0.044 (2)	0.025 (2)	0.0366 (19)	0.0087 (16)	0.0128 (16)	0.0138 (16)
O1	0.057 (2)	0.024 (2)	0.036 (2)	0.0033 (18)	0.0166 (18)	0.0089 (16)
N2	0.032 (2)	0.031 (3)	0.033 (2)	0.0013 (19)	0.0054 (18)	0.0146 (19)
O3	0.098 (4)	0.021 (2)	0.059 (3)	0.008 (2)	0.030 (3)	0.004 (2)
N3	0.048 (3)	0.032 (3)	0.033 (2)	0.006 (2)	0.014 (2)	0.013 (2)
N1	0.041 (3)	0.030 (3)	0.035 (2)	0.007 (2)	0.015 (2)	0.013 (2)
N4	0.042 (3)	0.024 (2)	0.033 (2)	0.0012 (19)	0.0021 (19)	0.0107 (19)
O7	0.144 (5)	0.021 (2)	0.059 (3)	0.005 (3)	0.052 (3)	0.006 (2)
O5	0.144 (5)	0.026 (3)	0.054 (3)	0.013 (3)	0.046 (3)	0.014 (2)
C3	0.052 (3)	0.028 (3)	0.035 (3)	0.006 (3)	0.011 (3)	0.004 (2)
C8	0.041 (3)	0.021 (3)	0.038 (3)	0.004 (2)	0.009 (2)	0.012 (2)
C13	0.028 (3)	0.027 (3)	0.029 (2)	0.004 (2)	0.004 (2)	0.012 (2)
C1	0.034 (3)	0.028 (3)	0.034 (3)	0.005 (2)	0.004 (2)	0.012 (2)
C2	0.038 (3)	0.030 (3)	0.032 (3)	0.002 (2)	0.012 (2)	0.014 (2)
C10	0.045 (3)	0.024 (3)	0.039 (3)	0.006 (2)	-0.002 (2)	0.007 (2)
C17	0.043 (3)	0.037 (3)	0.030 (3)	0.003 (2)	0.015 (2)	0.015 (2)
C9	0.043 (3)	0.036 (3)	0.039 (3)	0.009 (3)	0.004 (2)	0.006 (3)
C19	0.054 (3)	0.022 (3)	0.038 (3)	0.000 (2)	0.010 (3)	0.012 (2)
C15	0.040 (3)	0.033 (3)	0.038 (3)	0.002 (2)	0.009 (2)	0.011 (2)
C6	0.067 (4)	0.028 (3)	0.044 (3)	-0.002 (3)	0.026 (3)	0.006 (3)
C11	0.080 (5)	0.026 (3)	0.052 (4)	0.006 (3)	0.026 (3)	0.007 (3)
C4	0.043 (3)	0.039 (3)	0.038 (3)	0.007 (3)	0.017 (2)	0.010 (3)
C14	0.044 (3)	0.037 (3)	0.031 (3)	0.003 (3)	0.000 (2)	0.016 (2)
C16	0.043 (3)	0.037 (3)	0.036 (3)	0.002 (3)	0.009 (2)	0.020 (3)
C18	0.073 (4)	0.025 (3)	0.040 (3)	-0.003 (3)	0.000 (3)	0.007 (3)
C5	0.075 (4)	0.030 (3)	0.044 (3)	0.003 (3)	0.023 (3)	0.018 (3)
C7	0.076 (4)	0.030 (3)	0.035 (3)	0.008 (3)	0.017 (3)	0.011 (3)
C12	0.081 (5)	0.029 (3)	0.049 (3)	0.007 (3)	0.017 (3)	0.012 (3)
O4	0.079 (3)	0.037 (3)	0.058 (3)	0.005 (2)	0.032 (2)	0.025 (2)
O6	0.106 (4)	0.048 (3)	0.048 (2)	0.021 (3)	0.043 (3)	0.014 (2)

Tableau IV : Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$)

Ni—N2	1.833 (4)	C10—C12	1.453 (9)
Ni—O1	1.847 (4)	C10—C9	1.524 (8)
Ni—O2	1.862 (4)	C17—C18	1.338 (9)
Ni—N4	1.865 (5)	C17—C16	1.423 (8)
O2—C13	1.282 (7)	C17—H17	0.9300
O1—C1	1.276 (6)	C19—C18	1.376 (8)
N2—C8	1.295 (7)	C19—C14	1.376 (8)
N2—N1	1.376 (7)	C19—H19	0.9300
O3—C9	1.257 (7)	C15—C16	1.385 (8)
N3—C13	1.324 (7)	C15—C14	1.429 (8)
N3—N4	1.351 (6)	C15—H15	0.9300
N1—C1	1.316 (7)	C6—C5	1.382 (8)
N4—C10	1.274 (7)	C6—C7	1.383 (9)
O7—C18	1.418 (7)	C11—H11A	0.9600
O7—H18	0.8200	C11—H11B	0.9600
O5—C6	1.348 (7)	C11—H11C	0.9600
O5—H6	0.8200	C4—O6	1.368 (7)
C3—C2	1.365 (7)	C4—C5	1.369 (8)
C3—C4	1.367 (9)	C16—O4	1.336 (7)
C3—H3	0.9300	C5—H5	0.9300

C8—C9	1.456 (9)	C7—H7	0.9300
C8—C11	1.490 (7)	C12—H12A	0.9600
C13—C14	1.494 (7)	C12—H12B	0.9600
C1—C2	1.513 (8)	C12—H12C	0.9600
C2—C7	1.403 (8)		
N2—Ni—O1	84.38 (19)	C8—C9—C10	125.3 (5)
N2—Ni—O2	176.89 (17)	C18—C19—C14	118.5 (6)
O1—Ni—O2	94.45 (17)	C18—C19—H19	120.7
N2—Ni—N4	97.0 (2)	C14—C19—H19	120.7
O1—Ni—N4	178.22 (18)	C16—C15—C14	118.7 (5)
O2—Ni—N4	84.26 (18)	C16—C15—H15	120.7
C13—O2—Ni	109.0 (3)	C14—C15—H15	120.7
C1—O1—Ni	109.3 (3)	O5—C6—C5	120.6 (6)
C8—N2—N1	116.9 (4)	O5—C6—C7	120.0 (5)
C8—N2—Ni	129.0 (4)	C5—C6—C7	119.4 (6)
N1—N2—Ni	114.1 (3)	C8—C11—H11A	109.5
C13—N3—N4	110.0 (5)	C8—C11—H11B	109.5
C1—N1—N2	108.1 (4)	H11A—C11—H11B	109.5
C10—N4—N3	118.2 (5)	C8—C11—H11C	109.5
C10—N4—Ni	128.6 (4)	H11A—C11—H11C	109.5
N3—N4—Ni	113.2 (3)	H11B—C11—H11C	109.5
C18—O7—H18	109.5	C3—C4—O6	121.7 (5)
C6—O5—H6	109.5	C3—C4—C5	119.1 (5)
C2—C3—C4	120.9 (5)	O6—C4—C5	119.2 (6)
C2—C3—H3	119.5	C19—C14—C15	120.7 (5)
C4—C3—H3	119.5	C19—C14—C13	121.0 (5)
N2—C8—C9	120.5 (5)	C15—C14—C13	118.3 (5)
N2—C8—C11	122.1 (5)	O4—C16—C15	119.4 (6)
C9—C8—C11	117.4 (5)	O4—C16—C17	121.4 (5)
O2—C13—N3	123.5 (5)	C15—C16—C17	119.3 (5)
O2—C13—C14	118.6 (5)	C17—C18—C19	123.1 (6)
N3—C13—C14	117.9 (5)	C17—C18—O7	117.8 (6)
O1—C1—N1	124.1 (5)	C19—C18—O7	118.9 (6)
O1—C1—C2	119.0 (5)	C4—C5—C6	121.5 (6)
N1—C1—C2	116.8 (5)	C4—C5—H5	119.2
C3—C2—C7	120.3 (5)	C6—C5—H5	119.2
C3—C2—C1	121.5 (5)	C6—C7—C2	118.7 (5)
C7—C2—C1	118.1 (5)	C6—C7—H7	120.7
N4—C10—C12	122.7 (5)	C2—C7—H7	120.7
N4—C10—C9	119.5 (6)	C10—C12—H12A	109.5
C12—C10—C9	117.8 (5)	C10—C12—H12B	109.5
C18—C17—C16	119.6 (5)	H12A—C12—H12B	109.5
C18—C17—H17	120.2	C10—C12—H12C	109.5
C16—C17—H17	120.2	H12A—C12—H12C	109.5
O3—C9—C8	119.5 (5)	H12B—C12—H12C	109.5
O3—C9—C10	115.2 (6)		
O1—Ni—O2—C13	-178.0 (3)	N3—N4—C10—C9	177.2 (4)
N4—Ni—O2—C13	0.7 (3)	Ni—N4—C10—C9	-5.0 (8)
N2—Ni—O1—C1	-0.1 (3)	N2—C8—C9—O3	179.1 (5)
O2—Ni—O1—C1	-177.2 (3)	C11—C8—C9—O3	0.8 (8)
O1—Ni—N2—C8	179.8 (5)	N2—C8—C9—C10	-0.7 (9)
N4—Ni—N2—C8	1.0 (5)	C11—C8—C9—C10	-179.0 (5)
O1—Ni—N2—N1	-0.7 (3)	N4—C10—C9—O3	-175.7 (5)
N4—Ni—N2—N1	-179.6 (3)	C12—C10—C9—O3	3.5 (8)
C8—N2—N1—C1	-179.1 (4)	N4—C10—C9—C8	4.1 (9)
Ni—N2—N1—C1	1.4 (5)	C12—C10—C9—C8	-176.7 (5)
C13—N3—N4—C10	-178.6 (5)	C2—C3—C4—O6	-179.1 (5)
C13—N3—N4—Ni	3.3 (5)	C2—C3—C4—C5	-0.5 (9)
N2—Ni—N4—C10	2.7 (5)	C18—C19—C14—C15	0.7 (9)
O2—Ni—N4—C10	179.8 (5)	C18—C19—C14—C13	-178.9 (5)
N2—Ni—N4—N3	-179.5 (3)	C16—C15—C14—C19	0.6 (8)

O2—Ni—N4—N3	-2.3 (3)	C16—C15—C14—C13	-179.8 (5)
N1—N2—C8—C9	178.9 (4)	O2—C13—C14—C19	-3.9 (8)
Ni—N2—C8—C9	-1.7 (8)	N3—C13—C14—C19	175.8 (5)
N1—N2—C8—C11	-2.9 (8)	O2—C13—C14—C15	176.5 (4)
Ni—N2—C8—C11	176.5 (4)	N3—C13—C14—C15	-3.8 (7)
Ni—O2—C13—N3	1.1 (6)	C14—C15—C16—O4	179.7 (5)
Ni—O2—C13—C14	-179.2 (4)	C14—C15—C16—C17	0.4 (8)
N4—N3—C13—O2	-3.0 (7)	C18—C17—C16—O4	178.1 (6)
N4—N3—C13—C14	177.3 (4)	C18—C17—C16—C15	-2.6 (9)
Ni—O1—C1—N1	1.0 (6)	C16—C17—C18—C19	4.0 (10)
Ni—O1—C1—C2	177.5 (4)	C16—C17—C18—O7	179.3 (5)
N2—N1—C1—O1	-1.6 (7)	C14—C19—C18—C17	-3.0 (10)
N2—N1—C1—C2	-178.1 (4)	C14—C19—C18—O7	-178.2 (6)
C4—C3—C2—C7	-1.3 (9)	C3—C4—C5—C6	2.1 (10)
C4—C3—C2—C1	176.9 (5)	O6—C4—C5—C6	-179.3 (6)
O1—C1—C2—C3	-179.1 (5)	O5—C6—C5—C4	177.2 (6)
N1—C1—C2—C3	-2.4 (8)	C7—C6—C5—C4	-1.8 (11)
O1—C1—C2—C7	-0.9 (8)	O5—C6—C7—C2	-179.0 (6)
N1—C1—C2—C7	175.8 (5)	C5—C6—C7—C2	0.0 (10)
N3—N4—C10—C12	-1.9 (8)	C3—C2—C7—C6	1.5 (9)
Ni—N4—C10—C12	175.9 (4)	C1—C2—C7—C6	-176.7 (6)

Complexe 6

Tableau I : Données cristallographiques du complexe 6.

Crystal data

$C_7H_{12}ClCo_{0.50}N_2O_5$	$\gamma = 115.806 (1)^\circ$
$M_r = 269.10$	$V = 537.15 (5) \text{ \AA}^3$
Triclinic, $P1$	$Z = 2$
$a = 8.0157 (4) \text{ \AA}$	$F(000) = 277$
$b = 8.9733 (4) \text{ \AA}$	$D_x = 1.664 \text{ Mg m}^{-3}$
$c = 9.2539 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$\alpha = 90.309 (2)^\circ$	$\mu = 1.11 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 113.370 (2)^\circ$	$T = 296 \text{ K}$

Data collection

9885 measured reflections	$\theta_{\max} = 28.3^\circ$, $\theta_{\min} = 2.6^\circ$
2661 independent reflections	$h = -10 \rightarrow 10$
2291 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -11 \rightarrow 11$
$R_{\text{int}} = 0.020$	$l = -12 \rightarrow 12$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.027$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.074$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0398P)^2 + 0.1197P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.07$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
2661 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.33 \text{ e \AA}^{-3}$
157 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.28 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau II : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 6.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.1428 (2)	0.30577 (18)	0.20661 (19)	0.0246 (3)
C2	0.1863 (2)	0.43377 (18)	0.33692 (19)	0.0254 (3)
C3	0.2276 (3)	0.39734 (19)	0.48922 (19)	0.0275 (3)
H3	0.2276	0.2957	0.5082	0.033*
C4	0.2689 (2)	0.51620 (19)	0.61223 (18)	0.0258 (3)
C5	0.2681 (3)	0.66794 (19)	0.58493 (19)	0.0280 (3)
H5	0.2973	0.7469	0.6688	0.034*
C6	0.2232 (3)	0.70060 (19)	0.4312 (2)	0.0288 (3)
C7	0.1832 (3)	0.5847 (2)	0.3066 (2)	0.0295 (3)
H7	0.1547	0.6073	0.2040	0.035*
N1	0.2061 (2)	0.36374 (16)	0.09536 (17)	0.0300 (3)
N2	0.1766 (2)	0.24604 (17)	-0.02698 (18)	0.0281 (3)
O1	0.05201 (18)	0.15016 (13)	0.20172 (14)	0.0286 (2)
O2	0.3086 (2)	0.47787 (17)	0.76140 (15)	0.0368 (3)
O3	0.2124 (3)	0.84508 (16)	0.39623 (17)	0.0450 (4)
O4	-0.2746 (2)	0.00687 (16)	-0.14338 (15)	0.0360 (3)
O1W	0.7838 (2)	0.98029 (18)	1.36505 (17)	0.0472 (3)
Cl1	0.39764 (7)	0.74427 (5)	1.02646 (5)	0.03637 (12)
Co1	0.0000	0.0000	0.0000	0.02342 (10)
H1W	0.8741	1.0329	1.3403	0.035*
H2W	0.6914	0.9258	1.2910	0.035*
H11	-0.3164	0.0518	-0.1029	0.035*
H12	-0.2788	0.0375	-0.2279	0.035*
H1	0.275 (3)	0.468 (3)	0.099 (2)	0.028*
H1N	0.287 (3)	0.258 (2)	-0.014 (2)	0.028*
H2N	0.128 (3)	0.270 (2)	-0.119 (2)	0.028*
H4	0.325 (3)	0.552 (3)	0.817 (2)	0.028*
H6	0.226 (3)	0.897 (2)	0.475 (2)	0.028*

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0291 (8)	0.0230 (7)	0.0239 (8)	0.0134 (6)	0.0126 (7)	0.0042 (6)
C2	0.0290 (8)	0.0223 (7)	0.0238 (8)	0.0105 (6)	0.0127 (7)	0.0014 (6)
C3	0.0342 (9)	0.0234 (7)	0.0268 (8)	0.0145 (6)	0.0144 (7)	0.0049 (6)
C4	0.0290 (8)	0.0269 (7)	0.0199 (8)	0.0123 (6)	0.0105 (7)	0.0050 (6)
C5	0.0360 (9)	0.0236 (7)	0.0225 (8)	0.0125 (6)	0.0132 (7)	0.0000 (6)
C6	0.0404 (9)	0.0227 (7)	0.0282 (8)	0.0162 (7)	0.0183 (8)	0.0063 (6)
C7	0.0427 (10)	0.0272 (7)	0.0231 (8)	0.0176 (7)	0.0174 (7)	0.0062 (6)
N1	0.0421 (8)	0.0181 (6)	0.0330 (8)	0.0098 (6)	0.0248 (7)	0.0032 (5)
N2	0.0378 (8)	0.0260 (6)	0.0276 (8)	0.0150 (6)	0.0213 (7)	0.0058 (6)
O1	0.0420 (7)	0.0210 (5)	0.0270 (6)	0.0131 (5)	0.0211 (5)	0.0050 (4)
O2	0.0592 (8)	0.0343 (6)	0.0217 (6)	0.0266 (6)	0.0176 (6)	0.0078 (5)
O3	0.0893 (11)	0.0321 (6)	0.0335 (7)	0.0379 (7)	0.0353 (8)	0.0130 (5)
O4	0.0428 (7)	0.0425 (7)	0.0337 (7)	0.0268 (6)	0.0198 (6)	0.0097 (5)
O1W	0.0536 (8)	0.0418 (7)	0.0405 (8)	0.0172 (6)	0.0220 (7)	-0.0021 (6)
Cl1	0.0478 (3)	0.0324 (2)	0.0367 (2)	0.02023 (19)	0.0245 (2)	0.00575 (17)
Co1	0.03294 (18)	0.01917 (14)	0.02237 (17)	0.01277 (12)	0.01571 (14)	0.00389 (11)

Tableau IV : Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$)

C1—O1	1.2530 (18)	N1—H1	0.848 (19)
C1—N1	1.3334 (19)	N2—Co1	2.1228 (13)
C1—C2	1.483 (2)	N2—H1N	0.80 (2)
C2—C3	1.390 (2)	N2—H2N	0.858 (19)
C2—C7	1.393 (2)	O1—Co1	2.0833 (11)

C3—C4	1.387 (2)	O2—H4	0.77 (2)
C3—H3	0.9300	O3—H6	0.81 (2)
C4—O2	1.3700 (18)	O4—Co1	2.1001 (12)
C4—C5	1.389 (2)	O4—H11	0.7949
C5—C6	1.389 (2)	O4—H12	0.8228
C5—H5	0.9300	O1W—H1W	0.7966
C6—O3	1.3688 (19)	O1W—H2W	0.7321
C6—C7	1.385 (2)	Co1—O1 ⁱ	2.0833 (11)
C7—H7	0.9300	Co1—O4 ⁱ	2.1001 (12)
N1—N2	1.4180 (19)	Co1—N2 ⁱ	2.1228 (13)
O1—C1—N1	121.45 (14)	Co1—N2—H1N	109.4 (13)
O1—C1—C2	121.57 (13)	N1—N2—H2N	109.8 (13)
N1—C1—C2	116.98 (13)	Co1—N2—H2N	117.1 (13)
C3—C2—C7	121.29 (14)	H1N—N2—H2N	104.1 (18)
C3—C2—C1	117.88 (13)	C1—O1—Co1	113.20 (10)
C7—C2—C1	120.83 (14)	C4—O2—H4	106.8 (15)
C4—C3—C2	118.44 (14)	C6—O3—H6	108.7 (14)
C4—C3—H3	120.8	Co1—O4—H11	119.2
C2—C3—H3	120.8	Co1—O4—H12	113.7
O2—C4—C3	117.62 (14)	H11—O4—H12	109.9
O2—C4—C5	121.14 (14)	H1W—O1W—H2W	107.3
C3—C4—C5	121.24 (14)	O1—Co1—O1 ⁱ	180.0
C4—C5—C6	119.37 (14)	O1—Co1—O4	92.27 (5)
C4—C5—H5	120.3	O1 ⁱ —Co1—O4	87.73 (5)
C6—C5—H5	120.3	O1—Co1—O4 ⁱ	87.73 (5)
O3—C6—C7	117.64 (14)	O1 ⁱ —Co1—O4 ⁱ	92.27 (5)
O3—C6—C5	121.78 (14)	O4—Co1—O4 ⁱ	180.0
C7—C6—C5	120.56 (14)	O1—Co1—N2 ⁱ	100.95 (5)
C6—C7—C2	119.10 (14)	O1 ⁱ —Co1—N2 ⁱ	79.04 (5)
C6—C7—H7	120.5	O4—Co1—N2 ⁱ	89.63 (6)
C2—C7—H7	120.4	O4 ⁱ —Co1—N2 ⁱ	90.36 (6)
C1—N1—N2	118.83 (13)	O1—Co1—N2	79.05 (5)
C1—N1—H1	123.3 (13)	O1 ⁱ —Co1—N2	100.95 (5)
N2—N1—H1	117.6 (13)	O4—Co1—N2	90.37 (6)
N1—N2—Co1	107.02 (9)	O4 ⁱ —Co1—N2	89.64 (6)
N1—N2—H1N	109.2 (14)	N2 ⁱ —Co1—N2	180.0
O1—C1—C2—C3	33.1 (2)	C4—C5—C6—C7	-1.2 (3)
N1—C1—C2—C3	-146.46 (15)	O3—C6—C7—C2	-177.92 (16)
O1—C1—C2—C7	-146.18 (16)	C5—C6—C7—C2	0.7 (3)
N1—C1—C2—C7	34.3 (2)	C3—C2—C7—C6	0.3 (3)
C7—C2—C3—C4	-0.9 (2)	C1—C2—C7—C6	179.54 (15)
C1—C2—C3—C4	179.89 (14)	O1—C1—N1—N2	-2.5 (2)
C2—C3—C4—O2	179.80 (14)	C2—C1—N1—N2	176.98 (15)
C2—C3—C4—C5	0.4 (2)	C1—N1—N2—Co1	6.41 (18)
O2—C4—C5—C6	-178.77 (15)	N1—C1—O1—Co1	-3.1 (2)
C3—C4—C5—C6	0.6 (2)	C2—C1—O1—Co1	177.39 (11)
C4—C5—C6—O3	177.41 (16)		

Code de symétrie: (i) $-x, -y, -z$.

Complexe 7

Tableau I : Données cristallographiques du complexe 7.

Crystal data

C₁₄H_{17.50}CoN₁₂O_{6.75} $V = 1006.7 (4) \text{ \AA}^3$ $M_r = 520.83$ $Z = 2$

Monoclinic, $P2_1/m$	$F(000) = 533$
$a = 7.0128 (15) \text{ \AA}$	$D_x = 1.718 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 19.320 (4) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 7.6690 (17) \text{ \AA}$	$\mu = 0.92 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 104.334 (6)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$

Data collection

Detector resolution: $18.4 \text{ pixels mm}^{-1}$	$R_{\text{int}} = 0.051$
Absorption correction:	$\theta_{\text{max}} = 25.0^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.7^\circ$
	$h = -8 \rightarrow 8$
5371 measured reflections	$k = -20 \rightarrow 22$
1787 independent reflections	$l = -9 \rightarrow 9$
1505 reflections with $I > 2\sigma(I)$	

Refinement

Refinement on F^2	7 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.088$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.238$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1161P)^2 + 5.6567P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.10$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
1787 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.46 \text{ e \AA}^{-3}$
161 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.72 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau II: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 7.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Co1	0.22124 (19)	0.7500	0.14763 (15)	0.0263 (5)	
O1	0.2161 (8)	0.6676 (2)	0.3239 (6)	0.0334 (11)	
N2	0.2599 (9)	0.6629 (3)	-0.0112 (7)	0.0318 (13)	
H1N	0.1603	0.6604	-0.1085	0.038*	
H2N	0.3708	0.6667	-0.0463	0.038*	
N1	0.2630 (9)	0.6030 (3)	0.0947 (7)	0.0312 (13)	
H1	0.2811	0.5632	0.0534	0.037*	
N8	0.756 (2)	0.7500	0.5223 (16)	0.089 (5)	
N6	0.5376 (13)	0.7500	0.2423 (12)	0.048 (2)	
N7	0.6442 (15)	0.7500	0.3829 (13)	0.047 (2)	
C1	0.2408 (9)	0.6102 (3)	0.2628 (8)	0.0265 (14)	
O3	0.1085 (10)	0.3647 (3)	0.2880 (7)	0.0530 (17)	
H6	0.1912	0.3343	0.3208	0.080*	
C3	0.2895 (9)	0.5490 (3)	0.5529 (8)	0.0276 (14)	
H3	0.3287	0.5908	0.6110	0.033*	
C7	0.1788 (10)	0.4835 (3)	0.2790 (8)	0.0275 (15)	
H7	0.1437	0.4816	0.1539	0.033*	
C5	0.2258 (9)	0.4265 (3)	0.5654 (8)	0.0281 (14)	
H5	0.2232	0.3863	0.6316	0.034*	
C2	0.2367 (9)	0.5449 (4)	0.3654 (8)	0.0259 (14)	
C4	0.2819 (9)	0.4887 (3)	0.6506 (8)	0.0252 (14)	
C6	0.1732 (10)	0.4251 (4)	0.3786 (9)	0.0293 (15)	
N5	-0.3053 (13)	0.8647 (4)	0.0121 (11)	0.0620 (15)	
N3	-0.0807 (14)	0.7500	0.0531 (15)	0.059 (3)	
N4	-0.1872 (13)	0.8119 (4)	0.0379 (10)	0.0620 (15)	
O1W	0.336 (4)	0.7500	0.693 (2)	0.122 (8)	0.75
H1W	0.4023	0.7845	0.6723	0.182*	0.75
O2	0.3319 (7)	0.4937 (3)	0.8337 (5)	0.0356 (12)	

H4	0.3352	0.4549	0.8778	0.053*	
----	--------	--------	--------	--------	--

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique et anisotropique (\AA^2) du complexe 7.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0408 (8)	0.0223 (7)	0.0177 (7)	0.000	0.0107 (5)	0.000
O1	0.062 (3)	0.020 (3)	0.023 (2)	-0.002 (2)	0.020 (2)	-0.0027 (19)
N2	0.051 (3)	0.028 (3)	0.019 (3)	-0.004 (3)	0.012 (2)	-0.002 (2)
N1	0.055 (4)	0.020 (3)	0.024 (3)	0.000 (3)	0.019 (2)	-0.002 (2)
N8	0.145 (12)	0.030 (6)	0.053 (7)	0.000	-0.051 (8)	0.000
N6	0.034 (5)	0.073 (8)	0.031 (5)	0.000	0.001 (4)	0.000
N7	0.060 (6)	0.035 (6)	0.044 (6)	0.000	0.009 (5)	0.000
C1	0.031 (3)	0.027 (4)	0.023 (3)	-0.001 (3)	0.011 (2)	-0.006 (3)
O3	0.103 (5)	0.017 (3)	0.027 (3)	-0.003 (3)	-0.008 (3)	-0.006 (2)
C3	0.041 (4)	0.022 (3)	0.022 (3)	0.000 (3)	0.012 (3)	-0.004 (3)
C7	0.039 (4)	0.025 (4)	0.018 (3)	0.002 (3)	0.006 (3)	-0.003 (3)
C5	0.039 (3)	0.023 (4)	0.022 (3)	0.002 (3)	0.008 (3)	0.004 (3)
C2	0.030 (3)	0.028 (4)	0.023 (3)	0.004 (3)	0.013 (3)	0.000 (3)
C4	0.032 (3)	0.027 (4)	0.018 (3)	0.004 (3)	0.009 (2)	-0.003 (3)
C6	0.039 (3)	0.023 (4)	0.025 (3)	0.000 (3)	0.007 (3)	-0.003 (3)
N5	0.086 (4)	0.053 (4)	0.056 (3)	-0.007 (3)	0.034 (3)	-0.002 (3)
N3	0.036 (5)	0.080 (9)	0.059 (6)	0.000	0.008 (5)	0.000
N4	0.086 (4)	0.053 (4)	0.056 (3)	-0.007 (3)	0.034 (3)	-0.002 (3)
O1W	0.29 (3)	0.055 (10)	0.048 (8)	0.000	0.100 (12)	0.000
O2	0.063 (3)	0.028 (3)	0.016 (2)	-0.002 (2)	0.011 (2)	-0.0031 (19)

Tableau IV: Paramètres géométriques (\AA , $^\circ$)

Co1—N3	2.061 (10)	O3—H6	0.8200
Co1—O1 ⁱ	2.094 (4)	C3—C4	1.394 (9)
Co1—O1	2.094 (4)	C3—C2	1.396 (8)
Co1—N2	2.133 (5)	C3—H3	0.9300
Co1—N2 ⁱ	2.133 (5)	C7—C6	1.368 (9)
Co1—N6	2.157 (9)	C7—C2	1.370 (9)
O1—C1	1.233 (8)	C7—H7	0.9300
N2—N1	1.411 (8)	C5—C4	1.378 (9)
N2—H1N	0.8885	C5—C6	1.388 (9)
N2—H2N	0.8866	C5—H5	0.9300
N1—C1	1.344 (8)	C4—O2	1.364 (7)
N1—H1	0.8537	N5—N4	1.298 (12)
N8—N7	1.160 (14)	N3—N4	1.399 (10)
N6—N7	1.150 (13)	N3—N4 ⁱ	1.399 (10)
C1—C2	1.492 (9)	O1W—H1W	0.8501
O3—C6	1.377 (8)	O2—H4	0.8200
N3—Co1—O1 ⁱ	92.7 (3)	O1—C1—N1	121.2 (6)
N3—Co1—O1	92.7 (3)	O1—C1—C2	122.5 (5)
O1 ⁱ —Co1—O1	98.9 (2)	N1—C1—C2	116.2 (6)
N3—Co1—N2	93.7 (3)	C6—O3—H6	109.5
O1 ⁱ —Co1—N2	173.1 (2)	C4—C3—C2	118.1 (6)
O1—Co1—N2	78.12 (19)	C4—C3—H3	121.0
N3—Co1—N2 ⁱ	93.7 (3)	C2—C3—H3	121.0
O1 ⁱ —Co1—N2 ⁱ	78.12 (19)	C6—C7—C2	119.3 (6)
O1—Co1—N2 ⁱ	173.1 (2)	C6—C7—H7	120.4
N2—Co1—N2 ⁱ	104.1 (3)	C2—C7—H7	120.4
N3—Co1—N6	179.1 (4)	C4—C5—C6	118.5 (6)
O1 ⁱ —Co1—N6	87.9 (2)	C4—C5—H5	120.7
O1—Co1—N6	87.9 (2)	C6—C5—H5	120.7
N2—Co1—N6	85.8 (2)	C7—C2—C3	121.3 (6)
N2 ⁱ —Co1—N6	85.8 (2)	C7—C2—C1	121.3 (5)
C1—O1—Co1	114.3 (4)	C3—C2—C1	117.4 (6)

N1—N2—Co1	107.7 (3)	O2—C4—C5	121.4 (6)
N1—N2—H1N	109.6	O2—C4—C3	117.4 (6)
Co1—N2—H1N	109.8	C5—C4—C3	121.3 (5)
N1—N2—H2N	110.6	C7—C6—O3	117.9 (6)
Co1—N2—H2N	110.7	C7—C6—C5	121.6 (6)
H1N—N2—H2N	108.4	O3—C6—C5	120.5 (6)
C1—N1—N2	118.6 (5)	N4—N3—N4 ⁱ	117.4 (9)
C1—N1—H1	120.8	N4—N3—Co1	120.7 (5)
N2—N1—H1	120.6	N4 ⁱ —N3—Co1	120.7 (5)
N7—N6—Co1	133.7 (9)	N5—N4—N3	172.6 (9)
N6—N7—N8	177.9 (15)	C4—O2—H4	109.5
Co1—N2—N1—C1	0.7 (7)	O1—C1—C2—C3	-27.5 (9)
Co1—O1—C1—N1	-1.8 (8)	N1—C1—C2—C3	155.9 (6)
Co1—O1—C1—C2	-178.3 (5)	C6—C5—C4—O2	178.8 (6)
N2—N1—C1—O1	0.8 (10)	C6—C5—C4—C3	-1.1 (10)
N2—N1—C1—C2	177.4 (5)	C2—C3—C4—O2	-179.3 (6)
C6—C7—C2—C3	-0.2 (10)	C2—C3—C4—C5	0.6 (9)
C6—C7—C2—C1	-178.6 (6)	C2—C7—C6—O3	178.0 (6)
C4—C3—C2—C7	0.0 (9)	C2—C7—C6—C5	-0.3 (10)
C4—C3—C2—C1	178.5 (5)	C4—C5—C6—C7	0.9 (10)
O1—C1—C2—C7	151.0 (6)	C4—C5—C6—O3	-177.3 (6)
N1—C1—C2—C7	-25.6 (9)		

Code de symétrie: (i) $x, -y+3/2, z$.

Complexe 8

Tableau I : Données cristallographiques du complexe 8.

Crystal data

$C_{15}H_{16}Cl_0CrN_9Na_0O$	$Z = 4$
$M_r = 390.37$	$F(000) = 804$
Monoclinic, $P2_1/c$	$D_x = 1.471 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 10.114 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 10.416 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 0.67 \text{ mm}^{-1}$
$c = 17.341 (5) \text{ \AA}$	$T = 423 \text{ K}$
$\beta = 105.248 (5)^\circ$	$0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}$
$V = 1762.5 (13) \text{ \AA}^3$	

Data collection

9134 measured reflections	$\theta_{\max} = 25.1^\circ, \theta_{\min} = 2.8^\circ$
3103 independent reflections	$h = -12 \rightarrow 11$
2263 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -12 \rightarrow 11$
$R_{\text{int}} = 0.056$	$l = -20 \rightarrow 20$

Refinement

Refinement on F^2	1 restraint
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.122$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0534P)^2 + 2.0565P + 1.0000\sin\theta]$
$S = 1.02$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

3103 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.48 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
238 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.42 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tableau II : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 8.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.6226 (4)	0.4566 (4)	0.3353 (2)	0.0286 (9)
H1	0.5322	0.4792	0.3112	0.034*
C2	0.6954 (4)	0.3885 (4)	0.2911 (2)	0.0355 (10)
H2	0.6547	0.3676	0.2380	0.043*
C3	0.8278 (5)	0.3525 (4)	0.3266 (3)	0.0383 (10)
H3	0.8788	0.3073	0.2981	0.046*
C4	0.8835 (5)	0.3847 (4)	0.4053 (3)	0.0453 (11)
H4	0.9724	0.3601	0.4312	0.054*
C5	0.8064 (4)	0.4540 (4)	0.4455 (2)	0.0359 (10)
H5	0.8455	0.4760	0.4986	0.043*
C11	1.0436 (4)	0.6459 (4)	0.3321 (2)	0.0316 (9)
H11	1.0440	0.6888	0.3793	0.038*
C12	0.9314 (4)	0.6595 (4)	0.2679 (3)	0.0372 (10)
H12	0.8576	0.7100	0.2719	0.045*
C13	0.9292 (4)	0.5981 (4)	0.1979 (3)	0.0410 (11)
H13	0.8547	0.6067	0.1534	0.049*
C14	1.0395 (4)	0.5234 (4)	0.1949 (2)	0.0402 (11)
H14	1.0412	0.4797	0.1484	0.048*
C15	1.1470 (4)	0.5147 (4)	0.2618 (2)	0.0357 (10)
H15	1.2213	0.4639	0.2592	0.043*
C6	0.5187 (4)	0.7894 (4)	0.5945 (2)	0.0333 (9)
H6	0.5995	0.7524	0.6247	0.040*
C7	0.4576 (5)	0.8844 (4)	0.6281 (3)	0.0433 (11)
H7	0.4982	0.9121	0.6800	0.052*
C8	0.3373 (5)	0.9383 (4)	0.5855 (3)	0.0434 (11)
H8	0.2950	1.0027	0.6075	0.052*
C9	0.2806 (5)	0.8947 (4)	0.5089 (3)	0.0437 (11)
H9	0.1980	0.9283	0.4786	0.052*
C10	0.3472 (4)	0.8008 (4)	0.4779 (2)	0.0330 (9)
H10	0.3087	0.7726	0.4259	0.040*
N1	0.6778 (3)	0.4908 (3)	0.41134 (16)	0.0229 (7)
N3	1.1519 (3)	0.5744 (3)	0.33040 (18)	0.0317 (8)
N2	0.4652 (3)	0.7487 (3)	0.51947 (16)	0.0238 (7)
N4	0.5115 (3)	0.7159 (3)	0.36835 (18)	0.0290 (7)
N5	0.5804 (3)	0.7577 (3)	0.32757 (16)	0.0232 (7)
N6	0.6385 (4)	0.8006 (4)	0.2851 (2)	0.0398 (9)
N7	0.7438 (3)	0.7081 (3)	0.51736 (18)	0.0302 (7)
N8	0.8174 (3)	0.7663 (3)	0.48638 (17)	0.0267 (7)
N9	0.8945 (4)	0.8224 (4)	0.4606 (2)	0.0435 (9)
O1	0.5934 (2)	0.4996 (2)	0.56242 (13)	0.0196 (5)
Cr1	0.56844 (6)	0.61174 (5)	0.46921 (3)	0.01903 (18)
H16	0.668 (2)	0.468 (3)	0.5896 (19)	0.029*

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique et anisotropiques (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.027 (2)	0.031 (2)	0.027 (2)	-0.0073 (18)	0.0052 (16)	-0.0032 (16)
C2	0.039 (2)	0.035 (2)	0.036 (2)	-0.008 (2)	0.0156 (19)	-0.0148 (19)
C3	0.046 (3)	0.027 (2)	0.050 (3)	0.005 (2)	0.028 (2)	-0.0040 (19)
C4	0.038 (2)	0.044 (3)	0.054 (3)	0.021 (2)	0.012 (2)	0.012 (2)
C5	0.035 (2)	0.042 (3)	0.029 (2)	0.007 (2)	0.0046 (18)	0.0073 (18)
C11	0.036 (2)	0.027 (2)	0.035 (2)	0.0006 (18)	0.0165 (18)	-0.0024 (17)
C12	0.029 (2)	0.029 (2)	0.057 (3)	0.0078 (18)	0.016 (2)	0.010 (2)
C13	0.030 (2)	0.049 (3)	0.038 (2)	-0.005 (2)	-0.0013 (18)	0.012 (2)

C14	0.045 (3)	0.042 (3)	0.032 (2)	-0.010 (2)	0.007 (2)	-0.0111 (19)
C15	0.033 (2)	0.028 (2)	0.049 (3)	0.0085 (19)	0.014 (2)	-0.0056 (19)
C6	0.045 (2)	0.029 (2)	0.027 (2)	-0.0017 (19)	0.0097 (18)	-0.0017 (16)
C7	0.066 (3)	0.032 (2)	0.034 (2)	0.000 (2)	0.016 (2)	-0.0107 (19)
C8	0.062 (3)	0.024 (2)	0.053 (3)	0.009 (2)	0.031 (2)	-0.003 (2)
C9	0.050 (3)	0.033 (2)	0.050 (3)	0.014 (2)	0.016 (2)	-0.002 (2)
C10	0.034 (2)	0.032 (2)	0.030 (2)	0.0042 (19)	0.0037 (17)	-0.0014 (17)
N1	0.0221 (16)	0.0238 (17)	0.0230 (15)	-0.0024 (13)	0.0059 (13)	0.0022 (12)
N3	0.0302 (19)	0.0302 (19)	0.0332 (18)	0.0049 (15)	0.0057 (14)	0.0015 (14)
N2	0.0303 (18)	0.0160 (16)	0.0256 (16)	-0.0026 (14)	0.0081 (13)	0.0023 (13)
N4	0.0296 (18)	0.0296 (19)	0.0300 (17)	0.0029 (15)	0.0119 (15)	0.0119 (14)
N5	0.0265 (16)	0.0206 (17)	0.0196 (15)	0.0015 (14)	0.0008 (13)	0.0017 (13)
N6	0.036 (2)	0.051 (2)	0.0355 (19)	-0.0013 (18)	0.0147 (17)	0.0174 (17)
N7	0.0311 (18)	0.0310 (19)	0.0287 (17)	-0.0101 (16)	0.0084 (15)	0.0007 (14)
N8	0.0272 (17)	0.0213 (17)	0.0277 (16)	0.0028 (15)	0.0004 (14)	-0.0002 (14)
N9	0.037 (2)	0.043 (2)	0.052 (2)	-0.0075 (18)	0.0130 (18)	0.0138 (18)
O1	0.0212 (13)	0.0182 (13)	0.0191 (12)	0.0000 (11)	0.0051 (10)	0.0042 (10)
Cr1	0.0211 (3)	0.0183 (3)	0.0174 (3)	-0.0009 (3)	0.0043 (2)	0.0019 (2)

Tableau IV : Paramètres géométriques (Å, °).

C1—N1	1.337 (4)	C6—C7	1.375 (5)
C1—C2	1.390 (5)	C6—H6	0.9300
C1—H1	0.9300	C7—C8	1.367 (6)
C2—C3	1.372 (6)	C7—H7	0.9300
C2—H2	0.9300	C8—C9	1.378 (6)
C3—C4	1.373 (6)	C8—H8	0.9300
C3—H3	0.9300	C9—C10	1.375 (5)
C4—C5	1.379 (6)	C9—H9	0.9300
C4—H4	0.9300	C10—N2	1.337 (5)
C5—N1	1.335 (5)	C10—H10	0.9300
C5—H5	0.9300	N1—Cr1	2.098 (3)
C11—N3	1.332 (5)	N2—Cr1	2.089 (3)
C11—C12	1.373 (6)	N4—N5	1.197 (4)
C11—H11	0.9300	N4—Cr1	2.010 (3)
C12—C13	1.367 (6)	N5—N6	1.146 (4)
C12—H12	0.9300	N7—N8	1.192 (4)
C13—C14	1.373 (6)	N7—Cr1	2.018 (3)
C13—H13	0.9300	N8—N9	1.154 (4)
C14—C15	1.368 (6)	O1—Cr1	1.956 (2)
C14—H14	0.9300	O1—Cr1 ⁱ	1.963 (2)
C15—N3	1.332 (5)	O1—H16	0.844 (10)
C15—H15	0.9300	Cr1—O1 ⁱ	1.963 (2)
C6—N2	1.340 (5)		
N1—C1—C2	122.4 (4)	C7—C8—H8	120.9
N1—C1—H1	118.8	C9—C8—H8	120.9
C2—C1—H1	118.8	C10—C9—C8	119.3 (4)
C3—C2—C1	119.2 (4)	C10—C9—H9	120.4
C3—C2—H2	120.4	C8—C9—H9	120.4
C1—C2—H2	120.4	N2—C10—C9	122.5 (4)
C2—C3—C4	118.4 (4)	N2—C10—H10	118.7
C2—C3—H3	120.8	C9—C10—H10	118.7
C4—C3—H3	120.8	C5—N1—C1	117.8 (3)
C3—C4—C5	119.5 (4)	C5—N1—Cr1	122.3 (3)
C3—C4—H4	120.3	C1—N1—Cr1	119.7 (2)
C5—C4—H4	120.3	C15—N3—C11	116.3 (3)
N1—C5—C4	122.7 (4)	C10—N2—C6	118.1 (3)
N1—C5—H5	118.7	C10—N2—Cr1	121.7 (2)
C4—C5—H5	118.7	C6—N2—Cr1	120.2 (3)
N3—C11—C12	123.3 (4)	N5—N4—Cr1	129.2 (3)
N3—C11—H11	118.4	N6—N5—N4	175.4 (4)

C12—C11—H11	118.4	N8—N7—Cr1	130.7 (3)
C13—C12—C11	119.3 (4)	N9—N8—N7	176.0 (4)
C13—C12—H12	120.4	Cr1—O1—Cr1 ⁱ	101.82 (11)
C11—C12—H12	120.4	Cr1—O1—H16	127 (3)
C12—C13—C14	118.4 (4)	Cr1 ⁱ —O1—H16	119 (3)
C12—C13—H13	120.8	O1—Cr1—O1 ⁱ	78.18 (11)
C14—C13—H13	120.8	O1—Cr1—N4	170.70 (12)
C15—C14—C13	118.6 (4)	O1 ⁱ —Cr1—N4	92.80 (11)
C15—C14—H14	120.7	O1—Cr1—N7	92.68 (11)
C13—C14—H14	120.7	O1 ⁱ —Cr1—N7	170.83 (11)
N3—C15—C14	124.2 (4)	N4—Cr1—N7	96.36 (13)
N3—C15—H15	117.9	O1—Cr1—N2	91.90 (11)
C14—C15—H15	117.9	O1 ⁱ —Cr1—N2	92.76 (11)
N2—C6—C7	121.9 (4)	N4—Cr1—N2	86.22 (12)
N2—C6—H6	119.1	N7—Cr1—N2	88.23 (13)
C7—C6—H6	119.1	O1—Cr1—N1	93.85 (11)
C8—C7—C6	120.1 (4)	O1 ⁱ —Cr1—N1	91.01 (11)
C8—C7—H7	120.0	N4—Cr1—N1	88.52 (12)
C6—C7—H7	120.0	N7—Cr1—N1	88.85 (12)
C7—C8—C9	118.2 (4)	N2—Cr1—N1	173.68 (11)
N1—C1—C2—C3	1.3 (6)	C8—C9—C10—N2	0.7 (6)
C1—C2—C3—C4	0.4 (6)	C4—C5—N1—C1	1.0 (6)
C2—C3—C4—C5	-1.3 (7)	C4—C5—N1—Cr1	-173.7 (3)
C3—C4—C5—N1	0.6 (7)	C2—C1—N1—C5	-2.0 (5)
N3—C11—C12—C13	-0.5 (6)	C2—C1—N1—Cr1	172.9 (3)
C11—C12—C13—C14	0.7 (6)	C14—C15—N3—C11	0.3 (6)
C12—C13—C14—C15	-0.5 (6)	C12—C11—N3—C15	0.0 (6)
C13—C14—C15—N3	0.0 (7)	C9—C10—N2—C6	0.6 (6)
N2—C6—C7—C8	1.4 (6)	C9—C10—N2—Cr1	-177.4 (3)
C6—C7—C8—C9	0.0 (6)	C7—C6—N2—C10	-1.7 (5)
C7—C8—C9—C10	-1.0 (6)	C7—C6—N2—Cr1	176.4 (3)

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Le composé 1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione,(3,5-dihydroxyphenyl) monohydrate (lig3).

Tableau I : Données cristallographiques du lig3.

Crystal data

C ₈ H ₈ N ₂ O ₄ S	$V = 967.7 (9) \text{ \AA}^3$
$M_r = 228.22$	$Z = 4$
Monoclinic, $P2_1/c$	$F(000) = 472$
$a = 6.851 (5) \text{ \AA}$	$D_x = 1.566 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 13.962 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 10.549 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 0.33 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.451 (5)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$

Data collection

7202 measured reflections	$\theta_{\max} = 25.7^\circ, \theta_{\min} = 2.5^\circ$
1831 independent reflections	$h = -8 \rightarrow 8$
1401 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -17 \rightarrow 16$
$R_{\text{int}} = 0.030$	$l = -12 \rightarrow 12$

Refinement

Refinement on F^2	3 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.111$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0474P)^2 + 0.6844P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.05$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
1831 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.48 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
145 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.42 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Tableau II: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du lig3.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.24559 (12)	0.83468 (5)	0.38933 (7)	0.0435 (2)
O3	0.2676 (3)	0.65299 (11)	0.47161 (16)	0.0292 (4)
O1	0.1809 (3)	0.22415 (12)	0.46425 (17)	0.0426 (5)
H3	0.2098	0.1815	0.5199	0.064*
O2	0.4570 (3)	0.42277 (13)	0.84687 (17)	0.0454 (5)
H5	0.4766	0.4801	0.8622	0.068*
N2	0.1242 (3)	0.66654 (14)	0.2643 (2)	0.0314 (5)
N1	0.1190 (3)	0.57005 (14)	0.2905 (2)	0.0313 (5)
C8	0.2093 (4)	0.71839 (17)	0.3706 (2)	0.0287 (6)
C1	0.2476 (3)	0.48043 (16)	0.5003 (2)	0.0243 (5)
C5	0.3714 (4)	0.40941 (17)	0.7142 (2)	0.0276 (5)
C6	0.3365 (4)	0.49066 (17)	0.6352 (2)	0.0280 (5)
H6	0.3720	0.5509	0.6721	0.034*
O1W	0.7735 (4)	0.56729 (16)	0.9018 (3)	0.0698 (8)
C7	0.2074 (3)	0.56503 (16)	0.4159 (2)	0.0255 (5)
C3	0.2324 (4)	0.31071 (16)	0.5242 (2)	0.0276 (5)
C4	0.3212 (4)	0.31899 (17)	0.6602 (2)	0.0282 (5)
H4	0.3462	0.2649	0.7138	0.034*
C2	0.1933 (4)	0.39082 (16)	0.4438 (2)	0.0283 (6)
H2	0.1318	0.3848	0.3535	0.034*
H2N	0.060 (4)	0.6861 (19)	0.190 (3)	0.034*
H2W	0.675 (3)	0.5308 (16)	0.899 (3)	0.042*
H1W	0.861 (3)	0.5406 (17)	0.872 (3)	0.042*

Tableau III : Facteurs d'agitation thermique et anisotropiques (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.0543 (5)	0.0236 (4)	0.0441 (5)	-0.0024 (3)	0.0002 (3)	0.0030 (3)
O3	0.0348 (10)	0.0245 (9)	0.0249 (9)	0.0000 (7)	0.0028 (7)	0.0027 (7)
O1	0.0651 (13)	0.0234 (9)	0.0289 (10)	-0.0049 (8)	-0.0034 (9)	0.0025 (7)
O2	0.0727 (14)	0.0332 (10)	0.0228 (10)	-0.0067 (9)	0.0014 (9)	-0.0012 (8)
N2	0.0376 (13)	0.0249 (11)	0.0256 (11)	0.0013 (9)	-0.0009 (10)	0.0073 (9)
N1	0.0379 (13)	0.0231 (10)	0.0278 (11)	0.0013 (9)	0.0012 (9)	0.0038 (8)
C8	0.0266 (13)	0.0278 (13)	0.0293 (13)	0.0026 (10)	0.0043 (11)	0.0054 (10)
C1	0.0232 (12)	0.0246 (12)	0.0248 (12)	0.0023 (9)	0.0065 (10)	0.0041 (10)
C5	0.0318 (14)	0.0293 (12)	0.0210 (12)	0.0005 (10)	0.0061 (10)	0.0012 (10)
C6	0.0312 (13)	0.0254 (12)	0.0269 (13)	-0.0006 (10)	0.0074 (11)	-0.0008 (10)
O1W	0.0760 (18)	0.0501 (15)	0.098 (2)	-0.0246 (12)	0.0483 (16)	-0.0394 (13)
C7	0.0241 (13)	0.0221 (12)	0.0291 (13)	-0.0025 (9)	0.0057 (10)	-0.0001 (10)
C3	0.0296 (13)	0.0221 (11)	0.0291 (13)	-0.0027 (10)	0.0051 (11)	-0.0015 (10)
C4	0.0314 (13)	0.0242 (12)	0.0277 (13)	0.0016 (10)	0.0064 (11)	0.0057 (10)
C2	0.0315 (14)	0.0292 (13)	0.0211 (13)	-0.0010 (10)	0.0024 (11)	0.0021 (10)

Tableau IV : Paramètres géométriques (Å, °)

S1—C8	1.646 (3)	C1—C6	1.387 (3)
O3—C7	1.373 (3)	C1—C2	1.390 (3)
O3—C8	1.374 (3)	C1—C7	1.458 (3)
O1—C3	1.363 (3)	C5—C6	1.387 (3)
O2—C5	1.369 (3)	C5—C4	1.387 (3)
N2—C8	1.323 (3)	C3—C2	1.383 (3)
N2—N1	1.378 (3)	C3—C4	1.395 (3)
N1—C7	1.292 (3)		
C7—O3—C8	106.06 (18)	C6—C5—C4	121.2 (2)
C8—N2—N1	113.3 (2)	C5—C6—C1	118.8 (2)
C7—N1—N2	103.12 (19)	N1—C7—O3	112.74 (19)
N2—C8—O3	104.8 (2)	N1—C7—C1	128.5 (2)
N2—C8—S1	131.03 (19)	O3—C7—C1	118.8 (2)
O3—C8—S1	124.19 (19)	O1—C3—C2	116.9 (2)
C6—C1—C2	121.2 (2)	O1—C3—C4	122.1 (2)
C6—C1—C7	119.7 (2)	C2—C3—C4	121.0 (2)
C2—C1—C7	119.1 (2)	C5—C4—C3	118.8 (2)
O2—C5—C6	117.0 (2)	C3—C2—C1	118.9 (2)
O2—C5—C4	121.9 (2)		

Complexe 9

Tableau I : Données cristallographiques du complexe 9.

Crystal data

$C_{18}H_{14}CuN_4O_4S_2$	$Z = 2$
$M_r = 477.99$	$F(000) = 486$
Monoclinic, $P2_1/n$	$D_x = 1.709 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 12.5695 (16) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 4.4216 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 1.44 \text{ mm}^{-1}$
$c = 17.386 (2) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$\beta = 106.005 (14)^\circ$	$0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}$
$V = 928.8 (2) \text{ \AA}^3$	

Data collection

6693 measured reflections	$\theta_{\max} = 26.4^\circ$, $\theta_{\min} = 3.4^\circ$
1906 independent reflections	$h = -15 \rightarrow 15$
1250 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -5 \rightarrow 5$
$R_{\text{int}} = 0.037$	$l = -21 \rightarrow 14$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.066$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0283P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.99$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
1906 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 0.31 \text{ e \AA}^{-3}$
133 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -0.18 \text{ e \AA}^{-3}$

Tableau II: Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (\AA^2) du complexe 9.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C3	0.68883 (19)	-0.3359 (6)	0.97479 (15)	0.0356 (6)
C4	0.7755 (2)	-0.5413 (6)	1.00571 (15)	0.0424 (7)
H4	0.7823	-0.6284	1.0555	0.051*
C5	0.8503 (2)	-0.6167 (6)	0.96422 (17)	0.0473 (7)
H5	0.9071	-0.7520	0.9866	0.057*
C6	0.8424 (2)	-0.4940 (7)	0.88955 (16)	0.0455 (7)
H6	0.8935	-0.5450	0.8619	0.055*
C7	0.7584 (2)	-0.2969 (6)	0.85724 (16)	0.0429 (7)
H7	0.7522	-0.2151	0.8069	0.051*
C2	0.68113 (19)	-0.2153 (6)	0.89831 (14)	0.0326 (6)
C1	0.59434 (18)	-0.0065 (6)	0.86434 (13)	0.0315 (5)
C8	0.4933 (2)	0.2903 (6)	0.77720 (14)	0.0346 (6)
C9	0.3251 (2)	0.6276 (7)	0.69352 (17)	0.0600 (9)
H9A	0.2907	0.7397	0.6459	0.090*
H9B	0.2769	0.4670	0.6999	0.090*
H9C	0.3391	0.7599	0.7390	0.090*
N1	0.51554 (16)	0.0936 (5)	0.89257 (11)	0.0347 (5)
N2	0.44837 (16)	0.2890 (5)	0.83524 (11)	0.0387 (5)
O2	0.62190 (14)	-0.2686 (5)	1.01766 (9)	0.0506 (5)
O1	0.58495 (13)	0.1114 (4)	0.79047 (9)	0.0362 (4)
S1	0.45296 (6)	0.47186 (17)	0.68566 (4)	0.0455 (2)
Cu1	0.5000	0.0000	1.0000	0.03809 (15)

Tableau III : Facteurs d'agitation (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C3	0.0289 (13)	0.0443 (16)	0.0341 (14)	-0.0016 (12)	0.0095 (11)	-0.0084 (13)
C4	0.0397 (15)	0.0520 (19)	0.0342 (13)	0.0079 (13)	0.0078 (12)	0.0011 (14)
C5	0.0398 (16)	0.0461 (17)	0.0562 (19)	0.0112 (13)	0.0135 (14)	-0.0070 (15)
C6	0.0398 (14)	0.0508 (17)	0.0535 (16)	0.0065 (15)	0.0256 (13)	-0.0016 (17)
C7	0.0426 (16)	0.0489 (18)	0.0438 (16)	0.0004 (14)	0.0230 (13)	-0.0031 (14)
C2	0.0285 (13)	0.0385 (15)	0.0316 (13)	-0.0021 (11)	0.0098 (11)	-0.0059 (12)
C1	0.0301 (12)	0.0398 (14)	0.0261 (12)	-0.0068 (14)	0.0102 (10)	-0.0058 (14)
C8	0.0320 (14)	0.0401 (16)	0.0315 (14)	-0.0036 (12)	0.0086 (12)	-0.0033 (12)
C9	0.060 (2)	0.069 (2)	0.0527 (19)	0.0110 (16)	0.0175 (16)	0.0157 (16)
N1	0.0300 (11)	0.0482 (14)	0.0274 (11)	0.0054 (10)	0.0104 (9)	0.0019 (10)
N2	0.0340 (12)	0.0521 (15)	0.0303 (12)	0.0051 (11)	0.0093 (10)	0.0039 (11)
O2	0.0442 (11)	0.0785 (14)	0.0346 (10)	0.0221 (10)	0.0200 (9)	0.0092 (11)
O1	0.0361 (10)	0.0457 (11)	0.0307 (9)	-0.0003 (8)	0.0158 (8)	0.0006 (8)
S1	0.0469 (4)	0.0576 (5)	0.0340 (4)	-0.0015 (4)	0.0146 (3)	0.0092 (4)
Cu1	0.0309 (2)	0.0596 (3)	0.0265 (2)	0.0096 (2)	0.01232 (18)	0.0020 (3)

Tableau IV : Paramètres géométrique (\AA , $^\circ$)

C3—O2	1.303 (3)	C8—N2	1.285 (3)
C3—C4	1.406 (4)	C8—O1	1.363 (3)
C3—C2	1.411 (3)	C8—S1	1.729 (2)
C4—C5	1.375 (4)	C9—S1	1.788 (3)
C5—C6	1.385 (4)	N1—N2	1.410 (3)
C6—C7	1.366 (4)	N1—Cu1	1.9747 (19)
C7—C2	1.402 (3)	O2—Cu1	1.8956 (17)
C2—C1	1.427 (3)	Cu1—O2 ⁱ	1.8956 (17)
C1—N1	1.298 (3)	Cu1—N1 ⁱ	1.9747 (19)
C1—O1	1.361 (3)		
O2—C3—C4	118.9 (2)	O1—C8—S1	116.42 (17)
O2—C3—C2	124.4 (2)	C1—N1—N2	108.19 (18)

C4—C3—C2	116.7 (2)	C1—N1—Cu1	124.80 (16)
C5—C4—C3	121.7 (3)	N2—N1—Cu1	126.93 (14)
C4—C5—C6	120.9 (3)	C8—N2—N1	104.50 (19)
C7—C6—C5	118.9 (2)	C3—O2—Cu1	132.14 (17)
C6—C7—C2	121.4 (2)	C1—O1—C8	103.38 (18)
C7—C2—C3	120.4 (2)	C8—S1—C9	98.64 (13)
C7—C2—C1	120.9 (2)	O2 ⁱ —Cu1—O2	180.0
C3—C2—C1	118.7 (2)	O2 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	89.90 (7)
N1—C1—O1	110.5 (2)	O2—Cu1—N1 ⁱ	90.10 (7)
N1—C1—C2	129.8 (2)	O2 ⁱ —Cu1—N1	90.10 (7)
O1—C1—C2	119.7 (2)	O2—Cu1—N1	89.90 (7)
N2—C8—O1	113.5 (2)	N1 ⁱ —Cu1—N1	180.0
N2—C8—S1	130.1 (2)		

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y, -z+2$.

Références

- [1] Bruker APEXII et SAINT, *Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., 2007.*
- [2] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, C71, 3, **2015.**
- [3] (a) C. F. Macrae, P. R. Edgington et al, *J. Appl. Cryst.*, 39, 453-457, **2006;**
 (b) E. Dowty, *ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA., 1999.*
- [4] A. L. Spek, *Acta Cryst.*, D65, 148-155, **2009.**
- [5] S. ADF 2014.04, *Theo. Chem.*, Vrije University: Amsterdam, the Netherlands;
<http://www.scm.com/>, in, **2014.**
- [6] (a) C. Lee, W. Yang et al, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, **1988;**
 (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652, **1993.**
- [7] (a) L. Noodleman, C. Y. Peng et al, *Coord. Chem. Rev.*, 144, 199–244, **1995;**
 (b) L. Noodleman, E. R. Davidson, *Chem. Phys.*, 109, 131, 143, **1986.**
 (c) F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 253, 526–563, **2009.**
- [8] H. Zhekova, M. Seth et al, *J. Chem. Theory. Comput.*, 7, 1858–1866, **2011.**
- [9] S. Meskaldji, A. Belkhiri et al, *Comp. Ren. Chim.*, 15, 184–191, **2012.**
- [10] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt et al, *J. Comp. Chem.*, 22, 931–967, **2001.**
- [11] M. Oyaizu, *Jap. J. Nutr.*, 44, 307–315, **1986.**
- [12] R. Apak, K. Guclu et al, *J. Agric. Food Chem.*, 52, 7970–7981, **2004.**
- [13] M. S. Blois, *Nature.*, 4617, 181, 1119-1200, **1958.**
- [14] R. Re, N. Pellegrini et al, *Free. Radic. Bio. Med.*, 26, 1231–1237, **1999.**
- [15] G. J. Marco, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 45, 594–598, **1968.**
- [16] A. Rahman, M. I. Choudhary et al, *The Netherlands.*, **2001.**

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude structurale, magnétique et biologique de nouveaux complexes d'ion métalliques avec différents types de ligands de la famille des hydrazides et ses dérivés suivant différentes stratégies. Un des objectifs principaux de cette thèse consistait à synthétiser des complexes à base des métaux de transition avec deux hydrazides qui ont le même squelette avec deux substituants différents au niveau des cycles aromatiques. Afin d'étudier l'effet de l'architecture des deux ligands et plus précisément l'influence des deux groupements hydroxy et amino sur le mode de coordination, la structure supramoléculaire et les propriétés biologiques, plusieurs voies ont été explorées ce qui conduit à des résultats intéressants. Ces complexes ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique détaillée. L'étude biologique montre que quelques complexes ont des propriétés antioxydantes et d'autres ont des propriétés antibactériennes. L'étude magnétique sur le dimère de Cr(III) a révélé que ce complexe présente une interaction antiferromagnétique ($J = -6.672 \text{ cm}^{-1}$). Ce résultat est en accord avec les calculs DFT.

Mots clés : Hydrazide, métaux de transition, complexes de base de schiff, cristallographie, diffraction des RX, propriétés magnétiques, propriétés biologiques.

Abstract

This work is a part of structural, magnetic and biological study of new metal ion complexes with different types of hydrazide ligands and its derivatives according to different strategies. One of the main objectives of this thesis was to synthesize transition metal complexes with two hydrazides that have the same backbone with two different substituents in the aromatic rings. In order to study the effect of the architecture of the two ligands and more precisely the influence of the two hydroxyl and amino groups on the coordination mode, supramolecular structure and biological properties, several pathways have been explored which leads to interesting results. These complexes were the subject of a detailed radiocrystallographic study. The biological study shows that some complexes have antioxidant properties and others have antibacterial properties. The magnetic study on the Cr (III) dimer revealed that this complex exhibits antiferromagnetic interaction ($J = -6.672 \text{ cm}^{-1}$). This result is consistent with DFT calculations.

Keywords: Hydrazide, transition metals, basic schiff complexes, crystallography, X - ray diffraction, magnetic properties, biological properties.

الملخص

هذا العمل يندرج تحت الإطار العام للدراسة الهيكلية، المغناطيسية والبيولوجية لمعقدات جديدة مع أنواع مختلفة من سندات من عائلة هيدرازيد ومشتقاته وفقاً لاستراتيجيات مختلفة. من أهم الأهداف الرئيسية لهذه الرسالة هو تحضير معقدات من المعادن الانتقالية مع اثنين من هيدرازيد لهما نفس الهيكل واختلاف على مستوى الحلقات العطرية. من أجل دراسة تأثير بنية السندين وبالتحديد تأثير مجموعتي الهيدروكسي والأمينو على نمط التنسيق، الشبكة ثلاثية الأبعاد والخصائص البيولوجية، تم استكشاف العديد من الطرق مما أدى إلى نتائج مثيرة للاهتمام. كانت هذه المعقدات موضوع دراسة بلورية مفصلة. بينت الدراسة البيولوجية أن بعض المركبات لها خصائص مضادة للأوكسدة والبعض الآخر لها خصائص مضادة للبكتيريا. أوضحت الدراسة المغناطيسية على المعقد (CrIII) أن هذا المركب يظهر تفاعل مضاد للمغناطيسية ($J = -6.672 \text{ cm}^{-1}$). كما أن هذه النتيجة تتفق مع حسابات DFT

الكلمات الرئيسية: هيدرازيد، معادن انتقالية، معقدات أسس schiff، علم البلورات، انحراف أشعة X، خواص مغناطيسية، خواص بيولوجية.