

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des frères Mentouri. Constantine 1
Faculté des Sciences exactes
Département de Chimie

N° D'ordre :

THESE

Série :

Présentée pour l'obtention du

Doctorat LMD

En chimie inorganique

Par

BOUHIDEL ZAKARIA

TITRE

**Densité électronique et propriétés biologiques de nouveaux ligands à
base de triazole et de leurs complexes d'Argent.**

Soutenance publique prévue le 07/10/2018

Membres de jury :

Mr Hocine MERAZIG

Président

Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1

Mme Aouatef CHEROUANA

Rapporteur

Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1

Mme Lamia BENDJEDDOU

Examinatrice

Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1

Mr BEGHIDJA Adel

Examineur

Professeur à l'Université des frères Mentouri. Constantine 1

Mr BENDEIF El-Eulmi

Examineur

Professeur à l'Université de Lorraine. Nancy

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration Franco-Algérienne entre l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) de l'Université de Constantine 1 et le laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations CRM2 de la Faculté des Sciences, Université de Lorraine.

Je voudrais adresser mes remerciements à Monsieur DOMINIK Schaniel, professeur à l'Université de Lorraine, pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour la chance qu'il m'a donnée pour l'acquisition d'une formation de chercheur dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier tout particulièrement madame CHEROUANA Aouatef, professeur à l'Université des Frères Mentouri Constantine-1 et directrice de thèse, pour avoir consacré tout le temps qu'il faut pour m'aider et répondre à mes questions, me transmettre son savoir et le tout dans une ambiance très agréable me permettant, ainsi, de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions.

Je tiens à remercier également Messieurs Benoit GUILLOT et BENDEIF El-Eulmi, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, pour m'avoir aidé à la finalisation de ce travail de thèse, notamment sur la partie densité de charge, et pour avoir consacré autant de temps pour répondre à mes questions et me transmettre leurs connaissances.

Mes remerciements s'adressent aussi aux Professeurs BENDJEDDOU Lamia, et BEGHIDJA Adel de l'Université des Frères Mentouri Constantine-1 qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens également à remercier le Professeur Hocine MERAZIG Directeur de l'Unité de Recherche CHEMS d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance de thèse.

Que Monsieur Filippo MORINI trouve ici toute ma gratitude pour nos discussions enrichissantes et ses conseils fructueux.

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire CRM2 qui m'a apporté son aide tout au long de ces années de thèse. Que Messieurs Abdelatif DOUDOUH, Emmanuel WENGER, Pierrick Durand soient remerciés pour l'assistance technique qui m'ont apportée dans l'étude de mes composés.

Je n'oublierai pas mes camarades de bureau qui ont su créer une très bonne ambiance de travail : Mamoudou DIALLO, Hassan KHODER, KSIBI Amani et Rahul SHUKLA.

Je tiens aussi à saluer mes amis : Imed Eddine BOULGUEMH, Mohammed KEBAB, Oussama BABAADOUN et Karim MOKRANI.

Je remercie chaleureusement ma famille, mes frères et sœurs et en particulier mes parents pour leur soutien tout au long de mes études supérieures et leurs encouragements.

Pour finir, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ma formation et à la réalisation de ce travail.

Hommage à Monsieur DAHAOUI Slimane maitre de conférences à l'Université de Lorraine

Il est des personnes dont la rencontre vous marque de manière positive et monsieur Slimane DAHAOUI en est une. En effet j'ai eu l'occasion de le rencontrer, pour la première fois, au mois de Mai 2015 lors du l'Open-Lab Constantine et à l'occasion de l'année internationale de cristallographie. Cette heureuse rencontre fut suivie par son accord à me recevoir et m'encadrer dans le travail de recherche de ma thèse et ce au niveau du laboratoire CRM2 de l'Université de Lorraine. En octobre 2016 et dans le cadre d'une bourse PNE j'ai été accueilli par Monsieur DAHAOUI Slimane dont le professionnalisme et la gentillesse ont facilité mon intégration au laboratoire et où j'ai pu trouver, grâce à lui, matériel, produits et assistance.

En avril 2018, lors de mon retour au laboratoire CRM2 pour travailler la dernière partie de ma thèse avec le défunt, j'ai été profondément consterné par la nouvelle de son décès que je trouvais prématuré car monsieur DAHAOUI, pour moi, était encore en âge de donner et de faire profiter, de ses connaissances et de son savoir-faire.

Mais que faire si ce n'est la soumission devant un destin implacable prescrit par Dieu le Tout Puissant et auquel nous lui demandons, pour Slimane, pardon, miséricorde et l'accueillir en son vaste paradis.

La vie a, donc, été très courte et éphémère pour monsieur DAHAOUI mais son souvenir restera très vivace pour tous ceux qui l'ont connu de près ou de loin. En effet c'était un homme plein de bonnes qualités et gentil envers tout le monde particulièrement avec les étudiants en quête de savoir, ne ménageant aucun effort pour les satisfaire, leur prodiguant conseils et orientations et surtout son enthousiasme pour la cristallographie.

Très connu pour son professionnalisme, sa compétence dans le domaine de la cristallographie et l'extrême qualité de ses mesures de diffraction, le défunt DAHAOUI Slimane a laissé une marque indélébile.

Devant ce départ brutal et très difficile, je m'associe à la tristesse de sa mère, son épouse et ses deux filles Sonia et Sarah et leur présente mes sincères condoléances.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Introduction générale.....	2
I- Les bases de Schiff à base de triazole.....	2
II-Les complexes de base de Schiff.....	3
III- L'ion métallique.....	5
IV- Complexes d'argent.....	6
CHAPITRE I : SYNTHÈSE ET ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES COMPOSÉS OBTENUS.....	12
I. 1. SOLVANTS ET REACTIFS UTILISÉS :.....	13
I. 2. MODES OPERATOIRES :.....	13
I. 2. 1. Synthèse des bases de Schiff :.....	13
I. 2. 2. Synthèse des complexes métalliques :.....	14
I. 3. Analyse préliminaire :.....	15
I. 3. 1. Spectroscopie infra-rouge IR :.....	15
I. 3. 2. Spectroscopie UV-visible :.....	18
I. 4. MESURES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL :.....	20
I. 4. 1. Expérience de diffraction des rayons X :.....	20
Conclusion.....	24
CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE ET SURFACES D'HIRSHFELD DES COMPOSÉS (L1), (L2), [Ag(L1)](NO ₃) ET [Ag(L2)] _n (NO ₃) _n	26
(H ₂ O).....	26
INTRODUCTION.....	27
II. 1. Description de la structure cristalline des ligands (L1) et (L2) :.....	27
II-2 Structure cristalline des complexes d'argent [Ag(L1)] (NO ₃) et [Ag(L2)] _n (NO ₃) _n (H ₂ O) :.....	31
II.2.1 Liaisons hydrogène dans les deux complexes :.....	34
II.3. Les surfaces d'Hirshfeld :.....	36
II.3.1. Propriétés des surfaces d_e , d_i et d_{norm} :.....	36
II.3.2. Empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld :.....	38
II.4. Analyse des surfaces d'Hirshfeld des ligands (L1) et (L2).....	40
II.5. Analyse des surfaces d'Hirshfeld des complexes [Ag (L1)] (NO ₃) et [Ag (L2)] _n (NO ₃) _n (H ₂ O).....	44
II. 6. Analyse des surfaces d'Hirshfeld autour de l'atome d'argent et l'anion NO ₃ ⁻	50
Conclusion.....	53
CHAPITRE III.....	55

ANALYSE STRUCTURALE ET SURFACE D'HIRSHFELD DU COMPOSE N-[(E)-(2,4-dichloro) methyldene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine	55
III. 1. Description Structurale.....	56
Conclusion.....	62
CHAPITRE IV	64
DENSITE ELECTRONIQUE DES LIGANDS (L2) ET (L3).....	64
Introduction	65
IV. Les modèles de densité électronique :.....	65
IV. 1. Modèle d'atome indépendant (IAM) :	65
IV. 2. Modélisation de la densité électronique :.....	65
IV.3. Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens :	66
IV.4. Stratégie d'affinement	68
IV.4.1 Affinement à haute résolution	68
IV. 4. 2 Affinement à basse résolution	68
IV. 4. 3 Affinement des paramètres multipolaires	70
IV. 5. Estimation de la qualité des affinements.....	70
IV.6. Les cartes de densité électronique	71
IV.6.1 Cartes de densité électronique résiduelle	71
IV.6. 2 Cartes de densité électronique de déformation expérimentale	71
IV.6.3 Cartes de densité électronique de déformation statique	71
IV.7. Test de la liaison rigide	72
IV.8. Le potentiel électrostatique	72
IV.9. Topologie de la densité électronique.....	73
IV.9.1 Caractéristiques des points critiques	74
IV.9.2 Ellipticité de la densité électronique	75
IV.9.3. Bassins atomiques	75
IV. 10. Etude comparative de la densité de charge entre les ligands (L2) et (L3)	76
IV.10. 1. Traitement des données de diffraction collectées à 100K :.....	77
IV.10.2 Stratégie d'affinement.....	78
IV.10.2.1 L'affinement du modèle d'atomes sphériques et indépendants (Modèle IAM).....	78
IV. 10. 2. 2. Affinement multipolaire	80
IV. 10. 3. Qualité de l'affinement multipolaire	83
IV. 10. 3. 1. Cartes résiduelles	83
IV. 10. 3. 2 Test de la liaison rigide	85
IV. 10. 4. Description de la densité électronique de déformation statique.....	86

IV. 10. 4. 1. Description de la densité électronique de déformation statique du ligand (L2).....	86
IV. 10. 4. 2. Description de la densité électronique du ligand (L3).....	88
IV. 10. 5. Charges nettes obtenues à partir du modèle multipolaire :.....	91
IV. 10. 6. Analyse topologique de la densité électronique des deux ligands (L2) et (L3)	92
IV. 10. 6. 1. Topologie des liaisons covalentes des ligands (L2) et (L3)	93
IV. 10. 6. 2. Topologie des liaisons Hydrogène du ligand (L2)	97
IV. 10. 6. 3. Topologie des liaisons Hydrogène/Halogène du ligand (L3).....	98
IV. 10. 7. Potentiel électrostatique	99
Conclusion.....	101
CHAPITRE V	103
ACTIVITÉ BIOLOGIQUE	103
V. 2. Méthode de diffusion en milieu gélosé :	105
V. 3. Matériels et produits utilisés.....	105
V. 4. Support biologique	106
V. 4. 1. Préparation de la suspension bactérienne	106
V. 4. 2. Procédure d'inoculation.....	106
V. 5. Résultats et interprétation	107
Conclusion.....	111
CONCLUSION GENERALE	113
PUBLICATION	117
Annexes.....	131
RESUME.....	156

Notes Luminaires

Généralités

- La résolution est donnée dans l'espace réciproque $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ et s'exprime en Å^{-1}
- Les différentes cartes de densité électronique représentées utilisent des contours de $0,05 \text{ e}/\text{Å}^3$
- Les contours positifs correspondent aux traits bleus, les contours négatifs aux traits rouges et le contour zéro en traits jaunes.

Composés

(L1) : N-[(E)-(3-hydroxy)methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine.

(L2) : N-[(E)-(2,4-dihydroxy)methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine

(L3) : N-[(E)-(2,4-dichloro)methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine

Ag(L1): Ag(L1)](NO₃)

Ag(L2): [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O)

Acronymes

CCDC : Cambridge Crystallographic Data Centre

IAM : Independent Atom Model (modèle d'atomes indépendants : neutres et sphériques).

HF : Hartree–Fock.

DFT : Density Functional Theory.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans ce travail, nous avons mené une étude bibliographique portant sur une famille de composés organiques : bases de Schiff, et de leurs complexes. Ces composés ont été nommés d'après le chimiste allemand Hugo Schiff, et leur première synthèse a été réalisée en 1864[1]. De nombreux chercheurs dans différents domaines se sont intéressés à cette famille dont la chimie de coordination, la biologie, la médecine, l'optique, l'optique non linéaire, la catalyse et la chimie industrielle [2-12]. Les bases de Schiff sont des composés de formule générale $R_1R_2C=NR_3$ où l'atome d'azote est lié à un groupe aryle ou alkyle. Cette famille de composés est classée selon la nature des radicaux aliphatiques ou aromatiques. Plusieurs travaux sur cette famille de composés ont été consacrés à l'étude de leurs propriétés biologiques. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Pandeya et *al* (1999), Lei Shi et *al* (2007), Hacer Bayrak et *al* (2009), Thakar et *al* (2013) [13-16].

I- Les bases de Schiff à base de triazole

Les composés organiques à base de triazole ont suscité l'attention de beaucoup de chercheurs pour leurs intérêts thérapeutiques potentiels. Ces composés, riches en azote, peuvent s'engager dans des liaisons non-covalentes avec des récepteurs spécifiques d'un système biologique [17]. Plusieurs travaux sur ces composés ont été consacrés à l'étude de leurs propriétés biologiques. On peut citer à ce propos les travaux de Neslihan Demirbas *et al.* (2004) [18], Hipparagi *et al.* (2007) [19], Mogilaiah *et al.* (2009) [20] et S. Nanjunda Swamy *et al* (2006) [21]. Les travaux de K. S. Munawar *et al* (2015) [22] présentent une étude structurale et biologique sur de nouvelles bases de Schiff de triazole. Les résultats de ces travaux ont montré une bonne activité antimicrobienne et antidiabétique mais, malheureusement, ces composés possédant des tests hémolytiques positifs ne peuvent pas être utilisés, en médecine, comme médicaments [23]. Ces composés ont largement prouvé leur intérêt en tant qu'antimicrobiens [24-26], antiviraux [27], antidépresseurs [28], anti-convulsants [29], anti-inflammatoires [30-31] et antalgiques [32]. Malgré l'intérêt fondamental et appliqué de ce type de composés, le nombre de publications concernant ces derniers n'est pas très élevé puisque nous n'enregistrons que 145 molécules élaborées et étudiées jusqu'à présent (CSD) [33].

En plus des structures cristallographiques retrouvées dans la totalité de ces 145 publications, d'autres travaux supplémentaires relatifs à des études théoriques et à des propriétés biologiques ou optiques ont été rapportés. Katarzyna Wajda-Hermanowicz *et al* (2015) [34] se sont intéressés à l'étude de la réaction de condensation des dérivées du 1,2,4 amino-triazole avec ceux du benzaldéhyde, en mettant en exergue la relation entre la température et le rendement final de la réaction. Une étude des propriétés biologiques des composés obtenus a aussi été réalisée. I. Khan et ses collaborateurs (2016) [35] présentent, quant à eux, pour le même type de composés, une analyse qualitative et quantitative des interactions intermoléculaires en utilisant le programme PIXEL [36] pour calculer l'énergie d'interaction et le programme CrystalExplorer [37] pour déterminer les surfaces d'Hirshfeld, afin de visualiser le potentiel électrostatique [38]. R.Y. Jin *et al* (2014) présentent une étude comparative entre les résultats expérimentaux issus de la DRX et ceux issus des calculs théoriques (HF, DFT). Cette étude porte aussi sur le calcul de l'énergie du gap HOMO/LUMO pour la prédiction de la réactivité moléculaire [39]. Z. Ciunik *et al* (2002) présentent, quant à eux et pour la même famille de composés, une analyse conformationnelle des résultats issus des calculs théoriques effectués par la méthode DFT, mettant ainsi, en évidence le rôle des interactions intermoléculaires dans le processus de cristallisation [40]. D'autres travaux, présentant les propriétés optiques de cette famille de composés, font ressortir la corrélation structures/propriétés optiques. On peut à ce propos citer les travaux de Safin *et al* (2016) [41] et François Robert *et al* (2010) [42].

II-Les complexes de base de Schiff

Les bases de Schiff de triazole sont des ligands flexidentates pouvant se lier aux cations métalliques via leurs atomes d'azote du cycle triazole ou/et du groupement azométhine. On peut aussi observer une coordination additionnelle, avec les atomes métalliques, par le biais d'atomes provenant des différents substituants fixés sur le squelette de la base.

A ce jour, le nombre de complexes métalliques contenant des bases de Schiff de triazole élaborés n'est pas très élevé malgré l'intérêt qu'ils présentent, de part leurs propriétés physiques et chimiques, dans différents domaines tels que la biologie, la médecine, le magnétisme et l'électronique moléculaire [43-45]. A titre d'exemple, ces dernières années le stockage d'information constitue un souci majeur pour l'industrie électronique et un challenge pour l'électronique moléculaire. Dans ce contexte, Hayley S. Scott *et al* (2013) [46], Olivier Roubeau *et al* (2013) [47], Radovan Herchel *et al* (2011) [48], Xin Cheng *et al* (2015) [49],

Yann Garcia *et al* (2011) [50], Krzysztof Drabent *et al* (2008) [51], Jun-Li Wang *et al* (2016) [52] présentent dans leurs travaux une étude sur les propriétés magnétiques en particulier sur la conversion de spin induite de ces complexes à base de fer et cobalt.

Dans le domaine de la médecine, l’OMS attire l’attention sur les risques de la résistance aux antibiotiques dus à l’usage abusif et aux mauvaises pratiques de prévention [53-54]. Dans les 30 dernières années, le nombre d’antibiotiques développés et approuvés a diminué quant à la résistance aux antibiotiques elle ne cesse d'augmenter **Figure.1** [55].

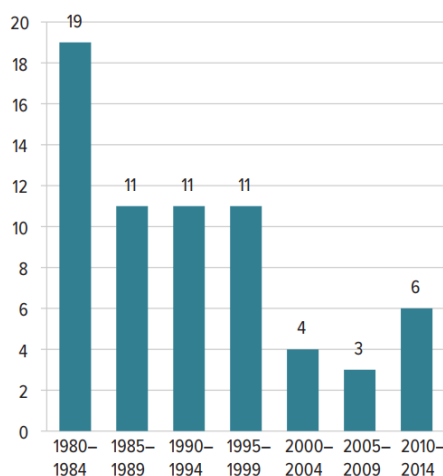


Figure.1. Le nombre d’antibiotiques approuvés au cours des 30 dernières années aux USA.

Pour palier à cette résistance aux antibiotiques existants, l’élaboration de nouvelles molécules efficaces est indispensable. Depuis les années 2000, nous enregistrons une augmentation du nombre des travaux portant sur l’activité biologique des bases de Schiff et leurs complexes métalliques (Database-scifinder) **Figure.2.** Ces études ont révélé que ces propriétés se décuplent par l’effet de la complexation par certains métaux comme le cuivre et l’argent [56-59].

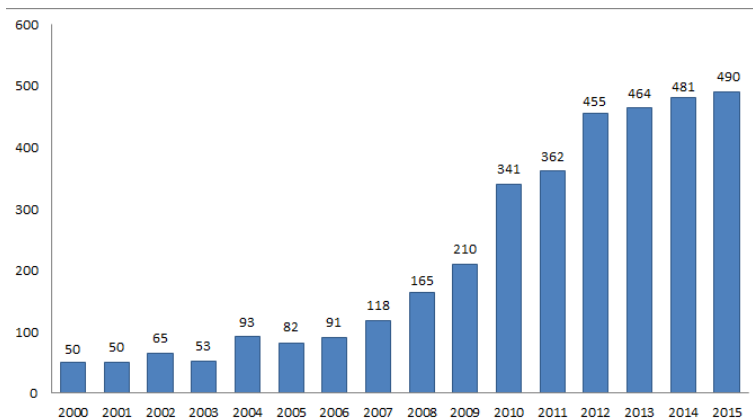


Figure.2. Nombre de travaux portant sur l'activité biologique des bases de Schiff et leurs complexes métalliques au cours des deux dernières décennies

Une étude comparative entre l'activité biologique des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques, faite par Gangadhar et ses collaborateurs (2008) [60], montre que les complexes métalliques sont plus actifs que les ligands libres. En conséquence, ces chercheurs émettent l'hypothèse suivante à savoir que l'amélioration de l'activité par complexation est due à plusieurs facteurs tels que : la solubilité, la conductivité, le moment dipolaire et la perméabilité membranaire, influencés par la présence de l'ion métallique.

Ce rôle de l'ion métallique a été prouvé par une étude biologique (*in vitro*), faite par Kiran Singh *et al* (2005) [61], sur une série de complexes à base de Ni, Co, Cu et Zn, qui montre que pour le même ligand la réactivité des complexes change selon le métal central utilisé. Les complexes de cobalt ont montré une forte activité par rapport aux complexes à base de Ni et Zn tandis que les complexes à base de cuivre sont inactifs.

À la fin de cette étude bibliographique nous constatons que le pouvoir inhibiteur de cette famille de composés et leurs complexes métalliques, comparé à d'autres propriétés de la même famille tels que l'optique et le magnétisme, a fait que de nombreux chercheurs se sont penchés sur la question de l'importance de ce pouvoir inhibiteur. De ce fait des travaux de recherche, dans ce sens, ont été entrepris. Les résultats obtenus ont montré, dans certains cas, que ces composés et leurs complexes métalliques présentent un pouvoir inhibiteur plus important que celui des antibiotiques standards.

III- L'ion métallique

En vue d'améliorer l'activité *in vitro* de nos bases de Schiff par complexation, nous avons choisi l'argent comme métal pour l'intérêt qu'il présente dans le domaine de la biologie et la pharmacothérapie [62-63].

L'argent existe sous deux formes isotropiques Ag^{107} et Ag^{109} dont l'abondance naturelle est respectivement de 51.84% et de 48.16%. Sa configuration électronique est : $5s^1 4d^{10}$ et il peut adopter les coordinations 2, 3, 4, 6 [64]. Ce métal précieux est très sollicité pour ses qualités physiques telles que : la ductilité, la conductivité thermique et électrique et la malléabilité. Il est utilisé, principalement, dans l'industrie électronique en tant que conducteur, dans la nanotechnologie ainsi que dans la fabrication des produits à usage médical et la purification d'eau.

Parmi tous les sels d'argent le plus important est le nitrate, qui entre dans la préparation des autres sels. Parmi les autres usages du nitrate d'argent nous citons :

- la fabrication des miroirs (argenteure chimique) ;
- La fabrication d'encre, de teintures ;
- les applications médicales (solution ophtalmologique, crayon de nitrate d'argent).

IV- Complexes d'argent

La majorité des complexes d'argent Ag(I) , et en particulier ceux à base des ligands azotés, présentent une activité biologique importante et intéressante [65-68].

Durant l'année 2012, Phumelele Kleyi et al [69] a publié un article dans le journal *Polyhedron* portant sur la synthèse, la caractérisation et l'activité antimicrobienne des ligands appartenant à la famille 2-hydroxyméthyl-N-alkylimidazole et leurs complexes d'argent. Dans cette étude les auteurs ont montré que les ligands libres possèdent une faible activité antimicrobienne contre *Escherichia coli* et *Candida albicans* tandis que les imidazoles, possédant la chaîne alkyle la plus longue, sont très actifs contre *Staphylococcus aureus* et *Bacillus spizizenii*. Les complexes d'argent, à base des ligands comportant la chaîne alkyle la plus courte portée par l'imidazole, sont plus actifs que leurs ligands libres contre *Escherichia coli*, tandis que ceux avec la chaîne alkyle la plus longue présentent une activité antimicrobienne meilleure que celle des ligands libres contre *Bacillus spizizenii*. En guise de conclusion, l'effet antimicrobien, vis-à-vis de *Escherichia coli* et *Candida albicans*, est attribué à l'ion Ag(I) vu que les ligands libres présentent une faible activité contre ces bactéries. Par contre, pour les complexes comportant des ligands avec une chaîne alkyle longue, l'activité antimicrobienne est due à l'interaction entre l'ion Ag(I) et l'imidazole.

Une année après, en 2013, le même journal a publié un article de Malachy McCann et al [70] portant sur la synthèse et l'étude structurale et biologique des complexes d'argent à base des

dérivés de l'imidazole. Dans ces travaux une série de complexes d'argent, ayant des structures différentes, a été synthétisée à la suite de la réaction du complexe $[Ag_2(9-aca)_2]$ (9-acaH = acide 9-anthracenecarboxylique) avec le DMSO et les dérivés de l'imidazole schématisée ci-dessous. Les résultats de l'analyse in vitro ont montré que ces complexes d'argent sont très actifs contre *Candida albicans*, par contre vis-à-vis du *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli* l'activité est modérée.

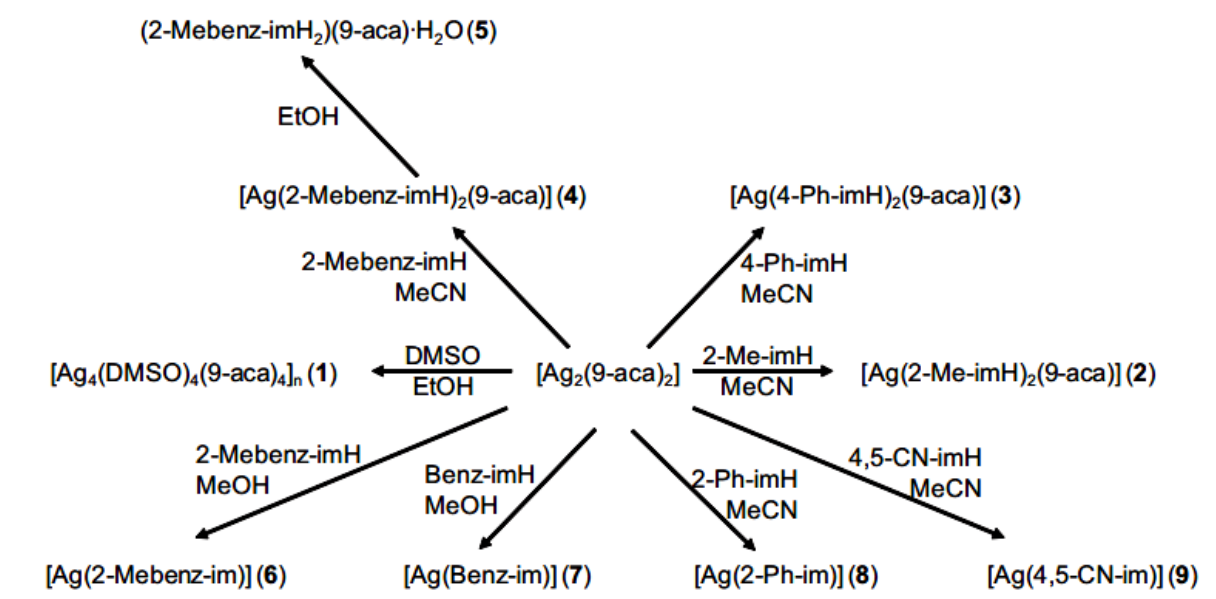


Schéma 1. réaction du complexe $[Ag_2(9-aca)_2]$ avec le DMSO et les dérivés de l'imidazole [70].

Dans ce travail, nous présenterons une analyse structurale des composés élaborés, une étude qualitative et quantitative des interactions intermoléculaires, une étude biologique pour mettre en évidence le pouvoir inhibiteur des composés synthétisés, ainsi qu'une analyse de la densité électronique qui permet de percevoir la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons chimiques et aux interactions intermoléculaires dans le but d'examiner l'influence de la substitution des groupements hydroxyles par les atomes de chlore sur la réactivité de nos bases de Schiff. Ceci nous permettra de donner une explication au problème de complexation rencontré avec le ligand (L3).

Dans le premier chapitre, nous allons présenter la synthèse des composés, l'analyse préliminaire (IR, UV-Visible) et l'expérience de diffraction des rayons X des composés obtenus.

- Le deuxième chapitre, traite des structures cristallographiques et des surfaces d'Hirshfeld des composés synthétisés : (L1), (L2), $Ag(L1)$ et $Ag(L2)$.

- Le troisième chapitre porte sur l'expérience de diffraction des rayons X, l'étude structurale et les surfaces d'Hirshfeld du **N-[(E)-(2,4-dichloro)méthylidène]-4H-1-2-4 triazol-4-amine**.
- Le quatrième chapitre portera, quant à lui, sur la densité électronique des deux bases de Schiff (L2) et (L3).
- Le cinquième et dernier chapitre traite des résultats de l'activité antimicrobienne des quatre nouveaux composés obtenus.

Références

- [1] D.Worku, M.Negussie, V.J.T.Raju, S.Theodros *et al.* Soc. Ethiop. (2002), 29.
- [2] Souza P, Garcia-Vazquez J. A, Masaguer J. R.: Transition Met. Chem. (1985), 10, 410.
- [3] Yang X., Wang Q, Huang Y, Zhang J, Zeng R.Inorg *et al.* Chem.Com. (2012), 25, 55-59
- [4] R. Paryzek, P. Markiewicz, Kubicki. Inorg. Chim. Acta, (2007), 360, 488–496.
- [5] S .Kumar, D. Dhar, N. Saxena. Sci. Ind. Res., (2009), 68, 181–187.
- [6] S. Kalaivani, N. P. Priya, S. Arunachalam. IJABPT, (2012), 3, 219–223.
- [7] C. Silva da, D. Silva da, L. Modolo, Alves R.J. Ad. Res. (2011), 2, 1–8
- [8] S. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq. Indian J. Pharm. Sci. (1999), 61, 358–361.
- [9] CHEMIK (2014), 68, 129–134
- [10] K. Tanaka, R. Shimoura, M. Caira. R. Tetrahedron Lett., (2010), 51, 449–452.
- [11] G. Pistoris, D. Gegiou, E. Hadjoudis. J. Photochem and Photobiol. A: Chem., (1996), 93, 179–184.
- [12] D.A. Safin, Robeyns, K. and Garcia,Y. CrystEngComm. (2016), 18, 7284-7296.
- [13] S.N. Pandeya, D. Sriram, G. Nath, E. De Clercq. Il Farmaco. (1999), 54, 624–628.
- [14] Lei Shi, Hui-Ming Ge, Shu-Hua Tan, Huan-Qiu Li, *et al.*, European Journal of Medicinal Chemistry (2007), 42, 558-564.
- [15] H. Bayrak, A. Demirbas, S. Karaoglu , N. Demirbas, European Journal of Medicinal Chemistry (2009), 44, 1057-1066.
- [16] A. Thakar, H. Friedrich, K.T. Joshi. Asian J. Research Chem.(2013), 6, 540-545.
- [17] A. Martin, R. Martin. Int. J. LifeSci. Pharm. Res. (2014), 3, 321–329.
- [18] Demirbas, Neslihan, Alpay Karaoğlu, Şengüllif *et al.* Arkivoc (2005) (i) 75-91.
- [19] M. Hipparagi, K. Majunder, G. Nargund, L. Vinaykumar. Indian Journal of Heterocyclic Chemistry. (2007), 16, 401-402.
- [20] K Mogilaiah, R Shiva Prasad, J Kumara Swamy. (2010), 49, 335-339.
- [21] S. Nanjunda Swamy, Basappa, B. Priya, B. Prabhuswamy, *et al.* European Journal of Medicinal Chemistry, (2006), 41, 531–538.
- [22] K. Munawara, S. Alia, M. Tahirb, N. Khalidc, *et al.* Russian Journal of General Chemistry, (2015), 85, 2183–2197
- [23] S. Hussain, I. Bukhari, S. Ali, S. Shahzadi *et al.* J. Coord. Chem. (2015), 68, 662.
- [24] Shams, Sh A. El-Dine, Hazzaa, A. Pharmazie, (1974), 29, 761-768.
- [25] T. Misato, K. Honma, Y. Konno, K. Taniyama. journal of Chem. Abstr, (1977), 87, 147054a.

- [26] Z. Cans, A. Servi, S. Kopar, M. Altintas, et al. *J. Chem. Soc. Pak.* (2001), 23, 237-239.
- [27] D. Jones, R. Slack, S. Squires, K. Wooldridge, *J. Med. Chem.*, (1965), 8, 676-680.
- [28] J. Kane, M. Dudley, M. Sorensen, S. Miller. *J. Med. Chem.* (1988), 31, 1253-1258.
- [29] M. Stillings, A. P. Welbourn, D. S. Walter. *J. Med. Chem.* (1986), 29, 2280-2284.
- [30] P. Unangst, G. Shurum. D. Connor, R. Dyer, et al *J. Med. Chem.* (1992), 35, 3691-3698.
- [31] M. Mullican, M. Wilson, D. Connor, T. Kostlan, et al. *J. Med. Chem.* (1993), 36, 1090-1099.
- [32] J. Sughen, K. Yoloye, *T. Pharm. Acta Helv.* (1978), 58, 64-68.
- [33] F. Allen. *Acta Crystallogr B.* (2002), 58, 380-8.
- [34] Wajda-Hermanowicz, K. Pieniączak, D. Zatajska, A. Wróbel, et al. *J. Molecules*, (2015), 20, 17109-17131.
- [35] K. Imtiaz, P. Panini, S. Khan, U. Rana, et al. *Cryst. Growth Des.* (2016), 16, 1371-1386.
- [36] Gavezzotti, A. *Mol. Phys.* (2008), 106, 1473-1485.
- [37] K. Wolff, D. Grimwood, J. McKinnon, M. Turner, et al. *Crystal Explorer 3.1*, University of Western Australia, (2013).
- [38] I. Khan, P. Panini, S. Khan, D. Chopra, et al. *Cryst. Growth Des.* (2016), 16, 1371-1386
- [39] R. Jina, X. Sun, Y. Liu, W. Long, et al. *J. Molecular Structure.* (2014), 1062, 13-20
- [40] Z. Ciunik, K. Drabent, L. Szterenberga. *J. Molecular Structure.* (2002), 641, 175-182
- [41] D. Safin, A. Robeyns, K. and Garcia, Y. *CrystEngComm.* (2016), 18, 7284-7296.
- [42] F. Robert, D. Naik, F. Hidara, B. Tinant, et al. *Eur. J. Org. Chem.* (2010), 621-637.
- [43] ZHANG, Yinlia, CHEN, Sanpinga FAN, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, (2009), 27, 1697-1702.
- [44] J. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.* (2000), 131, 200-202.
- [45] P. J. v. Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem.* (2004), 233, 123-149.
- [46] S. Hayley, M. Tamsyn, B. Moubaraki, S. Murray, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013), 803-812.
- [47] O. Roubeau, P. Gamez, J. Simon Teat. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013), 934-942.
- [48] R. Herchel, L. Pavelek, Zdenek Travnicek. *Dalton Trans*, (2011), 40, 11896.
- [49] X. Cheng, Q. Yang, C. Gao, B. Wang, et al. *Dalton Trans.* (2015), 44, 11282-11285
- [50] Y. Garcia, F. Robert, A. Naik, G. Zhou, et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2011), 133, 15850-15853.
- [51] K. Drabent, Z. Ciunik and A. Ozarowsk. *Inorganic Chemistry*, (2008), 47, 8.
- [52] J. Wang, Q. Liu, R. Wang, C. Duan et al. *Dalton Trans.*, (2016), 45, 18552-18558
- [53] *Bulletin of the World Health Organization* (2011), 89, 88.

- [54] The evolving threat of antimicrobial resistance – options for action, WHO Patient Safety Programme, World Health, Organization, (2012).
- [55] Ventola CL. P T. (2015), 40, 277–283.
- [56] ZH. Chohan, M. Praveen, A. Ghaffar. Met Based Drugs (1997), 4, 267-272.
- [57] ZH. Chohan, CT. supuran, A. Scozzafava. J Enz Inhib Med Chem (2004), 19, 79–84.
- [58] ZH. Chohan, M. Praveen. Appl Organomet Chem (2001), 15, 617–625.
- [59] A.K. Singh, O.P. Pandey, S.K. Sengupta . Spectrochimica Acta Part A, (2012), 85, 1-6.
- [60] B. Gangadhar, Bagihalli, S. Prema, A. Sangamesh. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, (2009), 24, 381–394.
- [61] K. Singh, M. Singh Barwa, P. Tyagi. European Journal of Medicinal Chemistry (2006), 41, 147–153.
- [62]] A. Lansdown. The Royal Society of Chemistry, (2010), 6, Cambridge, UK.
- [63] M. McCann, R. Curran, M. Ben-Shoshan, V. McKee, et al. Dalton Trans. (2012), 41, 6516.
- [64] A. Khlobystov, A. Blake, N. Champness, D. Lemenovskii, et al. Coord. Chem. Rev. (2001), 222, 155.
- [65] S. Budagumpi, R. Haque, S. Endud, G. Rehman, et al. Eur. J. Inorg. Chem. (2013), 25, 4367.
- [66] B. Sadek. Der Pharma Chemica. (2011), 3, 410.
- [67] K. Nomiya, K. Tsuda, T. Sudoh, M. Oda, J. Inorg. Biochem. (1997), 68, 39.
- [68] S. Abuskhuna, J. Briody, M. McCann, M. Devereux, et al. Polyhedron. (2004), 23, 1249.
- [69] P. Kleyi, S. Walmsley, A. Fernandes , N. Torto , et al. Polyhedron. (2012), 41, 25–29.
- [70] M. McCann, R. Curran , M. Ben-Shoshan , V. McKee. Polyhedron. (2013), 56, 180–188.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE ET ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES COMPOSÉS OBTENUS

I. 1. SOLVANTS ET REACTIFS UTILISES :

Les produits de départ utilisés dans l'élaboration de nos composés à savoir le 3-hydroxybenzaldéhyde 99%, le 2,4-dihydroxybenzaldéhyde 98%, le 2,4-dichlorobenzaldéhyde 99%, le 4-amino-4H-1,2,4-triazole et le nitrate d'argent 99% provenant de chez *sigma-Aldrich* ont été utilisés sous leur forme commerciale sans purification ultérieure. Aucune purification n'a été, aussi, effectuée pour les solvants (éthanol absolu, acétonitrile) et le catalyseur (acide acétique).

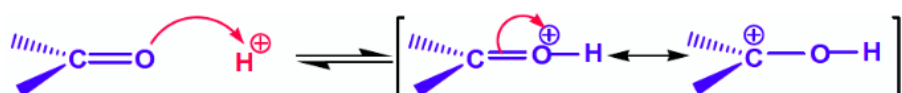
I. 2. MODES OPERATOIRES :

I. 2. 1. Synthèse des bases de Schiff :

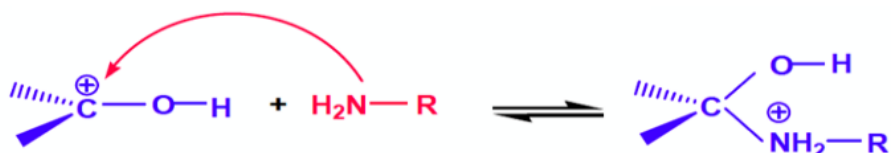
Les bases de Schiff sont des composés organiques comportant une double liaison (C=N), issue de la condensation d'un dérivé carbonylé avec une amine primaire [1-2] (schéma 1). Les trois bases de Schiff présentées dans ce chapitre à savoir la **N-[(E)-(3-hydroxyphényl)méthylidène]-4H-1-2-4triazol-4-amine (L1)**, la **N-[(E)-(2,4-dihydroxyphényl)méthylidène]-4H-1-2-4triazol-4-amine (L2)** et la **N-[(E)-(2,4-dichloro)méthylidène]-4H-1-2-4 triazol-4-amine (L3)** ont été synthétisées par la réaction d'hydroxybenzaldéhydes ou chlorobenzaldéhydes avec le 4-amino-1,2,4 triazole en présence d'un catalyseur acide.

Dans un ballon bicol, muni d'un réfrigérant et d'un barreau magnétique, on a dissous 2mmol du 3-hydroxybenzaldéhyde pour le ligand (**L1**), 2mmol du 2,4 dihydroxybenzaldéhyde pour le ligand (**L2**) et 2mmol du 2,4-dichlorobenzaldéhyde pour le ligand (**L3**) dans 15 ml d'éthanol absolu. Dans chacune de ces trois solutions, on ajoute 2 mmol du 4-amino-4H-1,2,4-triazole et quelques gouttes d'acide acétique. Le mélange réactionnel, obtenu, est maintenu à reflux sous agitation pendant 06 heures. Après refroidissement de la solution finale dans un bain de glace, la poudre obtenue par filtration est purifiée par recristallisation dans un mélange de solvants acétonitrile /eau (1:1).

1^{ère} étape : Activation de la cétone avec H⁺



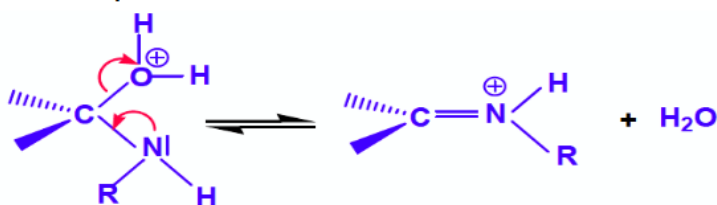
2^{ème} étape : Attaque nucléophile de l'amine



3^{ème} étape : Transfert du proton de l'azote vers l'oxygène



4^{ème} étape : Déshydratation



5^{ème} étape : Régénération du catalyseur et obtention de la base de Schiff

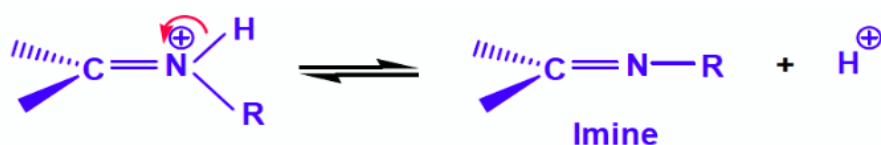


Schéma 1. Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.

I. 2. 2. Synthèse des complexes métalliques :

Les deux complexes d'argent [Ag(L1)](NO₃) et [Ag(L2)] (NO₃)(H₂O) ont été synthétisés par voie douce. On place dans un bécher 3.10⁻⁴ mol du ligand dissous dans un minimum de solvant acétonitrile /eau, auquel une quantité équimolaire d'AgNO₃ est ajoutée sous agitation pendant 30 min. Après 15 jours d'évaporation lente, des cristaux de bonne qualité ont été obtenus. Les quatre composés obtenus ont été caractérisés par spectroscopie IR, UV-visible et leurs structures ont été étudiées par diffraction des rayons X.

I. 3. Analyse préliminaire :

I. 3. 1. Spectroscopie infra-rouge IR :

Les spectres IR ont été réalisés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) Nicolet 5700. Les bandes d'absorption sont données en nombre d'ondes (cm^{-1}) et les spectres ont été réalisés sur pastille de KBr.

Les résultats de l'analyse préliminaire, par spectroscopie IR, des cinq composés sont en accord avec ceux obtenus pour les mêmes types de composés [5-7].

Le bon déroulement de la réaction et la formation de la base, impliquent systématiquement la création de la liaison «-C=N » de l'azométhine, caractéristique d'une base de Schiff. Ainsi, vérifier l'obtention du bon produit, revient en premier lieu à rechercher dans les spectres l'apparition des pics caractéristiques de cette fonction, avant d'aller regarder ceux relatifs aux différents substituants et aux différents cycles.

Le spectre IR des ligands (**L1**), (**L2**) et (**L3**) montre la présence de bandes intenses, dont la fréquence de vibration se situe dans l'intervalle de $1614\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ et qui sont attribuées à l'azométhine (**Tableau 1 et 2**).

Dans les spectres IR des ligands (**L1**) et (**L2**), les bandes de vibration observées dans l'intervalle $2951\text{-}3112\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées au groupement hydroxyle. La superposition de ces spectres avec ceux des complexes métalliques montre que les bandes de vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ de l'azométhine et $\nu(\text{O}-\text{H})$ gardent toujours les mêmes fréquences dans les complexes **[Ag(L1)](NO3)** et **[Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)**, ce qui indique que les atomes d'azote et d'oxygène de ces deux groupements ne participent pas à la coordination avec le métal de transition (**Figure.2a-2b**). Les bandes observées dans l'intervalle $960\text{-}880\text{ cm}^{-1}$, pour les trois ligands, correspondent à la bande de vibration $\nu(\text{N}-\text{N})$ du triazole. Par ailleurs, ces bandes de vibration sont décalées vers des fréquences plus élevées dans les spectres des complexes (1060 cm^{-1} pour le premier et 1106 cm^{-1} pour le deuxième), suggérant, ainsi, la participation des atomes d'azote N_1 et N_2 du cycle 1, 2,4-triazole à la coordination du métal [8]. Dans le spectre du ligand (**L3**), les bandes observées dans l'intervalle $860\text{-}806\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la bande de vibration $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ (**Figure.3**) [9].

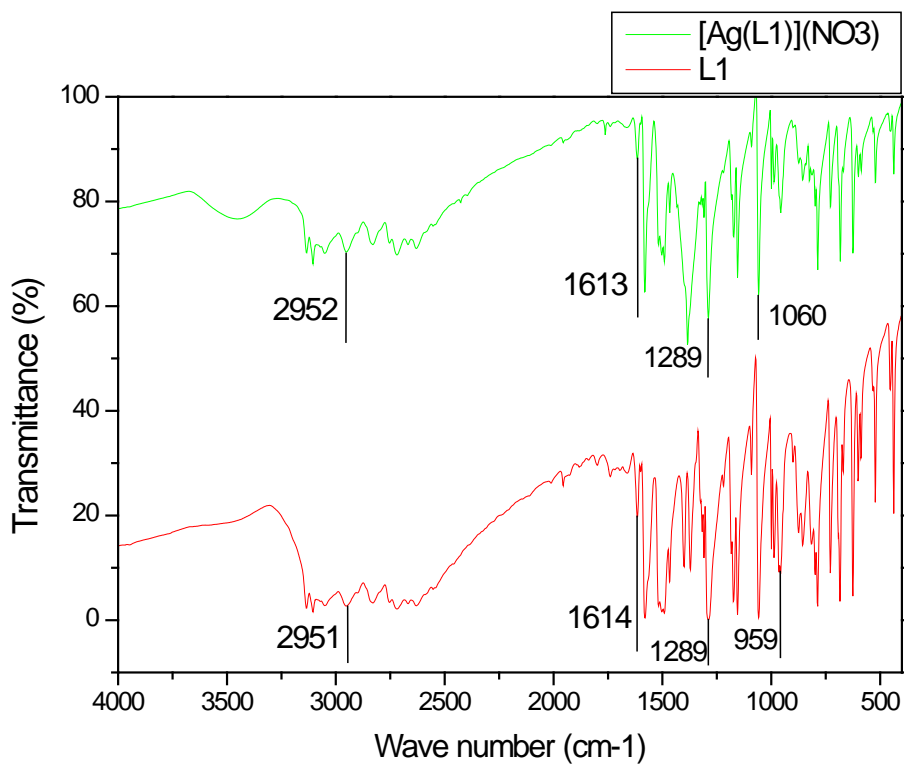


Figure 2a. Spectre IR des composés (L1) et $[Ag(L1)](NO3)$.

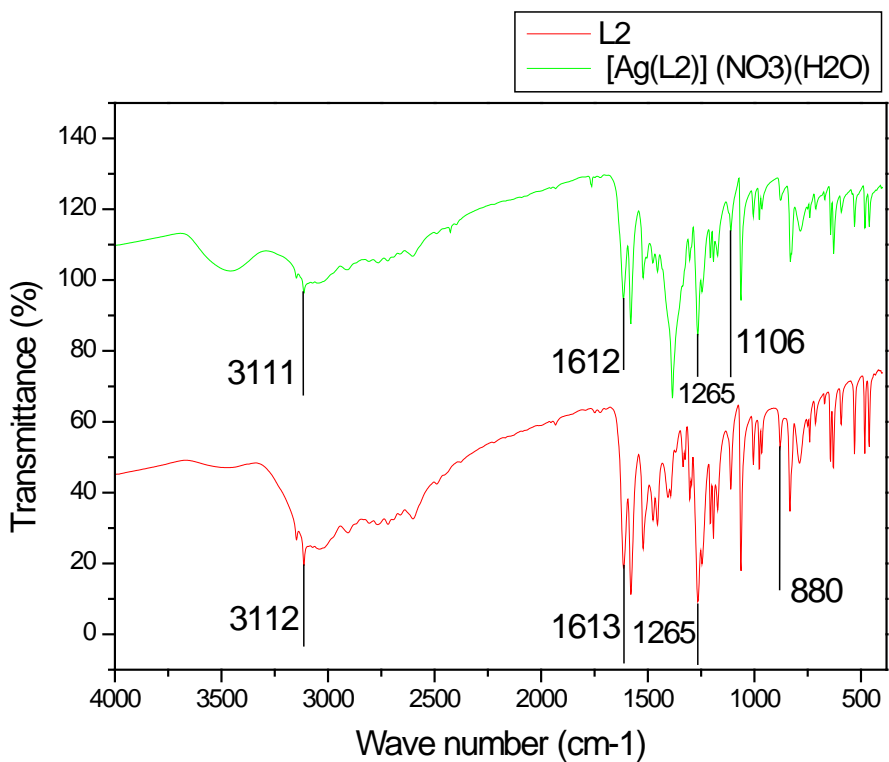


Figure 2b. Spectre IR des composés (L2) et $[Ag(L)]_n(NO3)_n(H2O)$.

Tableau 1 : Données spectroscopiques – Spectres IR des quatre composés élaborés (L1), (L2), [Ag(L1)](NO3) et [Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)

	(L1)	(L2)	[Ag(L1)](NO3)	[Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)
ν (C=N) (cm^{-1})	1614	1613	1613	1612
ν (OH) (cm^{-1})	2951	3112	2952	3111
ν (C-O) (cm^{-1})	1289	1265	1289	1265
ν (N-N) (cm^{-1})	959	880	1060	1106

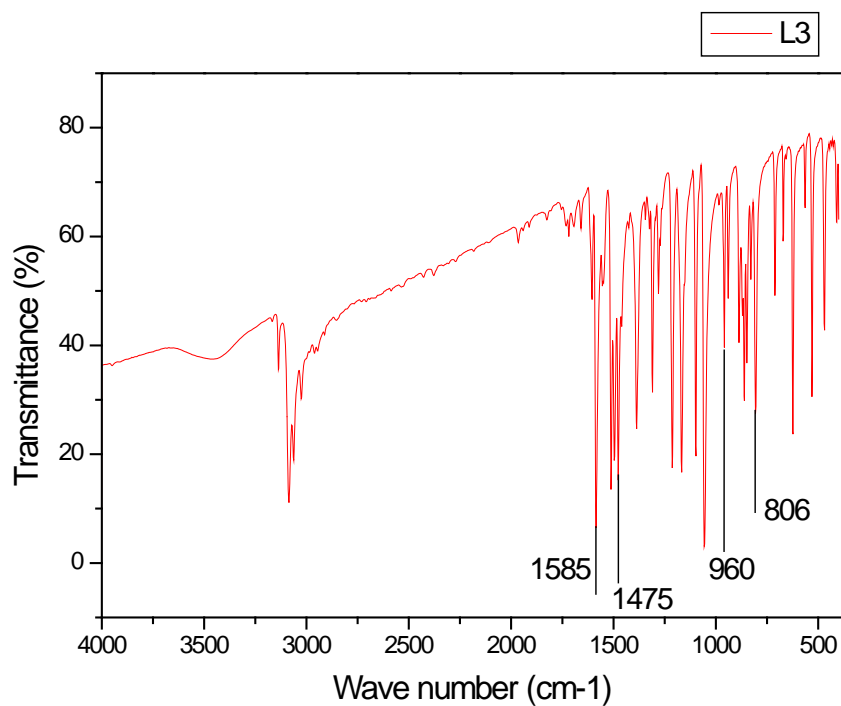


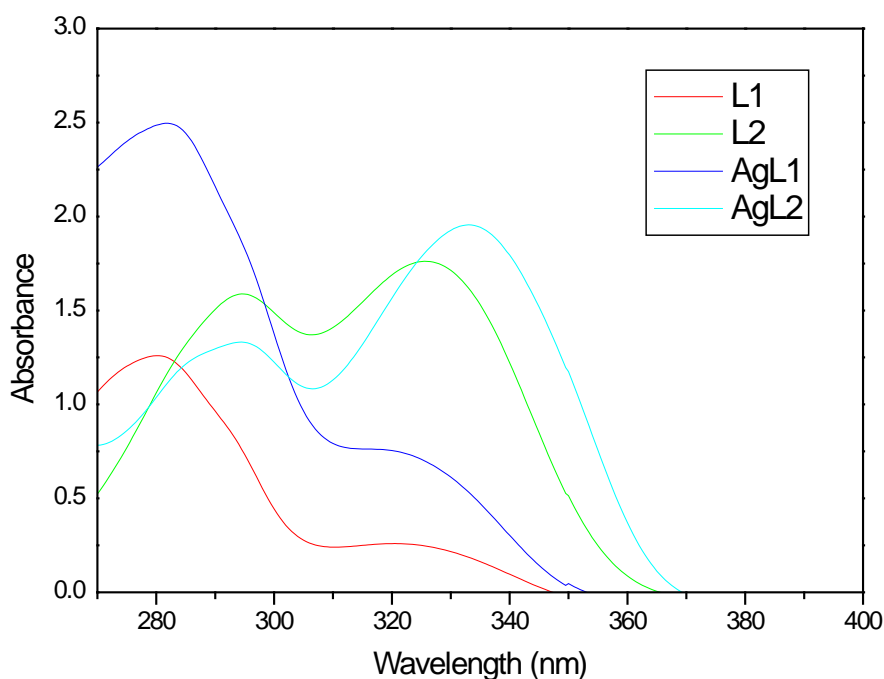
Figure 3. Spectre IR du N-[(E)-(2,4-dichloro) méthylidène]-4H-1-2-4 triazol-4-amine.

Tableau 2: Données spectroscopiques – Spectres IR du ligand (L3)

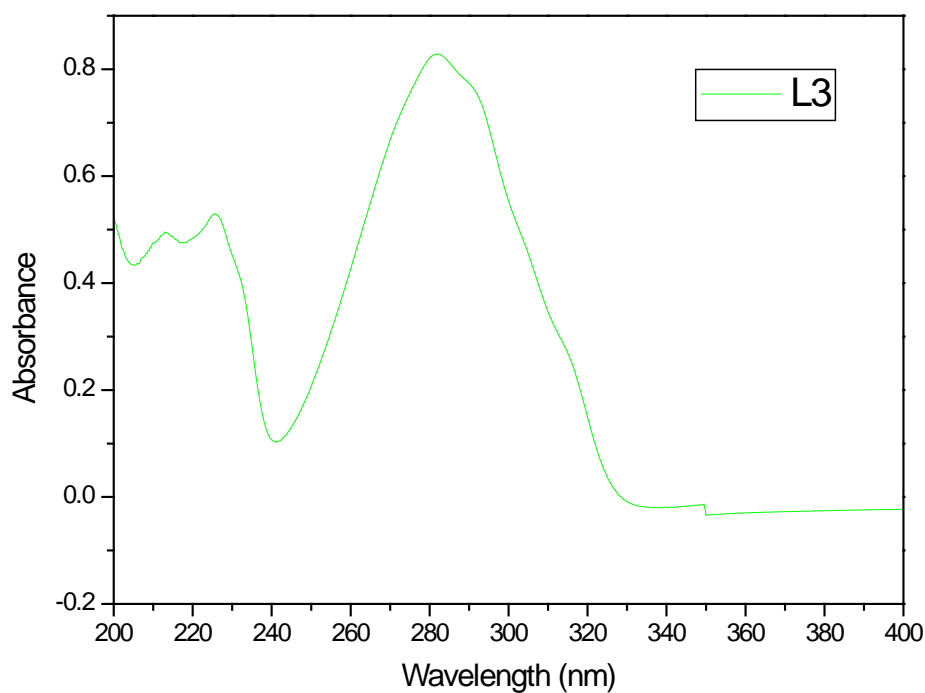
	ν (C=N) (cm^{-1})	ν (C-N) (cm^{-1})	ν (N-N) (cm^{-1})	ν (C-Cl) (cm^{-1})
(L3)	1585	1475	960	806-860

I. 3. 2. Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode classique utilisée dans l'analyse des structures des matériaux. Un spectre UV-visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde généralement exprimée en nm. Les spectres d'absorption des cinq composés dans le DMSO, présentent deux bandes dans l'intervalle de 260-400 nm. La première bande est observée aux alentours de 320 nm pour **(L1)**, **(L2)**, **Ag(L1)** et **Ag(L2)** et 285 nm pour **(L3)** correspondant à l'énergie de transition $\pi-\pi^*$ du groupement azométhine ; quant à la deuxième bande, observée à 280 nm pour **(L1)**, **(L2)**, **Ag(L1)** et **Ag(L2)** et 225 nm pour **(L3)**, elle est attribuée à l'énergie de transition $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique (**Tableau 3**). Les spectres d'absorption des ligands ont la même allure que leurs complexes métalliques (**Fig.4a et b**). La superposition des spectres d'absorption UV-visible des 4 composés (**(L1)**, **(L2)**, **Ag(L1)** et **Ag(L2)**), mesurés dans le DMSO, nous permet d'observer deux effets différents, hyperchrome correspondant à l'augmentation de l'absorption et hypochrome à la diminution de l'absorption, dus à la complexation du ligand par le métal de transition.



-a-



-b-

Figure 4 : (a) Spectres d'absorption UV des quatre composés (L1), (L2), Ag(L1) et Ag(L2).

(b) Spectre d'absorption UV du ligand (L3).

Tableau 3 : Bandes d'absorption UV des quatre composés élaborés.

Compound	(L1)	(L2)	[Ag(L1)](NO ₃)	[Ag(L2)] _n (NO ₃) _n (H ₂ O)	(L3)	
λ_{\max} (nm) Absorbance	280	294	282	294	225	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Cycles aromatiques)
λ_{\max} (nm) Absorbance	322	325	324	332	285	$\pi \rightarrow \pi^*$ (azométhine)

I. 4. MESURES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL :

Depuis leur découverte en 1895, les rayons X sont devenus le moyen le plus utilisé et le plus fiable pour percer les secrets de la matière. Les rayons X sont des radiations électromagnétiques où la longueur d'onde est de l'ordre de 10^{-10} m ce qui correspond parfaitement aux distances que l'on veut étudier dans les matériaux. L'interaction des rayons X avec les électrons des atomes permet d'obtenir des informations structurales sur les matériaux étudiés. Deux phénomènes essentiels résultent de l'interaction RX-matière : l'absorption et la diffusion de Thomson, cette dernière est la clé des expériences de diffraction des rayons X.

I. 4. 1. Expérience de diffraction des rayons X :

Dans une expérience de diffraction des rayons X, la première étape correspondant au choix du cristal est la plus importante. La taille du cristal sélectionné ne doit pas excéder 0.5 mm et sa qualité cristalline doit être la meilleure possible. L'échantillon choisi sous microscope est collé sur une tige amorphe, elle-même placée sur une tête goniométrique (**Figure.5**).

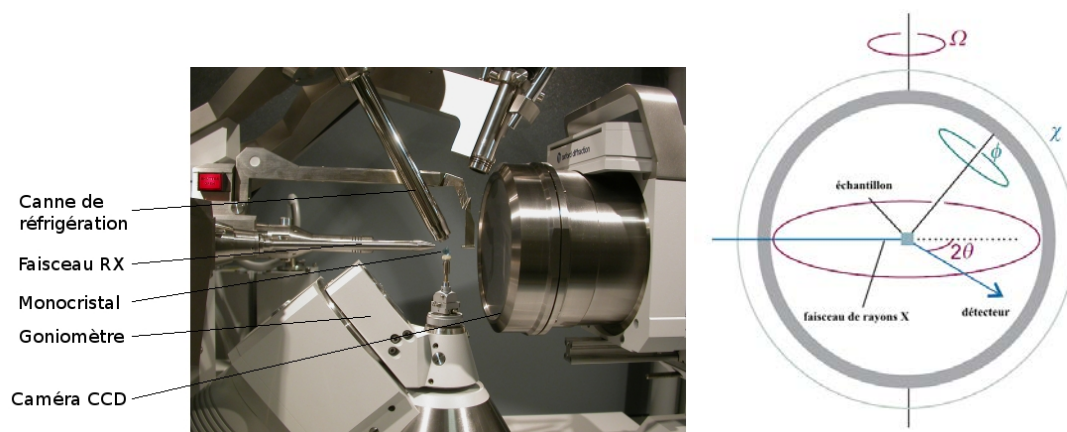


Figure 5 : diffractomètre à 4 cercles.

Nos expériences ont été réalisées sur un diffractomètre Rigaku supernova muni d'un détecteur Atlas CCD. Les radiations utilisées dans ces expériences sont : $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0.7107\text{\AA}$) pour (L2), (L3), $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$, $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ et $K\alpha$ du cuivre

($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) pour (**L1**). Le diffractomètre est équipé d'un système de cryogénie à jet d'azote gazeux permettant d'atteindre des températures de 100K. Pour commencer l'expérience de diffraction on enregistre un premier cliché dont lequel le cristal fait un tour complet sur lui-même de manière à avoir une idée de la qualité cristalline. Ensuite une stratégie est mise en place afin de collecter un maximum de données sur la structure cristalline. Les images de diffraction collectées sont intégrées par le logiciel CrysAlis [10]. Les intensités sont corrigées du phénomène d'absorption à partir de l'indexation des faces du cristal utilisé via le programme ABSORB [11]. A l'issue de ce traitement les réflexions mesurées sont mises à l'échelle et moyennées avec le programme Sortav [12]. Le tableau 4 résume les données cristallographiques et les conditions de mesure de chaque composé.

Tableau 4. Données cristallographiques, conditions de mesure et paramètres d'affinement des quatre composés élaborés.

Crystal data	(L1)	(L2)	[Ag(L1)](NO ₃)	[Ag(L2)]n(NO ₃)n(H ₂ O)	(L3)
Formule chimique	C ₉ H ₈ N ₄ O	C ₉ H ₈ N ₄ O ₂	C ₁₈ H ₁₆ AgN ₈ O ₂ . NO ₃	C ₉ H ₈ AgN ₄ O ₂ . NO ₃ . H ₂ O	C ₉ H ₆ N ₄ C(L2)
Masse molaire (g/mole)	188.19	204.19	546.27	392.09	241.08
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Pna</i> 2 ₁	Monoclinique, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Triclinique, <i>P</i> $\bar{1}$	Monoclinique, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Monoclinique, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Température (K)	100 (2)	100 (2)	100 (2)	100 (2)	100 (2)
Paramètres cristallins	a = 22.7284(5) Å b = 9.8594(2) Å c = 3.7808(1) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 5.8440(5) Å b = 21.118(2) Å c = 7.5764(8) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 107.094(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 8.751(5) Å b = 9.625(5) Å c = 12.313(5) Å $\alpha = 90.081(5)^\circ$ $\beta = 97.473(5)^\circ$ $\gamma = 99.838(5)^\circ$	a = 12.5270(4) Å b = 8.2643(3) Å c = 12.5996(3) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103.151(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 6.91260(10) Å b = 15.6493(2) Å c = 9.60580(10) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.628(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
<i>V</i> (Å ³)	847.23(3)	893.74(15)	1012.9(9)	1270.16(7)	995.68(2)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1.475	1.518	1.791	2.050	1.608
Radiation	Cu <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ_{exp} (mm ⁻¹)	0.86	0.11	1.05	1.63	0.62
Forme, couleur	Prisme, incolore	Prism, incolore	Prism, incolore	Prism, incolore	Prism, incolore
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.15 × 0.10 × 0.09	0.20 × 0.10 × 0.10	0.10 × 0.10 × 0.08	0.20 × 0.10 × 0.10	0.20 × 0.10 × 0.15

Diffractomètre	Agilent SuperNova CCD				
Type de balayage	ω -scans				
Correction d'Absorption	Analytique				
T_{\min}, T_{\max}	0.908, 0.938	0.889, 0.940	0.708, 0.750	0.896, 0.946	0.409, 1.00
Nb de réflexions mesurées, indépendantes, réflexions ($I > 2\sigma(I)$)	15602, 1787, 1574	8605, 2267, 1440	21173, 6041, 4082	32791, 6508, 4856	96843, 5308, 4619
R_{int}^a	0.059	0.049	0.037	0.036	0.039
$\sin\theta/\lambda$ (Å^{-1})	0.63	0.67	0.71	0.86	0.86
Affinement	F^2				
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]^b$, $wR(F^2)^c$, S^d	0.053, 0.135, 1.04	0.057, 0.200, 1.08	0.041, 0.164, 1.09	0.029, 0.070, 1.05	0.0327, 0.0835, 0.873
Nb de paramètres	127	136	298	167	136
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å^{-3})	0.60, -0.32	0.42, -0.37	0.63, -0.93	0.75, -0.83	0.569, -0.26

$$^a R(\text{int}) = \frac{\sum(F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle)}{\sum(F_o^2)}$$

$$^b RI = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}. \quad ^c wR2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{[\sum w(F_o^2)^2]}^{1/2}.$$

$$^d \text{Goodness-of-fit } S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}}{}$$

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse des cinq nouveaux composés élaborés à savoir : trois ligands organiques et deux complexes d'argent. Les ligands organiques « base de Schiff » sont obtenus par condensation d'une amine primaire « 4-amino-4H-1, 2,4-triazole » avec un composé carbonyle le 3-hydroxybenzaldéhyde 99% pour (**L1**), 2,4-dihydroxybenzaldéhyde 98% pour (**L2**) et le 2,4-dichlorobenzaldéhyde 99% pour (**L3**). Les complexes d'argent, quant à eux, résultent d'une réaction de complexation des ligands (**L1**) et (**L2**) avec le nitrate d'argent AgNO_3 . Ces composés ont été caractérisés par des analyses préliminaires en utilisant la spectroscopie de vibration IR et la spectroscopie UV-visible. Les expériences de diffraction des rayons X, effectuées sur un diffractomètre Agilent Supernova, ont été réalisées dans le but d'examiner les structures cristallines des composés élaborés. Les mesures des intensités diffractées des composés étudiés ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales.

Référence :

- [1] Schiff, H. *Ann. Chem.* (1864), 131, 118-119.
- [2] H. Michael, C. Dines, *J. Mol. Struct.* (2004), 705, 177-187
- [3] D. Heng-Shan, Q. Bin, W. Kun, W. Qing-Lian, et al. *Mag. Res.Chem.* (2000), 38, 210-212.
- [4] S. Papakonstantinou-Garuofalia, E. Tani, O. Todoulou, A. PapadakiValiraki, et al. *J. Pharm. Pharmacol.* (1998), 50, 117-124.
- [5] R.K. Agarwal, Prakash, B. Kumar, V. Khan. *Journal of the Iranian Chemical Society*, (2007), 4, 114-125.
- [6] A.K. Mapari, and K.V Mangaonka. *International Journal of ChemTech Research*, (2011), 3, 477-482.
- [7] A. Abu-Khadra, R.S. Farag, M. Abdel-Hady. *American Journal of Analytical Chemistry*, (2016), 7, 233-245.
- [8] D. Sathyanarayana. and D. Nicholls, *Spectrochim. Acta*, (1978), 34, 263.
- [9] S. Sharma, Y. Sharma, R. Saran, M. Singh. *Journal of Applied Physics* (2012), 1, 2278-4861.
- [10] CrysAlis, Oxford Diffraction Polar Sp., CCD data Redution GUI, version 1, 117, 275 beta.
- [11] G. T. DeTitta, *J. Appl. Crystallogr.* (1985), 18, 75–79.
- [12] R. H. Blessing, *Crystallogr. Rev.* (1987), 1, 3-58.

**CHAPITRE II : ETUDE STRUCTURALE ET
SURFACES D'HIRSHFELD DES COMPOSES (L1), (L2),
[Ag(L1)](NO₃) ET [Ag(L2)]_n(NO₃)_n
(H₂O)**

INTRODUCTION

Des cristaux incolores appropriés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente des solutions concentrées. Les structures des cinq composés ont été résolues par les méthodes directes (détermination de la phase associée à chaque facteur de structure $F(hkl)$), à l'aide du programme SIR [1]. Les positions et les paramètres d'agitation thermique de tous les atomes non hydrogène ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur F^2 à l'aide du programme SHELXL-15 [2]. Les ellipsoïdes de déplacement atomique anisotrope sont représentés avec une probabilité de présence de 50%.

II. 1. Description de la structure cristalline des ligands (L1) et (L2) :

La figure 1 représente les unités asymétriques des composés (L1) : N-[(E)-(3-hydroxyphényl)méthylidène]-4H-1-2-triazol-4-amine et (L2) : N-[(E)-(2,4-dihydroxyphényl)méthylidène]-4H-1-2-4-triazol-4-amine, formées d'un cycle triazole et d'un cycle benzénique monosubstitué pour (L1) et di-substitué pour (L2) par des groupements OH. Ces deux derniers cycles sont reliés par une fonction imine «C=N » caractéristique de cette famille de composés.

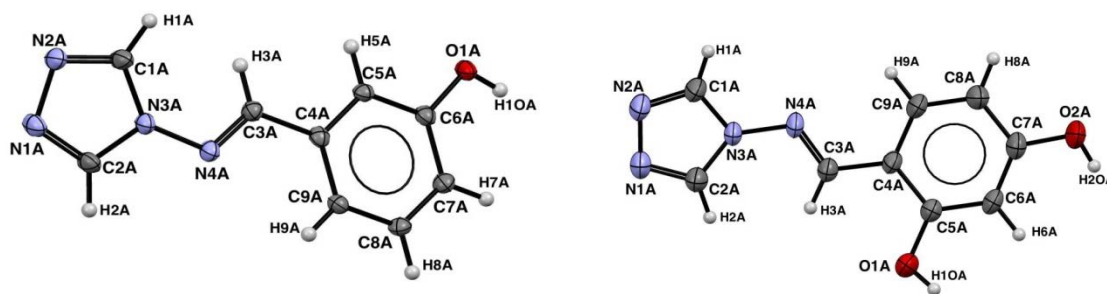


Figure.1 : ORTEP [3] montrant l'unité asymétrique du ligand (L1) et (L2) dont les ellipsoïdes de déplacement atomique anisotrope sont représentés avec une probabilité de présence de 50%.

Le Ligand (L1) cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pna2_1$ tandis que le ligand (L2) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec quatre unités par maille ($Z=4$) pour chaque composé. La différence entre ces deux bases de Schiff est observée au niveau de la substitution du cycle benzénique par le groupement OH. En effet, le ligand (L1) est monosubstitué en position méta, alors que (L2) est di-substitué en position ortho et para. L'angle de torsion N(3A)-N(4A)-C(3A)-C(4A), dans les deux structures, de $-177.1(2)^\circ$ pour

(**L1**) et 177.21 (17)° pour (**L2**), indique que les deux bases de Schiff adoptent une configuration E par rapport à l'imine (C=N), ce qui est conforme avec les composés contenant cette liaison[4]. Les valeurs de l'angle dièdre, entre les deux cycles aromatiques, 17.16° pour (**L1**) et 19.51° (**L2**), sont similaires à celles trouvées dans le même type de composés [5]. Les distances et les angles sont en accord avec ceux des composés similaires trouvés dans la littérature [6-7]. La structure cristalline des ligands (**L1**) et (**L2**) est essentiellement bâtie sur la base des liaisons hydrogène de type O-H...N, C-H...O, C-H...N pour le ligand (**L1**) et O-H...N, C-H...O pour le ligand (**L2**) (**Tableau1**). Ces deux structures sont aussi renforcées par d'autres interactions faibles de type $\pi \dots \pi$.

Tableau 1 : Liaisons hydrogène dans les structures (**L1**) et (**L2**).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (Å)
(L1)				
O1-H1...N1A ⁱ	0.84	1.88	2.725(2)	179
C1A-H1A...O1 ⁱⁱ	0.95	2.41	3.239(3)	146
C2A-H2A...N2A ⁱⁱⁱ	0.95	2.59	3.432(3)	149
C8A-H8A...N4A ^{iv}	0.95	2.61	3.530(3)	163
Codes de symétrie: (i) $x-1/2, -y+3/2, z$; (ii) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (iii) $-x+3/2, y+1/2, z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+2, z+1/2$.				
(L2)				
O1A-H10A...N2A ⁱ	0.84	1.94	2.774(2)	169
O2A-H20A...N1A ⁱⁱ	0.84	1.92	2.733(3)	163
C2A-H2A...O2A ⁱⁱⁱ	0.95	2.635	3.578(2)	171
Codes de symétrie: (i) $x+3/2, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $x+2, y, z+1$; (iii) $-x+1, -y, -z$.				

La liaison hydrogène de type O-H...N résulte de l'interaction intermoléculaire entre les atomes d'azote du cycle triazole et les groupements hydroxyles. Dans la structure du ligand (**L1**), l'interaction du groupement hydroxyle avec l'atome d'azote N(1A) forme des chaînes infinies de motif C(10) [8-9] le long de l'axe \vec{b} (**Figure.2-a**). Par contre dans le ligand (**L2**), la présence du deuxième hydroxyle transforme ces chaînes infinies en chaîne de cycles de motif C[R₄⁴(29)]. Ces cycles englobent les deux OH avec les deux atomes d'azote libres du cycle triazole : N1, N2 (**Figure. 2-b**).

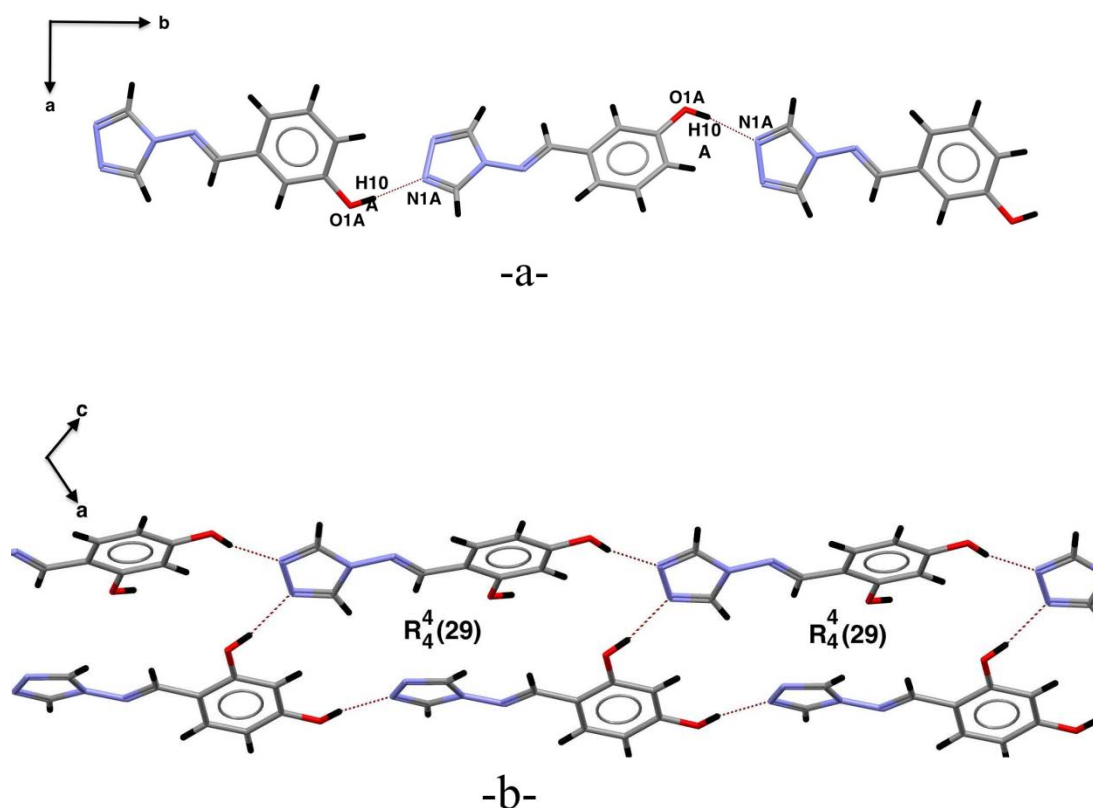
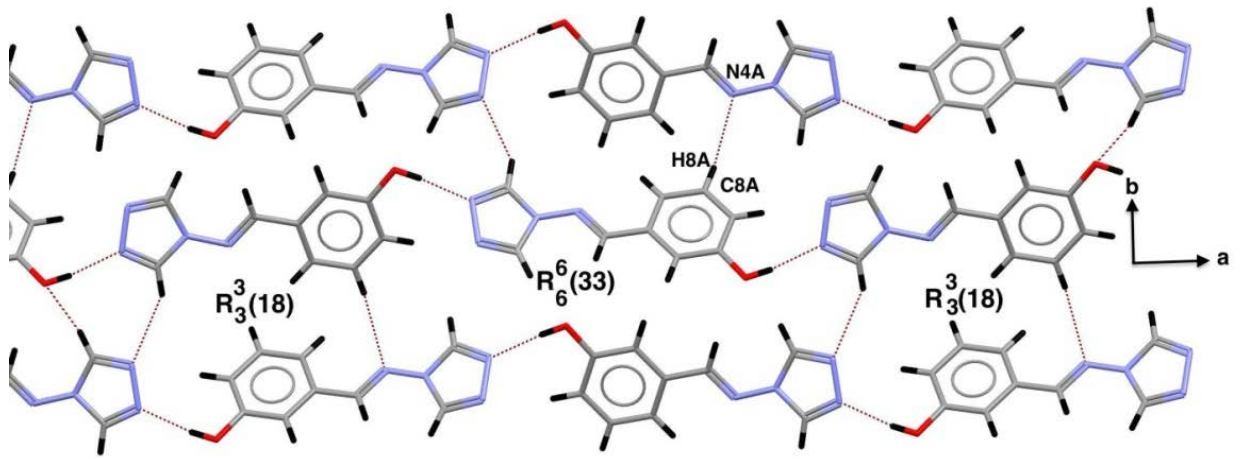
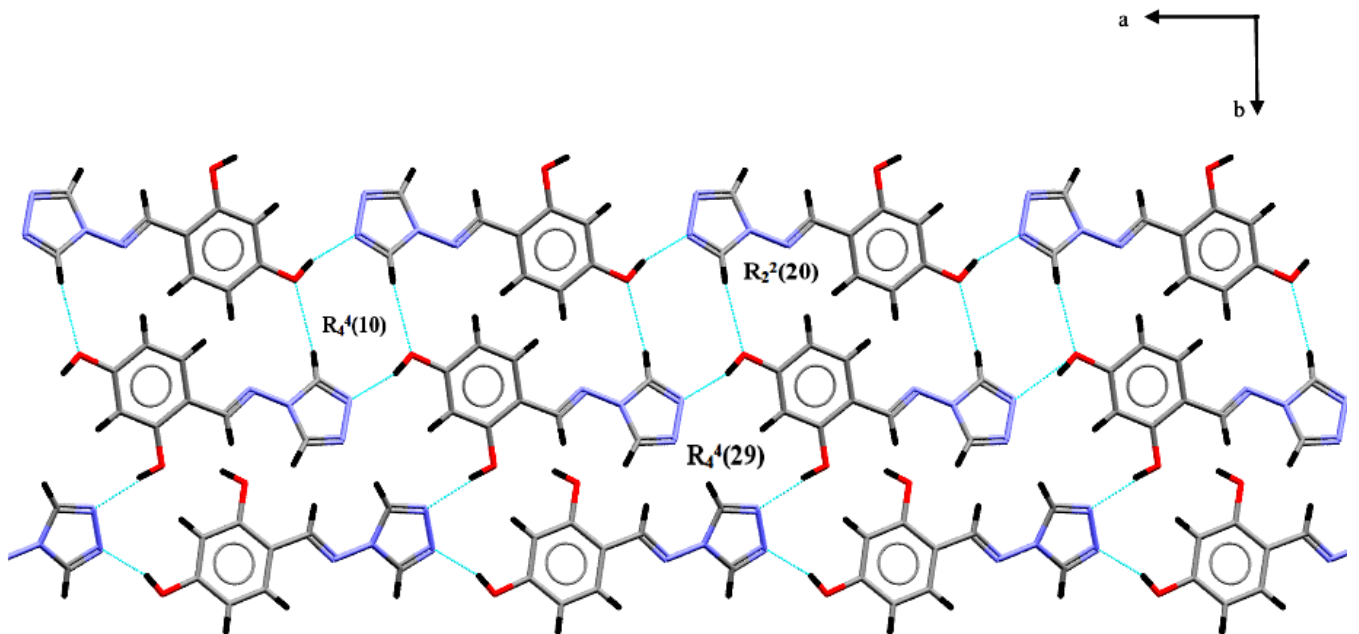


Figure.2. Liaisons hydrogènes O-H...N. (a) chaînes infinies pour le ligand (L1). (b) Chaînes de cycles parallèles à [101] pour le ligand (L2).

En plus de ces liaisons, on observe pour (**L1**) que l'atome d'azote (N4A) de l'azométhine est engagé dans la liaison hydrogène C8A-H8A...N4A renforçant le lien de ses chaînes suivant l'axe b. On observe donc pour les deux ligands (**L1**) et (**L2**) des couches bidimensionnelles parallèles au plan (001) formées sur la base de cycles créés par la combinaison de 3 liaisons hydrogène impliquant les groupements hydroxyles. On note une alternance de cycles de différents degrés dans les deux cas. En effet pour le ligand (**L1**) nous avons une alternance des cycles $R_6^6(33)$ et $R_3^3(18)$ alors que pour (**L2**), en plus du cycle cité précédemment, $R_4^4(29)$, nous avons la présence de deux autres cycles $R_2^2(20)$ et $R_4^4(10)$ **Figure.3.**



(a)



(b)

Figure.3. Liaisons C-H...N et C-H...O dans la structure (**L1**). (a) Couches bidimensionnelles générées par des interactions comportant l'azote de l'azomethine.

(b) Structure tridimensionnelle du ligand (**L2**).

Dans les deux ligands, les interactions $\pi\cdots\pi$ jouent un rôle important et assurent la tridimensionnalité des deux structures. Dans le cas de **(L1)** on les observe entre les mêmes cycles alors que dans le cas de **(L2)**, on les retrouve entre deux cycles différents (**Figure.4**).

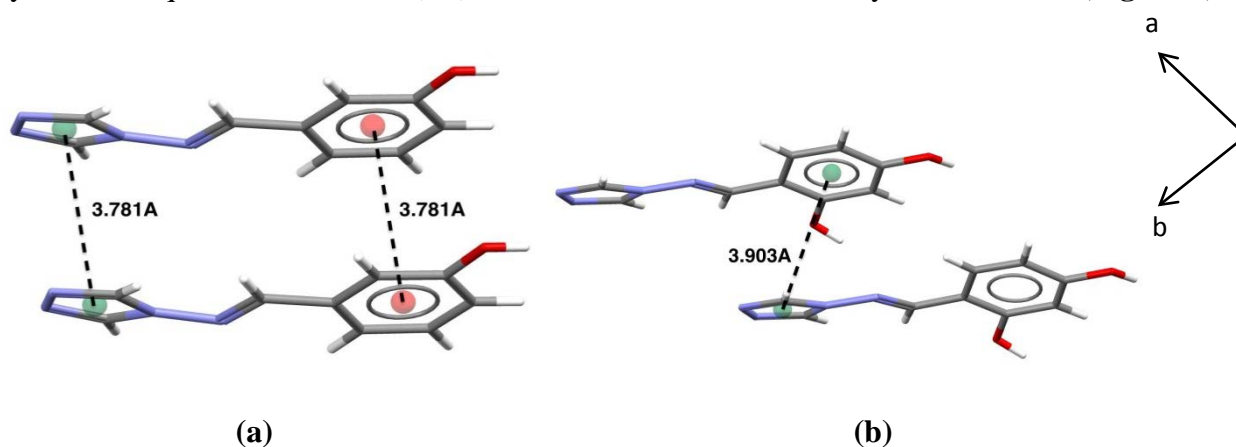


Figure.4. Interactions $\pi\cdots\pi$. (a) phényle...phényle et triazole...triazole dans la structure **(L1)**.
(b) phényle...triazole dans la structure **(L2)**

II-2 Structure cristalline des complexes d'argent $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ et $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$:

Les deux complexes d'argent, dimère et polymère présentés dans ce chapitre, résultent de la réaction de l' AgNO_3 respectivement avec **(L1)** et **(L2)**. La présence d'un deuxième groupement hydroxyle dans **(L2)** par rapport à **(L1)** a permis l'obtention de deux structures différentes de leurs complexes métalliques. L'analyse cristallographique a révélé que la structure du dimère, $[\text{Ag}_2(\text{L1})_4]$, est constituée d'un anion nitrate et de deux cations $\text{Ag}(\text{I})$ reliés, entre eux, par symétrie et coordonnés à 4 ligands. Chaque cation Ag^+ est situé dans un environnement trigonal dont la somme des angles est égale à 360° [10-11]. Les deux atomes d'argent $\text{Ag}(\text{I})$ et $\text{Ag}(\text{I})$ (i) [(i) 2-x, 1-y, 1-z] sont pontés par deux ligands nommés A et B pour former un cycle à six chaînons $[\text{Ag}_2\text{N}_4]$. La distance de 3.917Å , séparant les deux cations $\text{Ag}(\text{I})\cdots\text{Ag}(\text{I})$, est supérieure à la somme de Van Der Waals des deux cations (3.44Å) [12]. La distance des liaisons Ag-N dans le dimère est de $2.181(1)$ et $2.192(1)\text{Å}$; ces valeurs sont proches de celles trouvées dans des structures similaires [13]. Le ligand A, bidentate, se lie avec le cation via ses deux atomes d'azote $\text{N}(1\text{A})$ et $\text{N}(2\text{A})$ quant au ligand B, monodentate, il se lie par un seul atome d'azote $\text{N}(1\text{B})$ (**Figure.5a**). L'angle dièdre, formé par les deux cycles aromatiques, est de 4.63° pour le ligand A et 7.65° pour le ligand B. Ces valeurs, de l'angle dièdre, indiquent que les ligands A et B sont coplanaires dans le complexe d'argent.

Dans la structure cristalline du second complexe qui est sous forme d'un polymère (**figure.5b**), $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, l'ion $\text{Ag}(\text{I})$ adopte une géométrie de pyramide à base carrée dont le plan carré est formé par deux atomes d'azote $\text{N}(1\text{A})$ et $\text{N}(2\text{A})$ du cycle triazole et de deux atomes d'oxygène de l'anion NO_3^- . Quant au sommet de la pyramide, il est occupé par l'atome d'oxygène $\text{O}(1\text{A})$ du groupement hydroxyle en position ortho du phényle (**figure.5c**). Les distances de liaison Ag-N dans le polymère sont de 2.182 (12) et 2.191(12) Å, ces valeurs sont similaires à celles trouvées dans le dimère. L'angle $\text{N}(1\text{A})\text{-Ag-N}(2\text{A})$ dans le polymère est de 179.31(°) ce qui indique une géométrie linéaire. Toutefois, une faible interaction $\text{Ag}\dots\text{O}$ est observée entre l'ion $\text{Ag}(\text{I})$ et l'oxygène de l'anion NO_3^- d'une part et l'oxygène du groupement hydroxyle d'autre part (**tableau.2**).

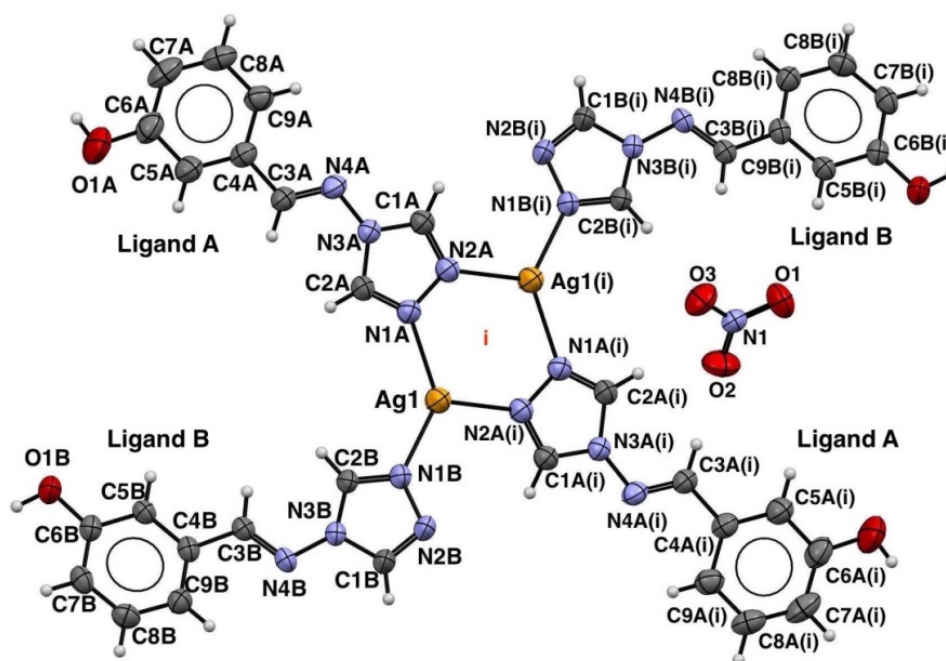


Figure.5a: Ortep du dimère $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$. Codes de symétrie (i) $2-x$, $1-y$, $1-z$.

Tableau. 2. Distances des liaisons de type Ag-O .

Atomes	Distances(Å)
O3-Ag1	2.689
O3- Ag1	2.787
O1A-Ag1	2.717

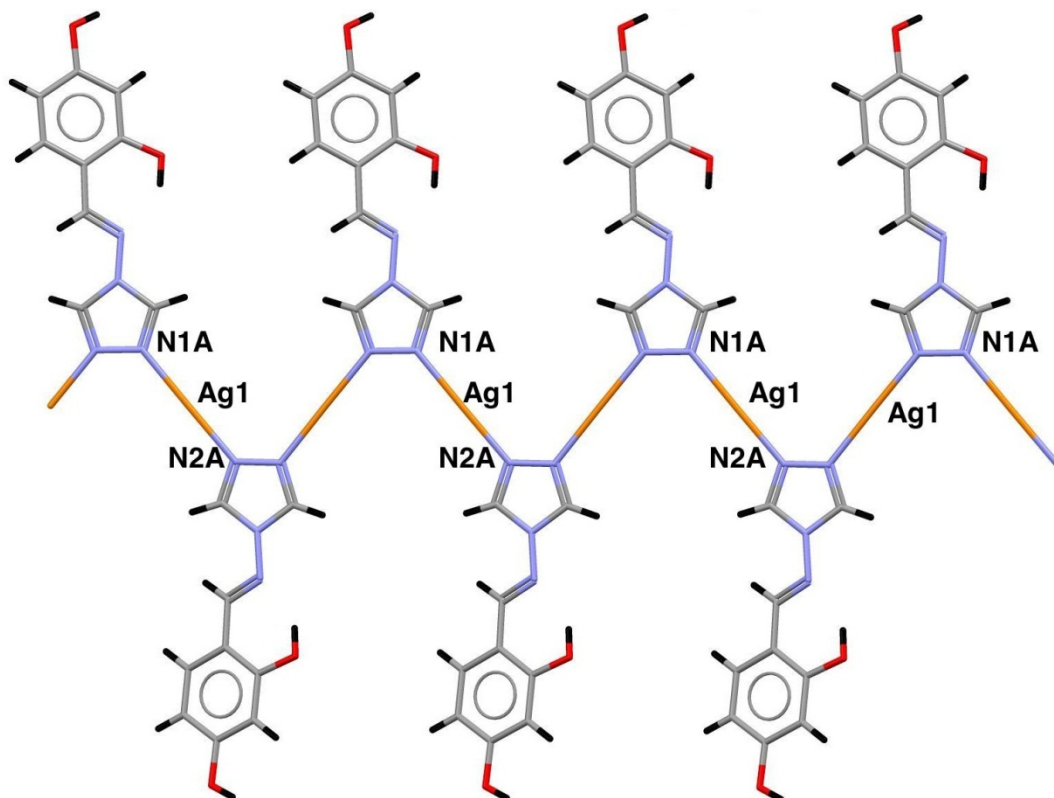


Figure.5b: Ortep du polymère $[Ag(L2)]_n(NO_3)_n(H_2O)$.

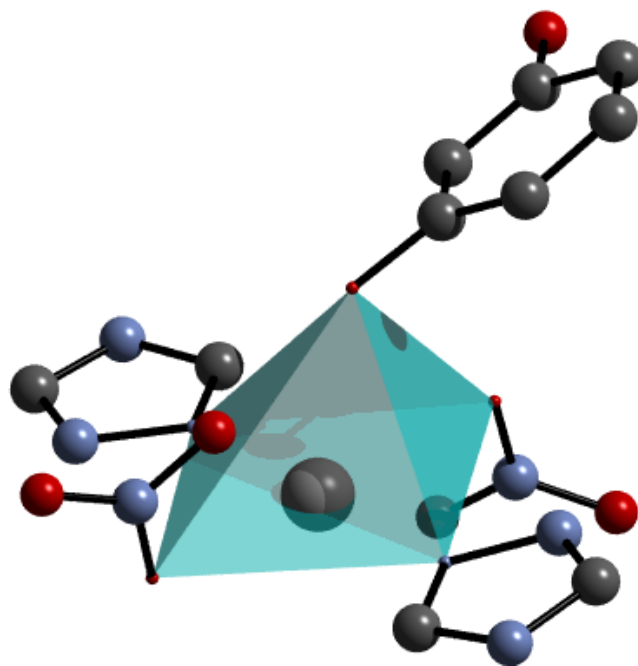


Figure. 5c. coordinations du l'ion Ag^+ .

II.2.1 Liaisons hydrogène dans les deux complexes :

Dans le cas du dimère, les ligands A et B forment avec le nitrate des liaisons hydrogène de type O-H...O et C-H...O assurant la tridimensionnalité de la structure cristalline. En outre, les interactions $\pi... \pi$ et $Ag^+... \pi$, en conjonction avec les liaisons hydrogène, contribuent à la stabilité de l'édifice cristallin.

Tableau3. Liaisons hydrogène des complexes $[Ag(L1)](NO_3)$ et $[Ag(L2)]_n(NO_3)_n(H_2O)$

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
$[Ag(L1)](NO_3)$				
O1B-H1...N2B ⁱⁱ	0.89	2.01	2.808(5)	149
O1A-H1A1...O1 ⁱⁱⁱ	0.82	2.23	3.000(5)	156
O1A-H1A1...O2 ⁱⁱⁱ	0.82	2.32	2.950(5)	134
C1A-H1A...O3	0.93	2.35	3.236(5)	159
C2A-H2A...O2A ^{iv}	0.93	2.51	3.082(3)	120
C2A-H2A...O2 ^{iv}	0.93	2.51	3.082(3)	120
C2B-H2B...O3	0.93	2.18	3.110(5)	174
C3A-H3A...O2	0.93	2.47	3.280(5)	146
C5A-H5A...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.364(5)	140
C5B-H5B...O1	0.93	2.50	3.376(5)	158
<i>Symmetry codes:</i> (ii) $x-1, y-1, z$; (iii) $-x+1, -y-1, -z+1$; (iv) $-x+2, -y, -z+1$.				
$[Ag(L2)]_n(NO_3)_n(H_2O)$				
O1A-H1AA...N4A	0.82	1.96	2.667(2)	145
O1A-H1AA...O3 ⁱⁱⁱ	0.82	2.30	2.812(2)	121
O2A-H2AA...O1W ^{iv}	0.82	1.80	2.617(2)	172
O1W-H1WA...O2A ^v	0.88	1.95	2.816(2)	172
O1W-H1WB...O1 ⁱⁱⁱ	0.90	2.45	3.251(2)	142
O1W-H1WB...O3 ⁱⁱⁱ	0.90	1.87	2.778(2)	158
C1A-H1A...O3 ⁱⁱⁱ	0.93	2.49	3.215(2)	135
C2A-H2A...O1 ^{iv}	0.93	2.34	3.019(2)	130
C3A-H3A...O1 ^{vii}	0.93	2.59	3.4428(19)	150
C3A-H3A...O1 ^{vi}	0.93	2.43	2.814(2)	105
<i>Symmetry codes:</i> (iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x, -y+1, -z$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.				

L'interaction intermoléculaire de type O-H...N, reliant les dimères, forme des chaînes polymériques sur la base d'une succession de cycles de motif $R_2^2(32)$ le long de la direction [110]. (**Figure.6**)

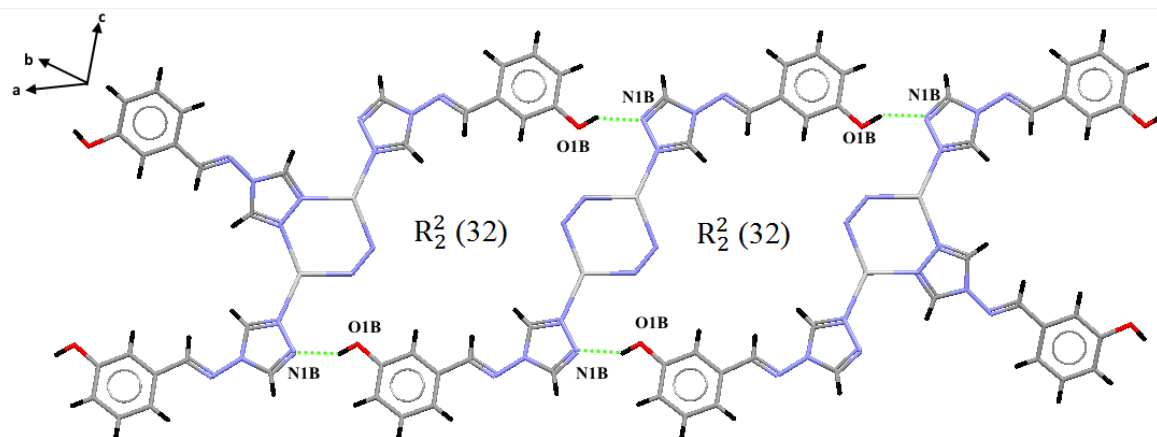


Figure.6: Chaines polymériques le long de la direction [110]. Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté

Contrairement au ligand libre (**L2**), on observe dans le polymère $[Ag(L2)]_n(NO_3)_n(H_2O)$ une liaison intramoléculaire S(6) de type O-H...N entre le groupement hydroxyle du phényle et l'azote de l'azométhine **Figure.7**. La molécule d'eau, présente dans le complexe, relie les chaînes polymériques formant des couches bidimensionnelles parallèles au plan (ab) via des liaisons hydrogène de type O-H...O et dont la distance, donneur-accepteur, est la plus courte dans la structure cristalline 2.617(2) et 2.777(2) Å (**tableau 3**). En outre, les interactions $\pi \dots \pi$, observées entre les cycles aromatiques, contribuent à la stabilité de la structure cristalline.

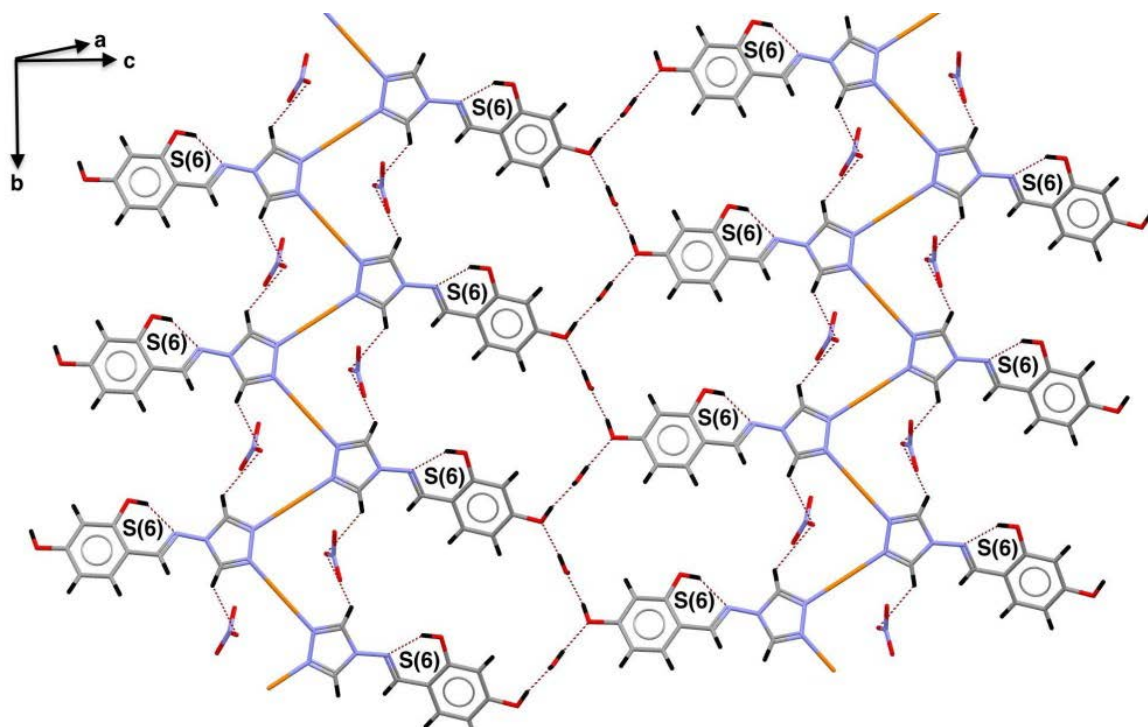


Figure.7 : Des couches bidimensionnelles bâties sur la base des liaisons hydrogène de type O-H...O et O-H...N dans le complexe [Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)

II.3. Les surfaces d’Hirshfeld :

Les surfaces d’Hirshfeld résultent d’une tentative de définir l’espace occupé par une molécule dans un cristal afin de diviser la densité électronique en fragments moléculaires. Chaque fragment moléculaire (la promolécule) est entouré par une surface séparant ses atomes de ceux composant le reste du cristal (le procrystal). La surface d’Hirshfeld est définie par la fonction de distribution $\omega(r)$ (équation 1) dont le rapport entre la densité électronique promoléculaire et la densité électronique du procrystal est supérieur ou égal à 0,5.

$$\omega(r) = \frac{\rho_{promolécule}(r)}{\rho_{procrystal}(r)} = \frac{\rho_A(R)[A \in molécule]}{\rho_A(R)[A \in cristal]} \dots\dots\dots(1).$$

II.3.1. Propriétés des surfaces d_e , d_i et d_{norm} :

Les termes d_i et d_e correspondent à la distance séparant la surface d’Hirshfeld du noyau atomique le plus proche. La distance est notée d_e quand l’atome est situé à l’extérieur de la surface et d_i quand l’atome est à l’intérieur de la surface. L’image obtenue lors de la

représentation de la surface de la molécule analysée permet d'identifier les types d'interaction au sein du cristal. Quant à d_{norm} , elle correspond à la distance normalisée en tenant compte du rayon de Van Der Waals des atomes impliqués.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \dots \dots \dots (2)$$

Du point de vue graphique et parmi les propriétés citées (d_e , d_i et d_{norm}) la d_{norm} est la propriété la plus adéquate pour illustrer les interactions intermoléculaires. Pour chaque représentation un gradient de couleur est utilisé illustrant, ainsi, ces dernières interactions.

A titre d'exemple, dans la représentation d_e , le gradient de couleur varie du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune. Quant à la représentation d_{norm} , le gradient de couleur varie du bleu au rouge en passant par le blanc. Cette variation de couleur est liée à la distance séparant les atomes voisins. Dans le cas de la représentation d_{norm} les zones bleutées indiquent que la distance séparant les atomes voisins est supérieure à la somme de leurs rayons de Van Der Waals. Dans les zones blanches, cette distance est proche de la somme des rayons de Wan Der Waals des atomes considérés. Par contre, la couleur rouge indique des zones de chevauchement **Figure.8.**

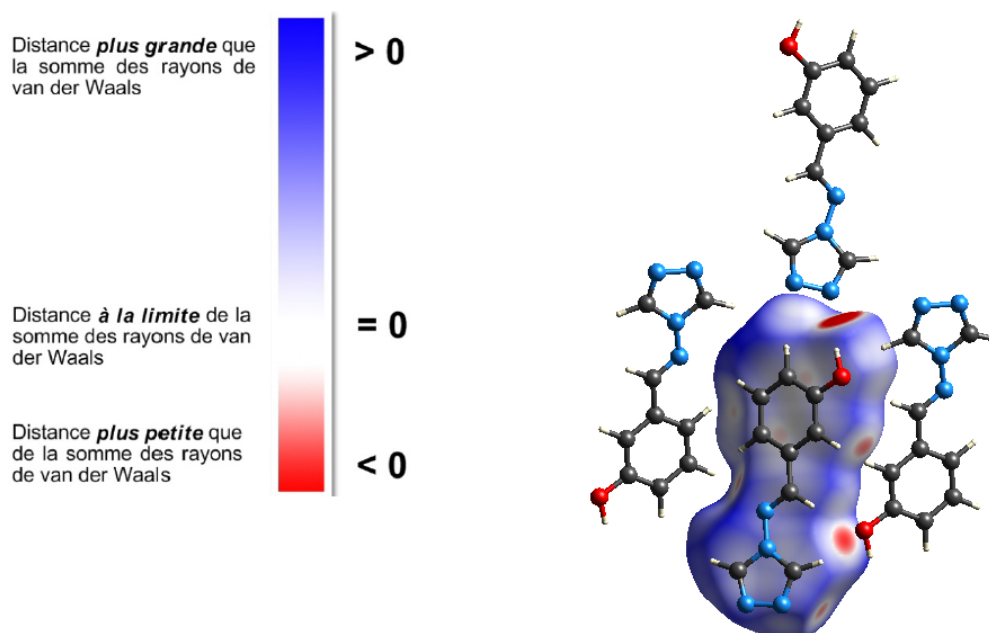


Figure. 8. Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du cristal de N-[(E)-(3hydroxyphényl) méthylidène]-4H-1-2-4triazol-4-amine et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface.

L'analyse de la surface d'Hirshfeld est une analyse à la fois qualitative et quantitative des interactions non covalentes au sein du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de cette analyse, il est impératif de présenter les résultats sous forme graphique comme illustré dans la figure 9.

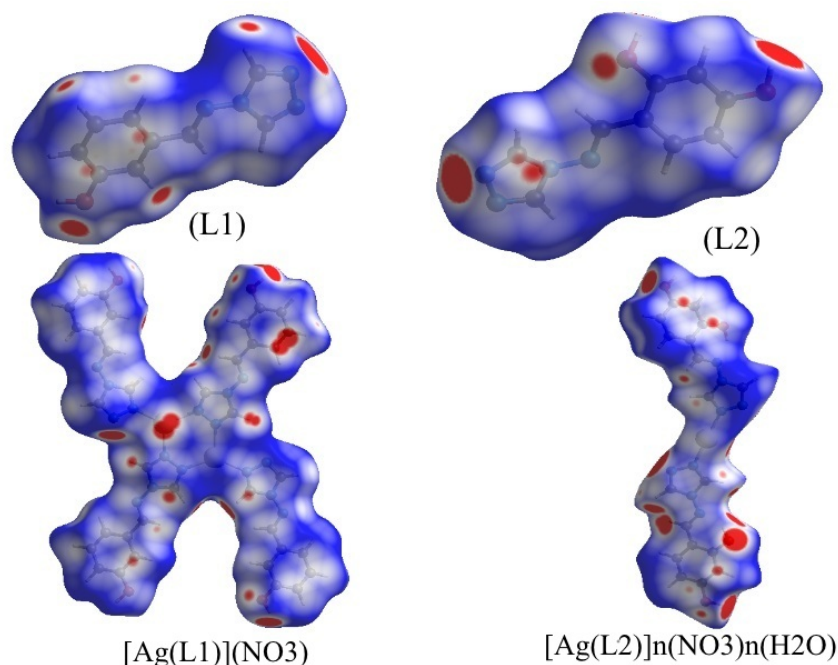


Figure. 9. Surfaces d'Hirshfeld (d_{norm}) établies autour des 4 composés **(L1)**, **(L2)**, **[Ag (L1)] (NO3)** et **[Ag (L2)]n (NO3)n(H2O)**

II.3.2. Empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld :

Toutes les informations, concernant les interactions intermoléculaires et leur contribution à la stabilité de l'édifice cristallin, sont analysées différemment par l'empreinte 2D des surfaces [14-15]. Cette dernière constitue la représentation graphique de tous les points appartenant à la surface d'Hirshfeld dont chacun d'eux est associé aux valeurs d_i et d_e . Cette représentation met en évidence toutes les interactions présentes dans le cristal moléculaire ainsi que leurs fréquences de recouvrement. Chaque cristal moléculaire possède une empreinte 2D unique et différente l'une de l'autre.

La figure 10 montre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld des 4 composés **(L1)**, **(L2)**, **[Ag (L1)] (NO3)** et **[Ag (L2)]n (NO3)n(H2O)**.

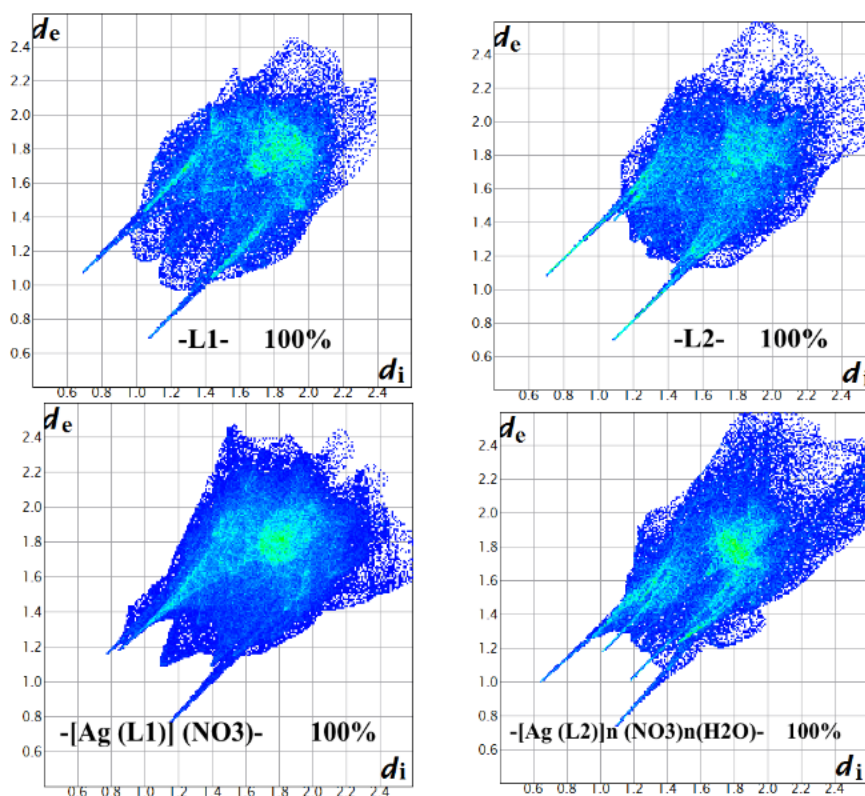


Figure.10. Empreintes 2D représentant la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d’Hirshfeld des 4 composés (L1), (L2), [Ag (L1)] (NO₃) et [Ag (L2)]n (NO₃)n(H₂O).

Les pourcentages de contribution, à la surface d’Hirshfeld, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme en barres figure 11.

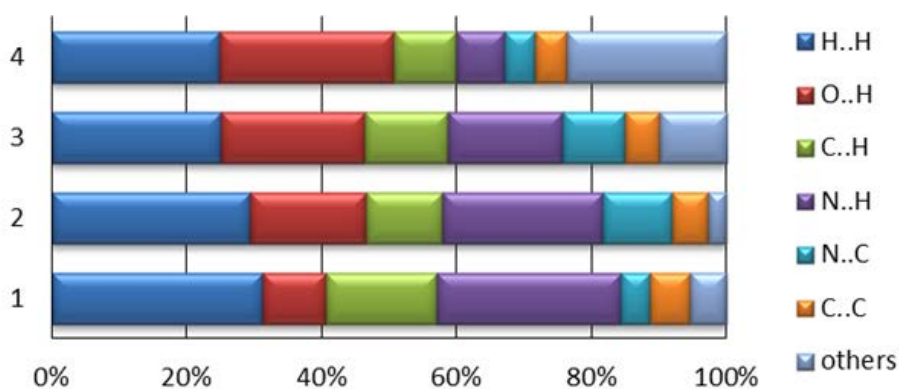


Figure.11. Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d’Hirshfeld des composés 1 (L1), 2: (L2), 3: [Ag (L1)] (NO₃) 4: [Ag (L2)]n (NO₃)n(H₂O)

II.4. Analyse des surfaces d'Hirshfeld des ligands (L1) et (L2)

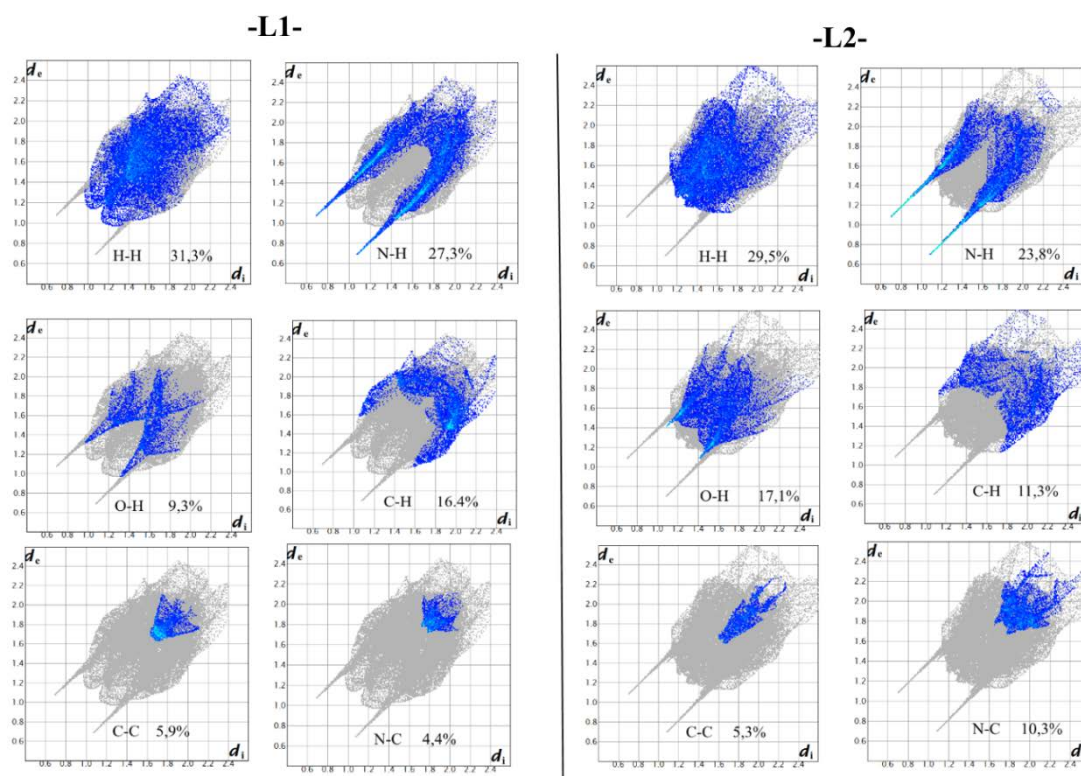


Figure.12. Empreints 2D représentant tous les contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld des composés (L1) et (L2).

Dans la figure 12 on retrouve les détails des graphiques 2D de l'ensemble des contacts constituant la S.H des ligands (L1) et (L2) qui sont répartis comme suit :

Contact de type H...H :

Les contacts H...H représentent presque le tiers de la S.H qui entoure chacun des ligands (L1) et (L2) avec un pourcentage de 31.3% pour (L1) et 29.5% pour (L2) (figures 11 et 12).

Dans la figure 13, pour le ligand (L1), les points rouges observés correspondent au contact intermoléculaire rapproché H...H où $d_e = d_i = 1.13 \text{ \AA}$ (étiquette 1). La somme de ces valeurs est inférieure à la somme des rayons de Van Der Waals qui est de 2.40 \AA .

Pour le ligand (L2) la distance entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur et ceux situés à l'extérieur de la surface d'Hirshfeld varie entre 2.65 et 2.85 \AA . Ces valeurs sont supérieures à la somme des rayons de Van Der Waals des atomes considérés qui est de 2.40 \AA . Les zones

blanches identifiées par l'étiquette 2, correspondent à des interactions faibles de type H...H dans la structure cristalline du ligand (**L2**) **Figure.13-b**.

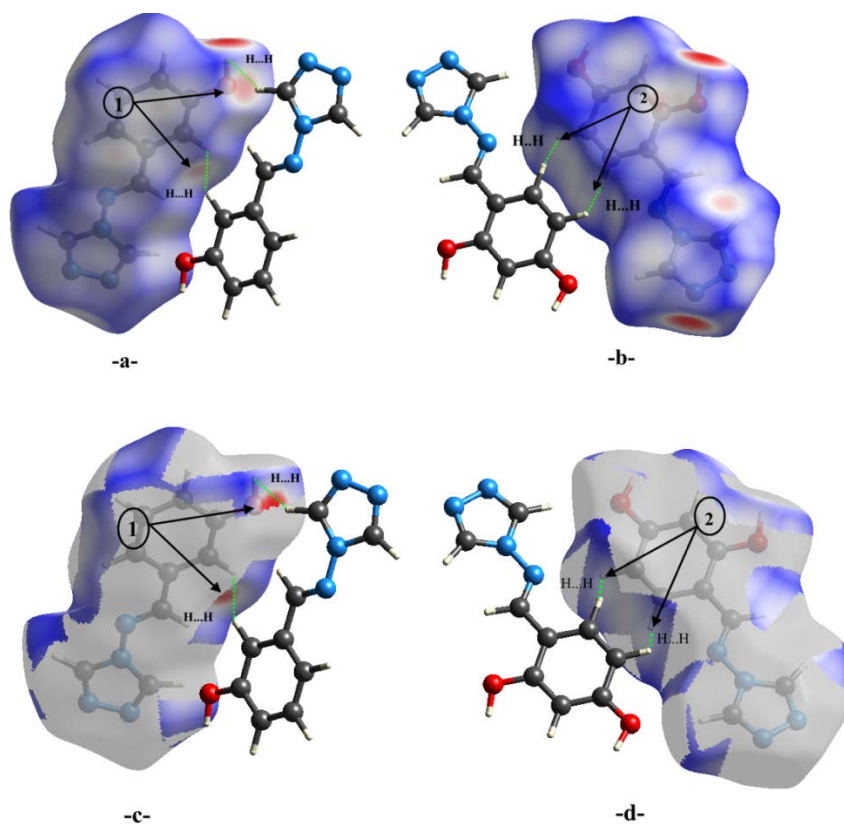


Figure. 13. a-b) Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) des ligands (**L1**) et(**L2**). c-d) surface d'Hirshfeld (d_{norm}) montrant uniquement le contact H...H. Les étiquettes 1 et 2 identifient les marques qui sont issues de contacts H...H.

Contact de type N...H :

Les empreintes 2D dépeintes à la figure14 illustrent la relation entre les atomes d'azote et les atomes d'hydrogène dans les deux structures cristallines (**L1**) et (**L2**). Ces graphiques 2D, des contacts N...H, sont représentés sous forme de griffe. Ces contacts ont une contribution importante de l'ordre de 27.3% pour le ligand (**L1**) et 23.3% pour le ligand (**L2**).

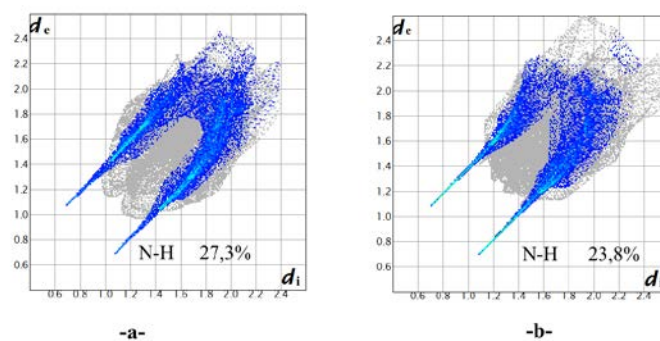


Figure. 14. Empreintes 2D caractéristiques des contacts N...H présents autour de (L1) (a) et (L2) (b).

Les taches rouges identifiées par les étiquettes 1 et 2 dans la figure 15 sont issues des contacts Hc...N et Ho...N correspondant, respectivement, aux liaisons C-H...N et O-H...N. Nous observons, également, que les dimensions différentes de ces taches rougeâtres sont dues à la force de l'interaction et de la distance entre les atomes.

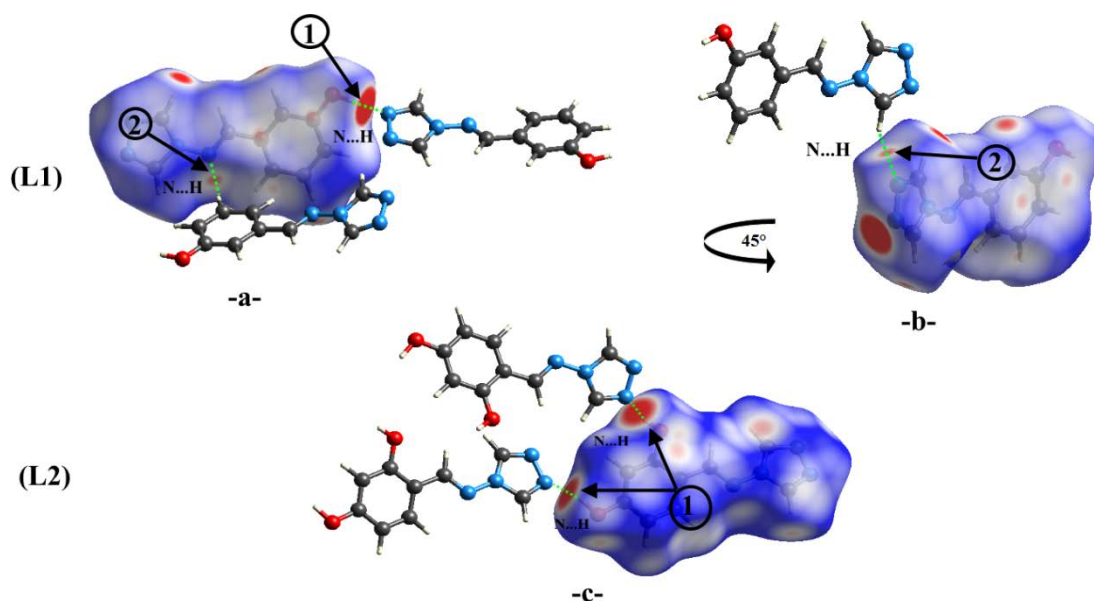


Figure. 15 : Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) des ligands (L1) et (L2). L'étiquette 1 indique des taches rouges issues de l'interaction Ho...N. L'étiquette 2 montre, également, des petites taches rouges mais qui résultent du contact Hc...N.

Contact de type O...H :

L'analyse des S.H des ligands (L1) et (L2) nous révèle que la présence d'un deuxième groupement OH, dans le cycle benzénique du ligand (L2), augmente la proportion du contact O...H aux dépens du contact C...H. Ce type de contact (O...H) ne représente que 9.3% de la

totalité des interactions entourant le ligand (**L1**) alors que pour (**L2**) ce type de contact représente 17.1%.

La figure 15 représente le contact O...H sous forme de griffe dans laquelle $d_e + d_i = 2.3 \text{ \AA}$ pour (**L1**) et $d_e + d_i = 2.5$ pour (**L2**).

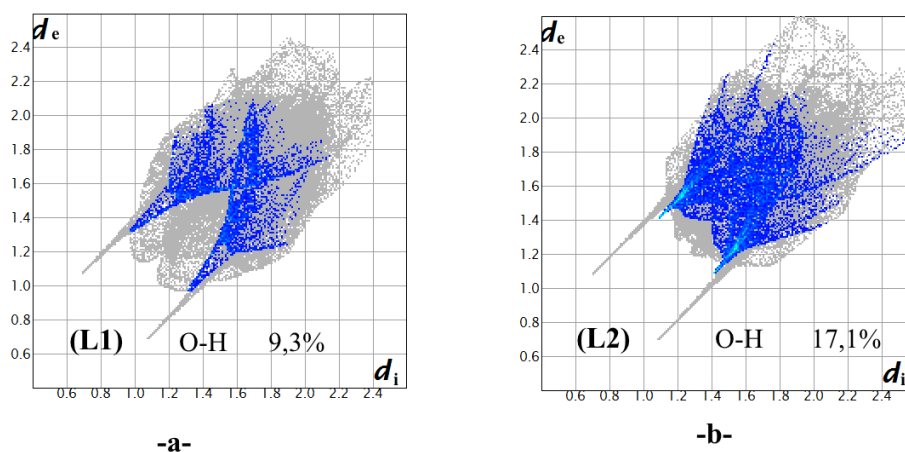


Figure. 16. Empreintes 2D caractéristiques des contacts O...H présents autour de (**L1**) (a) et (**L2**) (b).

Contact de type C...C :

Comme présentées, précédemment, les interactions $\pi... \pi$ contribuent à la stabilité de la structure cristalline. Ce type d'interaction est observé, sur les surfaces d'Hirshfeld, entre les atomes de carbone appartenant aux cycles aromatiques situés de part et d'autre de la surface.

La représentation *shape index* de la surface d'Hirshfeld, entourant les ligands (**L1**) et (**L2**), est représentée dans la Figure 17. Dans cette représentation les deux triangles (bleu et orange), ayant un sommet commun, indiquent la présence des interactions $\pi... \pi$. La présence ou l'absence de ce type d'interaction est facilement repérable par la propriété *shape index* [16-17].

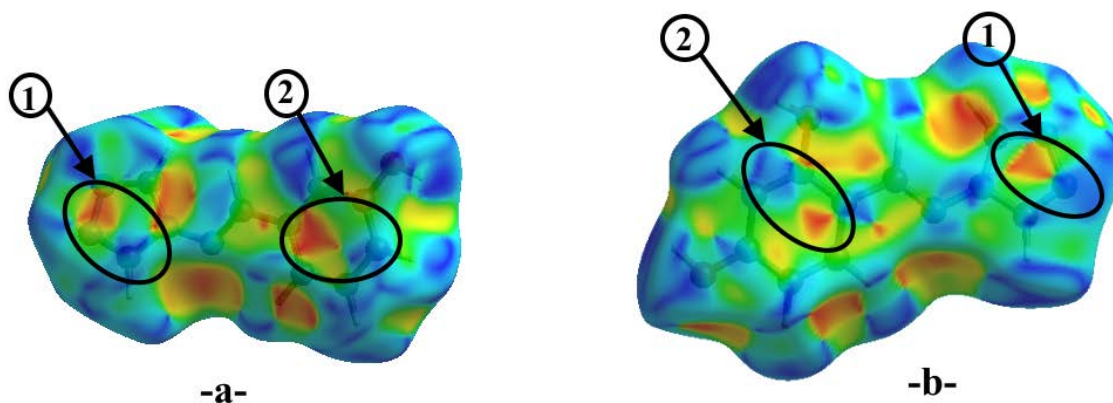


Figure. 17 : Surface d'Hirshfeld (*shape index*) des ligands (**L1**) (a) et (**L2**) (b). L'étiquette 1 indique des interactions $\pi \dots \pi$ entre les cycles aromatiques.

En résumé, la représentation *shape index* permet de mettre en évidence les empilements de type π , entre les cycles aromatiques, présents dans les deux structures (**L1**) et (**L2**).

II.5. Analyse des surfaces d'Hirshfeld des complexes $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ et $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$

A partir des figures précédentes (9 et 10) on a pu mettre en évidence les contacts présents dans les deux complexes $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ et $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ et qui sont détaillés comme suit :

Contact de type O...H :

Les empreintes 2D dépeintes à la figure 18 illustrent tous les contacts O...H/ H...O contribuant à la S.H dans les deux complexes $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ et $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$. Ces graphiques 2D sont représentés sous forme de griffe. Ce type de contact représente 21.4% pour $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ et 25.8% $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ de la surface d'Hirshfeld.

L'examen de l'empreinte 2D et la représentation d_{norm} des complexes $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ et $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ ont permis d'identifier la nature du contact O...H.

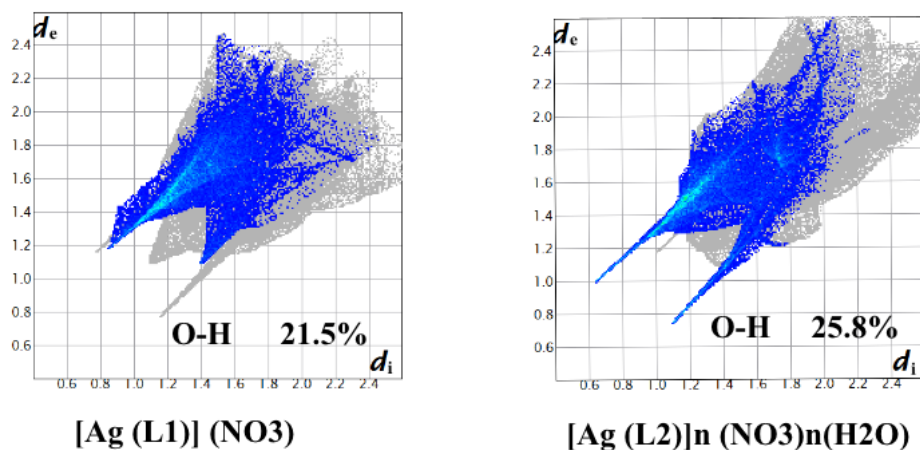


Figure. 16. Empreintes 2D caractéristiques des contacts O...H présents autour de **[Ag (L1)] (NO3)** et **[Ag (L2)]n (NO3)n(H2O)**

Dans le complexe **[Ag (L1)] (NO3)** les contacts O...H sont attribués aux liaisons hydrogène de type C-H...O et O-H...O **Figure19**.

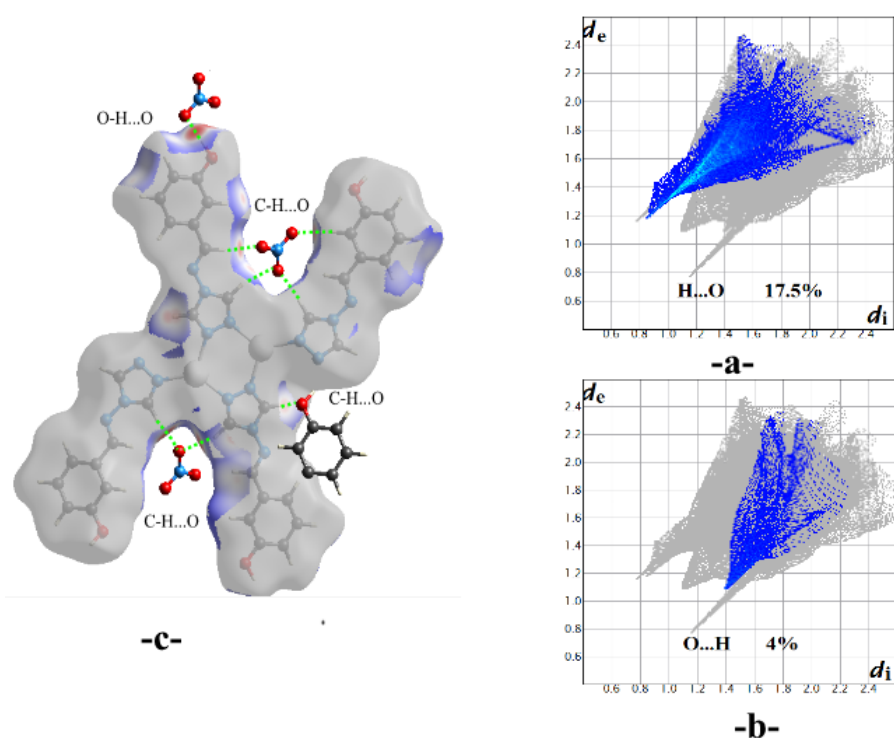


Figure. 19. a-b) Empreinte 2D détaillée du complexe **[Ag (L1)] (NO3)**. **c)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du complexe **[Ag (L1)] (NO3)** montrant uniquement le contact H...O

L’empreinte 2D montrée dans la figure 19-a illustre les interactions entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface d’Hirshfeld et les atomes d’oxygène, appartenant aux nitrates et au groupement hydroxyle, situés à l’extérieur. Ces interactions ($H_{\text{inter}} \dots O_{\text{ext}}$) sont attribuées aux liaisons hydrogène de type C-H...O et O-H...O. La figure 19-b, par contre, illustre les interactions entre les atomes d’oxygène, appartenant au groupement hydroxyle, situés à l’intérieur de la surface et les atomes d’hydrogène situés à l’extérieur. Ces interactions ($O_{\text{inter}} \dots H_{\text{ext}}$) sont attribuées aux liaisons hydrogène de type C-H...O.

Dans la représentation d_{norm} de la surface d’Hirshfeld, figure 19-c, on observe deux taches rougeâtres issues des contacts $H_{\text{o}} \dots O$ et $H_{\text{c}} \dots O$.

En ce qui concerne le complexe $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, les contacts $O \dots H$ sont aussi attribués aux liaisons hydrogène de type C-H...O et O-H...O **figure20**.

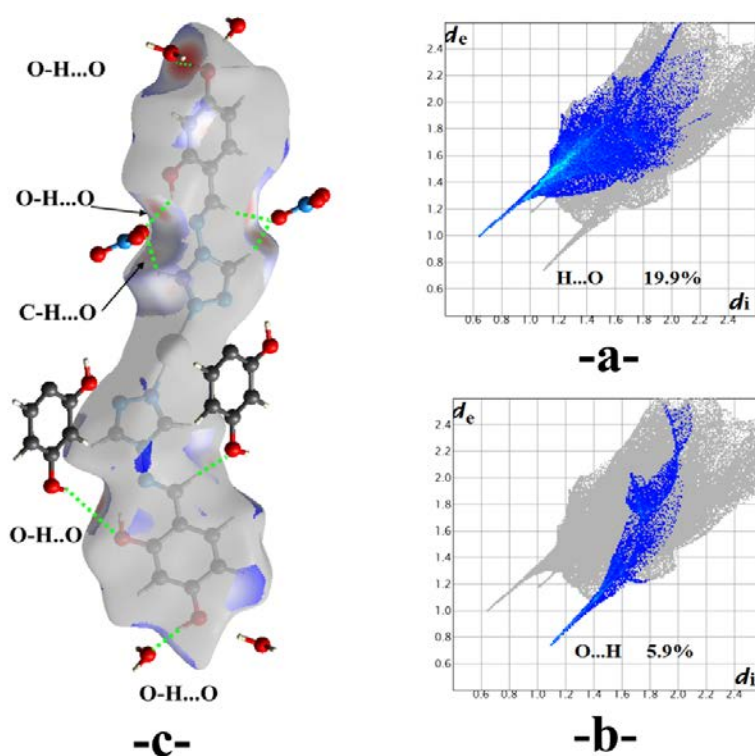


Figure. 20. a-b) Empreinte 2D détaillée du complexe $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$. c) Surface d’Hirshfeld (d_{norm}) du complexe $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ montrant uniquement le contact H...O.

La figure 20-a illustre les interactions entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface d’Hirshfeld et les atomes d’oxygène appartenant aux nitrates, au groupement hydroxyle (C-H...O) et aux molécules d’eau (O-H...O) situés à l’extérieur.

Par contre la figure 20-b montre les interactions entre les atomes d'oxygène, appartenant au groupement hydroxyle, situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau situés à l'extérieur. Contrairement au premier complexe ces interactions sont attribuées aux liaisons hydrogène de type **O-H...O**.

Dans la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld figure 20-c on observe deux taches rougeâtres issues des contacts $H_o...O$ et $H_c...O$.

Contact de type H...H :

Le contact H...H représente le quart de la totalité des contacts intermoléculaires présents dans la structure des deux complexes avec 25.6% pour **[Ag (L1)] (NO3)** et 24.9% pour **[Ag (L2)]n (NO3)n(H2O)**.

La figure 21-a illustre le graphique 2D des contacts H...H dans le complexe **[Ag (L1)] (NO3)**. L'étiquette 1 montre un grand nombre de paires (d_e , d_i) dont la somme est inférieure ou égale à la somme des rayons de Van Der Waals de ces atomes qui est de 2.40 Å. Cependant, la somme ($d_e + d_i$) du même type de contacts dans le polymère **[Ag(L2)]n (NO3)n(H2O)**, illustrés dans la figure 21-b, est supérieure ou égale à la somme des rayons de Van Der Waals qui est de 2.40 Å (étiquette 2).

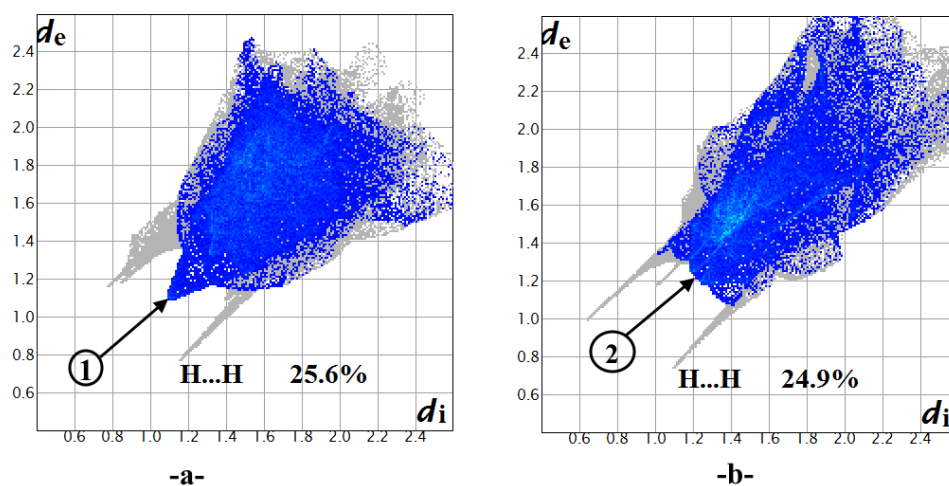


Figure. 21. Empreintes 2D caractéristiques des contacts H...H présents autour de **[Ag (L1)] (NO3)** (a) et (b) **[Ag (L2)]n (NO3)n(H2O)**

Contact de type N...H :

En procédant à l'examen de la représentation d_{norm} du complexe $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO3})$ (figure 22a), on observe de grandes taches rougeâtres indiquant la présence d'un contact rapproché entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'azote.

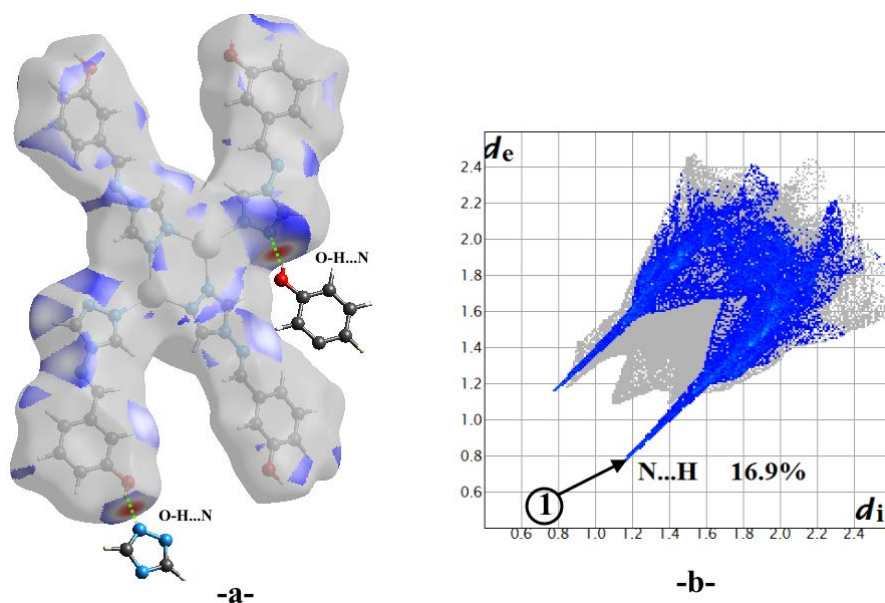


Figure. 22. a) Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du complexe $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO3})$ montrant uniquement le contact H...N. **b)** Empreinte 2D détaillée du complexe $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO3})$.

Le graphique 2D, figure 22-b, représenté sous forme de griffe, fait un répertoire des paires (d_i , d_e) des contacts N...H. La paire ($d_i = 1.18 \text{ \AA}$, $d_e = 0.79 \text{ \AA}$) située à l'extrémité de la griffe (étiquette 1) est associée au contact rapproché entre l'atome d'azote situé à l'extérieur de la surface d'Hirshfeld, appartenant au triazole, et l'atome d'hydrogène appartenant au groupement hydroxyle logé à l'intérieur de celle-ci.

Pour le complexe $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO3})_n(\text{H2O})$, le contact N...H ne représente que 7% de l'ensemble des contacts présents dans le cristal.

L'examen de la représentation d_{norm} et de l'empreinte 2D montre qu'il n'y a aucun contact rapproché. La représentation d_{norm} qui tient compte exclusivement des contacts N...H (figure 23-a), n'exhibe que des zones bleutées indiquant, ainsi, l'absence de contact rapproché. Dans le graphique 2D (figure 23-b) nous observons une quantité de paires (d_i , d_e) possédant des valeurs dont la somme est supérieure à la somme des rayons de Van Der Waals qui est de 2.75 \AA .

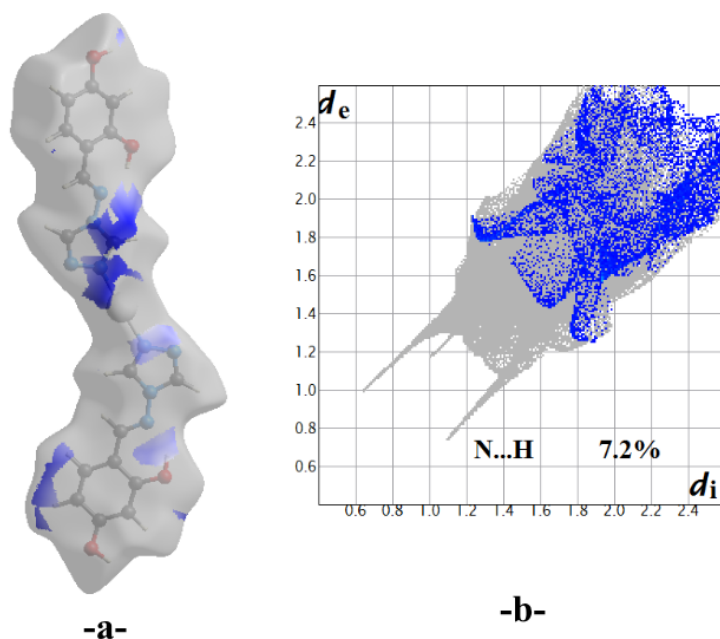


Figure. 23. a) Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du complexe $[Ag(L2)]_n(NO3)_n(H2O)$ montrant uniquement le contact H...N. **b)** Empreinte 2D détaillée du complexe $[Ag(L2)]_n(NO3)_n(H2O)$.

Contact de type C...C

Dans la représentation shape index des deux complexes (**figure-24**) les deux triangles (bleu et orange), ayant un sommet commun, indiquent la présence des interactions $\pi \dots \pi$ tel qu'il a été identifié dans la structure des deux ligands libres, quant à l'empilement de type π (π stacking) il est observé entre les cycles aromatiques. La distance séparant les couches est de 3.3 Å pour $[Ag(L1)](NO3)$ et 3.6 Å pour le complexe $[Ag(L2)]_n(NO3)_n(H2O)$.

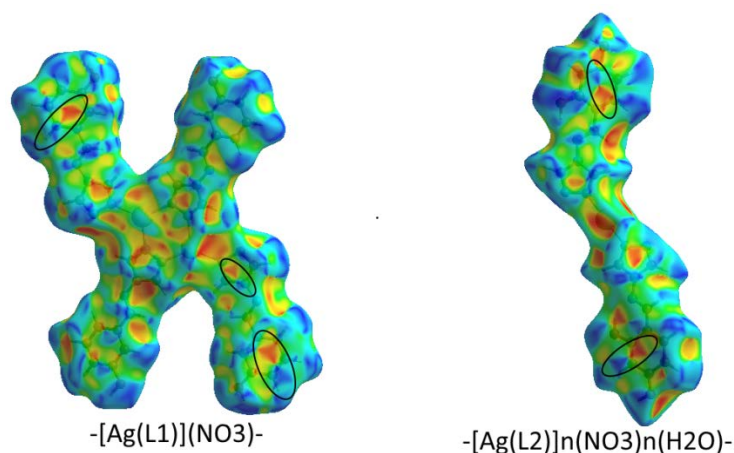


Figure. 24 : Surface d'Hirshfeld (*shape index*) des complexes $[Ag(L1)](NO3)$ et $[Ag(L2)]_n(NO3)_n(H2O)$.

II. 6. Analyse des surfaces d'Hirshfeld autour de l'atome d'argent et l'anion NO_3^-

La présence de l'anion nitrate (NO_3^-), dans la structure des deux complexes, assure une partie de la cohésion dans le cristal. Les atomes d'oxygène appartenant au nitrate, dans les complexes $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ et $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, sont impliqués dans des liaisons hydrogène de type C-H...O et O-H...O figure-25.

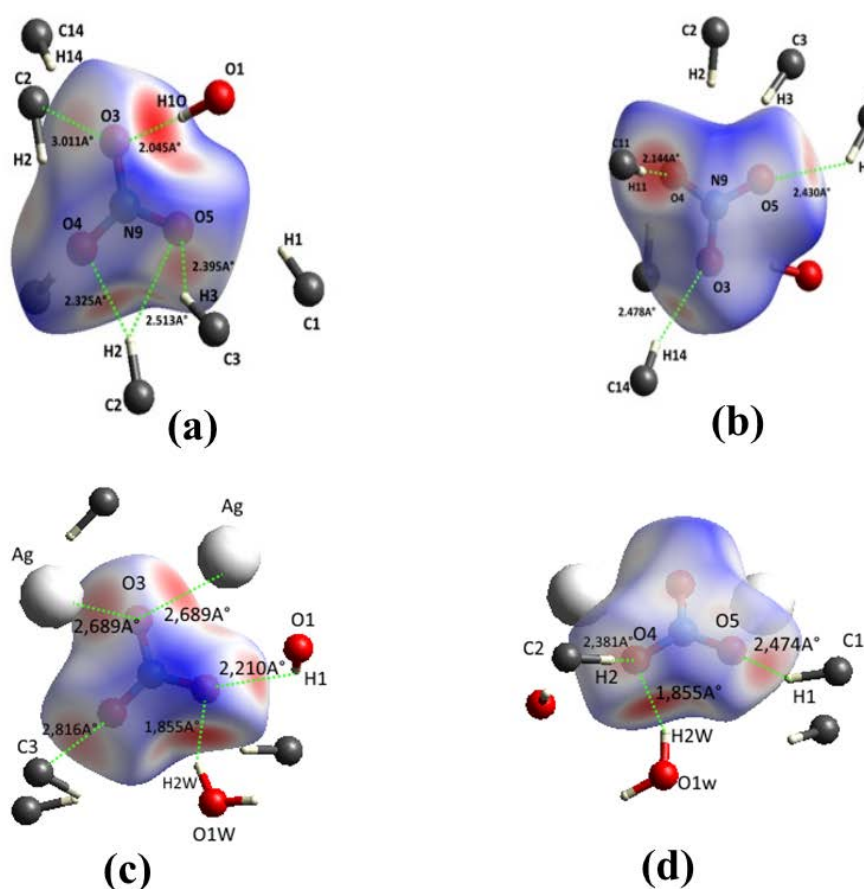


Figure. 25 : Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) établie autour de l'anion nitrate dans les complexes $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ (a-b) et $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ (c-d)

L'examen de la surface d'Hirshfeld autour du complexe $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, présentée dans la figure-24(c-d), a révélé la présence d'une interaction entre l'oxygène et l'ion Ag^+ . Ce type d'interaction représente 15.7% de l'ensemble des contacts autour de l'anion nitrate.

Pour étudier l'environnement de l'atome d'argent dans le cristal, une analyse de la surface d'Hirshfeld construite autour de l'ion $\text{Ag}(\text{I})$ a été effectuée. Pour mettre en évidence les types d'interactions présentes autour de l'Ag (I) on a utilisé le mode de représentation curvedness (figure-26).

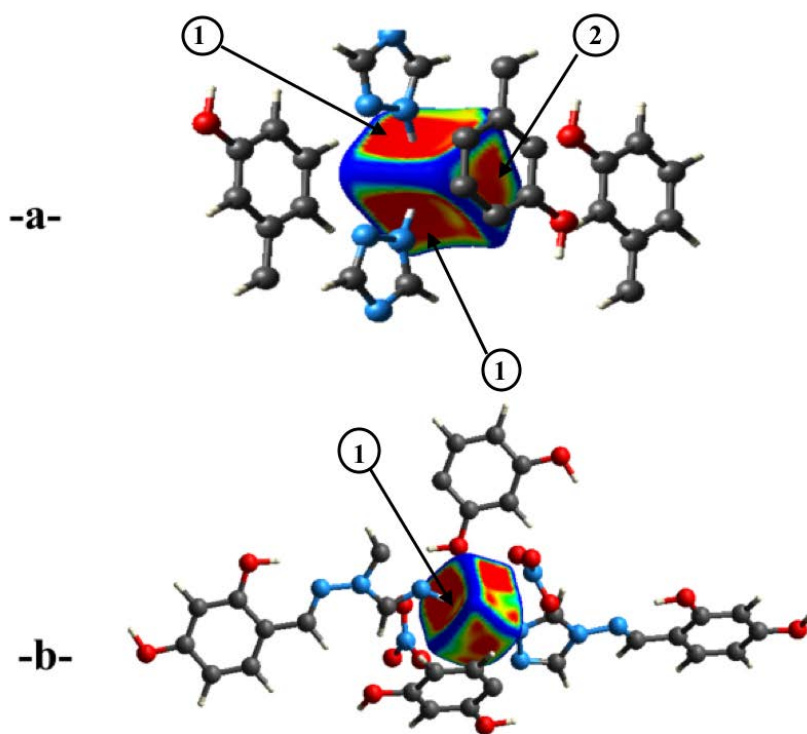


Figure. 26 : Mode de représentation curvatures de la Surface d’Hirshfeld autour de l’Ag(I) dans les complexes [Ag (L1)] (NO3) (a) et [Ag (L2)]n (NO3)n(H2O)n(b)

Curvedness est une fonction de la courbure moyenne-carrée de la surface (équation 3). Dans la représentation curvedness le gradient de couleur varie du bleu (courbure élevée) au rouge (surface plane). Cette dernière indique la présence d’un contact rapproché entre les atomes voisins.

$$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{(K_1^2 + K_2^2)/2} \dots\dots\dots (3)$$

Les régions plates observées indiquent le nombre et la nature de l’interaction interatomique dont la région la plus large correspond à l’interaction la plus forte [18].

La région la plus large et plate de la surface d’Hirshfeld autour du cation Ag(I) dans le dimère [Ag (L1)] (NO3) correspond à la liaison covalente Ag-N (figure24-a étiquette1). Cette représentation montre que l’ion métallique est coordonné par 3 atomes d’azote appartenant aux cycles triazole. Par contre les zones identifiées par l’étiquette 2, correspondent à des interactions faibles de type Ag...π et Ag...O. En ce qui concerne le complexe [Ag (L2)]n (NO3)n(H2O)n, la surface d’Hirshfeld autour de l’argent exhibe deux régions plates correspondant aux liaisons covalentes Ag-N(étiquette1).

Le volume atomique d'Hirshfeld calculé dans les deux structures du cation Ag(I) est de 27.03 Å³ pour [Ag (L1)] (NO3) et 22.95 Å³ pour [Ag (L2)]_n (NO3)_n(H2O). Cette différence de volume est due à la coordination de ce métal dans les deux composés passant de trois pour le dimère [Ag (L1)] (NO3) à deux pour le polymère [Ag (L2)]_n (NO3)_n(H2O).

Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons présenté une étude structurale complète des composés **(L1)**, **(L2)**, **[Ag (L1)](NO3)** et **[Ag(L2)]_n(NO3)_n(H2O)**. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet des substituants sur l'empilement cristallin via les interactions intermoléculaires notamment les liaisons hydrogène. En effet l'ajout d'un groupement OH, en passant du ligand **(L1)** au ligand **(L2)**, a transformé les chaînes des liaisons hydrogène unidimensionnelles de motif C(10), en couches bidimensionnelles bâties sur la succession de cycles de motif R₄⁴(29). Ce groupement additionnel dans le ligand **(L2)** a permis l'obtention, par complexation avec l'argent, d'un polymère alors que dans le cas du ligand **(L1)** et avec le même métal et dans les mêmes conditions nous avons obtenu un dimère. Afin de tirer le maximum d'informations de cette étude nous avons utilisé les surfaces d'Hirshfeld qui constituent un outil de visualisation très performant. Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance des contacts H...H et N...H dans la structure qui constituent, respectivement, le tiers et le quart des interactions présentes dans les deux ligands **(L1)** et **(L2)**.

Quant aux deux complexes d'argent, deux ligands monosubstitués **(L1)** se sont coordonnés au métal *via* leurs deux atomes N1 et N2 donnant un dimère créé par l'effet du centre d'inversion (i). Cependant, et dans le cas du ligand di-substitué **(L2)**, la coordination par les mêmes atomes d'azote a donné lieu à un polymère unidimensionnel suivant l'axe b. L'étude des surfaces d'Hirshfeld a fait ressortir l'importance des liaisons hydrogène dans la construction des deux structures cristallines.

Références

- [1] A. Altomare, M. Brula, M. Camalli, G. Cascarano, et *al.* *J. of Applied Cryst.* (1999), 32, 115-119.
- [2] Program for Crystal structure solution, G.M. Sheldrick, University of Gottingen, Gottingen, (1997).
- [3] ORTEP3 for Windows-Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* (1997), 30, 565.
- [4] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, et *al.* *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1987), 2, 1-19.
- [5] D. Safin, K. Robeyns, and Y. Garcia, *CrystEngComm.* (2016), 18, 7284-7296.
- [6] A. Kwiecien, M. Barys, and Z. Ciunik. *Molecules.* (2014), 19, 11160-11177.
- [7] W. Hermanowicz, D. Pieniazczak, A. Zatajska, R. Wrobel, *Molecules.* (2015), 20, 17109-17131.
- [8] Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* (1990), 23, 120-126.
- [9] Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L. and Chang, N. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1995), 34, 1555-1573.
- [10] (a) A.R Kennedy, K.G. Brown, D. Graham, J.B. Kirkhouse, et *al.* *New J. Chem.* (2005), 29, 826; (b) V.J Catalano, M.A. Malwitz, A.O Etogo,. *Inorg. Chem.* (2004), 43, 5714; (c) Y. Zheng,; J.R. Li Du, M. Zou, R.Q. Bu. *Cryst. Growth Des.* (2005), 5, 215.
- [11] R.L. Sang, and Xu, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006), 1260.
- [12] G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon Press: New York, (1987). (b) Y. Wang, X. Yang, B. Ding, P. Cheng, et *al.* *Inorg. Chem.* (2006), 45, 5822-5829.
- [13] Y. Wang, B. Ding, P. Cheng, , D. Liao, et *al.* *Inorg. Chem.* (2007), 46, 6283-6289.
- [14] A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C. Gilmore, et *al.* *Cryst. Eng. Comm.* (2007), 9, 648-652.
- [15] M. A . Spackman, J. McKinnon. *Cryst. Eng. Comm.* (2002), 4, 378-392.
- [16] J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* (2004), 60, 627-668.
- [17] M. Spackman and Dylan Jayatilaka. *CrystEngComm*, (2009), 11, 19-32.
- [18] K. Nouri, M. Jemmali, S.Walha, K. Zehani, et *al.* *Journal of Alloys and Compounds* (2016), 6, 440-448.

CHAPITRE III

ANALYSE STRUCTURALE ET SURFACE D'HIRSHFELD DU COMPOSE N-[(E)-(2,4-dichloro) methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine

III. 1. Description Structurale

La figure ci-dessous représente l'unité asymétrique de la base de Schiff N-[(E)-(2,4-dichloro) methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine, formée d'un cycle benzénique disubstitué par deux atomes de chlore en positions 2 et 4, et d'un cycle triazole. Ces deux derniers cycles sont reliés par une imine « C=N » caractéristique de cette famille de composés (**Figure.1**).

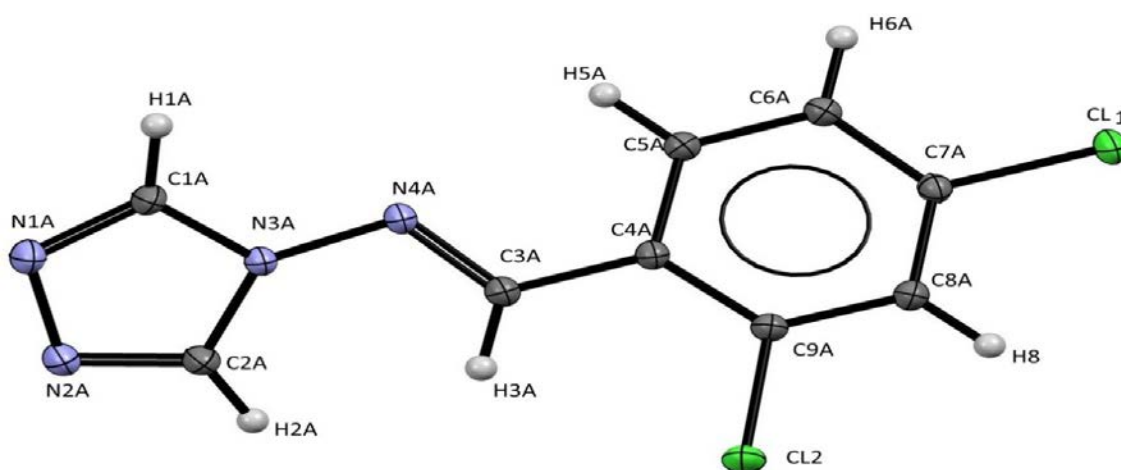


Figure.1 : ORTEP montrant l'unité asymétrique du
N-[(E)-(2,4-dichloro) methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine

Cette molécule cristallise, dans le système monoclinique et le groupe spatial $P2_1/c$, avec quatre unités par maille ($Z = 4$). L'angle de torsion N(3A)-N(4A)-C(3A)-C(4A) de $175,69(6)^\circ$ indique que notre base de Schiff adopte une configuration E par rapport à l'imine (C=N), ce qui est conforme avec les composés contenant cette liaison [1-2]. Les distances et angles de liaisons dans notre composé sont comparables à ceux trouvés dans la littérature [3-4]. Les deux cycles, phényle et triazole, ne sont pas coplanaires et forment un angle de $41,97^\circ$ (**Figure.2**).

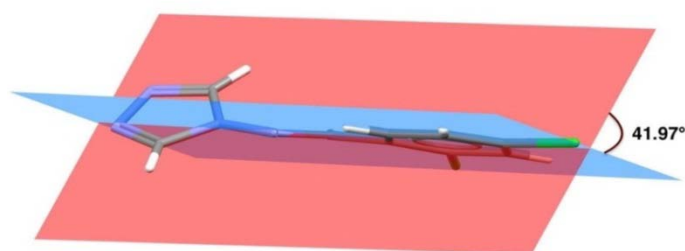


Figure.2 : Angle formé par les deux cycles de la structure

La structure cristalline du ligand (**L3**) est essentiellement bâtie sur la base de quatre liaisons hydrogène, dont deux de type C-H...N, et deux de type C-H...Cl (**tableau 1**). Deux interactions faibles de type $\pi\cdots\pi$ et Cl... π , entre deux cycles benzéniques pour la première interaction, et entre l'atome de chlore Cl (1) et le cycle triazole pour la seconde, ainsi qu'une interaction type Cl...Cl viennent renforcer l'empilement cristallin de cette structure.

Tableau 1 : Liaisons hydrogène dans le N-[(E)-(2,4-dichloro) methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine :

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	\angle D-H...A (°)
C(2A)-H(2A)...N(2A) ⁱ	0.95	2.37	3.3066(9)	168
C(6A)-H(6A)...N(1A) ⁱⁱ	0.95	2.42	3.3617(9)	169
C(8A)-H(8A)...Cl(2) ⁱⁱⁱ	0.95	2.92	3.787(7)	152
C(3A)-H(3A)...Cl(1)	0.95	2.71	3.0749(7)	104

Codes de symétrie : (i) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ii) $-x, y-1/2, -z+3/2$. (iii) $1-x, -y, 3-z$

Les deux liaisons hydrogène de type C-H...N sont entre le carbone C(6A) du cycle phényle et l'azote N(1A) du triazole dans un premier cas et entre l'atome de carbone C(2A) et l'atome d'azote N(2A) des deux cycles triazole dans un second cas (**Fig.3a**). La combinaison de ces deux liaisons donne des cycles de type $R_4^4(24)[5-6]$ (**Fig.3b**).

Les deux liaisons hydrogène type C-H...Cl, quant à elles, sont de deux types, une intramoléculaire entre l'hydrogène porté par le carbone de la fonction imine (C3A) et le chlore Cl(1) donnant, ainsi, un cycle de motif S(5), l'autre intermoléculaire forme, par l'effet du centre d'inversion, des dimères bâtis sur la base de cycles de type $R_2^2(8)$ (**Figure.4**).

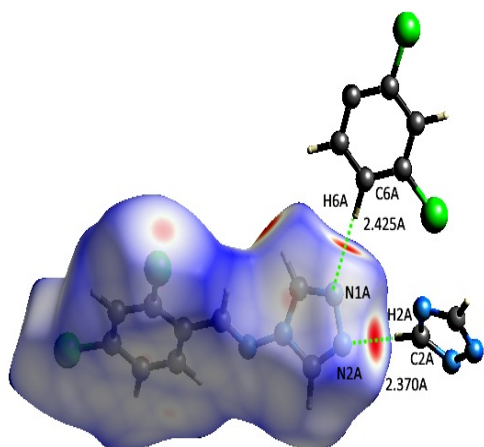


Figure. 3a : Surface de Hirshfeld montrant les deux interactions C-H...N

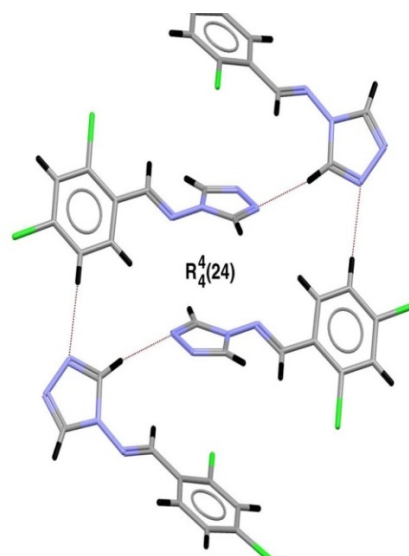


Figure. 3b : Cycle issu de la combinaison des deux interactions

Figure 3 : Liaisons hydrogène de type C-H...N

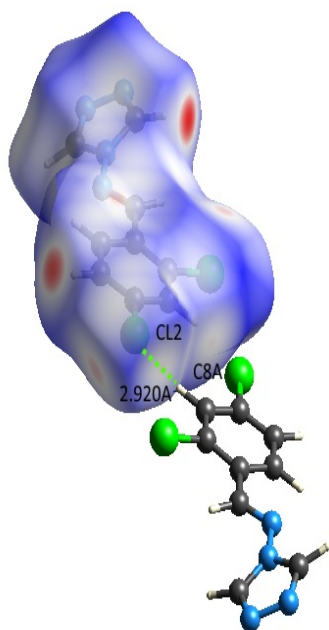


Figure. 4b : Surface de Hirshfeld montrant la liaison hydrogène C-H...Cl intermoléculaire

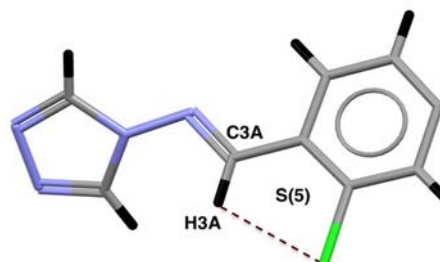


Figure. 4a : Liaison C-H...Cl

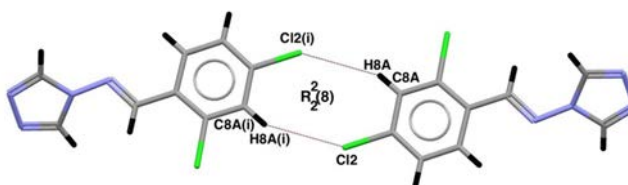


Figure. 4c : Dimère issu de C-H...Cl intermoléculaire par l'effet du centre d'inversion.

(i) : 1-x, -y, 3-z

Figure 4 : Liaison hydrogène type C-H...Cl

La combinaison de toutes ces liaisons hydrogène intermoléculaire (C-H...N et C-H...Cl) donne des couches bidimensionnelles parallèles au plan (ab) contenant des cavités sous forme de losange ayant pour motif $R_6^6(45)$ (**Figure.5**).

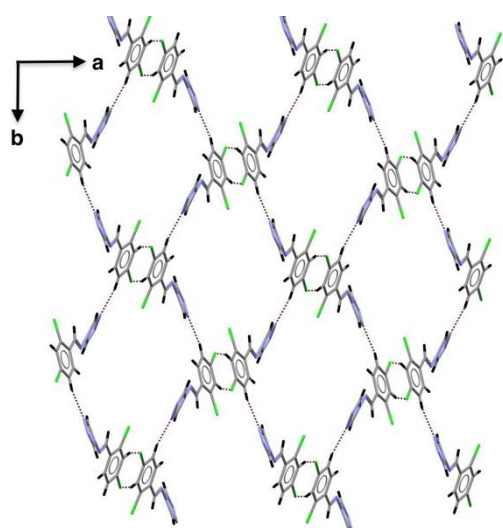


Figure.5a : Cavités sous forme de losange issues de C-H...Cl et C-H...N

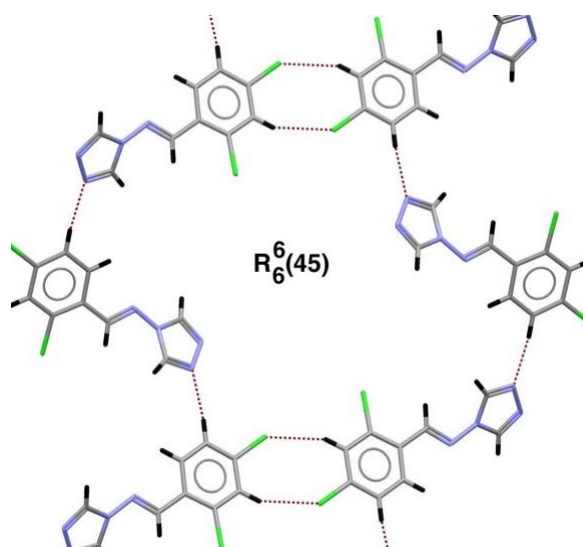


Figure.5b : Motif du cycle de la cavité

Figure.5 : Couches bidimensionnelles issues de la combinaison des liaisons hydrogène intermoléculaires

Ces cavités ne sont pas vides, elles contiennent les dimères formés par la liaison C(8A)-H(8A)...Cl(2) qui renforcent la structure par des interactions type Cl...Cl, π ... π et Cl... π (**Figure.6**).

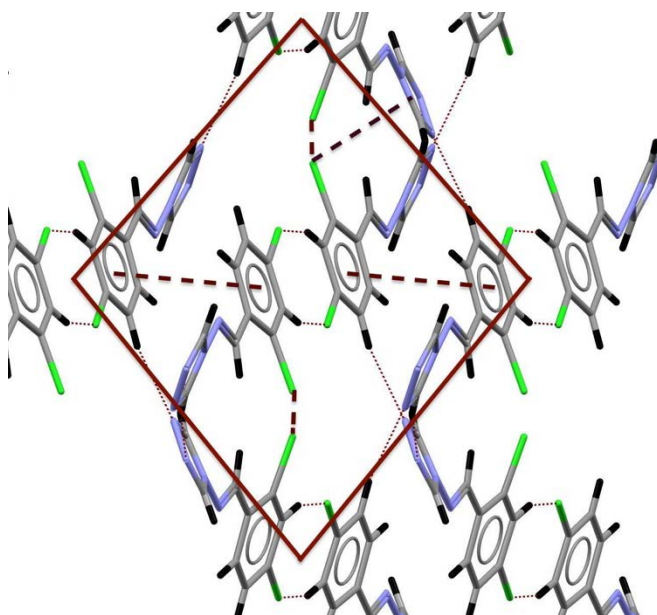


Figure.6 : Occupation des cavités par les dimères et interactions Cl...Cl, π ... π et Cl... π .

En effet, comme cité précédemment, cette structure est renforcée par des interactions autres que les liaisons hydrogène et qui sont de trois types : Cl...Cl, π ... π et Cl... π .

La distribution anisotropique de la densité électronique autour des atomes de chlore et la présence d'une zone chargée positivement, appelée sigma hole, à la surface de ces atomes ont permis des interactions de type Cl...Cl, avec une distance Cl...Cl de 3.364 Å et deux angles C7A-Cl(2)...Cl(1) de 123.04° et C9A-Cl(2)...Cl(1) de 177.19° (**Fig.7**). Ces résultats sont en accord avec ceux des composés similaires trouvés dans la littérature [7-8].

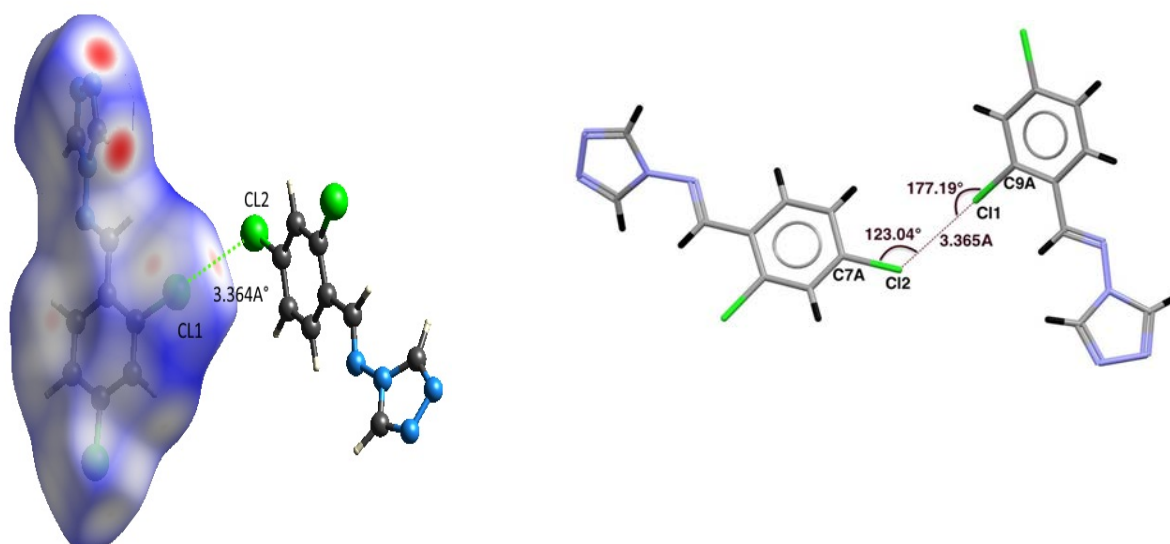


Figure.7 : Interaction type Cl...Cl

En plus de ces interactions, l'aromaticité de notre composé est susceptible de créer des rapprochements de type π ... π entre les différents cycles aromatiques (phényle et triazole) ou entre l'azométhine (C=N) et l'un des cycles. L'étude détaillée de ce type d'interaction a en effet, mis en évidence un rapprochement π ... π décalé entre deux cycles phényles d'une valeur Cg1...Cg1 de 3.5544(4) Å, qu'on retrouve également à l'intérieur de la cavité (**Figure.8**).

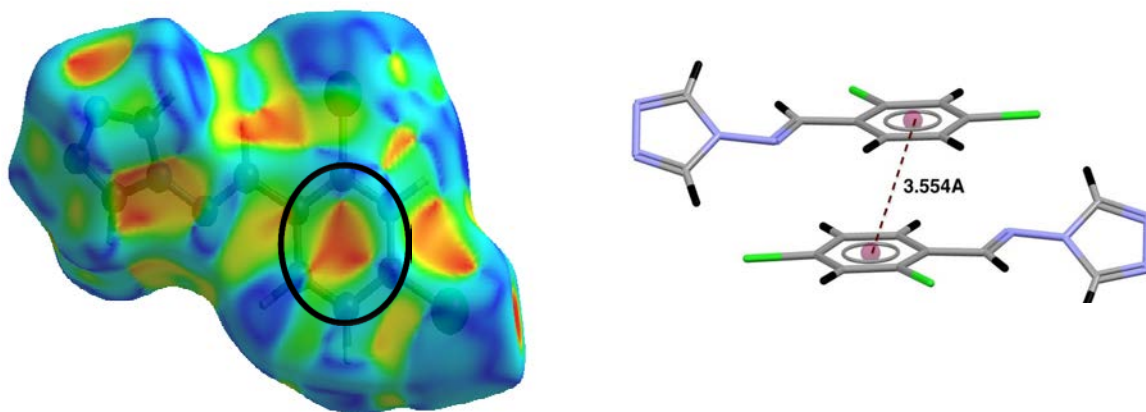


Figure.8 : Interaction $\pi \dots \pi$ type entre deux phényles

Le troisième type d'interaction qui renforce cette structure est entre l'atome de chlore Cl(1) et les électrons π de l'hétérocycle triazole. Ce rapprochement de type Cl... π a une valeur Cl(1)...Cg₂ de 3.494(4) Å (**Figure.9**).

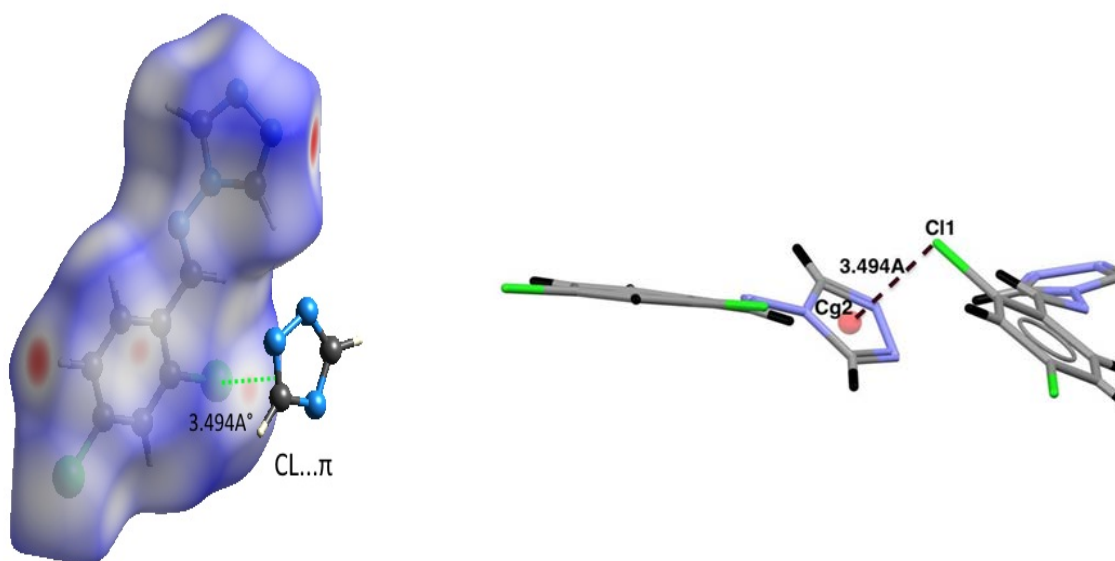


Figure.9 : Interaction Cl... π entre C(L1) et le cycle triazole.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une étude structurale sur le ligand (**L3**) qui possède le même squelette que celui des deux premiers ligands, mais di-substitué par deux atomes de chlore dans les mêmes positions que les hydroxyles dans le ligand (**L2**). Cette substitution a engendré la création d'interactions de type halogène renforçant ainsi l'empilement cristallin. La structure de ce ligand (**L3**) est essentiellement bâtie sur la base de quatre liaisons hydrogène dont deux de type C-H...N et deux de type C-H...Cl. De plus, deux interactions faibles de type π ... π et Cl... π ainsi qu'une interaction de type Cl...Cl viennent renforcer l'empilement cristallin de cette structure. Toutes les interactions intermoléculaires présentes au sein du cristal ont été présentées sous la forme graphique en utilisant les surfaces d'Hirshfeld. Pour le ligand (**L3**) toutes les tentatives de complexation qui ont été faites ont échouées.

Références:

- [1] F. Adam, M. Arafath, R. Haque and M. Razali. *Acta Cryst.* (2015). E71, o819.
- [2] R. Moriwaki and T. Akitsu. *Acta Cryst.* (2015). E71, o886–o887.
- [3] B. Shirinkam, M. Tabatabaee , B. Kukovec , C. Oliver, et *al.* *Monatsh Chem* (2014), 145, 1753–1757.
- [4] L. Zhong Xu, Y. Yang, Y. Jiang and Zhong-Jie Xu. *Acta Cryst.* (2007). E63, o2012-o2013.
- [5] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1995), 34, 1555-1573.
- [6] M.C. Etter, J.C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.* (1990), B46, 256-262.
- [7] E. Aubert, S. Lebègue, M. Marsman, S. Dahaoui et *al.* *J. Phys. Chem.* (2011), 50, 14484-14494.
- [8] V. Mikhail, V. Anastasia, V. Shishkina, A. et *al.* *J. Phys. Chem.* (2013), 35, 8459-8467

CHAPITRE IV

DENSITE ELECTRONIQUE DES LIGANDS (L2) ET (L3)

Introduction

Nous discuterons dans ce chapitre les résultats de l'étude de la densité de charge ainsi que l'analyse topologique des composés (L2) et (L3). Cette étude est réalisée dans le but d'examiner l'influence de la substitution des groupements hydroxyles par les atomes de chlore sur la réactivité de nos bases de Schiff. Ceci nous permettra de donner une explication au problème de complexation rencontré avec le ligand (L3).

IV. Les modèles de densité électronique :

IV. 1. Modèle d'atome indépendant (IAM) :

En cristallographie, le modèle « IAM » est le plus utilisé dans les affinements structuraux car généralement, la résolution maximale atteinte ne permet pas d'accéder aux détails subatomiques. Dans ce modèle les interactions interatomiques sont négligées du fait que tous les atomes sont neutres et indépendants, et qu'autour des noyaux la densité électronique possède une symétrie sphérique. La densité électronique moléculaire statique est donc définie comme une somme de densités atomiques sphériques :

$$\rho_{statique}(\vec{r}) = \sum_j^{atomes} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad [1]$$

IV. 2. Modélisation de la densité électronique :

Pour aller au-delà de la détermination structurale, le modèle d'atome indépendant « IAM » est insuffisant. Ce dernier ne prend pas en considération la déformation de la densité électronique due à la formation des liaisons interatomiques (asphéricité des atomes). Le développement d'un modèle permettant de reproduire ces déformations a été fait par N. K Hansen et P. Coppens en 1978, en donnant une nouvelle description de la densité électronique statique d'un pseudo atome [1]. C'est ce qu'on appelle le modèle multipolaire.

IV.3. Le modèle multipolaire de Hansen & Coppens :

Dans le modèle multipolaire, Hansen et Coppens considèrent que la densité électronique d'un atome $\rho(\vec{r})$ est la somme de la densité électronique de cœur $\rho_{coeur}(\vec{r})$, possédant une symétrie sphérique, et de la densité des électrons de valence $\rho_{val}(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}(\vec{r})$$

Contrairement aux électrons de cœur, les électrons de valence sont impliqués dans les interactions interatomiques. La densité électronique de valence ρ_{val} est décomposée en deux termes : $\rho_{val}^{sph}(\vec{r})$ (symétrie sphérique) et $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$ (asphérique).

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + \rho_{val}^{sph}(\vec{r}) + \rho_{val}^{def}(\vec{r})$$

Le transfert de charge observé entre les atomes liés dans une molécule peut être décrit en utilisant le formalisme Kappa (K) introduit par Becker et Coppens [2]. Ce formalisme permet d'estimer les charges atomiques nettes et d'affiner l'extension spatiale de la partie sphérique (dilatation $K < 1$ / contraction $K > 1$).

$$\rho_{val}^{sph}(\vec{r}) = K^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(Kr)$$

Dans cette relation $\rho_{val}^{sph}(Kr)$ représente une densité électronique sphérique normalisée à un électron et P_{val} la population d'électrons de valence de l'atome. En ce qui concerne la partie non sphérique de la densité électronique de valence $\rho_{val}^{def}(\vec{r})$ le modèle utilise les fonctions angulaires harmoniques sphériques réelles et normalisées $y_{lm}(\theta, \varphi)$.

$$\rho_{val}^{def}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} K'^3 R_l(K'r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

La densité électronique pseudo-atomique s'écrit alors :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{coeur}(\vec{r}) + K^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(Kr) + \sum_{l=0}^{l_{max}} K'^3 R_l(K'r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

Les termes K et K' sont les paramètres de dilatation-contraction de la densité de valence sphérique et asphérique. Quant aux coefficients P_{val} et P_{lm} , ils représentent respectivement les populations de valence sphérique et les populations multipolaires. Les termes sphériques de

densité de cœur et de valence sont calculés à partir des fonctions d'onde de Clementi [3]. $R_l(K'r)$ est une fonction radiale de type Slater à laquelle le coefficient K' est associé. n_l et ξ , affectant le profil de la fonction radiale, sont des paramètres orbitales propres à chaque type d'atome.

Chaque distribution de charge peut être décrite comme étant la somme de deux termes sphériques et un terme non sphérique lui-même composé de plusieurs termes multipolaires. L'ordre de développement de ce dernier est fini, il dépend de la nature des atomes, de leurs environnements et de la qualité des données. Prenons par exemple l'atome d'hydrogène, pour décrire sa densité un seul dipôle ($l = 1$) suffira alors que pour les atomes (C, N, O...) on limite l'affinement aux octupôles ($l = 3$) avec possibilité d'aller jusqu'aux hexadécapôles ($l = 4$) si leurs environnements le justifient (voisin d'un atome lourd) et si les données le permettent aussi.

Chaque ordre est représenté par des fonctions multipolaires qui sont définies dans un repère local centré sur le noyau de l'atome considéré (**Figure1**).

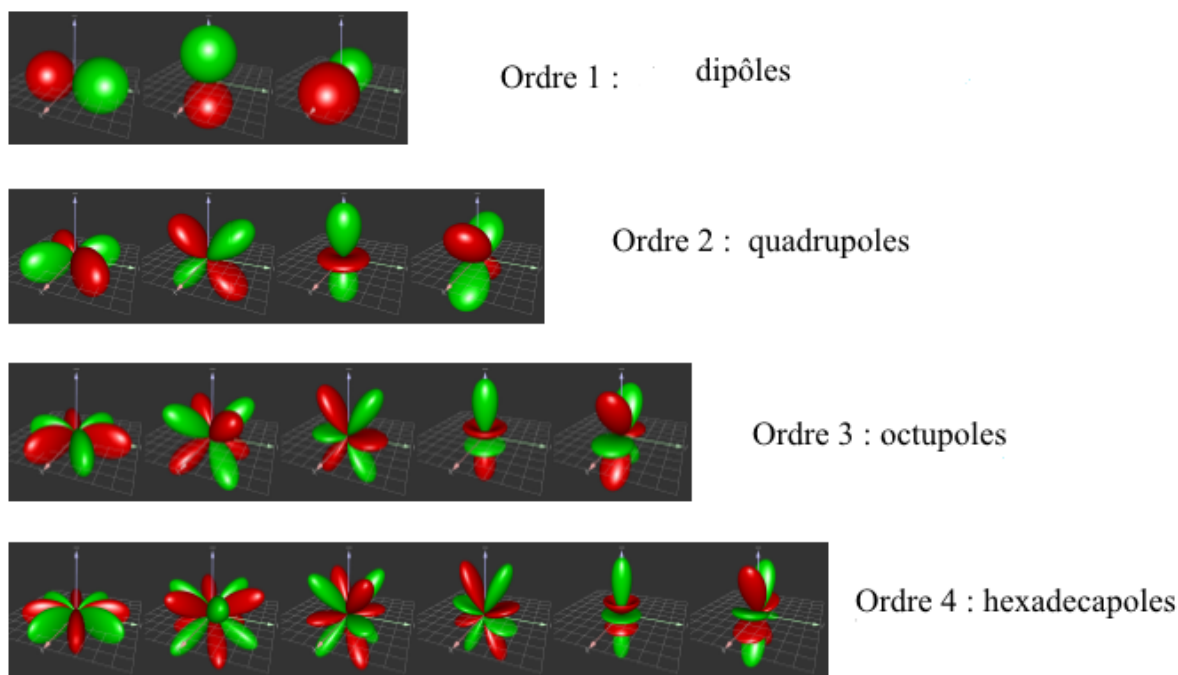


Figure 1 : Représentation graphique des fonctions harmoniques sphériques (fonctions multipolaires). Les lobes verts et rouges correspondent respectivement aux isosurfaces positives et négatives.

IV.4. Stratégie d'affinement

Dans ce manuscrit tous les affinements multipolaires de la densité électronique ont été effectués avec le logiciel MoPro [4] en utilisant le modèle de Hansen & Coppens et la méthode de minimisation par moindres carrés. Pour aboutir à un modèle structural très proche de la réalité, il est nécessaire de mettre au point une stratégie d'affinement sachant que l'affinement simultané de tous les paramètres pourrait, en général, conduire à un modèle irréaliste. Cette stratégie est une suite d'étapes au cours desquelles on affine cycliquement une partie des paramètres jusqu'à la convergence. On considère que cette dernière est atteinte lorsque les variations des variables ne sont plus significatives quant elles sont comparées à leurs incertitudes.

Outre la prise en compte des paramètres de la densité électronique, deux grandes étapes portant sur les paramètres structuraux sont généralement utilisées lors d'un affinement multipolaire : l'affinement à haute résolution et l'affinement des paramètres structuraux des atomes d'hydrogène à basse résolution.

IV.4.1 Affinement à haute résolution

L'affinement commence toujours par une étape essentielle qui est l'ajustement du facteur d'échelle et ce, pour mettre les amplitudes observées et celles calculées des facteurs de structure à la même échelle globale.

A partir des réflexions mesurées à haute résolution ($\sin \theta / \lambda \geq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$), on affine dans une deuxième étape, de manière simultanée, les positions (x, y, z) et les paramètres d'agitation thermique anisotrope (U_{ij}) des atomes lourds (P, O, N, C et Cl). L'utilisation des réflexions mesurées à haute résolution a pour but de déconvoluer l'agitation thermique de la densité électronique de valence. Ce type d'affinement est appelé affinement haut angle H.O « High Order ».

IV. 4. 2 Affinement à basse résolution

Cette étape porte sur l'affinement à basse résolution ($\sin \theta / \lambda \leq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) des positions et de l'agitation thermique des atomes d'hydrogène. Ces atomes possèdent un seul électron de valence et aucun électron de cœur. Comme les électrons de cœur jouent un rôle essentiel dans

la localisation des atomes et du fait que ceux de l'hydrogène ne possèdent pas d'électron de cœur, ces derniers ne peuvent pas être localisés correctement par diffraction des rayons X.

Pour converger vers un modèle final réaliste, les positions des atomes d'hydrogène sont contraintes de manière à imposer la distance X-H. Ces distances sont, généralement, issues des modèles atomiques obtenus par diffraction des neutrons ensuite, on affine de manière cyclique les paramètres de la densité de valence ($P_v, P_{lm\pm}, K, K'$) jusqu'à convergence.

La dernière étape consiste à affiner, simultanément, tous les paramètres sur l'intégralité des données $[0-2\text{\AA}^{-1}]$ et ce pour vérifier la stabilité du modèle.

La figure 2, illustre la limite entre la basse et la haute résolution. On remarque que l'amplitude des facteurs de diffusion atomique de valence tend vers zéro lorsque la résolution augmente ce qui indique que l'information sur la couche de valence des atomes est en fait restreinte à la basse résolution.

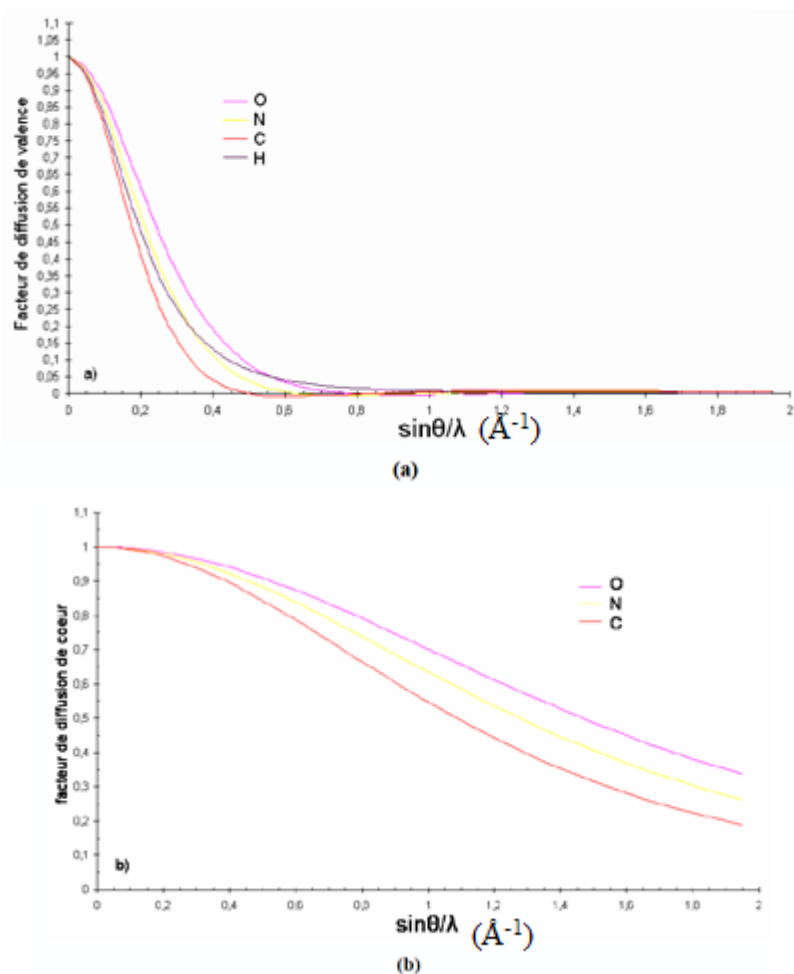


Figure-2 : Facteurs de diffusion (en électron) normalisés à un électron, des électrons de valence (a) et de cœur (b) pour les espèces chimiques C, N, O et H en fonction de la résolution réciproque (\AA^{-1}), pour un facteur d'agitation thermique atomique $B_{iso} = 0 \text{\AA}^2$.

IV. 4. 3 Affinement des paramètres multipolaires

Outre les étapes structurales décrites ci-dessus, les paramètres décrivant la densité électronique (Pv, Plm, K, K') sont affinés de manière cyclique, suivant une stratégie bien définie, jusqu'à la convergence totale et ce afin de diminuer au maximum les corrélations entre les paramètres du modèle. La convergence est considérée comme atteinte lorsque les variations des paramètres ne sont plus significatives (rapport variation du paramètre sur son écart type (Δ/σ) inférieur à 0,1).

IV. 5. Estimation de la qualité des affinements

Au cours de l'affinement plusieurs indicateurs peuvent nous renseigner sur la qualité du modèle. Parmi ces indicateurs de qualité on peut citer les facteurs d'accord statistiques R, R_w et G.O.F calculés par le programme MoPro. Ces grandeurs mesurent l'écart entre le modèle et l'expérience.

Les facteurs d'accord statistiques calculés par le programme MoPro ont pour expression :

$$R_1 = \frac{\sum_{\vec{H}} \left| \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right|}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})|}, \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[\frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} \frac{1}{k^2} w(F_{obs}) |F_{obs}(\vec{H})|^2}}$$

$$G. o. F = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(F_{obs}) \left[\frac{1}{k} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{cal}(\vec{H})| \right]^2}{N_{obs} - N_{var}}}$$

k représente le facteur d'échelle, N_{obs} et N_{var} représentent, respectivement, le nombre de données observées et le nombre de variables. $w(F_{obs})$ est le poids associé à la réflexion $|F_{obs}(\vec{H})|$ généralement pris comme égal à l'inverse de l'erreur sur la mesure expérimentale $w(F_{obs}) = \frac{1}{\sigma(F_{obs})}$.

L'évolution d'un modèle peut être appréciée globalement au niveau de chaque phase de son affinement grâce à ces facteurs d'accord. Ces derniers, pris seuls, ne peuvent pas être valables pour valider un modèle composé de plusieurs variables comme étant multipolaires.

IV.6. Les cartes de densité électronique

IV.6.1 Cartes de densité électronique résiduelle

La densité électronique résiduelle représente la transformée de Fourier de la différence entre les facteurs de structures observés (F_{obs}) et ceux calculés (F_{mul}) à partir du modèle multipolaire.

$$\Delta\rho_{res}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{mul}(\vec{H})| \right) e^{i\varphi_{mul}} e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}}$$

Le calcul des cartes de densité résiduelle permet de mettre en évidence les défauts de modélisation et notamment, avant l'affinement multipolaire, les pics de densité de déformation (voir ci-dessous). Ces cartes de densité résiduelle, obtenues à la fin de l'affinement, ne doivent présenter aucun résidu dans un cas idéal. Par contre dans la pratique on trouve toujours des pics résiduels à cause du bruit expérimental.

IV.6.2 Cartes de densité électronique de déformation expérimentale

La densité de déformation expérimentale $\Delta\rho_{exp}$ est la différence entre la densité observée $\rho(\vec{r})$ et la densité sphérique $\rho_{sph}(\vec{r})$ calculée à partir d'un modèle d'atome indépendant.

Les cartes de densité expérimentale illustrent la déformation du nuage électronique de valence des atomes observés par rapport au modèle d'atome indépendant.

$$\Delta\rho_{exp}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left(\frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{mult}) - |F_{sph}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{sph}) \right) \times \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r})$$

IV.6.3 Cartes de densité électronique de déformation statique

Les cartes de déformation statique représentent la différence entre la densité du modèle multipolaire et celle du modèle d'atome indépendant (densité sphérique).

$$\rho(\vec{r}) = K^3 P_{val} \rho_{val}^{sph}(Kr) - N_{val} \rho_{val}^{sph} + \sum_{l=0}^{l_{max}} K'^3 R_l(K'r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

N_{val} est le nombre d'électrons de valence de l'atome neutre.

Les cartes de déformation statique sont calculées analytiquement à partir du modèle multipolaire, sans considération du bruit expérimental et de l'agitation thermique modélisée ce qui nous permet de les comparer avec les cartes obtenues par les calculs théoriques.

IV.7. Test de la liaison rigide

La vérification de la rigidité des liaisons permet de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitation thermique affinés et de valider la déconvolution entre la densité électronique et les paramètres de déplacement atomique (ADP_S). Cette analyse consiste à vérifier la vibration des paires d'atomes, liés d'une manière covalente, le long de la liaison. Par exemple la liaison A-B est considérée rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison c'est-à-dire :

$$\Delta_{A,B} = Z_{A,B}^2 - Z_{B,A}^2 = 0$$

$Z_{A,B}^2$ L'amplitude moyenne du déplacement de l'atome A dans la direction de l'atome B.

Hirshfeld [5] suggère que pour les atomes lourds au-delà du carbone, la valeur $\Delta_{A,B}$ doit être inférieure à 10^{-3} \AA . Si cette valeur ($\Delta_{A,B} \leq 10^{-3} \text{ \AA}$) est observée pour l'ensemble des liaisons de la molécule, nous pouvons considérer que la déconvolution entre la distribution de la densité électronique et les facteurs d'agitation thermique est correcte.

IV.8. Le potentiel électrostatique

L'inspection du potentiel électrostatique, qui met en évidence des régions nucléophiles ou électrophiles d'une molécule, permet d'en prévoir la réactivité chimique. Ce potentiel est défini par l'énergie coulombienne entre une densité de charge totale $\rho(\vec{r})$ et une charge élémentaire positive (un proton) située au point \vec{r} où le potentiel est évalué :

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

Le potentiel électrostatique créé par un pseudo-atome peut être décomposé en plusieurs contributions et dont chacune d'elles correspond à un terme du modèle multipolaire.

$$V(r) = V_{coeur,sph}(r) + V_{val,sph}(r) + V_{val,def}(r)$$

$V_{coeur,sph}(r)$ correspond au potentiel engendré par la charge positive Z du noyau et de la densité sphérique de cœur. Il inclut implicitement une somme de termes en $\frac{Z}{|\vec{r}-\vec{R}|}$ où \vec{R} représente la position d'un noyau de charge Z .

$V_{val,sph}(r)$ est le potentiel dû à la densité sphérique de valence ρ_{val} .

$V_{val,def}(r)$ correspond au potentiel engendré par la densité de charge de déformation.

IV.9. Topologie de la densité électronique

L'analyse de la densité électronique repose sur la théorie « **A**toms **I**n **M**olecules » développée par Richard Bader à partir de 1990 [6]. Cette théorie « IAM » est basée sur la détermination des points (points critiques, notés CP) dans l'espace réel sur lesquels le gradient de la densité électronique s'annule ($\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{0}$), et sur l'évaluation des valeurs de la densité électronique et de ses dérivées secondes (la matrice Hessienne) en ces points. Cette matrice rassemble les dérivées secondes de la densité électronique au point M du vecteur de position \vec{r} , elle s'écrit :

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \quad (x_i = x, y, z)$$

La trace de la matrice (la somme des éléments diagonaux) est un invariant appelé Laplacien, sa valeur en un point (comme par exemple un point critique) indique par rapport à son voisinage si la densité est localement concentrée ($\nabla^2 \rho(\vec{r}) < 0$) ou diluée ($\nabla^2 \rho(\vec{r}) > 0$). Le Laplacien est défini par :

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2}$$

IV.9.1 Caractéristiques des points critiques

Les valeurs des dérivées secondes de la densité électronique sont utilisées pour classer les points critiques lesquels renseignent sur le comportement de la distribution de charge.

La diagonalisation de la matrice Hessienne permet de calculer trois valeurs propres (courbures principales) associées à trois vecteurs propres (axes principaux de la densité électronique au point critique). Ces valeurs propres sont notées λ_i ($i = 1, 2, 3$) et ayant pour convention $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$.

$$\lambda_i = \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x_i^2} \quad x_i (x_1=x, x_2=y, x_3=z)$$

L'identification des points critiques se fait à l'aide du couple (ω, σ) où ω représente le nombre des valeurs propres non nulles appelé « le rang » et σ représente, quant à lui, la somme algébrique des signes des valeurs propres de la matrice Hessienne Tableau 1.

Tableau 1- Définition et propriétés des points critiques.

(ω, σ)	Signe des λ_i	Dénomination	Description du point critique
(3,-3)	$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 < 0$	CP nucléaire (maximum)	Ces points sont les maxima de la densité électronique et correspondent aux positions atomiques
(3,-1)	$\lambda_1, \lambda_2 < 0$ $\lambda_3 > 0$	CP de liaison (point selle)	2 courbures négatives et 1 positive située entre 2 maxima
(3,+1)	$\lambda_1 < 0$ $\lambda_2, \lambda_3 > 0$	CP de cycle (point cycle)	Caractérise les groupements cycliques (au moins 3 atomes)
(3,+3)	$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 > 0$	CP de cage	Pour avoir un point de cage il faut au moins 4 atomes

IV.9.2 Ellipticité de la densité électronique

La symétrie de la densité électronique en un point critique, notamment de liaison, est définie par :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$$

- * Une ellipticité ε proche de 0 (symétrie cylindrique) indiquera une liaison simple ou triple.
- * Une ellipticité ε élevée (symétrie elliptique) indiquera une liaison double ou une conjugaison électronique.

Ces liaisons chimiques sont classées en deux catégories suivant le signe du Laplacien ($\nabla^2 \rho(\vec{r})$) de la densité électronique. Comme indiqué précédemment, le Laplacien négatif indique une concentration locale au point critique ce qui correspond à une interaction covalente à couche partagée « shared-shell interaction ». Par ailleurs, la force de la liaison est fonction de la valeur de la densité électronique et de celle du Laplacien ; en effet plus la valeur de la densité électronique est élevée et plus celle du Laplacien est faible plus la liaison est forte. Tandis qu'un Laplacien positif (déplétion) correspond, généralement, à une interaction électrostatique à couche fermée, comme une liaison hydrogène, de Van Der Waals ou ionique. Dans ce cas la densité électronique est plus faible que celle du cas précédent.

IV.9.3. Bassins atomiques

Un bassin atomique, ou topologique, est défini comme la partition de l'espace, englobant un noyau atomique, limitée par une surface S telle qu'en tout point de celle-ci $\vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n} = 0$ où \vec{n} est un vecteur unitaire perpendiculaire à la surface en chaque point. Autrement dit, un bassin atomique est borné par une surface à travers laquelle le flux du gradient de la densité électronique est nul ; on parle ainsi de surfaces de flux nul.

La décomposition de la densité électronique d'une molécule isolée ou dans un empilement cristallin permet donc d'associer à chaque atome (chaque noyau) un bassin topologique. De plus, cette décomposition est parfaite, dans le sens où tout point de la molécule ou autour de la molécule appartient forcément à un bassin et est, donc, nécessairement associé à un atome. Ainsi, cette méthode de décomposition de la distribution électronique nous permet de

déterminer les charges de chaque atome, en connaissant la charge de son noyau et en lui associant le nombre d'électrons contenus dans son bassin

La détermination du nombre d'électrons au niveau de l'atome est obtenue à partir de l'intégration, dans les volumes atomiques définis par les bassins de flux nul, de la densité électronique totale comme définie par le modèle multipolaire. De ce fait, les charges atomiques nettes (q_{nette}) sont obtenues par simple soustraction :

$$(q_{nette}) = Q_{neutre} - Q_{int}$$

Q_{neutre} est le nombre total d'électrons de l'atome et Q_{int} est le nombre d'électrons obtenus par intégration dans les bassins topologiques.

IV. 10. Etude comparative de la densité de charge entre les ligands (L2) et (L3)

L'étude de la densité électronique ainsi que l'analyse topologique de la distribution de charge permettent de percevoir la déformation du nuage électronique des atomes due aux liaisons chimiques et aux interactions interatomiques. Dans ce chapitre nous étudierons les résultats de l'étude de la densité électronique ainsi que de l'analyse topologique des ligands (L2) et (L3) (**Figure.3**).

A cet effet, nous signalons qu'à ce jour aucune étude à haute résolution n'a été faite sur cette famille de composés. Cette étude a été réalisée dans le but d'examiner l'influence de la substitution des groupements hydroxyles par les atomes de chlore sur la réactivité de nos bases de Schiff.

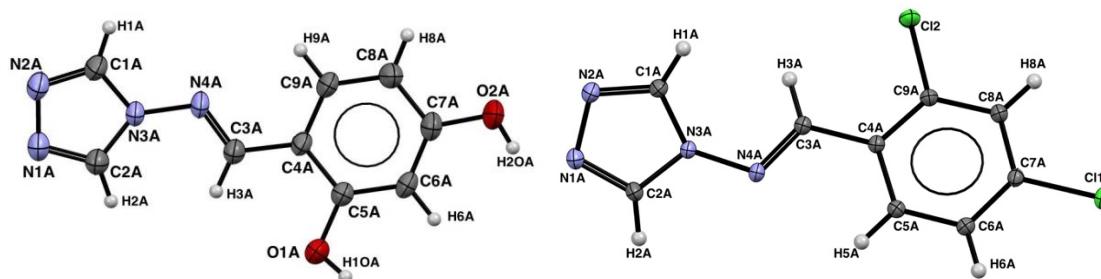


Figure.3 : ORTEP [3] montrant l'unité asymétrique du ligand (L2) et (L3) dont les ellipsoïdes de déplacement atomique anisotrope sont représentés avec une probabilité de présence 50%.

IV.10. 1. Traitement des données de diffraction collectées à 100K :

L'étude de la densité électronique à partir de la DRX nécessite une mesure à haute résolution très précise. Cette expérience consiste en une collecte des intensités diffractées à basse température (100 K). L'utilisation de la basse température a pour but de diminuer l'agitation thermique convoluée à la densité électronique, et d'augmenter le pouvoir diffusant des atomes, augmentant de ce fait la résolution qu'il est possible d'atteindre lors de la collecte.

L'expérience a été effectuée sur le diffractomètre Rigaku Supernova muni d'un détecteur Atlas CCD et d'une micro source au molybdène ($\lambda_{Mo} = 0.7107 \text{ \AA}$). Le traitement des données consiste à intégrer les intensités mesurées, les corriger des phénomènes de Lorentz et de polarisation et de les remettre à l'échelle. Ensuite, ces intensités ont été corrigées du phénomène d'absorption par des approches analytiques basées sur l'indexation des faces du cristal utilisé. Cette méthode, donnant accès à un modèle de la forme du cristal, permet donc de déterminer avec précision la longueur des trajets des faisceaux X diffractés au sein du cristal, et donc d'estimer de façon fiable l'effet de l'absorption sur chaque intensité collectée.

A l'issue de ce traitement, le jeu des données a été mis à l'échelle et moyenné avec le programme SORTAV (Blessing, 1989, 1997) [7].

Pour le ligand **(L2)** 145589 intensités ont été collectées et moyennées selon la symétrie 2/m ce qui nous a donné 14226 réflexions uniques dont 13068 répondent au critère $I_{obs}/\sigma(I_{obs}) \geq 0$.

Pour le ligand **(L3)** 272772 réflexions observées ont été moyennées selon la symétrie 2/m ce qui nous a donné 12217 réflexions uniques dont 11170 répondent au critère $I_{obs}/\sigma(I_{obs}) \geq 0$.

La stratégie de collecte utilisée nous a permis d'obtenir une redondance moyenne respective de 10.2 pour **(L2)** et 22.3 pour **(L3)** conduisant ainsi à une meilleure précision des intensités collectées et à une meilleure estimation statistique des erreurs qui leur sont associées.

Les statistiques de la réduction des données des deux ligands (L2) et (L3) sont reportées dans les tableaux 2 et 3.

Tableau2. Les statistiques du jeu final des données à 100K du ligand (**L2**) en fonction de $I/\sigma(I)$.

$Q = I/\sigma(I)$	N_{obs}	N_{uniq}	Red	R_1	R_2	R_w
Toutes les données	145589	14226	10.2	0.0457	0.0303	0.0746
Q>0	137251	13068	10.5	0.0441	0.0301	0.0727
Q>1	124265	11327	11.0	0.0414	0.0299	0.0694
Q>2	112518	9796	11.5	0.0391	0.0298	0.0664
Q>3	104320	8762	11.9	0.0375	0.0297	0.0641
Q>4	98058	8008	12.2	0.0363	0.0296	0.0624
Q>6	89290	6977	12.8	0.0346	0.0294	0.0598

Tableau3. Les statistiques du jeu final des données à 100K du ligand (**L3**) en fonction de $I/\sigma(I)$.

$Q = I/\sigma(I)$	N_{obs}	N_{uniq}	Red	R_1	R_2	R_w
Toutes les données	272772	12217	22.3	0.0536	0.0517	0.0822
Q>0	254891	11170	22.8	0.0528	0.0517	0.0804
Q>1	243147	10403	23.4	0.0522	0.0517	0.0791
Q>2	233665	9826	23.8	0.0518	0.0517	0.0780
Q>3	225217	9335	24.1	0.0514	0.0517	0.0770
Q>4	217809	8905	24.5	0.0510	0.0517	0.0760
Q>6	205262	8184	25.1	0.0504	0.0517	0.0742

IV.10.2 Stratégie d'affinement

IV.10.2.1 L'affinement du modèle d'atomes sphériques et indépendants (Modèle IAM)

Comme présentées, précédemment, les structures (**L2**) et (**L3**) ont été résolues par les méthodes directes dans les groupes d'espace monoclinique $P2_1/n$ pour (**L2**) et $P2_1/c$ pour (**L3**) et affinées avec le programme SHELXL [8]. Partant de ces structures, les paramètres de position (xyz) et d'agitation thermique U_{ij} sont affinés par la méthode de minimisation des moindres carrés implémentée dans le logiciel MoPro [9].

Pour cet affinement nous avons utilisé uniquement les réflexions répondant au critère $I_{obs}/\sigma(I_{obs}) \geq 0$ avec une pondération $\omega = 1/\sigma^2(F_{obs})$.

Les figures 4 et 5 représentent les cartes de densité résiduelle obtenues à la fin de l'affinement structural en utilisant le modèle IAM. Ces cartes sont calculées à partir de la synthèse de Fourier de la différence entre la densité totale et la densité de la promolécule, sur la gamme de la résolution réciproque $0-0,8\text{\AA}^{-1}$. Nous observons clairement, à partir de ces cartes de déformation expérimentale, que le modèle IAM ne prend pas en compte toute l'information mesurée : il reste en effet des pics résiduels importants localisés notamment sur les liaisons covalentes.

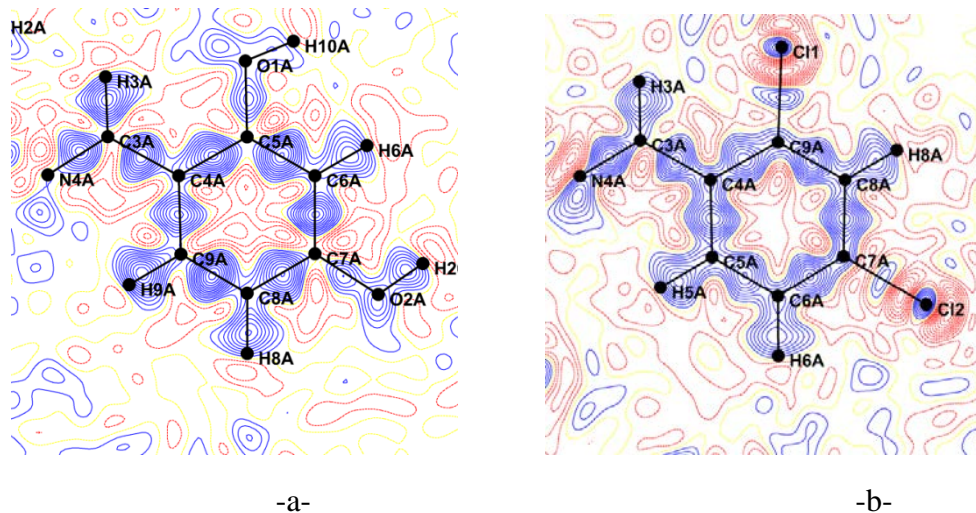


Figure 4. Densité électronique résiduelle à l'issue du modèle IAM dans le plan du cycle benzénique des ligands (L2) (a) et (L3) (b). Contours à $0,05\text{ e}/\text{\AA}^3$: les contours en trait continu (bleu) et en pointillés (rouge) représentent respectivement les valeurs positives et négatives. Résolution et critère utilisés : $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0,8\text{ \AA}^{-1}$.

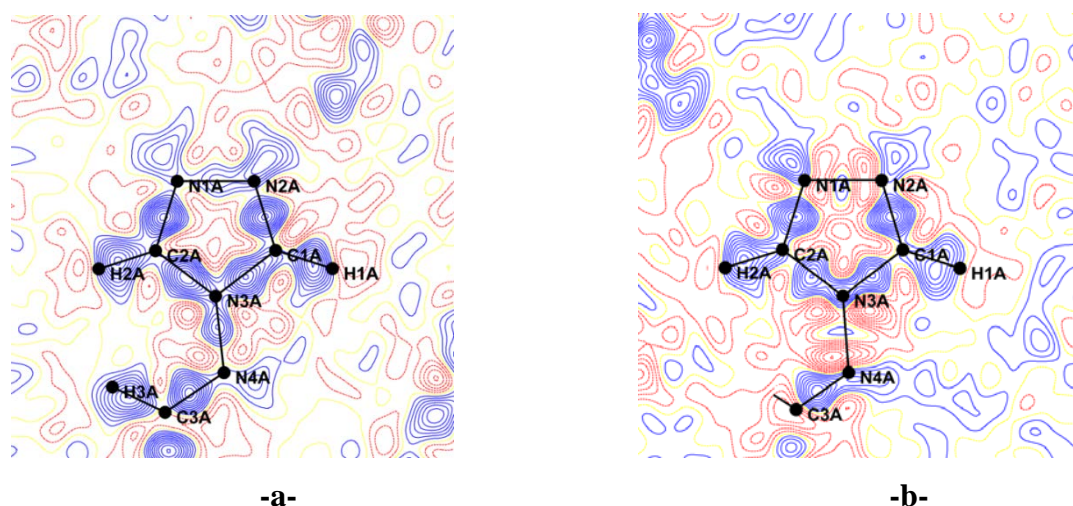


Figure 5. Densité électronique résiduelle à l'issue de l'affinement sphérique dans le plan du cycle triazole des ligands (L2) (a) et (L3) (b). Contours à $0,05\text{ e}/\text{\AA}^3$: les contours en trait continu (bleu) et en pointillés (rouge) représentent respectivement les valeurs positives et négatives. Résolution et critère utilisés : $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0,8\text{ \AA}^{-1}$ $I > 0$.

La figure-4 (a-b) illustre la densité électronique de déformation dans le plan du cycle benzénique des ligands (**L2**) et (**L3**). Ces cartes illustrent bien la densité de déformation sur les liaisons covalentes, autour des atomes de chlore pour (**L3**) et les paires libres des atomes d'oxygène pour (**L2**).

Les interactions covalentes de type C-C sont caractérisées par une déformation positive au centre de la liaison. Par contre, dans les liaisons hétéro atomiques ce maximum est plus proche de l'atome le plus électronégatif (Tsirelson et *al* ; 1990).

La concentration de la densité électronique sur les liaisons à caractère simple/double $C_{\text{aromatique}}-C_{\text{aromatique}}$ est de l'ordre de $0.55 \text{ e}/\text{Å}^3$ pour les deux ligands. Cette valeur est similaire à celles reportées dans la littérature [10]. Nous observons que la densité électronique caractéristique des liaisons C-O et C-Cl est beaucoup plus faible, elle est respectivement de $0.2 \text{ e}/\text{Å}^3$ et $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Dans le plan du cycle triazole des deux ligands (**L2**) et (**L3**) (Figure-5), les pics de densité des liaisons N2A-C1A et N1A-C2A sont bien centrés avec des maxima égaux à $0.5 \text{ e}/\text{Å}^3$, quant aux liaisons C1A-N3A et C2A-N3A la concentration de la densité, comparée à celle observée sur les liaisons N2A-C1A et N1A-C2A ($0.4 \text{ e}/\text{Å}^3$), est moins importante.

Il est important de noter que les liaisons de type N-N sont caractérisées par une faible accumulation de la densité électronique dans les deux ligands. En effet, la concentration de la densité électronique présente des maxima respectifs de l'ordre de 0.3 et $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$ pour N3A-N4A et N1A-N2A.

En conclusion, ces cartes de densité de déformation expérimentale reflètent d'une part la qualité des mesures effectuées et d'autre part la limite du modèle IAM. Les facteurs d'accord statistiques obtenus à la fin de l'affinement IAM sont répertoriés dans le tableau 4.

Tableau 4. Facteur d'accord statistique des ligands (**L2**) et (**L3**).

	R	wR	Goof
Ligand L2	0.057	0.020	1.08
Ligand L3	0.026	0.067	1.068

IV. 10. 2. 2. Affinement multipolaire

Pour reproduire l'asphéricité de la distribution de la densité électronique de valence l'affinement multipolaire développé par Hansen et Coppens est nécessaire. Dans cet affinement les fonctions radiales affectées aux harmoniques sphériques du modèle sont du type Slater :

$$R_{nl}(r) = (\kappa'r)^{nl} \exp^{-\xi\kappa'r}$$

Les coefficients n_l et ξ des deux ligands sont donnés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 5 Les paramètres ξ et n_l utilisés dans les fonctions radiales pour les différents types d'atomes du ligand (**L2**).

C ₉ H ₈ N ₄ O ₂					
Atome	ξ (bohr ⁻¹)	$n_{l=1}$	$n_{l=2}$	$n_{l=3}$	$n_{l=4}$
C	3.176	2	2	3	4
N	3.839	2	2	3	4
O	4.466	2	3	3	4
H	2.000	1	2	2	2

Tableau 6 Les paramètres ξ et n_l utilisés dans les fonctions radiales pour les différents types d'atomes du ligand (**L3**).

C ₉ H ₆ N ₄ Cl(L2)					
Atome	ξ (bohr ⁻¹)	$n_{l=1}$	$n_{l=2}$	$n_{l=3}$	$n_{l=4}$
C	3.176	2	2	3	4
N	3.839	2	2	3	4
Cl	4.259	4	4	6	8
H	2.000	1	2	2	2

Les constantes n_l (l est l'ordre du multipôle) et ξ sont optimisées de sorte que la position du maximum de la densité $n_l / \kappa' \xi$ soit localisée dans la liaison. En pratique, c'est l'affinement du paramètre κ' du modèle multipolaire qui permet d'ajuster finement la position de ce maximum, les valeurs de n_l et de ξ restent fixer à leurs valeurs tabulées (Tableaux 5 et 6).

Pour le ligand (**L2**), nous avons introduit 15 paramètres à affiner pour les atomes N et C : trois dipôles ($l=1$), cinq quadrupôles ($l=2$) et sept octupôles ($l=3$). Pour les atomes d'oxygène nous avons ajouté neuf hexadecapôles ($l=4$). Pour les atomes d'hydrogène, les dipôles ($l=1$) ont été suffisants pour décrire leur polarisation. Pour le ligand (**L3**) nous avons introduit le même nombre de paramètres pour chaque atome C, N et H quant aux atomes de chlore, 24 paramètres ont été affinés.

Les fonctions harmoniques sphériques réelles sont définies dans un repère local de l'atome. Le choix judicieux du repère atomique permet d'améliorer la stabilité de l'affinement. Les repères locaux utilisés pour les deux ligands sont représentés dans la Figure 6.

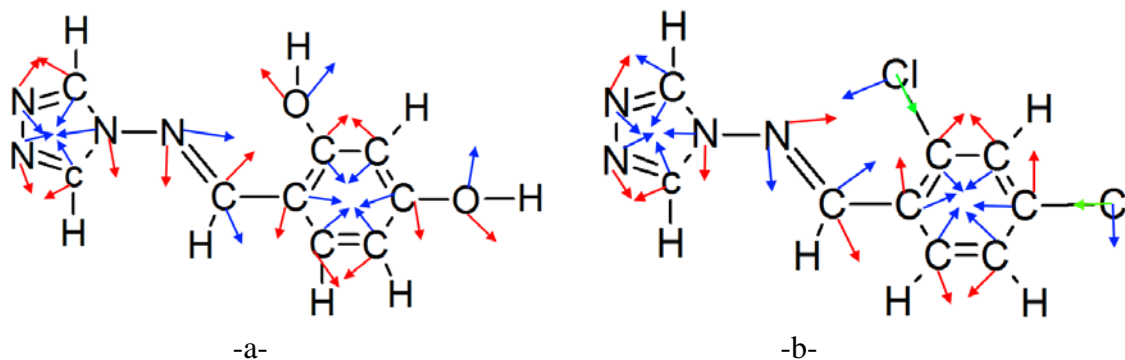


Figure 6. Les repères atomiques locaux centrés sur les atomes dans les deux ligands (a-(L2)) et (b-(L3)). Les directions des axes X et Y sont symbolisées respectivement par des flèches rouges et bleues. L'axe Z est orthogonale aux axes X et Y.

Pour aboutir à un modèle fidèle à la densité électronique mesurée, il est nécessaire d'établir une stratégie d'affinement appropriée. A noter que l'affinement simultané de tous les paramètres pourrait conduire à un modèle irréaliste. Cette stratégie consiste en une suite d'étapes au cours desquelles on affine cycliquement une partie des paramètres jusqu'à l'obtention de la convergence totale. On considère que cette dernière est atteinte lorsque les variations des variables ne sont plus significatives par rapport à leurs incertitudes estimées par la procédure de moindres carrés.

La stratégie d'affinement utilisée au cours de ce travail se divise en plusieurs étapes successives :

- I. Facteur d'échelle (SCA)
- II. SCA, Pv
- III. SCA, k, Pv
- IV. SCA et Plm
- V. SCA, k, Pv, Plm
- VI. SCA, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique
- VII. SCA, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique, k, Pv, Plm
- VIII. SCA, k' sauf pour l'hydrogène où la valeur a été fixée à 1.16 (Guillot *et al* ; 2001).
- IX. SCA, positions et facteurs d'agitation thermique, k, Pv, Plm

Les deux dernières étapes ont été répétées jusqu'à la convergence totale de l'ensemble des paramètres.

Pour le ligand (**L2**) la densité électronique a été modélisée en affinant 314 paramètres et en utilisant 9154 réflexions uniques.

Pour (**L3**) 326 paramètres ont été affinés en utilisant 10226 réflexions uniques jusqu'à la résolution réciproque de $1,1\text{\AA}^{-1}$.

IV. 10. 3. Qualité de l'affinement multipolaire

Après l'affinement multipolaire, il y a des indicateurs qui fournissent une appréciation globale de l'affinement. Parmi ces indicateurs de qualité on peut citer les facteurs d'accord statistique R , R_w et G.O.F calculés par le programme Mopro. Ces grandeurs mesurent l'écart entre les facteurs de structure obtenus à partir du modèle et ceux mesurés expérimentalement.

Pour les deux ligands (**L2**) et (**L3**), ces valeurs montrent une bonne convergence statistique :

- (**L2**) GOF= 1.119, $R(F) = 0.037$ et $R_w(F) = 0,030$.

- (**L3**) GOF= 0.953, $R(F) = 0.027$ et $R_w(F) = 0,028$.

IV. 10. 3. 1. Cartes résiduelles

A l'issue de l'affinement multipolaire, les cartes de densité résiduelle (Figure 7-8) calculées sur la gamme de résolution $0-0,8\text{\AA}^{-1}$ présentent de très faibles résidus.

Sur la figure-7 (a,b), représentant la densité résiduelle du ligand (**L2**), nous constatons que les résidus sont non seulement faibles mais répartis de manière aléatoire avec un maximum de $0,1\text{ e}/\text{\AA}^3$. Quant au ligand (**L3**), nous trouvons des pics de densité ne dépassant pas $0,1\text{ e}/\text{\AA}^3$ distribués de manière aléatoire (figure-8 (a,b)).

Dans un cas idéal, les cartes de densité résiduelle obtenues à la fin de l'affinement ne présentent aucun résidu. Par contre, dans la pratique nous trouvons toujours des pics résiduels à cause des erreurs dont sont nécessairement affectées les intensités expérimentales ou les amplitudes des facteurs de structure expérimentaux.

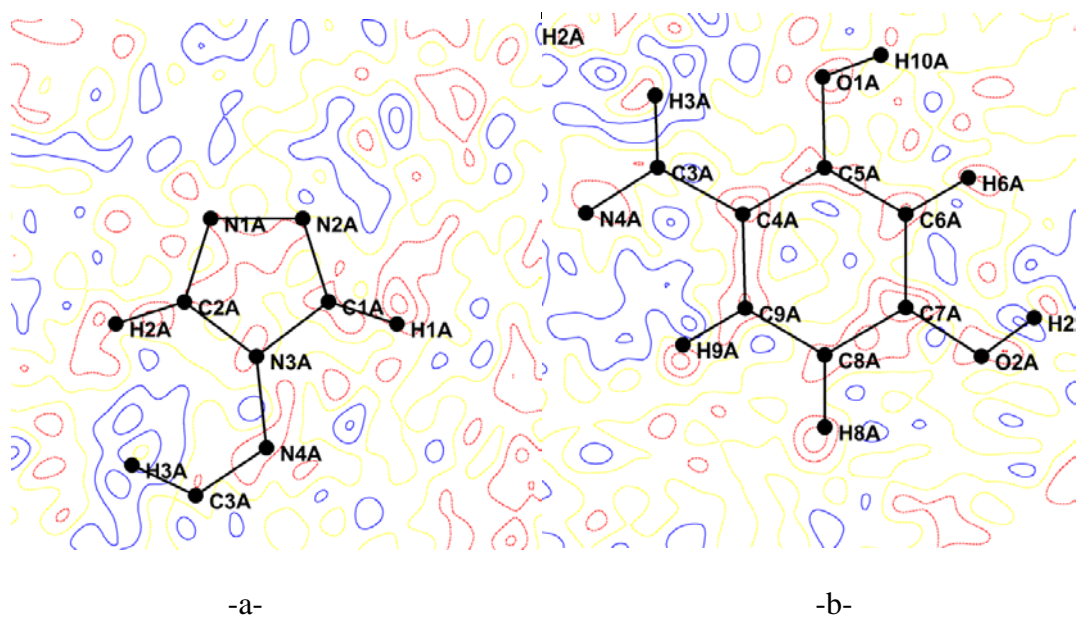


Figure.7. Cartes de densité électronique résiduelle du ligand (**L2**) (a) dans le plan du cycle triazole (b) dans le plan du cycle benzénique. Contour $0.05 e/\text{Å}^3$. $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0,8 \text{ Å}^{-1}$
(Positif : bleu, négatif : rouge).

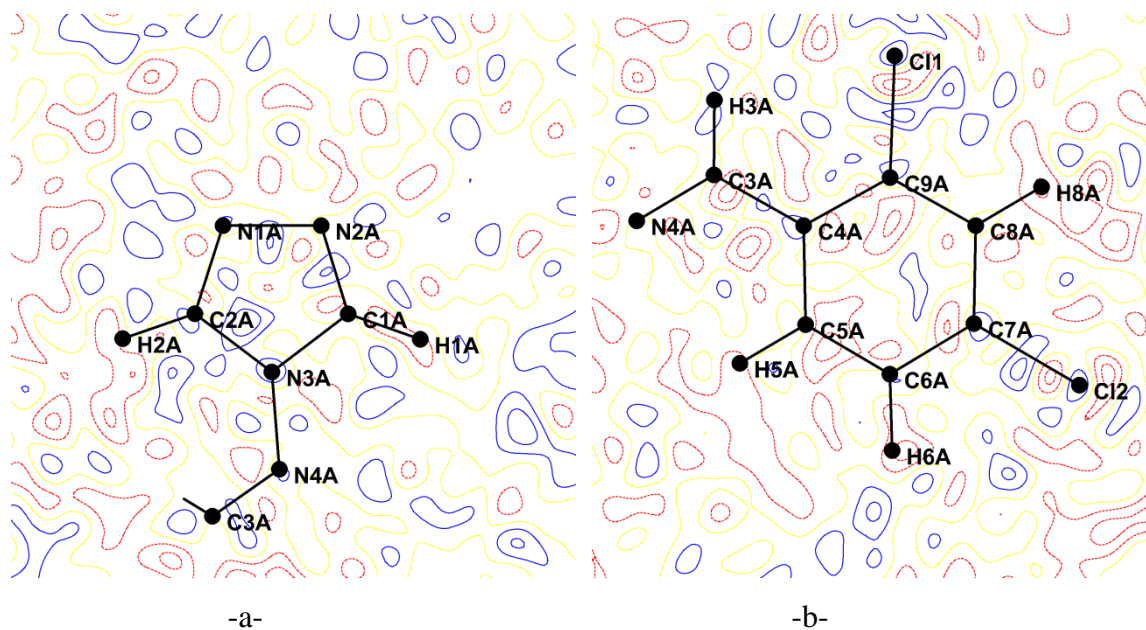


Figure.8. Cartes de densité électronique résiduelle du ligand (**L3**) (a) dans le plan du cycle triazole (b) dans le plan du cycle benzénique. Contour $\pm 0.05 e/\text{Å}^3$. $0 \leq (\sin\theta/\lambda) \leq 0,8 \text{ Å}^{-1}$
(Positif : bleu, négatif : rouge).

IV. 10. 3. 2 Test de la liaison rigide

Comme nous l'avons déjà indiqué dans la partie précédente, le test de la liaison rigide de Hirshfeld [11] montre la qualité de la déconvolution entre la densité électronique obtenue et les déplacements atomiques. A noter qu'une bonne déconvolution conduit, en principe, à des différences moyennes d'amplitude ($\Delta Z_{A,B}$) inférieures à 10^{-3} \AA^2 .

Les amplitudes moyennes de déplacement des atomes et les valeurs $\Delta Z_{A,B}$ pour les liaisons covalentes des deux ligands sont consignées dans les deux tableaux 7 et 8 :

Tableau 7. Amplitudes moyennes de déplacement des atomes (Z_i^2) et différence entre les projections de ces amplitudes sur les liaisons covalentes (ΔZ_{ij}) du ligand (**L2**).

Atome A	Atome B	$Z_A \times 10^{-3} (\text{\AA}^2)$	$Z_B \times 10^{-3} (\text{\AA}^2)$	$\Delta Z_{A,B} \times 10^{-4} (\text{\AA}^2)$
O1A	C5A	9.4	9.3	0.4
O2A	C7A	7.1	7.2	0.7
N3A	N4A	6.3	6.5	2.4
N3A	C2A	8.7	9.2	5
N3A	C1A	7.5	7.8	2.5
N1A	N2A	12.4	12.4	0.2
N1A	C2A	8.1	8.0	1
N4A	C3A	7.8	7.7	0.9
N2A	C1A	8.1	8.2	0.7
C4A	C5A	7.0	7.0	0.2
C4A	C3A	7.0	6.9	0.6
C4A	C9A	9.6	9.7	0.8
C5A	C6A	7.6	7.6	0.1
C6A	C7A	10.4	10.3	0.7
C7A	C8A	8.4	8.4	0.4
C9A	C8A	8.0	8.0	0

Tableau 8. Amplitudes moyennes de déplacement des atomes (Z_i^2) et différence entre les projections de ces amplitudes sur les liaisons covalentes (ΔZ_{ij}) du ligand (**L3**).

Atome A	Atome B	$Z_A \times 10^{-3} (\text{\AA}^2)$	$Z_B \times 10^{-3} (\text{\AA}^2)$	$\Delta Z_{A,B} \times 10^{-4} (\text{\AA}^2)$
C(L2)	C7A	11.3	11.7	-3.3
C(L1)	C9A	12.3	12.6	-3.5
N3A	N4A	10.8	11.0	-2.3
N3A	C1A	11.8	12.2	-3.5
N3A	C2A	12.9	13.2	-2.9
N4A	C3A	12.6	12.7	-1.5
N2A	N1A	18.3	18.1	1.5

N2A	C1A	13.6	13.8	-1.4
N1A	C2A	13.2	13.2	0.2
C6A	C7A	13.9	13.8	0.9
C6A	C5A	12.8	12.4	3.3
C5A	C4A	12.9	12.7	1.4
C8A	C7A	14.4	14.1	2.9
C8A	C9A	12.6	12.3	3.0
C3A	C4A	11.5	11.4	0.6
C4A	C9A	12.2	12.2	-0.1

Nous constatons que toutes les valeurs $\Delta Z_{A,B}$ obtenues sont inférieures à 10^{-3} \AA^2 . Ces résultats indiquent une bonne déconvolution entre la distribution de la densité électronique et les facteurs d'agitation thermique.

IV. 10. 4. Description de la densité électronique de déformation statique

IV. 10. 4. 1. Description de la densité électronique de déformation statique du ligand (L2)

La figure 9 (a, b) illustre les cartes de densité électronique de déformation statique $\Delta\rho$ dans les deux plans (triazole et benzénique). La densité électronique statique représente le modèle de densité construit par les fonctions harmoniques sphériques rendant compte de l'information expérimentale, mais calculées sans tenir compte de l'agitation thermique. Toutes les caractéristiques attendues liées aux liaisons covalentes ainsi que les doublets libres des atomes d'azote et d'oxygène sont nettement visibles sur ces cartes. Nous constatons que tous les pics de densité sont centrés sur les liaisons atomiques montrant ainsi une description précise de la densité de charge.

Au niveau du cycle benzénique la concentration de la densité électronique sur les liaisons à caractère simple/double $C_{\text{aromatique}}-C_{\text{aromatique}}$ est de 0.60 e/\AA^3 ; cette valeur est en accord avec celle obtenue sur des composés similaires tel que Glycyl-phénylalanine ($0,63 \text{ e/\AA}^3$ en moyenne) [12]. Pour la liaison C-H nous observons clairement le caractère polaire de la liaison sous forme d'un dipôle présentant une région positive suivie d'une autre négative de part et d'autre de l'atome d'hydrogène selon la direction de la liaison.

En ce qui concerne le groupement hydroxyle, les paires libres des atomes d'oxygène O1A et O2A sont bien définies dans le plan du groupe avec des maxima de $0,2 \text{ e/\AA}^3$. Pour ces atomes d'oxygène les deux lobes des paires libres se chevauchent. Ce phénomène de chevauchement

peut s'expliquer par l'effet de résonance avec l'atome de carbone C_{sp^2} du cycle benzénique. Le même phénomène a été observé par M. Ahmed et *al* en 2012 [13].

Sur le plan du cycle triazole nous pouvons voir que les pics de densité électronique sont bien centrés sur les liaisons. Dans ce plan la concentration de la densité électronique sur les liaisons N-C ($0.55 e/\text{\AA}^3$ en moyenne) est nettement supérieure à celle obtenue dans le composé 3,4-Diamino- 1, 2,4-triazole ($0.35 e/\text{\AA}^3$) étudié par Irina S. Konovalova et *al* [14]. Quant aux liaisons de type N-N, la concentration de densité électronique est très faible, elle est de $0.2 e/\text{\AA}^3$ pour N3A-N4A et $0.1 e/\text{\AA}^3$ pour N1A-N2A. Nous remarquons que ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans le composé 3,4-Diamino- 1, 2,4-triazole. Les paires libres des atomes d'azote N1A et N2A sont bien définies dans le plan du cycle avec un maxima de $0,5 e/\text{\AA}^3$.

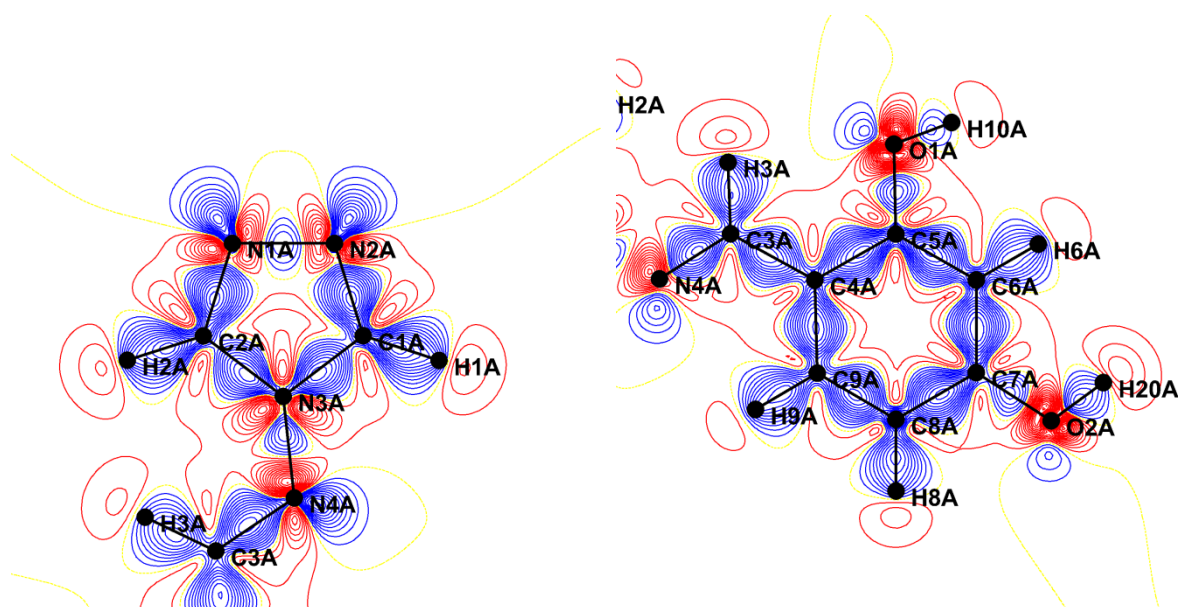


Figure 9. Carte de densité de déformation statique dans le plan du cycle triazole (a) et dans le cycle benzénique (b). Contour $\pm 0.05 e/\text{\AA}^3$. (Positif : bleu, négatif : rouge).

La figure-10 illustre les liaisons hydrogène O1A-H10A...N1A et O2A-H20A...N2A. Ces liaisons jouent un rôle important dans la stabilité de l'édifice cristallin. Dans cette figure nous remarquons que la densité de déformation, correspondant aux atomes d'hydrogène, est non seulement polarisée ($+\delta$) devant leurs noyaux mais, aussi, bien orientée vers la région de déformation négative ($-\delta$) des azotes. Les distances, donneur-accepteur, sont de l'ordre de 2.757\AA pour O1A...N1A et 2.721\AA pour O2A...N2A. Nous constatons que la différence respective, au niveau de la concentration de charge, est de $0.2 e/\text{\AA}^3$ et $0.3 e/\text{\AA}^3$ pour les liaisons O1A-H10A et O2A-H20A.

En se basant sur ces remarques nous pouvons dire que la liaison O2A-H20A...N2A est relativement plus forte que O1A-H10A...N1A. Cette propriété sera examinée plus avant lors de l'étude topologique des liaisons hydrogène impliquant les ligands.

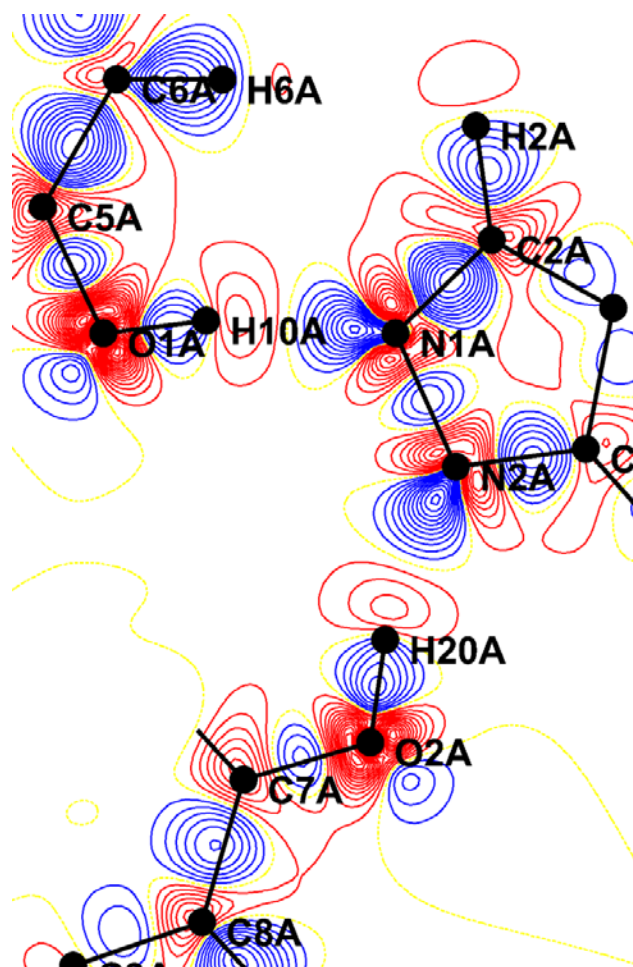


Figure-10. Densité de déformation statique dans le plan (O1A-H10A...N1A). Contour $\pm 0,05e/\text{Å}^3$. (positif : bleu, négatif : rouge).

IV. 10. 4. 2. Description de la densité électronique du ligand (L3)

La figure 11 (a, b) illustre les cartes de densité électronique de déformation statique $\Delta\rho$ dans les deux plans (triazole et benzénique). Ces cartes sont très similaires à celles observées pour le ligand (L2). Nous constatons, également, que la distribution de charge est comparable à celle qui est décrite précédemment. En effet, la valeur de la densité électronique moyenne dans le cycle benzénique est identique à celle obtenue dans le ligand (L2) ($0.60 e/\text{Å}^3$). De même pour la liaison C-H, où la densité électronique est décrite majoritairement par un dipôle centré sur l'atome d'hydrogène.

En ce qui concerne les atomes de chlore, le modèle anisotrope de la densité électronique est clairement illustré sur ces cartes. Nous pouvons y voir une densité électronique de déformation concentrée dans le plan perpendiculaire à la liaison C–Cl et, selon la direction de la liaison C–Cl, une déplétion de part et d’autre de l’atome de chlore. La déplétion de densité électronique située au-delà de l’atome de chlore dans la direction de la liaison C–Cl correspond au « sigma hole » caractéristique des éléments halogènes. Au milieu de la liaison le maximum de la déformation est faible puisque sa valeur est de $0.1 \text{ e}/\text{Å}^3$ pour C–Cl(2) et $0.4 \text{ e}/\text{Å}^3$ pour C–Cl(1). La faible concentration de la densité sur la liaison C7A–Cl(2) est probablement liée à l’implication de l’atome de chlore Cl(2) dans une liaison halogène (figure 12).

Sur le plan du cycle triazole nous pouvons constater que les pics de densité électronique sont bien centrés sur les liaisons. Dans ce plan la concentration de la densité électronique sur les liaisons N–C, d’une valeur moyenne de $0.55 \text{ e}/\text{Å}^3$, est similaire à celle dans le ligand (**L2**).

Pour les liaisons de type N–N la densité électronique de déformation d’une valeur ($\pm 0.05 \text{ e}/\text{Å}^3$) est similaire à celle dans le ligand (**L2**) et aux résultats des travaux effectués en 2011 par Irina S. Konovalova et *al.* Quant aux paires libres des atomes d’azote N1A et N2A, elles sont bien définies dans ce plan avec un maxima de $0,8 \text{ e}/\text{Å}^3$ supérieur à celui trouvé dans le ligand (**L2**).

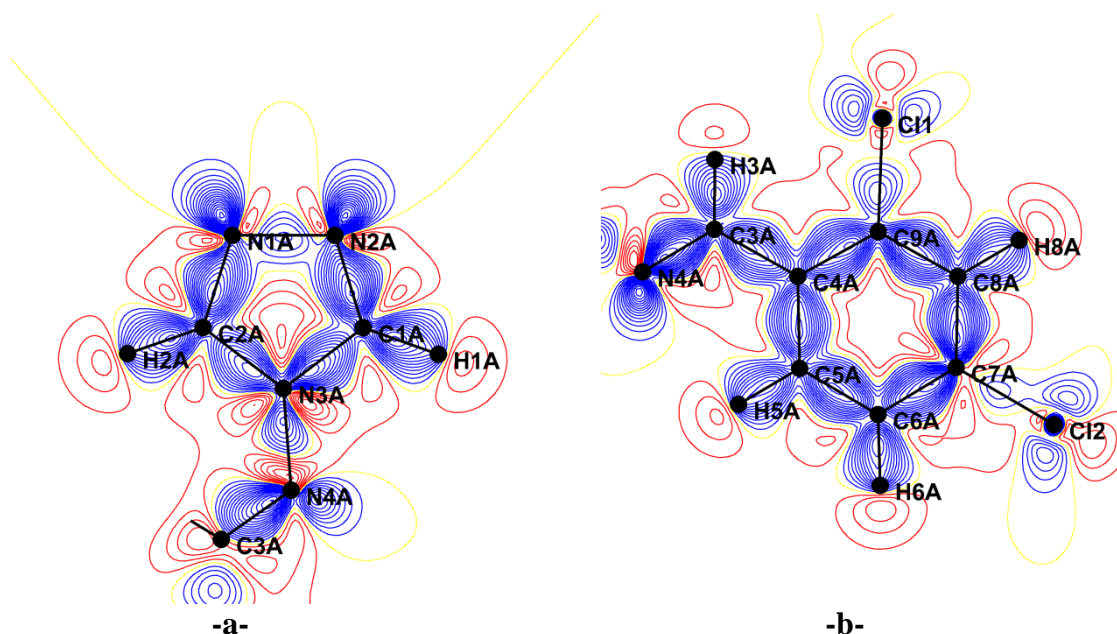


Figure 11. Carte de densité de déformation statique dans le plan du cycle triazole (a) et dans le cycle benzénique (b). Contour $\pm 0.05 \text{ e}/\text{Å}^3$. (positif : bleu, négatif : rouge).

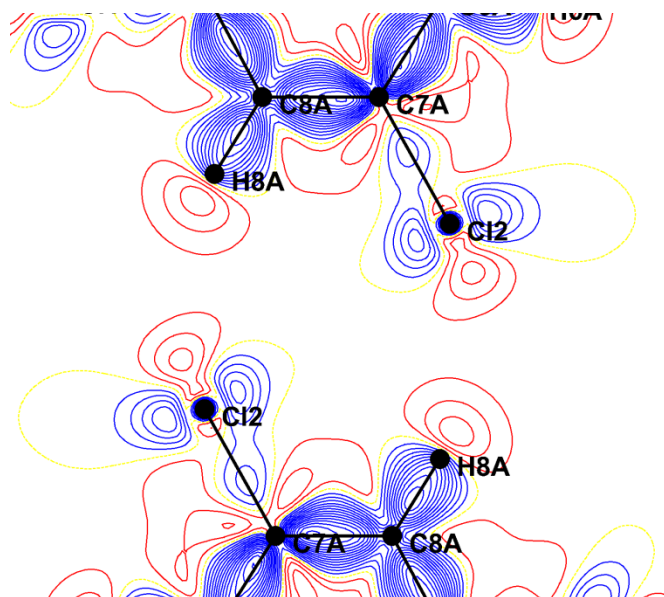


Figure-12. Densité de déformation statique dans le plan (C8A-H8A....C12).Contour $\pm 0,05 e/\text{\AA}^3$. (positif : bleu, négatif : rouge).

Le tableau-9, présente la répartition de la densité électronique dans les liaisons des deux ligands. Nous constatons que la distribution est quasi identique ; la seule différence est au niveau des paires libres des atomes d'azote. Ceci est dû à l'engagement des atomes d'azote dans des liaisons hydrogène.

Tableau. 9. la répartition de la densité électronique dans les liaisons des deux ligands (L2) et (L3).

Ligand	Liaison	Distance \AA	Densité statique $e/\text{\AA}^3$ $\pm 0.05 e/\text{\AA}^3$
(L3)	N1A-N2A	1.391(6)	0.2
(L2)	N1A-N2A	1.384(4)	0.15
(L3)	N2A-C1A	1.311(5)	0.6
(L2)	N2A-C1A	1.314(3)	0.6
(L3)	N1A-C2A	1.308(4)	0.6
(L2)	N1A-C2A	1.310(3)	0.6
(L3)	C1A-N3A	1.368(4)	0.6
(L2)	C1A-N3A	1.360(3)	0.5
(L3)	C2A-N3A	1.360(4)	0.5
(L2)	C2A-N3A	1.361(3)	0.5
(L3)	N3A-N4A	1.385(5)	0.3
(L2)	N3A-N4A	1.387(3)	0.2
(L3)	N4A-C3A	1.283(4)	0.7
(L2)	N4A-C3A	1.288(3)	0.8
(L3)	C3A-C4A	1.464(4)	0.5

(L2)	C3A-C4A	1.453(3)	0.5
(L3)	C4A-C5A	1.401(4)	0.6
(L2)	C4A-C5A	1.407(3)	0.6
(L3)	C5A-C6A	1.387(4)	0.6
(L2)	C5A-C6A	1.400(3)	0.6
(L3)	C6A-C7A	1.392(4)	0.6
(L2)	C6A-C7A	1.397(3)	0.5
(L3)	C7A-C8A	1.389(4)	0.6
(L2)	C7A-C8A	1.404(3)	0.6
(L3)	C8A-C9A	1.393(4)	0.6
(L2)	C8A-C9A	1.378(3)	0.6
(L3)	C4A-C9A	1.403(4)	0.6
(L2)	C4A-C9A	1.407(3)	0.5

IV. 10. 5. Charges nettes obtenues à partir du modèle multipolaire :

Le tableau 10 présente les valeurs des paramètres Kappa et Pv, ainsi que les charges nettes des atomes calculées à partir du modèle multipolaire. Les charges atomiques nettes (q_{nette}) sont obtenues par une simple soustraction :

$$(q_{nette}) = Nv - Pv$$

Où Nv représente le nombre d'électron de l'atome neutre.

Tableau 10. Charges nettes des atomes à partir du modèle multipolaire

Ligand (L2)	κ	Pv (e)	$q_i(e)$	Ligand (L3)	κ	Pv (e)	$q_i(e)$
O1A	0.97	6.05	-0.05	Cl(2)	1.01	7.10	-0.10
O2A	0.97	6.13	-0.13	Cl(1)	1.01	7.03	-0.03
N3A	0.98	4.10	0.01	N3A	0.99	5.06	-0.06
N1A	0.97	5.08	-0.08	N1A	0.99	5.06	-0.06
N4A	0.98	4.90	0.10	N4A	1.00	4.93	0.07
N2A	0.97	5.08	-0.08	N2A	0.99	5.06	-0.06
C4A	0.98	3.98	0.02	C4A	1.00	3.96	0.04
C2A	0.97	4.26	-0.26	C2A	0.99	4.21	-0.21
C5A	0.96	4.02	-0.02	C5A	0.99	4.17	-0.17
C6A	0.96	4.29	-0.29	C6A	1.00	4.04	-0.04
C3A	0.97	4.15	-0.15	C3A	0.99	4.23	-0.22
C7A	0.97	4.01	-0.01	C7A	1.00	3.90	0.10
C1A	0.97	4.26	-0.26	C1A	0.99	4.21	-0.21
C9A	0.96	4.16	-0.16	C9A	0.99	4.14	-0.14
C8A	0.95	4.41	-0.41	C8A	0.99	4.19	-0.19
H10A	1.13	0.73	0.26	H6A	1.13	0.79	0.21

H20A	1.12	0.73	0.26	H2A	1.14	0.74	0.26
H2A	1.12	0.78	0.22	H5A	1.09	0.87	0.12
H6A	1.12	0.82	0.18	H8A	1.13	0.77	0.22
H3A	1.14	0.75	0.24	H3A	1.10	0.75	0.25
H1A	1.12	0.78	0.22	H1A	1.14	0.74	0.26
H9A	1.12	0.85	0.14	-	-	-	-
H8A	1.12	0.76	0.23	-	-	-	-

La comparaison entre les deux ligands ne montre pas une différence très significative, sauf pour les atomes de carbone liés au chlore et aux groupements hydroxyles. En position meta, le carbone C9A du ligand (L3) porte une charge négative d'une valeur de -0.143e qui est plus importante que celle de l'atome C5A du ligand (L2), qui porte une fonction hydroxyle, dont la valeur est de -0.02(1) e. Quant aux atomes de carbone situés en position para, le C7A dans le ligand (L3) est chargé positivement (0.099 e) alors que celui du ligand (L2) est quasi neutre (-0.006e).

Tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement avec une valeur moyenne de 0.2 e et une valeur Kappa variant entre 1.12 et 1.14.

Pour les atomes de chlore du ligand (L3), le Cl(2) en position meta porte une charge négative de -0.105 e qui est plus importante que celle portée par C(L1) en position para et dont la valeur est de -0.033 e avec un Kappa similaire de 1.01. Ces valeurs sont, donc, proches de celles trouvées par Brezgunova et *al* [15].

Dans le ligand (L2) les atomes d'oxygène portent des charges négatives. En position meta O1A a une charge négative faible d'une valeur de -0.049e quant au O2A, en position para, la charge négative est plus importante (-0.128e). Ces charges négatives traduisent le caractère électro-négatif des atomes d'oxygène, et le caractère polaire des fonctions hydroxyle O-H, les atomes d'hydrogène portent quant à eux une charge significativement positive (de l'ordre de +0.26 e).

IV. 10. 6. Analyse topologique de la densité électronique des deux ligands (L2) et (L3)

L'analyse topologique de la densité électronique totale $\rho(r)$ et la localisation des points critiques des liaisons (BCP) ont été effectuées à l'aide du programme VMOPro [16]. Cette analyse effectuée à l'issue de l'affinement multipolaire permet de caractériser les interactions entre atomes. Les erreurs sur la position et sur la densité électronique au BCP sont estimées à 10^{-3}\AA et $0.05\text{e}/\text{\AA}^3$.

IV. 10. 6. 1. Topologie des liaisons covalentes des ligands (L2) et (L3)

Toutes les liaisons chimiques du composé (L2) sont caractérisées par des points critiques de liaison (3,-1). Deux points critiques de cycle (3,+1) sont localisés au centre du cycle triazole et au centre du cycle benzénique.

Les tableaux 11 et 12 reprennent les caractéristiques topologiques des différents points critiques des liaisons intramoléculaires. Des cartes de Laplacien calculées dans les groupements plans des deux ligands (L2) et (L3) sont données voir Figure 13.

Tableau 11. Grandeurs topologiques aux points critiques (PCs) des liaisons covalentes du ligand (L2).

Liaison At1-At2	$d_{At1-At2}$	d_{At1-Pc}	d_{Pc-At2}	$\rho_{(Pc)}$	$\nabla^2(\rho)$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
O2A-C7A	1.345	0.841	0.504	2.05	-23.45	-16.31	-15.52	8.39	0.05
O2A-H20A	0.979	0.979	0.000	1.95	-27.48	-30.85	-30.25	33.61	0.02
C9A-C8A	1.378	0.703	0.675	2.16	-21.99	-16.61	-12.89	7.51	0.29
C6A-C7A	1.397	0.684	0.713	2.14	-18.97	-17.29	-13.69	12.01	0.26
C5A-C6A	1.400	0.733	0.667	2.19	-20.13	-16.53	-12.68	9.08	0.30
C7A-C8A	1.404	0.733	0.672	2.11	-20.36	-16.40	-12.50	8.55	0.31
C4A-C9A	1.407	0.697	0.710	2.02	-18.08	-15.53	-12.15	9.60	0.28
C4A-C5A	1.407	0.675	0.732	2.06	-18.82	-16.36	-12.56	10.10	0.30
C6A-H6A	1.082	0.748	0.334	1.66	-15.45	-15.86	-14.98	15.40	0.06
C8A-H8A	1.081	0.765	0.316	1.67	-16.72	-16.51	-15.48	15.27	0.07
C9A-H9A	1.083	0.749	0.335	1.73	-16.58	-16.69	-15.88	15.99	0.05
O1A-C5A	1.358	0.853	0.505	2.01	-24.85	-17.08	-15.27	7.50	0.11
O1A-H10A	0.977	0.977	0.000	1.94	-27.16	-30.13	-30.09	33.06	0.00
C4A-C3A	1.453	0.697	0.756	1.88	-16.10	-14.13	-11.86	9.89	0.19
C3A-H3A	1.083	0.755	0.329	1.71	-18.05	-17.09	-16.13	15.17	0.06
N4A-C3A	1.288	0.784	0.505	2.52	-31.29	-22.21	-16.82	7.74	0.32
N3A-N4A	1.387	0.730	0.656	2.11	-2.58	-16.23	-14.73	28.38	0.10
N3A-C1A	1.361	0.862	0.500	2.16	-26.60	-17.30	-14.69	5.39	0.18
N2A-C1A	1.310	0.759	0.550	2.51	-28.67	-21.43	-16.90	9.67	0.27
N1A-N2A	1.384	0.692	0.692	2.16	-1.92	-15.62	-15.16	28.87	0.03
N1A-C2A	1.314	0.758	0.556	2.49	-27.82	-21.22	-16.75	10.15	0.27
N3A-C2A	1.360	0.860	0.501	2.15	-26.54	-17.31	-14.66	5.42	0.18
C1A-H1A	1.082	0.773	0.309	1.76	-19.46	-18.62	-17.08	16.24	0.09
C2A-H2A	1.082	0.773	0.309	1.76	-19.49	-18.64	-17.09	16.24	0.09

Tableau 12. Grandeurs topologiques aux points critiques (PCs) des liaisons covalentes du ligand (**L3**).

Liaison At ₁ -At ₂	d _{At1- At2}	d _{At1-Pc}	d _{Pc-At2}	$\rho_{(Pc)}$	$\nabla^2(\rho)$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
C12-C7A	1.734	0.971	0.763	1.29	-2.40	-7.55	-6.57	11.73	0.15
C6A-H6A	1.083	0.758	0.325	1.76	-18.78	-18.01	-16.91	16.14	0.06
C6A-C7A	1.392	0.676	0.716	2.14	-18.97	-17.29	-13.69	12.01	0.26
C8A-C7A	1.389	0.678	0.712	2.16	-19.00	-17.31	-13.65	11.97	0.27
C6A-C5A	1.387	0.686	0.702	2.17	-20.20	-17.07	-13.99	10.85	0.22
C5A-H5A	1.083	0.747	0.336	1.75	-17.86	-17.16	-16.00	15.29	0.07
C8A-C9A	1.393	0.686	0.707	2.17	-19.32	-17.06	-13.59	11.33	0.25
C4A-C9A	1.403	0.685	0.718	2.09	-16.81	-16.08	-12.99	12.26	0.24
C5A-C4A	1.404	0.708	0.696	2.07	-17.09	-15.79	-13.13	11.83	0.20
C8A-H8A	1.083	0.757	0.327	1.72	-17.97	-17.41	-16.33	15.77	0.07
C11-C9A	1.730	0.942	0.789	1.36	-3.11	-7.79	-7.17	11.86	0.08
C3A-C4A	1.464	0.752	0.712	1.88	-14.38	-14.14	-12.02	11.78	0.17
C3A-H3A	1.083	0.784	0.299	1.71	-19.81	-18.03	-17.09	15.31	0.05
N4A-C3A	1.283	0.809	0.475	2.66	-34.55	-24.80	-19.00	9.24	0.30
N3A-N4A	1.385	0.668	0.716	2.18	-2.76	-18.01	-16.20	31.45	0.11
N3A-C2A	1.368	0.811	0.558	2.15	-20.38	-17.55	-14.03	11.20	0.25
N3A-C1A	1.360	0.826	0.535	2.21	-23.07	-18.08	-14.72	9.73	0.23
N2A-C1A	1.308	0.753	0.555	2.58	-27.70	-22.15	-18.17	12.63	0.22
N2A-N1A	1.391	0.696	0.695	2.14	-0.07	-15.95	-15.68	31.56	0.02
N1A-C2A	1.311	0.753	0.558	2.57	-27.24	-22.03	-18.07	12.86	0.22
C2A-H2A	1.083	0.775	0.307	1.75	-19.26	-18.71	-17.23	16.68	0.09
C1A-H1A	1.083	0.776	0.307	1.75	-19.22	-18.72	-17.18	16.68	0.09

Sur tous les points critiques (3,-1) des liaisons, la valeur du Laplacien est négative, ce qui indique une concentration locale de la densité électronique mettant en évidence une interaction covalente à couches partagées.

Sur le cycle triazole, les points critiques (3,-1) de la liaison N-N sont situés au centre de la liaison N1A-N2A et près de l'atome N4A de la liaison N3A-N4A.

Dans les deux ligands, la densité électronique de ces liaisons aux points critiques est considérable ($\rho > 2.1590 \text{ e}/\text{\AA}^3$) mais reste légèrement plus faible par rapport à celle obtenue par Konovalova et al [14]. Pour ces liaisons, la valeur absolue du Laplacien sur ces points critiques est très faible ce qui indique une faible concentration locale, et un caractère faiblement covalent.

Dans les deux structures l'ellipticité de la liaison N3A-N4A est légèrement élevée par rapport à son caractère σ (0.10 pour (**L2**) 0.11 pour (**L3**)). Quant à la liaison N1A-N2A, elle possède une ellipticité de l'ordre de 10^{-2} typique des liaisons à caractère σ .

Nous constatons une corrélation très forte entre les propriétés topologiques (valeur de ρ et du Laplacien aux points critiques) et les caractéristiques structurales. En effet, pour chaque type de liaison, plus la séparation entre atomes est grande plus les valeurs de la densité et Laplacien aux points critiques (BCPs) sont faibles en valeur absolue. Pour les liaisons C-C du cycle benzénique, la position des points critiques se trouve presque au centre de ces liaisons.

La valeur négative du Laplacien des points critiques indique un caractère covalent significatif des liaisons. La densité électronique présente des valeurs variant entre 2.0610 et 2.1580 e/Å³ avec une valeur moyenne de 2.1013 e/Å³ pour (**L2**) et entre 2.0750 et 2.1730 e/Å³ avec une moyenne de 2.133 e/Å³ pour (**L3**).

La liaison C=N de la fonction imine présente un caractère fort de la liaison double. Ceci est confirmé par l'ellipticité de la liaison $\epsilon = 0.3201$ pour (**L2**) et 0.3049 pour (**L3**). Pour les deux ligands (**L2**) et (**L3**) cette liaison possède, de manière respective, la valeur de densité la plus forte 2.5220 eÅ⁻³ et 2.6610 eÅ⁻³. Le Laplacien de cette liaison indique une forte concentration locale (-31.29eÅ⁻⁵ pour (**L2**) et -34.55 eÅ⁻⁵ pour (**L3**).

Les liaisons C-Cl présentent une faible ellipticité (0.09 à 0.15) et leurs caractéristiques topologiques sont en accord avec les résultats des composés contenant ce type de liaisons [17-19].

Pour les liaisons de type C-O du cycle benzénique (ligand (**L2**)), la position des points critiques se trouve presque sur l'atome d'hydrogène Figure11-b. La densité électronique sur ces points est considérable puisqu'elle est supérieure à 2.0 eÅ⁻³. Quant au Laplacien avec sa valeur de -23.45 eÅ⁻⁵ pour O2A-C7A et -24.85 eÅ⁻⁵ pour O1A-C5A, il indique une forte concentration locale.

Par ailleurs, deux points critiques du type cycle (3,+1) se trouvent au centre des deux cycles triazole et benzénique. Les valeurs topologiques des courbures indiquent une dilution locale de charge dans le plan des deux cycles et une concentration locale selon l'axe perpendiculaire aux plans. La valeur du Laplacien est positive et indique la dilution globale de la charge électronique dans ces régions, comme le montre la faible valeur de la densité sur ces points voir tableau 13-14.

Tableau 13. Grandeurs topologiques aux points critiques (3,+1) de type cycle pour le ligand (**L3**).

	$\rho_{(Pc)}$	$\nabla^2(\rho)$	λ_1	λ_2	λ_3	ϵ
Cycle triazole	0.47	8.92	-1.59	4.97	5.53	0.11
Cycle benzénique	0.18	3.19	-0.35	1.71	1.84	0.07

Tableau 14. Grandeurs topologiques aux points critiques (3,+1) de type anneau dans le ligand (L2).

	$\rho(\rho_c)$	$\nabla^2(\rho)$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
Cycle triazole	0.52	8.37	-1.70	4.79	5.28	0.10
Cycle benzénique	0.19	3.09	-0.29	1.57	1.80	0.15

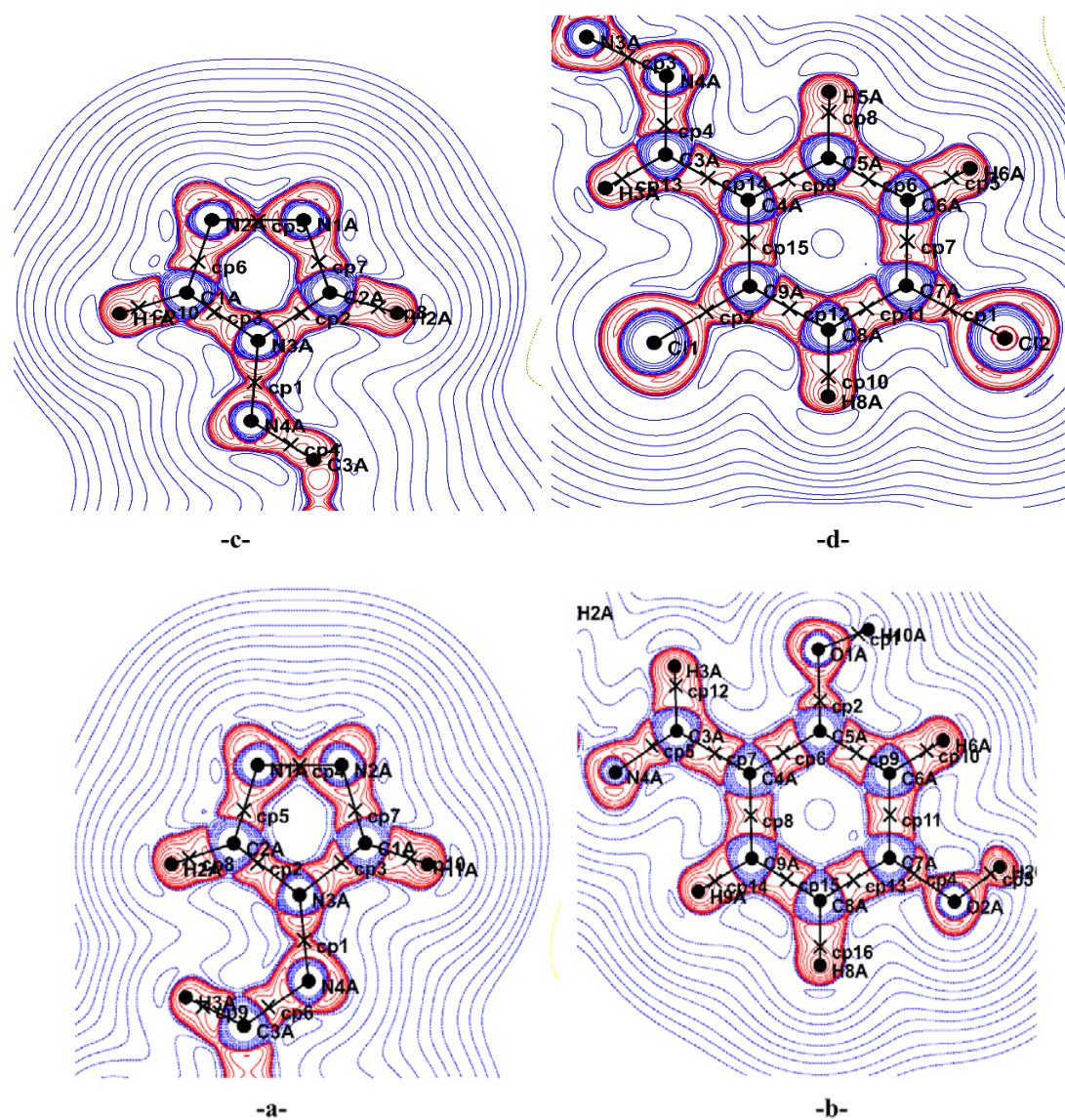


Figure 13. Carte du Laplacien dans le plan des cycles triazole et benzénique des ligands (L2) (a-b) et (L3) (c-d). Contour $0,05 \text{ e} \text{Å}^{-5}$, En bleu le contour positif et en rouge le contour négatif.

IV. 10. 6. 2. Topologie des liaisons Hydrogène du ligand (L2)

Les caractéristiques topologiques des liaisons hydrogène ont été également déterminées. La recherche des points critiques nous a permis de constater l'existence de trois de ces points, caractérisant trois interactions liaison hydrogène, dont deux fortes (caractérisées par des densités électroniques aux points critiques supérieures à $0,25e/\text{Å}^3$) vraisemblablement responsables de la stabilité de l'empilement cristallin. Leurs caractéristiques topologiques sont consignées dans le tableau 15.

Tableau15.Caractéristiques topologiques des différents points critiques des liaisons hydrogène.

interaction	$d_{\text{At1-At2}}$	$d_{\text{H-At2}}$	$d_{\text{H-Pc}}$	$d_{\text{Pc-At2}}$	$\rho_{(\text{Pc})}$	$\nabla^2(\rho)$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
O2A...N2A	2.721	1.771	0.594	1.178	0.26	3.54	-1.47	-1.37	6.38	0.07
O1A...N1A	2.757	1.793	0.602	1.192	0.25	3.42	-1.36	-1.27	6.06	0.07
C2A...N1A	3.678	2.680	1.092	1.648	0.03	0.56	-0.09	-0.03	0.69	1.90

La figure-14 illustre les interactions intermoléculaires et les points critiques dans le composé (L2). L'unique interaction intermoléculaire de type, C-H...N, est très faible ce qui est confirmé par la valeur de la densité électronique au point critique $0.0347 e\text{Å}^{-3}$. Quant aux interactions intermoléculaires O-H...N, les valeurs de la densité électronique aux points critiques montrent que ces interactions peuvent être qualifiées de liaisons hydrogène fortes.

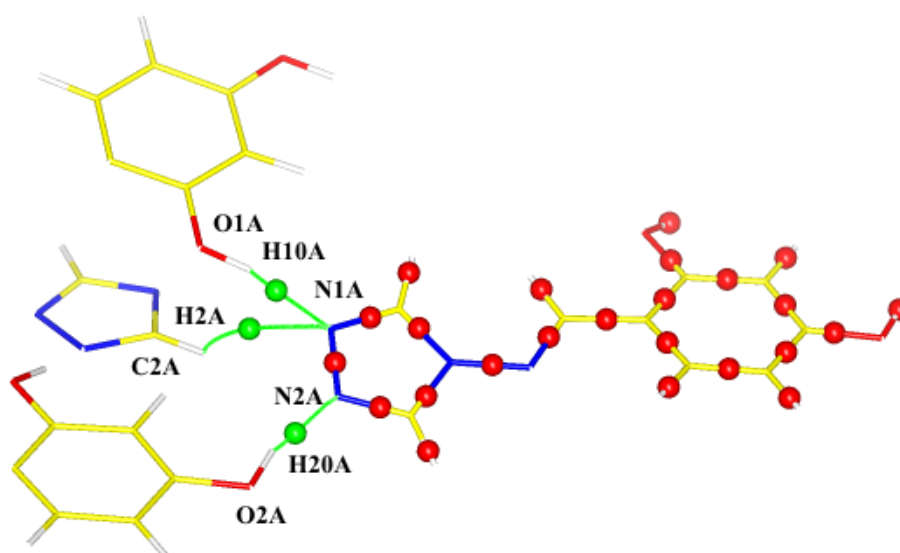


Figure 14. Les différents points critiques de liaisons hydrogène (vert), rouge pour les liaisons covalentes.

IV. 10. 6. 3. Topologie des liaisons Hydrogène/Halogène du ligand (L3)

La figure-15 illustre toutes les interactions intermoléculaires présentes dans le composé (L3). Les valeurs du Laplacien et la densité électronique indiquent que ces interactions sont faibles, et notamment plus faibles que pour le ligand (L2). Les caractéristiques topologiques de ces interactions sont regroupées dans le tableau-16. Il est à noter l'existence d'une interaction chlore-chlore, mise en évidence par la présence d'un point critique et d'un chemin de liaison associé « *bond path* ».

Tableau 16. Les caractéristiques topologiques des différents points critiques (P_c) de liaisons hydrogène et halogène.

interaction	$d_{At1-At2}$	d_{H-At2}	d_{H-Pc}	d_{Pc-At2}	$\rho_{(Pc)}$	$\nabla^2(\rho)$	λ_1	λ_2	λ_3	ε
C8A-C(L2)	3.786	2.774	1.004	1.770	0.03	0.51	-0.07	-0.05	0.63	0.47
C2A-N2A	3.308	2.252	0.836	1.416	0.03	0.51	-0.07	-0.07	0.66	0.17
C5A-N2A	3.719	2.702	1.063	1.639	0.07	1.41	-0.27	-0.26	1.94	0.03
Cl2-Cl2	3.667				0.03	0.43	-0.05	-0.05	0.54	0.04

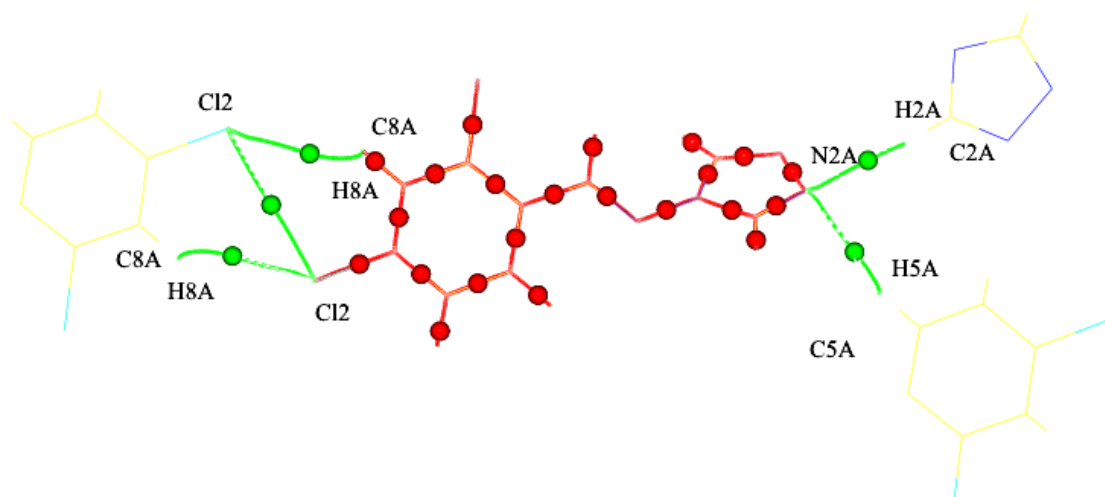


Figure 15. Différents points critiques : verts pour les liaisons hydrogène et rouges pour les liaisons covalentes.

IV. 10. 7. Potentiel électrostatique

La détermination du potentiel électrostatique d'un système moléculaire (ESP) nous donne des informations complémentaires notamment sur les énergies d'interaction qui sont à l'origine des propriétés physico-chimiques des matériaux. Il est à noter que la topologie de ce potentiel électrostatique est étroitement liée à la distribution des charges. Il est, donc, important de déterminer les valeurs de ces potentiels au niveau moléculaire afin de mieux comprendre les différents mécanismes réactionnels mis en jeu lors des processus de complexation.

Au cours de ce travail, nous avons calculé le potentiel électrostatique en utilisant le logiciel VMoPro, initialement basé sur les travaux de N.E. Ghermani et *al* [20] et implémenté dans la suite MoPro [9].

La figure 15 illustre le potentiel électrostatique des ligands (**L2**) et (**L3**) déterminé à partir de la distribution de la densité électronique obtenue à l'issue de l'affinement multipolaire. A partir de cette illustration nous pouvons identifier clairement les régions nucléophiles (ESP négatif) et électrophiles (ESP positif) sur les surfaces moléculaires colorées par les valeurs du potentiel électrostatique.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, le ligand (**L2**) se lie avec l'ion métallique via ses deux atomes d'azote N1A et N2A du cycle triazole. Le potentiel électrostatique autour de cette région (N1A-N2A) des deux ligands nous donne une information capitale sur la réactivité des deux composés (**L2**) et (**L3**). Pour le ligand (**L2**), la valeur du potentiel électrostatique autour de N1A, N2A est supérieure de 26% à celle du ligand (**L3**). Ce résultat est en parfait accord avec les valeurs de population de valence (Pv) des atomes N1A et N2A dans les deux ligands. En effet, nous constatons que les valeurs des Pv pour N1A et N2A dans le ligand (**L2**) sont supérieures de 23% à celles du ligand (**L3**).

Par ailleurs, l'étude topologique de la densité électronique sur le point critique de la liaison N1A-N2A, montre que les densités électroniques aux Pc sont comparables dans les deux ligands. Cependant, l'allure de la distribution de charge est différente comme l'indique les valeurs de l'ellipticité au point critique (0.03 pour le ligand (**L2**) et 0.017 pour (**L3**).

Le potentiel électrostatique calculé montre aussi des régions électronégatives sur les cycles benzéniques correspondants aux électrons π . Par contre, autour des chlores le σ -hole n'est pas visible sur la région intermoléculaire interceptée par la surface choisie (figure 14).

La comparaison des propriétés électrostatiques des deux ligands indique clairement que la réactivité du ligand (L2) est plus favorable à la complexation par rapport à celle du ligand (L3). Ceci peut éventuellement expliquer la difficulté que nous avons rencontrée pour la complexation avec l'argent du ligand (L3).

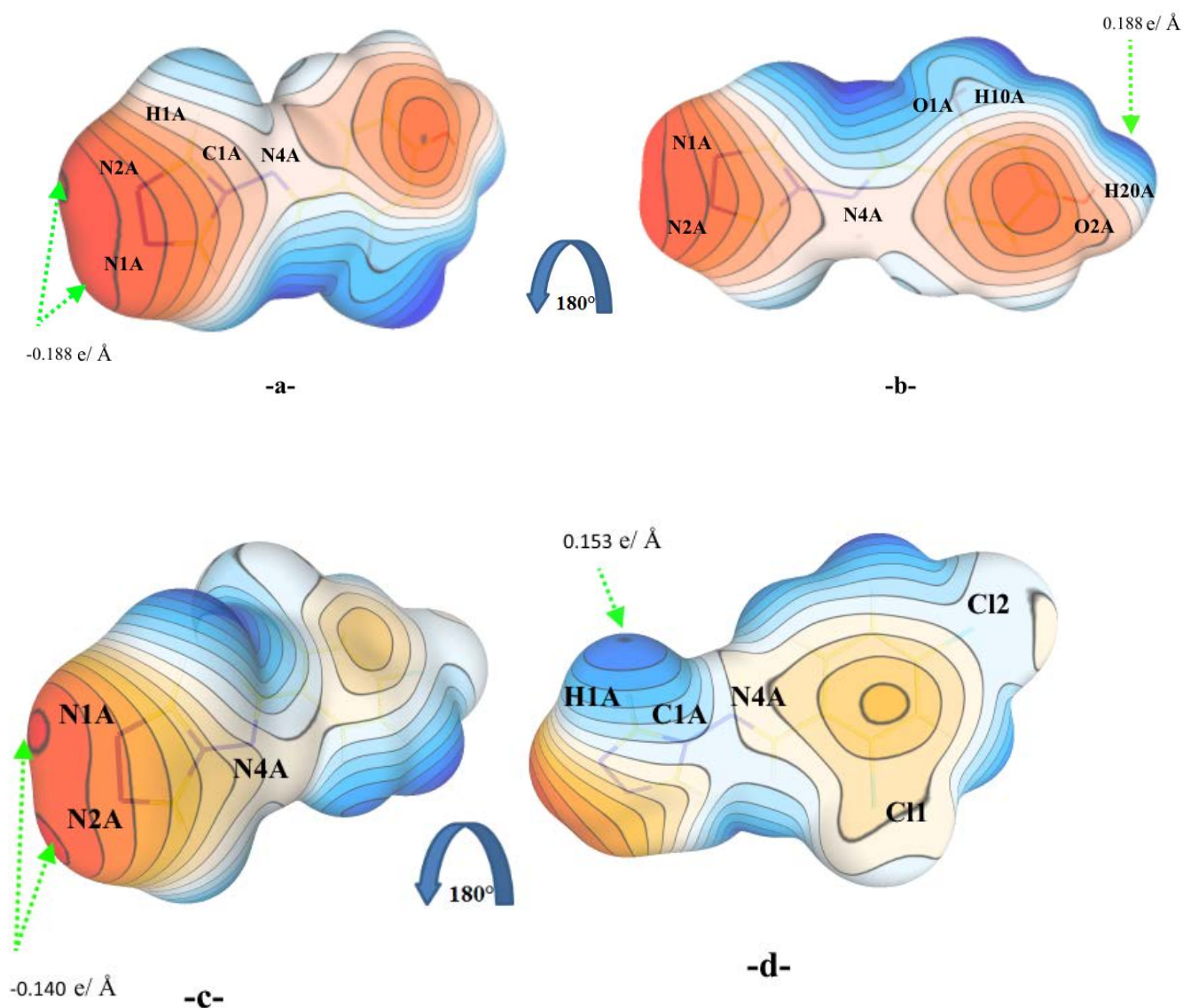


Figure.15 Potentiel électrostatique généré sur la surface du ligand (L2) (a,b) et (L3) (c,d).

Les régions en Blue ESP positif et en rouge ESP négatif. Le schéma a été généré par le programme MoProViewer.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons effectué une étude comparative de la densité électronique entre les deux ligands (**L2**) et (**L3**) dans le but d'examiner l'influence de la substitution sur la réactivité de nos bases de Schiff. L'analyse multipolaire a permis de modéliser avec précision la densité électronique de valence dont les paramètres ont été utilisés pour l'analyse topologique et le calcul du potentiel électrostatique. Dans les deux ligands, l'analyse topologique de la densité électronique a mis en exergue le caractère covalent de toutes les liaisons interatomiques comme il est indiqué par leur Laplacien négatif aux points critiques de type (3,-1). Deux points critiques de cycle (3,+1) sont, par contre, localisés au centre du cycle triazole et au centre du cycle benzénique. Le modèle multipolaire nous a permis d'obtenir les charges atomiques nécessaires à une analyse comparative entre les différents fragments.

Au niveau du cycle benzénique la différence de charge est de 0.1 e, ceci s'explique par l'effet mésomère des deux substituants. Cet effet induit une polarisation plus significative au niveau de la fonction imine. En revanche, la charge au niveau des cycles triazole est similaire dans les deux ligands. Ce résultat montre que l'effet de la substitution dans le cas de nos composés ne dépasse pas la fonction imine. En examinant les images 3D du potentiel électrostatique, nous remarquons que l'aspect global de ce potentiel est similaire dans les deux ligands avec, cependant, une différence nette observée au niveau de la liaison N1A-N2A. C'est à ce niveau-là que la complexation devrait avoir lieu. Ceci peut, éventuellement, expliquer la difficulté que nous avons rencontrée pour la complexation du ligand (**L3**).

References

- [1] N. K. Hansen, P. Coppens. *Acta Cryst.* **(1978)**, 34, 909.
- [2] P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Steven, et *al.* *Acta Cryst.* **(1979)**, 35, 63-72.
- [3] E. Clementi, D. L. Raimondi. *Chem. Phys.* **(1963)**, 38, 2686-2689.
- [4] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch, *J. Appl. Cryst.*, **(2001)**, 34, 214-223.
- [5] F. L. Hirschfeld, *Acta Cryst.* **(1976)**, 32, 239-244.
- [6] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules Quantum Theory*, Oxford Univ.Press, **(1990)**.
- [7] R. H. Blessing, *Crystallogr. Rev.* **(1987)**, 1, 3-58.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX97, programs for Crystal Structure Analysis. University of Göttingen, Germany **(1997)**.
- [9] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C.Jelsch, *J.appl.Cryst.* **(2001)**, 34, 214- 223
- [10] E. Aubert, S. Lebegue, Thai Thanh Thu Bui, Christian Jelsch, et *al.* *J. Phys. Chem. A* **(2011)**, 115, 14484–14494
- [11] F. L. Hirschfeld, *Acta Cryst.*, **(1976)**, 32, 239-244.
- [12] Benabicha, F. (2000). Thèse de l'Université Moulay Ismail, Meknes, Maroc.
- [13] M. Ahmed, C. Jelsch, B. Guillot, C. Lecomte, and S. Domagała. *Cryst. Growth Des.*, **(2013)**, 13, 315–325
- [14] S. Irina, Konovalova, V. Yuliya, Nelyubina, et *al.* *J. Phys. Chem.* **(2011)**, 115, 8550–8562
- [15] M. Brezgunova, E. Aubert, S. Dahaoui, S. Lebègue, et *al.* *Cryst. Growth Des.* **(2012)**, 12, 5373–5386
- [17] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **(1991)**, 91, 893-928
- [18] P. Garcia, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassouet *al.* **(2007)**, 135,217-235.
- [19] D. E. Hibbs, J. Overgaard, J. A. Platts, M. P. Waller, et *al.* *J. Phys. Chem.*, **(2004)**, 108, 3663-3672
- [20] N.E. Ghermani, N. Bouhaida, C. Lecomte. Internal report UPRESA CNRS 7036, Université Henri Poincaré, Nancy, France, **(1992-1998)**.

CHAPITRE V

ACTIVITÉ BIOLOGIQUE

V-1 Introduction :

La croissance bactérienne, s'apparentant à celle de la population, se manifeste par l'augmentation des bactéries dans la colonie ce qui est synonyme de multiplication cellulaires. Lorsqu'une bactérie est placée dans un milieu de culture adéquat elle forme une colonie. La croissance bactérienne s'étudie, en milieu liquide, suivant six phases successives :

1-Phase latente :

C'est une phase d'adaptation de la bactérie dans le nouveau substrat et dont lequel le taux de croissance est nul.

2-Phase d'accélération :

Dans cette phase on enregistre une augmentation de la vitesse de croissance.

3-Phase exponentielle :

Le taux de croissance est maximum et la mortalité est très faible, voire nulle.

4-Phase de ralentissement :

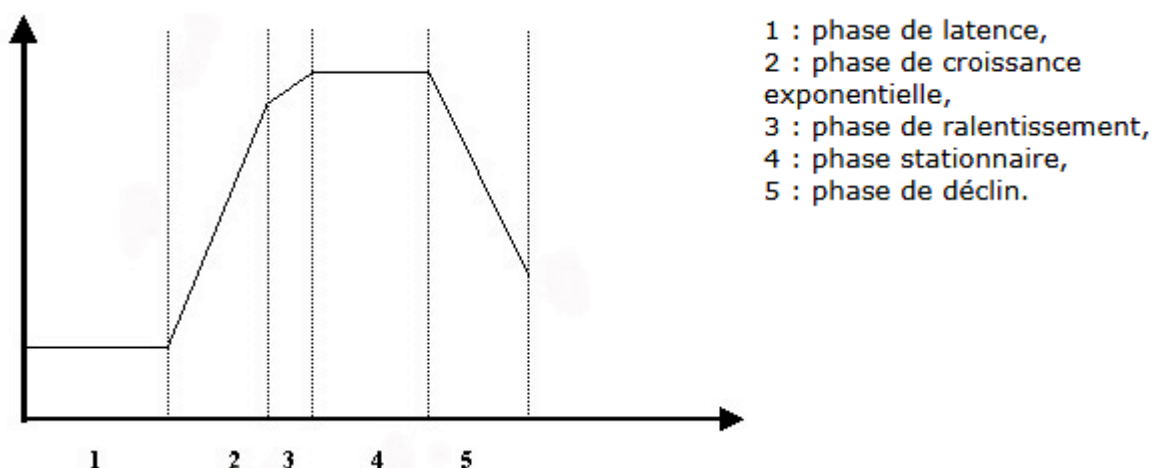
Dans cette phase la vitesse de croissance régresse.

5-Phase maximale stationnaire :

La capacité limite du milieu est atteinte. En conséquence, le taux de croissance devient nul.

6-Phase de déclin :

Dans cette phase, les bactéries ne se divisent plus d'où l'augmentation du taux de la mortalité.



Exemple d'une courbe de croissance

Dans cette partie, nous allons étudier, par la méthode de diffusion en milieu gélosé, le pouvoir inhibiteur des composés (L1), (L2), [Ag(L1)] (NO₃) et [Ag(L2)]_n(H₂O) et le comparer avec

celui des antibiotiques approuvés tels que : la Colistine, la fosfomycine, La gentamicine, L'érythromycine, La rifampicine, L'amikacine et L'amoxicilline.

V. 2. Méthode de diffusion en milieu gélosé :

Cette méthode a été standardisée par le Comité national des normes pour laboratoire clinique (NCCLS). Grâce à cette méthode nous pouvons prévoir avec certitude l'efficacité in vitro des composés en question. Cette méthode consiste, aussi, à mesurer le diamètre de la zone d'inhibition de la croissance bactérienne qui apparaît autour des puits creusés et remplis par une substance active dans un milieu gélosé, préalablement, ensemencé par une suspension bactérienne.

Avant de commencer, toute manipulation, et pour éviter toute contamination le matériel doit être stérilisé dans des autoclaves à 120° pendant 40 min ainsi que la paillasse qui doit être nettoyée avec de l'alcool 70°. Toutes les manipulations doivent se dérouler près de la flamme du bec bunsen (atmosphère relativement stérilisée).

V. 3. Matériels et produits utilisés

Comme matériels et produits utilisés nous citons :

- Une gélose Mueller-Hinton en boîte de pétri
- Des souches pures
- Une anse de platine
- une pipette 5mL
- Tube à hémolyse
- Pipette pasteur
- Micropipette
- Eau physiologique stérile
- Bouillon nutritif
- DMSO comme solvant

V. 4. Support biologique

Le support biologique est constitué de six bactéries : 4 Gram négatives et 2 Gram positives. Nous avons préparé ces bactéries par repiquage à partir des souches mères dont la majorité a été fournie par le laboratoire d'hygiène de la Wilaya de Constantine.

V. 4. 1. Préparation de la suspension bactérienne

Une suspension bactérienne est obtenue à partir de jeunes colonies, préalablement, préparées.

Pour cela, nous mettons dans un tube d'hémolyse, contenant un bouillon nutritif, une colonie microbienne et nous laissons la suspension au repos jusqu'à ce qu'elle devienne trouble.

Dans un autre tube à hémolyse, contenant 10 ml d'eau physiologique, nous mettons quelques gouttes de la suspension, citée ci-dessus, jusqu'à l'obtention d'une opacité égale à 0.5 Mc. Farland.

Le Mc Farland est une échelle qui relie la turbidité d'une culture microbienne au nombre de bactéries.

V. 4. 2. Procédure d'inoculation

Après l'ajustement de la turbidité de la suspension et à l'aide d'un écouvillon, trempé dans la suspension, nous étalons l'inoculum sur la surface de la gélose, trois fois de suite, en tournant la boîte à environ 60° pour obtenir une distribution égale.

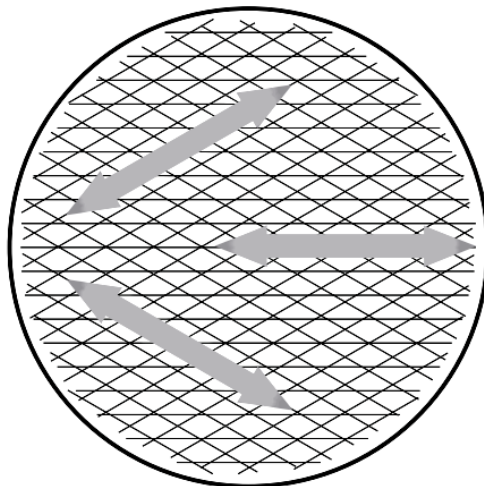


Figure. 1 Plaque de Mueller-Hinton à ensemer en stries avec l'écouvillon sur toute la surface du milieu, trois fois de suite, en faisant tourner la boîte 60° après chaque application.

La préparation des solutions à tester est réalisée à partir des cristaux dilués dans le DMSO. On creuse des puits d'un diamètre de 6 mm sur la surface de la gélose ensuite nous versons les solutions délicatement à l'aide d'une micropipette. Les boîtes de pétri sont d'abord laissées pendant 1h à température ambiante, pour une pré-diffusion des substances, avant d'être incubées à 37° pendant 24h.

V. 5. Résultats et interprétation

L'activité anti bactérienne des antibiotiques s'exerce à travers cinq modalités en fonction des molécules [1] :

- Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne ;
- Inhibition de la synthèse protéique ;
- Inhibition de la synthèse des acides nucléiques (ADN, ARN) ;
- Modification de la perméabilité des membranes ;
- Inhibition de voies métaboliques particulières.

Dans cette étude, l'activité antibactérienne des composés (ligands, sel métallique, complexes et DMSO) a été évaluée sur la croissance in vitro de six souches bactériennes.

Des antibiotiques standards telles que : la Colistine, la Fosfomycine, la Gentamycine, l'Erythromycine, la Rifampicine, l'Amikacine, l'Ofloxacin et l'Amoxicilline ont été utilisés comme témoins positifs et le solvant DMSO comme contrôle négatif. Par ailleurs, l'activité antimicrobienne du sel métallique AgNO_3 a été examinée dans le but de dissocier son pouvoir inhibiteur de celui des complexes $[\text{Ag}(\text{L}1)](\text{NO}_3)$ et $[\text{Ag}(\text{L}2)]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$.

Les résultats de cette activité sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Composés (20 mg.ml ⁻¹)	Diamètre de zone d'inhibition Ø (mm)					
	Gram (-)			Gram (+)		
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Salmonella Typhimurim</i>	<i>Klebsiella Pneumoniae</i>	<i>Serratia Marcescens</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Streptococcus</i>
Composé I (L1)	-	-	-	15	-	-
Composé II (L2)	-	-	-	11	-	-
Composé III [Ag(L1)](NO ₃)	14	17	16	17	20	18
Composé IV [Ag(L2)] _n (NO ₃) _n (H ₂ O)	19	16	28	17	18	16
AgNO ₃	12	17	16	16	27	16
DMSO	-	-	-	-	-	-
Colistine	17	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé
Fosfomycine	27	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé
Gentamycine	26	Non testé	29	-	Non testé	23
Erythromycine	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé	-	16
Rifampicine	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé	13	Non testé
Amikacine	Non testé	Non testé	17	-	Non testé	Non testé
Ofloxacine	Non testé	Non testé	-	Non testé	Non testé	Non testé
Amoxicilline	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé	Non testé	30

Tableau.1. Activité antibactérienne des composés (L1), (L2), [Ag (L1)] (NO3) et [Ag (L2)]_n (NO3)_n(H2O) par la méthode de diffusion en puits

Les résultats obtenus montrent que les ligands libres (L1) et (L2) sont inactifs contre toutes les souches testées à l'exception de *Serratia Marcescens* où la zone d'inhibition est égale à 15 mm pour (L1) et 11mm pour (L2). Pour le DMSO, aucune inhibition de croissance n'a été observée. Par ailleurs, la coordination de l'ion métallique Ag(I) avec les ligands (L1) et (L2) s'est traduite par la présence d'une activité antibactérienne des composés [Ag (L1)] (NO3) et [Ag (L2)]_n (NO3)_n(H2O). En effet, ces complexes d'argent présentent des zones d'inhibition de croissance assez larges vis-à-vis des bactéries testées. L'activité antibactérienne du complexe

[Ag (L2)]n (NO3)n(H2O), comparée à celle de la Gentamycine, est assez remarquable contre *Klebsiella Pneumoniae*.

Les complexes d'argent [Ag (L1)] (NO3) et [Ag (L2)]n (NO3)n(H2O) présentent, quant à eux, une activité antibactérienne contre le *Staphylococcus aureus* meilleure que celle de la Rifampicine.

Pour la *Salmonella typhimurim* et la *Streptococcus* le nitrate d'argent a des valeurs d'inhibition du même ordre de grandeur que celui des complexes [Ag (L1)] (NO3) et [Ag (L2)]n (NO3)n(H2O) se situant entre 16 et 18 mm de diamètre.

Pour *E. coli*, les complexes d'argent en question, présentent une activité antimicrobienne meilleure que celle du nitrate d'argent.

A ce jour, les modes d'action des ions Ag^+ ne sont pas complètement élucidés en raison de leur complexité. Cependant, les principaux mécanismes d'action sont connus et rapportés dans la littérature [2-4]. Parmi ces mécanismes on peut citer :

- L'arrêt du processus de réplication
- La diminution de la résistance de la paroi
- L'augmentation de la perméabilité au niveau de la membrane cytoplasmique bactérienne
- L'inhibition des enzymes respiratoires provoquant une asphyxie de la bactérie.

Les ions Ag^+ interagissent avec les groupements chargés négativement tels que les thiols (-SH), avec les acides aminés comme la glutamine ainsi qu'avec les fonctions amides des liaisons peptidiques [5]. L'interaction de l'ion Ag^+ avec les groupements chargés négativement présents sur la membrane externe de la bactérie provoque des dommages structurels. Ces derniers augmentent la perméabilité membranaire ce qui facilite la pénétration du principe actif dans la cellule Figure 1 [6].

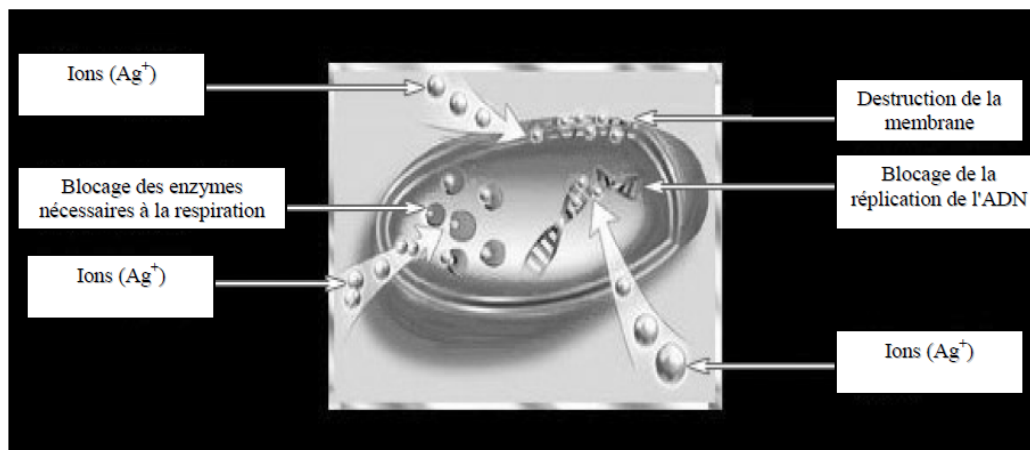


Figure 1. Site d'action des ions Ag^+ sur les cellules bactérienne.

A partir des résultats obtenus on peut donner une explication plausible au mécanisme d'action. Le caractère lipophile du ligand (**L2**), possédant une faible activité antimicrobienne contre les bactéries gram-négatives (*Serratia Marcescens*), peut être amélioré par complexation [7]. Comme nous l'avons constaté précédemment, le ligand (**L2**) est inactif contre *Klebsiella Pneumoniae* tandis que son complexe d'argent $[Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)$ possède une activité antimicrobienne assez remarquable par comparaison à celle de la Gentamycine. La complexation du ligand (**L2**) a permis au complexe $[Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)$ de traverser la membrane phospholipidique de la *Klebsiella pneumoniae*; une fois à l'intérieur de la cellule la réaction de ligation et la présence du groupement triazole, possédant des atomes donneurs (azote) pour les ions de métaux de transition, peuvent expliquer l'activité mesurée. En effet, les agents chélateurs sont capables de perturber le métabolisme des micro-organismes en s'accaparant le métal nécessaire pour les réactions vitales ou en inhibant le rôle biologique des protéines dépendantes des métaux. En l'occurrence, l'activité biologique du complexe $[Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)$ observée est interprétée comme un effet synergique complémentaire des propriétés chélatentes du ligand (**L2**) et de l'activité antimicrobienne de l'ion Ag^+ et ce conjointement avec une lipophilie accrue du ligand (**L2**) lors de la réaction de complexation. Ceci peut expliquer pourquoi le ligand libre (**L2**) semble inactif et pourquoi le complexe d'Argent possède une activité antimicrobienne supérieure à celle du nitrate d'Argent. Les résultats de cette analyse antibactérienne sont représentés dans le diagramme ci-dessous.

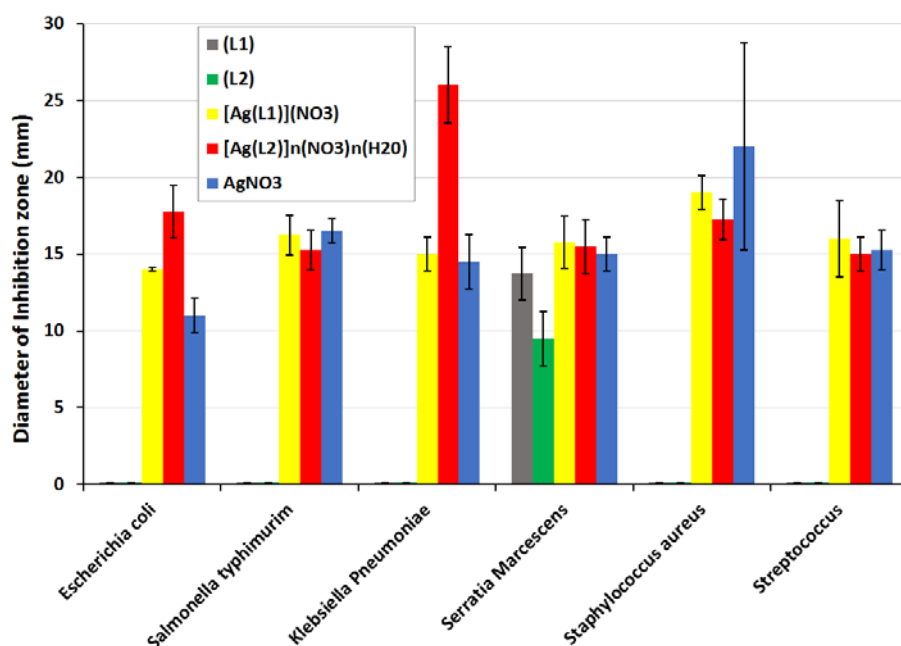


Figure. 2: Activité antibactérienne des quatre composés élaborés.

Conclusion

Dans cette dernière partie du travail, nous avons étudié, par la méthode de diffusion en milieu gélosé, le pouvoir inhibiteur des composés **(L1)**, **(L2)**, **[Ag(L1)](NO3)** et **[Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)** tout en le comparant avec celui des antibiotiques approuvés. Les résultats obtenus montrent que les ligands libres **(L1)**, **(L2)** sont inactifs contre toutes les souches testées à l'exception de *Serratia Marcescens* où la zone d'inhibition est égale à 15 mm pour **(L1)** et 11mm pour **(L2)**. La coordination de l'ion métallique Ag(I) avec le ligand **(L1)** et **(L2)** a nettement amélioré cette activité. Toutefois, dans certains cas cette activité est supérieure à celle des antibiotiques tel que l'Amikacine et **[Ag(L2)]n(NO3)n(H2O)** contre *Klebsiella Pneumoniae* dont les zones d'inhibition sont, respectivement, de 17 mm et 28 mm. Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet du caractère lipophile des ligands libres.

Références :

- [1] L. M. Prescott, Microbiologie. Bruxelles : De Boeck, (2013)
- [2] Q.L Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, et *al.* J. Biomed. Mater. Res. (2000), 52, 662-668.
- [3] W. Jung, H. Koo, K. Kim, S. Shin, et *al.* Appl. Environ.Microbiol. (2008), 74, 2171-2178.
- [4] Holt K.B. and A.J. Bard Biochemistry. (2005), 44, 13214-13223.
- [5] Ng K.M., W.K. Li, S.K. Wo, C.W. Tsang, N.L., Phys. Chem. (2004), 6, 144.
- [6] C. Pierard-Franchimont, P. Quatresooz, P. Paquet, F. Henry, et *al.* Rev. Med. Liège. (2004), 59, 403.
- [7] R.A. Haque, S.Y. Choo, S. Budagumpi, M.A. Iqbal, et *al.* Eur. J. Med. Chem. (2015), 90, 82-92.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration Franco-Algérienne entre l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) de l'Université de Constantine 1 et le laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations CRM2 de la faculté des sciences Université de Lorraine. Le but de la thèse est de synthétiser et d'étudier les propriétés physico-chimiques et biologiques des bases de Schiff et leurs complexes métalliques.

Au début de ce manuscrit, nous avons présenté une étude bibliographique portant sur les bases de Schiff en particulier celles à base de triazole et leurs complexes métalliques.

Dans la première partie du travail, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation des cinq composés élaborés. Ces composés ont été caractérisés par des analyses préliminaires utilisant la spectroscopie IR et UV-Vis. Les structures cristallines de ces composés ont été déterminées à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal à basse température (100K).

Dans la deuxième partie, nous avons présenté une étude structurale complète des cinq composés synthétisés (**L1**), (**L2**), (**L3**), [**Ag (L1)**](NO₃) et [**Ag(L2)**]_n(NO₃)_n(H₂O). Cette étude, effectuée par diffraction des RX sur monocristal, nous a permis de mettre en exergue l'effet des substituants sur l'empilement cristallin via les interactions intermoléculaires et notamment les liaisons hydrogène. En effet, l'ajout d'un groupement OH en passant du ligand (**L1**) au ligand (**L2**), a transformé les chaînes des liaisons hydrogène unidimensionnelles en plan bidimensionnels formés par une suite de cycles. La substitution de ces deux groupements OH par deux atomes de chlore dans le ligand (**L3**) a engendré la création d'interactions type halogène renforçant ainsi l'empilement cristallin de ce composé. Les deux ligands (**L1**) et (**L2**) ont été complexés par de l'argent en utilisant le sel AgNO₃. Le groupement additionnel dans le ligand (**L2**), a permis l'obtention par complexation par l'argent d'un polymère, alors que dans le cas de (**L1**), avec le même métal et dans les mêmes conditions on n'a obtenu qu'un dimère. L'étude qualitative et quantitative des interactions intermoléculaires des deux ligands et de leurs complexes, a été réalisée en utilisant les surfaces d'Hirshfeld. Ces dernières présentent un outil de visualisation très performant en examinant les interactions intermoléculaires et en mesurant les distances entre les atomes impliqués dans les contacts rapprochés. Dans cette analyse, différents modes de représentation ont été utilisés pour examiner ces interactions tels que d_i , d_e , d_{norm} , shape index et curvedness. Du point de vue graphique le d_{norm} est le plus adéquat pour l'illustration des liaisons hydrogène. Quant aux interactions de type $\pi \dots \pi$, la propriété shape-index est la plus appropriée. Enfin, pour étudier l'environnement de l'ion

métallique dans le cristal nous avons utilisé la propriété curvedness et ce dans le but de mettre en évidence les types d'interaction présents autour de l'Ag (I).

Se trouvant dans l'impossibilité de complexer le ligand (L3) contenant les deux atomes de chlore, une étude comparative de la densité de charge entre le ligand (L3) et le ligand (L2) a été réalisée, et ce dans le but d'examiner l'influence de la substitution des groupements hydroxyles par les atomes de chlore sur la réactivité de nos bases de Schiff.

Dans la première partie de ce chapitre nous avons abordé certaines méthodes/outils (affinement à l'aide d'un modèle de charge non-sphérique IAM, affinement multipolaire basé sur le formalisme Hansen et Coppens, analyse topologique et le potentiel électrostatique). Les données obtenues, à l'issue des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal à haute résolution et à basse température des ligands (L2) et (L3), nous ont permis de modéliser la distribution électronique cristalline. Nous avons, donc, constaté en fin d'affinement sphérique que le modèle IAM ne prend pas en considération la déformation de la densité électronique due à la formation des liaisons interatomiques. Pour reproduire l'asphéricité de la distribution de la densité électronique de valence et dans le but d'aboutir à un modèle très proche du modèle réel, nous avons utilisé le modèle multipolaire développé, à cet effet en 1978, par N. K Hansen et P. Coppens. L'affinement simultané de tous les paramètres risquant de nous mener vers un modèle irréaliste, nous avons utilisé une stratégie d'affinement qui n'est qu'une suite d'étapes au cours desquelles on affine, par partie, et de manière cyclique les paramètres jusqu'à l'obtention de la convergence.

A la fin de l'affinement multipolaire les facteurs d'accord montrent une bonne convergence statistique avec un R de 3% pour (L2) et 2% pour (L3). Cette convergence est confirmée par les cartes de densité résiduelle tracées en fin de cet affinement.

L'étude topologique de la densité de charge de ces composés, basée sur le calcul des dérivées successives de la densité électronique, permet d'analyser les interactions intra et interatomiques. Le potentiel électrostatique a été calculé à partir du modèle multipolaire à l'aide du programme Vmopro ce qui nous a permis d'identifier les sites nucléophiles et électrophiles. La comparaison des propriétés électrostatiques des deux ligands indique clairement que la réactivité du ligand (L2) est plus favorable à la complexation par rapport à celle du ligand (L3). Ceci peut, éventuellement, expliquer la difficulté que nous avons rencontrée pour la complexation du ligand (L3).

La dernière partie de cette thèse traite des propriétés antibactériennes des composés obtenus ; une étude in-vitro de ces derniers a été effectuée afin d'examiner leur pouvoir inhibiteur par rapport à six souches : *Escherichia coli*, *Salmonella Typhimurim*, *Klebsiella Pneumoniae*,

Serratia Marcescens, *Staphylococcus aureus* et *Streptococcus*. Dans cette partie, nous avons utilisé la méthode de diffusion en milieu gélosé. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux des antibiotiques approuvés tels que : la Colistine, la Fosfomycine, La Gentamicine, l'Erythromycine, la Rifampicine, l'Amikacine et l'Amoxicilline.

Ces résultats ont montré que les ligands libres (**L1**) et (**L2**) sont inactifs contre toutes les souches testées à l'exception de la *Serratia Marcescens* où la zone d'inhibition est égale à 15 mm pour (**L1**) et 11mm pour (**L2**). En revanche, les complexes d'argent [**Ag (L1)**] (**NO3**) et [**Ag(L2)**]**n(NO3)n(H2O)** présentent un pouvoir inhibiteur très important qui se traduit par une activité antibactérienne remarquable, comparée à celle de la Gentamycine, est assez contre *Klebsiella Pneumoniae*.

PUBLICATION



Contents lists available at ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica



Research paper

Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and antimicrobial activities of two triazole Schiff bases and their silver complexes

Zakaria Bouhidel^a, Aouatef Cherouana^a, Pierrick Durand^b, Abdelatif Doudouh^b,

Filippo Morinib^c, Benoit Guillot^b, Slimane Dahaoui^b

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Département de Chimie, Université des frères Mentouri-Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria
^bCRM2 (UMR UL-CNRS 7036), Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, BP 70239, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX, France
^cCenter of Molecular and Materials Modelling, Hasselt University, Agoralaan Gebouw D, B-3590 Diepenbeek, Belgium

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Keywords:
Schiff bases
Silver complexes
Hydrogen bonding
Hirshfeld surfaces
Antimicrobial activity

The present work describes the synthesis, structural characterization, Hirshfeld analysis, and antibacterial assays of two hydroxy Schiff bases with triazole moiety: N-[(E)-(3-hydroxy)methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine (L1) and N-[(E)-(2,4-dihydroxy)methylidene]-4H-1-2-4 triazol-4-amine (L2). The interaction of these two Schiff bases with AgNO₃ leads to Ag(I) dimer [Ag(L1)](NO₃)₂ in the case of the first ligand (L1) and polymer [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) for (L2). Crystal structure determination and Hirshfeld analysis reveal the presence of two important hydrogen bond interactions in the four compounds, O...H and H...N, involving nitrogen atoms of triazole ring. Contribution of these two types of hydrogen bonds evolves inversely from (L1) which contains one -OH, to (L2) containing two -OH, then to [Ag(L1)](NO₃)₂ dimer and finally to [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) polymer. Indeed, we observed an increase of the percentage to the Hirshfeld surfaces of O...H contribution from (L1) to [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) passing by (L2) and [Ag(L1)](NO₃)₂, while the percentage of N...H decrease in the same way. Antibacterial activity of the free ligands (L1), (L2) and their silver complexes [Ag(L1)](NO₃)₂ and [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) were evaluated against four Gram-negative (*E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *Klebsiella pneumoniae* and *Serratia marcescens*) and two Gram-positive (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus*) bacteria strains, using the standard antibiotics, Colistin, Fosfomicin, Gentamycin, Erythromycin, Rifampicin, Amikacin, Ofloxacin and Amoxicillin as positive controls. AgNO₃ salt was also used as second control test. The results of this evaluation reveal that, while the two Schiff bases inhibit the growth of the *Serratia Marcescens* bacterium only, the two Ag(I) complexes are active for all bacteria, with activities comparable to the ones of silver nitrate. However, [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) complex appears significantly more efficient than the AgNO₃ salt against *Klebsiella Pneumoniae*.

1. Introduction

Schiff bases i.e. R₂C = NR' (R and R' ≠ H), are an important class of organic compounds reported for the first time in 1864 by Hugo Schiff [1]. This family of compounds is used as starting materials in the synthesis of important drugs, such as antibiotics and antitumor substances [2–4]. A number of these bases have been reported to possess antioxidant, [5–9,10] anticonvulsant analgesic, [11] antitubercular, [12] and diuretic [13] activities. Schiff bases have often been used as chelating ligands in the field of coordination chemistry for obtaining metal-based supramolecular assemblies, with a large number of

potential applications such as catalysis, [14–15] photochemistry, [16] luminescence, [17] sensing, [18] magnetism, [19–20] gas storage, [21–23] gas purification, [24–25] and medicine [26–30].

Our interests have been in the synthesis, the characterization and the biological properties of heterocyclic Schiff bases and their Ag(I) complexes, where heterocycles are chosen as 1-2-4 triazole groups. Triazole moieties are indeed known as important polar pharmacophore able to act either as hydrogen bond donor or acceptor, and thus ready to interact with a variety of partners in biological systems. Triazole heterocyclic rings are thus considered as pharmacologically important scaffolds and are indeed used in many drugs associated to diverse

Corresponding authors.
E-mail address: c_aouatef@yahoo.fr (A. Cherouana).

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.05.028>
Received 15 November 2017; Received in revised form 8 April 2018; Accepted 21 May 2018
Available online 26 May 2018
0020-1693/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

biological activities [31,32]. On the other hand, ionic silver is known for its antimicrobial properties for many centuries. Even if the precise mechanisms by which it is able to inhibit bacterial growth is still studied nowadays, it is commonly admitted that silver can kill bacteria by entering cells through impairment of enzymes binding Ag(I) ions on the surface of cell wall. Once inside the cell, proposed mechanisms range from the deactivation or the denaturation of essential enzymes by interaction between silver and sulfhydryl-containing molecules, to DNA denaturation by intercalation between base pairs. In any case, these mechanisms lead to a deep disruption of the cell metabolism and, finally, to cell death [33,34]. Despite the historical knowledge of the antimicrobial properties of silver ions, the discovery and the development of antibiotics significantly reduced the search of new silver-based bactericidal agents and, overall, the use of silver in medicine. Nowadays the use of silver in medicine is in practice limited to burns treatment with silver sulfadiazine and wound management, for instance using dressings or medicinal devices coated with silver nanoparticles [35]. However, the emergence of antibiotic resistant bacteria strains and of multidrug-resistant organisms quite recently changed the situation and prompted the search of new antimicrobial drugs relying on the well-known properties of silver, such as silver coordination compounds. For instance, the literature is abundant concerning the development of silver complexes with N-heterocycles (including triazoles), or N-heterocyclic carbenes [36], and the evaluation of their antibiotic properties. In addition to the evaluation of biological activities of our triazole substituted Schiff bases and their Ag(I) complexes, this study can be a plus for the construction of metal–organic frameworks (MOFs) with novel topology and for the crystal engineering of molecular architectures organized by coordination bonds and supramolecular contacts (such as hydrogen bonding, π - π interactions). Indeed, Ag(I) is a favourable building block for constructing MOFs because of its flexible coordination numbers and weak metal-metal or metal-ligand interactions [37–38].

2. Experimental

2.1. Reagents and measurements

All reagents were commercially available, purchased from Sigma-Aldrich, and used without further purification. The IR spectra were recorded on a Nicolet 5700 FT-IR Thermo Scientific spectrophotometer using powder in mixed KBr pellets in the range of 400–4000 cm^{-1} . The UV–Vis spectra were recorded at room temperature in the range of 100–900 nm, on a Cary 4000 Varian UV–Visible spectrophotometer by dissolving the compounds in DMSO.

2.2. Procedure of synthesis of the two Schiff bases and their silver complexes

2.2.1. Synthesis of N-[(E)-(3-hydroxyphenyl)methylidene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine (L1)

3-Hydroxybenzaldehyde (0.244 g, 2 mmol), was added to an ethanolic solution (15 ml) of 4-amino-4H-1,2,4-triazole (0.161 g, 2 mmol) containing few drops of glacial acetic acid. The reaction mixture was stirred for 6 h under reflux at 75°. The resulting yellow solution was cooled in an ice bath. The crystalline powder obtained was filtered off, washed with ethanol and dried under vacuum. Pure colourless crystals for (L1) diffraction were obtained by recrystallization in acetonitrile/ H_2O . ^1H NMR (250 MHz, [D6] DMSO, 300 K): δ = 9.04 (2H, s, H₁, H₂), 8.85 (1H, s, H₃), 7.36 (1H, m, H₈), 7.31 (1H, m, H₅), 7.26 (1H, m, H₇), 6.89 (1H, m, H₉) ppm. ^{13}C NMR (250 MHz, [D6] DMSO, 300 K) δ = 159.76 (C₆), 158.27 (C₃), 140.09 (C₁–C₂), 134.00 (C₈), 131.50 (C₉), 121.69 (C₅), 120.83 (C₇), 115.07 (C₄) ppm. (Supp. 1). $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (188.19): calcd. C 57.44, H 4.28, N 29.77, O 8.50; found C 57.54, H 4.35, N 29.90, O 8.55.

2.2.2. Synthesis of N-[(E)-(2,4-dihydroxyphenyl)methylidene]-4H-1,2,4-triazol-4-amine (L2)

The pure crystals of second Schiff base (L2) was synthesized by the same procedure used for (L1). However, in this case, we use 2,4-dihydroxybenzaldehyde (0.276 g, 2 mmol) instead of 3-hydroxybenzaldehyde. ^1H NMR (250 MHz, [D6] DMSO, 300 K): δ = 8.98 (2H, s, H₁, H₂), 8.89 (1H, s, H₃), 7.56 (1H, d, j = 8.6 Hz, H₉), 6.41 (1H, dd, j = 8.6 Hz, 2.0 Hz, H₈), 6.34 (1H, d, j = 2.0 Hz, H₆) ppm. ^{13}C NMR (250 MHz, [D6] DMSO, 300 K) δ = 163.80 (C₅), 161.12 (C₇), 158.43 (C₃), 139.90 (C₁–C₂), 132.37 (C₉), 110.57 (C₆), 109.75 (C₈), 103.57 (C₄) ppm. (Supp. 2). $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (188.19): calcd. C 52.89, H 3.92, N 27.43, O 15.67; found C 53.00, H 3.99, N 27.44, O 15.80.

2.2.3. Synthesis of [Ag(L1)](NO₃) and [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O)

Complexes [Ag(L1)](NO₃) and [Ag(L2)](NO₃)(H₂O) were prepared by the reaction of (L1) and (L2) respectively with AgNO₃ (0.3:0.3 mmol) in 14 ml of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) solution. After stirring for about 30 min at 50 °C, the resulting solutions were filtered. Colourless single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the two solutions after few days. For [Ag(L1)](NO₃): AgC₁₈H₁₆N₉O₃ (546.27): Ag 19.75C 39.54, H 2.93, N 23.06, O 14.64; found Ag 19.90C 39.54, H 3.05, N 23.09, O 14.70. For [Ag(L2)](NO₃)(H₂O): AgC₉H₁₀N₅O₆ (392.09): Ag 27.51C 27.54, H 2.55, N 17.85, O 24.48; found Ag 27.60, C 27.56, H 2.80, N 17.95, O 24.67.

2.3. X-ray crystallography

A suitable crystal of each compound was glued to a glass fiber mounted on dual source supernova with the large area Atlas CCD detector. Diffraction data were collected using the Mo-K α radiation at 100 K. Correction for Lorentz-polarization effect, peak integration and reduction were carried out with CrysAlisPro package [39]. The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least squares method using SHELX programs [40]. All non-hydrogen atoms are placed appropriately and refined anisotropically. All H atoms were located in difference electron-density maps and were treated as riding on their parent atoms, with C–H = 0.93 Å, N–H = 0.85 Å, O–H = 0.84 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2U_{\text{eq}}(\text{X})$ (X = C and N) and $-1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$.

The crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publications No. CCDC 1582965–1582968. Copies of available material can be obtained, free of charge, on application to the Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, fax: +44 (0) 1223 336033 or Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Relevant crystal data are listed in Table 1 together with refinement detail.

2.4. Hirshfeld surface analysis

In order to have a better understanding of the intermolecular interactions within the crystal structure, Hirshfeld surface analysis [41] has been undertaken. It consists in partitioning the crystal electron density into molecular fragments. Thus, the Hirshfeld surface can be defined as the border between regions where promolecule electron density surpasses that from all neighbouring molecules over the rest of the crystal. The Hirshfeld surface, which envelops the molecule, is defined as an isosurface of $w(r) = 0.5$, where $w(r)$ is a molecular weight function derived from the spherically averaged atomic electron densities $\rho_i(r)$ [42]:

$$w(r) = \frac{\sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i(r)}{\sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i(r)}$$

The normalized contact distance d_{norm} is the sum of the distances of any surface point to the nearest interior (d_i) and exterior (d_e) atom, normalized by the van der Waals radii of the atoms, Spackman et al.

Table 1
Crystal data, data collection and structure refinement for the four title compounds.

Crystal data	(L1)	(L2)	[Ag(L1)](NO ₃)	[Ag(L2)](NO ₃)(H ₂ O)
Chemical formula	C ₉ H ₈ N ₄ O	C ₉ H ₈ N ₄ O ₂	C ₁₈ H ₁₆ AgN ₈ O ₂ ·NO ₃	C ₉ H ₈ AgN ₄ O ₂ ·NO ₃ ·H ₂ O
Mr	188.19	204.19	546.27	392.09
Cell setting, space group	Orthorhombic, Pna2 ₁	Monoclinic, P2 ₁ /n	Triclinic, P1	Monoclinic, P2 ₁ /n
Temperature (K)	100 (2)	100 (2)	100 (2)	100 (2)
Unit cell parameters	a = 22.284(5) Å b = 9.8594(2) Å c = 3.7808(1) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 5.8440(5) Å b = 21.118(2) Å c = 7.5764(8) Å α = 90° β = 107.094(5)° γ = 90°	a = 8.751(5) Å b = 9.625(5) Å c = 12.313(5) Å α = 90.081(5)° β = 97.473(5)° γ = 99.838(5)°	a = 12.5270(4) Å b = 8.2643(3) Å c = 12.5996(3) Å α = 90° β = 103.151(3)° γ = 90°
V (Å ³)	847.23(3)	893.74(15)	1012.9(9)	1270.16(7)
Z	4	4	2	4
D _x (Mg m ⁻³)	1.475	1.518	1.791	2.050
Radiation type	Cu K α	Mo K α	Mo K α	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0.86	0.11	1.05	1.63
Crystal form, colour	Prism, colourless	Prism, colourless	Prism, colourless	Prism, colourless
Crystal size (mm)	0.15 × 0.10 × 0.09	0.20 × 0.10 × 0.10	0.10 × 0.10 × 0.08	0.20 × 0.10 × 0.10
Diffractometer	Agilent SuperNova CCD	Agilent SuperNova CCD	Agilent SuperNova CCD	Agilent SuperNova CCD
	diffractometer	diffractometer	diffractometer	diffractometer
	ω-scans	ω-scans	ω-scans	ω-scans
	Integration	Integration	Integration	Integration
	0.908, 0.938	0.889, 0.940	0.708, 0.750	0.896, 0.946
	15602, 1787, 1574	8605, 2267, 1440	21173, 6041, 4082	32791, 6508, 4856
Data collection method				
Absorption correction				
T _{min} , T _{max}				
No. of measured, independent and observed reflections (I > 2σ(I))				
R _{int}				
θ _{max} (°)				
Refinement on	0.059	0.049	0.037	0.036
R[F ₂ > 2σ(F ₂)], wR(F ₂), S _a	76.5	28.6	30.5	37.7
No. of reflections	F ₂	F ₂	F ₂	F ₂
No. of parameters	0.053, 0.135, 1.04	0.057, 0.200, 1.08	0.041, 0.164, 1.09	0.029, 0.070, 1.05
(Δ/σ) _{max}	1663 reflections	2267 reflections	6041 reflections	2815 reflections
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	127	136	298	167
	< 0.01	< 0.01	0.001	0.001
	0.60, -0.32	0.42, -0.37	0.63, -0.93	0.75, -0.83

$$^a R_{int} = \sum (F_{02} - \langle F_{02} \rangle) / \sum (F_{02})$$

$$^b R(F_2) = \sum | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|$$

$$^c wR(F_2) = [\sum w(F_{02} - F_{c2})^2] / [\sum w(F_{02})^2]^{1/2}$$

$$^d \text{Goodness-of-fit } S = [\sum w(F_{02} - F_{c2})^2 / (n - p)]^{1/2}, \text{ where } n \text{ is the number of reflections and } p \text{ the number of parameters.}$$

[43]. The Hirshfeld surfaces were computed to explore the contributions of non-covalent interactions in the crystal structures using Crystal Explorer 3.1 software [44].

3. Results and discussion

3.1. FT-IR spectroscopy

The spectrum of the triazole Schiff bases, (L1) and (L2), exhibit remarkable bands at 1611 and 1605 cm⁻¹ respectively due to the formation of the imine group (C=N) [45–46], Supp. 3 (Supplementary materials). Furthermore, the ν(O–H) bands of the weak intensity were observed in the range 3100–3150 cm⁻¹. These bands do not shift to lower wave number in the spectra of the complexes indicating the non-participation of the imine nitrogen and the hydroxyl group in coordination to the metal ion [47]. In addition, the bands detected in the range of 1300–1500 cm⁻¹ is due to the ν(N–N) stretching vibration of the triazole moiety. This band is shifted to higher wave number in the complex spectra suggesting the participation of the two nitrogen atoms N1 and N2 of triazole in coordination to the metal ion [48].

3.2. UV–visible spectroscopy

The UV–visible absorption of the four compounds display two bands observed in DMSO in the range of 260–400 nm. The first band observed around 320 nm is owing to the low energy π–π* transition of the imine group. The second band detected around 280 nm was assigned as a moderate π–π* transition of the aromatic ring Table S1 and Supp. 4 (Supplementary materials). These bands undergo a hypsochromic shift due to the coordination of the free ligand with the metal ion.

3.3. X-ray structure analysis

3.3.1. Crystal structure of (L1) and (L2)

The crystal structure of ligand (L2) has been reported by François Safin and co-workers [49], however, the data collection was done at room temperature on a twinned crystal, with insufficient data to have a good refinement of the structure (Ratio NO/NV: 6.8). These constraints affected the accuracy of the values of distances and angles.

The molecular structures of the two free ligands (L1) and (L2) are depicted in Fig. 1. The two compounds crystallize in the orthorhombic group space Pna2₁ for (L1) and in the monoclinic group space P2₁/n for (L2) with four molecules in the unit cell for each compound. The two Schiff bases (L1) and (L2) differ only by the positions and the nature of the substitutions on the six-membered aromatic ring: (L1) bears a single hydroxyl group at the C(6A) meta position while (L2) presents two hydroxyl substituent at the ortho and para positions. Both (L1) and (L2) are in their enolimine form, confirmed by the lengths of C–O bonds (1.368(3), 1.366(3) and 1.348(8) Å), and of C–C single bonds (1.469(3) and 1.451(3) Å) and C=N imine bond (1.278(3) and 1.279(3) Å) (Fig. 1). The two molecules have an almost planar E configuration with respect to the imine C=N double bond, as indicated by the value of –177.1(2)° for (L1) and 177.21(17)° for (L2) of the N(3A)–N(4A)–C(3A)–C(4A) torsion angle. The dihedral angles between aromatic rings in both ligands are comparable: 17.16° for (L1) and 19.51° (L2). The bond angles and distances in (L1) and (L2) are in agreement with similar compounds [50–52].

In the crystal structures formed by (L1) and (L2), the nitrogen atoms of triazole moieties interact with hydroxyl group through intermolecular O–H...N hydrogen bonds. In the case of (L1), the single hydroxyl group is hydrogen bonded to N(1A) allowing to form infinite

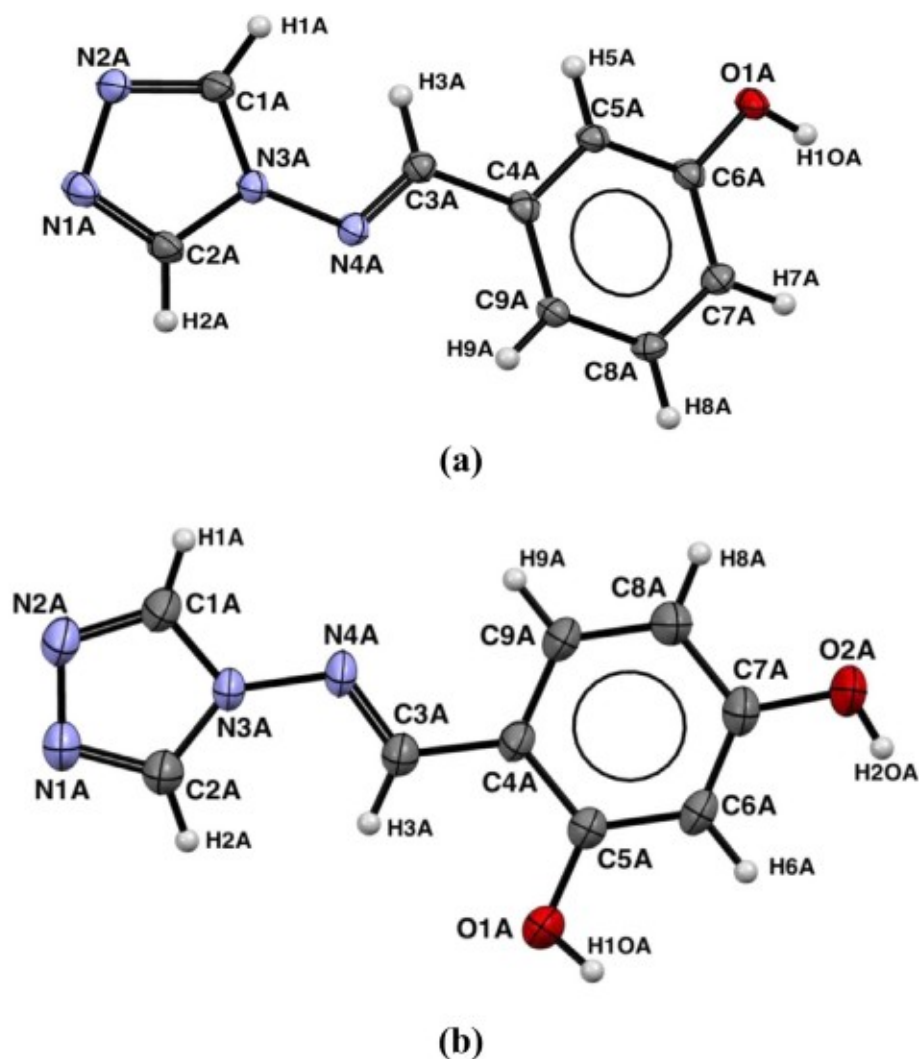


Fig. 1. ORTEP of the two ligands (L1) and (L2) with thermal displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. (a) (L1) and (b) (L2).

chains along a axis with a C(10) graph set motif [53–54]. The presence of the second OH in the case of (L2) has drastic consequences for the crystal packing. It leads indeed to the formation of another O–H...N hydrogen bond involving the second triazole nitrogen atom, transforming the infinite chain observed in the case of (L1) into R₄₄(29) rings, generating two-dimensional layers developing parallel to the (1 0 1) plane (Fig. 2) and (Table S2 in Supplementary materials). These hydrogen bonds replace the intramolecular ones between o-OH and imine nitrogen atom which are broken by the rotation of the phenolic ring [55].

In (L1), the azomethine nitrogen (N4A), which is not involved in O–H...N interaction, acts nevertheless as acceptor in a C4A–H4A...N4A hydrogen bond along b axis, giving rise to 2D layers built on the basis of alternating R₆₆(33) and R₃₃(18) rings, (Fig. 3a). Moreover, along the third direction (c axis), C1A–H1...O1A bonds between triazole and hydroxyl, and C2A–H2A...N1A bond between two triazole moieties ensure the supramolecular cohesion of the 2D layers, (Fig. 3b). The same C–H...O hydrogen bond links the 2D layers in (L2) along the b axis and leads to a three dimensional structure. In both crystal structures, π ... π interactions coexist with hydrogen bonding and participate in the final stability of the molecular assemblies. As shown in Fig. 4, in the case of (L1), the crystal packing presents clear triazole...triazole and phenyl...phenyl π ... π interactions. In the case of (L2), a single weaker π ... π stacking appears to form partially between the phenyl ring of a molecule and both the triazole moiety and the imine double bond

of the symmetry equivalent molecule obtained by translation along the a axis.

3.3.2. Crystal structure of the silver complexes [Ag(L1)](NO₃) and [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O)

Reaction of AgNO₃ with (L1) and (L2) yield a Ag(I) dimer for the first ligand and a polymer for the second one. As observed in the crystal structures of the isolated ligands, the presence of an extra hydroxyl group in (L2) compared to (L1) led to very different crystal structures of their corresponding silver complexes. The structure of the dimer issued by (L1) contains a dinuclear cation formed by two-symmetry related Ag(I) coordinated to four (L1) ligands, [Ag₂(L1)₄], and uncoordinated NO₃⁻ anions, Fig. 5. Each Ag(I) ion adopts a trigonal environment and the sum of angles around it, equal to 360.0°, indicates planarity of its geometry [56–57]. Ag(I) and Ag(I)(i) [(i) 2 – x, 1 – y, 1 – z] are bridged by two ligands, hereafter noted A and B, to form a six-membered ring {Ag₂N₄}. The Ag(I)...Ag(I) separation is 3.917 Å, which is significantly longer than the sum of the van der Waals radii of two Ag(I) cations (3.44 Å) [58]. The Ag–N separations (2.1812(12) Å and 2.1919(12) Å) are very similar in structures with such coordination bonds [59]. The ligand A is bitopic with the two nitrogen atoms N(1A) and N(2A), however, ligand B interacts with Ag(I) by only one nitrogen atom (N1B). The dihedral angles formed between the aromatic and triazole rings are 4.63° for A and 7.65° for B, much less than the 17.16° observed for the free ligand (L1), which indicate that they are nearly

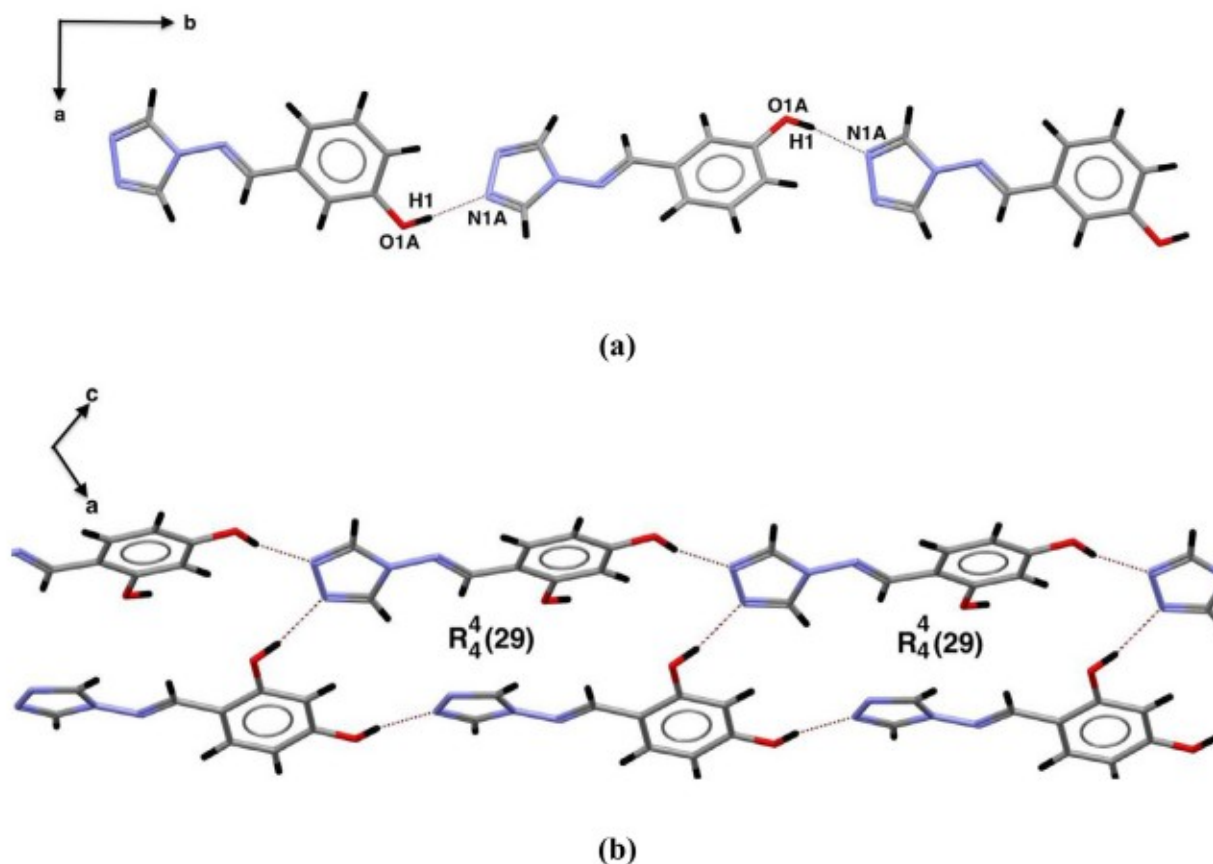


Fig. 2. O–H...N hydrogen bonds. (a) Infinite chains in (L1) and 2D layers (b) in (L2).

coplanar in the silver complex. In $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$, the O–H...N interaction, between two ligands, organizes the dimers into polymeric chains, built on the succession of $R_{22}(32)$ rings and developing in the $[1\ 1\ 0]$ direction, Fig. 6. O–H...O and C–H...O hydrogen bonds between ligands and nitrate anion organize these chains into 3D supramolecular network. In addition, π ... π and Ag... π interactions in conjunction with all hydrogen bonds contribute to the stability of the structure.

In the crystal structure of the second complex, $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, the coordination geometry of Ag(I) ion is square pyramidal with a basal plane constituted by N(1A) and N(2A) triazole nitrogen atoms in two (L2) molecules and by oxygen atoms of two NO_3^- anions. The apical direction of the square pyramid is defined by the O(1A) atom of the phenyl hydroxyl group located at ortho position. Ag(I) ions, being coordinated by the nitrogen atoms of triazole moiety, is found in distorted linear geometry (N(1A)–Ag(I)–N(2A)) of $179.31(5)^\circ$. This slight deviation from perfect linear geometry, is essentially due to the weak Ag...O interactions between Ag(I) and nitrate anion on one side and hydroxyl group on the other side (2.6892(12) Å and 2.7181(14) Å respectively). In the Cambridge Structural Database (CSD-2017, update Feb 2017), only two structures are reported considering these two weak interactions as Ag–O bond [60]. Ag(I) ions are connected via bridging ligand molecules to form polymeric chains along b axis Fig. 7. The dihedral angle between triazole and phenyl rings in the bitopic ligand (L2) in this polymer is the same as found for the free one (19.52°).

Interestingly, unlike in the free (L2) ligand, in the polymer $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, one S(6) intra-ligand O–H...N hydrogen bond is observed between the o-OH group of the phenyl ring and the azomethine nitrogen atom, Fig. 8. O–H...O hydroxyl-water hydrogen bonds connect polymeric chains in 2D sheets parallel to (bc) plane. C–H...O ligand-nitrate anion and π ... π interactions reinforce the crystal structure and contribute to the construction of 3D

supramolecular network. In the structure of $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, the presence of a structured water molecule is noteworthy. This water molecule fills a void formed by five (L2) molecules and a NO_3^- ion and is involved in three hydrogen bonds: two as donor to oxygen atoms of a NO_3^- ion and of a hydroxyl group of the ligand, and one as acceptor of hydrogen atom of the same hydroxyl group located in a symmetry related molecule (Fig. 8). This water molecule has probably a significant impact on the packing stability as the hydrogen bonds in which it is involved are among the shortest in the crystal structure, with oxygen–oxygen distances of 2.617(2) and 2.812(2) Å (see Table S3 in Supplementary materials).

3.3.3. Hirshfeld surfaces analyses of (L1), (L2)

The intermolecular interactions within the crystal structures of the ligands (L1) and (L2), and of their silver complexes were analysed by combining 3D Hirshfeld surface and 2D fingerprint plots. A better understanding of the molecular structure requires quantitative insights into the relative contributions of intermolecular interactions within the crystal [61]. For that purpose, Hirshfeld surfaces of the title compounds have been generated, and mapped over d_{norm} value (Fig. 9). The red hot spots on the surface indicate the presence of atoms in very close proximity to the outside of the Hirshfeld surface. The white surface means that the atoms are in medium proximity, while the blue surface shows little proximity of outside atoms.

Recently, these type of triazole compounds have been studied by Safin et al. [49]. In this paper we have used the Hirshfeld surfaces and 2D fingerprint plots analyses to perform a comparative study of the intermolecular interactions in two different families, the free ligands and their silver complexes. From the combination of the 3D Hirshfeld surface and 2D fingerprint plots of the (L1) and (L2) compounds, we notice that the intermolecular H...H contacts have the main contribution, corresponding to 31.3% and 29.5% of the total Hirshfeld surfaces

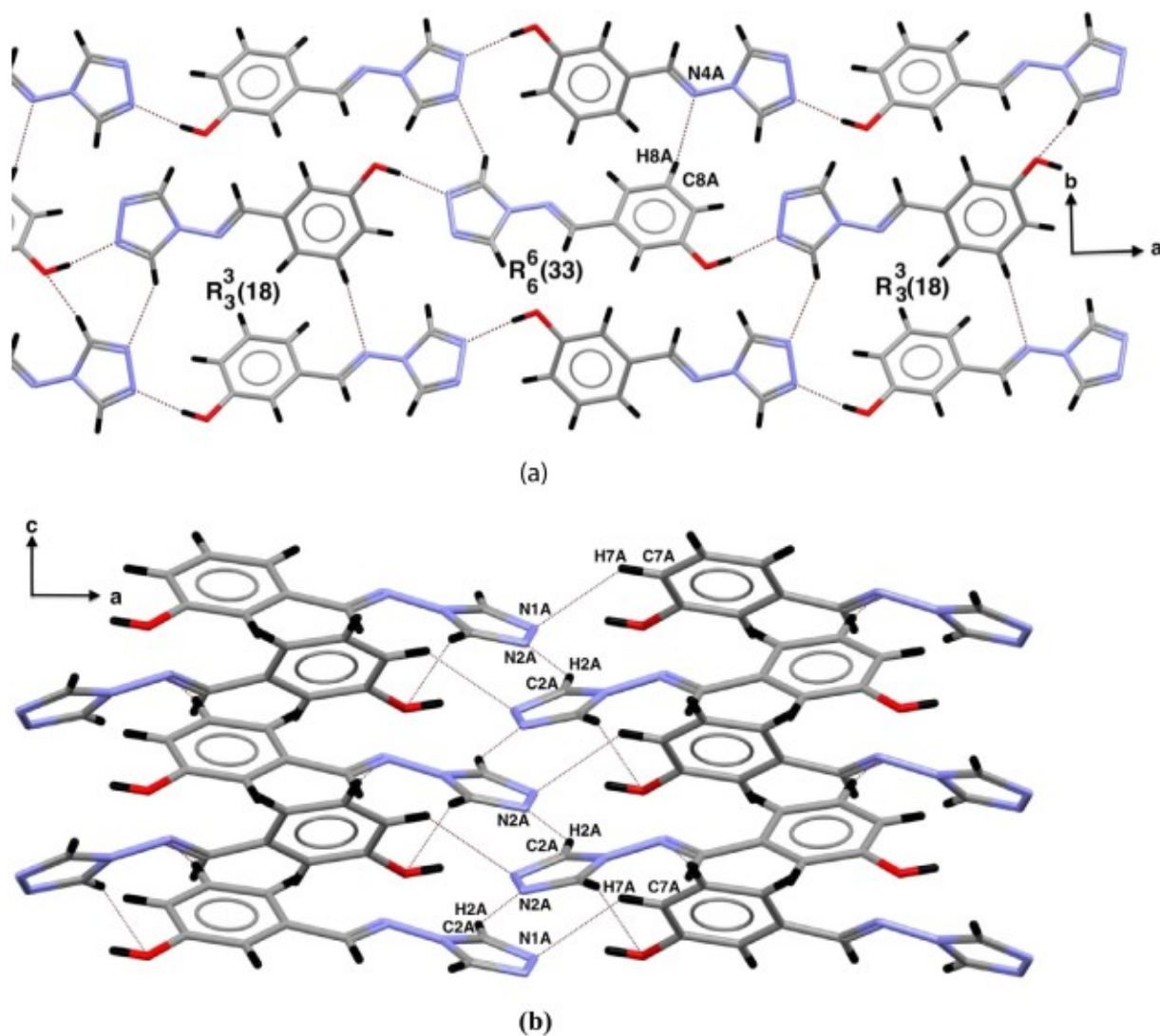


Fig. 3. C–H...N and C–H...O hydrogen bonds in (L1). (a) 2D layers generated by interactions involving azomethine nitrogen atoms. (b) Supramolecular structure of (L1).

areas (Supp. 5). For (L1) we observe the presence of short intermolecular H...H contact where $d_e = d_i \approx 1.13$ Å. Two red spots are depicted on the d_{norm} surfaces, Fig. 10. On the other hand, the intermolecular H...H contacts for (L2) are bit longer in the vicinity of 2.65 and 2.86 Å, these contacts are manifested as white spots on d_{norm} which are considered as weak interaction.

As shown previously, the stabilization of the crystal structure is provided for the two structures by hydrogen bonds. In the fingerprint

plots of both (L1) and (L2), N...H contacts are depicted in Supp. 5 (supplementary materials), as a pair of sharp spikes at $d_e + d_i \approx 1.8$ Å. These contacts in the two structures (L1) and (L2) have considerable contribution on Hirshfeld surface of 27.3% and 23.3%, respectively (Fig. 12).

The red spots on the d_{norm} surfaces in Fig. 11 are due to the Hc...N and Ho...N contacts corresponding to C–H...N and O–H...N hydrogen

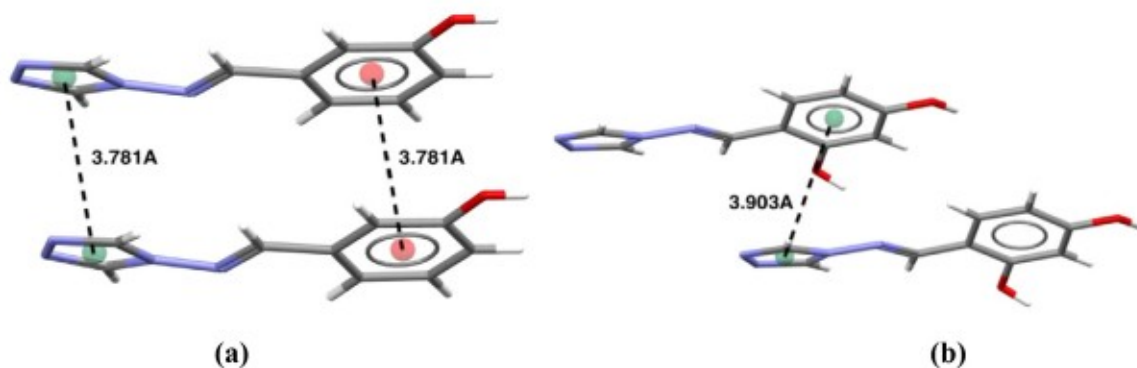


Fig. 4. π ... π interactions. (a) phenyl...phenyl and triazole...triazole in (L1). (b) phenyl...triazole in (L2).

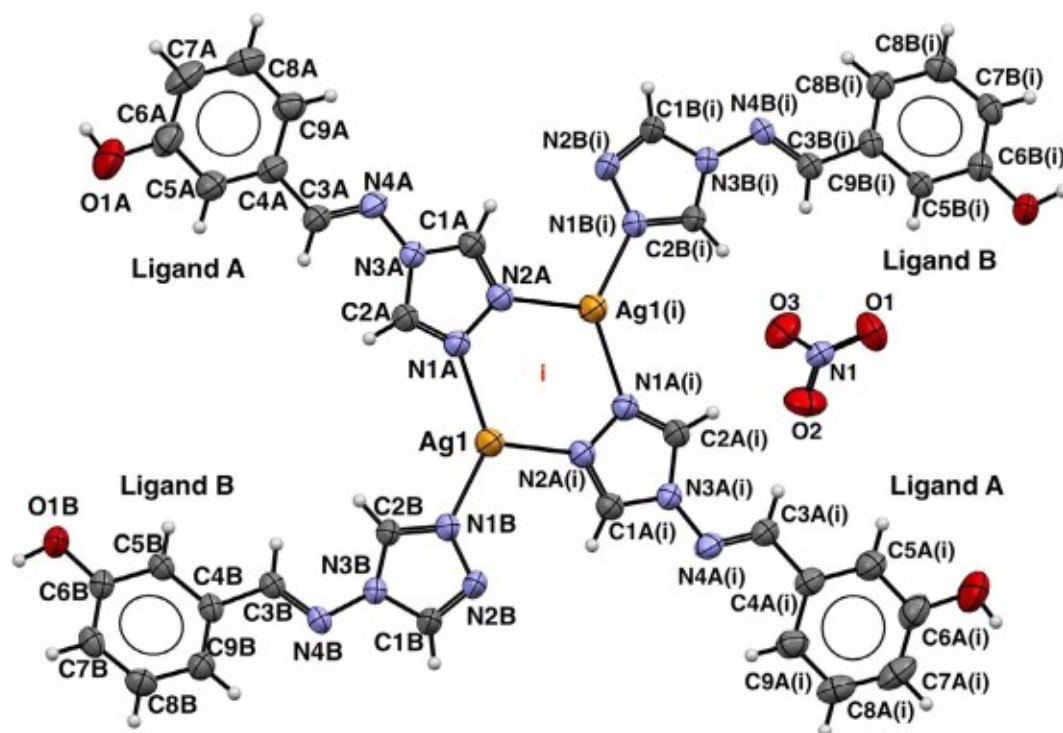


Fig. 5. ORTEP representation of the dimer of $[Ag(L1)](NO_3)$ with thermal displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. (i) $2 - x, 1 - y, 1 - z$.

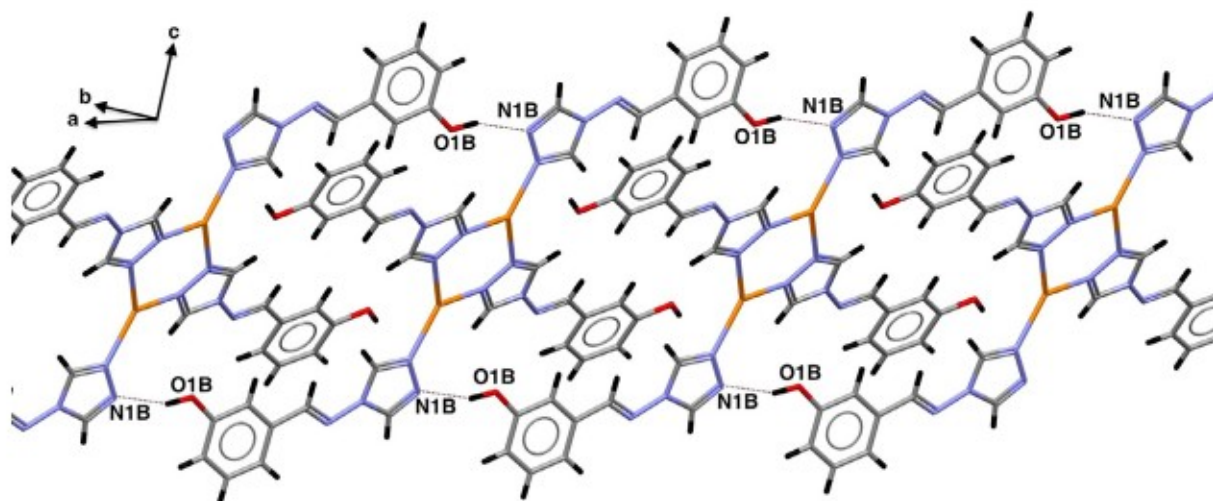


Fig. 6. Interligand O–H...N hydrogen bond connecting dimers.

bonds, respectively. Thus, in the d_{norm} surface of (L1) and (L2); the red spots of $Ho...N$ appear larger than $Hc...N$, which is related to the hydrogen bonds interaction distances, and hence to their strength.

The ligand (L2) contains an extra OH function in the phenolic part of the molecule compared to (L1). As expected, this function increases the proportion of O...H contacts, and decreases the C...H ones, on Hirshfeld surface in (L2). The O...H contacts show up as a sharp spike in the fingerprint plots of the molecules at $d_e + d_i \approx 2.4 \text{ \AA}$. The packing cohesion of the two structures is also provided by C...H interactions, representing 16.4% and 11.3% of the total surface area for (L1) and (L2), respectively, (Supp. 5 and Supp. 6). As stated in the previous section, $\pi... \pi$ stacking interactions also contribute to the cohesion of the crystal packing. Such interactions appear on Hirshfeld surfaces as C...C and C...N intermolecular contacts. However, these contacts in the two structures represent a small proportion of the total Hirshfeld surface areas. The fingerprint plots show the C...N interactions as a region

of blue/green colour on the diagonal at $d_e \approx d_i \approx 1.80 \text{ \AA}$ (Supp. 5 and Supp. 6).

In the study by Safin et al. [49] the same molecule (L2) had different fingerprint plots (Fig. 12), reflecting differences in the structures due to the way the X-ray data were collected. The fingerprint plot is highly sensitive to the environment surrounding the molecule, and unique for each molecule in a particular polymorphic form [42]. The distinction can be observed in the contribution of each intermolecular contacts and in the sum of d_e, d_i . Furthermore, the area and the volume closed by Hirshfeld surfaces ($223.56 \text{ \AA}^2, 218.04 \text{ \AA}^3$) for (L2) and ($222.81 \text{ \AA}^2, 216.60 \text{ \AA}^3$) for the same one previously reported by Safin and co-workers, named in this work ((L2)bis), show this distinction [49]. The packing energy (PE) is one of the most important property which can be calculated to characterize the crystal packing cohesion. Using the dispersive-repulsive forces only, the packing energy can be approximated by the empirical formula developed by Gavezzotti and

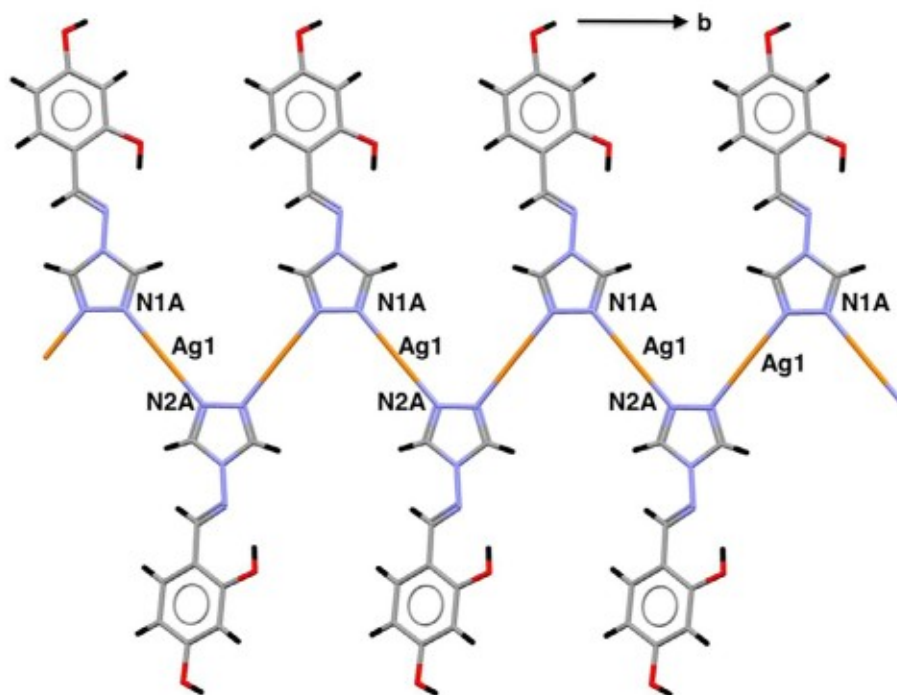


Fig. 7. Polymeric chains of $[Ag(L2)]_n(NO_3)_m(H_2O)$ developing along b axis.

Filippini studying the geometry of intermolecular X-H...Y (X, Y = N,O) hydrogen bond and the calibration of its empirical potentials [62]:

$$PE = \frac{1}{2} \sum \sum E(R_{ij}) \text{ where } E(R_{ij}) = A \exp(-BR_{ij}) - CR_{ij}^{-6}$$

Using this potential as implement in the software « Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures » [63], the packing energies of (L1) and (L2) crystal

structures are -153.4 kJ/mol and -191.4 kJ/mol, respectively. The fact that the crystal structure of ligand (L2) appears more stable than the one of (L1) can be explained by the extra OH function which gives more stability to the crystal packing, and by the presence of the water molecule mediating intermolecular interactions by strong O-H...O hydrogen bonds [64].

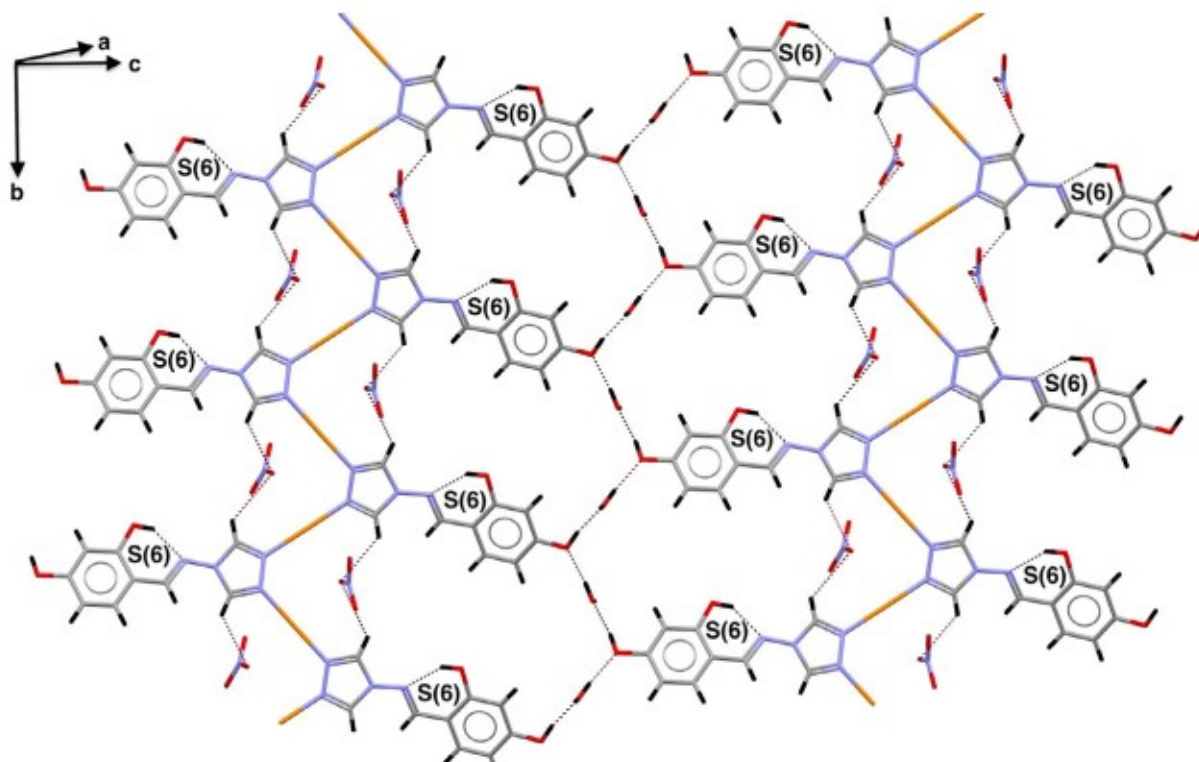
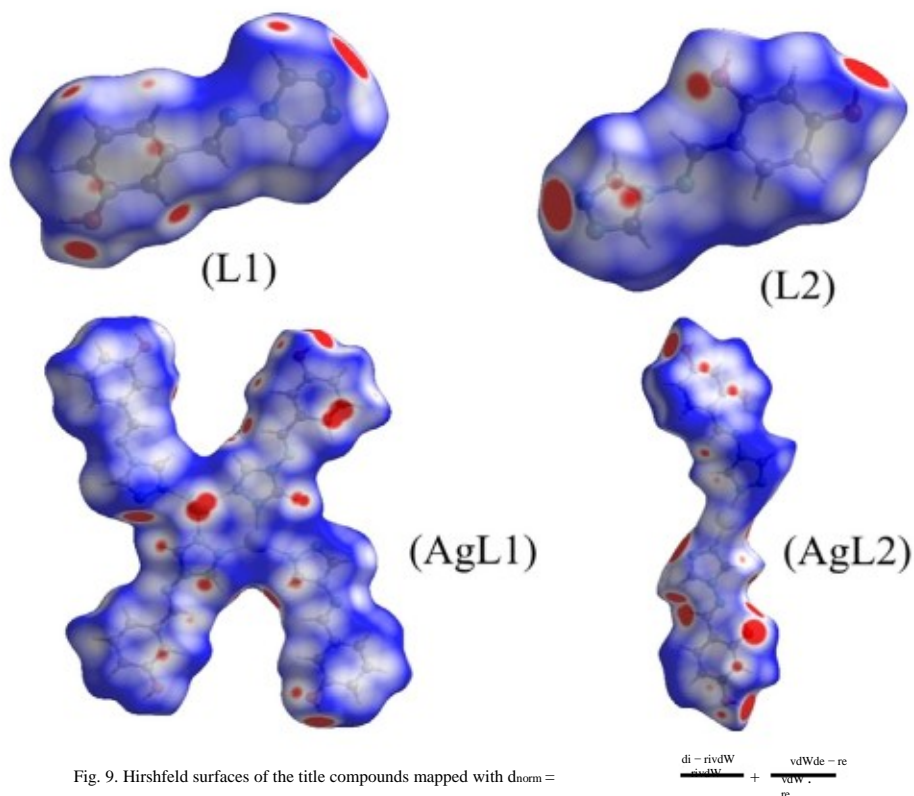
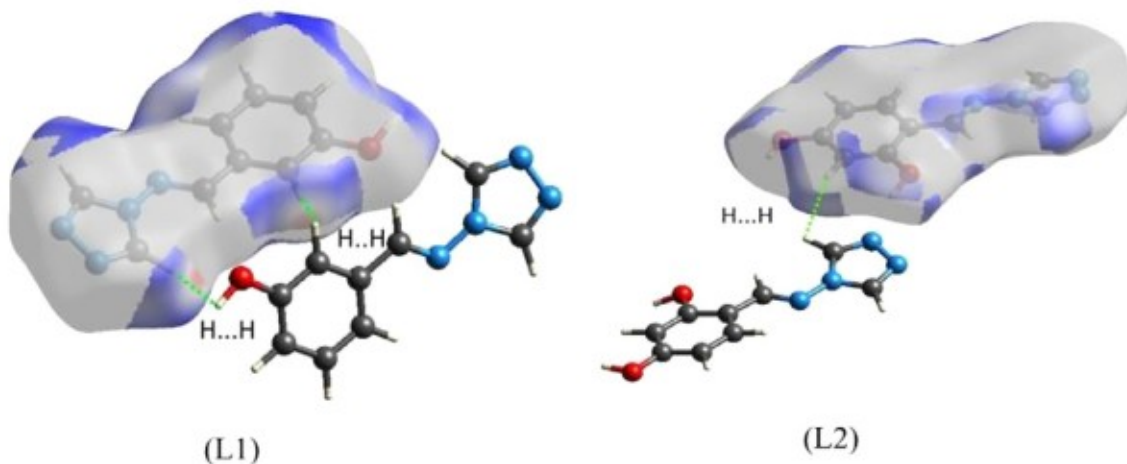


Fig. 8. 2D Sheets built on the basis of O-H...O and O-H...N hydrogen bonds in $[Ag(L2)]_n(NO_3)_m(H_2O)$.

Fig. 9. Hirshfeld surfaces of the title compounds mapped with $d_{norm} =$ Fig. 10. Hirshfeld surfaces mapped with d_{norm} for (L1) and (L2) showing H...H contacts.

3.3.4. Hirshfeld surfaces analyses of [Ag(L1)](NO₃) and [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O)

The fingerprint plots of the silver complexes are drastically different from the ones obtained from the crystal structures of the free ligands.

The main share of total Hirshfeld surface for the complexes [Ag(L1)](NO₃), [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) is attributed to O...H interactions with 21.4% and 25.8% of the total surfaces, respectively. O...H interactions appear as two sharp spikes in the fingerprint plots of the two complexes (Supp. 5). The upper spike in bottom left (donor) region of the fingerprint plot where ($d_e = 1.19$, Å , $d_i = 0.83$ Å) for [Ag(L1)](NO₃) and ($d_e = 1$ Å , $d_i = 0.65$ Å) for [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) involves 17.5% and 19.9% of the total surface, respectively. The lower spike which correspond to the hydrogen-bond acceptor in the region ($d_e = 1.1$ Å , $d_i = 1.4$ Å) for [Ag(L1)](NO₃) and ($d_e = 0.7$ Å , $d_i = 1.1$ Å) for [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) corresponds to 4% and 5.9% of the total surface, respectively. With a comparable proportion than for O...H

interactions, H...H contacts account for the quarter of the total Hirshfeld surfaces area of each complex. These contacts are showed in the middle of scattered points in the fingerprint plots (Supp. 5). Furthermore, in the [Ag(L1)](NO₃) structure N...H contacts play the main role in the stabilization of crystal packing. The N...H contact are observable as a very sharp spike ($d_e = 0.9$ Å , $d_i = 1.19$ Å) (Supp. 5). Interestingly, these contacts represent 16.9% of the total surface, while only 7.2% for [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O). The π ... π stacking (C...C) contacts is manifested in the 2D fingerprint plot, (Supp. 5), as a region of blue/green colour ($d_e = d_i \approx 1.65$ Å) corresponding to an interlayer distance of 3.3 Å for [Ag(L1)](NO₃). For [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) the π ... π stacking are visible in the fingerprint plot where ($d_e = d_i \approx 1.8$ Å) corresponding to an interlayer distance of 3.6 Å . The pattern of red and blue triangles on the Hirshfeld surface coloured by the shape index value is characteristic of π ... π stacking (Fig. 13).

The C...H interactions appear as wings in fingerprint plot for both

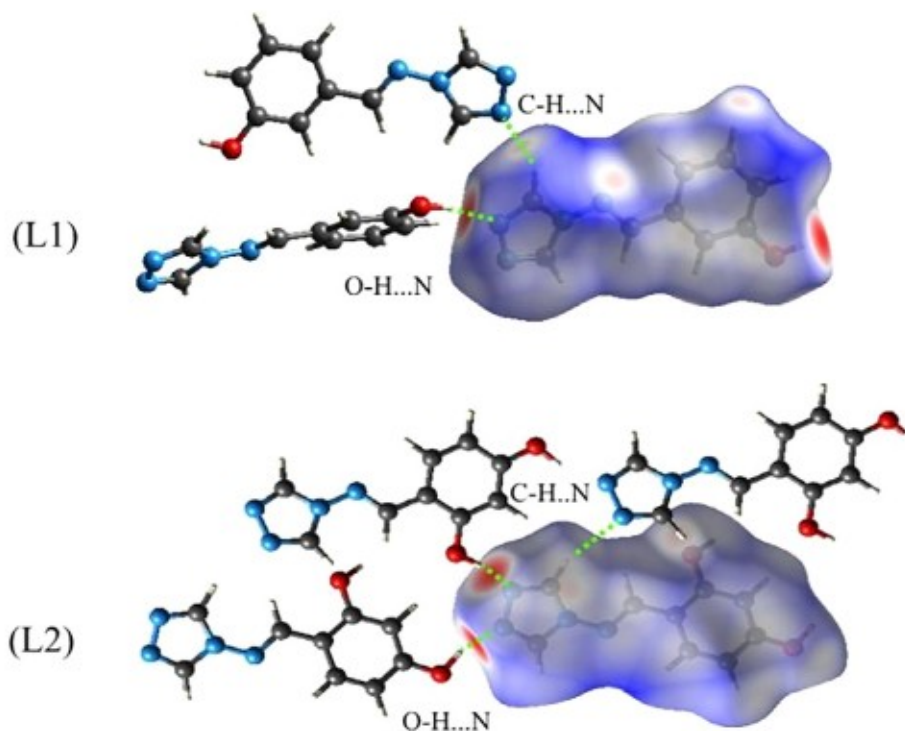


Fig. 11. Hirshfeld surfaces mapped with d_{norm} for (L1) and (L2) showing O–H...N and C–H...N hydrogen bonds.

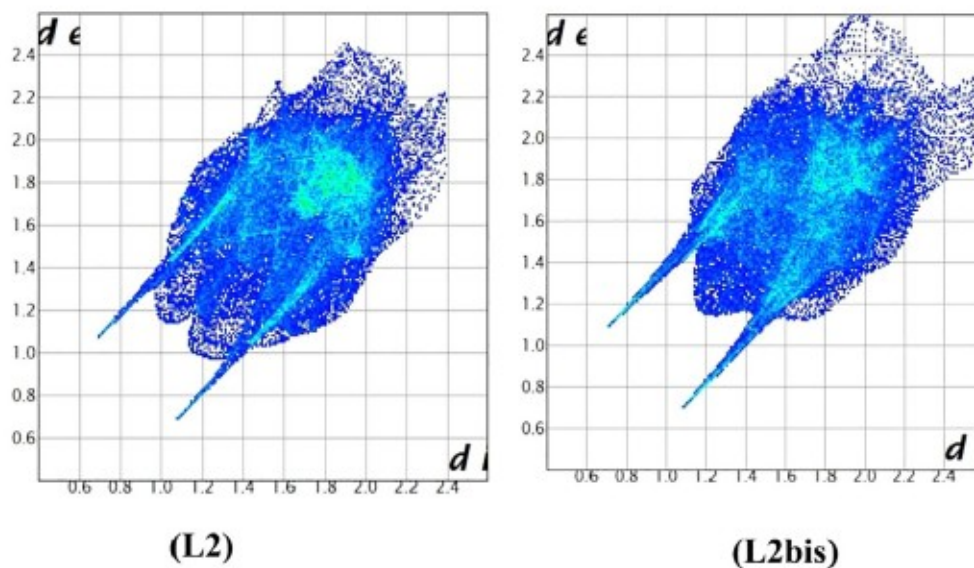


Fig. 12. 2D Fingerprint plot of ((L2), this work) and ((L2)bis, Safin et al. [49]).

structures $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ and $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$. These contacts occupy 12% and 9.2% of the total Hirshfeld surface area, respectively.

The counter-ion NO_3^- contribute in the cohesion of the crystal packing. Its oxygen atoms are involved in C–H...O and O–H...O hydrogen bonds in both structures, (Fig. 14). The Hirshfeld surface around the counter-ion in $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ shows the interactions between oxygen and Ag(I) cations which represent 15.7% of the total surface (Fig. 15(c,d)).

In order to acquire a better understanding of the silver contribution in the crystal lattice cohesion, the atomic Hirshfeld surface analysis has been undertaken. The Hirshfeld surface around Ag(I) mapped over curvedness (Fig. 15), is introduced to understand the coordination and the chemical interactions in the two complexes $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ and $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$.

The Hirshfeld surface was divided into a set of patches, where each patch represents a different interaction [8]. The shape of the surface indicates the regions of interactions, which varies from high curvature (blue) to low curvature (red), (Fig. 15). Curvedness plotted on the Hirshfeld surface reflects closer contacts between adjacent atoms [62] and allows also to estimate the coordination number of the metal [65–66]. The flat regions on the Hirshfeld surface around Ag(I) ion in both structures $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ and $[\text{Ag}(\text{L2})]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$, reveal the number and the nature of the interatomic interaction. The large flat regions are related to the strong interaction [60]. These regions on the surface around Ag(I) cation in the $[\text{Ag}(\text{L1})](\text{NO}_3)$ dimer is related to the covalent bonds Ag–N, Where the metal is tricoordinated by three nitrogens of triazole rings. The remaining small flat regions on the surface refer to the medium and weak interactions Ag... π and Ag...O,

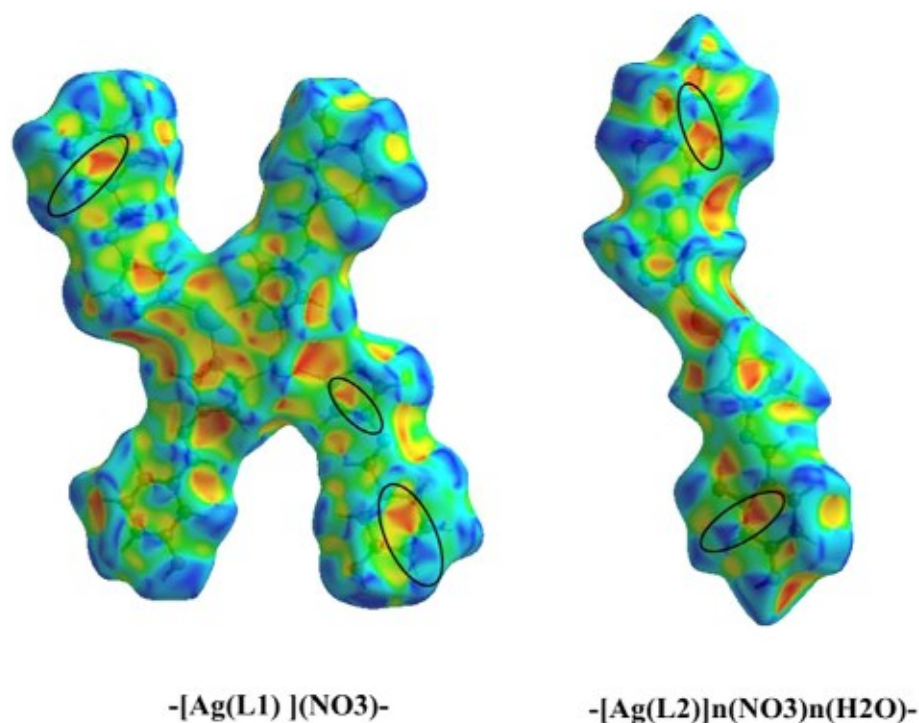


Fig. 13. Hirshfeld surfaces mapped with shape index (front and back views) for $[\text{Ag(L1)}](\text{NO}_3)$ and $[\text{Ag(L2)}]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$.

respectively. In the $[\text{Ag(L2)}]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ polymer structure, the Hirshfeld surface around the Ag(I) cation shows two large flat regions related to the covalent bonds Ag–N, which refer to coordination number 2 (linear structure). Besides, the small flat regions denote medium and weak interactions Ag...O and Ag... π , respectively. The atomic Hirshfeld volumes have been calculated for the Ag(I) cation in both structure to be 27.03 Å³ for the dimer and 22.95 Å³ for the polymer. Due to the coordination number of the silver in the two structures, the Hirshfeld volume of the Ag(I) cation in the dimer is a bit larger than that one of the same atom in the polymer structure.

3.3.5. Antibacterial studies

Antibacterial activity of the free ligands (L1), (L2) and of their silver complexes $[\text{Ag(L1)}](\text{NO}_3)$ and $[\text{Ag(L2)}]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ has been evaluated using the well-diffusion method [67] at 20 mg·ml⁻¹ concentration in DMSO against four Gram-negative (*E. coli*, *Salmonella typhimurium*, *Klebsiella pneumoniae* and *Serratia marcescens*) and two Gram-positive (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus*) bacteria strains. The standard antibiotics, Colistin, Fosfomycin, Gentamycin, Erythromycin, Rifampicin, Amikacin, Ofloxacin and Amoxicillin have been used as positive controls against some of the tested bacteria. Solvent control test was also carried out to study the DMSO effect on the bacteria growth. Similarly, in an attempt to dissociate the inhibitory and antimicrobial effects of ionic silver from the one of the silver complexes described in this study, AgNO₃ salt was also used as second control test. The antibacterial activity results of these compounds are listed Table S4 in Supplementary materials, and represented in Fig. 16, as averages of four measurements.

It was observed that the DMSO alone did not inhibit the growth of these bacteria while, as expected, the silver nitrate exhibits significant antibacterial activity. Indeed, even if the precise antimicrobial mechanism of ionic silver is not totally elucidated, several plausible mechanisms have been described in the literature. It is thought that silver ions can kill bacteria by entering the cell through interactions with enzymes present on cell surface, and once inside the cell can bind sulphur-containing groups such as thiol in proteins, leading to the deactivation or the denaturation of enzymes essential for the cell

metabolism [68]. Moreover, TEM imaging of bacteria exposed to silver nitrate showed phenomenon of DNA condensation, leading to the loss of its replication ability, along with deep structural damage of cell membranes [34]. Also, the antibacterial activity of silver may be due to its binding to the surface of the cell membrane disrupting the permeability and the respiration [69,70].

In our experiments, the antibacterial activity of silver nitrate was especially strong against *Staphylococcus aureus*, with a diameter of inhibition zone of 22.0(6.7) mm, significantly larger than the one of Rifampicin ($d = 13$ mm), a drug used generally as an adjunctive in the treatment of *Staphylococcus aureus* infections [71].

Experiments performed using the free ligands indicated that they do not display any measurable antibacterial activity, excepted against *Serratia Marcescens* for which inhibition zones of 13.8(1.7) mm and 9.5(1.7) mm diameters were observed for (L1) and (L2) ligands, respectively. These clearance zones diameters compare, for (L1), with the one of silver nitrate ($d = 15.0(1.1)$ mm), but is significantly smaller in the case of (L2). Nevertheless, this is especially remarkable that the standard antibiotic Gentamycin did not lead to any measurable inhibition zone in the case of the *Serratia* strain tested in this study. Even if the precise mechanism of action of these ligands on *Serratia Marcescens* is unknown, the fact that they are active against a Gram-negative bacteria indicate that the lipophilicity of (L1) and (L2) molecules allows them to cross, or at least to interfere with their outer phospholipidic membrane. The outer membrane permeability barrier has indeed a big impact on the susceptibility of the microorganism to antibiotics [72–73].

Antimicrobial activity measurements were also performed to test the metal complexes described in this study. In the case of Gram-positive bacteria, Fig. 16 shows that the complexes $[\text{Ag(L1)}](\text{NO}_3)$ and $[\text{Ag(L2)}]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ display clearance zones of respectively 19(1) mm / 17.3(1.3) mm diameters for *Staphylococcus aureus* and 16.0(2.5) mm / 15.0(1.1) mm for *Streptococcus*. These antimicrobial activities are however comparable to the ones obtained, under the same experimental conditions, with silver nitrate alone ($d = 22(7)$ mm for *Staphylococcus* and 15.3(1.3) mm for *Streptococcus*). Hence, given that the parent ligands alone did not display any measurable activity for these

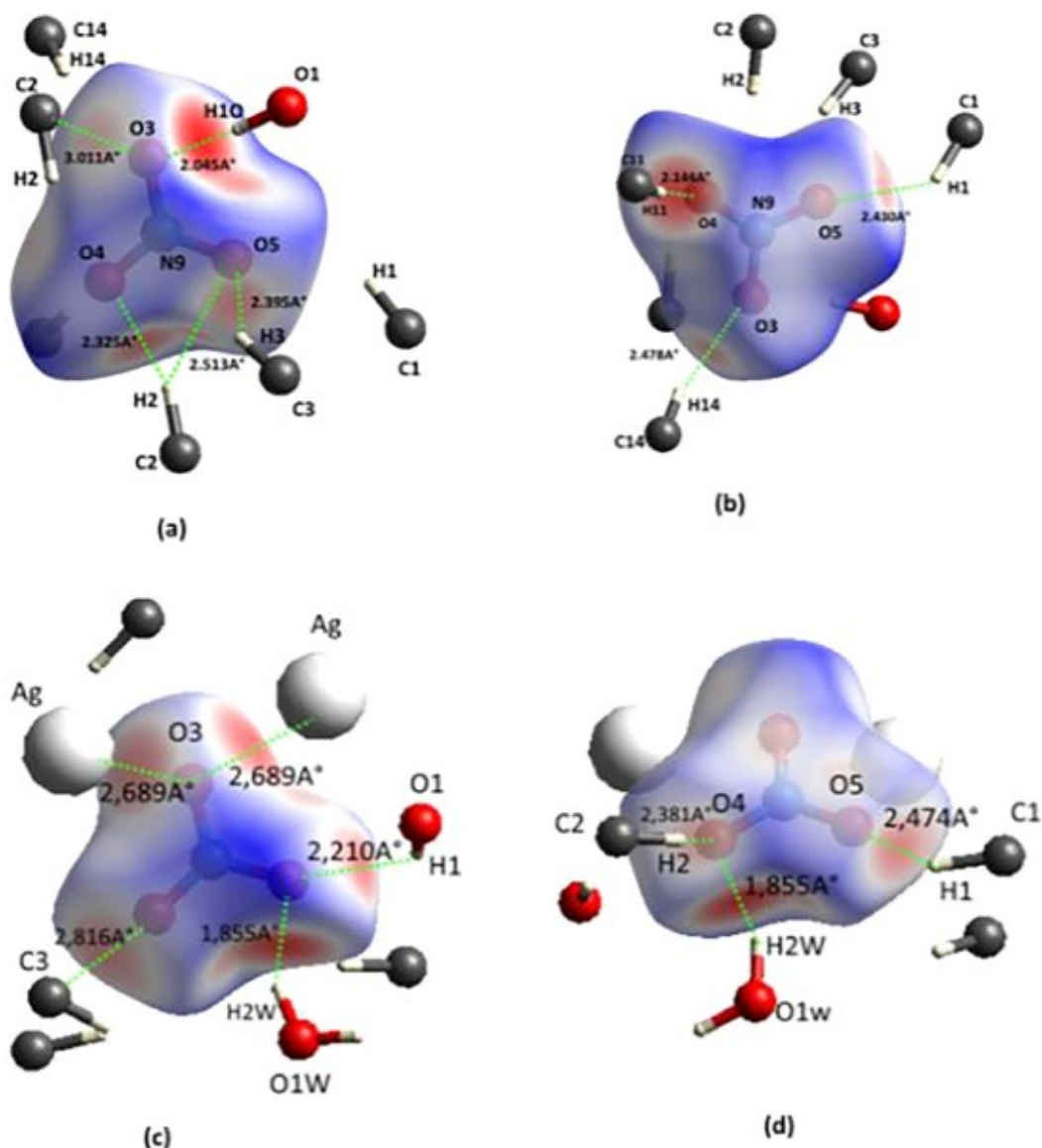


Fig. 14. Hirshfeld surfaces mapped with d_{norm} for NO_3^- in the $[\text{Ag}(\text{L}1)](\text{NO}_3)$ (a,b) and $[\text{Ag}(\text{L}2)]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ (c,d) crystal structures. The surfaces are shown in two different orientations.

bacteria strains, these results indicate that the antimicrobial effect of the $[\text{Ag}(\text{L}1)](\text{NO}_3)$ and $[\text{Ag}(\text{L}2)]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ complexes cannot reliably be distinguished from the one of ionic silver.

Experiments performed to test the silver complexes against Gram-negative bacteria led to variable outcomes. At first, it appears for *Salmonella typhimurium* that the clearance zones obtained for both complexes, accounting for standard errors, compare with the one of the silver nitrate alone ($d = 16.3(1.3)$ mm, $15.3(1.3)$ mm and $16.5(8)$ mm for $[\text{Ag}(\text{L}1)](\text{NO}_3)$, $[\text{Ag}(\text{L}2)]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ and AgNO_3 , respectively, (Fig. 16), leading to inconclusive results concerning a possible antimicrobial activity of the silver complexes in this case. For *Serratia Marcescens*, both (L1) and (L2) ligands displayed moderate antimicrobial activities, comparable or lower than the one of silver nitrate. When these ligands are being tested in their silver complex form, diameters of inhibition zones, again, are comparable to the ones obtained with silver nitrate (Fig. 16). Besides, the most significant results were obtained for antimicrobial activities of the complexes against *E. coli* and *Klebsiella pneumoniae*. Indeed, for the first bacterium, *E. coli*, both $\text{Ag}(\text{I})$ complexes exhibit more efficient antibacterial activity than AgNO_3 ($d = 11.0(1.1)$ mm), and the polymer $[\text{Ag}(\text{L}2)]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ ($d = 17.8(1.7)$ mm) has a better activity than the dimer $[\text{Ag}(\text{L}1)]$

(NO_3) ($d = 14(0)$ mm). For the second bacterium, *Klebsiella pneumoniae*, only the polymer based on (L2) ligand exhibits a significantly better activity ($d = 26.0(2.5)$ mm) than AgNO_3 ($d = 14.5(1.8)$ mm). This result is especially remarkable as the isolated ligand (L2) seemed inactive against *Klebsiella pneumoniae*, and the antibacterial activity of the corresponding complex compare with the one obtained for the standard antibiotic Gentamycin tested in the experiments ($d = 29$ mm). Even if the elucidation of a precise molecular mechanism of the bactericidal effect of $[\text{Ag}(\text{L}2)]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ against *Klebsiella pneumoniae* is beyond the scope of this study, plausible explanations can nevertheless be proposed. At first, the lipophilicity of the ligand (L2), which has been shown able to be moderately active against the Gram-negative bacteria *Serratia Marcescens*, can be enhanced upon complexation with $\text{Ag}(\text{I})$ [74], allowing the $[\text{Ag}(\text{L}2)]_n(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})$ complex to cross the phospholipidic membrane of *Klebsiella pneumoniae*. Once inside the cell, assuming a favourable kinetic of de-ligation reaction, and given that the ligand (L2) possesses a triazole group known to be a strong nitrogen donor toward transition metals, the chelation theory may explain the measured activity. Indeed, chelating agents are able to disturb the metal metabolism of microorganisms by interfering with metal acquisition needed for crucial reactions, or by inhibiting the biological role of

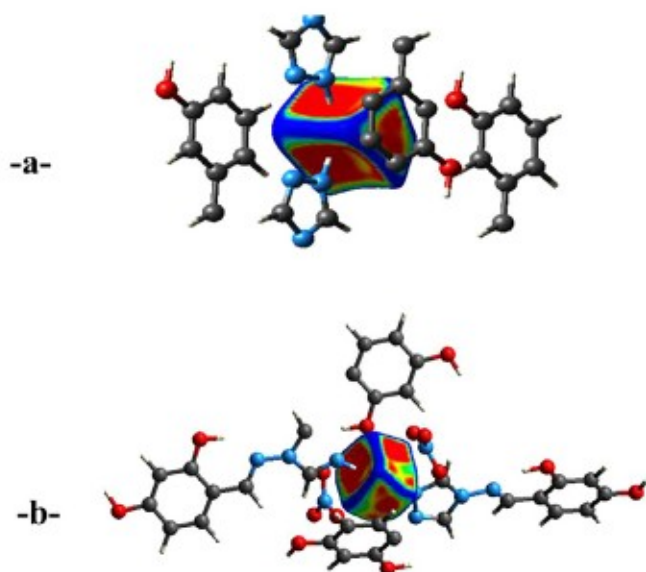


Fig. 15. Curvedness plotted on the atomic Hirshfeld surface is mapped from -1,4 (flat, red) to -0,3 (sphere-like, blue). (a): [Ag(L1)](NO₃) and (b): [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

metal-dependent proteins [75]. In this scenario, the observed activity of [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) is thus interpreted as a synergetic effect of the chelating properties of the ligand (L2) and the known antimicrobial activity of ionic silver, in conjunction with an enhanced lipophilicity of the ligand upon formation of the silver complex. This may explain why the isolated (L2) ligand does not seem to be active and why the silver complex based on (L2) appears significantly more active than the silver nitrate control.

3.3.6. Conclusion

Two hydroxy Schiff bases have been synthesized by condensation of

4-amino-4H-1,2,4-triazole with 3-hydroxybenzaldehyde for the first ligand (L1) and 2,4-dihydroxybenzaldehyde for the second one (L2). The preliminary IR spectroscopy study of these two ligands has highlighted the formation of imine bond $\text{C}=\text{N}$ characteristic of Schiff base compounds (band around 1600 cm^{-1}). The two compounds differ by the presence of an additional OH in the second Schiff base (L2). This difference influences directly the hydrogen bond network involving the two ligands. Infinite chains formed by $\text{O}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds in (L1) are indeed transformed into 2D layers in (L2). Three dimensional supramolecular assemblies of (L1) and (L2) in their respective crystal structures is then ensured by $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds, and $\pi\cdots\pi$ stacking interactions.

The reaction of these two Schiff bases with AgNO_3 leads to the formation of Ag(I) dimer [Ag(L1)](NO₃) with (L1) and polymer [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) with (L2) which includes a water solvent molecule. Ag adopts a trigonal geometry in the dimer and a square pyramidal one in the polymer. This polymer expands on 1D direction and the $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ hydroxyl-water hydrogen bonds connect the polymeric chains in 2D sheets parallel to (bc) plane. $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ and $\pi\cdots\pi$ stacking reinforce the crystal structure of the two compounds and ensure the three dimensionality of their networks. Analyse based on Hirshfeld surfaces confirm the presence of these interactions and reveals that $\text{N}\cdots\text{H}$ and $\text{O}\cdots\text{H}$ interactions evolve inversely in the way (L1), (L2), [Ag(L1)](NO₃) and [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O). The percentage of $\text{O}\cdots\text{H}$ interaction increases in this way while the one of $\text{N}\cdots\text{H}$ contacts decreases, and it is probably due to the presence of additional OH in the second ligand (L2), and of a water molecule in the polymer [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O). Antimicrobial activity of the four compounds confirms also the importance of Ag(I) in bacteria inhibition, indeed, while the free ligands are only active for one bacterium (*Serratia Marcescens*), the silver (I) dimer and polymer inhibit the growth of all bacteria strains tested in this study. However, activities of the complexes are generally comparable to the ones of the silver nitrate tested alone, except in the case of the polymer [Ag(L2)]_n(NO₃)_n(H₂O) which has been shown to be significantly more active than ionic silver against *Klebsiella pneumoniae*.

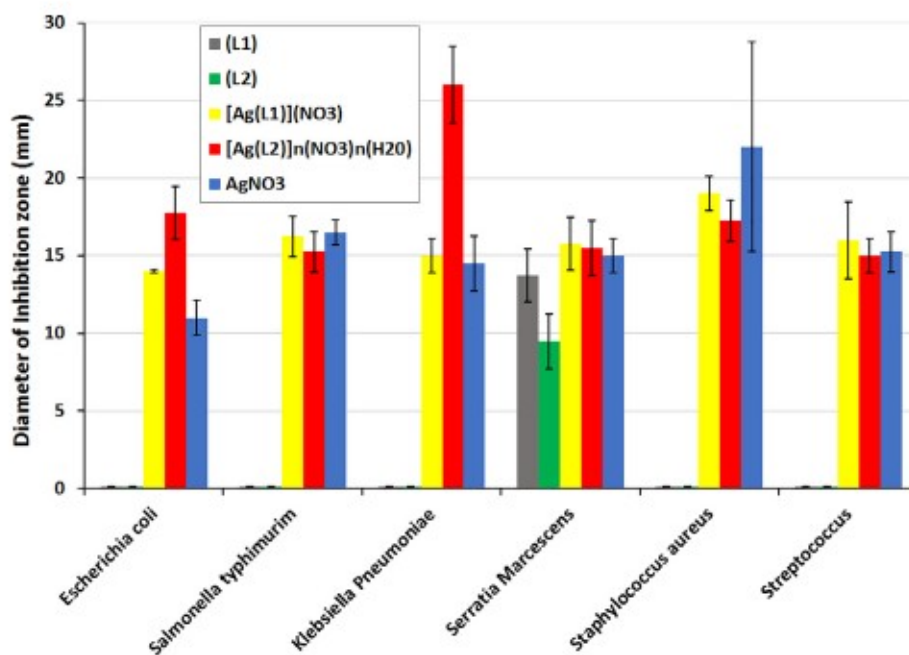


Fig. 16. Antimicrobial activity of the four title compounds. Error bars correspond to 95% confidence intervals using a student t-distribution based on quadruplicate measurements.

Acknowledgments

- Institut Jean Barriol X-ray diffraction facility. Dr. E. Wenger.
- Pr. Foudil Khelifa, Director of “Laboratoire d’hygiène de la Wilaya de Constantine, Algérie” for antimicrobial facility.
- Biologists: Zine Faiza, Haifi Maya and Belhaffa Mouni for their help.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2018.05.028>.

References

- [1] H. Schiff, *Ann. Chem.* 131 (1864) 118–119.
- [2] D. Barton, W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1979.
- [3] C.K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd ed, Cornell University Press, Ithaca, 1969.
- [4] R.W. Layer, *Chem. Rev.* 63 (1963) 489–510.
- [5] E.H. Anouar, S. Raweh, I. Bayach, M. Taha, M.S. Baharudin, F.D. Meo, M.H. Hasan, A. Adam, N.H. Ismail, J.F. Weber, *J. Comput. Aided Mol. Des.* 27 (2013) 951–964.
- [6] M. Taha, N.H. Ismail, W. Jamil, S. Yousuf, F.M. Jaafar, M.I. Ali, S.M. Kashif, E. Hussain, *Molecules* 18 (2013) 10912–10929.
- [7] K.M. Khan, Z. Shah, V.U. Ahmad, M. Khan, M. Taha, S. Ali, S. Perveen, M.I. Choudhary, *W. Voelter, Med. Chem.* 8 (2012) 452–461.
- [8] K.M. Khan, M. Taha, F. Naz, S. Ali, S. Perveen, M.I. Choudhary, *Med. Chem.* 8 (2012) 705–710.
- [9] A.N. Aziz, M. Taha, N.H. Ismail, E.H. Anouar, S. Yousuf, W. Jamil, K. Awang, N. Ahmat, K.M. Khan, S.M. Kashif, *Molecules* 19 (2014) 8414–8433.
- [10] J.S. Jain, R.S. Srivastava, N. Aggarwal, R. Sinha, *Med. Chem.* 7 (2007) 200–204.
- [11] R.P. Chinnasamy, R. Sundararajan, S. Govindaraj, *Soc. Pharm. Edu. Res.* 1 (2010) 342–347.
- [12] A. Pandey, D. Dewangan, S. Verma, A. Mishra, R.D. Dubey, *Int. J. Chem. Tech. Res.* 3 (2011) 178–184.
- [13] P. Mishra, P.N. Gupta, A.K. Shukla, R. Shukla, R.C. Srimal, *Indian J. Physiol. Pharmacol.* 39 (1995) 169–172.
- [14] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2607–2614.
- [15] T. Kajiwara, M. Fujii, M. Tsujimoto, K. Kobayashi, M. Higuchi, K. Tanaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* 55 (2016) 2697–2700.
- [16] D.C. Flynn, G. Ramakrishna, H. Yang, B.H. Northrop, P.J. Stang, T. Goodson III, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1348–1358.
- [17] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1126–1162.
- [18] Z. Xie, L. Ma, K.E. de Krafft, A. Jin, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 922–923.
- [19] Q. Zhang, B. Li, L. Chen, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9356–9362.
- [20] W. Zhang, R. Xiong, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1163–1195.
- [21] D. Gygi, E.D. Bloch, J.A. Mason, M.R. Hudson, M.I. Gonzalez, R.L. Siegelman, T.A. Darwish, W.L. Queen, C.M. Brown, R. Long, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1128–1138.
- [22] F. Gañdara, H. Furukawa, S. Lee, O.M.J. Yaghi, *Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5271–5274.
- [23] S. Ma, H. Zhou, *Chem. Commun.* 46 (2010) 44–53.
- [24] E. Barea, C. Montoro, J.A.R. Navarro, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5419–5430.
- [25] D.E. Bloch, W.L. Queen, R. Krishna, J.M. Zadrozny, C.M. Brown, J.R. Long, *Science* 335 (2012) 1606–1611.
- [26] C. Ünaleroğlu, T. Hökelek, *Spectrosc. Lett.* 35 (2002) 317.
- [27] T.D. Thangadurai, M. Gawri, K. Natarajan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 32 (2002) 329.
- [28] K.A.R. Salib, S.L. Stefan, S.M. Abu El-Wafa, H. El-Shafiy, F. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 31 (2001) 895.
- [29] Y.H. Fan, C.F. Bi, J.Y. Li, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 33 (2003) 137.
- [30] S.A. Serron, C.M. Haar, S.P. Nolan, L. Brammer, *J. Organomet. Chem.* 16 (1997) 5120.
- [31] V.F. Ferreira, D. da Rocha, F. da Silva, P.G. Ferreira, N.A. Boechat, J.L. Magalhães, *Exp. Opin. Therap. Pat.* 23 (2013) 319–331.
- [32] R. Kharb, P.C. Sharma, M.S. Yar, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 26 (2011) 1–21.
- [33] S.L. Percival, P.G. Bowler, D. Russell, *J. Hosp Infect* 60 (2005) 1–7.
- [34] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 52 (4) (2000) 662–668.
- [35] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 76–83.
- [36] S. Medici, M. Peana, G. Crisponi, V.M. Nurchi, J.I. Lachowicz, R. Remelli, M.A. Zoroddu, *Coord. Chem. Rev.* (2016) 349–359.
- [37] G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1987.
- [38] Y. Wang, L. Yi, X. Yang, B. Ding, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5822.
- [39] Oxford Diffraction, *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*. Versions 1.171.32.21, Oxford Diffraction, Wroclaw, Poland, 2008.
- [40] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* 71 (2015) 3–8.
- [41] C. Jelsch, K. Ejsmont, L. Huder, *IUCr* 1 (2014) 119–128.
- [42] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* 11 (2009) 19.
- [43] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm* 4 (2002) 378–392.
- [44] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer*, the University of Western Australia, 2012.
- [45] R.K. Agarwal, B. Prakash, V. Kumar, A.A. Khan, J. Iran. Chem. Soc. 4 (2007) 114–125.
- [46] A.K. Mapari, K.V. Mangaonka, *Int. J. ChemTech Res.* 3 (2011) 477–482.
- [47] A.S. Abu-Khadra, R.S. Farag, A.E.D. Mokhtar Abdel-Hady, *Am. J. Anal. Chem.* 7 (2016) 233–245.
- [48] (a) I. Matulkova, I. Nemeč, K. Teubner, P. Nemeč, Z. Micka, *J. Mol. Struct.* 873 (2008) 46–60; (b) M. Hanif, Z.H. Chohan, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 104 (2013) 468–476.
- [49] D.A. Safin, K. Robeyns, Y. Garcia, *CrystEngComm* 18 (2016) 7284–7296.
- [50] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1987) 1–19.
- [51] A. Kwiecień, M. Barys, Z. Ciunik, *Molecules* 19 (2014) 11160–11177.
- [52] K. Wajda-Hermanowicz, D. Pieniazczak, A. Zatajska, R. Wrobel, K. Drabent, Z. Ciunik, *Molecules* 20 (2015) 17109–17131.
- [53] M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 120–126.
- [54] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N.L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1555–1573.
- [55] (a) E. Labisbal, L. Rodriguez, A. Vizoso, M. Alonso, J. Romero, J.A. Garcia-Vazquez, A. Sousa-Pedraza, A. Sousa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 2107–2114; (b) A. Cinarli, D. Gurbuz, A. Tavman, A.S. Birtekoş, *Chin. J. Chem.* 30 (2012) 449–459; (c) Y. Zhang, S. Chen, G. Fan, Z. Zhao, S. Gao, *Chin. J. Chem.* 27 (2009) 1697–1702; (d) H.-X. Yu, J.-F. Ma, G.-H. Xu, S.-L. Li, J. Yang, Y.-Y. Liu, Y.-X. Chen, *J. Organometal. Chem.* 691 (2006) 3531–3539.
- [56] (a) R.R. Kennedy, K.G. Brown, D. Graham, J.B. Kirkhouse, M. Kitterer, C. Major, C.J. McHugh, P. Murdoch, W.E. Smith, *New J. Chem.* 29 (2005) 826; (b) V.J. Catalano, M.A. Malwitz, A.O. Etogo, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5714; (c) Y. Zheng, J.R. Li, M. Du, R.Q. Zou, X.H. Bu, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 215.
- [57] R.L. Sang, L. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1260.
- [58] (a) G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1987; (b) Y. Wang, L. Yi, X. Yang, B. Ding, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5822–5829.
- [59] Y. Wang, B. Ding, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2002–2010.
- [60] (a) Z.-P. Deng, L.-N. Zhu, S. Gao, L.-H. Huo, S. Weng Ng, *Crystal Growth Des.* 8 (9) (2008) 3277–3284; (b) R. Medishetty, S.C. Sahoo, C.E. Mulijanto, P. Naumov, J. Jagadeś, *Vittal Chem. Mater.* 27 (2015) 1821–1829.
- [61] W. Nbil, K. Kaabi, W. Ferenc, B. Cristovao, F. Lefebvre, C. Jelsch, C. Ben Nasr, *J. Mol. Struct.* 1130 (2017) 114–121.
- [62] A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 4831–4837.
- [63] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, *J. Appl. Cryst.* 41 (2008) 466–470.
- [64] K. Nouri, M. Jemmal, S. Walha, K. Zehani, A. Ben Salah, L. Bessais, J. Alloys *Compd.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.142>.
- [65] I. Skovsen, M. Christensen, H.F. Clausen, J. Overgaard, C. Stieve, T. Desgupta, E. Mueller, M.A. Spackman, B.B. Iversen, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9343–9348.
- [66] A.F. Smolyakov, A.A. Korlyukov, F.M. Dolgushin, E.V. Balagurova, I.T. Chizhevsky, A.V. Vologzhanina, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) 5847–5855.
- [67] (a) N.G. Heatley, *Biochem. J.* 38 (1944) 61–65; (b) CLSI, Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests, approved standards, CLSI document M02–A11, 7th ed., Clinical and Laboratory Standards Institute, 950 west valley road, suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012.
- [68] X. Li, Y. Gong, H. Zhao, R. Wang, *Inorg. Chem.* 53 (22) (2014) 12127–12134.
- [69] S.R.K. Pandian, V. Deepak, K. Kalishwaralal, P. Viswanathan, S. Gurunathan, *Braz. J. Microbiol.* 41 (2010) 805–809.
- [70] F. Marchetti, J. Palmucci, C. Pettinari, R. Pettinari, S. Scuri, I. Grappasonni, M. Cocchioni, M. Amati, F. Lejj, A. Crispini, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 5453–5466.
- [71] J. Perleth, M. Kuo, J. Tan, A.S. Bayer, L.G. Miller, *Arch Intern Med.* 168 (8) (2008) 805–819.
- [72] M.A. Shraf, K. Mahmood, A. Wajid, *IPCBE* 10 (2011) 1–7.
- [73] M.E. Castro, M.J. Percino, M. Cerón, G. Soriano, M.V. Chapela, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 7890–7903.
- [74] R.A. Haque, S.Y. Choo, S. Budagumpi, M.A. Iqbal, A. Al-Ashraf Abdullah, *Eur. J. Med. Chem.* 90 (2015) 82–92.
- [75] A.L. Santos, C.L. Sodre, R.S. Valle, B.A. Silva, E.A. Abi-Chacra, L.V. Silva, A.L. Souza-Goncalves, L.S. Sengenito, D.S. Goncalves, L.O. Souza, V.F. Palmeira, C.M. d’Avila-Levy, L.F. Kneipp, A. Kellett, M. McCann, M.H. Branquinha, *Curr. Med. Chem.* 19 (17) (2012) 2715–2737.

Annexes

Annexe A Les résultats des expériences de diffraction des rayons X du ligand (**L1**) à 100 K.

Tableau 1. Coordonnées atomiques.

Atome	X	Y	Z	U(eq)
N(3A)	-1682(1)	-7751(2)	-3600(8)	20(1)
O(1)	1297(1)	-5674(2)	-2630(7)	21(1)
C(3A)	-718(1)	-7129(3)	-3702(9)	18(1)
C(5A)	317(1)	-6406(3)	-3347(8)	16(1)
N(1A)	-2598(1)	-8260(2)	-2476(9)	24(1)
N(4A)	-1103(1)	-8000(2)	-4670(8)	20(1)
C(9A)	89(1)	-8507(2)	-6410(8)	17(1)
C(8A)	688(1)	-8714(3)	-6931(9)	18(1)
N(2A)	-2511(1)	-6905(2)	-1607(9)	24(1)
C(7A)	1101(1)	-7784(3)	-5728(9)	20(1)
C(1A)	-1957(1)	-6631(3)	-2260(10)	24(1)
C(4A)	-96(1)	-7350(3)	-4572(8)	17(1)
C(6A)	913(1)	-6622(3)	-3915(9)	18(1)
C(2A)	-2100(1)	-8733(3)	-3697(10)	23(1)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(3A)	13(1)	18(1)	29(2)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(1)	12(1)	16(1)	36(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(3A)	16(1)	18(1)	19(2)	1(1)	0(1)	1(1)
C(5A)	17(1)	13(1)	18(2)	1(1)	0(1)	1(1)
N(1A)	14(1)	19(1)	39(2)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
N(4A)	14(1)	18(1)	29(2)	1(1)	2(1)	1(1)
C(9A)	17(1)	14(1)	20(2)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(8A)	19(1)	14(1)	21(2)	0(1)	1(1)	3(1)
N(2A)	15(1)	21(1)	36(2)	-5(1)	3(1)	0(1)
C(7A)	16(1)	18(1)	25(2)	1(1)	1(1)	2(1)
C(1A)	16(1)	18(1)	37(2)	-6(1)	1(1)	-1(1)
C(4A)	16(1)	15(1)	19(2)	5(1)	0(1)	0(1)
C(6A)	17(1)	14(1)	22(2)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(2A)	17(1)	17(1)	36(2)	-3(1)	-2(1)	-3(1)

Tableau 3 Détail des paramètres de géométrie.

N(3A)-C(2A)	1.358(3)	C(2A)-N(3A)-C(1A)	105.3(2)
N(3A)-C(1A)	1.367(4)	C(2A)-N(3A)-N(4A)	121.7(2)
N(3A)-N(4A)	1.398(3)	C(1A)-N(3A)-N(4A)	132.9(2)
O(1)-C(6A)	1.367(3)	C(6A)-O(1)-H(1)	109.5
O(1)-H(1)	0.8400	N(4A)-C(3A)-C(4A)	119.6(3)
C(3A)-N(4A)	1.278(4)	N(4A)-C(3A)-H(3A)	120.2
C(3A)-C(4A)	1.468(4)	C(4A)-C(3A)-H(3A)	120.2
C(3A)-H(3A)	0.9500	C(4A)-C(3A)-H(3A)	120.2
C(5A)-C(6A)	1.389(4)	C(6A)-C(5A)-C(4A)	120.1(3)
C(5A)-C(4A)	1.402(4)	C(6A)-C(5A)-H(5A)	120.0
C(5A)-H(5A)	0.9500	C(4A)-C(5A)-H(5A)	120.0
N(1A)-C(2A)	1.307(4)	C(2A)-N(1A)-N(2A)	107.7(2)
N(1A)-N(2A)	1.390(3)	C(3A)-N(4A)-N(3A)	116.2(2)
C(9A)-C(8A)	1.390(4)	C(8A)-C(9A)-C(4A)	119.0(2)
C(9A)-C(4A)	1.400(4)	C(8A)-C(9A)-H(9A)	120.5
C(9A)-H(9A)	0.9500	C(4A)-C(9A)-H(9A)	120.5
C(8A)-C(7A)	1.388(4)	C(7A)-C(8A)-C(9A)	121.2(2)
C(8A)-H(8A)	0.9500	C(7A)-C(8A)-H(8A)	119.4
N(2A)-C(1A)	1.309(4)	C(9A)-C(8A)-H(8A)	119.4
C(7A)-C(6A)	1.401(4)	C(1A)-N(2A)-N(1A)	106.9(2)
C(7A)-H(7A)	0.9500	C(8A)-C(7A)-C(6A)	119.7(2)
C(1A)-H(1A)	0.9500	C(8A)-C(7A)-H(7A)	120.1
C(2A)-H(2A)	0.9500	C(6A)-C(7A)-H(7A)	120.1
N(2A)-C(1A)-N(3A)	110.1(2)	N(3A)-C(2A)-H(2A)	125.0
N(2A)-C(1A)-H(1A)	124.9	C(5A)-C(6A)-C(7A)	119.8(3)
N(3A)-C(1A)-H(1A)	124.9	O(1)-C(6A)-C(5A)	117.5(2)
C(9A)-C(4A)-C(5A)	120.2(2)	N(1A)-C(2A)-H(2A)	125.0
C(9A)-C(4A)-C(3A)	121.5(2)	N(1A)-C(2A)-N(3A)	110.0(3)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	118.2(2)	O(1)-C(6A)-C(7A)	122.7(2)

Tableau 4. Coordonnées des atomes d'hydrogène.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(1)	1637	-6006	-2545	32
H(3A)	-835	-6343	-2427	21
H(5A)	189	-5617	-2127	19
H(9A)	-190	-9141	-7286	20
H(8A)	817	-9506	-8133	22
H(7A)	1508	-7935	-6132	24
H(1A)	-1774	-5779	-1860	28
H(2A)	-2040	-9631	-4530	28

Annexe B Les résultats des expériences de diffraction des rayons X du ligand (**L2**) à 100 K.

Tableau 1. Coordonnées atomiques.

Atome	x	y	z	U(eq)
O(2A)	11473(3)	596(1)	4073(2)	55(1)
O(1A)	6520(2)	2365(1)	1322(2)	41(1)
N(2A)	-4347(3)	1944(1)	-3379(3)	39(1)
N(3A)	-1125(3)	1392(1)	-2150(2)	30(1)
N(4A)	1084(3)	1153(1)	-1101(2)	36(1)
N(1A)	-4758(3)	1328(1)	-4015(3)	40(1)
C(1A)	-2168(4)	1967(1)	-2279(3)	36(1)
C(3A)	2666(3)	1550(1)	-225(3)	31(1)
C(4A)	4947(3)	1320(1)	948(3)	29(1)
C(9A)	5306(4)	674(1)	1343(3)	37(1)
C(8A)	7465(4)	438(1)	2367(3)	41(1)
C(7A)	9381(4)	854(1)	3079(3)	37(1)
C(2A)	-2817(3)	1011(1)	-3254(3)	38(1)
C(5A)	6872(3)	1733(1)	1692(3)	29(1)
C(6A)	9057(3)	1496(1)	2765(3)	34(1)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

	Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(2A)	31(1)	43(1)	70(1)	6(1)	-17(1)	0(1)	
O(1A)	26(1)	32(1)	59(1)	0(1)	2(1)	-4(1)	
N(2A)	24(1)	40(1)	46(1)	1(1)	1(1)	4(1)	
N(3A)	18(1)	30(1)	37(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)	
N(4A)	19(1)	36(1)	43(1)	-3(1)	-6(1)	4(1)	
N(1A)	25(1)	42(1)	44(1)	-5(1)	-3(1)	1(1)	
C(1A)	26(1)	34(1)	45(1)	-3(1)	5(1)	1(1)	
C(3A)	22(1)	32(1)	34(1)	-1(1)	3(1)	1(1)	
C(4A)	21(1)	31(1)	29(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)	
C(9A)	24(1)	34(1)	44(1)	-3(1)	-4(1)	-4(1)	
C(8A)	34(1)	31(1)	48(1)	2(1)	-4(1)	0(1)	
C(7A)	25(1)	40(1)	38(1)	1(1)	-2(1)	3(1)	
C(2A)	26(1)	35(1)	45(1)	-7(1)	-3(1)	-1(1)	
C(5A)	24(1)	29(1)	31(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)	
C(6A)	22(1)	37(1)	36(1)	-3(1)	-1(1)	-5(1)	

Tableau 3 Détail des paramètres de géométrie.

O(2A)-C(7A)	1.348(2)	C(7A)-O(2A)-H(2A)	109.5
O(2A)-H(2A)	0.8400	C(5A)-O(1A)-H(1A)	109.5
O(1A)-C(5A)	1.366(2)	C(1A)-N(2A)-N(1A)	107.19(17)
O(1A)-H(1A)	0.8400	C(1A)-N(3A)-C(2A)	104.89(17)
N(2A)-C(1A)	1.302(3)	C(1A)-N(3A)-N(4A)	133.48(18)
N(2A)-N(1A)	1.383(3)	C(2A)-N(3A)-N(4A)	121.50(17)
N(3A)-C(1A)	1.350(3)	C(3A)-N(4A)-N(3A)	117.77(17)
N(3A)-C(2A)	1.356(3)	C(2A)-N(1A)-N(2A)	106.90(17)
N(3A)-N(4A)	1.396(2)	N(2A)-C(1A)-N(3A)	110.37(19)
N(4A)-C(3A)	1.279(3)	N(2A)-C(1A)-H(1A)	124.8
N(1A)-C(2A)	1.297(3)	N(3A)-C(1A)-H(1A)	124.8
C(1A)-H(1AA)	0.9500	N(4A)-C(3A)-C(4A)	119.46(18)
C(3A)-C(4A)	1.451(3)	N(4A)-C(3A)-H(3A)	120.3
C(3A)-H(3A)	0.9500	C(4A)-C(3A)-H(3A)	120.3
C(4A)-C(9A)	1.400(3)	C(9A)-C(4A)-C(5A)	117.88(18)
C(4A)-C(5A)	1.405(3)	C(9A)-C(4A)-C(3A)	120.73(17)
C(9A)-C(8A)	1.366(3)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	121.38(18)
C(9A)-H(9A)	0.9500	C(8A)-C(9A)-C(4A)	122.14(19)
C(8A)-C(7A)	1.400(3)	C(8A)-C(9A)-H(9A)	118.9
C(8A)-H(8A)	0.9500	C(4A)-C(9A)-H(9A)	118.9
C(7A)-C(6)	1.380(3)	C(9A)-C(8A)-C(7A)	119.4(2)
C(2A)-H(2AA)	0.9500	C(9A)-C(8A)-H(8A)	120.3
C(5A)-C(6A)	1.390(3)	C(7A)-C(8A)-H(8A)	120.3
C(6A)-H(6A)	0.9500	O(2A)-C(7A)-C(6A)	123.34(19)
O(2A)-C(7A)-C(8A)	116.9(2)	C(6A)-C(7A)-C(8A)	119.72(19)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	110.65(19)	N(1A)-C(2A)-H(2AA)	124.7
N(3A)-C(2A)-H(2A)	124.7	O(1A)-C(5A)-C(6A)	121.94(17)
O(1A)-C(5A)-C(4A)	118.02(17)	C(6A)-C(5A)-C(4A)	120.03(19)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	120.74(18)	C(7A)-C(6A)-H(6A)	119.6

Tableau 4. Coordonnées des atomes d'hydrogène.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(2A)	12425	884	4585	65
H(1A)	7851	2547	1540	49
H(1AA)	-1418	2337	-1656	43
H(3A)	2351	1992	-341	37
H(9A)	4007	389	884	44
H(8A)	7665	-4	2595	49
H(2AA)	-2609	573	-3445	46
H(6A)	10342	1778	3287	40

Annexe C Les résultats des expériences de diffraction des rayons X du ligand (L3) à 100

K

Tableau 1. Coordonnées atomiques.

Atome	x	y	z	U(eq)
C(1A)	709(1)	1080(1)	4461(1)	16(1)
C(2A)	-85(1)	2137(1)	5655(1)	16(1)
C(3A)	2092(1)	1185(1)	8244(1)	13(1)
C(4A)	2646(1)	677(1)	9579(1)	12(1)
C(5A)	2106(1)	-188(1)	9558(1)	13(1)
C(6A)	2521(1)	-670(1)	10821(1)	13(1)
C(7A)	3491(1)	-275(1)	12130(1)	13(1)
C(8A)	4105(1)	573(1)	12205(1)	14(1)
C(9A)	3682(1)	1040(1)	10920(1)	13(1)
N(1A)	-568(1)	2356(1)	4282(1)	18(1)
N(2A)	-41(1)	1682(1)	3517(1)	19(1)
N(3A)	742(1)	1336(1)	5820(1)	13(1)
N(4A)	1361(1)	805(1)	7024(1)	14(1)
Cl(1)	4563(1)	2081(1)	11037(1)	18(1)
Cl(2)	3949(1)	-865(1)	13720(1)	17(1)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2).

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1A)	24(1)	14(1)	11(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(2A)	21(1)	13(1)	12(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(3A)	15(1)	12(1)	11(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(4A)	13(1)	11(1)	10(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(5A)	15(1)	12(1)	11(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(6A)	15(1)	11(1)	12(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(7A)	15(1)	12(1)	11(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(8A)	18(1)	13(1)	10(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(9A)	15(1)	11(1)	11(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
N(1A)	25(1)	14(1)	13(1)	3(1)	4(1)	4(1)
N(2A)	28(1)	17(1)	11(1)	2(1)	5(1)	3(1)
N(3A)	17(1)	11(1)	10(1)	1(1)	3(1)	1(1)
N(4A)	20(1)	12(1)	10(1)	1(1)	2(1)	1(1)
Cl(1)	23(1)	12(1)	17(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
Cl(2)	22(1)	16(1)	12(1)	4(1)	4(1)	1(1)

Tableau 3 Détail des paramètres de géométrie.

C(1A)-N(2A)	1.3073(6)	C(8A)-C(7A)-C(6A)	122.23(4)
C(1A)-N(3A)	1.3595(5)	C(8A)-C(7A)-Cl(2)	119.13(3)
C(2A)-N(1A)	1.3103(6)	C(6A)-C(7A)-Cl(2)	118.64(3)
C(2A)-N(3A)	1.3682(5)	C(7A)-C(8A)-C(9A)	118.19(4)
C(3A)-N(4A)	1.2825(5)	C(8A)-C(9A)-C(4A)	121.61(4)
C(3A)-C(4A)	1.4637(5)	C(8A)-C(9A)-Cl(1)	117.14(3)
C(4A)-C(9A)	1.4025(5)	C(4A)-C(9A)-Cl(1)	121.21(3)
C(4A)-C(5A)	1.4031(6)	C(2A)-N(1A)-N(2A)	107.63(4)
C(5A)-C(6A)	1.3869(6)	C(1A)-N(2A)-N(1A)	106.96(4)
C(6A)-C(7A)	1.3899(6)	C(1A)-N(3A)-C(2A)	105.42(3)
C(7A)-C(8A)	1.3878(6)	C(1A)-N(3A)-N(4A)	122.74(4)
C(7A)-Cl(2)	1.7341(4)	C(2A)-N(3A)-N(4A)	131.61(4)
C(8A)-C(9A)	1.3919(6)	C(3A)-N(4A)-N(3A)	115.53(4)
C(9A)-Cl(1)	1.7308(4)	C(5A)-C(6A)-C(7A)	118.38(4)
N(1A)-N(2A)	1.3919(6)	N(2A)-C(1A)-N(3A)	110.42(4)
N(3A)-N(4A)	1.3875(5)	N(1A)-C(2A)-N(3A)	109.56(4)
N(4A)-C(3A)-C(4A)	119.01(4)	C(6A)-C(5A)-C(4A)	121.61(4)
C(9A)-C(4A)-C(5A)	117.91(3)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	120.62(3)

Tableau 4. Coordonnées des atomes d'hydrogène.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1166	541	4229	20
H(2A)	-278	2481	6418	19
H(3A)	2270	1787	8281	15
H(5A)	1441	-450	8656	15
H(6A)	2152	-1256	10792	16
H(8A)	4797	827	13109	17

Annexe D résultats des expériences de diffraction des rayons X du ligand Ag(L1) à 100 K.

Tableau 1. Coordonnées atomiques.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	8800(1)	4541(1)	6227(1)	58(1)
N(3A)	9090(3)	1037(3)	4035(2)	38(1)
O(1B)	755(3)	-2760(3)	8741(2)	64(1)
O(3)	5685(4)	731(3)	6364(3)	73(1)
N(2A)	10076(3)	3275(3)	4220(2)	44(1)
N(1B)	7760(3)	4342(3)	7800(2)	45(1)
N(4B)	5002(3)	2747(3)	9501(2)	41(1)
N(1A)	8967(3)	2947(3)	4938(2)	42(1)
C(5B)	2521(4)	-636(3)	8974(3)	39(1)
N(1)	5631(3)	-544(3)	6532(2)	43(1)
N(4A)	8914(3)	-318(3)	3584(2)	43(1)
N(3B)	6125(3)	3549(3)	8922(2)	35(1)
N(2B)	7924(4)	5336(3)	8647(3)	58(1)
C(2B)	6685(4)	3300(3)	7988(3)	41(1)
C(3B)	4390(3)	1555(3)	9075(2)	37(1)
C(9A)	8445(5)	-3066(4)	2657(3)	49(1)

C(1A)	8400(4)	1614(3)	4820(3)	43(1)
C(4B)	3228(3)	576(3)	9589(3)	36(1)
O(1A)	4890(5)	-5916(3)	3745(3)	96(1)
C(2A)	10123(4)	2110(3)	3698(3)	43(1)
O(1)	4513(4)	-1237(3)	6899(3)	74(1)
C(3A)	7837(4)	-1236(3)	3886(3)	41(1)
C(4A)	7561(4)	-2669(3)	3436(3)	42(1)
O(2)	6709(4)	-1122(4)	6318(3)	75(1)
C(7B)	1017(4)	-1402(4)	10426(3)	44(1)
C(6B)	1398(4)	-1615(3)	9394(3)	41(1)
C(9B)	2847(4)	798(3)	10626(3)	43(1)
C(1B)	6911(4)	4819(4)	9300(3)	54(1)
C(8A)	8127(5)	-4432(4)	2245(3)	56(1)
C(7A)	6950(6)	-5407(4)	2595(3)	63(1)
C(8B)	1732(4)	-207(4)	11033(3)	48(1)
C(6A)	6077(5)	-5025(4)	3364(4)	59(1)
C(5A)	6378(5)	-3654(4)	3793(3)	54(1)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag(1)	75(1)	44(1)	54(1)	-5(1)	33(1)	-7(1)
N(3A)	43(1)	33(1)	39(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
O(1B)	66(2)	50(2)	71(2)	-19(1)	30(1)	-21(1)
O(3)	89(2)	39(2)	93(2)	-7(1)	17(2)	9(1)
N(2A)	52(2)	39(1)	40(1)	1(1)	16(1)	-1(1)
N(1B)	51(2)	34(1)	48(2)	-5(1)	22(1)	-6(1)
N(4B)	39(1)	40(1)	43(1)	-1(1)	17(1)	-5(1)
N(1A)	51(2)	37(1)	38(1)	-3(1)	14(1)	-1(1)
C(5B)	39(2)	40(2)	37(2)	1(1)	13(1)	0(1)
N(1)	47(1)	38(1)	43(2)	-11(1)	11(1)	1(1)
N(4A)	54(2)	33(1)	43(2)	-5(1)	11(1)	7(1)
N(3B)	35(1)	31(1)	39(1)	-3(1)	10(1)	-2(1)
N(2B)	64(2)	42(2)	63(2)	-21(1)	30(2)	-19(1)
C(2B)	46(2)	30(1)	46(2)	-4(1)	19(1)	-3(1)
C(3B)	37(1)	36(2)	37(2)	1(1)	11(1)	2(1)
C(9A)	62(2)	48(2)	40(2)	-2(1)	10(2)	9(2)
C(1A)	47(2)	40(2)	42(2)	-2(1)	15(1)	-3(1)

C(4B)	33(1)	35(1)	40(2)	4(1)	7(1)	1(1)
O(1A)	122(3)	45(2)	114(3)	-14(2)	43(2)	-24(2)
C(2A)	50(2)	40(2)	40(2)	-1(1)	15(1)	2(1)
O(1)	66(2)	73(2)	83(2)	8(2)	36(2)	-7(2)
C(3A)	45(2)	36(2)	41(2)	-5(1)	8(1)	3(1)
C(4A)	50(2)	38(2)	38(2)	-3(1)	4(1)	8(1)
O(2)	73(2)	78(2)	87(2)	-10(2)	29(2)	33(2)
C(7B)	43(2)	42(2)	45(2)	9(1)	15(1)	-1(1)
C(6B)	40(2)	34(2)	46(2)	-2(1)	10(1)	-2(1)
C(9B)	46(2)	41(2)	39(2)	-4(1)	8(1)	-1(1)
C(1B)	57(2)	45(2)	57(2)	-18(2)	25(2)	-17(2)
C(8A)	74(2)	53(2)	45(2)	-11(2)	7(2)	19(2)
C(7A)	91(3)	40(2)	58(2)	-13(2)	-4(2)	16(2)
C(8B)	55(2)	54(2)	36(2)	0(1)	15(1)	4(2)
C(6A)	74(2)	37(2)	61(2)	-2(2)	7(2)	-1(2)
C(5A)	64(2)	42(2)	56(2)	-5(2)	17(2)	5(2)

Tableau 3 Détail des paramètres de géométrie.

Ag(1)-N(1B)	2.240(3)	N(1B)-Ag(1)-N(1A)	132.13(10)
Ag(1)-N(1A)	2.241(3)	N(1B)-Ag(1)-N(2A)	117.25(10)
Ag(1)-N(2A)#1	2.265(3)	N(1A)-Ag(1)-N(2A)	110.61(10)
N(3A)-C(2A)	1.355(4)	C(2A)-N(3A)-C(1A)	105.7(2)
N(3A)-C(1A)	1.369(4)	C(2A)-N(3A)-N(4A)	120.9(3)
N(3A)-N(4A)	1.393(4)	C(1A)-N(3A)-N(4A)	133.4(3)
O(1B)-C(6B)	1.359(4)	C(2A)-N(2A)-N(1A)	106.8(3)
O(3)-N(1)	1.238(4)	C(2A)-N(2A)-Ag(1)	125.3(2)
N(2A)-C(2A)	1.301(4)	N(1A)-N(2A)-Ag(1)	126.7(2)
N(2A)-N(1A)	1.393(4)	C(2B)-N(1B)-N(2B)	107.8(3)
N(1B)-C(2B)	1.296(4)	C(2B)-N(1B)-Ag(1)	122.9(2)
N(1B)-N(2B)	1.390(4)	N(2B)-N(1B)-Ag(1)	128.6(2)
N(4B)-C(3B)	1.263(4)	C(3B)-N(4B)-N(3B)	115.1(3)
N(4B)-N(3B)	1.413(3)	C(1A)-N(1A)-N(2A)	108.0(3)
N(1A)-C(1A)	1.295(4)	C(1A)-N(1A)-Ag(1)	131.6(2)
C(5B)-C(6B)	1.392(4)	N(2A)-N(1A)-Ag(1)	119.19(19)
C(5B)-C(4B)	1.395(4)	C(6B)-C(5B)-C(4B)	119.8(3)
N(1)-O(1)	1.225(4)	O(1)-N(1)-O(2)	119.7(3)
N(1)-O(2)	1.231(4)	O(1)-N(1)-O(3)	120.9(3)
N(4A)-C(3A)	1.270(4)	O(2)-N(1)-O(3)	119.5(3)
N(3B)-C(2B)	1.344(4)	C(3A)-N(4A)-N(3A)	116.8(3)
N(3B)-C(1B)	1.346(4)	C(2B)-N(3B)-C(1B)	105.7(3)
N(2B)-C(1B)	1.309(5)	C(2B)-N(3B)-N(4B)	132.7(2)
C(3B)-C(4B)	1.471(4)	C(1B)-N(3B)-N(4B)	121.6(3)
C(9A)-C(8A)	1.378(5)	C(1B)-N(2B)-N(1B)	105.8(3)
C(9A)-C(4A)	1.399(5)	N(1B)-C(2B)-N(3B)	110.1(3)
C(4B)-C(9B)	1.386(5)	N(4B)-C(3B)-C(4B)	122.0(3)
O(1A)-C(6A)	1.363(5)	C(8A)-C(9A)-C(4A)	119.3(4)
C(3A)-C(4A)	1.455(4)	N(1A)-C(1A)-N(3A)	109.3(3)
C(4A)-C(5A)	1.395(5)	C(9B)-C(4B)-C(5B)	120.5(3)
C(7B)-C(6B)	1.378(5)	C(9B)-C(4B)-C(3B)	123.6(3)
C(7B)-C(8B)	1.379(5)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	115.9(3)
C(9B)-C(8B)	1.394(5)	N(2A)-C(2A)-N(3A)	110.2(3)
C(8A)-C(7A)	1.384(6)	N(4A)-C(3A)-C(4A)	120.1(3)
C(7A)-C(6A)	1.378(6)	C(5A)-C(4A)-C(9A)	120.0(3)
C(6A)-C(5A)	1.391(6)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	118.5(3)
C(6A)-C(7A)-C(8A)	120.4(3)	C(9A)-C(4A)-C(3A)	121.5(3)
C(7B)-C(8B)-C(9B)	121.3(3)	C(6B)-C(7B)-C(8B)	119.9(3)
O(1A)-C(6A)-C(7A)	124.0(4)	O(1B)-C(6B)-C(7B)	123.9(3)
O(1A)-C(6A)-C(5A)	116.0(4)	O(1B)-C(6B)-C(5B)	116.2(3)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	120.0(4)	C(7B)-C(6B)-C(5B)	119.9(3)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	119.6(4)	C(4B)-C(9B)-C(8B)	118.6(3)
N(2B)-C(1B)-N(3B)	110.6(3)	C(9A)-C(8A)-C(7A)	120.7(4)

Tableau 4. Coordonnées des atomes d'hydrogène.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(1B)	-191	-3134	8905	96
H(5B)	2798	-789	8286	46
H(2B)	6350	2498	7541	49
H(3B)	4681	1288	8416	44
H(9A)	9239	-2416	2421	59
H(1A)	7642	1126	5208	52
H(1AA)	4792	-6696	3449	144
H(2A)	10773	2026	3169	52
H(3A)	7225	-992	4395	49
H(7B)	280	-2062	10712	52
H(9B)	3325	1600	11041	52
H(1BA)	6757	5267	9936	65
H(8A)	8710	-4701	1726	67
H(7A)	6747	-6325	2310	76
H(8B)	1465	-68	11727	58
H(5A)	5795	-3394	4315	64

Annexe D Les résultats des expériences de diffraction des rayons X du ligand Ag(L2) à 100 K.

Tableau 1. Coordonnées atomiques.

Atome	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	7541(1)	7458(1)	2492(1)	13(1)
O(1A)	10806(1)	6435(1)	8243(1)	17(1)
N(3A)	8802(1)	4947(1)	5497(1)	12(1)
C(6A)	11378(1)	4871(2)	9808(1)	14(1)
N(4A)	9413(1)	5053(2)	6572(1)	14(1)
O(2A)	11947(1)	3278(1)	11423(1)	18(1)
C(3A)	9377(1)	3817(2)	7182(1)	14(1)
N(1A)	8061(1)	5805(2)	3862(1)	13(1)
C(9A)	10023(1)	2332(2)	8888(1)	16(1)
C(1A)	8569(1)	6261(2)	4843(1)	14(1)
C(7A)	11329(1)	3466(2)	10390(1)	14(1)
O(1)	5012(1)	3843(2)	1073(1)	23(1)
O(3)	5170(1)	6370(1)	1508(1)	21(1)
C(8A)	10655(1)	2180(2)	9934(1)	18(1)
C(2A)	8426(1)	3642(2)	4860(1)	13(1)
O(2)	6564(1)	5052(1)	1188(1)	19(1)
C(4A)	10051(1)	3742(2)	8275(1)	13(1)
C(5A)	10739(1)	5019(2)	8754(1)	13(1)
N(1)	5583(1)	5076(2)	1258(1)	14(1)
N(2A)	7969(1)	4141(2)	3874(1)	12(1)
O(1W)	13242(1)	5709(2)	12164(1)	26(1)

Tableau 2. Paramètres d'agitation thermique anisotrope (\AA^2)

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag(1)	18(1)	11(1)	10(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
O(1A)	21(1)	16(1)	13(1)	4(1)	0(1)	-4(1)
N(3A)	14(1)	11(1)	9(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(6A)	14(1)	16(1)	10(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(4A)	16(1)	14(1)	8(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
O(2A)	20(1)	19(1)	12(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(3A)	14(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
N(1A)	17(1)	9(1)	11(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(9A)	20(1)	14(1)	13(1)	1(1)	1(1)	-4(1)
C(1A)	19(1)	10(1)	11(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(7A)	14(1)	17(1)	10(1)	1(1)	1(1)	2(1)
O(1)	24(1)	13(1)	33(1)	-6(1)	8(1)	-7(1)
O(3)	25(1)	12(1)	28(1)	-5(1)	9(1)	0(1)
C(8A)	24(1)	15(1)	14(1)	3(1)	1(1)	-2(1)
C(2A)	17(1)	10(1)	11(1)	0(1)	2(1)	0(1)
O(2)	14(1)	17(1)	25(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(4A)	15(1)	13(1)	11(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(5A)	13(1)	14(1)	11(1)	1(1)	2(1)	0(1)
N(1)	17(1)	11(1)	12(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(2A)	16(1)	9(1)	10(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
O(1W)	22(1)	29(1)	30(1)	-14(1)	9(1)	-6(1)

Tableau 3 Détail des paramètres de géométrie.

Ag(1)-N(1A)	2.1811(12)	N(1A)-Ag(1)-N(2A)	179.31(5)
Ag(1)-N(2A)	2.1920(12)	C(1A)-N(3A)-C(2A)	106.13(12)
O(1A)-C(5A)	1.3472(17)	C(1A)-N(3A)-N(4A)	122.28(12)
N(3A)-C(1A)	1.3549(18)	C(2A)-N(3A)-N(4A)	131.28(12)
N(3A)-C(2A)	1.3634(18)	C(7A)-C(6A)-C(5A)	119.69(14)
N(3A)-N(4A)	1.3976(17)	C(3A)-N(4A)-N(3A)	116.34(12)
C(6A)-C(7A)	1.382(2)	N(4A)-C(3A)-C(4A)	120.84(14)
C(6A)-C(5A)	1.392(2)	C(1A)-N(1A)-N(2A)	107.46(12)
N(4A)-C(3A)	1.2863(19)	C(1A)-N(1A)-Ag(1)	124.05(10)
O(2A)-C(7A)	1.3632(17)	N(2A)-N(1A)-Ag(1)	128.45(9)
C(3A)-C(4A)	1.443(2)	C(8A)-C(9A)-C(4A)	121.38(14)
N(1A)-C(1A)	1.3100(18)	N(1A)-C(1A)-N(3A)	109.57(13)
N(1A)-N(2A)	1.3802(18)	O(2A)-C(7A)-C(6A)	121.21(14)
C(9A)-C(8A)	1.380(2)	O(2A)-C(7A)-C(8A)	117.70(14)
C(9A)-C(4A)	1.403(2)	C(6A)-C(7A)-C(8A)	121.09(13)
C(7A)-C(8A)	1.397(2)	C(9A)-C(8A)-C(7A)	119.04(15)
O(1)-N(1)	1.2369(16)	N(2A)-C(2A)-N(3A)	109.08(13)
O(3)-N(1)	1.2593(16)	C(9A)-C(4A)-C(5A)	118.44(13)
C(2A)-N(2A)	1.3109(18)	C(9A)-C(4A)-C(3A)	118.61(13)
O(2)-N(1)	1.2518(17)	C(5A)-C(4A)-C(3A)	122.95(13)
C(4A)-C(5A)	1.409(2)	O(1A)-C(5A)-C(6A)	116.57(13)
O(2)-N(1)-O(3)	119.85(13)	O(1A)-C(5A)-C(4A)	123.05(13)
C(2A)-N(2A)-N(1A)	107.74(12)	C(6A)-C(5A)-C(4A)	120.36(13)
C(2A)-N(2A)-Ag(1)	122.04(10)	O(1)-N(1)-O(2)	120.57(13)
N(1A)-N(2A)-Ag(1)	129.34(9)	O(1)-N(1)-O(3)	119.58(13)

Tableau 4. Coordonnées des atomes d'hydrogène.

Atome	x	y	z	U(eq)
H(1A)	10441	6383	7615	26
H(6A)	11836	5713	10120	16
H(2A)	12327	4086	11599	27
H(3A)	8912	2960	6916	16
H(9A)	9570	1481	8583	20
H(1AA)	8743	7324	5057	16
H(8A)	10632	1236	10330	22
H(2AA)	8485	2568	5088	15
H(1WA)	13205	6567	12561	32
H(1WB)	13858	5693	11835	32

Annexe E Valeurs des paramètres multipolaires.

Tableau 1 : Valeurs des paramètres multipolaires du ligand (L3).

Atome	K	K'	Pval
C(L2)	1.013227	1.032535	7.10914
C(L1)	1.013227	1.032535	7.02906
N3A	0.999057	1.007484	5.07406
N4A	1.001728	1.037804	4.94339
N2A	0.991681	1.015944	5.06987
N1A	0.991681	1.015944	5.06987
C6A	1.008773	0.985838	4.02865
H6A	1.132776	1.160000	0.79751
C2A	1.000155	0.980456	4.19214
C1A	1.000155	0.980456	4.19214
H1A	1.144139	1.160000	0.74601
H2A	1.144139	1.160000	0.74601
C5A	0.996364	0.984846	4.16737
H5A	1.101326	1.160000	0.87268
C8A	0.999070	0.985977	4.18190
H8A	1.137128	1.160000	0.77330
C3A	0.992160	0.975630	4.22402
H3A	1.107612	1.160000	0.75126
C4A	1.005608	1.026860	3.97352
C7A	1.003727	1.052536	3.90311
C9A	0.992553	1.000708	4.15502

Tableau 2 : Valeurs des paramètres multipolaires du ligand (L2).

Ligand (L2)	K	K'	Pv
O1A	0.973170	0.945330	6.04938
O2A	0.973170	0.945330	6.12813
N3A	0.979712	1.004805	4.98969
N1A	0.968117	1.013760	5.07812
N4A	0.980005	1.059099	4.90145
N2A	0.968117	1.013760	5.07812
C4A	0.978760	1.019530	3.97829
C2A	0.967780	0.994071	4.26559
C5A	0.964127	1.034698	4.01978
C6A	0.959412	0.992030	4.29590
C3A	0.972227	0.970685	4.15560
C7A	0.969780	0.999468	4.00614
C1A	0.967780	0.994071	4.26559
C9A	0.965249	0.980338	4.16223
C8A	0.946573	0.980884	4.41074
H10A	1.126108	1.160000	0.73493
H20A	1.126108	1.160000	0.73493
H2A	1.127022	1.160000	0.77612
H6A	1.125746	1.160000	0.82038
H3A	1.145842	1.160000	0.75549
H1A	1.127022	1.160000	0.77612
H9A	1.125746	1.160000	0.85404
H8A	1.125746	1.160000	0.76327

الملخص

تم اصطناع خمس مركبات جديدة منها ثلاث مركبات عضوية و معقدين تسانديين. هذه المركبات تم تشخيصها باستعمال الطرائق المطيافية (الاشعة تحت الحمراء , الأشعة فوق البنفسجية). بنية المركبات البلورية تم تحديدها انطلاقا من المعطيات المحصل عليها عن طريق الاشعة السينية. التجربة اجريت في درجة حرارة جد منخفضة حوالي 100 كالفن. تم تحديد قدرة تثبيط المركبات باستعمال طريقة الأنتشار بالحفر على وسط مولر-هنتون. اظهرت النتائج ان المركبات العضوية وحدها لا تملك القدرة على تثبيط البكتيريا مقارنة بالمعقدات التساندية. من اجل معرفة اثر استبدال المجموعة الوظيفية هيدروكسيل بذرات الكلور قمنا باجراء دراسة مبنية على اساس المقارنة بين كثافة الالكترونات للمركبين (L2) و (L3). هذه الدراسة مكنتنا من التعرف على اليات التركيب وتطويرها.

RESUME

Cinq nouveaux composés ont été synthétisés : trois ligands organiques et deux complexes d'argent. Ces composés sont caractérisés par des analyses préliminaires et en utilisant IR, UV-Vis . Les structures cristallines ont été déterminées à partir des données de diffraction des rayons X à basse température et à haute résolution. Le pouvoir inhibiteur de ces composés a été examiné avec la méthode de diffusion en milieu gélosé. Les résultats obtenus montrent que les ligands libres possèdent un pouvoir inhibiteur très faible voire nulle par rapport à leurs complexes d'argent.

Dans le but d'examiner l'influence de la substitution des groupements hydroxyles par les atomes de chlore, nous avons mené une étude comparative de la densité de charge entre les deux ligands (L2) et (L3). Cette étude nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de complexation de ces composés dans le but d'optimiser les différentes approches d'élaboration.

Mots clés : Diffraction des rayons X, surfaces d'Hirshfeld, densité de charge, activité biologique.