

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

Université Frères Mentouri Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

N° d'ordre 94/D3C/2019

Série14/Ch/2019

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
Doctorat LMD  
Spécialité : Chimie Inorganique

Par

**M<sup>lle</sup> Dalila LAZIZ**

Sous la direction de :

**Pr. Chahrazed RIHANE-BEGHIDJA**

Intitulée

**« Synthèse, étude structurale, propriétés biologique et catalytique et calculs DFT de nouveaux complexes de base de Schiff et bis-salicylhydrazone »**

Soutenance prévue le : 09 Octobre 2019

Devant le jury composé de :

Présidente	Pr. Aouatef CHEROUANA	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	Pr. Chahrazed R. BEGHIDJA	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	Pr. Abdelatif MESSAOUDI	Université Hadj Lakhdar de Batna 1
Examinatrice	Pr. Fatima SETIFI	Université Ferhat Abbass Setif
Examineur	Pr. Adel BEGHIDJA	Université Frères Mentouri Constantine 1

---

## *Remerciements*

---

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

*En tout premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, le Professeur BEGHIDJA-RIHANE CHAHRAZED. Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans ses conseils, ses encouragements, ses corrections et son soutien incontestable. Voilà une personne bien complémentaire tant au niveau scientifique qu'humain et je n'aurai pu rêver meilleure école pour apprendre autant tout en m'épanouissant dans mon travail. Je la remercie pour toutes nos discussions et ses suggestions qui m'ont permis d'avancer à grand pas avec une motivation grandissante, ainsi que pour le temps qu'elle a toujours pris pour répondre à mes questions malgré son emploi du temps souvent chargés.*

*Je suis extrêmement reconnaissante au Professeur BEGHIDJA ADEL. Je le remercie, en particulier pour sa disponibilité, pour son aide cristallographique, ainsi que pour sa gentillesse connue de tous. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour son professionnalisme et les nombreux conseils en chimie inorganique qu'il m'a toujours apporté avec sympathie et qui m'ont permis d'avancer dans mon travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mme Aouatef CHEROUANA professeur à l'Université frères Mentouri Constantine 1 pour présider ce travail, Melle Fatima SETIFI professeur à l'université Ferhat Abbas de Setif et Mr Abdellatif MESSAOUDI professeur à l'université Hadj lakhdar de Batna1 pour le temps qu'ils m'ont accordé pour examiner ce travail de thèse.*

*J'en profite pour remercier le Docteur OUILIA SOUHEILA pour son aide, son soutien et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir à ce sujet, qui m'ont fortement éclairée. Il faut dire qu'avec Souheila j'ai passé la première moitié de ma thèse, qui restera gravé dans ma tête.*

*Un grand merci à MINA ZOUZOU, confidente et amie je l'apprécie pour les belles qualités qu'elle possède (gentillesse, courage et humour), car la vie et l'ambiance (au laboratoire et en dehors) n'auraient pas pu être les mêmes sans elle. Merci Mina.*

*Mention spéciale à YASMINE REDJEL qui m'a supporté. Très humblement, je voudrais te dire merci pour ton soutien pendant mes périodes de doutes et pour tes multiples encouragements répétés m'ont permis de ne jamais dévier de mon objectif final.*

*Je remercie NASSIMA BENDJELLEL qui a contribué à rendre ces années encore bien plus jolies, pour ses blagues et pour son soutien quotidien indéfectible.*

*J'en profite également pour remercier les personnes que j'ai côtoyé tous les jours pour leurs conseils ou simplement pour les discussions plaisantes que nous avons pu avoir : AHLEM BOUSSADIA, AHLEM BOULKADID, OUAFA BOUKHMISSE, SOUMIA MAZA et HASNA BOUCHARB. Merci aussi pour votre support et vos encouragements.*

*Je ne peux oublier le Docteur MEHDI BOUTEBDJA pour ses conseils et son aide, Il m'a toujours accueilli avec beaucoup de gentillesse et je le remercie sincèrement pour cela.*

*Enfin je voudrais remercier tous mes collègues doctorants et mes amis, qui font que ces années m'ont finalement paru bien trop courtes.*

*Mes derniers remerciements et les plus importants, vont aux personnes les plus chères à mon cœur: mes parents. Je leur suis plus qu'extrêmement reconnaissante pour leurs encouragements, l'inspiration que je tire d'eux, leur soutien inconditionnel, leurs conseils plus qu'avisés, et tout ce qu'ils m'apportent dans la vie de tous les jours. J'ai tout appris et j'apprends encore d'eux, je leur dois tout, et rien de tout cela n'aurait été possible sans eux.*

# SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	1
Introduction générale.....	2

## Chapitre I: Généralité

I- Les hydrazides .....	6
II- les dérivés du salicylhydrazide.....	8
II.1- Les bases de Schiff:.....	8
A. Les bases de Schiff monodentés.....	10
B. Les bases de Schiff bidentés.....	10
C. Les bases de Schiff tridentés.....	11
D. Les bases de Schiff tétradentés.....	11
II.1.1. Complexes de base de Schiff symétriques.....	12
II.1.2. Complexes de base de Schiff no -symétriques.....	20
II.2. Les Bis-salicylhydrazones .....	29
IV-Références.....	34

## Chapitre II

### Synthèse, caractérisation structurale, propriétés catalytiques et biologiques et calculs DFT de nouveaux complexes de bases de schiff à base de Ni(II) et Cu(II)

I- Introduction .....	36
II. Complexes à base de nickel .....	33
II. 1. Procédures générales de synthèse .....	33
II.2. Résultats et discussion.....	39
II.2. 1. Spectroscopie infrarouge .....	40
II.3-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	40
II.3.1. -Description structurale des complexes obtenus.....	40
II.3.1.a- Description structurale des complexes <b>1</b> et <b>2</b> .....	42
II.3.1.a- Description structurale du complexe <b>3</b> .....	44
II.3.1.a- Description structurale des complexes <b>4</b> et <b>5</b> .....	46
II.3. 1. d. Etudes de la planéité des molécules dans les complexes <b>1-5</b> .....	48

II.3. 2. Etudes des liaisons et de la déprotonation du ligand dans les complexes 1-5 .....	50
II.3. 3. Etudes des interactions dans les complexes 1-5 .....	52
III. Complexes de Cuivre.....	62
II. 1. Procédures générales de synthèse .....	62
III. 2. Résultats et discussion .....	63
III.2. 1. Spectroscopie infrarouge .....	63
III.2.2.-Etude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	64
III.2.3. Description structurale des complexes obtenus.....	65
III.2.3.a. Description structurale du complexe 6.....	65
III.2.3.b. Description structurale des complexes 7 et 8.....	66
III.2.3. c. Etudes de la planéité des molécules dans les complexes 6-8 .....	68
III.2.3.d. Etudes des liaisons et de la déprotonation du ligand dans les complexes 6-8.....	70
III.2. 3.e. Etudes des interactions dans les complexes 6-8 .....	71
IV. Activité biologiques.....	76
IV.1. Matériel et méthodes.....	76
IV.1.1. Estimation de l'activité anti oxydante.....	76
IV.1.1. a. Activités de piégeage des radicaux (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) (DPPH).....	76
IV.1.1. b. Activité de piégeage du peroxyde d'hydrogène.....	77
IV.2. Résultats et discussion.....	77
IV.2.a. Activité antioxydante.....	77
IV.2.b. Activité de piégeage du peroxyde d'hydrogène.....	78
V. Propriétés catalytique du complexe 4.....	79
VI. Calcul DFT sur les complexes 1-5 .....	81
VI.1. Optimisations géométriques et analyse de collage.....	81
VII. Conclusion.....	85
VIII. Références.....	87

### Chapitre III :

#### Synthèse et caractérisation structurale de nouveaux complexes à base de Mn(III), Fe(III), Cu(II) et Zr (IV) et le bis-salicylhydrazone.

I- Introduction .....	91
II- Procédure générale des synthèses.....	91
III- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	93

IV. Résultats et discussion.....	95
IV.1. Description structurale des complexes obtenus.....	95
IV.1.a. Description structurale des complexes <b>9</b> et <b>10</b> .....	95
IV.1.b. Description structurale du complexe <b>11</b> .....	97
IV.1.c. Description structurale des complexes <b>12</b> et <b>13</b> .....	99
IV.1.d. Etude comparative des distances interatomiques au sein des complexes et le ligand H4bsh.....	104
IV. 2. Description du réseau supramoléculaire des complexes.....	105
IV. 2.a. Les complexes <b>9</b> et <b>10</b> .....	105
IV. 2.b. Le complexes <b>11</b> .....	106
IV. 2.c. Les complexes <b>12</b> et <b>13</b> .....	108
V-Conclusion.....	112
VI-Références.....	113
Conclusions générales et perspectives.....	114

#### **Annexes**

Annexes I : Données cristallographique.....	I-1
---	-----

## Liste des abréviations

acétylacétone	acac
théorie fonctionnelle de la densité	DFT
Analyse élémentaires	AE
Effet radical persistant	PRE
Méthanol	MetOH
Infrarouge	FT-IR
Résonnance magnétique nucléaire	RMN
diméthylformamide	DMF
diméthylsulfoxyde	DMSO
2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl	DPPH
Pyridine	Py
salicylhydrazide	HBH
Bis- salicylhydrazone	bsh
bis acétylacétone (benzoylhydrazone)	H <sub>3</sub> bbhac
pyrazoline	bzpyzn
2,6-bis(1salicyloylhydrazonoethyl)pyridine	H <sub>4</sub> daps
pyrazole	Hdmpz
imidazole	Himdz
peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>



## Liste des schémas

<b>Schéma I-1 :</b> <i>Salicylhydrazide (HBH).</i>	06
<b>Schéma I-2:</b> <i>Structure des complexes à base de 2-aminobenzohydrazide</i>	08
<b>Schéma I-3:</b> Les dérivés de la salicylhydrazide	08
<b>Schéma I-4:</b> Formation des bases de Schiff	09
<b>Schéma I-5:</b> Mécanisme de formation de la base de Schiff	10
<b>Schéma I-6:</b> Bases de Schiff monodentés	10
<b>Schéma I-7:</b> Quelques bases de Schiff bidentés.	10
<b>Schéma I-8:</b> Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).	11
<b>Schéma I-9:</b> Base de Schiff tridenté (NON donneurs).	11
<b>Schéma I-10:</b> Base de Schiff tétradenté (N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> donneurs).	11
<b>Schéma I-11:</b> Base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs).	12
<b>Schéma I-12:</b> Schéma réactionnel proposé par Pfeiffer.	12
<b>Schéma I-13:</b> Schéma de réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine.	12
<b>Schéma I-14:</b> Présentation des complexes obtenus: M= Co(II), Ni(II) et Cu(II).	13
<b>Schéma I-15:</b> Présentation des complexes obtenus	13
<b>Schéma I-16:</b> Formation des ligands (H <sub>3</sub> bbhac), (bzpyzn) et (bbhac <sup>3-</sup> ).	14
<b>Schéma I-17 :</b> Présentation des complexes obtenus : M= Ni.	15
<b>Schéma I-18 :</b> Formation de deux complexes..	17
<b>Schéma I-19:</b> Le ligand (H <sub>4</sub> daps).	18
<b>Schéma I-20:</b> Formation du ligand(H <sub>3</sub> acshz).	20
<b>Schéma I-21 :</b> Le ligand (H <sub>2</sub> bhac).	21
<b>Schéma I-22:</b> Formation du complexe [Cu (bhac) (Py)]	24
<b>Schéma I-23:</b> Formation du ligand LH <sub>2</sub> .	25
<b>Schéma I-24:</b> Formation du ligand 2,6-diacétylpyridine.	27
<b>Schéma I-25:</b> Synthèse du ligand N, N'-bis-salicylhydrazide.	29
<b>Schéma I-26:</b> <i>Synthèses des complexes 1 et 2</i>	32

## Liste des schémas

<b>Schéma II-1:</b> Synthèse des complexes de base de Schiff à base de nickel.	38
<b>Schéma II-2:</b> Formation du ligand (H <sub>4</sub> L) base de Schiff symétrique.	38
<b>Schéma II-3:</b> Quelques différentes formes déprotonnées du ligand H <sub>4</sub> bshac avant et après oxydation.	39
<b>Schéma II-4:</b> Synthèse des complexes de base de Schiff à base de cuivre	62
<b>Schéma II-5 :</b> Formation du ligand base de Schiff asymétrique H <sub>2</sub> L'	63
<b>Schéma II-6 :</b> Présentation des formes de résonance des composés <b>6, 7 et 8</b>	71
<b>Schéma II-7 :</b> Formation du (DPPH-H).	76
<b>Schéma II-8:</b> Oxydation du carbone central du groupement méthylène du (L <sup>2-</sup> ) à la forme céto (L-O).	85
<b>Schéma II-9 :</b> Dimérisation oxydante du monomère [Ni(L)] par couplage C-C.	86
<b>Schéma III-1:</b> Synthèse des complexes des bis-salicylhydrazones.	92

## Liste des figures

<b>Figure I-1:</b> Représentation de la maille de la structure du salicylhydrazide(HBH).	07
<b>Figure I-2:</b> La liaison hydrogène intramoléculaires du salicylhydrazide.	07
<b>Figure I-3:</b> Projection de la structure le long de l'axe a.	07
<b>Figure I-4:</b> Structure générale d'une base de Schiff	09
<b>Figure I-5:</b> Présentation de la pyrazoline	14
.	
<b>Figure I-6:</b> Présentation ORTEP du complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bbhacO}^{-2})]$	15
<b>Figure I-7:</b> Susceptibilité magnétique du complexe <b>3</b> .	16
<b>Figure I-8:</b> Présentation du $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{NO}_3)_2(\mathbf{1})$ .	17
<b>Figure I-9:</b> Présentation du $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2(\mathbf{2})$ .	17
<b>Figure I-10:</b> Présentation du $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{daps})(\text{py})_2](\mathbf{1})$ .	18
<b>Figure I-11:</b> Présentation du $[\text{Co}(\text{H}_2\text{daps})(\text{py})_2](\mathbf{2})$	19
<b>Figure I-12:</b> Présentation du $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{daps})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2(\mathbf{3})$	19
<b>Figure I-13:</b> Présentation du $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{daps})_2(\text{py})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2(\mathbf{4})$	19
<b>Figure I-14:</b> Présentation du $\text{VO}(\text{Hacshz})(\text{OEt})$	20
<b>Figure I-15:</b> Présentation ORTEP du complexe $[\text{Ni}(\text{bhac})(\text{HimdZ})]$ .	21
<b>Figure I-16:</b> Présentation ORTEP du complexe $[\text{Ni}(\text{bhac})(\text{Hdmpz})]$ .	21
<b>Figure I-17 :</b> Présentation ORTEP du complexe $[\text{Cu}(\text{bhac})(\text{Hdmpz})]$ .	22
<b>Figure I-18 :</b> Spectre RPE du $[\text{Cu}(\text{bhac})(\text{Hdmpz})]$	23
<b>Figure I-19:</b> Diagramme de simulation des rayons X sur poudre de $[\text{Cu}(\text{bhac})(\text{Hdmpz})]$ , (a) expérimental et (b) simulé.	23
<b>Figure I-20:</b> Susceptibilité magnétique et moment magnétique de $[\text{Cu}(\text{bhac})(\text{Hdmpz})]$ en fonction de la température.	23
<b>Figure I-21:</b> Présentation ORTEP du complexe $[\text{VO}(\text{L})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$ .	24
<b>Figure I-22 :</b> Effet biologique du ligand et de son complexe sur l'ATP du complexe $[\text{VO}(\text{L})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]$	25
<b>Figure I-23 :</b> Présentation ORTEP du complexe dimérique	26
<b>Figure I-24:</b> Présentation ORTEP du complexe monomérique.	26
<b>Figure I-25:</b> Représentation ORTEP du complexe $[\text{Mn}(\text{dapA}_2)]_n(\mathbf{1})$ .	27
<b>Figure I-26 :</b> Représentation ORTEP du complexe $[\text{Mn}(\text{dapB}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{2})$ .	28
<b>Figure I-27 :</b> Représentation ORTEP du complexe $[\text{Mn}(\text{dapS})_2]\cdot\text{DMF}(\mathbf{3})$	29
<b>Figure I-28 :</b> Représentation ORTEP du composé N, N'-bis-salicylhydrazone.	29
<b>Figure I-29 :</b> Réseau bidimensionnel du composé N, N'-bis-salicylhydrazide.	30
<b>Figure I-30 :</b> Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ni}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	30
<b>Figure I-31:</b> Représentation ORTEP du complexe $[\text{Ni}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)$ .	31
<b>Figure I-32 :</b> Représentation ORTEP du complexe $[\text{Co}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\cdot [\text{CoCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$	31

## Liste des figures

<b>Figure I-33:</b> Représentation ORTEP du complexe [Zn <sub>2</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].2C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO.2H <sub>2</sub> O	31
<b>Figure I-34:</b> Représentation ORTEP du complexe (Fe <sup>III</sup> Cl(DMF) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> L ( <b>1</b> )	32
<b>Figure I-35:</b> Dépendance de $\chi$ (cercles) et de $\chi T$ (carrés) de <b>1</b> en fonction de la température. Les traits correspondent au meilleur ajustement pour un modèle dimère S = 5/2.	33
<b>Figure II-1:</b> Présentation Ortep du complexe <b>1</b>	42
<b>Figure II-2:</b> Présentation Ortep du complexe <b>2</b> .	43
<b>Figure II-3:</b> Sphère de coordination du complexe <b>1</b> .	44
<b>Figure II-4:</b> Sphère de coordination du complexe <b>1</b> .	44
<b>Figure II-5:</b> Présentation Ortep du complexe <b>3</b> .	45
<b>Figure II-6:</b> Sphère de coordination du complexe <b>3</b>	45
<b>Figure II-7 :</b> Représentation ORTEP du complexe <b>4</b>	45
<b>Figure II-8 :</b> Représentation ORTEP du complexe <b>5</b>	47
<b>Figure II-9 :</b> Sphère de coordination du complexe <b>4</b>	48
<b>Figure II-10:</b> Sphère de coordination du complexe <b>5</b>	48
<b>Figure II-11 :</b> La déviation dans le complexe <b>1</b>	49
<b>Figure II-12 :</b> La déviation dans le complexe <b>2</b>	49
<b>Figure II-13:</b> La déviation dans le complexe <b>3</b>	49
<b>Figure II-14:</b> La déviation dans le complexe <b>4</b>	50
<b>Figure II-15:</b> La déviation dans le complexe <b>5</b>	50
<b>Figure II-16:</b> Représentation MERCURY du réseau tridimensionnel du complexe <b>1</b>	54
<b>Figure II-17:</b> Représentation MERCURY du réseau tridimensionnel du complexe <b>2</b> .	55
<b>Figure II-18:</b> Représentation MERCURY des liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe <b>2</b>	56
<b>Figure II-19 :</b> Représentation MERCURY des liaisons hydrogène du complexe <b>3</b>	57
<b>Figure II-20 :</b> Représentation MERCURY des liaisons hydrogène du complexe <b>4</b>	59
<b>Figure II-21 :</b> Représentation MERCURY des liaisons hydrogène dans le complexe <b>5</b>	60
<b>Figure II-22:</b> Présentation Ortep du complexe <b>6</b>	65
<b>Figure II-23 :</b> Présentation Ortep du complexe <b>7</b>	66
<b>Figure II-24 :</b> Présentation Ortep du complexe <b>8</b>	67

## Liste des figures

<b>Figure II-25:</b> La déviation dans la molécule du complexe <b>6</b>	69
<b>Figure II-26:</b> La déviation dans la molécule du complexe <b>6</b>	69
<b>Figure II-27:</b> La déviation dans la molécule du complexe <b>8</b>	70
<b>Figure II-28:</b> Représentation MERCURY des liaisons hydrogène du complexe <b>6</b>	72
<b>Figure II-29:</b> Représentation MERCURY des interactions C-H... $\pi$ dans le complexe <b>6</b>	73
<b>Figure II-30:</b> Représentation MERCURY des liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe <b>7</b>	73
<b>Figure II-31:</b> Représentation MERCURY du réseau bidimensionnel du complexe <b>8</b>	74
<b>Figure II-32:</b> Représentation MERCURY des liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe <b>8</b>	75
<b>Figure II-33:</b> Activité de piégeage des radicaux libres de <b>1, 4, 5, 7</b> et de l'acide ascorbique par le radical DPPH. Les données sont moyennes $\pm$ écart-type (n = 3).	78
<b>Figure II-34:</b> Activité de piégeage du peroxyde d'hydrogène des <b>1, 4, 5, 7</b> et l'acide ascorbique. Les données sont moyennes $\pm$ écart-type (n=3).	79
<b>Figure II-35:</b> HOMO parcelles pour les complexes 1 (a), 2 (b) et 3 (c).	82
<b>Figure II-35:</b> SOMO et SOMO-1 pour les complexes 4 (a) et (b) et 5 (c) et (d). Diagrammes de densité de spin pour les complexes 4 (e) et 5 (f).	83
<b>Figure III-1:</b> Représentation ortep du $[M^{III}(\text{bsh})(\text{py})_2(\text{acac})_2]$ avec M= Mn <sup>III</sup> et Fe <sup>III</sup>	95
<b>Figure III-2:</b> Présentation ORTEP du complexe <b>11</b>	98
<b>Figure III-3:</b> Présentation ORTEP du complexe <b>12</b>	100
<b>Figure III-4:</b> Présentation ORTEP du complexe <b>13</b> .	102
<b>Figure III-5 :</b> Représentation Ortep des liaisons hydrogène intradimère des complexes <b>9</b> et <b>10</b>	105
<b>Figure III-6 :</b> Représentation ortep des liaisons hydrogène interdimère des complexes <b>9</b> et <b>10</b>	106
<b>Figure III-7:</b> Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interdimère du complexe <b>11</b>	107
<b>Figure III-8:</b> Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interdimère du complexe <b>11</b>	107

## Liste des figures

<b>Figure III-9:</b> Représentation ORTEP des liaisons hydrogène intradimère du complexe <b>12</b>	108
<b>Figure III-10 :</b> Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interdimère du complexe <b>12</b>	109
<b>Figure III-11 :</b> Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interpolymère du complexe <b>13</b>	110
<b>Figure III-12:</b> Interaction de type $\pi$ - $\pi$ stacking dans le complexe <b>13</b> .	111

---

# *Introduction générale*

---

L'intérêt pour la chimie de coordination des complexes avec des ligands de la classe des hydrazides et leurs dérivés connu un développement très rapide pendant les dernières années, grâce à leurs activités biologiques.<sup>[1, 2, 3]</sup>

Parmi ces dérivés le salicylhydrazide, dont sa réaction avec certain composés organiques conduit à une très grande variété de composés, notamment les bases de Schiff et les bis salicyhydrazone.

De nombreuses études ont montré que l'activité biologique de ces composés augmente par complexation avec les métaux de transition, tandis que leur toxicité diminue.<sup>[4,5,6]</sup> La présence des groupements fonctionnelles comme : -OH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-, conduit à une augmentation de l'activité biologique de ces ligands ainsi que leurs complexes correspondants.<sup>[2,3]</sup>

Les complexes des bases de Schiff et des bis salicyhydrazone ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs ces dernières années à cause de leurs larges domaines d'applications.<sup>[7,8]</sup> De nombreuses recherches sont focalisées sur les composés à base de métaux de transition avec des ligands multidentés (base de Schiff et bis salicyhydrazone), à cause de la variété des états d'oxydation de ces ions métalliques.<sup>[9,10]</sup> Ce genre de complexes a un rôle important dans la chimie bio-inorganique.<sup>[11,12]</sup>

Les complexes de bases de Schiff sont fréquemment utilisés en médecine pour des raisons thérapeutiques.<sup>[13]</sup> Ils ont aussi d'autres propriétés biologiques comme antibactérienne, antiviral, antifongiques, etc.<sup>[4,5, 6]</sup> Ces composés sont utilisés aussi dans l'industrie contre la corrosion.<sup>[14-15]</sup> et dans le domaine d'optimisation du taux de décharge des batteries.<sup>[16]</sup> Ils peuvent agir aussi en tant que catalyseurs dans l'insertion sélective de l'oxygène dans différentes molécules organiques.<sup>[17,18]</sup> Ces complexes peuvent avoir une application dans le domaine de la chimie analytique (titration, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges).<sup>[19,20]</sup>

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse est l'étude des complexes de base de Schiff et bis salicyhydrazone et de leurs dérivés avec des éventuelles applications biologiques et catalytiques. L'étude de l'influence de l'architecture des ligands utilisés sur la structure et les propriétés des complexes élaborés nous permettra d'améliorer leurs propriétés. Pour



expliquer et donner l'origine du comportement et présentées des différents composés envisagés, nous ferons appel à des calculs DFT.

Le travail décrit dans ce manuscrit est divisé en trois parties : la première partie (généralité), résume une bibliographie qui traite l'évolution de la conception des ligands dérivés du salicylhydrazide et plus particulièrement les bases de Schiff symétriques, asymétriques et les bis salicylhydrazones avec leur chimie de coordination en détaillant quelques exemples représentatifs de chaque ligand.

Dans un second lieu, notre travail scindé en deux chapitres, regroupant toutes les interprétations et les discussions des résultats obtenus au cours de ce travail.

Le deuxième chapitre est subdivisé en deux parties ; dans la première, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus lors de la synthèse *in situ* de cinq complexes de nickel(II) à bases de Schiff symétrique tétradentate ainsi que leurs dérivés obtenus par un couplage oxydatif C-C, C-O et C-N.

La deuxième partie contient trois nouveaux complexes à base de cuivre(II) et des bases de Schiff symétriques tétradentates et asymétriques tridentate. Ce chapitre se termine par une présentation du pouvoir antioxydant de quelques composés présentés et des calculs DFT expliquant l'origine du couplage oxydant et confirmant l'état de spin des ions métalliques.

Le troisième chapitre concerne l'élaboration et l'étude structurale de cinq complexes bis salicylhydrazone à base de manganèse(III), fer(III), cuivre(II) et Zirconium (IV). Toutes les structures cristallines ont été déterminées et caractérisées par la diffraction des rayons X sur monocristal et les différentes méthodes spectroscopiques.

**Références**

- [1] R. L. Dutta, Md. Hossain et al, J. Sci. Indian. Res, 44, 63-74 **1985**.
- [2] N. K. Singh, N. L. Arawal et al, Indian J Chem, 23A, 1011, **1984**.
- [3] B. Holla, K. V. Uduqa et al, Indian Chem. Soc, 65, 524, **1988**.
- [4] N. P. Buu-Hoi, N.D. Xuong, et al, Paris 235, 329, **1952**.
- [5] N. P. Buu-Hog, M. Welsch, et al, Paris 234, 1925, **1952**.
- [6] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, et al, polyhedron 26, 1373, **2007**.
- [7] J. S. Aggarwal, N. L. Darbari et al, J. Chem. Soc. London 1929, **1945**.
- [8] S. Fallab, H. Erlenmeyer, Exper, 8, 298, **1952**.
- [9] (a). j. Jouin, N. P. Buu-Hoi, Ann. inst. Pasteur 72, 580, **1946**.  
(b) N. P. Buu-Hog, H. Le Bihan, F. Binon, Rec. tray. chim. Pays-'Bas 70, 1099, **1951**.
- [10] W. Zeng-You, L. Shi-Xiong, Acta Cryst, E63, m3105–m3106, **2007**.
- [11] (a) H. A. Offe, W. Siefken et al. Naturwiss. 39, 118, **1952**.  
(b) Z. Naturforsch. 7 B, 464, **1952**.
- [12] H. Fox, Science 116, 129, **1952**.
- [13] V. P. Pfeiffer, B. Luubbe et al, Ann, 503, 85, **1933**.
- [14] I. A. Krol, V. M. Agre, et al, StrukturnoiKhimii, 29, 194-195, **1988**.
- [15] Cozzi, P. G, Chem. Soc. Rev. 33, 410–421, **2004**.
- [16] W. Luo, X. Meng et al, Acta Cryst, 63, 2482, **2007**.
- [17] A. Albert. The Acridines, Londres: Arnold, **1951**.
- [18] E. Sorkin, W. Roth et al, Acta 34, 427, **1951**.
- [19] S. Sen, P. Talukder et al, Inorganica Chimica Acta , 358, 4534–4540, **2005**.
- [20] C. Paraschiv, J.-P. Sutter, et al, Polyhedron, 1611, **2003**.

---

# *Chapitre I : Généralités*

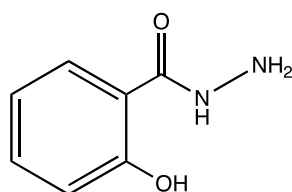
---

Les hydrazides ainsi que leurs dérivés trouvent un large spectre d'applications dans l'industrie comme la fabrication de polymères, leurs propriétés biologiques et pharmacologiques permet leur utilisation comme des médicaments, ils sont utilisés aussi comme des conservateurs chimiques pour les plantes.

Dans ce chapitre est une recherche bibliographique des travaux réalisés avec le ligand salicylhydrazide, utilisé comme produit de départ dans notre travail expérimental. La suite de ce chapitre sera consacrée aux deux familles de ligands qui en dérivent à savoir l'acetylacétone bis(salicylhydrazone) et bis-salicylhydrazone ainsi que leur chimie de coordination.

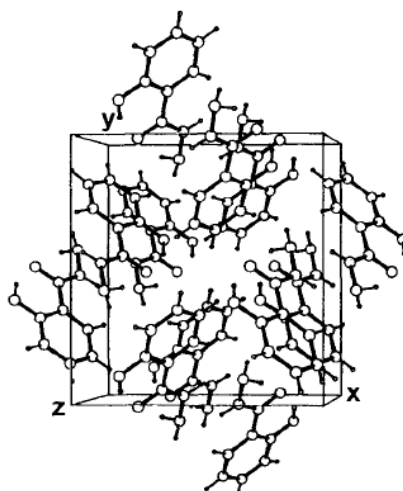
### I. Salicylhydrazide:

Le 2-Hydroxybenzoylhydrazide (HBH) est connu commercialement sous le nom de salicylhydrazide [1]. Ce composé est très soluble dans les alcools et dans DMF, DMSO et la Pyridine. Il a un point de fusion entre 147-150°C, avec une masse molaire de 152,15 g/mol. (*Schéma 1*).



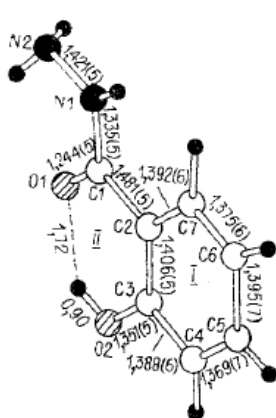
*Schéma 1: Salicylhydrazide (HBH).*

Le premier travail réalisé avec ce composé a été cité en 1988 par I. A. Krol et coll.,<sup>[2]</sup> décrivant la structure par diffraction des rayons X sur ce ligand. Cette étude a montré que ce composé de formule générale  $C_7H_8N_2O_2$  cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/n$  et les paramètres de la maille  $a=6,072$  (4),  $b= 11,256$  (4),  $c= 10,556$  (3),  $\beta= 98,81$  (4),  $d_{calc}= 1,417g/cm^3$  avec quatre motif par maille (*Figure 1*).

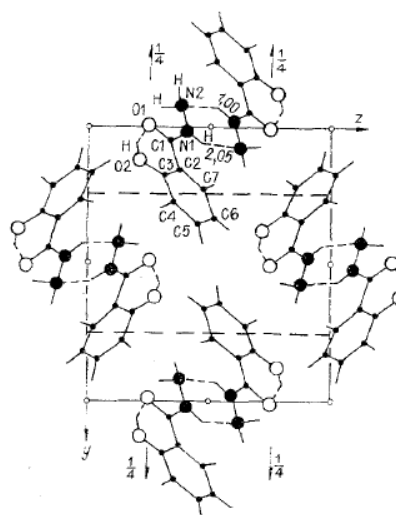


**Fig. 1.** Représentation de la maille de la structure du salicylhydrazide (HBH).

Une seule liaison hydrogène intramoléculaire de type O-H...O est observée entre l'atome O2-H2 phénolique et l'atome d'oxygène O1 du carbonyle: [d(O1-O2):1.72Å] avec un angle [O2-H-O1:149°] (Figure 2, 3).

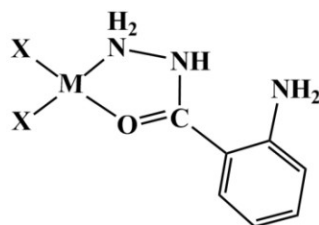


**Fig. 2.** La liaison hydrogène intramoléculaire du salicylhydrazide



**Fig. 3.** Projection de la structure le long de l'axe a.

La chimie de coordination des métaux de transition avec les ligands de la famille des hydrazides intéresse beaucoup de chercheurs à cause des différents modes de coordination établi par ces ligands avec des métaux que ce soit riches ou pauvres en électrons. Pour cette raison, plusieurs complexes à base d'hydrazides ont été synthétisés et caractérisés [3-6].



M: Cu, Ni, Co, Zn

X: Cl, Br

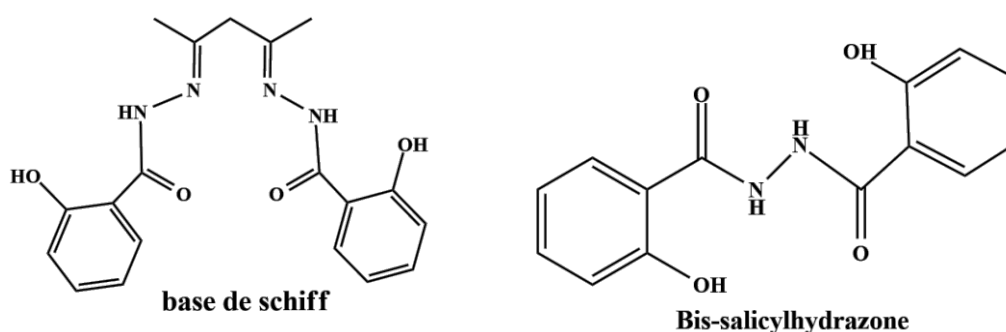
*Schéma 2. Structure des complexes à base de 2-aminobenzohydrazide.*

Ces complexes sont actifs contre une ou plusieurs souches bactériennes et fongiques, donnant ainsi naissance à une nouvelle classe de bactéricides et fongicides à base de métaux.

## II. les dérivés du salicylhydrazide :

Les dérivés de la salicylhydrazide sont importants pour la préparation de produits pharmaceutiques, de colorants, d'arômes et de conservateurs. Les dérivés de ce ligand, contenant plusieurs sites de coordination, pourront être de très bons candidats pour des réactions de complexations avec différents métaux de transition.

La réaction entre le salicylhydrazide et certains composés organiques conduit à un très grand groupe de composés organiques, les plus importants de ces composés sont les bases de Schiff et des bis-salicylhydrazones. (*Schéma 3*).



*Schéma 3. Les dérivés de la salicylhydrazide*

### II.1. Les bases de Schiff:

Une base de Schiff est un composé qui possède une double liaison (C=N), avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. La première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Hugo Schiff en 1864 [7]. C'est pourquoi ces composés ont été nommés « base de

Schiff ». Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type  $R'R''C=NR$ . (Figure 4)

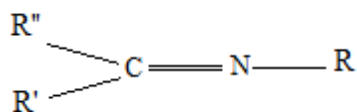


Fig. 4. Structure générale d'une base de Schiff.

Les bases de Schiff sont préparées par réaction de condensation entre une amine primaire et un composé carbonylé. On peut noter plusieurs chemins réactionnels permettant d'accéder à ce type de composés. En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la formation de la base de Schiff (formation d'une double liaison C=N). (Schéma 4).

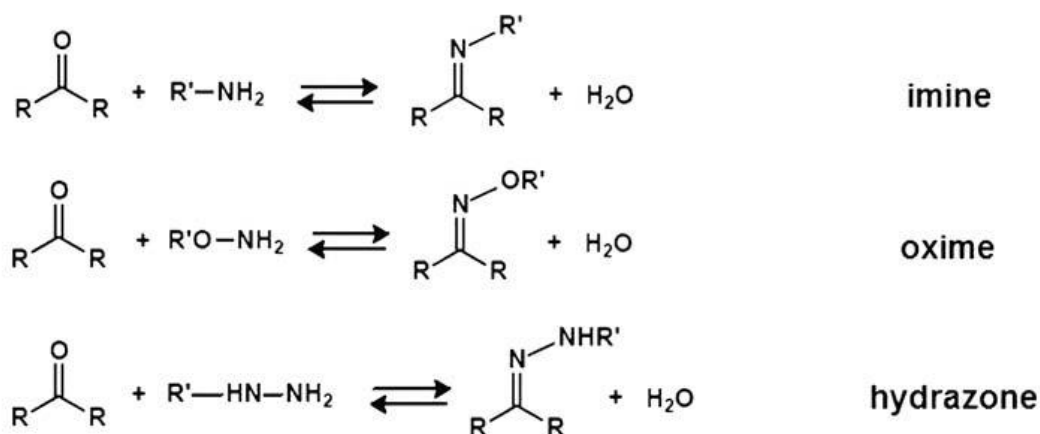
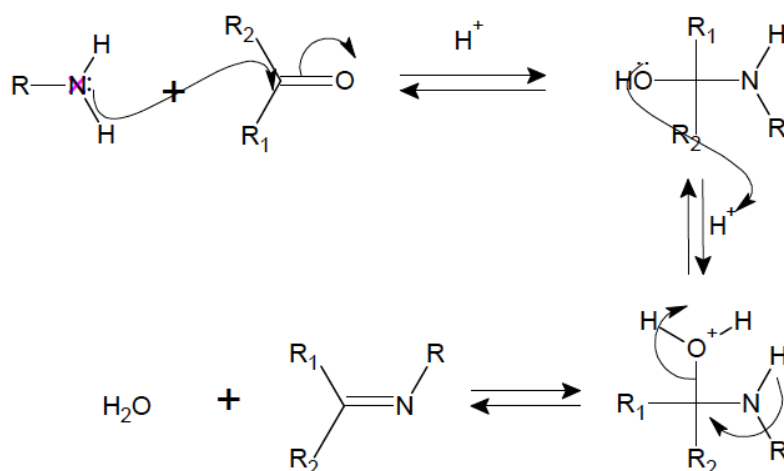


Schéma 4. Formation des bases de Schiff

Le mécanisme de formation de la base de Schiff est réellement une séquence de deux réactions, addition nucléophile suivi par une élimination d'eau comme cela est illustré par le schéma suivant :

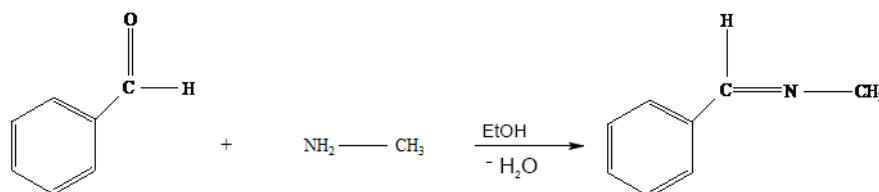


*Schéma 5. Mécanisme de formation de la base de Schiff.*

Les bases de Schiff sont classées selon leur site de coordination ou le nombre de dents qu'elles possèdent à savoir :

#### A. Les bases de Schiff monodentées

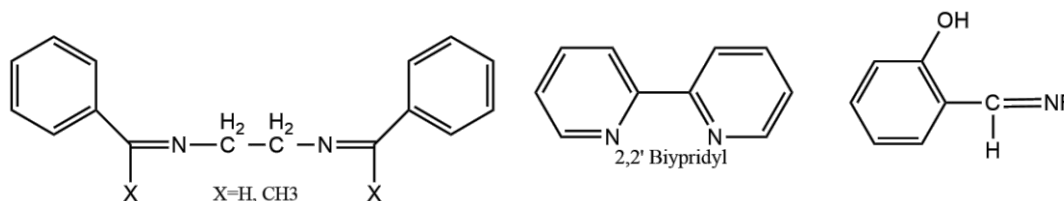
C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Ce type de base de Schiff forme des complexes peu stables [8].



*Schéma 6. Bases de Schiff monodentées.*

#### B. Les bases de Schiff bidentées

Ces bases de Schiff ont deux atomes donneurs en général : (N, N), (O, O) ou bien (N,O), leurs complexes de coordination sont plus stables que les monodentes [9].

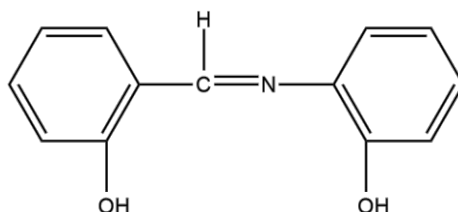


*Schéma 7. Quelques bases de Schiff bidentées.*



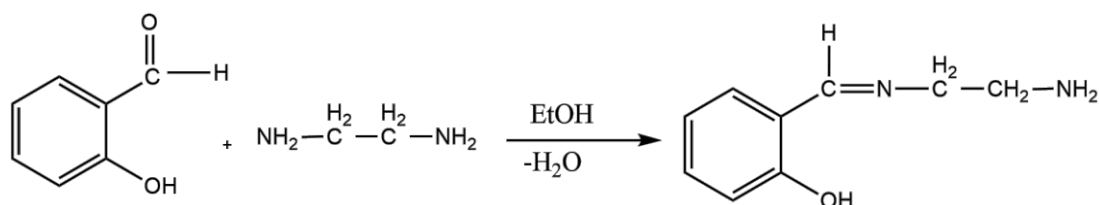
### C. Les bases de Schiff tridentés

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [10, 11].



**Schéma 8.** Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).

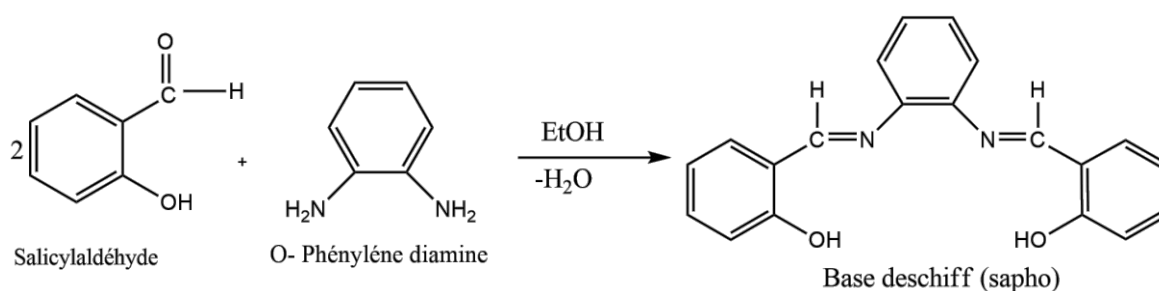
Une autre base de Schiff tridentate (NON), a été préparée par la réaction du salicylaldéhyde avec l'éthylène diamine [12].



**Schéma 9.** Base de Schiff tridenté (NON donneurs).

### D. Les bases de Schiff tétradentés

Les bases de Schiff tétradentates sont les plus étudiées dans la littérature car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Ces bases de Schiff peuvent être classées en deux types : Type NNOO (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) donneurs [13].



**Schéma 10.** Base de Schiff tétradenté (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donneurs).

Type NNNO (N<sub>3</sub>O) donneurs [14]

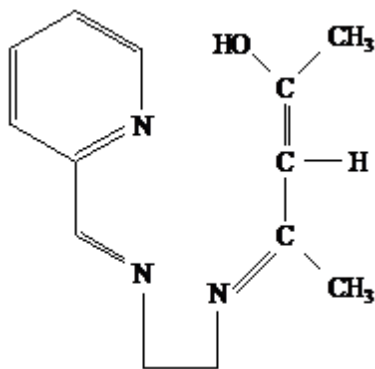


Schéma 11. Base de Schiff tétradentée (NNNO donneurs).

La découverte des propriétés complexantes de certaines bases de Schiff par V.P Pfeiffer en 1931 leur confère une importance particulière [15], la synthèse de ces complexes de métaux de transitions a été fait selon le schéma suivant :

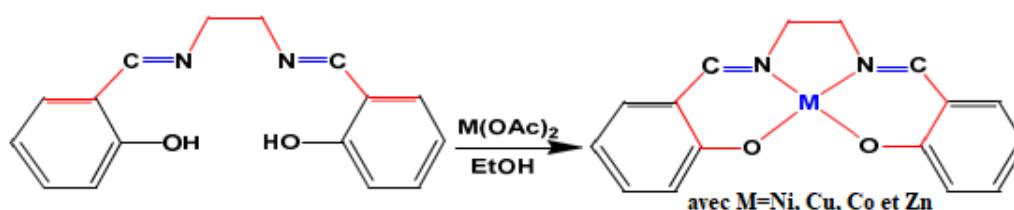


Schéma 12. Schéma réactionnel proposé par Pfeiffer

### II.1.a. Complexes de base de Schiff symétriques :

Les complexes bases de Schiff symétriques sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature est focalisée essentiellement sur les complexes de base de Schiff tétradentate. *Diel et* ces collaborateurs ont décrit la synthèse des ligands tétradentés avec un pont éthylène usuellement appelés salen comme suit : [16]

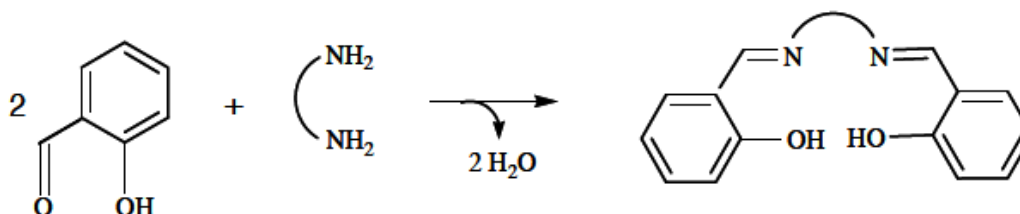


Schéma 13. Schéma de réaction entre la salicylaldéhyde et une diamine

La complexation à l'état solide fait l'objet de la synthèse du complexe à partir du ligand isolé, cette complexation permis d'établir des complexes du type  $ML_2$  et  $M_2L$  avec des métaux de transition.

En 2002 Azevedo et collaborateurs [17] ont synthétisé des nouveaux complexes à base de Schiff symétrique à base de Co(II), Ni(II) et Cu(II), obtenus par une condensation entre L'*o*-vanillin et l'éthylènediamine noté M(L1), et 2-hydroxy-1-naphthaldehyde noté M(L2). (Schéma 14) Ces travaux ont montré que ces composés présentent des propriétés antimicrobiennes et ont été testés contre un certain nombre de micro-organismes.

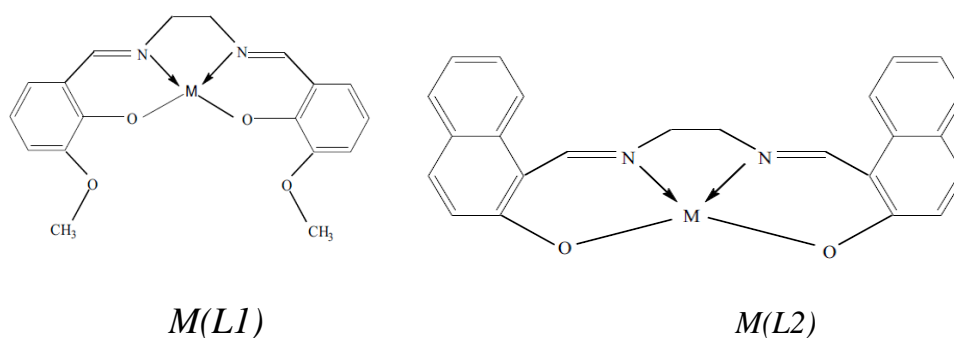


Schéma 14. Présentation des complexes obtenus:  $M = Co(II), Ni(II)$  et  $Cu(II)$

En 1998 Vladimir. B. Arion et coll. [18] ont réussi à élaborer huit complexes symétriques à base de Ni(II) et Co(II), avec des ligands quadridentates à base d'isothiosemicarbazide. (Schéma 15)

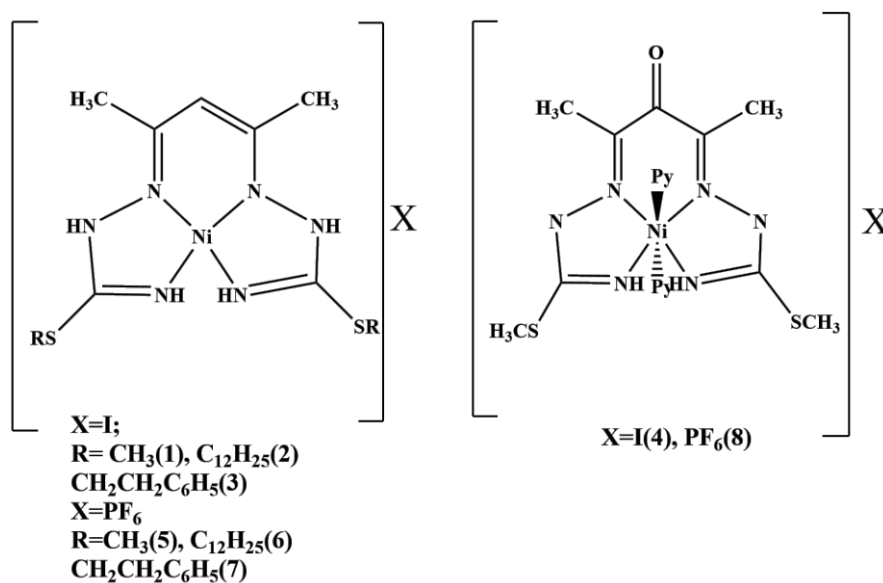
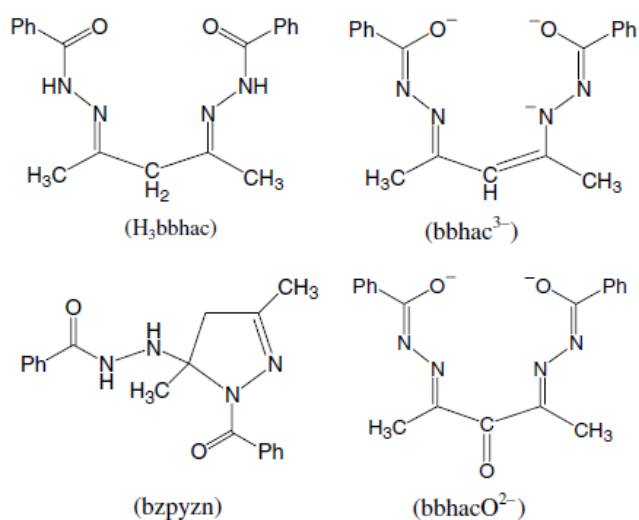


Schéma 15. Présentation des complexes obtenus

Les structures cristallines de ces complexes ont été déterminées par diffraction des RX, et par les différentes méthodes spectroscopiques les complexes ont été caractérisés. Ces travaux ne présentent pas d'études des activités biologiques.

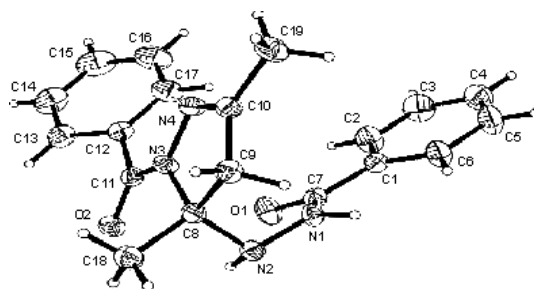
La condensation de l'acétylacétone avec une arylhydrazine conduit à une base de schiff type arylhydrazone ou bis (arylhydrazone). Une recherche bibliographique sur ce type de composés, nous a mené au travail réalisé en 2004 par Abhik Mukhopadhyay et al [19] Ce travail montre que la condensation de l'acétylacétone avec le benzoylhydrazine dans le méthanol, pour préparer le bis acétylacétone (benzoylhydrazone) ( $H_3bbhac$ ), conduit à la formation du produit cyclisé 1-benzoyl-3,5-diméthyl-5-(10-benzoylhydrazido)-pyrazoline (bzpyzn) Le traitement du bzpyzn avec l'acétate de Nickel conduit à l'ouverture du cycle pyrazoline et à la formation d'un complexe avec le ligand bis acétylacétone (benzoylhydrazone) ( $bbhac^{3-}$ ). (Schéma 16)



**Schéma 16.** Formation des ligands ( $H_3bbhac$ ), ( $bzpyzn$ ) et ( $bbhac^{3-}$ ).

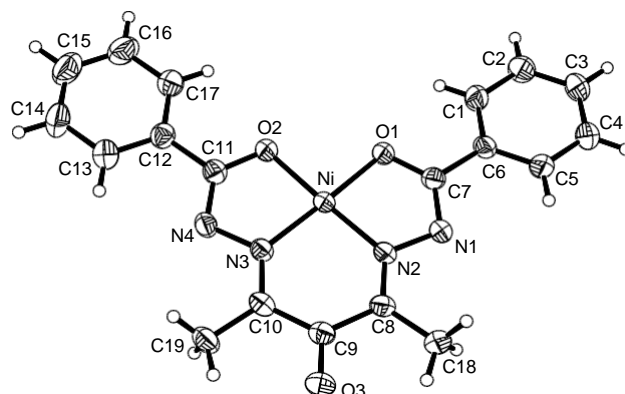
La structure de la pyrazoline a été confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal.

(Figure 5)



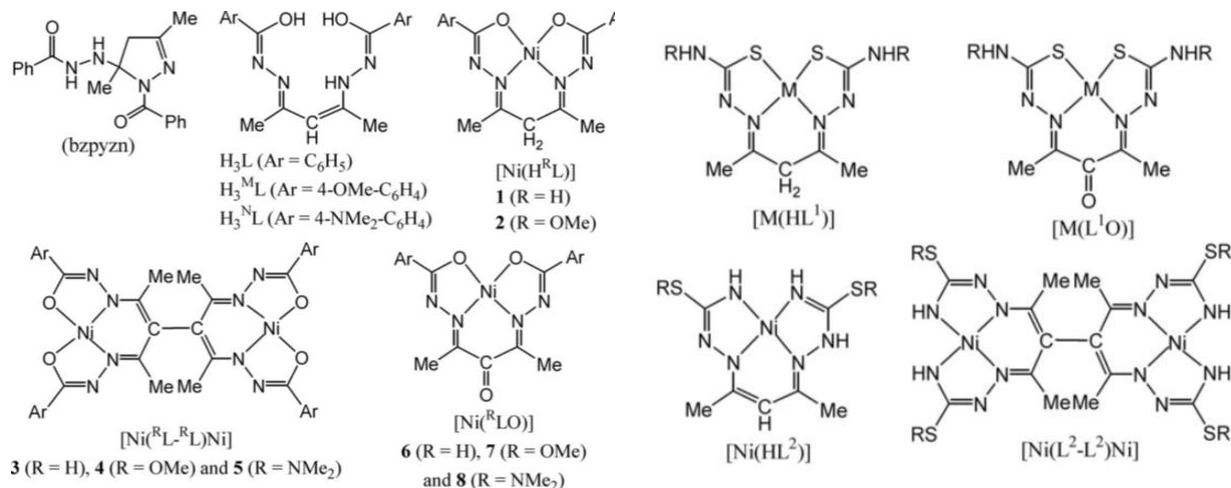
**Fig. 5.** Présentation de la pyrazoline

Dans le méthanol, le traitement du bzpyzn avec  $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  entraîne l'ouverture du cycle pyrazoline et la formation d'un complexe avec l'acétylacétone bis(benzoylhydrazone) déprotoné ( $\text{bbhac}^{3-}$ ) de formule  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{bbhac}^{3-})]$ . Cette structure a été confirmée par les méthodes spectroscopiques. L'évaporation lente d'une solution verte dans le dichlorométhane acétonitrile de  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{bbhac}^{3-})]$  produit une substance cristalline brune, la structure cristalline a été déterminée par diffraction des RX sur monocristal  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bbhacO}^{2-})]$ . (**Figure 6**)



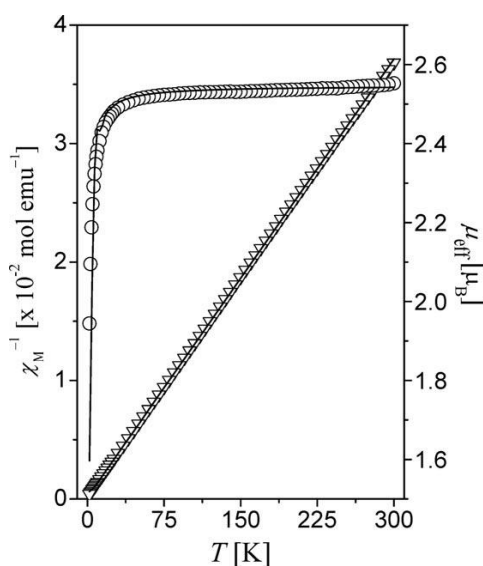
**Fig. 6.** Présentation ORTEP du complexe  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{bbhacO}^{2-})]$

En 2009 Abhik Mukhopadhyay et *coll.* [20] ont préparé une série de complexes symétrique de Ni(II) et Ni(III), ces complexes obtenus par condensation du pyrazolines. (**Schéma 17**) Ces composés ont été déterminés par diffraction des RX sur monocristal, et caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques.



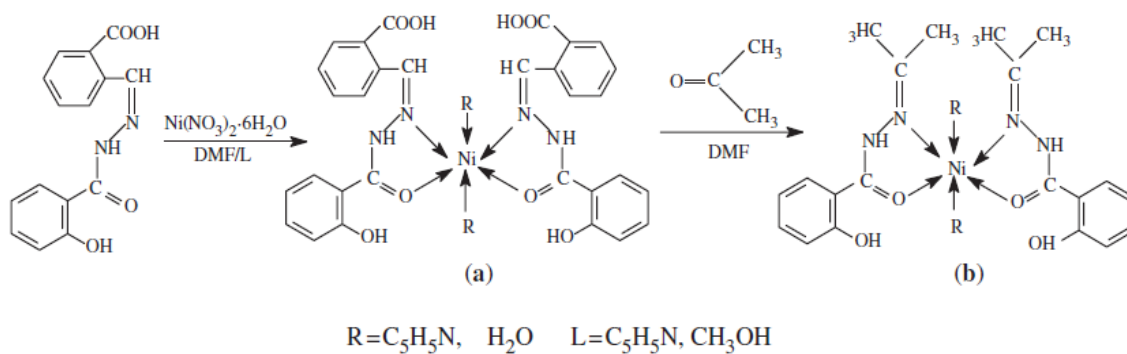
**Schéma 17.** Présentation des complexes obtenus :  $M = \text{Ni}$

Des mesures magnétiques ont été appliquées à ces complexes montrant le caractère diamagnétique de **1**, **2**, **6**, **7** et **8** cohérent avec la géométrie de coordination plan carrée et l'état d'oxydation +2 du nickel dans chacun de ces complexes. En revanche, les complexes **3**, **4** et **5** sont paramagnétiques. Les moments magnétiques de ces espèces à 300 K sont compris entre 2.47 et 2.55  $\mu\text{B}$ . Ces valeurs sont essentiellement les valeurs spin-seulement attendues pour les espèces dinucléaires de nickel(III). Pour vérifier s'il y a un couplage de spin, ils ont mesuré les susceptibilités magnétiques de **3** dans la plage de température de 2-300K à un champ magnétique constant de 5 kG. Les courbes obtenues en traçant le moment magnétique effectif ( $\mu_{\text{eff}}$ ) et les valeurs de susceptibilité magnétique molaire inverse par rapport à la température sont illustrées à la **Figure 7**. Le  $\mu_{\text{eff}}$  à 300 K est le 2.55  $\mu\text{B}$ . Au refroidissement, le moment diminue progressivement, et le  $\mu_{\text{eff}}$  à 2 K est de 1,94  $\mu\text{B}$ .



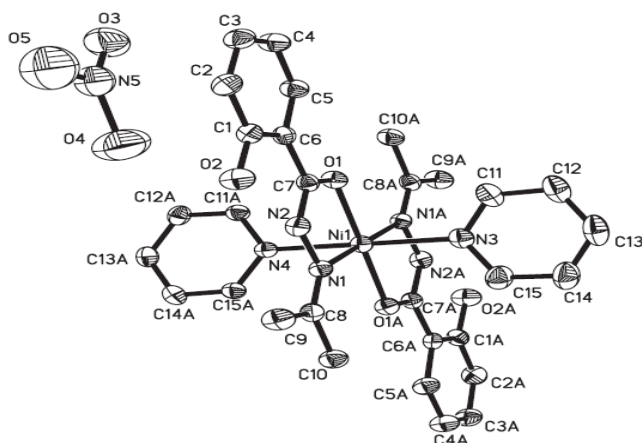
**Fig. 7.** Susceptibilité magnétique du complexe **3**

Une autre approche a été utilisée pour préparer de nouveaux composés en faisant réagir la salicylhydrazide avec un aldéhyde aromatique ou une cétone aliphatique. B. Liang et *coll.* [**21**] ont synthétisés deux nouveaux complexes mononucléaires à base de Ni (II), de formules  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{NO}_3)_2$  (**1**) et  $[\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (**2**) (**Schéma 18**).

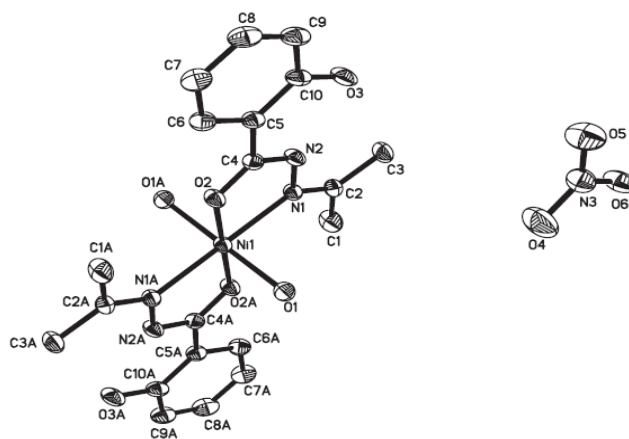


**Schéma 18.** Formation de deux complexes.

Ces complexes ont été caractérisés par différentes méthodes spectroscopiques et par diffraction des rayons X. (**Figures 8, 9**)

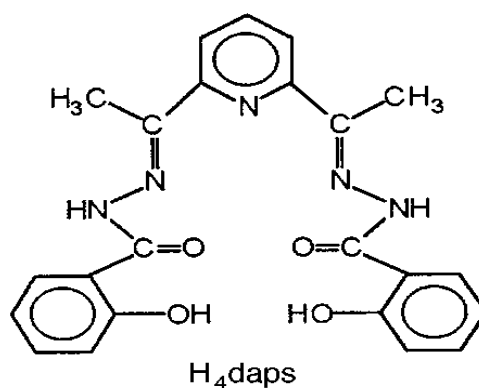


**Fig. 8.** Présentation du  $[Ni(C_{10}H_{12}O_2N_2)_2(C_5H_5N)_2](NO_3)_2(1)$ .



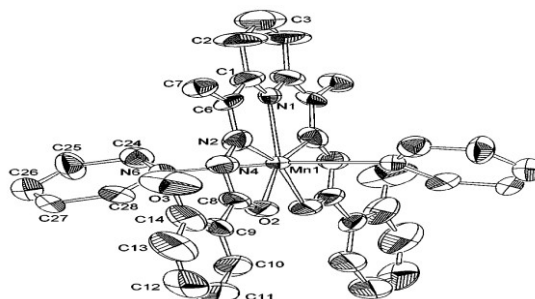
**Fig. 9.** Présentation du  $[Ni(C_{10}H_{12}O_2N_2)_2(H_2O)_2](NO_3)_2(2)$ .

La double condensation de dérivé d'hydrazide aromatique avec un composé bis carbonyle symétrique a conduit à la préparation d'une nouvelle famille de bases de Schiff symétriques. Pour illustrer cette thématique, nous citons les travaux de Manuel R. Bermejo et coll [22] qui ont choisi la synthèse électrochimique pour la préparation des complexes de Mn(II) Co(II) et Ni(II) avec le ligand [2,6-bis(1salicyloylhydrazonoethyl)pyridine] noté ( $H_4daps$ ). (*Schéma 19*) Ce ligand est le produit d'une double condensation du salicylhydrazide avec le composé 2,6-diacétylpyridine (dap).



*Schéma 18. Le ligand ( $H_4daps$ )*

L'étude structurale des quatre complexes obtenus  $[Mn(H_2daps)(py)_2]$ (**1**),  $[Co(H_2daps)(py)_2]$ (**2**),  $[Ni_2(H_2daps)_2].CH_2Cl_2$ (**3**) et  $[Ni_2(H_2daps)_2(py)_2].CH_2Cl_2$ (**4**) par diffraction des RX a montré que le ligand dianionique  $[H_2daps]^{-2}$  pentadente présente différents modes de coordination: les complexes (**1**) et (**2**) mononucléaires avec un ion métallique dans un environnement pentagonale bipyramidale.



*Fig. 10. Présentation du  $[Mn(H_2daps)(py)_2]$ (**1**)*



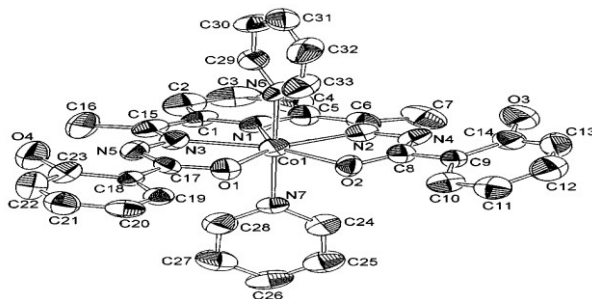


Fig. 11. Présentation du  $[Co(H_2daps)(py)_2](2)$

Les complexes (3) et (4) obtenus sont binucléaires avec un environnement octaédrique de l'atome central  $Ni^{II}$  avec un mode de coordination pontant du ligand.

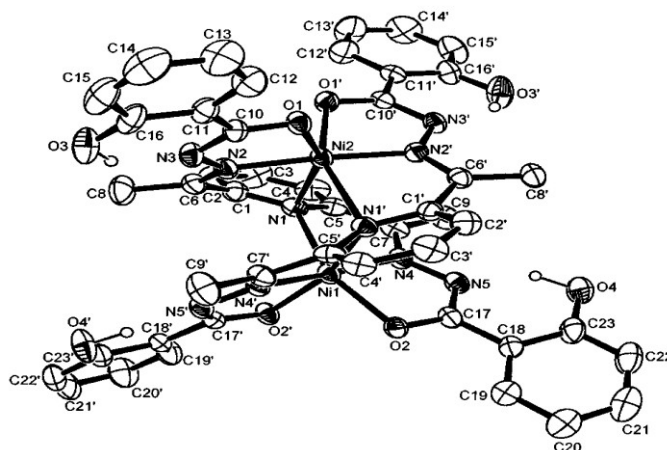


Fig. 12. Présentation du  $[Ni_2(H_2daps)_2].CH_2Cl_2(3)$

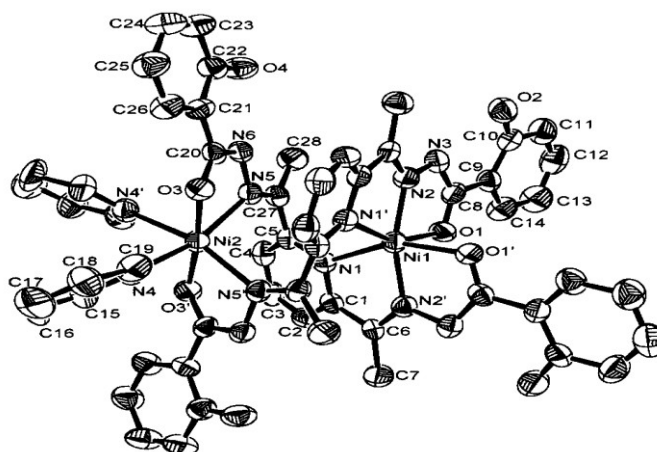


Fig. 13. Présentation du  $[Ni_2(H_2daps)_2(py)_2].CH_2Cl_2(4)$

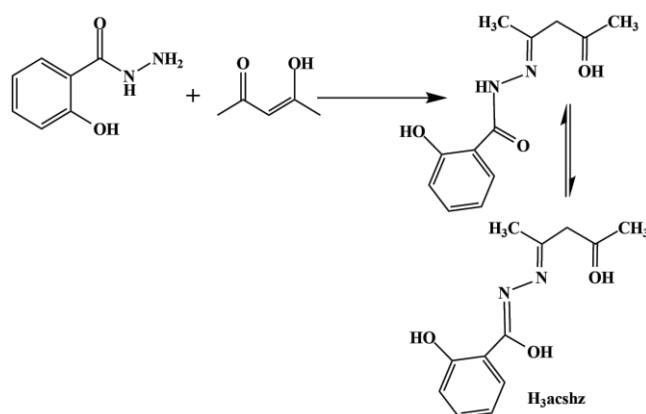
L'étude des propriétés magnétiques des deux complexes binucléaires montre que l'interaction entre les centres métalliques *via* le ligand ( $H_2daps$ ) est de nature ferromagnétique.

### II.1.b. Complexes de base de schiff non-symétriques :

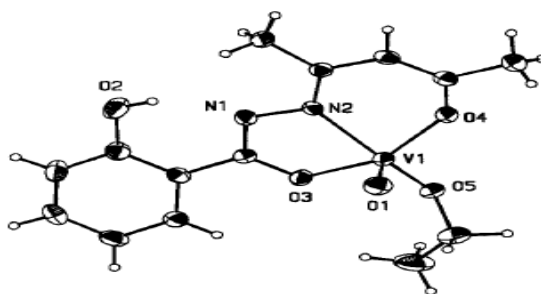
Contrairement aux complexes symétriques qui possèdent deux ponts provenant de deux fragments identiques du ligand polydentate, les complexes dissymétriques ne possèdent pas ce type d'organisation : ils comportent soit un seul pont, soit deux ponts différents ou deux ponts identiques provenant de deux synthons carbonylés différents.

Une grande partie des complexes élaborés sont obtenus avec des Bis-cétones comme l'acétylacétone ou de ses dérivés.

Et en 2001, Yinshi Jin et *al.* [23] ont élaboré un complexe mononucléaire de formule  $[VO(Hacshz)(OEt)]$ ,  $[Hacshz^{2-} : \text{anionacétylacétylsalicylhydrazone}]$  (**Figure 14**), obtenu par réaction du ligand salicylhydrazide avec l'acétylacétonate de vanadium (III) dans l'éthanol. La formation de cette base de Schiff ( $H_3acshz$ ), résulte d'une condensation entre le groupement  $NH_2$  du salicylhydrazide avec un groupement carbonyle d l'acétylacétonate (**Schéma 19**).



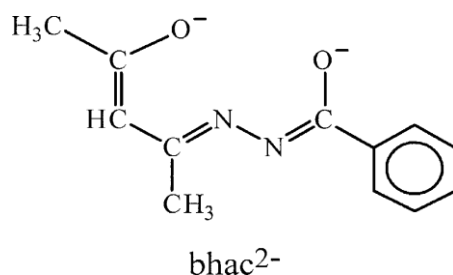
**Schéma 19.** Formation du ligand( $H_3acshz$ )



**Fig. 14.** Présentation du  $VO(Hacshz)(OEt)$

Cette famille de ligand présente un rôle important dans la chimie bio-inorganique par conséquent d'autres travaux de recherche sur ce type de composés ont été réalisés conduisant à de nouveaux résultats.

Deux complexes de nickel (II) de formule générale  $[\text{Ni}(\text{bhac})\text{L}]$  avec une base de schiff tridenté l'acétylacétone benzoylhydrazone ( $\text{H}_2\text{bhac}$ ) de type ONO donneurs (*schémas 20*), et hétérocycles monodentés de type N donneurs ( $\text{L}=\text{3,5-diméthylpyrazole}$  ( $\text{Hdmpz}$ ) et imidazole ( $\text{Himdz}$ )). [24]

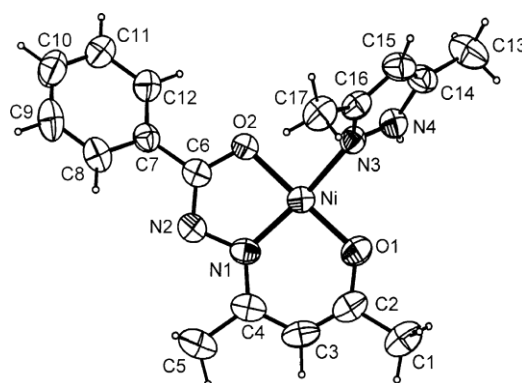


*Schémas 20 : Le ligand ( $\text{H}_2\text{bhac}$ )*

Les complexes obtenus ont été synthétisés dans l'éthanol par réaction de l'acétate de nickel avec les deux ligands  $\text{H}_2\text{bhac}$  et  $\text{Hdmpz}$ . Les deux composés ont été caractérisés par des méthodes analytiques et spectroscopiques, et les structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. (*Fig. 15 et 16*)



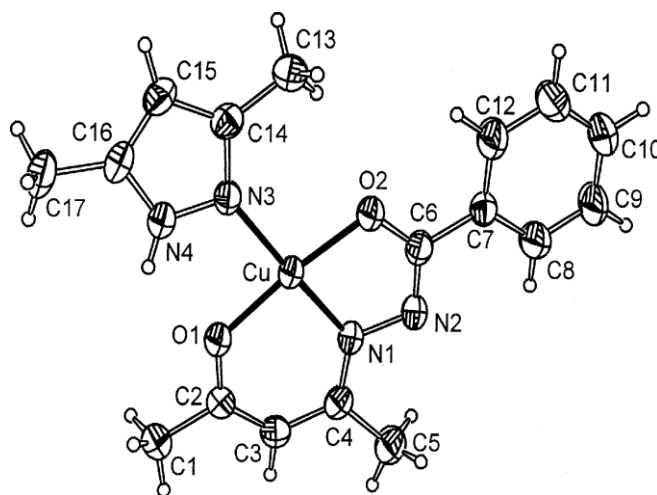
*Fig. 15. Présentation ORTEP du complexe  $[\text{Ni}(\text{bhac})(\text{Himdz})]$*



*Fig. 16. Présentation ORTEP du complexe  $[\text{Ni}(\text{bhac})(\text{Hdmpz})]$*

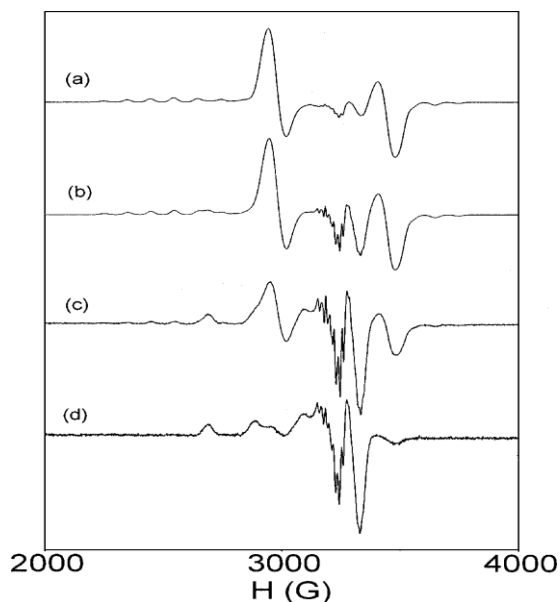
En 2003 *Sunirban Das* et ces collaborateurs ont préparés un nouveau complexe à base de cuivre avec la même base de Schiff tridentée ( $H_2bhac$ ) (**Schéma 20**) et un hétérocycle monodentate, le 3,5-diméthylpyrazole ( $Hdmpz$ ). [25]

Ce complexe a été caractérisé par les analyses spectroscopie, infrarouge et électronique, et par voltamétrie cyclique. La structure moléculaire du complexe a été déterminée par diffraction des RX sur monocristal. (**Fig. 17**)



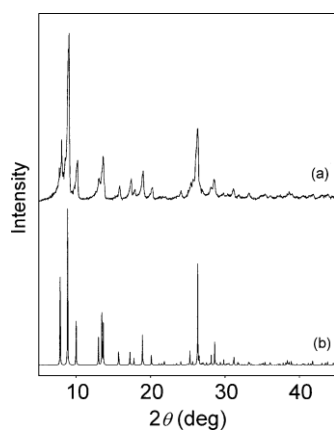
**Fig. 17.** Présentation ORTEP du complexe  $[Cu(bhac)(Hdmpz)]$

Les mesures spectroscopique RPE à l'état solide et en solution à base température révèlent un système cuivre (II) couplé antiferromagnétiquement et indiquent une interaction d'échange magnétique induite par des interactions p-p.

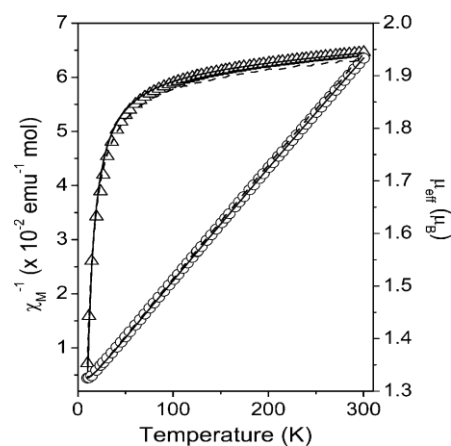


**Fig. 18.** Spectre RPE du [Cu (bhac) (Hdmpz)]

Des mesures de susceptibilité magnétique sur un échantillon en poudre de [Cu (bhac) (Hdmpz)] ont été effectuées dans une plage de températures allant de 10 à 300 K à un champ magnétique constant de 5 kG. Le moment magnétique effectif ( $m_e$ ) du complexe à 300 K est de 1,94  $m_B$ .

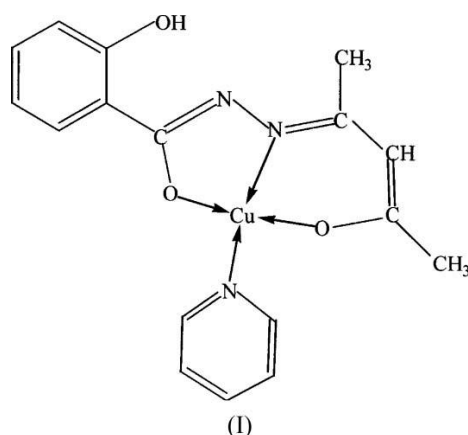


**Fig. 19.** Diagramme de simulation des rayons X sur poudre de [Cu (bhac) (Hdmpz)], (a) expérimental et (b) simulé



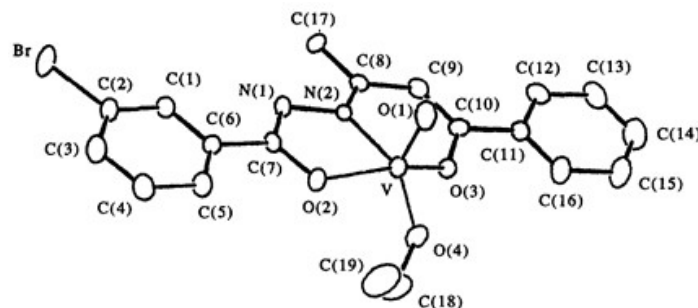
**Fig. 20.** Susceptibilité magnétique et moment magnétique de [Cu (bhac) (Hdmpz)] en fonction de la température.

Le même ligand donne un nouveau complexe à base de cuivre avec un autre co-ligand monodentate de pyridine, il a caractérisé par diffraction des RX sur monocristal. Ce complexe a été synthétisé en 2005 par Ming-Li Liu et coll.[26]



**Schéma 21.** Formation du complexe  $[Cu(bhac)(Py)]$

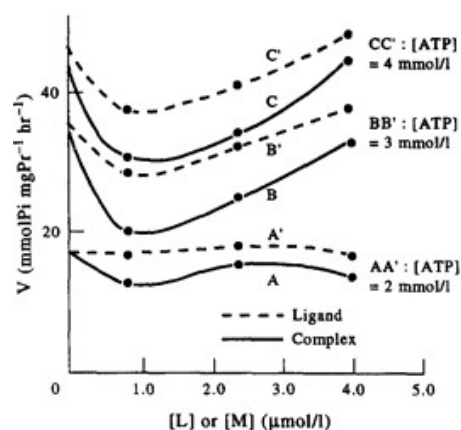
D'autres dérivés de Bis-cétones ont été utilisés, par en 1996 par Wei Wang et ces collaborateurs [27], conduisant à un nouveau complexe d'oxovanadium (V)  $[VO(L)(OCH_2CH_3)]$  ( $H_2L=N$ -benzoylacétone-*m*-Bromobenzoylhydrazone). Cette structure a été définie par diffraction des RX sur monocristal. (**Fig. 21**)



**Fig. 21.** Présentation ORTEP du complexe  $[VO(L)(OCH_2CH_3)]$

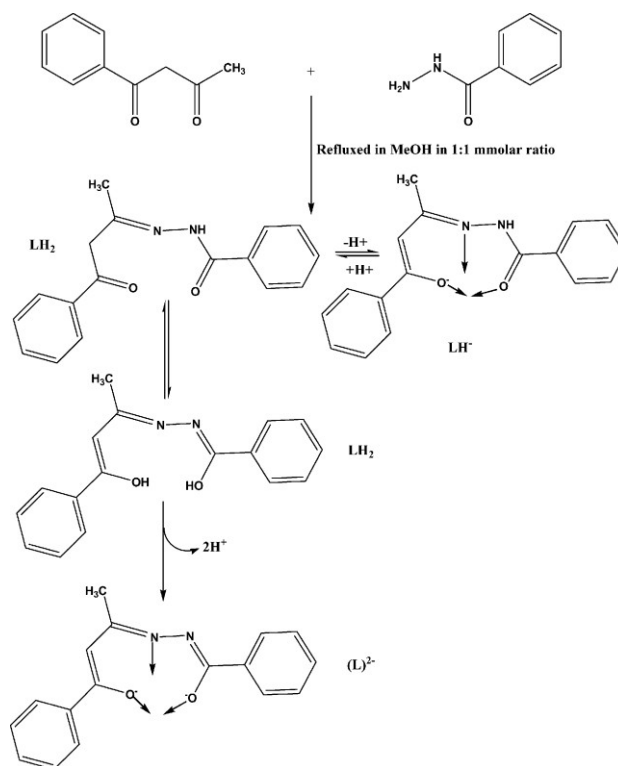
Le complexe a été caractérisé par l'analyse élémentaire, l'IR, le RPE, RMN, les spectres d'absorption électronique et les mesures de conductance. Les résultats du spectre de RPE et des spectres d'absorption électronique confirment que l'état d'oxydation du vanadium est de + 5

Un effet biologique du ligand et de son complexe sur l'ATP à trois niveaux dans le système réactionnel (0, 0,1, 1,0, 3,0, 5,0 / ~ mol dm<sup>3</sup>) a été étudié. Les résultats sont présentés dans la **Fig. 22.**



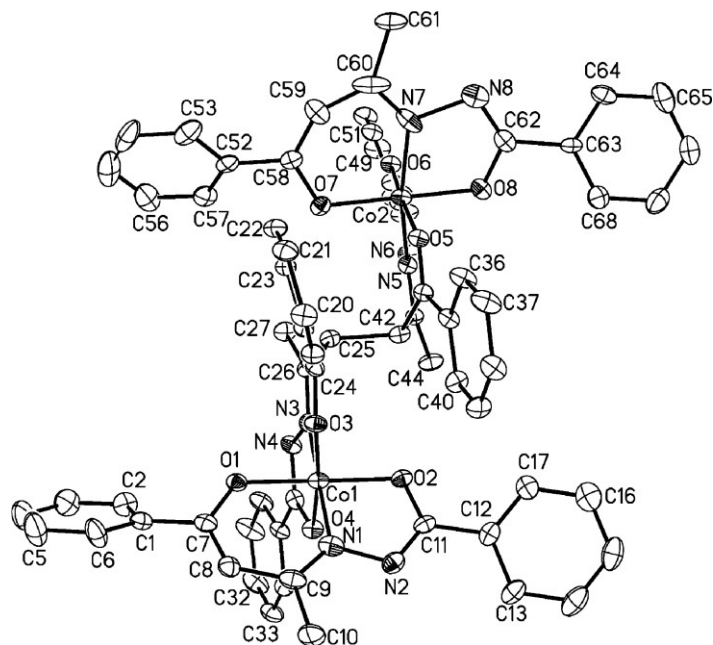
**Fig. 22.** Effet biologique du ligand et de son complexe sur l'ATP du complexe  $[VO(L)(OCH_2CH_3)]$

En 2008 Sambuddha Banerjee et coll [28], ont utilisé la même bis-cétone mais avec la benzylhydrazide pour préparer une nouvelle base de schiff hydrazone (-N-(4-oxo-4-phenylbutan-2-ylidene)-benzohydrazide) noté LH<sub>2</sub>. (*Schéma 22*)



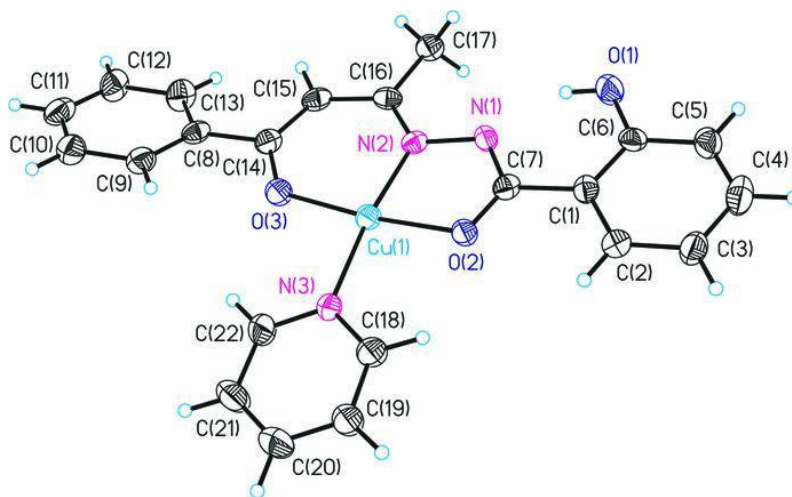
**Schéma 22.** Formation du ligand LH<sub>2</sub>

La complexation de ce ligand avec le perchlorate de cobalt a conduit à un complexe dimérique de cobalt (**Fig. 23**). La structure du complexe a été déterminée par diffraction des RX et caractérisé par l'analyse élémentaire, IR et UV-Vis.



**Fig. 23.** Présentation ORTEP du complexe dimérique

Dans la continuité de ces travaux, *Shu-Ping Zhang et coll.* ont obtenu un complexe monomérique à base de cuivre en 2010 [29], en utilisant la salicylhydrazide pour former le ligand N-(4-oxo-4-phénylbutan-2-ylidène) benzohydrazide ( $H_2L$ ).

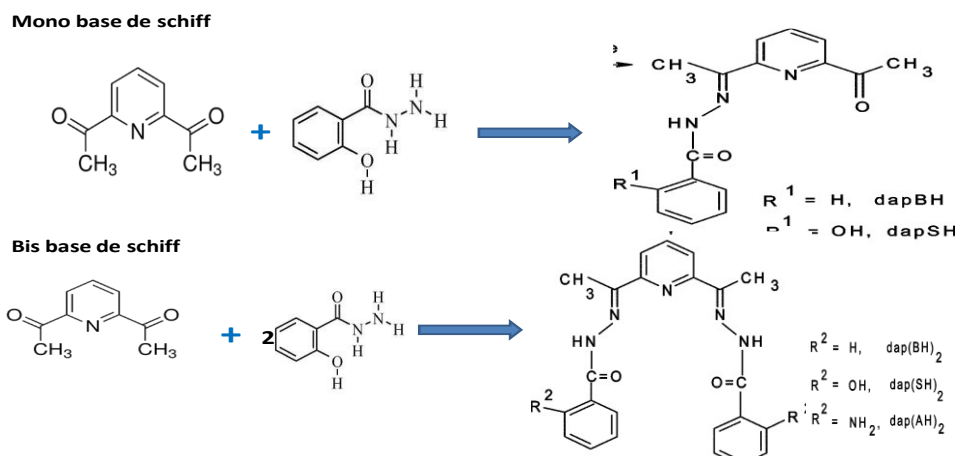


**Fig. 24.** Présentation ORTEP du complexe monomérique

Une autre bis-cétone 2,6-diacétylpyridine noté ( $H_4daps$ ) a été largement utilisée dans ce type de composé conduisant à l'obtention des deux familles : complexes symétriques et asymétriques. Parmi ces travaux, nous citons les composés préparés par S.Naskar et coll [30]



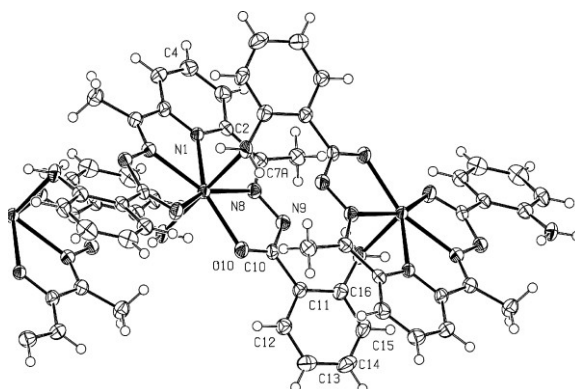
avec le (H<sub>4</sub>daps) et d'autres dérivés de la même famille de ligand: DAP (AH)<sub>2</sub>, DAP (BH)<sub>2</sub> et DAP(SH)<sub>2</sub> avec AH = anthraniloyl hydrazide ;BH = benzoyl hydrazide ;SH = salicylhydrazide.



**Schéma 23.** Formation du ligand 2,6-diacétylpyridine

Ces travaux ont conduit à l'obtention des complexes suivants :  $\text{Mn}(\text{dapA}_2)_n$ ,  $[\text{Mn}(\text{dapB}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Mn}(\text{dapS}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}$ ,  $[\text{Mn}(\text{dapS}_2)] \cdot \text{DMF}$  et  $[\text{Mn}(\text{dapB}_2)_2]$ . (**Figures 25, 26 et 27**)

Ces travaux ont montré qu'un simple changement du groupement phénol du ligand H<sub>4</sub>daps par un groupement amine dans le ligand DAP(AH)<sub>2</sub>, permet d'améliorer l'architecture moléculaire des complexes obtenus en polymère unidimensionnel tel que le composé  $[\text{Mn}(\text{dapA}_2)]_n$  qui présente de faibles interactions antiferromagnétiques entre les ions Mn(II).



**Fig25.** Représentation ORTEP du complexe  $[\text{Mn}(\text{dapA}_2)]_n$  (1)

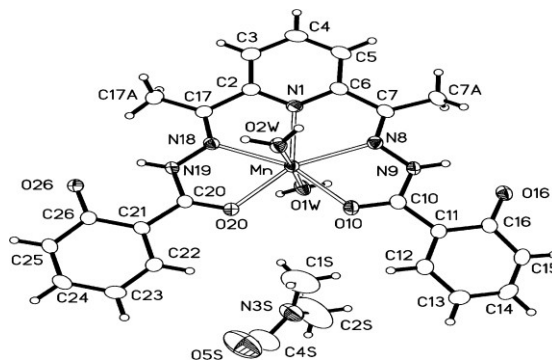


Fig. 26. Représentation ORTEP du complexe  $[Mn(dapB_2)(H_2O)_2](2)$ .

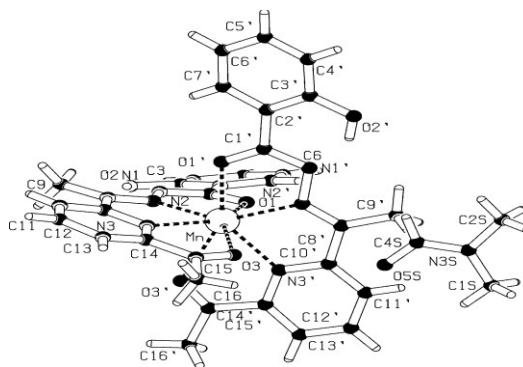
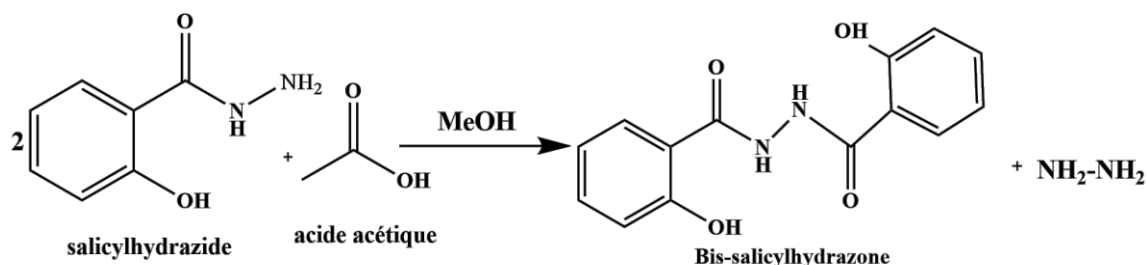


Fig. 27. Représentation ORTEP du complexe  $[Mn(dapS)_2].DMF(3)$

Les résultats présentés dans cette partie ont montré que la chimie de coordination des bases de Schiff symétriques ou asymétriques est très riche en structures à cause des différents modes de coordinations adoptés par les ligands. La variété du nombre de sites de coordinations présent au sein dans ce type de ligands (mono, bi, tri, tetra ou polydentate) conduit à des complexes de coordination très stables. Les complexes obtenus font l'objet de plusieurs études en raison de leurs vaste domaine d'application comme la chimie bio-inorganique des systèmes oxydo-reductibles,[31,32] imagerie médicale,[33,34] magnétisme moléculaire ou peuvent agir comme catalyseurs dans différentes réactions comme l'insertion de l'oxygène dans les ligands organiques, de réduction et polymérisation. [35,36]

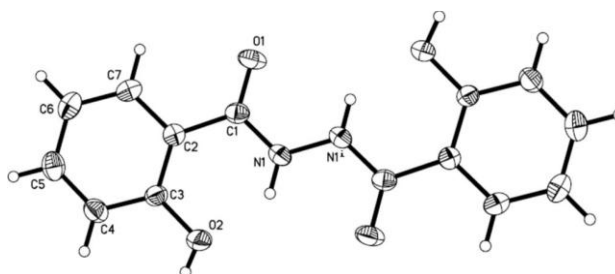
## II.2. Les Bis-salicylhydrazones :

Cette famille de composés est obtenue par condensation de deux molécules d'hydrazide ou une hydrazide avec une cétone. En 2008 Yu-Ting Chen et ses collaborateurs [37] ont synthétisé le ligand N, N'-bis-salicylhydrazone, qui a été obtenu par réaction de deux moles de la salicylhydrazide en présence de l'acide acétique dans le méthanol. La structure de ce ligand a été caractérisée par diffraction des RX sur monocristal (*Schéma 24*).



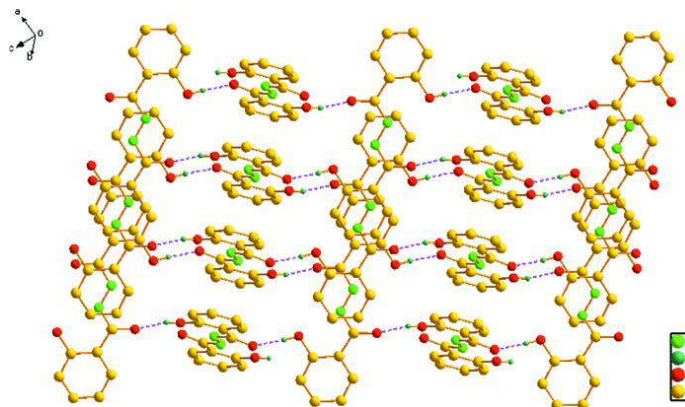
*Schéma 24. Synthèse du ligand N, N'-bis-salicylhydrazone.*

Le ligand de formule générale (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), admet un centre de symétrie au milieu de la liaison N-N. Ce composé adopte la forme céto-amine avec des distances C=O et C-N de 1,233 (3) et 1,331 (4) Å respectivement. [38, 39] (*Fig. 28*)



*Fig. 28. Représentation ORTEP du composé N, N'-bis-salicylhydrazone.*

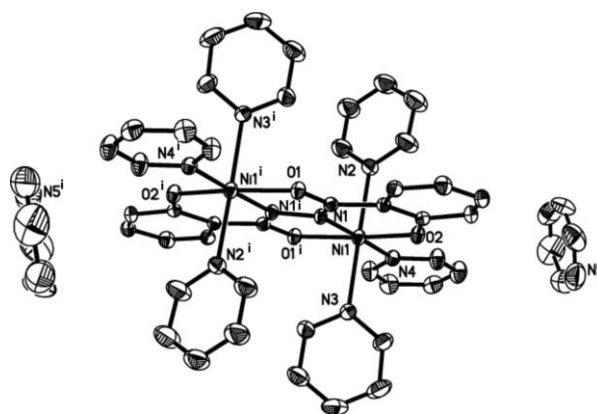
La structure cristalline peut être décrite comme un réseau bidimensionnel où les molécules sont interconnectées par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H ... O. (*Fig. 29*).



**Fig. 29.** Réseau bidimensionnel du composé *N, N'*-bis-salicylhydrazide.

Ce ligand peut fournir jusqu'à six atomes donneurs avec différents modes de coordination conduisant à des complexes mononucléaires, binucléaires ou polynucléaires.

Une recherche bibliographique sur la chimie de coordination de ce ligand a montré qu'à partir de ce ligand, une première série de complexes binucléaires a été synthétisée en 2007 Yu-Ting Chen & *al.* [40, 41] : deux complexes à base de Ni(II) et un troisième à base Co(II). Dans la même année Zeng-You Wang et Shi-Xiong Liu ont élaboré un quatrième complexe à base Zn(II). [42] Les complexes obtenus ont été caractérisés par rayons X sur monocristal et leurs structures moléculaires sont présentées sur les *Figure 30, 31, 32 et 33.*



**Fig. 30.** Représentation ORTEP du complexe  $[Ni_2(C_{14}H_8N_2O_4)(C_5H_5N)_6].2C_5H_5N$

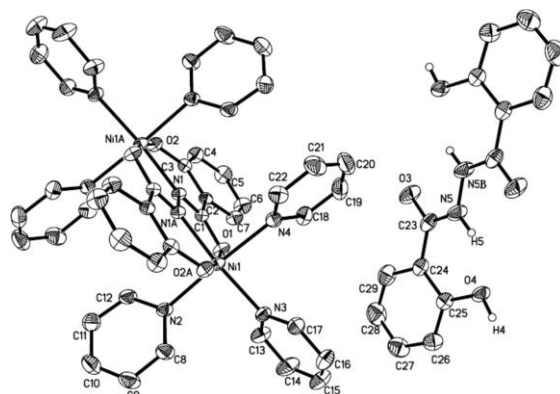


Fig. 31. Représentation ORTEP du complexe  $[Ni_2(C_{14}H_8N_2O_4)(C_5H_5N)_6]$ . ( $C_{14}H_{12}N_2O_4$ ).

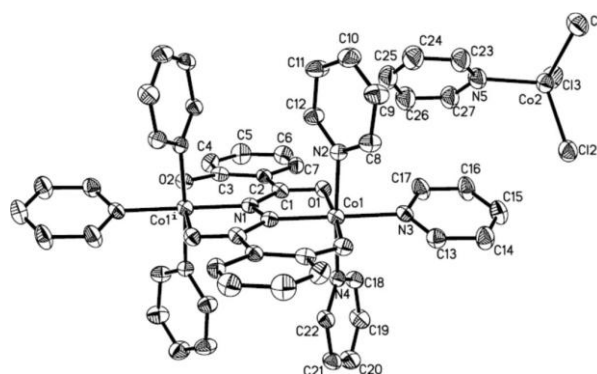


Fig. 32. Représentation ORTEP du complexe  
 $[Co_2(C_{14}H_8N_2O_4)(C_5H_5N)_6].[CoCl_3(C_5H_5N)]_2$

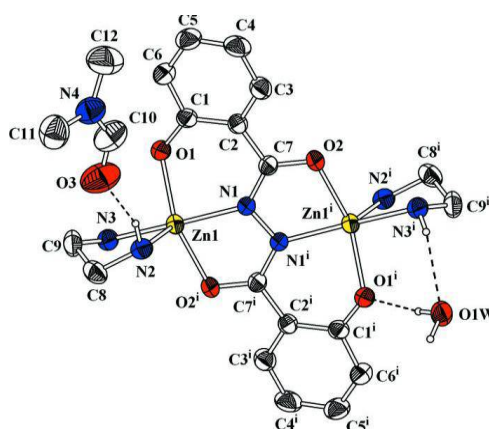
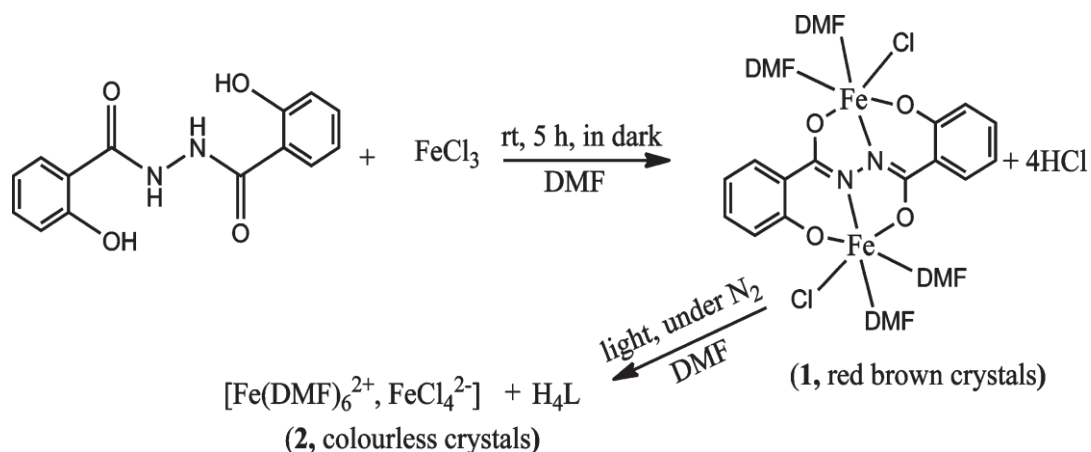


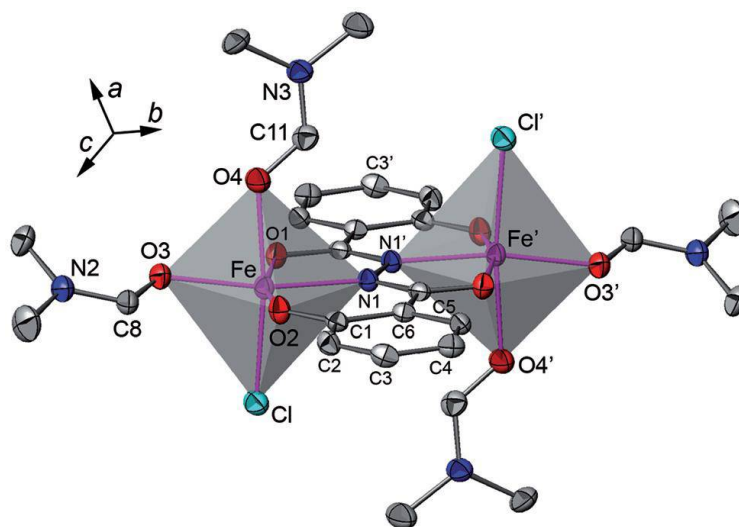
Fig. 33. Représentation ORTEP du complexe  $[Zn_2(C_{14}H_8N_2O_4)(C_2H_8N_2)_2].2C_3H_7NO.2H_2O$

Récemment, en 2013 Khaled Cheaib et ces collaborateurs [43] ont préparé deux complexes à base de fer, le premier  $[Fe^{III}Cl_2(DMF)_4L]$  (1), obtenu par la réaction du chlorure de fer(III) avec H<sub>4</sub>L (bis-salicylhydrazone). La solution rouge obtenue a donné des cristaux rouges de ce composé. Le changement de couleur de la solution rouge obtenue indique un

changement du degré d'oxydation de l'ion métallique. Pour déterminer l'origine de ce phénomène, le même mode opératoire a été utilisé pour le deuxième complexe en dégazant la solution rouge obtenue avec l'azote pendant pour éliminer l'oxygène. La solution a été ensuite exposée à la lumière naturelle, après changement de couleur rouge à incolore le tube était rempli d'Et<sub>2</sub>O, des cristaux incolores du complexe [Fe<sup>II</sup>(DMF)<sub>6</sub>][Fe<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>] (2) ont été obtenus. (*Schémas 25*) La structure cristalline a été déterminée par les RX sur monocristal. (*Fig. 34*)

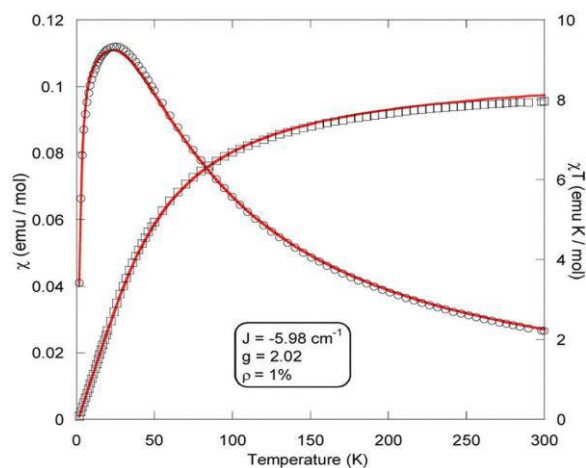


*Schémas 25. Synthèses du 1 et 2*



*Fig. 34. Représentation ORTEP du complexe (Fe<sup>III</sup>Cl(DMF)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L (1)*

Les mesures magnétiques du composé 1 montre que l'interaction entre les centres magnétique est de nature antiferromagnétique. La dépendance à la température de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) montre une augmentation progressive lors de la réduction de la température à 25 K maximum.



**Fig. 35.** Dépendance de  $\chi$  (cercles) et de  $\chi T$  (carrés) de **1** en fonction de la température. Les traits correspondent au meilleur ajustement pour un modèle dimère  $S = 5/2$ .

La recherche bibliographique de cette partie a montré que le ligand *N, N'*-bis-salicylhydrazone, avec des modes de coordinations tétradentates et hexadentates, a conduit à des complexes dimériques et polymériques pouvant présenter des propriétés magnétiques. Les derniers travaux présentés avec le fer ont montré que ce type de composé peut être utilisés dans le domaine de la photochimie à cause du phénomène d'oxydo-réduction, sous l'action de la lumière naturelle, observé dans ce type de composés.

## VI. Références

- [1] H. Anouar, J. Genest, Hindawi Publishing Corporation, **2013**.
- [2] A.A. Shanty, Mohanan, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 181–187, **2018**.
- [3] L. M. Sousa, P.P. Corbi et al, *J. Mol. Struct.*, 15, 1097, **2015**.
- [4] M. A. Rodrigues, I. M. Marzano et al, *Polyhedron.*, 98, 146, **2015**.
- [5] S. U. Rehman et al, *Syn. Reac. Inorg. Met-Org. Nan-Met. Chem.*, 40, 847, **2010**.
- [6] S. U. Rehman, Sadia Rehman et al, *J. Sau. Chem. Soc.*, 17, 353, **2013**.
- [7] H. S Schiff et al. chim. (Paris), 131, **1864**.
- [8] A. KETTLE, une approche basée sur la chimie de coordination, **1999**.
- [9] S. Dutta, A. Chakravorty, *Polyhedron*, 13, 1811, **1994**.
- [10] Y. Li, Y. Liu, et al, *Chem. Commun*, 155, **2000**.
- [11] V. Barda, J. Varquez, et al *J.Org.-met.Chem.*, 690, 23, **2005**.
- [12] R. Manchauda, et al, *Coord Chem*, 1, 144, **1995**.
- [13] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, et al, *polyhedron* 26, 1373, **2007**.
- [14] M. S.Ray et G. Mukhopadhyay, *Polyhedron*, 2, 617, **2003**.
- [15] V-P. Pfeiffer, E.Buchholz et al, *J. Prak.Chem*, 129-163 **1931**.
- [16] H. Diel et C.C. Hach, *Inorganic Synthesis*, 3, 196, **1950**.
- [17] F. Azevedo, C. Freire, B. Decastro, *Polyhydron.* , 2002, 21. 1695-1705.
- [18] B. Arion et al, *Polyhedron*, 18, 451-458, **1998**.
- [19] A. Mukhopadhyay, S. Pal, *Polyhedron*, 23, 1997-2004, **2004**.
- [20] A. Mukhopadhyay, S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4141-4148. **2009**
- [21] B.Liang, X. Liu, et al. *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 1951-1959, **2010**.
- [22] M. R. Bermejo, M. Fondo &al. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 2211-2217, **1999**.
- [23] Y. Jin, M. S. Lah et al, *Eur. J. Inorg. Chem*, 4944-4952, **2001**.
- [24] A. Mukhopadhyay, G. Padmaja et al, *Inorganic Chemistry*, 6, 381–386, **2002**.
- [25] S. Das, G. P. Muthukumaragopal et al, *New J. Chem*, 27, 1102-1107, **2003**.



- [26] M. Li. Liu et al, Acta Cryst, 1662-1664, **2005**.
- [27] W. Wang, F. Li Zeng et al, Polyhedron, 15, 1699 -1703, **1996**
- [28] S. Banerjee, S. Sen et al, Dalton, 1783-1786, **2008**.
- [29] S. P. Zhanget, Y. Wei et al, Acta Cryst, 1635-1645, **2010**.
- [30] S.Naskar, D. Mishra et al, Dalton Trans, 2428-2435, **2005**.
- [31] J.R. Lancaster, Bio. Chem. of Nickel, VCH, New York, **1988**.
- [32] F. Kolodziej, Prog. Inorg. Chem. 41, 493-597, **1994**.
- [33] P. Mukherjee, C. Biswas, Polyhedron 26, 3121-3128, **2007**.
- [34] X. Zhang, C. Bi, Y. Fan, Q. Cui, D. Chen, Y. Xiao, Q.P. Dou, Int. J. Mol. Med. 22, 677-682, **2008**.
- [35] M. Beley, P. Collin, J. Am. Chem. Soc. 108, 7461-7461, **1986**.
- [36] P. Yu, A.-L. Li, H. Liang, J. Lu, J. Polym. Sci. 45, 3739-3746, **2007**.
- [37] C. Yu-Ting, Da-Cheng et al, Acta Cryst E64, m120, **2008**.
- [38] S. M. Itose, S. Ishimori et al, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2083-2088, **1989**
- [39] P. Yan, P. Cheng et al, J. Nankai Univ, 2, 19-25, **1993**
- [40] C. Yu-Ting, D Jian-Min et al, ActaCryst, E63, m2118, **2007**.
- [41] C. Yu-Ting, D. Jian-Min et al, ActaCryst, E63, m2503-m2504, **2007**.
- [42] W. Zeng-You, L. Shi-Xiong, Acta Cryst, E63, m3105-m3106, **2007**.
- [43] K. Cheaib, D. Martel, Dalton, 42, 1406-1416, **2013**.

---

***Chapitre II : Synthèse,***  
**caractérisation structurale, propriétés**  
**catalytiques et biologiques et calculs DFT**  
**de nouveaux complexes de bases de**  
**schiff à base de Ni(II) et Cu(II)**

---

## I. Introduction

Les travaux réalisés avec les bases de Schiff symétriques et asymétriques, résumés dans la partie précédente, ont montré que cette famille de ligands conduit à une série de complexes de nucléarité variée à base de différents métaux de transition avec des propriétés qui permettent leur application dans différents domaines.

Dans ce chapitre nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des RX et par spectroscopie IR de deux séries de complexes dérivés des bases de Schiff symétriques et asymétriques ; une première série de cinq complexes de nickel, de formules  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ (1),  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-L})\text{Ni}^{\text{II}}]$ (2),  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-Py})]$ (3),  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{py})_2]$ (4),  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{DMSO})_2]$ (5) ; et une deuxième série de trois complexes de cuivre de formules :  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{DMSO})]$ (6),  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{Py})]$ (7) et  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}')(\text{Hdmpz})]$ (8).

L'étude des propriétés biologiques antioxydantes de trois nouveaux monomères à base de nickel (1,4 et 5) et un complexe à base de cuivre (7) a été réalisée. Des tests de propriétés catalytiques d'oligomérisation ont été effectués sur un des complexes à base de nickel (4).

Des calculs DFT ont été réalisés sur la première série des complexes à base de nickel, utilisant les deux méthodes BP86 et B3LYP, pour décrire les structures électroniques de ces complexes ainsi que l'état de spin des ions métalliques.

## II. Complexes à base de nickel :

### II. 1. Procédures générales de synthèse

Les complexes de base de Schiff peuvent être obtenus de deux manières différentes, soit par la formation de la base de Schiff (condensation de l'acétylacétone avec une aroyldiazine) qu'on fait réagir par la suite avec le sel métallique [1-3], soit *in situ* en ajoutant le sel métallique directement dans le mélange (l'acétylacétone et l'aroyldiazine) avant la formation de la base de schiff [4,5].

Des essais de synthèse selon la première approche ont été effectués, mais les résultats obtenus ne correspondent pas au ligand souhaité.

L'utilisation de la deuxième technique nous a menés à l'obtention d'une série de complexes à base de nickel formés *in situ* à température ambiante.

Les complexes **1** et **2** ont été obtenus à partir du chlorure de nickel : NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.0241 g, 10<sup>-4</sup>Mol) avec deux équivalents du salicylhydrazide (0.0304 g, 2.10<sup>-4</sup>Mol) dans le méthanol en présence de l'acétylacétone. Après quelques heures des cristaux jaune-orange du composé **1** sont obtenus et filtrés, une évaporation lente de la solution (filtrat) pendant trois jours, conduit à la formation de quelques cristaux marron du composé **2**.

Le complexe **3**, a été obtenu de la même façon que les complexes **1** et **2**, avec une addition de (0.5ml) de pyridine au milieu réactionnel.

Le quatrième complexe a été obtenu à partir du l'acétylacétonate de nickel : Ni(acac)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O (0.0241 g, 10<sup>-4</sup>Mol) avec la salicylhydrazide (0.0304 g, 2.10<sup>-4</sup>Mol) dans le mélange méthanol/pyridine (4/1). Le même mode opératoire a été suivi pour le cinquième complexe mais en utilisant le DMSO au lieu du mélange méthanol/pyridine.

Tous les complexes sont maintenus sous agitation magnétique pendant 30 min environ. Après quelques jours (à l'exception du composé **1**), l'évaporation lente de ces solutions donne des cristaux, qui sont ensuite filtrés, et séchés à l'air. Les composés obtenus sont : [Ni<sup>II</sup> (L)](**1**), [Ni<sup>II</sup> (L-L)Ni<sup>II</sup>](**2**), [Ni<sup>II</sup> (L-Py)](**3**), [Ni<sup>II</sup> (L-O) (py)<sub>2</sub>] (**4**), [Ni<sup>II</sup> (L-O) (DMSO)<sub>2</sub>] (**5**), comme indiqué dans le schéma ci-dessous. (*Schéma 1*)

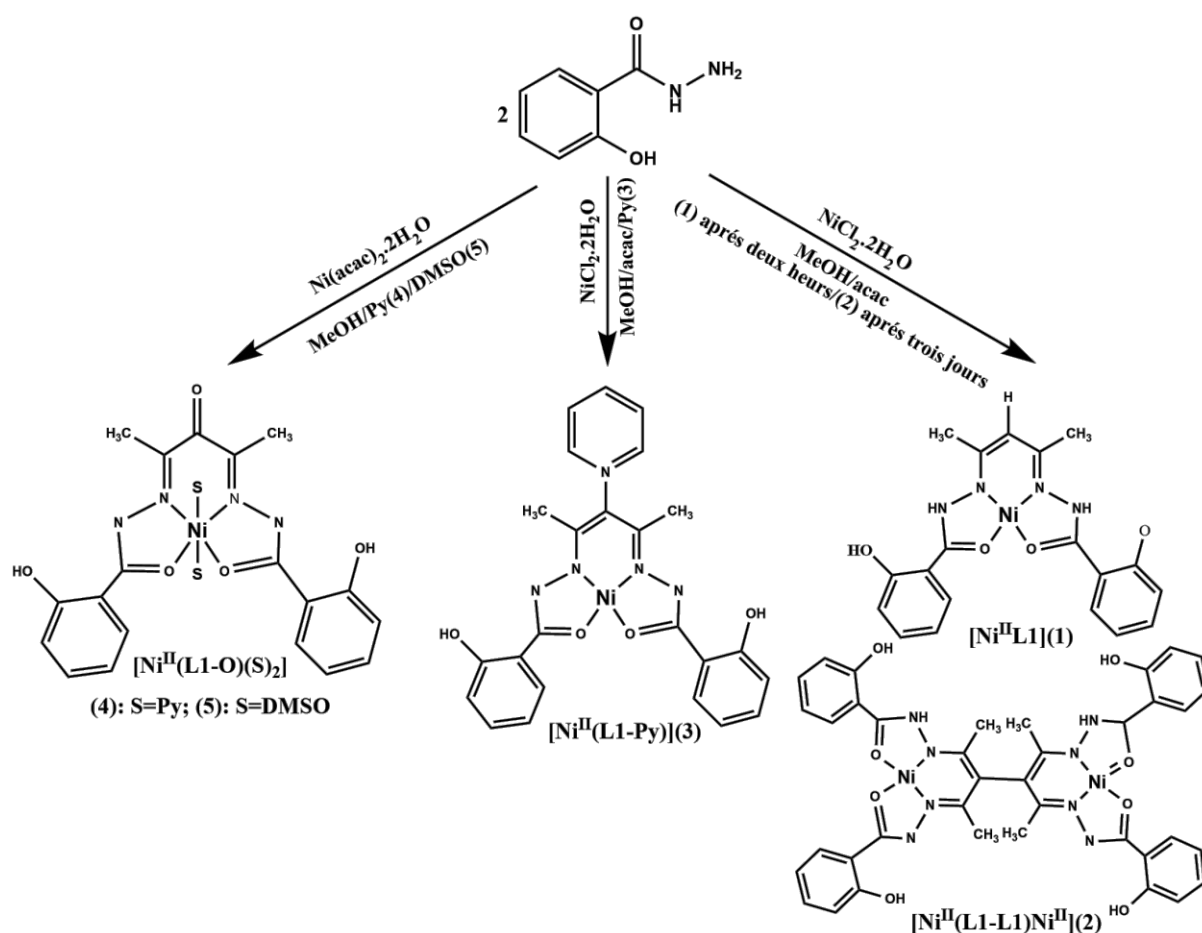


Schéma 1. Synthèse des complexes de base de Schiff à base de nickel

La formation du ligand acétylacétonate bis (salicylhydrazone) ( $\text{H}_4\text{bshac}$ ) noté ( $\text{H}_4\text{L}$ ) peut être expliquée par une double condensation du  $-\text{NH}_2$  du salicylhydrazide avec les deux groupements carbonyles de l'acétylacétonate. (Schéma2)

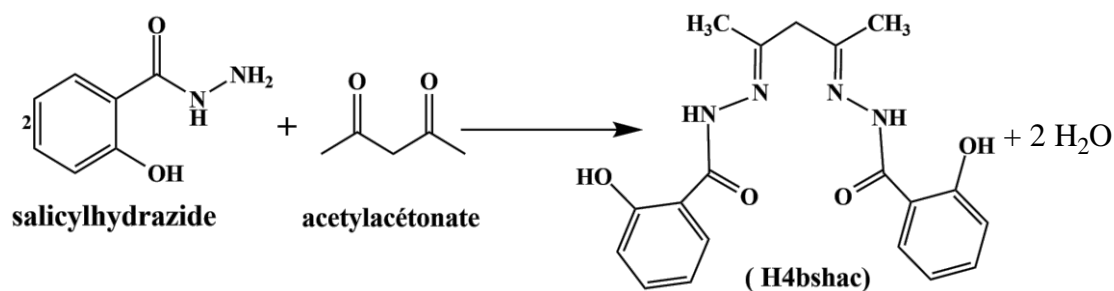
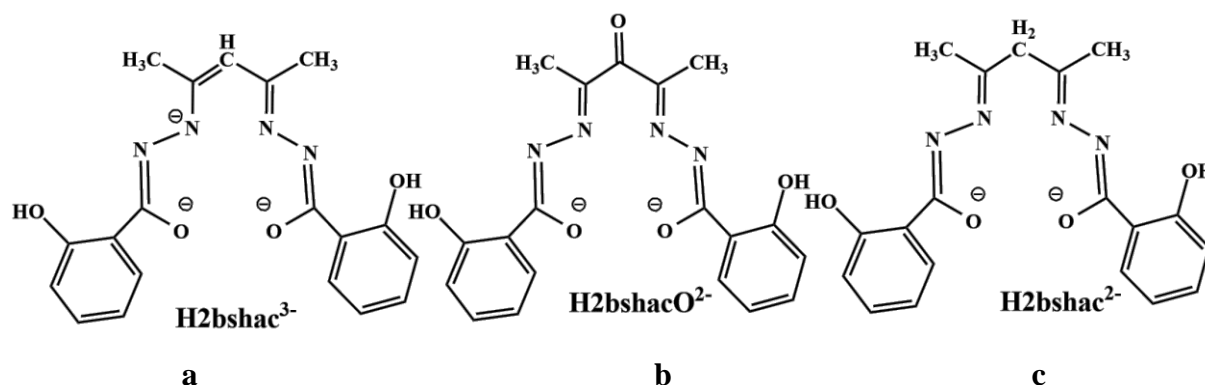


Schéma 2. Formation du ligand ( $\text{H}_4\text{L}$ ) base de Schiff symétrique.

L'acétylacétoène bis (salicylhydrazone) peut présenter différentes formes déprotonées avant l'oxydation [deux fois déprotonées (c), trois fois déprotonées (a)], la forme oxydée du ligand

ne présente qu'une bis-déprotonation (**b**), (*Schéma 3*). Ce ligand peut aussi perdre les deux protons des deux cycles phénoliques et être (quatre fois déprotonés ou cinq fois déprotonés).



*Schéma 3. Quelques différentes formes déprotonnées du ligand H4bshac avant et après oxydation.*

## II.2. Résultats et discussion

Ces composés ont été analysés par diffraction des RX sur monocristal et par analyse élémentaire confirmant les formules de ces composés, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 1.

*Tableau 1. Analyse élémentaire des produits 1-5.*

	rendement	Couleur	C%		H%		N%	
			Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu
(1)	34%	Jaune-orange	53.63	53.32	4.23	4.05	13.17	12.95
(2)	5%	marron	53.94	53.43	3.81	3.94	13.24	12.98
(3)	8%	rouge	57.35	57.08	4.18	4.04	13.93	13.76
(4)	18%	Jaune	58.26	58.02	4.35	4.28	14.06	13.80
(5)	17%	Jaune	46.36	46.55	4.70	4.88	9.40	9.34

### **II.2. 1. Spectroscopie infrarouge :**

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

Dans les spectres infrarouges de **1** à **3**, nous remarquons l'absence des bandes caractéristiques au groupement C=O, ce qui est compatible avec la forme énolate du ligand  $(L)^{2-}$  pour le premier complexe,  $(L-L)^{4-}$  pour le deuxième complexe et  $(L-Py)^{2-}$  pour le troisième complexe. En revanche, les complexes **4** et **5** présentent une bande d'intensité moyenne dans la plage allant de 1640 à 1650  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du groupement céto C=O sur l'atome central du méthylène du ligand  $(L-O)^{2-}$ .

Des bandes moyennes à fortes sont observées entre 1591 et 1604  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de tous les complexes, ce qui correspond probablement au fragment conjugué -C-N-N présent dans les quatre types de ligands. Dans les spectres infrarouges de **3** à **5**, il n'y a pas de bandes attribuables au groupe NH toutefois, ces bandes sont présentes dans **1** et **2** dans la plage de 3200 à 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

Des bandes O-H sont observées pour tous les composés dans la plage allant de 3100 à 3500  $\text{cm}^{-1}$ , cette fréquence étant abaissée en raison des liaisons hydrogène intramoléculaires.

### **II.3. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :**

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportés dans le tableau **2**.

Les cristaux des composés ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker APEX II, utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. ( $\text{Mo } K\alpha_1 \lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) de URCHEMS [6]. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (Sir92) [7], puis affinée sur la base de  $F^2$  en utilisant le logiciel (SHELXL, 2014) [8] intégré dans la suite de programme wingx [9]. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement, les positions des atomes d'hydrogène ont été localisé par fourier et affinée en modèle rigide avec (SHELXL, 2014). Les structures moléculaires ont été réalisées avec les programmes ATOMS [10] et Mercury [11]. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON[12].

Tableau 2 : Données Cristallographiques des composés 1, 2, 3, 4 et 5

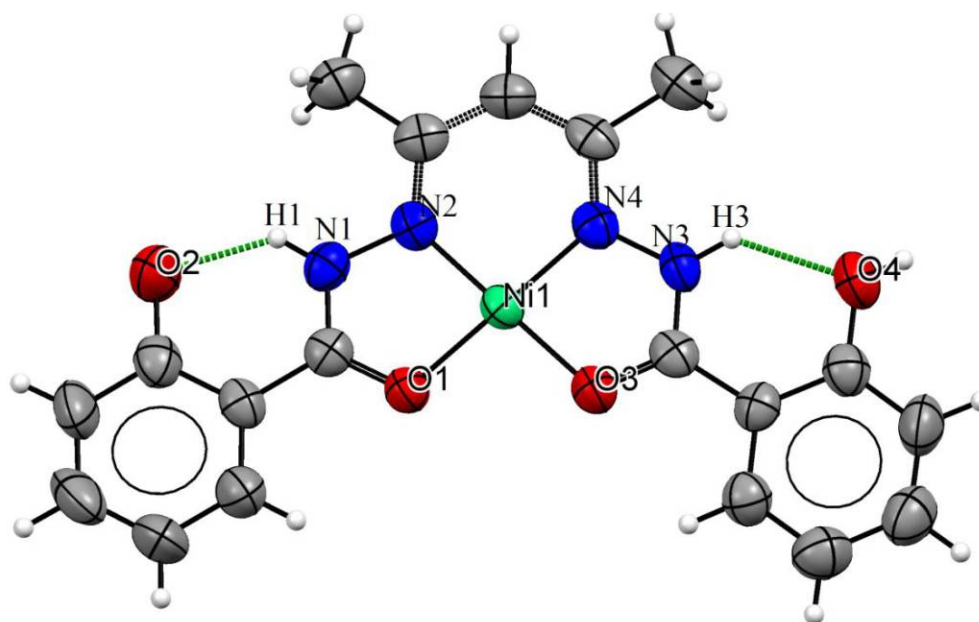
<i>Données cristallographiques</i>					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
<b>Formule chimique</b>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Ni	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Ni	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> Ni
<b>Masse moléculaire(g/mol)</b>	425.08	424.07	502.17	597.27	595.32
<b>Système cristallin</b>	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
<b>Groupe d'espace (N°)</b>	Pbca	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
<b>Paramètre de maille</b>	a = 20.645(17)Å b = 8.119(6)Å c = 21.833(16)Å	a = 25.200(3)Å b = 10.461(3)Å c = 19.767(6)Å β = 126.391(2)°	a = 7.277(7)Å b = 18.482(12)Å c = 16.870(14)Å β = 91.823(5)°	a = 9.014(3)Å b = 32.319(9)Å c = 9.744(3)Å β = 110.307(4)°	a = 10.649(3)Å b = 17.224(4)Å c = 14.983(4)Å β = 109.969(10)°
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	3659.8(5)	4195.1(2)	2266.9(3)	2662.40(16)	2592.82(12)
<b>Z</b>	8	8	4	4	4
<b>μ(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.10	0.96	0.90	0.78	0.96
<b>F (000)</b>	1760	1744	1040	1240	1240
<i>Conditions d'enregistrement</i>					
<b>Diffractomètre</b>	Bruker APEX-II CCD				
<b>Température(K)</b>	296	296	296	296	296
<b>Réflexions mesurées</b>	18074	18985	13135	23757	38205
<b>Réflexions indépendantes</b>	5254	4261	3930	8101	7867
<b>réflexions I&gt;2σ(I) ; Rint</b>	1401 ; 0.0938	3019 ; 0.104	2573 ; 0.089	7883 ; 0.059	8360 ; 0.022
<b>θmin-θmax</b>	3.9° - 27.4°	2.2° - 26.4°	2.5° - 24.9°	2.3° - 33.1°	4.6° - 33.1°
<b>h ; k ; l</b>	-25/30 ; -11/9 ; -25/30	-29/31 ; -13/12 ; -24/24	-8/7 ; -20/21 ; -19/19	-9/12 ; -43/46 ; -13/13	-13/15 ; -24/24 ; -21/21
<i>Affinement</i>					
<b>R [F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)] ; wR (F<sup>2</sup>).</b>	0.059 ; 0.127	0.055 ; 0.149	0.046 ; 0.093	0.050 ; 0.12	0.029 ; 0.087
<b>S (GooF)</b>	0.983	0.983	0.98	1.14	1.03
<b>Densité min ; Densité max.(e/Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.36 ; 0.39	-0.46 ; 0.50	-0.36 ; 0.30	-0.60 ; 0.78	-0.44 ; 0.71



## II.3. 1. Description structurale des complexes obtenus :

### II.3. 1. a. Description structurale des complexes 1 et 2 :

Le complexe **1** cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pbca$  et les paramètres de maille suivant :  $a = 20.6437(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.1190(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.8339(16) \text{ \AA}$ .

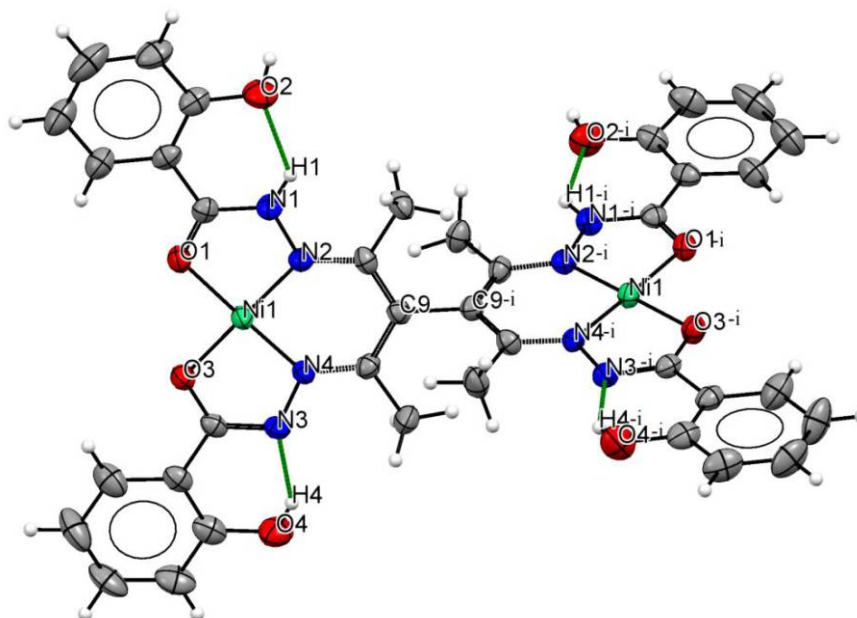


*Fig. 1. Présentation Ortep du complexe 1.*

Dans cette structure, Le complexe est sous forme d'un monomère constitué d'un ion Ni(II) tetracoordiné au ligand dianionique non oxydé ( $L^{2-}$ ), *via* deux atomes d'azote N2 et N4 des groupements imines, et deux atomes d'oxygène O1 et O3 des groupements carbonyles. (*Fig. 1*)

Cependant, le composé **2** cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/c$  et les paramètres de maille suivant :  $a = 25.2003(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.461(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.767(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.357(3)^\circ$ . Ce complexe dinucléaire peut être considéré comme deux moitiés  $[Ni(L)]$  reliées entre elles par une simple liaison  $C9(sp^2) - C9-i(sp^2)$  à  $1.498(8) \text{ \AA}$ . (*Fig. 2*). Chaque ion métallique  $Ni^{II}$  est connecté à son homologue à travers le pont Ni-N-C-C-C-C-

N-Ni avec une distance Ni... Ni de 7,99Å. Ce complexe est centrosymétrique, avec un centre de symétrie situé au milieu de la liaison C9- C9-i du ligand (L-L)<sup>-4</sup>.



**Fig. 2.** Présentation Ortep du complexe **2**.

Code de symétrie :  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$

Les ions Ni<sup>II</sup> sont tetracoordinnés formant le cœur [Ni<sup>II</sup>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] avec une géométrie plan-carré ; le paramètre  $\tau$ , appelé indice de trigonalité [13], permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique :  $\tau = 360 - (\beta + \alpha)/141$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles croisés formés à partir de Ni<sup>II</sup> et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal;  $\tau = 0$  pour la géométrie de plan carré parfaite; et  $\tau = 1$  pour la géométrie de tétraèdre idéal.

Dans la sphère de coordination du complexe **1**, (Fig. 3), les valeurs des angles O3-Ni-N2 et O1-Ni-N4 sont respectivement égaux 179,81°(16) et 179,79°(16), sont proche à la valeur de 180° qui correspondent une géométrie plan carré idéal avec une valeur de  $\tau$  est de 0.002. Cette géométrie est confirmée aussi pour le complexe **2** avec une valeur de  $\tau$  proche de zéro ( $\tau = 0.02$ )

Les distances autour de l'ion central Ni<sup>II</sup> avec N2, N4, O1 et O3 de 1.804(4)Å, 1.808(3)Å, 1.857(3)Å et 1.861(3)Å, respectivement pour **1** et 1.808(4)Å, 1.807(4)Å, 1.878(3)Å et 1.850(3)Å respectivement pour **2**. (Fig. 3 et 4)

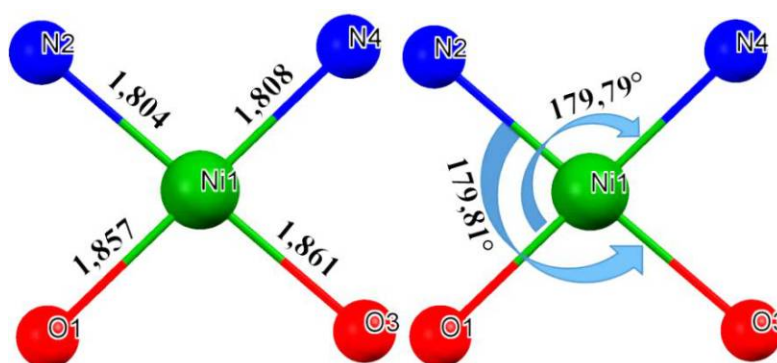


Fig. 3. Sphère de coordination du complexe 1.

Les valeurs des angles N2-Ni-N4, N1-Ni-O1, O1-Ni-O2 et O2-Ni-N2 s'approchent toutes de 90°, confirmant une géométrie de type plan carré pour les deux complexes. Ces valeurs sont très similaires à celles mentionnées dans la littérature pour des complexes de nickel(II) [14, 15].

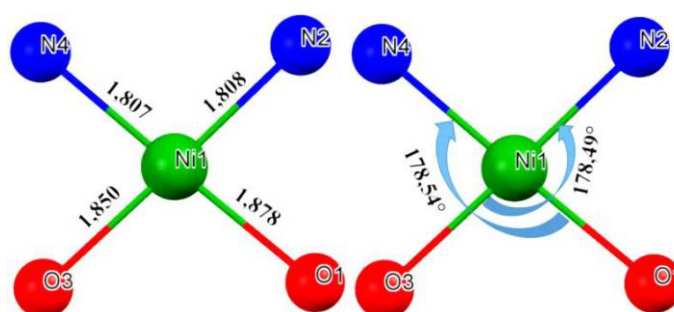


Fig. 4. Sphère de coordination du complexe 2

### II.3. 1. b. Description structurale du complexe 3 :

Dans le cas du troisième complexe, une nouvelle base de schiff s'est formée par couplage C-N sur le carbone C9 du groupement méthine avec l'atome d'azote N5 de la pyridine (couplés via une liaison simple localisée [ $d(\text{C9-N5})$ : 1,47(4)Å]). La formation de ce ligand a conduit à un nouveau complexe mononucléaire de nickel(II) [Ni<sup>II</sup>(L-Py)]. Ce composé cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c et les paramètres de maille suivant:  $a = 7.274(5)\text{Å}$ ,  $b = 18.482(5)\text{Å}$ ,  $c = 16.870(5)\text{Å}$ ,  $\beta = 91.823(5)^\circ$ . (Fig. 5)

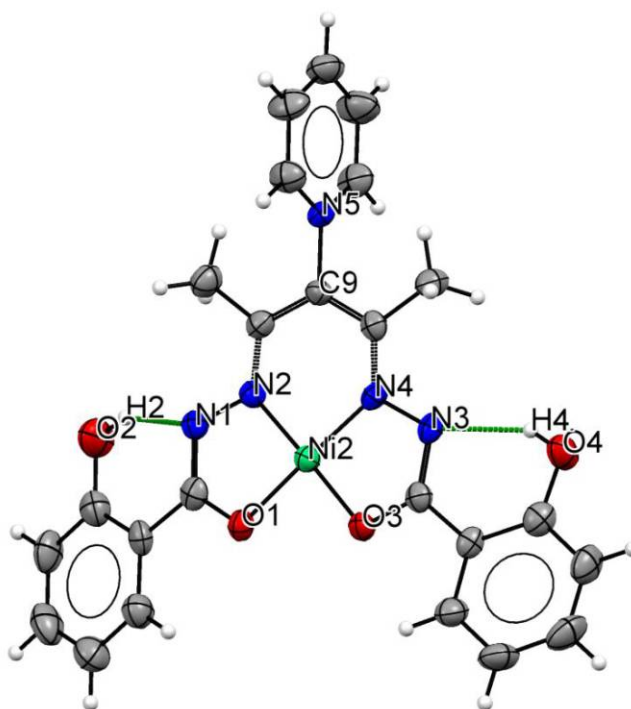


Fig. 5. Présentation Ortep du complexe 3.

Le ligand se lie à l'ion métallique via deux atomes d'azotes (N2 et N4) et deux atomes d'oxygène (O1 et O3) formant un plan carré  $N_2O_2$  autour du métal. Les valeurs des angles O3-Ni-N2 et O1-Ni-N4 sont respectivement égaux à 178.21(12) et 178.01(11) (**Fig6**). La valeur de  $\tau$  est de 0.027 indiquant que la même géométrie plan carrée que les composés **1** et **2**.

Les longueurs de liaisons du nickel avec les atomes N2, N4, O1 et O3 sont comprises entre 1.803(3) et 1.847(2)Å (**Fig. 6**). Les valeurs des angles N2-Ni-N4, N4-Ni-O3, O1-Ni-O3 et O1-Ni-N2 sont respectivement égales à 96.22(12), 85.48(11), 92.76(10) et 85.53(11), et sont proches de 90°, ces dernières témoignent de la distorsion de cette géométrie en accord avec la valeur de  $\tau$  (0.027).

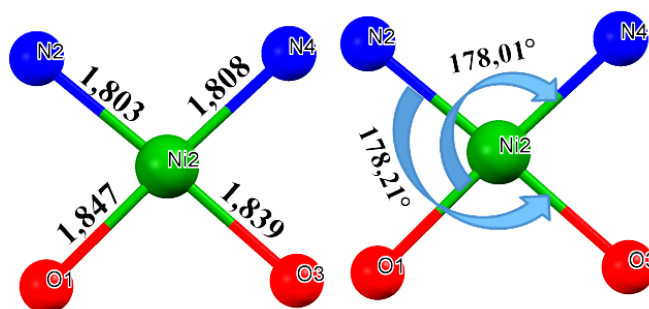
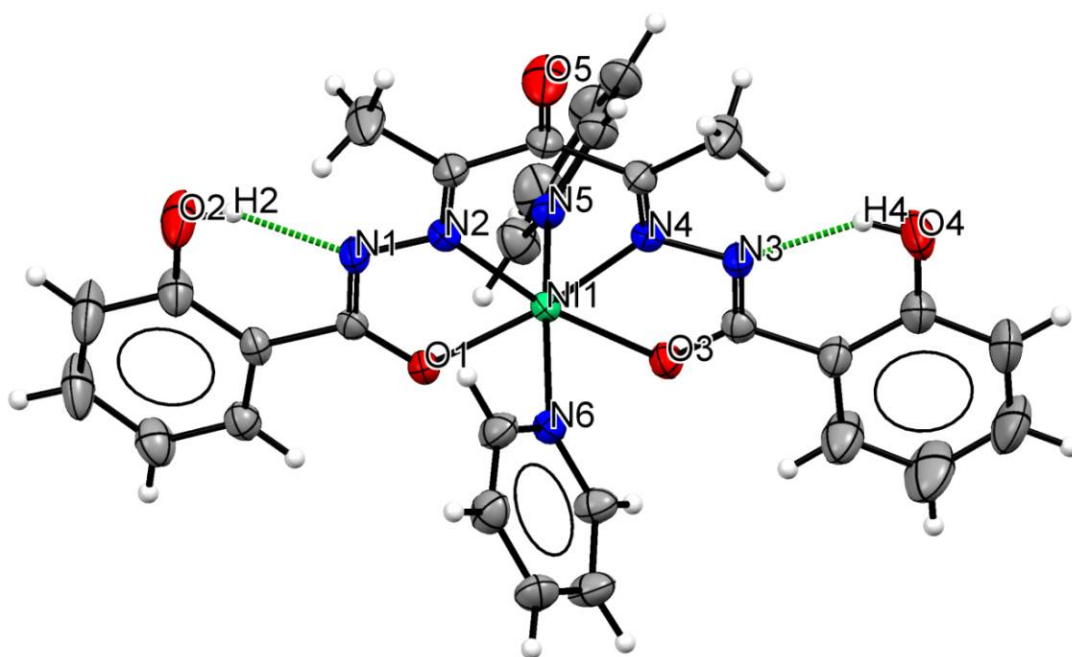


Fig. 6. Sphère de coordination du complexe 3

**II.3. 1. c. Description structurale des complexes 4 et 5 :**

Les complexes **4** et **5** cristallisent dans le système cristallin monoclinique, avec le groupe d'espace  $P2_1/n$  avec les paramètres de maille  $a= 9.014\text{\AA}$ ,  $b= 32.317\text{\AA}$ ;  $c= 9.744\text{\AA}$ ,  $\beta = 110.31^\circ$  et  $V= 2662.4\text{\AA}^3$  pour le complexe **4** et  $P2_1/c$  avec les paramètres de maille  $a= 10.649(3)\text{\AA}$ ,  $b= 17.224(4)\text{\AA}$ ,  $c= 14.983(4)\text{\AA}$ ,  $\beta= 109.963(1)^\circ$  et  $V= 2592.82(12)\text{\AA}^3$  pour le complexe **5**.

Après le couplage C-C dans le cas du complexe **2** et C-N dans le complexe **3**, les structures des composé **4** et **5**, révèlent que l'atome de carbone C9 du groupement méthine du ligand ( $L^{2-}$ ) a été oxydé formant un groupement céto.[14, 15]. (Fig. 7 et 8)



*Fig. 7. Représentation ORTEP du complexe 4*

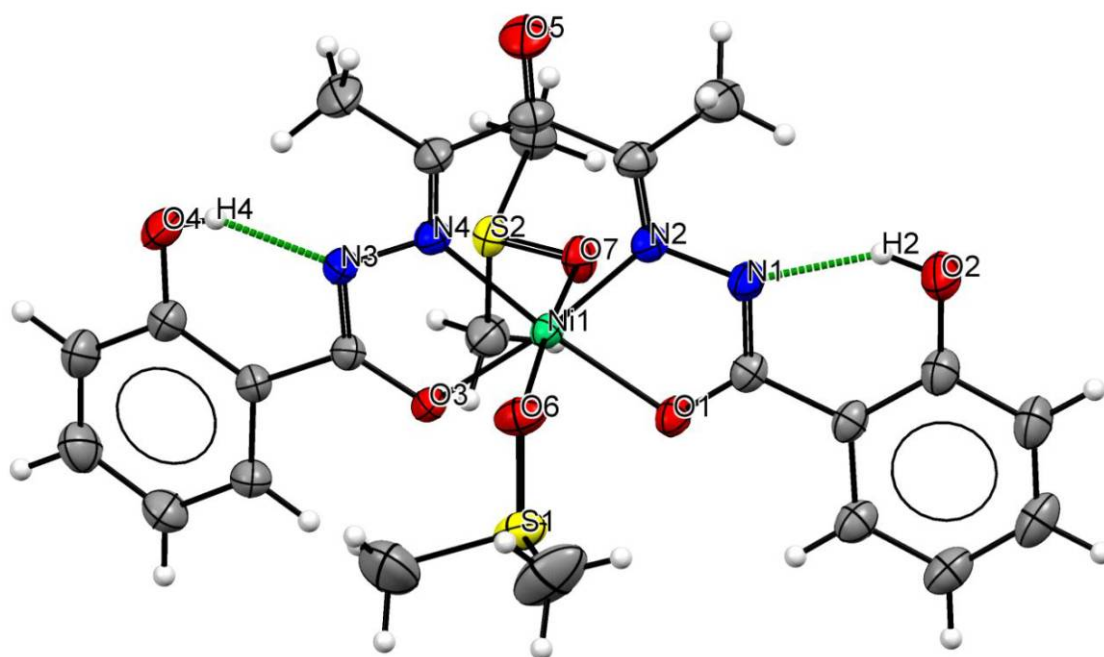


Fig. 8. Représentation ORTEP du complexe 5

Les structures moléculaires montrent que chaque ion métallique Ni<sup>II</sup> adopte une géométrie octaédrique. Les deux atomes d'azote N2 et N4 et les deux atomes d'oxygène O1 et O3 du ligand tétradentate, avec des longueurs de liaisons de 2.014(15), 2.028(15), 2.085(13) et 2.059(13) pour le complexe **4** et 2.012(10), 2.003(10), 2.024(9) et 2.048(8) Å pour le complexe **5** respectivement. La coordination de Ni<sup>II</sup> est complétée à six par deux atomes d'azote N5 et N6 de les deux molécules de pyridine à 2.117 (15) et 2.123(15) Å, respectivement dans le cas du complexe **4**, et par deux atomes d'oxygène O6 et O7 de les deux molécules de DMSO à 2.104(9) et 2.128(8) Å respectivement, pour le complexe **5**, en positions axiales.

Dans les sphères de coordination des deux composés (**Fig9 et 10**), les valeurs des longueurs de liaisons autour de l'ion Ni<sup>II</sup> indiquent une élongation axiale de la géométrie octaédrique. [4]

Dans le complexe **4**, les angles N5-Ni-N6, N4-Ni-O1 et N2-Ni-O3 sont, respectivement 166.28(6)°, 169.40(5)° et 169.15(5)°, inférieures à la valeur de 180. Les autres angles N2-Ni-O1, O3-Ni-O1 et O1-Ni-N2 ont des valeurs des 79.31(5)°, 111.25(5)° et 79.25(5)°, respectivement, s'éloignent de 90°. Ces derniers ont des valeurs attendues pour une géométrie octaédrique déformée, et sont comparables aux valeurs trouvées pour le complexe **5**.

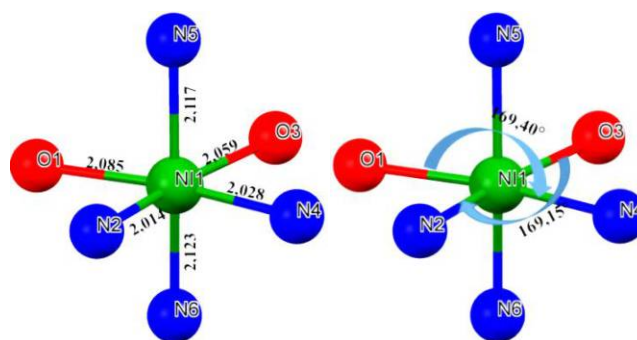


Fig. 9. Sphère de coordination du complexe 4

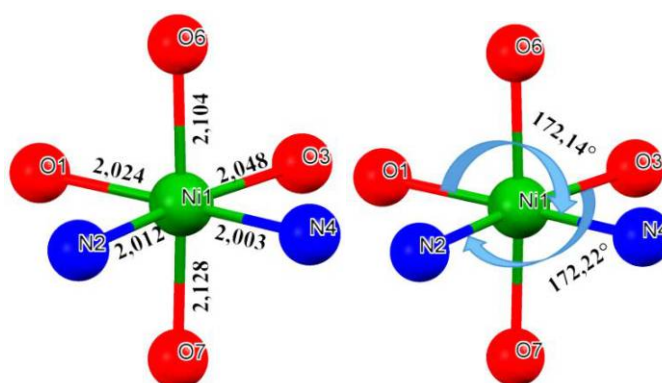


Fig. 10. Sphère de coordination du complexe 5

### II.3. 1. d. Etudes de la planéité des molécules dans les complexes 1-5 :

Dans toutes les structures, la déviation du centre Ni(II) par rapport à plan équatorial est négligeable avec des valeurs comprises entre 0.002 et 0.017 Å.

La coordination du ligand  $L^{2-}$  avec l'ion métallique dans les différentes structures mène à trois métallocycles, un cycle à six chaînons  $C_3N_2Ni$  et deux autres à cinq chaînons  $CON_2Ni$ . Les trois cycles sont quasi plans et forme une déviation avec l'ion métallique qui varie entre 0.005 et 0.034 Å. Cependant, la planéité des différentes molécules n'est pas parfaite à cause de la rotation des cycles aromatiques. Ces deux cycles forment des angles dièdres avec le plan, formé par les trois métallocycles, équivalents dans le cas des composés **2** et **5** avec des valeurs moyennes de 2.5° et 11.5°, respectivement. Ces angles ont des valeurs différentes dans le reste des composés avec (2.42° et 6.36°) dans la molécule de **1**, (17.25° et 12.40°) dans le composé **3** et (11.36° et 12.73°) dans le composé **4**.

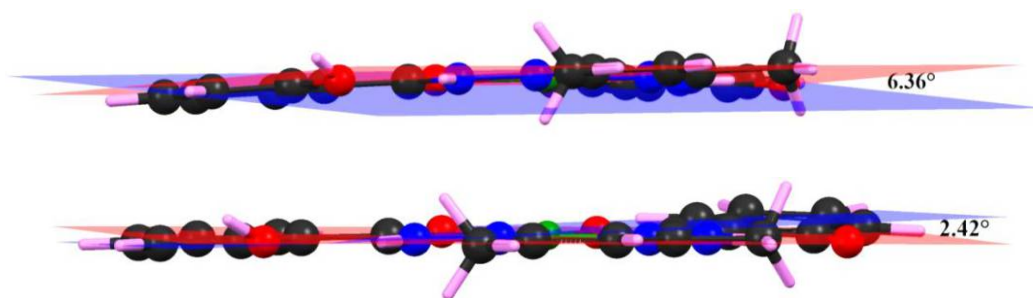


Fig. 11. La déviation dans le complexe 1

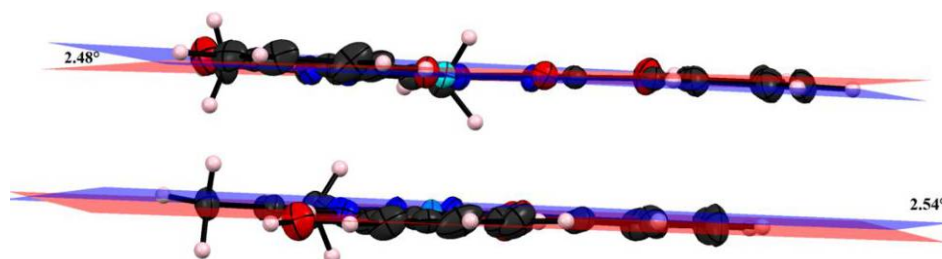


Fig. 12. La déviation dans le complexe 2

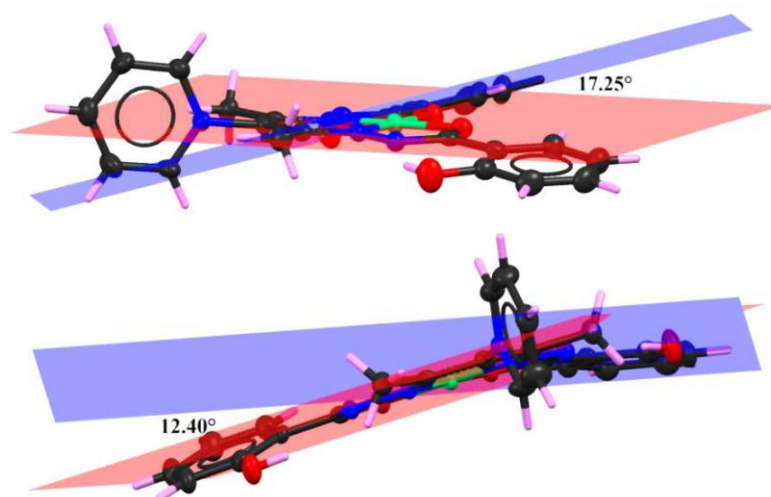


Fig. 13. La déviation dans le complexe 3



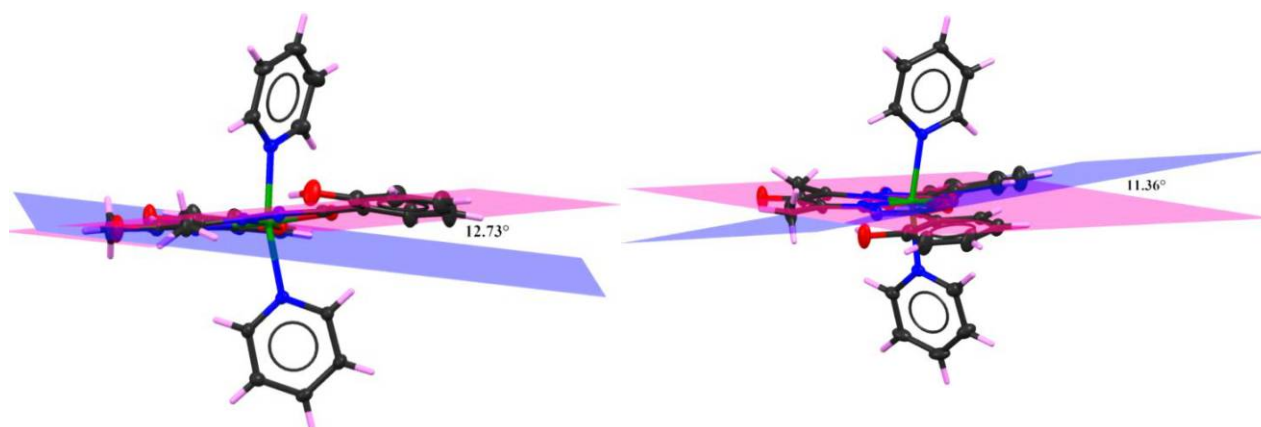


Fig. 14. La déviation dans le complexe 4

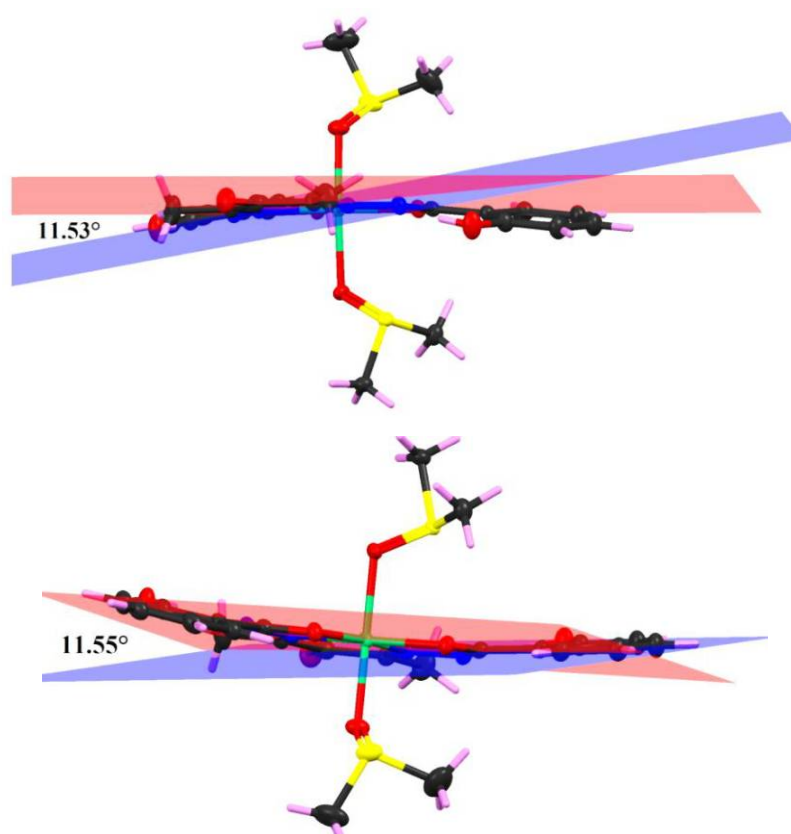


Fig. 15. La déviation dans le complexe 5

### II.3. 2. Etudes des liaisons et de la déprotonation du ligand dans les complexes 1-5 :

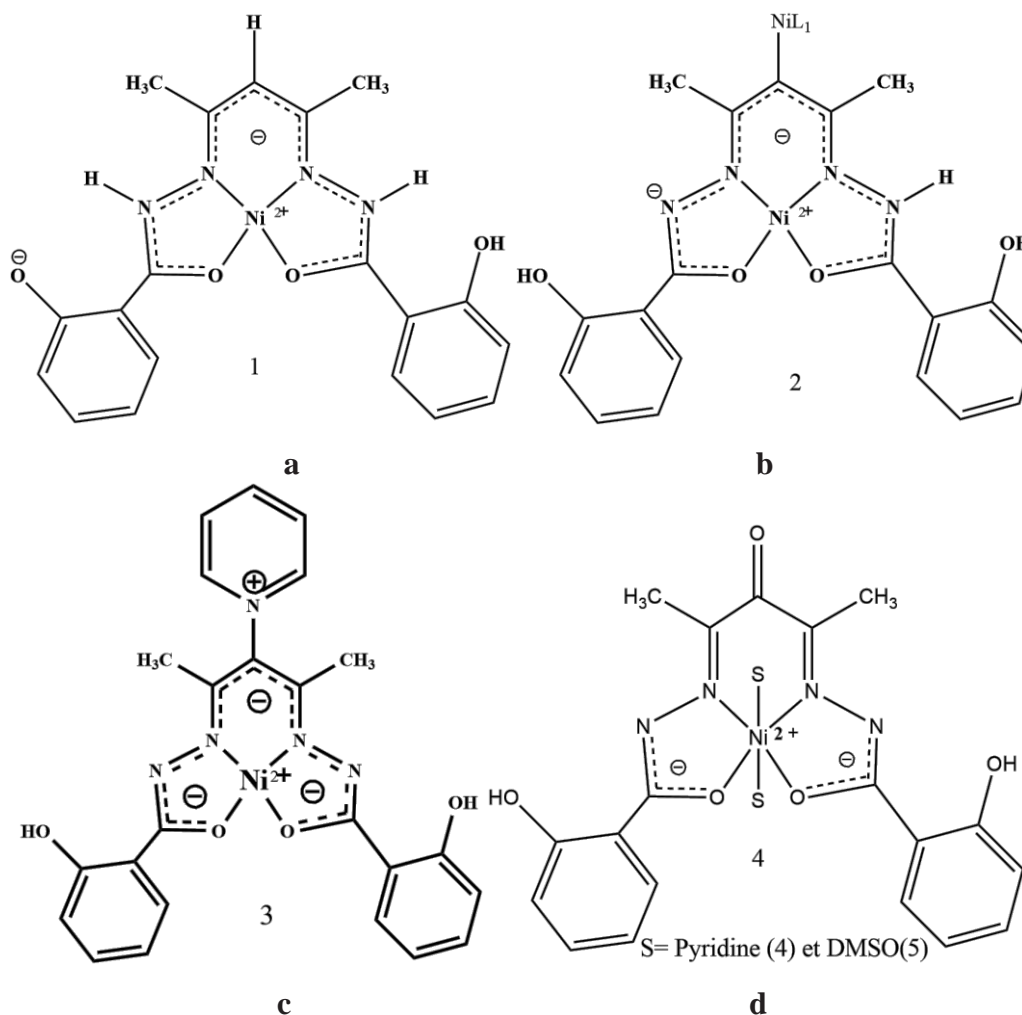
Dans le fragment  $-(O)C=N-$  les distances C-O sont comprises entre 1.293 et 1.311 Å (à l'exception de la liaison C1-O1 de 1.263(5) Å dans le cas du complexe 2), et les longueurs de liaisons C=N sont comprises entre 1.304 et 1.335 Å dans les trois complexes 1, 2 et 3. Ces liaisons sont légèrement plus longues que les longueurs de liaison correspondantes observées

dans **4** et **5** avec C-O sont 1.264-1.276 Å et C=N sont 1.343-1.353 Å ces valeurs correspondent à la forme énole du groupement amide [**1**, **16-19**].

L'étude des liaisons N-C et C-C dans le fragment N-C-C-C-N du ligand, pour les complexes **1**, **2** et **3**, montre que leurs valeurs de (1.312 et 1.343Å), (1.382 et 1.418Å) respectivement, sont en accord avec des liaisons conjuguées avec une charge négative délocalisée sur le fragment N=C=C=C=N [**19**]. (*Schéma 4 a,b et b*)

Dans les complexes **4** et **5**, les distances moyennes des liaisons C-N et C-C de 1,297 Å et 1,496 Å respectivement, indiquent une localisation des doubles liaisons C=N et simples liaisons C-C dans ce fragment à cause de l'oxydation du carbone C9. La longueur de la liaison C9-O5 formée est de 1,220(2) Å dans le composé **4** et de 1,226(2) Å dans **5**.

Toutes ces valeurs sont en accord avec celles citées dans la littérature pour les complexes de Ni<sup>II</sup> similaires [**4**]. (*Schéma 4d*)



**Schéma 4.** Présentation des formes de résonance de **1-5**.

Les atomes d'hydrogène des imines et/ou phénols ont pu être localisés à partir des cartes Fourier différence pour les composés **1-5**

L'étude des différentes longueurs de liaisons au sein du ligand dans les différentes structures nous a permis de donner une proposition sur la distribution de la densité électronique des charges négatives des ligands. Dans le cas des complexes **1** et **2**, où le ligand  $L^{2-}$  est bisdéprotoné, nous pouvons conclure que la densité de la première charge est délocalisée sur les trois cycles chélates (liaisons conjuguées), alors que la deuxième charge est localisée sur un groupe phénol pour **1** et un groupe imine pour **2**. Cette distribution électronique est légèrement asymétrique pour certaines liaisons dans le cas de ces deux composés, ce qui est en accord la déprotonation (asymétrique) d'un seul groupement phénolique pour le premier complexe, ou imine pour le deuxième complexe.

Dans le cas du composé **3**, le couplage du ligand avec l'ion pyridinium conduit à la formation d'un ligand méso-ionique  $(L-Py)^{2-}$  avec une charge positive sur l'azote du groupement pyridinium et les trois charges négatives : la première charge délocalisée (symétriquement) sur les trois cycles chélates, les deux groupements imines sont déprotonés. [20-22]. (*Schéma 4 c*)

Pour les composés **4** et **5**, le ligand est également bis-déprotoné au niveau des deux fragments imine, la distribution de la densité électronique est limitée au niveau des métallocycles à cinq chaînons N-N-C-O-Ni, en raison de la formation d'un groupe céto. [4]

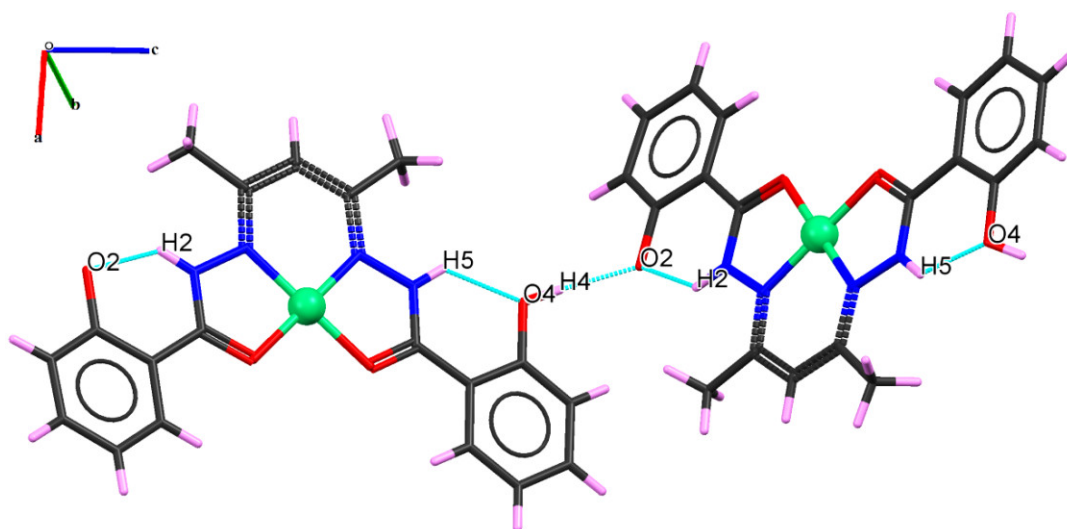
### **II.3. 3. Études des interactions dans les complexes 1-5 :**

Toutes les structures contiennent deux liaisons hydrogène intramoléculaires entre les atomes d'oxygène des cycles phénoliques et les atomes d'azote des fragments imine. Dans la première structure, ces liaisons sont observées entre les atomes N1-H1...O2 et N3-H3...O4 avec une distance  $d(O2 \cdots N1)$  de 2.505(4)Å et  $d(O4 \cdots N3)$  de 2.594(4)Å. (*Fig. 1 et 16*).

Ces interactions sont observées entre O4-H4 et N3 avec  $d(O4 \cdots N3)$  de 2.534(5)Å d'un côté et N1-H1... O2 avec  $d(N1 \cdots O2)$  de 2.587(5) Å de l'autre côté, dans le complexe **2** (*Fig. 2*). Dans le cas du troisième complexe, ces interactions sont observées entre (O2 -H2, O4 -H4) et (N1 et N3) déprotonés avec ( $O2 \cdots N1$  égale à 2,56 (4) Å et  $O4 \cdots N3$  égale à 2,64 (4) Å), respectivement (*Fig. 5*).

Les mêmes interactions sont observées dans les complexes **4** et **5** (**Fig7** et **8**) avec (O2... N1 égale à 2,54 (2) Å et O4... N3 égale à 2,56 (2) Å) pour **4** et (O2... N1 égale à 2,57 (2) Å et O4... N3 égale à 2,55 (2) Å) pour **5**.

Du point de vu supramoléculaire, la structure cristalline du premier complexe peut être décrite comme un réseau tridimensionnel où les molécules sont interconnectées par des liaisons hydrogène intermoléculaires O4-H4 ... O2<sup>i</sup> (i: 1/2-x, 1-y, 1/2+ z) reliant deux groupements phénoliques de deux molécules adjacentes, formant un arrangement unidimensionnel. (**Fig 16**)



**Fig. 16.** Représentation MERCURY des liaisons hydrogène dans le composé **1**

Ces arrangements unidimensionnels sont interconnectés en une structure tridimensionnelle, sous forme des couches en zigzag, via deux liaisons hydrogène faibles de type C-H ... O. Ces interactions sont observées entre les deux groupements méthyles de l'acétylacétone C12-H12C et C11-H11A et les atomes d'oxygène O3<sup>ii</sup>, O2<sup>ii</sup> (ii: 1+x, 1-y, z) du groupement carbonyle et phénolique de la molécule adjacente d'une manière réciproque, avec des distances C...O de 3,71(2) et 3,95(2) Å respectivement. (**Fig17**)

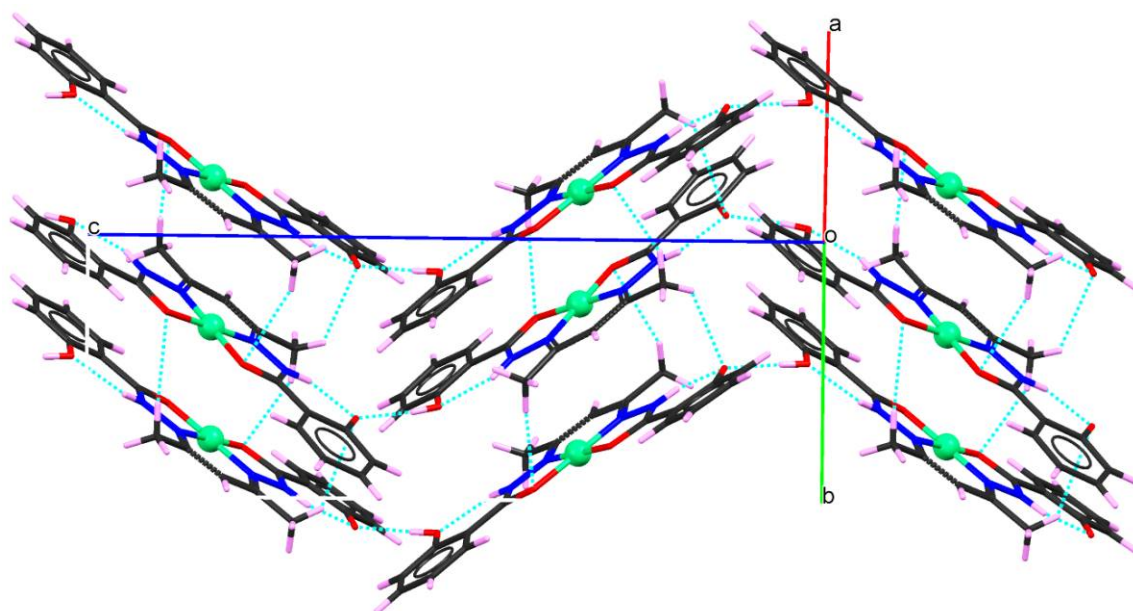


Fig. 17. Représentation MERCURY du réseau tridimensionnel du complexe 1

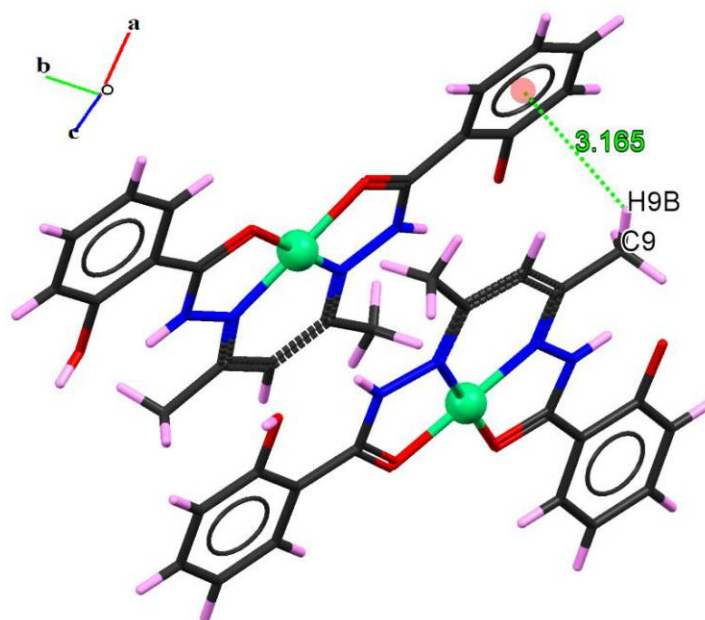
Les différentes liaisons hydrogène présentes dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 3. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 1

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O2 (intra) (Å)	0.86	1.84	2.50(2)	133°
O4-H4...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.82	1.79	2.60(2)	174°
N3-H3...O4 (intra) (Å)	0.86	1.95	2.59(2)	130°
C12-H12C...O3 <sup>ii</sup> (Å)	0.96	2.76	3.71(2)	173°
C11-H11A...O2 <sup>ii</sup> (Å)	0.96	2.87	3.95(2)	133°

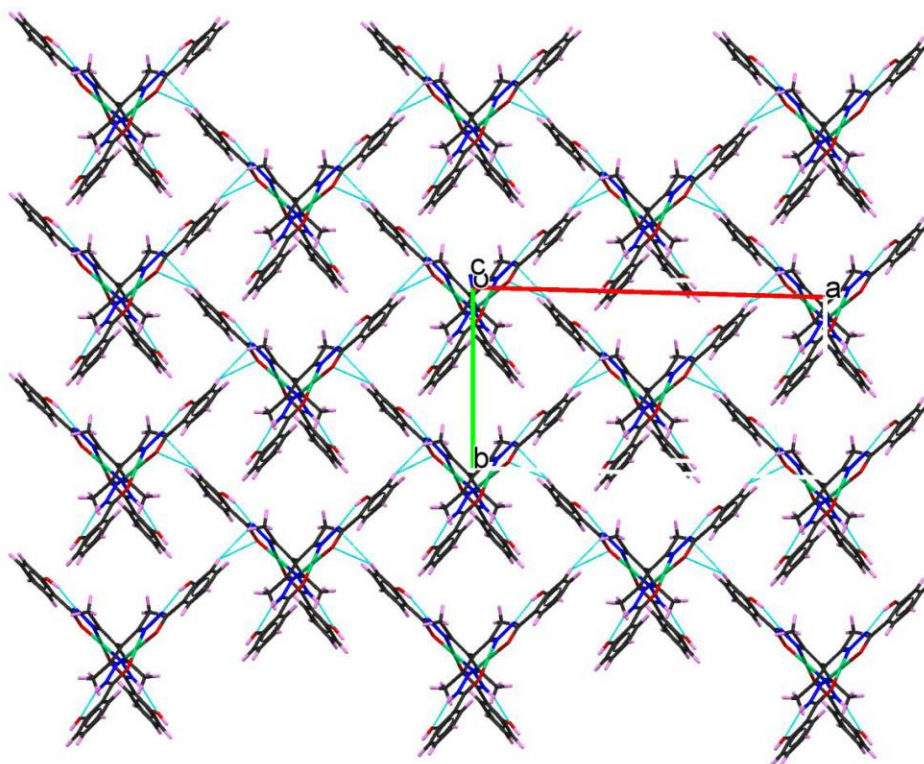
Codes de symétrie : (i):  $1/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$ , (ii):  $1 + x, 1 - y, z$

La structure tridimensionnelle est également stabilisée par l'interaction C-H ...  $\pi$  reliant le groupement méthyle de l'acétylacétone et le centroïde du cycle phénolique, avec une distance de 3.165 Å et un angle de 110.97°. (Fig. 18)



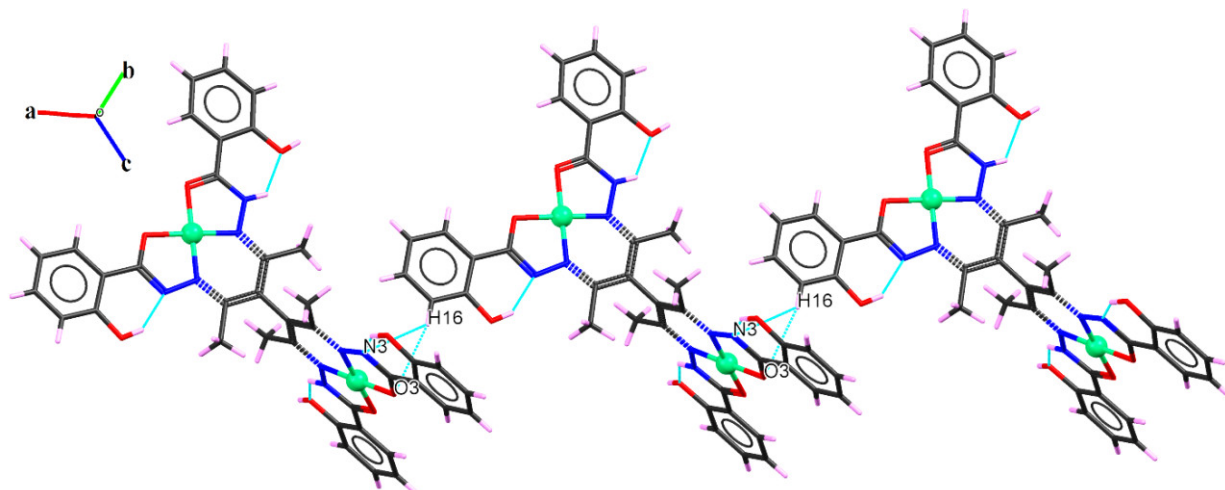
*Fig. 18. Représentation MERCURY des interactions C-H... $\pi$  dans le complexe 1*

La structure du deuxième complexe peut être décrite comme un réseau tridimensionnel, la connexion entre les molécules est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type C-H...O et C-H...N. (*Fig. 19*)



*Fig. 19. Représentation MERCURY du réseau tridimensionnel du complexe 2.*

Ces liaisons hydrogène sont observées entre C16-H16 du cycle phénolique et N3<sup>i</sup> fragment imine et O3<sup>i</sup> du le groupement carbonyle de la molécule adjacente (i: x, 1-y, 1-z) avec des distances (C16 ... N3<sup>i</sup> égale à 3.58(1)Å), et (C16 ... O3<sup>i</sup> égale à 3.67(1)Å). (**Fig. 20**)



**Fig. 20.** Représentation MERCURY des liaisons hydrogène intermoléculaires du complexe 2

Le tableau suivant résume les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires.

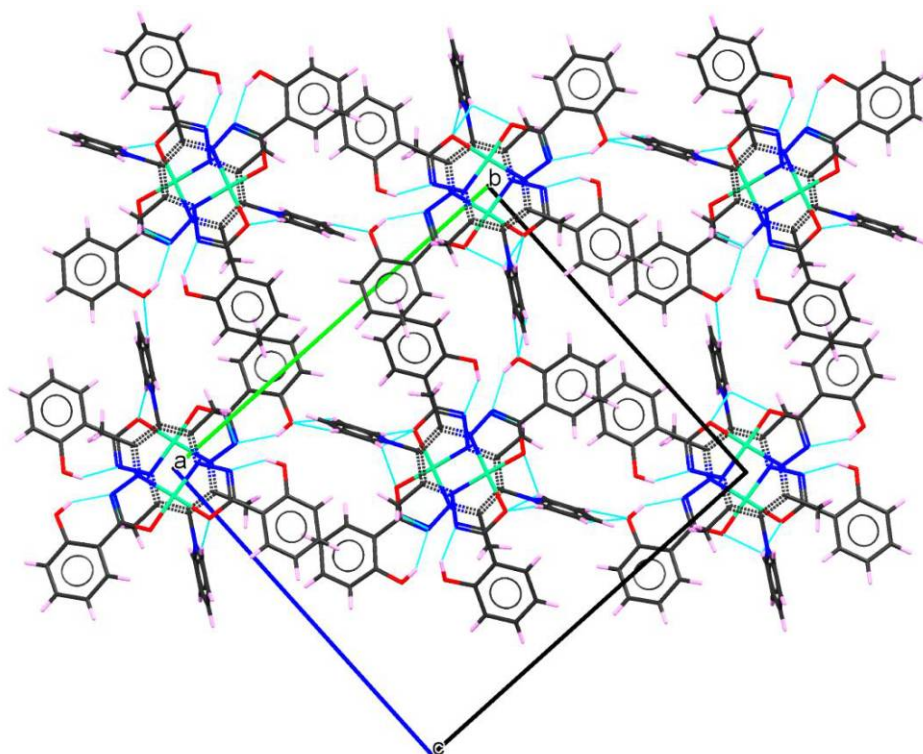
**Tableau 4.** Les liaisons hydrogène présentes dans la structure 2

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O2(intra)(Å)	0.86	1.93	2.86(1)	132°
O4-H4...N3 (intra)(Å)	0.82	1.81	2.53(1)	146°
C16-H16...N3 <sup>i</sup> (Å)	0.93	2.90	3.58(1)	131°
C16-H16...O3 <sup>i</sup> (Å)	0.93	2.82	3.67(1)	153°

Codes de symétrie : (i): x, 1-y, 1-z

La structure cristalline du troisième complexe peut être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes, ces chaînes interconnectés par des liaisons hydrogène C-H ... O intermoléculaires, observées entre les atomes d'hydrogène du pyridinium (C20-H20 et C24-H24) et les deux oxygène (O1<sup>i</sup> et O3<sup>iii</sup>, respectivement) des groupes carbonyle des molécules adjacentes (i:- x, 1-y, 1-z ; vi: 1-x, 1-y, 1-z).

Deux autres interactions C-H...O sont observées toujours avec des H du pyridinium (C21-H21 et C23-H23) et les atomes d'oxygène O4<sup>ii</sup> phénoliques des molécules adjacentes (ii: -x, 1-y, 1-z ; iii: 1-x, 1/2+y, 3/2-z). (**Fig. 21**)



**Fig. 21.** Représentation MERCURY des liaisons hydrogène du complexe 3

Les distances et les angles de ces interactions sont rassemblés dans le tableau 5

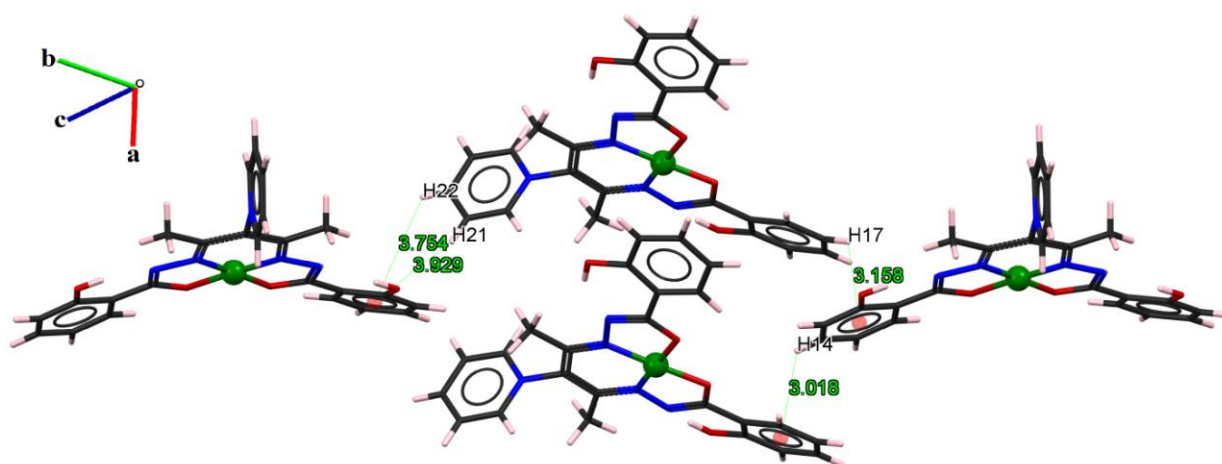
**Tableau 5.** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 3

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2...N1 (intra)( Å)	0.82	1.83	2.56 (4)	147°
O4-H4...N3 (intra)( Å)	0.82	1.92	2.64 (4)	146°
C2O—H20...O1 <sup>i</sup> (Å)	0.93	2.48	3.10 (4)	169°
C21—H21...O4 <sup>ii</sup> (Å)	0.93	2.58	3.44 (5)	155°
C23—H23...O4 <sup>iii</sup> (Å)	0.93	2.34	3.22(5)	159°
C24—H24...O4 <sup>vi</sup> (Å)	0.93	2.32	3.12 (5)	144°
C24—H24...O3 <sup>vi</sup> (Å)	0.93	2.36	3.17 (4)	146°

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



Le réseau tridimensionnel est assuré aussi par des interactions de type  $C-H\dots\pi$ , observées entre les groupes C-H (C21-H21 et C22-H22) du pyridinium et le centroïde du cycle phénolique de la molécule adjacente, avec des distances H... centroïde (cg) de 3,92 et 3,754 Å respectivement. De l'autre côté de la molécule, ces interactions sont observées entre les groupes C-H (C17-H17 et C14-H14) des cycles phénoliques et le centroïde du cycle phénolique de la molécule adjacente, avec des distances H...centroïde (cg) de 3,158 et 3,018 Å, respectivement. (**Fig. 22**).



**Fig. 22.** Représentation MERCURY des interactions  $C-H\dots\pi$  dans le complexe **3**.

Pour le complexe **4**, deux liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H ... O sont observées entre C24-H24 de la molécule de pyridine et l'atome d'oxygène O4<sup>ii</sup> phénolique de la molécule adjacente (ii: 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z) avec une distance C24... O4<sup>ii</sup> égale à 3,36(3)Å, pour la première et C23-H23 de la molécule de pyridine d'oxygène O5<sup>i</sup> du groupement cétone de la molécule adjacente (i: 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z) avec une distance C23... O5<sup>i</sup> égale à 3,20(3)Å, pour la deuxième. (**Fig. 23**)

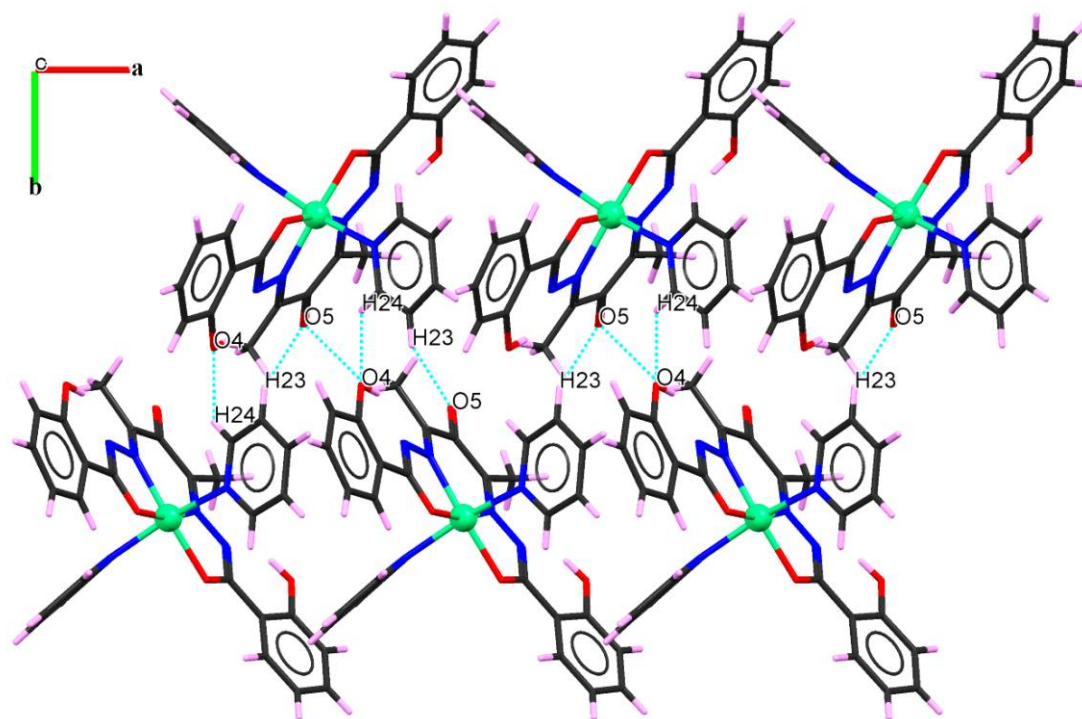


Fig. 23. Représentation MERCURY des liaisons hydrogène du complexe 4

Des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking faibles, sont observées, dans cette structure, entre les centroïdes des molécules de pyridine de chaque deux molécule adjacente formant des dimères avec une distance de 3.902 Å. (Fig. 24)

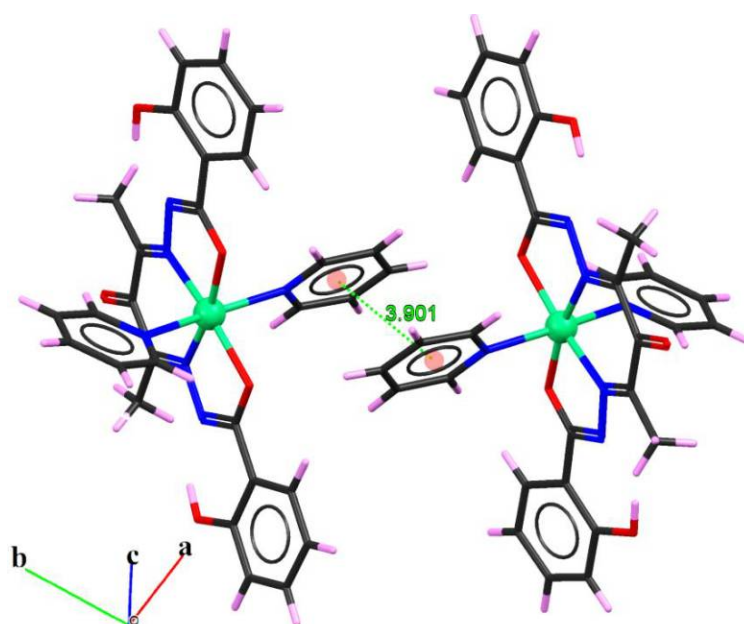


Fig. 24. Représentation des  $\pi$ - $\pi$  stacking du complexe 4

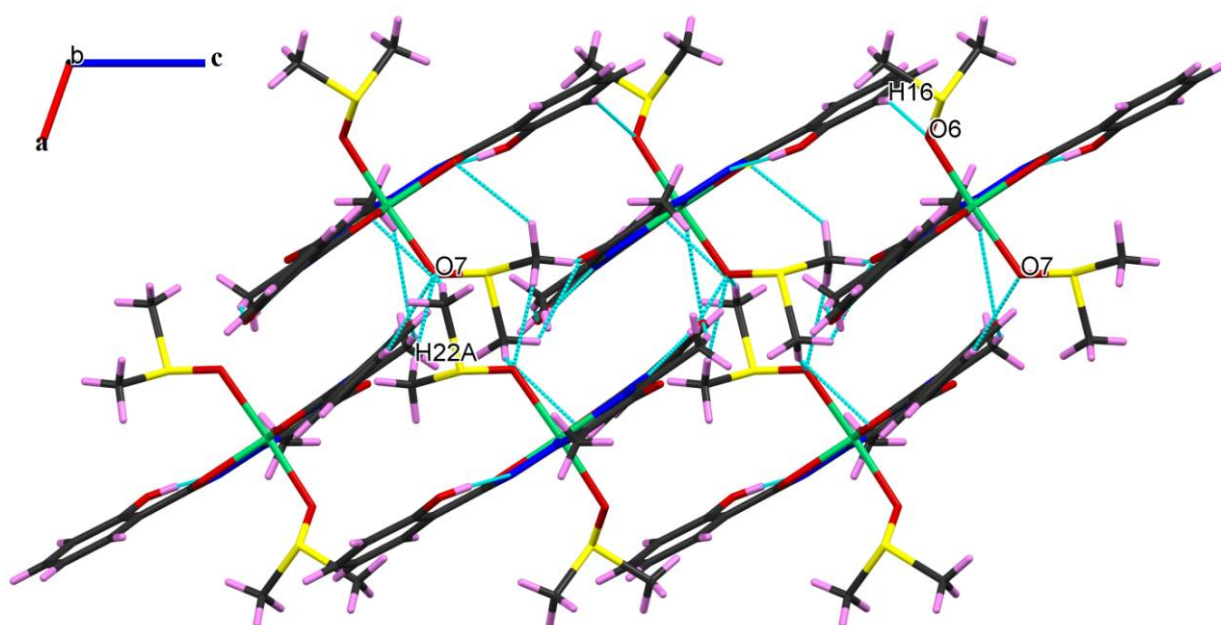
Les différentes liaisons hydrogène présent dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau 6.** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 1

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2...N1 (intra)( Å)	0.82	1.82	2.54 (2)	146
O4-H4...N3 (intra)( Å)	0.82	1.85	2.56 (2)	146
C23-H23...O5 <sup>i</sup> (Å)	0.93	2.41	3.20 (3)	144
C24-H24...O4 <sup>ii</sup> (Å)	0.93	2.56	3.36 (3)	146

Codes de symétrie : (i): 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z, (ii): 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z

Pour le complexe 5, la structure cristalline peut être décrite comme un réseau bidimensionnel où les molécules sont interconnectées par des liaisons hydrogène de type C-H ... O observées entre l'atome d'hydrogène C16-H16 du cycle phénolique et l'atome d'oxygène O6<sup>ii</sup> de la molécule de DMSO de la molécule adjacente (ii: x, 1/2-y, 1/2+z). De l'autre côté de la molécule, ces liaisons hydrogène sont observées entre les atomes d'hydrogène du groupement méthyle de la molécule de DMSO (C22-H22A), (C23-H23C) et l'atome d'oxygène O7<sup>i</sup> de la molécule de DMSO de la molécule adjacente (i: 2-x, 1-y, 2-z), et entre l'atome d'hydrogène (C22-H22B) du groupement méthyle de la molécule du DMSO et l'atome d'oxygène du groupement céto O5<sup>ii</sup> de la molécule adjacente (ii: 2-x, -y, 1-z). (**Fig. 25**).



**Fig. 25.** Représentation MERCURY des liaisons hydrogène dans le complexe 5

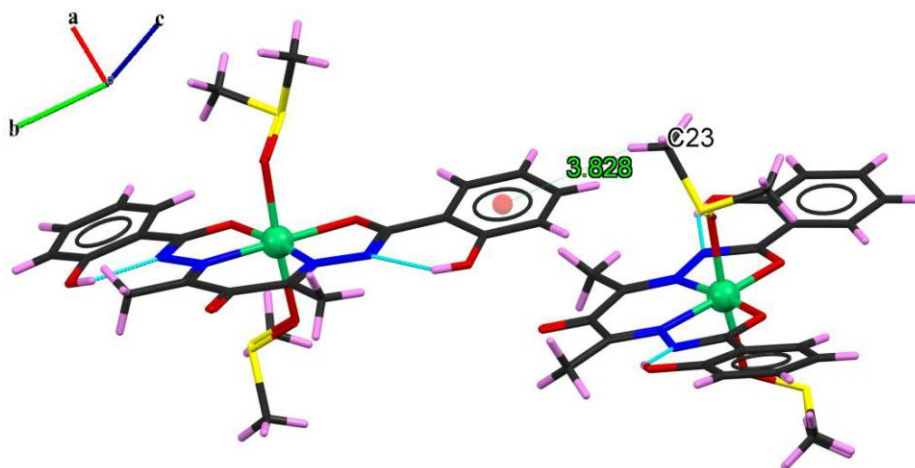
Les différentes liaisons hydrogène présent dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau 7.** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 5

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2...N1 (intra)( Å)	0.82	1.85	2.57(2)	147°
O4-H4...N3 (intra)( Å)	0.82	1.83	2.55(2)	146°
C23-H23C...O7 <sup>i</sup> (Å)	0.96	2.62	2.53(2)	158°
C16-H16C...O6 <sup>ii</sup> (Å)	0.93	2.50	3.36(2)	156°
C22-H22A...O7 <sup>i</sup> (Å)	0.96	2.57	3.47(2)	158°
C23-H23C...O1 <sup>i</sup> (Å)	0.96	2.63	3.28(2)	126°
C22-H22B...O5 <sup>ii</sup> (Å)	0.96	2.65	3.24(2)	121°

Codes de symétrie: (i):2-x, 1-y, 2-z, (ii): x, 1/2-y, 1/2+z

Un autre type d'interaction intermoléculaire de type C-H ...  $\pi$  conduite à un réseau tridimensionnel des molécules. Cette interaction est observée entre le groupement méthyle (C23-H23A du DMSO) et le centroïde du cycle phénolique d'une autre molécule avec une distance H...Cg de 3.82 Å et un angle de 161.05°. (**Fig. 26**)



**Fig. 26.** Représentation MERCURY des interactions C-H... $\pi$  dans le complexe 5

### III. Complexes du cuivre :

#### III-1. Procédures générales de synthèse

Les trois complexes ont été synthétisés *in situ*, en faisant réagir le salicylhydrazide avec le chlorure de cuivre dans différentes conditions.

Le complexe [Cu(II)(L-O)(DMSO)] (6) a été obtenu à partir du chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.017 g,  $10^{-4}$  Mol) avec le salicylhydrazide (0.0304 g,  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol) dans le DMSO.

Le septième complexe [Cu(II)(py)L'] a été obtenu de la même façon en utilisant un mélange pyridine/méthanol (1/4). Le même mode opératoire a été suivi pour le huitième complexe [Cu(II)(Hdmpz)L'] mais sans pyridine. Toutes les réactions ont été réalisées en présence de quelques gouttes d'acétylacétone.

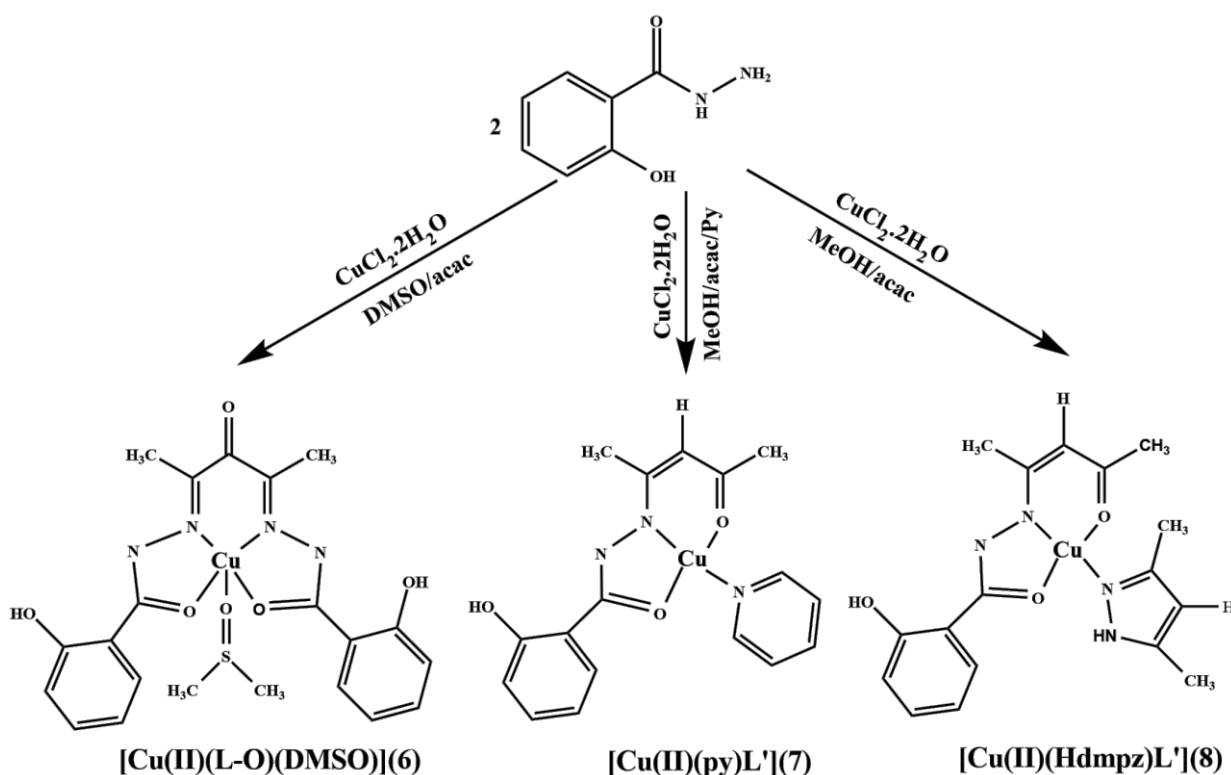
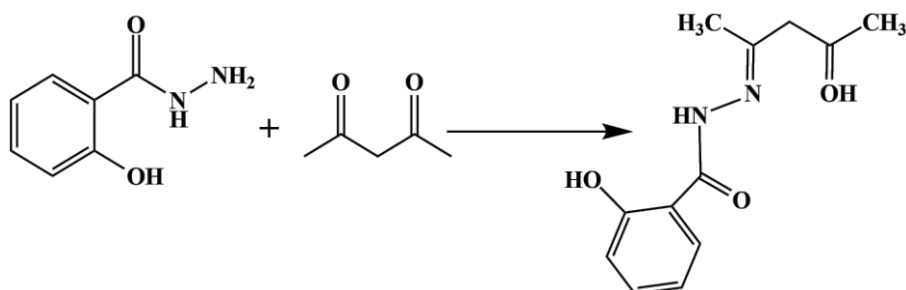


Schéma 6. Synthèse des complexes de base de Schiff à base de cuivre

L'utilisation du chlorure de cuivre a conduit à deux types de base de Schiff : symétrique tétradente (présentée dans la partie précédente) dans le cas du complexe **6** et asymétrique tridente pour les complexes **7** et **8**. La formation de la base de Schiff acétylacétonate (salicylhydrazone) ( $H_2L'$ ) peut être expliquée par une simple condensation de l'amine du salicylhydrazide avec le groupement carbonyle de l'acétylacétone. (*Schéma 7*)



*Schéma 7. Formation du ligand base de schiff asymétrique  $H_2L'$ .*

### III. 2. Résultats et discussion

Ces composés ont été déterminés par diffraction des RX sur monocristal. Les formules de ces composés ont été confirmées par l'analyse élémentaire. Les résultats sont résumés dans le tableau 7.

*Tableau 7. Analyse élémentaire des produits.*

	rendement	Couleur	C%		H%		N%	
			Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu
(6)	12.20%	vert	48.27	48.02	4.21	4.04	10.72	10.51
(7)	73.50%	vert	54.41	54.23	4.53	4.36	11.20	11.04
(8)	11.06%	rose	52.05	51.93	5.10	4.89	14.28	13.91

#### III.2.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe **7** a été enregistré dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000  $cm^{-1}$  sur un spectromètre Perkin Elmer GX FT-IR 2000. Le spectre a été à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit.

Des bandes de vibration correspondantes aux O-H sont observées dans le composé **7** dans la plage allant de 3100 à 3500  $cm^{-1}$ , cette fréquence étant abaissée en raison des liaisons hydrogène intramoléculaires.

Des bandes moyennes à fortes sont observées entre 1591 et 1604 cm<sup>-1</sup> dans le spectre, ce qui correspond probablement au fragment conjugué –C-N-N présent dans ce ligand.

Dans ce spectre, nous remarquons l'absence des bandes caractéristiques au groupement C=O, ce qui est compatible avec la forme énolate du ligand (L)<sup>2-</sup>. Les composés **6** et **8** n'ont pas été caractérisés par cette technique par manque de produit.

### III. 2. 2. Étude structurale par diffraction des RX sur monocristal :

Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des trois structures sont rapportées dans le tableau 8.

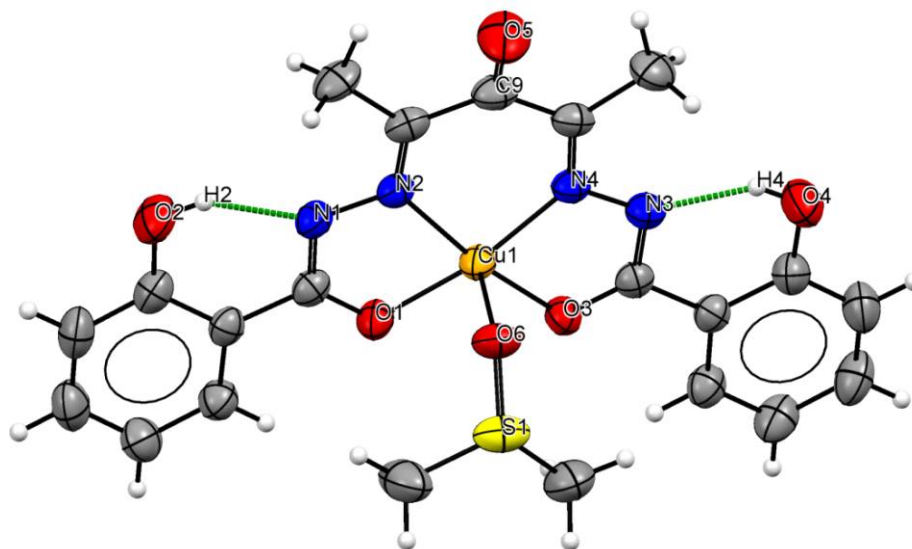
**Tableau 8 : Données Cristallographiques des composés 6, 7 et 8**

<b>Données cristallographiques</b>			
<b>Formule chimique</b>	<b>(6)</b> C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	<b>(7)</b> C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	<b>(8)</b> C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
<b>Masse moléculaire(g/mol)</b>	522.02	374.87	391.91
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P-I
<b>Paramètre de maille</b>	a=15.073(7)Å b = 7.705(3)Å c=19.150(9)Å β = 94.688(2)°	a= 9.281(4)Å b= 17.368(6)Å c= 10.676(4)Å β= 110.510(5)°	a=8.060(5)Å b=10.704(5)Å c=10.980(5)Å α =110.344(5)° β = 95.867(5)° γ = 96.647 (5)°
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	2216.81 (17)	1611.96(12)	871.8 (8)
<b>Z</b>	4	4	2
<b>μ(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.13	1.09	1.28
<b>F (000)</b>	1076	772	406
<b>Conditions d'enregistrement</b>			
<b>Diffractomètre</b>	Bruker APEX-II CCD		
<b>Température(K)</b>	296	293	293
<b>Réflexions mesurées</b>	22869	26166	15421
<b>Réflexions indépendantes</b>	5529	3066	5071
<b>réflexions I&gt;2σ(I) ; Rint</b>	3450 ; 0.052	3022 ; 0.056	3010 ; 0.045
<b>θ min - θ max</b>	2.4° - 28.4°	2.3° - 26.00°	2.6° - 30.1°
<b>h ; k ; l</b>	-20/19 ; -8/10 ; -25/25	-10/11 ; -20/21 ; -13/13	-10/11 ; -15/15 ; -15/15
<b>Affinement</b>			
<b>R [F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)] ; wR (F<sup>2</sup>).</b>	0.042 ; 0.102	0.098 ; 0.18	0.050; 0.126
<b>S (GooF)</b>	0.99	1.50	1.01
<b>Densité min; Densité max.(e/Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.44 ; 0.32	-1.26 ; 0.72	-0.32; 0.35

### III. 2. 3. Description structurale

#### III.2. 3. a. Description structurale du complexe 6 :

La structure moléculaire du complexe **6** montre que c'est un monomère de coordination de base de schiff tétradentate symétrique représenté sur la **figure 27**.

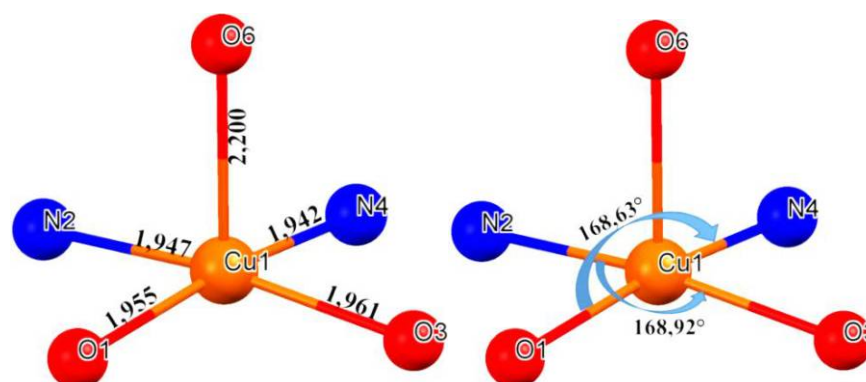


**Fig. 27.** Présentation Ortep du complexe **6**

Dans ce type de complexe l'ion métallique a une coordination de cinq, le paramètre  $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ ,  $\tau = 0$  pour une pyramide à base carrée parfaite et  $\tau = 1$  pour une bipyramide trigonale parfaite [13], les valeurs des angles O3-Cu-N2 et N4 -Cu-O1 sont respectivement égaux à 168,93 (8) ° et 168,35 (8) ° (**Fig. 28**). La valeur de  $\tau$  est 0,009, ce qui indique que la géométrie du centre Cu<sup>II</sup> tend vers la géométrie de la pyramide à base carrée parfaite.

La base carrée de la pyramide est occupée par deux atomes d'azote N2, N4 à 1,947(2)Å, 1,942(2)Å respectivement et deux atomes d'oxygène O1, O3 à 1,954(17)Å, 1,960(18)Å respectivement du ligand L<sup>2-</sup> (**Fig. 28**), la coordination de Cu<sup>II</sup> est complétée à cinq par l'atome d'oxygène O6 de la molécule de DMSO en position apicale à 2.199(16), les différentes distances données sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour des complexes de Cu(II)[14, 15, 23].

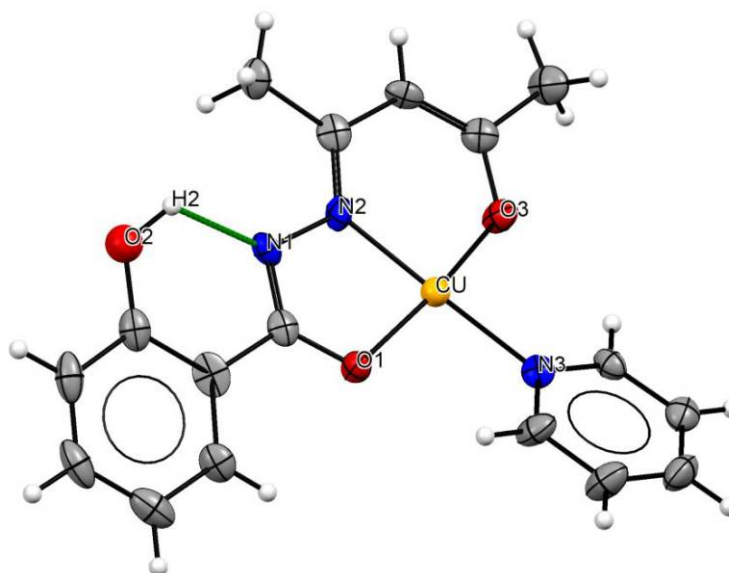




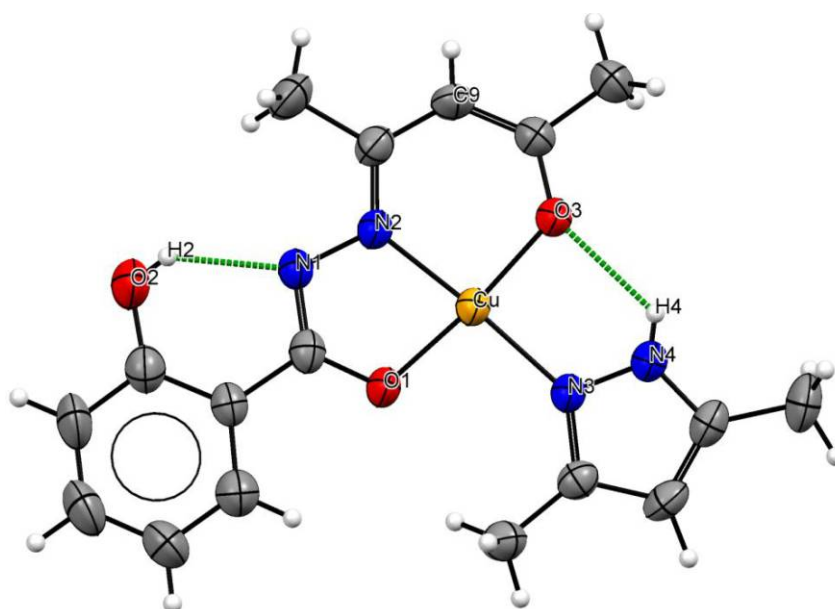
*Fig. 28. Sphère de coordination du complexe 6*

### *III.2. 3. b. Description structurale des complexes 7 et 8 :*

Les structures moléculaires des complexes 7 et 8 montrent que c'est des monomères de coordination de base de Schiff asymétrique  $L^{2-}$  représentées sur les *Figure 29* et *30*.



*Fig. 29. Présentation Ortep du complexe 7*



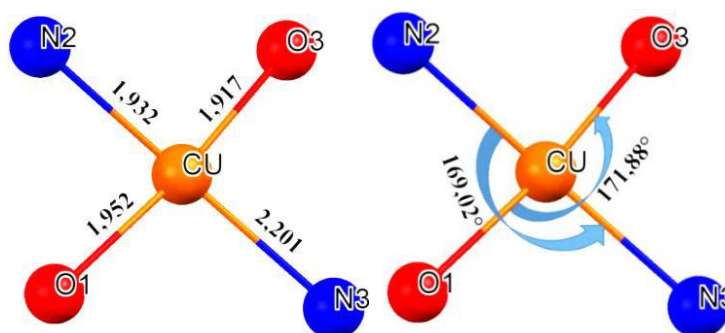
**Fig. 30.** Présentation Ortep du complexe **8**

Le complexe **7** cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$  et les paramètres de maille suivant:  $a = 9.2815(4)\text{Å}$ ,  $b = 17.3683(6)\text{Å}$ ,  $c = 10.6763(4)\text{Å}$  et  $\beta = 110.510(5)^\circ$ .

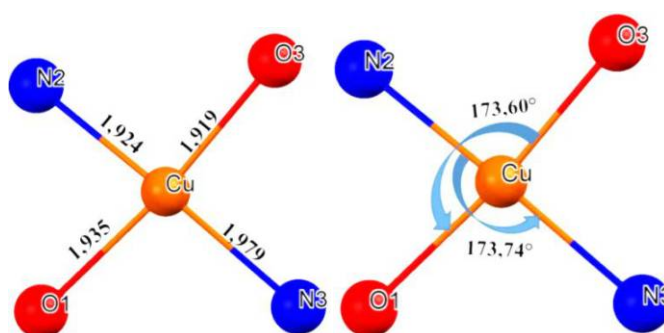
Le complexe **8** cristallise dans le système cristallin triclinique avec le groupe d'espace  $P-1$  et les paramètres de maille suivant :  $a = 8.060(5)\text{Å}$ ,  $b = 10.704(5)\text{Å}$ ,  $c = 10.980(5)\text{Å}$   $\alpha=110.344(5)^\circ$ ,  $\beta = 95.867(5)^\circ$ ,  $\gamma=96.647(5)^\circ$ .

Les valeurs des angles des complexes **7** et **8**  $O1-Cu-O3$  et  $N2-Ni-N3$  sont égaux à  $171.88^\circ$ ,  $169.02^\circ$  (**Fig31**) et  $173.74^\circ$ ,  $173.60^\circ$  (**Fig32**) respectivement, les valeurs de  $\tau$  sont de 0.13 et 0.089 respectivement, indiquant que la géométrie du centre  $Cu^{II}$  tend vers une géométrie de type plan carrée pour les deux composés. Dans chaque cas, l'ion métallique est entouré par deux atomes d'oxygènes  $O1$  et  $O3$  des groupements carbonyles et un atome d'azote  $N1$  du groupement imine du ligand tridentate ( $L^{-2}$ ). La sphère de coordination est complétée par un atome d'azote  $N3$  de la molécule de pyridine dans le complexe **7** et un atome d'azote  $N3$  de la molécule de pyrazole dans le complexe **8**. Les atomes d'azote sont dans un arrangement trans autour de l'atome de Cu. Les distances de liaisons  $Cu-N2$ ,  $Cu-N3$ ,  $Cu-O1$  et  $Cu-O3$  sont  $1.923\text{Å}$ ,  $2.021\text{Å}$ ,  $1.952\text{Å}$  et  $1.917\text{Å}$  respectivement dans le complexe **7** (**Fig31**) et  $1.924$ ,  $1.979$ ,  $1.935$  et  $1.919\text{Å}$  respectivement, dans le complexe **8**. (**Fig. 32**)

Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs trouvées dans d'autres complexes de cuivre à coordination  $N_2O_2$  [17, 24].



*Fig. 31. Sphère de coordination du complexe 7*



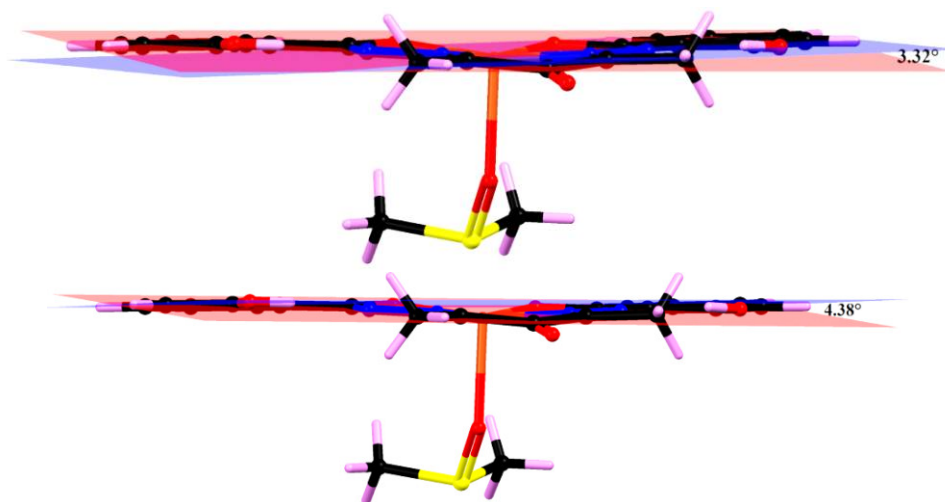
*Fig. 32. Sphère de coordination du complexe 8*

### *III.2. 3. c. Études de la planéité des molécules dans les complexes 6-8 :*

Dans le complexe **6**, la valeur de la déviation mesurée entre le plan qui contient les atomes N2, N4, O1 et O3 et l'atome central  $Cu^{II}$  est  $0.180\text{Å}$ , et la distance entre le plan qui contient les trois métallocycles (un cycle  $C_3N_2Cu$  à six chaînons et deux cycles  $CON_2Cu$  à cinq chaînons) avec l'atome central  $Cu^{II}$  est de  $0.187\text{Å}$ .

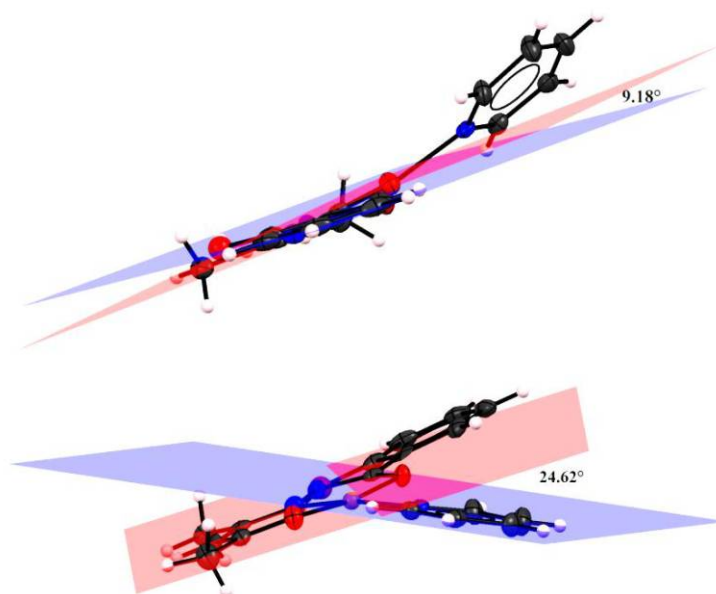
Dans les structures **7** et **8**, les valeurs des déviations mesurées entre le plan carré qui contient les atomes N2, N3, O1 et O3 et les ions métalliques  $Cu^{II}$  sont  $0.035$  et  $0.023\text{Å}$ , respectivement. Dans le cas du ligand ( $L^{2-}$ ), La coordination mène à une formation des deux métallocycles, le premier  $C_3NOCu$  à six chaînons et le deuxième cycle  $CON_2Cu$  à cinq chaînons, les distances entre le plan qui contient ces deux cycles chélates et les ions  $Cu^{II}$  sont  $0.120$  pour **7** et  $0.051\text{Å}$  pour **8**.

Les angles dièdres entre les deux plans contenant les deux cycles phénoliques et le plan qui contient trois cycles chélate dans le complexe **6** ont des valeurs de  $3.32^\circ$  et  $4.38^\circ$  (**Fig. 33**). Ce qui indique une quasi planéité du ligand.



**Fig. 33.** La déviation dans la molécule du complexe **6**

Les angles dièdres, au sein du ligand, entre les plans contenant le cycle phénolique le plan qui contient deux cycles chélates sont  $9.18^\circ$  pour **7** et  $3.28^\circ$  pour **8**. Au sein de la molécule, les angles dièdres entre ces cycles chélates et la pyridine pour le complexe **7** (pyrazole pour le complexe **8**) sont  $24.62^\circ$  et  $11.46^\circ$ , respectivement. (**Fig. 34 et 35**)



**Fig. 34.** La déviation dans la molécule du complexe **7**

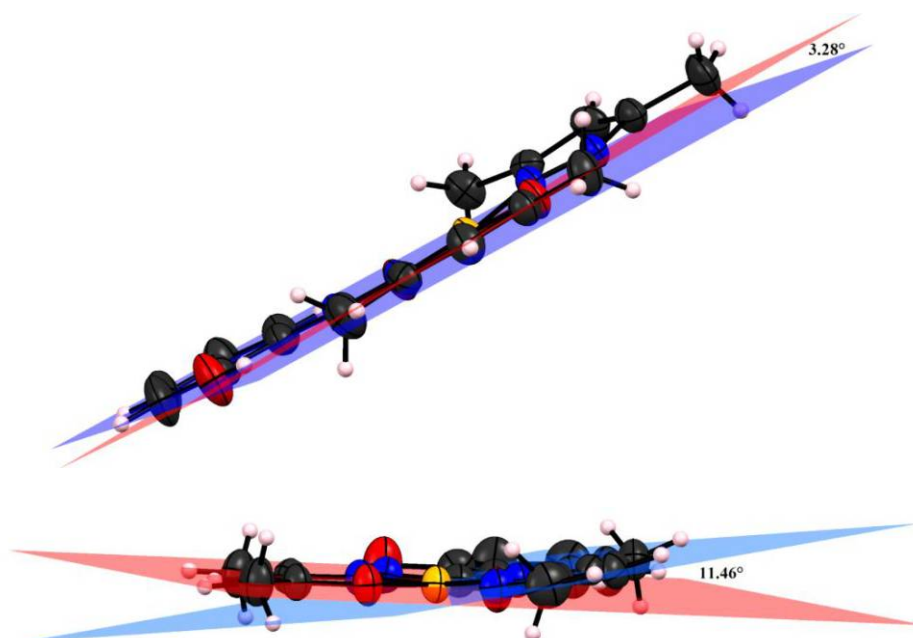


Fig. 35. La déviation dans la molécule du complexe 8

### III.2. 3. d. Études des liaisons et de la déprotonation du ligand dans les complexes 6-8 :

Pour le complexe **6**, dans le fragment  $-(O)C=N-$  les distances C-O sont de 1.277Å et C=N sont 1.343-1.340Å, ces valeurs correspondent à la forme énole du ligand [18, 19, 25, 26].

Les distances C1-O1 sont égales 1.29Å, elles sont essentiellement comprises entre 1,29Å et 1,31Å pour les formes énoliques de C-O [18, 19, 25, 26], indiquant que le ligand l'acétylacétonate (salicylhydrazone) dans les deux complexes **7** et **8** présente la forme énole du groupement amide.

Dans le complexe **6** et comme déjà mentionné dans les complexes **4** et **5**, on a remarqué dans le fragment N-C-C-C-N, les longueurs des liaisons N-C, C-C sont (1.296 et 1.297Å), (1.493 et 1.495Å) respectivement, indiquent la localisation des doubles liaisons C=N et les simples liaisons C-C dans ce fragment, ce qui est dû à l'oxydation du carbone C9 du ligand, la distance C9-O5 est de 1.220(3) Å.

Pour les complexes **7** et **8**, les distances N-C et O-C sont (1.303 et 1.316Å) et (1.302 et 1.300Å) respectivement, et les distance C-C sont (1.379 et 1.423Å) et (1.372 et 1.414Å) respectivement, indiquent une conjugaison des liaisons dans le fragment  $N \equiv C \equiv C \equiv O$ .<sup>[22]</sup>

Toutes ces valeurs sont en accord avec celles mentionnées dans la littérature pour des complexes de Cu<sup>II</sup> contenant le fragment acétylacétone. [25, 26]

Dans le complexe **6** les deux fonctions imines sont déprotonés, et la distribution de la densité électronique des charges négatives est délocalisées sur les cycles chélates à cinq chaînons [4].

Dans les complexes **7** et **8** les distances des liaisons indiquent une distribution de la densité électronique des charges négatives sur les métallocycles à six et cinq chaînons établissant. [4].

(Schéma 8)

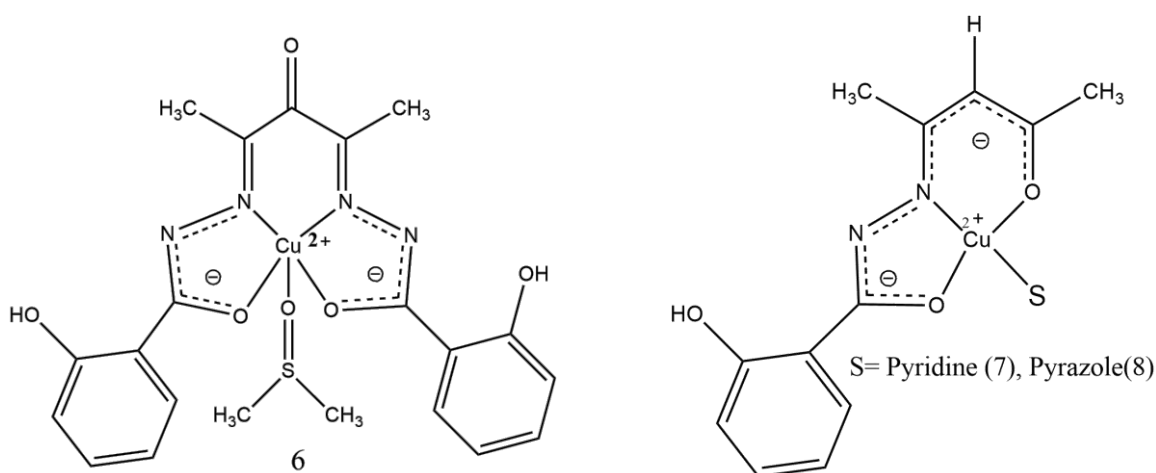
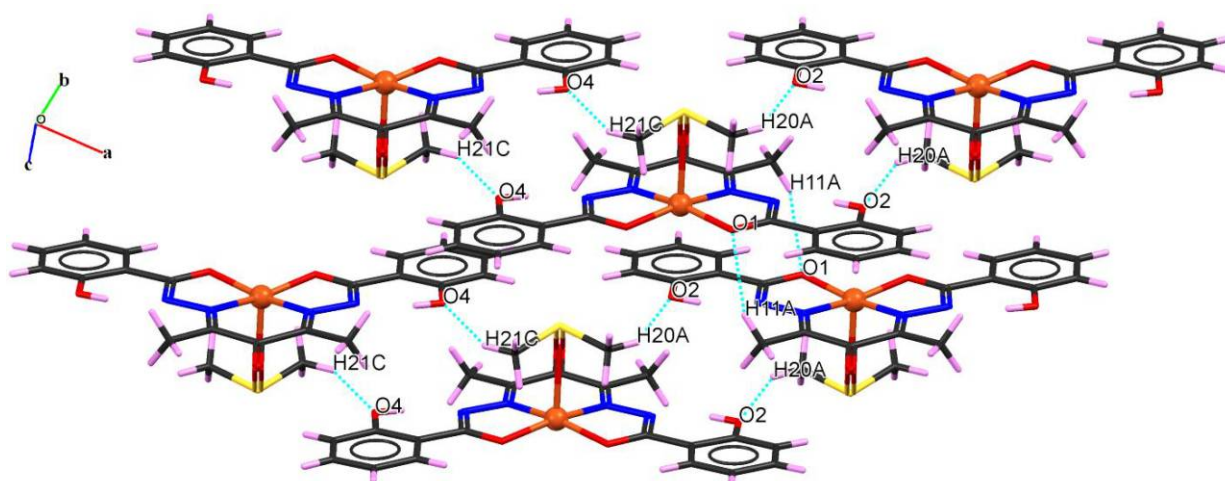


Schéma 8. Présentation des formes de résonance des composés **6**, **7** et **8**

### III.2. 3. e. Études des interactions dans les complexes 6-8 :

Les liaisons hydrogène intramoléculaires de type O-H ... N sont observées entre les atomes O-H du cycle phénolique et les atomes d'azotes du fragment imine dans les trois structures. Dans la structure **6**, ces liaisons sont observées des deux côtés du ligand, entre les atomes O2-H2...N1 et O4-H4...N3 (Fig. 27). Dans le cas du complexe **7**, une seule interaction est observée entre O2-H2 et N1 déprotoné (Fig. 29). Dans le complexe **8**, une liaison hydrogène est observée entre O2 -H2 et N1 déprotoné, un autre type d'interaction est observée entre N4-H4A de la molécule de pyrazole et O3 de l'acétylacétone (Fig. 30).

La structure cristalline du composé **6** peut être décrite comme un réseau bidimensionnel où les molécules sont interconnectées par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O. Ces interactions observées entre les méthyles (C21-H21C), (C20-H20A) de la molécule de DMSO et les atomes d'oxygène O4, O2 phénoliques, respectivement, des molécules adjacentes. Une autre interaction entre C11-H11A du groupement méthyle de l'acétylacétone et l'oxygène O1 du groupement amide de la molécule adjacente est également observée. (Fig. 36)



**Fig. 36.** Représentation MERCURY des liaisons hydrogène du complexe **6**

Toutes les liaisons intramoléculaires et intermoléculaires présentes dans la structure **6** sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau 9.** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe **6**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2...N1 (intra)( Å)	0.82	1.81	2.53(3)	147°
O4-H4...N3 (intra)( Å)	0.82	1.81	2.53(3)	147°
C2O-H20A...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.96	2.48	3.30(3)	145°
C21-H21C...O4 <sup>ii</sup> (Å)	0.96	2.51	3.35(5)	146°
C11-H11A...O1 <sup>iii</sup> (Å)	0.96	2.58	3.47(3)	155°

Codes de symétrie : (i): -x, -y, 1-z, (ii): 1-x, 1-y, 1-z, (iii): -x, 1-y, 1-z.

Un autre type d'interaction faible est présent dans cette structure de type C-H... $\pi$ , sont observées entre les atomes d'hydrogène (C11-H11C et C12-H12A) du groupement méthyle de l'acétylacétone et les centroïdes du cycle phénolique, avec des distances de 2.729 et 2.734 Å (**Fig. 37**)

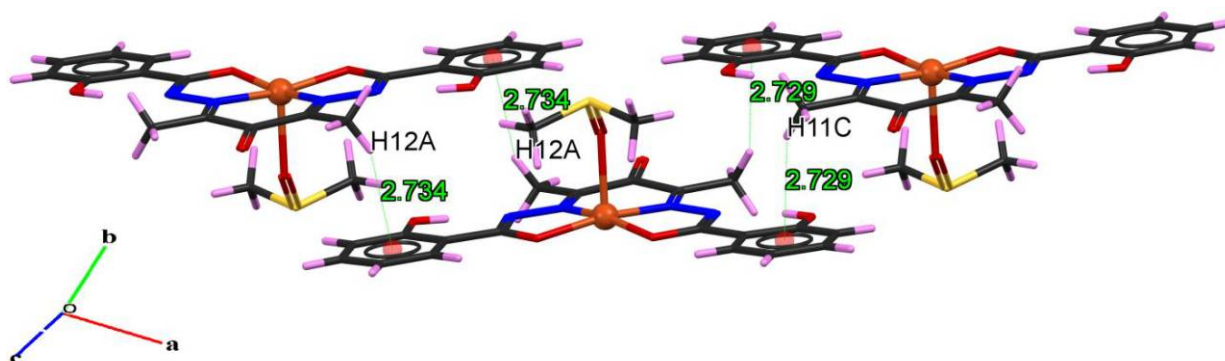


Fig. 37. Représentation MERCURY des interactions C-H... $\pi$  dans le complexe 6

Dans le complexe 7 les molécules sont connectées entre elles sous forme de couches en zigzag pour former un réseau tridimensionnel, via des liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O entre le carbone C5-H5 du cycle phénolique et l'atome d'oxygène O2 phénolique de la molécule adjacente. Deux autres interactions sont aussi observées entre les carbones (C12-H12C) et (C11-H11C) des méthyles de l'acétylacétone et l'oxygène O1 du carbonyle de la molécule adjacente. (Fig. 38)

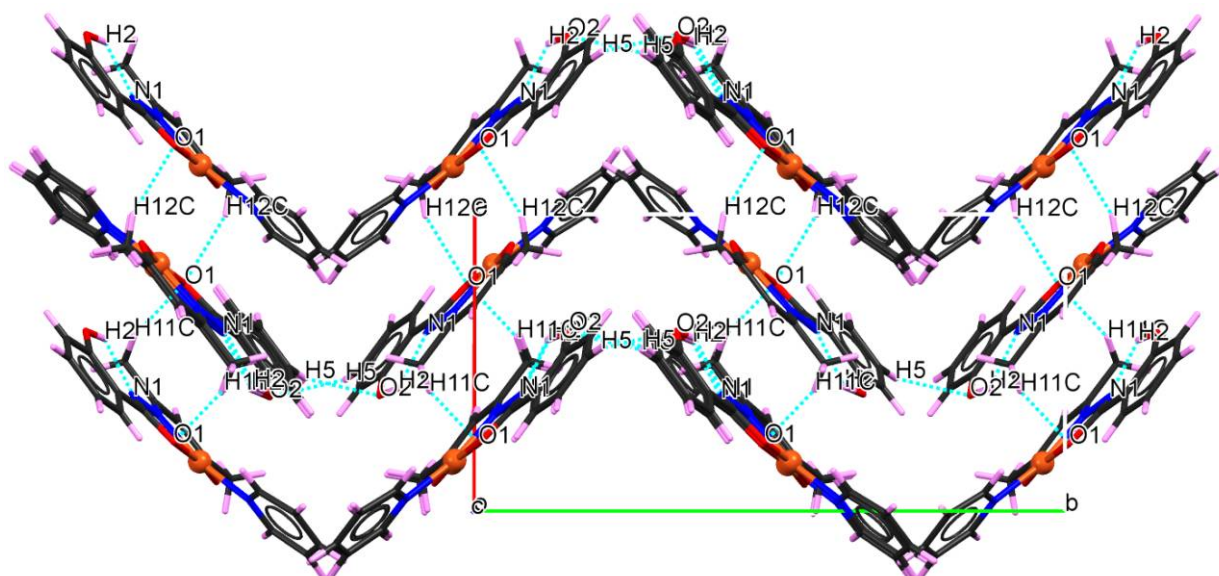


Fig. 38. Représentation MERCURY des liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe 7



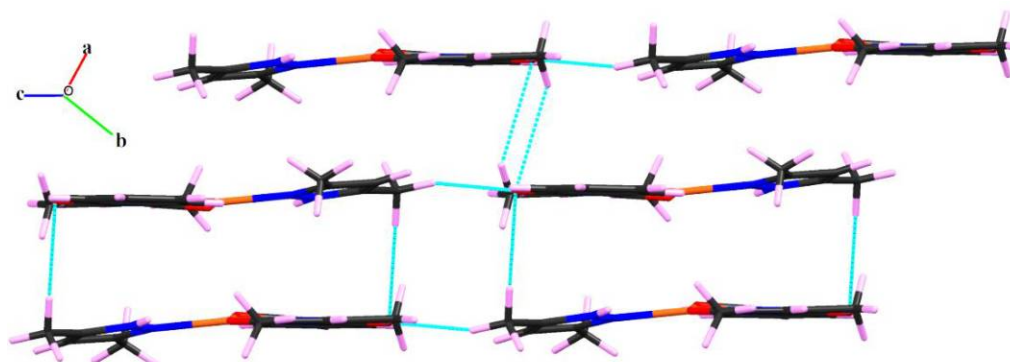
Toutes les liaisons intramoléculaires et intermoléculaires présentes dans la structure **7** sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau 10.** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe **7**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2...N1 (intra)( Å)	0.96	1.87	2.55	123°
C5-H5...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.93	2.53	3.36	150°
C12-H12C...O1 <sup>ii</sup> (Å)	0.96	2.52	3.37	148°
C11-H11C...O1 <sup>ii</sup> (Å)	0.96	2.68	3.59	160°

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

La structure cristalline de **8** peut être décrite comme un réseau de chaînes bidimensionnelles. (**Fig. 39**)



**Fig. 39.** Représentation MERCURY du réseau bidimensionnel du complexe **8**

Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O, observées entre (C17-H17B), (C17-H17C) de la molécule de pyrazole et l'atome l'oxygène O2 phénolique de la molécule adjacente et entre le carbone C11-H11A du méthyle de l'acétylacétone et l'oxygène O2 phénolique de la molécule adjacente. (**Fig. 40**)

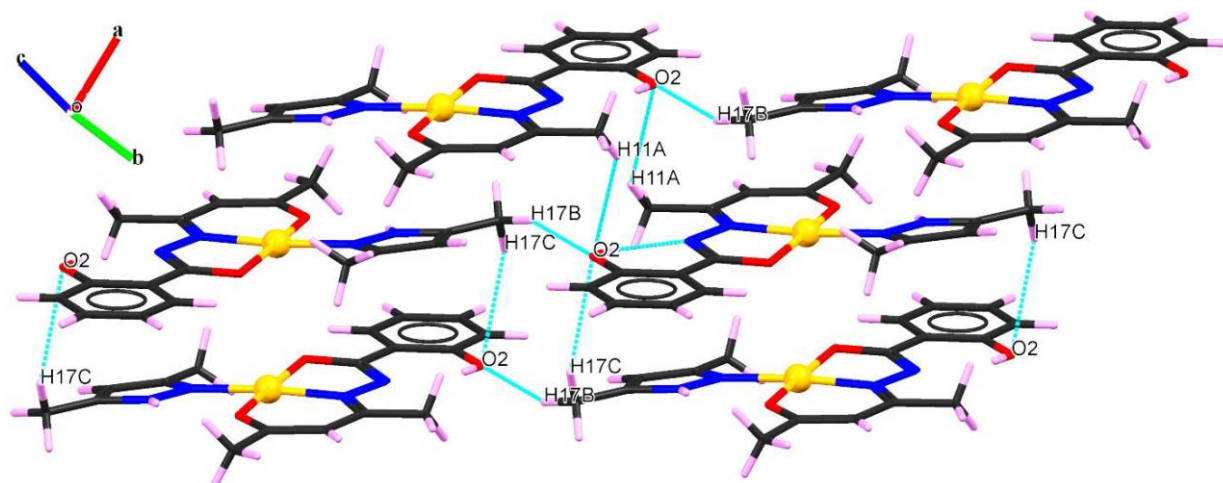


Fig. 40. Représentation MERCURY des liaisons hydrogène intermoléculaires dans le complexe 8

Toutes les liaisons intramoléculaires et intermoléculaires présentes dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 11. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 8

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O2-H2...N1 (intra)( Å)	0.71(4)	2.00(4)	2.569 (4)	138°(4)
N4-H4A...O3 (intra)( Å)	0.74(3)	2.16(3)	2.666 (3)	126°(3)
C17-H17b...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.96(3)	2.58(3)	3.477 (3)	156°(3)
C11-H11A...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.96(3)	2.90(3)	3.684 (3)	138°(3)
C17-H17C...O2 <sup>ii</sup> (Å)	0.96(3)	2.82(3)	3.518(3)	130°(3)

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

## IV. Activités biologiques

### IV.1. Matériel et méthodes

Un antioxydant peut être défini comme toute substance lorsqu'elle est présente à de faibles concentrations, par rapport à ceux du substrat oxydable, retarde ou inhibe considérablement l'oxydation de ce substrat. Les activités antioxydantes des composés de base de Schiff sont attribuées à leurs propriétés multifonctionnelles, agissant principalement comme des piègeurs de radicaux, agents réducteurs et chélateurs d'ions de métaux de transition [29, 30]

L'activité anti oxydante *in vitro* des composés **1**, **4**, **5** et **7** a été évaluées *vis-à-vis* le radical instable le **2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl** (DPPH<sup>°</sup>) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ont été comparées à l'antioxydant standard, l'acide ascorbique.

#### IV.1.1. Estimation de l'activité anti oxydante

##### IV.1.1. a. Activités de piégeage des radicaux (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) (DPPH).

Pour évaluer l'activité anti-radicalaire, nous avons utilisé la méthode du DPPH<sup>°</sup> (2,2- diphényl-1-picrylhydrazyl) selon le protocole décrit par Blois *et al* [27]. Dans ce test les antioxydants réduisent le radical de 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH<sup>°</sup>) ayant une couleur violette en un composé jaune, le diphénylpicrylhydrazine (DPPH-H), dont l'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons selon la réaction suivante :

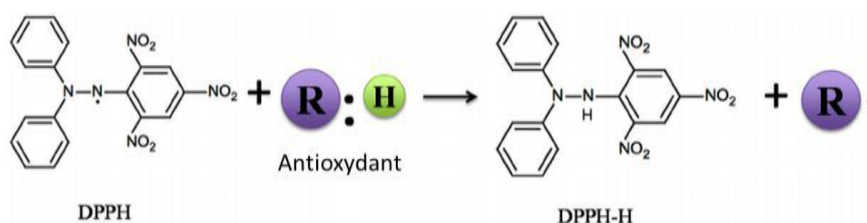


Schéma 8. Formation du (DPPH-H).

Le mélange réactionnel contient : 1 ml de échantillons d'essai (**1**, **4**, **5**, **7** ou l'acide ascorbique) à une concentration de 25-75 µg/ml et 1 ml d'une solution méthanoïque de DPPH<sup>°</sup> à 0,002% (p/v). Le CCBE, le standard et le DPPH<sup>°</sup> sont tous préparés dans le méthanol. Après 20 minutes

d'incubation à l'obscurité et à température ambiante, l'absorbance est lue à 517 nm. Le pourcentage d'inhibition du radical DPPH est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Activité antiradicalaire (\%)} = [(DOc - DOt) / DOc] \times 100 \dots \text{Equation(1) Où :}$$

DOc : l'absorbance du contrôle

DOt : Absorbance des composés ou de l'acide ascorbique.

#### **IV.1.1. b. Activité de piégeage du peroxyde d'hydrogène**

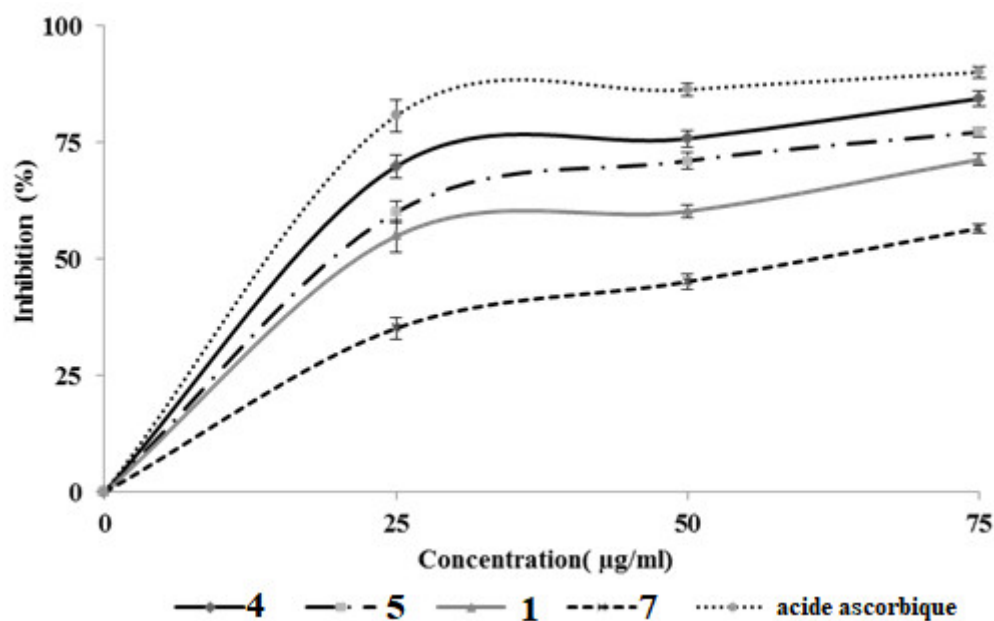
L'activité des composés **1**, **4**, **5** et **7** vis-à-vis le piégeage du peroxyde d'hydrogène a été déterminée selon la méthode de Ruch et *al.* [28]. Le mélange réactionnel contient : 1ml d'échantillon (composés **1**, **4**, **5** et **7** ou acide ascorbique) à différentes concentrations (25-75 µg/ml), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(0,6ml, 40mM) et 1,4ml de tampon phosphate (pH 7,4). Après 10 min d'incubation, l'absorbance est lue contre un blanc sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le pourcentage de d'inhibition (%) est calculé par l'équation (1).

### **IV.2. Résultats et discussion**

#### **VI.2.a. Activité antioxydante**

. Pour étudier l'activité antioxydante *in vitro* des composés **1**, **4**, **5** et **7**, deux méthodes ont été adoptées *viz*, DPPH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En raison de leur capacité à donner de l'hydrogène, les antioxydants peuvent réduire le radical libre DPPH<sup>°</sup> en DPPH<sub>2</sub>, avec une diminution de l'absorbance à 517 nm [31]. Comme représenté dans la **Figure 1**, les composés **1**, **4**, **5** et **7** et le standard piègent le radical DPPH<sup>°</sup> d'une manière dépendante de la dose. L'effet piégeant des composés synthétisés et le standard sur le radical DPPH<sup>°</sup> ( l'acide ascorbique, **1**, **4**, **5** et **7**) sont (90%, 71,4%, 84,8%, 77,1% et 56,6%) à une concentration de 75µg / ml, respectivement. Ces résultats indiquent que les composés testés ont un effet notable sur le piégeage du radical libre, le DPPH<sup>°</sup> et ce qu'est remarquable que les complexes de Ni montrent une activité antioxydante supérieure à celle du complexe de Cu. Les études de la relation structure-activité ont révélé que le groupe donneur d'électrons dans les cycles phénoliques augmente l'activité antioxydante des composés à base de schif [32, 33]. Taha et *al* [34] ont observé que les composés actifs de la série portent un groupe -OH sur le cycle phénylique. Dans le cas du plus grand nombre de groupe OH, l'activité sera plus élevée. Les dérivés contenant des groupes di-OH se sont révélés plus actifs que les mono-OH, les composés **4** et **5** qui contiennent deux cycles phénoliques sont

les composés les plus actifs de cette série, tandis que les composés **1** et **7** qui avec un cycle phénolique ne présentent qu'une activité légèrement plus faible que les composés **4** et **5**.

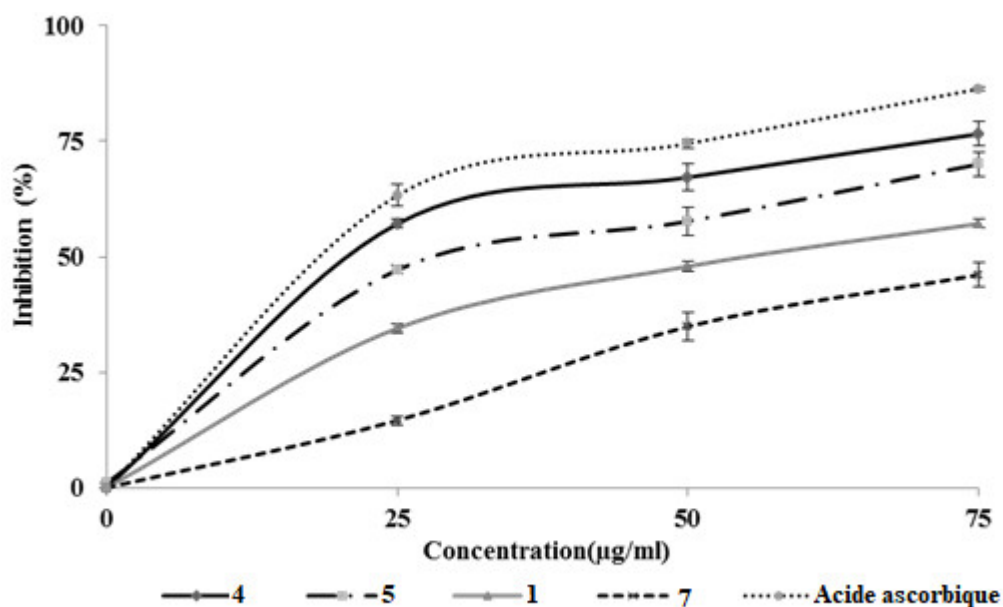


**Fig. 41.** Activité de piégeage des radicaux libres de **1**, **4**, **5**, **7** et de l'acide ascorbique par la radicale DPPH. Les données sont moyennes  $\pm$  écart-type ( $n = 3$ ).

#### IV.2.b. Activité de piégeage du peroxyde d'hydrogène

Le  $H_2O_2$  joue un rôle important en tant qu'une molécule intermédiaire dans la production d'espèces réactives toxiques de l'oxygène. Bien que  $H_2O_2$  ne soit pas une molécule hautement réactive, il peut parfois être toxique pour les cellules et les systèmes alimentaires, car il peut donner naissance à des radicaux hydroxyles et à l'oxygène singulet en réagissant avec des ions de métaux de transition (fer et cuivre). Par conséquent, le piégeage  $H_2O_2$  par des antioxydants naturels ou synthétiques est important pour la protection des systèmes biologiques [35]. La mesure de l'activité de piégeage du  $H_2O_2$  est une méthode utile pour déterminer la capacité de l'antioxydant à diminuer le niveau de pro-oxydants tels que le  $H_2O_2$ . Comme montre la **Figure 42**, les composés synthétisés et le standard ont également démontré une activité contre le  $H_2O_2$  d'une manière dépendante de la concentration. L'effet piégeant des composés synthétisés et le standard vis-à-vis le  $H_2O_2$  (l'acide ascorbique, **1**, **4**, **5** et **7**) sont (86,2%, 57,8 %, 76,5%, 70,0% et 46,1%) à une concentration de 75µg/ml, respectivement. D'après les résultats ci-dessus, nous pouvons conclure que les composés synthétisés contenant le nickel (**1**, **4**, **5**) sont plus puissants

piégeurs de radicaux libres que le composé **7** qui contient du Cuivre [36, 37]. Parmi les composés synthétisés, le complexe **4**, qui contient deux molécule de pyridine présente une bonne activité avec un maximum de radicaux libres piégeurs [38].



**Fig. 42.** *Activité de piégeage du peroxyde d'hydrogène des 1, 4, 5, 7 et l'acide ascorbique. Les données sont moyennes ± écart-type (n=3).*

## V. Propriétés catalytique du complexe 4

Des test de catalyse d'oligomérisation ont été réalisés sur un des complexes obtenus à savoir le  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{py})_2]$  (**4**). L'obtention des autres composés avec de faibles quantités n'a pas permis de compléter cette étude, sachant que les complexes avec une géométrie plan carré sont les meilleurs candidats pour la catalyse. Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus après des tests de catalyse d'oligomérisation sur le complexe **4**.

BILAN ESSAI N°	AD2 Algérie				T°C	30
					Pression(Bar)	10
SOLVANT	Toluene	MASSE MOL	92			
Ni (MOLE)	4,00E-05					
DUREE (MIN)	35				EADC/Ni	10
C2= ENTREE en g	22			22	MAO	0
VOLUME GAZ 1	2,5				total vol solvant (mL)	15
POIDS LIQUIDE	36,52				utilisation de la calotte en verre	
PE	0					
MASSE CATA totale						
% POIDS CPV	GAZ 1	ALPHA GAZ 1			LIQUIDE	ALPHA LIQUID
ETHYLENE	29,09				0,01	
ETHANE	0,00				0,00	
BUTENES	70,01	13,30			29,33	3,89
HEXENES	0,85	0,04			14,50	0,39
OCTENES	0,00	0,00			2,12	0,04
DECENES	0,00	0,00			0,42	0,02
C12=+	0				0,00	0,00
C14=	0				0,00	
C16=	0				0,00	
C18=	0				0,00	
C20=	0				0,00	
C22=+	0				0,00	
ETHANOL	0,00				11,72	
SOLVANT	0,05	Somme gaz			41,90	
n. mol gaz	2,299723146	100,00			99,99919304	
<b>BILAN MATIERE</b>						
C2= CONSOMME	20,678					
OLIGOS + PE	20,145					
PRODUITS	% POIDS	% ALPHA				
BUTENES	68,91	14,6				
HEXENES	26,48	2,8				
OCTENES	3,85	1,8				
DECENES	0,76	4,69				
C12=	0,01	100,00				
C14=	0,00					
C16=	0,00					
C18=	0,00					
C20=	0,00					
C22=+	0,00					
C10=+	0,01					
PE	0,00					
		100,00				
ACTIVITE (Golg/G Ni)	8808	8581				
Productivite	15100	14710				
TOF	31650	30834				
K	0,26					

Produit	% POIDS	% ALPHA
BUTENES	68,91	14,6
HEXENES	26,48	2,8
OCTENES	3,85	1,8
DECENES	0,76	4,69
C12=	0,01	100,00
C14=	0,00	
C16=	0,00	
C18=	0,00	
C20=	0,00	
C22=+	0,00	

**Tableau 12.** Résultats obtenus après des tests de catalyse d'oligomérisation du complexe **4**.

Les résultats obtenus montrent que le complexe **4** présente un bon rendement pour la formation des butènes.

## VI. Calcul DFT sur les complexes 1-5 :

Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués à l'aide de la version 2016 du programme Amsterdam Densité Fonctionnel (ADF), [39] développé par Baerends et ses collaborateurs [40–44]. La corrélation électronique a été traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) dans la paramétrisation de Vosko – Wilk – Nusair [45]. L'approximation de gradient généralisée BP86 [46–49] et le type hybride B3LYP fonctionnel ont été utilisés pour tous les calculs [50,51].

Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par un ensemble de base orbitale de type Slater (STO) pour H 1, C 2s et 2p, N 2s et 2p, O 2s et 2p, augmenté par avec une polarisation 3D simple  $\zeta$  pour C, N et O et avec une polarisation simple  $\zeta$  de 2p pour les atomes de H. Un jeu de base triple- $\zeta$  STO a été utilisé pour les valeurs 3d et 4s de Ni, ainsi qu'une fonction de polarisation simple -4p pour Ni

Les calculs de BP86 ont été effectués en supposant que l'approximation à noyau figé peut aller jusqu'à 1 pour C, 1 pour N, 1 pour O, 2p pour S et 3p pour le métal de la première rangée [40–44]. Des optimisations complètes de la géométrie ont été réalisées à l'aide de la méthode analytique mise en œuvre par Versluis et Ziegler [52]. Des calculs de fréquence vibratoire ont été effectués sur toutes les géométries optimisées afin de vérifier que ces structures sont des minima vrais à la surface d'énergie potentielle [53,54]. Toutes les valeurs d'énergie indiquées dans les informations supplémentaires incluent une correction énergétique du point zero. Les représentations des orbitales et des structures moléculaires ont été effectuées à l'aide des programmes ADF-GUI [55] et MOLEKEL4 [56], respectivement.

Les indices naturels fondés sur la population et les obligations Wiberg (NPAI et WBI, respectivement) [57] ont été obtenus à partir de calculs mis en œuvre dans le cadre du programme NBO 6.0 [58].

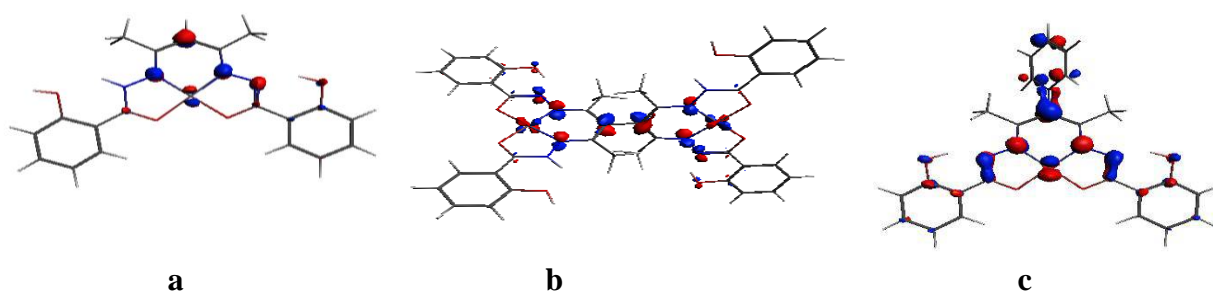
### VI.1. Optimisations géométriques

Les optimisations complètes de la géométrie ont été effectuées sur les complexes 1–5 dans leurs états de spin singulet et triplet afin de donner une image détaillée de leur liaison et de leurs structures électroniques. Pour les méthodes utilisées par BP86 et B3LYP, les structures en triplets des complexes 1 à 3 étaient très énergétiques, comparées aux structures singulets; ils ne sont donc pas abordés dans le cadre de cette étude. En effet, les structures de triplets se situent 30,0 (BP86) ou 17,0 kcal / mol (B3LYP), 27,0 (BP86) ou 48,9 kcal / mol (B3LYP) et 19,2



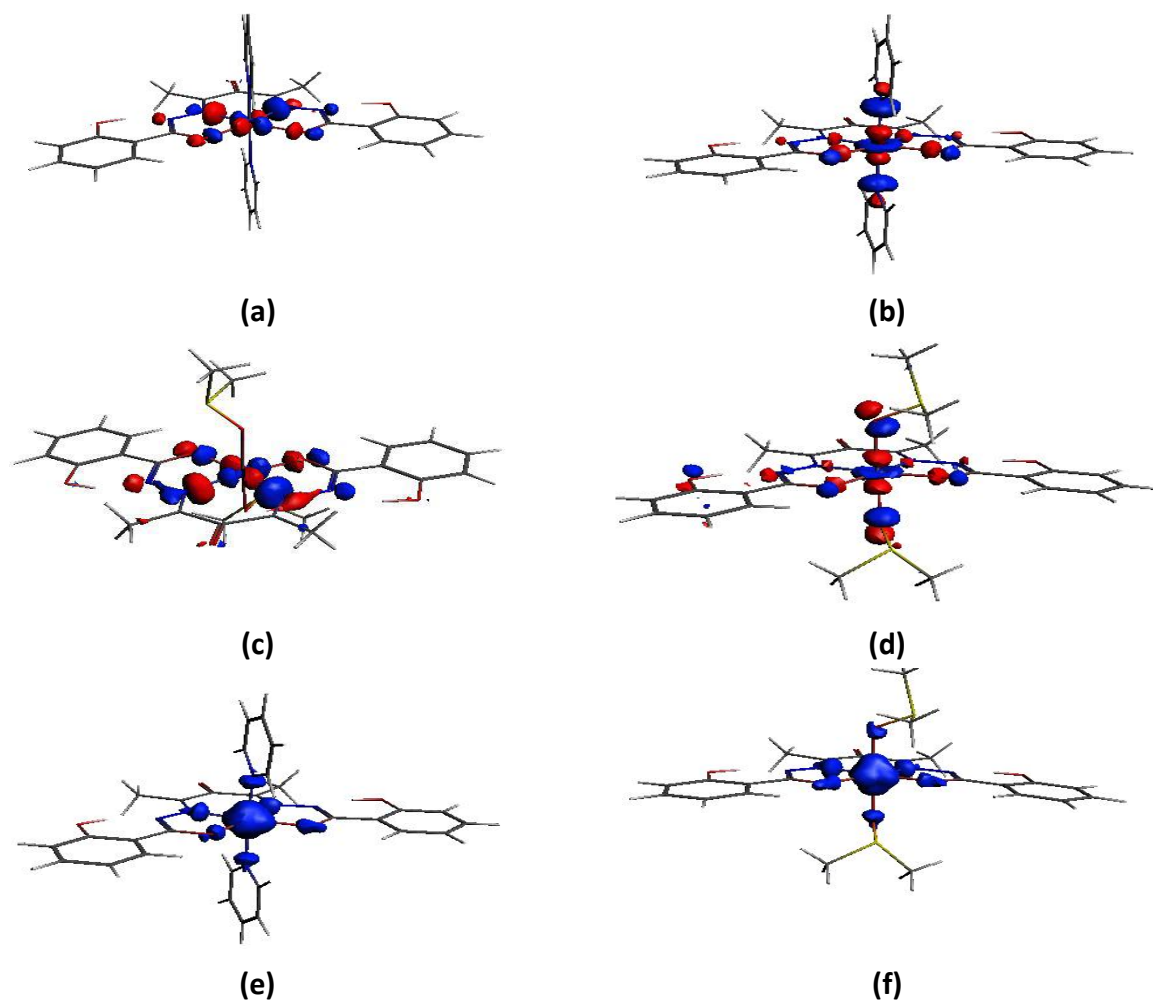
(BP86) ou 18,4 kcal / mol (B3LYP) au-dessus des singulets pour les complexes **1**, **2** et **3** respectivement. La structure du complexe **2** présente un large gap HOMO-LUMO de 1,46 eV, ce qui correspond à une bonne stabilité chimique due à une forte interaction donnant lieu à la formation de la liaison C9-C9<sup>i</sup> correspondant à l'énergie de liaison de 145 kcal / mol entre les deux ligands (L)<sup>2-</sup>. Cependant, la structure du complexe **3** présente un gap modéré mais significatif HOMO-LUMO de 0,76 eV. Le cation métallique Ni (II) ayant la configuration 16-MVE (électrons de valence métallique) est dans une géométrie plan carré des complexes monométalliques **1** et **3** et du complexe dinucléaire **2** avec les longueurs de liaison Ni-N et Ni-O dans les intervalles 1.834-1.845 et 1.871-1.902 Å, respectivement, comparables dans les trois complexes **1-3** et comparables à ceux observés expérimentalement. Alors que N-N, C-N, C-O et C-C (cycle à six chaînons) se situent dans les gammes 1.380 à 1.381, 1.329 à 1.341, 1.272 à 1.312 et 1.389 à 1.118 Å, respectivement, suggèrent un schéma délocalisé comme illustré dans le schéma 4. De plus, les angles dièdres N1-N4-O4-O1 d'environ 0 ° pour les complexes **1** à **3**, confirmant les géométries plans carrés entourant le centre des cations de nickel.

Dans les trois cas, les HOMO présentent des caractères antiliants entre le métal et les atomes environnants, comme le montre clairement la figure 43, l'oxydation de **1** à **3** devrait réduire les distances entre les liaisons Ni-N et N-N. Pour le complexe **3**, la HOMO affiche le caractère des liaisons C-C et un C-N (pyridine); le processus d'oxydation correspondant à son dépeuplement devrait augmenter les distances de liaison C-C et C-N, mais raccourcir les distances de liaison N-N conformément au caractère antiliant de  $\pi^*$  N-N. En réalité, cette théorie est confirmée par les longueurs de liaisons N-N qui ont diminué de 1,384 à 1,342 Å. Les mêmes tendances sont observées pour les complexes **1** et **2**, montrant un raccourcissement des distances des liaisons N-N et C-N de 1,381 à 1,342 Å et une augmentation des distances des liaisons C-N de 1,347 à 1,360 Å.



**Fig. 43.** HOMO parcelles pour les complexes **1** (a), **2** (b) et **3** (c).

Les complexes hexacoordinés **4** et **5** de configuration 20-MVE (électrons de valence métalliques) correspondant à des structures de triplets obtenues sous forme de minimums globaux mettant en évidence un comportement paramagnétique avec des valeurs de densités de spin de 1,57 et 1,58 localisées sur le centre Ni (II), respectivement. Pour chaque complexe **4** et **5**, les deux électrons supplémentaires sont situés dans des orbitales de liaison métal-ligand, comme illustré sur la Fig. 44. En effet, leurs structures singulets ne se trouvent pas en tant qu'état fondamental présentant de grandes fréquences imaginaires. Pour les complexes **4** et **5**, les distances calculées entre les liaisons Ni-N et Ni-O sont comparables, allant de 2,010 à 2,019 Å et de 2,084 à 2,091 Å respectivement, reproduisant les valeurs expérimentales, mais calculées plus longtemps que celles obtenues pour les complexes 1-3. De plus, Ni-N (pyridine) et Ni-O (DMSO) comprise entre 2.176 -2.183 et 2.176 -2.180 Å pour les complexes **4** et **5** sont similaires à ceux observés expérimentalement.



**Fig. 44.** SOMO et SOMO-1 pour les complexes **4** (a) et (b) et **5** (c) et (d). Diagrammes de densité de spin pour les complexes **4** (e) et **5** (f).

L'analyse de population naturelle (NPA) utilisant le programme NBO [57,58] attribue des charges naturelles comparables de +0,94, +0,93 et +0,96 (BP86) pour les cations Ni (II) dans les complexes **1**, **2** et **3**, en insistant sur les les interactions entre les centres métalliques et leur ligand environnant et décrivent le centre du nickel comme étant M (II). Les populations naturelles métalliques d'environ +0,99 sont légèrement renforcées pour les espèces oxydées  $1^{2+}$ ,  $2^{2+}$  et  $3^{2+}$ , en accord avec les HOMO dépeuplées des **1**, **2** et **3**, localisées modérément sur le Ni (II) (15-20%) et ses atomes N et O voisins. Cependant, les populations naturelles de + 1,22 et +1,26 (BP86) calculées pour les cations Ni (II) dans les complexes **4** et **5b** plus importantes que celles obtenues pour les complexes **1**, **2** et **3**, selon leurs différents environnements.

De plus, les indices de liaison de Wiberg (WBI) permettent de comprendre la liaison entre les centres métalliques et leurs atomes environnants.

Pour les complexes **1** à **5**, les différents WBI de métal-azote dans l'intervalle de 0,210 à 0,448 (BP86) ou de 0,241 à 0,491 (B3LYP) et de métal-oxygène dans l'intervalle de 0,199 à 0,234 (BP86) ou 0,211 à 0,293 (B3LYP) , respectivement, sont comparables, décrivant une liaison dative  $\sigma$ .

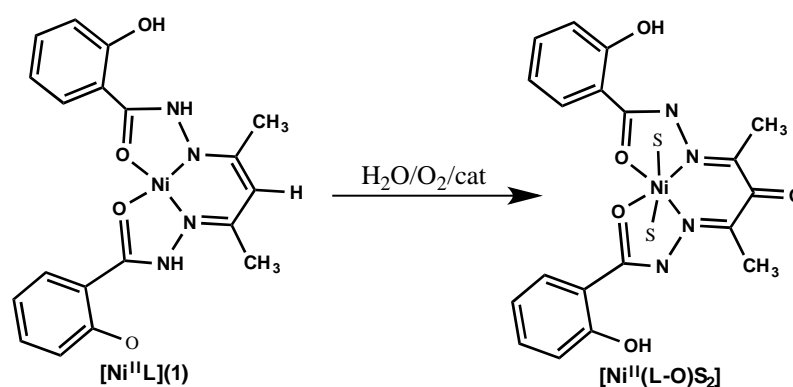
## VII. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un travail de synthèse, étude structurale par spectroscopie IR, analyses élémentaires et diffraction des RX sur monocristal de huit nouveaux complexes. L'utilisation du salicylhydrazide de départ avec le chlorure ou l'acétylacétonate de nickel, dans différentes conditions solvants, conduit à des complexes à une base de Schiff symétrique acetylacétone bis(salicylhydrazone) ( $H_2L$ ) ainsi que ses dérivés. Les ligands sont formés *in situ* par simple ou double condensation de l'acetylacétone avec le salicylhydrazide. L'utilisation du chlorure de cuivre conduit à l'obtention de complexes à base de schiff symétrique ( $H_2L$ ) et asymétrique acetylacétone (salicylhydrazone) ( $H_2L'$ ). Les bases de schiff obtenues sont formées *in situ* par une double condensation du salicylhydrazide et l'acetylacétone pour ( $H_2L$ ) et simple condensation pour ( $H_2L'$ ).

Une étude cristallographique détaillée a montré que la géométrie des centres métalliques varie entre le plan carré, pyramide à base carrée et octaédrique.

Dans ces différentes structures moléculaires, les ligands symétriques existent sous différentes formes déprotonées ; selon le cas, le ligand peut perdre les protons des groupements phénols, imines ou le méthylène.

La première série de complexes à base de nickel a été obtenue par oxydation du ligand ( $H_2L$ ) au niveau du carbone central du groupements méthylène en C=O, C-C ou C-N. La conversion de complexes similaires de  $[Ni(L)]$  à  $[Ni(L-O)]$  ou  $[Ni(L-L)Ni]$  a été observée dans la littérature, ce type de réactions est favorisé en présence de quelques acides de Lewis sous forme d'ions métalliques, d'eau et oxygène selon les schémas 9 et 10. [59-64]



**Scheme 9.** Oxydation du carbone central du groupement méthylène du ( $L^{2-}$ )

à la forme céto ( $L-O$ ).

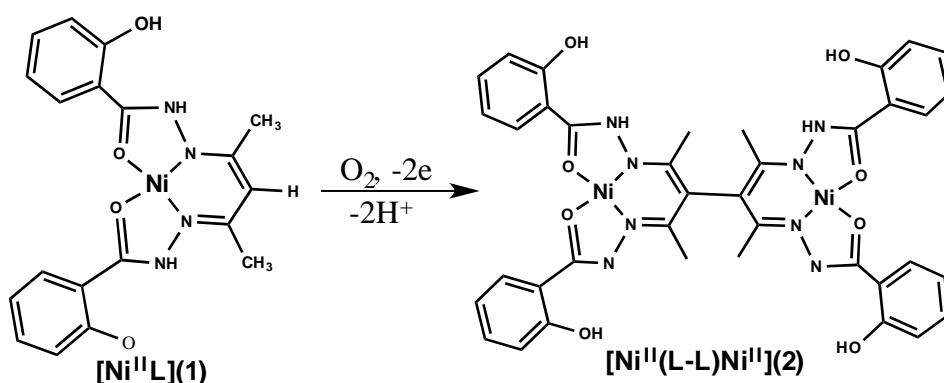


Schéma 10 : Dimérisation oxydatante du monomère  $[Ni(L)]$  par couplage C-C.

Dans ce travail nous avons également pu isoler un nouveau type de conversion conduisant au  $[Ni(L-Py)]$  par un couplage oxydant C-N. ce type de réaction est possible en présence de de quelques acides de Lewis sous forme d'ions métalliques, d'oxygène, de pyridinium.(schéma 11) [63-65]

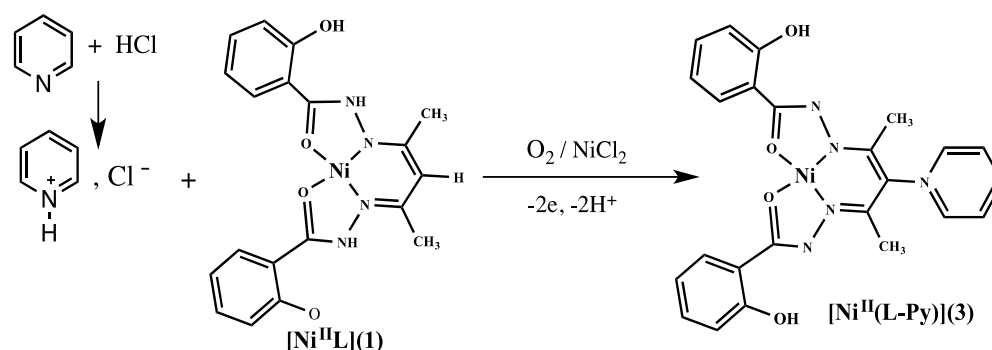


Schéma 11: Couplage oxydant C-N du carbone central du groupement méthylène du ( $L^2-$ )

L'étude des activités antioxydantes des composés (1, 4, 5 et 7) montre que ces complexes peuvent être utilisés comme de bons antioxydants dans le domaine de l'industrie pharmaceutique et alimentaire. Nous pouvons conclure que les composés à base de nickel (1, 4, 5) sont plus puissants piègeurs de radicaux libres que le composé 7 à base de Cuivre. Parmi les composés synthétisés, le complexe 4, qui contient deux molécules de pyridine présente une bonne activité avec un maximum de radicaux libres piègeurs.

Les calculs DFT utilisant les deux méthodes BP86 et B3LYP montrent clairement la localisation des orbitales cruciales, où les HOMO sont orbitales Métal-Ligand antiliantes. Les structures électroniques de ces complexes ainsi que l'état de spin des ions métalliques ont été décrits.

## VIII. Références

- [1] A. Mukhopadhyay, S. Pal, polyhedron, 0277-5387, **2004**.
- [2] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, Dalton, 2404-2412, **2004**.
- [3] E. A. Mikhalyova, A. V. Yakovenko, V. Pavlishchuk, Inorg Chem Acta, 47-104, **2014**.
- [4] V.B. Arion, P. D. Beer, P. Hopkins, polyhedron, 18, 340-347, **1998**.
- [5] Y. Jin, M. Soo Lah, Eur. J. Inorg Chem, 4944-4952, **2005**.
- [6] Bruker APEXII et SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. **2007**.
- [7] A. Altomare, G. Casciarano et al, J. Appl. Cryst, 26, 343, **1993**.
- [8] G.M. Sheldrick, Acta Cryst., C71, 3, **2015**.
- [9] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst, 45, 849, **2012**.
- [10] E. Dowty, ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, **1999**.
- [11] C. F. Macrae, P. R. Edgington et al, J. Appl. Cryst, 39, 453-457, **2006**.
- [12] A. L. Spek, Acta Cryst, D65, 148-155, **2009**.
- [13] A. W. Addison, T. N. Rao et al, J. Chem. Soc. Dalton trans, 1349, **1984**.
- [14] S. Meghdadi, M. Amirnasr et al, J IRAN CHEM SOC, 11, 985-991, **2014**.
- [15] Y. Yu, J. Chen et al, Journal of Molecular Catalysis, 104-111, **2013**.
- [16] a) R. Raveendran, S. Pal, Eur. J. Inorg. Chem, 5540. **2008**, b) R. Raveendran, S. Pal, Inorg. Chim. Acta, 692, 824, **2007**, c) A. Mukhopadhyay, S. Pal, Eur. J. Inorg. Chem, 4879, **2006**, d) S. Das, S. Pal, J. Mol. Struct, 741, 183, **2005**, e) S. Das, S. Pal, J. Organomet. Chem, 689, 352, **2004**, f) S. N. Pal, S. Pal, Eur. J. Inorg. Chem, 4244, **2003**, g) S. N. Pal, S. Pal, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 2102, **2002**, h) S. Pal, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 114, 417, **2002**, i) S. N. Pal, K. R. Radhika, S. Pal, Z. Anorg. Allg. Chem, 627, 1631, **2001**, j) N. R. Sangeetha, S. Pal, Bull. Chem. Soc. Jpn, 73, 357, **2000**, k) N. R. Sangeetha, C. K. Pal, P. Ghosh, S. Pal, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 3293, **1996**.
- [17] K. Kopka, R. Mattes, Naturforsch, Teil B, 50, 1281, **1995**.
- [18] a) K. C. Joshi, R. Bohra, B. S. Joshi, Inorg. Chem, 31, 598, **1992**, b) H. Yin, S.-X. Liu, Chin. J. Inorg. Chem, 18, 269, **2002**, c) A. Mukhopadhyay, G. Padmaja, S. N. Pal, S. Pal, Inorg. Chem. Commun, 6, 381, **2003**.
- [19] A. Mukhopadhyay, S. Pal, Eur. J. Inorg. Chem, 4141-4148, **2009**.
- [20] J. Alvarez-Builla, E. Galvaez et al, J. Heterocyclic Chem, 24, 917, **1987**.
- [21] B. Bovio et al, Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research, 17, 6, **1987**.
- [22] J. Grunefeld, P. G. Jones, J. prakt. Chem, 718-724, **1996**.
- [23] Q. Meng, J. K. Clegg et al, polyhedron, 218-247, **2014**.
- [24] A. H. Nepveu, F. Walz et al, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 315-320, **1985**.
- [25] S. M. Itose, S. Ishimori et al, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2083-2088, **1989**.
- [26] P. Yan, P. Cheng et al, J. Nankai Univ, 2, 19-25, **1993**.
- [27] S. Blois et al Nature, 181, 1199-1200, **1958**.
- [28] R. J. Ruch, S. J. Cheng et al, Carcinogenesis, 10(6), 8-1003. **1989**.
- [29] G. Ceyhan, C. Çelik, et al, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 81, 184-98, **2011**.
- [30] I. Kostova, L. Saso et al, Curr Med Chem, 20-32, **2013**.
- [31] Y. Sun, S. Gou et al, European Journal of Medicinal Chemistry, 46(10), 5146-5153, **2011**.

- [32] H. Anouar, J. Genest, Hindawi Publishing Corporation, **2013**.
- [33] A.A. Shanty, Mohanan, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 181–187, **2018**.
- [34] M. Taha, N. H. Ismail et al, Molecules, 18, 10912-10929, **2013**.
- [35] B. Halliwell, National University of Singapore, **2015**.
- [36] S. Ketan, J. C. Patel et al, Open Journal of Metal, 2, 49-59, **2012**.
- [37] KS. Patel, JC. Patel, HR. Dholariya, Open J Metal, 2, 49-59, **2012**.
- [38] PP. Kumar, BL. Rani, Inter JChem Tech Res, 3(1), 155-160, **2011**.
- [39] ADF.01, Theoretical Chemistry; VrijeUniversiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM, **2007**.
- [40] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, Chem. Phys. 2, 41-51, **1973**.
- [41] G. teVelde, E.J. Baerends, J. Comput. Phys. 99, 84-98, **1992**.
- [42] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. teVelde, E. Baerends, J., Theor. Chem. Acc. 99, 391–403, **1998**.
- [43] F.M. Bickelhaupt, E. Baerends, J. Rev. Comput. Chem. 15, 1–86, **2000**.
- [44] G. teVelde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca, S.J.A. van Guerra, E.J. Gisbergen, J.G. Baerends, T. Ziegler Snijders, J. Comput. Chem. 22, 931–967, **2001**.
- [45] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200–1211, **1980**.
- [46] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 84, 4524–4529, **1986**.
- [47] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098-3098, **1988**.
- [48] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822–8824, **1986**.
- [49] J.P. Perdew, Phys. Rev. B 34, 7406, **1986**.
- [50] A.D. Becke, J. Chem. Phys 98, 5642–5648, **1993**.
- [51] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785–789, **1988**.
- [52] L. Versluis, T. Ziegler, J. Chem. Phys. 88, 322, **1988**.
- [53] L. Fan, T. Ziegler, J. Chem. Phys. 96, 9005–9012, **1992**.
- [54] L. Fan, T. Ziegler, J. Phys. Chem. 96, 6937–6941, **1992**.
- [55] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32;Swiss Center for Scientific Computing (CSCS): Switzerland, **2000–2001**.
- [56] K.B. Wiberg, Tetrahedron 24 (1083–1084, **1968**.
- [57] F. Weinhold, C.R. Landis, Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2005**.
- [58] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, Natural Bond Orbitals “Analysis Programs”, University of Wisconsin, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, **2001**.
- [59] K. C. Cariepy, M. A. Curtin, M. J. Clarke, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 4947- 4952.
- [60] S. Choi, S. Delaney, L. Orbai, E. J. Padgett, A. S. Hakemian, Inorg. Chem. 40 (2001) 5481-5482.
- [61] R. Zhixiong, S. Lackner, L. Ackermann, Angew. Chem.Int. Ed 55 (2016) 3153-3157
- [62] Xiao-hua Cai; Bing Xie, Reviews and Accounts, 1(2015) 184-211
- [63] M.O. Humair, P. liu, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 9909- 9920.
- [64] S. H.Cho, J. Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, Chem. Soc. Rev 40 (2011) 5068- 5083.

[65] Vartanian, A. (2002). Synthesis And Reactivity of Pyridins And Hydroxyridins In Acidic Medium: Acces To New Diaza Polycyclic Compounds, Université Bordeaux I.



---

## ***Chapitre III :***

**Synthèse et caractérisation structurale  
de nouveaux complexes à base de  
Mn(III), Fe(III), Cu(II) et Zr (IV)  
et le bis-salicylhydrazone.**

---

## I- Introduction

Les travaux réalisés avec le ligand bis-salicylhydrazone noté ( $H_4bsh$ ) (résumés dans la première partie) ont montré que ce ligand conduit à une série de complexes binucléaires à base de nickel, [1, 2] cobalt [3], fer [4] et zinc [5].

Le ligand ( $H_4bsh$ ) fait partie d'une collection rare de ligands pouvant potentiellement porter des charges de zéro à quatre en raison de la déprotonation facile des groupements phénoliques et groupements imines [1-5]. Cet aspect du ligand a déjà été démontré par une coordination avec les métaux de transition.

Le travail réalisé dans ce chapitre est une continuation des travaux précédents, la réaction du ligand salicylhydrazide avec différents sels de métaux de transition conduit cette fois à quatre nouveaux dimères de coordination à base de Fe, Mn, Cu et Zr.

Les résultats obtenus montrent également que ce ligand peut conduire à un polymère de coordination de formule  $[Cu_2^{II}(bsh)(Py)_2]_n$ .

Les synthèses, les caractérisations structurales et élémentaires de ces composés seront présentées au sein de ce chapitre.

## II. Procédure générale de synthèse

Ces complexes ont été préparés *in situ* par réaction d'un sel de métaux de transition avec le salicylhydrazide dans des solvants organiques différents.

Les complexes **9** et **10** ont été obtenus à partir du  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  (0.018 g,  $10^{-4}Mol$ ) et  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.02 g,  $10^{-4}Mol$ ) respectivement, avec le salicylhydrazide (0.0304 g,  $2 \cdot 10^{-4}Mol$ ) et la pyridine (0.5ml) en présence de l'acétylacétone (quelques gouttes) dans le méthanol.

Le complexe **11**, est obtenu de la même façon, mais en utilisant cette fois le chlorure de zirconium :  $ZrOCl_2$  (0.032 g,  $10^{-4}Mol$ ) dans le méthanol.

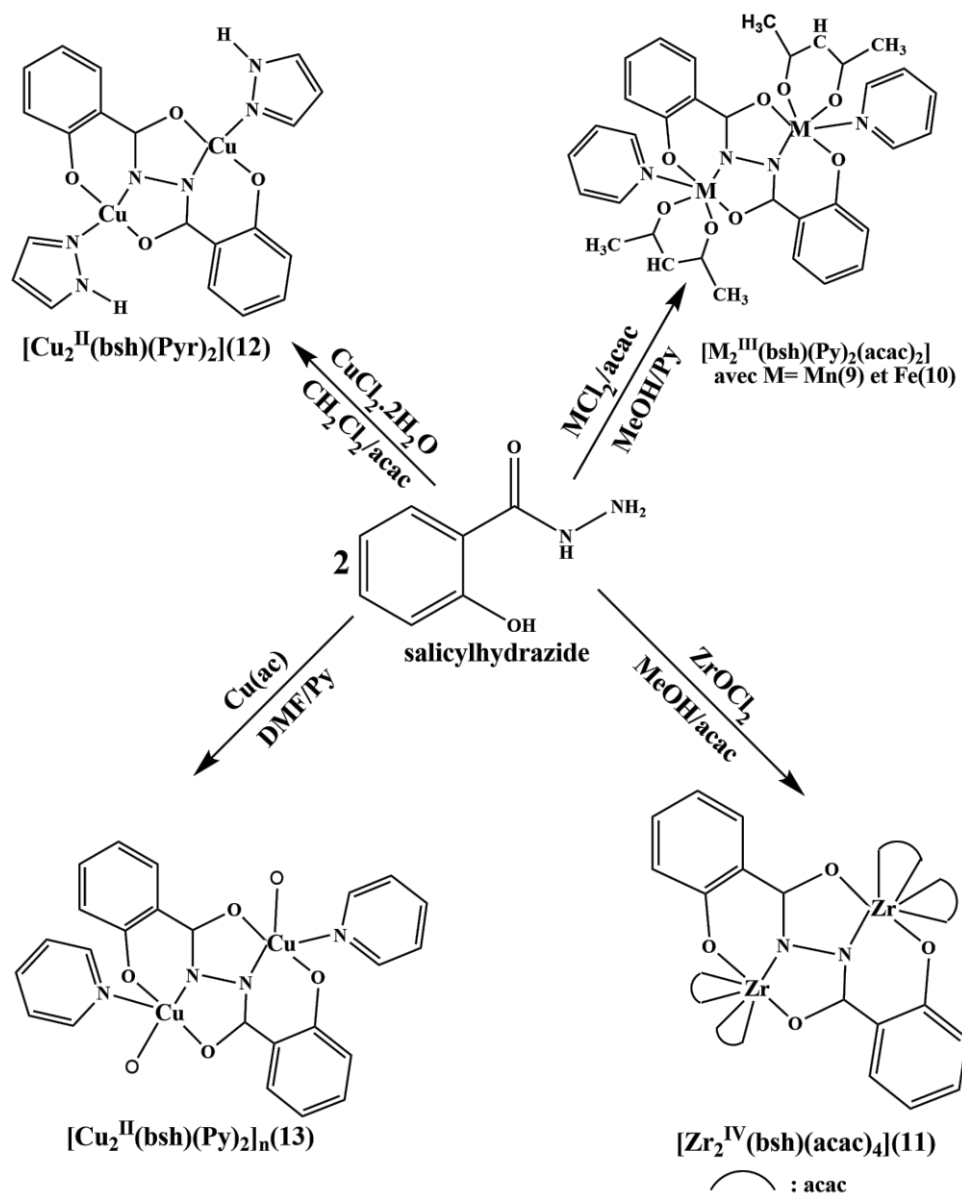
Le complexe **12**, est obtenu avec le même mode opératoire que les composés précédents, en utilisant le chlorure de cuivre :  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (0.017 g,  $10^{-4}Mol$ ) dans le dichlorométhane. L'utilisation de l'acétate de cuivre (0.0248 g,  $10^{-4}Mol$ ) au lieu du chlorure et dans le DMF au lieu du dichlorométhane conduit à l'obtention d'un polymère (complexe **13**).

Tous les complexes sont maintenus sous agitation magnétique pendant 60 min environ. Après quelques jours, l'évaporation lente de ces solutions donne des cristaux de bonne qualité.

Les produits obtenus ont les formules suivantes :

$[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{Py})_2(\text{acac})_2](\mathbf{9})$ ,  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{Py})_2(\text{acac})_2](\mathbf{10})$ ,  $[\text{Zr}_2^{\text{IV}}(\text{bsh})(\text{acac})_4](\mathbf{11})$ ,  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{pyr})_2](\mathbf{12})$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{Py})_4]_n(\mathbf{13})$ .

Le schéma réactionnel est décrit ci-dessous. (*Schéma 1*)



*Schéma 1 : Synthèse des complexes*

Les formules de ces composés ont été confirmées par l'analyse élémentaire, les résultats sont résumés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Analyse élémentaire des produits 9-13.

	Rendement (%)	Couleur	C%		H%		N%	
			Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu
(9)	39	marron	55.60	55.69	4.39	4.42	7.63	7.74
(10)	32	rouge	55.46	55.67	4.38	4.48	7.61	7.64
(11)	30	jaune	48.21	48.30	4.28	4.38	3.31	3.38
(12)	54	vert	49.06	48.98	4.12	3.86	14.30	14.15
(13)	37	Vert foncé	52.08	52.16	3.28	3.19	10.12	10.23

### III. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Tous les composés ont été obtenus sous forme de monocristaux. Cela nous a permis de mener une étude structurale par diffraction des rayons X.

Les cristaux des composés ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre automatique Bruker APEX II, utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. ( $Mo\ K\alpha_1\ \lambda=0.71073\ \text{Å}$ ). [6] Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (Sir92) [7], puis affinée sur la base de F2 en utilisant le logiciel (SHELXL, 2014) [8]. Intégré dans la suite de programme wingx [9]. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinée en modèle rigide avec (SHELXL, 2014). Les structures moléculaires ont été réalisées avec les programmes ATOMS [10] et Mercury [11]. Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON [12].

Les données cristallographiques, les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Données Cristallographiques des composés 9, 10, 11, 12 et 13.

Données cristallographiques					
Formule chimique	(9) C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Mn <sub>2</sub>	(10) C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub>	(11) C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Zr <sub>2</sub>	(12) C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub>	(13) C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu
Masse moléculaire(g/mol)	734.52	736.34	847.08	587.58	265.7
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P-I	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c
Paramètre de maille	a=11.751(3)Å b=8.864(2)Å c=16.542(4)Å β = 100.7620(1)°	a= 11.891(4)Å b= 8.645(3)Å c= 16.645(6)Å β= 101.016(2)°	a = 8.843(2)Å b =9.919(2)Å c=11.243(3)Å α = 71.51(1)° β =103.36(3)° γ = 73.533 (1)°	a=23.473(8)Å b=5.419(2)Å c=19.358(7)Å β=108.914(2)°	a = 6.541(2) Å b = 22.882(10) Å c = 8.898(2) Å β=127.705.87(2)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	1692.82(7)	1679.57(10)	895.69(4)	2329.78(15)	1051
Z	4	4	2	8	4
μ(mm <sup>-1</sup> )	0.80	0.92	0.65	1.87	0.94
F (000)	756	760	430	1200	544
Conditions d'enregistrement					
Diffractomètre	Bruker APEX-II CCD				
Température(K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	
Réflexions mesurées	19147	19005	18411	11740	3027
Réflexions indépendantes	5005	4933	5192	3204	3027
réflexions I>2σ(I) ; Rint	4205; 0.026	3790; 0.027	3823; 0.052	2284; 0.039	2540; 0.044
θmin - θmax	2.5°– 30.2°	2.7°– 30.1°	3.0° – 30.1°	1.8°– 29.3°	1.8°– 30.0°
h ; k ; l	-15/16 ; -12/11; -23/22	-16/15 ; -12/12; -21/23	-12/12; -13/13 ; -15/15	-30/32 ; -7/7; -26/26	-9/9 ; -32/32 ; -7/9
Affinement					
R [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )] ; wR (F <sup>2</sup> ).	0.036; 0.105	0.036; 0.110	0.049; 0.128	0.045; 0.159	0.049 ; 0.133
S (GooF)	1.04	1.03	1.03	1.11	1.068
Densité min; Densité max.(e/Å <sup>-3</sup> )	-0.24 ; 0.55	-0.25 ; 0.69	-0.66 ; 1.44	-1.30; 0.86	0.751, 0.733

## IV. résultats et discussion

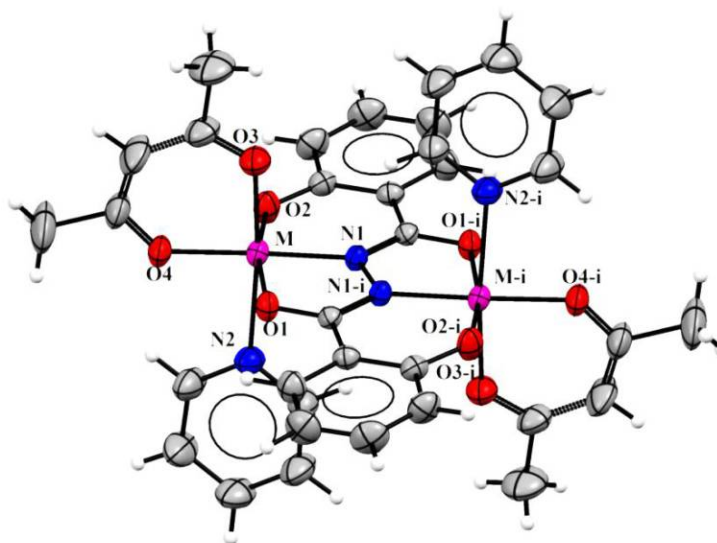
### IV.1. Description structurale des complexes obtenus

Les structures moléculaires résultantes montrent que les complexes **9**, **10**, **11** et **12** sont des dimères de coordination, cependant le complexe **13** c'est un polymère de coordination à base de ligand tétraanionique tétradentate pontant bis-salicylhydrazone ( $\text{bsh}^{4-}$ ) (**Fig. 1, 5 et 7**). La formation du ligand  $\text{bsh}^{4-}$  peut être expliquée par une condensation de deux molécules de salicylhydrazide comme montré dans le *Schéma 25* (*chap I*).

Ces complexes sont centrosymétriques, le centre de symétrie est situé au milieu de la liaison N-N du ligand ( $\text{bsh}^{4-}$ ), dans toutes les structures, on observe des complexes homobinucléaire dans lesquelles chaque ion métallique est relié à son homologue par le ligand ( $\text{bsh}^{4-}$ ) à travers les liaisons M–N–N–M à une distance M–M : ( $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$  : 4.630 Å,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  : 4.846 Å,  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$  : 4.520 Å,  $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{-Zr}^{\text{IV}}$  : 5.356 Å, ), formant un dimère de coordination. Les ions métalliques sont en position trans par rapport à la liaison N-N. (**Fig. 2, 6 et 8**).

#### IV. 1.a. Description structurale des complexes $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{Py})_2(\text{acac})_2]$ (**9**) et $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{Py})_2(\text{acac})_2]$ (**10**)

Les complexes **9** et **10** sont isostructuraux et cristallisent dans le système cristallin monoclinique, avec le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{n}$  et des paramètres de maille très proches (voir tableau 2).



**Fig. 1.** Représentation ortep du  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{py})_2(\text{acac})_2]$  avec  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$

Code de symétrie :  $i : 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$

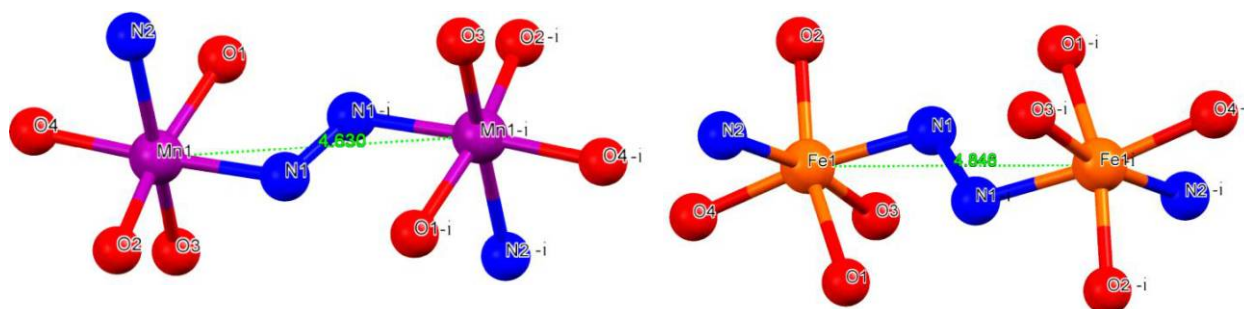


Fig. 2. Distance entre les ions métallique des complexes 9 et 10

Code de symétrie :  $i : 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$

La coordination des ions métallique pour les complexes 9 et 10 est pseudo-octaédrique où chaque ion métallique  $M^{III}$  est tri-coordiné au ligand ( $bsh^{4-}$ ) à travers deux atomes d'oxygène O1 et O2 des groupements carbonyle et phénolique respectivement, et l'atome d'azote N1 provenant du groupement imine dans un plan méridional.

La sphère de coordination est complétée par les deux atomes d'oxygène O3 et O4 de l'anion  $acac^-$  et l'atome d'azote N2 de la molécule de pyridine. (Fig. 1)

Pour le complexe de manganèse, les distances des positions équatoriales (Mn-N1, Mn-O1, Mn-O2 et Mn-O4) sont (1.933Å, 1.977Å, 1.878 Å et 1.910Å) respectivement. L'environnement octaédrique des ions métallique  $Mn^{III}$  subit une déformation due à l'effet Jahn-Teller en provoquant un étirement axial qui affaiblit les deux liaisons Mn1-N2 : 2.344(13) Å et Mn1-O3: 2.164(11) Å.

Les angles N1-Mn1-O4, O1-Mn1-O2 et N2-Mn1-O3 avec des valeurs : 175.65°, 168.49° et 170.98°, respectivement, sont inférieurs à 180°, cela contraste avec un octaèdre idéal. (Fig. 3)

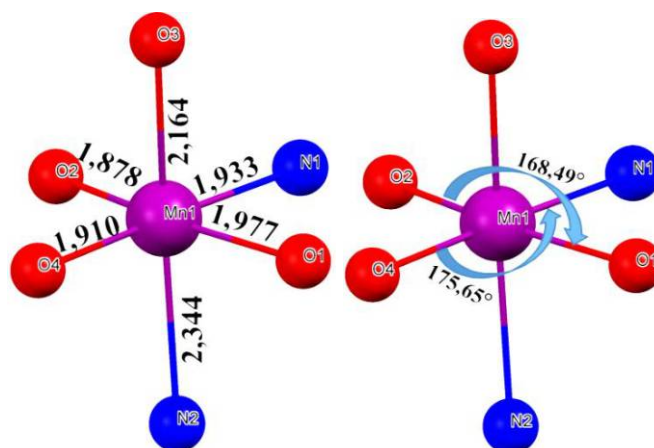


Fig. 3. Sphère de coordination du complexe 9

Pour le complexe ferrique (10), les distances (Fe-N1, Fe-O1, Fe-O2, Fe-O3 et Fe-O4) de valeurs (2.037Å, 2.039Å, 1.903Å, 2.039Å et 1.974Å) respectivement, sont proches et inférieures à la liaison axiale d(Fe-N2) : 2.201Å.

Les valeurs respectives des angles autour de l'ion métallique sont largement inférieures à 180° témoigne de la distorsion de la géométrie octaédrique. (Fig. 4)

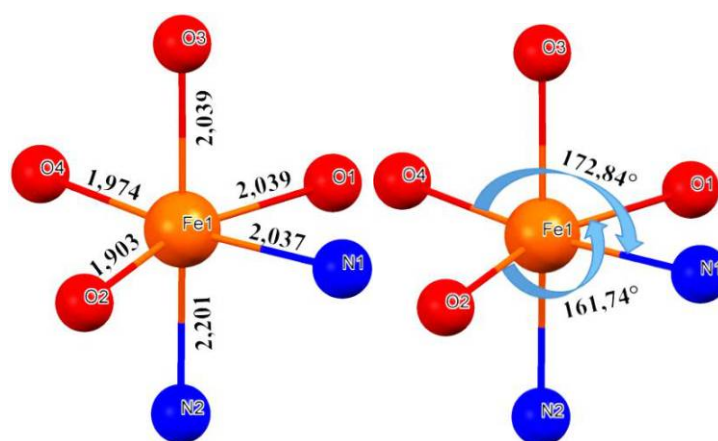


Fig. 4. Sphère de coordination du complexe 10

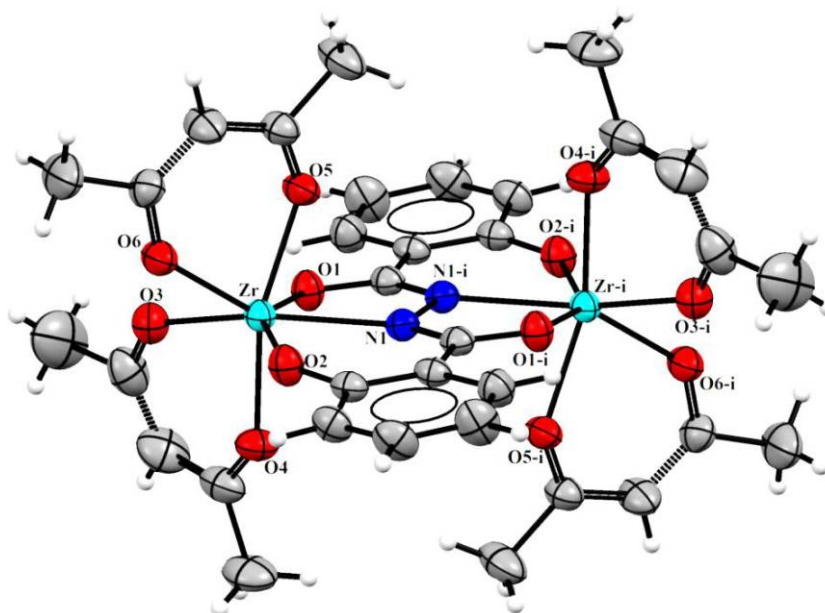
Les distances observées dans chaque complexe sont similaires à celles trouvées dans la littérature [1-5].

#### IV. 1.b. Description structurale du complexe $[Zr_2^{IV}(bsh)(acac)_4]$ (11)

La structure du composé à base de zirconium  $[Zr_2^{IV}(bsh)(acac)_4]$ (11) est illustrée

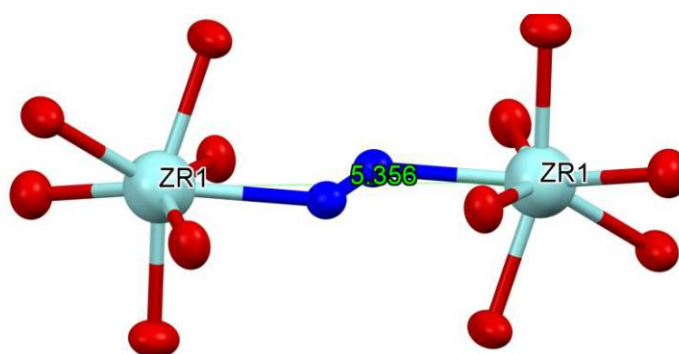


sur la *figure 5*. Le complexe **11** cristallise dans le système cristallin triclinique avec le groupe d'espace P1 et les paramètres de maille  $a = 8.843(2)\text{\AA}$ ,  $b = 9.919(2)\text{\AA}$ ,  $c = 11.243(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 71.51(1)^\circ$ ,  $\beta = 103.36(3)^\circ$  et  $\gamma = 73.533(1)^\circ$ .



*Fig. 5. Présentation ORTEP du complexe 11*

Code de symétrie :  $i : 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$

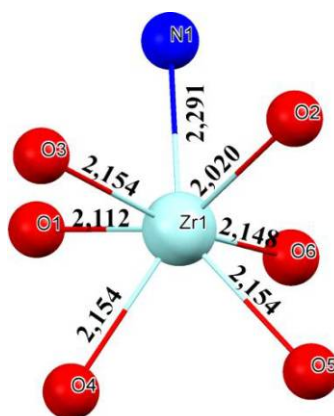


*Fig. 6. La distance entre les ions métalliques du complexe 11*

Dans cette structure, les ions métalliques sont tétravalents, neutralisés par deux charges négatives apportées par le ligand et les deux autres charges par deux anions  $\text{acac}^-$ .

Les ions  $Zr^{IV}$  sont hepta coordonnés, entouré par deux atomes d'oxygène (O1 et O2) des groupements carbonyle et phénolique, respectivement, et l'atome d'azote N1 du groupement imine du ligand ( $bsh^{4-}$ ). La coordinance de chaque ion métallique est complétée à sept par les deux anions acétylacétone via les atomes d'oxygène (O3 et O4) pour le premier et (O5 et O6) pour le deuxième. (**Fig5**) La géométrie de coordination de l'atome de  $Zr^{IV}$  est bipyramide pentagonale déformée.

Dans la sphère de coordination (**Fig. 7**), les longueurs de liaisons du zirconium avec O3, O4, O5 et O6, provenant des ions  $acac^-$ , ont une valeur proche de  $2.154 \text{ \AA}$ , tandis que les longueurs de liaisons avec O1 et O2 du groupement carbonyle et phénolique du  $bsh^{4-}$ , respectivement, ont des valeur inferieures aux précédentes [ $d(Zr-O1):2.112 \text{ \AA}$ ,  $d(Zr-O2):2.020 \text{ \AA}$ ]. La longueur de la liaison  $d(Zr-N1)$  est la plus longue avec une valeur de  $2.291 \text{ \AA}$ . Les longueurs de liaisons observées pour cette structure sont similaires à celles trouvées dans la littérature, pour des ions  $Zr^{IV}$  [13, 14].



**Fig 7.** Sphère de coordination du complexe **11**

#### IV. 1.c. Description structurale des complexes $[Cu_2^{II}(bsh)(pyr)_2](12)$ ,

##### $[Cu^{II}(bsh)(Py)_4]_n(13)$ :

Le complexe **12** cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/c$  et les paramètres de maille  $a = 23.4730(8) \text{ \AA}$ ;  $b = 5.4199(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 19.3580(7) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 108.914(2)^\circ$  et un volume  $V = 2329.78(15) \text{ \AA}^3$ .

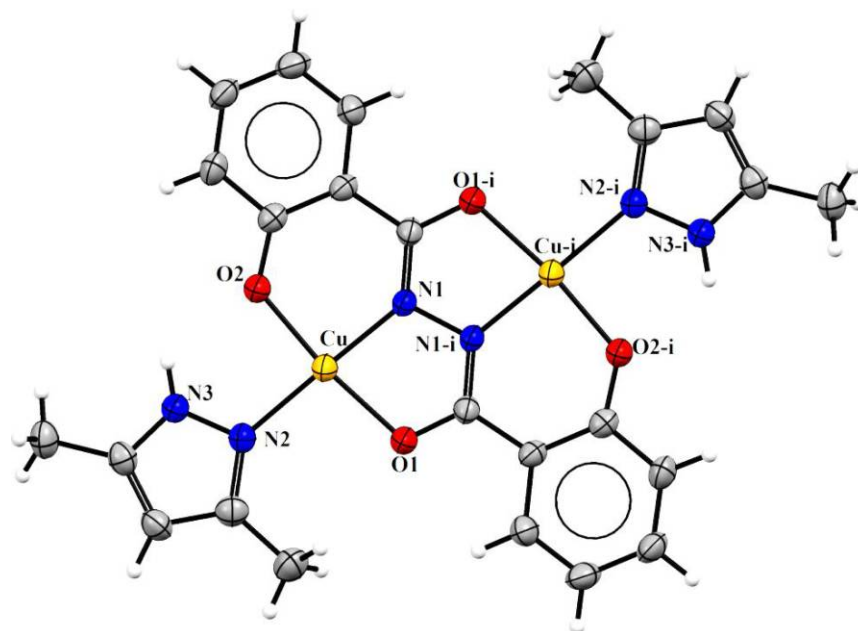


Fig. 8. Présentation ORTEP du complexe 12

Code de symétrie :  $i : 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$

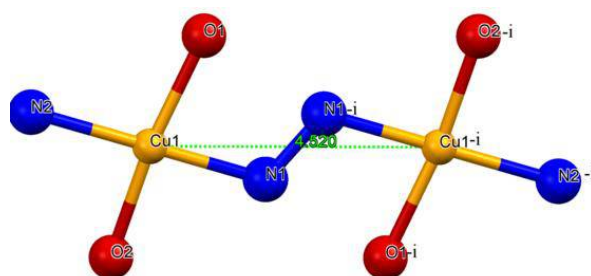


Fig. 9. Distance entre les ions métalliques du complexe 12

Code de symétrie :  $i : 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$

Dans cette structure, chaque ion métallique est entouré par deux atomes d'oxygène O1 et O2 des groupements carbonyle et phénolique, respectivement et un atome d'azote N1 du groupement imine du ligand (bsh<sup>4-</sup>). La sphère de coordination de chaque atome central est complétée par une molécule de pyrazole. (Fig. 8)

L'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est tétracoordiné  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2\text{N}_2]$ ; le paramètre  $\tau$ , appelé indice de trigonalité [15], permet d'estimer le type de distorsion autour du centre métallique :

$\tau = 360 - (\beta + \alpha)/141$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles croisés formés à partir de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal;  $\tau = 0$  pour la géométrie de plan carré parfaite; et  $\tau = 1$  pour la géométrie de tétraèdre idéal.

Pour ce complexe ; les valeurs des angles O1-Cu-O2 et N1-Cu-N2 sont respectivement égaux à  $172.55^\circ$  et  $174.15^\circ$  (Fig. 10). Donc La valeur de  $\tau$  est de 0.09 indique que la géométrie du centre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  tend vers une géométrie de type plan carré mais ce dernier est déformé.

Dans la sphère de coordination du complexe **11** (Fig. 10), nous avons remarqué une légère différence entre les distances autour de l'ion central  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Les distances Cu-N sont de  $1.886(3)\text{\AA}$  pour N1 du groupement imine du bsh<sup>4-</sup> et  $1.978(3)\text{\AA}$  pour N2 de la molécule de pyrazole. Les distances Cu-O sont de  $1.910(2)\text{\AA}$ ,  $1.965(2)\text{\AA}$  avec les deux oxygène O1 et O2 du groupement carbonyle et phénolique du bsh<sup>4-</sup>, respectivement. Ces données sont en accord avec celles trouvées dans la littérature [16-18].

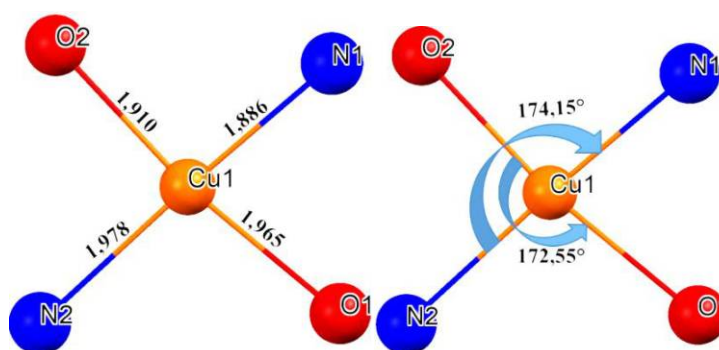


Fig. 10. Sphère de coordination du complexe **12**

Après la série des complexes dimérique à base de différents métaux de transitions présentant des géométries variées, obtenue avec le ligand bsh<sup>4-</sup>, nous sommes parvenus à synthétiser cette fois un polymère de coordination de formule  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{Py})_4]_n$  (**13**).

Ce composé a été obtenu en travaillant dans des conditions opératoires différentes que le composé **12**. La représentation ORTEP d'une partie de la molécule est montrée sur la Figure 10.

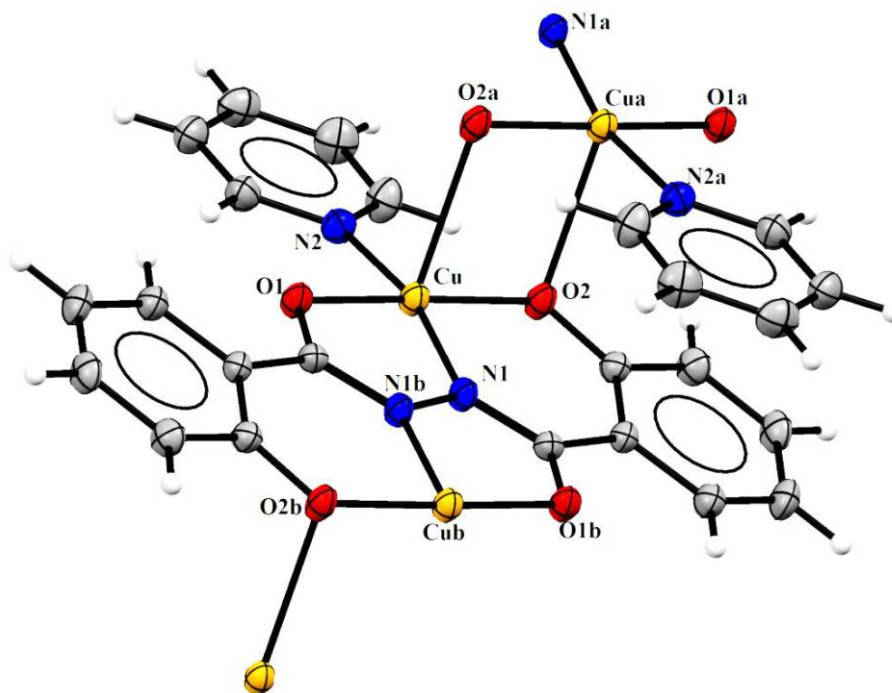


Fig. 11. Présentation Ortep du complexe 13

Ce complexe cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace P21/c et les paramètres de maille  $a = 6.541 \text{ \AA}$  ;  $b = 22.882 \text{ \AA}$  ;  $c = 7.898 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 127.705 (2)$ , avec un volume  $V = 1051 \text{ \AA}^3$ .

Dans cette structure, Le ligand  $\text{bsh}^{4-}$  adopte un mode de coordination différent des structures précédentes. En plus du premier pont qui relie les deux ions métalliques M–N–N–M observé dans les dimères, un troisième ion métallique est ponté *via* l'oxygène O2 du groupement phénolique, formant ainsi le polymère de coordination unidimensionnel  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{Py})_4]_n$  (13). (Fig. 11)

Chaque atome de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est entouré par trois atomes d'oxygènes et deux atomes d'azotes formant une pyramide à base carrée de type  $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$ .

La base carrée de la pyramide est occupée par trois atomes appartenant au  $\text{bsh}^{4-}$  : les atomes d'oxygènes O1 du carbonyle et O2 phénolique et l'azote N1 de l'imine, le dernier atome de cette base (N2) est fourni par la molécule de pyridine. La coordinance est complétée à cinq par les atomes d'oxygènes O2a phénolique en position axiale. (Fig. 11).

Dans la sphère de coordination (Fig. 12), les distances des positions équatoriales cuivre-azote (Cu–N1 et Cu–N2) sont ( $1.890 \text{ \AA}$  et  $1.996 \text{ \AA}$ ) respectivement et les distances cuivre-oxygène (Cu–

O1 et Cu-O2) sont (1.970 Å et 1.920) respectivement. Une élongation de la position axiale est observée avec une distance Cu-O2a de 2.591 Å, ces distances sont en accord avec celles trouvées en littérature [16-18].

Nous constatons que le site pyramidal est légèrement déformé avec des angles de liaisons [N1-Cu1-N2=165.68°, O1-Cu1-O2=171.37°] au lieu de 180°.

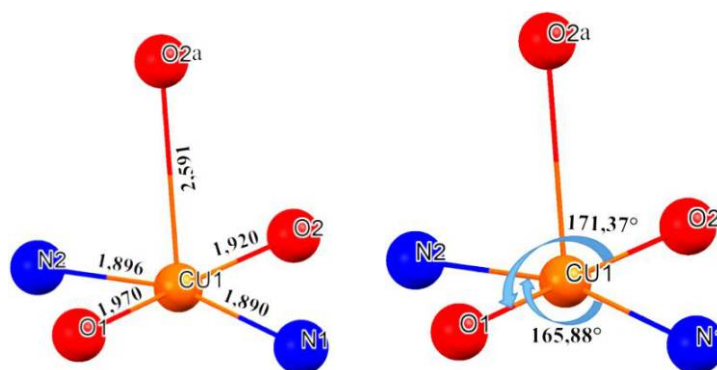


Fig. 12. Sphère de coordination du complexe 13

La structure de ce complexe peut être décrite comme des dimères de cuivre similaire au complexe 12 avec une molécule de pyridine à la place de la molécule de pyrazole, la distance d(Cu-Cu) est de 4.535 Å à travers le pont Cu-N-N-Cu. Ces dimères sont interconnectés via l'oxygène O2 du groupement phénolique à distance d(Cu-Cu) de 3,368 Å. (Fig. 13).

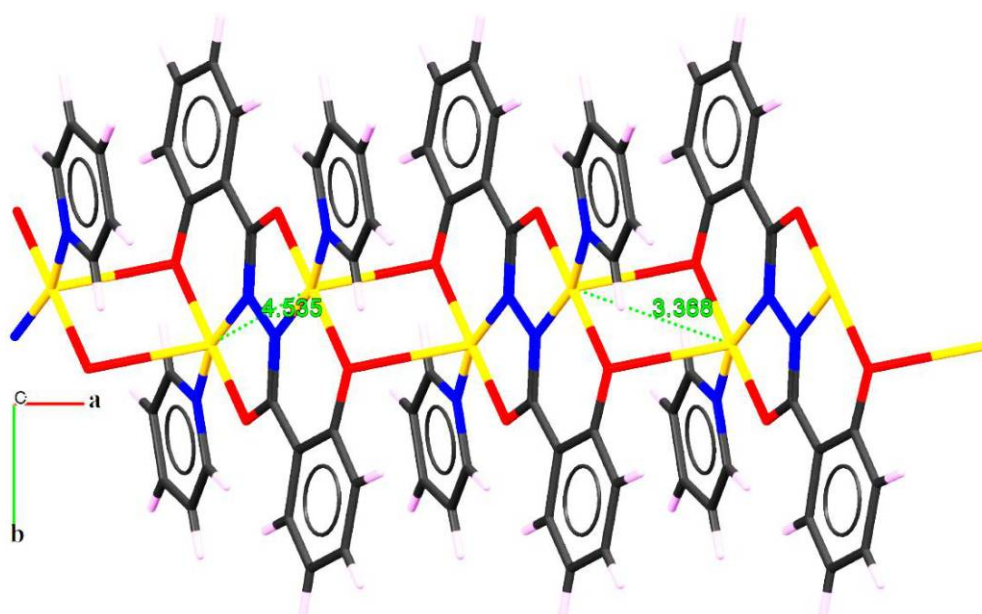


Fig. 13. Représentation Mercury de l'enchaînement des dimères Cu-Cu.

#### IV. 1.d. Etude comparative des distances interatomiques au sein des complexes et le ligand H<sub>4</sub>bsh

En comparant les longueurs de liaisons observées dans les composés **9-13** avec celles du ligand libre (H<sub>4</sub>bsh) [19] (*tableau 3*), on peut remarquer ce qui suit : Premièrement, la longueur de la double liaison C=O du groupement carbonyle devient plus longue, tandis que la liaison C-O du cycle phénolique est raccourcie lors de la coordination, impliquant une transformation d'une image localisée C=O et C-O dans le ligand pur à une délocalisation des densités électroniques *via* un effet de résonance lors de la déprotonation après coordination. [4].

*Tableau 3 : Distances de liaisons sélectionnées (Å) des composés 9-13 et du ligand libre*

	H <sub>4</sub> bsh	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
<b>coordinence</b>		<b>6</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>M-M</b>		4.630	4.846	5.366	4.520	4.535
<b>C=O1(cétone)</b>	1.422	1.289	1.281	1.298	1.292	1.289
<b>C-O2(cycle phénolique)</b>	1.362	1.328	1.326	1.327	1.321	1.322
<b>N1-N1-i</b>	1.379	1.410	1.403	1.427	1.405	1.400
<b>M-O1(cétone)</b>		1.979	2.040	2.020	1.965	1.970
<b>M-O2(cycle phénolique)</b>		1.878	1.903	2.112	1.910	1.920
<b>M-N1</b>		1.933	2.030	2.291	1.886	1.890
<b>M-N2</b>		2.343	2.202		1.978	1.996

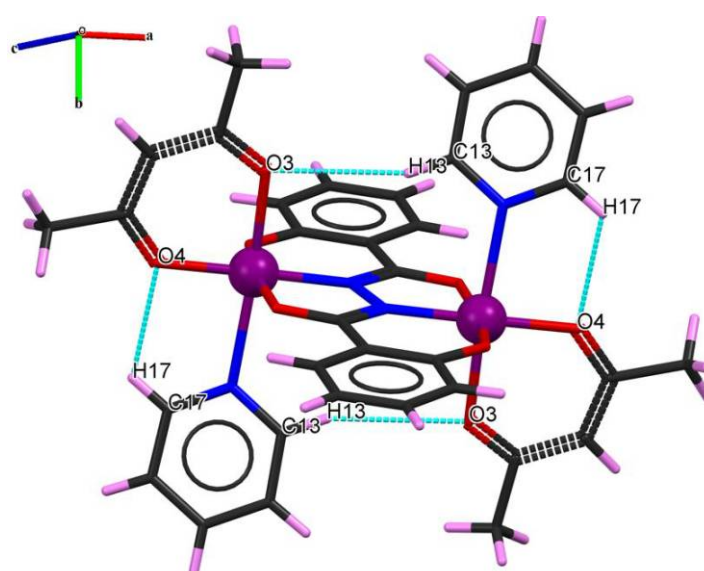
Bien que ces distances soient cohérentes pour tous les complexes métalliques cités, il existe des différences notables résultantes des différentes valences et de la taille ionique des cations ainsi que de la nature des autres ligands périphériques. De plus, les cinq composés n'ont pas la même géométrie (les composés **9** et **10** dans un environnement octaédrique, le complexe **11** dans un environnement bipyramide pentagonale, le complexe **12** dans un environnement plan carrée et le complexe **13** dans un environnement pyramide à base carrée).

Nous observons également que les liaisons M-M varient en fonction de la coordinence des ions métalliques. Les distances M-O1 (groupement carbonyle) sont toujours plus longues que les M-O2 (phénolique).

## IV. 2. Description du réseau supramoléculaire des complexes :

### IV. 2.a. Les complexes $[Mn_2^{III}(bsh)(Py)_2(acac)_2](9)$ et $[Fe_2^{III}(bsh)(Py)_2(acac)_2](10)$

Dans les complexes **9** et **10**, deux liaisons hydrogène intradimères de type C-H...O sont observées entre les atomes d'oxygène O4 et O3 provenant de l'acétylacétone avec les atomes d'hydrogène H17 porté par le carbone C17 et H13 porté par le carbone C13, respectivement, des deux molécules de pyridine avec une distance de 3.046(2)Å et un angle de 118° pour la première et avec une distance de 3.720(2)Å et un angle de 156° pour la deuxième. (**Fig. 14**)



**Fig. 14.** Représentation Ortep des liaisons hydrogène intradimère des complexes **9** et **10**

Du point de vu supramoléculaire ces structures peuvent être décrites comme un réseau tridimensionnel. Les molécules sont connectées entre elles par des liaisons hydrogène interdimeres de type C-H...O. Ces interactions sont observées entre (C15-H15) et (C16-H16) de la molécule de pyridine et O2<sup>i</sup> phénolique de la molécule adjacente (i: x, 1+y, 1/2-z) et entre (C5-H5) du cycle phénolique et O1<sup>i</sup> du carbonyle de la molécule adjacente (i: -x, y, 1-z). (**Fig. 15**)



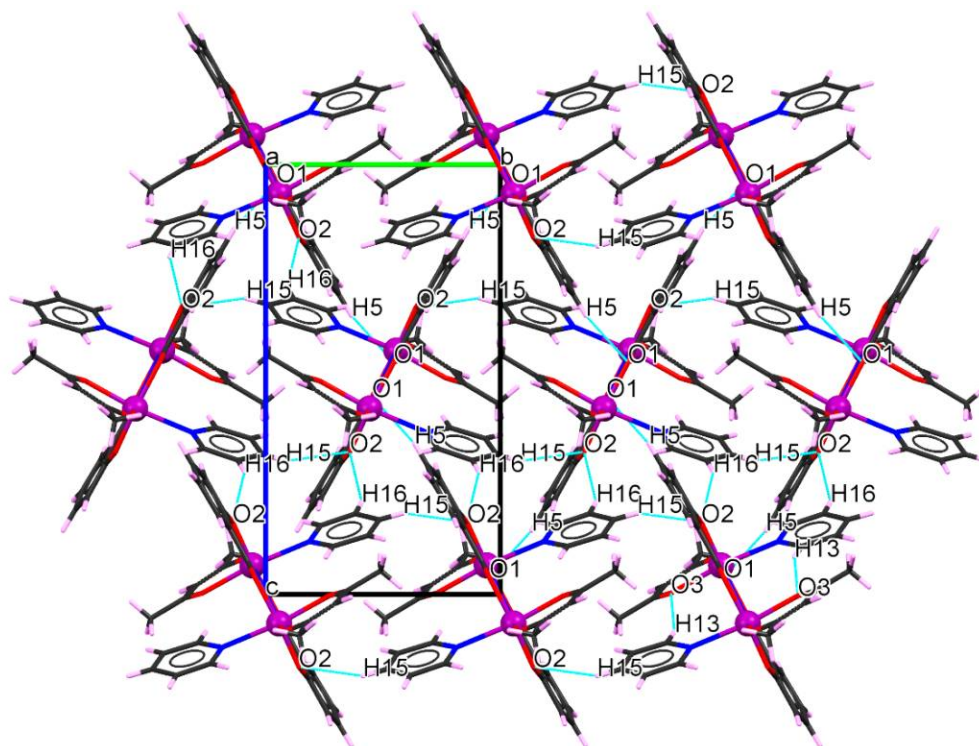


Fig 15. Représentation ortep des liaisons hydrogène interdimère des complexe 9 et 10

Toutes les liaisons hydrogène intradimères et interdimères présentent dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein des complexes 9 et 10

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C17-H17...O4 (intra)( Å)	0.93	2.50	3.04 (2)	118°
C13-H13...O3 (intra)( Å)	0.93	2.54	3.72	156°
C16-H16...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.93	2.65	3.49	150°
C15-H15...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.93	2.65	3.44	143°
C5-H5...O1 <sup>ii</sup> (Å)	0.93	2.67	3.50	153°

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

#### IV. 2.b. Le complexe $[Zr_2^{IV}(bsh)(acac)_4]$ (11)

La structure cristalline du **11** peut être décrite comme un ensemble tridimensionnel de chaînes. Ces chaînes sont connectées entre elles *via* des liaisons hydrogène interdimère de type C-H...O, entre l'atome de carbone C17 de l'acétylacétone et l'atome d'oxygène O2<sup>i</sup> du cycle

phénolique *via* l'hydrogène H17B (i: 1+x, 1-y, -z), et l'atome d'oxygène O3<sup>i</sup> de l'acétylacétone *via* l'hydrogène H17A (i: 1+x, 1-y, -z) (Fig. 16).

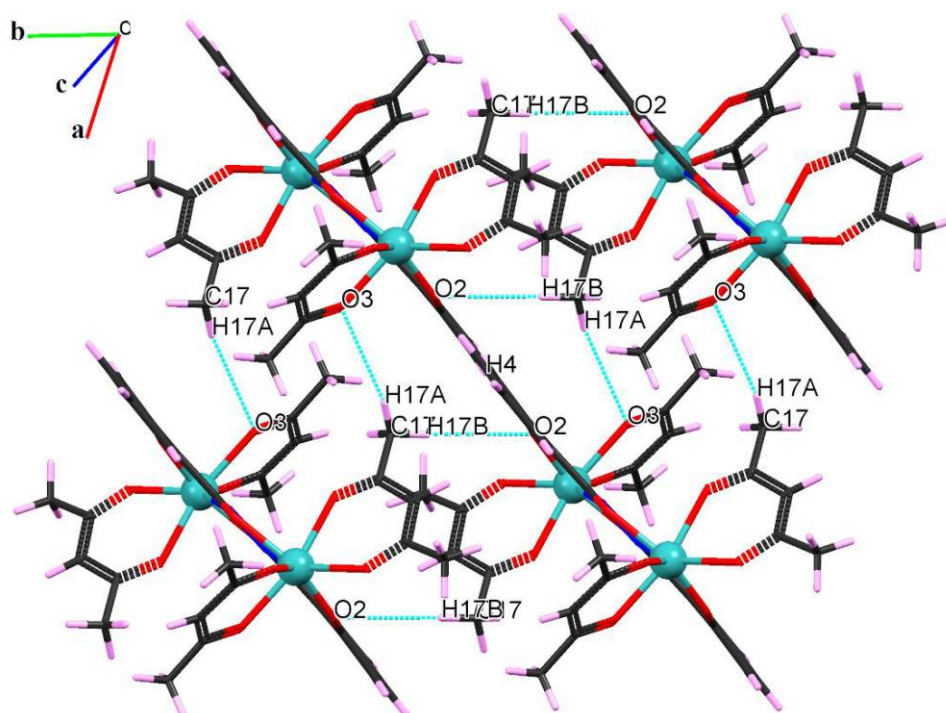


Fig. 16. Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interdimère du complexe 11

D'autres interactions du même type sont observées entre C4-H4 du cycle phénolique et O2<sup>ii</sup> phénolique de la molécule adjacente (ii: 1/2+ x, 1/2-y, -z) et entre C5-H5 du même cycle et O5<sup>ii</sup> de l'acétylacétone de la molécule adjacente (ii: 1/2+ x, 1/2-y, -z) (Fig. 17)

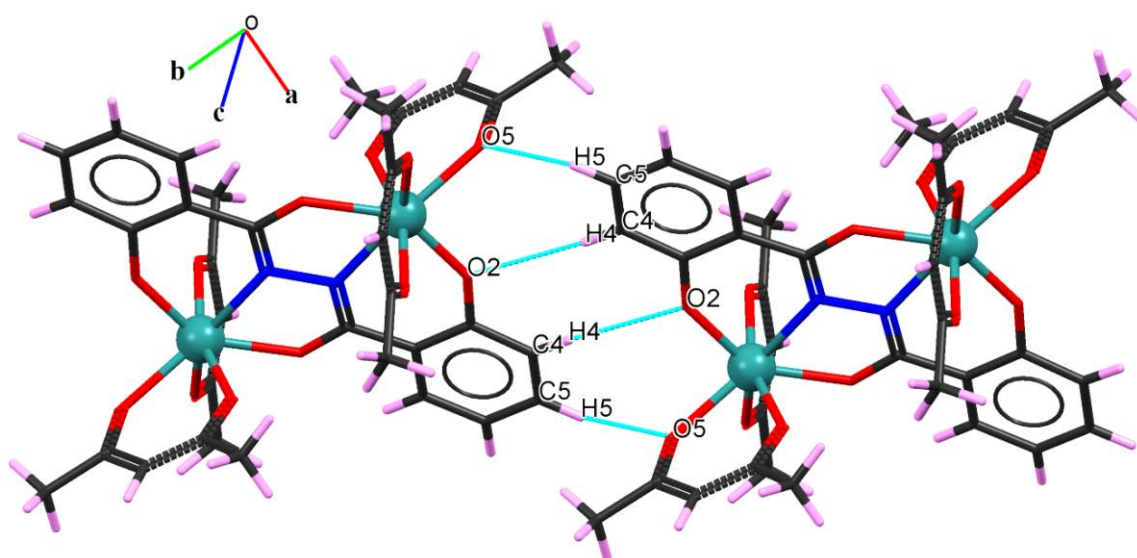


Fig. 17. Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interdimère du complexe 11

Toutes les liaisons hydrogène interdimère présentent dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

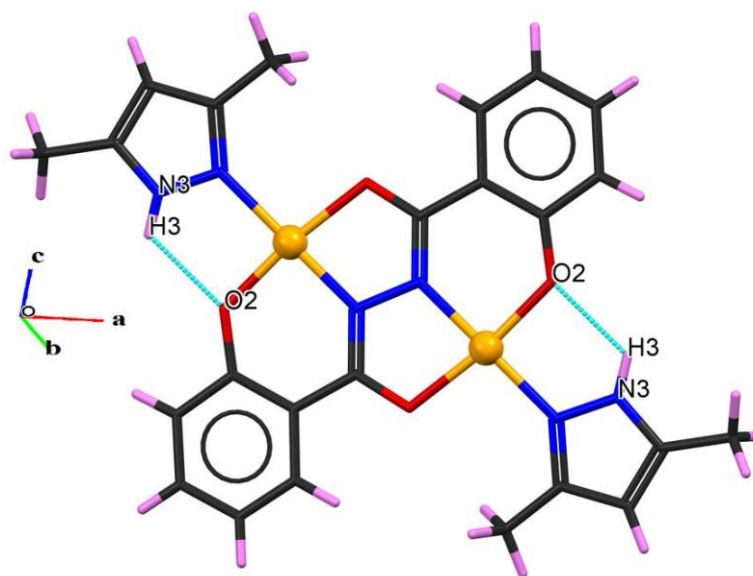
**Tableau 6.** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe **12**

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C17-H17A...O3 <sup>i</sup> (Å)	0.96	2.72	3.53	142°
C17-H17B...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.96	2.72	3.73	159°
C4-H4...O2 <sup>ii</sup> (Å)	0.93	2.77	3.69	173°
C5-H5...O5 <sup>ii</sup> (Å)	0.93	2.91	3.47	120°

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

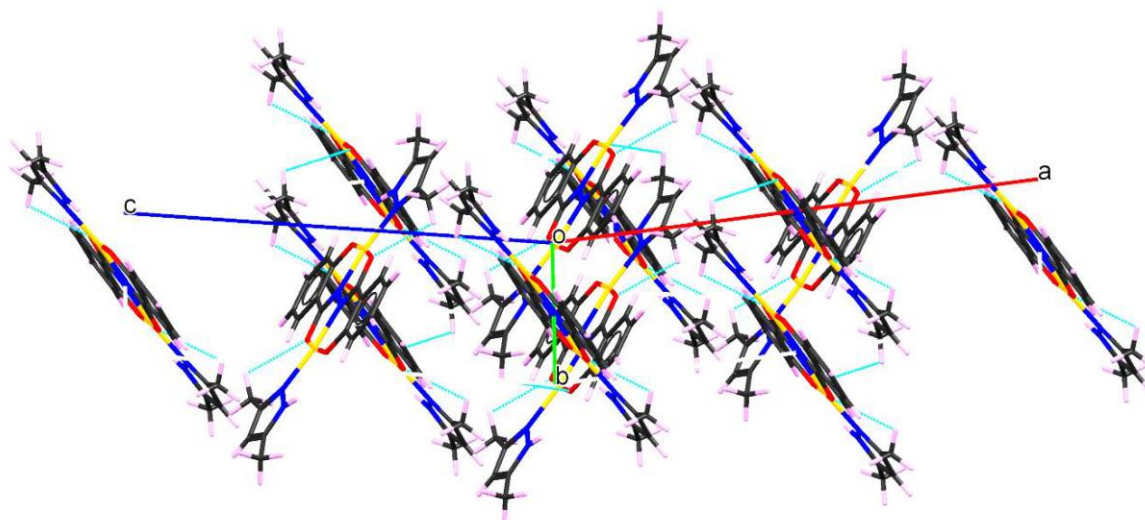
#### IV. 2.c. Les complexes $[Cu_2^{II}(bsh)(pyr)_2](12)$ et $[Cu^{II}(bsh)(Py)_4]_n(13)$

Dans le complexe **12**, une liaison hydrogène intradimère de type N-H...O entre l'oxygène O2 phénolique et l'hydrogène H3 porté par l'azote N3 de la molécule de pyrazole avec une distance de 2.65(4)Å et un angle de 119°. (**Fig. 18**)



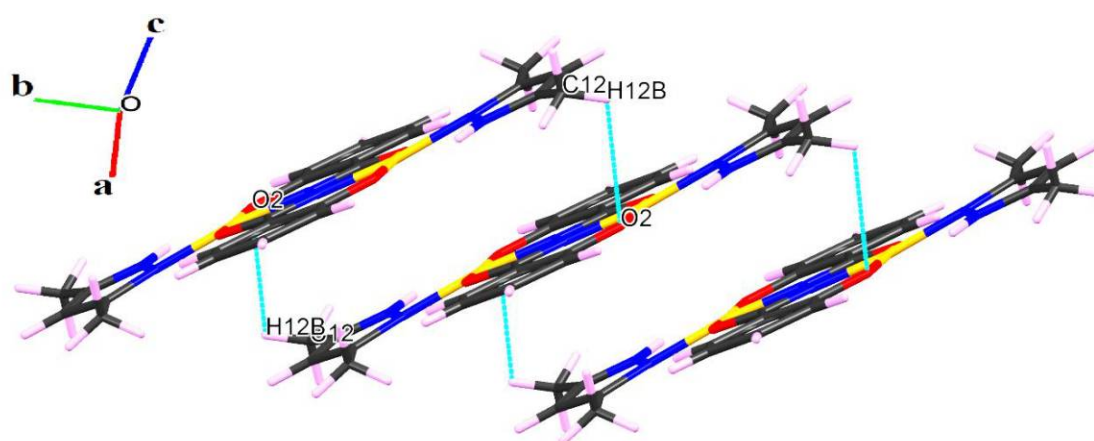
**Fig. 18.** Représentation ORTEP des liaisons hydrogène intradimère du complexe **12**

Du point de vue supramoléculaire cette structure peut être décrite comme un réseau tridimensionnel, les molécules sont reliées entre elles sous forme des couches en zigzag. (**Fig.19**)



*Fig. 19. Empilement tridimensionnel de la structure*

Les molécules sont connectées entre elles *via* une liaison hydrogène interdimère de type C-H...O observée entre C12-H12B de la molécule de pyrazole et O2<sup>ii</sup> du cycle phénolique de la molécule adjacente (ii: x, 1-y, 1-z). (*Fig. 20*)



*Fig. 20. Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interdimère du complexe 12*

Toutes les liaisons hydrogène intradimères et interdimère présentent dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 5. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 12

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N3-H3...O2 (intra)( Å)	0.86	2.12	2.65 (4)	119°
C12-H12B...O2 <sup>i</sup> ( Å)	0.96	2.93	3.28	104°

Codes de symétrie: (i): x, 1-y, 1-z

La structure moléculaire du complexe 13 peut être décrite comme un réseau tridimensionnel de chaînes.

Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène interpolymère de type C-H...O, observés entre C4-H4 du cycle phénolique et O1 du groupement carbonyle de ligand (bsh<sup>4-</sup>), et entre (C12-H12), (C8-H8) de la molécule de pyridine et O1, O2<sup>i</sup> du carbonyle et phénolique, respectivement. (Fig. 21)

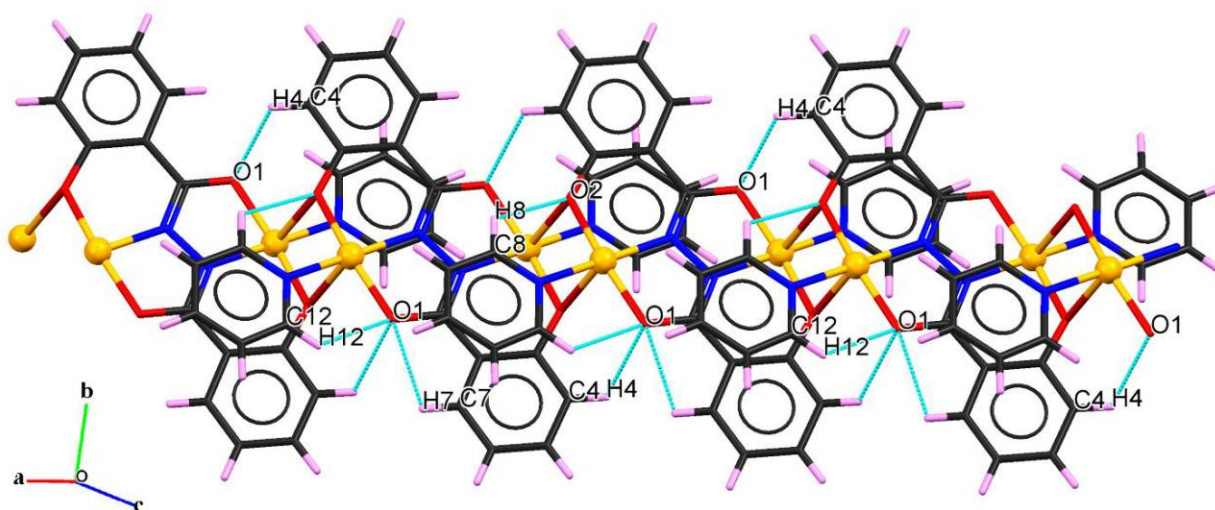


Fig. 21. Représentation ORTEP des liaisons hydrogène interpolymère du complexe 13

Toutes les liaisons hydrogène intermoléculaires présentent dans la structure sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 7. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 13

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C12-H12...O1 (Å)	0.95	2.31	2.91(2)	120°
C8-H8...O2 <sup>i</sup> (Å)	0.95	2.40	2.96(2)	117°
C4-H4...O1(Å)	0.95	2.40	2.96(2)	117°

Codes de symétrie: (i): -x, -y, 1-z

Le réseau tridimensionnel est assuré par une autre interaction de type  $\pi$ - $\pi$  stacking, observée entre le cycle de la pyridine et le cycle phénolique du ligand (bsh<sup>4-</sup>) d'une molécule adjacente avec des distances de 3.789Å. (Fig. 22)

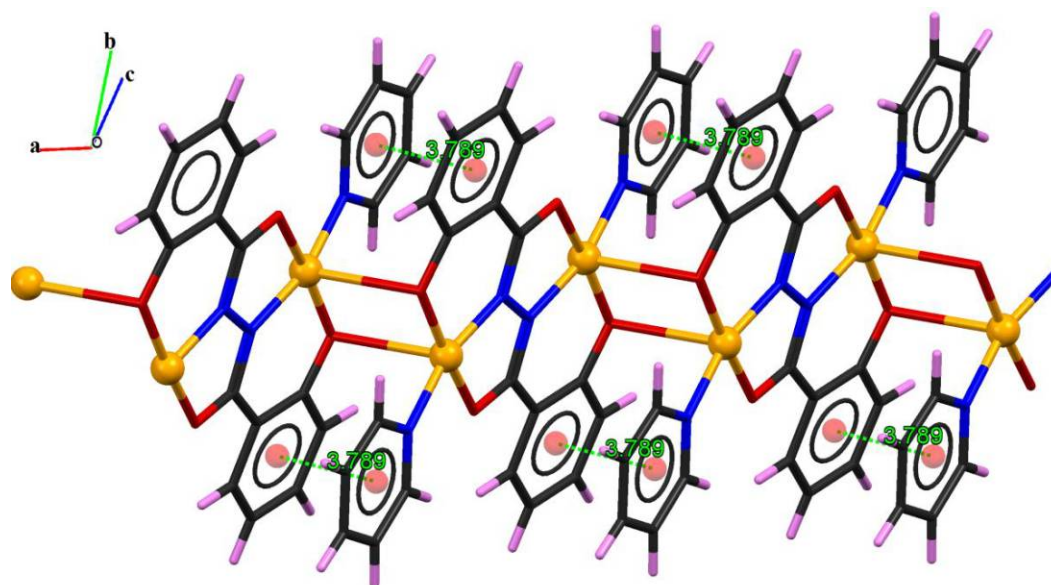


Fig. 22. Interaction de type  $\pi$ - $\pi$  stacking dans le complexe 13

## V. Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre montre que l'utilisation des mêmes réactifs utilisés dans la première partie de ce travail, avec de légers changements dans le milieu réactionnel, a conduit cette fois une autre famille de composés dérivée du salicylhydrazide.

Cinq composés à base du ligand bis-salicylhydrazone ont été synthétisés *in situ* et ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée, établies à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal. Les formules générale de ces composés sont :  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{py})_2(\text{acac})_2](\mathbf{9})$ ,  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{py})_2(\text{acac})_2](\mathbf{10})$ ,  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{pyr})_2](\mathbf{11})$ ,  $[\text{Zr}_2^{\text{IV}}(\text{bsh})(\text{acac})_4](\mathbf{12})$  et  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{Py})_4]_n(\mathbf{13})$ .

L'étude cristallographique a montré la diversité des structures obtenues avec ce ligand et différents ions métalliques et co-ligands. La géométrie des deux ions Mn(III) et Fe(III) dans les composés **9** et **10** est octaédrique ; dans le complexe **11**, le Zr(IV) est dans un environnement bipyramide pentagonale ; avec le cuivre deux géométrie sont obtenues : plan carrée pour le complexe **12** et pyramide à base carrée pour le complexe **13**.

Dans le cas du cuivre, nous avons montré que le ligand  $\text{bsh}^{4-}$  peut adopter deux modes de coordination conduisant selon le cas à un dimère ou un polymère de coordination.

Une étude comparative a été réalisée sur les cinq complexes obtenus avec le ligand libre ( $\text{H}_4\text{bsh}$ ). Cette étude nous a permis de corrélérer coordination et distances interatomiques au sein des différents composés, confirmant ainsi la transformation de l'image localisée C=O et C-O dans le ligand pur ( $\text{H}_4\text{bsh}$ ) à une délocalisation des densités électroniques via un effet de résonance lors de la déprotonation après coordination.

Nous observons également que les liaisons M-M varient en fonction de la coordinence des ions métalliques. Les distances M-O1 (groupement carbonyle) sont toujours plus longues que les M-O2 (phénolique).

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les différentes interactions intra et inter moléculaires de type N-H...O, C-H...O et  $\pi$ - $\pi$  stacking, qui assurent la connexion supramoléculaire au sein de chaque structure.

## VI. Références

- [1] Y. T. Chen, J. M. Dou et al, Acta Cryst, E63, 2503-2504, **2007**.
- [2] Y. T. Chen, J. M. Dou et al, Acta Cryst, E63, 2118, **2007**.
- [3] Y. T. Chen, J. M. Dou et al, Acta Cryst, E63, 3129-2504, **2007**.
- [4] K. Cheaib, D. Martel et al, Dalton, 42, 1406, **2013**.
- [5] Z. Y. Wang, S. X. Liu, Acta Cryst, E63, 3105-3106, **2007**.
- [6] Bruker APEXII et SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., **2007**.
- [7] A. Altomare, G. Cascarano et al, J. Appl. Cryst, 26, 343, **1993**.
- [8] G.M. Sheldrick, Acta Cryst., C71, 3, **2015**.
- [9] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst, 45, 849, **2012**.
- [10] E. Dowty, ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA., **1999**.
- [11] C. F. Macrae, P. R. Edgington et al, J. Appl. Cryst, 39, 453-457, **2006**.
- [12] A. L. Spek, Acta Cryst., D65, 148-155, **2009**.
- [13] A. R. Cabrera, Y. Schneider et al, Organometallics, 29, 6104-6110, **2010**.
- [14] R. S. Rojas, B. C. Peoples et al, Organometallics, 30, 6372-6382, **2011**.
- [15] A. W. Addison, T. N. Rao et al, J. Chem. Soc. Dalton trans, 1349, **1984**.
- [16] S. Meghdadi, M. Amirnasr et al, J IRAN CHEM SOC, 11, 985-991, **2014**.
- [17] Y. Yu, J. Chen et al, Journal of Molecular Catalysis, 104-111, **2013**.
- [18] Q. Meng, J. K. Clegg et al, polyhedron, 218-247, **2014**
- [19] C. Yu-Ting, Da-Cheng et al, Acta Cryst E64, m120, **2008**.



---

## *Conclusion générale*

---

L'objectif du travail entrepris dans cette thèse est l'étude des complexes de base de Schiff et bis salicylhydrazone et de leurs dérivés avec des éventuelles applications biologiques et catalytiques. L'étude de l'influence de l'architecture des ligands utilisés sur la structure et les propriétés des complexes élaborés. Compléter les résultats obtenus par des calculs DFT pour donner des explications relatives aux propriétés présentées.

La première partie de ce travail a été consacré à la recherche bibliographique sur la salicylhydrazide, leurs dérivés ainsi que leurs complexes correspondants et leurs différentes applications dans différents domaines.

Nous avons présenté dans un premier lieu un travail de synthèse, étude structurale par spectroscopie IR, analyses élémentaires et diffraction des RX sur monocristal de huit nouveaux complexes à base de Schiff acetylacétone bis(salicylhydrazone) ainsi que ses dérivés. Les ligands sont formés *in situ* par simple ou double condensation de l'acetylacétone avec le salicylhydrazide.

Une étude cristallographique détaillée a montré que la géométrie des centres métalliques varie entre le plan carré, pyramide à base carrée et octaédrique.

Dans ces différentes structures moléculaires, les ligands existent sous différentes formes déprotonées.

dans le complexe **1** le ligand est non oxydés bis-déprotoné et dans le cas du troisième complexe le ligand est bis-déprotoné avec une oxydation au niveau du carbone C9 provenant de l'acetylacétone de type C-N.

La conversion de complexes similaires de  $[\text{Ni}(\text{L})]$  à  $[\text{Ni}(\text{L}-\text{O})]$  ou  $[\text{Ni}(\text{L}-\text{L})\text{Ni}]$  a été observée dans la littérature, ce type de réactions est favorisé en présence de quelques acides de Lewis sous forme d'ions métalliques et d'eau ou oxygène. Dans ce travail nous avons également pu isoler un nouveau type de conversion conduisant au  $[\text{Ni}(\text{L}-\text{Py})]$  par un couplage oxydant C-N.

L'étude des activités antioxydantes des composés (**1**, **4**, **5** et **7**) montre clairement que les composés dérivés des schiff peuvent être utilisés comme de bons antioxydants dans le domaine de l'industrie pharmaceutique et alimentaire.

Les calculs DFT utilisant les deux méthodes BP86 et B3LYP pour décrire les structures électroniques de ces complexes ainsi que l'état de spin des ions métalliques.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons montré que l'utilisation des mêmes réactifs utilisés dans la première partie de ce travail, avec de légers changements dans le milieu réactionnel, a conduit cette fois une autre famille de composés dérivée du salicylhydrazide.

Cinq composés à base du ligand bis-salicylhydrazone ont été synthétisés *in situ* et ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée, établies à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal. Les formules brutes de ces composés sont :  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{py})_2(\text{acac})_2]$ (**9**),  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{bsh})(\text{py})_2(\text{acac})_2]$ (**10**),  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{pyr})_2]$ (**11**),  $[\text{Zr}_2^{\text{IV}}(\text{bsh})(\text{acac})_4]$ (**12**) et  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bsh})(\text{Py})_4]_n$ (**13**).

L'étude cristallographique a montré la diversité des structures obtenues avec ce ligand et différents ions métalliques et co-ligands. La géométrie des deux ions Mn(III) et Fe(III) dans les composés **9** et **10** est octaédrique ; dans le complexe **11**, le Zr(IV) est dans un environnement bipyramide pentagonale ; avec le cuivre deux géométries sont obtenues : plan carré pour le complexe **12** et pyramide à base carrée pour le complexe **13**.

Dans le cas du cuivre, nous avons montré que le ligand  $\text{bsh}^{4-}$  peut adopter deux modes de coordination conduisant selon le cas à un dimère ou un polymère de coordination.

Une étude comparative a été réalisée sur les cinq complexes obtenus avec le ligand libre ( $\text{H}_4\text{bsh}$ ). Cette étude nous a permis de corréler coordination et distances interatomiques au sein des différents composés, confirmant ainsi la transformation de l'image localisée C=O et C-O dans le ligand pur ( $\text{H}_4\text{bsh}$ ) à une délocalisation des densités électroniques via un effet de résonance lors de la déprotonation après coordination.

Nous observons également que les liaisons M-M varient en fonction de la coordinence des ions métalliques. Les distances M-O1 (groupement carbonyle) sont toujours plus longues que les M-O2 (phénolique).

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les différentes interactions intra et inter moléculaires de type N-H...O, C-H...O et  $\pi$ - $\pi$  stacking, qui assurent la connexion supramoléculaire au sein de chaque structure.

---

# *Annexes*

---

\*

+

**Données cristallographiques**

# Complexe 1

**Tableau I** : données cristallographiques

## Crystal data

$C_{19}H_{18}N_4NiO_4$	$Z = 8$
$M_r = 425.08$	$F(000) = 1760$
Orthorhombic, $Pbca$	$D_x = 1.543 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 20.6437 (17) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.1190 (6) \text{ \AA}$	$m = 1.10 \text{ mm}^{-1}$
$c = 21.8339 (16) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$V = 3659.5 (5) \text{ \AA}^3$	

## Data collection

10921 measured reflections	$\theta_{\max} = 27.4^\circ$ , $\theta_{\min} = 3.9^\circ$
4125 independent reflections	$h = -29 \rightarrow 14$
1966 reflections with $I > 2s(I)$	$k = -11 \rightarrow 9$
$R_{\text{int}} = 0.094$	$l = -25 \rightarrow 30$

## Refinement

Refinement on $F^2$	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.059$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.124$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.032P)^2 + 0.106P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.983$	$(D/s)_{\max} < 0.001$
4125 reflections	$D\rho_{\max} = 0.39 \text{ e \AA}^{-3}$
256 parameters	$D\rho_{\min} = -0.36 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni1	0.20586 (2)	0.98402 (7)	0.16759 (2)	0.03461 (19)
O3	0.15450 (13)	1.0817 (4)	0.10772 (14)	0.0406 (8)
N2	0.25588 (16)	0.8897 (4)	0.22556 (17)	0.0356 (9)
C15	0.1945 (2)	1.3417 (6)	-0.0247 (2)	0.0435 (12)
N1	0.21841 (16)	0.8089 (5)	0.26964 (17)	0.0393 (9)
H1	0.234630	0.758162	0.300622	0.047*
N3	0.25261 (17)	1.1591 (5)	0.07554 (17)	0.0369 (9)
H3	0.278704	1.209258	0.051146	0.044*
O1	0.13635 (12)	0.8987 (4)	0.21126 (14)	0.0370 (7)
C13	0.1894 (2)	1.1627 (6)	0.0689 (2)	0.0363 (11)
N4	0.27362 (15)	1.0676 (5)	0.12530 (17)	0.0356 (9)
C2	0.1111 (2)	0.7375 (5)	0.3008 (2)	0.0349 (11)
O2	0.19759 (16)	0.6462 (5)	0.36532 (16)	0.0633 (10)
C1	0.1561 (2)	0.8185 (5)	0.2590 (2)	0.0345 (11)
C14	0.15958 (19)	1.2563 (6)	0.0189 (2)	0.0362 (11)
C19	0.0917 (2)	1.2606 (6)	0.0160 (2)	0.0466 (13)
H19	0.067475	1.204578	0.045294	0.056*
C3	0.1334 (2)	0.6529 (6)	0.3528 (2)	0.0451 (12)
C18	0.0604 (2)	1.3466 (7)	-0.0295 (2)	0.0546 (14)
H18	0.015400	1.347731	-0.031171	0.066*
C17	0.0962 (3)	1.4312 (7)	-0.0725 (3)	0.0581 (14)
H17	0.075276	1.489034	-0.103509	0.070*
C16	0.1622 (3)	1.4302 (7)	-0.0698 (2)	0.0585 (15)
H16	0.185859	1.489626	-0.098497	0.070*
C4	0.0900 (2)	0.5696 (7)	0.3898 (2)	0.0598 (15)
H4	0.104426	0.516156	0.424868	0.072*
C7	0.0451 (2)	0.7338 (6)	0.2875 (3)	0.0520 (14)
H7	0.029659	0.789542	0.253303	0.062*
C6	0.0026 (2)	0.6492 (7)	0.3241 (3)	0.0599 (15)
H6	-0.041347	0.648145	0.314965	0.072*
C5	0.0255 (3)	0.5661 (7)	0.3744 (3)	0.0636 (16)
H5	-0.003206	0.506407	0.398594	0.076*
O4	0.26028 (14)	1.3413 (5)	-0.02358 (17)	0.0574 (10)
H4A	0.273072	1.259802	-0.004957	0.086*
C9	0.3585 (2)	0.9630 (6)	0.1860 (2)	0.0414 (12)
H9	0.403149	0.954802	0.191007	0.050*

C8	0.3203 (2)	0.8816 (6)	0.2295 (2)	0.0397 (12)
C12	0.3854 (2)	1.1397 (6)	0.0950 (2)	0.0526 (14)
H12A	0.379745	1.101536	0.053715	0.079*
H12B	0.428648	1.115242	0.108408	0.079*
H12C	0.378406	1.256470	0.096545	0.079*
C10	0.3373 (2)	1.0541 (6)	0.1364 (2)	0.0392 (12)
C11	0.3506 (2)	0.7874 (6)	0.2814 (2)	0.0509 (14)
H11A	0.332378	0.824003	0.319526	0.076*
H11B	0.396490	0.806087	0.281627	0.076*
H11C	0.342168	0.671933	0.276261	0.076*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ni1	0.0348 (3)	0.0353 (3)	0.0337 (3)	-0.0005 (3)	0.0022 (3)	-0.0018 (3)
O3	0.0379 (16)	0.045 (2)	0.0389 (19)	-0.0004 (15)	0.0038 (15)	0.0038 (16)
N2	0.039 (2)	0.034 (3)	0.034 (2)	-0.0050 (18)	0.0008 (18)	-0.0028 (18)
C15	0.049 (3)	0.047 (3)	0.035 (3)	0.001 (3)	0.002 (2)	-0.001 (2)
N1	0.046 (2)	0.039 (2)	0.033 (2)	0.0039 (19)	-0.0061 (18)	-0.0003 (18)
N3	0.0403 (19)	0.036 (2)	0.034 (2)	0.0002 (19)	0.0081 (18)	0.0043 (18)
O1	0.0363 (16)	0.0400 (19)	0.0347 (18)	-0.0002 (14)	0.0010 (14)	0.0008 (15)
C13	0.043 (3)	0.033 (3)	0.033 (3)	0.002 (2)	0.006 (2)	-0.009 (2)
N4	0.0367 (19)	0.035 (2)	0.035 (2)	-0.0003 (17)	0.0040 (17)	-0.0031 (18)
C2	0.041 (2)	0.030 (3)	0.034 (3)	-0.001 (2)	0.006 (2)	-0.007 (2)
O2	0.056 (2)	0.085 (3)	0.050 (2)	0.001 (2)	-0.0057 (19)	0.0163 (19)
C1	0.041 (3)	0.031 (3)	0.031 (3)	0.004 (2)	-0.003 (2)	-0.008 (2)
C14	0.041 (2)	0.034 (3)	0.034 (3)	0.000 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)
C19	0.051 (3)	0.047 (3)	0.042 (3)	-0.003 (3)	0.001 (2)	0.000 (3)
C3	0.051 (3)	0.042 (3)	0.042 (3)	0.007 (3)	0.006 (3)	-0.001 (2)
C18	0.050 (3)	0.058 (4)	0.056 (4)	0.006 (3)	-0.008 (3)	-0.003 (3)
C17	0.069 (4)	0.055 (4)	0.050 (3)	0.012 (3)	-0.004 (3)	0.003 (3)
C16	0.068 (3)	0.062 (4)	0.045 (3)	0.007 (3)	0.006 (3)	0.012 (3)
C4	0.063 (3)	0.064 (4)	0.052 (3)	0.007 (3)	0.021 (3)	0.018 (3)
C7	0.045 (3)	0.050 (3)	0.061 (4)	0.003 (3)	0.006 (3)	0.007 (3)
C6	0.037 (3)	0.071 (4)	0.072 (4)	-0.001 (3)	0.009 (3)	0.015 (3)
C5	0.060 (3)	0.060 (4)	0.070 (4)	0.004 (3)	0.031 (3)	0.009 (3)
O4	0.054 (2)	0.067 (3)	0.051 (2)	0.0069 (18)	0.0067 (17)	0.0203 (19)
C9	0.035 (2)	0.043 (3)	0.046 (3)	-0.003 (2)	0.000 (2)	-0.007 (2)

C8	0.043 (3)	0.036 (3)	0.041 (3)	0.001 (2)	-0.007 (2)	-0.012 (2)
C12	0.046 (3)	0.057 (4)	0.055 (4)	-0.005 (3)	0.013 (3)	-0.006 (3)
C10	0.043 (2)	0.034 (3)	0.041 (3)	0.000 (2)	0.008 (2)	-0.010 (2)
C11	0.050 (3)	0.051 (4)	0.051 (3)	0.002 (3)	-0.007 (3)	-0.003 (3)

**Tableau IV** : Paramètres géométriques (Å, °)

Ni1—O3	1.861 (3)	C3—C4	1.383 (6)
Ni1—N2	1.804 (4)	C18—H18	0.9300
Ni1—O1	1.857 (3)	C18—C17	1.379 (7)
Ni1—N4	1.808 (3)	C17—H17	0.9300
O3—C13	1.293 (5)	C17—C16	1.363 (6)
N2—N1	1.398 (5)	C16—H16	0.9300
N2—C8	1.335 (5)	C4—H4	0.9300
C15—C14	1.381 (6)	C4—C5	1.373 (7)
C15—C16	1.390 (6)	C7—H7	0.9300
C15—O4	1.357 (5)	C7—C6	1.371 (6)
N1—H1	0.8600	C6—H6	0.9300
N1—C1	1.310 (5)	C6—C5	1.373 (7)
N3—H3	0.8600	C5—H5	0.9300
N3—C13	1.313 (5)	O4—H4A	0.8200
N3—N4	1.386 (5)	C9—H9	0.9300
O1—C1	1.295 (5)	C9—C8	1.400 (6)
C13—C14	1.466 (6)	C9—C10	1.382 (6)
N4—C10	1.341 (5)	C8—C11	1.503 (6)
C2—C1	1.459 (6)	C12—H12A	0.9600
C2—C3	1.403 (6)	C12—H12B	0.9600
C2—C7	1.393 (5)	C12—H12C	0.9600
O2—C3	1.354 (5)	C12—C10	1.513 (6)
C14—C19	1.404 (5)	C11—H11A	0.9600
C19—H19	0.9300	C11—H11B	0.9600
C19—C18	1.374 (6)	C11—H11C	0.9600
N2—Ni1—O3	179.81 (16)	C19—C18—C17	119.6 (5)
N2—Ni1—O1	85.63 (15)	C17—C18—H18	120.2
N2—Ni1—N4	94.29 (17)	C18—C17—H17	119.9
O1—Ni1—O3	94.55 (13)	C16—C17—C18	120.2 (5)



N4—Ni1—O3	85.53 (15)	C16—C17—H17	119.9
N4—Ni1—O1	179.79 (16)	C15—C16—H16	119.5
C13—O3—Ni1	111.1 (3)	C17—C16—C15	121.0 (5)
N1—N2—Ni1	111.4 (2)	C17—C16—H16	119.5
C8—N2—Ni1	129.5 (3)	C3—C4—H4	120.1
C8—N2—N1	118.9 (4)	C5—C4—C3	119.7 (5)
C14—C15—C16	119.8 (4)	C5—C4—H4	120.1
O4—C15—C14	120.6 (4)	C2—C7—H7	119.5
O4—C15—C16	119.7 (4)	C6—C7—C2	121.0 (5)
N2—N1—H1	123.4	C6—C7—H7	119.5
C1—N1—N2	113.2 (4)	C7—C6—H6	120.2
C1—N1—H1	123.4	C7—C6—C5	119.5 (5)
C13—N3—H3	122.9	C5—C6—H6	120.2
C13—N3—N4	114.2 (4)	C4—C5—H5	119.4
N4—N3—H3	122.9	C6—C5—C4	121.2 (5)
C1—O1—Ni1	111.0 (3)	C6—C5—H5	119.4
O3—C13—N3	118.0 (4)	C15—O4—H4A	109.5
O3—C13—C14	121.2 (4)	C8—C9—H9	116.4
N3—C13—C14	120.8 (4)	C10—C9—H9	116.4
N3—N4—Ni1	111.1 (3)	C10—C9—C8	127.2 (4)
C10—N4—Ni1	129.4 (3)	N2—C8—C9	119.6 (4)
C10—N4—N3	119.5 (4)	N2—C8—C11	119.2 (4)
C3—C2—C1	121.2 (4)	C9—C8—C11	121.2 (4)
C7—C2—C1	120.1 (4)	H12A—C12—H12B	109.5
C7—C2—C3	118.6 (4)	H12A—C12—H12C	109.5
N1—C1—C2	119.2 (4)	H12B—C12—H12C	109.5
O1—C1—N1	118.8 (4)	C10—C12—H12A	109.5
O1—C1—C2	122.0 (4)	C10—C12—H12B	109.5
C15—C14—C13	123.6 (4)	C10—C12—H12C	109.5
C15—C14—C19	118.6 (4)	N4—C10—C9	119.8 (4)
C19—C14—C13	117.8 (4)	N4—C10—C12	119.8 (4)
C14—C19—H19	119.6	C9—C10—C12	120.3 (4)
C18—C19—C14	120.9 (5)	C8—C11—H11A	109.5
C18—C19—H19	119.6	C8—C11—H11B	109.5
O2—C3—C2	120.3 (4)	C8—C11—H11C	109.5
O2—C3—C4	119.7 (5)	H11A—C11—H11B	109.5
C4—C3—C2	119.9 (4)	H11A—C11—H11C	109.5

C19—C18—H18	120.2	H11B—C11—H11C	109.5
Ni1—O3—C13—N3	2.5 (5)	N4—Ni1—N2—N1	179.5 (3)
Ni1—O3—C13—C14	-177.4 (3)	N4—Ni1—N2—C8	-3.9 (4)
Ni1—N2—N1—C1	0.5 (4)	N4—N3—C13—O3	-0.7 (6)
Ni1—N2—C8—C9	4.1 (6)	N4—N3—C13—C14	179.1 (4)
Ni1—N2—C8—C11	-176.9 (3)	C2—C3—C4—C5	1.9 (8)
Ni1—O1—C1—N1	0.2 (5)	C2—C7—C6—C5	-0.4 (8)
Ni1—O1—C1—C2	-179.3 (3)	O2—C3—C4—C5	-175.1 (5)
Ni1—N4—C10—C9	1.2 (6)	C1—C2—C3—O2	0.6 (7)
Ni1—N4—C10—C12	-178.4 (3)	C1—C2—C3—C4	-176.4 (4)
O3—Ni1—O1—C1	-179.9 (3)	C1—C2—C7—C6	175.7 (4)
O3—Ni1—N4—N3	2.2 (3)	C14—C15—C16—C1 7	-1.5 (8)
O3—Ni1—N4—C10	-178.9 (4)	C14—C19—C18—C1 7	-0.7 (8)
O3—C13—C14—C15	-178.4 (4)	C19—C18—C17—C1 6	-0.4 (8)
O3—C13—C14—C19	2.6 (7)	C3—C2—C1—N1	1.3 (7)
N2—Ni1—O1—C1	0.1 (3)	C3—C2—C1—O1	-179.2 (4)
N2—Ni1—N4—N3	-177.7 (3)	C3—C2—C7—C6	-0.1 (7)
N2—Ni1—N4—C10	1.1 (4)	C3—C4—C5—C6	-2.5 (9)
N2—N1—C1—O1	-0.5 (6)	C18—C17—C16—C1 5	1.4 (8)
N2—N1—C1—C2	179.1 (3)	C16—C15—C14—C1 3	-178.6 (5)
C15—C14—C19—C1 8	0.6 (7)	C16—C15—C14—C1 9	0.4 (7)
N1—N2—C8—C9	-179.5 (4)	C7—C2—C1—N1	-174.4 (4)
N1—N2—C8—C11	-0.5 (6)	C7—C2—C1—O1	5.1 (7)
N3—C13—C14—C15	1.7 (7)	C7—C2—C3—O2	176.4 (4)
N3—C13—C14—C19	-177.3 (4)	C7—C2—C3—C4	-0.6 (7)
N3—N4—C10—C9	180.0 (4)	C7—C6—C5—C4	1.7 (9)
N3—N4—C10—C12	0.4 (6)	O4—C15—C14—C13	0.8 (7)
O1—Ni1—O3—C13	177.2 (3)	O4—C15—C14—C19	179.8 (4)
O1—Ni1—N2—N1	-0.3 (3)	O4—C15—C16—C17	179.1 (5)
O1—Ni1—N2—C8	176.3 (4)	C8—N2—N1—C1	-176.5 (4)
C13—N3—N4—Ni1	-1.5 (5)	C8—C9—C10—N4	-1.8 (7)
C13—N3—N4—C10	179.5 (4)	C8—C9—C10—C12	177.7 (4)

C13—C14—C19—C1 8	179.7 (4)	C10—C9—C8—N2	-0.8 (7)
N4—Ni1—O3—C13	-2.6 (3)	C10—C9—C8—C11	-179.7 (4)

## Complexes 2

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 2

### Crystal data

$C_{19}H_{17}N_4NiO_4$	$Z = 8$
$M_r = 424.07$	$F(000) = 1752$
Monoclinic, $C2/c$	$D_x = 1.343 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 25.2003 (8) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 10.4615 (3) \text{ \AA}$	$m = 0.96 \text{ mm}^{-1}$
$c = 19.7677 (6) \text{ \AA}$	$T = 296.15 \text{ K}$
$\beta = 126.391 (2)^\circ$	
$V = 4195.1 (2) \text{ \AA}^3$	

### Data collection

18597 measured reflections	$\theta_{\max} = 26.4^\circ$ , $\theta_{\min} = 2.2^\circ$
4262 independent reflections	$h = -29 \rightarrow 31$
2722 reflections with $I > 2s(I)$	$k = -13 \rightarrow 12$
$R_{\text{int}} = 0.093$	$l = -24 \rightarrow 24$

### Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.057$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.163$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0911P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.983$	$(D/s)_{\max} = 0.001$
4262 reflections	$D\rho_{\max} = 0.50 \text{ e \AA}^{-3}$
257 parameters	$D\rho_{\min} = -0.46 \text{ e \AA}^{-3}$

**TableauII:** Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du complexe **2**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni1	0.45274 (3)	0.59847 (6)	0.91053 (3)	0.02042 (19)
O1	0.47829 (14)	0.7061 (3)	1.00090 (17)	0.0251 (7)
O2	0.61261 (17)	0.9810 (4)	1.0415 (2)	0.0387 (9)
H2	0.635931	1.043969	1.053032	0.058*
O3	0.39470 (15)	0.5032 (3)	0.91842 (17)	0.0259 (7)
O4	0.29480 (17)	0.2325 (4)	0.7251 (2)	0.0407 (9)
H4	0.321066	0.287795	0.733212	0.061*
N2	0.50854 (16)	0.6911 (4)	0.9008 (2)	0.0217 (8)
N1	0.53851 (17)	0.7848 (4)	0.9619 (2)	0.0238 (8)
H1	0.566813	0.837404	0.966798	0.029*
N4	0.42735 (17)	0.4977 (4)	0.8216 (2)	0.0213 (8)
N3	0.38043 (17)	0.4063 (4)	0.8052 (2)	0.0239 (8)
C1	0.5201 (2)	0.7874 (4)	1.0129 (3)	0.0231 (10)
C2	0.5489 (2)	0.8832 (4)	1.0806 (3)	0.0260 (10)
C7	0.5309 (2)	0.8790 (5)	1.1348 (3)	0.0323 (12)
H7	0.500057	0.818710	1.125587	0.039*
C6	0.5573 (2)	0.9615 (6)	1.2017 (3)	0.0413 (14)
H6	0.545237	0.956552	1.237817	0.050*
C5	0.6025 (3)	1.0522 (6)	1.2141 (3)	0.0504 (16)
H5	0.621105	1.107855	1.259483	0.061*
C4	0.6200 (2)	1.0612 (5)	1.1611 (3)	0.0396 (13)
H4A	0.649044	1.124810	1.169320	0.047*
C3	0.5945 (2)	0.9753 (5)	1.0940 (3)	0.0273 (11)
C8	0.5235 (2)	0.6823 (5)	0.8464 (3)	0.0233 (10)
C11	0.5746 (2)	0.7719 (5)	0.8571 (3)	0.0291 (11)
H11A	0.584729	0.748397	0.818967	0.044*
H11B	0.613870	0.766939	0.913800	0.044*
H11C	0.557911	0.857774	0.845387	0.044*
C9	0.4918 (2)	0.5908 (4)	0.7807 (2)	0.0213 (9)

C10	0.4454 (2)	0.5022 (4)	0.7699 (2)	0.0224 (10)
C13	0.3666 (2)	0.4175 (4)	0.8594 (3)	0.0227 (10)
C14	0.3171 (2)	0.3315 (5)	0.8506 (3)	0.0261 (11)
C19	0.3006 (2)	0.3367 (6)	0.9064 (3)	0.0388 (13)
H19	0.321500	0.396491	0.949615	0.047*
C18	0.2543 (2)	0.2566 (6)	0.8998 (3)	0.0471 (16)
H18	0.244312	0.261935	0.938063	0.057*
C17	0.2230 (3)	0.1681 (6)	0.8351 (3)	0.0451 (15)
H17	0.191908	0.112856	0.830158	0.054*
C16	0.2374 (2)	0.1609 (5)	0.7775 (3)	0.0404 (13)
H16	0.216046	0.101426	0.734163	0.049*
C15	0.2836 (2)	0.2424 (5)	0.7848 (3)	0.0303 (11)
C12	0.4128 (2)	0.4079 (5)	0.6987 (3)	0.0340 (12)
H12A	0.429838	0.418544	0.666580	0.051*
H12B	0.366096	0.422195	0.663164	0.051*
H12C	0.421799	0.322568	0.720843	0.051*

**Tableau III** : Facteurs d'agitation thermiques ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ni1	0.0211 (3)	0.0225 (3)	0.0206 (3)	-0.0031 (3)	0.0140 (2)	-0.0012 (3)
O1	0.0243 (16)	0.029 (2)	0.0254 (15)	-0.0014 (15)	0.0168 (13)	0.0000 (14)
O2	0.036 (2)	0.037 (2)	0.0395 (18)	-0.0147 (18)	0.0203 (16)	-0.0087 (17)
O3	0.0288 (17)	0.0277 (19)	0.0246 (14)	-0.0060 (15)	0.0176 (13)	-0.0027 (14)
O4	0.037 (2)	0.038 (2)	0.052 (2)	-0.0121 (18)	0.0284 (18)	-0.0112 (18)
N2	0.0205 (19)	0.022 (2)	0.0219 (17)	-0.0030 (17)	0.0121 (15)	-0.0025 (16)
N1	0.0214 (19)	0.026 (2)	0.0219 (17)	-0.0032 (17)	0.0116 (15)	-0.0035 (16)
N4	0.0207 (19)	0.020 (2)	0.0268 (17)	-0.0018 (17)	0.0162 (15)	0.0004 (16)
N3	0.0235 (19)	0.021 (2)	0.0294 (18)	-0.0054 (18)	0.0168 (16)	-0.0026 (17)
C1	0.022 (2)	0.023 (3)	0.024 (2)	0.003 (2)	0.0131 (18)	0.0020 (19)
C2	0.025 (2)	0.023 (3)	0.024 (2)	0.005 (2)	0.0111 (18)	0.0010 (19)
C7	0.032 (3)	0.035 (3)	0.030 (2)	0.002 (2)	0.018 (2)	-0.005 (2)
C6	0.035 (3)	0.050 (4)	0.038 (3)	0.002 (3)	0.021 (2)	-0.013 (3)
C5	0.035 (3)	0.054 (4)	0.049 (3)	0.007 (3)	0.018 (3)	-0.021 (3)
C4	0.031 (3)	0.036 (3)	0.041 (3)	-0.006 (2)	0.016 (2)	-0.016 (2)
C3	0.018 (2)	0.029 (3)	0.027 (2)	0.002 (2)	0.0096 (18)	-0.005 (2)
C8	0.021 (2)	0.028 (3)	0.026 (2)	0.000 (2)	0.0160 (18)	0.0033 (19)

C11	0.029 (3)	0.034 (3)	0.028 (2)	-0.006 (2)	0.019 (2)	0.001 (2)
C9	0.021 (2)	0.022 (3)	0.023 (2)	0.000 (2)	0.0135 (18)	0.0015 (19)
C10	0.020 (2)	0.024 (3)	0.0226 (19)	-0.002 (2)	0.0127 (17)	-0.0040 (19)
C13	0.019 (2)	0.021 (3)	0.027 (2)	0.001 (2)	0.0126 (18)	0.0053 (19)
C14	0.021 (2)	0.026 (3)	0.029 (2)	0.003 (2)	0.0140 (19)	0.006 (2)
C19	0.031 (3)	0.050 (4)	0.031 (2)	-0.005 (3)	0.016 (2)	0.008 (2)
C18	0.033 (3)	0.070 (5)	0.039 (3)	-0.014 (3)	0.022 (2)	0.007 (3)
C17	0.029 (3)	0.050 (4)	0.052 (3)	-0.013 (3)	0.022 (3)	0.010 (3)
C16	0.024 (3)	0.036 (3)	0.046 (3)	-0.009 (2)	0.013 (2)	0.001 (2)
C15	0.019 (2)	0.028 (3)	0.037 (3)	0.003 (2)	0.013 (2)	0.007 (2)
C12	0.042 (3)	0.034 (3)	0.036 (2)	-0.007 (3)	0.029 (2)	-0.009 (2)

**Tableau IV:** Paramètres Géométriques (Å, °)

Ni1—O1	1.878 (3)	C5—C4	1.360 (8)
Ni1—O3	1.850 (3)	C4—H4A	0.9300
Ni1—N2	1.808 (4)	C4—C3	1.402 (6)
Ni1—N4	1.807 (4)	C8—C11	1.503 (6)
O1—C1	1.263 (5)	C8—C9	1.418 (6)
O2—H2	0.8200	C11—H11A	0.9600
O2—C3	1.361 (5)	C11—H11B	0.9600
O3—C13	1.299 (5)	C11—H11C	0.9600
O4—H4	0.8200	C9—C9 <sup>i</sup>	1.498 (8)
O4—C15	1.371 (6)	C9—C10	1.405 (6)
N2—N1	1.382 (5)	C10—C12	1.502 (6)
N2—C8	1.339 (5)	C13—C14	1.463 (6)
N1—H1	0.8600	C14—C19	1.391 (6)
N1—C1	1.335 (5)	C14—C15	1.404 (7)
N4—N3	1.402 (5)	C19—H19	0.9300
N4—C10	1.343 (5)	C19—C18	1.378 (7)
N3—C13	1.312 (5)	C18—H18	0.9300
C1—C2	1.473 (6)	C18—C17	1.386 (8)
C2—C7	1.392 (6)	C17—H17	0.9300
C2—C3	1.398 (7)	C17—C16	1.387 (7)
C7—H7	0.9300	C16—H16	0.9300
C7—C6	1.375 (7)	C16—C15	1.379 (7)
C6—H6	0.9300	C12—H12A	0.9600

C6—C5	1.387 (8)	C12—H12B	0.9600
C5—H5	0.9300	C12—H12C	0.9600
O3—Ni1—O1	94.87 (13)	N2—C8—C9	120.5 (4)
N2—Ni1—O1	86.00 (14)	C9—C8—C11	121.4 (4)
N2—Ni1—O3	178.49 (13)	C8—C11—H11A	109.5
N2—Ni1—N4	93.32 (15)	C8—C11—H11B	109.5
N4—Ni1—O1	178.54 (15)	C8—C11—H11C	109.5
N4—Ni1—O3	85.80 (14)	H11A—C11—H11B	109.5
C1—O1—Ni1	111.1 (3)	H11A—C11—H11C	109.5
C3—O2—H2	109.5	H11B—C11—H11C	109.5
C13—O3—Ni1	109.4 (3)	C8—C9—C9 <sup>i</sup>	117.7 (3)
C15—O4—H4	109.5	C10—C9—C8	123.5 (4)
N1—N2—Ni1	110.1 (3)	C10—C9—C9 <sup>i</sup>	118.8 (3)
C8—N2—Ni1	131.0 (3)	N4—C10—C9	122.2 (4)
C8—N2—N1	118.9 (4)	N4—C10—C12	116.6 (4)
N2—N1—H1	122.6	C9—C10—C12	121.2 (4)
C1—N1—N2	114.8 (4)	O3—C13—N3	121.9 (4)
C1—N1—H1	122.6	O3—C13—C14	120.2 (4)
N3—N4—Ni1	112.6 (2)	N3—C13—C14	118.0 (4)
C10—N4—Ni1	129.4 (3)	C19—C14—C13	121.2 (4)
C10—N4—N3	117.9 (3)	C19—C14—C15	117.5 (4)
C13—N3—N4	110.3 (3)	C15—C14—C13	121.3 (4)
O1—C1—N1	118.0 (4)	C14—C19—H19	118.8
O1—C1—C2	122.3 (4)	C18—C19—C14	122.4 (5)
N1—C1—C2	119.6 (4)	C18—C19—H19	118.8
C7—C2—C1	117.9 (4)	C19—C18—H18	120.6
C7—C2—C3	118.9 (4)	C19—C18—C17	118.7 (5)
C3—C2—C1	123.2 (4)	C17—C18—H18	120.6
C2—C7—H7	119.1	C18—C17—H17	119.7
C6—C7—C2	121.7 (5)	C18—C17—C16	120.6 (5)
C6—C7—H7	119.1	C16—C17—H17	119.7
C7—C6—H6	120.7	C17—C16—H16	120.1
C7—C6—C5	118.6 (5)	C15—C16—C17	119.8 (5)
C5—C6—H6	120.7	C15—C16—H16	120.1
C6—C5—H5	119.4	O4—C15—C14	122.0 (4)
C4—C5—C6	121.2 (5)	O4—C15—C16	117.1 (5)

C4—C5—H5	119.4	C16—C15—C14	120.9 (5)
C5—C4—H4A	119.7	C10—C12—H12A	109.5
C5—C4—C3	120.5 (5)	C10—C12—H12B	109.5
C3—C4—H4A	119.7	C10—C12—H12C	109.5
O2—C3—C2	119.7 (4)	H12A—C12—H12B	109.5
O2—C3—C4	121.3 (5)	H12A—C12—H12C	109.5
C2—C3—C4	119.0 (4)	H12B—C12—H12C	109.5
N2—C8—C11	118.1 (4)		
Ni1—O1—C1—N1	0.3 (5)	N4—N3—C13—C14	178.5 (4)
Ni1—O1—C1—C2	-179.5 (3)	N3—N4—C10—C9	179.7 (4)
Ni1—O3—C13—N3	0.3 (5)	N3—N4—C10—C12	0.2 (6)
Ni1—O3—C13—C14	-178.5 (3)	N3—C13—C14—C19	179.2 (4)
Ni1—N2—N1—C1	-0.4 (4)	N3—C13—C14—C15	-2.1 (7)
Ni1—N2—C8—C11	-177.8 (3)	C1—C2—C7—C6	177.4 (4)
Ni1—N2—C8—C9	2.4 (6)	C1—C2—C3—O2	1.8 (7)
Ni1—N4—N3—C13	0.1 (4)	C1—C2—C3—C4	-178.9 (4)
Ni1—N4—C10—C9	2.2 (7)	C2—C7—C6—C5	1.0 (8)
Ni1—N4—C10—C12	-177.3 (3)	C7—C2—C3—O2	-179.9 (4)
O1—Ni1—O3—C13	178.6 (3)	C7—C2—C3—C4	-0.6 (7)
O1—Ni1—N2—N1	0.5 (3)	C7—C6—C5—C4	0.8 (8)
O1—Ni1—N2—C8	-179.3 (4)	C6—C5—C4—C3	-2.4 (8)
O1—C1—C2—C7	2.8 (6)	C5—C4—C3—O2	-178.4 (5)
O1—C1—C2—C3	-178.9 (4)	C5—C4—C3—C2	2.3 (8)
O3—Ni1—O1—C1	-179.9 (3)	C3—C2—C7—C6	-1.0 (7)
O3—Ni1—N4—N3	0.0 (3)	C8—N2—N1—C1	179.3 (4)
O3—Ni1—N4—C10	177.6 (4)	C8—C9—C10—N4	0.2 (7)
O3—C13—C14—C19	-2.0 (7)	C8—C9—C10—C12	179.6 (4)
O3—C13—C14—C15	176.8 (4)	C11—C8—C9—C9 <sup>i</sup>	-3.1 (6)
N2—Ni1—O1—C1	-0.4 (3)	C11—C8—C9—C10	177.8 (4)
N2—Ni1—N4—N3	-179.5 (3)	C9 <sup>i</sup> —C9—C10—N4	-179.0 (4)
N2—Ni1—N4—C10	-1.9 (4)	C9 <sup>i</sup> —C9—C10—C12	0.5 (7)
N2—N1—C1—O1	0.1 (6)	C10—N4—N3—C13	-177.8 (4)
N2—N1—C1—C2	179.9 (4)	C13—C14—C19—C1 8	-179.8 (5)
N2—C8—C9—C9 <sup>i</sup>	176.8 (4)	C13—C14—C15—O4	-0.9 (7)
N2—C8—C9—C10	-2.3 (7)	C13—C14—C15—C1 6	179.4 (4)



N1—N2—C8—C11	2.5 (6)	C14—C19—C18—C1 7	-0.3 (8)
N1—N2—C8—C9	-177.3 (4)	C19—C14—C15—O4	177.9 (4)
N1—C1—C2—C7	-177.0 (4)	C19—C14—C15—C1 6	-1.8 (7)
N1—C1—C2—C3	1.3 (7)	C19—C18—C17—C1 6	-0.6 (9)
N4—Ni1—O3—C13	-0.2 (3)	C18—C17—C16—C1 5	0.2 (8)
N4—Ni1—N2—N1	179.3 (3)	C17—C16—C15—O4	-178.7 (5)
N4—Ni1—N2—C8	-0.4 (4)	C17—C16—C15—C1 4	1.0 (8)
N4—N3—C13—O3	-0.3 (6)	C15—C14—C19—C1 8	1.4 (8)

Code de symmetrie: (i)  $-x+1, y, -z+3/2$ .

## Complexes 3

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 3

### Crystal data

$C_{24}H_{21}N_5NiO_4$	$Z = 4$
$M_r = 502.17$	$F(000) = 1040$
Monoclinic, $P2_1/c$	$D_x = 1.471 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.2742 (7) \text{ \AA}$	Mo K $\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 18.4822 (12) \text{ \AA}$	$m = 0.90 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.8702 (14) \text{ \AA}$	$T = 273.15 \text{ K}$
$\beta = 91.823 (5)^\circ$	
$V = 2266.9 (3) \text{ \AA}^3$	

### Data collection

13135 measured reflections	$\theta_{\max} = 24.9^\circ, \theta_{\min} = 2.5^\circ$
3930 independent reflections	$h = -8 \rightarrow 7$
2573 reflections with $I > 2s(I)$	$k = -20 \rightarrow 21$
$R_{\text{int}} = 0.089$	$l = -19 \rightarrow 19$

## Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.046$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.095$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0356P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.98$	$(D/s)_{\max} = 0.001$
3930 reflections	$D\rho_{\max} = 0.30 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
307 parameters	$D\rho_{\min} = -0.36 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.7848 (5)	0.44651 (19)	0.6619 (2)	0.0233 (9)
C2	0.8215 (5)	0.41429 (19)	0.7407 (2)	0.0243 (9)
C3	0.8875 (6)	0.3435 (2)	0.7487 (2)	0.0305 (10)
C4	0.9315 (6)	0.3159 (2)	0.8229 (2)	0.0371 (11)
H5	0.973712	0.268594	0.827911	0.044*
C5	0.9133 (6)	0.3579 (2)	0.8894 (3)	0.0414 (12)
H5A	0.944637	0.339108	0.939178	0.050*
C6	0.8486 (6)	0.4279 (2)	0.8827 (2)	0.0377 (11)
H6	0.835528	0.456197	0.927784	0.045*
C7	0.8034 (5)	0.4557 (2)	0.8089 (2)	0.0314 (9)
H7	0.760030	0.502965	0.804496	0.038*
C13	0.6917 (5)	0.67807 (18)	0.5128 (2)	0.0221 (9)
C14	0.6676 (5)	0.75638 (18)	0.5200 (2)	0.0208 (8)
C15	0.6984 (5)	0.80389 (19)	0.4568 (2)	0.0280 (10)
C16	0.6778 (6)	0.8775 (2)	0.4671 (2)	0.0355 (11)
H16	0.699538	0.908748	0.425264	0.043*
C17	0.6257 (6)	0.9051 (2)	0.5385 (2)	0.0397 (11)
H17	0.612315	0.954789	0.544551	0.048*
C18	0.5928 (6)	0.8596 (2)	0.6015 (2)	0.0362 (11)
H18	0.555929	0.878212	0.649653	0.043*
C19	0.6155 (5)	0.78593 (19)	0.5918 (2)	0.0298 (10)
H19	0.595522	0.755261	0.634334	0.036*

C8	0.7769 (5)	0.41653 (18)	0.4611 (2)	0.0224 (9)
C9	0.7545 (5)	0.45846 (19)	0.39214 (19)	0.0212 (8)
C10	0.7283 (5)	0.53357 (19)	0.3853 (2)	0.0210 (8)
C11	0.8067 (5)	0.33606 (17)	0.4581 (2)	0.0301 (10)
H11A	0.807088	0.320501	0.403810	0.045*
H11B	0.922616	0.324347	0.483743	0.045*
H11C	0.709501	0.311977	0.484808	0.045*
C12	0.6990 (5)	0.56965 (18)	0.3056 (2)	0.0277 (10)
H12A	0.704251	0.533938	0.264435	0.042*
H12B	0.580835	0.592795	0.303344	0.042*
H12C	0.793379	0.605150	0.298418	0.042*
C20	0.9039 (6)	0.4058 (2)	0.2781 (2)	0.0321 (10)
H20	1.015438	0.423083	0.298918	0.039*
C21	0.8993 (6)	0.3683 (2)	0.2078 (2)	0.0422 (12)
H21	1.006961	0.359803	0.180999	0.051*
C22	0.7334 (6)	0.3435 (2)	0.1776 (2)	0.0353 (11)
H22	0.726940	0.319170	0.129367	0.042*
C23	0.5770 (6)	0.3550 (2)	0.2195 (2)	0.0355 (11)
H23	0.464360	0.337336	0.200396	0.043*
C24	0.5880 (6)	0.39221 (19)	0.2886 (2)	0.0304 (10)
H24	0.481976	0.400139	0.316784	0.037*
N1	0.8017 (4)	0.40637 (14)	0.59898 (17)	0.0220 (7)
N2	0.7717 (4)	0.44903 (14)	0.53084 (16)	0.0202 (7)
N4	0.7262 (4)	0.57360 (14)	0.45027 (17)	0.0199 (7)
N3	0.7053 (4)	0.64843 (14)	0.44202 (17)	0.0218 (7)
N5	0.7494 (4)	0.41775 (14)	0.31699 (17)	0.0206 (7)
O1	0.7455 (3)	0.51564 (12)	0.65752 (14)	0.0232 (6)
O2	0.9157 (4)	0.30046 (13)	0.68496 (16)	0.0444 (8)
H2	0.885037	0.322128	0.644238	0.067*
O3	0.6986 (3)	0.63911 (12)	0.57736 (13)	0.0237 (6)
O4	0.7502 (4)	0.78001 (13)	0.38460 (15)	0.0345 (7)
H4	0.758062	0.735758	0.385223	0.052*
Ni2	0.73423 (7)	0.54338 (2)	0.55228 (3)	0.02061 (15)

**Tableau III** : Facteurs d'agitation thermiques anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ).

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
--	----------	----------	----------	----------	----------	----------

C1	0.015 (2)	0.024 (2)	0.031 (2)	0.0001 (16)	0.0036 (17)	0.0010 (17)
C2	0.022 (2)	0.024 (2)	0.027 (2)	-0.0012 (17)	0.0055 (18)	0.0077 (16)
C3	0.030 (3)	0.032 (3)	0.030 (2)	-0.0023 (18)	0.0017 (19)	0.0055 (18)
C4	0.042 (3)	0.025 (2)	0.043 (3)	0.0011 (19)	-0.003 (2)	0.0141 (19)
C5	0.044 (3)	0.048 (3)	0.031 (3)	-0.005 (2)	-0.005 (2)	0.016 (2)
C6	0.043 (3)	0.040 (3)	0.030 (3)	-0.001 (2)	-0.002 (2)	0.0036 (18)
C7	0.037 (3)	0.029 (2)	0.029 (2)	0.002 (2)	0.0016 (18)	0.0039 (19)
C13	0.018 (2)	0.024 (2)	0.024 (2)	-0.0015 (16)	0.0023 (17)	0.0009 (17)
C14	0.018 (2)	0.017 (2)	0.027 (2)	0.0032 (15)	-0.0035 (17)	0.0024 (16)
C15	0.026 (3)	0.025 (2)	0.033 (3)	0.0039 (17)	-0.0030 (19)	0.0010 (17)
C16	0.044 (3)	0.022 (2)	0.040 (3)	0.0016 (19)	-0.007 (2)	0.0081 (18)
C17	0.049 (3)	0.020 (2)	0.049 (3)	0.004 (2)	-0.011 (2)	-0.006 (2)
C18	0.049 (3)	0.029 (3)	0.029 (3)	0.007 (2)	-0.003 (2)	-0.0102 (18)
C19	0.038 (3)	0.026 (2)	0.025 (2)	0.0000 (18)	-0.0029 (19)	-0.0031 (17)
C8	0.021 (2)	0.020 (2)	0.026 (2)	-0.0014 (17)	0.0015 (18)	-0.0028 (16)
C9	0.023 (2)	0.021 (2)	0.020 (2)	-0.0023 (17)	0.0050 (16)	-0.0037 (16)
C10	0.015 (2)	0.024 (2)	0.023 (2)	-0.0005 (16)	0.0026 (16)	0.0013 (16)
C11	0.036 (3)	0.021 (2)	0.033 (2)	0.0010 (17)	-0.001 (2)	-0.0004 (16)
C12	0.032 (3)	0.024 (2)	0.026 (2)	0.0020 (17)	-0.0035 (18)	-0.0037 (16)
C20	0.020 (3)	0.038 (3)	0.039 (3)	-0.0052 (18)	0.006 (2)	-0.0084 (19)
C21	0.037 (3)	0.050 (3)	0.041 (3)	-0.002 (2)	0.012 (2)	-0.016 (2)
C22	0.049 (3)	0.027 (2)	0.030 (3)	0.004 (2)	0.001 (2)	-0.0068 (17)
C23	0.030 (3)	0.039 (3)	0.037 (3)	-0.0027 (19)	-0.007 (2)	-0.0103 (19)
C24	0.025 (3)	0.035 (2)	0.032 (2)	0.0015 (18)	0.0035 (19)	-0.0054 (18)
N1	0.024 (2)	0.0206 (18)	0.0210 (18)	0.0005 (14)	0.0010 (14)	0.0017 (13)
N2	0.0209 (19)	0.0200 (17)	0.0200 (17)	-0.0006 (13)	0.0028 (13)	0.0005 (13)
N4	0.019 (2)	0.0143 (16)	0.0262 (18)	0.0014 (12)	0.0009 (15)	-0.0019 (13)
N3	0.021 (2)	0.0164 (18)	0.0277 (19)	0.0001 (13)	-0.0009 (15)	0.0024 (13)
N5	0.024 (2)	0.0167 (17)	0.0211 (18)	-0.0012 (13)	0.0009 (15)	-0.0023 (12)
O1	0.0253 (17)	0.0179 (15)	0.0263 (15)	0.0011 (11)	0.0023 (12)	0.0034 (10)
O2	0.070 (2)	0.0246 (17)	0.0383 (18)	0.0100 (14)	0.0034 (16)	0.0071 (13)
O3	0.0321 (17)	0.0188 (14)	0.0204 (15)	0.0013 (11)	0.0045 (12)	0.0018 (10)
O4	0.051 (2)	0.0240 (16)	0.0286 (17)	0.0078 (12)	0.0076 (14)	0.0058 (11)
Ni2	0.0240 (3)	0.0183 (3)	0.0196 (3)	0.0009 (2)	0.00155 (19)	0.0004 (2)

**Tableau IV:** paramètres Géométrique (Å, °)

C1—N1	1.304 (4)	C8—C11	1.504 (4)
C1—O1	1.311 (4)	C9—C10	1.405 (5)
C1—C2	1.472 (5)	C9—N5	1.474 (4)
C2—C7	1.392 (5)	C10—N4	1.322 (4)
C2—C3	1.398 (5)	C10—C12	1.510 (4)
C3—O2	1.359 (4)	C11—H11A	0.9600
C3—C4	1.379 (5)	C11—H11B	0.9600
C4—C5	1.375 (5)	C11—H11C	0.9600
C4—H5	0.9300	C12—H12A	0.9600
C5—C6	1.380 (5)	C12—H12B	0.9600
C5—H5A	0.9300	C12—H12C	0.9600
C6—C7	1.378 (5)	C20—N5	1.337 (4)
C6—H6	0.9300	C20—C21	1.374 (5)
C7—H7	0.9300	C20—H20	0.9300
C13—O3	1.305 (4)	C21—C22	1.373 (6)
C13—N3	1.320 (4)	C21—H21	0.9300
C13—C14	1.464 (5)	C22—C23	1.374 (5)
C14—C19	1.392 (5)	C22—H22	0.9300
C14—C15	1.404 (5)	C23—C24	1.355 (5)
C15—O4	1.360 (4)	C23—H23	0.9300
C15—C16	1.380 (5)	C24—N5	1.340 (5)
C16—C17	1.372 (5)	C24—H24	0.9300
C16—H16	0.9300	N1—N2	1.405 (4)
C17—C18	1.382 (5)	N2—Ni2	1.803 (3)
C17—H17	0.9300	N4—N3	1.398 (4)
C18—C19	1.381 (5)	N4—Ni2	1.808 (3)
C18—H18	0.9300	O1—Ni2	1.847 (2)
C19—H19	0.9300	O2—H2	0.8200
C8—N2	1.322 (4)	O3—Ni2	1.839 (2)
C8—C9	1.403 (5)	O4—H4	0.8200
N1—C1—O1	122.3 (3)	C9—C10—C12	121.6 (3)
N1—C1—C2	119.0 (3)	C8—C11—H11A	109.5
O1—C1—C2	118.6 (3)	C8—C11—H11B	109.5
C7—C2—C3	118.4 (3)	H11A—C11—H11B	109.5

C7—C2—C1	120.2 (3)	C8—C11—H11C	109.5
C3—C2—C1	121.2 (3)	H11A—C11—H11C	109.5
O2—C3—C4	117.7 (4)	H11B—C11—H11C	109.5
O2—C3—C2	122.0 (3)	C10—C12—H12A	109.5
C4—C3—C2	120.2 (4)	C10—C12—H12B	109.5
C5—C4—C3	120.4 (4)	H12A—C12—H12B	109.5
C5—C4—H5	119.8	C10—C12—H12C	109.5
C3—C4—H5	119.8	H12A—C12—H12C	109.5
C4—C5—C6	120.2 (4)	H12B—C12—H12C	109.5
C4—C5—H5A	119.9	N5—C20—C21	120.6 (4)
C6—C5—H5A	119.9	N5—C20—H20	119.7
C7—C6—C5	119.7 (4)	C21—C20—H20	119.7
C7—C6—H6	120.2	C22—C21—C20	119.0 (4)
C5—C6—H6	120.2	C22—C21—H21	120.5
C6—C7—C2	121.1 (4)	C20—C21—H21	120.5
C6—C7—H7	119.5	C21—C22—C23	119.3 (4)
C2—C7—H7	119.5	C21—C22—H22	120.3
O3—C13—N3	121.6 (3)	C23—C22—H22	120.3
O3—C13—C14	118.6 (3)	C24—C23—C22	119.6 (4)
N3—C13—C14	119.9 (3)	C24—C23—H23	120.2
C19—C14—C15	118.0 (3)	C22—C23—H23	120.2
C19—C14—C13	119.8 (3)	N5—C24—C23	120.9 (4)
C15—C14—C13	122.2 (3)	N5—C24—H24	119.6
O4—C15—C16	117.8 (3)	C23—C24—H24	119.6
O4—C15—C14	122.2 (3)	C1—N1—N2	109.3 (3)
C16—C15—C14	120.0 (4)	C8—N2—N1	117.7 (3)
C17—C16—C15	120.7 (4)	C8—N2—Ni2	128.8 (2)
C17—C16—H16	119.6	N1—N2—Ni2	113.5 (2)
C15—C16—H16	119.6	C10—N4—N3	118.4 (3)
C16—C17—C18	120.5 (4)	C10—N4—Ni2	127.9 (2)
C16—C17—H17	119.7	N3—N4—Ni2	113.6 (2)
C18—C17—H17	119.7	C13—N3—N4	109.4 (3)
C19—C18—C17	118.9 (4)	C20—N5—C24	120.5 (3)
C19—C18—H18	120.5	C20—N5—C9	120.5 (3)
C17—C18—H18	120.5	C24—N5—C9	119.0 (3)
C18—C19—C14	121.8 (3)	C1—O1—Ni2	109.1 (2)
C18—C19—H19	119.1	C3—O2—H2	109.5

C14—C19—H19	119.1	C13—O3—Ni2	109.9 (2)
N2—C8—C9	118.8 (3)	C15—O4—H4	109.5
N2—C8—C11	119.2 (3)	N2—Ni2—N4	96.22 (12)
C9—C8—C11	122.1 (3)	N2—Ni2—O3	178.21 (12)
C8—C9—C10	128.7 (3)	N4—Ni2—O3	85.48 (11)
C8—C9—N5	115.5 (3)	N2—Ni2—O1	85.53 (11)
C10—C9—N5	115.8 (3)	N4—Ni2—O1	178.01 (11)
N4—C10—C9	119.4 (3)	O3—Ni2—O1	92.76 (10)
N4—C10—C12	119.1 (3)		
N1—C1—C2—C7	-179.6 (4)	C22—C23—C24—N5	-0.3 (6)
O1—C1—C2—C7	3.9 (5)	O1—C1—N1—N2	0.1 (5)
N1—C1—C2—C3	5.0 (5)	C2—C1—N1—N2	-176.3 (3)
O1—C1—C2—C3	-171.5 (3)	C9—C8—N2—N1	-177.5 (3)
C7—C2—C3—O2	-177.5 (4)	C11—C8—N2—N1	2.4 (5)
C1—C2—C3—O2	-2.0 (6)	C9—C8—N2—Ni2	1.4 (5)
C7—C2—C3—C4	0.6 (6)	C11—C8—N2—Ni2	-178.7 (3)
C1—C2—C3—C4	176.1 (4)	C1—N1—N2—C8	-177.6 (3)
O2—C3—C4—C5	177.3 (4)	C1—N1—N2—Ni2	3.3 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.9 (6)	C9—C10—N4—N3	178.2 (3)
C3—C4—C5—C6	0.8 (6)	C12—C10—N4—N3	-2.9 (5)
C4—C5—C6—C7	-0.4 (6)	C9—C10—N4—Ni2	-5.7 (5)
C5—C6—C7—C2	0.1 (6)	C12—C10—N4—Ni2	173.2 (3)
C3—C2—C7—C6	-0.2 (6)	O3—C13—N3—N4	0.1 (5)
C1—C2—C7—C6	-175.8 (4)	C14—C13—N3—N4	-179.7 (3)
O3—C13—C14—C19	-13.1 (5)	C10—N4—N3—C13	175.0 (3)
N3—C13—C14—C19	166.7 (4)	Ni2—N4—N3—C13	-1.6 (3)
O3—C13—C14—C15	165.8 (3)	C21—C20—N5—C24	1.1 (6)
N3—C13—C14—C15	-14.4 (6)	C21—C20—N5—C9	-179.6 (4)
C19—C14—C15—O4	179.8 (3)	C23—C24—N5—C20	-1.2 (5)
C13—C14—C15—O4	0.9 (6)	C23—C24—N5—C9	179.5 (3)
C19—C14—C15—C1 6	0.3 (6)	C8—C9—N5—C20	-91.5 (4)
C13—C14—C15—C1 6	-178.5 (3)	C10—C9—N5—C20	91.2 (4)
O4—C15—C16—C17	179.9 (4)	C8—C9—N5—C24	87.8 (4)
C14—C15—C16—C1 7	-0.6 (6)	C10—C9—N5—C24	-89.5 (4)

C15—C16—C17—C18	0.0 (7)	N1—C1—O1—Ni2	-3.2 (4)
C16—C17—C18—C19	0.8 (6)	C2—C1—O1—Ni2	173.1 (3)
C17—C18—C19—C14	-1.1 (6)	N3—C13—O3—Ni2	1.4 (4)
C15—C14—C19—C18	0.5 (6)	C14—C13—O3—Ni2	-178.8 (3)
C13—C14—C19—C18	179.4 (4)	C8—N2—Ni2—N4	-4.0 (3)
N2—C8—C9—C10	0.9 (6)	N1—N2—Ni2—N4	174.9 (2)
C11—C8—C9—C10	-179.0 (3)	C8—N2—Ni2—O1	176.9 (3)
N2—C8—C9—N5	-176.0 (3)	N1—N2—Ni2—O1	-4.1 (2)
C11—C8—C9—N5	4.1 (5)	C10—N4—Ni2—N2	6.3 (3)
C8—C9—C10—N4	1.3 (6)	N3—N4—Ni2—N2	-177.5 (2)
N5—C9—C10—N4	178.2 (3)	C10—N4—Ni2—O3	-174.3 (3)
C8—C9—C10—C12	-177.5 (4)	N3—N4—Ni2—O3	2.0 (2)
N5—C9—C10—C12	-0.7 (5)	C13—O3—Ni2—N4	-1.8 (2)
N5—C20—C21—C22	0.4 (6)	C13—O3—Ni2—O1	177.3 (2)
C20—C21—C22—C23	-1.8 (6)	C1—O1—Ni2—N2	3.9 (2)
C21—C22—C23—C24	1.8 (6)	C1—O1—Ni2—O3	-175.5 (2)

## Complexe 4

**Tableau I :** Données cristallographiques

### Crystal data

$C_{29}H_{26}N_6NiO_5$	$Z = 4$
$M_r = 597.27$	$F(000) = 1240$
Monoclinic, $P2_1/n$	$D_x = 1.490 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 9.0141 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 32.3191 (9) \text{ \AA}$	$m = 0.78 \text{ mm}^{-1}$
$c = 9.7445 (3) \text{ \AA}$	$T = 293 \text{ K}$
$\beta = 110.307 (4)^\circ$	
$V = 2662.40 (16) \text{ \AA}^3$	



## Data collection

27791 measured reflections	$\theta_{\max} = 33.1^\circ$ , $\theta_{\min} = 2.3^\circ$
10093 independent reflections	$h = -9 \rightarrow 12$
7883 reflections with $I > 2s(I)$	$k = -43 \rightarrow 46$
$R_{\text{int}} = 0.050$	$l = -13 \rightarrow 13$

## Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.056$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.114$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0386P)^2 + 1.1935P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.14$	$(D/s)_{\max} = 0.001$
10093 reflections	$D\rho_{\max} = 0.78 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
374 parameters	$D\rho_{\min} = -0.60 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni1	0.75006 (3)	0.38406 (2)	0.56135 (2)	0.01306 (6)
O4	0.4038 (2)	0.26626 (5)	0.20530 (17)	0.0349 (4)
H4	0.457344	0.273683	0.288185	0.052*
N2	0.84338 (18)	0.37810 (4)	0.78048 (16)	0.0154 (3)
C13	0.5642 (2)	0.34557 (5)	0.30787 (19)	0.0161 (3)
O1	0.87818 (15)	0.43898 (4)	0.61752 (14)	0.0162 (2)
C6	1.1873 (3)	0.53770 (6)	0.7968 (2)	0.0255 (4)
H6	1.192452	0.560297	0.739566	0.031*
C1	0.9548 (2)	0.43868 (5)	0.75394 (19)	0.0141 (3)
N4	0.63569 (18)	0.32931 (4)	0.54716 (16)	0.0145 (3)
C5	1.2882 (3)	0.53477 (8)	0.9412 (2)	0.0346 (5)
H5	1.362589	0.555445	0.980711	0.041*
N1	0.94614 (19)	0.40898 (5)	0.84777 (17)	0.0172 (3)
O2	1.1668 (2)	0.43956 (5)	1.06305 (16)	0.0342 (4)
H2	1.099314	0.422545	1.019706	0.051*
C2	1.0677 (2)	0.47218 (5)	0.82330 (19)	0.0162 (3)

O5	0.7104 (2)	0.28746 (5)	0.89492 (17)	0.0340 (4)
N3	0.55096 (19)	0.31793 (5)	0.40588 (16)	0.0168 (3)
C25	0.5175 (2)	0.42810 (6)	0.6763 (2)	0.0209 (4)
H25	0.576475	0.414864	0.762796	0.025*
C3	1.1689 (2)	0.47039 (6)	0.9711 (2)	0.0228 (4)
C28	0.3412 (2)	0.46598 (6)	0.4246 (2)	0.0240 (4)
H28	0.281432	0.478203	0.336288	0.029*
N6	0.55031 (18)	0.41984 (5)	0.55491 (16)	0.0157 (3)
C19	0.4484 (3)	0.36644 (8)	0.0480 (2)	0.0341 (5)
H19	0.495784	0.392136	0.075924	0.041*
C20	1.0370 (2)	0.38081 (7)	0.4715 (2)	0.0258 (4)
H20	1.028601	0.409436	0.475360	0.031*
C14	0.4692 (2)	0.33570 (6)	0.1535 (2)	0.0195 (3)
C17	0.2902 (3)	0.32124 (9)	-0.1383 (2)	0.0390 (6)
H17	0.232148	0.316219	-0.236293	0.047*
N5	0.94758 (18)	0.35734 (5)	0.52474 (17)	0.0170 (3)
C23	1.0669 (3)	0.29755 (7)	0.4624 (2)	0.0277 (4)
H23	1.075353	0.268876	0.461599	0.033*
C12	0.5236 (3)	0.26720 (6)	0.6201 (2)	0.0272 (4)
H12A	0.435802	0.270619	0.530515	0.041*
H12B	0.485085	0.262823	0.699258	0.041*
H12C	0.585343	0.243748	0.611804	0.041*
C10	0.6243 (2)	0.30517 (5)	0.6493 (2)	0.0176 (3)
C27	0.3119 (2)	0.47491 (6)	0.5510 (2)	0.0227 (4)
H27	0.233726	0.493794	0.550218	0.027*
C11	0.9177 (3)	0.34932 (7)	1.0272 (2)	0.0342 (5)
H11A	1.029042	0.347357	1.044657	0.051*
H11B	0.885275	0.326284	1.072264	0.051*
H11C	0.896115	0.374654	1.068210	0.051*
C18	0.3594 (3)	0.35953 (9)	-0.0963 (3)	0.0445 (7)
H18	0.345869	0.380441	-0.165181	0.053*
C22	1.1553 (3)	0.32184 (8)	0.4053 (2)	0.0313 (5)
H22	1.223510	0.309976	0.363553	0.038*
C24	0.9647 (2)	0.31626 (6)	0.5212 (2)	0.0217 (4)
H24	0.905112	0.299556	0.560160	0.026*
C15	0.3944 (2)	0.29747 (6)	0.1099 (2)	0.0231 (4)
C26	0.4007 (2)	0.45526 (6)	0.6789 (2)	0.0226 (4)

H26	0.381977	0.460264	0.765422	0.027*
C16	0.3063 (3)	0.29058 (8)	-0.0368 (2)	0.0330 (5)
H16	0.258093	0.265054	-0.066225	0.040*
C9	0.7199 (2)	0.31326 (6)	0.8069 (2)	0.0187 (3)
C8	0.8283 (2)	0.34881 (6)	0.8658 (2)	0.0189 (3)
C4	1.2793 (3)	0.50166 (8)	1.0261 (2)	0.0354 (6)
H4A	1.348417	0.500133	1.122372	0.043*
C29	0.4613 (2)	0.43851 (6)	0.4312 (2)	0.0200 (4)
H29	0.481060	0.432751	0.345595	0.024*
O3	0.64512 (15)	0.37842 (4)	0.33795 (14)	0.0169 (2)
C7	1.0794 (2)	0.50643 (6)	0.7401 (2)	0.0187 (3)
H7	1.012204	0.508174	0.643180	0.022*
C21	1.1415 (3)	0.36419 (8)	0.4108 (3)	0.0332 (5)
H21	1.201720	0.381377	0.374154	0.040*

**Tableau III** : Facteurs d'agitation thermique ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ni1	0.01399 (10)	0.01042 (9)	0.01314 (10)	-0.00037 (8)	0.00266 (8)	-0.00042 (8)
O4	0.0496 (10)	0.0189 (7)	0.0248 (8)	-0.0103 (7)	-0.0013 (7)	-0.0043 (6)
N2	0.0161 (7)	0.0122 (7)	0.0161 (7)	-0.0001 (5)	0.0032 (6)	-0.0004 (5)
C13	0.0152 (8)	0.0161 (8)	0.0172 (8)	0.0004 (6)	0.0058 (7)	-0.0018 (6)
O1	0.0170 (6)	0.0132 (6)	0.0157 (6)	-0.0010 (5)	0.0022 (5)	-0.0009 (5)
C6	0.0292 (11)	0.0217 (9)	0.0264 (10)	-0.0082 (8)	0.0108 (9)	-0.0019 (8)
C1	0.0133 (8)	0.0124 (7)	0.0159 (7)	0.0011 (6)	0.0041 (6)	-0.0020 (6)
N4	0.0151 (7)	0.0118 (6)	0.0151 (7)	0.0010 (5)	0.0033 (6)	-0.0002 (5)
C5	0.0410 (13)	0.0363 (12)	0.0245 (10)	-0.0251 (10)	0.0090 (10)	-0.0091 (9)
N1	0.0193 (7)	0.0138 (7)	0.0154 (7)	-0.0042 (6)	0.0022 (6)	-0.0017 (5)
O2	0.0440 (10)	0.0338 (9)	0.0161 (7)	-0.0200 (7)	-0.0005 (7)	0.0022 (6)
C2	0.0167 (8)	0.0149 (7)	0.0172 (8)	-0.0025 (6)	0.0060 (7)	-0.0042 (6)
O5	0.0469 (10)	0.0268 (8)	0.0221 (7)	-0.0136 (7)	0.0040 (7)	0.0085 (6)
N3	0.0193 (7)	0.0142 (7)	0.0142 (7)	-0.0025 (6)	0.0023 (6)	-0.0014 (5)
C25	0.0213 (9)	0.0238 (9)	0.0151 (8)	0.0045 (7)	0.0030 (7)	0.0013 (7)
C3	0.0263 (10)	0.0244 (9)	0.0171 (8)	-0.0086 (8)	0.0067 (8)	-0.0031 (7)
C28	0.0238 (10)	0.0258 (10)	0.0204 (9)	0.0084 (8)	0.0052 (8)	0.0059 (8)
N6	0.0147 (7)	0.0138 (7)	0.0172 (7)	-0.0002 (5)	0.0038 (6)	0.0002 (5)
C19	0.0389 (13)	0.0342 (12)	0.0220 (10)	-0.0111 (10)	0.0017 (9)	0.0044 (9)

C20	0.0224 (10)	0.0225 (9)	0.0334 (11)	-0.0026 (8)	0.0110 (9)	-0.0030 (8)
C14	0.0196 (9)	0.0211 (9)	0.0156 (8)	-0.0024 (7)	0.0034 (7)	-0.0017 (7)
C17	0.0388 (13)	0.0500 (15)	0.0179 (10)	-0.0017 (11)	-0.0032 (9)	-0.0060 (10)
N5	0.0158 (7)	0.0166 (7)	0.0168 (7)	0.0006 (6)	0.0032 (6)	-0.0023 (6)
C23	0.0266 (10)	0.0253 (10)	0.0275 (10)	0.0087 (8)	0.0047 (9)	-0.0077 (8)
C12	0.0294 (11)	0.0212 (9)	0.0241 (10)	-0.0100 (8)	0.0004 (8)	0.0044 (8)
C10	0.0178 (8)	0.0132 (8)	0.0191 (8)	-0.0023 (6)	0.0031 (7)	0.0020 (6)
C27	0.0177 (9)	0.0232 (9)	0.0251 (9)	0.0054 (7)	0.0050 (8)	0.0007 (7)
C11	0.0511 (14)	0.0257 (11)	0.0156 (9)	-0.0109 (10)	-0.0014 (9)	0.0048 (8)
C18	0.0544 (16)	0.0499 (16)	0.0208 (11)	-0.0117 (13)	0.0024 (11)	0.0073 (11)
C22	0.0222 (10)	0.0414 (13)	0.0313 (11)	0.0061 (9)	0.0104 (9)	-0.0115 (10)
C24	0.0218 (9)	0.0203 (9)	0.0219 (9)	0.0037 (7)	0.0063 (8)	-0.0010 (7)
C15	0.0238 (10)	0.0217 (9)	0.0198 (9)	-0.0008 (7)	0.0025 (8)	-0.0044 (7)
C26	0.0222 (9)	0.0273 (10)	0.0185 (9)	0.0030 (8)	0.0071 (8)	-0.0035 (7)
C16	0.0343 (12)	0.0322 (12)	0.0234 (10)	-0.0039 (9)	-0.0015 (9)	-0.0114 (9)
C9	0.0222 (9)	0.0140 (8)	0.0174 (8)	-0.0011 (7)	0.0037 (7)	0.0025 (6)
C8	0.0227 (9)	0.0154 (8)	0.0153 (8)	0.0000 (7)	0.0024 (7)	0.0017 (6)
C4	0.0410 (13)	0.0403 (13)	0.0186 (9)	-0.0239 (11)	0.0022 (9)	-0.0044 (9)
C29	0.0215 (9)	0.0217 (9)	0.0175 (8)	0.0047 (7)	0.0075 (7)	0.0033 (7)
O3	0.0187 (6)	0.0148 (6)	0.0160 (6)	-0.0028 (5)	0.0047 (5)	-0.0006 (5)
C7	0.0182 (9)	0.0172 (8)	0.0206 (9)	-0.0018 (7)	0.0066 (7)	-0.0016 (7)
C21	0.0268 (11)	0.0385 (13)	0.0402 (13)	-0.0048 (9)	0.0193 (10)	-0.0057 (10)

**Tableau IV** : Paramètres géométriques (Å, °)

Ni1—N2	2.0144 (15)	C19—C14	1.395 (3)
Ni1—N4	2.0281 (15)	C19—H19	0.9300
Ni1—O3	2.0586 (13)	C20—N5	1.336 (2)
Ni1—O1	2.0846 (13)	C20—C21	1.383 (3)
Ni1—N5	2.1175 (15)	C20—H20	0.9300
Ni1—N6	2.1226 (15)	C14—C15	1.401 (3)
O4—C15	1.355 (2)	C17—C16	1.372 (3)
O4—H4	0.8200	C17—C18	1.383 (4)
N2—C8	1.298 (2)	C17—H17	0.9300
N2—N1	1.365 (2)	N5—C24	1.338 (2)
C13—O3	1.264 (2)	C23—C22	1.367 (3)
C13—N3	1.343 (2)	C23—C24	1.382 (3)

C13—C14	1.484 (3)	C23—H23	0.9300
O1—C1	1.268 (2)	C12—C10	1.494 (3)
C6—C7	1.378 (3)	C12—H12A	0.9600
C6—C5	1.388 (3)	C12—H12B	0.9600
C6—H6	0.9300	C12—H12C	0.9600
C1—N1	1.347 (2)	C10—C9	1.501 (3)
C1—C2	1.479 (2)	C27—C26	1.380 (3)
N4—C10	1.297 (2)	C27—H27	0.9300
N4—N3	1.373 (2)	C11—C8	1.498 (3)
C5—C4	1.372 (3)	C11—H11A	0.9600
C5—H5	0.9300	C11—H11B	0.9600
O2—C3	1.345 (2)	C11—H11C	0.9600
O2—H2	0.8200	C18—H18	0.9300
C2—C7	1.398 (3)	C22—C21	1.377 (3)
C2—C3	1.414 (3)	C22—H22	0.9300
O5—C9	1.220 (2)	C24—H24	0.9300
C25—N6	1.342 (2)	C15—C16	1.391 (3)
C25—C26	1.378 (3)	C26—H26	0.9300
C25—H25	0.9300	C16—H16	0.9300
C3—C4	1.388 (3)	C9—C8	1.489 (3)
C28—C27	1.378 (3)	C4—H4A	0.9300
C28—C29	1.384 (3)	C29—H29	0.9300
C28—H28	0.9300	C7—H7	0.9300
N6—C29	1.338 (2)	C21—H21	0.9300
C19—C18	1.374 (3)		
N2—Ni1—N4	90.25 (6)	C16—C17—H17	119.7
N2—Ni1—O3	169.15 (5)	C18—C17—H17	119.7
N4—Ni1—O3	79.31 (5)	C20—N5—C24	117.59 (17)
N2—Ni1—O1	79.25 (5)	C20—N5—Ni1	119.32 (13)
N4—Ni1—O1	169.40 (5)	C24—N5—Ni1	121.32 (13)
O3—Ni1—O1	111.25 (5)	C22—C23—C24	119.0 (2)
N2—Ni1—N5	94.21 (6)	C22—C23—H23	120.5
N4—Ni1—N5	94.02 (6)	C24—C23—H23	120.5
O3—Ni1—N5	83.71 (6)	C10—C12—H12A	109.5
O1—Ni1—N5	88.27 (5)	C10—C12—H12B	109.5
N2—Ni1—N6	96.96 (6)	H12A—C12—H12B	109.5

N4—Ni1—N6	93.86 (6)	C10—C12—H12C	109.5
O3—Ni1—N6	86.74 (5)	H12A—C12—H12C	109.5
O1—Ni1—N6	86.03 (5)	H12B—C12—H12C	109.5
N5—Ni1—N6	166.28 (6)	N4—C10—C12	123.57 (17)
C15—O4—H4	109.5	N4—C10—C9	120.72 (16)
C8—N2—N1	115.46 (15)	C12—C10—C9	115.66 (15)
C8—N2—Ni1	130.62 (13)	C28—C27—C26	118.66 (18)
N1—N2—Ni1	113.80 (11)	C28—C27—H27	120.7
O3—C13—N3	125.48 (17)	C26—C27—H27	120.7
O3—C13—C14	119.93 (16)	C8—C11—H11A	109.5
N3—C13—C14	114.55 (16)	C8—C11—H11B	109.5
C1—O1—Ni1	108.64 (11)	H11A—C11—H11B	109.5
C7—C6—C5	118.66 (19)	C8—C11—H11C	109.5
C7—C6—H6	120.7	H11A—C11—H11C	109.5
C5—C6—H6	120.7	H11B—C11—H11C	109.5
O1—C1—N1	125.34 (16)	C19—C18—C17	119.4 (2)
O1—C1—C2	120.79 (15)	C19—C18—H18	120.3
N1—C1—C2	113.86 (15)	C17—C18—H18	120.3
C10—N4—N3	116.35 (15)	C23—C22—C21	118.84 (19)
C10—N4—Ni1	130.28 (13)	C23—C22—H22	120.6
N3—N4—Ni1	113.26 (11)	C21—C22—H22	120.6
C4—C5—C6	120.6 (2)	N5—C24—C23	122.95 (19)
C4—C5—H5	119.7	N5—C24—H24	118.5
C6—C5—H5	119.7	C23—C24—H24	118.5
C1—N1—N2	112.63 (15)	O4—C15—C16	117.61 (19)
C3—O2—H2	109.5	O4—C15—C14	122.65 (17)
C7—C2—C3	118.12 (17)	C16—C15—C14	119.74 (19)
C7—C2—C1	119.55 (16)	C25—C26—C27	118.98 (18)
C3—C2—C1	122.30 (16)	C25—C26—H26	120.5
C13—N3—N4	112.29 (14)	C27—C26—H26	120.5
N6—C25—C26	123.11 (18)	C17—C16—C15	120.3 (2)
N6—C25—H25	118.4	C17—C16—H16	119.8
C26—C25—H25	118.4	C15—C16—H16	119.8
O2—C3—C4	117.14 (18)	O5—C9—C8	116.98 (17)
O2—C3—C2	123.75 (17)	O5—C9—C10	116.41 (17)
C4—C3—C2	119.10 (18)	C8—C9—C10	126.58 (15)
C27—C28—C29	118.86 (18)	N2—C8—C9	121.10 (16)

C27—C28—H28	120.6	N2—C8—C11	121.82 (17)
C29—C28—H28	120.6	C9—C8—C11	117.08 (16)
C29—N6—C25	117.27 (16)	C5—C4—C3	121.3 (2)
C29—N6—Ni1	120.63 (12)	C5—C4—H4A	119.4
C25—N6—Ni1	121.76 (13)	C3—C4—H4A	119.4
C18—C19—C14	121.3 (2)	N6—C29—C28	123.09 (17)
C18—C19—H19	119.3	N6—C29—H29	118.5
C14—C19—H19	119.3	C28—C29—H29	118.5
N5—C20—C21	122.5 (2)	C13—O3—Ni1	109.64 (11)
N5—C20—H20	118.7	C6—C7—C2	122.20 (18)
C21—C20—H20	118.7	C6—C7—H7	118.9
C19—C14—C15	118.50 (18)	C2—C7—H7	118.9
C19—C14—C13	118.46 (18)	C22—C21—C20	119.1 (2)
C15—C14—C13	122.99 (17)	C22—C21—H21	120.4
C16—C17—C18	120.6 (2)	C20—C21—H21	120.4
Ni1—O1—C1—N1	-4.0 (2)	C20—N5—C24—C23	-1.6 (3)
Ni1—O1—C1—C2	174.64 (12)	Ni1—N5—C24—C23	163.17 (15)
C7—C6—C5—C4	-0.8 (4)	C22—C23—C24—N5	0.2 (3)
O1—C1—N1—N2	-0.1 (2)	C19—C14—C15—O4	-177.9 (2)
C2—C1—N1—N2	-178.87 (14)	C13—C14—C15—O4	-0.4 (3)
C8—N2—N1—C1	-179.11 (16)	C19—C14—C15—C1 6	2.1 (3)
Ni1—N2—N1—C1	4.51 (18)	C13—C14—C15—C1 6	179.51 (19)
O1—C1—C2—C7	5.8 (3)	N6—C25—C26—C27	0.4 (3)
N1—C1—C2—C7	-175.35 (16)	C28—C27—C26—C2 5	1.3 (3)
O1—C1—C2—C3	-172.18 (17)	C18—C17—C16—C1 5	-0.8 (4)
N1—C1—C2—C3	6.6 (2)	O4—C15—C16—C17	178.9 (2)
O3—C13—N3—N4	0.5 (3)	C14—C15—C16—C1 7	-1.1 (3)
C14—C13—N3—N4	-177.47 (14)	N4—C10—C9—O5	-175.05 (19)
C10—N4—N3—C13	177.27 (16)	C12—C10—C9—O5	2.4 (3)
Ni1—N4—N3—C13	0.67 (18)	N4—C10—C9—C8	3.0 (3)
C7—C2—C3—O2	178.59 (19)	C12—C10—C9—C8	-179.55 (18)
C1—C2—C3—O2	-3.4 (3)	N1—N2—C8—C9	179.86 (16)
C7—C2—C3—C4	-2.3 (3)	Ni1—N2—C8—C9	-4.5 (3)

C1—C2—C3—C4	175.7 (2)	N1—N2—C8—C11	0.3 (3)
C26—C25—N6—C29	-1.6 (3)	Ni1—N2—C8—C11	175.96 (16)
C26—C25—N6—Ni1	171.83 (15)	O5—C9—C8—N2	-178.64 (19)
C18—C19—C14—C15	-1.2 (4)	C10—C9—C8—N2	3.3 (3)
C18—C19—C14—C13	-178.8 (2)	O5—C9—C8—C11	0.9 (3)
O3—C13—C14—C19	-11.6 (3)	C10—C9—C8—C11	-177.10 (19)
N3—C13—C14—C19	166.53 (19)	C6—C5—C4—C3	-0.5 (4)
O3—C13—C14—C15	170.96 (18)	O2—C3—C4—C5	-178.8 (2)
N3—C13—C14—C15	-10.9 (3)	C2—C3—C4—C5	2.1 (4)
C21—C20—N5—C24	1.6 (3)	C25—N6—C29—C28	1.2 (3)
C21—C20—N5—Ni1	-163.42 (18)	Ni1—N6—C29—C28	-172.31 (16)
N3—N4—C10—C12	-1.1 (3)	C27—C28—C29—N6	0.4 (3)
Ni1—N4—C10—C12	174.79 (15)	N3—C13—O3—Ni1	-1.4 (2)
N3—N4—C10—C9	176.13 (16)	C14—C13—O3—Ni1	176.52 (13)
Ni1—N4—C10—C9	-8.0 (3)	C5—C6—C7—C2	0.5 (3)
C29—C28—C27—C26	-1.7 (3)	C3—C2—C7—C6	1.1 (3)
C14—C19—C18—C17	-0.6 (4)	C1—C2—C7—C6	-177.02 (17)
C16—C17—C18—C19	1.7 (4)	C23—C22—C21—C20	-1.1 (4)
C24—C23—C22—C21	1.1 (3)	N5—C20—C21—C22	-0.3 (4)

## Complexe 5

**Tableau I :** Données cristallographiques

### Crystal data

$C_{23}H_{28}N_4NiO_7S_2$	$Z = 4$
$M_r = 595.32$	$F(000) = 1240$
Monoclinic, $P2_1/c$	$D_x = 1.525 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 10.6497 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 17.2240 (4) \text{ \AA}$	$m = 0.96 \text{ mm}^{-1}$
$c = 14.9832 (4) \text{ \AA}$	$T = 150 \text{ K}$
$\beta = 109.369 (1)^\circ$	



$V = 2592.82 (12) \text{ \AA}^3$	
----------------------------------	--

### Data collection

45148 measured reflections	$\theta_{\max} = 33.1^\circ, \theta_{\min} = 4.6^\circ$
9833 independent reflections	$h = -13 \rightarrow 15$
8360 reflections with $I > 2s(I)$	$k = -24 \rightarrow 24$
$R_{\text{int}} = 0.022$	$l = -21 \rightarrow 21$

### Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.032$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.093$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0553P)^2 + 0.8499P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(D/s)_{\max} = 0.001$
9833 reflections	$D\rho_{\max} = 0.71 \text{ e \AA}^{-3}$
342 parameters	$D\rho_{\min} = -0.44 \text{ e \AA}^{-3}$

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni1	0.70607 (2)	0.42587 (2)	0.78235 (2)	0.01542 (4)
S1	0.43256 (3)	0.49786 (2)	0.66496 (3)	0.02972 (8)
S2	0.87535 (3)	0.38624 (2)	0.99278 (2)	0.01768 (6)
O6	0.53012 (9)	0.43364 (5)	0.66529 (7)	0.02510 (18)
O7	0.87929 (9)	0.43022 (5)	0.90490 (6)	0.02070 (16)
O1	0.73550 (8)	0.53954 (5)	0.76125 (6)	0.01922 (15)
O5	0.84225 (11)	0.21975 (6)	0.64491 (8)	0.0316 (2)
O3	0.59379 (8)	0.41994 (5)	0.86976 (6)	0.01871 (15)
O4	0.55426 (12)	0.19067 (6)	0.95312 (9)	0.0337 (2)
H4	0.581208	0.205064	0.910542	0.051*
O2	0.99759 (12)	0.57757 (6)	0.60835 (9)	0.0335 (2)
H2	0.973270	0.536045	0.623838	0.050*
N1	0.85873 (10)	0.48594 (6)	0.67400 (7)	0.01990 (17)
N2	0.81718 (10)	0.41586 (6)	0.69740 (7)	0.01749 (16)

C12	0.69414 (16)	0.17200 (8)	0.75163 (13)	0.0343 (3)
H12A	0.694701	0.144963	0.695741	0.051*
H12B	0.608046	0.167033	0.758543	0.051*
H12C	0.760396	0.150099	0.805947	0.051*
N3	0.61266 (10)	0.28778 (6)	0.84405 (7)	0.01954 (17)
C21	0.3412 (2)	0.51284 (12)	0.54358 (14)	0.0538 (5)
H21A	0.398319	0.535415	0.512706	0.081*
H21B	0.268023	0.547219	0.537933	0.081*
H21C	0.307880	0.464006	0.514429	0.081*
C20	0.30352 (18)	0.45220 (15)	0.69771 (18)	0.0571 (5)
H20A	0.271472	0.407543	0.658396	0.086*
H20B	0.231744	0.488186	0.689572	0.086*
H20C	0.338041	0.436339	0.762738	0.086*
C23	1.04525 (12)	0.37020 (8)	1.06144 (9)	0.0239 (2)
H23A	1.086199	0.337955	1.026635	0.036*
H23B	1.050119	0.344931	1.119607	0.036*
H23C	1.090974	0.419078	1.075094	0.036*
C22	0.84019 (14)	0.45679 (8)	1.06879 (9)	0.0269 (2)
H22A	0.901830	0.499152	1.078261	0.040*
H22B	0.848797	0.433308	1.128636	0.040*
H22C	0.751064	0.475796	1.040277	0.040*
C1	0.80742 (11)	0.54577 (7)	0.70929 (7)	0.01799 (18)
C8	0.85200 (12)	0.35360 (7)	0.66296 (8)	0.0215 (2)
C11	0.93693 (18)	0.35414 (9)	0.60086 (12)	0.0382 (4)
H11A	0.887501	0.333002	0.540055	0.057*
H11B	1.015038	0.323253	0.629347	0.057*
H11C	0.962694	0.406495	0.593378	0.057*
C9	0.80683 (12)	0.27500 (7)	0.68232 (8)	0.0217 (2)
C10	0.72424 (12)	0.25624 (7)	0.74331 (9)	0.0216 (2)
N4	0.68380 (9)	0.31068 (6)	0.78738 (7)	0.01782 (16)
C13	0.57422 (10)	0.34887 (6)	0.88521 (8)	0.01755 (18)
C14	0.50709 (11)	0.32840 (7)	0.95368 (8)	0.01890 (19)
C15	0.50147 (12)	0.25165 (7)	0.98493 (9)	0.0236 (2)
C16	0.43974 (14)	0.23659 (8)	1.05217 (10)	0.0295 (3)
H16	0.436968	0.186139	1.073540	0.035*
C17	0.38306 (15)	0.29608 (9)	1.08687 (10)	0.0318 (3)
H17	0.341076	0.285106	1.130831	0.038*

C18	0.38738 (14)	0.37261 (9)	1.05732 (10)	0.0287 (3)
H18	0.349376	0.412508	1.081525	0.034*
C19	0.44940 (12)	0.38799 (7)	0.99122 (9)	0.0227 (2)
H19	0.452926	0.438824	0.971267	0.027*
C2	0.84056 (12)	0.62393 (7)	0.68216 (8)	0.01954 (19)
C7	0.77708 (13)	0.68828 (7)	0.70545 (9)	0.0236 (2)
H7	0.712931	0.680378	0.734140	0.028*
C6	0.80763 (15)	0.76326 (8)	0.68675 (9)	0.0278 (2)
H6	0.765252	0.805325	0.703346	0.033*
C5	0.90263 (16)	0.77506 (8)	0.64275 (10)	0.0301 (3)
H5A	0.925007	0.825341	0.631078	0.036*
C4	0.96377 (15)	0.71269 (8)	0.61637 (10)	0.0294 (3)
H5	1.025539	0.721340	0.585789	0.035*
C3	0.93385 (13)	0.63649 (8)	0.63515 (9)	0.0241 (2)

**Tableau III** : Facteurs d'agitation thermique ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ni1	0.01756 (7)	0.01330 (7)	0.01563 (7)	-0.00023 (4)	0.00580 (5)	-0.00038 (4)
S1	0.02406 (14)	0.02152 (14)	0.03644 (17)	0.00430 (11)	0.00046 (12)	-0.00204 (12)
S2	0.01879 (11)	0.01716 (12)	0.01619 (11)	-0.00257 (9)	0.00458 (9)	0.00153 (8)
O6	0.0242 (4)	0.0217 (4)	0.0240 (4)	0.0038 (3)	0.0007 (3)	-0.0036 (3)
O7	0.0208 (4)	0.0248 (4)	0.0156 (3)	-0.0042 (3)	0.0048 (3)	0.0035 (3)
O1	0.0251 (4)	0.0165 (4)	0.0183 (3)	-0.0011 (3)	0.0102 (3)	-0.0001 (3)
O5	0.0416 (5)	0.0227 (5)	0.0369 (5)	0.0019 (4)	0.0215 (4)	-0.0092 (4)
O3	0.0207 (3)	0.0135 (3)	0.0241 (4)	-0.0001 (3)	0.0103 (3)	0.0003 (3)
O4	0.0478 (6)	0.0171 (4)	0.0465 (6)	0.0058 (4)	0.0295 (5)	0.0067 (4)
O2	0.0420 (6)	0.0249 (5)	0.0447 (6)	-0.0020 (4)	0.0293 (5)	0.0017 (4)
N1	0.0247 (4)	0.0176 (4)	0.0191 (4)	0.0003 (3)	0.0094 (3)	0.0024 (3)
N2	0.0203 (4)	0.0172 (4)	0.0150 (4)	0.0011 (3)	0.0060 (3)	0.0005 (3)
C12	0.0411 (7)	0.0162 (5)	0.0533 (9)	-0.0020 (5)	0.0259 (7)	-0.0062 (5)
N3	0.0210 (4)	0.0150 (4)	0.0251 (4)	-0.0014 (3)	0.0109 (3)	-0.0005 (3)
C21	0.0571 (11)	0.0387 (9)	0.0443 (9)	0.0069 (8)	-0.0116 (8)	0.0112 (7)
C20	0.0323 (8)	0.0618 (13)	0.0798 (15)	0.0100 (8)	0.0222 (9)	0.0164 (11)
C23	0.0222 (5)	0.0269 (6)	0.0197 (5)	0.0007 (4)	0.0030 (4)	0.0006 (4)
C22	0.0336 (6)	0.0244 (6)	0.0264 (5)	0.0024 (5)	0.0151 (5)	0.0009 (4)

C1	0.0208 (4)	0.0179 (5)	0.0143 (4)	-0.0005 (4)	0.0046 (3)	0.0005 (3)
C8	0.0263 (5)	0.0200 (5)	0.0202 (5)	0.0045 (4)	0.0104 (4)	0.0007 (4)
C11	0.0549 (9)	0.0300 (7)	0.0446 (8)	0.0127 (6)	0.0366 (8)	0.0085 (6)
C9	0.0245 (5)	0.0193 (5)	0.0214 (5)	0.0035 (4)	0.0080 (4)	-0.0027 (4)
C10	0.0235 (5)	0.0155 (5)	0.0273 (5)	0.0000 (4)	0.0106 (4)	-0.0031 (4)
N4	0.0185 (4)	0.0154 (4)	0.0196 (4)	0.0007 (3)	0.0065 (3)	-0.0008 (3)
C13	0.0161 (4)	0.0158 (4)	0.0206 (5)	-0.0003 (3)	0.0060 (3)	-0.0002 (4)
C14	0.0175 (4)	0.0176 (5)	0.0228 (5)	-0.0005 (3)	0.0084 (4)	0.0008 (4)
C15	0.0250 (5)	0.0196 (5)	0.0284 (5)	0.0012 (4)	0.0118 (4)	0.0041 (4)
C16	0.0338 (6)	0.0265 (6)	0.0324 (6)	0.0013 (5)	0.0164 (5)	0.0091 (5)
C17	0.0337 (6)	0.0369 (7)	0.0306 (6)	0.0021 (5)	0.0183 (5)	0.0069 (5)
C18	0.0299 (6)	0.0297 (6)	0.0319 (6)	0.0028 (5)	0.0173 (5)	-0.0009 (5)
C19	0.0228 (5)	0.0200 (5)	0.0275 (5)	0.0013 (4)	0.0112 (4)	0.0000 (4)
C2	0.0246 (5)	0.0179 (5)	0.0155 (4)	-0.0013 (4)	0.0058 (4)	0.0022 (3)
C7	0.0297 (6)	0.0202 (5)	0.0205 (5)	0.0005 (4)	0.0079 (4)	0.0016 (4)
C6	0.0375 (6)	0.0198 (5)	0.0238 (5)	0.0015 (5)	0.0070 (5)	0.0022 (4)
C5	0.0425 (7)	0.0206 (6)	0.0248 (6)	-0.0043 (5)	0.0080 (5)	0.0043 (4)
C4	0.0360 (6)	0.0259 (6)	0.0291 (6)	-0.0052 (5)	0.0145 (5)	0.0047 (5)
C3	0.0286 (5)	0.0228 (5)	0.0227 (5)	-0.0029 (4)	0.0106 (4)	0.0018 (4)

**Tableau IV** : Paramètres géométriques (Å, °)

Ni1—N4	2.0026 (10)	N3—C13	1.3500 (14)
Ni1—N2	2.0123 (10)	N3—N4	1.3702 (14)
Ni1—O1	2.0241 (9)	C1—C2	1.4823 (16)
Ni1—O3	2.0480 (8)	C8—C9	1.4971 (18)
Ni1—O6	2.1037 (9)	C8—C11	1.4973 (18)
Ni1—O7	2.1281 (8)	C9—C10	1.4987 (17)
S1—O6	1.5164 (10)	C10—N4	1.2998 (15)
S1—C21	1.7739 (18)	C13—C14	1.4745 (16)
S1—C20	1.788 (2)	C14—C19	1.4058 (16)
S2—O7	1.5317 (9)	C14—C15	1.4104 (17)
S2—C23	1.7815 (12)	C15—C16	1.3978 (18)
S2—C22	1.7880 (13)	C16—C17	1.376 (2)
O1—C1	1.2648 (13)	C17—C18	1.396 (2)
O5—C9	1.2256 (14)	C18—C19	1.3861 (18)
O3—C13	1.2757 (13)	C2—C7	1.4012 (17)

O4—C15	1.3506 (16)	C2—C3	1.4121 (17)
O2—C3	1.3538 (17)	C7—C6	1.3831 (18)
N1—C1	1.3534 (15)	C6—C5	1.394 (2)
N1—N2	1.3707 (14)	C5—C4	1.380 (2)
N2—C8	1.2963 (15)	C4—C3	1.4010 (18)
C12—C10	1.5000 (18)		
N4—Ni1—N2	92.33 (4)	N2—C8—C11	123.63 (12)
N4—Ni1—O1	172.14 (4)	C9—C8—C11	115.15 (11)
N2—Ni1—O1	80.22 (4)	O5—C9—C8	116.50 (11)
N4—Ni1—O3	79.92 (4)	O5—C9—C10	116.31 (11)
N2—Ni1—O3	172.22 (4)	C8—C9—C10	127.18 (10)
O1—Ni1—O3	107.56 (3)	N4—C10—C9	120.97 (11)
N4—Ni1—O6	90.60 (4)	N4—C10—C12	122.66 (11)
N2—Ni1—O6	91.50 (4)	C9—C10—C12	116.36 (10)
O1—Ni1—O6	87.10 (4)	C10—N4—N3	116.85 (10)
O3—Ni1—O6	89.36 (4)	C10—N4—Ni1	129.22 (8)
N4—Ni1—O7	94.70 (4)	N3—N4—Ni1	113.91 (7)
N2—Ni1—O7	91.46 (4)	O3—C13—N3	124.92 (10)
O1—Ni1—O7	88.05 (3)	O3—C13—C14	120.11 (10)
O3—Ni1—O7	88.45 (3)	N3—C13—C14	114.96 (10)
O6—Ni1—O7	173.82 (4)	C19—C14—C15	118.63 (11)
O6—S1—C21	104.58 (9)	C19—C14—C13	118.75 (10)
O6—S1—C20	105.45 (9)	C15—C14—C13	122.60 (10)
C21—S1—C20	97.78 (11)	O4—C15—C16	117.40 (11)
O7—S2—C23	105.13 (6)	O4—C15—C14	122.92 (11)
O7—S2—C22	106.42 (6)	C16—C15—C14	119.68 (12)
C23—S2—C22	97.16 (6)	C17—C16—C15	120.29 (13)
S1—O6—Ni1	117.97 (5)	C16—C17—C18	121.24 (12)
S2—O7—Ni1	117.46 (5)	C19—C18—C17	118.72 (12)
C1—O1—Ni1	109.57 (7)	C18—C19—C14	121.43 (12)
C13—O3—Ni1	109.21 (7)	C7—C2—C3	118.72 (11)
C1—N1—N2	111.36 (9)	C7—C2—C1	118.14 (11)
C8—N2—N1	117.87 (10)	C3—C2—C1	123.14 (11)
C8—N2—Ni1	128.94 (8)	C6—C7—C2	121.52 (12)
N1—N2—Ni1	113.18 (7)	C7—C6—C5	119.24 (13)
C13—N3—N4	111.87 (9)	C4—C5—C6	120.49 (12)

O1—C1—N1	125.54 (11)	C5—C4—C3	120.76 (13)
O1—C1—C2	119.58 (10)	O2—C3—C4	118.22 (12)
N1—C1—C2	114.88 (10)	O2—C3—C2	122.56 (11)
N2—C8—C9	121.22 (10)	C4—C3—C2	119.22 (12)
C21—S1—O6—Ni1	155.85 (9)	N4—N3—C13—C14	-174.98 (9)
C20—S1—O6—Ni1	-101.62 (10)	O3—C13—C14—C19	8.66 (16)
C23—S2—O7—Ni1	158.27 (6)	N3—C13—C14—C19	-172.35 (10)
C22—S2—O7—Ni1	-99.35 (7)	O3—C13—C14—C15	-169.63 (11)
C1—N1—N2—C8	175.64 (10)	N3—C13—C14—C15	9.37 (16)
C1—N1—N2—Ni1	-3.89 (11)	C19—C14—C15—O4	-179.86 (12)
Ni1—O1—C1—N1	-0.83 (13)	C13—C14—C15—O4	-1.58 (19)
Ni1—O1—C1—C2	178.74 (8)	C19—C14—C15—C1 6	-0.24 (18)
N2—N1—C1—O1	3.26 (15)	C13—C14—C15—C1 6	178.05 (12)
N2—N1—C1—C2	-176.33 (9)	O4—C15—C16—C17	-179.48 (13)
N1—N2—C8—C9	-177.85 (10)	C14—C15—C16—C1 7	0.9 (2)
Ni1—N2—C8—C9	1.59 (17)	C15—C16—C17—C1 8	-1.0 (2)
N1—N2—C8—C11	1.23 (18)	C16—C17—C18—C1 9	0.5 (2)
Ni1—N2—C8—C11	-179.32 (11)	C17—C18—C19—C1 4	0.2 (2)
N2—C8—C9—O5	178.35 (12)	C15—C14—C19—C1 8	-0.28 (18)
C11—C8—C9—O5	-0.81 (17)	C13—C14—C19—C1 8	-178.63 (12)
N2—C8—C9—C10	-2.38 (19)	O1—C1—C2—C7	-7.85 (16)
C11—C8—C9—C10	178.45 (13)	N1—C1—C2—C7	171.76 (10)
O5—C9—C10—N4	178.77 (12)	O1—C1—C2—C3	171.39 (11)
C8—C9—C10—N4	-0.50 (19)	N1—C1—C2—C3	-9.00 (16)
O5—C9—C10—C12	-0.05 (18)	C3—C2—C7—C6	-2.55 (18)
C8—C9—C10—C12	-179.32 (12)	C1—C2—C7—C6	176.73 (11)
C9—C10—N4—N3	-177.84 (10)	C2—C7—C6—C5	0.74 (19)
C12—C10—N4—N3	0.91 (18)	C7—C6—C5—C4	1.3 (2)
C9—C10—N4—Ni1	3.97 (17)	C6—C5—C4—C3	-1.4 (2)
C12—C10—N4—Ni1	-177.28 (10)	C5—C4—C3—O2	-179.49 (13)
C13—N3—N4—C10	-179.15 (10)	C5—C4—C3—C2	-0.4 (2)

C13—N3—N4—Ni1	-0.69 (12)	C7—C2—C3—O2	-178.60 (12)
Ni1—O3—C13—N3	-4.90 (14)	C1—C2—C3—O2	2.16 (19)
Ni1—O3—C13—C14	173.99 (8)	C7—C2—C3—C4	2.35 (18)
N4—N3—C13—O3	3.96 (16)	C1—C2—C3—C4	-176.89 (11)

## Complexe 6

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 6.

### Crystal data

$C_{21}H_{22}CuN_4O_6S$	$Z = 4$
$M_r = 522.02$	$F(000) = 1076$
Monoclinic, $P2_1/c$	$D_x = 1.564 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 15.0732 (7) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 7.7055 (3) \text{ \AA}$	$m = 1.13 \text{ mm}^{-1}$
$c = 19.1504 (9) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$\beta = 94.688 (2)^\circ$	
$V = 2216.81 (17) \text{ \AA}^3$	

### Data collection

22869 measured reflections	$\theta_{\max} = 28.4^\circ$ , $\theta_{\min} = 2.4^\circ$
5529 independent reflections	$h = -20 \rightarrow 19$
3450 reflections with $I > 2s(I)$	$k = -8 \rightarrow 10$
$R_{\text{int}} = 0.052$	$l = -25 \rightarrow 25$

### Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.042$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.102$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.047P)^2 + 0.0423P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 0.99$	$(D/s)_{\max} = 0.001$
5529 reflections	$D\rho_{\max} = 0.32 \text{ e \AA}^{-3}$
304 parameters	$D\rho_{\min} = -0.44 \text{ e \AA}^{-3}$

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.20035 (2)	0.42756 (4)	0.45974 (2)	0.03638 (11)
N1	0.03827 (14)	0.2976 (3)	0.49719 (11)	0.0387 (5)
O1	0.10095 (12)	0.3594 (2)	0.39346 (8)	0.0418 (4)
N4	0.28302 (14)	0.5329 (3)	0.53046 (10)	0.0358 (5)
O3	0.28108 (12)	0.5331 (2)	0.39661 (9)	0.0411 (4)
C19	0.42198 (19)	0.6641 (3)	0.32496 (14)	0.0450 (7)
H19	0.374191	0.611415	0.299445	0.054*
O6	0.26266 (13)	0.1695 (2)	0.46845 (9)	0.0459 (5)
N2	0.11580 (14)	0.3688 (3)	0.52766 (10)	0.0360 (5)
O2	-0.11624 (14)	0.1655 (3)	0.49355 (11)	0.0626 (6)
H2	-0.070452	0.210874	0.510968	0.094*
N3	0.35488 (15)	0.6085 (3)	0.50300 (11)	0.0407 (5)
C14	0.42328 (17)	0.6726 (3)	0.39768 (13)	0.0373 (6)
S1	0.29270 (6)	0.03333 (9)	0.41914 (4)	0.0545 (2)
C1	0.03846 (17)	0.2973 (3)	0.42708 (14)	0.0374 (6)
C2	-0.04027 (17)	0.2171 (3)	0.38878 (14)	0.0376 (6)
C3	-0.11245 (19)	0.1524 (4)	0.42366 (15)	0.0444 (7)
C4	-0.18330 (19)	0.0735 (4)	0.38477 (18)	0.0548 (8)
H5	-0.230751	0.029697	0.407444	0.066*
C5	-0.1839 (2)	0.0597 (4)	0.31359 (17)	0.0571 (8)
H5A	-0.231653	0.005938	0.288428	0.069*
C6	-0.1145 (2)	0.1247 (4)	0.27847 (16)	0.0531 (8)
H6	-0.115559	0.115898	0.229973	0.064*
C7	-0.04370 (19)	0.2027 (3)	0.31635 (14)	0.0455 (7)
H7	0.002943	0.246727	0.292796	0.055*
C8	0.12434 (18)	0.3766 (3)	0.59549 (13)	0.0399 (6)
C11	0.0545 (2)	0.3120 (4)	0.64037 (14)	0.0531 (8)
H11A	-0.000488	0.371587	0.628024	0.080*
H11B	0.073094	0.333507	0.688745	0.080*
H11C	0.046144	0.189656	0.633122	0.080*
C9	0.2085 (2)	0.4455 (3)	0.63192 (14)	0.0464 (7)
O5	0.21787 (17)	0.4296 (3)	0.69548 (10)	0.0805 (8)
C10	0.28184 (18)	0.5345 (3)	0.59809 (13)	0.0404 (6)
C13	0.34771 (17)	0.5985 (3)	0.43288 (13)	0.0363 (6)



C18	0.4902 (2)	0.7323 (4)	0.29044 (16)	0.0539 (8)
H18	0.488973	0.724640	0.241902	0.065*
C17	0.5612 (2)	0.8130 (4)	0.32841 (17)	0.0591 (8)
H17	0.606881	0.861531	0.305010	0.071*
C16	0.5644 (2)	0.8214 (4)	0.39953 (18)	0.0590 (8)
H16	0.612840	0.873757	0.424367	0.071*
C15	0.49611 (19)	0.7526 (3)	0.43544 (15)	0.0455 (7)
O4	0.50287 (16)	0.7660 (3)	0.50601 (11)	0.0706 (6)
H4	0.457328	0.728590	0.521284	0.106*
C12	0.3542 (2)	0.6185 (4)	0.64456 (14)	0.0561 (8)
H12A	0.408504	0.554227	0.642375	0.084*
H12B	0.337745	0.619617	0.691934	0.084*
H12C	0.362844	0.735380	0.629175	0.084*
C20	0.1984 (3)	-0.0244 (4)	0.36181 (17)	0.0742 (10)
H20A	0.152697	-0.070172	0.388658	0.111*
H20B	0.215275	-0.110654	0.329232	0.111*
H20C	0.176404	0.076551	0.336610	0.111*
C21	0.3532 (2)	0.1415 (4)	0.35641 (17)	0.0699 (9)
H21A	0.317046	0.231642	0.334284	0.105*
H21B	0.369225	0.059976	0.321679	0.105*
H21C	0.406224	0.191528	0.379349	0.105*

**Tableau III** : Facteurs d'agitation thermiques ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.03485 (19)	0.04543 (19)	0.02902 (17)	-0.00072 (14)	0.00369 (13)	-0.00014 (14)
N1	0.0364 (13)	0.0447 (12)	0.0357 (12)	0.0022 (9)	0.0070 (10)	0.0023 (10)
O1	0.0360 (11)	0.0577 (11)	0.0318 (9)	-0.0037 (8)	0.0029 (8)	0.0039 (8)
N4	0.0387 (13)	0.0393 (12)	0.0293 (11)	0.0038 (9)	0.0025 (10)	-0.0015 (9)
O3	0.0390 (11)	0.0504 (11)	0.0336 (10)	-0.0071 (8)	0.0009 (8)	-0.0004 (8)
C19	0.0389 (17)	0.0525 (17)	0.0432 (16)	0.0032 (12)	0.0012 (13)	0.0052 (13)
O6	0.0584 (13)	0.0436 (10)	0.0361 (10)	0.0133 (9)	0.0061 (9)	-0.0026 (8)
N2	0.0358 (13)	0.0398 (12)	0.0328 (11)	0.0056 (9)	0.0058 (10)	-0.0003 (9)
O2	0.0521 (15)	0.0859 (16)	0.0519 (13)	-0.0127 (11)	0.0178 (11)	0.0064 (12)
N3	0.0434 (14)	0.0449 (13)	0.0338 (12)	-0.0012 (10)	0.0030 (11)	-0.0019 (9)
C14	0.0352 (15)	0.0372 (14)	0.0394 (15)	0.0036 (11)	0.0020 (12)	0.0019 (11)

S1	0.0767 (6)	0.0472 (4)	0.0405 (4)	0.0183 (4)	0.0096 (4)	-0.0015 (3)
C1	0.0358 (16)	0.0385 (14)	0.0383 (15)	0.0069 (11)	0.0050 (12)	0.0041 (11)
C2	0.0322 (15)	0.0373 (14)	0.0435 (15)	0.0054 (10)	0.0037 (12)	0.0021 (11)
C3	0.0374 (16)	0.0465 (16)	0.0502 (17)	0.0038 (12)	0.0095 (13)	0.0061 (13)
C4	0.0339 (16)	0.0559 (18)	0.074 (2)	-0.0045 (13)	0.0041 (15)	0.0067 (16)
C5	0.0390 (18)	0.061 (2)	0.070 (2)	-0.0028 (14)	-0.0069 (16)	-0.0014 (16)
C6	0.0465 (19)	0.0633 (19)	0.0483 (17)	0.0016 (14)	-0.0042 (15)	-0.0025 (14)
C7	0.0422 (17)	0.0520 (17)	0.0427 (16)	-0.0011 (12)	0.0066 (13)	0.0012 (13)
C8	0.0461 (17)	0.0399 (15)	0.0347 (14)	0.0113 (11)	0.0100 (13)	0.0030 (11)
C11	0.056 (2)	0.068 (2)	0.0377 (15)	0.0070 (15)	0.0189 (14)	0.0110 (14)
C9	0.0531 (18)	0.0559 (18)	0.0303 (14)	0.0106 (13)	0.0046 (13)	-0.0018 (12)
O5	0.0790 (18)	0.132 (2)	0.0301 (11)	-0.0174 (15)	0.0028 (11)	0.0037 (12)
C10	0.0458 (17)	0.0425 (16)	0.0322 (14)	0.0103 (11)	-0.0008 (12)	-0.0046 (11)
C13	0.0373 (15)	0.0331 (14)	0.0384 (14)	0.0056 (10)	0.0030 (12)	0.0015 (11)
C18	0.0464 (19)	0.071 (2)	0.0449 (17)	0.0057 (15)	0.0055 (15)	0.0151 (14)
C17	0.0426 (19)	0.073 (2)	0.063 (2)	-0.0038 (15)	0.0112 (16)	0.0183 (16)
C16	0.0425 (19)	0.066 (2)	0.067 (2)	-0.0123 (15)	-0.0008 (16)	0.0000 (17)
C15	0.0386 (17)	0.0502 (17)	0.0474 (17)	-0.0011 (12)	0.0017 (14)	-0.0023 (13)
O4	0.0584 (16)	0.1010 (17)	0.0519 (14)	-0.0249 (13)	0.0024 (11)	-0.0137 (12)
C12	0.057 (2)	0.072 (2)	0.0378 (16)	0.0003 (15)	-0.0053 (15)	-0.0097 (14)
C20	0.093 (3)	0.078 (2)	0.054 (2)	-0.024 (2)	0.018 (2)	-0.0194 (17)
C21	0.072 (3)	0.083 (2)	0.058 (2)	-0.0045 (18)	0.0234 (19)	-0.0149 (18)

**Tableau IV** : Paramètres géométriques (Å, °)

Cu1—N4	1.942 (2)	C5—H5A	0.9300
Cu1—N2	1.947 (2)	C6—C7	1.378 (4)
Cu1—O1	1.9547 (17)	C6—H6	0.9300
Cu1—O3	1.9608 (18)	C7—H7	0.9300
Cu1—O6	2.1999 (16)	C8—C9	1.495 (4)
N1—C1	1.343 (3)	C8—C11	1.497 (4)
N1—N2	1.377 (3)	C11—H11A	0.9600
O1—C1	1.277 (3)	C11—H11B	0.9600
N4—C10	1.297 (3)	C11—H11C	0.9600
N4—N3	1.372 (3)	C9—O5	1.220 (3)
O3—C13	1.277 (3)	C9—C10	1.493 (4)
C19—C18	1.372 (4)	C10—C12	1.498 (4)

C19—C14	1.393 (4)	C18—C17	1.391 (4)
C19—H19	0.9300	C18—H18	0.9300
O6—S1	1.5058 (18)	C17—C16	1.360 (4)
N2—C8	1.296 (3)	C17—H17	0.9300
O2—C3	1.348 (3)	C16—C15	1.389 (4)
O2—H2	0.8200	C16—H16	0.9300
N3—C13	1.340 (3)	C15—O4	1.351 (3)
C14—C15	1.407 (4)	O4—H4	0.8200
C14—C13	1.484 (4)	C12—H12A	0.9600
S1—C21	1.775 (3)	C12—H12B	0.9600
S1—C20	1.780 (3)	C12—H12C	0.9600
C1—C2	1.478 (4)	C20—H20A	0.9600
C2—C7	1.388 (4)	C20—H20B	0.9600
C2—C3	1.413 (4)	C20—H20C	0.9600
C3—C4	1.391 (4)	C21—H21A	0.9600
C4—C5	1.366 (4)	C21—H21B	0.9600
C4—H5	0.9300	C21—H21C	0.9600
C5—C6	1.383 (4)		
N4—Cu1—N2	92.82 (9)	C2—C7—H7	119.2
N4—Cu1—O1	168.35 (8)	N2—C8—C9	119.7 (2)
N2—Cu1—O1	82.10 (8)	N2—C8—C11	122.9 (3)
N4—Cu1—O3	82.03 (8)	C9—C8—C11	117.4 (2)
N2—Cu1—O3	168.93 (8)	C8—C11—H11A	109.5
O1—Cu1—O3	101.09 (7)	C8—C11—H11B	109.5
N4—Cu1—O6	94.55 (7)	H11A—C11—H11B	109.5
N2—Cu1—O6	92.16 (8)	C8—C11—H11C	109.5
O1—Cu1—O6	96.10 (7)	H11A—C11—H11C	109.5
O3—Cu1—O6	98.00 (7)	H11B—C11—H11C	109.5
C1—N1—N2	110.7 (2)	O5—C9—C10	116.7 (3)
C1—O1—Cu1	109.33 (15)	O5—C9—C8	117.0 (3)
C10—N4—N3	117.0 (2)	C10—C9—C8	126.2 (2)
C10—N4—Cu1	129.80 (19)	N4—C10—C9	120.0 (2)
N3—N4—Cu1	113.07 (15)	N4—C10—C12	121.9 (3)
C13—O3—Cu1	109.17 (16)	C9—C10—C12	118.0 (2)
C18—C19—C14	120.9 (3)	O3—C13—N3	124.3 (2)
C18—C19—H19	119.5	O3—C13—C14	120.2 (2)

C14—C19—H19	119.5	N3—C13—C14	115.5 (2)
S1—O6—Cu1	136.94 (10)	C19—C18—C17	119.6 (3)
C8—N2—N1	117.0 (2)	C19—C18—H18	120.2
C8—N2—Cu1	129.92 (19)	C17—C18—H18	120.2
N1—N2—Cu1	112.88 (15)	C16—C17—C18	120.5 (3)
C3—O2—H2	109.5	C16—C17—H17	119.7
C13—N3—N4	111.0 (2)	C18—C17—H17	119.7
C19—C14—C15	118.8 (3)	C17—C16—C15	120.7 (3)
C19—C14—C13	119.2 (2)	C17—C16—H16	119.7
C15—C14—C13	122.1 (2)	C15—C16—H16	119.7
O6—S1—C21	107.15 (13)	O4—C15—C16	117.9 (3)
O6—S1—C20	107.16 (14)	O4—C15—C14	122.6 (3)
C21—S1—C20	97.40 (16)	C16—C15—C14	119.4 (3)
O1—C1—N1	124.4 (2)	C15—O4—H4	109.5
O1—C1—C2	120.1 (2)	C10—C12—H12A	109.5
N1—C1—C2	115.4 (2)	C10—C12—H12B	109.5
C7—C2—C3	118.5 (3)	H12A—C12—H12B	109.5
C7—C2—C1	119.5 (2)	C10—C12—H12C	109.5
C3—C2—C1	122.1 (2)	H12A—C12—H12C	109.5
O2—C3—C4	118.1 (3)	H12B—C12—H12C	109.5
O2—C3—C2	122.6 (3)	S1—C20—H20A	109.5
C4—C3—C2	119.2 (3)	S1—C20—H20B	109.5
C5—C4—C3	120.7 (3)	H20A—C20—H20B	109.5
C5—C4—H5	119.7	S1—C20—H20C	109.5
C3—C4—H5	119.7	H20A—C20—H20C	109.5
C4—C5—C6	120.9 (3)	H20B—C20—H20C	109.5
C4—C5—H5A	119.6	S1—C21—H21A	109.5
C6—C5—H5A	119.6	S1—C21—H21B	109.5
C7—C6—C5	119.1 (3)	H21A—C21—H21B	109.5
C7—C6—H6	120.5	S1—C21—H21C	109.5
C5—C6—H6	120.5	H21A—C21—H21C	109.5
C6—C7—C2	121.7 (3)	H21B—C21—H21C	109.5
C6—C7—H7	119.2		
C1—N1—N2—C8	-179.8 (2)	Cu1—N2—C8—C11	-174.82 (18)
C1—N1—N2—Cu1	-4.0 (2)	N2—C8—C9—O5	-170.9 (3)
C10—N4—N3—C13	-179.8 (2)	C11—C8—C9—O5	6.6 (4)

Cu1—N4—N3—C13	3.3 (2)	N2—C8—C9—C10	10.1 (4)
C18—C19—C14—C15	0.0 (4)	C11—C8—C9—C10	-172.4 (2)
C18—C19—C14—C13	179.5 (2)	N3—N4—C10—C9	-176.4 (2)
Cu1—O6—S1—C21	46.2 (2)	Cu1—N4—C10—C9	-0.1 (4)
Cu1—O6—S1—C20	-57.5 (2)	N3—N4—C10—C12	1.5 (4)
Cu1—O1—C1—N1	6.8 (3)	Cu1—N4—C10—C12	177.78 (19)
Cu1—O1—C1—C2	-172.85 (17)	O5—C9—C10—N4	169.6 (3)
N2—N1—C1—O1	-2.0 (3)	C8—C9—C10—N4	-11.4 (4)
N2—N1—C1—C2	177.64 (19)	O5—C9—C10—C12	-8.3 (4)
O1—C1—C2—C7	3.0 (4)	C8—C9—C10—C12	170.7 (2)
N1—C1—C2—C7	-176.6 (2)	Cu1—O3—C13—N3	-6.7 (3)
O1—C1—C2—C3	-177.7 (2)	Cu1—O3—C13—C14	174.36 (17)
N1—C1—C2—C3	2.7 (3)	N4—N3—C13—O3	2.5 (3)
C7—C2—C3—O2	-177.9 (3)	N4—N3—C13—C14	-178.50 (19)
C1—C2—C3—O2	2.8 (4)	C19—C14—C13—O3	-2.3 (4)
C7—C2—C3—C4	1.3 (4)	C15—C14—C13—O3	177.2 (2)
C1—C2—C3—C4	-178.0 (2)	C19—C14—C13—N3	178.6 (2)
O2—C3—C4—C5	178.7 (3)	C15—C14—C13—N3	-1.9 (3)
C2—C3—C4—C5	-0.6 (4)	C14—C19—C18—C17	-0.8 (4)
C3—C4—C5—C6	-0.4 (5)	C19—C18—C17—C16	1.4 (5)
C4—C5—C6—C7	0.6 (5)	C18—C17—C16—C15	-1.2 (5)
C5—C6—C7—C2	0.2 (4)	C17—C16—C15—O4	-179.6 (3)
C3—C2—C7—C6	-1.2 (4)	C17—C16—C15—C14	0.4 (5)
C1—C2—C7—C6	178.2 (2)	C19—C14—C15—O4	-179.8 (3)
N1—N2—C8—C9	177.4 (2)	C13—C14—C15—O4	0.8 (4)
Cu1—N2—C8—C9	2.5 (4)	C19—C14—C15—C16	0.2 (4)
N1—N2—C8—C11	0.1 (4)	C13—C14—C15—C16	-179.3 (2)

## Complexe 7

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 7.

## Complexe 8

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 8

### Crystal data

$C_{17}H_{20}CuN_4O_3$	$V = 871.8 (8) \text{ \AA}^3$
$M_r = 391.91$	$Z = 2$
Triclinic, $P^-1$	$F(000) = 406$
$a = 8.060 (5) \text{ \AA}$	$D_x = 1.493 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 10.704 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 10.980 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 1.28 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 110.344 (5)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$\beta = 95.867 (5)^\circ$	
$\gamma = 96.647 (5)^\circ$	

### Data collection

15421 measured reflections	$\theta_{\max} = 30.1^\circ$ , $\theta_{\min} = 2.6^\circ$
5071 independent reflections	$h = -10 \rightarrow 11$
3010 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -15 \rightarrow 15$
$R_{\text{int}} = 0.045$	$l = -15 \rightarrow 15$

### Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.050$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.126$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0605P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.01$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
5071 reflections	$\Delta)_{\max} = 0.35 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
245 parameters	$\Delta)_{\min} = -0.32 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu	0.82176 (4)	0.04766 (3)	0.93253 (3)	0.03563 (14)
N4	0.5797 (3)	-0.1825 (3)	0.8998 (3)	0.0384 (6)
N1	1.0492 (3)	0.2849 (2)	0.9875 (2)	0.0366 (6)
O3	0.7186 (2)	-0.0566 (2)	0.75491 (19)	0.0415 (5)
O1	0.9477 (3)	0.1582 (2)	1.1036 (2)	0.0444 (5)
C2	1.1306 (3)	0.3689 (3)	1.2208 (3)	0.0369 (7)
N3	0.6767 (3)	-0.0732 (2)	0.9941 (2)	0.0342 (5)
N2	0.9495 (3)	0.1805 (2)	0.8825 (2)	0.0366 (5)
O2	1.2556 (4)	0.5062 (3)	1.1097 (3)	0.0674 (8)
C8	0.9530 (4)	0.1833 (3)	0.7639 (3)	0.0391 (7)
C16	0.4818 (4)	-0.2562 (3)	0.9489 (3)	0.0423 (7)
C3	1.2343 (4)	0.4838 (3)	1.2215 (3)	0.0471 (8)
C10	0.7457 (4)	-0.0291 (3)	0.6519 (3)	0.0396 (7)
C14	0.6365 (4)	-0.0781 (3)	1.1085 (3)	0.0367 (6)
C7	1.1159 (4)	0.3562 (3)	1.3418 (3)	0.0519 (8)
H7	1.048591	0.280580	1.344003	0.062*
C1	1.0379 (3)	0.2644 (3)	1.0984 (3)	0.0379 (7)
C9	0.8533 (4)	0.0806 (3)	0.6531 (3)	0.0447 (8)
C15	0.5144 (4)	-0.1926 (3)	1.0819 (4)	0.0455 (8)
C13	0.7143 (4)	0.0252 (3)	1.2387 (3)	0.0480 (8)
H13A	0.824868	0.008033	1.262911	0.072*
H13B	0.644942	0.020778	1.303636	0.072*
H13C	0.723330	0.113410	1.233621	0.072*
C17	0.3628 (4)	-0.3816 (3)	0.8621 (4)	0.0607 (10)
H17A	0.286687	-0.359936	0.802094	0.091*

H17B	0.299426	-0.417558	0.915298	0.091*
H17C	0.426298	-0.447502	0.813526	0.091*
C12	0.6451 (5)	-0.1284 (3)	0.5255 (3)	0.0541 (9)
H12A	0.663050	-0.218140	0.516407	0.081*
H12B	0.680775	-0.107718	0.452918	0.081*
H12C	0.527177	-0.122833	0.526363	0.081*
C11	1.0666 (4)	0.2947 (3)	0.7460 (4)	0.0581 (9)
H11A	1.038734	0.380216	0.797472	0.087*
H11B	1.051646	0.284203	0.654880	0.087*
H11C	1.182067	0.291023	0.774070	0.087*
C4	1.3184 (5)	0.5790 (4)	1.3390 (4)	0.0664 (11)
H4	1.387833	0.654503	1.338589	0.080*
C6	1.1986 (5)	0.4529 (4)	1.4576 (4)	0.0622 (10)
H6	1.185213	0.443305	1.537162	0.075*
C5	1.3012 (5)	0.5638 (4)	1.4558 (4)	0.0676 (11)
H5	1.358887	0.628571	1.534116	0.081*
H9	0.861 (4)	0.083 (3)	0.580 (3)	0.037 (8)*
H15	0.457 (4)	-0.213 (3)	1.147 (3)	0.065 (11)*
H2	1.217 (5)	0.455 (4)	1.049 (4)	0.078*
H4A	0.590 (4)	-0.196 (3)	0.830 (3)	0.040 (10)*

**Tableau III** : Facteurs d'agitation thermiques et anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu	0.0354 (2)	0.0352 (2)	0.0334 (2)	-0.00486 (14)	0.00244 (14)	0.01300 (15)
N4	0.0383 (14)	0.0354 (14)	0.0384 (16)	-0.0026 (11)	0.0061 (12)	0.0124 (12)
N1	0.0352 (13)	0.0340 (13)	0.0361 (14)	-0.0033 (10)	0.0006 (11)	0.0113 (11)
O3	0.0458 (12)	0.0396 (12)	0.0343 (11)	-0.0082 (9)	0.0044 (9)	0.0128 (9)
O1	0.0480 (12)	0.0411 (12)	0.0378 (12)	-0.0143 (10)	0.0017 (10)	0.0148 (10)
C2	0.0347 (15)	0.0320 (15)	0.0393 (17)	0.0025 (12)	0.0016 (13)	0.0092 (13)
N3	0.0340 (12)	0.0320 (13)	0.0346 (14)	-0.0015 (10)	0.0036 (10)	0.0120 (11)
N2	0.0360 (13)	0.0347 (13)	0.0373 (14)	-0.0030 (10)	0.0037 (11)	0.0143 (11)
O2	0.0793 (19)	0.0548 (17)	0.0538 (17)	-0.0272 (13)	-0.0037 (14)	0.0182 (13)
C8	0.0374 (16)	0.0407 (17)	0.0424 (18)	0.0017 (13)	0.0052 (13)	0.0205 (14)
C16	0.0372 (16)	0.0380 (17)	0.055 (2)	0.0003 (13)	0.0076 (14)	0.0231 (15)
C3	0.0475 (18)	0.0388 (18)	0.050 (2)	0.0007 (14)	0.0026 (15)	0.0135 (15)
C10	0.0426 (16)	0.0396 (17)	0.0338 (16)	0.0022 (13)	0.0038 (13)	0.0119 (13)



C14	0.0360 (15)	0.0394 (16)	0.0392 (16)	0.0078 (13)	0.0071 (13)	0.0191 (14)
C7	0.054 (2)	0.048 (2)	0.048 (2)	-0.0015 (16)	0.0062 (16)	0.0143 (16)
C1	0.0327 (15)	0.0343 (16)	0.0434 (18)	0.0013 (12)	0.0041 (13)	0.0120 (13)
C9	0.054 (2)	0.050 (2)	0.0326 (17)	-0.0012 (15)	0.0034 (15)	0.0216 (15)
C15	0.0404 (17)	0.053 (2)	0.053 (2)	0.0019 (15)	0.0145 (16)	0.0310 (17)
C13	0.0487 (18)	0.057 (2)	0.0398 (18)	0.0009 (16)	0.0069 (15)	0.0211 (16)
C17	0.052 (2)	0.044 (2)	0.077 (3)	-0.0147 (16)	0.0036 (19)	0.0201 (19)
C12	0.068 (2)	0.048 (2)	0.0363 (18)	-0.0068 (17)	0.0006 (16)	0.0100 (15)
C11	0.062 (2)	0.058 (2)	0.060 (2)	-0.0098 (17)	0.0090 (18)	0.0338 (19)
C4	0.074 (3)	0.043 (2)	0.060 (3)	-0.0218 (18)	-0.007 (2)	0.0066 (18)
C6	0.074 (2)	0.057 (2)	0.040 (2)	-0.0060 (19)	-0.0003 (18)	0.0066 (17)
C5	0.074 (3)	0.051 (2)	0.052 (2)	-0.0099 (19)	-0.009 (2)	-0.0014 (19)

**Tableau IV** : Paramètres géométriques (Å, °).

Cu—O3	1.918 (2)	N2—C8	1.316 (4)
Cu—N2	1.925 (2)	O2—C3	1.354 (4)
Cu—O1	1.935 (2)	C8—C9	1.414 (4)
Cu—N3	1.980 (2)	C8—C11	1.498 (4)
N4—C16	1.333 (4)	C16—C15	1.362 (5)
N4—N3	1.353 (3)	C16—C17	1.502 (4)
N1—C1	1.321 (4)	C3—C4	1.382 (5)
N1—N2	1.389 (3)	C10—C9	1.372 (4)
O3—C10	1.296 (4)	C10—C12	1.503 (4)
O1—C1	1.299 (3)	C14—C15	1.403 (4)
C2—C7	1.398 (4)	C14—C13	1.489 (4)
C2—C3	1.402 (4)	C7—C6	1.372 (5)
C2—C1	1.474 (4)	C4—C5	1.366 (5)
N3—C14	1.345 (4)	C6—C5	1.373 (5)
O3—Cu—N2	92.98 (10)	N4—C16—C15	106.2 (3)
O3—Cu—O1	173.61 (8)	N4—C16—C17	121.9 (3)
N2—Cu—O1	81.61 (10)	C15—C16—C17	131.9 (3)
O3—Cu—N3	89.54 (10)	O2—C3—C4	117.8 (3)
N2—Cu—N3	173.75 (9)	O2—C3—C2	122.2 (3)
O1—Cu—N3	96.19 (10)	C4—C3—C2	120.0 (3)
C16—N4—N3	112.8 (3)	O3—C10—C9	125.0 (3)

C1—N1—N2	110.5 (2)	O3—C10—C12	114.1 (3)
C10—O3—Cu	125.98 (19)	C9—C10—C12	120.8 (3)
C1—O1—Cu	110.70 (19)	N3—C14—C15	108.9 (3)
C7—C2—C3	117.6 (3)	N3—C14—C13	123.0 (3)
C7—C2—C1	120.1 (3)	C15—C14—C13	128.1 (3)
C3—C2—C1	122.3 (3)	C6—C7—C2	121.5 (3)
C14—N3—N4	105.2 (2)	O1—C1—N1	122.9 (3)
C14—N3—Cu	138.3 (2)	O1—C1—C2	119.5 (3)
N4—N3—Cu	116.37 (19)	N1—C1—C2	117.6 (3)
C8—N2—N1	117.8 (2)	C10—C9—C8	127.2 (3)
C8—N2—Cu	128.2 (2)	C16—C15—C14	107.0 (3)
N1—N2—Cu	113.96 (18)	C5—C4—C3	121.0 (4)
N2—C8—C9	120.5 (3)	C7—C6—C5	120.0 (4)
N2—C8—C11	119.6 (3)	C4—C5—C6	120.0 (4)
C9—C8—C11	119.8 (3)		

## Complexe 9

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 9.

### Crystal data

$C_{17}H_{16}MnN_2O_4$	$Z = 4$
$M_r = 367.26$	$F(000) = 756$
Monoclinic, $P2_1/n$	$D_x = 1.441 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 11.7510 (3) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.8643 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 0.80 \text{ mm}^{-1}$
$c = 16.5424 (4) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$\beta = 100.762 (1)^\circ$	
$V = 1692.82 (7) \text{ \AA}^3$	

### Data collection

19147 measured reflections	$\theta_{\max} = 30.2^\circ$ , $\theta_{\min} = 2.5^\circ$
5005 independent reflections	$h = -15 \rightarrow 16$
4205 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -12 \rightarrow 11$
$R_{\text{int}} = 0.026$	$l = -23 \rightarrow 22$

## Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.105$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0598P)^2 + 0.4536P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.04$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$
5005 reflections	$\Delta)_{\max} = \text{DUMMY e } \text{\AA}^{-3}$
219 parameters	$\Delta)_{\min} = -0.24 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

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

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Mn1	0.34978 (2)	0.44283 (2)	0.56757 (2)	0.02724 (8)
O1	0.30683 (9)	0.54605 (12)	0.46010 (6)	0.0316 (2)
O2	0.42067 (9)	0.35826 (13)	0.66855 (7)	0.0380 (2)
O4	0.19571 (10)	0.42645 (13)	0.58831 (8)	0.0395 (3)
N1	0.50063 (10)	0.46481 (12)	0.53831 (7)	0.0253 (2)
C2	0.37782 (12)	0.65434 (15)	0.34631 (8)	0.0277 (3)
N2	0.35393 (13)	0.68658 (15)	0.62301 (8)	0.0379 (3)
C1	0.39388 (11)	0.57525 (14)	0.42545 (8)	0.0252 (2)
C3	0.53004 (13)	0.31779 (16)	0.69539 (9)	0.0303 (3)
C4	0.55558 (16)	0.2405 (2)	0.77118 (10)	0.0427 (4)
H4	0.497003	0.224436	0.801038	0.051*
C5	0.66554 (18)	0.1884 (2)	0.80177 (11)	0.0496 (4)
H5	0.679519	0.134738	0.850933	0.060*
C6	0.75523 (17)	0.2148 (2)	0.76048 (12)	0.0514 (5)
H6	0.829255	0.179131	0.781553	0.062*
C7	0.73411 (14)	0.29471 (19)	0.68753 (10)	0.0397 (3)
H7	0.794950	0.315090	0.660407	0.048*
O3	0.32197 (11)	0.22968 (13)	0.50308 (8)	0.0437 (3)
C8	0.23048 (18)	0.1553 (2)	0.49185 (12)	0.0478 (4)
C9	0.12922 (19)	0.2002 (3)	0.52008 (16)	0.0652 (6)
H9	0.064700	0.137995	0.506626	0.078*

C10	0.11728 (15)	0.3263 (2)	0.56528 (12)	0.0488 (4)
C12	0.0049 (2)	0.3570 (4)	0.5939 (2)	0.0877 (9)
H12A	0.014495	0.337093	0.651786	0.132*
H12B	-0.054650	0.292802	0.564581	0.132*
H12C	-0.016634	0.460622	0.583412	0.132*
C11	0.2290 (3)	0.0091 (3)	0.44447 (17)	0.0738 (7)
H11A	0.285198	0.013912	0.409243	0.111*
H11B	0.153354	-0.006222	0.411726	0.111*
H11C	0.247412	-0.073227	0.482366	0.111*
C13	0.43441 (16)	0.7877 (2)	0.61232 (12)	0.0471 (4)
H13	0.494832	0.756461	0.587140	0.057*
C14	0.4318 (2)	0.9363 (2)	0.63697 (15)	0.0603 (6)
H14	0.489659	1.002948	0.628570	0.072*
C15	0.3430 (2)	0.9848 (2)	0.67404 (14)	0.0601 (5)
H15	0.338081	1.085131	0.689442	0.072*
C16	0.2616 (2)	0.8813 (2)	0.68776 (15)	0.0657 (6)
H16	0.202229	0.909354	0.714781	0.079*
C17	0.2696 (2)	0.7350 (2)	0.66071 (14)	0.0560 (5)
H17	0.213132	0.666284	0.669199	0.067*

**Tableau III** : Facteurs d'agitation ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Mn1	0.02267 (11)	0.02918 (12)	0.03140 (13)	-0.00298 (7)	0.00899 (8)	0.00151 (7)
O1	0.0215 (4)	0.0400 (6)	0.0335 (5)	-0.0006 (4)	0.0060 (4)	0.0027 (4)
O2	0.0327 (5)	0.0475 (6)	0.0361 (5)	0.0019 (5)	0.0125 (4)	0.0129 (5)
O4	0.0288 (5)	0.0419 (6)	0.0519 (7)	-0.0066 (4)	0.0177 (5)	-0.0049 (5)
N1	0.0234 (5)	0.0283 (5)	0.0250 (5)	-0.0017 (4)	0.0064 (4)	0.0033 (4)
C2	0.0302 (6)	0.0256 (6)	0.0265 (6)	-0.0006 (5)	0.0031 (5)	-0.0002 (5)
N2	0.0450 (7)	0.0314 (6)	0.0400 (7)	-0.0027 (5)	0.0150 (6)	-0.0030 (5)
C1	0.0239 (6)	0.0238 (6)	0.0282 (6)	-0.0020 (4)	0.0055 (5)	-0.0025 (5)
C3	0.0340 (7)	0.0274 (6)	0.0300 (7)	-0.0028 (5)	0.0068 (5)	0.0007 (5)
C4	0.0490 (9)	0.0452 (9)	0.0341 (8)	-0.0034 (7)	0.0085 (7)	0.0102 (7)
C5	0.0581 (11)	0.0502 (10)	0.0369 (9)	0.0009 (8)	-0.0005 (8)	0.0137 (7)
C6	0.0440 (10)	0.0558 (11)	0.0492 (10)	0.0077 (8)	-0.0051 (8)	0.0128 (8)
C7	0.0332 (8)	0.0451 (8)	0.0396 (8)	0.0024 (6)	0.0035 (6)	0.0048 (7)
O3	0.0438 (7)	0.0360 (6)	0.0536 (7)	-0.0049 (5)	0.0148 (5)	-0.0093 (5)

C8	0.0548 (10)	0.0358 (8)	0.0531 (10)	-0.0125 (7)	0.0107 (8)	-0.0079 (7)
C9	0.0484 (11)	0.0624 (12)	0.0892 (16)	-0.0298 (10)	0.0240 (11)	-0.0241 (11)
C10	0.0321 (8)	0.0561 (10)	0.0615 (11)	-0.0143 (7)	0.0169 (7)	-0.0058 (9)
C12	0.0420 (11)	0.109 (2)	0.123 (2)	-0.0266 (13)	0.0421 (14)	-0.0350 (19)
C11	0.0908 (18)	0.0452 (11)	0.0865 (17)	-0.0187 (12)	0.0189 (14)	-0.0257 (12)
C13	0.0451 (9)	0.0411 (9)	0.0587 (11)	-0.0064 (7)	0.0188 (8)	-0.0111 (8)
C14	0.0679 (14)	0.0416 (10)	0.0782 (15)	-0.0203 (9)	0.0316 (12)	-0.0168 (9)
C15	0.0807 (15)	0.0380 (9)	0.0677 (13)	-0.0058 (9)	0.0298 (11)	-0.0166 (9)
C16	0.0771 (15)	0.0502 (11)	0.0829 (15)	-0.0075 (10)	0.0493 (13)	-0.0212 (11)
C17	0.0690 (13)	0.0423 (9)	0.0678 (13)	-0.0131 (9)	0.0414 (11)	-0.0111 (9)

**Tableau IV : Paramètres géométrique (Å, °)**

Mn1—O2	1.8779 (11)	C7—H7	0.9300
Mn1—O4	1.9102 (11)	O3—C8	1.245 (2)
Mn1—N1	1.9326 (11)	C8—C9	1.414 (3)
Mn1—O1	1.9792 (11)	C8—C11	1.513 (3)
Mn1—O3	2.1645 (11)	C9—C10	1.367 (3)
Mn1—N2	2.3442 (13)	C9—H9	0.9300
O1—C1	1.2888 (16)	C10—C12	1.508 (3)
O2—C3	1.3283 (18)	C12—H12A	0.9600
O4—C10	1.285 (2)	C12—H12B	0.9600
N1—C1 <sup>i</sup>	1.3208 (17)	C12—H12C	0.9600
N1—N1 <sup>i</sup>	1.410 (2)	C11—H11A	0.9600
C2—C7 <sup>i</sup>	1.404 (2)	C11—H11B	0.9600
C2—C3 <sup>i</sup>	1.410 (2)	C11—H11C	0.9600
C2—C1	1.4658 (18)	C13—C14	1.381 (3)
N2—C17	1.336 (2)	C13—H13	0.9300
N2—C13	1.339 (2)	C14—C15	1.375 (3)
C3—C4	1.411 (2)	C14—H14	0.9300
C4—C5	1.376 (3)	C15—C16	1.374 (3)
C4—H4	0.9300	C15—H15	0.9300
C5—C6	1.379 (3)	C16—C17	1.381 (3)
C5—H5	0.9300	C16—H16	0.9300
C6—C7	1.381 (2)	C17—H17	0.9300
C6—H6	0.9300		

O2—Mn1—O4	95.03 (5)	C7—C6—H6	120.3
O2—Mn1—N1	89.30 (5)	C6—C7—C2 <sup>i</sup>	121.02 (16)
O4—Mn1—N1	175.65 (5)	C6—C7—H7	119.5
O2—Mn1—O1	168.49 (5)	C2 <sup>i</sup> —C7—H7	119.5
O4—Mn1—O1	96.04 (5)	C8—O3—Mn1	125.62 (12)
N1—Mn1—O1	79.65 (4)	O3—C8—C9	123.95 (16)
O2—Mn1—O3	95.22 (5)	O3—C8—C11	117.19 (19)
O4—Mn1—O3	87.78 (5)	C9—C8—C11	118.85 (18)
N1—Mn1—O3	91.47 (5)	C10—C9—C8	126.10 (17)
O1—Mn1—O3	88.34 (5)	C10—C9—H9	116.9
O2—Mn1—N2	92.67 (5)	C8—C9—H9	116.9
O4—Mn1—N2	87.19 (5)	O4—C10—C9	125.89 (17)
N1—Mn1—N2	92.98 (5)	O4—C10—C12	113.80 (18)
O1—Mn1—N2	84.75 (5)	C9—C10—C12	120.30 (18)
O3—Mn1—N2	170.98 (5)	C10—C12—H12A	109.5
C1—O1—Mn1	113.70 (9)	C10—C12—H12B	109.5
C3—O2—Mn1	130.24 (9)	H12A—C12—H12B	109.5
C10—O4—Mn1	130.58 (12)	C10—C12—H12C	109.5
C1 <sup>i</sup> —N1—N1 <sup>i</sup>	112.23 (13)	H12A—C12—H12C	109.5
C1 <sup>i</sup> —N1—Mn1	133.33 (9)	H12B—C12—H12C	109.5
N1 <sup>i</sup> —N1—Mn1	114.42 (11)	C8—C11—H11A	109.5
C7 <sup>i</sup> —C2—C3 <sup>i</sup>	119.74 (13)	C8—C11—H11B	109.5
C7 <sup>i</sup> —C2—C1	117.69 (13)	H11A—C11—H11B	109.5
C3 <sup>i</sup> —C2—C1	122.56 (13)	C8—C11—H11C	109.5
C17—N2—C13	116.79 (15)	H11A—C11—H11C	109.5
C17—N2—Mn1	121.01 (12)	H11B—C11—H11C	109.5
C13—N2—Mn1	121.95 (11)	N2—C13—C14	123.02 (18)
O1—C1—N1 <sup>i</sup>	119.98 (12)	N2—C13—H13	118.5
O1—C1—C2	120.85 (12)	C14—C13—H13	118.5
N1 <sup>i</sup> —C1—C2	119.17 (12)	C15—C14—C13	119.35 (19)
O2—C3—C2 <sup>i</sup>	124.93 (13)	C15—C14—H14	120.3
O2—C3—C4	117.39 (14)	C13—C14—H14	120.3
C2 <sup>i</sup> —C3—C4	117.68 (14)	C16—C15—C14	118.36 (18)
C5—C4—C3	121.25 (17)	C16—C15—H15	120.8
C5—C4—H4	119.4	C14—C15—H15	120.8
C3—C4—H4	119.4	C15—C16—C17	118.8 (2)
C4—C5—C6	120.86 (16)	C15—C16—H16	120.6

C4—C5—H5	119.6	C17—C16—H16	120.6
C6—C5—H5	119.6	N2—C17—C16	123.61 (18)
C5—C6—C7	119.38 (16)	N2—C17—H17	118.2
C5—C6—H6	120.3	C16—C17—H17	118.2
O4—Mn1—O2—C3	172.01 (13)	C5—C6—C7—C2 <sup>i</sup>	-1.8 (3)
N1—Mn1—O2—C3	-7.62 (13)	Mn1—O3—C8—C9	0.1 (3)
O1—Mn1—O2—C3	-23.9 (3)	Mn1—O3—C8—C11	179.59 (15)
O3—Mn1—O2—C3	83.79 (13)	O3—C8—C9—C10	-2.3 (4)
N2—Mn1—O2—C3	-100.58 (13)	C11—C8—C9—C10	178.2 (2)
Mn1—O1—C1—N1 <sup>i</sup>	0.62 (16)	Mn1—O4—C10—C9	2.0 (3)
Mn1—O1—C1—C2	-178.67 (9)	Mn1—O4—C10—C12	-178.85 (17)
C7 <sup>i</sup> —C2—C1—O1	3.96 (19)	C8—C9—C10—O4	1.4 (4)
C3 <sup>i</sup> —C2—C1—O1	-177.01 (12)	C8—C9—C10—C12	-177.8 (3)
C7 <sup>i</sup> —C2—C1—N1 <sup>i</sup>	-175.33 (13)	C17—N2—C13—C14	-1.1 (3)
C3 <sup>i</sup> —C2—C1—N1 <sup>i</sup>	3.70 (19)	Mn1—N2—C13—C14	173.14 (18)
Mn1—O2—C3—C2 <sup>i</sup>	6.9 (2)	N2—C13—C14—C15	-0.2 (4)
Mn1—O2—C3—C4	-172.80 (11)	C13—C14—C15—C1 6	2.2 (4)
O2—C3—C4—C5	177.04 (16)	C14—C15—C16—C1 7	-2.7 (4)
C2 <sup>i</sup> —C3—C4—C5	-2.7 (2)	C13—N2—C17—C16	0.6 (3)
C3—C4—C5—C6	2.2 (3)	Mn1—N2—C17—C16	-173.78 (19)
C4—C5—C6—C7	0.1 (3)	C15—C16—C17—N2	1.4 (4)

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

## Complexe 10

**Tableau I** : Données cristallographiques du complexe 10.

### Crystal data

C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Z = 4
<i>M<sub>r</sub></i> = 368.17	<i>F</i> (000) = 760
Monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>D<sub>x</sub></i> = 1.456 Mg m <sup>-3</sup>
<i>a</i> = 11.8909 (4) Å	Mo <i>K</i> α radiation, λ = 0.71073 Å
<i>b</i> = 8.6453 (3) Å	μ = 0.92 mm <sup>-1</sup>

$c = 16.6449 (6) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$\beta = 101.016 (2)^\circ$	
$V = 1679.57 (10) \text{ \AA}^3$	

### Data collection

19005 measured reflections	$\theta_{\max} = 30.1^\circ, \theta_{\min} = 2.7^\circ$
4933 independent reflections	$h = -16 \rightarrow 15$
3790 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -12 \rightarrow 12$
$R_{\text{int}} = 0.027$	$l = -21 \rightarrow 23$

### Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.105$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.057P)^2 + 0.3162P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 1.781$
4933 reflections	$\Delta_{\max} = 0.69 \text{ e \AA}^{-3}$
219 parameters	$\Delta_{\min} = -0.19 \text{ e \AA}^{-3}$

**Tableau II:** Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du complexe **10**.

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Fe1	0.34585 (2)	0.55045 (3)	0.07288 (2)	0.02869 (9)
O4	0.18729 (11)	0.56748 (15)	0.09156 (9)	0.0421 (3)
O3	0.31834 (12)	0.75788 (15)	0.01407 (9)	0.0445 (3)
O1	0.30941 (10)	0.44042 (14)	-0.03742 (7)	0.0333 (3)
O2	0.42727 (10)	0.63034 (16)	0.17391 (7)	0.0390 (3)
N1	0.50080 (11)	0.53397 (15)	0.03842 (8)	0.0273 (3)
N2	0.34678 (13)	0.31581 (17)	0.12436 (9)	0.0353 (3)
C10	0.11073 (17)	0.6698 (3)	0.06785 (14)	0.0517 (5)
C9	0.1261 (2)	0.7986 (3)	0.02267 (17)	0.0660 (7)
H9	0.063703	0.864157	0.007114	0.079*
C8	0.22849 (19)	0.8381 (2)	-0.00154 (13)	0.0484 (5)



C11	0.2357 (3)	0.9853 (3)	-0.04841 (18)	0.0713 (7)
H11B	0.253338	1.069926	-0.010767	0.107*
H11C	0.163629	1.004174	-0.084226	0.107*
H11A	0.294807	0.975751	-0.080155	0.107*
C12	-0.0021 (2)	0.6414 (4)	0.0935 (2)	0.0908 (11)
H12A	0.003136	0.672481	0.149431	0.136*
H12C	-0.020583	0.533340	0.088133	0.136*
H12B	-0.060946	0.700298	0.059182	0.136*
C17	0.2628 (2)	0.2606 (2)	0.15938 (14)	0.0516 (5)
H17	0.202892	0.326560	0.164779	0.062*
C16	0.2602 (2)	0.1117 (3)	0.18784 (15)	0.0623 (6)
H16	0.200429	0.078927	0.212469	0.075*
C15	0.3473 (2)	0.0118 (3)	0.17937 (15)	0.0607 (6)
H15	0.346376	-0.090568	0.196370	0.073*
C14	0.4354 (2)	0.0673 (3)	0.14521 (16)	0.0620 (7)
H14	0.496719	0.003619	0.140260	0.074*
C13	0.43241 (18)	0.2185 (2)	0.11822 (14)	0.0501 (5)
H13	0.492446	0.254324	0.094747	0.060*
C1	0.39485 (13)	0.41953 (17)	-0.07293 (9)	0.0268 (3)
C2	0.37796 (14)	0.34131 (18)	-0.15271 (9)	0.0286 (3)
C3	0.53430 (14)	0.67801 (19)	0.19865 (10)	0.0311 (3)
C4	0.56249 (17)	0.7534 (2)	0.27470 (11)	0.0429 (4)
H4	0.506946	0.763201	0.306853	0.051*
C5	0.66991 (19)	0.8128 (2)	0.30272 (12)	0.0484 (5)
H5	0.685259	0.865596	0.352310	0.058*
C6	0.75524 (18)	0.7948 (3)	0.25773 (13)	0.0493 (5)
H6	0.828080	0.834578	0.276959	0.059*
C7	0.26845 (16)	0.2828 (2)	-0.18398 (11)	0.0396 (4)
H7	0.210383	0.296501	-0.154321	0.048*

**Tableau III : Facteurs d'agitation ( $\text{\AA}^2$ )**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Fe1	0.02462 (13)	0.03076 (13)	0.03250 (14)	0.00251 (9)	0.01000 (9)	-0.00084 (9)
O4	0.0308 (6)	0.0449 (7)	0.0548 (8)	0.0092 (5)	0.0189 (6)	0.0076 (6)
O3	0.0447 (8)	0.0351 (7)	0.0555 (8)	0.0050 (6)	0.0140 (6)	0.0096 (6)
O1	0.0236 (5)	0.0439 (7)	0.0331 (6)	-0.0015 (5)	0.0073 (4)	-0.0033 (5)

O2	0.0330 (6)	0.0509 (8)	0.0356 (6)	-0.0038 (5)	0.0129 (5)	-0.0116 (6)
N1	0.0259 (6)	0.0307 (7)	0.0262 (6)	0.0000 (5)	0.0071 (5)	-0.0031 (5)
N2	0.0394 (8)	0.0318 (7)	0.0366 (7)	0.0018 (6)	0.0117 (6)	0.0012 (6)
C10	0.0361 (10)	0.0605 (13)	0.0616 (13)	0.0164 (9)	0.0174 (9)	0.0085 (10)
C9	0.0504 (13)	0.0620 (14)	0.0889 (18)	0.0279 (11)	0.0217 (12)	0.0243 (13)
C8	0.0573 (12)	0.0372 (10)	0.0510 (11)	0.0116 (9)	0.0116 (9)	0.0064 (8)
C11	0.089 (2)	0.0458 (13)	0.0795 (17)	0.0147 (13)	0.0167 (15)	0.0211 (12)
C12	0.0421 (14)	0.113 (3)	0.127 (3)	0.0282 (15)	0.0405 (15)	0.040 (2)
C17	0.0598 (13)	0.0419 (10)	0.0625 (13)	0.0087 (9)	0.0358 (11)	0.0090 (9)
C16	0.0764 (16)	0.0482 (12)	0.0743 (15)	0.0035 (11)	0.0444 (13)	0.0177 (11)
C15	0.0843 (18)	0.0379 (11)	0.0654 (14)	0.0055 (11)	0.0284 (13)	0.0144 (10)
C14	0.0671 (15)	0.0458 (12)	0.0804 (17)	0.0204 (11)	0.0325 (13)	0.0192 (11)
C13	0.0449 (11)	0.0433 (11)	0.0660 (13)	0.0090 (9)	0.0202 (10)	0.0137 (10)
C1	0.0250 (7)	0.0258 (7)	0.0299 (7)	0.0018 (5)	0.0063 (6)	0.0027 (6)
C2	0.0304 (8)	0.0260 (7)	0.0291 (7)	0.0015 (6)	0.0045 (6)	0.0010 (6)
C3	0.0340 (8)	0.0288 (8)	0.0307 (8)	0.0017 (6)	0.0064 (6)	-0.0014 (6)
C4	0.0471 (11)	0.0470 (11)	0.0357 (9)	0.0034 (8)	0.0105 (8)	-0.0085 (8)
C5	0.0557 (12)	0.0497 (11)	0.0364 (10)	-0.0006 (9)	0.0004 (8)	-0.0136 (8)
C6	0.0429 (11)	0.0536 (12)	0.0476 (11)	-0.0074 (9)	-0.0009 (9)	-0.0122 (9)
C7	0.0341 (9)	0.0432 (10)	0.0411 (9)	-0.0040 (7)	0.0061 (7)	-0.0049 (8)

**Tableau IV** : Paramètres géométrique (Å, °)

Fe1—O2	1.9027 (12)	C12—H12C	0.9600
Fe1—O4	1.9741 (12)	C12—H12B	0.9600
Fe1—N1	2.0367 (13)	C17—C16	1.374 (3)
Fe1—O3	2.0393 (13)	C17—H17	0.9300
Fe1—O1	2.0394 (12)	C16—C15	1.376 (3)
Fe1—N2	2.2013 (15)	C16—H16	0.9300
O4—C10	1.277 (2)	C15—C14	1.371 (3)
O3—C8	1.259 (2)	C15—H15	0.9300
O1—C1	1.2821 (18)	C14—C13	1.380 (3)
O2—C3	1.326 (2)	C14—H14	0.9300
N1—C1 <sup>i</sup>	1.326 (2)	C13—H13	0.9300
N1—N1 <sup>i</sup>	1.404 (2)	C1—C2	1.469 (2)
N2—C17	1.337 (2)	C2—C7	1.401 (2)
N2—C13	1.340 (2)	C2—C3 <sup>i</sup>	1.416 (2)

C10—C9	1.375 (3)	C3—C4	1.406 (2)
C10—C12	1.504 (3)	C4—C5	1.373 (3)
C9—C8	1.396 (3)	C4—H4	0.9300
C9—H9	0.9300	C5—C6	1.380 (3)
C8—C11	1.503 (3)	C5—H5	0.9300
C11—H11B	0.9601	C6—C7 <sup>i</sup>	1.380 (3)
C11—H11C	0.9601	C6—H6	0.9300
C11—H11A	0.9601	C7—H7	0.9300
C12—H12A	0.9600		
O2—Fe1—O4	100.00 (6)	C10—C12—H12C	109.5
O2—Fe1—N1	86.52 (5)	H12A—C12—H12C	109.5
O4—Fe1—N1	172.85 (5)	C10—C12—H12B	109.5
O2—Fe1—O3	96.48 (6)	H12A—C12—H12B	109.5
O4—Fe1—O3	86.54 (5)	H12C—C12—H12B	109.5
N1—Fe1—O3	89.84 (5)	N2—C17—C16	123.54 (19)
O2—Fe1—O1	161.74 (5)	N2—C17—H17	118.2
O4—Fe1—O1	97.56 (5)	C16—C17—H17	118.2
N1—Fe1—O1	76.23 (5)	C17—C16—C15	119.1 (2)
O3—Fe1—O1	89.49 (5)	C17—C16—H16	120.5
O2—Fe1—N2	91.52 (6)	C15—C16—H16	120.5
O4—Fe1—N2	86.64 (5)	C14—C15—C16	118.2 (2)
N1—Fe1—N2	96.18 (5)	C14—C15—H15	120.9
O3—Fe1—N2	170.27 (6)	C16—C15—H15	120.9
O1—Fe1—N2	84.55 (5)	C15—C14—C13	119.5 (2)
C10—O4—Fe1	130.48 (13)	C15—C14—H14	120.2
C8—O3—Fe1	129.48 (13)	C13—C14—H14	120.3
C1—O1—Fe1	115.47 (10)	N2—C13—C14	122.9 (2)
C3—O2—Fe1	133.10 (11)	N2—C13—H13	118.6
C1 <sup>i</sup> —N1—N1 <sup>i</sup>	111.72 (15)	C14—C13—H13	118.6
C1 <sup>i</sup> —N1—Fe1	132.74 (11)	O1—C1—N1 <sup>i</sup>	121.05 (14)
N1 <sup>i</sup> —N1—Fe1	115.48 (13)	O1—C1—C2	119.87 (14)
C17—N2—C13	116.81 (17)	N1 <sup>i</sup> —C1—C2	119.07 (13)
C17—N2—Fe1	123.37 (13)	C7—C2—C3 <sup>i</sup>	119.01 (15)
C13—N2—Fe1	119.77 (13)	C7—C2—C1	117.30 (15)
O4—C10—C9	124.66 (19)	C3 <sup>i</sup> —C2—C1	123.69 (14)
O4—C10—C12	114.9 (2)	O2—C3—C4	118.24 (15)

C9—C10—C12	120.4 (2)	O2—C3—C2 <sup>i</sup>	123.91 (14)
C10—C9—C8	124.8 (2)	C4—C3—C2 <sup>i</sup>	117.85 (16)
C10—C9—H9	117.6	C5—C4—C3	121.71 (18)
C8—C9—H9	117.6	C5—C4—H4	119.1
O3—C8—C9	123.93 (19)	C3—C4—H4	119.1
O3—C8—C11	116.3 (2)	C4—C5—C6	120.39 (18)
C9—C8—C11	119.8 (2)	C4—C5—H5	119.8
C8—C11—H11B	109.5	C6—C5—H5	119.8
C8—C11—H11C	109.5	C7 <sup>i</sup> —C6—C5	119.43 (19)
H11B—C11—H11C	109.5	C7 <sup>i</sup> —C6—H6	120.3
C8—C11—H11A	109.5	C5—C6—H6	120.3
H11B—C11—H11A	109.5	C6 <sup>i</sup> —C7—C2	121.55 (18)
H11C—C11—H11A	109.5	C6 <sup>i</sup> —C7—H7	119.2
C10—C12—H12A	109.5	C2—C7—H7	119.2
Fe1—O4—C10—C9	-1.3 (4)	C15—C14—C13—N2	0.5 (4)
Fe1—O4—C10—C12	179.03 (19)	Fe1—O1—C1—N1 <sup>i</sup>	0.71 (19)
O4—C10—C9—C8	-2.0 (4)	Fe1—O1—C1—C2	179.98 (11)
C12—C10—C9—C8	177.6 (3)	O1—C1—C2—C7	-4.4 (2)
Fe1—O3—C8—C9	2.3 (3)	N1 <sup>i</sup> —C1—C2—C7	174.91 (15)
Fe1—O3—C8—C11	-178.38 (16)	O1—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	175.88 (15)
C10—C9—C8—O3	1.5 (4)	N1 <sup>i</sup> —C1—C2—C3 <sup>i</sup>	-4.8 (2)
C10—C9—C8—C11	-177.8 (3)	Fe1—O2—C3—C4	170.34 (13)
C13—N2—C17—C16	-0.7 (3)	Fe1—O2—C3—C2 <sup>i</sup>	-9.1 (3)
Fe1—N2—C17—C16	176.57 (19)	O2—C3—C4—C5	-176.74 (18)
N2—C17—C16—C15	-0.9 (4)	C2 <sup>i</sup> —C3—C4—C5	2.8 (3)
C17—C16—C15—C14	2.2 (4)	C3—C4—C5—C6	-2.5 (3)
C16—C15—C14—C13	-2.1 (4)	C4—C5—C6—C7 <sup>i</sup>	0.4 (3)
C17—N2—C13—C14	0.8 (3)	C3 <sup>i</sup> —C2—C7—C6 <sup>i</sup>	0.9 (3)
Fe1—N2—C13—C14	-176.5 (2)	C1—C2—C7—C6 <sup>i</sup>	-178.88 (18)

Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z.

# Complexe 11

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 11

## Crystal data

$C_{12}H_{12}CuN_3O_2$	$Z = 8$
$M_r = 293.79$	$F(000) = 1200$
Monoclinic, $C2/c$	$D_x = 1.675 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 23.4730 (8) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 5.4199 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 1.87 \text{ mm}^{-1}$
$c = 19.3580 (7) \text{ \AA}$	$T = 296 \text{ K}$
$\beta = 108.914 (2)^\circ$	
$V = 2329.78 (15) \text{ \AA}^3$	

## Data collection

11740 measured reflections	$\theta_{\max} = 29.3^\circ$ , $\theta_{\min} = 1.8^\circ$
3204 independent reflections	$h = -30 \rightarrow 32$
2284 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -7 \rightarrow 7$
$R_{\text{int}} = 0.039$	$l = -26 \rightarrow 26$

## Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.159$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0901P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.11$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$
3204 reflections	$\Delta)_{\max} = 0.86 \text{ e \AA}^{-3}$
165 parameters	$\Delta)_{\min} = -1.30 \text{ e \AA}^{-3}$

**Tableau II :** Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du complexe 11.

	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.93567 (2)	0.18060 (8)	0.98836 (2)	0.03143 (17)

O2	0.87698 (11)	0.1962 (5)	0.89327 (13)	0.0348 (6)
O1	1.00288 (12)	0.1888 (5)	1.08073 (14)	0.0398 (6)
N1	0.97495 (11)	0.4649 (5)	0.97031 (13)	0.0281 (6)
C1	1.03614 (14)	0.3817 (7)	1.08467 (18)	0.0294 (7)
C2	1.08690 (14)	0.4328 (7)	1.15057 (16)	0.0291 (7)
C3	0.87362 (14)	0.3626 (7)	0.84222 (17)	0.0295 (7)
C4	0.82635 (16)	0.3377 (7)	0.77556 (19)	0.0378 (8)
H4	0.800358	0.203752	0.768830	0.045*
C5	0.81775 (16)	0.5081 (8)	0.71994 (18)	0.0396 (9)
H5	0.785825	0.488549	0.676781	0.048*
C6	0.85602 (18)	0.7065 (8)	0.7278 (2)	0.0418 (9)
H6	0.849857	0.819978	0.690097	0.050*
C7	1.09725 (17)	0.2634 (7)	1.20930 (19)	0.0374 (8)
H7	1.071557	0.129331	1.204656	0.045*
N2	0.89126 (13)	-0.0963 (6)	1.01376 (15)	0.0326 (6)
N3	0.84390 (13)	-0.1837 (6)	0.95777 (15)	0.0336 (7)
H3	0.831505	-0.117844	0.915062	0.040*
C10	0.81883 (16)	-0.3829 (7)	0.9765 (2)	0.0347 (8)
C12	0.76577 (17)	-0.5101 (8)	0.9248 (2)	0.0433 (9)
H12A	0.729688	-0.454297	0.933043	0.065*
H12B	0.769820	-0.685091	0.932582	0.065*
H12C	0.763618	-0.472958	0.875554	0.065*
C9	0.85108 (16)	-0.4292 (8)	1.0483 (2)	0.0385 (8)
H9	0.844410	-0.557349	1.076659	0.046*
C8	0.89624 (17)	-0.2466 (8)	1.0712 (2)	0.0365 (8)
C11	0.9416 (2)	-0.2142 (9)	1.1444 (2)	0.0479 (10)
H11A	0.980457	-0.263615	1.142941	0.072*
H11B	0.930787	-0.314127	1.179204	0.072*
H11C	0.942902	-0.044020	1.158550	0.072*

**Tableau III** : Facteurs d'agitation thermiques et anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0296 (2)	0.0271 (3)	0.0313 (3)	-0.00468 (16)	0.00121 (16)	0.00201 (17)
O2	0.0343 (13)	0.0322 (14)	0.0311 (12)	-0.0069 (10)	0.0012 (10)	0.0034 (10)
O1	0.0382 (14)	0.0359 (15)	0.0344 (13)	-0.0112 (11)	-0.0032 (10)	0.0083 (11)
N1	0.0266 (13)	0.0266 (14)	0.0258 (13)	-0.0036 (11)	0.0010 (10)	-0.0001 (11)

C1	0.0257 (15)	0.0268 (17)	0.0322 (16)	-0.0012 (13)	0.0046 (12)	0.0001 (14)
C2	0.0301 (15)	0.0287 (18)	0.0246 (14)	0.0023 (13)	0.0036 (12)	-0.0010 (13)
C3	0.0289 (16)	0.0306 (18)	0.0272 (15)	0.0032 (13)	0.0064 (12)	-0.0016 (14)
C4	0.0338 (17)	0.041 (2)	0.0330 (17)	-0.0073 (15)	0.0038 (14)	-0.0057 (16)
C5	0.0359 (18)	0.045 (2)	0.0290 (16)	-0.0002 (16)	-0.0016 (13)	-0.0006 (16)
C6	0.051 (2)	0.038 (2)	0.0292 (17)	0.0030 (17)	0.0024 (15)	0.0054 (16)
C7	0.042 (2)	0.0303 (18)	0.0352 (19)	-0.0058 (15)	0.0060 (15)	0.0004 (15)
N2	0.0332 (14)	0.0303 (15)	0.0304 (14)	-0.0051 (12)	0.0052 (11)	-0.0005 (12)
N3	0.0336 (15)	0.0315 (16)	0.0303 (14)	-0.0047 (12)	0.0030 (11)	0.0015 (12)
C10	0.0343 (17)	0.0342 (19)	0.0389 (18)	-0.0034 (15)	0.0163 (14)	-0.0034 (15)
C12	0.0401 (19)	0.043 (2)	0.045 (2)	-0.0112 (17)	0.0117 (16)	-0.0105 (18)
C9	0.0422 (19)	0.036 (2)	0.0403 (19)	-0.0054 (16)	0.0181 (15)	0.0034 (17)
C8	0.0389 (19)	0.038 (2)	0.0337 (18)	0.0010 (16)	0.0136 (15)	-0.0002 (16)
C11	0.048 (2)	0.057 (3)	0.035 (2)	-0.008 (2)	0.0078 (16)	-0.0012 (19)

**Tableau IV** : Paramètres géométriques (Å, °).

Cu1—N1	1.886 (3)	C6—H6	0.9300
Cu1—O2	1.910 (2)	C7—H7	0.9300
Cu1—O1	1.965 (2)	N2—C8	1.352 (5)
Cu1—N2	1.978 (3)	N2—N3	1.362 (4)
O2—C3	1.321 (4)	N3—C10	1.335 (5)
O1—C1	1.292 (4)	N3—H3	0.8600
N1—C1 <sup>i</sup>	1.309 (4)	C10—C9	1.373 (5)
N1—N1 <sup>i</sup>	1.404 (5)	C10—C12	1.490 (5)
C1—C2	1.462 (4)	C12—H12A	0.9600
C2—C7	1.419 (5)	C12—H12B	0.9600
C2—C3 <sup>i</sup>	1.423 (5)	C12—H12C	0.9600
C3—C4	1.409 (4)	C9—C8	1.412 (5)
C4—C5	1.383 (5)	C9—H9	0.9300
C4—H4	0.9300	C8—C11	1.482 (5)
C5—C6	1.378 (6)	C11—H11A	0.9600
C5—H5	0.9300	C11—H11B	0.9600
C6—C7 <sup>i</sup>	1.358 (5)	C11—H11C	0.9600
N1—Cu1—O2	91.64 (10)	C6 <sup>i</sup> —C7—H7	119.4
N1—Cu1—O1	81.58 (10)	C2—C7—H7	119.4

O2—Cu1—O1	172.56 (10)	C8—N2—N3	106.0 (3)
N1—Cu1—N2	174.15 (12)	C8—N2—Cu1	138.5 (3)
O2—Cu1—N2	89.98 (11)	N3—N2—Cu1	115.2 (2)
O1—Cu1—N2	97.08 (11)	C10—N3—N2	112.5 (3)
C3—O2—Cu1	126.9 (2)	C10—N3—H3	123.7
C1—O1—Cu1	111.3 (2)	N2—N3—H3	123.7
C1 <sup>i</sup> —N1—N1 <sup>i</sup>	112.7 (3)	N3—C10—C9	106.0 (3)
C1 <sup>i</sup> —N1—Cu1	133.6 (2)	N3—C10—C12	122.6 (3)
N1 <sup>i</sup> —N1—Cu1	113.6 (3)	C9—C10—C12	131.4 (4)
O1—C1—N1 <sup>i</sup>	120.6 (3)	C10—C12—H12A	109.5
O1—C1—C2	120.7 (3)	C10—C12—H12B	109.5
N1 <sup>i</sup> —C1—C2	118.7 (3)	H12A—C12—H12B	109.5
C7—C2—C3 <sup>i</sup>	119.2 (3)	C10—C12—H12C	109.5
C7—C2—C1	117.1 (3)	H12A—C12—H12C	109.5
C3 <sup>i</sup> —C2—C1	123.6 (3)	H12B—C12—H12C	109.5
O2—C3—C4	117.3 (3)	C10—C9—C8	107.5 (3)
O2—C3—C2 <sup>i</sup>	125.4 (3)	C10—C9—H9	126.2
C4—C3—C2 <sup>i</sup>	117.3 (3)	C8—C9—H9	126.2
C5—C4—C3	121.5 (3)	N2—C8—C9	108.0 (3)
C5—C4—H4	119.3	N2—C8—C11	124.0 (4)
C3—C4—H4	119.3	C9—C8—C11	128.1 (4)
C6—C5—C4	120.6 (3)	C8—C11—H11A	109.5
C6—C5—H5	119.7	C8—C11—H11B	109.5
C4—C5—H5	119.7	H11A—C11—H11B	109.5
C7 <sup>i</sup> —C6—C5	120.1 (4)	C8—C11—H11C	109.5
C7 <sup>i</sup> —C6—H6	120.0	H11A—C11—H11C	109.5
C5—C6—H6	120.0	H11B—C11—H11C	109.5
C6 <sup>i</sup> —C7—C2	121.2 (4)		
O2—Cu1—N1—C1 <sup>i</sup>	3.2 (3)	C4—C5—C6—C7 <sup>i</sup>	0.0 (6)
O1—Cu1—N1—C1 <sup>i</sup>	-179.9 (4)	C3 <sup>i</sup> —C2—C7—C6 <sup>i</sup>	0.1 (6)
O2—Cu1—N1—N1 <sup>i</sup>	179.3 (3)	C1—C2—C7—C6 <sup>i</sup>	178.8 (3)
O1—Cu1—N1—N1 <sup>i</sup>	-3.8 (3)	C8—N2—N3—C10	-0.5 (4)
Cu1—O1—C1—N1 <sup>i</sup>	-3.5 (4)	Cu1—N2—N3—C10	174.8 (3)
Cu1—O1—C1—C2	176.5 (2)	N2—N3—C10—C9	0.1 (4)
O1—C1—C2—C7	-0.6 (5)	N2—N3—C10—C12	179.2 (3)
N1 <sup>i</sup> —C1—C2—C7	179.5 (3)	N3—C10—C9—C8	0.3 (4)



O1—C1—C2—C3 <sup>i</sup>	178.1 (3)	C12—C10—C9—C8	-178.7 (4)
N1 <sup>i</sup> —C1—C2—C3 <sup>i</sup>	-1.9 (5)	N3—N2—C8—C9	0.6 (4)
Cu1—O2—C3—C4	179.8 (2)	Cu1—N2—C8—C9	-172.8 (3)
Cu1—O2—C3—C2 <sup>i</sup>	-1.4 (5)	N3—N2—C8—C11	-178.6 (4)
O2—C3—C4—C5	177.4 (3)	Cu1—N2—C8—C11	8.0 (6)
C2 <sup>i</sup> —C3—C4—C5	-1.4 (5)	C10—C9—C8—N2	-0.6 (4)
C3—C4—C5—C6	1.0 (6)	C10—C9—C8—C11	178.6 (4)

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

## Complexe 12

**Tableau I :** Données cristallographiques du complexe 12.

### Crystal data

$C_{17}H_{18}NO_6Zr$	$V = 895.69 (4) \text{ \AA}^3$
$M_r = 423.54$	$Z = 2$
Triclinic, $P\bar{1}$	$F(000) = 430$
$a = 8.8430 (2) \text{ \AA}$	$D_x = 1.570 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 9.9190 (2) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 11.2429 (3) \text{ \AA}$	$\mu = 0.65 \text{ mm}^{-1}$
$\alpha = 71.509 (1)^\circ$	$T = 296 \text{ K}$
$\beta = 87.537 (1)^\circ$	
$\gamma = 73.533 (1)^\circ$	

### Data collection

18411 measured reflections	$\theta_{\max} = 30.1^\circ, \theta_{\min} = 3.0^\circ$
5192 independent reflections	$h = -12 \rightarrow 12$
3823 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$k = -13 \rightarrow 13$
$R_{\text{int}} = 0.052$	$l = -15 \rightarrow 15$

### Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from

	neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.128$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0681P)^2 + 0.1911P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.03$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
5192 reflections	$\Delta_{\max} = 2.41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
230 parameters	$\Delta_{\min} = -0.66 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

**Tableau II:** Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du complexe **12**.

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Zr1	0.35151 (3)	0.14667 (3)	0.15428 (3)	0.02963 (11)
O1	0.5045 (3)	-0.0715 (2)	0.2135 (2)	0.0365 (5)
O2	0.2158 (3)	0.3067 (2)	0.0086 (2)	0.0388 (5)
O4	0.3111 (3)	0.0704 (3)	0.3515 (2)	0.0452 (6)
O5	0.3289 (3)	0.3302 (3)	0.2235 (2)	0.0431 (6)
O6	0.5750 (3)	0.1937 (3)	0.1199 (2)	0.0423 (6)
C2	0.2924 (3)	0.2738 (3)	-0.1895 (3)	0.0301 (6)
C3	0.1945 (4)	0.3492 (3)	-0.1154 (3)	0.0323 (6)
N1	0.4387 (3)	0.0683 (3)	-0.0141 (2)	0.0307 (5)
O3	0.1623 (3)	0.0487 (3)	0.1595 (2)	0.0425 (6)
C1	0.4142 (3)	0.1318 (3)	-0.1352 (3)	0.0303 (6)
C4	0.0711 (4)	0.4758 (4)	-0.1744 (3)	0.0401 (8)
H4	0.000392	0.522254	-0.126140	0.048*
C5	0.0539 (4)	0.5316 (4)	-0.3032 (4)	0.0473 (9)
H5	-0.026772	0.617342	-0.340819	0.057*
C6	0.1540 (5)	0.4631 (4)	-0.3779 (4)	0.0511 (10)
H6	0.141893	0.502762	-0.464961	0.061*
C7	0.2735 (4)	0.3335 (4)	-0.3209 (3)	0.0411 (8)
H7	0.341263	0.286198	-0.370334	0.049*
C10	0.2545 (5)	-0.0304 (5)	0.4189 (4)	0.0543 (10)
C9	0.1592 (5)	-0.0923 (5)	0.3698 (4)	0.0620 (12)
H9	0.125371	-0.168920	0.424831	0.074*
C8	0.1122 (4)	-0.0473 (4)	0.2452 (4)	0.0479 (9)
C11	-0.0052 (5)	-0.1066 (5)	0.2015 (5)	0.0621 (12)
H11A	-0.108682	-0.038418	0.194140	0.093*
H11B	-0.004595	-0.200785	0.261067	0.093*

H11C	0.022234	-0.118726	0.121184	0.093*
C12	0.2924 (7)	-0.0773 (8)	0.5576 (4)	0.0914 (19)
H12A	0.399013	-0.140032	0.576560	0.137*
H12B	0.221289	-0.130630	0.602343	0.137*
H12C	0.281237	0.008931	0.582595	0.137*
C13	0.4101 (4)	0.4171 (4)	0.2226 (3)	0.0396 (7)
C14	0.5531 (5)	0.4097 (4)	0.1675 (4)	0.0487 (9)
H14	0.601455	0.482550	0.164584	0.058*
C15	0.6287 (4)	0.3009 (4)	0.1165 (3)	0.0378 (7)
C17	0.7819 (5)	0.3008 (5)	0.0555 (5)	0.0606 (12)
H17A	0.867299	0.250245	0.117896	0.091*
H17B	0.784536	0.401195	0.015688	0.091*
H17C	0.792452	0.251030	-0.006304	0.091*
C16	0.3448 (6)	0.5293 (5)	0.2887 (5)	0.0677 (13)
H16A	0.231567	0.560076	0.279319	0.102*
H16B	0.383942	0.613639	0.252831	0.102*
H16C	0.376935	0.485870	0.376275	0.102*

**Tableau III** : Facteurs d'agitation ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zr1	0.02668 (16)	0.02910 (17)	0.03622 (18)	-0.00815 (11)	0.00441 (11)	-0.01478 (12)
O1	0.0373 (12)	0.0338 (12)	0.0338 (12)	-0.0027 (9)	0.0033 (9)	-0.0111 (10)
O2	0.0378 (12)	0.0333 (12)	0.0392 (13)	-0.0009 (10)	0.0022 (10)	-0.0113 (10)
O4	0.0476 (14)	0.0497 (15)	0.0412 (14)	-0.0142 (12)	0.0067 (11)	-0.0184 (12)
O5	0.0364 (12)	0.0443 (14)	0.0602 (16)	-0.0158 (10)	0.0124 (11)	-0.0300 (12)
O6	0.0307 (12)	0.0434 (14)	0.0642 (16)	-0.0142 (10)	0.0112 (11)	-0.0307 (12)
C2	0.0259 (14)	0.0252 (14)	0.0380 (16)	-0.0088 (11)	0.0006 (12)	-0.0072 (12)
C3	0.0272 (14)	0.0294 (16)	0.0407 (17)	-0.0096 (12)	0.0006 (12)	-0.0101 (13)
N1	0.0276 (12)	0.0267 (13)	0.0387 (14)	-0.0051 (10)	-0.0001 (10)	-0.0134 (11)
O3	0.0375 (13)	0.0456 (14)	0.0478 (14)	-0.0213 (11)	0.0022 (10)	-0.0110 (12)
C1	0.0260 (14)	0.0280 (15)	0.0398 (17)	-0.0093 (11)	0.0015 (12)	-0.0134 (13)
C4	0.0317 (16)	0.0354 (18)	0.047 (2)	-0.0035 (13)	0.0008 (14)	-0.0095 (15)
C5	0.0354 (18)	0.042 (2)	0.050 (2)	0.0002 (15)	-0.0045 (15)	-0.0038 (17)
C6	0.046 (2)	0.048 (2)	0.0403 (19)	0.0008 (17)	-0.0052 (16)	0.0002 (17)
C7	0.0381 (18)	0.043 (2)	0.0396 (18)	-0.0083 (15)	0.0021 (14)	-0.0130 (15)
C10	0.053 (2)	0.055 (2)	0.042 (2)	-0.0079 (19)	0.0077 (17)	-0.0052 (18)

C9	0.064 (3)	0.054 (3)	0.061 (3)	-0.028 (2)	0.009 (2)	0.001 (2)
C8	0.0341 (18)	0.040 (2)	0.071 (3)	-0.0135 (15)	0.0086 (17)	-0.0174 (19)
C11	0.053 (2)	0.051 (2)	0.093 (3)	-0.033 (2)	0.010 (2)	-0.022 (2)
C12	0.098 (4)	0.118 (5)	0.043 (3)	-0.040 (4)	-0.002 (3)	0.002 (3)
C13	0.0410 (18)	0.0344 (17)	0.047 (2)	-0.0097 (14)	0.0025 (15)	-0.0193 (15)
C14	0.047 (2)	0.0379 (19)	0.073 (3)	-0.0226 (16)	0.0163 (18)	-0.0263 (19)
C15	0.0328 (16)	0.0353 (17)	0.0469 (19)	-0.0131 (13)	0.0055 (14)	-0.0125 (15)
C17	0.046 (2)	0.053 (2)	0.093 (3)	-0.0249 (19)	0.028 (2)	-0.029 (2)
C16	0.064 (3)	0.066 (3)	0.098 (4)	-0.025 (2)	0.025 (2)	-0.058 (3)

**Tableau IV : Paramètres géométrique (Å, °)**

Zr1—O2	2.021 (2)	C6—H6	0.9300
Zr1—O1	2.112 (2)	C7—H7	0.9300
Zr1—O6	2.148 (2)	C10—C9	1.393 (7)
Zr1—O3	2.150 (2)	C10—C12	1.503 (6)
Zr1—O4	2.153 (2)	C9—C8	1.372 (6)
Zr1—O5	2.154 (2)	C9—H9	0.9300
Zr1—N1	2.291 (3)	C8—C11	1.497 (6)
O1—C1 <sup>i</sup>	1.298 (4)	C11—H11A	0.9600
O2—C3	1.326 (4)	C11—H11B	0.9600
O4—C10	1.263 (5)	C11—H11C	0.9600
O5—C13	1.266 (4)	C12—H12A	0.9600
O6—C15	1.271 (4)	C12—H12B	0.9600
C2—C7	1.404 (5)	C12—H12C	0.9600
C2—C3	1.404 (4)	C13—C14	1.378 (5)
C2—C1	1.472 (4)	C13—C16	1.499 (5)
C3—C4	1.401 (4)	C14—C15	1.375 (5)
N1—C1	1.305 (4)	C14—H14	0.9300
N1—N1 <sup>i</sup>	1.426 (5)	C15—C17	1.492 (5)
O3—C8	1.285 (5)	C17—H17A	0.9600
C4—C5	1.374 (5)	C17—H17B	0.9600
C4—H4	0.9300	C17—H17C	0.9600
C5—C6	1.382 (6)	C16—H16A	0.9600
C5—H5	0.9300	C16—H16B	0.9600
C6—C7	1.395 (5)	C16—H16C	0.9600

O2—Zr1—O1	144.51 (9)	C7—C6—H6	120.5
O2—Zr1—O6	100.93 (10)	C6—C7—C2	120.5 (3)
O1—Zr1—O6	80.21 (9)	C6—C7—H7	119.7
O2—Zr1—O3	82.11 (10)	C2—C7—H7	119.7
O1—Zr1—O3	86.95 (9)	O4—C10—C9	122.9 (4)
O6—Zr1—O3	161.75 (9)	O4—C10—C12	115.6 (4)
O2—Zr1—O4	131.57 (9)	C9—C10—C12	121.5 (4)
O1—Zr1—O4	77.36 (9)	C8—C9—C10	124.1 (4)
O6—Zr1—O4	112.53 (10)	C8—C9—H9	118.0
O3—Zr1—O4	76.74 (10)	C10—C9—H9	118.0
O2—Zr1—O5	82.54 (10)	O3—C8—C9	123.2 (4)
O1—Zr1—O5	130.94 (9)	O3—C8—C11	115.8 (4)
O6—Zr1—O5	76.13 (9)	C9—C8—C11	121.0 (4)
O3—Zr1—O5	122.10 (9)	C8—C11—H11A	109.5
O4—Zr1—O5	73.19 (10)	C8—C11—H11B	109.5
O2—Zr1—N1	76.93 (9)	H11A—C11—H11B	109.5
O1—Zr1—N1	68.91 (9)	C8—C11—H11C	109.5
O6—Zr1—N1	75.87 (9)	H11A—C11—H11C	109.5
O3—Zr1—N1	87.46 (9)	H11B—C11—H11C	109.5
O4—Zr1—N1	143.40 (10)	C10—C12—H12A	109.5
O5—Zr1—N1	141.14 (10)	C10—C12—H12B	109.5
C1 <sup>i</sup> —O1—Zr1	122.1 (2)	H12A—C12—H12B	109.5
C3—O2—Zr1	142.1 (2)	C10—C12—H12C	109.5
C10—O4—Zr1	133.7 (3)	H12A—C12—H12C	109.5
C13—O5—Zr1	136.3 (2)	H12B—C12—H12C	109.5
C15—O6—Zr1	135.9 (2)	O5—C13—C14	123.2 (3)
C7—C2—C3	119.5 (3)	O5—C13—C16	116.4 (3)
C7—C2—C1	117.9 (3)	C14—C13—C16	120.3 (3)
C3—C2—C1	122.6 (3)	C15—C14—C13	123.8 (3)
O2—C3—C4	118.6 (3)	C15—C14—H14	118.1
O2—C3—C2	122.5 (3)	C13—C14—H14	118.1
C4—C3—C2	118.9 (3)	O6—C15—C14	122.7 (3)
C1—N1—N1 <sup>i</sup>	110.8 (3)	O6—C15—C17	116.0 (3)
C1—N1—Zr1	132.9 (2)	C14—C15—C17	121.3 (3)
N1 <sup>i</sup> —N1—Zr1	115.6 (2)	C15—C17—H17A	109.5
C8—O3—Zr1	133.8 (3)	C15—C17—H17B	109.5
O1 <sup>i</sup> —C1—N1	121.3 (3)	H17A—C17—H17B	109.5

O1 <sup>i</sup> —C1—C2	116.9 (3)	C15—C17—H17C	109.5
N1—C1—C2	121.8 (3)	H17A—C17—H17C	109.5
C5—C4—C3	120.5 (3)	H17B—C17—H17C	109.5
C5—C4—H4	119.8	C13—C16—H16A	109.5
C3—C4—H4	119.8	C13—C16—H16B	109.5
C4—C5—C6	121.4 (3)	H16A—C16—H16B	109.5
C4—C5—H5	119.3	C13—C16—H16C	109.5
C6—C5—H5	119.3	H16A—C16—H16C	109.5
C5—C6—C7	119.0 (3)	H16B—C16—H16C	109.5
C5—C6—H6	120.5		
Zr1—O2—C3—C4	177.8 (3)	C3—C2—C7—C6	-2.9 (5)
Zr1—O2—C3—C2	-3.3 (5)	C1—C2—C7—C6	176.2 (3)
C7—C2—C3—O2	-173.4 (3)	Zr1—O4—C10—C9	-19.9 (6)
C1—C2—C3—O2	7.5 (5)	Zr1—O4—C10—C12	162.0 (3)
C7—C2—C3—C4	5.5 (5)	O4—C10—C9—C8	-2.5 (7)
C1—C2—C3—C4	-173.6 (3)	C12—C10—C9—C8	175.6 (5)
N1 <sup>i</sup> —N1—C1—O1 <sup>i</sup>	0.1 (5)	Zr1—O3—C8—C9	12.7 (6)
Zr1—N1—C1—O1 <sup>i</sup>	170.0 (2)	Zr1—O3—C8—C11	-168.5 (3)
N1 <sup>i</sup> —N1—C1—C2	179.3 (3)	C10—C9—C8—O3	5.9 (7)
Zr1—N1—C1—C2	-10.8 (4)	C10—C9—C8—C11	-172.8 (4)
C7—C2—C1—O1 <sup>i</sup>	-0.3 (4)	Zr1—O5—C13—C14	0.1 (6)
C3—C2—C1—O1 <sup>i</sup>	178.8 (3)	Zr1—O5—C13—C16	-178.3 (3)
C7—C2—C1—N1	-179.5 (3)	O5—C13—C14—C15	-5.2 (6)
C3—C2—C1—N1	-0.4 (5)	C16—C13—C14—C15	173.1 (4)
O2—C3—C4—C5	173.9 (3)	Zr1—O6—C15—C14	16.8 (6)
C2—C3—C4—C5	-5.0 (5)	Zr1—O6—C15—C17	-164.4 (3)
C3—C4—C5—C6	1.9 (6)	C13—C14—C15—O6	-2.6 (6)
C4—C5—C6—C7	0.8 (7)	C13—C14—C15—C17	178.6 (4)
C5—C6—C7—C2	-0.3 (6)		

**Code de Symmetrie: (i) -x+1, -y, -z.**



---

# *Résumés*

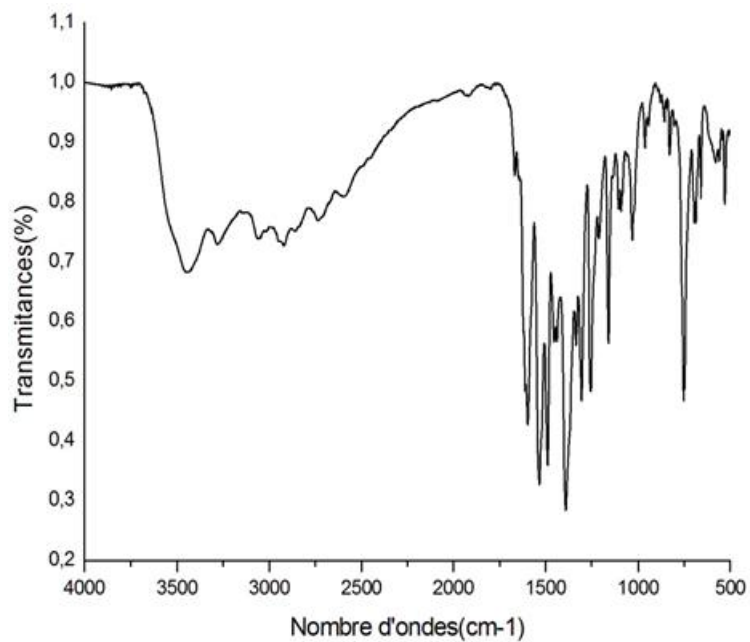
---



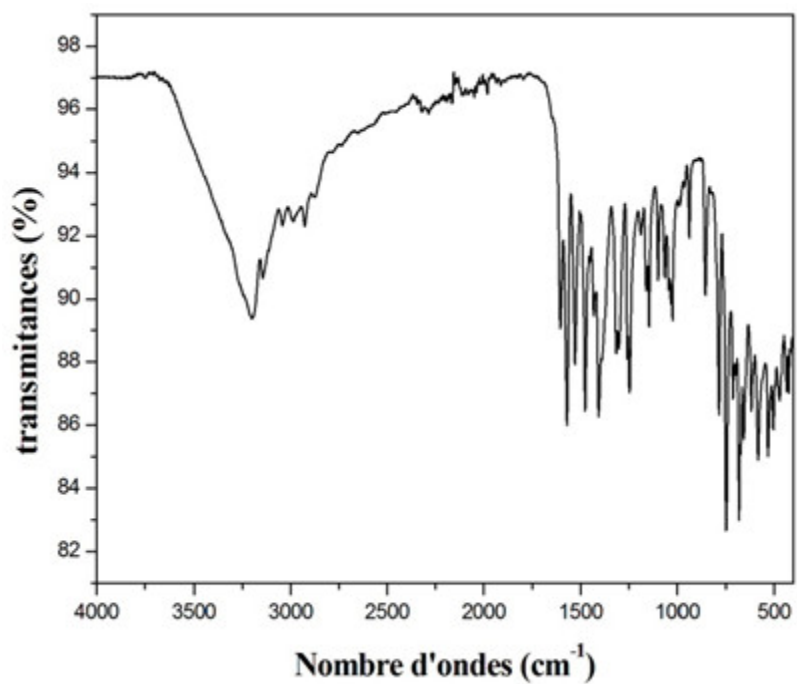


# Spectres infrarouges

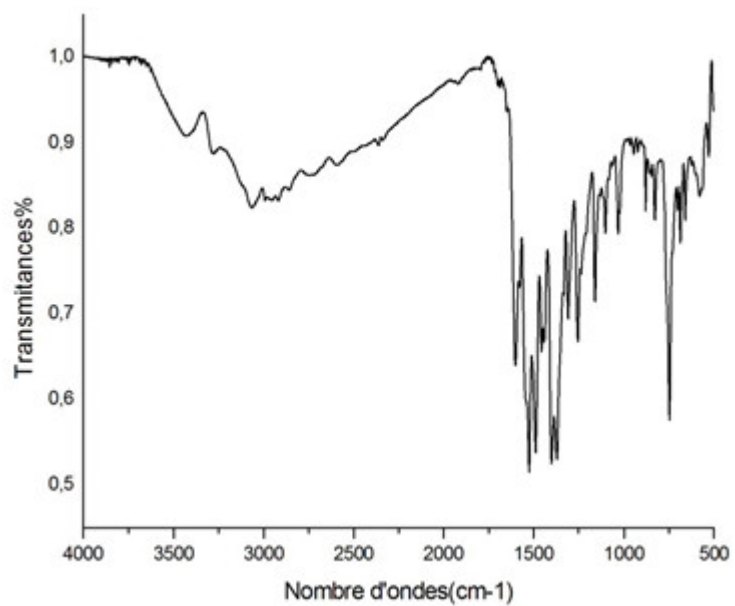
## Complexe 1



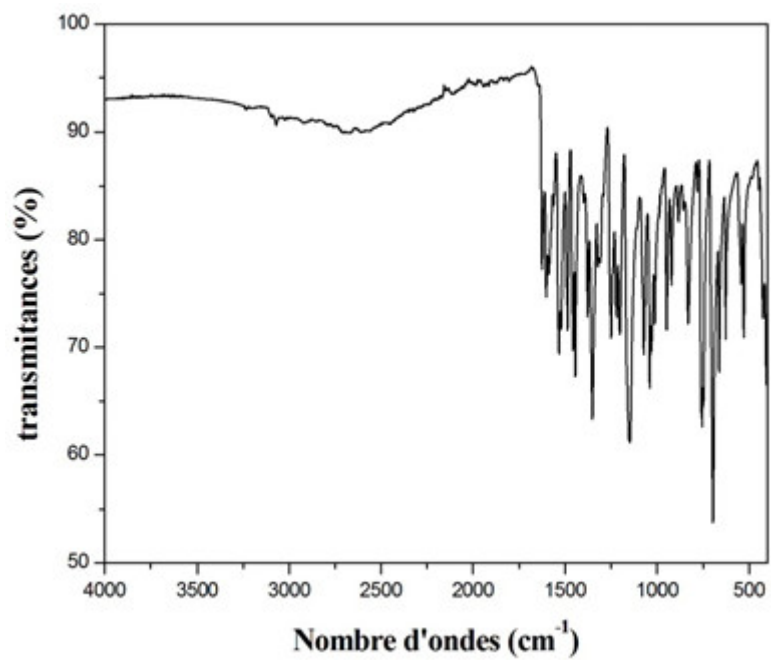
## Complexe 2



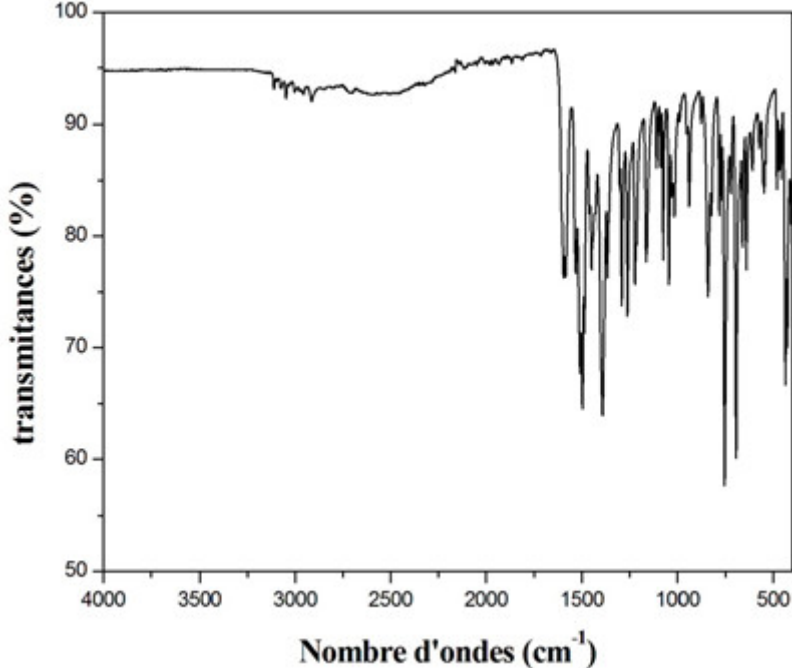
### Complexe 3



### Complexe 4



**Complexe 7**





# Synthesis, structural characterization, DFT calculations and biological properties of mono- and dinuclear nickel complexes with tetradentate transformed ligands by aerobic oxidative-coupling reactions



Dalila Laziz<sup>a</sup>, Chahrazed Beghidja<sup>a,\*</sup>, Nacera Baali<sup>b</sup>, Bachir Zouchoune<sup>a,c</sup>, Adel Beghidja<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université Frères Mentouri Constantine1, Route Aïn elbey, 25000 Constantine, Algeria

<sup>b</sup> Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Département de Biologie Animale, Laboratoire de Biologie et Environnement, Université Frères Mentouri Constantine1, 25000 Constantine, Algeria

<sup>c</sup> Laboratoire de Chimie appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi – Oum El Bouaghi, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Ni(II) complexes  
Bis aroylhydrazones  
Ligand oxidation  
Antioxidant activities  
X-ray crystal structures  
DFT calculations

## ABSTRACT

Reaction of nickel chloride with acetylacetonone bis(salicylhydrazone) (L) (prepared *in situ* by condensation of acetylacetonone with salicylhydrazide) in methanol results in the formation of air-sensitive nickel (II) complex of symmetrical tetradentate Schiff base  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$  (1). Air oxidation of 1 leads to the formation of dinuclear species  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-L})\text{Ni}^{\text{II}}]$  (2) where the ligand (L-L)<sup>4-</sup> is formed by oxidative C-C coupling at the central methylene group of the acetylacetonone fragment of (L)<sup>2-</sup>. The same reaction in methanol/pyridine solution leads to oxidative C-N coupling forming a mesoionic  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-Py})]$ (3). The use of Nickel acetylacetonate in methanol/pyridine or DMSO solution under aerobic conditions provide  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{py})_2]$ (4),  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{DMSO})_2]$ (5). In this case, the ligand (L)<sup>2-</sup> is partially oxidized to form (L-O) which is formed by oxidation of the central methylene group. The molecular structure of 1–5 have been determined by X-ray crystallography. The first three complexes 1, 2 and 3 have a square-planar geometry, while, 4 and 5 adopt octahedral geometry. *In vitro* antioxidant activities of compounds 1, 4 and 5 were evaluated against DPPH radical and hydrogen peroxide and were compared with standard antioxidant, ascorbic acid. Our results reveal that the three compounds exhibit excellent radical scavenging activities. DFT calculations have been performed on complexes 1–5 using the BP86 and B3LYP functionals to provide a complete rationalization of their structures and to describe their electronic structures elucidating the fundamental spin state and the Metal-Ligand interaction type.

## 1. Introduction

The chemistry of transition metal complexes with Schiff-based multidentate ligands has attracted special attention due to their diverse structural features [1] and variety of applications; Such complexes have an important role in the bio-inorganic chemistry of oxidation–reduction enzyme systems [2,3] and can provide models for biological systems [4–7], medical imaging [8,9], molecular magnetism [10,11] or act as catalysts in different reactions such as selective insertion of oxygen into different organic molecules, reduction and polymerization [12–21].

Schiff basis ligands can be mono, di, tri, tetra or polydentate. The tetradentates are the most studied in the literature because of their increased stability; this type of ligand was synthesized for the first time in 1931 [22], which can be obtained by condensation of aldehyde with a diamine [23,24] or by a double condensation of hydrazide derivative

with a symmetrical diketone compounds [25]. However, Schiff base ligands derived from aroylhydrazides represent an important class of chelating in coordination chemistry. These compounds possessing an azomethine –NHN=CH– proton constitute an important class of compounds for different biological activities as antitumor, anti-inflammatory, antimicrobial, anticonvulsant and anti-tubercular [26,27].

Condensation reaction of aroylhydrazide with diketone produces bis aroylhydrazones [28,29]. These ligands are known to be a versatile, generating different molecular architectures and coordination polyhedral [30,31]. Furthermore, bis aroylhydrazones can exist in various protonated forms [32] and have a potentiality of being oxidized under aerobic conditions to a keto form of the ligand (L-O) [33–36]. On the other hand, mononuclear  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$  complexes with acetylacetonone bis (aroylhydrazones), are transformed to dinuclear  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-L})\text{Ni}^{\text{II}}]$  complexes by oxidative C–C coupling of the active methylene group of the

\* Corresponding author.

E-mail address: [cbeghidja@umc.edu.dz](mailto:cbeghidja@umc.edu.dz) (C. Beghidja).

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119085>

Received 1 May 2019; Received in revised form 28 July 2019; Accepted 20 August 2019

Available online 21 August 2019

0020-1693/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

ligand [32,37,38]. Continuation of these previous studies, this work focus on the synthesis and characterization of a series of nickel (II) complexes of symmetrical tetradentate Schiff base acetylacetonabis (salicylhydrazone) (L). Air oxidation of  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$  (1) leads to the formation of dinuclear species  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-L})\text{Ni}^{\text{II}}]$  (2) by oxidative C–C coupling. Interestingly, the same reaction with an adding of pyridine, the central methylene group in  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$  undergo oxidative C–N coupling leading to a mesoionic quadridentate ligand  $(\text{L-Py})^{2-}$  in  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-Py})]$  (3), which is observed for the first time in similar compounds. It is also observed that with a slight change in the synthesis conditions, the central methylene group of the acetylacetonone fragment is oxidized to a keto group providing  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{py})_2]$  (4) and  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{DMSO})_2]$  (5). Herein we give a detailed report on the syntheses and structures of these complexes. Antioxidant properties of **1**, **4** and **5**, measured in two different essays, are reported. The present results, together with the observations previously reported provide a comprehensive picture regarding the coordination chemistry of this class of tetradentate Schiff base ligands. The interactions of these complexes were studied by the theoretical calculations and compared to those of the experimental evaluations. Indeed, the theoretical investigation using DFT method has proven to be a reliable tool for mono- and bimetallic complexes in determining the bonding, electronic structures and electronic properties for metal transition complexes, particularly those of M(II)  $d^8$  ones [39–47].

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The complexes were obtained at room temperature; hydrated metal salts were purchased from commercial sources and used as received and solvents were distilled before use.

### 2.2. Physical measurements

Elemental analyses (C, H, N) was carried out with a Perkin-Elmer 2400 elemental analyzer. FT-IR spectra, in the region  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , were recorded on Perkin-Elmer Spectrum Two on ATR mode. The  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded at 300 MHz on a Bruker AVANCE 300 instrument.

### 2.3. Estimation of antioxidant activity

#### 2.3.1. (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (DPPH) radical scavenging activity

The DPPH radical scavenging activities of the test compounds  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$  (1),  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{py})_2]$  (4),  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{DMSO})_2]$  (5), were evaluated according to [48]. Initially, 1 ml of the test samples (or ascorbic acid) at concentration of  $25\text{--}75\text{ }\mu\text{g/ml}$  was mixed with 1 ml of a 0.002% (w/v) solution of DPPH in methanol. The reaction mixture was incubated in the dark for 20 min at  $28\text{ }^\circ\text{C}$ . The control contained all reagents without the sample while methanol was used as blank. The absorbance was recorded at 517 nm. Ascorbic acid was used as standard. The percentage of DPPH radical scavenger was calculated using Eq. (1).

$$\text{Scavenging effect}(\%) = \left[ \frac{(\text{Ac}-\text{As})}{\text{Ac}} \right] \times 100 \quad (1)$$

where  $A_c$  was the absorbance of the control reaction and  $A_s$  was the absorbance in the presence of the samples compounds and standard.

#### 2.3.2. Hydrogen peroxide scavenging activity

The ability of the test compounds **1**, **4** and **5** to scavenge hydrogen peroxide was determined according to the method of [49]. The reaction mixture contained samples ( $25\text{--}75\text{ }\mu\text{g/ml}$ ) and 40 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.6 ml) in phosphate buffer (pH 7.4), and the absorbance was recorded at 230 nm after 10 min incubation against reagent blank solution. The reaction mixture without samples was control. Ascorbic acid was used as standard. Hydrogen peroxide percentage scavenging activity was then

calculated using Eq. (1).

### 2.4. Synthesis of the complexes.

#### 2.4.1. Synthesis of $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})]$ (1) and $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-L})\text{Ni}^{\text{II}}]$ (2)

To a methanolic solution (2 ml) of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0241 g,  $10^{-4}\text{ mol}$ ), a methanolic solution (2 ml) of salicylhydrazide (0.0304 g,  $2.10^{-4}\text{ mol}$ ) and a few drops of acetylacetonone was added. The resulting mixture was left for slow evaporation. Suitable yellow-orange single crystals of **1** were obtained after few hours, collected by filtration and dried in air. Yield, 0.0145 g (34%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$  (1): C, 53.63; H, 4.23; N, 13.17. Found: C, 53.32; H, 4.05; N, 12.95.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 11.83 (s, 1H, OH), 11.54 (s, 2H, NH), 6.78–7.82 (m, 8H, Ph), 5.12 (s, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 2.15 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

The resulting solution from the filtration of **1** was allowed to stand at ambient temperature. After three days, dark-red crystals of **2** were collected by filtration and dried in air. Yield, 0.0042 g (5%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{Ni}_2$  (2): C, 53.94; H, 3.81; N, 13.24. Found: C, 53.43; H, 3.94; N, 12.98.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 12.07 (s, 4H, OH), 11.4 (s, 2H, NH), 7.08–7.94 (m, 16H, Ph), 1.98 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2.4.2. Synthesis of $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-Py})]$ (3)

To a methanolic solution (2 ml) of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0141 g,  $10^{-4}\text{ mol}$ ) and pyridine (0.5 ml) was added salicylhydrazide (0.0304 g,  $2.10^{-4}\text{ mol}$ ) dissolved in 2 ml of methanol and a few drops of acetylacetonone. The resulting mixture was stirred for 1 h and allowed to stand at ambient temperature. After three days, red crystals were collected by filtration and dried in air. Yield, 0.0040 g (8%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4\text{Ni}$  (3): C, 57.35; H, 4.18; N, 13.93; Found: C, 57.08; H, 4.04; N, 13.76.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 11.98 (s, 2H, OH), 8.12–8.78 (m, 5H, Py), 7.06–7.92 (m, 8H, Ph), 2.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2.4.3. Synthesis of $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{py})_2]$ (4)

To a methanolic solution (2 ml) of  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.0241 g,  $10^{-4}\text{ mol}$ ) and pyridine (0.5 ml), methanol solution (2 ml) of salicylhydrazide (0.0304 g,  $2.10^{-4}\text{ mol}$ ) was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 h and the green solution thus obtained was left for slow evaporation. The initial green colour of the solution slowly became red-brown and in about three days red crystals of **1** were obtained after three days, collected by filtration and dried in air. The complex was collected by filtration and dried in air. Yield, 0.0107 g (18%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_5\text{Ni}$  (4): C, 58.26; H, 4.35; N, 14.06. Found: C, 58.02; H, 4.28; N, 13.80.

#### 2.4.4. Synthesis of $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})(\text{DMSO})_2]$ (5)

To a DMSO solution (4 ml) of  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.0241 g,  $10^{-4}\text{ mol}$ ) and pyridine 0.5 ml, DMSO solution (4 ml) of salicylhydrazide (0.0304 g,  $2.10^{-4}\text{ mol}$ ) was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 1 h and the green solution thus obtained was left for slow evaporation. After three days red crystals of **1** were collected by filtration and dried in air. Yield, 0.010 g (17%). Anal. Calc. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2\text{Ni}$  (5): C, 46.36; H, 4.70; N, 9.40. Found: C, 46.55; H, 4.88; N, 9.34.

### 2.5. X-ray crystallography

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. The crystallographic data for the five compounds were carried out on an automatic diffractometer APEX II, Bruker-AXS with graphite-monochromated  $\text{Mo K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) [50]. The crystalline structure was solved by the direct methods (SHELXS-2014) [51], then refined on the basis of  $F^2$  using the software SHELXL-20014 [51]. All non-hydrogen atoms were found from Fourier syntheses of electron density and were refined anisotropically. The hydrogen atoms were located from difference Fourier maps, assigned with isotropic displacement factors and placed in

**Table 1**  
Crystal data and structure refinement for compounds 1–5.

Identification code	1	2	3	4	5
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> NiO <sub>4</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>5</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>7</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	425.08	424.07	502.17	597.27	595.32
Temperature/K	296(2)	296.15	273.15	293(2)	150
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
a/Å	20.6454(17)	25.2003(8)	7.2742(7)	9.0141(3)	10.6497(3)
b/Å	8.1192(6)	10.4615(3)	18.4822(12)	32.3191(9)	17.2240(4)
c/Å	21.8334(16)	19.7677(6)	16.8702(14)	9.7445(3)	14.9832(4)
α/°	90	90	90	90	90
β/°	90	126.391(2)	91.823(5)	110.307(4)	109.3690(10)
γ/°	90	90	90	90	90
Volume/Å <sup>3</sup> ; Z	3659.8(5); 8	4195.1(2); 8	2266.9(3); 4	2662.42(16); 4	2592.82(12); 4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.543	1.343	1.471	1.490	1.525
μ/mm <sup>-1</sup>	1.095	0.955	0.898	0.781	0.960
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.15 × 0.12 × 0.1	0.16 × 0.14 × 0.12	0.2 × 0.16 × 0.14	0.14 × 0.12 × 0.08	0.15 × 0.13 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.652 to 60.178	6.302 to 52.744	5.026 to 49.852	4.632 to 61.016	9.2 to 61.006
Index ranges	−29 ≤ h ≤ 14, −11 ≤ k ≤ 9, −25 ≤ l ≤ 30	−29 ≤ h ≤ 31, −13 ≤ k ≤ 12, −24 ≤ l ≤ 24	−8 ≤ h ≤ 7, −20 ≤ k ≤ 21, −19 ≤ l ≤ 19	−9 ≤ h ≤ 12, −43 ≤ k ≤ 46, −13 ≤ l ≤ 13	−13 ≤ h ≤ 15, −24 ≤ k ≤ 24, −21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	18,074	18,589	13,135	23,757	38,205
Independent reflections	5254 [R <sub>int</sub> = 0.0979, R <sub>sigma</sub> = 0.1472]	4261 [R <sub>int</sub> = 0.0927, R <sub>sigma</sub> = 0.0876]	3930 [R <sub>int</sub> = 0.0893, R <sub>sigma</sub> = 0.0892]	8101 [R <sub>int</sub> = 0.0456, R <sub>sigma</sub> = 0.0494]	7867 [R <sub>int</sub> = 0.0197, R <sub>sigma</sub> = 0.0151]
Data/restraints/parameters	5254/0/256	4261/0/257	3930/0/311	8101/0/374	7867/0/342
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.983	0.983	0.978	1.142	1.029
Final R indexes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0595, wR <sub>2</sub> = 0.0941	R <sub>1</sub> = 0.0549, wR <sub>2</sub> = 0.1319	R <sub>1</sub> = 0.0461, wR <sub>2</sub> = 0.0799	R <sub>1</sub> = 0.0506, wR <sub>2</sub> = 0.0972	R <sub>1</sub> = 0.0299, wR <sub>2</sub> = 0.0822
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1923, wR <sub>2</sub> = 0.1274	R <sub>1</sub> = 0.0971, wR <sub>2</sub> = 0.1494	R <sub>1</sub> = 0.0926, wR <sub>2</sub> = 0.0931	R <sub>1</sub> = 0.0666, wR <sub>2</sub> = 0.1023	R <sub>1</sub> = 0.0357, wR <sub>2</sub> = 0.0875
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.39/-0.36	0.50/-0.46	0.30/-0.36	0.48/-0.60	0.71/-0.44

calculated positions and were refined in the “riding” model with  $U(H)_{iso} = 1.2U_{eq}$  of their parent atoms ( $U(H)_{iso} = 1.5U_{eq}$  for methyl groups). Molecular plots were performed with the ATOMS and Mercury programs [52,53]. Selected bond lengths and angles are given in the Table S1 lists of the hydrogen bond interactions are reported in Table S2. Geometrical calculations were carried out with PLATON [54]. CCDC–1911388 (1), 1,911,389 (2), 1,911,390 (3), 1,911,391 (4) and 1,911,392 (5) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre: [ccdc.cam.ac.uk/structures](http://ccdc.cam.ac.uk/structures).

## 2.6. Computational details

Density functional theory (DFT) calculations were carried out using the 2016 version of the Amsterdam Density Functional (ADF) program [55] developed by Baerends and co-workers [56–60]. Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization [61]. The generalized gradient approximation BP86 [62–65] the hybrid-type B3LYP functional were used for all calculations [66,67]. The atom electronic configurations were described by a triple- $\zeta$  Slater-type orbital (STO) basis set for H 1s, C 2s and 2p, N 2s and 2p, O 2s and 2p augmented with a 3d single- $\zeta$  polarization for C, N and O atoms and with a 2p single- $\zeta$  polarization for H atoms. A triple- $\zeta$  STO basis set was used for the for Ni 3d and 4s augmented with a single- $\zeta$  4p polarization function for Ni. The BP86 calculations were performed assuming the frozen-core approximation up to 1s for C, 1s for N, 1s for O, 2p for S and 3p for the first-row Ni metal [56–60]. Full geometry optimizations were carried out using the analytical gradient method implemented by Versluis and Ziegler [68]. Vibrational frequency calculations were performed on all the optimized geometries to verify that these structures are true minima on the potential energy surface [69,70]. All the energy values reported in the Supplementary Information include zero-point energy correction.

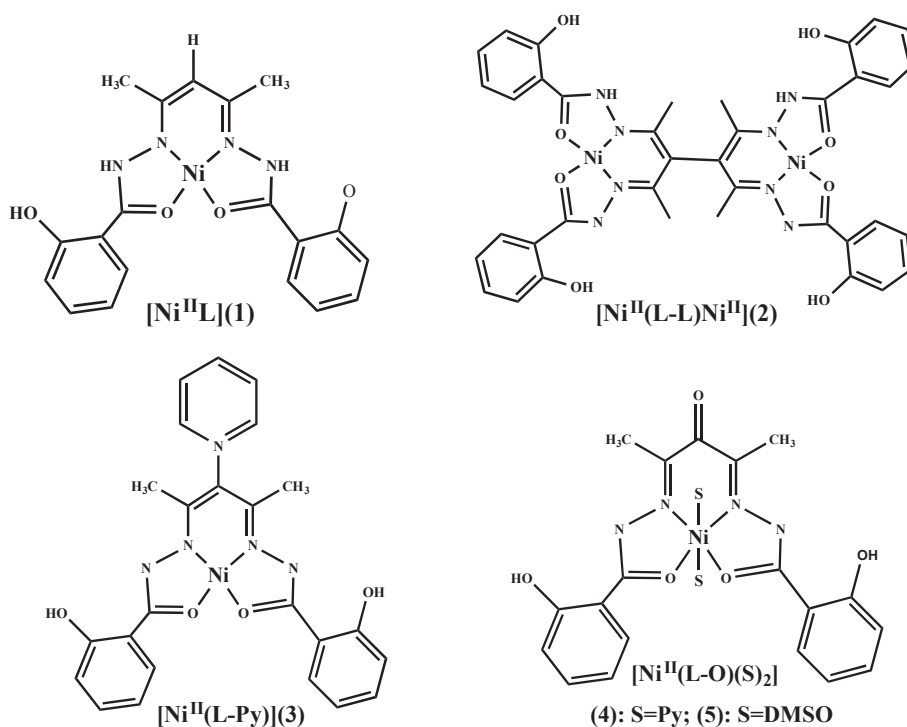
Representations of the orbitals and of the molecular structures were done by using the ADF-GUI [55] and the MOLEKEL4 programs [71], respectively. The natural population-based and Wiberg bond indices (NPAI and WBI, respectively) [72] were obtained from calculations implemented in the NBO 6.0 program [73,74].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and characterization

Reaction of one equivalent of nickel chloride with acetylacetonate bis(salicylhydrazonate) (L) (prepared *in situ* by condensation of acetylacetonate with salicylhydrazide in a 2:1 mol ratio) in methanol provide crystalline mononuclear symmetrical Schiff base complex [Ni<sup>II</sup>(L)] (1). Prolonged exposure of this solution to air leads to the formation of dinuclear species [Ni<sup>II</sup>(L-L)Ni<sup>II</sup>] (2) where the ligand (L-L)<sup>4-</sup> is formed by oxidative C–C coupling at the central methylene group of the acetylacetonate fragment of (L)<sup>2-</sup>. The same reaction in methanol/pyridine solution leads to oxidative C–N coupling forming a mesoionic compound [Ni<sup>II</sup>(L-Py)] (3). The use of Nickel acetylacetonate in methanol/pyridine solution or DMSO, under aerobic conditions provide [Ni<sup>II</sup>(L-O)(py)<sub>2</sub>] (4), [Ni<sup>II</sup>(L-O)(DMSO)<sub>2</sub>] (5). In this case, the ligand (L)<sup>2-</sup> is partially oxidized to form (L-O) which is formed by oxidation of the central methylene group (Scheme 1). The d<sup>8</sup> square-planar nickel complexes 1, 2 and 3 are diamagnetic and give well resolved NMR spectra, which confirm the nature of the binding and the various deprotonated forms of the ligands.

In the infrared spectra of 1–3, there are no bands attributable to C=O group. The absence of C=O stretches is consistent with enolate form of the amide functionalities in (L)<sup>2-</sup> for 1, (L-L)<sup>4-</sup> for 2 and (L-Py)<sup>2-</sup> for 3. In contrast, complexes 4 and 5 display a medium-intensity band in the range 1640–1650 cm<sup>-1</sup> due to the presence of the keto C=O group at the central methylene C atom of the ligand (L-O)<sup>2-</sup> (Schemes 2 and



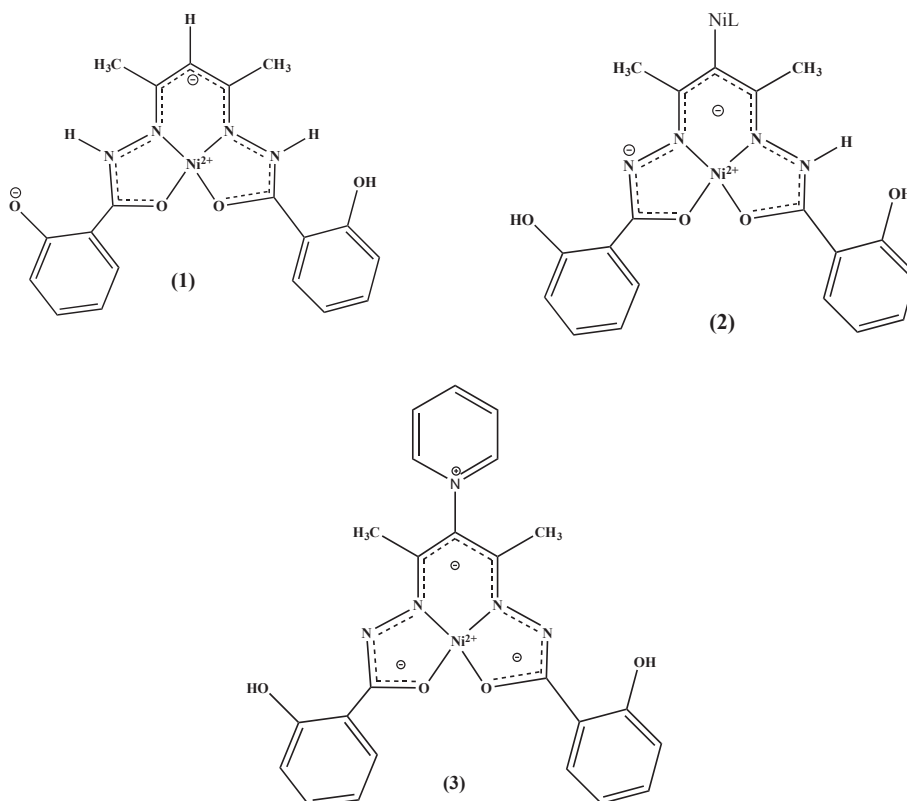
**Scheme 1.** nickel complexes described in this study (1–5).

3). A medium to strong bands are observed between  $1591$  and  $1604\text{ cm}^{-1}$  in the spectra of all complexes is most likely due to the conjugated  $-\text{C}=\text{N}=\text{N}$  fragment present in all four types of ligands. In the infrared spectra of 3–5, there are no bands attributable to N–H group, however, these bands are present in 1 and 2 in the range  $3200$ – $3400\text{ cm}^{-1}$ . O–H bands are observed for all compounds in the range

$3100$ – $3500\text{ cm}^{-1}$ , this frequency is lowered because of intramolecular hydrogen bonding interaction.

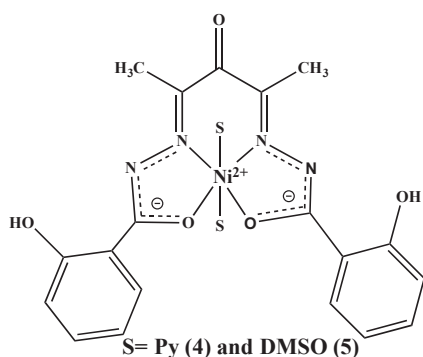
### 3.2. Description of the molecular structures

The resulting structures show that they are symmetrical Schiff-based



**Scheme 2.** Presentation of resonance forms of 1, 2 and 3.





Scheme 3. Presentation of resonance forms of 4 and 5.

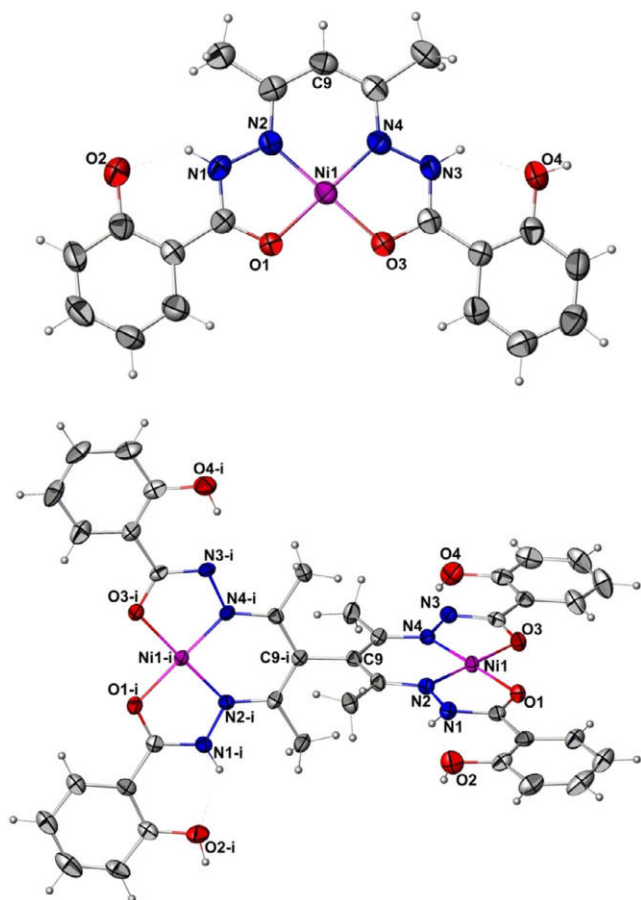


Fig. 1. ORTEP view of complex 1 (Top) and complex 2 (bottom). The ellipsoids enclose 50% of the electronic density. Dashed lines indicate intra molecular H-bonds.

complexes, the molecular structures of 1–5 are shown in Figs. 1–3, respectively.

Complex 1 crystallizes in the orthorhombic space group  $Pbca$ . The molecule is a square-planar nickel(II) coordinated to two nitrogen atoms N2, N4 and two oxygen atoms O1, O3 of a tetradentate dianionic unoxized ligand ( $L$ )<sup>2-</sup>. However, the dinuclear molecule of 2 crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . Complex 2 may be considered as two halves  $[Ni(L)]$  connected by a single  $C9(sp^2)-C9'(sp^2)$  bond at 1.505(7) Å (Fig. 1 (bottom)). Each  $Ni^{II}$  ion is connected to the second  $Ni^{II}$  ion via  $Ni-N-C-C-C-N-Ni$  bridge with a  $Ni...Ni$  distance of 7.99 Å. The bond lengths of nickel with N2, N4, O1 and O3 are 1.807(3), 1.813(3), 1.856(2), 1.864(2) Å, respectively for 1 and 1.808(3), 1.807(3), 1.850(3), 1.876(3) Å, respectively for 2. The values of the angles N2-Ni-N4, N4-Ni-O3, O1-Ni-O3 and O1-Ni-N2 are all close

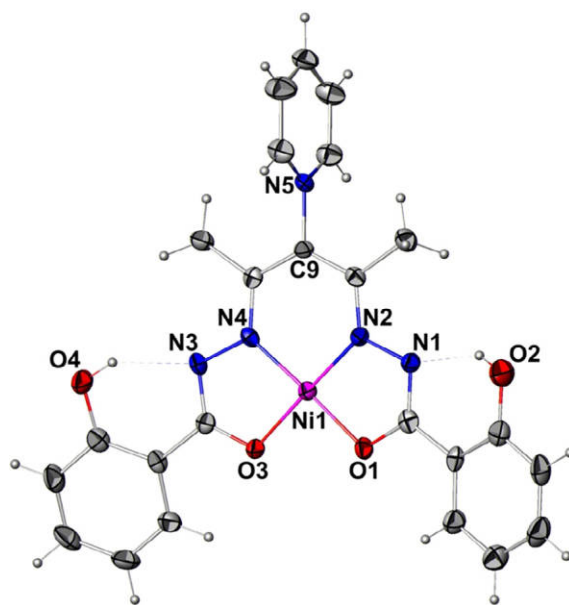


Fig. 2. ORTEP view of complex 3. The ellipsoids enclose 50% of the electronic density. Dashed lines indicate intra molecular H-bonds.

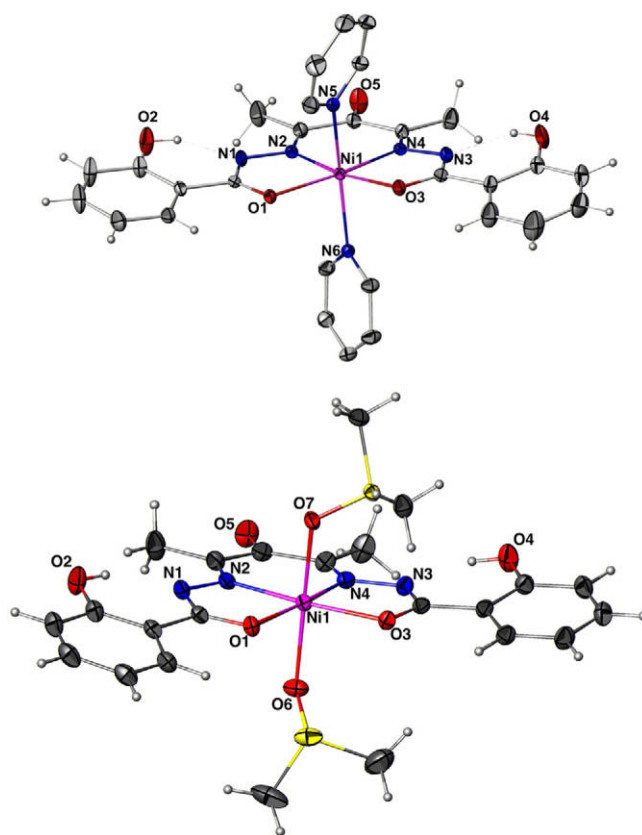


Fig. 3. ORTEP view of complex 4 (top) and complex 5 (bottom). The ellipsoids enclose 50% of the electronic density. Dashed lines indicate intra molecular H-bonds.

to 90°, confirming square plan geometry.

New symmetrical Schiff-based has been obtained in the case of 3 by C–N coupling at the same methylene carbon C9 with nitrogen atom N5 of the pyridine molecule ( $C9-N5 = 1.474(4)$  Å), leading to a new mononuclear square-planar nickel(II) complex  $[Ni^{II}(L-Py)]$  which crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$ . The ligand binds the metal

ion via two imine N (N2 and N4), and two amide O (O1 and O3) atoms providing an  $N_2O_2$  square-planar around the metal. The bond lengths of nickel with N2, N4, O1 and O3 are 1.803(3), 1.807(3), 1.847(2), 1.841(2) Å, respectively. The values of the N2-Ni-N4, N4-Ni-O3, O1-Ni-O3 and O1-Ni-N2 angles are all close to 90°, confirming a square-planar geometry (Fig. 2).

The molecular structures of 4 and 5 shows that are a monomer with an octahedral environment of  $Ni^{II}$  ion. complex 4 crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$ , and 5 crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . The structures reveal that indeed the middle C atom of the acetylacetonone fragment of the ligand has been oxidized with the formation of a keto group (Fig. 3 top and bottom).

The central ion  $Ni(II)$  is coordinated to two nitrogen atoms N2, N4 and two oxygen atoms O1, O3 of a tetradentate ligand in the equatorial plane, with the bond lengths 2.014(2), 2.028(2), 2.085(2) and 2.058(2) Å respectively for 4 and 2.012(1), 2.002(1), 2.024(1) and 2.048(1) Å respectively for 5. The coordination of  $Ni^{II}$  is completed to six by two nitrogen atoms N5 and N6 of two pyridine molecules at 2.117(2) and 2.123(2) Å for 4 and by two oxygen atoms O6 and O7 of two DMSO molecules at 2.104(1) and 2.129(1) Å for 5, in axial positions. The values of the link lengths of the coordination sphere of the  $Ni^{II}$  ion for 4 and 5 indicate a significant axial elongation of the octahedral geometry.

In all structures, there is no displacement of the nickel (II) center from this plane with mean deviations within 0.002 Å and 0.017 Å. On coordination of the ligand  $L^{2-}$  to nickel (II) ion, one six-membered  $C_3N_2Ni$  and two five-membered  $CON_2Ni$  chelate rings are formed and are satisfactory planar with deviation included between 0.005 and 0.034 Å. However, none of the five molecules is perfectly planar, because of the rotation of the aromatic ring planes, which form the same dihedral angles with the three chelate rings in 2 and 5 with a value 2.5 and 11.5 respectively. On the other hand, these dihedral angles are 2.42° and 6.36° in 1, 17.25° and 12.40° in 3, and 11.36° and 12.73° in 4.

The C–O [1.285–1.312 Å], (except for C1–O1 1.257(5) in 2) and C=N bond long lengths [1.304–1.335 Å] in the  $-(O)C=N-$  fragments of the ligand in 1, 2 and 3 are slightly longer than the corresponding bond lengths observed in 4 and 5 with C–O [1.263–1.275 Å] and C=N [1.343–1.352 Å], these values are within the range reported for the enolate form of amide group [35,38,75–89].

The N–C and the C–C bonds lengths in the N–C–C–N fragments of 1, 2 and 3 are in the range [1.322–1.340 Å] and [1.386–1.414 Å] respectively, these distances agree with conjugate bonds comparable to with the corresponding bonds reported [38]. Therefore, in addition to the deprotonation of the ligand, negative charge is delocalized over the  $N=C=C=N$  fragment of ( $L^{2-}$ ). In 4 and 5 the mean C–N distance is 1.296 Å and C–C 1.496 Å, indicate a localization of the C=N double bonds and a predominantly single-bond character of the C–C bonds this fragments, due to the oxidation of C9. The C9–O5 distance is 1.220(2) Å in 4 and 1.224(2) Å in 5.

We have been able to locate the imine and/or phenol hydrogen atoms in the final difference Fourier map for 1–5. Intra-ligand bond distances in 1 and 2, indicate a distribution of electron density over the six and five membered metalocycles establishes the localisation of one negative charge at these rings and the other charge at one of the imine group for 2 and phenol group for 1. This distribution is slightly asymmetric for some bonds compared with 3, which is in agreement with the bis-deprotonation of the hydrogen atom of the methylene group and the imine for 2 or phenolic group for 1. On the other side, both amide functionalities are deprotonated in compound 3 and the distribution of electron density over the five and six membered metalocycles, establishes the localisation of three negative charges at these rings. In this case, the nitrogen of the pyridine fragment carries a positive charge thus creating a mesoionic quadridentate ligand ( $L-Py$ ) $^{2-}$  (Scheme 2) for compound 4 and 5, the ligand is doubly deprotonated at the imine fragments. The distribution of electron density is limited at the five membered metalocycles, because of the oxidation of the middle C9 atom of the acetylacetonone fragment of the ligand with the formation of

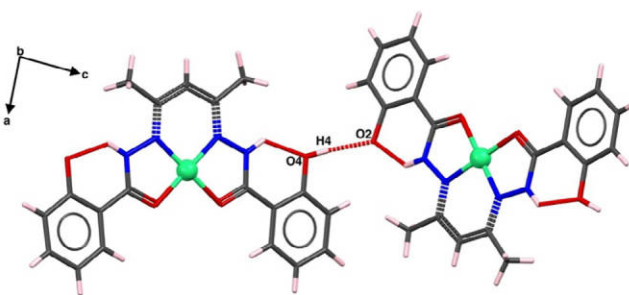


Fig. 4. MERCURY representation of O–H...O hydrogen bonds in 1.

a keto group (Scheme 3).

All the structures contain two distinct intramolecular hydrogen bonds between the oxygen atom of the phenolic group and the nitrogen atom of imine fragment. In structure 1, these interactions are observed between N1–H1...O2 and N3–H3...O4 with  $O2...N1$  2.505(4) Å and  $O4...N3$  2.594(4) Å (Fig. 1). These interactions are observed between O4–H4 and deprotonated N3 ( $O4...N3$  2.534(5) Å) on the one hand, and N1–H1...O2 ( $N1...O2$  2.587(5) Å) on the other hand, in complex 2 (Fig. 1). In the case of 3, these interactions are observed between (O2–H2, O4–H4) and deprotonated (N1 and N3) with ( $O2...N1$  2.560(4) Å and  $O4...N3$  2.641(4) Å), respectively. The same interactions are observed in 4 and 5 with ( $O2...N1$  2.537(2) Å and  $O4...N3$  2.563(2) Å) for 4 and ( $O2...N1$  2.571(2) Å and  $O4...N3$  2.554(2) Å) for 5. (Figs. 1–3)

The crystal structure of 1 can be described as a three-dimensional network, the molecules are interconnected by intermolecular hydrogen bonds  $O4-H4...O2^i$  ( $i: \frac{1}{2}-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$ ) with ( $O4...O2^i$  2.602(4) Å), links two phenolic groups of two adjacent molecules, forming one-dimensional arrangement (Fig. 4).

These one dimensional arrangements are interconnected into three-dimensional structure via two C–H...O weak hydrogen bond; two methyl groups C–Hs (C12–H12C and C11–H11A) of each molecule are interacting with the carbonyl  $O3^{ii}$  and phenolic  $O2^{ii}$  ( $ii: 1+x, 1-y, z$ ) groups of the two adjacent molecules in a reciprocal manner (Fig S1). The C...O distances are 3.71(2) and 3.95(2) Å, respectively.

The three-dimensional structure is also stabilized by C–H... $\pi$  interaction connecting the methyl of acetylacetonone group and the centroid of the phenolic ring, with a distance of 3.165 Å and an angle of 110.97° (Fig. 5).

For 2, three-dimensional structure is stabilized by two intermolecular C–H...O and C–H...N hydrogen-bond interactions. The C16–H16 of the phenolic ring interacts with the nitrogen  $N3^i$  of imine fragment ( $C16...N3^i = 3.58(1)$  Å) and the oxygen  $O3^i$  of the carbonyl

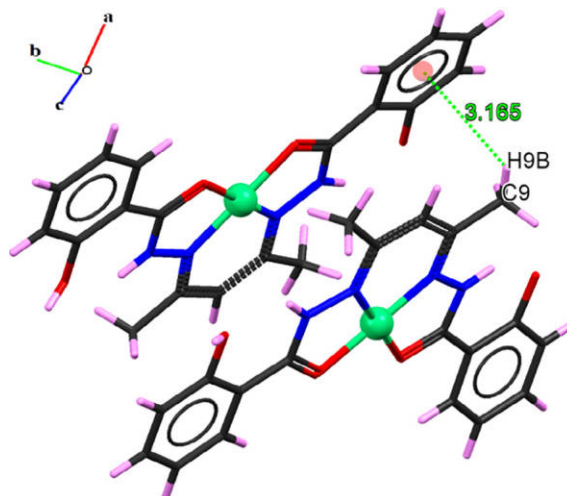


Fig. 5. MERCURY representation of C–H ...  $\pi$  interactions of 1.

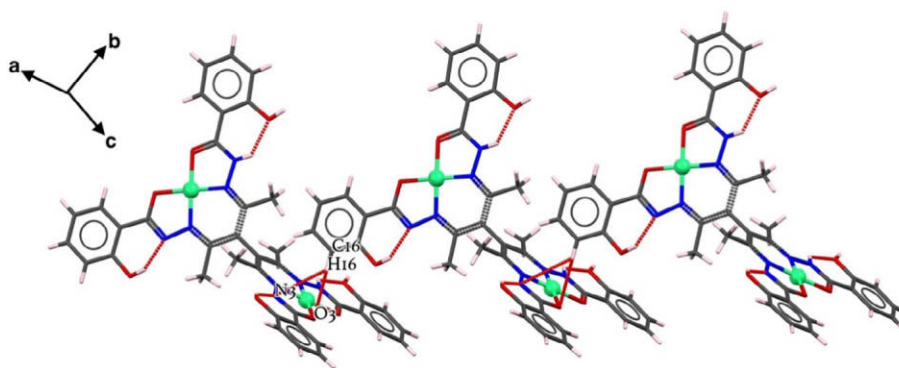


Fig. 6. MERCURY representation of intermolecular hydrogen of 2.

group (C16...O3<sup>i</sup> 3.67(1)Å) of the adjacent molecule (i: x, 1-y, 1-z) (Fig. 6).

The crystal structure of **3** can be described as a three-dimensional set of chains, interconnected by intermolecular C–H...O hydrogen bonds. These interactions are observed between the C–Hs groups (C20–H20 and C24–H24) of the pyridinium fragment and the two oxygen (O1<sup>i</sup> and O3<sup>iii</sup>, respectively) of the carbonyl groups of the adjacent molecules. Another C–H...O interactions are observed between the C–Hs groups (C21–H21 and C23–H23) of the pyridine fragment with the oxygen (O4<sup>ii</sup> and O4<sup>iii</sup>, respectively) of the phenolic groups of the adjacent molecules.

The three-dimensional network of structure of **3** is also assured by C–H... $\pi$  interactions, observed between the C–H group C22–H22 of the pyridinium fragment and the centroid of the phenolic ring of the adjacent molecule, the H...centroid (cg) distance is 3.754 Å. On the other side of molecule, the C–Hs groups (C6–H6 and C17–H17) of phenolic rings interacts with the centroid of the phenyl rings of the adjacent molecules with H...centroid (cg) distances 3.158 and 3.018 Å, respectively (Fig. S2).

In the crystal structure of **4**, weak intermolecular C–H...O hydrogen bonds lead to three-dimensional network, where the molecules are interconnected by C–Hs groups (C24–H24 and C23–H23) of the pyridine molecule with the oxygen atom O4<sup>ii</sup> of the phenolic group (C24...O4<sup>ii</sup> = 3.36(3)Å) and the oxygen atom O5<sup>i</sup> of the ketone group (C23...O5<sup>i</sup> = 3.20(3)Å), respectively. (symmetry operator of acceptor: (i):  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ , (ii):  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ) (Fig. S3).

For **5**, the crystal structure can be described as a two-dimensional network where the molecules are interconnected by C–H...O intermolecular hydrogen bonds, observed between the hydrogen atom of the phenolic ring C16–H16 and the oxygen atom O6<sup>ii</sup> of the DMSO molecule. On the other side of the molecule, the two DMSO molecules interact with each other via the hydrogen atom of the methyl groups C–Hs (C22–H22A), (C23–H23C) and the oxygen atom O7<sup>i</sup> (i:  $-x + 2, -y + 1, -z + 2$ ), and (C22–H22B) with the oxygen atom of the keto group O5<sup>ii</sup> of the adjacent molecule (Fig. S4).

However, intermolecular C–H... $\pi$  interactions lead to a three-dimensional network of the molecules. Two methyl groups C–Hs (C23–H23A of DMSO) and (C12–H12C of acetylacetone fragment) are interacting with the centroid Cg(C2C3C4C5C6C7) of the phenolic ring. The H...centroid (cg) distances are 3.82 Å and 3.88 Å, respectively (Fig. 7).

### 3.3. Antioxidant activity

An antioxidant can be defined as any substance that when present at low concentrations, compared with those of the oxidizable substrate, significantly delays or inhibits oxidation of that substrate. Antioxidant activities of Schiff base compounds are attributed to their multifunctional properties, acting mainly as radical scavengers, reducing agents and transition metal ions chelators [90,91]. To study the *in vitro* antioxidant activity of the **1**, **4** and **5** compounds, two methods were

adopted viz. DPPH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method. Due to their hydrogen donating ability, antioxidants may reduce the free radical DPPH to DPPH<sub>2</sub>, with a decrease in absorbance at 517 nm [48]. As shown in Fig. 8, test compounds and standard scavenged DPPH radical in a dose-dependent manner. The scavenging effect of synthesized compounds and standard on the DPPH radical decreased in the order of ascorbic acid, **1**, **4** and **5** (90.1, 71.4, 84.8 and 77.1%) at the concentration of 75 µg/ml, respectively. These results indicated that tested compounds have a noticeable effect on scavenging DPPH free radical. Structure-activity relationship studies revealed that the electron donating group in the phenolic ring increases the antioxidant activity of Schiff base compounds [92–94], showed that the active compounds of the series bear an –OH group on the ring and activity pattern is such that, with more –OH groups, activity will be higher, the bis-OH group containing derivatives were found to be more active than mono-OH. Compounds **4** and **5** that contain two phenol rings are the most active compounds of this series, while compound **1** which contained one phenol ring showed slightly low activity than compounds **4** and **5**.

Hydrogen peroxide plays an important role as the radical forming intermediate in the production of reactive oxygen species molecules. Although H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is not a highly reactive molecule, it can sometimes be toxic to cells and food systems because it may give rise to hydroxyl radicals and singlet oxygen by reacting with transition metal ions. Hence, scavenging H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by natural or synthetic antioxidants sources is important for protection of biological systems [95].

The measurement of hydrogen peroxide scavenging activity is known to be a useful method in determining the ability of antioxidant to decrease the level of pro oxidants such as hydrogen peroxide. As shown in Fig. 9, synthesized compounds and standard also demonstrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition activity in a concentration-dependent manner. The scavenging effect of synthesized compounds and standard on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> scavenging effect decreased in the order of ascorbic acid, **1**, **4** and **5** (86.2, 57.8, 76.5, 70.0%) at the concentration of 75 µg/ml, respectively. Among the synthesized, compound **4**, which are having pyridine and the phenyl ring exhibited a good activity with maximum scavenging free radical [96].

### 3.4. Geometry optimizations and bonding analysis

The full geometry optimizations were performed on the complexes **1–5** in their singlet and triplet spin states in order to give an in-depth look on their bonding and their electronic structures. For both BP86 and B3LYP used methods, the triplet structures for complexes **1–3** were found very high in energy compared to the singlet structures; thus they are not discussed in the frame of this study. Indeed, the triplet structures lie 30.0 (BP86) or 17.0 kcal/mol (B3LYP), 27.0 (BP86) or 48.9 kcal/mol (B3LYP) and 19.2 (BP86) or 18.4 kcal/mol (B3LYP) above the singlet ones for complexes **1**, **2** and **3**, respectively. The structure of complex **2** displays a large HOMO-LUMO gap of 1.46 eV synonymous of good chemical stabilities due to strong interaction

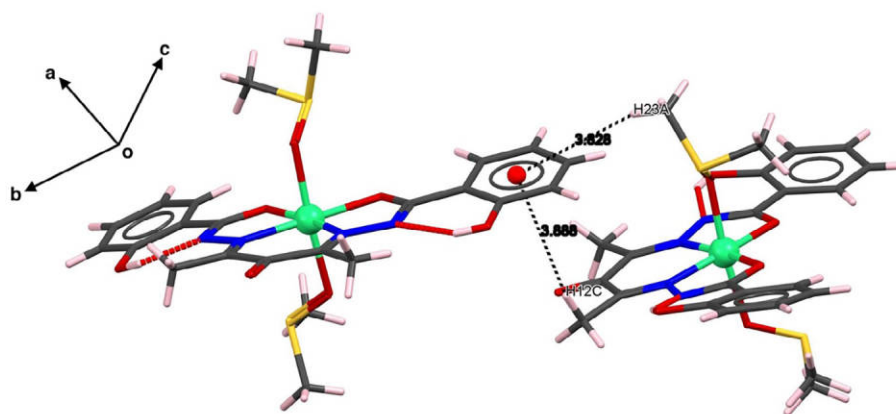


Fig. 7. MERCURY Representation of C–H... $\pi$  interactions in 5.

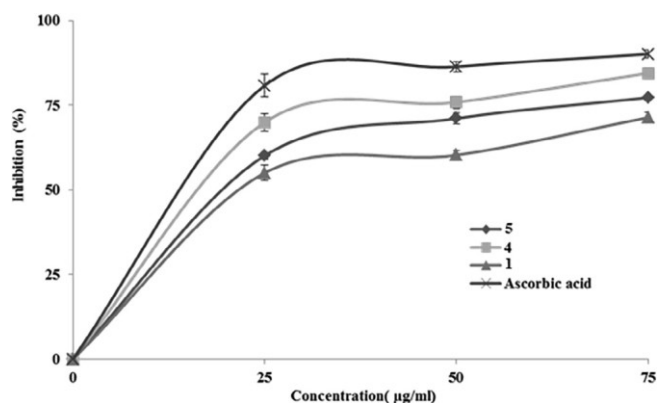


Fig. 8. Free radical scavenging activity of 1, 4, 5 and ascorbic acid by DPPH radical. Data are mean  $\pm$  standard deviation ( $n = 3$ ).

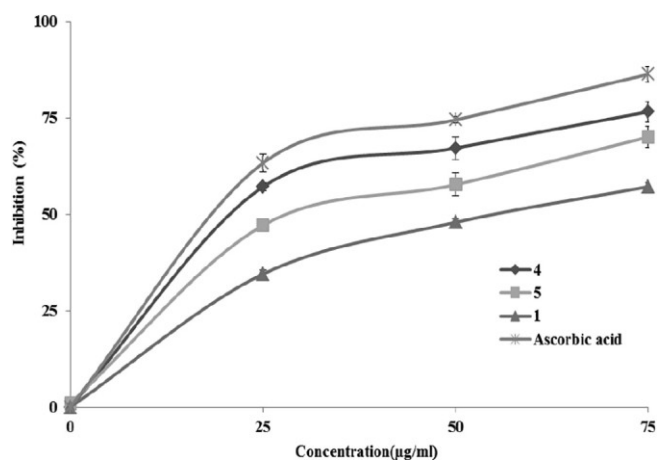


Fig. 9. Hydrogen peroxide scavenging activity of 1, 4, 5 and ascorbic acid. Data are mean  $\pm$  standard deviation ( $n = 3$ ).

giving rise to the formation of the C9–C9<sup>i</sup> bond corresponding to the bonding energy of 145 kcal/mol between the two (L)<sup>2-</sup> ligands. However, the structure of complex 3 exhibits a moderate but significant HOMO–LUMO gap of 0.76 eV. The Ni(II) metal cation having the 16-MVE configuration (metal valence electrons) is in a square planar geometry of the monometallic complexes 1 and 3 and the dinuclear complex 2 with the Ni–N and Ni–O bond lengths in the ranges 1.834–1.845 and 1.871–1.902 Å, respectively, which are comparable within the three complexes 1–3 and comparable to those observed experimentally. While the N–N, C–N, C–O and C–C (six-membered rings) are in the ranges 1.380–1.381, 1.329–1.341, 1.272–1.312 and 1.389–1.418 Å, respectively, suggesting a delocalized scheme as sketched in Scheme 2. Also, The N1–N4–O4–O1 dihedral angles of about 0° for complexes 1–3, putting emphasis on the square planar geometries around the nickel cation center.

For the three cases, the HOMOs show antibonding characters between the metal and its surrounding atoms as clearly shown in Fig. 10, the oxidation of 1–3 should shorten the Ni–N and N–N bond distances. For the complex 3, the HOMO displays a C–C and C–N (pyridine) bonding character; the oxidation process corresponding to its depopulation should enhance the C–C and C–N bond distances, but shorten the N–N bond distances in agreement with the  $\pi^*$  N–N antibonding character. Really, it is what has happened, where N–N bond distances decreased from 1.384 to 1.342 Å. The same trends are observed for complexes 1 and 2, showing shortening of N–N and C–N bond distances from 1.381 to 1.342 Å and an increasing of C–N bond distances from 1.347 to 1.360 Å.

The hexacoordinated complexes 4 and 5 of 20-MVE configuration (metal valence electrons) corresponding to triplet structures obtained as global minimums highlighting a paramagnetic behavior with spin densities values of 1.57 and 1.58 localized on the Ni(II) center, respectively. For each complex 4 and 5, the two extra electrons are located in antibonding metal–ligand spin orbitals as sketched in Fig. 11. Indeed, their singlet structures are not found as fundamental state exhibiting large imaginary frequencies. For both complexes 4 and 5, the computed Ni–N and Ni–O bond distances are comparable ranging from 2.010 to 2.019 Å and from 2.084 to 2.091 Å, respectively, reproducing

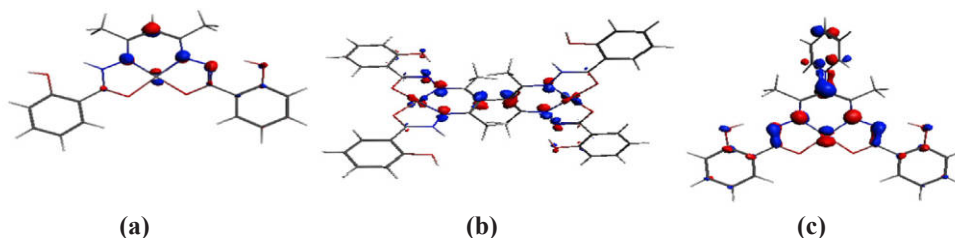


Fig. 10. HOMO plots for complexes 1 (a), 2 (b) and 3 (c).

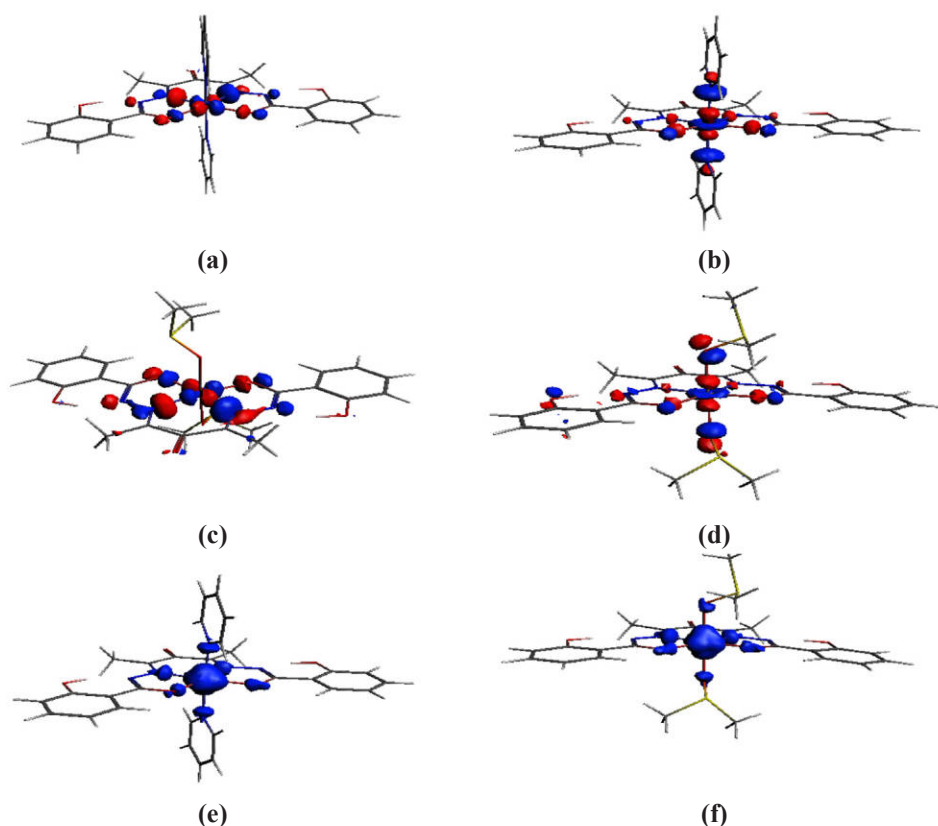


Fig. 11. SOMO and SOMO-1 plots for complexes 4 (a) and (b) and 5 (c) and (d). Spin density plots for complexes 4 (e) and 5 (f).

the experimental values, but calculated longer than those obtained for complexes 1–3. Furthermore, The Ni-N(pyridine) and Ni-O(DMSO) in the ranges 2.176–2.183 and 2.176–2.180 Å for complexes 4 and 5 are similar to those observed experimentally.

The natural population analysis (NPA) using the NBO program [73–74] attributes comparable natural charges of +0.94, +0.93 and +0.96 (BP86) for Ni(II) cations in complexes 1, 2 and 3, putting emphasis on strong interactions between the metal centers and their surrounding (L)<sup>-</sup> ligand and describe the nickel center as M(II). The metallic natural populations of about +0.99 are slightly enhanced for the oxidized species 1<sup>2+</sup>, 2<sup>2+</sup> and 3<sup>2+</sup>, in agreement with the depopulated HOMOs of 1, 2 and 3, which are moderately localized on the Ni(II) (15–20%) and its neighboring N and O atoms. However, the natural populations of +1.22 and +1.26 (BP86) for Ni(II) cations in complexes 4 and 5, are calculated more important than those obtained for complexes 1, 2 and 3, in accordance with their different environments.

Furthermore, the Wiberg bond indices (WBI) provide an understanding into the bonding between the metal centers and their surrounding atoms. For complexes 1–5, the different WBI of Metal-Nitrogen in the range 0.210–0.448 (BP86) or 0.241–0.491 (B3LYP) and of Metal-Oxygen in the range 0.199–0.234 (BP86) or 0.211–0.293 (B3LYP), respectively, are comparable describing a dative  $\sigma$ -bonding.

#### 4. Conclusion

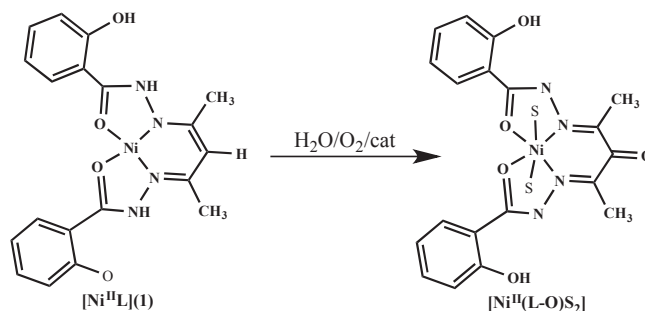
Five new Ni(II) complexes of acetylacetonate bis(salicylhydrazone) and its transformed Schiff base ligands were synthesized and characterized, the ligand has been formed *in situ* by condensation of acetylacetonate with salicylhydrazone. Three of them are square-planar mononuclear Ni(II) complexes [Ni(L)] (1) and [Ni(L-Py)] (3) and dinuclear [Ni(L-L)Ni] (2), the last two mononuclear complexes [Ni(L-O)] (py)<sub>2</sub> (4) and [Ni(L-O)(DMSO)<sub>2</sub>] (5), are octahedral. In these different

structures, the ligands exist in various deprotonated forms, bisdeprotonated at the hydrogen atom of the methylene group and the phenolic group for 1 or imine group for 2. In addition of the hydrogen atom of the methylene group, both amide functionalities are deprotonated in compound 3, in this case, the nitrogen of the pyridine fragment carries a positive charge thus, creating a mesoionic quadridentate ligand (L-Py)<sup>2-</sup>. For compound 4 and 5, the ligand is doubly deprotonated at the imine fragments.

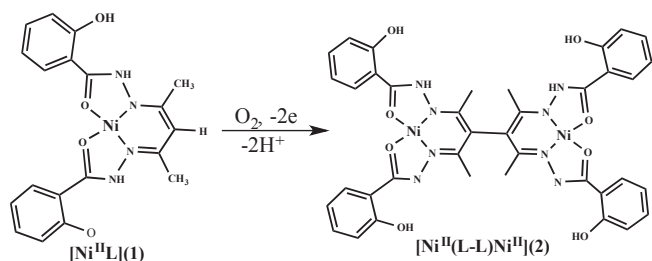
The conversion of similar nickel complexes [Ni(L)] to either [Ni(L-O)] or [Ni(L-L)Ni] has been observed and some mechanisms are suggested [32–35,38,97–102], such reaction could be boosted by the presence of some Lewis acid metal anions and presence of water and oxygen (Schemes 4 and 5).

In this work, we have been able to isolate a new type of conversion leading to [Ni(L-Py)] by oxidative C–N coupling. This reaction is possible in the presence of some Lewis acid metal anions, oxygen, pyridine and hydrochloric acid (formed after the coordination of NiCl<sub>2</sub> and HL) (Scheme 6) [100–103].

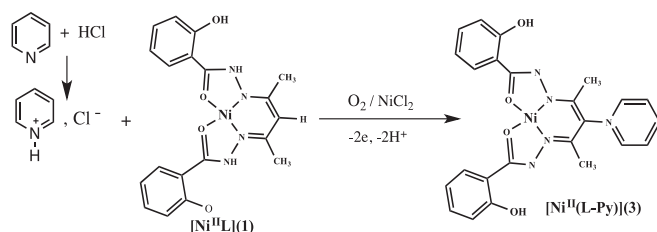
We are currently investigating the chemistry of other transition



Scheme 4. Oxidation of a central methylene group of the acetylacetonate fragment of (L) to keto form (L-O).



**Scheme 5.** oxidative dimerization of the monomeric species (C–C coupling) at the central methylene group of the acetylacetonate fragment of (L).



**Scheme 6.** oxidative C–N coupling at the central methylene group of the acetylacetonate fragment of (L).

metal ions with the same ligand for a better understanding of this oxidation process.

*In vitro* antioxidant activities indicated that [Ni(L)] (1) and its oxidized forms [Ni(L-O)(py)<sub>2</sub>] (4) and [Ni(L-O)(DMSO)<sub>2</sub>] (5), have a noticeable effect on scavenging DPPH and hydrogen peroxide free radicals. Compounds 4 and 5 that contain two phenol rings are the most active compounds than compound 1 which contain one phenol ring, in DPPH free radical scavenging assay. Compound 4, which has a pyridine and the phenyl ring, exhibited good activity with maximum free radical hydrogen peroxide scavenging. Based on these results, these compounds can be used as good antioxidants in the field of medicinal and food industry. The DFT calculations with the two different BP86 and B3LYP functional provided the accurate fundamental spin state of complexes 1–5. The Mulliken analysis showed clearly the localization of the crucial orbitals, where the HOMOs are essentially Metal-Ligand antibonding ones. The natural populations of the metal showed strong interactions with its surrounding ligand.

## Acknowledgements

This is part of the Ph.D. thesis work of one of the authors (D. L.). The authors thank the University of Frères Mentouri Constantine 1 and ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique "MESRS" (Algeria) for financial support.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119085>.

## References

- [1] M. Berkessel, M. Botle, *Chem. Ber.* 129 (1996) 1183–1189.
- [2] J.R. Lancaster, *Bio. Chem. of Nickel*, VCH, New York. (1988).
- [3] F. Kolodziej, *Prog. Inorg. Chem.* 41 (1994) 493–597.
- [4] R.K. Parashar, R.C. Sharma, *Inorg. Chim. Acta.* 151 (1988) 201–208.
- [5] D.X. West, H. Gebremedhin, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, A.E. Libert, *Polyhedron* 12 (1993) 2489–2497.
- [6] N. Zhang, Y.H. Fan, Z. Zhang, J. Zuo, *Inorg. Chem. Commun.* 22 (2012) 68–72.
- [7] P.D. Parakash, M.N. Patel, *Synthesis and reactivity in inorganic and metalorganic chemistry* 34 (2004) 383–395.
- [8] P. Mukherjee, C. Biswas, *Polyhedron* 26 (2007) 3121–3128.
- [9] X. Zhang, C. Bi, Y. Fan, Q. Cui, D. Chen, Y. Xiao, Q.P. Dou, *Int. J. Mol. Med.* 22 (2008) 677–682.

- [10] W.Q. Cheng, G.L. Li, L.F. Zhang, Z.H. Ni, M.M. Yu, H.Z. Kou, *Transition Met. Chem.* 37 (2012) 469–474.
- [11] W.-Y. Huang, Z.-L. Chen, K. Wang, X. Zhou, F.P. Liang, *Transition Met. Chem.* 37 (2012) 291–296.
- [12] M. Beley, P. Collin, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7461–7461.
- [13] E. Kimura, S. Wada, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 770–778.
- [14] J.C. Geng, L. Qin, *Transition Met. Chem.* 37 (2012) 579–585.
- [15] C.H. Jiao, C.H. He, *Transition Met. Chem.* 37 (2012) 17–23.
- [16] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1420–1450.
- [17] S. Bunce, R.J. Cross, L.J. Farrugia, S. Kunchandy, L.L. Meason, K.W. Muir, M.O. Donnell, R.D. Peacock, D. Stirling, S.J. Teat, *Polyhedron.* 17 (1998) 4179–4187.
- [18] Y. Huang, T. Liu, J. Lin, J. Lü, Z. Lin, R. Cao, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 2191–2198.
- [19] S. Bhunia, S. Koner, *Polyhedron.* 30 (2011) 1857–1864.
- [20] W. Sun, H. Yang, Z. Li, Y. Li, *Organometallics.* 22 (2003) 3678–3683.
- [21] P. Yu, A.-L. Li, H. Liang, J. Lu, *J. Polym. Sci.* 45 (2007) 3739–3746.
- [22] V. Pfeiffer, B. Lubbe, T. Tsumaki, *Ann* 503 (1933) 84–130.
- [23] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal catalyze oxidation of organic compounds*, Academic press, New York, 1981.
- [24] T. Traylor, S. Byun, P. Traylor, P. Battioni, D. Manssuy, *Chem. soc.* 113 (1991) 7821–7823.
- [25] M.R. Bermejo, F. Matilde, *Dalton Tran.* (1999) 2211–2217.
- [26] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* (1987) S1–S19.
- [27] K.K. Bedia, O. Elçin, U. Seda, K. Fatma, S. Nathaly, R. Sevim, R. Dimoglo, *Eur. J. Med. Chem.* 41 (2006) 1253–1261.
- [28] E. Lopez-Torres, M.A. Mendiola, *Dalton Trans.* (2009) 7639–7647.
- [29] M. Shaban, M. Nassr, E. El-Ashry, M. Mustafa, *Organ. Preparat. Proc. Int.* 9 (1977) 117.
- [30] P.A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1871–1995.
- [31] S. Naskar, M. Corbella, A.J. Blake, K.S. Chattopadhyay, *Dalton Trans.* (2007) 1150–1159.
- [32] V. Arion, K. Wiegardt, T. Weyhermueller, E. Bill, V. Leovac, A. Rufinska, *Inorganic Chemistry.* 36 (1997) 661–669.
- [33] S.C. Davies, M.C. Durrant, D.L. Hughes, A. Pezeshk, R.L. Richards, *J. Chem. Res. (S)* (2001) 100–103.
- [34] V.B. Arion, N.V. Gerbeleu, K.M. Indrichan, *Russ. J. Inorg. Chem.* 30 (1985) 1613–1619.
- [35] A. Mukhopadhyay, S. Pal, *Polyhedron.* 23 (2004) 1997–2004.
- [36] V.B. Arion, P.D. Beer, M.G.B. Drew, P. Hopkins, *Polyhedron.* 18 (1999) 451–458.
- [37] V.B. Arion, N.V. Gerbeleu, V.G. Levitsky, Yu.A. Simonov, A.A. Dvorkin, P.N. Bouros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 1913–1916.
- [38] A. Mukhopadhyay, S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 4141–4148.
- [39] A. Zaiter, B. Zouchoune, *Structural Chemistry* 29 (2018) 1307–1320.
- [40] N. Naili, B. Zouchoune, *Structural Chemistry* 29 (2018) 725–739.
- [41] B. Zouchoune, S.M. Zendaoui, J.Y. Saillard, *J. Organmet. Chem.* 858 (2018) 47–52.
- [42] A. Saïad, B. Zouchoune, *Can. J. Chem.* 93 (2015) 1096–1108.
- [43] N. Benhamada, R. Bouchene, S. Bouacida, B. Zouchoune, *Polyhedron* 91 (2015) 59–67.
- [44] S. Drideh, B. Zouchoune, S.-M. Zendaoui, J.-Y. Saillard, *Theoretical Chemistry Accounts* 137 (2018) 99.
- [45] F. Chekkal, S.M. Zendaoui, B. Zouchoune, J.Y. Saillard, *New J. Chem.* 37 (2013) 2293–2302.
- [46] A. Benmachiche, S.M. Zendaoui, S.E. Bouaoud, B. Zouchoune, *Int. J. Quant. Chem.* 113 (2013) 985–996.
- [47] M.S. Zendaoui, J.Y. Saillard, B. Zouchoune, *Chem. Select.* 5 (2016) 940–948.
- [48] Y. Sun, S. Gou, R. Yin, P. Jiang, *Eur. J. Med. Chem.* 46 (2011) 5146–5153.
- [49] R.J. Ruch, S.J. Cheng, J.E. Klaunig, *Carcinogenesis* 10 (1989) 1003–1008.
- [50] Bruker APEX2 and SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2007).
- [51] G.M. Sheldrick, *Acta. Cryst. C* 71 (2015) 3–8.
- [52] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 39 (2006) 453–457.
- [53] E. Dowty, ATOMS, Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 1999.
- [54] A.L. Spek, *Acta Cryst. D* 65 (2009) 148–155.
- [55] ADF2007.01, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- [56] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41–51.
- [57] G. teVelde, E.J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84–98.
- [58] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. teVelde, E. Baerends, *J., Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391–403.
- [59] F.M. Bickelhaupt, E. Baerends, *J. Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1–86.
- [60] G. teVelde, F.M. Bickelhaupt, C. Fonseca, S.J.A. van Guerra, E.J. Gisbergen, J.G. Baerends, T. Ziegler Snijders, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931–967.
- [61] S.D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200–1211.
- [62] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524–4529.
- [63] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098–3098.
- [64] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822–8824.
- [65] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [66] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5642–5648.
- [67] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [68] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
- [69] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005–9012.
- [70] L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937–6941.
- [71] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32; Swiss Center for Scientific Computing (CSCS): Switzerland, 2000–2001. Available from

- <http://www.cscs.ch/molekel/>.
- [72] K.B. Wiberg, *Tetrahedron* 24 (1968) 1083–1084.
- [73] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.
- [74] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, *Natural Bond Orbitals “Analysis Programs”*, University of Wisconsin, Madison, WI, Theoretical Chemistry Institute, 2001.
- [75] R. Raveendran, S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 5540–5546.
- [76] R. Raveendran, S. Pal, *Inorg. Chim. Acta.* 692 (2007) 824–830.
- [77] A. Mukhopadhyay, S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 4879–4886.
- [78] S. Das, S. Pal, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 183–192.
- [79] S. Das, S. Pal, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 352–360.
- [80] S.N. Pal, S. Pal, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 4244–4252.
- [81] S.N. Pal, S. Pal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 2102–2108.
- [82] S. Pal, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 114 (2002) 417–430.
- [83] S.N. Pal, K.R. Radhika, S. Pal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 1631–1637.
- [84] N.R. Sangeetha, S. Pal, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 357–363.
- [85] N.R. Sangeetha, C.K. Pal, P. Ghosh, S. Pal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 3293–3296.
- [86] K. Kopka, R. Mattes, *Z. Naturforsch. Teil B.* 50 (1995) 1281–1286.
- [87] K.C. Joshi, R. Bohra, B.S. Joshi, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 598–603.
- [88] H. Yin, S.-X. Liu, *Chin. J. Inorg. Chem.* 18 (2002) 269–274.
- [89] A. Mukhopadhyay, G. Padmaja, S.N. Pal, S. Pal, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 381–386.
- [90] G. Ceyhan, C. Çelik, S. Uruş, İ. Demirtaş, M. Elmastaş, M. Tümer, *Spectrochim Acta A Mol Bio. Mol. Spectrosc.* 81 (2011) 184–198.
- [91] I. Kostova, L. Saso, *Curr. Med. Chem.* 20 (2013) 4609–4632.
- [92] 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.
- [93] H. Anouar, J. Genest, *Hindawi Publishing Corporation* (2013).
- [94] A.A. Shanty, P.V. Mohanan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 192 (2018) 181–187.
- [95] B. Halliwell, e LS. *John Wiley & Sons Ltd, Chichester*, 2015.
- [96] P.P. Kumar, B.L. Rani, *Inter. J. Chem. Tech. Res.* 3 (2011) 155–160.
- [97] K.C. Cariepy, M.A. Curtin, M.J. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4947–4952.
- [98] S. Choi, S. Delaney, L. Orbai, E.J. Padgett, A.S. Hakemian, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5481–5482.
- [99] R. Zhixiong, S. Lackner, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed* 55 (2016) 3153–3157.
- [100] Xiao-hua Cai, Bing Xie, *Reviews and Accounts* 1 (2015) 184–211.
- [101] M.O. Humair, P. Iiu, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 9909–9920.
- [102] S.H. Cho, J.Y. Kim, J. Kwak, S. Chang, *Chem. Soc. Rev* 40 (2011) 5068–5083.
- [103] A. Vartanian, *Synthesis And Reactivity of Pyridins And Hydropyridins In Acidic Medium: Acces To New Diaza Polycyclic Compounds*, Université Bordeaux I, 2002.

# Résumés



## Résumé

L'objet principal de cette thèse repose sur la synthèse et la caractérisation structurale de nouveaux complexes avec deux type ligands ; les bases de Schiff symétrique l'acetylacétonate bis (salicylhydrazone) et asymétrique l'acetylacétonate (salicylhydrazone), pour le premier type et le bis-salicylhydrazone, pour le deuxième.

L'interaction de ces ligands avec les métaux de transition tels que Ni(II), Cu(II), Mn(III), Fe(III) et Zr(IV), a conduit à deux familles de complexes de coordination. Dans le cas des complexes à bases de Schiff, la formation des ligands peut être expliquée par une double condensation, *in situ*, de la salicylhydrazide avec le l'acetylacétonate.

Les structures cristallines de ces complexes a été définie par diffraction des RX sur monocristal, par les analyses élémentaires et spectroscopie infrarouge. Les résultats obtenus ont été soutenus par des calculs DFT. L'étude biologique montre que quelques complexes de base de Schiff sont de bons antioxydants dans le domaine de l'industrie pharmaceutique et alimentaire.

**Mots clés:** complexes de bases de Schiff, complexes de bis-salicylhydrazone, métaux de transition, diffraction des RX, propriétés antioxydant.

## Abstract

The main purpose of this thesis is based on the synthesis and structural characterization of new complexes with two type of ligands; symmetric Schiff bases acetylacetonate bis (salicylhydrazone), asymmetric acetylacetonate (salicylhydrazone), for the first and bis-salicylhydrazone, for the second.

The interaction of these ligands with transition metals Ni (II), Cu (II), Mn (III), Fe (III) and Zr lead to tow series of coordination complexes.

In the case of Schiff's bases complexes, the formation, *in situ*, of the ligands can be explained by a double condensation of salicylhydrazide with the acetylacetone.

The crystalline structures were defined by X-ray diffraction on single crystal, elemental analyzes and infrared spectroscopy.

The obtained results are supported by DFT calculations. The biological study shows that some basic Schiff complexes can act as a good antioxidant in pharmaceutical and alimentary field.

**Key words:** Schiff base complexes, bissalicylhydrazone complexes, transition metals, X-ray diffraction, antioxidant properties.

## ملخص

الغرض الرئيسي من هذه الأطروحة يعتمد على تحضير والوصف الهيكلي للمعقدات الجديدة مع نوعين من السندات. قواعد شيف التناظرية رباعية الروابط أسيتيل اسيتون (مكرر الساليسيليهيدرازون) ، و غير التناظرية ثلاثية الروابط احادي الأسيتيل اسيتون (الساليسيليهيدرازون) و البيساليسيليهيدرازون

يؤدي التفاعل بين هذه السندات و المعادن الانتقالية مثل النيكل و النحاس و الحديد و المنغنيز و الزيركونيوم الى قسمين من المعقدات التساندية

في حالة معقدات شيف يمكن تفسير تشكل هذه السندات بالتكثيف المزدوج و البسيط لأمين الساليسيليهيدرازيد مع مجموعة الكربونيل الموجودة في الاسيتيلاسيتونات

تم تعريف البنية البلورية لهذه المركبات بواسطة انكسار الأشعة السينية، وعن طريق التحليلات الأولية والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء

النتائج المتحصل عليها تم تدعيمها بواسطة حسابات DFT

أظهرت الدراسة البيولوجية أن بعض معقدات شيف هي مضادات جيدة للأكسدة في كل من مجالات صناعة الادوية و الاغذية

**الكلمات المفتاحية:** معقدات قاعدة شيف ، معقدات بيساليسيليهيدرازون ، معادن انتقالية ، حيود الأشعة السينية ، خواص مضادة للأكسدة