

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

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI –CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° de série

N° d'ordre

Thèse présentée pour l'obtention du
Doctorat en Sciences

Option : Chimie Inorganique

BOUHEROUM SOFIANE

Intitulée

Synthèse, étude structurale par diffraction des rayons X et
propriétés de nouveaux complexes à base de cuivre et de
cobalt

Devant le jury :

Mr. Hocine MERAZIG

Président

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Mme Aouatef CHEROUANA

Directrice de thèse

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Mr. Abdelatif MESSAOUDI

Examinateur

Professeur. Université Elhadj Lakhdar Batna 1, Batna

Mme. Fatima SETIFI

Examinatrice

Professeur. Université Ferhat ABBES, Sétif

Mme. Lamia BENDJEDDOU

Invitée

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Année 2020

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu tout puissant et tous les gens qui m'aiment et qui m'ont soutenu

Je dédie ce travail à :

Mes parents,

Ma Femme,

Mon frère et Mes sœurs,

Ma famille et ma belle famille.

Mes amis.

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'unité de recherche de chimie de l'environnement moléculaire et structurale URCHEMS, de l'université de Constantine Algérie, dont je remercie le directeur monsieur Merazig Hocine pour m'avoir accueilli, mes remerciements s'adressent aux membres des laboratoires, pour leurs contributions à la réussite de ce travail. J'adresse mes remerciements les plus profonds à Madame le Professeur Aouatef Cherouana pour m'avoir encadré, suivie avec intérêt et enthousiasme.

L'avancement de mes travaux, n'aurait pas eu une progression normale sans sa disponibilité à chaque fois que je la sollicitais; sa rigueur scientifique et ses précieux conseils qui m'ont guidée et permis de finaliser cette thèse. Son sérieux, sa droiture, ainsi que la confiance qu'elle a placée en moi m'ont servi de guide tout au long de ce travail. Je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements à monsieur le professeur Djamil azzeddine ROUAG pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant les premières années de cette thèse, merci pour ton aide précieuse pour les synthèses qui sans toi n'aboutissent pas et pour tous tes conseils.

Mes plus sincères remerciements aux Mesdames les professeur Mme L.BENDJEDDOU et F. SETIFI, pour avoir mobilisés leurs temps et leurs compétences pour examiner ce travail.

J'exprime ensuite tous mes remerciements à Monsieur Abdelatif MESSAOUDI, professeur à l'université Elhadj Lakhdar Batna 1 et pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse.

A Monsieur A.BEGHIDJA avec lui j'ai pu réaliser les mesures thermiques et magnétiques à l'institut de physique et de chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS). Merci.

Je remercie également monsieur le docteur H.FILALI avec lui nous avons réalisé une partie des analyses thermiques.

Je voudrais remercier tous les doctorants que j'ai côtoyé durant ma thèse et plus particulièrement ceux avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je remercie aussi mes collègues, en particulier Abdelatif, Aissam, Ali BENSADDEK, Ali BENOSMANE, Maamar, Mehdi, Nesrine, Alem, Asma Rochdi, ...etc.

Je remercie évidemment ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Elle a été présente pour écarter les doutes et partager les joies. Je remercie ma très chère mère, pour son indéniable soutien, son amour et ses encouragements permanents

Un merci particulier à ma femme pour sa grande patience, ses encouragements son aide et sa confiance.

Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin directement ou indirectement à la réalisation de ce travail. Un grand merci à tous.

Je voudrai rendre hommage à monsieur SLIMANE DAHAOUI (1967-2018) maître de conférences à l'Université de Lorraine. Il était un exemple typique de modestie et de sympathie. Il a toujours été disponible et présent pour apporter son aide et ses conseils aux doctorants et chercheurs étrangers.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE THEORIQUE	
1-Imidazole : Définition et utilisations courantes	7
2-Dérivés imidazoliques	9
3-Les sels métalliques d'imidazoles	10
4- Géométrie de coordination	12
5- Complexes des dérivés imidazoliques	13
6- Le ligand Benzyimidazole	13
7- Analyse structurale de benzyimidazole	15
Références	20
PARTIE EXPERIMENTALE	
Techniques expérimentales	
1-L'analyse par la diffraction des rayons X	27
2-Analyse thermique	28
3-Magnétisme	28
4-La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	29
5- La spectroscopie UV/vis	29
Références	30
CHAPITRE.I	
Introduction	32
1-Synthèse des complexes	32
2-Analyses spectrales	33
2-1-Analyse du spectre Infrarouge	33
2-2-Etude spectroscopique dans l'ultraviolet	36
3-Etude cristallographique	39
3-1-Description structurale	41
3-2-Le ligand organique	46

3-3-Empilement cristallin et liaisons hydrogène dans les trois Composés	48
3-4-Stabilité thermique	59
Conclusion	62
Références	63

CHAPITRE.II

Introduction	66
1-Synthèse des complexes	66
1-Description structurale	68
1-1-description des complexes	68
1-2-L'empilement cristallin	73
Conclusion	79
Références	80

CHAPITRE.III

1-Synthèse des complexes	83
2-L'étude structurale	84
3-Description structurale	85
4-L'empilement cristallin	95
5-Characterisation par spectroscopie IR	98
6-L'analyse thermique du composé $2(\text{H}_3\text{O})^+, \{\text{Cu} (\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	100
7-Propriétés magnétiques	101
Conclusion	103
Références	104

CHAPITRE. IV

1-Synthèse du complexe	108
2-Description de la structure	110
3-Ligand organique	110
4-L'enchaînement des polyèdres	115
5-Les liaisons hydrogène	118
6-L'analyse par spectroscopie IR	121

7-Propriétés magnétiques	122
Conclusion	125
Références	126
CONCLUSION GENERALE	130
ANNEXES	
ملخص	
abstract	
resumé	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La conception et l'assemblage d'architectures de coordination envisagés constituent actuellement un vaste domaine de recherche qui attire de plus en plus l'attention en raison des propriétés structurales uniques des complexes de coordination [1,2].

La sélection judicieuse des ligands organiques appropriés en tant que blocs de construction est une approche essentielle pour la construction de ces nouvelles architectures de coordination dotées de structures et de fonctions désirées [3,4], bien que les conditions de réaction telles que la température, le solvant, la stœchiométrie et le pH ont également une influence importante sur leurs structures cristallines. [5,6]

Les complexes de métaux de transition avec des composés hétérocycliques contenant des atomes d'azote ont une grande importance dans de nombreux domaines, tels que la chimie médicinale, la science des matériaux, la catalyse et le magnétisme [7]. Beaucoup de travaux ont été consacrés à la conception des complexes de métaux de transition, tels que les complexes de cuivre et de cobalt, avec différents ligands [8]. D'après ces travaux il ressort que ces deux métaux peuvent former des complexes avec un large éventail de géométries en raison de leur flexibilité stéréochimique qui leur permet de se coordonner avec les ligands hétérocycliques à base d'azote, et qui jouent un rôle important dans de nombreux systèmes biologiques. [9]

L'imidazole et ses dérivés ont été largement utilisés comme réactifs complexants biologiquement actifs [10]. Ces ligands avec l'azote comme un site de coordination peuvent interagir avec les centres métalliques via les atomes de N, donnant des monomères, des dimères ou des structures polymériques.

Le Cobalt(II) est essentiel au métabolisme humain et joue un rôle essentiel, au sein de la vitamine B12, dans la synthèse de l'ADN, et ces complexes présentent également des activités biologiques, telles que : antitumorale [11] et antimicrobienne [12].

Le Cu(II) quant à lui, existe dans les enzymes des systèmes biologiques [13] et ces complexes métalliques possèdent plusieurs activités biologiques, comme l'activité antifongiques, antibactériennes [14] et antitumorales [15, 16]. L'ion Cu(II) agit comme un acide de Lewis intermédiaire et il peut interagir avec les atomes de N avec une tendance plus forte et devrait former des complexes métalliques avec le ligand imidazole. [17]

Le travail réalisé dans cette thèse est consacré à deux sujets développés dans notre laboratoire : d'une part, l'utilisation d'un dérivé imidazolique qui est le benzylimidazole pour élaborer plusieurs complexes de coordination avec différentes géométries, structures et dimensionnalités, et d'autres part, le développement des polymères de coordination en utilisant des ligands à base d'anion carboxylate.

Introduction générale

Concernant le premier thème, la chimie de coordination des dérivées des imidazoles connaît un essor important en raison de la diversité des propriétés chimiques, biologiques catalytiques des complexes, ce qui rend cette classe de composés particulièrement attractive [18].

Concernant le second thème et depuis quelques décennies, un intérêt particulier a été porté à l'étude d'une classe particulière est intensivement étudiée. Il s'agit des composés polymériques à base des métaux de transition car ils présentent des performances d'intéressantes. Ces matériaux sont élaborés à partir de l'association de ligands bien choisis. Pour cela, l'anion carboxylate est bien connu comme un ligand attractif qui permet de construire de structures étendues avec des différentes dimensions formant ainsi un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène, et donner une idée sur la cinétique et les mécanismes de la dégradation thermiques de ces matériaux [19].

L'objet principal de cette thèse est l'élaboration de nouveaux complexes ou polymères à base du cuivre(II) et de cobalt(II) en utilisant ces deux types de ligands et ceci, en changeant les conditions expérimentales pour comprendre et maîtriser les différentes méthodes expérimentales. Dans ce but, huit composés ont été obtenus sous forme de monocristaux assez bons pour la diffraction ce qui nous a permis, en plus de leur étude et par spectroscopie IR, de déterminer leur structure par diffraction des rayons X. Pour certains de ces composés une étude de leur comportement thermique ou leur comportement magnétique ont été réalisées. Ces composés sont :

- tetrakis(1-benzyl-1H-imidazole)-bis(aqua)-cuivre(II) nitrate ; $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{11})_4(\text{H}_2\text{O})_2], \text{NO}_3$
- bis(aqua)-bis(1-benzyl-1H-imidazole)-bis(μ 2-nitrato-O,O')-(μ -nitrato)cuivre(II) monohydrate ; $[(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{11})_2\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})], (\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{11}), \text{H}_2\text{O}$
- bis(1-benzyl-1H-imidazole) tetrachloro-copper(II); $2(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{11})^+, [\text{CuCl}_4]^{2-}$
- bis(1-benzyl-1H-imidazole)-bis(isothiocyanato)-cobalt(II) ; $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{11})_4(\text{SCN})_2$
- heptakis(1-benzyl-1H-imidazole)-hexakis(isothiocyanato)-tricobalt(II); $\text{Co}_3(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_{11})_8(\text{SCN})_6$
- bis(hydronium) bis(μ 2-oxalato-O,O,O')-bis(oxalato-O,O')-diaqua-dicopper(II) dihydrate $(\text{H}_3\text{O})_2^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_n, 2\text{H}_2\text{O}$
- Disodium bis(oxalato-O,O')-copper(II) dehydrate ; $\text{Na}^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)\}_n, \text{H}_2\text{O}$
- catena-(bis(μ 2-4-Ammoniobutyrate-O,O')-bis(aqua)-tetrakis(μ 2-chloro)-copper perchlorate $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$

Ce manuscrit est organisé en deux parties principales :

Dans la première partie, purement bibliographique, nous présentons la chimie des imidazoles et leurs dérivés, surtout le benzylimidazole qui est le principal ligand utilisé dans notre travail.

Introduction générale

La deuxième partie regroupe quatre chapitres :

Le premier chapitre s'intéresse aux complexes à base de cuivre(II) et le ligand benzylimidazole et plus précisément à la stratégie de leur élaboration avec différentes géométries du centre métalliques. Ce chapitre vise à présenter les différentes propriétés spectroscopiques et thermiques de ces complexes.

Le second chapitre traite la synthèse et l'étude structurale par la diffraction des rayons X de deux complexes à base de cobalt(II), avec le même ligand « le benzylimidazole » et l'anion thiocyanate. Les géométries du métal et les arrangements cristallins sont également décrits.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons aux études des propriétés structurales, spectroscopiques, thermiques et magnétiques de deux nouvelles structures cristallines polymériques à base d'oxalate de cuivre(II) mono et tridimensionnelles.

Le quatrième chapitre concerne une étude des propriétés magnétiques d'une nouvelle structure polymérique binucléaire à base de cuivre(II) dont les deux centres métalliques possèdent deux environnements différents.

Enfin, cette thèse se terminera par une conclusion générale qui résumera tous les travaux effectués au cours de ce travail.

Références

- [1] P. J. STEEL., *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 243.
- [2] R.W.Saalfrank.H.Maid.A.Scheurer., *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 47 (2008) 8794.
- [3] Y.Liu, J.F. Eubank, A. J. Cairns , J. Eckert., V.Ch. Kravtsov ., R. Luebke, M. Eddaoudi., *Angewandte. Chemie.*,46 (2007) 3278.
- [4] Jie-Peng.Zhang,Yue-Biao.Zhang, Jian-Bin Lin, Xiao-Ming.Chen., *Chem. Rev.* 1122 (2012) 1001.
- [5] Xiang-Guang Guo, Wen-Bin Yang, Xiao-Yuan Wu, Qi-Kai Zhang, Lang Lin, Rong Min Yuab,Can-Zhong Lu., *CrystEngComm*, 15 (2013) 3654.
- [6] M.-L. Tong, L.-J. Li, K. Mochizuki, H.-C. Chang, X.-M. Chen, Y. Li, S. Kitagawa,*Chem. Commun.* (2003) 428.
- [7] V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Poggi, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.* 219 (2001) 821.
- [8] M. Gielen, E.R.T. Tiekink (Eds.), *Metallotherapeutic Drugs and Metal-based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine*, Wiley, 2005.
- [9] K.D. Karlin, Z. Tyeklar, *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman & Hall, New York, 1993.
- [10] R. Clerac, F.A. Cotton, K.R. Dunbar, C.A. Murillo, X. Wang, *Inorg.Chem.*40 (2001) 420.
- [11] H. Lopez-Sandoval, M.E. Londono-Lemos, R. Garza-Velasco, I. PoblanoMelendez, P. Granada-Macias, I. Gracia-Mora, N. Barba-Behrens, J. *Inorg. Biochem.* 102 (2008) 1267.
- [12] S. Akchaa, S. Gómez-Ruizb, S. Kellou-Tairic, L. Lezamad , F. B. Péreze, O. Benali-Baitich, *Inorg. Chim. Acta* 482 (2018) 738.
- [13] I.F. Scheiber, J.F. Mercer, R. Dringen, *Metabolism and functions of copper in brain*, *Prog. Neurobiol.* 116 (2014) 33.
- [14] N.M. Urquiza, M.S. Islas, S.T. Ariza, N. Jori, J.J. Medina, M.J. Lavecchia, L.L. Tevez, L. Lezama, T. Rojo, P.A. Williams, E.G. Ferrer, *Chem. Biol. Interact.* 229 (2015) 64.
- [15] S.M. Emam, I.E. El Sayed, N. Nassar, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 138 (2015) 942.
- [16] S. Sobhani, M. Pordel, S. A. Beyramabadi, *J. Mol. Struct.* 1175 (2019) 677.
- [17] J. Lu, H.-T. Liu, D.-Q. Wang, X.-X. Zhang, D.-C.h. Li, J.-M. Dou, *J. Mol. Struct.* 938 (2009) 299.
- [18] G.Yuan, Kui-Zhan Shao, Dong-Ying Du, Xin-Long Wang, Zhong-Min Su, Jian-Fang Ma., *CrystEngComm.*,14 (2012) 1865.

Introduction générale

[19] Rao, C. N. R., Natarajan, S. Vaidhyathan, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*43 (2004) 1466.

[20] (a) Michael B. Hursthouse, Mark E. Light, Daniel J. Price., *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 472.

(b) A. Gleizes, M. Julve, M. Verdaguer, J. A. Real, J. Faus, X.Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 3209.

PARTIE THEORIQUE

1-L'imidazole et ses utilisations courantes

L'imidazole ou le 1,3-diazole, un nom systématique rarement utilisé dans la littérature, est une molécule azotée hétérocyclique aromatique (6 électrons π), formée de trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions 1 et 3 (**Figure.1**). Sur les deux atomes d'azote, un se comporte comme un azote de type pyrrole et l'autre comme atome d'azote de type pyridine.

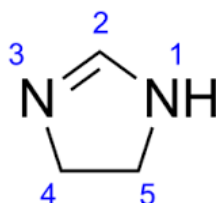


Figure.1. la structure de l'imidazole

Cet alcaloïde existe sous deux formes tautomères équivalentes (**Figure.2**), dans lesquelles l'atome d'hydrogène peut être situé sur l'un ou l'autre des deux atomes d'azote [1]. En outre, l'hétérocycle d'azote riche en électrons pourrait non seulement accepter ou donner un proton, mais également former facilement diverses interactions faibles. Ces caractéristiques structurales spéciales du cycle de l'imidazole sont avantageuses pour que leurs dérivés se lient facilement avec une variété d'enzymes et de récepteurs dans les systèmes biologiques via des liaisons hydrogène, liaisons de coordination, d'empilements π - π , de forces de Van Der Waals, etc., présentant ainsi de larges bioactivités.



Figure.2. les deux formes tautomères de l'imidazole

Plus important encore, le cycle imidazole avec de multiples sites de liaison est capable de se coordonner avec une variété d'ions métalliques ou d'interagir avec des molécules organiques via des liaisons non covalentes pour produire des médicaments supramoléculaires, qui peuvent non seulement engendrer des bioactivités d'imidazoles, mais également les avantages de nombreuses molécules supramoléculaires [2]. D'autre part, l'anneau d'imidazole comme un site de coordination pourrait interagir avec des ions anioniques et cationiques ainsi que des molécules biologiques dans le corps humain. Toutes ces mentions montrent l'énorme

Partie théorique

potentialité des composés à base d'imidazole dans la chimie médicinale et beaucoup de travail croissant a été orienté vers leurs applications prolifiques réalisables dans divers domaines.

Dans ces systèmes, le motif de l'imidazole joue un rôle important comme donneur de protons et/ou site accepteur pour un atome d'hydrogène, une base / ou catalyseur nucléophile, ou comme un site de coordination de l'ion métallique [3]. Les complexes avec l'imidazole comme ligand pontant ont été activement étudiés, [4] comme modèles pour métalloenzymes.

la présence des groupes fonctionnels aza (-N=) et amine (-NH-) dans le cycle imidazole le rend amphotère [5], il est susceptibles de se comporter soit comme les acides avec le pKa du proton en position 1 qui est égal 14.5 [6], Ce qui rend moins acide que les acides carboxyliques, les phénols et les imides [7], soit comme les bases ou le pKa de son acide conjugué est d'environ 7. Le site basique du motif se trouve en position 3, sur l'azote non substitué.

Très Stable aux conditions thermiques, acides, basiques et d'oxydo-réduction, l'imidazole a une solubilité très élevée en milieu polaire et basse en milieu non-polaire, mais à température très élevée (256 °C), il est très soluble en raison de sa forte capacité à faire des liaisons hydrogène pour former une association linéaire des molécules.

Connus dès 1877, les imidazolates des métaux ont été utilisés dans des tentatives pour reproduire des sites actifs dans les métalloprotéines en raison de la similitude des ligands imidazole substitués et le fragment d'histidine au niveau des protéines [8].

Les imidazoles et leurs dérivés peuvent donner des composés de coordination avec les métaux alcalins, métaux de transition, éléments du bloc s et p, actinides et lanthanides [9], avec des propriétés physiques intéressantes en catalyse. Les ligands imidazole présentent différents modes de liaison tout en formant des complexes avec les ions cuivre (II) [10].

L'imidazole peut être considéré comme un noyau avec des propriétés semblables à celles du pyrrole et la pyridine. Le réactif électrophile attaque la paire d'électrons non partagée sur N-3. C'est un liquide incolore ayant une forte température d'ébullition de 256 °C, très proche des cycles à cinq atomes en raison de la liaison hydrogène intermoléculaires entre les noyaux imidazolique. En raison de son caractère amphotère qui lui permet d'agir à la fois comme donneur ou accepteur de proton, l'imidazole peut former des liaisons hydrogène de type N-H...OH₂, ce qui favorise la grande hydrosolubilité de ces composés [11].

Ce cycle est un groupe donneur d'électrons particulièrement fort par l'intermédiaire de ses deux atomes d'azote. De plus, il joue un rôle fondamental en chimie biologique car il est le seul fragment, issu de protéine, capable de changer son état de protonation dans la

zone de pH physiologique (**Figure.3**). De plus, l'anion imidazolate (im^-), obtenu par déprotonation, est capable d'agir comme un ligand pontant bidenté (**Figure.3**).

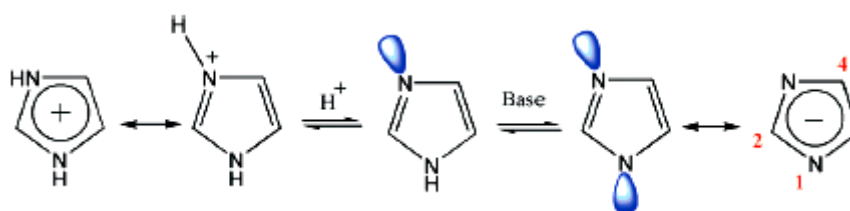


Figure.3. la protonation et de la déprotonation de l'imidazole

2-Dérivés imidazoliques

Plus important encore, le noyau imidazole peut être transformé en dérivés substitués en position 1-, 2- ou 3 (**Figure.4**), générant des ligands avec une diversité de coordination. Apparemment, les imidazoles substitués en position 1 ne peuvent servir que de ligands neutres; cependant, les dérivés substitués en 2 ou 4 peuvent agir non seulement en tant que ligands neutres mais également en tant que ligands anioniques si le groupe NH du groupe amine du cycle imidazole est déprotoné pour générer un anion imidazolate. Ces caractéristiques distinctes ont doté les dérivés substitués d'applications prometteuses en chimie de coordination [12].

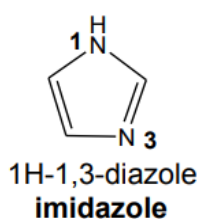


Figure.4. Numérotation de noyau imidazole

Les dérivées de l'imidazole en 1 sont des ligands neutres et leurs complexes métalliques doivent comporter une partie anionique pour équilibrer les charges positives des ions métalliques, ou bien des contre-anions avec ses formes et ses tailles peuvent avoir une grande influence sur les structures et les propriétés des complexes obtenus.

Cette mise en évidence résume brièvement les rôles des ligands contenant des groupes 1-, 2- et 4-imidazole dans la construction d'architectures de coordination, ainsi que des ligands incorporant des groupes multifonctionnels basés sur le noyau parent imidazole. Dans cette

capacité de pontage, les dérivés possèdent non seulement les caractéristiques de l'imidazole, mais présentent également des caractéristiques plus uniques. Ces dérivés sont des unités de construction efficaces pour construire de nouvelles architectures de coordination avec des fonctions spécifiques.

3- Les sels métalliques d'imidazoles

Les ions métalliques sont très importants dans la fonction vitale des organismes vivants. Ils sont incorporés dans les enzymes et les cofacteurs qui sont nécessaires pour différents processus de vie [13]. Une autre raison de l'intérêt pour les métaux de transition et leurs complexes est leurs utilisations potentielles comme médicaments et agents de diagnostic pour traiter une variété de maladies. Beaucoup de complexes inorganiques présentent une activité antitumorale et antibactérienne [14].

Il existe de nombreux exemples de complexes qui se forment entre les imidazoles et les métaux de transition; le nombre de coordination est de quatre ou six. Ainsi, la coordination entre les ions d'azote et de métaux de type pyridine tels que Cd(II), Co(II), Zn(II), Pt(II), Mn(II) ou Cu(II) est rapporté à de nombreuses reprises, donnant lieu à des complexes tels que $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{L}$ (L=imidazole). Un exemple très important d'une coordination se produit dans l'hémoglobine, où le Fe(II) se coordine avec l'unité d'histidine de la protéine.

Les complexes du mercure(II) avec de l'imidazole en solution ont généralement une coordination égal à deux. Dans des conditions d'équilibre, tétraamine ruthénium (II) se lie aux imidazoles principalement à N-3.

Les ions métalliques fixés au ligand chélateur jouent un rôle important dans les systèmes biologiques, car ils sont des éléments essentiels des métalloprotéines et des enzymes.

Au cours des dernières années, le développement de médicaments à base d'imidazole et les métaux de transition a stimulé l'intérêt croissant comme composés utiles comme agents antibactériens [15]. Les imidazoles possèdent de multiples atomes d'azote disponibles sous forme de ligands de chélation et peuvent facilement interagir avec des ions métalliques grâce à des interactions faibles. En outre, ils sont faciles à synthétiser et à modifier de multiples façons permettant une conception rationnelle des complexes métalliques avec une stabilité améliorée, un potentiel redox, une perméabilité de la membrane et une activité biologique.

Selon Reedjik, il peut exister deux types de composés de coordination: ceux de type $\text{M(II)(L)}_p \text{X}$ où X est lié au métal; et ceux du type $[\text{M(II)(L)}_p] \text{X}_m$, X ne joue pas de rôle dans la coordination, L représente les coordinats imidazole et $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- et BF_4^- [16].

Partie théorique

De nombreux travaux sur les complexes à base de cuivre(II) et de ligand imidazolique ont été rapportés dans la littérature. Ces composés sont préparés et caractérisés par leurs propriétés magnétiques, diélectriques et ferroélectriques. Les caractéristiques structurales des complexes de cuivre(II) avec les ligands imidazole ont été également étudiées [17]. Il s'est trouvé que l'ion central est habituellement entouré par quatre ligands imidazole et le nombre de coordination typique dans les complexes avec le ligand imidazole est de cinq ou six. Dans plusieurs complexes, le cuivre (II) contient cinq [18] ou six molécules d'imidazole simples (non substituées) [19]. Les complexes octaédriques avec quatre ligands imidazole dans le plan de base présentent l'effet Jahn-Teller [20]. Outre les caractéristiques physico-chimiques fondamentales [21], des applications potentielles de ces complexes ont également été étudiées. Les sels et complexes bis (acétate) bis (imidazole) cuivre (II) se sont révélés plus biologiquement actifs et efficaces que leurs ligands ou les formes inorganiques du cuivre (II) [22]. Les imidazolates des métaux ont attirés l'attention récemment des groupes de recherche pour leur capacité à adopter des structures comme les zéolithes avec le zinc et le cobalt [22-24], car ils peuvent présenter une microporosité [23,25], stabilité thermique [23, 26-27], et une luminescence plus efficace [27,28].

La coordination des ligands azolés (principalement l'imidazole) par les ions Cu^{2+} , Cu^+ , et Zn^{2+} a été étudié et présenté dans la **figure.5**. La chimie de coordination des azoles est brièvement passé en termes de la géométrie de coordination, l'orbitales moléculaires et la structure électronique, la valence, l'aromaticité, etc.

La forte liaison métal-ligand entre les ions métalliques Zn^{2+} , Cu^+ (configuration diamagnétique d10), Cu^{2+} (configuration paramagnétique d9), et l'imidazole peuvent être expliquées qualitativement par la théorie des acides et bases durs et mous (HSAB) [29-31], une théorie très utilisée pour expliquer la stabilité des composés, les vitesses des réactions, etc.

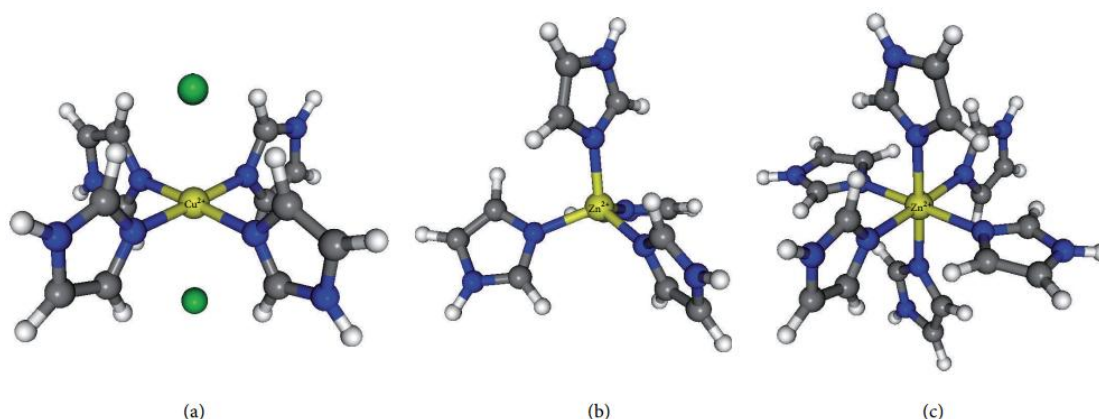


Figure.5. Géométries de coordination pour les complexes imidazole-Cu (II) ou -Zn(II) [32].

(a) Carré $[\text{Cu}(\text{Im})_4]^{2+}$ (b) Tétraédrique $[\text{Zn}(\text{Im})_4]^{2+}$ (c) Octaédrique $[\text{Zn}(\text{Im})_6]^{2+}$

Les bases rigides se lient préférentiellement aux acides durs par liaison ionique, tandis que les bases souples se lient avantageusement aux acides doux par liaison covalente [33,34]. Dans la représentation du champ du ligand, cela implique que les niveaux d'énergie des orbitales du métal (M) et du ligand (L) seront similaires [35]. Les bases fortes se lient de préférence aux acides durs via une liaison ionique, alors que les bases douces lient favorablement aux acides doux par liaison covalente [34-35].

La liaison ionique représente une grande différence d'énergie entre les orbitales avec aucun partage d'un ou plusieurs électrons [33-35]. Les acides forts et les bases fortes sont difficiles à polariser avec forte électronégativité, respectivement [33,34]. Ils possèdent de grands gaps HOMO-LUMO, favorisant la liaison ionique. Les acides et les bases doux sont polarisables avec électronégativité intermédiaire et avec de petits gap HOMO-LUMO [33,34].

Un état d'oxydation élevé rend habituellement le métal de transition dur, et l'inverse dans l'état d'oxydation faible (≤ 2) [35].

4-Géométrie de coordination

L'imidazole se coordine avec les ions Cu^{2+} suivant une géométrie plan carrée $\text{Cu}(\text{Im})_4^{2+}, \text{X}^{2-}$, similaire à la pyridine, ou les cycles imidazolique occupent les positions coplanaires par rapport au Cu(II) [29]. (Voir la figure.5a)

Dans le cas des métaux d^{10} , Zn^{2+} et Cu^+ , la géométrie tétraédrique est fréquemment rencontrée [36], $\text{Zn}(\text{Im})_4^{2+}, \text{X}_2^-$ (voir la figure.5b). La géométrie octaédrique (voir la figure.5c), $\text{Zn}(\text{Im})_6^{2+}, \text{X}^{2-}$, est également possible pour Zn(II), mais pas pour le Cu(I). La coordination dépend des facteurs électroniques pour Zn (II) et contrairement des facteurs stériques aux complexes de Cu(II). [36].

Comme exemple, les ions Zn^{2+} se coordinent avec l'imidazole non substitué dans la géométrie octaédrique $[\text{Zn}(\text{Im})_6]^{2+}$ avec la symétrie O_h [8]. Cependant, l'addition d'un groupe méthyle en position 1 ou 4 sur le noyau imidazole, engendre un encombrement stérique, et la formation des complexes pseudo-tétraédriques $[\text{Zn}(\text{Me-Im})_2\text{Cl}_2]$ avec la symétrie C_{2v} , même avec un grand excès du ligand imidazole [32]. Il convient de noter que la nature du contre-ion a un effet sur les complexes formés avec les géométries octaédriques (symétrie O_h) et tétraédriques (symétrie T_d) [29].

Par conséquent, ces paires acide-base forment des liaisons avec des propriétés favorables de liaison qui sont intermédiaires à celles des paires acide-base mous et durs [30]. L'imidazole est généralement considéré comme σ -donneur modérée et π -accepteur faible, avec les

capacités σ -donneur et π -accepteur entre les amines saturées comme l'ammoniac (NH_3) et les amines insaturées telles que la pyridine [29].

La série des ligands donneurs azoté dans l'ordre *croissant* de la basicité est comme suit $\text{NH}_3 >$ imidazole $>$ pyridine, alors que l'ordre de croissance de la capacité π -accepteur est l'inverse [30]. Pour Cu (II) et Zn (II), la force de liaison suit l'ordre imidazole $>$ $\text{NH}_3 >$ pyridine, indiquant une importance dominante de σ -liant mais aussi une contribution significative de π -liant [29].

Les résultats indiquent que la basicité d'imidazoles dépend de la densité électronique sur l'atome d'azote basique. La littérature montre que la stabilité du Cu(II) est pratiquement indépendante de la taille du substituant alkyle en position 1 de l'imidazole [37]. Les résultats précédents montrent que la basicité des imidazoles est seulement l'un des facteurs qui déterminent la stabilité des complexes du Cu(II) en solution aqueuse. Les valeurs élevées de pKa des ligands ne sont pas toujours reflétées dans les valeurs élevées des constantes de stabilité [37].

D'autres facteurs qui doivent être pris en compte sont les suivants:

- 1- l'effet stérique du substituant situé à côté de l'atome d'azote donneur d'électrons du cycle imidazole.
- 2- la liaison de coordination avec l'ion Cu(II).
- 3- l'effet de chélation des ligands bidentés.
- 4- la tautomérie de certains ligands donne la formation des complexes plus stables.

5 - Complexes des dérivés imidazoliques

Parmi les complexes hybrides inorganiques-organiques, ceux avec des dérivés de ligands N-donneurs hétérocycliques imidazole sont les plus intéressants pour leurs structures et pour leurs propriétés magnétiques [38] et luminescentes [39]. Il a été démontré que les noyaux aromatiques de leurs complexes métalliques rendent possible des interactions π - π et ont un bon caractère donneur, en particulier des liaisons hydrogène [40].

6- Le ligand Benzylimidazole

Les dérivés d'imidazole substitués par l'atome de l'azote tels que le benzylimidazole sont intéressants pour les chimistes des sciences de la synthèse et des médicaments car ils présentent diverses propriétés pharmacologiques [41]. L'activité antibactérienne de ces composés contre *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* a été également étudiée [42].

Partie théorique

Le benzyimidazole est un composé aromatique hétérocyclique avec un cycle benzène qui est fusionné avec l'imidazole par l'intermédiaire d'un groupe éthylène (**Figure.8**). Le benzyimidazole est utilisé comme un composé procarcinogène et mutagène.

L'atome d'azote d'imidazole exposé du benzyimidazole (représenté sur la figure 1) peut se lier comme un ligand monodenté à un atome de métal central [43]. Le benzyimidazole est également connu pour être une bonne base de Lewis et un coordinateur de métal en raison de sa valeur de pKa (~7). La liberté de rotation autour de la liaison C-N dans le benzyimidazole (montré à la figure 1, couleur bleue) permet des changements de conformation moléculaire qui conduisent à des structures composites de coordination distinctes [44]. De plus, la présence d'espaceurs $-(CH_2)_n-$ ($n=1-6$) offre une plus grande flexibilité, permettant ainsi la formation de réseaux forts et complexes [45]. De plus, le benzyimidazole est un ligand donneur bien connu, souvent utilisé en chimie de coordination. C'est un ligand N-donneur à des conformations flexibles et une capacité de coordination remarquables grâce auxquelles il construit les structures flexibles de polymères de coordination. Ce ligand peut jouer le rôle de donneurs de liaisons hydrogène et de bons candidats pour produire un réseau distinct avec des applications avantageuses et former des interactions d'empilement $\pi-\pi$ à travers leurs cycles imidazole [46].

Un grand nombre de complexes de métaux de transition et d'imidazole et de leurs dérivés sont connus pour avoir des propriétés biologiques, physicochimiques [47] et la capacité de coordination d'un certain nombre de dérivés de benzyimidazole monodentés [48].

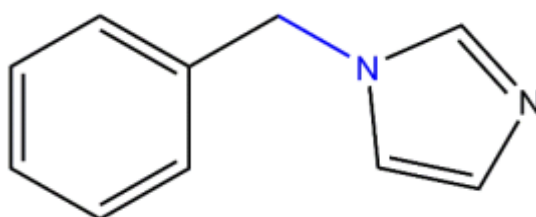


Figure.8. la structure du benzyimidazole

Le benzyimidazole possède une forte activité cardiotonique similaire à celle des glycosides cardiaques, mais n'affecte pas la vitesse ou la résistance aux bêta-bloquants adrénergiques. Les dérivés N-substitués de l'imidazole et du benzyimidazole intéressent également les chimistes organiques et médicinales parce qu'ils présentent une variété de propriétés

Partie théorique

pharmacologiques [49-51]. Il est rapporté que la longueur de la chaîne alkyle sur le cycle imidazole est importante pour l'activité biologique [52].

Dans une étude récente [53], des résultats ont été obtenus dans l'hydroarylation avec du tétraphénylborate de sodium en utilisant des complexes de Pd(II) avec des dérivés imidazoliques comme catalyseurs dont le benzylimidazole est parmi ces ligand afin d'obtenir des nouveaux complexes très stables en présence d'air et d'eau. Cette expérience sert à développer une méthode efficace catalysée par le Pd de l'hydroarylation des alcynes terminale avec du tétraphénylborate de sodium.



7- Analyse structurale de benzylimidazole

Dans le ligand benzylimidazole, la molécule du benzène est liée à un noyau imidazole via un groupe méthyle. L'imidazole possède un groupe imine fort, ce qui explique les propriétés pharmaceutiques actives du composé (**Figure.9**).

Normalement, les longueurs de liaison C-C dans un anneau benzène sont séquentiellement disposées de manière régulière; Cependant, en cas d'une substitution, les longueurs de liaison varient. Les longueurs de liaison C5-C6 et C5-C10 à la position de substitution sont proportionnellement étendues de $\sim 0,031\text{\AA}$ et $\sim 0,019\text{\AA}$ (données expérimentales), respectivement.

En général, si la longueur de liaison du cycle benzénique est fortement modifiée par les substitutions, la propriété du cycle change. En conséquence, dans ce cas, les propriétés du benzène sont modifiées en présence des groupes imidazole et méthyle (**Figure.9**).

Dans le cycle imidazole, la longueur de liaison N2-C3 est étirée de $0,012\text{\AA}$ par rapport à celle de N2-C1 en raison de l'attribution de tout le cycle. Parmi les liaisons C-N du groupe imidazole, les valeurs de longueur de liaison de N2-C3, N1-C2 et N2-C1 sont respectivement $1,38\text{\AA}$, $1,37\text{\AA}$ et $1,36\text{\AA}$, ce qui est plus proche des valeurs expérimentales de $1,37\text{\AA}$, $1,37\text{\AA}$ et $1,34\text{\AA}$, respectivement (**Figure.9**).

La longueur de la liaison du groupe imine C1-N1 est plus courte que celle de N2-C3 en raison de fortes interactions des orbitales π . Ces liaisons alternées C-N dans le cycle avec le cycle phényle peuvent être liées aux activités antifongiques et antimicrobiennes significatives du

Partie théorique

composé. Les interactions de C4 avec H4a et H4b sont plus fortes que celles de C-H dans le cycle benzénique en fortifiées par le groupe méthyle, qui sert à transférer les propriétés du cycle imidazole au cycle benzénique (**Figure.9**).

Les propriétés électroniques et stériques des ligands dans le complexe suggèrent que, la seule structure trouvée dans la littérature [54], présente une seule liaison hydrogène intra-ligand en raison des caractéristiques de la liaison hydrogène C-H...N entre les deux cycles ainsi que de l'encombrement stérique induit par quatre groupes benzylimidazole formants l'entité octaédrique.

La rotation libre autour de la liaison C-N dans le benzylimidazole permet de trouver une variété de structures de coordination et la présence d'espacesurs $-(CH_2)-$ offre une flexibilité supplémentaire, permettant ainsi la formation de réseaux tridimensionnels. De plus, ce ligand peut agir en tant que donneur de liaisons hydrogène et également former des interactions d'empilement $\pi-\pi$ par l'intermédiaire de leurs cycles imidazole.

La recherche bibliographique a été réalisée sur la variation des angles de torsion de C6-C5-C4-N2, sur les complexes de coordination à base du même ligand, montre qu'on peut trouver cette liaison hydrogène intra-ligand si les deux plans imidazole-phényle sont perpendiculaires avec une longueur de liaison H...A plus courte (**Tableau.1**).

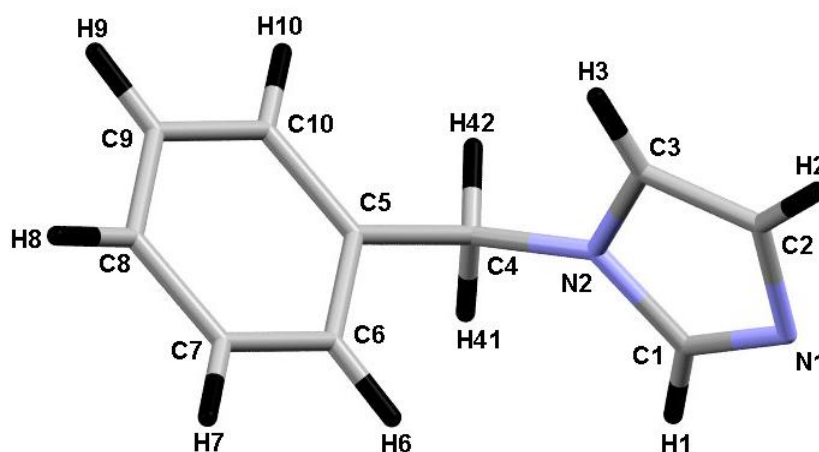


Figure.9. l'unité asymétrique du ligand benzylimidazole

Partie théorique

Tableau.1. les structures à base de ligand benzylimidazole

Complexe	structure	Angle entre les plans	L'angle N2-C4-C5	Angle de torsion	Angle C6-H6...N2	Distance H...A
[55]	[Ag ₂ Zn(CN) ₄ (C ₁₀ H ₁₀ N ₂) ₂]	58.04	113.19	-77.11	85.42	3.162
[56]	Cd C ₃₀ H ₃₀ N ₈ O ₆	82.05 85.01 72.08	111.50 111.57 113.27	-56.93 -63.58 -82.20	91.08 89.22 82.82	2.864 2.938 3.232
[57]	Ru C ₅₁ H ₄₅ N ₂ P ₂ , CF ₃ O ₃ S,CH ₂ Cl ₂	78.61	110.87	94.18	76.72	3.412
[58]	Cu C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₄	63.36	112.91	73.03	84.36	3.131
[59]	Co C ₄₄ H ₄₀ N ₁₄ Co C ₂₄ H ₂₀ N ₁₀	71.93 87.06	112.39 111.96	78.17 37.74	84.08 97.29	3.161 2.644
[60]	[Mn (C ₁₀ H ₁₀ N ₂) ₆] (ClO ₄) ₂	73.87 64.58 89.81	112.83 113.27 113.14	75.68 -66.78 -44.07	85.93 88.12 95.31	3.087 3.012 2.728
[61]	Pd C ₃₇ H ₄₆ Cl ₂ N ₄	89.61	114.36	-24.99	99.38	2.614
[62]	[Ni Cl ₂ (C ₁₀ H ₁₀ N ₂) ₄]	89.02 88.72	114.08 114.53	40.63 -66.67	96.41 88.72	2.703 3.003
[63]	((OETPP) Fe (C ₁₀ H ₁₀) ₂ Cl ₄ (CHCl ₃)	77.12	107.48	27.80	83.71	2.918
[64]	Co C ₃₈ H ₄₈ N ₄ O ₄ .1.5 (C ₃ H ₆ O)	86.74	112.09	61.98	95.86	2.788
[65]	[Fe(O ₂ CArTol) ₂ (BnIm) ₂]	87.96 78.12	114.73 107.97	3.16 89.14	102.0 77.59	2.558 3.338

Partie théorique

[66]	Co C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₆	68.78	112.30	87.36	81.03	3.292
[67]	Au C ₁₆ H ₁₀ F ₅ N ₂	58.00	113.19	105.95	76.72	3.536
	Au C ₁₄ H ₈ F ₅ N ₄ ,C ₈ H ₈ N ₄	89.53	111.78	56.71	80.90	3.095
[68]	[Pd Cl ₂ (C ₁₀ H ₁₀ Cl N ₂) ₂]	71.89	111.94	-83.53	81.46	3.259
[69]	Cu (C ₁₆ H ₂₈ N ₆) ²⁺ ,2(ClO ₄) ⁻	78.74	111.87	-94.13	90.36	2.808
	Zn (C ₁₆ H ₂₈ N ₆) ²⁺ ,2(ClO ₄) ⁻	81.04	111.74	54.91	90.64	2.828
[70]	Ag C ₁₀ H ₁₀ N ₂ I	85.46	112.57	-50.66	93.55	2.798
[71]	Zn ₄ C ₄₀ H ₄₄ N ₈ O ₁₂ P ₄	74.72	111.10	83.44	81.86	3.225
		79.44	109.67	89.69	86.62	3.281
		78.31	109.72	-86.63	78.44	3.313
		80.44	110.09	72.28	84.79	3.035
[72]	Co C ₄₈ H ₄₀ N ₁₄	79.58	114.21	28.62	99.81	2.597
		70.90	111.98	87.80	81.32	3.260
[73]	Ni C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₆	84.76	113.82	20.233	100.7	2.566
		80.15	112.81	4.16	98.02	2.646
	Zn C ₁₄ H ₁₂ Cl N ₂ O ₂	87.23	111.54	59.30	89.60	2.915
[74]	Co ₂ C ₅₆ H ₄₈ N ₈ O ₈	88.34	114.35	23.42	98.96	2.639
[74]	Co C ₁₈ H ₂₄ Cl N ₆ O ₄	82.39	110.54	62.37	89.09	2.902
[75]	Ni C ₄₀ H ₄₀ Cl ₂ N ₈	69.72	114.33	-65.36	89.81	2.994
		89.23	114.05	42.59	95.94	2.729
	Zn C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₄	77.41	110.82	83.23	80.63	3.245
		75.26	111.32	86.29	79.30	3.302
		74.51	110.94	-87.70	78.68	3.325
		75.36	111.07	-85.80	79.36	3.302
		84.72	112.20	36.86	97.25	2.643
		85.43	112.30	38.77	96.79	2.646
87.23	112.38	45.11	95.16	2.734		
83.17	112.20	37.00	96.95	2.646		

Partie théorique

Dans un travail récent [76], une étude théorique détaillée basée sur des calculs de DFT sur le ligand 1-benzyl-1H-imidazole montre que le raccourcissement de la liaison C2-C3 et la torsion relativement faible du noyau imidazole sont les conséquences des interactions intermoléculaires des liaisons hydrogène, généralement de type N-H...O, qui conduisent à une délocalisation du noyau imidazole en comparant les distances interatomiques des différents complexes trouvés dans la littérature (**CSD version 5.40 ; Octobre.2019**).

Ces interactions relient des molécules successives via N1, ce qui se traduit par une forme de protonation dans le cycle imidazole. La redistribution des charges de N1 sur l'anneau imidazole est donc délocalisée et cela se traduit bien par le renforcement de la liaison C2=C3 et la diminution de la torsion du noyau imidazole dans la géométrie moléculaire du cristal par rapport à la molécule isolée. Les paramètres géométriques trouvés du cycle phényle monosubstitué sont en accord avec les valeurs expérimentales.

Selon la même référence, l'angle dièdre entre les plans de l'anneau est de 79,9°. En revanche, les deux plans sont perpendiculaires (88.54°) du ligand organique neutre selon Nielsen et al. Les cycles sont torsadés autour du fragment méthylène en raison de la répulsion stérique entre les atomes d'hydrogène H10-H42 ~ 2,31 Å et H2- H41 ~ 2,40 Å. (**Figure.9**).

D'une façon générale, c'est exclusivement trouvé dans notre complexe que la liaison hydrogène intra-ligand de type C-H...N en raison de l'encombrement stérique induit par les quatre ligands organiques.

Références

- [1] Rondu F, G. Le Bihan, Wang X, Lamouri A, Guardiola-Lemaitre B, Manechez D, Penicaud L, Ktorza A, Godfroid J.J, *J. Med.Chem*, 40 (1997) 3793.
- [2] (a) Antolini, M., Bozzoli, A., Ghiron, C., Kennedy, G., Rossi, T. and Ursini, A., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 9 (1999) 1023.
- (b) Wang, L., Woods, K.W., Li, Q., Barr, K.J., McCroskey, R.W., Hannick, S.M., Gherke, L., Credo, R.B., Hui, Y-H., Marsh, K., Warner, R., Lee, J.Y., Zielinsky-Mozng, N., Frost, D., Rosenberg, S.H. and Sham, H.L., *J. Med. Chem.*, 45 (2001) 1697.
- [3] J. Reedijk, *Rec.Trav.Chim.Pays Bas*, 88 (1969) 1451.
- [4] W.J. Eilbeck, F. Holmes, A.E. Underhill, *J. Chem. Soc. A* (1967) 757.
- [5] T. Otieno, M.J. Hatfield, S.A. Asher, A.I. McMulin, B.O. Patrick, S. Parkin, *Synth.React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 31 (2001) 1587.
- [6] J. Server-Carrió, E. Eseriva, J.-V. Folgado, *Transition Met. Chem.*, 21 (1996) 541.
- [7] C. Näther, M. Wriedt, I. Jeß, *Acta Crystallogr., Sect. E* 58 (2002) m63.
- [8] (a) J. Wang, X. Liu, Y. Sun, L. Yan, S. He, *J. Coord. Chem.* 64 (2011) 1554.
- (b) M. Devereux, M. McCann, D.O. Shea, R. Kelly, D. Egan, C. Deegan, K. Kavanagh, V. McKee, G. Finn, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 1023.
- [9] H. Tamura, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6870.
- [10] H. Tamura, H.; Imai, J. Kuwahara, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6870.
- [11] D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm* ,11 (2009) 2272.
- [12] John E. Bauman Jr., James C. Wang. *Inorg.Chem.* 3 (1964) 368
- [13] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad.Sci. USA.*, 103 (2006) 10186.
- [14] K. Müller-Buschbaum, S. Gomez-Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mater.* 19 (2007) 65.
- [15] A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* 47 (2011) 496.
- [16] R. J. Sundberg and R. B. Martin, *Chemical Reviews*, 74 (1974) 471.
- [17] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, 85 (1963) 3533
- [18] R. G. Pearson, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, vol. 83 (1986) 8440.
- [19] M. Andersson, J. Hedin, P. Johansson, J. Nordstroem, M. Nyden, *Journal of Physical Chemistry A*, 114 (2010) 13146.

- [20] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* ., 85 (1963) 3533.
- [21] R. G. Pearson, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 83 (1986) 8440.
- [22] (a) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley and Sons, New York, NY, USA, 4th edition, 2005.
- (b) J. G. Haasnoot, *Coordination Chemistry Reviews.*, 200 (2000) 131.
- (c) Wei Li, Hong-Peng Jia, Zhan-Feng Ju, Jie Zhang., *Crystal Growth & Design.*, 69 (2006) 2136.
- [23] D. Reddy, K. J. Akerman, M. P. Akerman, and D. Jaganyi, nucleophiles, *Transition Metal Chemistry*, 36 (2011) 593.
- [24] B. Barszcz, M. Gabryszewski, J. Kulig, and B. Lenarcik, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1986) 2025.
- [25] Barbara Barszcz, *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 2259.
- [26] X.L. Wang, P.P. Yang, Z.W. Li, C.L. Li, D.Z. Liao, *Inorg.Chim.Acta.*, 362 (2009) 1901.
- [27] M.K. Paira, T.K. Mondal, E.L. Torres, J. Ribas, C. Sinha, *Polyhedron*. 29 (2010) 3147.
- [28] J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve; *Polyhedron* 28 (2009) 2249.
- [29] B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* 205 (2000) 3.
- [30] F. M. Raymo, *Adv. Mater.* 14 (2002) 401.
- [31] G. Haberhauer, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* 2003 (2003) 3209.
- [32] Das Biswanath. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*.144 (2013) 223.
- [33] Gelens E. *Molecular diversity*. 10 (2006) 17.
- [34] (a) S. Manda, S. I. Khan, S. K. Jain, S. Mohammed, B. L. Tekwani, I. A. Khan, R. A. Vishwakarma, S. B. Bharate, *Bioorg.Med. Chem. Lett.*, 24 (2014) 3247.
- (b) J. Renou, M. Loidice, M. Arboléas, R. Baati, L. Jean, F. Nachon, P.Y. Renard, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 3947.
- (c) R. Otto, R. Penzis, F. Gaube, T. Winckler, D. Appenroth, C. Fleck, C. Tränkle, J. Lehmann, C. Enzensperger, *Eur. J. Med.Chem.*, 87 (2014) 63.
- (d) S. Manda, S. Sharma, A. Wani, P. Joshi, V. Kumar, S. K. Guru, S. S. Bharate, S. Bhushan, R. A. Vishwakarma, A. Kumar, S. B. Bharate, *Eur. J. Med. Chem.*, 107 (2016) 1.
- [35] (a) C. Pardin, A. R. Schmitzer and L. Leclercq, *Chem. Eur. J.*, 16(2010) 4686.
- (b) J. Z. Vlahakis, C. Lazar, I.E. Crandall, W. A. Szarek, *Bioorg.Med.Chem*, 18 (2010) 6184.
- [36] B. Cui, B. L. Zheng, K. He and Q. Y. Zheng, *J. Nat. Prod.*, 66 (2003) 1101.

- [37] Wang.X.X, Hao.J.M, Li.G.Y, Cui.GH.J.,*Chem.Crystallogr.*,45 (2015) 77.
- [38] C.F. Wu, W.Y. Chen, J.F. Lee., *J Colloid Interface Sci.*, 183 (1996) 236.
- [39] A.Y. Kovalevsky, T. Chatake, N. Shibayama, S.Y. Park, T. Ishikawa, M. Mustyakimov, Z. Fisher, P. Langan, Y. Morimoto., *J. Mol. Biol.*, 398 (2010) 276.
- [40] D. Goodgame, M. Goodgame, G.R. Canham, *Inorg. Chim. Acta.*, 6 (1972) 245.
- [41] Romero D. H, Victor E. T. Heredia, *Dec. J.Chem.Biochem.*, 2 (2014) 45.
- [42] Reed, C. A.; Landrum, J. T. *FEBS Lett.*, 106 (1979) 265.
- [43] V.Moreno , M.Font-Bardia , T.Calvet , J.Lorenzo , F.X. Avilés ,M. H.Garcia , T.S. Morais , A.Valente , M. P.Robalo., *J.Inorg.Biochem.*,105 (2011) 241.
- [44] Qing-Xiang Liu, Xiao-Jun Zhao, Xiu-Mei Wu, Su-Wen Liu, Yan Zang, Shu-Sheng Ge, Xiu-Guang Wang,Jian-Hua Guo,*Inorg.Chem.Comm.*, 11 (2008) 809.
- [45] Kristína Matelková, Lenka Kucková, Anna Mašlejová, Ján Moncol',Vladimír Jorík, Jozef Kožíšek., *Chemical Papers* (2015).
- [46] A.Świtlicka-Olszewska,J.Palion-Gazda,T.Klemens,B.Machura, J.Vallejo, J.Cano, F. Lloret,M.Julve., *Dalton Trans.*, 45 (2016) 10181.
- [47] Gui-Ying Dong, Tong-Fei Liu, Cui-Hong He, Xiao-Chen Deng, Xiao-Ge Shi,*Acta Cryst.* E67 (2011) m960.
- [48] Huan Lv, Lei Zhu, Yi-Qiang Tang and Jian-Mei Lu, *Appl.Organometal.Chem.*,28 (2014) 27.
- [49] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, 85 (1963) 3533
- [50] R. G. Pearson, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, vol. 83 (1986) 8440.
- [51] M. Andersson, J. Hedin, P. Johansson, J. Nordstroem, M. Nyden, *Journal of Physical Chemistry A*, 114 (2010) 13146.
- [52] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society.*, 85 (1963) 3533.
- [53] P.Kocięcka,A.M.Trzeciak ,*Applied Catalysis A: General* ,589 (2020) 117243
- [54] P.Krinchampa, K.Chainok,S.Phengthaisong ,S. Youngme, F.Kielard, N.Wannarit,*Acta Cryst.*, C72 (2016) 960.
- [55] C.Pettinari , F.Marchetti ,A.Cingolani ,A.Droz dov.,17 (1998) 1677
- [56] V.Moreno , M.Font-Bardia , T.Calvet , J.Lorenzo , F.X. Avilés ,M. H.Garcia , T.S. Morais , A.Valente , M. P.Robalo., *J.Inorg.Biochem.*,105 (2011) 241.
- [57] Kristína Matelková, Lenka Kucková, Anna Mašlejová, Ján Moncol',Vladimír Jorík, Jozef Kožíšek., *Chemical Papers* (2015).

- [58] A.Świtlicka, J.Palion-Gazda, B.Machura, J.Cano, F.Lloret, M.Julve., Dalton Trans., 48 (2019) 1404.
- [59] G.-Y. Dong, T.-F. Liu, C.-H. He, X.-C. Deng, X.-G. Shi.,Acta Cryst. E67 (2011) m960
- [60] Huan Lv, Lei Zhu, Yi-Qiang Tang and Jian-Mei Lu, Appl.Organometal.Chem.28 (2014) 27.
- [61] Hongjuan Li, Jufeng Suna,Xianping Dai., Acta Cryst. E65 (2009) m564
- [62] L.A. Yatsunyk, A.Dawson, M.D. Carducci, G.S. Nichol, F. Ann Walker, Inorg.Chem, 45 (2006) 5417.
- [63] L.A. Yatsunyk, A.Dawson, M.D. Carducci, G.S. Nichol, F. Ann Walker, Inorg.Chem, 45 (2006) 5417.
- [64] R.S. Gall, J.F. Rogers, W. P. Schaefer, G.G. Christoph., Inorganic Chemistry 15 (1976) 5135.
- [65] D.Lee, S.J. Lippard, Inorg.Chim.Acta.,341 (2002) 1.
- [66] J. Titiš, J. Hudak, J. Kozišek, A. Krutošikova, J. Moncol, D. Tarabova, R. Bocă, Inorg.Chim.Acta.,388 (2012) 106.
- [67] W.F. Gabrielli, S.D. Nogai, M.Nell, S.Cronje, H.G. Raubenheimer.,Polyhedron 34 (2012) 188.
- [68] Chih-Yuen Chen, Hon Man Lee., Acta Cryst. E62 (2006) m3328
- [69] R. Stibrany, Joseph. Potenza, H .J. Schugar, Acta Cryst. C49 (1993) 1561.
- [70] M.Trivedi, G.Singh, A.Kumar, N.P. Rath, Inorg.Chim.Acta. 438 (2015) 255.
- [71] Jian Fan,Carla Slebodnick, Diego Troya,Ross Angel, Brian E. Hanson., Inorg. Chem. 44 (2005) 2719
- [72] B.Sherino, S.Mohamad ,N.Suhana , A.Manan, H.Tareen, B.M. Yamin ,S.Nadiyah Abdul Halim., Transit .Met .Chem.43 (2018) 53.
- [73] Qing-Xiang Liu, Xiao-Jun Zhao, Xiu-Mei Wu, Su-Wen Liu, Yan Zang, Shu-Sheng Ge, Xiu-Guang Wang,Jian-Hua Guo,Inorg.Chem.Comm., 11 (2008) 809.
- [74] Xu-Jie Shen, Qin-He Pan,Li-Ping Xiao, Ru-Ren Xu, Acta Cryst. E61 (2005) m936.
- [75] S.Bibi, S.Mohammad, N.Suhana Abdul Manan, J.Ahmad,M.Afzal Kamboh, Sook Mei Khor, B.M. Yamin, S.Nadiyah Abdul Halim.,1141 (2017) 31.
- [76] A. Madanagopal, S. Periandy, P. Gayathri, S.Ramalingam, S. Xavier, vladimir K. Ivanov, Journal of Taibah University for Science 11 (2017) 975.

PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES EXPERIMANETALES

1-L'analyse par la diffraction des rayons X

Tous les monocristaux synthétisés étant de taille assez importante, supérieure à quelques millimètres ont été coupés et utilisés pour réaliser les structures par diffraction des rayons X sur monocristal. Les cristaux sélectionnés ont été positionnés sur le diffractomètre Oxford supernova muni d'un détecteur Atlas CCD doté une source au molybdène ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.7107 \text{ \AA}$) et d'un système de cryogénie permettant d'atteindre des températures de 100K permet de stabiliser les échantillons utilisés et de faciliter la collection de données. Une caméra CCD permet la localisation exacte du cristal sur le goniomètre (**Figure1**).



Figure.1. diffractomètre Oxford Supernova

Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes et les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide de la suite SHELX [1] qui ont révélé les atomes non hydrogénés des molécules. Les atomes d'hydrogène sont localisés par différence Fourier et introduit dans les calculs comme un modèle rigide avec des paramètres thermiques isotropes. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant la suite de programme WINGX. [3]

L'affinement final des structures en utilisant le programme SHELXL97 [2] conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré R et pondéré R_w avec une estimée correcte de la variance (G.O.F), exprimés par les relations suivantes :

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum[w(F_o^2)^2]}}$$

$$R1 = \frac{\sum | | F_o | - | F_c | |}{\sum | F_o |}$$

$$G.O.F = S = \{ \sum [w (F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p) \}^{1/2}$$

Les structures ont été dessinées avec les logiciels graphiques ORTEP-3 [4], MERCURY [5] et DIAMOND [6].

2-L'analyse thermique

Les mesures thermogravimétriques (ATG) associées aux analyses thermiques différentielles (DSC) ont été réalisées au moyen d'un appareil de marque Instrument Setaram TG92 (vitesse de chauffage de 10 °C/min (Service de Microanalyses université de Strasbourg (Strasbourg, France)).

3- Magnétisme

Les mesures de χ_{MT} ont été réalisées sur des échantillons sous forme des poudres cristallines dans le domaine de température 2-300 K en utilisant un magnétomètre de type Quantum Design SQUID MPMS-XL (**figure.2**).



Figure.2. magnétomètre SQUID MPMS-XL

4-La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés dans le domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} , à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), sur un spectrophotomètre «Nicolet 5700 FTIR » (**figure.3**), au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2), de l'Université de Lorraine à Nancy.



Figure.3. Spectrophotomètre Infrarouge de type Nicolet 5700

5-La spectroscopie UV-visible

Les spectres UV/vis ont été réalisés entre 350 et 800 nm à température ambiante avec un spectrophotomètre Cary 4000 Varian (**Figure.4**). Les solutions dans le méthanol à 95% à une concentration de 10^{-5} M ont été placées dans des cuves de quartz de 1cm. Toutes les mesures ont été réalisées au sein de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale « CHEMS » de l'université frères Mentouri Constantine.



Figure.4. Spectrophotomètre UV/Vis Cary 4000 Varian

Référence

- [1] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. J. *Appl. Cryst.* 27 (1994) 435.
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Göttingen (1997)
- [3] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 837
- [4] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849.
- [5] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 41 (2008) 466.
- [6] Brandenburg, K.; GbR, H.P. In *Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization*; 3.0 ed.; Crystal Impact: Postfach 1251, D-53002 Bonn.

CHAPITRE I

Introduction

L'un des objectifs stratégiques de l'ingénierie moléculaire est de synthétiser ces derniers avec des structures prévisibles et des propriétés intéressantes. Les défis dans le domaine englobent le contrôle délibéré de la structure, et donc les propriétés et la fonction, car de nombreux facteurs synthétiques jouent un rôle subtil dans la cristallisation des matériaux. Parmi les nombreux facteurs influents, la nature des solvants, le pH, le rapport molaire des réactifs et la température sont les quatre paramètres cruciaux qui déterminent l'architecture globale [1]. Dans ce chapitre nous allons montrer l'effet de ces paramètres majeurs sur la synthèse de plusieurs complexes afin de comprendre clairement leurs influences sur la nature de la liaison hydrogène et la formation de différentes structures.

Par variation des ces facteurs en utilisant la voie aqueuse, nous avons pu de synthétiser trois nouveaux complexes mononucléaires à base du cuivre(II) et du benzylimidazole de formules générales : $[\text{Cu}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_2], \text{NO}_3$ (**I**), $[(\text{L})_2\text{Cu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})], (\text{L}), \text{H}_2\text{O}$ (**II**), $2(\text{L})^+, [\text{CuCl}_4]^{2-}$ (**III**), (L=1-benzylimidazole). L'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux a montré que dans les trois unités asymétriques, le ligand benzylimidazole est coordonné au métal dans les deux premiers composés, et qu'il est protoné sans être coordonné dans le troisième. Le métal Cu(II) possède aussi trois géométries différentes : tétraédrique, octaédrique et pentagonale bipyramidale. La cohésion cristalline des trois composés est assurée par des liaisons hydrogène moyennes et faibles, de type N-H...O, O-H...O et C-H...O. Des interactions de type π - π et C-H... π , participent au maintien et à la stabilité de l'édifice cristallin de ces composés.

1. Synthèse des complexes

Complexe.I.

10 mL d'une solution aqueuse du nitrate du cuivre(II) trihydraté (1 mmol, 0,2416 g) et 10 ml d'une solution aqueuse du benzylimidazole (2 mmol, 0.236 g) ont été chauffées à 50 °C et mélangées et maintenues sous agitation pendant 20 minutes. Des cristaux bleus ont été séparés après une évaporation lente à température ambiante (12 à 15°C). Ces cristaux sont filtrés et lavés avec l'eau et l'acétone (**schéma.1**).

Complexe.II

Une solution méthanoïque (10 mL) du nitrate du cuivre trihydrate (1 mmol, 0,241 g) a été ajoutée à une solution aqueuse de benzylimidazole (2 mmol, 0.236 g). Le mélange des deux solutions est maintenu sous agitation pendant 20 min à température ambiante (12 à 15°C). Après 40 jours, des cristaux de couleur bleue ont été collectés par filtration, lavés à l'eau et séchés à l'air (**schéma.1**).

Complexe.III

Le complexe du cuivre(II) a été préparé par addition de 10 ml d'une solution aqueuse de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0,170 g) à 10 ml d'une solution aqueuse contenant 0,35 g (2 mmol, 0,3164 g) du benzylimidazole. Le mélange réactionnel est maintenu en chauffage à 60°C sous agitation pendant 30 minutes. La solution obtenue a été laissée au repos pendant plusieurs jours. Des cristaux bleus ont été récupérés après évaporation lente, lavés avec du méthanol puis séchés à l'air libre (12 à 15°C) (**schéma.1**).

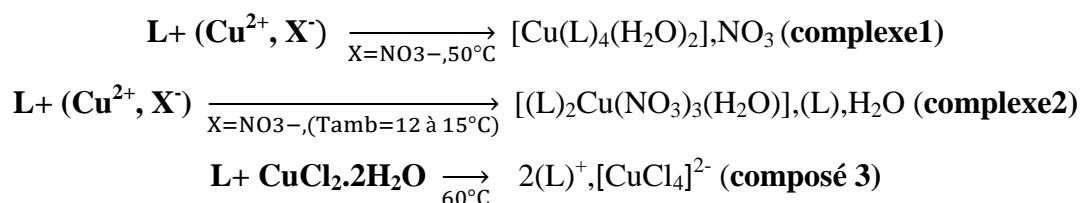


schéma.1. protocole réactionnel pour la synthèse des trois composés

2. Analyses spectrales

2.1. Analyse du spectre Infrarouge

Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés dans le domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} , à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), sur un spectrophotomètre « Nicolet 5700 FTIR » au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2), de l'Université de Lorraine à Nancy.

Les figures **1**, **2** et **3** représentent les spectres infrarouge des complexes **(I)**, **(II)** et **(III)** sur ces spectres on observe deux larges bandes caractéristiques situées vers 1516 et 1230 cm^{-1} pour **(I)** ; 1523 et 1237 pour **(II)** ; 1567 et 1243 cm^{-1} pour **(III)**, assignées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{N})$ et $\nu(\text{C}-\text{N}) + \nu(\text{C}-\text{C})$, respectivement indiquant la présence du ligand imidazole [2].

Les bandes caractéristiques du cycle imidazole dans le complexe passent aux nombres d'ondes plus élevés par rapport à l'imidazole [3]. Le décalage de ces bandes l'élongation est du à une augmentation de la rigidité du cycle imidazole résultant des interactions avec les ions Cu^{2+} [4]. La rigidité des anneaux imidazole a un effet significatif sur les structures de ces complexes du Cu(II) et modifie donc les propriétés de ces composés. D'autre part, des bandes à 1096 pour **(I)**, 1090 pour **(II)** et 1078 cm^{-1} pour **(III)**, sont attribuées à l'élongation symétrique C-H dans le plan de l'imidazole dans les complexes.

Dans les mêmes figures, l'élongation et l'étirement de la liaison de coordination Cu-ligand doivent être observés. Les bandes distinctes à 651 pour **(I)**, 651 pour **(II)** et 620 cm^{-1} pour **(III)** sont affectées aux vibrations $\pi(\text{NH})$ dans le plan du cycle imidazole [5].

En raison des liaisons hydrogène intermoléculaires dans ces complexes, les fréquences des modes $\pi(\text{NH})$ montrent un décalage vers les hautes fréquences, en comparaison du mode correspondant à 509 cm^{-1} dans le spectre IR de l'imidazole en raison de la coordination à l'ion $\text{Cu}(\text{II})$. [6]. On remarque aussi l'apparition des vibrations d'élongation (C-H) à 2427 pour (I), 2427 pour (II) et 2287 cm^{-1} pour (III) [7], tandis que les bandes situées à 3127 (I), 3133 (II) et 3142 cm^{-1} (III) sont associées à l'étirement asymétrique de N-H [7]. Ces valeurs de vibration de la bande $\nu(\text{N-H})$ sont décalées vers les plus hautes énergies s'accompagnent par un petit écart, ce qui suggère que le proton imidazolique du ligand forme des liaisons hydrogène intermoléculaires et provoque un dédoublement des bandes $\nu(\text{N-H})$ [8].

La présence de l'élongation de N-H et le pliage de N-H indique que le proton du ligand reste lié à la position N1 et que le pliage Cu-Ligand a lieu en position N2 [8]. De plus, les bandes intenses de 1383 cm^{-1} pour (I) et large bande à 1387 cm^{-1} pour (II) peuvent être attribuées aux anions nitrate NO_3^- [9].

Une large bande d'absorption d'intensité moyenne se trouve dans la région $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ est observée en (I) et (II) est due aux vibrations d'élongation (symétrique et antisymétrique) des liaisons O-H de la molécule d'eau [10].

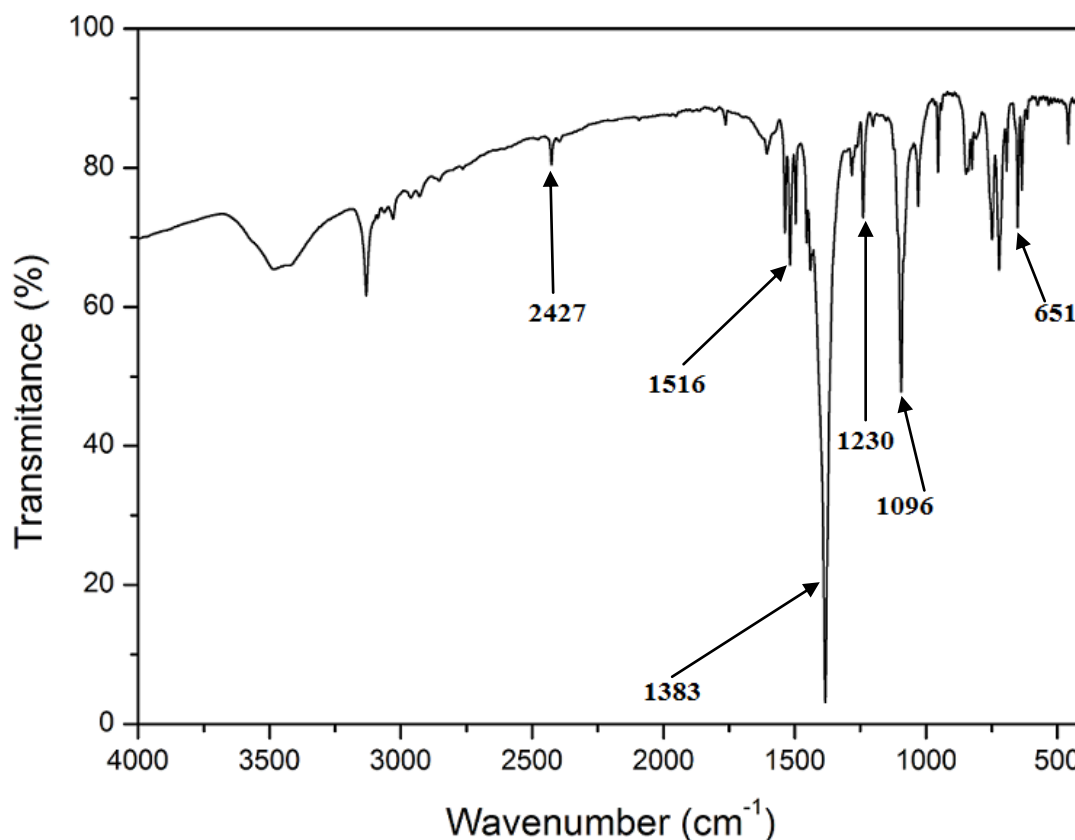


Figure.1. spectre infrarouge du complexe (I)

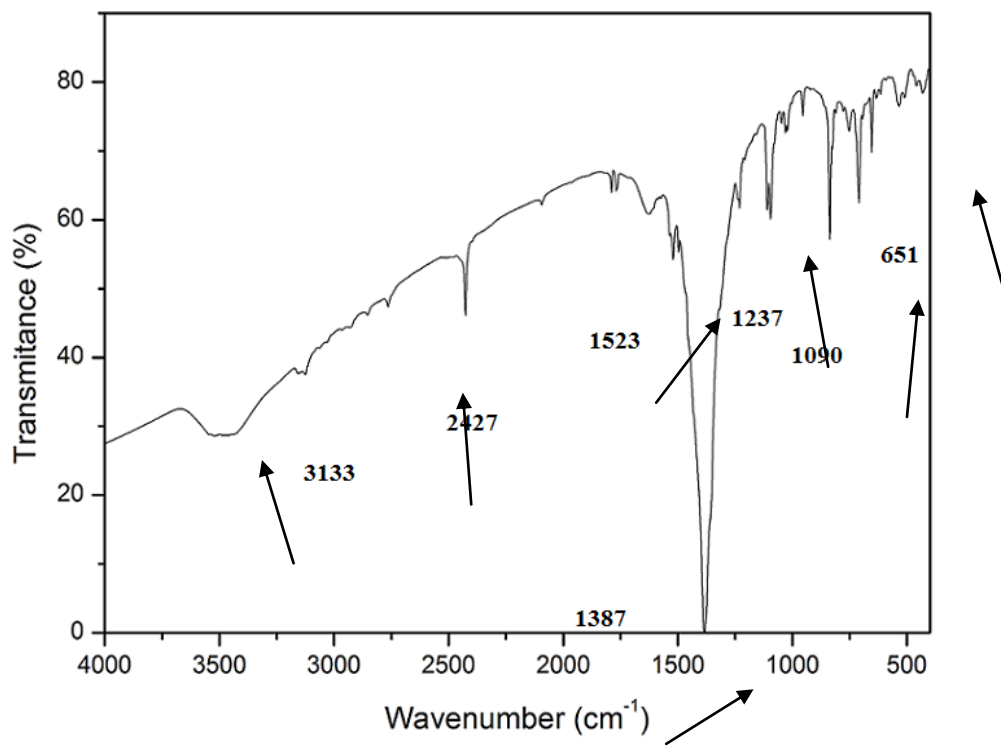


Figure.2. spectre infrarouge du complexe (II)

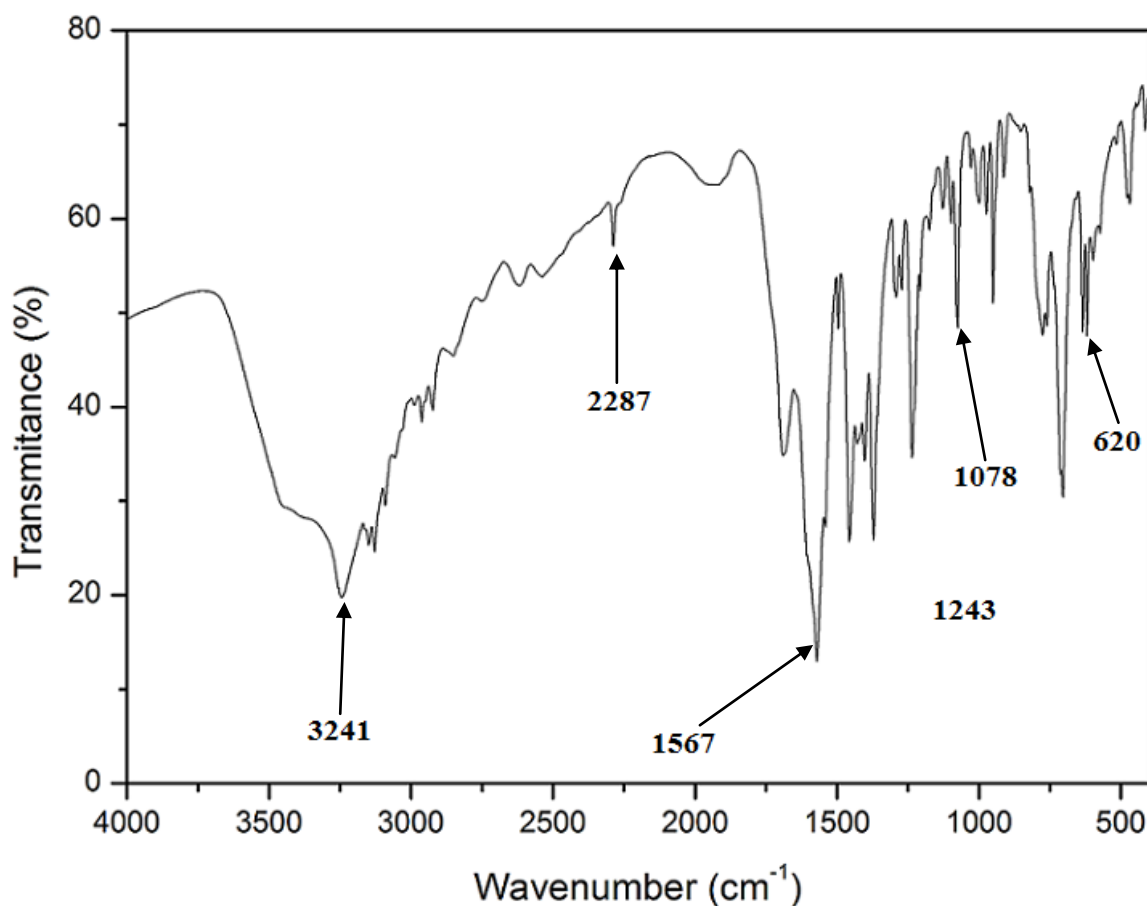


Figure.3. spectre infrarouge du complexe (III)

2.2. Etude spectroscopique dans l'ultraviolet

Le spectre électronique du complexe (I) représenté sur la **Figure.4**, montre l'existence d'une bande à 688 nm assignable au transfert de charge relative à une géométrie octaédrique [11]. Sur la même figure, nous observons une large bande qui se localise entre vers 426 nm attribuée à une transition intra-ligand de type $n \rightarrow \pi^*$. Ces résultats sont similaires avec d'autres complexes octaédriques contenant le fragment *Trans*-CuN₄O₂ [12].

En outre, une autre large bande a été détecté vers 291 nm caractérisant la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans les noyaux imidazolique [13].

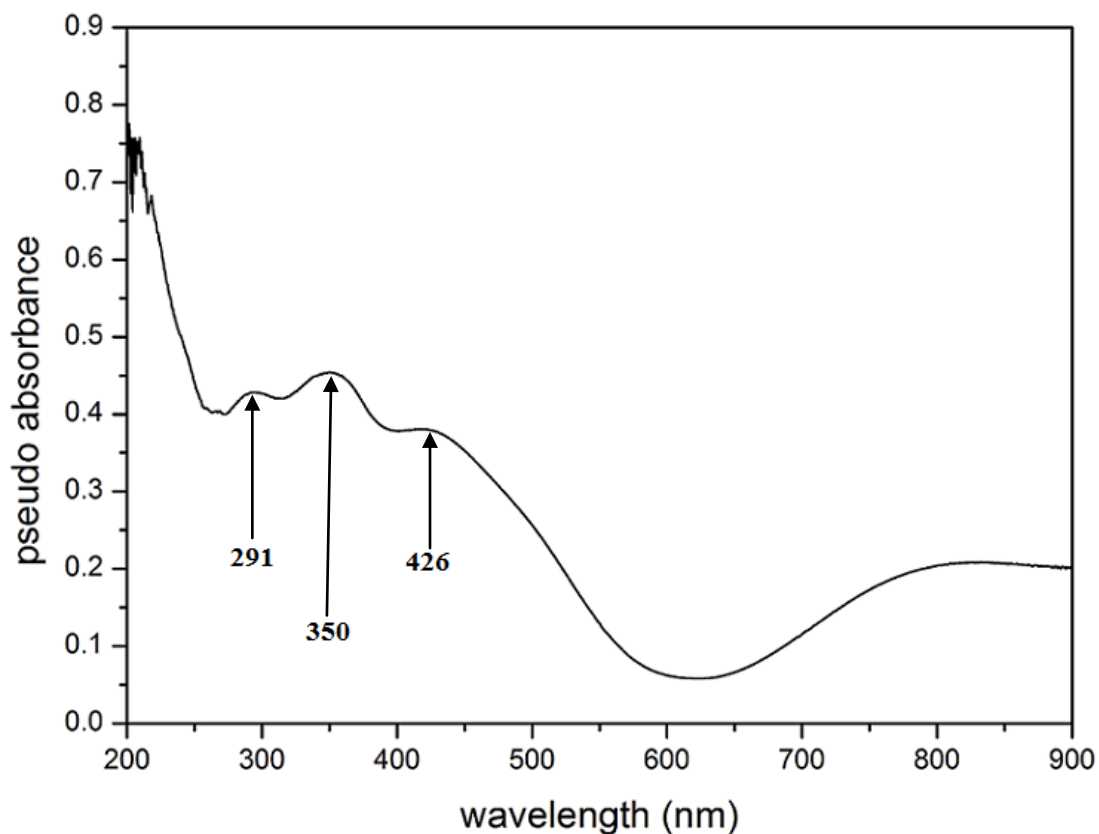


Figure.4. spectre UV-vis du complexe (I)

Le spectre UV-Visible du complexe (III) présente trois bandes d'absorption d'intensité variable. Une forte bande située vers 266 nm est assignée au transfert intra-ligand de $\pi-\pi^*$ du noyau imidazolique [13]. Une deuxième bande moins intense à 305 nm correspond à une transition intra-ligand de type $n \rightarrow \pi^*$. Alors que la troisième bande est large ; observée à 623 nm et attribuée à la transition de transfert de charge du ligand vers le métal.

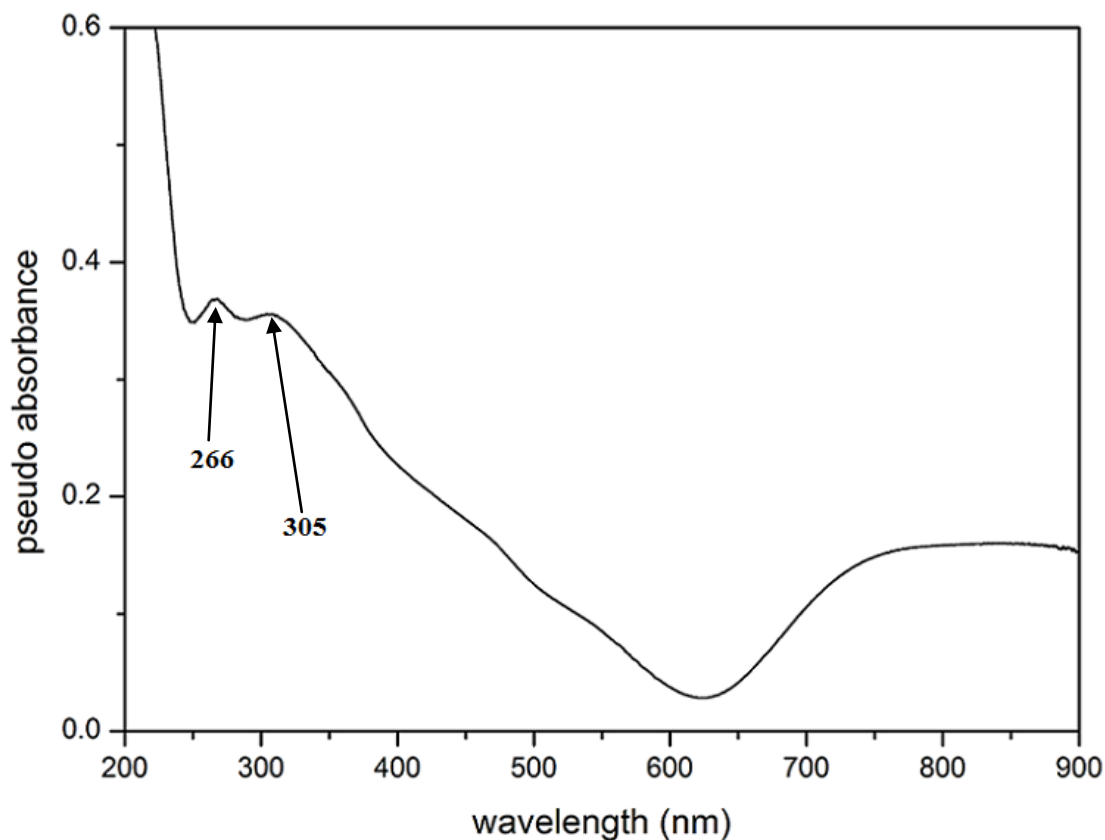


Figure.5. spectre UV-vis du complexe **(II)**

Dans le spectre du composé **(III)**, on observe un pic caractéristique à 265 nm Correspond à une transition de transfert de charge $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cl}^-$, présenté souvent dans la littérature pour d'autres complexes a base du Cuprate [14].

Trois autres larges bandes situées vers 642, 665 et 700 nm caractérisant les transitions ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$; ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_2$ et ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$ [15].

Ces trois bandes sont attendues et correspondes à la géométrie tétraédrique du groupement cuprate avec la symétrie tétragonale (C_{4v}) [16]. Par contre, si l'anion a une symétrie rhombique (D_{2h}) ; on aura quatre bandes [17].

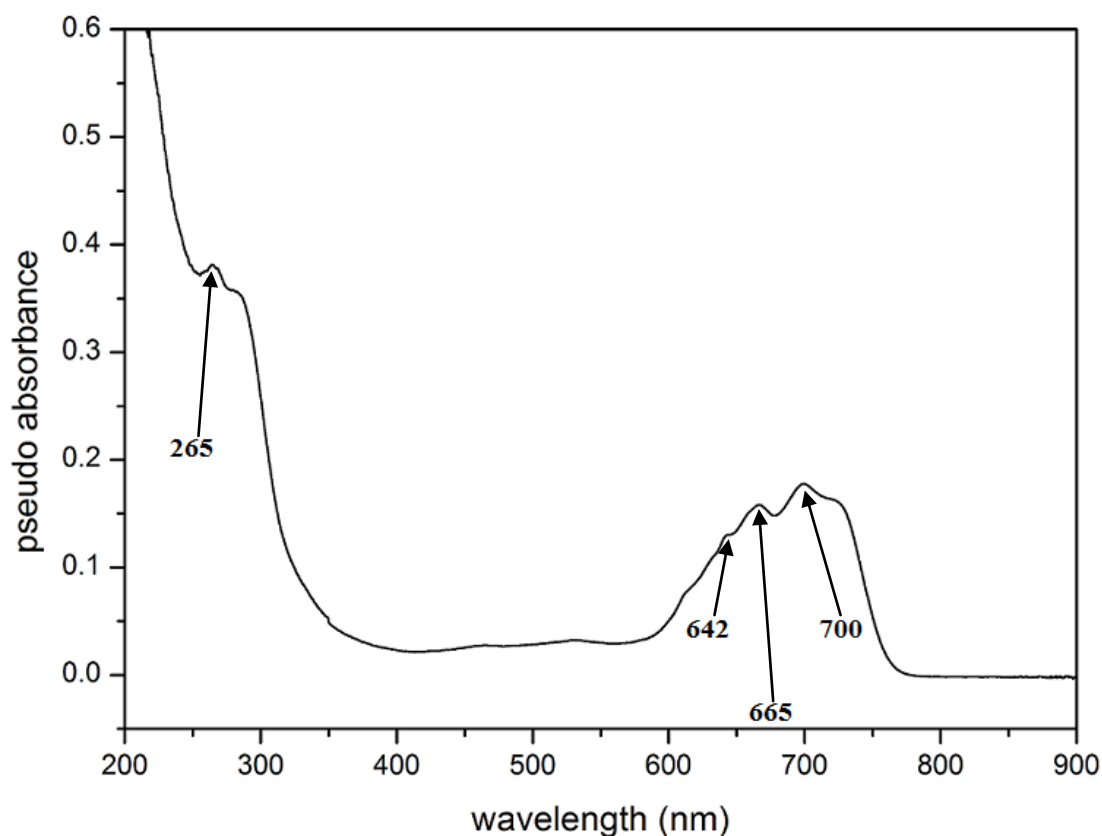


Figure.6. spectre UV-vis du composé (3)

3. Etude cristallographique

Les données cristallographiques ont été collectées sur un diffractomètre Oxford Diffraction Supernova avec un rayonnement de Mo-K α monochromatique au graphite. Les détails sont donnés dans le tableau.1. Les structures ont été résolues par des méthodes directes avec SIR-92, [18] qui ont révélé les atomes non hydrogénés des molécules. L'affinement a été effectué par les méthodes de moindres carrés à matrice complète basées sur F^2 avec SHELXL-97 [19] à l'aide du programme WINGX [20]. Tous autres les atomes que l'hydrogène ont été affinés avec des paramètres thermiques anisotropes. Les atomes de H ont finalement été inclus dans leurs positions calculées. Les structures ont été dessinées avec le logiciel graphique ORTEP-3 [21].

Les atomes d'hydrogène liés aux atomes du carbone des cycles benzéniques et imidazolique ont été placés par calcul géométrique tel que C-H = 0.93 Å, N-H = 0.85 Å, avec $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ et $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(N)$.

La géométrie des molécules d'eau ont été contraints en fixant la valeur de la longueur de liaison O-H à 0,85 Å et la distance H-H à 1,93 Å, afin que l'angle H-O-H se rapproche de la valeur idéale 109,28°. Les détails de l'affinement structural sont rassemblés dans le

Tableau.1. Les coordonnées atomiques réduites et les facteurs d'agitation thermique équivalents sont rapportés dans l'annexe. I.

Tableau 1 : Données Cristallographiques des composés **I, II** et **III**

Complexe	(I)	(II)	(III)
Données cristallographiques			
Formule chimique	Cu _{0.50} C ₂₀ N ₅ O ₄ H ₂₂	C ₂₀ H ₂₅ Cu N ₇ O ₁₁	Cu C ₂₀ N ₄ H ₂₂ Cl ₄
M (g.mol⁻¹)	428.2	603.01	523.77
Système	Monoclinique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>
a (Å)	10.84610(1)	8.8812(2)	11.729(6)
b (Å)	18.1566(2)	12.5705(3)	13.869(1)
c (Å)	10.9271(1)	13.1873(3)	14.350(1)
α (°)	90	105.053(2)	90
β (°)	110.2610(1)	104.571(2)	97.602(2)
γ (°)	90	109.149(2)	90
V (Å³)	2018.71(3)	1248.19(5)	2313.88(6)
Z	4	2	4
μ (mm⁻¹)	0.607	0.949	1.420
d (g.cm⁻³)	1.409	1.604	1.503
F (000)	894	622	262
Conditions d'enregistrement			
Diffractomètre: Oxford Diffraction Supernova			
Radiation Kα du Mo λ = 0.71073 Å			
Température (K) :100			
Monochromateur: graphite			
θ	6 → 36°	2.86 → 32.89°	2.8 → 33°
h	-17 → 17	-13 → 13	-16 → 16
k	-30 → 30	-19 → 19	-19 → 19
l	-18 → 18	-20 → 20	-20 → 20
Réflexions mesurées	60325	78395	107108
R_{int}^a	0.034	0.026	0.080
Réflexions indépendantes	9530	8889	8459
Réflexions I>2σ(I)	8319	8241	6093
Affinement			
R1^b, wR2^c (I>2σ(I))	0.0378, 0.0843	0.0284, 0.0706	0.063, 0.1274
S^d	1.049	1.041	1.057
Fourrier final			
(Δ/σ) max	0.059	0.059	0.119
Δρmax (e.Å ⁻³)	0.616	0.54	0.801
Δρmin (e.Å ⁻³)	-0.553	-0.504	-1.187

$$^a R(int) = \Sigma(F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle) / \Sigma(F_o^2)$$

$$^b RI = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|.$$

$$^c wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

d Goodness-of-fit S = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$, où n est le nombre de réflexions et p le nombre de paramètres.

3.1. Description structurale

Il est bien connu que la cristallisation, la structure et la morphologie des composés ne dépendent pas seulement des blocs de construction, mais qu'elles sont basées sur de nombreuses conditions synthétiques telles que le sel, le rapport molaire, la température et le type de solvant.

Les trois composés présentés dans cette partie sont formés par le même ligand, le benzyimidazole et le même métal qui est le cuivre (II). La diffraction des rayons X nous a permis de constater que la différence du contre ion, dans le cas du métal, et de la température de réaction a donné trois composés complètement différents. En effet l'utilisation du nitrate de cuivre a permis l'obtention de deux complexes de coordination suivant la température de réaction (composés **(I)** et **(II)**), alors que l'utilisation du chlorure de cuivre a abouti à un composé hybride organique- inorganique (composé **(III)**).

La **figure.7** représente les unités asymétriques de ces trois composés **(I)**, **(II)** et **(III)**, où l'on remarque que dans le premier cas (composé **(I)**), le cuivre est positionné sur un centre d'inversion, et est coordonné à deux ligands benzyimidazole et une molécule d'eau asymétriques, et que la charge est contrebalancée par un anion nitrate. Pour le deuxième cas, (composé **(II)**), l'atome de cuivre est coordonné à trois anions nitrate, un ligand benzyimidazole et une molécule d'eau. La charge est contrebalancée dans ce cas, par un cation benzyimidazole monoprotoné (**Figure.7c**). Dans le cas du troisième composé, par l'utilisation du chlorure de cuivre, le ligand ne s'est pas coordonné au cuivre et on a obtenu un composé hybride basé sur une partie organique formée par deux cations benzyimidazole monoprotonés et une partie inorganique formée par l'anion tetrachlorocuire (II) (**figure.7c**).

Le ligand benzyimidazole est un composé organique formé de deux cycles, un imidazole et l'autre benzénique, liés par un $-CH_2$. Sur ce ligand on a un seul site libre soit pour la coordination ou pour la protonation qui est l'atome d'azote N1.

Dans la structure cristalline du composé **(I)**, qui est un complexe de la forme $[ML_6]^+$ on a deux ligands benzyimidazole coordonnés à l'atome de cuivre *via* le doublet libre de leur atome d'azote N1 (**Figure.7a**). L'atome de cuivre qui est en position spéciale (centre

d'inversion) de multiplicité 0.5 possède ainsi une charge (+1) qui est équilibrée par la charge (-1) de l'anion nitrate. Cet atome de cuivre possède une géométrie octaédrique de type CuN_4O_2 , dont la base est formée par deux ligands organiques (A et B) en position *Trans* et deux autres symétriques par l'effet du centre d'inversion. Les deux positions apicales sont occupées par deux molécules d'eau symétriques. Les angles de liaisons N-Cu-N et N-Cu-O sont comparables avec ceux observés dans les structures avec une géométrie similaire CuN_4O_2 [22]. (Figure.7-8 ; Tableau.2-4)

Tableau .2: Longueurs (Å) et dans le complexe (I)

Longueurs de liaisons (Å)	angles (°)
Cu-O1w=2.423(3)	O1w-Cu-N1a = 92.41(3)
Cu-N1a=2.030(3)	O1w-Cu-N1b = 89.49(3)
Cu-N1b=2.01(1)	N1a-Cu-N1b = 87.08(3)

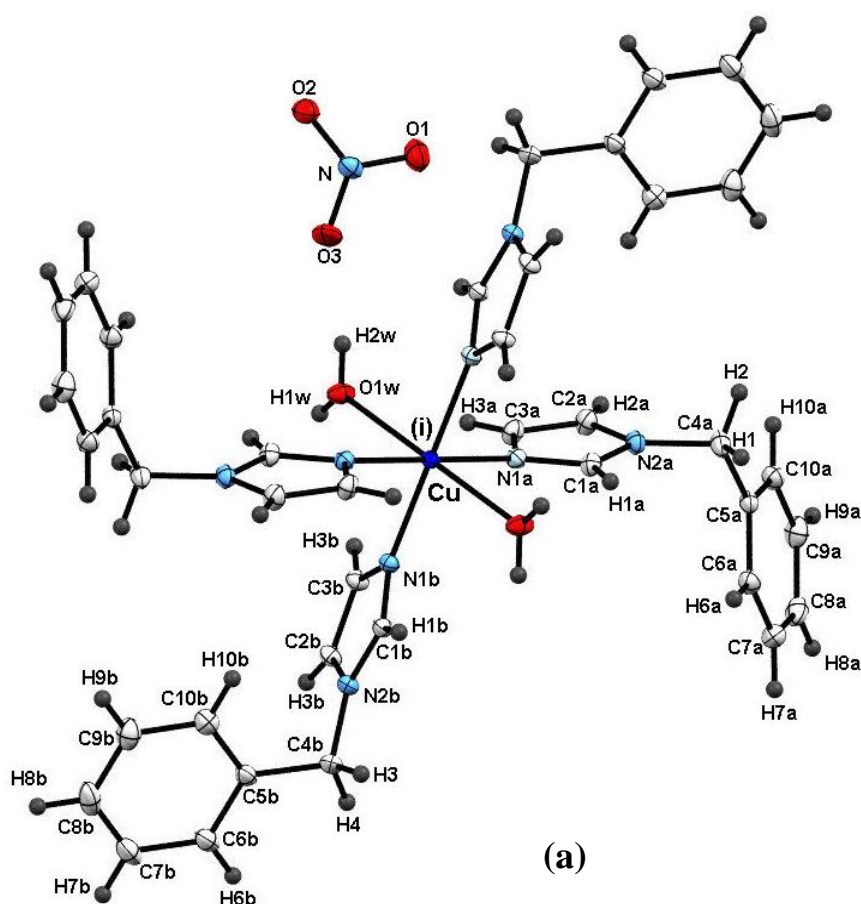


Figure7a. La molécule du complexe (I),

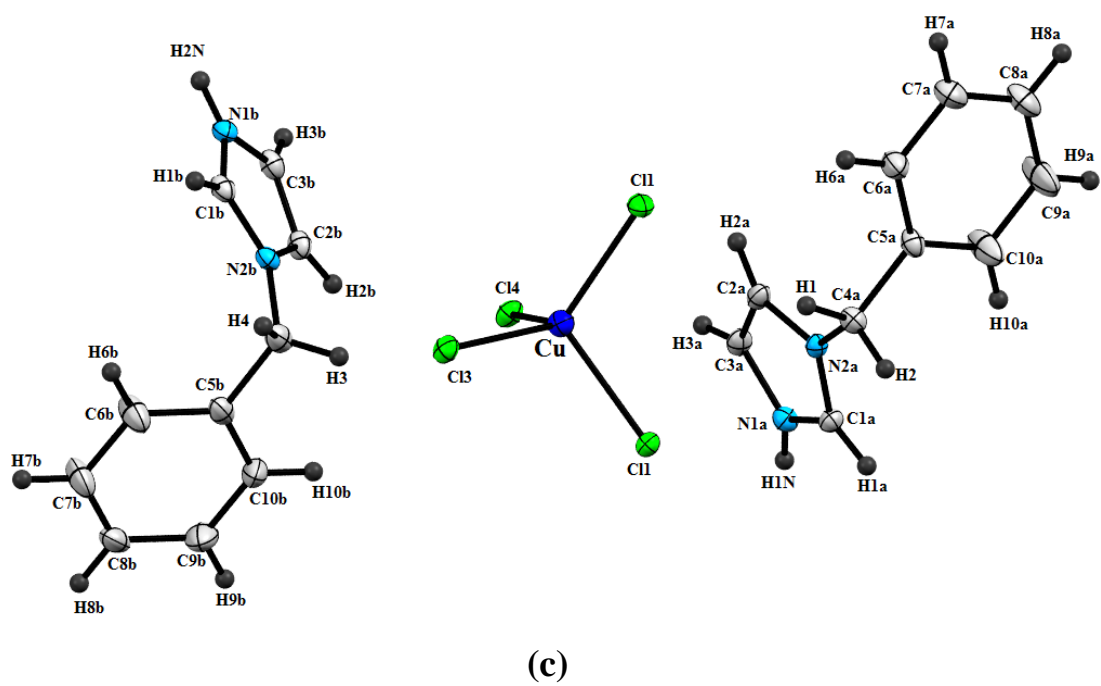
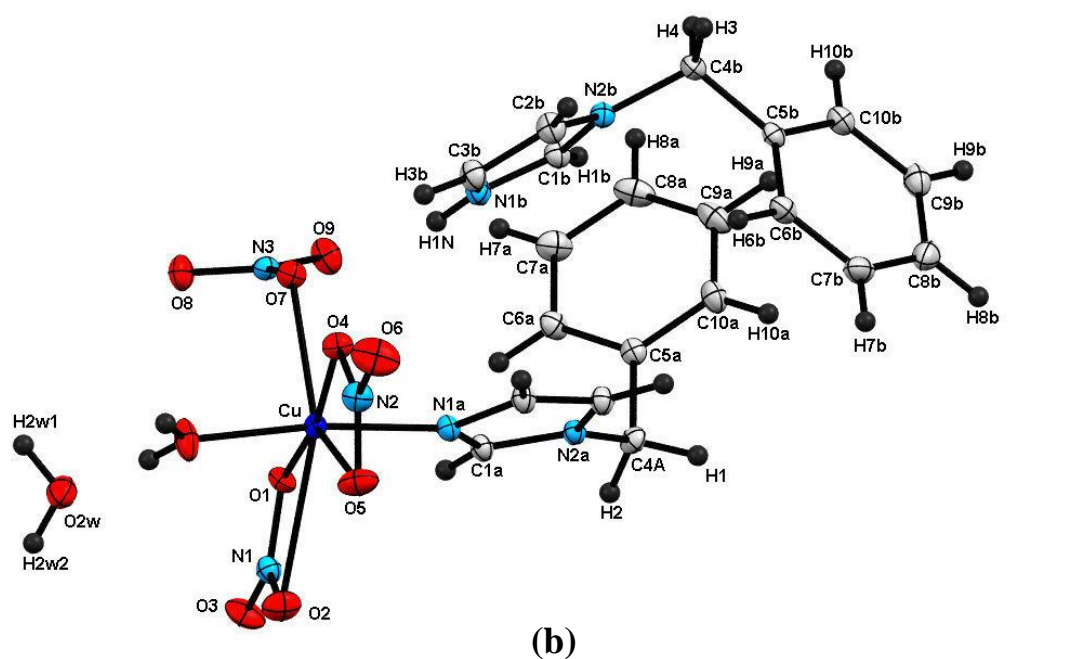


Figure7c. Les structures des complexes (II) et (III)

(a : (i) : -x, -y, -z)

Pour le composé (**II**), qui est un complexe, monohydraté, de type $[ML_4X_3]^-$, le cuivre possède une géométrie bipyramidale à base pentagonale dont la base est formée par deux anions nitrate coordonnés par deux atomes d'oxygène chacun de type (LX), et d'un troisième nitrate *via* son atome d'oxygène de type (X). Les deux positions apicales de cette bipyramide sont occupées par le ligand benzylimidazole d'une part et d'une molécule d'eau d'autre part, qui constituent deux ligands de type (L). La charge négative de ce complexe est équilibrée par un cation benzylimidazole protoné au niveau de l'atome d'azote N1 (**figure.7b,8**). Cette géométrie pour les métaux de transition avec une distribution non sphérique d'électrons est relativement rare en raison de l'absence de l'énergie de stabilisation du champ cristallin [23]. Le premier complexe à base du cuivre(II) a été élaboré par Dennis Wester et ses collaborateurs en 1974 [24], s'en suit des composés à base de V(III) [25], de Fe(II), de Co(II) et Zn(II) [26]. En fait, une recherche récente basée sur le nombre de complexes de métaux de transition trouvés dans la Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.40, Novembre 2018) révèle que les complexes à sept coordinations ne représentent que 1,8 % du nombre total de structures rapportées.

Tableau .3: Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) dans le complexe (**II**)

Longueurs de liaisons (Å)			
Cu1-O1	2.0031(1)	Cu1-O1W	1.9343(1)
Cu1-O2	2.708(2)	Cu1-O4	1.9845(1)
Cu1-O5	2.672(1)	Cu1-O7	2.3951(1)
Cu1-N1	1.958(2)		
Angles de liaisons (°)			
O1-Cu1-O1W	89.39(6)	O1-Cu1-O2	52.31(4)
O1-Cu1-O4	167.41(4)	O1-Cu1-O5	137.97(4)
O1-Cu1-O7	80.02(4)	O1-Cu1-N1	92.39(5)
O1W-Cu1-O4	88.55(6)	O1W-Cu1-O2	86.11(5)
O1W-Cu1-O5	77.43(5)	O1W-Cu1-O7	93.66(5)
O1W-Cu1-N1	172.82(5)	O2-Cu1-O4	139.84(4)
O2-Cu1-O5	86.73(4)	O2-Cu1-O7	132.33(4)
O2-Cu1-N1	89.47(5)	O4-Cu1-O5	53.32(4)
O4-Cu1-O7	87.71(4)	O4-Cu1-N1	91.19(5)
O5-Cu1-O7	139.73(4)	O5-Cu1-N1	96.68(5)
O7-Cu1-N1	93.51(5)		

Le composé **(III)** quant à lui, est un composé hybride organique-inorganique formé de deux cations benzylimidazole monoprotonés au niveau de N1 et d'un anion tetrachlorocuvivre (II). L'atome de cuivre dans ce cas possède une géométrie tétraédrique légèrement déformée avec des distances Cu-Cl qui varient entre 2.267(2) Å et 2.294(1) Å et des angles de liaison Cl-Cu-Cl centre 103.46(2)° et 113.18(2)° (**Figure7c,8a-b ; tableau.4**). Les distances et les angles de liaisons dans le groupement CuCl_4^{2-} sont identiques à ceux déjà rencontrés dans d'autres tetrachlorocuvivre (II) connus dans la littérature [27].

Tableau .4: Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) dans le composé **(III)**

Longueurs de liaisons (Å)			
Cu-Cl2	2.2868(6)	Cu-Cl1	2.2749(7)
Cu-Cl3	2.2944(6)	Cu-Cl4	2.2670(7)
angles (°)			
Cl1-Cu-Cl2	109.72(2)	Cl1-Cu-Cl4	113.18(2)
Cl3-Cu-Cl4	107.49(3)	Cl2-Cu-Cl4	109.29(2)
Cl1-Cu-Cl3	113.22(3)	Cl2-Cu-Cl3	103.45(2)

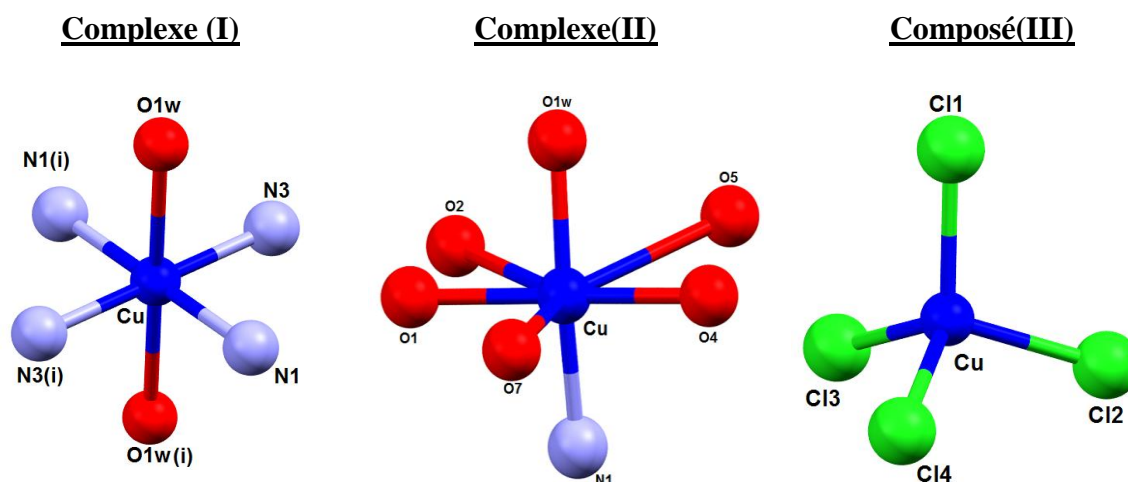


Figure.8a. la forme squelette des trois composés

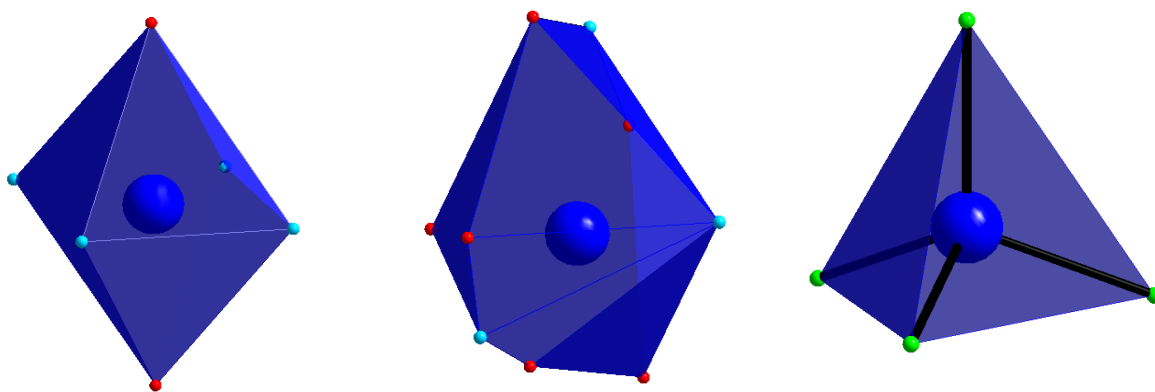


Figure.8b. les différentes géométries du cuivre(II) dans les trois composés

3.2. Le ligand organique

Dans les différentes structures, le ligand benzylimidazole adopte deux formes : une neutre et l'autre protonée. Ces deux formes peuvent se trouver seules dans le composé ((**I**) et (**III**)), ou simultanément comme dans le composé (**II**). Ce ligand est un π donneur via son atome d'azote, qui est susceptible de donner une paire électronique aux orbitales d du métal. Il présente un seul site de coordination correspondant à cet atome d'azote **figure.9**.

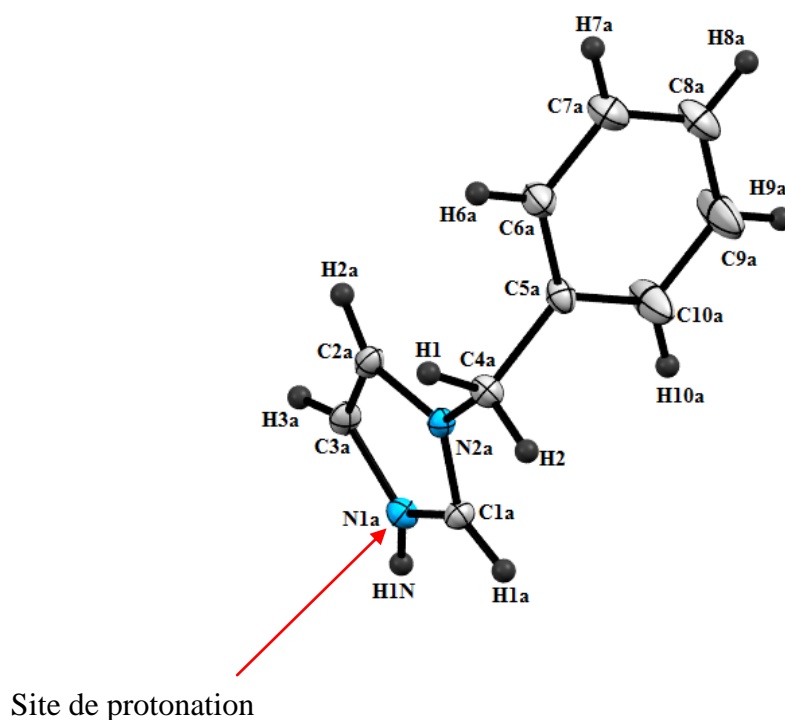


Figure.9.site de protonation du ligand benzylimidazole

La recherche bibliographique sur les composés ayant la même matrice organique, a révélé que cette dernière est toujours protonée au niveau de l'atome N(1), seul site susceptible de recevoir un proton. Ce type de protonation est observé au niveau des composés contenant le même cation comme 1-Benzylimidazolium hexafluorophosphate-1-benzylimidazole [28]. La protonation de ce dérivé est confirmée en général par la diffraction des RX par l'ouverture de l'angle interne C1a-N1a-C3a. Dans le cas de nos deux composés, cet angle est de 106.06(7) pour (I), 106.31(II) et 109.69(2) Å pour (III), respectivement, montrant que pour le composé (I) et contrairement au (III), le benzylimidazole n'est pas protoné, alors que dans le composé (II) on observe les deux cas : un ligand non protoné et un contre ion protoné [28].

Les cycles imidazoles et benzéniques formants les entités organiques sont plans et réguliers. Les distances C-C et C-N des deux cycles dans les trois composés sont proches et comparables à celles trouvées dans la littérature [29] (Tableau.5).

Tableau.5. Liste des distances et longueurs de liaison du ligand organique

Distances(Å)	(I)		(II)		(III)	
Cycle imidazole						
Ligand	A	B	A	B	A	B
N1-C1	1.326(3)	1.326(1)	1.331(2)	1.329(2)	1.328(3)	1.333(3)
N1-C3	1.380(1)	1.381(1)	1.384(2)	1.377(2)	1.374(4)	1.378(3)
N2-C1	1.348(1)	1.348(1)	1.343(2)	1.335(2)	1.328(3)	1.331(3)
N2-C2	1.375(4)	1.376(1)	1.379(2)	1.382(2)	1.388(3)	1.382(3)
C2-C3	1.365(1)	1.364(1)	1.363(2)	1.356(2)	1.349(4)	1.349(4)
Angles (°)						
C1-N1-C3	106.06(7)	106.20(6)	106.14(1)	109.07(1)	109.3(2)	109.7(2)
C1-N2-C2	107.63(7)	107.63(7)	107.84(1)	108.82(1)	108.8(2)	109.0(2)
Cycle Benzène						
C5-C6	1.393(1)	1.396(2)	1.395(2)	1.390(2)	1.3931(11)	1.3962(13)
C6-C7	1.389(3)	1.394(1)	1.389(2)	1.392(2)	1.3893(13)	1.3940(15)
C7-C8	1.3899(1)	1.394(1)	1.392(3)	1.389(3)	1.3899(14)	1.3837(17)
C8-C9	1.388(2)	1.384(1)	1.391(3)	1.393(3)	1.3882(14)	1.3837(17)
C9-C10	1.392(1)	1.395(1)	1.394(2)	1.394(2)	1.3919(14)	1.3955(15)
C5-C10	1.393(1)	1.393(1)	1.395(2)	1.394(2)	1.3927(12)	1.3928(13)

L'angle dièdre entre les deux cycles aromatiques dans les trois composés **(I)**, **(II)** et **(III)** varie de $69.46(2)^\circ$ à $83.67(3)^\circ$ (**Figure.10**). Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées dans le même dérivé qu'il soit coordonné ou pas [30].

Complexe. I	
N2A-C4A-C5A	79.53 (1) $^\circ$
N2B-C4B-C5B	82.53 (1) $^\circ$
Complexe. II	
N2A-C4A-C5A	69.46 (2) $^\circ$
N2B-C4B-C5B	81.55 (2) $^\circ$
Complexe.III	
N2A-C4A-C5A	83.67 (3) $^\circ$
N2B-C4B-C5B	76.46 (2) $^\circ$

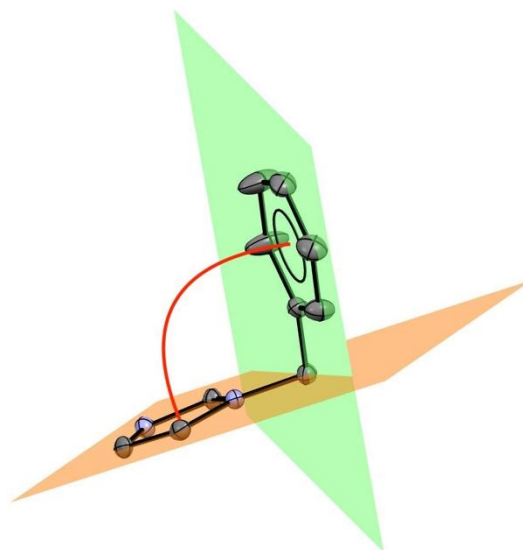


Figure.10. L'angle dièdre entre les deux cycles aromatiques

3-3-Empilement cristallin et liaisons hydrogène dans les trois composés **(I)**, **(II)** et **(III)** :

Les structures des trois composés sont bâties essentiellement sur un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. Pour les deux premiers composés **(I)** et **(II)**, Les liaisons hydrogène les plus importantes sont de type O-H...O mettant en jeu les molécules d'eau et les anions nitrates (**Tableau.6**). Ces liaisons forment dans les deux cas des couches bidimensionnelles ou réseau tridimensionnelle formées d'alternances de cycles avec différents motifs. Ces deux molécules occupent des places opposées dans les deux composés, en effet, dans le premier cas la molécule d'eau est coordonné au métal et l'anion nitrate joue le rôle du contre ion, alors que dans le deuxième cas l'anion nitrate est coordonné au métal et la molécule d'eau est présente en tant que solvant. Cette différence affecte directement les motifs et les formes des liaisons O-H...O. Pour le cas du composé **(I)**, ces liaisons hydrogène forment des cycles de motif $R^4_6(28)$ [31] donnant ainsi des couches bidimensionnelles se développant parallèlement au plan (bc) (**Figure.11**). Les cages formées par ces cycles sont vides et le ligand organique se retrouve à la limite extérieure de ces dernières. Cependant, et pour le cas du composé **(II)**, ces liaisons hydrogène forment une double chaîne qui se développe suivant l'axe a et qui est

basée sur une alternance de cycles dont le plus important et le plus clair est le $R^4_2(12)$ [31] (Figure.12). La tridimensionnalité des deux structures est assurée par les liaisons hydrogène impliquant le ligand benzylimidazole.

Tableau.6. Liaisons hydrogène des trois complexes

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Complexe (I)				
O1w-H1w O2 ^(iv)	0.850	1.930(1)	2.7661(1)	167.8(1)
O1w-H2w O1	0.842	1.930(1)	2.7540(1)	165.8(1)
C1-H1 O1w ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9300	2.470(1)	3.0436(2)	120.00
C2-H2 O3	0.9300	2.5000	3.3562(1)	153.00
C12-H12 O3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9300	2.5700	3.4888(1)	172.00
C14-H14b O3 ^(iv)	0.9700	2.4600	3.4083(1)	166.00
C18-H18 O2 ^(iv)	0.9300	2.4600	3.3405(2)	158.00

Codes de symétrie : (iii) -x,-y,-z ; (vi) x, 1/2-y, 1/2+z

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Complexe (II)				
N6-H6N...O7	0.8800	2.4000	2.965(1)	122
N6-H6N...O9	0.8800	2.0200	2.879(2)	165
O1w-H10w...O7 ⁽ⁱⁱ⁾	0.8100	2.4800	2.989(1)	122
O1w-H10w...O8 ⁽ⁱⁱ⁾	0.8100	2.0600	2.865(2)	171
O1w-H11w...O2w	0.7900	1.9100	2.697(2)	172
O2w-H20w...O1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.8700	1.9900	2.8448(16)	167
O2w-H21w...O3 ⁽ⁱ⁾	0.8400	2.0700	2.912(2)	178
C2-H2...O4	0.9500	2.4300	2.8997(19)	111
C3-H3...O6 ⁽ⁱ⁾	0.9500	2.4800	3.068(2)	120
C12-H12...O8	0.9500	2.5100	3.298(2)	140
C16-H16...O6	0.9500	2.4300	3.326(2)	158
C17-H17...O6 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9500	2.5800	3.471(2)	157
C5-H51...O5 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9900	2.3600	3.262(2)	150
C5-H52...O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9900	2.5800	3.1428(18)	116
C14-H142...O9	0.9900	2.4200	3.405(2)	174

Codes de symétrie : (i) x,y,z ; (ii) -x,-y,-z

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Complexe (III)				
N1A-H1A...Cl2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.8600	2.560	3.223(2)	134
N1A-H1A...Cl3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.8600	2.5400	3.209(2)	135
N1B-H1N...Cl3 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.8600	2.4200	3.134(2)	140
N1B-H1N...Cl4 ^(iv)	0.8600	2.7800	3.313(2)	121
C1A-H1A...Cl1 ^(iv)	0.9300	2.6600	3.504(3)	151
C1B-H1B...Cl4 ^(iv)	0.9300	2.8100	3.339(3)	117
C3A-H3A...Cl4 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9300	2.6100	3.513(3)	164
C3B-H3B...Cl2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9300	2.7700	3.552(3)	142
C4B-H4...Cl3 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9700	2.7700	3.624(3)	148

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

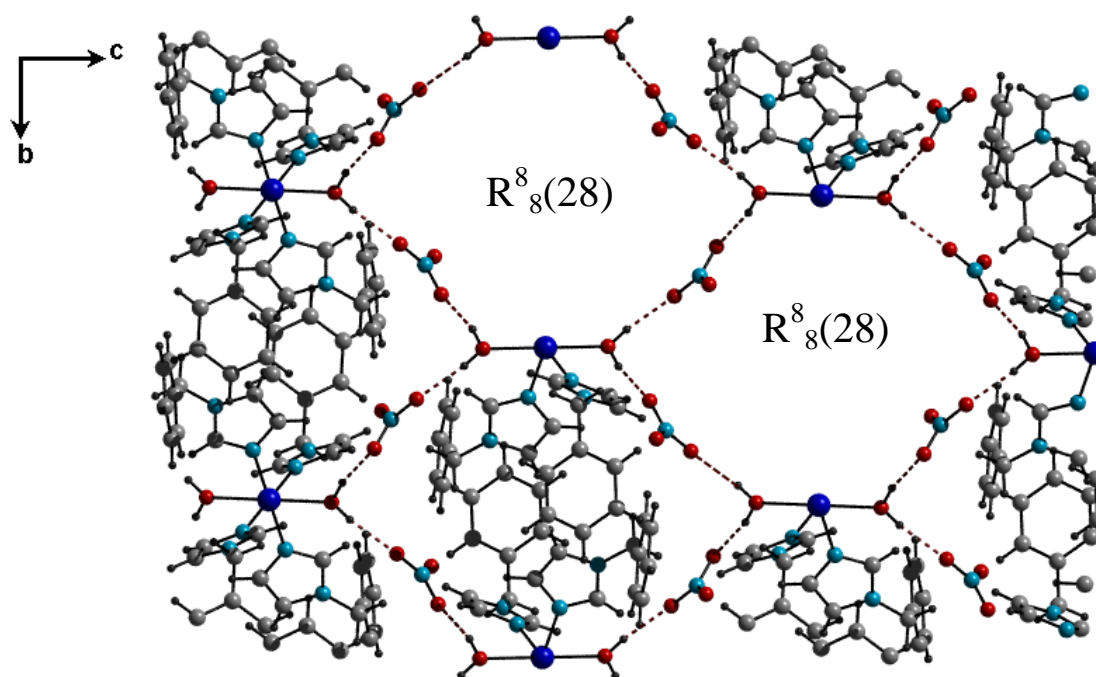


Figure.11. développement des couches bidimensionnelles parallèlement au plan (bc) dans (I)

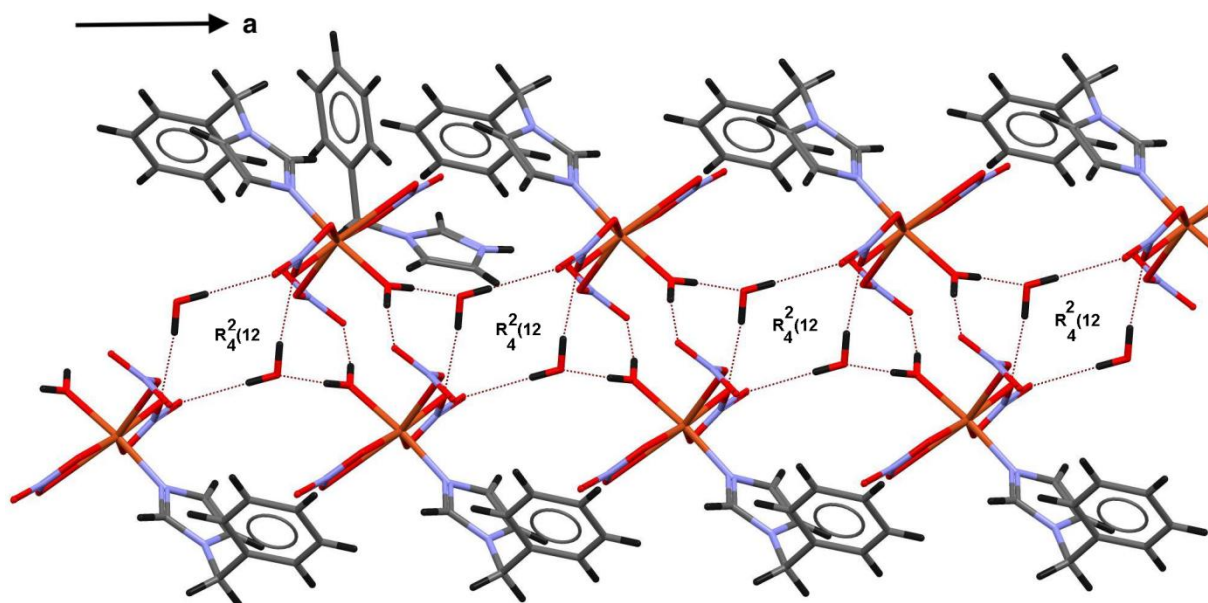


Figure.12. Liaisons hydrogène type O-H...O dans le composé **II**

L'absence de molécules d'eau et d'anion nitrate dans le composé **III** fait qu'il ne contient aucune liaison hydrogène du même type que celle observée dans les deux composés précédents, et qui implique un atome d'oxygène (**Tableau.6**). En effet, les seules liaisons présentes ont comme accepteurs les atomes de chlore de l'anion $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ et comme donneurs les azotes et les carbones du cation benzylimidazole et plus précisément le cycle imidazole. Les plus fortes et les plus importantes liaisons sont celles mettant en jeu les atomes d'azote et qui forment des chaînes unidimensionnelles se développant suivant l'axe b avec une succession cation A- $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ - cation B- $(\text{CuCl}_4)^{2-}$ (**Figure.13**). Les liaisons hydrogène type C-H...Cl assurent la jonction de ces chaînes suivant les deux axes a et c assurant ainsi la tridimensionnalité de notre structure (**Tableau.6**) (**Figure.14**). On observe dans cet empilement, et quelque soit la direction considérée, la même alternance cation-anion caractéristique des composés hybrides. Cette structure est stabilisée par une interaction $\pi\dots\pi$ entre les cycles imidazole avec une valeur Cg...Cg de 3.772(1)Å (**Figure.15a**), trois interactions de type C-H... π (**Figure.15b**) et une de type Cu-Cl... π (**Tableau.9**) (**Figure.15c**).

Tableau.7. Les interactions C-H... π dans le complexe (I)

X-H...Cg	H...Cg (Å)	X-H...Cg (°)	X...Cg (Å)
C3-H3...Cg4	2.65	145	3.453(1)
C8-H8...Cg2	2.85	113	3.330(1)
C9-H9...Cg1	2.88	143	3.667(1)
C10-H10...Cg4	2.70	143	3.495(2)
C13-H13...Cg3	2.92	138	3.657(2)

Cg1 : N(1)-C(1)-N(2)-C(3)-C(2)

Cg2 : N(3)-C(11)-N(4)-C(13)-C(12)

Cg3 : C(5)-C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)

Cg4 : C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19)-C(20)

Tableau.8. Les interactions π ... π et C-H... π dans le complexe (II)

Cg...Cg (Å)			
Cg1...Cg1 3.764(1)		Cg1...Cg3 3.840(5)	
X-H...Cg	H...Cg (Å)	X-H...Cg (°)	X...Cg (Å)
C7-H7...Cg4	2.98	123	3.590(2)
C11-H11...Cg4	2.85	128	3.515(3)
C13-H13...Cg2	2.54	141	3.327(5)

Cg2 : C(5)-C(6)-C(7)-C(8)-C(9)-C(10)

Cg4 : C(15)-C(16)-C(17)-C(18)-C(19)-C(20)

Tableau.9. Les interactions π ... π , C-H... π et Cu-Cl... π dans le complexe (III)

Cg...Cg (Å)			
Cg3 Cg3 3.7720 Å			
X-H...Cg	H...Cg (Å)	X-H...Cg (°)	X...Cg (Å)
C6B-H6B...Cg2	2.79	158	3.673(4)
C7A-H7A--Cg1	2.93	144	3.722(4)
C7B-H7B...Cg3	2.94	140	3.701(4)
Cu-Cl2...Cg1	3.446(1)	95.26(3)	4.307(1)

Cg2: N1A-C1A-N2A-C2A-C3A

Cg2: C5A-C6A-C7A-C8A-C9A-C10A

Cg3: N1B-C1B-N2B-C2B-C3B

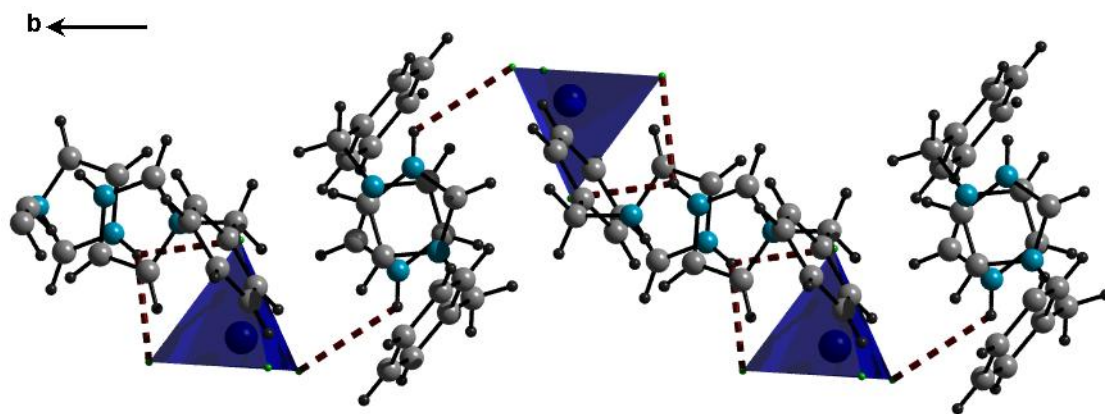


Figure.13. La succession cation A-(CuCl₄)²⁻-cation B-(CuCl₄)²⁻ suivant l'axe b

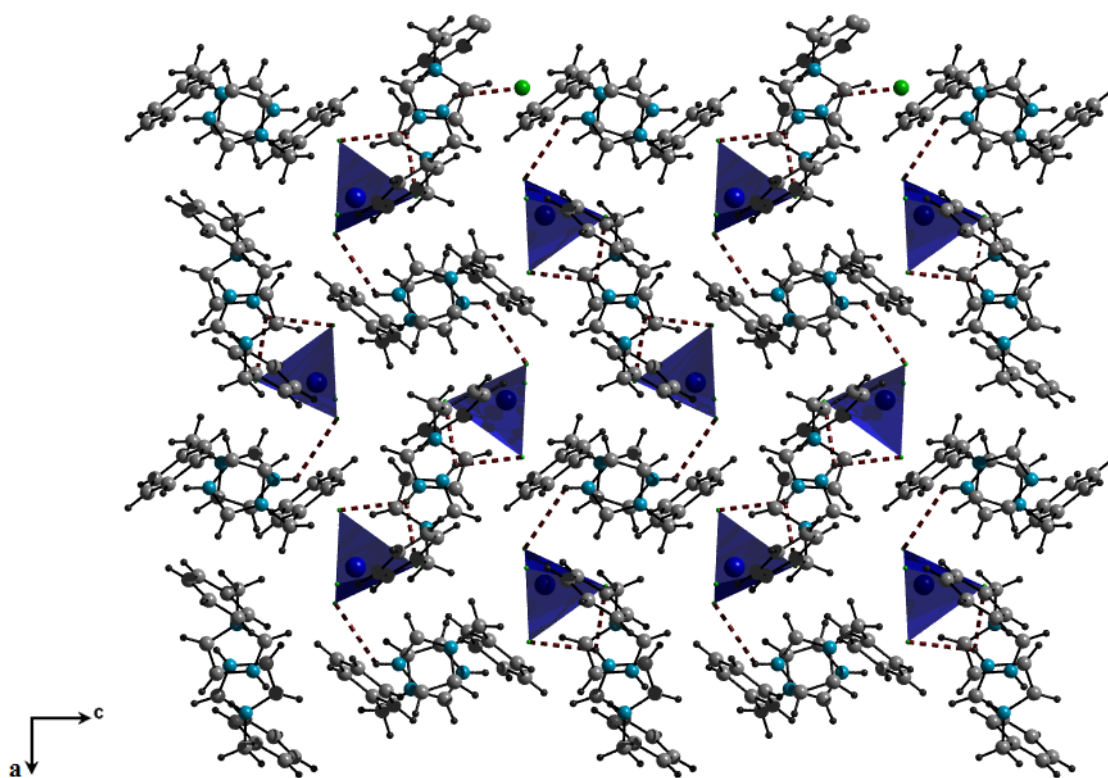


Figure.14. La jonction de ces chaînes via C-H...Cl

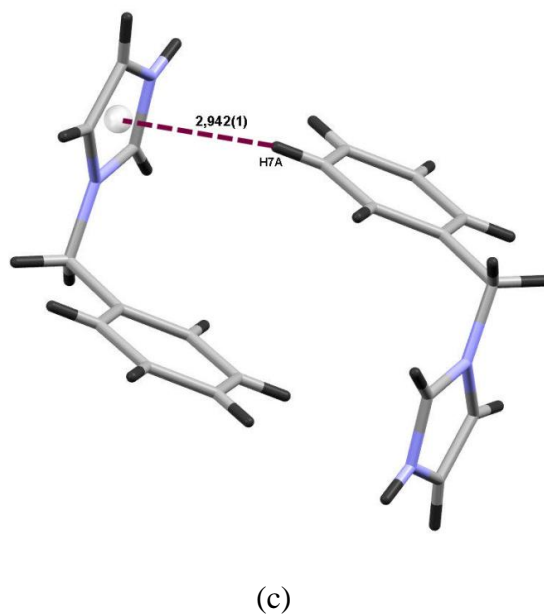
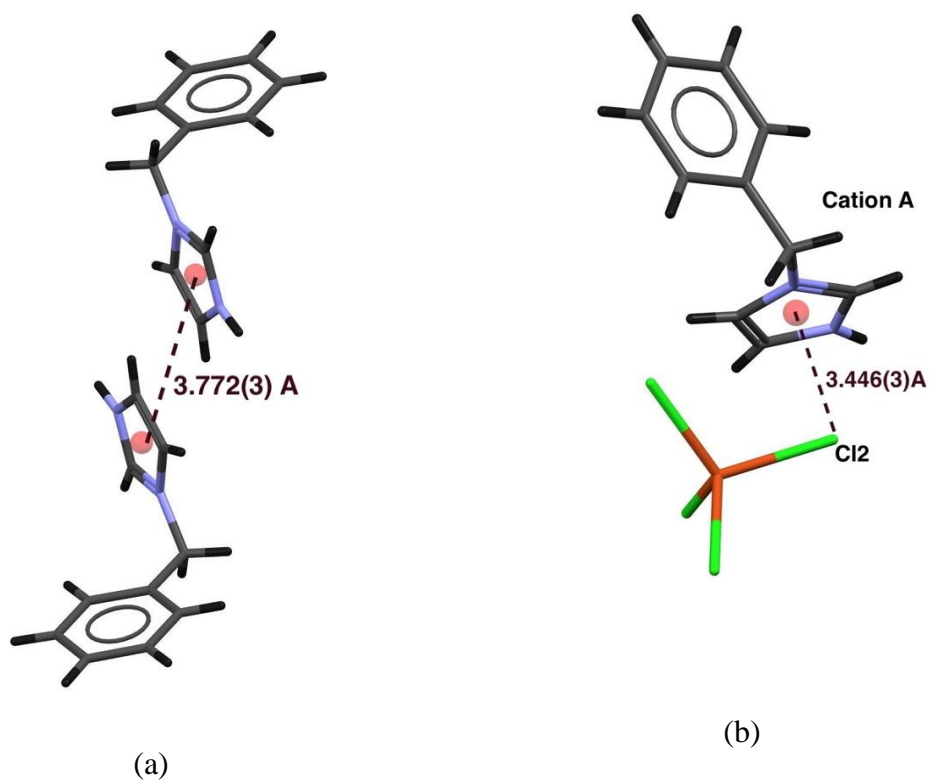


Figure.15. Interactions stabilisant la structure du composé **III**. (a) : $\pi \dots \pi$, (b) : Cu-Cl... π ,
(c) : C-H... π

Comme nous avons décrit précédemment que la structure du composé (I) est formée de la même manière que la structure du composé (III) par une alternance des couches cationiques de type $[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})]$ et anioniques nitrates qui se déploient le long du plan (ac) (**Figure.16**). Les couches cationiques sont soutenues par la liaison hydrogène C1A-H1A...O1W (**Tableau.6**) (**Figure.17**).

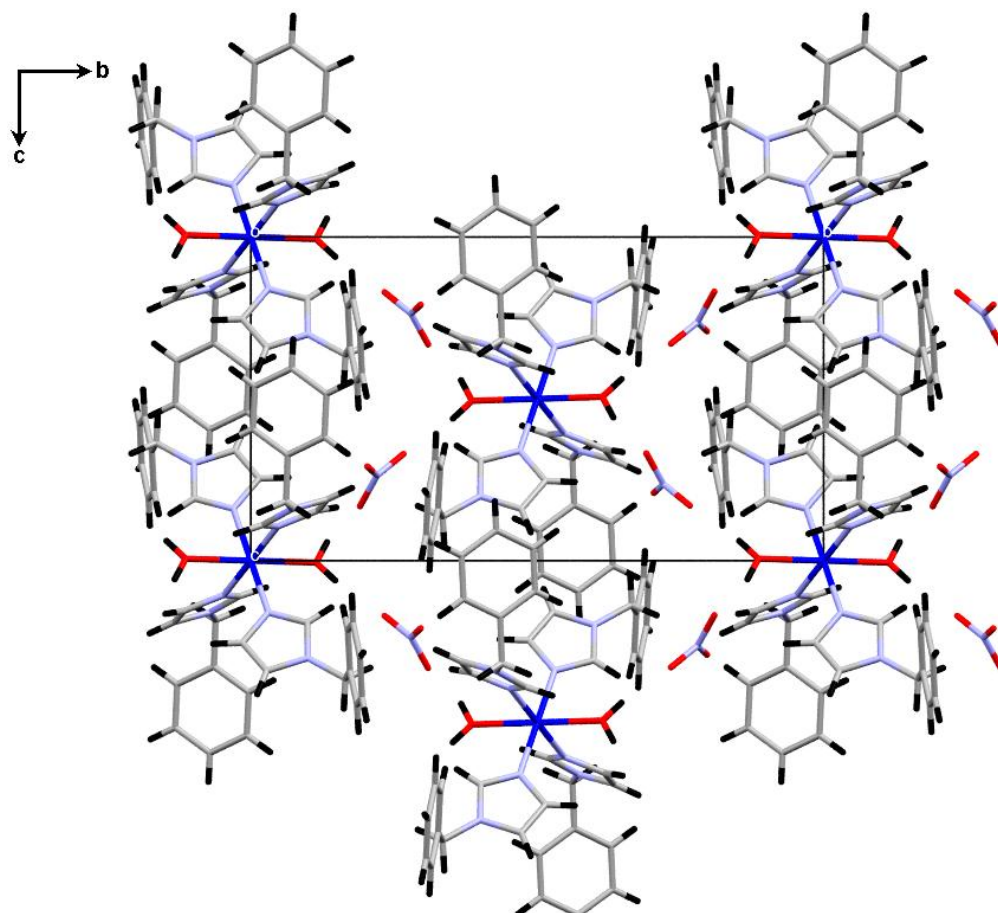


Figure.16. succession des chaînes cationiques et anioniques dans (I)

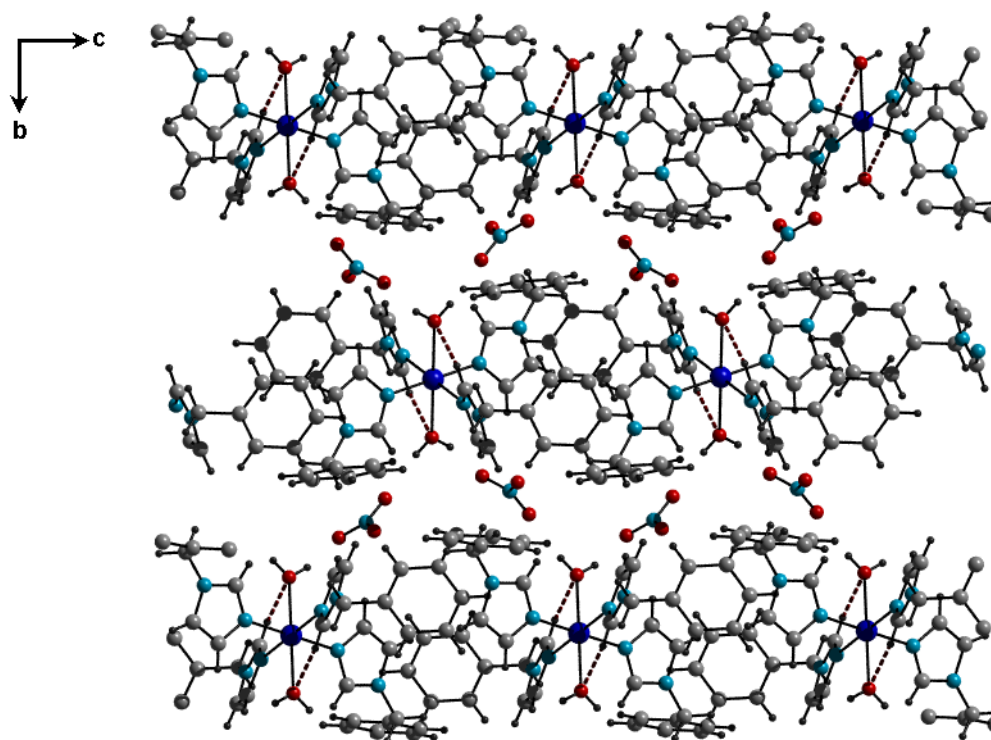


Figure.17. L'interaction intra-cation C1A-H1A...O1W dans **(I)**

La tridimensionnalité de cette structure est assurée par quatre liaisons hydrogène de type C-H...O (figure.123) et cinq interactions de type C-H... π entre les cycles benzénique et les cycles imidazole (**tableau.2**) (**Tableau.7**). L'anion nitrate via ses deux atomes d'oxygène O2 et O3 relie les différents fragments cationiques par la séquence cation...O-N-O...cation, pour assurer le maintien de l'édifice cristallin (**Figure.18**).

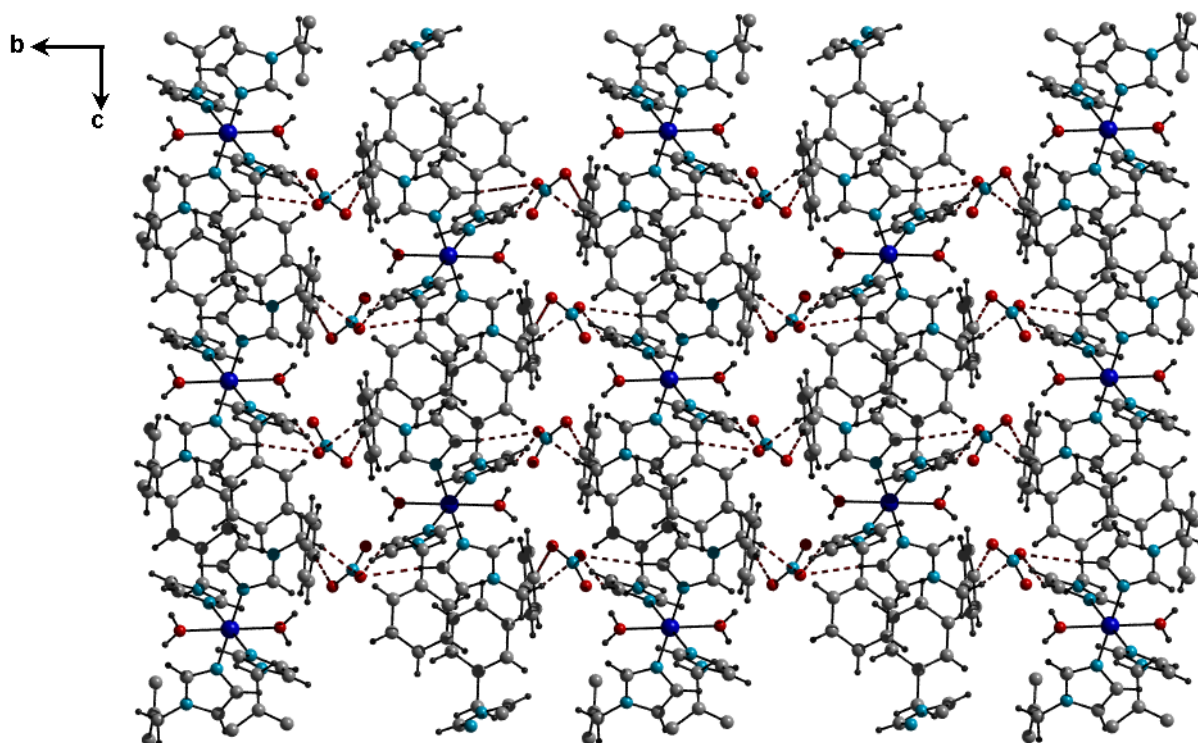


Figure.18. la jonction entre les couches cationiques et les groupements nitrate

Le réseau tridimensionnel supramoléculaire dans le complexe (II) est assuré via les quinze liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et C-H...O) (**Figure.19**), entre les différentes entités cationiques et anioniques et les groupements nitrate et les molécules d'eau ainsi que les trois interactions CH... π (**Figure.20**) et deux autres de type π ... π (**Figure.21**) impliquant les cycles imidazole et benzéniques du ligand benzylimidazole (**Tableau.8**).

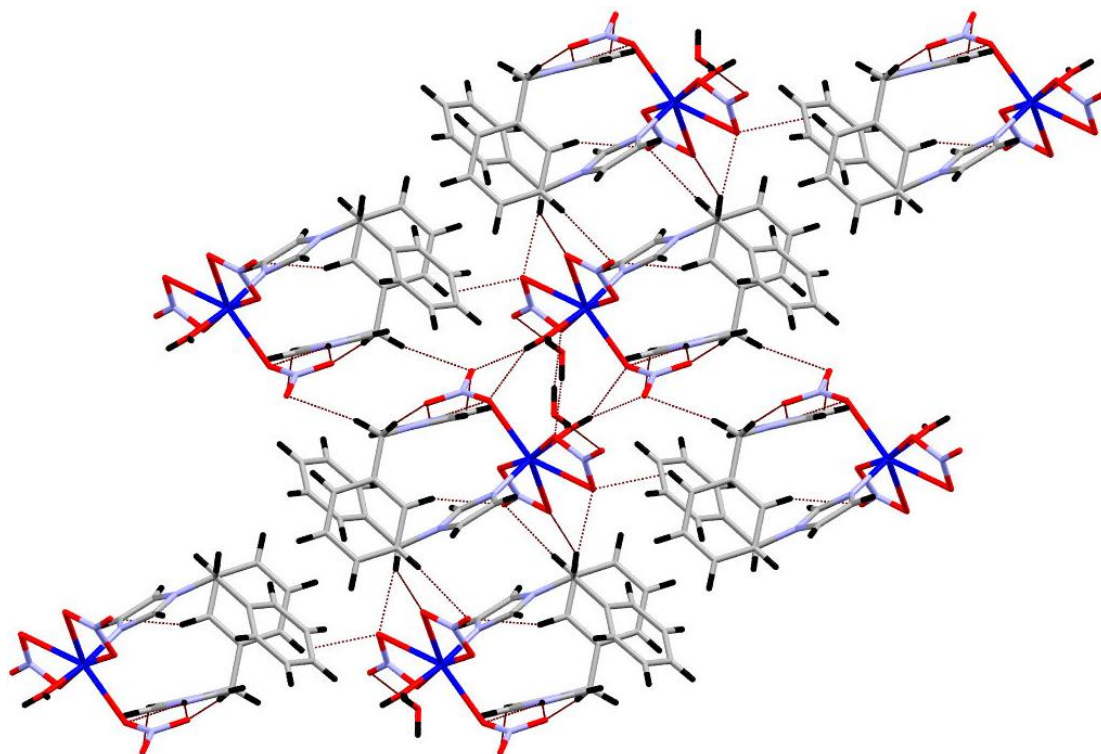


Figure.19. Le réseau tridimensionnel supramoléculaire dans le complexe (II)

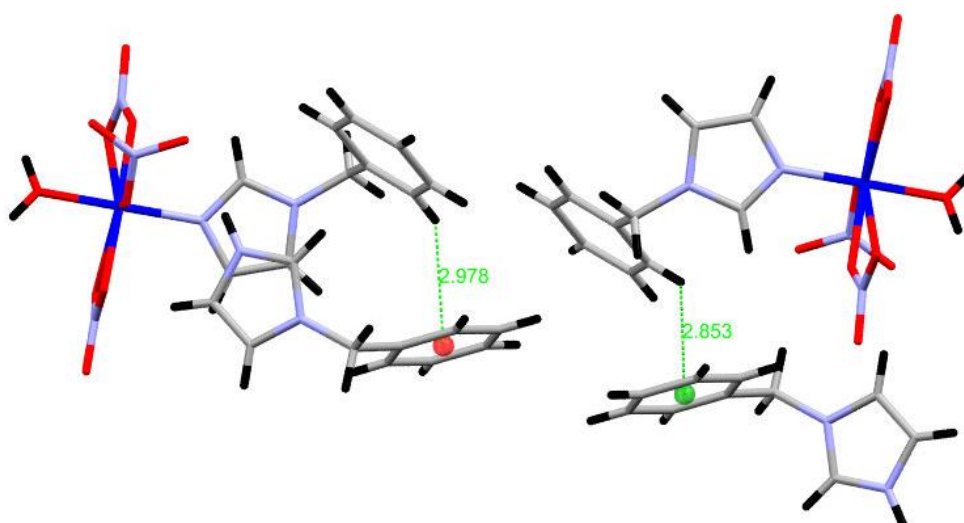


Figure.20. les interactions C-H... π dans (II)

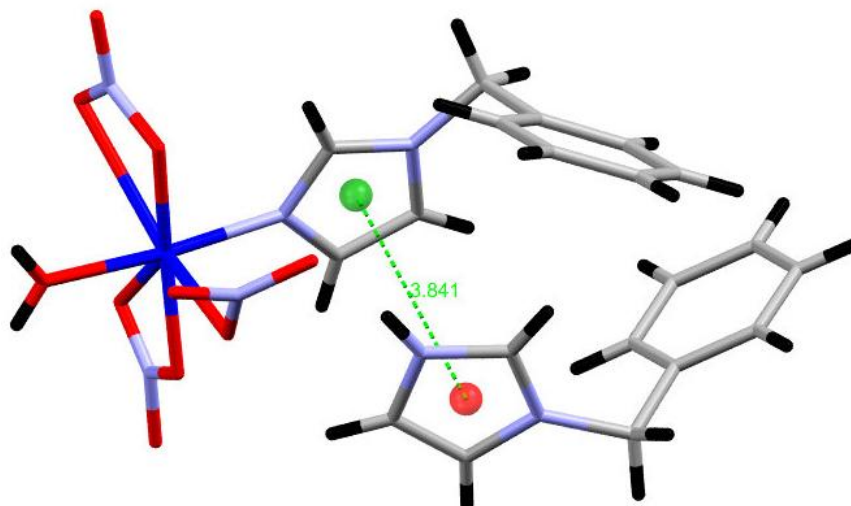


Figure.21. l'interaction π - π dans (II)

3.4. STABILITE THERMIQUE

Dans le but de mettre en évidence la stabilité thermique de nos complexes, nous avons effectué les deux techniques d'analyse : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (ATG). Ces deux techniques consistent à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Les échantillons présentent des masses initiales d'environ 10 mg et placées dans des creusets en alumine. Les mesures ont été réalisées avec une programmation en température fixée de 20 à 550°C avec une vitesse de chauffe à 10°C/min. Les courbes de pourcentage de masse en fonction de la température sont illustrées sur les **Figures.22.23 et 24**. On note que la perte de masse est dépend à la dissociation de la liaison Cu-N_L et la libération des molécules coordonnées.

L'analyse thermogravimétrique effectuée sur l'échantillon du complexe (I) montre que sa décomposition commence vers 180 °C s'effectuant en une seule étape ; déshydratation du précurseur puis décomposition de la phase anhydre en oxyde de cuivre(II) correspond à un pourcentage de perte de 79.7 %.

La courbe DSC du complexe (I) montre qu'il existe un seul pic exothermique et trois processus endothermique qu'ils sont attribués à la perte de quatre ligands benzylimidazole, un anion nitrate et les deux molécules d'eau coordonnées pour obtenir comme résidu final d'oxyde de cuivre(II) vers 270 °C.

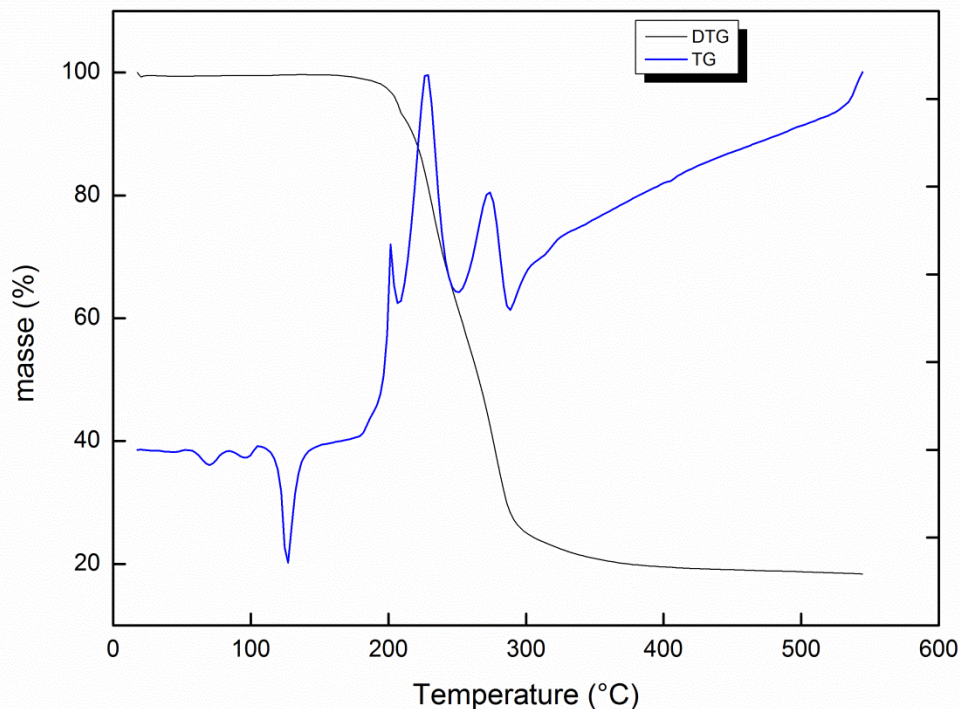


Figure.22.spectre ATG/DSC du composé I

La courbe d'analyse thermique du complexe (III) montre clairement que sa décomposition se fait en trois étapes successives. Ce composé est thermiquement stable jusqu'à 120 °C, dans laquelle la courbe DSC indique un premier pic endothermique dû à la fusion.

La courbe DSC présente un large pic exothermique à 135 °C, et un autre qui est un peu large vers 387 °C, correspond à la perte de deux processus de la masse. Le composé étudié présente la première perte de poids (~37 %) entre 120 et 200 °C, qui correspond approximativement à la perte de deux atomes de Chlore.

La seconde perte de poids (~45,65 %) se produit entre 360 et 420 °C, attribuée à la perte de deux cations $[L]^{2+}$ pour former la phase cristalline $CuCl_2$.

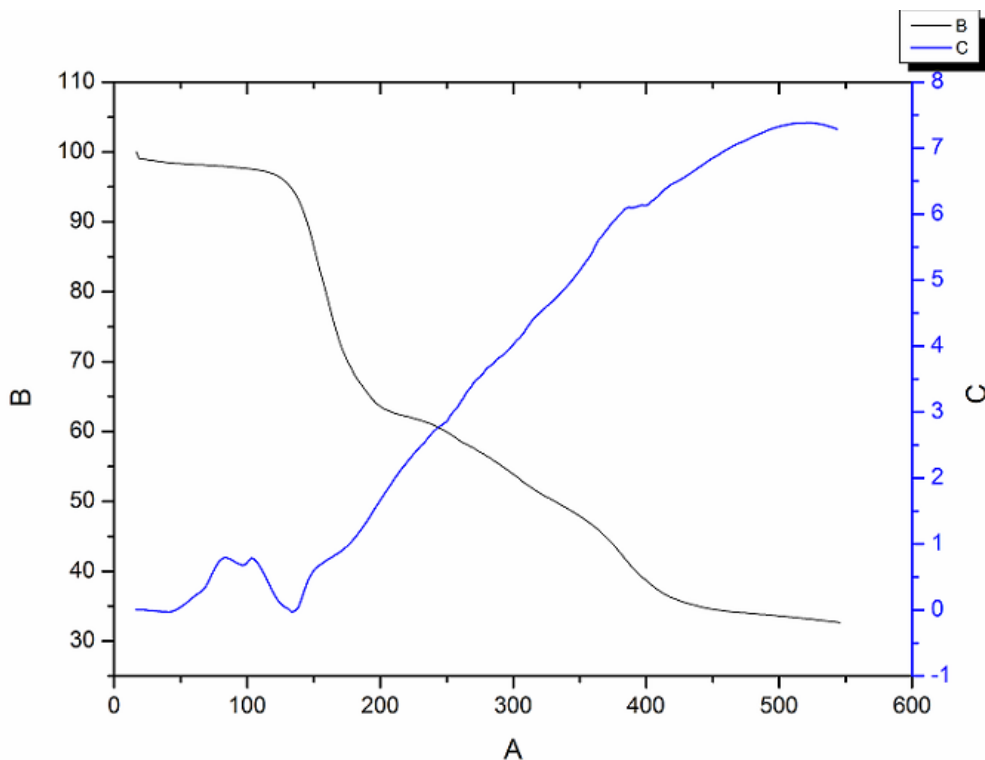


Figure.23. Spectre ATG/DSC du complexe (III)

Il existe deux étapes de perte de poids dans le spectre ATG/DSC du complexe (II) entre les températures de 20 °C et de 550 °C jusqu'à la perte totale de 64.47 %. Le premier stade qui se situe entre 80 et 200 °C est attribué à l'évaporation de molécules d'eau coordinées et de solvation, associée à un effet exothermique vers 116.79 °C. Cela correspond à une perte de poids de ~52,36 %.

La seconde étape de décomposition se situe dans le domaine de température de 330 à 400 °C, entraînant une perte totale de poids d'environ 63.82 % correspond à la perte de deux ligands organiques. Cette étape est associée à un pic exothermique vers 261.90 °C.

Le dernier domaine de décomposition s'est produit entre 450 et 550 °C et s'accompagne par un pic exothermique à 386,96 °C, donne le résidu final qui est l'oxyde de cuivre(II) CuO.

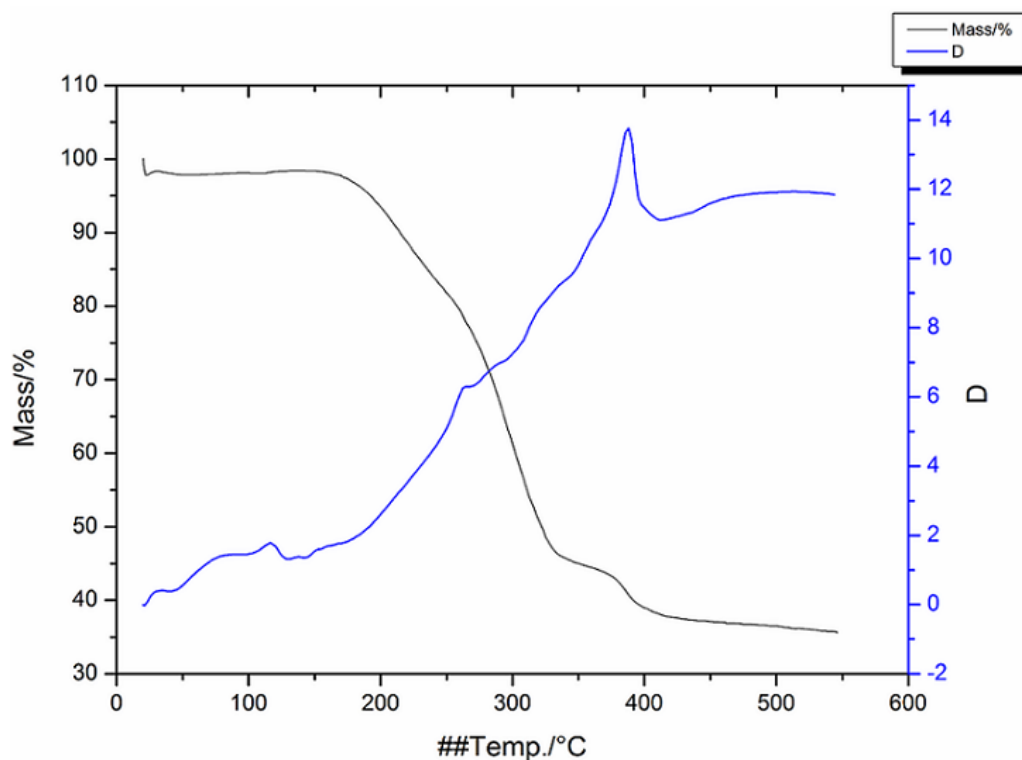


Figure.24. Spectre ATG/DSC du complexe

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre l'influence du sel métallique, la température et le rapport molaire des réactifs sur le système binaire contenant l'ion cuivrique et le ligand benzylimidazole.

L'analyse structurale par la diffraction des rayons X montre que ces complexes sont mononucléaires où le centre métallique adopte trois géométries différentes et ses structures tridimensionnelles sont assurées principalement par des liaisons hydrogène de type O-H...O, et C-H...O ainsi que les interactions π - π et C-H... π .

Les méthodes spectroscopiques et thermiques nous ont permis de confirmer les résultats obtenus par l'étude structurale et décrire le mécanisme de décomposition thermique des trois complexes conduisant à la formation d'oxyde simple CuO.

Références

- [1] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Indian J. Pure. Appl. Phys.*, 40 (2002) 252.
- [2] Peter I. Nagy, Graham J. Durant, Douglas A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2912.
- [3] V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochim. Acta A.*, 69 (2008) 8.
- [4] P.I. Nagy, G. Durant J., D.A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 2912.
- [5] S. Chandra, L.K. Gupta, S. Agrawal, *Trans. Metal Chem.* 32 (2007) 240.
- [6] Peter I. Nagy, Graham J. Durant, Douglas A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2912.
- [7] R. Ramasamy, *Journal of Applied Spectroscopy.*, 80 (2013) 506.
- [8] Ray L. Frost, Kristy L. Erickson, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 2919.
- [9] Hai-Yan Zhao, Jing-Jun Ma, Xiao-Dong Yang, Min-Li Yang, 46 (2016) 45.
- [10] M. Fazlul HOQ, R. SHEPHERD. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1851.
- [11] Raman .N, Ravichandran .S ,Thangarajan.C, *J. Chem .Sci.*, **116** (2004) 215.
- [12] G. Mohamed, N. El-Gamel, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (2004) 314.
- [13] E. Bernarducci, W.F. Schwindinger, J.L. Hughey, K. Krogh-Jespersen, H.J. Schugar., 103 (1981) 1686.
- [14] E.N. Golubeva, E.M. Zubanova, M.Ya. Melnikov, Fedor E. Gostev, I.V. Shelaev, V.A. Nadtochenko., *Dalton Trans.*, 43 (2014) 17820.
- [15] M. Fazlul Hoq, R. Shepherd. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1851.
- [16] M.A. Hitachmann, T.D. Waite, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2150.
- [17] G.D. Jones, *Phys. Rev.* 155 (1967) 259.
- [18] Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. *J. Appl. Cryst.*, 38 (2005) 381.
- [19] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst. A* 64 (2008) 112.
- [20] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 45 (2012) 849.
- [21] Burnett, M. N. Johnson, C. K. (1996). ORTEP III. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA
- [22] (a) I.O. Fritsky, J. Swiatek-Kozłowska, A. Dobosz, T. Yu. Sliva, N.M. Dudarenko, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 3746.
- (b) R.P. Houser, Deping Cheng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* (2005), 61, m1649
- (c) W. Vreugdenhil, P.J.M.W.L. Birker, R.W.M. ten Hoedt, G.C. Verschoor, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 429.
- (d) Jian-Fang Ma, Jin Yang, Guo-Li Zheng, Li Li, Yong-Mei Zhang, Fang-Fang Li, Jing-Fu Liu, *Polyhedron* 23 (2004) 553.

- [23] V. L. Goedken and G. G. Christoph, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2316.
- [24] Dennis Wester, Gus J. Palenik 96 (1974)7565-7566.
- [25] R. A. Levenson, R. L. R. Towns., *Inorg. Chem.*, 13 (1974)105.
- [26] D. Wester and G. J. Palenik, *J. Amer. Chem. SOC.*, 95(1973) 6505.
- [27] David J. Nielsen, Claudio Pettinari, Brian W. Skelton, Allan H. White. *Acta Cryst. C60* (2004) o542.
- [28] Yan Zang, Xiu-Mei Wu, Zhan-Ying Zheng, Hai-Bin Song, Qing-Xiang Liu. *Acta Cryst. E64* (2008) o478.
- [29] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1987) S1-S19.
- [30] (a) David J. Nielsen, Claudio Pettinari, Brian W. Skelton, Allan H. White. *Acta Cryst. C60* (2004) o542.
- (b) Veysel T. Yilmaz, Sevim Hamamci, Orhan Büyükgüngör. *Z. Naturforsch. 61b* (2006) 189.
- (c) Xiu-Ling Feng, Yu-Ping Zhang *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* ,67 (2011) m1171.
- (d) Yi Jin, Yun-Xia Che, Ji-Min Zheng J., *Coord. Chem.* , 60 (2007) 2067.
- (e) J. Malecki, J. Palion, T. Gron, M. Oboz., *Polyhedron*, 73 (2014) 81.
- [31] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. Chang, N.-L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1555.

CHAPITRE II

Introduction

Dans le but d'étudier toujours la réactivité de notre ligand benzylimidazole, nous avons décidé d'utiliser dans le cas des deux composés de ce chapitre le cobalt en tant que métal de transition à la place du cuivre. On a aussi rajouté l'anion thiocyanate (-SCN) qui peut jouer le rôle de ponteur d'une part et augmenter la dimensionnalité de nos réseaux cristallins d'autre part. En effet, les complexes à base des métaux divalents avec des ligands thiocyanate sont intéressants en raison de leurs architectures organisées par des contacts non covalents comme les liaisons hydrogène et les interactions π - π .

Le thiocyanate (-SCN) est un ligand polyvalent avec un système π polarisable et deux atomes donneurs différents, qui lui permettent de coordonner des métaux soit par l'atome d'azote ou l'atome de soufre, ou les deux en même temps. L'importance relative de la résonance de ce ligand nous donne deux modes de coordination : terminal ou pontant, qui peuvent générer différents types de structures, telles que des monomères [1], dimères [2] et des structures polymériques (1D, 2D et 3D) avec des propriétés particulières telles que le magnétisme, la catalyse et le stockage de gaz...etc [3]. Ce ligand ambidentate peut agir en tant que médiateur pour l'interaction magnétique entre les centres paramagnétiques [4].

A cause de sa similarité chimique avec le cuivre, nous avons choisi le cobalt (II) comme métal de substitution dans les deux complexes qui font l'objet de ce chapitre [5]. Ce métal présente aussi plusieurs géométries et une grande stabilité thermique [6].

Les deux complexes présentés sont formés d'un atome de cobalt coordonné à un ligand benzylimidazole et un anion thiocyanate. La différence entre ces deux composés réside au niveau de l'environnement et la géométrie du métal de transition « Co ».

1-Synthèse des complexes

Les deux complexes ont été synthétisés en utilisant les mêmes réactifs et le même solvant mais avec des stœchiométries et des températures de réactions différentes :

Complexe.1

On a préparé deux solutions séparées en faisant dissoudre dans un minimum de méthanol, du benzylimidazole (1mmol, 0.158 g) d'une part, et du $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1mmol, 0,237 g) d'autre part. Les deux solutions ont été mélangées et chauffées pendant 30 minutes à 60°C. Après ce temps, 1 ml d'une solution aqueuse de KSCN (1mmol, 0.0971 g) est ajoutée au mélange précédent. Après évaporation lente de cette solution à température ambiante, on a obtenu des monocristaux de couleur violette.

Complexe.2

Le protocole de synthèse de ce complexe est similaire au précédent, mais avec un changement de stœchiométrie et de température. En effet, les quantités des réactifs utilisées dans ce cas sont de 2 mmol (0.316 g) pour le benzylimidazole, 1 mmol (0.237 g) pour $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 2 mmol (0.1943 g) pour KSCN. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation sans chauffage pendant 30 minutes. Des cristaux de couleur bleue ont été obtenus après plusieurs jours.

Tableau 1 : Données Cristallographiques des composés I et II

Complexe	(I)	(II)
Données cristallographiques		
Formule chimique	$\text{Co C}_{22} \text{H}_{20} \text{N}_6 \text{S}_2$	$\text{Co C}_{42} \text{H}_{40} \text{N}_{10} \text{S}_2$
M (g.mol⁻¹)	491.51	807.91
Système	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>C</i> 2	<i>P</i> -1
a(Å)	18.4130(8)	17.2694(4)
b(Å)	5.5866(3)	17.4620(4)
c(Å)	11.4321(6)	21.4850(5)
α(°)	90	70.723(2)
β(°)	102.848(5)	69.826(2)
γ(°)	90	82.367(2)
V(Å³)	1146.53(10)	5739.2(3)
Z, Z'	4, 2	2, 8
μ (mm⁻¹)	0.607	0.604
d (g.cm⁻³)	1.424	1.403
F(000)	506	2526
Conditions d'enregistrement		
Diffractomètre: Oxford Diffraction Supernova		
Radiation Kα du Mo λ = 0.71073 Å		
Température (K) :100		
Monochromateur: graphite		
θ	6 → 36°	2.78 → 38.92°
h	-25 → 25	-26 → 26
k	-7 → 7	-26 → 26
l	-14 → 15	-32 → 31
Réflexions mesurées	10647	355212
R_{int}^a	0.034	0.026
Réflexions indépendantes	2825	40988
Réflexions I>2σ(I)	2675	13777
Nombre de paramètres	141	1489
Affinement		
R1^b, wR2^c	0.0361, 0.0853	0.0369, 0.0836

(I>2σ(I))		
S^d	1.071	0.747
Fourrier final		
(Δ/σ)max	0.71	0.064
Δρmax (e ^Å ⁻³)	-0.525	-0.462
Δρmin (e ^Å ⁻³)	0.072	0.462

$$^a R(int) = \Sigma(F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle) / \Sigma(F_o^2)$$

$$^b R1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|.$$

$$^c wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

^d Goodness-of-fit $S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$, où n est le nombre de réflexions et p le nombre de paramètres.

2. Description structurale

2-1 Description des complexes :

L'étude structurale par diffraction des RX a montré que l'unité asymétrique du premier complexe contient une demi molécule, avec l'atome de cobalt sur l'axe 2 à (½y½), alors que dans le cas du deuxième complexe, cette unité asymétrique contient quatre molécules avec deux atomes de cobalt en position spéciale sur deux centres d'inversion (i) à (00½) et (½0½), et deux autres en position générale.

Les deux molécules des deux complexes, **I** et **II**, sont mononucléaires de type [ML₂X₂] et [ML₄X₂], respectivement. Ils sont constitués d'un atome de cobalt Co(II), des ligands organiques du benzylimidazole et des anions thiocyanate. Ce dernier joue simultanément le rôle de ligand et de contre ion afin de maintenir la neutralité de l'édifice moléculaire.

L'ion Co(II) dans le complexe (**I**) est situé sur un axe 2 à (½y½), il est coordonné à un ligand benzylimidazole et un ion thiocyanate symétriquement indépendants (**Figure1**). Par l'effet de cet axe, ce métal se retrouve dans un environnement tétraédrique CoN₄, formé par deux ligands benzylimidazole monodentés chacun de type (L) et deux ligands thiocyanate NCS en position *Trans* de type (X) (**Figure2**).

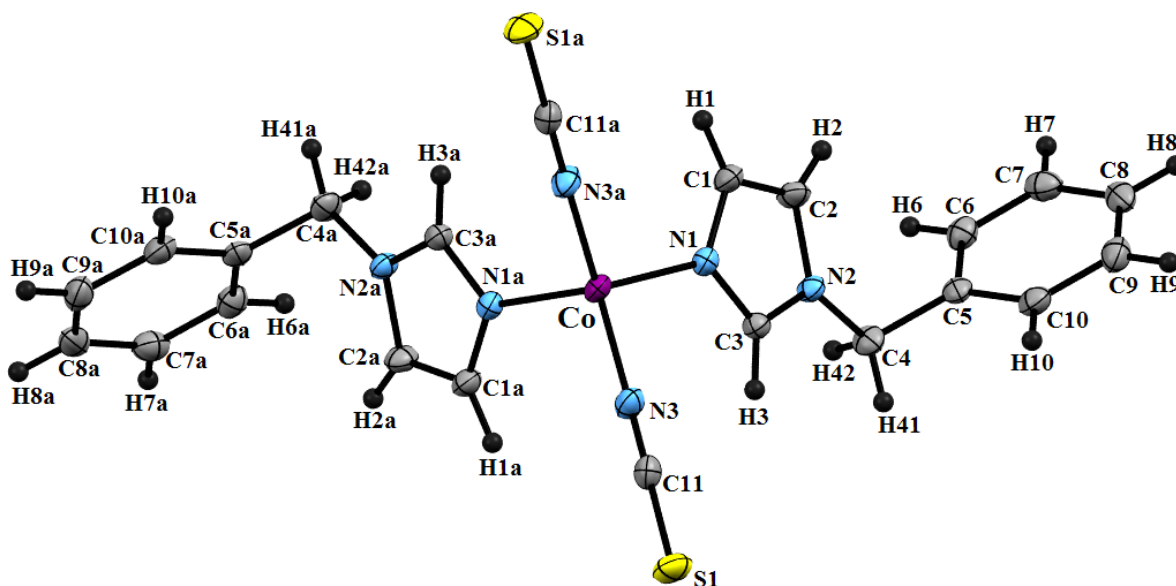


Figure1. la molecule du complexe (I) ((a) : -x,y,-z)

Complexe (I)

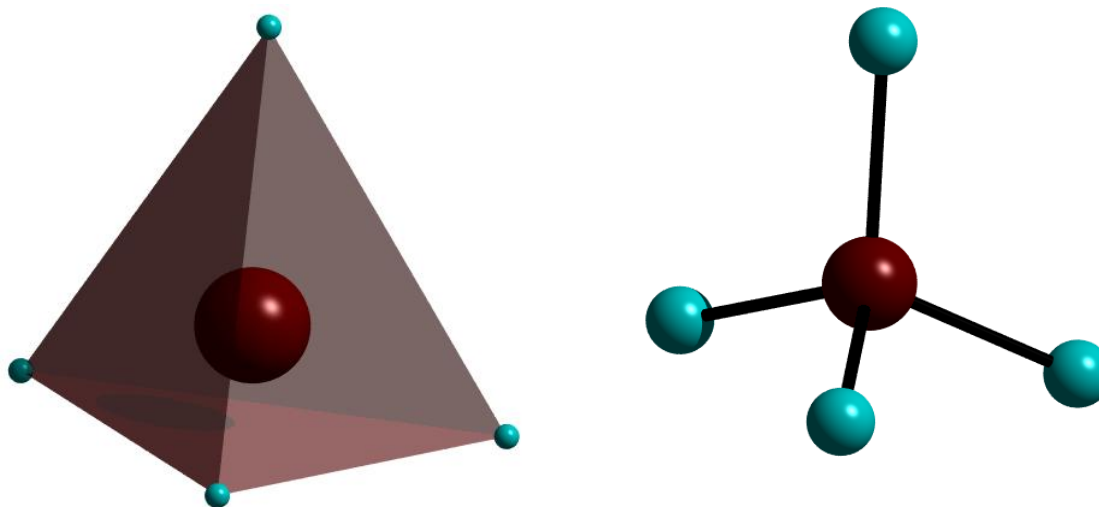


Figure2.l'environnement tétraédrique du Co(II)

En revanche, l'analyse structurale du deuxième complexe montre que le centre métallique est entouré par quatre ligands du benzylimidazole de type (L) et deux anions thiocyanate (NCS⁻) de type (X) (Figure3), pour former des octaèdres [CoL₄X₂] (Figure4), liés entre eux par les liaisons hydrogène de type C-H...N et C-H...S, plus des interactions de type π - π [7] et C-H... π [8].

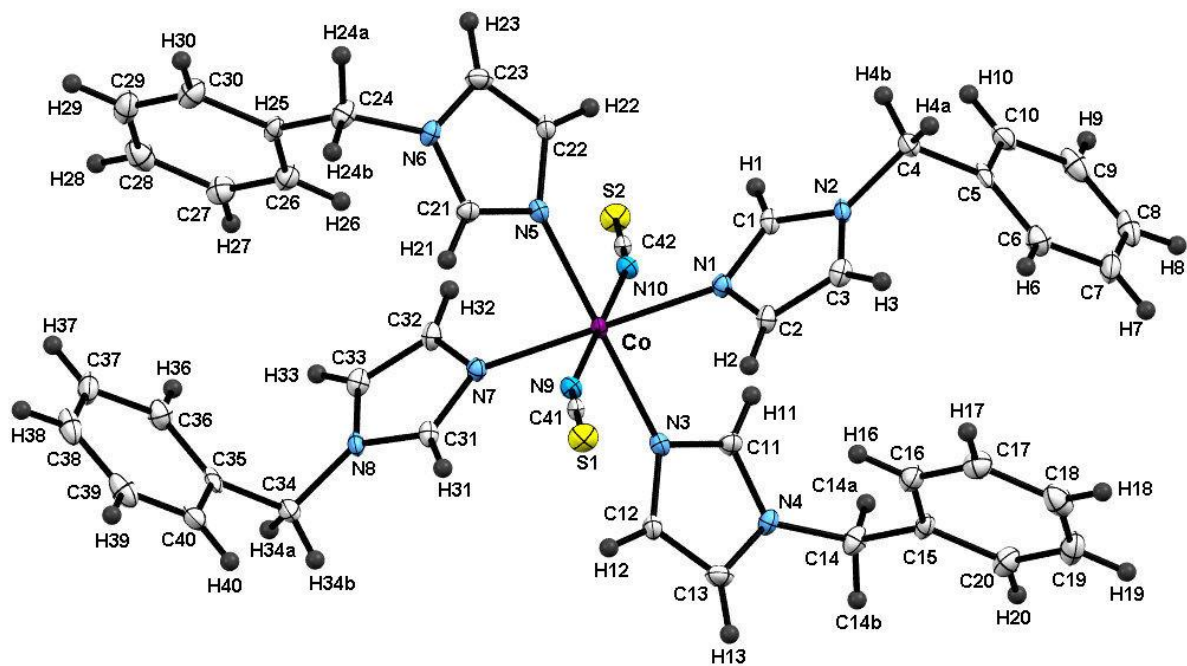


Figure3 : ORTEP d'une molécule hexacoordonnée

Complexe (II)

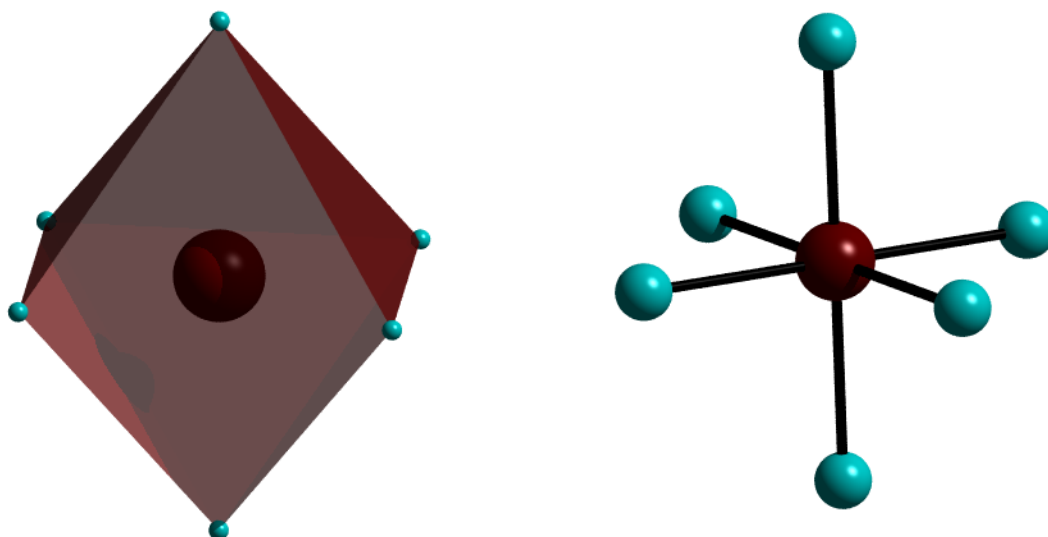


Figure4. L'environnement octaédrique du Co(II) dans (II)

Les longueurs de liaisons dans le groupement thiocyanate varient de 1.627(3) Å à 1.639(3) Å pour S=C et 1.161(3) Å à 1.175(3) Å pour C=N (**Tableau.2**). Ces valeurs ont déjà été observées dans d'autres complexes contenant du thiocyanate et le cobalt avec la géométrie tétraédrique [9], ou octaédrique [10]. Les ligands thiocyanate sont liés avec l'atome du cobalt via le mode de coordination end-on $\mu-1,1$. Ce dernier mode est identique au ligand azide, qui peut se coordonner comme end-to-end $\mu-1,3$ et end-on $\mu-1,1$ [11].

Le ligand benzylimidazole participe aux sphères tétraédrique et octaédrique, en se liant à l'ion cobalt avec le seul mode de coordination monodentate qu'il possède, via l'atome d'azote libre du cycle imidazole. La recherche bibliographique sur les composés ayant la même matrice organique et ses dérivées, a révélé que l'atome d'azote grâce à son doublet électronique libre est toujours responsable à la coordination avec les centres métalliques [12]. Les cycles imidazoles et benzéniques formant les ligands benzylimidazole sont tous plans et réguliers. Les distances C-C du cycle benzénique sont identiques et très proches à la valeur théorique avec une moyenne $\langle C-C \rangle$ de 1.38Å, tandis que les distances C-C et C-N du cycle imidazolique sont comparables aux valeurs trouvées dans les structures ayant le même hétérocycle [13]. (**Annexe.2**)

Les longueurs de liaison Co-N (imidazole) dans les deux composés sont différentes, cela est dû à l'environnement différent du cobalt dans les deux structures.

La distance Co-N (SCN⁻) dans le premier complexe est égale à 1.934(2) Å (tableau.3, alors que dans le deuxième complexe elles sont entre 2.108(2) et 2.128(2) Å. Quant aux valeurs des distances Co-N (ligand), elles sont de 1.991(2) Å pour (I) et de l'ordre de 2.150 Å pour (II) (**tableau.2**).

Suivant la géométrie tétraédrique et octaédrique du cobalt, les liaisons observées dans nos deux composés sont similaires à celles trouvées dans la littérature [14].

Tableau.2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) pour (I) et (II)

complexe (I)			
Longueurs de liaisons (Å)			
Co - N1=1.991(2) Å		Co - N3=1.934(2) Å	
Angles (°)			
N1 - Co1- N1a	105.93(9)	N1 - Co1-N3a	110.91(8)
N1 - Co1 - N3	104.61(8)	N3-Co1-N3a	119.26(9)
		N1a-Co1-N3a	104.61(8)

complexe (I)	
Longueurs de liaisons (Å)	
Co1 - N1 = 2.145(2)	Co2 - N15 = 2.111(2)
Co1 - N3 = 2.162(2)	Co2 - N11 = 2.154(2)
Co1 - N5 = 2.158(2)	Co2 - N13 = 2.158(2)
Co1 - N7 = 2.150(2)	Co3 - N16 = 2.150(2)
Co1 - N9 = 2.120(2)	Co3 - N20 = 2.128(2)
Co1 - N10 = 2.108(2)	Co3 - N18 = 2.148(2)
Co4 - N25 = 2.150(2)	Co4 - N23 = 2.145(2)
Co4 - N21 = 2.164(2)	Co4 - N29 = 2.118(2)
Co4 - N27 = 2.162(2)	Co4 - N30 = 2.116(2)
Angles (°)	
N1 - Co1 - N3 = 87.21(9)	N11 - Co2 - N13 = 93.23(9)
N1 - Co1 - N5 = 178.52(8)	N11 - Co2 - N15 = 90.72(9)
N1 - Co1 - N7 = 91.49(9)	N13 - Co2 - N15 = 90.81(8)
N1 - Co1 - N9 = 88.50(9)	N21 - Co4 - N23 = 178.82(8)
N1 - Co1 - N10 = 92.06(8)	N27 - Co4 - N30 = 89.10(8)
N3 - Co1 - N5 = 93.04(9)	N29 - Co4 - N30 = 178.90(9)
N3 - Co1 - N7 = 178.53(9)	N23 - Co4 - N27 = 86.88(9)
N3 - Co1 - N9 = 89.67(8)	N23 - Co4 - N29 = 89.14(8)
N3 - Co1 - N10 = 89.37(8)	N21 - Co4 - N25 = 88.14(9)
N5 - Co1 - N7 = 88.24(9)	N21 - Co4 - N27 = 93.14(9)
N5 - Co1 - N9 = 90.04(9)	N21 - Co4 - N29 = 89.68(8)
N5 - Co1 - N10 = 89.41(8)	N21 - Co4 - N30 = 89.62(9)
N7 - Co1 - N9 = 89.61(8)	N23 - Co4 - N25 = 91.83(9)
N7 - Co1 - N10 = 91.36(8)	N25 - Co4 - N27 = 178.66(9)
N9 - Co1 - N10 = 178.86(9)	N25 - Co4 - N29 = 89.53(8)
N16 - Co3 - N18 = 91.46(9)	N23 - Co4 - N30 = 91.56(9)
N16 - Co3 - N20 = 89.56(8)	N27 - Co4 - N29 = 90.09(8)
N18 - Co3 - N20 = 89.30(9)	N25 - Co4 - N30 = 91.30(8)

2-2– Empilement cristallin :

Les structures cristallines des deux composés sont assurées par des liaisons hydrogène impliquant les deux ligands. Dans le premier complexe on observe une seule liaison hydrogène entre l'atome de carbone reliant les deux cycles du ligand et l'atome de soufre de l'anion thiocyanate, par contre dans le deuxième composé, en plus de la liaison observée dans le premier cas, on note la présence de liaisons type C-H...N entre le cycle benzénique et les atomes d'azote du cycle imidazole (**Tableau.3**).

Tableau.3 liaison hydrogène dans les complexes (I) et (II)

Complexe (I)				
D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
C4-H42...S1 ⁽ⁱ⁾	0.99	2.877	3.325(3)	108(4)
Complexe (II)				
C1-H1...N9	0.9300	2.6200	3.078(4)	111.00
C114-H11A...S2	0.9700	2.8700	3.788(3)	158.00
C13-H13B...S5 ⁽ⁱⁱ⁾	0.9700	2.8700	3.800(3)	161.00
C34-H34...N8	0.9300	2.5300	2.857(4)	101.00
C49-H49...N12	0.9300	2.5200	2.856(3)	101.00
C56-H56...N14	0.9300	2.5100	2.850(4)	102.00
C70-H70...N17	0.9300	2.5200	2.858(4)	102.00
C92-H92...N29	0.9300	2.6200	3.081(4)	111.00
C96-H96...N24	0.9300	2.5400	2.866(3)	101.00
C110-H110...N26	0.9300	2.5100	2.848(4)	101.00
C116-H116...N28	0.9300	2.5100	2.849(4)	101.00
C132-H132...N4	0.9300	2.5300	2.858(4)	101.00

(i) $-x+1/2+1, y-1/2-1, -z+1$

(ii) $-x, -y, -z$

Dans le complexe (I), La différence d'orientation des deux bras du groupement thiocyanate permet la création d'une couche bidimensionnelle via cette liaison. En effet l'atome de soufre du premier thiocyanate qui est orienté suivant la direction [101] donne un développement de chaînes formées sur la base d'un motif C(9) (**figure5**). Ces chaînes infinies s'empilent deux à deux suivant la direction [011] par le biais d'une forte interaction C-H... π entre l'atome de carbone C6 du cycle benzénique et le centre du cycle imidazole, rapprochant ainsi les centres métalliques à une distance de 5,587(3) Å (**figure6**). La jonction entre ces doubles chaînes suivant cette direction est assurée via la liaison impliquant le soufre du thiocyanate orienté dans cette direction [011], donnant ainsi un réseau bidimensionnelle bâtie sur la base de cycles de motif **R⁴₄(28)** (**Figure7**).

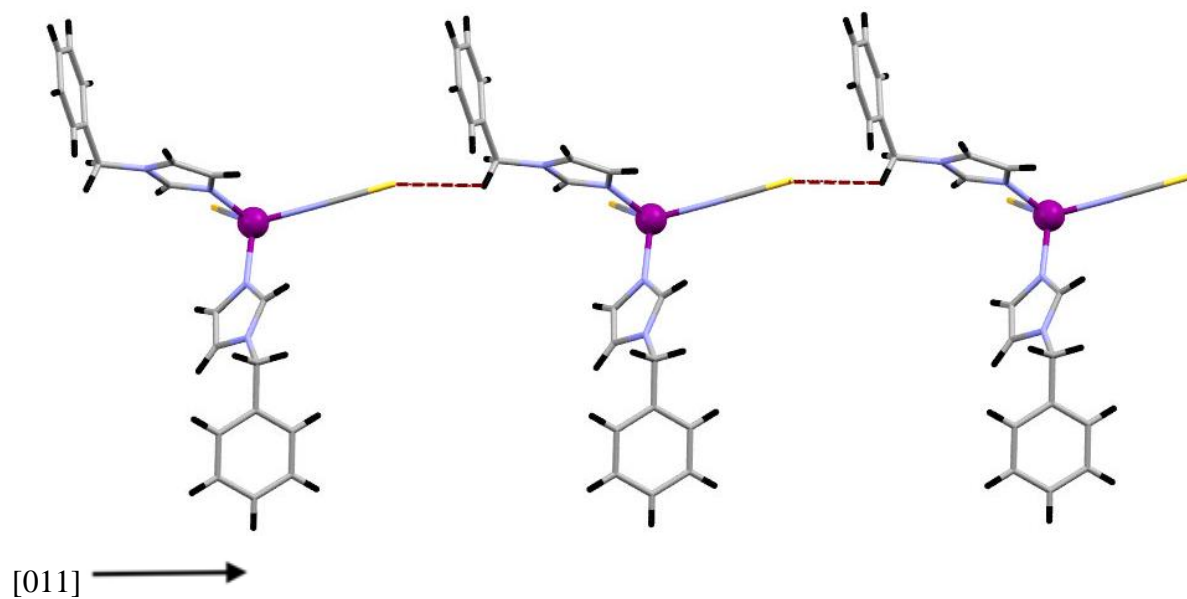


Figure5. les liaisons hydrogène C-H...S dans (I)

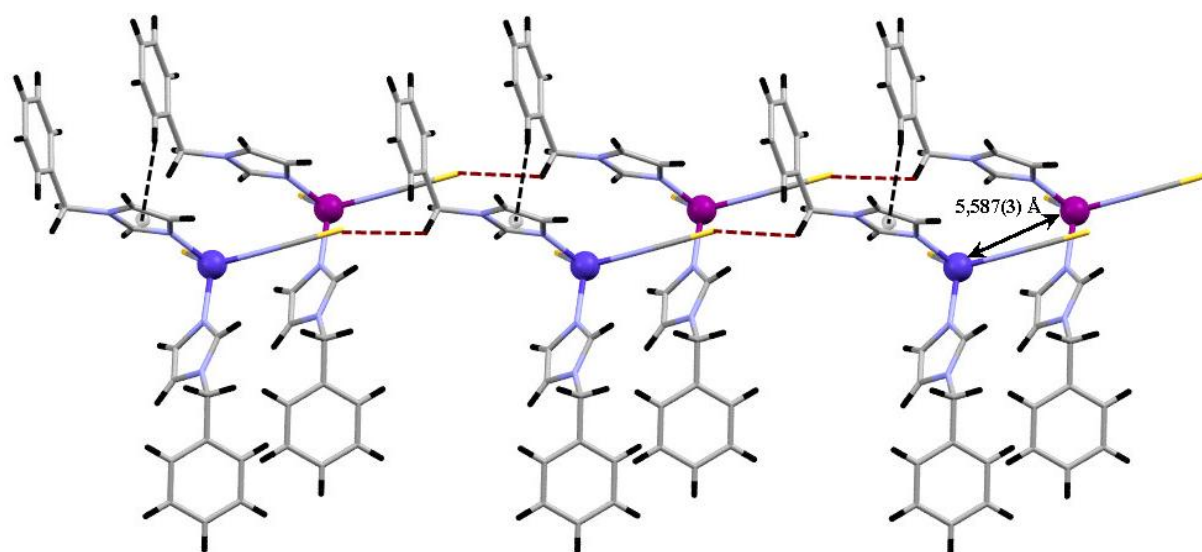


Figure6. jonction entre ces doubles chaînes via C-H... π

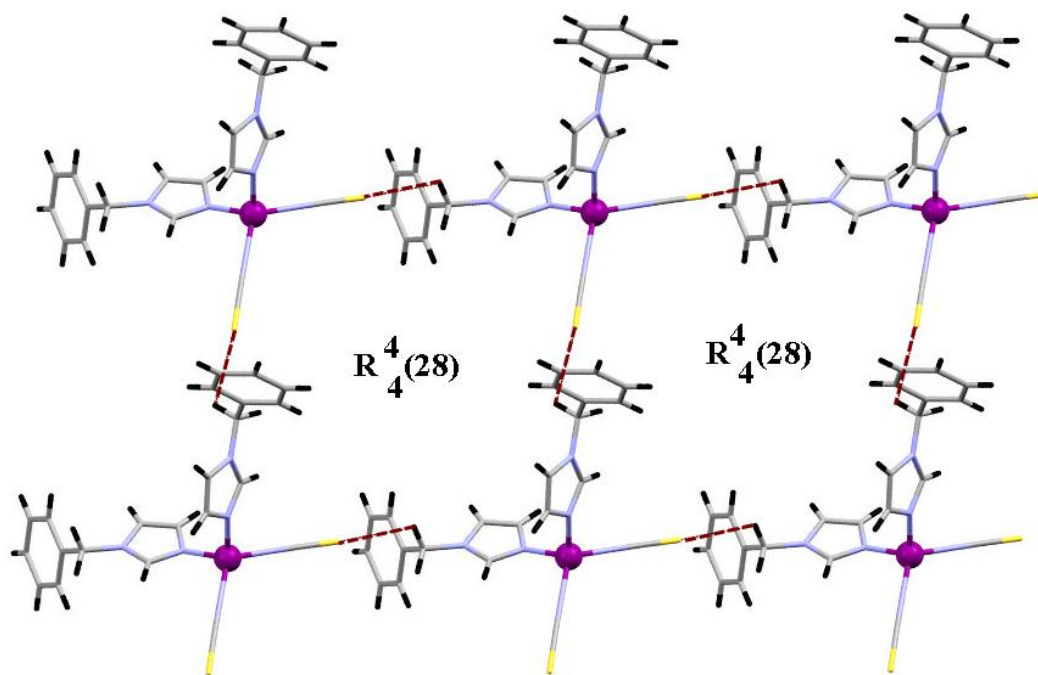


Figure7. Le réseau bidimensionnel avec les cycles de motif $R_4^4(28)$

Dans le complexe (II), toutes les liaisons de type C-H...N sont intramoléculaires entre les deux cycles aromatiques du ligand stabilisant ainsi la structure moléculaire de ces composés (**figures8-11**). La jonction entre les différentes molécules est assurée via la même liaison observée dans le complexe (I) de type C-H...S impliquant le groupement thiocyanate. Dans ce cas, tous les atomes de soufre présents dans les différentes molécules sont engagés dans les liaisons C-H...S avec soit un atome de carbone du cycle benzénique ou (et) un atome de carbone reliant les deux cycles aromatiques. Les liaisons impliquant l'atome de carbone entre les deux cycles aromatiques relient les différents complexes en de chaînes infinies formées sur la base de cycles de type $R_2^2(18)$ qui se développent suivant la rangée [0-11] (**figure7**), dont la jonction est assurée par l'atome de carbone du cycle benzénique.

La géométrie octaédrique des atomes de cobalt dans cette structure renforce la stabilité du composé via les liaisons hydrogène. En effet dans le premier cas, où l'atome de cobalt a une géométrie tétraédrique, la bi-dimensionnalité de la structure est assurée via des interactions faibles impliquant les électrons π du cycle aromatique, alors que dans le deuxième cas, où l'atome de cobalt a une géométrie octaédrique, la bi-dimensionnalité de la structure est assurée par des liaisons hydrogène qui sont plus fortes que les interactions précédentes. Idem pour la tri-dimensionnalité des deux composés, elle est assurée par des interactions C-H... π

pour le premier cas (**Tableau.4**), et C-H... π et π ... π dans le deuxième composé (**Tableau.5**).

Tableau.4 : les interactions C-H... π dans le complexe (I)

Complexe (I)			
X-H...Cg	H...Cg (Å)	X-H...Cg (°)	X...Cg (Å)
C6-H6...Cg1	2.93	172	3.876(3)

Cg1 : N(1)-C(1)- C(2)-N(2)-C(3)

Tableau.4 : les interactions π ... π et C-H... π dans le complexe (II)

interactions π...π			
Cg1...Cg18 (Å)	3.525 (2)	Cg3...Cg17 (Å)	3.672 (3)
Cg7...Cg7 (Å)	3.911(4)	Cg9...Cg14 (Å)	3.594(1)
Cg16...Cg21 (Å)	3.932(1)		
interactions C-H...π			
X-H...Cg	H...Cg (Å)	X-H...Cg (°)	X...Cg (Å)
C9-H9...Cg10	2.97	120	3.525(2)
C11-H11...Cg23	2.85	150	3.678(3)
C28-H28...Cg20	2.89	127	3.532(3)
C30-H30...Cg15	2.87	147	3.686(3)
C34-H34...Cg4	2.78	124	3.391(3)
C48-H48...Cg12	2.94	125	3.560(2)
C52-H52...Cg12	2.88	150	3.714(3)
C56-H56...Cg10	2.82	125	3.434(3)
C63-H63...Cg8	2.82	149	3.649(3)
C70-H70...Cg13	2.77	125	3.390(3)
C80-H80...Cg10	2.90	127	3.532(2)
C85-H85...Cg2	2.94	123	3.534(2)
C97-H97...Cg24	2.95	121	3.522(2)
C102-H102...Cg6	2.88	147	3.690(3)
C110-H110...Cg19	2.75	125	3.374(3)
C112-H112...Cg12	2.83	149	3.663(3)
C116-H116...Cg20	2.83	125	3.442(3)
C132-H132...Cg2	2.84	124	3.445(3)

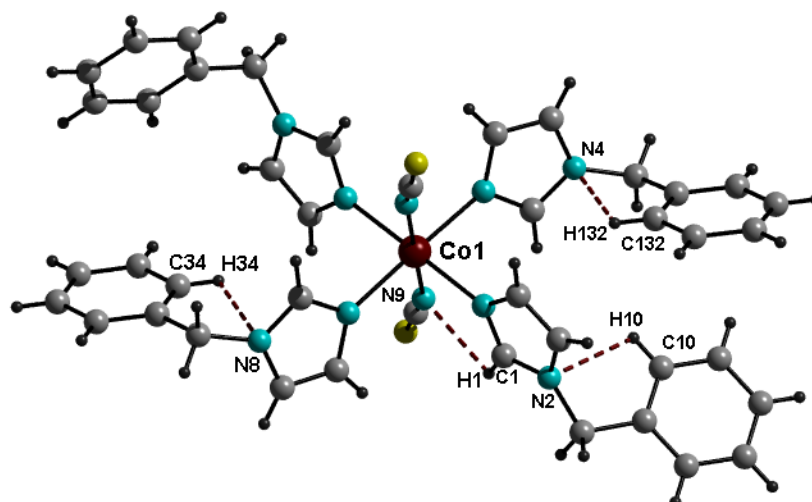


Figure8.les liaisons intra-entités dans Co(1)

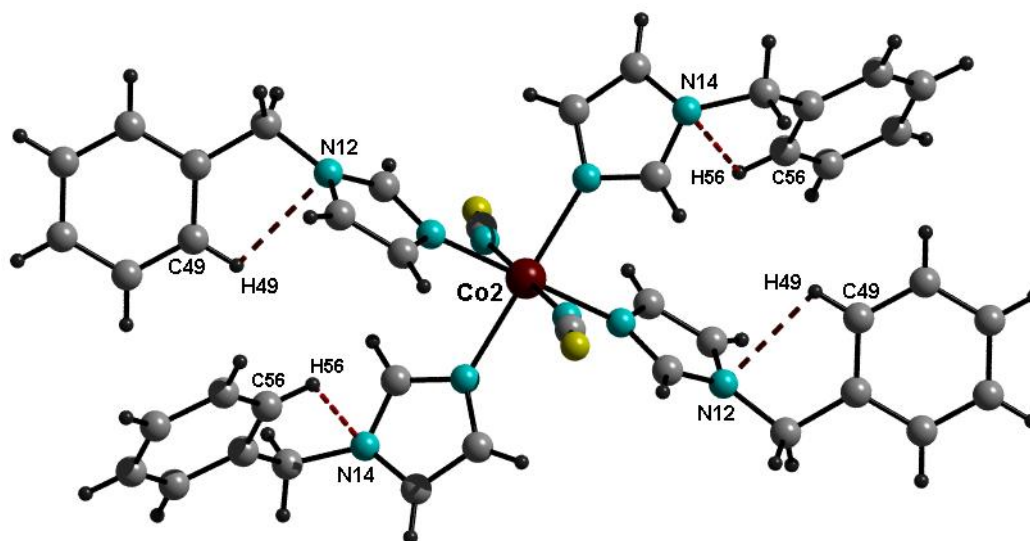


Figure9.les liaisons intra-entités dans Co(2)

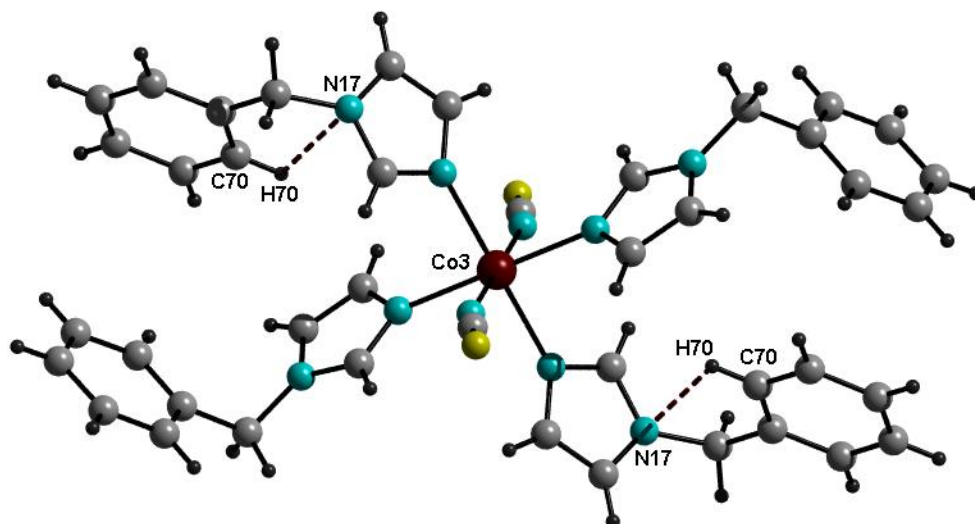


Figure10.les liaisons intra-entités dans Co(3)

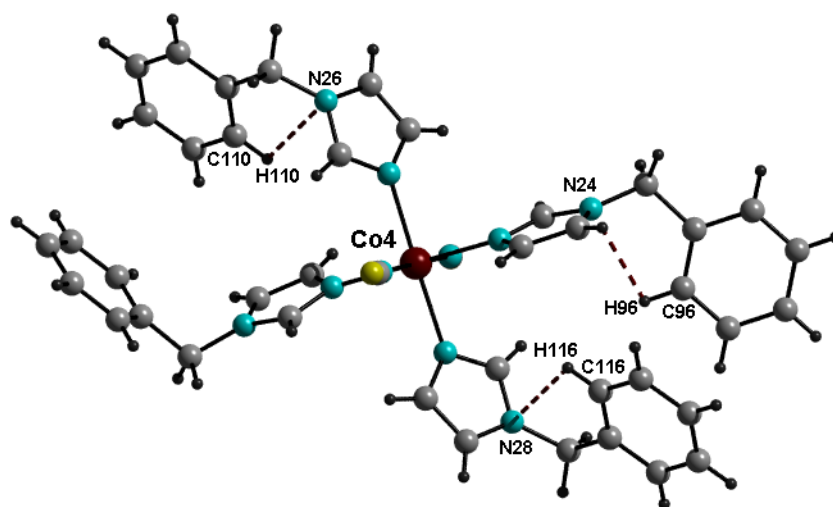


Figure11.les liaisons intra-entités dans Co(4)

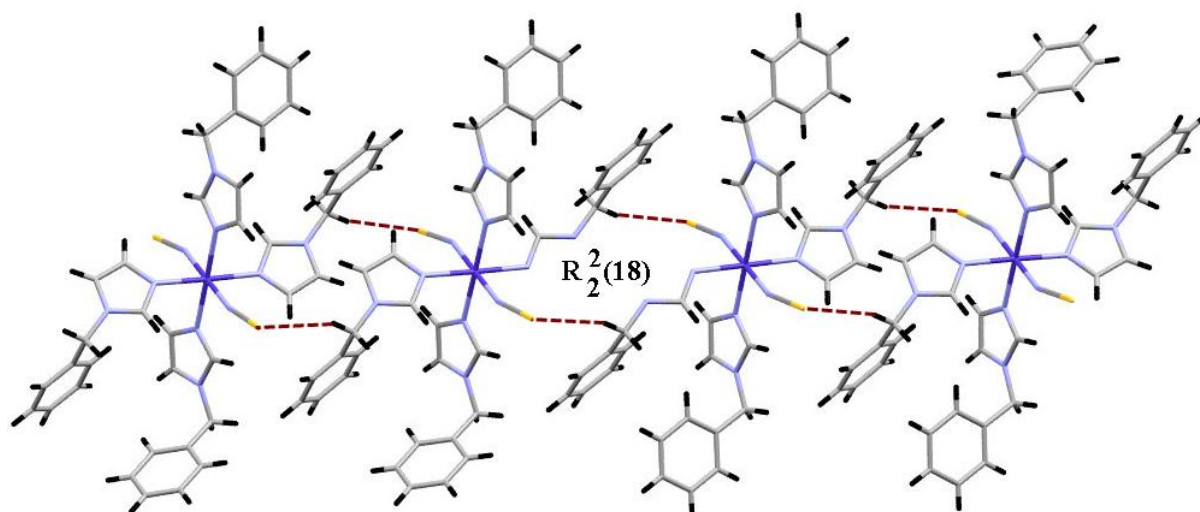


Figure12.développement des chaînes infinies via C-H...S

Conclusion

Deux complexes ont été obtenus à base de cobalt, ligand benzylimidazole et le sel de thiocyanate en donnant deux structures complètement différentes.

Le premier composé est un complexe mononucléaire avec une géométrie tétraédrique de type CoL_2X_2 et le deuxième est tétranucléaire de type CoL_4X_2 avec quatre entités hexacoordinées ou l'anion thiocyanate dans les deux structures est presque linéaire et se coordonne avec l'atome du Co(II) dans un mode de coordination end-on.

Les entités tétraédriques et octaédriques dans les deux complexes (**I**) et (**II**) sont liées entre elles par des liaisons hydrogène intra entités de type C-H...N et C-H...N ; et le réseau bidimensionnel des deux composés est assuré par la liaison hydrogène C-H...S et les interactions de type π - π et C-H... π .

Références

- [1] (a) F.A. Mautner, M. Scherzer, C. Berger, R.C. Fischer, R. Vicente, S.S. Massoud, *Polyhedron* 85 (2015) 20-26.
(b) A. Hazari, L.K. Das, A. Bauzá, A. Frontera, A. Ghosh, *Dalton Trans.* 43 (2014) 8007-8015.
- [2] (a) P. Bhowmik, S. Chattopadhyay, M.G.B. Drew, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* 395 (2013) 24-32.
(b) P. Bhowmik, A. Bhattacharyya, K. Harms, S. Sproules, S. Chattopadhyay, *Polyhedron* 85 (2015) 221-231.
(c) B. Machura, A. Świtlicka, I. Nawrot, J. Mroziński, R. Kruszynski, *Polyhedron* 30 (2011) 832-840.
- [3] (a) A.D. Khalaji, M. Weil, H. Hadadzadeh, M. Daryanavard, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4837-4842.
(b) P. Talukder, A. Datta, S. Mitra, G. Rosair, M. Salah EI Fallah, J. Ribas, *Dalton Trans.* (2004) 4161-4167.
- [4] (a) S.A. Barnett, A.J. Blake, N.R. Champness, C. Wilson, *Chem. Commun.* (2002)1640.
(b) Y. Ling, L. Zhang, J. Li, S.-S. Fan, M. Du, *Cryst. Eng. Commun.* 12 (2010) 604.
(c) B. Ding, Y.Q. Huang, Y.Y. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Inorg.Chem.Commun.* 10 (2007)7.
(d) M. Wriedt, Ch. Näther, *Dalton Trans.* (2009) 10192.
(e) J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron.*, 28 (2009) 2249.
- [5] Sanjit Konar, Partha Sarathi Mukherjee, Michael G. B. Drew, Joan Ribas, Nirmalendu Ray Chaudhuri., *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 2545.
- [6] A.Gogoi, S.Mohd. N.Islam, A.Frontera, M.K.Bhattacharyya., *Inorg.Chim.Acta.*, 484 (2018) 133
- [7] C.Janiak., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885.
- [8] (a) H.-R. Guo, Zhenze Tao, Q.-J. Zhu, S.-F. Xue., *Chin.J.Inorg.Chem.*, 18 (2002) 435.
(b) B.K.Mishra, M.M. Deshmukh, R.Venkatnarayan., *J.Org.Chem.* 79 (2014) 8599.
- [9] A.Maslejova, S.Uhrinova, J.Mroziriski, B.Zurowska, M.C.Munoz, M. Julve. *Inorg.Chim. Acta* 255(1997) 343-349.
- [10] (a) J.C. Plakatouras, S.P. Perlepes, D. Mentzafos, A. Terzis, T. Bakas, V.Papaefthymiou, *Polyhedron* 11 (1992) 2657.
(b) E. Diamantopoulou, T.F. Zafiropoulos, S.P. Perlepes, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, *Polyhedron* 13 (1994) 1593.

- (c) A .Maslejova, S.Uhrinova, J.Mrozinski, B.Zurowska, M.C.Munoz, M.Julve.Inorg Chim.Acta 255 (1997) 343.
- [11]** M.Wriedt, S.Sellmer, C.Näther. Inorg. Chem. 48 (2009) 6896.
- [12]** (a) Namita Singh, G.Anantharaman. CrystEngComm (2014), 16, 6203
(b) Yan-Yan Xu, Yan-Yan Xing, Xian-Ying Duan, Yi-Zhi Li, Hui-Zhen Zhu, Qing-Jin Meng ,CrystEngComm 12 (2010), 567
(c) T.Glowiak, K.Kurdziel ,J.Mol.Struct. (2000), 516, 1
- [13]** (a) Namita Singh, G.Anantharaman. CrystEngComm .16 (2014) 6203.
(b) Yan-Yan Xu, Yan-Yan Xing, Xian-Ying Duan, Yi-Zhi Li, Hui-Zhen Zhu, Qing-Jin Meng ,CrystEngComm .12 (2010) 567.
(c) T.Glowiak, K.Kurdziel, J.Mol.Struct.516 (2000) 1.
- [14]** (a) Hui-Fang Zhu, Jian Fan, T.Okamura, Wei-Yin Sun, N.Ueyama., Cryst.Growth Des.5 (2005) 289.
(b) J.K.Nath, J.B.Baruah.,Inorg.Chem.Front. 1 (2014) 342
(c) A.Maslejova, S.Uhrinova, J.Mrozinski, B.Zurowska, M.C.Munoz, M.Julve., Inorg.Chim.Acta., 255 (1997), , 343
(d) K.A.Kounavi, C.Papatriantafyllopoulou, A.J.Tasiopoulos, S.P.Perlepes, V.Nastopoulos., Polyhedron., 28 (2009) 3349.

TROISIEME CHAPITRE

Introduction

Les polymères de coordination font l'objet de plusieurs études dans les dernières décennies, à cause de leurs vastes domaines d'application en catalyse, magnétisme, Stockage de gaz et en optique non-linéaire..., etc. [1].

Dans la synthèse de ces composés, les acides multicarboxyliques et les ligands donneurs d'azote ou les ligands mixtes ont été largement utilisés pour leur haute dimensionnalité à des architectures structurales obtenues [2].

Dans ce contexte, l'anion oxalate est bien connu comme un ligand attractif qui permet de construire un nombre considérable de structures étendues avec des différentes dimensions (1D, 2D et 3D) en formant un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogène [3]. Le groupement oxalate peut constituer un pont entre deux métaux qui peut favoriser des interactions magnétiques fortes entre les ions métalliques paramagnétiques via un pont bidentate (la séparation des métaux étant supérieure à 5 Å) [4].

Suite aux travaux réalisés dans les chapitres précédents, nous avons essayé d'élaborer des nouveaux complexes avec le même ligand organique en utilisant l'anion oxalate comme ligand pontant mais nos tentatives nous ont conduits à deux nouvelles phases d'oxalate de cuivre même suivant les conditions expérimentales.

Ces nouvelles phases ont été synthétisées par voie aqueuse de formule générale $(\text{H}_3\text{O})_2^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-, 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (I) et $\text{Na}^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)^-\}_n, \text{H}_2\text{O}$ (II), et présentent des propriétés physiques intéressantes.

Dans ce chapitre, nous présentons l'analyse structurale et spectroscopique des deux complexes en étudiant en plus l'analyse thermique et les mesures magnétiques pour le premier cas.

1. Synthèse des complexes

Complexe.I

Une solution aqueuse de 20 mL d'eau distillée d'acide oxalique dihydraté (1 mmol, 0,126 g) et 10 mL du nitrate de cuivre trihydraté (1mmol, 0,241 g) est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. Après ce temps, on ajoute goutte à goutte une solution de benzyimidazole (1 mmol, 0,158 g) dissout dans un minimum d'eau distillée. Le mélange est chauffé à 40 °C pendant 15 minutes et ensuite filtré. Après une évaporation lente à température ambiante, des cristaux de couleur bleue ont été obtenus. Ces cristaux ont été lavés par l'eau distillée, collectés par filtration puis séchés à l'air libre.

Complexe. II

Une solution aqueuse (10 mL) du nitrate de cuivre (1 mmol, 0,241 g) est ajoutée à une solution aqueuse (10 mL) de benzylimidazole (1 mmol, 0,158 g) est chauffé à 40 °C pendant une demi heure de temps. L'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1mmol, 0.134 g) dissout dans un petit volume de l'eau distillée est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel. L'évaporation lente à température ambiante a conduit à la formation des cristaux de bleus.

2. L'étude structurale

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont regroupées dans le **tableau(1)**. Les positions atomiques sont consignées dans l'annexe.3.

Tableau.1: Données cristallographiques, Conditions d'enregistrement et Affinement des structures.

Complexe	(I)	(II)
Données cristallographiques		
Formule chimique	$(\text{H}_3\text{O})^+_2, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)^-_2, 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	$\text{Na}^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)^-_2\}_n, \text{H}_2\text{O}$
M (g.mol⁻¹)	313.66	321.60
Système	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a(Å)	6.877(1)	3.5403(3)
b(Å)	8.874(2)	7.4869(1)
c(Å)	8.965(3)	9.4604(3)
α(°)	106.903(2)	103.864(1)
β(°)	96.720(2)	98.507(2)
γ(°)	96.760(2)	103.256(1)
V(Å³)	1694.4(1)	231.44(2)
Z	2	2
μ (mm⁻¹)	0.470	2.500
d (g.cm⁻³)	2.191	2.307
F(000)	187	159
Conditions d'enregistrement		
Diffractomètre: Oxford Diffraction Supernova Radiation Kα du Mo λ = 0.71073 Å Température (K) :100 Monochromateur: graphite		
θ	2.80 → 28°	4.18 → 32.82°
h	-9 → 9	-5 → 13
k	-11 → 11	-11 → 11
l	-11 → 11	-14 → 14
Réflexions mesurées	12746	14818
R_{int}^a	0.031	0.026
Réflexions indépendantes	2986	1656

Réflexions $I > 2\sigma(I)$	1974	1555
Affinement		
$R1^b$, $wR2^c$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0345, 0.0976	0.0165, 0.0444
S^d	1.067	1.117
Nombre de paramètres	127	87
Fourrier final		
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.591	0.530
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.591	0.530
$\Delta\rho_{max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	1.442	0.069
$\Delta\rho_{min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0.666	-0.485

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

$$^b R1 = \frac{\sum||F_o| - |F_c||}{\sum|F_o|}$$

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

$$^d \text{Goodness-of-fit } S = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}}{S}, \text{ où } n \text{ est le nombre de réflexions et } p \text{ le nombre de paramètres}$$

3. Description structurale

Au cours de notre recherche sur des composés appartenant à la même famille que nos deux polymères, nous avons trouvé le même composé similaire à notre complexe (I) avec certaines différences de considérations par rapport à nous [5].

Cette structure polymérique unidimensionnelle de formule générale $\{[\text{Cu}(\mu\text{-HC}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\}_n$ cristallise dans le groupe d'espace $P-1$ du système triclinique avec des paramètres de maille semblables à celles du complexe (I). En regardant de près le composé rapporté, il ressort certaines anomalies dans les considérations structurales de ce dernier et notamment dans la position des atomes d'hydrogène sur l'anion oxalate. En effet les valeurs des distances C-O dans ce composé sont toutes équivalentes et sont autour de 1.22 Å et les angles O-C-O proches de 120° (hybridation sp^2), ce qui révèle normalement la présence d'une délocalisation π due à une déprotonation de cet acide. Or, les auteurs dans cette structure, et pour équilibrer la charge de leur complexe ont positionné un atome d'hydrogène sur chacun des deux oxalates présents dans la structure ce qui n'est pas correct à notre avis. Afin de confirmer nos suppositions nous avons effectué une recherche bibliographique poussée sur les composés contenant un groupement oxalate protoné et non protoné en utilisant la banque de données (CSD, Version 5.40, Novembre 2018) [6]. D'après cette recherche il ressort que la présence d'un proton sur un oxalate libre est confirmée par une élongation de la distance C-O vers une valeur de 1.30 Å avec un angle pour proche de

109° pour l'atome de carbone portant le proton [7]. Pour le groupement coordonné, les distances C-O sont plus ou moins raccourcies et se rapprochent de 1.23 Å alors que les angles restent proches d'une hybridation sp^3 pour le C-OH et sp^2 pour C=O [8].

Dans notre composé on a positionné ces protons sur l'atome d'oxygène de la molécule d'eau obtenant ainsi un ion hydronium H_3O^+ . Il est à noter que cet atome a été directement localisé sur les cartes de Fourier différence. La recherche sur les composés similaires a montré que la charge de ces structures est toujours contrebalancée par des cations tels que : l'hydronium (comme notre composé) [9], l'ammonium [10] et le potassium [11].

Dans le cas de la perte des deux protons on obtient donc le dianion $(C_2O_4)^{2-}$ avec une délocalisation de la charge négative dans l'ion carboxylate ou les distances C-O dans ce cas sont équivalentes.

Les deux polymères de coordination présentés dans cette partie cristallisent dans le même système cristallin, triclinique, avec groupe d'espace $P-1$.

Ces deux variétés d'oxalate de cuivre(II) sont binucléaires pour (I) et mononucléaire pour (II), liés entre eux par des groupements oxalate pour former des structures polymériques.

La charge totale de ces complexes est contrebalancée par deux cations d'hydronium $(H_3O)^+$ pour (I) ; et l'ion de sodium pour (II), conférant globalement une charge nulle à la molécule. Des molécules d'eau sont également présentes dans les réseaux cristallins. Les représentations ORTEP de deux unités asymétriques sont montrées sur les Figure 1 et 2.

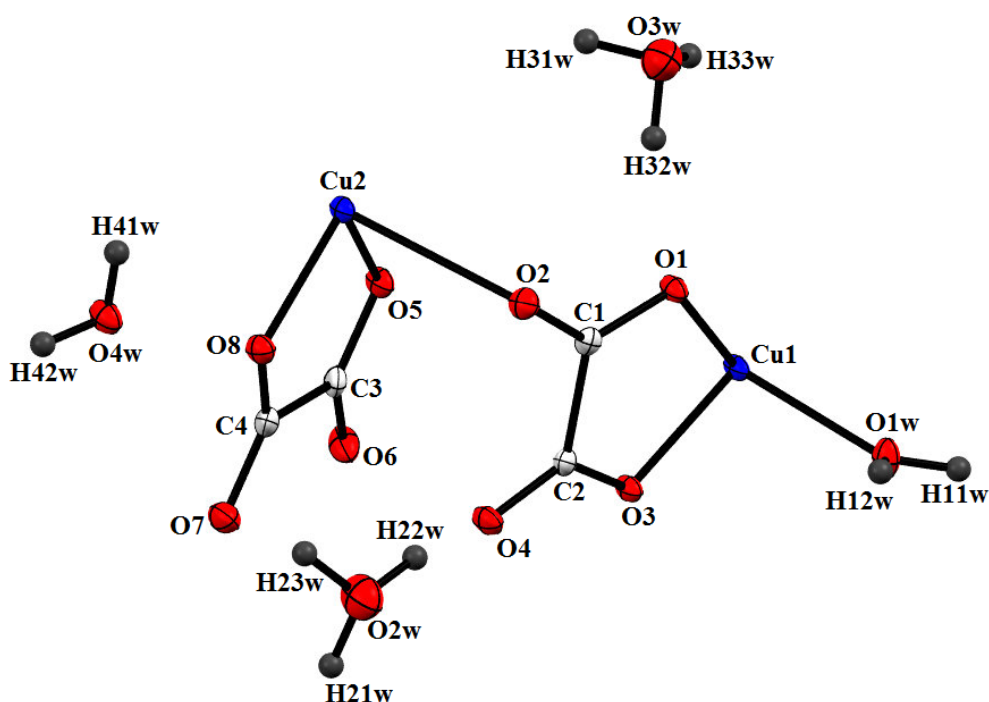


Figure1: unité asymétrique du composé $2(H_3O)^+, \{Cu_{0.5}(C_2O_4)_2, 2H_2O\}$

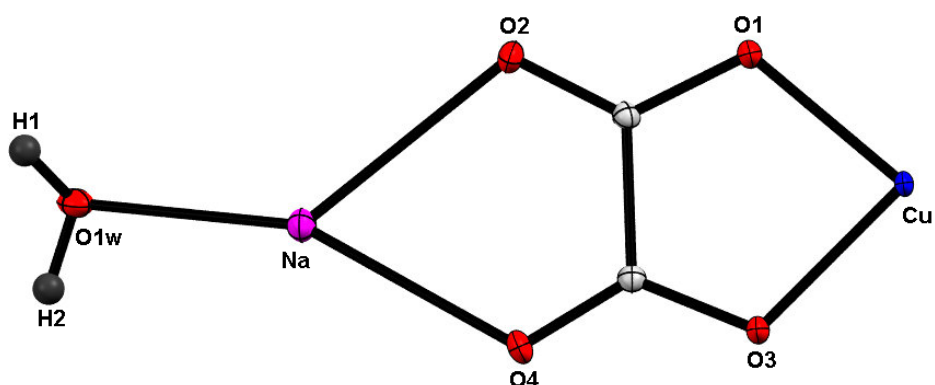


Figure2. ORTEP de l'unité asymétrique du $\text{Na}^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)\}_n, \text{H}_2\text{O}$

Le ligand oxalate se révèle très polyvalent dans ses modes de coordination aux ions métalliques, agissant comme monodentate, bidentate, tridentate ou tétradentate, aboutissant à des structures formées de chaînes, de couches ou de réseaux tridimensionnels.

Les groupements oxalates dans nos complexes ont deux modes de coordination: bidentate pour oxalate (2) (**mode A ; Figure4**) et tridentate pour oxalate (1) (**mode B ; Figure4**) pour le premier complexe (**Figure3.1**). En revanche on ne retrouve que le mode bidentate pour le deuxième complexe (**mode C ; Figure4**) (**figure3.2**).

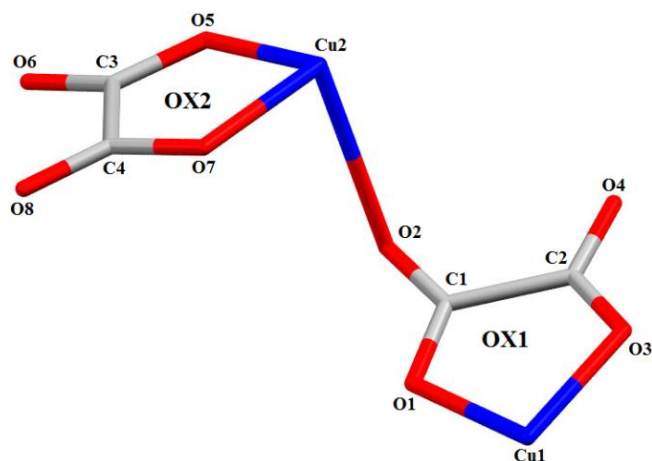


Figure3.1. les modes de coordination dans le complexe (I)

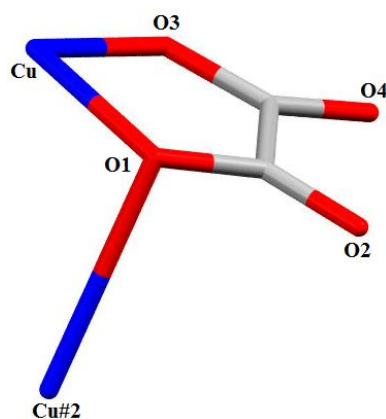


Figure3.2. les modes de coordination dans le complexe (II)

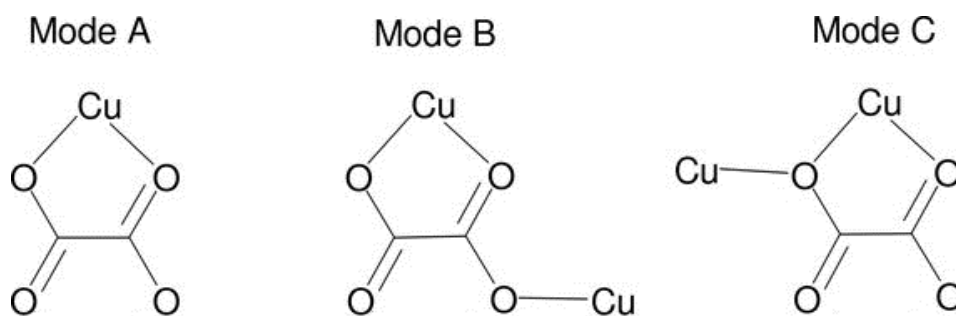


Figure4. les différents modes de coordination dans les deux complexes

Les distances C=O et C-O sont de l'ordre de 1,22Å et 1.28 Å, formants entre elles des angles de liaison O-C-O de 125.37(3)° à 126.43(2)° et les distances C-C sont entre 1.54 et 1.56 Å.

Les distances et les angles des groupements oxalates sont très proches aux valeurs déclarées dans les structures de l'acide oxalique [12-14], ainsi que les structures des composés inorganiques à base d'oxalate et les métaux de transition [15].

Les modes de coordination des ligands oxalates qui sont pontant en même temps donnent dans le cas du complexe (I) un polymère unidimensionnel qui se développe suivant la direction [101] (Figure5) avec une séparation Cu...Cu égale à 5.321(1) Å. Par contre, et dans le cas du deuxième complexe (II), le mode de coordination du ligand oxalate rapproche les deux centres métalliques avec une distance de 3.540(1) Å d'une part, et donne un polymère tridimensionnel en contribution avec les cations Na⁺ (figure6). D'autre part, ce polymère laisse apparaître des canaux parallèles à l'axe **a** dans lesquels on retrouve les molécules d'eau disposées face à face (Figure6).

Les interconnexions Cu-Cu dans ces complexes sont trouvées dans le même ordre de grandeur que celles rapportées pour les polymères de coordinations oxalato-cuivre(II) avec les deux modes de coordination μ -1,2,3 dans le cas du premier complexe [16]. Cependant, pour le deuxième complexe, ces distances intermétalliques via le mode de coordination μ -1,2,2 ; les distances Cu...Cu sont plus longues en comparaison avec d'autres complexes semblables [17].

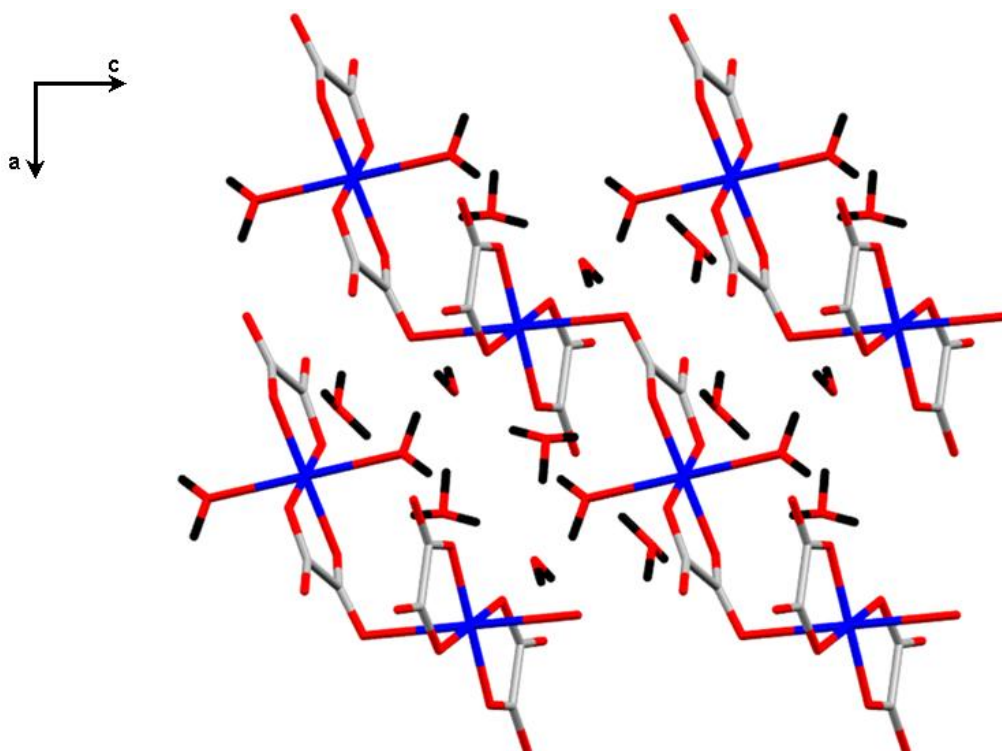


Figure5 : projection de la structure suivant l'axe *b*

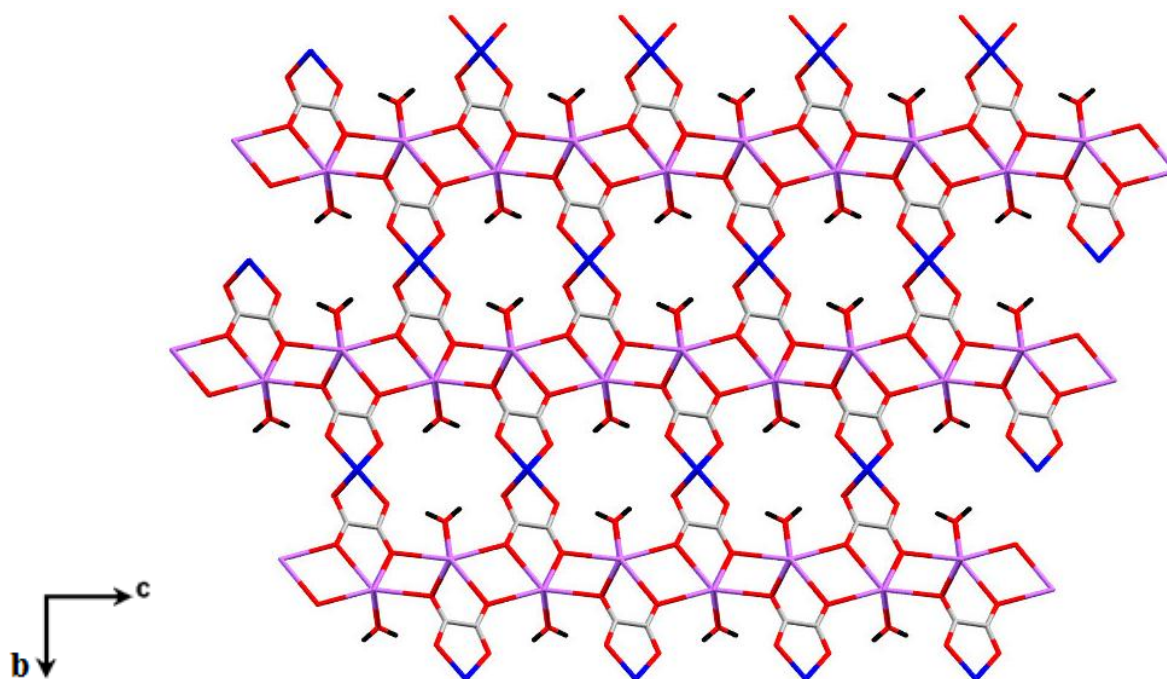


Figure 6. les canaux emprisonnant les molécules d'eau suivant l'axe a

La géométrie de l'atome de cuivre dans les deux structures peut être décrite comme un octaèdre allongé. Ils ont la même forme géométrique $[ML_6]$ ou la base carrée est formée par quatre atomes d'oxygènes via deux groupements d'oxalates chélatés avec des distances Cu-O variant entre 1.944(2) et 1.954(2) Å pour la première structure et la même interaction est égale à 1.933 Å pour la deuxième ; formants des angles de liaisons O-Cu-O de l'ordre de 85.44(9)° pour **(I)** ; et de 85.46(3)° à 94.54(3)° pour **(II)** .

Les distances Cu-O trouvées dans le plan ne sont pas significativement différentes et semblables avec celles généralement trouvées dans les complexes de cuivre (II) de ce type [18].

Les entités hexacoordinées sont complétées axialement soit par l'atome d'oxygène du groupement oxalate OX1 pour **(I)** et pour **(II)**, ou bien par l'oxygène de la molécule d'eau.

La liaison Cu1-O1w est de l'ordre de 2.392(2) Å, formant un octaèdre légèrement déformé. Cette distance se trouve très proche avec celles trouvées dans la littérature [19-20].

Les sphères de coordination du Cu2 pour **(I)** et l'atome du Cu pour **(II)** sont complétées par les atomes d'oxygène de l'oxalate provenant des complexes voisins avec les deux modes de coordination trouvés dans chaque structure ; via des contacts Cu-O de l'ordre de 2.626(1) Å pour **(I)** (Tableau.2), et 2.751(1) Å pour **(II)** (Tableau.2), respectivement. Ces distances sont plus longues que les distances équatoriales (Tableau.2), donnant lieu à une géométrie

octaédrique allongée déformée. Ces distances apicales sont comparables avec celles des complexes oxalato-cuivre(II) avec les modes de coordination μ -1,2,3 et μ -1,2,2, selon les critères de Hathaway [16].

Tableau 2: les distances en (Å) et les angles de liaison (°) de la structure (1)

Complexe (I)			
Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1-O2A	1.9428(2)	O2A-Cu1-O1A	85.45(1)
Cu2 - O2B	1.9488(2)	O2B-Cu2-O1B	85.45(1)
Cu1-O1A	1.9453(2)	O1B-C1B-O3B	126.43(2)
Cu2-O1w	2.3924(2)	O4B-C2B-O2B	125.37(3)
Cu1-O4B	2.6286(2)	O1A-C1A-O4A	125.46(4)
Cu2-O1B	1.9574(2)	O3A-C2A-O2A	126.04(4)
Cu1 - Cu2	5.321(1)		
Complexe (II)			
Distances (Å)		Angles (°)	
Cu-O1	1.9330(8)	O1-Cu-O3	85.47(3)
Cu-O3	1.9341(8)	O1-Cu-O1 ⁽¹⁾	96.62(3)
Cu-O1(i)	2.7516(8)	O1-Cu-O3	94.53(3)
Polyèdre de sodium			
Distances (Å)		Angles (°)	
Na-O4=	2.460(1)	O1w-Na-O2	117.93(3)
Na-O2=	2.528(1)	O1w-Na-O4	84.58(3)
Na-O1w=	2.361(1)	O1w-Na-O2 ⁽¹⁾	93.41(3)
		O1w-Na-O4 ⁽¹⁾	80.19(3)
		O2-Na-O4	66.98(3)
		O2-Na-O4 ⁽¹⁾	135.16(3)

En considérant les cations Na^+ , on constate que le ligand oxalate adopte un mode de coordination tétradentate (**Figure7**) avec la plus courte distance Na...Na de l'ordre de 2.461(1) Å.

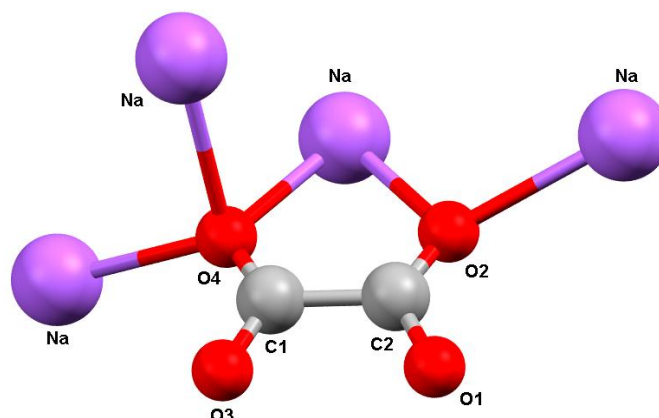


Figure7. le mode tétradentate du groupement oxalate

La projection de la première structure suivant l'axe *b* représentée sur la **Figure8** montre clairement que la structure est formée de couches infinies parallèles au plan (011). Ces plans sont construits à partir de chaînes 1D d'octaèdres de CuO_6 parallèles à l'axe *c*, et reliées entre elles par les oxalates suivant l'axe *a* (**Figure8**). Les couches sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes des molécules d'eau et les molécules d'oxonium.

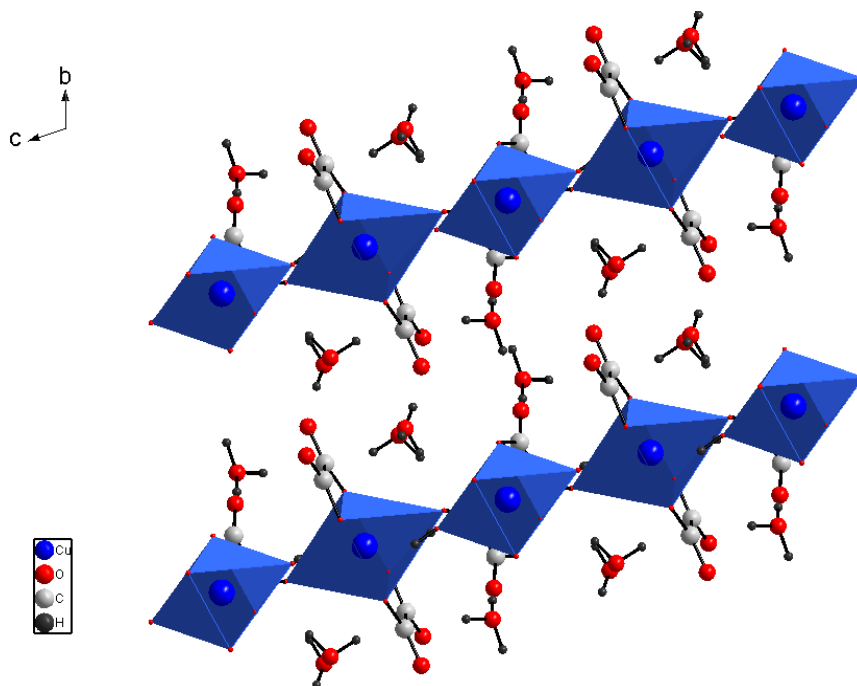


Figure8: projection de la structure suivant l'axe *a*

Dans les oxalates de cuivre, où la configuration la plus courante est la forme rectangulaire $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ a une symétrie D_{2h} , alors que dans un champ cristallin elle est généralement légèrement déformée. De plus, l'inclusion de différents cations ou l'incorporation d'eau de cristallisation peut conduire à des modèles d'empilement différents. Un exemple typique est $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0,2,4$) [21-26], lorsque *x* varie de zéro à deux ou à quatre, la structure évolue de $P2_1/n$ (monoclinique) à $P-1$ (triclinique) à $P2_1/n$ (monoclinique). La phase anhydre a été obtenue en chauffant les phases hydratées correspondantes (tétrahydraté ou dihydrate) à température élevée [24]. Dans le système sodium-cuivre-oxalate, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est la seule phase qui a été rapportée jusqu'à présent [23-26].

Il convient de noter que l'empilement des unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ dans $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [26] est similaire à celui du composé (II), avec des distances axiales Cu-O égales à 2.803(2)

(2.752(1) Å et les séparations Cu-Cu de 3,576(2) à 3.540(1) Å). En revanche, la structure du composé **(I)** est nettement différente même si l'empilement des unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ dans tous ces composés conduit à une chaîne linéaire des centres de cuivre(II). En effet, dans le sel de cuprate(II) de bis(oxalate) de propylène diammonium $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_6)[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, l'empilement des anions se fait par un pontage impliquant un atome d'oxygène d'oxalate non coordonné, avec des contacts Cu-O de 2,883(3) Å. Ainsi, l'espacement répété de Cu-Cu le long de la chaîne (4,920(1) Å) est sensiblement plus grand que celui du composé **(II)** (3,582(1) Å). D'autre part, les structures cristallines des sels isostructuraux $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [27], $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [27] et $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [27] ne sont pas constituées des unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ mais elles contiennent des unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ et des unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ reliées par des atomes d'oxygène terminaux d'oxalate, avec des séparations Cu-Cu de plus de 5 Å [28]. En conséquence de ces différents comportements de l'empilement d'anions, les interactions magnétiques Cu-Cu résultantes dans le composé **(II)** seront similaires à celles trouvées dans $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'atome de sodium est coordonné avec sept atomes d'oxygène dont trois atomes qui proviennent de deux ligands oxalate et d'une molécule d'eau coordonnée, formant un polyèdre de géométrie trigonale prismatique avec une face centrée. Les longueurs de liaison Na-O observées dans le système Na-OX-Cu vont de 2.362(1) Å à 2.550(1) Å, elles sont en accord avec certains complexes avec le même système [29]. De plus, la distance moyenne Na-Oox est moins courte que celle de Na-Ow.

Les unités $\text{NaO}_5(\text{H}_2\text{O})_2$ sont assemblées via des connections [O4,O1w] sous forme d'échelle le long de la direction [010] (**Figure9**), formant ainsi des chaînes qui se répètent suivant l'axe c par le biais de l'unité anionique $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ (**Figure10**).

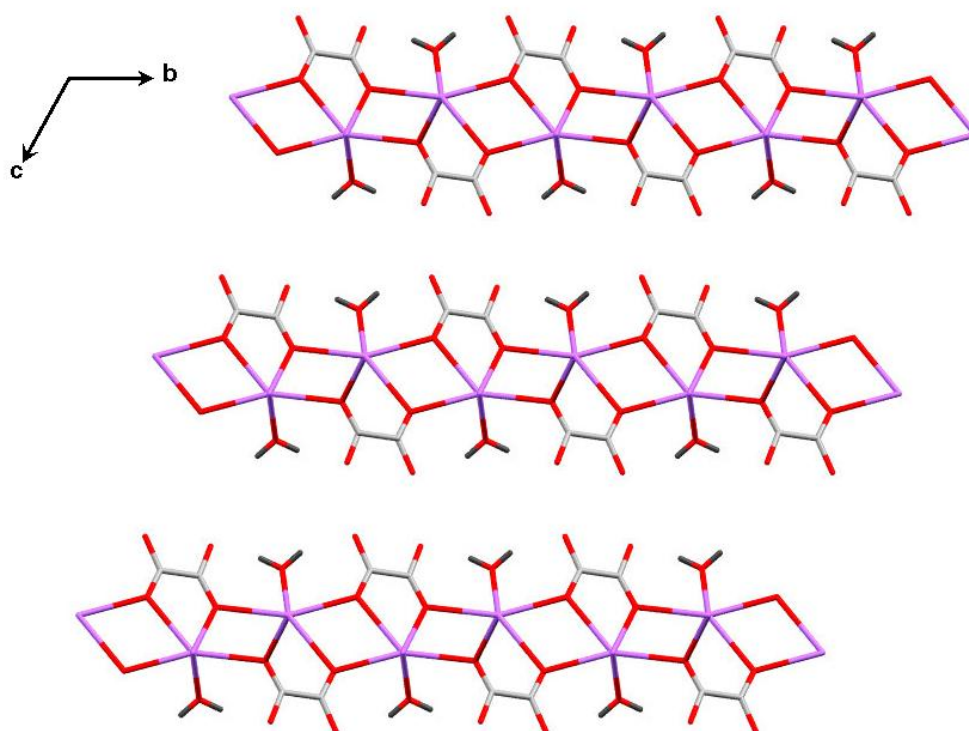


Figure9: l'enchainement des unités NaO₅(H₂O)₂ suivant l'axe b

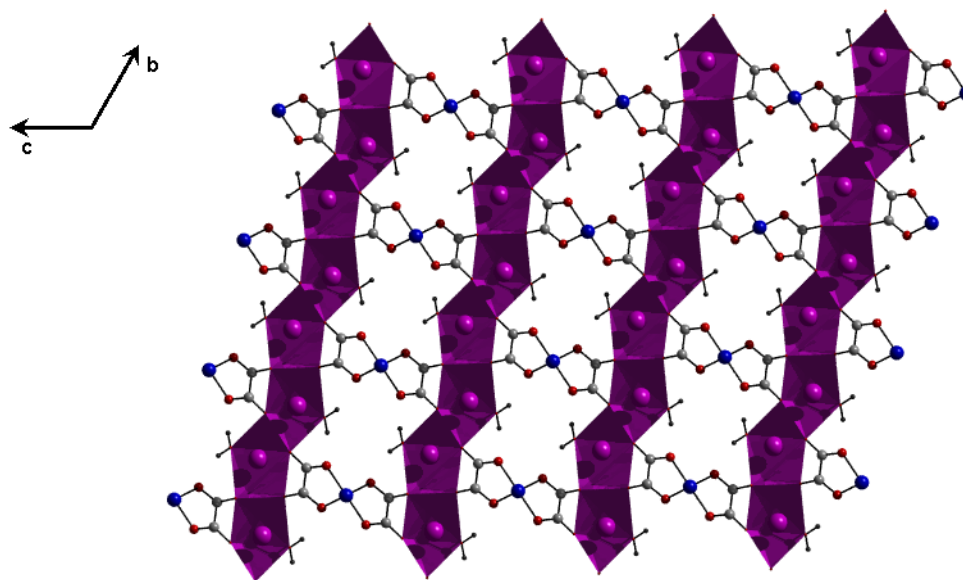


Figure10: la combinaison entre les chaines de sodium

4-L'empilement cristallin

Les complexes étudiés sont engagés dans onze liaisons hydrogène intra et intermoléculaire de type Ow-H...Oox, Ow-H...Ooxo et Ooxo-H...Oox qui contribuent à la cohésion de l'édifice cristallin. (OX= l'anion oxalate, oxo=cation oxonium) (**Tableau.3**). L'interaction trouvée dans les deux complexes est de type Ow-H...Oox entre les molécules d'eau et les oxygène des groupements oxalate génère dans le cas du complexe (**I**), un enchaînement en zigzag, par l'effet du centre d'inversion (i) sous la base de cycles de motif R(8) [30], dans la première structure (**Figure11**).

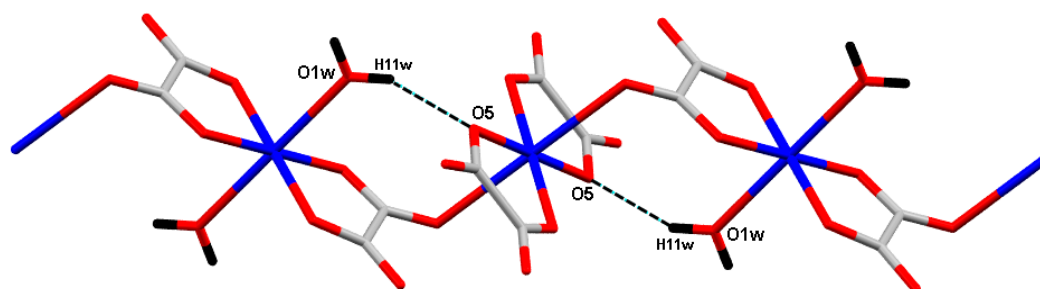


Figure11: La liaison hydrogène intramonomère O1w-H11w...O5

Tableau.3.les liaisons hydrogène dans le complexe (**I**)

D-H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1w-H11w	O5 ⁽ⁱ⁾	0.87(3)	2.01(3)	2.799(3)	150(3)
O1w-H12w	O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.91(2)	1.98(2)	2.770(3)	145(3)
O2w-H21w	O4 ^(v)	0.95(2)	1.90(2)	2.853(3)	175(4)
O2w-H22w	O4	0.97(3)	1.97(3)	2.873(3)	155(3)
O2w-H23w	O6 ^(iv)	0.95(3)	1.92(3)	2.832(3)	161(4)
O3w-H31w	O7 ⁽ⁱⁱ⁾	0.92(2)	2.30(3)	3.013(3)	134(3)
O3w-H32w	O1	0.93(3)	2.13(3)	2.966(3)	150(3)
O3w-H32w	O1w ⁽ⁱ⁾	0.93(3)	2.42(3)	3.092(4)	130(3)
O3w-H33w	O4w ^(viii)	0.93(2)	1.88(2)	2.807(3)	173 (3)
O4w-H41w	O2 ⁽ⁱⁱ⁾	0.87(3)	1.94(2)	2.795(3)	172(3)
O4w-H42w	O8 ^(ix)	0.86(3)	1.90(3)	2.746(3)	167(3)

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

Le deuxième atome d'hydrogène de la molécule d'eau coordonnée établit une liaison hydrogène à trois centres en s'associant l'atome d'oxygène O2 et l'atome d'oxygène O5 du groupement oxalate donnant lieu à trois cycles de motif $R_2^2(12)$, $R_2^2(12)$ et $R_4^4(12)$. Ces interactions s'alternent périodiquement suivant la direction [100] (**Figure12**).

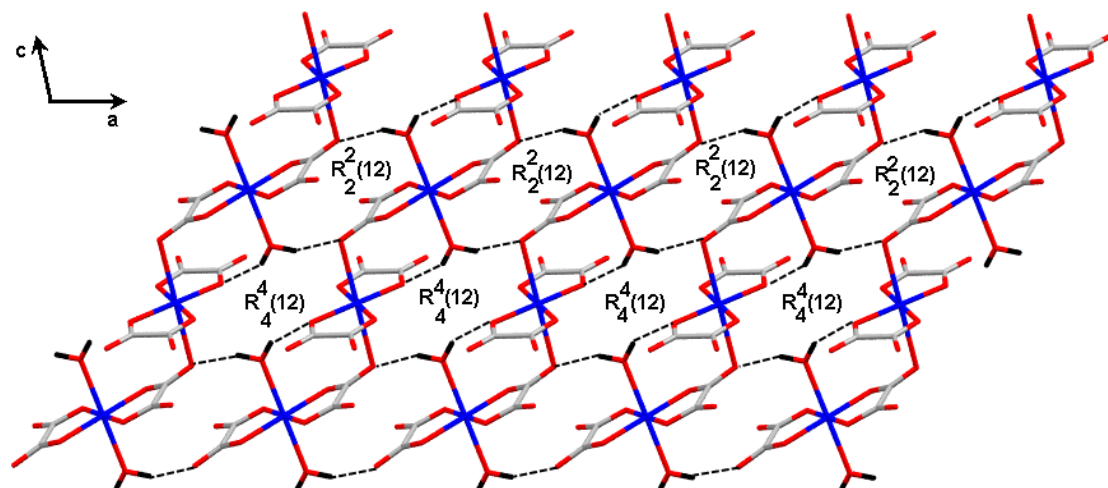


Figure12: Les liaisons entre deux chaînes polymériques

Les molécules de solvation d'eau et oxoniums jouent un rôle très important dans la jonction entre les chaînes polymériques en donnant un réseau tridimensionnel de l'édifice cristallin du composé. Cette jonction est assurée par l'anion d'oxonium O2w qui s'engage avec deux chaînes voisines formant deux liaisons d'hydrogène modérées de type O-H...O O2w-H21w...O4(ii) (-x, -y, -z) entre l'oxygène O2W du groupement oxonium et l'oxygène du groupement d'oxalate [$d(O2W... O4^{ii})= 2.853(3)\text{Å}$, $O2w-H21w...O4=175^\circ$], [$d(O2w...O4)=2.873(3)\text{Å}$, $O2w-H21w...O4=155^\circ$] et donnent un cycle de type $R_2^2(8)$ d'une part. D'autres part, le deuxième groupement oxonium O3w et la molécule d'eau O4w participent à la jonction des chaînes polymériques via une chaîne des interactions hydrogène de la manière suivante O7...H31w-O3w-H33w...O4w-H42w...O8, résultante de la combinaison de trois interactions hydrogène O3w-H31w...O7, O3w-H33w...O4w et O4w-H42w...O8, et qui se déploie le long de l'axe a pour former un cycle de type $R_6^6(16)$, (**Figure13**) (**Tableau.3**).

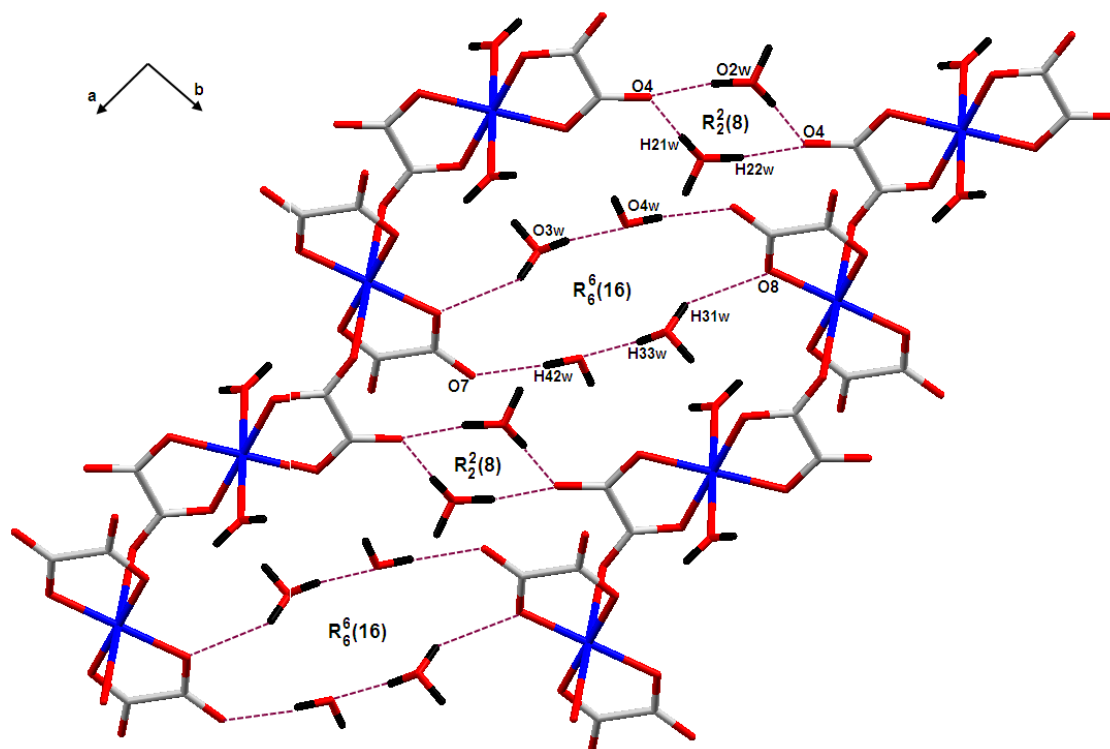


Figure13: la jonction entre les chaînes polymériques via les molécules de solvation

Alors que dans le composé (II) deux liaisons hydrogène de type O-H...O (O1w...O1=2.8208(1) Å ; O1w...O3=2.8150(1) Å) ont été établit entre les molécules d'eau et les oxygènes des groupements oxalate (**Figure14**), et la combinaison de ces liaisons hydrogène modérées forme un réseau bidimensionnel de cycle noté $R_4^4(12)$ (**Figure15**) (**Tableau.4**).

Tableau.4. les liaisons hydrogène dans le complexe (II)

D-H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1w-H1	O ⁽ⁱⁱ⁾	0.834(1)	2.041(1)	2.8208(11)	155 (1)
O1w-H2	O3 ⁽ⁱⁱ⁾	0.844(1)	1.989(1)	2.815(1)	165 (1)

Code de symétrie : (ii) : -x,-y,-z

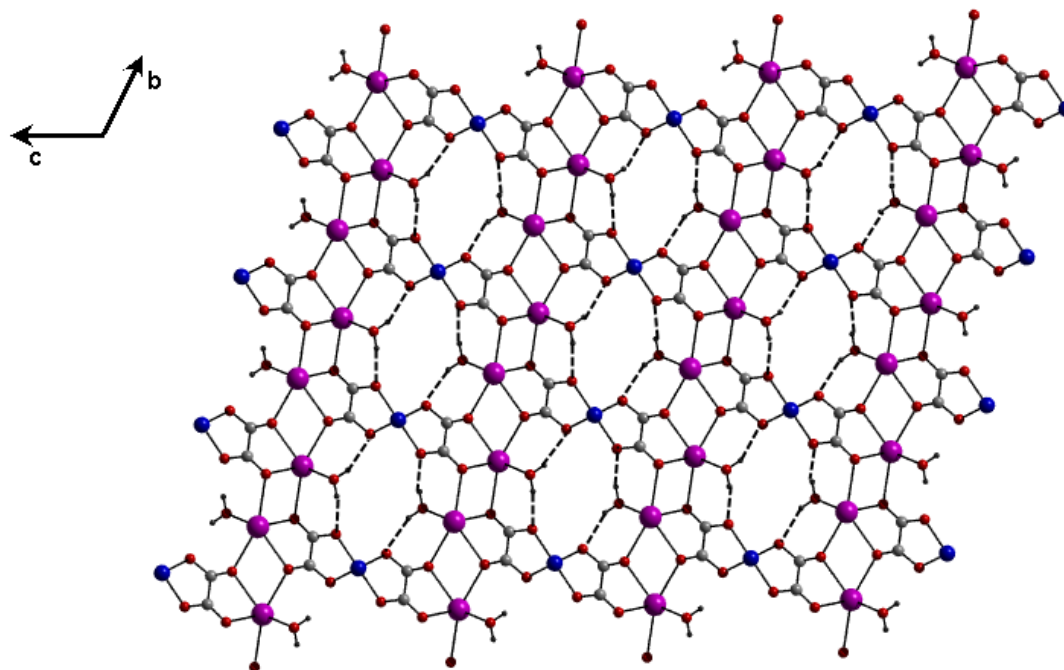


Figure14: projection de la structure sur le plan (b,c)

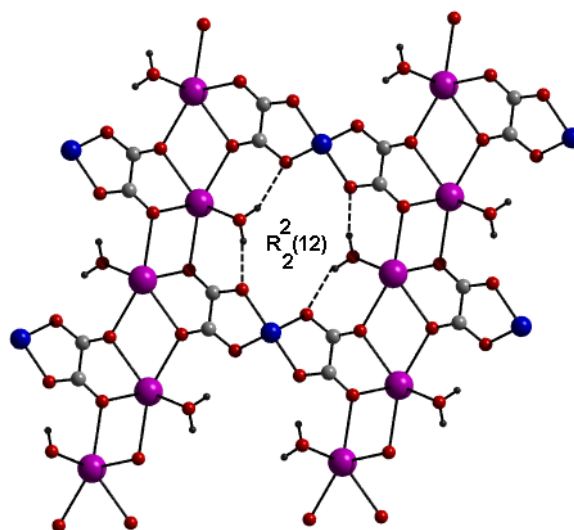


Figure15: liaisons hydrogène dans les pores

5- Caractérisation par spectroscopie IR

Les spectres infrarouge des deux complexes ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre FT-IR PERKIN ELMER 1000 en pastille de KBr. Cet appareil possède une bande d'enregistrement de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Les spectres sont représentés dans les figures16a-16b.

Les vibrations de valence $\nu(\text{OH})$ des molécules d'eau dans les deux complexes se manifestent par la présence d'une large zone d'absorption entre 3100 et 3700 cm^{-1} pour **(I)** et deux bandes intenses situées à 3533.44 et 3447.83 cm^{-1} pour **(II)**. La large bande de $\nu(\text{OH})$ dans **(I)** indique la participation effective des molécules d'eau dans les liaisons hydrogène par rapport au complexe **(II)**.

Une large bande est apparue dans le domaine de vibration 1550-1650 cm^{-1} correspond aux $\nu_s(\text{O-H})$ et $\nu_{as}(\text{O-H})$ du groupement oxonium [29].

Il existe plusieurs bandes d'absorption qui prouve l'existence du groupement oxalate. Pour **(I)**, une bande située à 1610 correspond à $\nu_{as}(\text{OCO})$, et l'autre située dans le milieu de 1460-1390 cm^{-1} correspondant à $\nu_s(\text{OCO})$. Ces vibrations sont d'absorption accord avec la position de l'absorption d'autres polymères de coordination à base d'oxalate [30].

Dans le complexe **(II)**, on observe deux bandes d'absorption intenses associées aux vibrations d'élongations symétriques $\nu_s(\text{COO})$ et antisymétriques $\nu_{as}(\text{COO})$ de l'anion oxalate situées à 1685 et 1417 cm^{-1} , respectivement. La valeur de $\Delta\nu = \nu_s(\text{COO}) - \nu_{as}(\text{COO})$ (268) permet de déterminer le mode de coordination des fonctions carboxylates. Cette valeur de $\Delta\nu$ est en accord avec le mode de coordination bidentate [31].

Les bandes correspondant aux vibrations de déformation des groupes fonctionnels apparaissent à 902, 806 et 667 cm^{-1} pour **(I)** ; et à 901, 810 et 776 cm^{-1} . De plus, les vibrations $\nu(\text{C-O})$ apparaissent à 1275 cm^{-1} pour **(I)** et aux 12780 et 1324 cm^{-1} pour **(II)**.

La présence d'une liaison M-L est démontrée par la présence de bande plus faible à proximité de 496 cm^{-1} pour **(I)** et 564 cm^{-1} pour **(II)** ; en raison d'une bande d'absorption de la vibration de valence de (Cu-O) [32]. (Tableau IR. annexe.3)

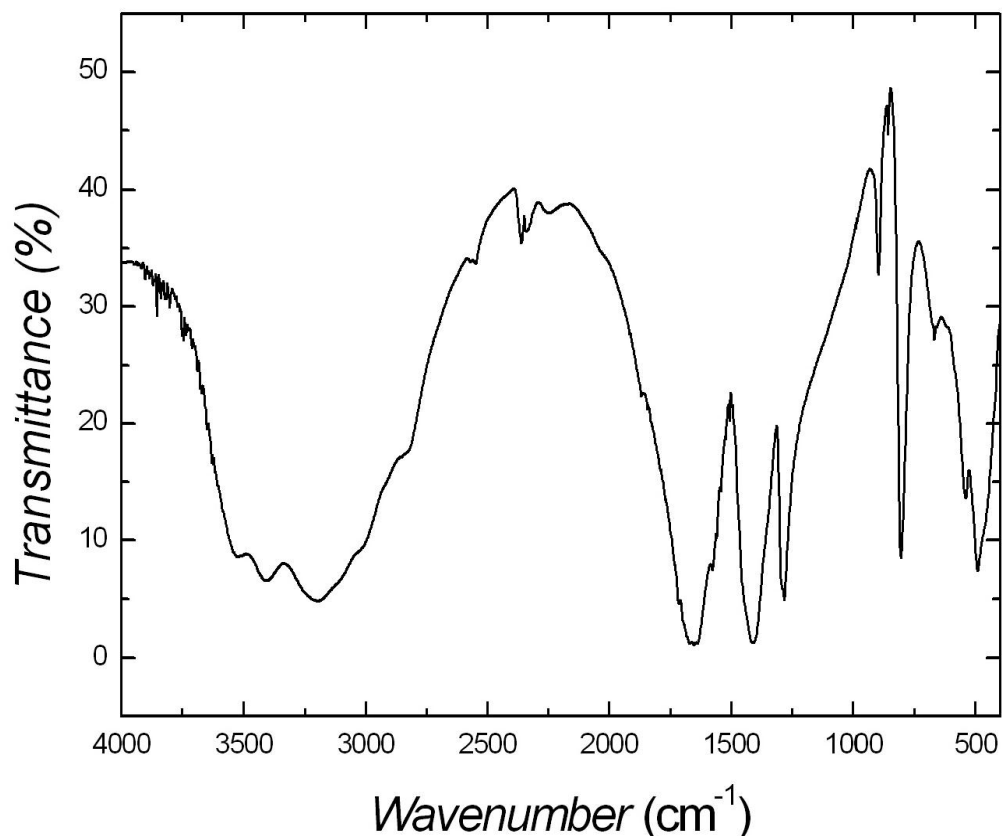


Figure.16a. Spectre IR du composé $2(\text{H}_3\text{O})^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

6-L'analyse thermique du composé $2(\text{H}_3\text{O})^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

La stabilité thermique du polymère de coordination d'oxalate de cuivre a été étudiée par thermogravimétrie (ATG) et par calorimétrie différentielle (DSC), sous courant d'air et avec une vitesse de chauffage $10^\circ\text{C}/\text{h}$, de la température ambiante jusqu'à 500°C dans un creuset de platine (**Figure17**). L'analyse thermogravimétrique montre que notre composé est faiblement stable ; la courbe ATG présente deux pertes de masse significatives, la première perte de 15,56 % apparaît dans le domaine thermique $40\text{-}70^\circ\text{C}$, ce qui correspond à la perte des molécules de solvation et la formation du composé $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Ce phénomène de déshydratation est exprimé par le profil DSC avec un pic endothermique à 120°C .

Le deuxième palier est situé dans le domaine thermique $120\text{-}290^\circ\text{C}$ et qui présente une perte de masse totale. Le signal DSC montre la présence d'un pic exothermique à 270°C . Cela est relatif à la perte des molécules d'eau coordonnées et la formation de l'oxyde de cuivre(CuO).

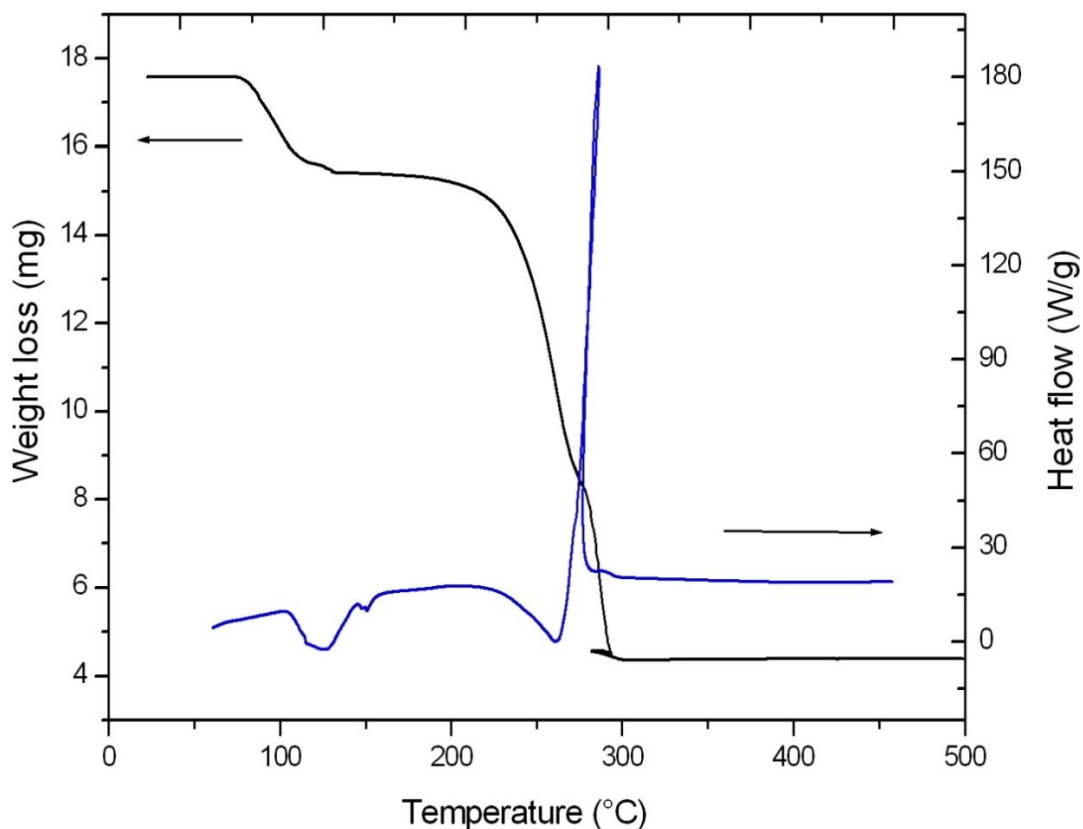


Figure17: l'analyse thermique (DSC, ATG) du composé $2(\text{H}_3\text{O})^+, \{\text{Cu}_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

7-Propriétés magnétiques du complexe (I)

Les propriétés magnétiques du composé étudié ont été réalisées sur un échantillon polycristallin orienté aléatoirement dans un intervalle de température qui varie entre 1.8 et 320 K. La susceptibilité magnétique a été mesurée sous un champ appliqué de 1000 Oe. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique χ et du produit de la susceptibilité magnétique par la température est représentée sur la **Figure18** après correction pour les contributions diamagnétiques du porte échantillon et de l'échantillon.

Le composé présente un comportement paramagnétique à haute température correspondant à des centres métalliques (Cu^{II}) quasi isolés. La courbe de l'inverse susceptibilité en fonction de la température est linéaire au-dessus de 100 K, cette courbe a été ajustée en utilisant la loi de Curie-Weiss et donne une constante de Curie $C = 0.52 \text{ K} \cdot \text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ et une température de Weiss $\theta = -12.30 \text{ K}$, en accord avec la valeur attendue pour un ion Cu (II) dans un champ octaédrique **Figure19**.

$$\frac{1}{\chi T} = \frac{1}{C} (T - \theta)$$

Lors du refroidissement, le produit χT diminue régulièrement de $0.5 \text{ K}\cdot\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 320 K jusqu'à atteindre un minimum autour de $0.33 \text{ K}\cdot\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 1.8 K , ce qui indique la présence d'interactions antiferromagnétiques faibles entre les ions Cu (II) *via* le ligand oxalate avec la conformation *syn-anti*, cette conformation favorise souvent ce type d'interactions. [33]. Ces interactions sont aussi mises en évidence par la courbe $1/\chi T$ en fonction de la température qui indique clairement que le composé suit la loi de Curie-Weiss. Ces interactions sont relativement faibles puisque aucun maximum en $\chi_m T$ n'a été observé dans le domaine de température considérée ($2\text{-}320\text{K}$). Ceci s'explique par la longue distance séparant les centres paramagnétiques de cuivre (II), une distance imposée par les ligands oxalate pontant connectant les cations métalliques. Le faible couplage antiferromagnétique intra-chaîne observé dans le composé (I) peut être attribué à une faible interaction de type δ entre les orbitales magnétiques des unités $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ [34]. Ces orbitales magnétiques sont construites à partir des orbitales $d_{x^2-y^2}$ du Cu(II) pointant vers les atomes d'oxygène des groupes oxalate liés aux ions Cu(II) . Les électrons non appariés dans les orbitales $d_{x^2-y^2}$ sur les ions cuivre adjacents interagissent avec l'anion oxalate de manière presque orthogonale [34].

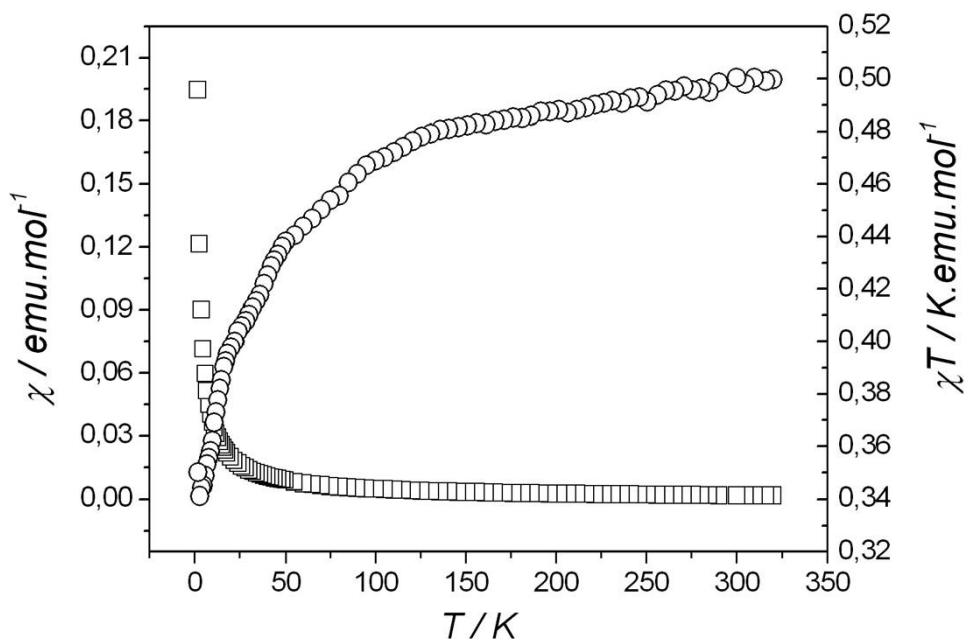


Figure18: Variations thermiques de la susceptibilité magnétique et du produit χT à Champ fixe.

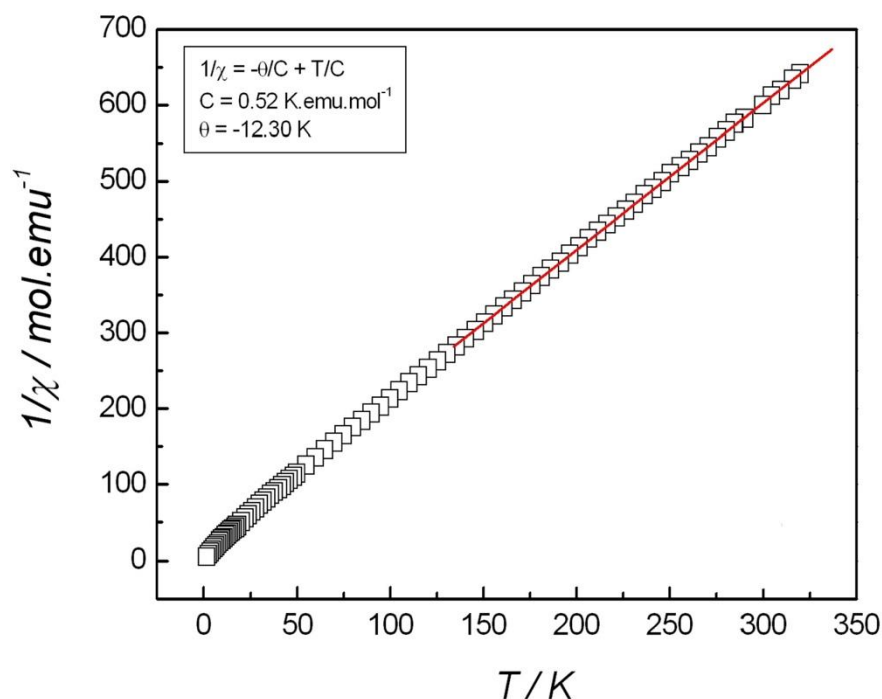


Figure19: courbe de $1/X_m$ en fonction de T

Conclusion

Nos tentatives d'élaborer des nouveaux matériaux magnétiques moléculaires, nous a permis d'élaborer deux polymères de coordination à base de cuivre (II) avec différentes dimensionnalités. Les centres métalliques sont liés entre eux par des groupements oxalates via différents modes de coordination ; bidentate, tridentate et tetradentate ; ce qui donne la formation des structures uni et tridimensionnelles dont la dernière présente des tunnels résidés par des molécules d'eau.

L'édifice cristallins de nos complexes est stabilisée par un réseau tridimensionnel des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires de type Ow-H...Oox, Ow-H...Ooxo et Ooxo-H...Oox entre les groupements oxalate et les molécules de solvation eau et oxonium.

La spectrométrie IR indique la présence des vibrations $\nu(C=O)$ et $\nu(C-O)$ des groupements oxalates, et $\nu(O-H)$ des groupements oxonium et les molécules d'eau.

L'analyse thermique du premier complexe montre qu'il est moins stable et sa décomposition totale se fait avant l'arrivé au 300°C et conduit à la formation de l'oxyde de cuivre (CuO).

Les mesures de susceptibilité magnétique du premier polymère de coordination ont révélés l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions métalliques.

Références

- [1] (a) Michael B. Hursthouse, Mark E. Light, Daniel J. Price., *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 472.
(b) A. Gleizes, M. Julve, M. Verdaguer, J. A. Real, J. Faus, X.Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1992, 3209.
(c) A. Bencini, A.C. Fabretti, C. Zanchini, P. Zanini, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1445.
(d) L. Zhang, W. M. Yan, Z. H. Jiang, D. Z. Liao, G. L.Wang, *Polyhedron* 19 (2000) 1105.
(e) S. P. Foxon, O. Walter, R. Koch, H. Rupp, P. Müller, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2 (2004) 344.
- [2] D. Abeysinghe, M.D. Smith, J. Yeon, G. Morrison, H.C.Z. Loye, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 4749.
- [3] (a) Rao, C. N. R., Natarajan, S. & Vaidhyathan, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004). 1466.
(b) L. Martin, S.S. Turner, P. Day, K.M.A.Malik, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, *Chem. Commun.* (1999) 513.
(c) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, J.Ensling, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 552.
(d) Michel Gruselle, Cyrille Train, Kamal Boubekour, Patrick Gredin, Nicholas Ovanesyan. *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2491.
(e) S. P. Foxon, O. Walter, R. Koch, H. Rupp, P. Müller, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2 (2004) 344.
- [4] M. Clemente-Leon, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, F.M. Romero, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 473.
- [5] O.Z.Yeşilel, H.Erer, M.Odabaşoğlu, O.Büyükgüngör., *J. Inorg. Organomet. Polym* 20 (2010) 78.
- [6] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 72 (2016) 171
- [7] (a) D.Braga, M.Eckert, M.Fraccastoro, L.Maini, F.Grepioni, A.Caneschi, R.Sessoli., *New J.Chem.* 26 (2002) 1280.
(b) Wei Liu, Chi-Hang Lee, Hoi-Shan Chan, T.C.W.Mak, D.K.P.Ng., *Eur.J.Inorg.Chem.* (2004) 286.
(c) L.Andros, M.Juric, K.Molcanov, P.Planinic., *Dalton Trans.* 41 (2012) 14611.
- [8] (a) O.E.Piro, G.A.Echeverria, A.C.Gonzalez-Baro, E.J.Baran., *Z. Naturforsch. B: Chem.Sci.* 70 (2015) 249.

- (b) A.J.Calahorro, D.Fairen-Jimenez, A.Salinas-Castillo, M.E.Lopez-Viseras, A.Rodriguez-Dieguez., *Polyhedron*. 52 (2013) 315.
- (c) T.Togashi, M.Nakayama, R.Miyake, K.Uruma, K.Kanaizuka, M.Kurihara., *Dalton Trans.* 46 (2017) 12487.
- [9] (a) D.Das, Ankur Kanti Guha., *Polyhedron.*, 137 (2017) 1.
- (b) V.Yu.Kotov, A.B.Ilyukhin, N.P.Simonenko, S.A.Kozyukhin., *Polyhedron.*,137 (2017) 122.
- (c) S.Rashid, S.S.Turner, P.Day, M.E.Light, M.B.Hursthouse, S.Firth, R.J.H.Clark., *Chem.Comm.* (2001) 1462.
- [10] J.Novosad, A.C.Messimeri, C.D.Papadimitriou, P.G.Veltsistas, J.D.Woollins., *Transition Met.Chem.*25 (2000) 664.
- [11] Jian Wu, Jian-Qing Liu., *Synth.React.Inorg.,Met.-Org.,Nano-Met.Chem.* 40 (2010) 237.
- [12] Mazal Wenger and Joel Bernstein. *Mol. Pharmaceutics*, vol. 4, no.3, (2007) 355.
- [13] j. L. Derissen and p. H. Smit, *Acta Cryst.*B30, (1974) 2240.
- [14] F.R.Ahmed, D, W, J, Cruickshank, *Acta Cryst.* 6 (1953)385.
- [15] (a) G.Polla, R.F.Baggio, E.Manghi, P.K.De Perazzo (1984) *J.Cryst.Growth* ,67,68
- (b) Yun-Long Fu, Jia-Lin Ren, S.W.Ng.,*Acta Crystallogr. , Sect. E: Struct.*, 6(2005) m491.
- (c) J.P.Garcia-Teran, O.Castillo, A.Luque, U.Garcia-Couceiro, G.Beobide, P.Roman *Cryst.Growth Des.*,7 (2007) 2594.
- (d) Y.Shan, S.D.Huang .*Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.*216 (2001) 373.
- (e) Zhenxia Chen, Yaming Zhou, Linhong Weng, Haoyu Zhang, Dongyuan Zhao.*J.Solid State Chem.*, 173(2003) 435.
- [16] B.J. Hathaway, in: G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 5, Pergamon, Oxford, 1985, p. 604
- [17] (a) M.Julve, J.Faus, M.Verdaguer, A.Gleizes .,*J.Am.Chem.Soc.* , 106 (1984) 8306.
- (b) Juan Shi, Guang-Ming Yang, Peng Cheng, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Geng-Lin Wang., *Polyhedron*, 16 (1997) 531.
- (c) A.Gleizes, M.Julve, M.Verdaguer, J.A.Real, J.Faus, X.Solans. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* , (1992) 3209
- (d) Danfeng Weng, Weihua Mu, Xiangjun Zheng, Decai Fang, Linpei Jin., *Inorg.Chem.* , 47 (2008) 1249.
- (e) P.Chananont, P.E.Nixon, J.M.Waters, T.N.Waters.*Acta Crystallogr.Sect. B: Struct.Crystallogr.Cryst.Chem.* , 36 (1980) 2145.

- [18] (a) P.Gomez-Saiz, J.Garcia-Tojal, M.Maestro, J.Mahia, L.Lezama, T.Rojo
Eur.J.Inorg.Chem. , (2003) 2123
(b) J.Carranza, H.Grove, J.Sletten, F.Lloret, M.Julve, P.E.Kruger, C.Eller, D.P.Rillema
Eur.J.Inorg.Chem., (2004) 4836.
- [19] Vasiliy V. Komarchuk, Vira V. Ponomarova, Harald Krautscheidb, Konstantin V. Domasevitch. Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1413-1418.
- [20] Alfonso Castiñeiras, Susana Balboa, Rosa Carballo, Josefa María González-Pérez, Juan Niclós-Gutiérrez. Z. Anorg. Allg. Chem. 633 (2007) 717.
- [21] J. Wu, J. Q. Liu, Synth. React. Inorg. Metal-Org. Nano-Met. Chem. 40(2010)237.
- [22] B. Zhang, Y. Zhang, J. Zhang, X. Yan, D. Zhu, Cryst. Eng. Comm., 18(2016)5062.
- [23] A. Gleizes, F. Maury, J. Galy, Inorg. Chem. 19(1980)2014.
- [24] D. Palacios, A. Wladimirsky, M. C. D. Antonio, A. C. GonzálezBaró, E. J. Baran, Spectrochim. Acta. Part. A 79(2011)1145.
- [25] R. L. Frost, A. Locke, W. N. Martens, J. Therm. Anal. Calorim. 93(2008) 993.
- [26] R. L. Frost, A. Locke, W. N. Martens, J. Raman. Spectrosc. 39 (2008) 901.
- [27] A. Gleizes, F. Maury, J. Galy, Inorg. Chem. 19(1980)2074.
- [28] M. A. Viswamitra, J. Chem. Phys., 37(1962)1408.
- [29] D. Y. Jeter, W. E. Hatfield, Inorg. Chim. Acta. 6 (1972) 523.
- [30] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 1555.
- [31] A. D. Vasiliev, N. N. Golovnev., J. struct. chim. 59 (2018) 641.
- [32] N. Roeges, A guide to the complete interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures, Wiley, 1994, pp. 1–340.
- [33] Miao Du, Zhi-Hui Zhang, Cheng-Peng Li, Jordi Ribas-Arino, Nuria Aliaga-Alcalde, Joan Ribas., Inorg. Chem. 50 (2011) 6850.
- [34] C. Dendrinou-Samara, G. Tsotsou, L. Ekateriniadou, A. Kortsaris, J. Inorg. Biochem. 71 (1998) 171.

CHAPITRE IV

Introduction

L'acide γ -aminobutyrique (GABA) est un produit naturel qui a été découvert en 1950 par Roberts et Frankel [1]. C'est le principal neurotransmetteur inhibiteur présent dans le système nerveux central des mammifères [2]. Il est impliqué dans plusieurs fonctions biologiques bien connues comme l'anti-hypertension [3] et l'anti-dépression [4] et est aussi à l'origine de beaucoup de maladies comme l'épilepsie, les maladies de Parkinson et d'Alzheimer, ou encore la chorée de Huntington, toutes dues à des modifications de sa concentration dans le cerveau. [5]

Depuis les travaux réalisés par Yaghi et al. [6] Férey et al. [7], les polymères de coordination font l'objet de plusieurs études dans la dernière décennie. Ces composées sont intéressantes du fait qu'ils peuvent présenter des propriétés physico-chimiques importantes en particulier en l'optique non-linéaire [8] catalyse [9], luminescence [10], stockage de gaz [11] et le magnétisme [12].

La sélection des ligands est très importante dans la construction de ces polymères de coordination. Les Ligands carboxylates organiques sont largement utilisées pour former des structures étendues uni, di et tridimensionnelles avec des propriétés magnétiques intéressantes, illustrées par la variété de ses modes de coordination lorsqu'il connecte aux différents atomes métalliques [13].

Les propriétés magnétiques sont liées à la connectivité et la géométrie de l'environnement métallique. Les conformations les plus courantes de l'anion carboxylate sont le syn-syn, syn-anti et anti-anti [14]. Ces modes de coordination donnent soit un fort couplage antiferromagnétique ou bien une interaction d'échange ferromagnétique entre les centres paramagnétiques [15].

Un nouveau polymère de coordination à base de cuivre(II) a été synthétisé, caractérisé par la diffraction des rayons X, analysé par la spectroscopie IR ainsi que les mesures magnétiques. Ce composé de formule $[\text{Cu}_2\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$ et présente une grande richesse des interactions hydrogène intra et intermoléculaires. Nous avons élaboré un nouveau polymère de coordination trinuéculaire à base de cuivre dont deux centres métalliques sont liés l'un à l'autre par le mode de coordination syn-syn et connecte avec une autre unité du deuxième atome de cuivre via l'atome du chlore.

1-Synthèse du complexe

Une solution aqueuse de perchlorate de lithium (10 mL) (1 mmol, 0,106 g) a été ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel composant de chlorure de cuivre(II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.170 g, 1 mmol) et l'acide 4-aminobutyrique (0.137 g, 1 mmol) avec agitation constante et chauffage

doux pendant une heure. Des beaux cristaux de couleur vert ont été obtenus après une évaporation lente pendant plusieurs semaines.

Tableau.1 : Données Cristallographiques, condition d'enregistrement et affinement du composé $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4\}_n$
M (g.mol⁻¹)	235
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
a(Å)	11.044(1)
b (Å)	12.5679(1)
c (Å)	12.945(2)
α (°)	90
β (°)	115.183(2)
γ (°)	90
V (Å³)	1626.2 (7)
Z	4
μ (mm⁻¹)	2.52
d (g.cm⁻³)	2.001
F (000)	994
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre: Oxford Diffraction Supernova	
Radiation Kα du Mo λ = 0.71073 Å	
Température (K) :100	
Monochromateur: graphite	
θ	2.604 → 27.68 °
h	-17 → 17
k	-30 → 30
l	-18 → 18
Réflexions mesurées	19050
R_{int}^a	0.038
Réflexions indépendantes	15048
Réflexions I>2σ(I)	5487
Affinement	
R1^b, wR2^c (I>2σ(I))	0.0436 , 0.1046
S^d	1.051
Nombre de paramètres	217
Fourrier final	
(Δ/σ)max	0.142
Δρmax (eÅ ⁻³)	1.259
Δρmin (eÅ ⁻³)	-1.916

$$^a R(int) = \Sigma(F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle) / \Sigma(F_o^2)$$

$$^b R1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|.$$

$$^c wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

^d Goodness-of-fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$, où n est le nombre de réflexions et p le nombre de paramètres.

2-Description de la structure

L'unité asymétrique de ce composé est constituée de deux centres métalliques de cuivre(II), deux ligands d'acide aminé 4-aminobutyrique (GABA) sous la forme zwitterionique et une molécule d'eau coordonnée au Cu(2). Le composé est contrebalancé par l'anion perchlorate (**Figure1**).

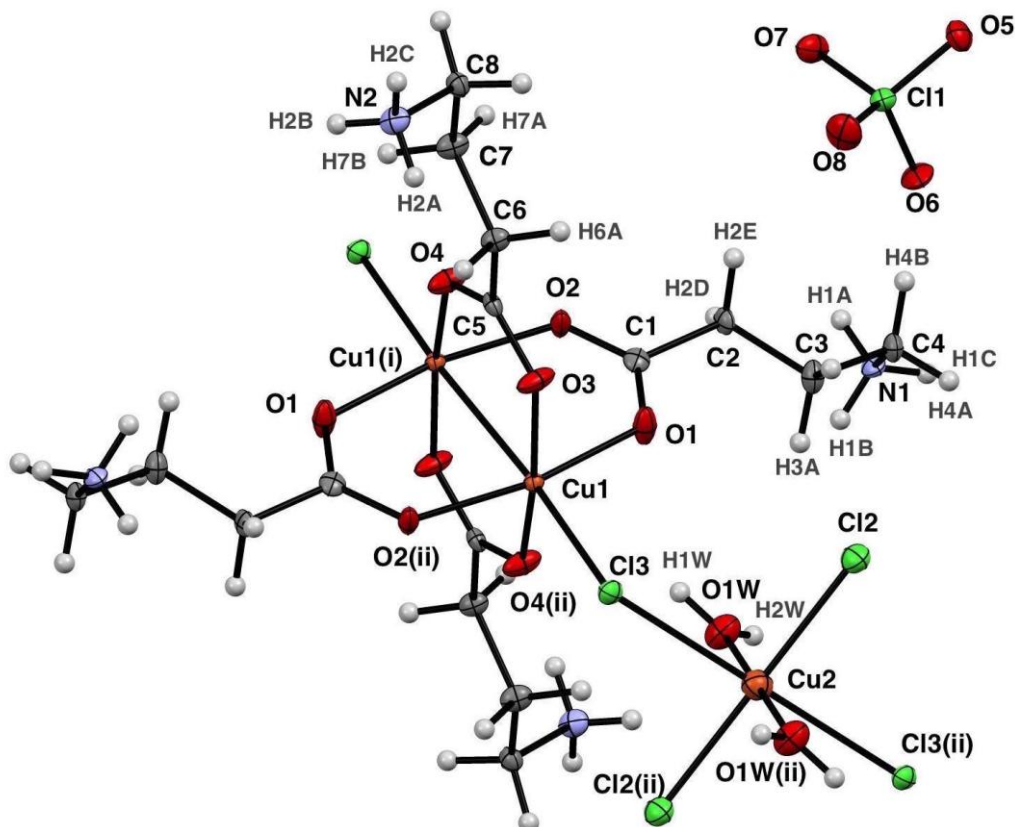


Figure1: ORTEP de la structure du composé $\{[Cu_{1.5}(NO_2C_4H_9)_4Cl_2(H_2O)_2]ClO_4\}_n$

((i) $x + 2, y + 2, z + 1$; (ii) $x + 2, y + 2, z$)

3-Le ligand organique

L'acide 4-aminobutyrique est un acide gamma-aminé non-protéinique, il se trouve libre dans le café, les céréales et les fruits comme les autres acides aminés, il peut se coordonner à travers le groupement amine ou le groupement carboxylate. Dans le milieu acide, les acides aminés se trouvent sous la forme zwitterionique pour former des nouveaux polymères de coordination avec un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène [16] mais il est connu sous forme d'un zwitterion à l'état cristallin [17] et un certain nombre de conformations zwitterionique en solution aqueuse [18].

Les groupes NH_3^+ protonés sont situés sur les bords de la chaîne (**Figure1**), qui ont pour fonction de fournir des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogène pour un assemblage supramoléculaire ultérieur.

L'acide 4-aminobutyrique est un neuromédiateur produit par voie enzymatique. Il stimule le bon fonctionnement du système nerveux central et contribue à l'utilisation par l'organisme du glycogène stocké dans le foie et les muscles, sous forme de glucose producteur d'énergie.

Certains dérivés du GABA, utilisés dans le traitement des troubles neurologiques ont été synthétisés, avec des activités antinociceptives et anticonvulsivants [19]. Tandis que Shtemenko et al ont synthétisés le premier complexe binucléaire à base de rhénium avec des propriétés antitumorale [20].

Le GABA existe en tant que molécule neutre présentant une grande flexibilité conformationnelle [21] et peut exister également sous forme d'un zwitterion ou un cation en solution à l'état solide. Deux polymorphes anhydres contenant la forme zwitterionique ont été rapportés pour GABA: un cluster monoclinique [22] et un polymorphe tétragonale métastable, [23], [24] qui ont été cristallisée à partir d'une solution aqueuse. Alors que la structure hydratée de GABA n'a été jamais observée. Les structures zwitterion du GABA ont été proposés pour former des clusters stables avec les molécules d'eau ($\text{GABA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{GABA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [25].

La structure du ligand dans le complexe se relie toujours aux centres métalliques via le groupement carboxylate et les longueurs de liaison C-C semblent correspondre au schéma général du ligand, mais la longueur de la liaison N-C est légèrement supérieure à celle attendue. Trois atomes d'hydrogène se sont avérés être liés par tétraèdre à l'atome d'azote, confirmant la présence attendue du zwitterion. Ces atomes d'hydrogène sont convenablement positionnés pour former des liaisons hydrogène intermoléculaires avec des atomes d'oxygène et de chlore dans les molécules voisines. Les liaisons hydrogène de type N-H...O et N-H...Cl, qui ont des longueurs de l'ordre de 2.1 à 2.3 Å et 2.94 Å, respectivement, peuvent expliquer l'extension de la liaison N-C.

Le polymère de coordination est constitué par un enchainement des dimères des deux entités $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ et de $\text{Cu}_2(\text{ONC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}^{3+}$ avec la séquence ABAB..., reliés par l'atome de chlore Cl3 pour former une chaîne polymérique en zigzag qui se déploie suivant la direction [100] à $b=0$ et $b=1/2$ (**Figure2**).

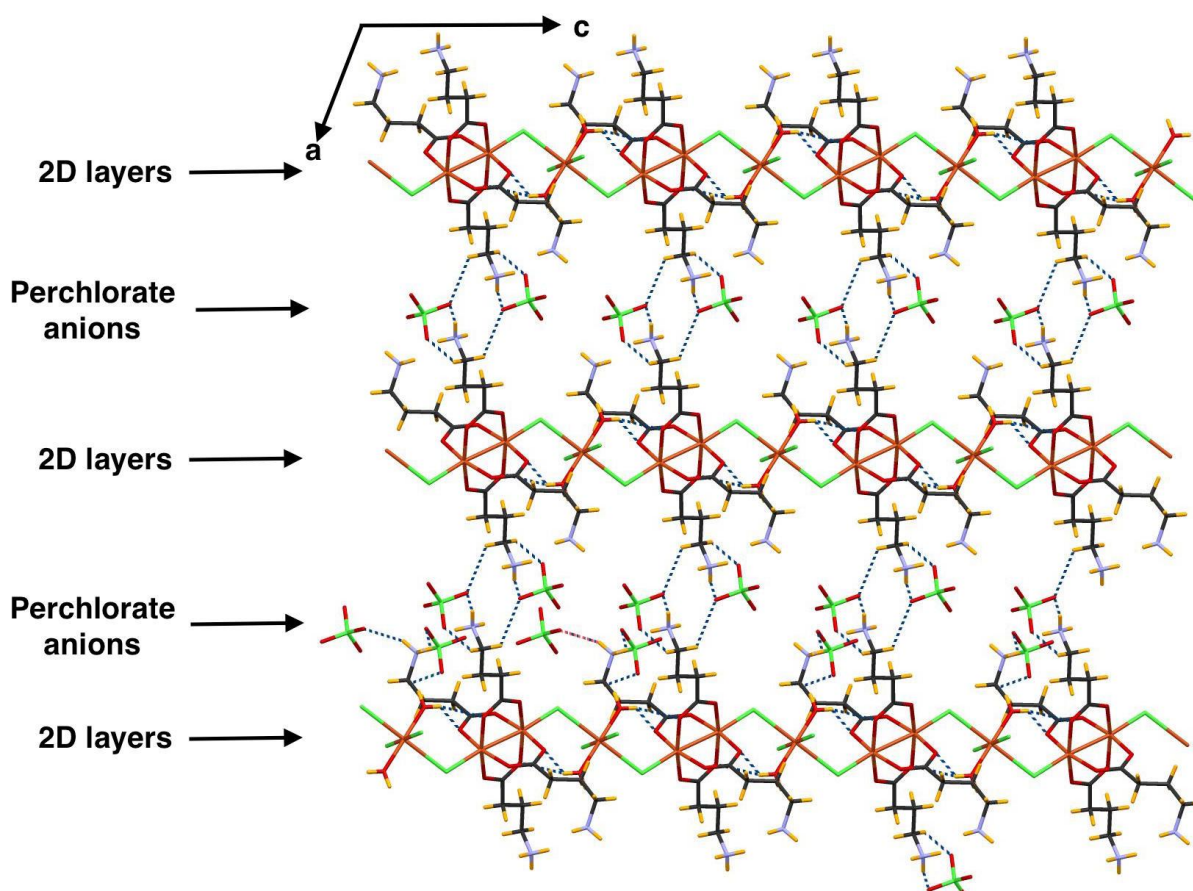


Figure2 : la représentation des chaînes polymériques sur le plan (b,c)

En s'intéressant aux complexes bimétalliques à base du cuivre(II) avec des ligands carboxylates occupant les positions équatoriales, une recherche récente dans la base de données structurale de Cambridge (**CSD version 5.40 ; Novembre.2018**) a révélé que plus de 1300 structures cristallines contiennent l'unité dimétallique $[\text{Cu}_2\text{L}_4]$ (L=ligand carboxylique). Dans la plupart de ces complexes de Cu(II), les positions axiales sont occupées par une grande variété de molécules donneuses de N mais symétriques. En général, les ligands axiaux peuvent agir comme terminaux, donnant lieu à des dimères, ou ligands pontants, conduisant à la formation de polymères de coordination.

En ce qui concerne la coordination équatoriale des ligands de carboxylate, dans tous ces 1300 cas, les quatre ligands de pont carboxylato sont identiques (complexes homoléptiques). En outre, il existe d'autres complexes hétérolettiques de type $[\text{Cu}_2\text{L}_3\text{L}']$ [26] et de type $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{L}'_2]$ [27]. En outre, il convient de noter que quelques exemples avec des ligands biologiquement intéressants, tels que des nucléobases, coordonnées dans les positions axiales ont été rapportés jusqu'à présent [28].

Notre structure contient deux centres métalliques avec des environnements différents :

L'atome de cuivre Cu1 est pentacoordiné, avec une sphère de coordination constituée des quatre atomes d'oxygène du ligand organique ainsi que de l'atome du chlore. Pour définir plus précisément la géométrie du complexe, il est possible de calculer le paramètre τ défini par la relation : $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ où α et β sont les plus grands angles de liaison impliquant les atomes donneurs dans le plan carré (avec $\beta > \alpha$) [29]. Pour notre complexe, le paramètre τ calculé avec $\alpha = 167,4^\circ$ et $\beta = 168,3^\circ$ vaut 0.015.

La valeur de τ tend vers zéro, ce qui signifie que la géométrie du complexe est proche de celle d'une pyramide à base carrée [29]. Chaque centre métallique dispose d'un environnement de carré pyramidal légèrement déformée, CuO_5 . La valeur pour le paramètre de trigonalité est 0.002 ($s = 0$ et 1 pour pyramide carrée et bipyramide trigonale, respectivement).

La base est formée par quatre atomes d'oxygènes appartenant à l'acide aminé sous la forme zwitterionique. Les distances Cu1-O sont comprises entre 1.961(4) et 1.979(4). La sphère pyramidale à base carrée est complétée par l'atome du chlore (Cl3) avec une distance de 2.4302(1) Å, similaire à celle observée dans les complexes chloro-Cu(II) [30]. Les angles cis O-Cu1-O dans la base sont presque égaux 90° . La longueur de liaison Cu-Cl se trouve plus longue que les distances Cu-O et due à l'effet Jahn-Teller. Le centre métallique est décalé de la base carrée par 0.206 Å avec des angles de liaison O1-Cu1-O3 = 168.25° et O2-Cu1-O4 = 167.54° .

Par l'effet du centre d'inversion qui se trouve exactement à (0 0 1/2), quatre groupes de carboxylates de quatre ligands organiques (GABA) sont coordonnés à deux atomes de cuivres pour former l'ensemble Cu_2O_8 sous la forme syn-syn ou bien dite "paddle-Wheel" (Figure3). Cette forme est la même que la structure binucléaire d'acétate de cuivre(II) [31] avec une distance interatomique $\text{Cu}\dots\text{Cu}^{(i)}=2.643(4)$ Å ((i) -x, -y, -z). Cette valeur est en bon accord avec celles trouvées dans les complexes tetrakis (μ -carboxylato-O,O')-dicopper(II) [32]. La plus longue distance interatomique Cu-Cu est généralement associée à un plus grand déplacement des atomes de cuivre du plan de la coordination équatoriale vers le ligand axial [33].

La tendance à former des espèces binucléaire a été trouvée être liée à pKa de l'acide, σ donneur des ligands axiaux et l'effet stérique des anions encombrants. Les acides carboxyliques ayant un pKa fort et ligands σ donneurs tendent à réduire la charge positive sur l'atome de cuivre et donc faciliter la formation binucléaire. De plus les ortho-substituant peuvent forcer la configuration binucléaire [34]. En plus, la différence de la longueur de

liaison entre les structures peut être expliquée par l'ionicté de la liaison Cu-O avec l'augmentation de la force de l'acide carboxylique.

Nous pouvons conclure qu'il existe une relation inversement proportionnelle entre longueurs de liaison Cu-Cu et Cu-L dans les dimères carboxylates de cuivre, si la liaison Cu - Cu est plus courte ; la distance Cu-L sera plus longue et vice versa.

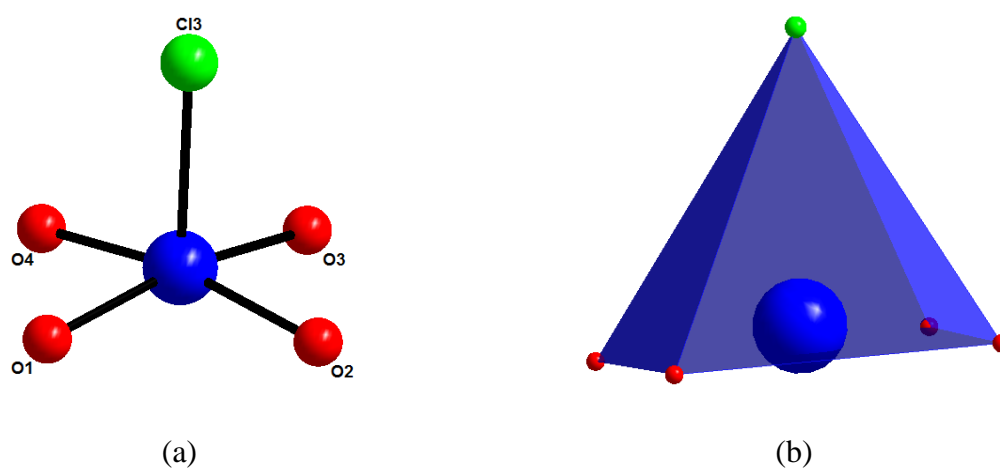


Figure3: Environnement pentaédrique de Cu(1)
(a) : Squelette. (b) : pentaèdre.

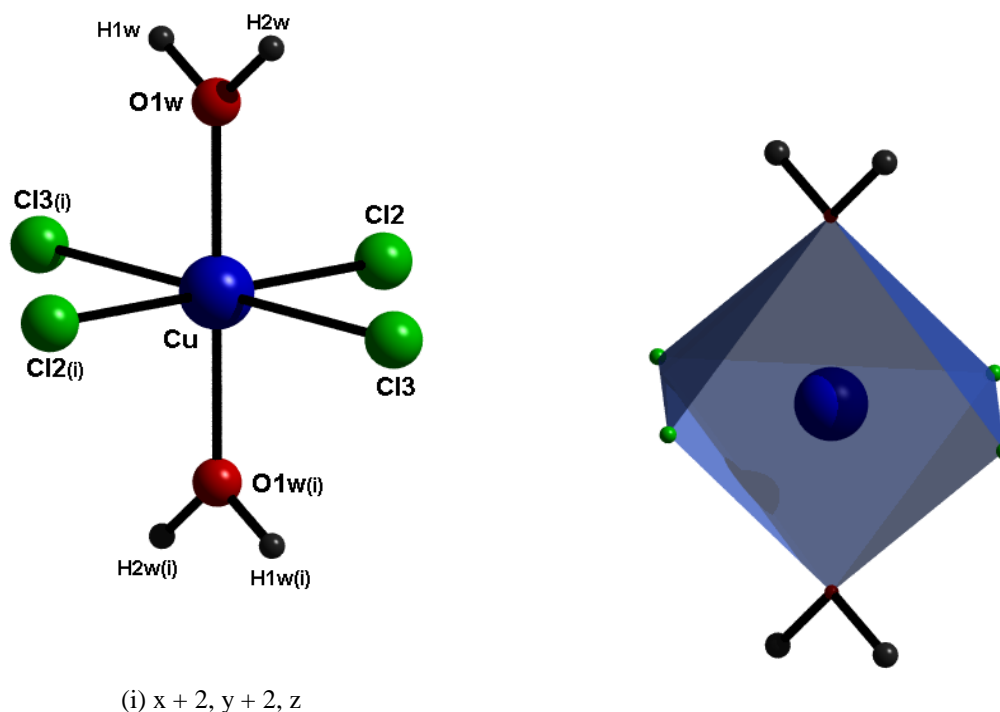


Figure4: Environnement octaédrique de Cu(2)
(a) : Squelette. (b) : Octaèdres.

L'atome du cuivre Cu2 se trouve en position spéciale sur le centre d'inversion du groupe d'espace $P 2_1/c$. Il possède un environnement octaédrique quasi-régulier, formé par deux atomes de chlore (Cl2 et Cl3) et une molécule d'eau (O1W) en position générale et les trois autres atomes sont engendrés par la symétrie (**Figure4**). La base carrée est formée par les atomes Cl3, Cl3(i), O1w et O1w(i) avec des distances Cu2-Cl3=2.034(3) Å (Cu-Cl équatorial) [35] et Cu2-O1w=2.034(3) Å [36], comparables à ceux de quelques composés relevés dans la littérature.

La sphère octaédrique est complétée par les atomes du chlore Cl2 en position avec une distance de 2.756(1) Å [37].

Les deux dimères sont liés l'un à l'autre par l'unité octaédrique $CuCl_4(H_2O)_2$ via l'atome du chlore Cl3 avec une interaction Cu1-Cu2 de 4.332(1) Å et un angle de liaison Cu1-Cl-Cu2 de 113.21(1)° pour générer des chaînes unidimensionnelles suivant la direction (100).

4-L'enchaînement des polyèdres

On peut décrire la structure cristalline du polymère de coordination comme un enchaînement des polyèdres des atomes de cuivre Cu1 et Cu2 selon la séquence AB AB..., reliés par l'atome de chlore (Cl3) suivant la direction [100] (**Figure5**). La superposition des polyèdres du cuivre perpendiculaire au plan (b,c) montre clairement la présence des cavités assez grandes sous forme hexagonale perpendiculaire à l'axe a. (**Figure6**).

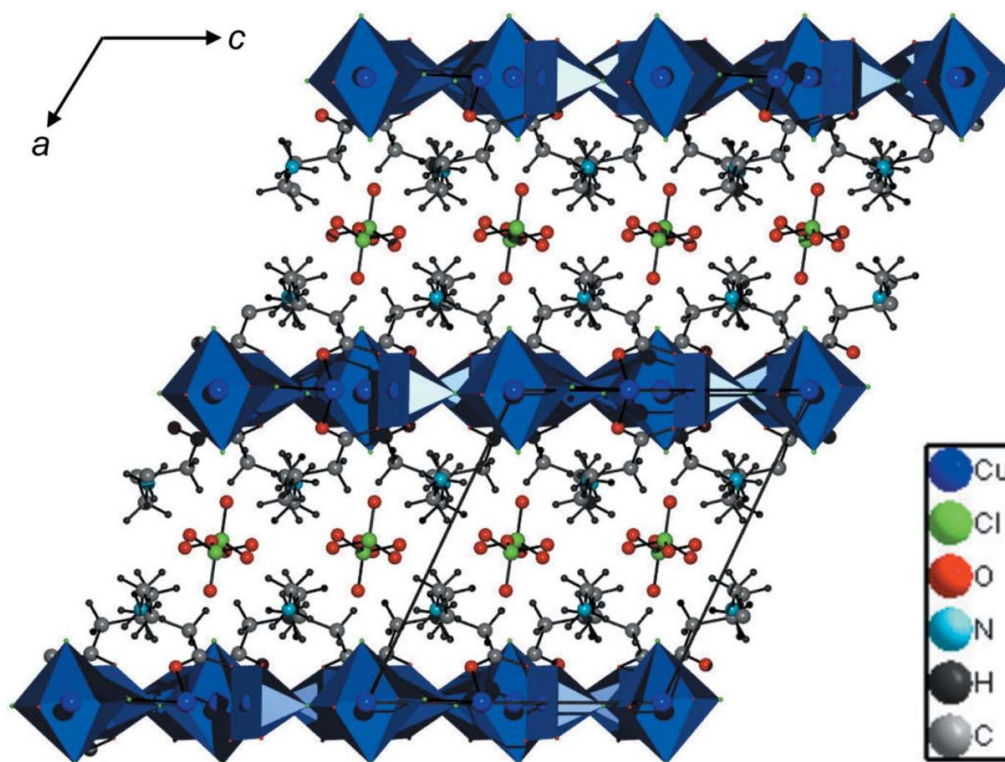


Figure5 : la projection de la structure sur le plan (b,c)

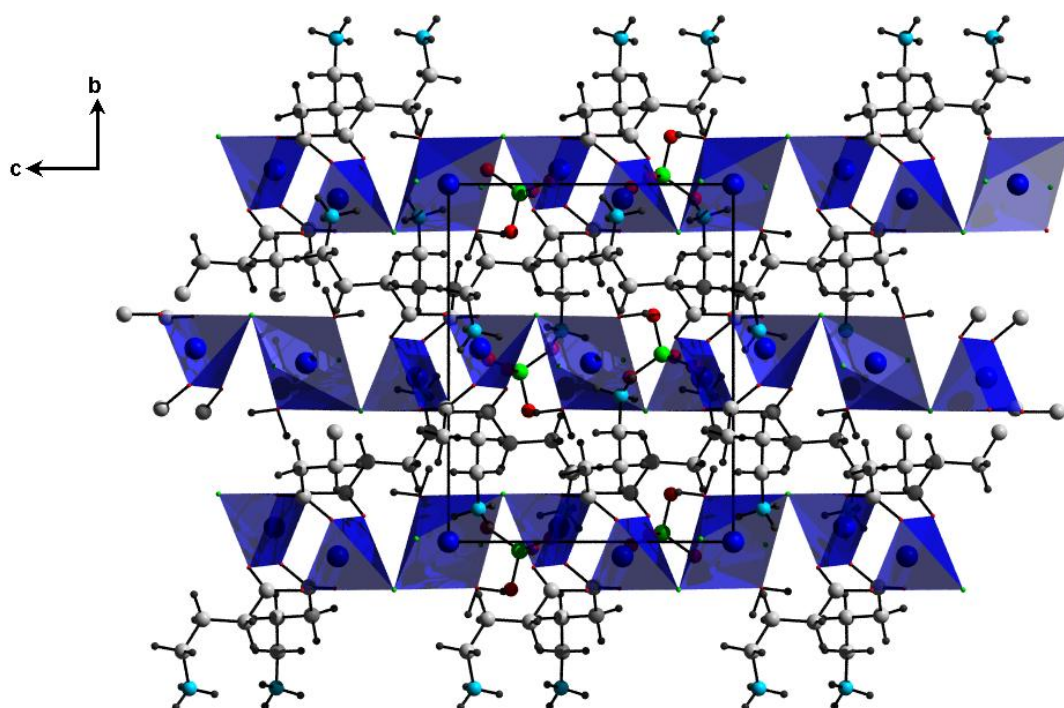


Figure6: la jonction entre les polyèdres du cuivre(II)

Nos investigations sur les complexes polynucléaires unidimensionnels à base de cuivre(II) et de l'acide 4-aminobutyrique, nous ont permis de vérifier l'originalité de notre composé avec une particularité de trouver des dimères de type $\text{Cu}_2(\text{COOR})_4$ avec un mode coordination syn-syn, liés l'un à l'autre par une entité mononucléaire $[(\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2)]$ pour former un polymère de coordination unidimensionnel de formule générale $[\text{Cu}_2(\text{COOR})_4\text{L}_2]$.

Tous Les carboxylates polynucléaires trouvés dans la littérature à base de cuivre(II) de type $[\text{Cu}_2(\text{COOR})_4\text{L}_2]$ sont classés selon trois classes différentes (**Figure7**). Ce type de polymère de coordinations sont définis par un enchainement des deux dimères liés l'un à l'autre par des unités d'association qui sont généralement des ligands avec des atomes donneurs (oxygène ou d'azote) tels que : le 4,4'-bipyridine, pyrazine, le 4-ampyrazine pyrazine, N,N'-hexaméthylène-tétramine, 2-aminopyrimidine , 2-aminopyrimidine , 4,4'-bipyridyl-N,N'-dioxide , 2,1,3-benzothiadiazole [38]

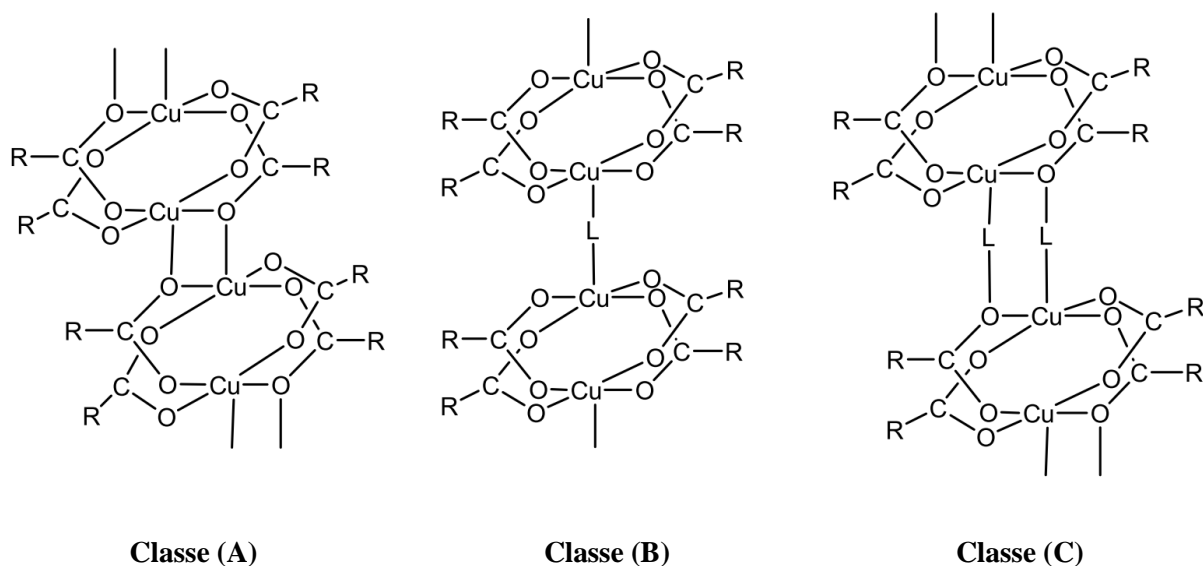


Figure7. Les structures générales des carboxylates du cuivre(II) polynucléaires

La charge positive du polymère de coordination est équilibrée par les anions perchlorate qui s'insèrent en sandwich entre les chaînes de dimères à $a = 1/2$ (**Figure8**) et jouent un rôle essentiel dans la cohésion cristalline dans le réseau cristallin.

Le groupement perchlorate dans ce composé se trouve en position spéciale et adopte une configuration tétraédrique, il est entouré par quatre atomes d'oxygènes avec des distances Cl-O comprises entre 1.416(4) Å et 1.452(3) Å, formant entre elles des angles de liaisons de

110.1(3) a 109.4(2)°. Ces distances et angles sont en bon accord avec les valeurs observées dans la littérature.

On remarque aussi que ces anions minéraux se regroupent par paire générées par le plan de glissement de type *c* perpendiculaire à l'axe *c* (**Figure8**).

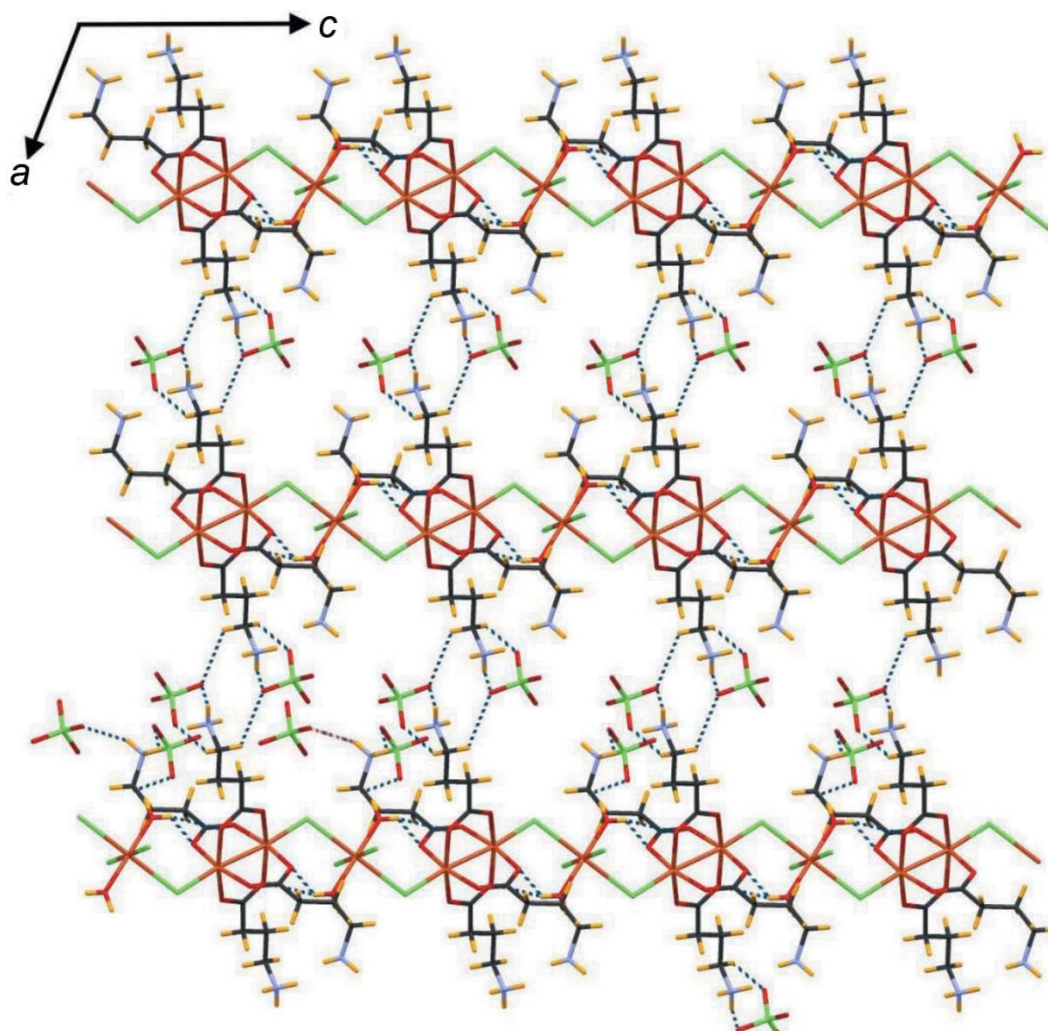


Figure8 : La cohésion cristalline via les anions perchlorate

5-Liaisons hydrogène

La cohésion cristalline du polymère de coordination est renforcée par des liaisons hydrogène modérées intra et intermoléculaires de type N-H...Cl, C-H...Cl, N-H...O, C-H...O, C-H...N et O_w-H...O (**Figure9**).

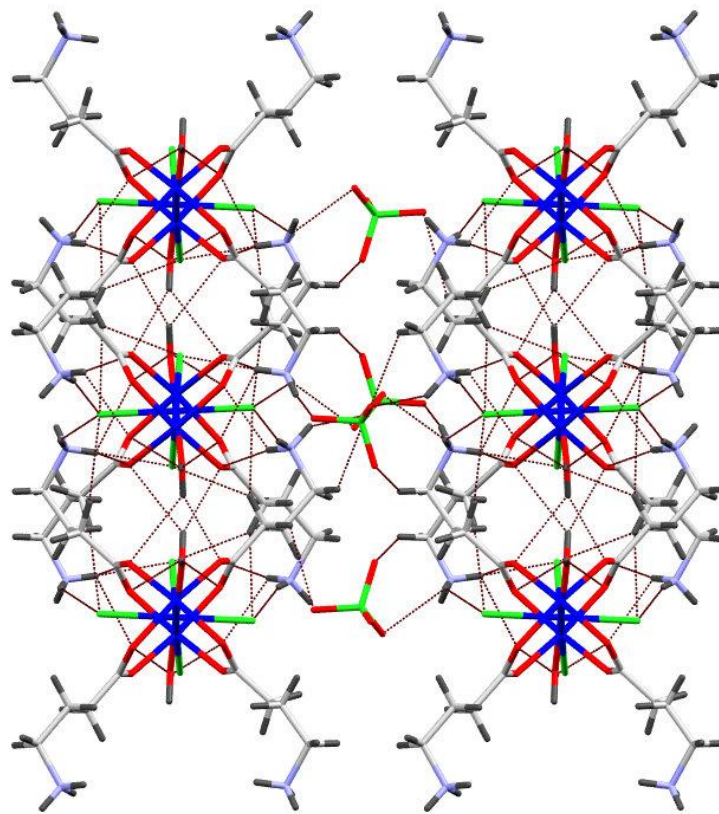


Figure9 : le réseau tridimensionnel de liaison hydrogène

La cohésion intramonomère est assurée par une liaison hydrogène à trois centre de type O-H...O, entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau via l'atome d'hydrogène H2W et les atomes d'oxygène O1 et O2 du groupement carboxylate d'acide aminé (**Tableau. II**) (**Figure10**), donnant la naissance d'un cycle de motif $R^1_2(4)$ [39], [40] (**Figure II.11**).

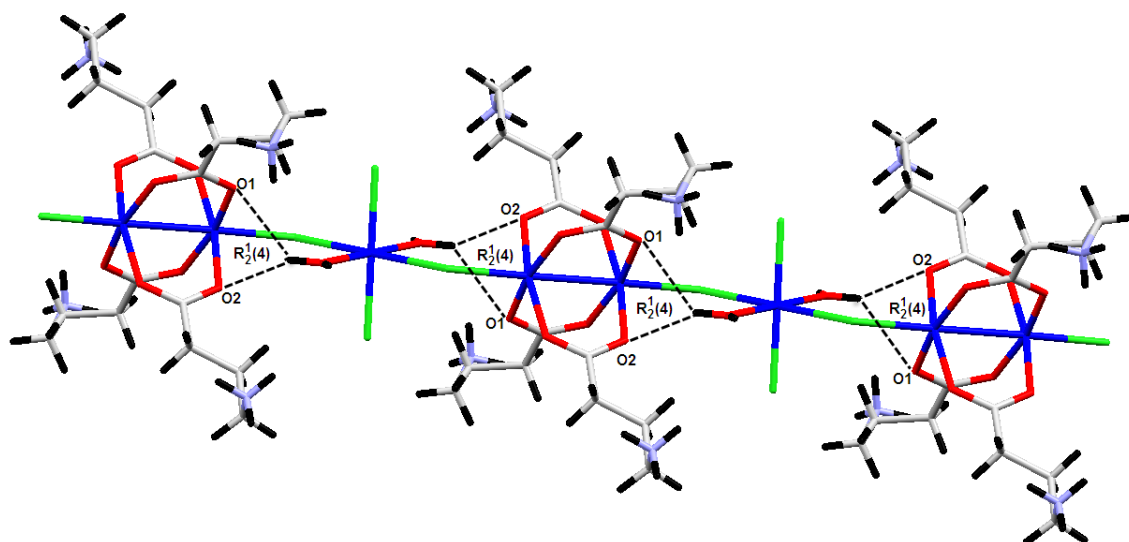

Figure10 : la liaison hydrogène intramonomère

Tableau. II. liste liaisons hydrogène dans le complexe

D-H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1W-H1AW	O2	1.0000	2.2500	3.046 (9)	135.00
O1W-H1AW	O4	1.0000	2.5000	3.234 (7)	130.00
N1A-H1A	C12 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.9100	2.3200	3.214 (6)	166.00
N1A-H1B	O1 ^(iv)	0.9100	2.1800	3.075 (9)	169.00
N1A-H1B	O4 ^(iv)	0.9100	2.4500	2.989 (9)	118.00
N1A-H1C	O5 ^(vx)	0.9100	2.5900	3.015 (9)	109.00
N1A-H1C	O5 ^(vi)	0.9100	2.2600	3.074 (8)	148.00
O1w-H1wb	O1 ^(v)	0.9900	2.3500	3.252 (7)	151.00
N2-H2A	O6 ^(x)	0.9100	2.5000	3.146 (8)	128.00
N2-H2A	C12 ^(xii)	0.9100	2.4900	3.245 (6)	140.00
N2-H2B	O7	0.9100	2.1100	2.956 (8)	154.00
N2-H2C	C13 ^(xii)	0.9100	2.4600	3.316 (7)	157.00
N2-H2C	O3 ^(xii)	0.9100	2.5000	3.075 (7)	122.00
C2-H2D	C12 ^(iv)	0.9900	2.8200	3.708 (7)	149.00
C2-H2D	C13 ^(xii)	0.9900	2.8000	3.511 (8)	129.00
C4-H4A	O5 ^(xv)	0.9900	2.5800	3.215 (9)	122.00
C6-H6A	N2	0.9900	2.6100	3.031 (9)	106.00
C8-H8B	O8 ^(x)	0.9900	2.5100	3.294 (9)	136.00

Le deuxième atome d'hydrogène (H1w) de la molécule d'eau participe à une liaison hydrogène faible avec l'atome d'oxygène O4 du groupement carboxylate de l'acide aminobutyrique de la chaîne voisine pour assurer la jonction entre les chaînes polymériques, donnant des cycles de type $R_4^4(14)$ et permet d'obtenir des couches bidimensionnelles parallèles au plan (ab) (**Figure11**).

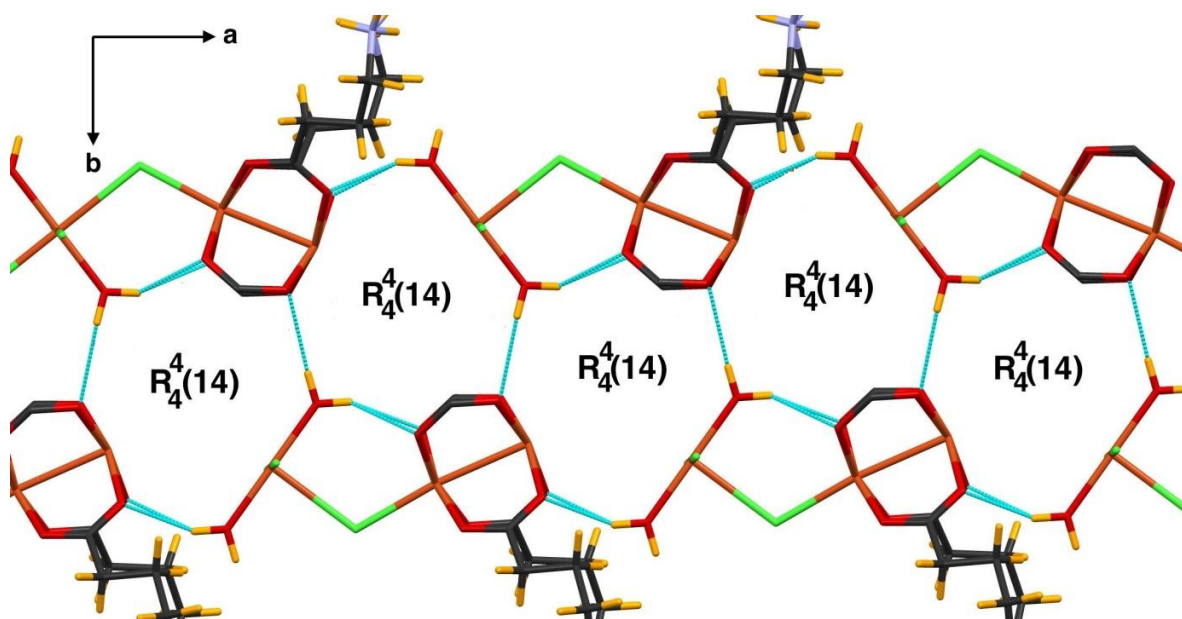


Figure11 : la jonction entre les couches polymériques via la liaisons hydrogène
O1w-H1w...O4 parallèle au plan (ab)

L'empilement tridimensionnel du composé $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{ClO}_4\}_n$ est assurée par les liaisons hydrogène modérées de type N-H...O, entre les atomes d'azote du groupement amine protoné $-\text{NH}_3^+$ de l'acide aminé et les atomes d'oxygène des anions perchlorates pris en sandwich entre les chaînes polymériques .

6-Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse du spectre infrarouge du complexe est représentée sur la **Figure12**, montre la présence de deux bandes de vibration caractérisant la présence et la forme du ligand organique :

- Une large zone d'absorption à 3436 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence ν (OH) des molécules d'eau.
- Une large bande vers 2728 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{NH}_3^+)$ correspond à la forme zwitterionique du ligand organique [41].

Le contre-anion ClO_4^- a été mis en évidence vers $\nu_{\text{asy}}(\text{Cl-O})$ à 1085 cm^{-1} et $\delta(\text{O-Cl-O})$ à 623 cm^{-1} .

Les caractéristiques les plus intéressantes du spectre IR sont les valeurs vibrations d'élongation symétriques $\nu_s(\text{COO})$ et antisymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ de la fonction carboxylate du ligand. Il est bien connu que la différence entre ces deux valeurs peut indiquer le mode de coordination du groupe carboxylate.

Dans notre complexe nous avons $\Delta\nu = 199 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1616 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 1417 \text{ cm}^{-1}$), ce qui indique que le mode de coordination est de type syn-syn, donnant lieu à une structure de type paddle-wheel [42].

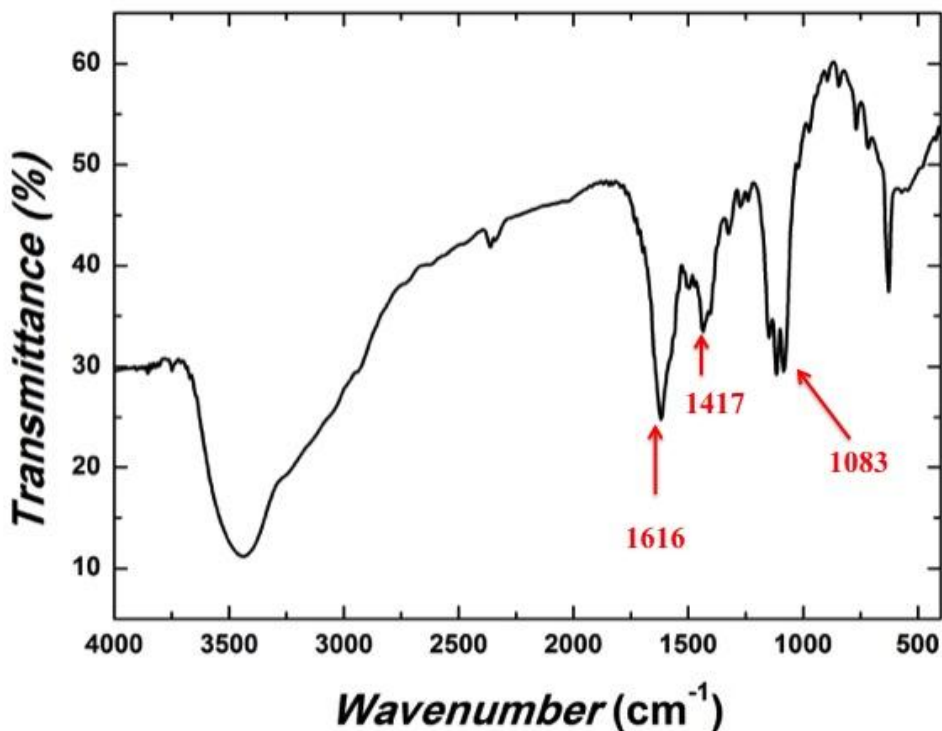


Figure12.Spectre IR du complexe

7-Propriétés magnétique du complexe

Les propriétés magnétiques du composé $[\text{Cu}_2(\text{L})_4, \text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n \text{ClO}_4$ ont été mesurés sur un échantillon polycristallin orienté aléatoirement et la variation de la susceptibilité magnétique (χ) et du produit de la susceptibilité magnétique (χT) par la température ont été mesurées sous un champ appliqué de 5000 Oe et dans une gamme de température de 2 à 300 K, les courbes correspondantes, ont été tracées par mole de cuivre (Figure13). Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit. La susceptibilité magnétique augmente continuellement de la température ambiante jusqu'à 2 K en accord avec un comportement paramagnétique. Le produit χT diminue fortement de $1,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 300 K, atteignant un plateau à environ $0,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ en dessous de 100 K et la valeur du χT à température ambiante est inférieure à celle attendue pour trois ions Cu^{2+} ($0,4 - 0,5 \text{ cm}^3 \text{ K}$ par mole de Cu).

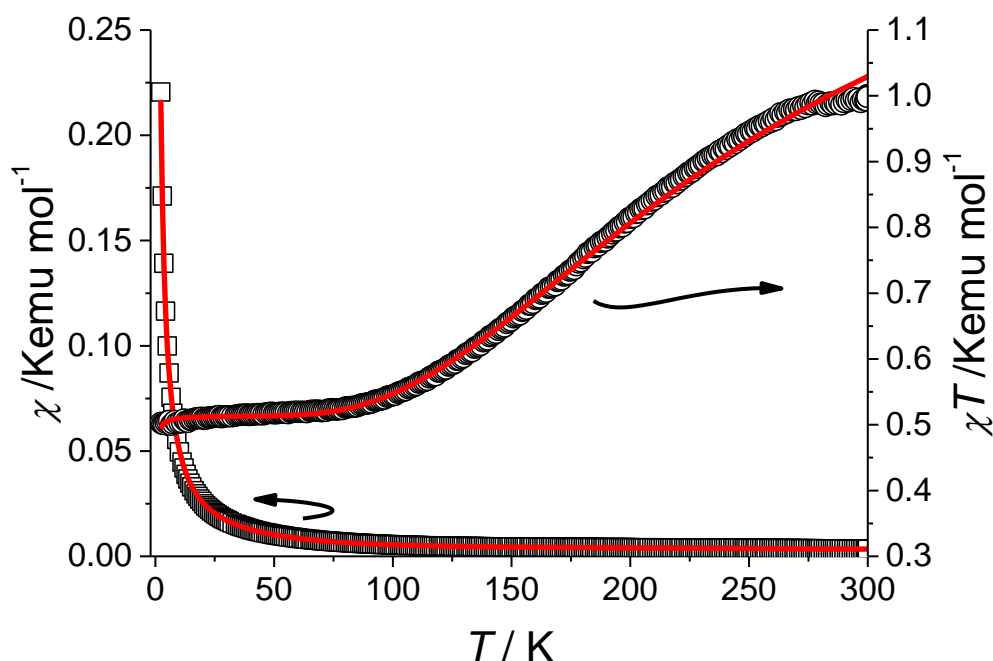


Figure13. Courbe de la susceptibilité magnétique χ (carrés noirs) et χT (cercles noirs) en fonction de la température mesurée sous un champ de 5000 Oe. Les lignes pleines rouges correspondent au meilleur ajustement des données.

Le plateau en dessous de 100 K est en accord avec la contribution d'un seul atome de Cu (II), ceci est confirmé par la courbe de l'aimantation en fonction du champ montrée sur la figure (**Figure14**), qui suggère un comportement paramagnétique à 1,8 K. La valeur de l'aimantation à saturation est de $0.55 N\mu_B$ à $H=5$ Tesla est presque la moitié de celle attendue pour trois cuivres avec un spin ($S=1/2$). C'est pourquoi, le comportement magnétique du complexe $[\text{Cu}_2(\text{L})_4, \text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n \text{ClO}_4$ ne consiste donc pas simplement en la superposition de dimères antiferromagnétiques et de centres paramagnétiques isolés. Il suggère plutôt la présence d'un fort couplage antiferromagnétique tout le long des chaînes. En se basant sur la structure, on peut considérer deux voies d'échange, à savoir J_1 entre les atomes adjacents Cu1 et Cu2, et J_2 dans les dimères Cu1-Cu1. Pour évaluer la force des interactions d'échange, les données expérimentales ont été ajustées en utilisant une approche numérique pour résoudre l'Hamiltonien pour une structure polymérique :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{\frac{N}{4}} (J_1(\hat{S}_{3i} \hat{S}_{3i+1} + \hat{S}_{3i} \hat{S}_{3i-1}) + J_2 \hat{S}_{3i+1} \hat{S}_{3i+2}) - g\mu_B \sum_{i=1}^N \hat{S}_i \vec{H}$$

Dans cette expression, le premier terme est valable pour un couplage d'échange dans la chaîne $\{Cu1---Cu2---Cu1---Cu1\}_n$. Le facteur de Landé (g) est le même pour tous les porteurs de spin. Le modèle réel d'une chaîne doit impliquer une infinité de porteurs de spin. En raison de la limitation du calcul, nous avons considéré un nombre de spin limité et pour éviter l'artefact de la rupture de la symétrie pour des chaînes linéaires finies, les données ont été ajustées par diagonalisation itérative de la matrice d'interaction par échange écrite à partir de l'Hamiltonien ci-dessus pour des anneaux de $12 S = 1/2$ spins (**SPIN**; [43]).

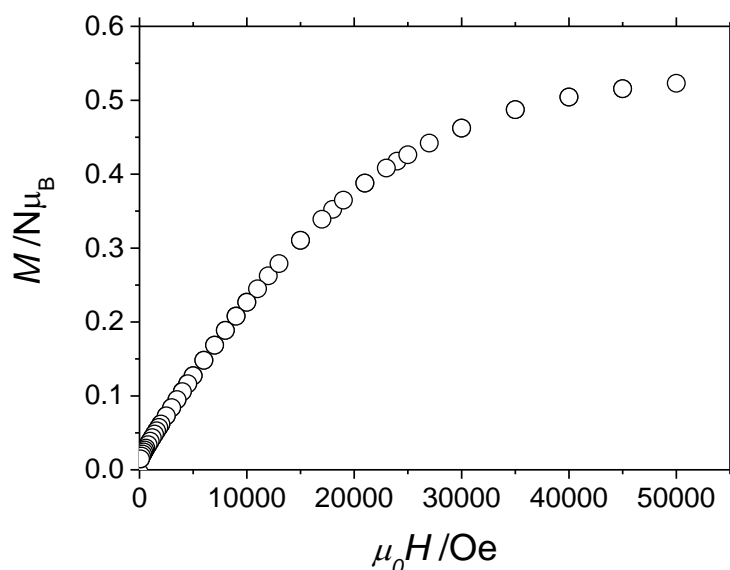


Figure14. Magnétisation isotherme enregistrée à 1,8 K. La ligne complète correspond au calcul direct de $M(H)$ avec les valeurs de J_1 , J_2 et g obtenues en ajustant les données de susceptibilité.

[SPIN est un code pour le calcul et l'ajustement des propriétés magnétiques des systèmes de faible dimension. Le code englobe un sous-programme de diagonalisation de la bibliothèque d'IDRIS (Orsay, France). Le programme de minimisation MINUIT de la bibliothèque du CERN (CERN, Genève, Suisse) est inclus pour ajuster les courbes expérimentales.]

Le résultat de l'ajustement numérique est illustré sur la **Figure14**, il est en bon accord avec données expérimentales et conduit aux valeurs suivantes : $J_1/k = -12,5 (2) K$, $J_2/k = - 473 (2) K$ et $g = 2,28 (1)$. La valeur de g est une valeur moyenne pour les deux sites cuivriques Cu(II), et elle se situe dans la moyenne indiquée dans la littérature [44]. Ainsi, le comportement des chaînes semble dominé par celui des dimères fortement antiferromagnétiques $Cu1...Cu1$. Cependant, les centres Cu2 paramagnétiques sont aussi impliqués dans les interactions d'échange, car ils agissent comme un relais entre les unités $Cu_2(COO)_4$, transmettant des

interactions antiferromagnétiques importantes le long des chaînes et la valeur de J_2 est en accord avec celle observée dans les dimères paddle-wheel [44,45]. Le couplage *via* les ponts chloro est toujours antiferromagnétique mais beaucoup plus faible que celui observé dans les dimères. Nous concluons aussi que les atomes Cu²⁺ sont quasiment paramagnétique (isolées) dans l'intervalle de température étudié.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les études cristallographiques, spectroscopiques et magnétiques d'un nouveau complexe binucléaire à base de cuivre et l'acide aminobutyrique. L'étude de la structure par diffraction des RX montre que le complexe est une chaîne unidimensionnelle constituée de polyèdres tétraédriques $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et pentaédriques $[\text{CuO}_4\text{Cl}]^-$ qui se déploient suivant l'axe **a**.

L'édifice cristallin est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées de type N-H...Cl, N-H...O, O-H...O et faibles de type C-H...Cl et C-H...O ou la jonction bidimensionnelle des chaînes polymériques est assurée par les liaisons de type O-H...O. Tandis que la jonction tridimensionnelle de la structure est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...O, entre le groupement $-\text{NH}_3^+$ de l'acide 4-aminobutyrique et les ions perchlorate présent en sandwich entre ces chaînes.

La mesure magnétique nous a montré qu'au sein de ces chaînes on a des interactions antiferromagnétiques entre les centres cuivriques.

References

- (1) Eugene, R.; Sam, F. J. *Biol. Chem.* 187 (1950) 55.
- (2) Boistel, J.; Fatt, P. J. *Physiol.* 144 (1958) 176.
- (3) Yoshimura, M.; Toyoshi, T.; Sano, A.; Izumi, T.; Fujii, T.; Konishi, C.; Inai, S.; Matsukura, C.; Fukuda, N.; Ezura, H.; Obata, A. *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 615.
- (4) Chuang, C.-Y.; Shi, Y.-C.; You, H.-P.; Lo, Y.-H.; Pan, T.-M. *J. Agric. Food Chem.* 59 (2011) 3027.
- (5) Clift, M. D.; Ji, H.; Deniau, G. P.; O'Hagan, D.; Silverman, R. B. *Biochemistry (Mosc.)* 46 (2007) 13819.
- (6) O. M. Yaghi, O'Keeffe, N. W. M. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature.*, 423 (2003) 705.
- (7) G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 644.
- (8) a) X. Meng, Y. Song, H. Hou, Y. Fan, G. Li, Y. Zhu, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1306.
b) O.R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 511.
- (9) a) S.Hasegawa, S.Horike, R.Matsuda, S.Furukawa, K.Mochizuki, Y.Kinoshita, S.Kitagawa. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 2607.
b) J.Y. Lee, S.J. Hong, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 692.
c) Seo J.S, Whang D, Lee.H, Jun .S.I, Oh J, Jeon .Y.J, Kim K .*Nature* 404 (2000) 982.
- (10) Y. Wei, Y. Yu, K. Wu. *Cryst. Growth Des.*, 7 (11) (2007) 2262.
- (11) a) Rowsell J.L.C, Yaghi .O.M.J. *Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1304.
b) Ma.S.Q, Zhou .H.C *J Am Chem Soc.*, 128 (2006) 11734.
- (12) (a) J. Lefebvre, D. Chartrand, D.B. Leznoff, *Polyhedron.*, 26 (2007) 2189.
(b) L. Zhang, Y. Ling, A.X. Hu, T.T. Yao, J. Li, *Inorg. Chim. Acta.*, 362 (2009) 4867.
- (13) Hernandez-Molina M, Lorenzo-Luis PA, Ruiz-Pérez .C, *Cryst. Eng. Commun* 3 (2001) 60.
- (14) (a) Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227.
(b) Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.* 36 (1981) 1.
(c) Kato, M.; Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* 92 (1988) 45.
(d) Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekas, R.; Klinga, M.; Moreno, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 441.
- (15) Maji TK, Sain S, Mostafa G, Lu T-H, Ribas J, Monfort M, Chaudhuri NR, *Inorg. Chem* 42 (2003) 709.
- (16) D.L. Crittenden, M. Chebib, M.J. T. Jordan. *J. Phys. Chem. A.*, 108 (2004) 203.
- (17) (a) Weber, H.-P.; Craven, B. M.; McMullan, R. K. *Acta Crystallogr. B* 39 1983, , 360.
(b) Tomita, K.; Higashi, H.; Fujiwara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 2199.

- (18) (a) Tanaka, K.; Akutsu, H.; Ozaki, Y.; Kyogoku, Y.; Tomita, K.-I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 515 (1978) 2654.
- (19) F. P. A. Fabbiani, D. R. Allan, W. I. F. David, S. A. Moggach and C. R. Pulham, *Cryst Eng Comm*, 6 (2004) 504.
- (20) Alexander V. Shtemenko, P. Collery, N. I. Shtemenko, K. V. Domasevitch, E. D. Zabitskaya, Alexander A. Golichenko. *Dalton Trans* (2009) 5132.
- (21) S. Blanco, J. C. López, S. Mata and J. L. Alonso, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49 (2010) 9187.
- (22) (a) E. G. Steward, R. B. Player and D. Warner, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29(1973) 2038
- (b) H.-P. Weber, B. M. Craven and R. K. McMullan, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 39(1983) 360.
- (c) B. M. Craven, H.-P. Weber, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 39(1983) 743.
- (d) K.-I. Tomita, H. Higashi and T. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 2199.
- (23) A. J. Dobson, R. E. Gerkin, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 52 (1996) 3075.
- (24) J. Vamecq, Y. Feutelais, P. Maurois, M. Sghaier, E. Dichi, M. German-Fattal, C. Herrenknecht, P. Gressens, R. Cecchelli, L. Dehouck, J. P. Stables, N. Pages, B. Legendre, P. Bac, *Med. Chem. Res.*, 2009, 18(4) 255.
- (25) D. L. Crittenden, M. Chebib and M. J. R. Jordan, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 203.
- (26) Luo, J. H.; Huang, C. C.; Huang, X. H.; Wang, J. G. *Acta Crystallgr. C* 2008, 64, m121.
- (27) (a) Kozlevcar, B.; Odlazek, D.; Golobic, A.; Pevec, A.; Strauch, P.; Segedin, P. *Polyhedron*, 25 (2006) 1161.
- (b) Vives, G.; Mason, S. A.; Prince, P. D.; Junk, P. C.; Steed, J. W. *Cryst. Growth Des.* 3 (2003) 699.
- (28) (a) N. Politeo, M. Pisac'ic', M. Đakovic', V. Sokola, Boris-Marko Kukoveca., *Acta Cryst. E* 76 (2020) 225
- (b) N. Maldonado, J. Perles, J. I. Martínez, C. J. Gómez-García, Maria-Luisa Marcos, Pilar Amo-Ochoa., *Crystal Growth & Design*, xxx (2020) xxx.
- (29) (a) A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- (b) R. Costa, A. Garcia, J. Ribas, T. Mallah, Y. Journaux, Jo. Sletten, X. Solans, V. Rodriguez. *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3733.
- (30) Shaban Y. Shaban, Abd El-Motaleb M. Ramadan, Mohamed M. Ibrahim, Mahmoud A. Mohamedbc, Rudi van Eldik., *Dalton Trans.*, 44 (2015) 14110.

- (31) J.N.VAN Niekerk, F.R.L.Schoening. *Acta Cryst.* 6 (1953) 227.
- (32) (a) S.Dalai, P.S.Mukherjee, E.Zangrando, F.Lloret, N.R.Chaudhuri. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 822.
(b) Lu-Fang Ma, Bin Liu, Li-Ya Wang, Cheng-Peng Li, Miao Du. *Dalton Trans.*, 39 (2010) 2301.
(c) S. A. Bourne, J. Lu, A. Mondal, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40 (2001) 2111.
- (33) a) Ahmad T. Kabbani, Michael J. Zaworotko, Heba Abourahma, Rosa D. Baily Walsh, Hassan H. Hammud. *J. Chem. Cryst* 34 (2004) 749.
b) M. Hernández-Molina, J. González-Platas, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve. *Inorg. Chim. Acta.*, 284 (1999) 258.
- (35) M. Wei, R.D. Willett and K. W. Hips. *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 5300.
- (36) D. Hagerman, R.P. Hammond, Robert Haushalter, J. Zubieta. *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2091.
- (37) a) Peter C. Burns, Frank C. Hawthorne. *American Mineralogist*, 78 (1993) 187-189.
b) L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio and S. Rizzato. *Chem. Commun.*, (2001) 1198.
- (38) (a) D. L. Crittenden, M. Chebib and M. J. R. Jordan, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 203.
(b) Yan-Zhen Zheng, Ming-Liang Tong and Xiao-Ming Chen. *New. J. Chem.*, 28 (2004) 1412.
(c) K. Takahashi, N. Hoshino, T. Takeda, Shin-ichiro Noro, T. Nakamura, S. Takeda, T. Akutagawa. *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 9423.
- (39) Bernstein, J., R.E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang. *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 1555.
- (40) Etter, M. C., J. C. MacDonald, J. Bernstein. *Acta Cryst B* 46 (1990) 256.
- (41) D.M. Suresh, D. Sajan, K.P. Laladas, I. Hubert Joe, V.S. Jayakumar. *AIP Conf. Proc.*, 95 (2008) 1075.
- (42) (a) M.V. Marinho, M.I. Yoshida, K.J. Guedes, K. Krambrock, A.J. Bortoluzzi, M. Hörner, F.C. Machado, W.M. Teles, *Inorg. Chem.* 43 (4) (2004) 1539.
(b) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, sixth ed. Wiley-Interscience, New York, USA, 2009.
(c) G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* 88 (1980) 227.
- (43) Legoll, P., Drillon, M., Rabu, P. & Maingot, F. (2017). SPIN. Version 2.35. CNRS, Orsay, France, and CERN, Geneva, Switzerland
- (44) Carlin, R. L. (1986). In *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag.

(45) Kahn, O. (1993). In Molecular Magnetism. Weinheim: VCH.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la complexation, en faisant varier plusieurs facteurs, des ions métalliques de cuivre(II) et de cobalt(II) avec le ligand benzylimidazole et l'anion oxalate par voie aqueuse, et ceci afin d'obtenir des nouveaux composés avec une diversité structurale affectant directement leurs propriétés.

Diverses méthodes d'analyse physiques ont été utilisées dans le cadre de cette étude à savoir : la diffraction des rayons X, l'analyse spectroscopiques IR et UV-Vis, l'analyse thermique différentielle et gravimétrie (DSC-ATG). Pour certains de ces composés l'étude de leur comportement magnétique a également été réalisée.

L'ensemble de résultats de cette thèse s'est porté sur deux types de complexes de coordination: les complexes mononucléaires à base d'un dérivé imidazolique et les structures polymériques à base d'acide oxalique et l'acide 4-aminobutyrique. Les propriétés physiques, ainsi que la diversité structurale illustrée par les topologies différentes des deux centres métalliques, ont été exploitées pour mieux comprendre les comportements de ces matériaux et les optimiser en vue d'applications diverses.

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence du sel métallique, la température et le rapport molaire des réactifs sur le système binaire contenant l'ion cuivrique et le ligand benzylimidazole et ceci par la synthèse de trois nouveaux complexes avec différents environnements du centre métallique. L'analyse structurale par la diffraction des rayons X de ces complexes mononucléaires a montré que le centre métallique possède trois géométries différentes et ses structures tridimensionnelles sont assurées principalement par des liaisons hydrogène de type O-H---O, et C-H---O ainsi que les interactions π - π et C-H--- π .

Les méthodes spectroscopiques et thermogravimétriques nous ont permis de confirmer les résultats obtenus par l'étude structurale et décrire le mécanisme de la décomposition thermique des trois complexes conduisant dans la dernière étape à la formation d'oxyde simple CuO.

En second lieu, nous avons pu obtenir deux complexes de coordination à base de cobalt(II) en utilisant le même ligand organique qui est le benzylimidazole et l'anion thiocyanate comme un contre ion.

Le premier composé est un complexe mononucléaire avec une géométrie tétraédrique de type CoL_2X_2 et le deuxième est un complexe tétranucléaire de type CoL_4X_2 avec quatre entités hexacoordinées dans l'unité asymétrique ou l'anion thiocyanate dans les deux structures est presque linéaire et se coordine avec l'atome du Co(II) avec le mode de coordination end-on.

Les entités tétraédriques et octaédriques dans les deux complexes sont liées entre elles par des liaisons hydrogène intra entités de type C-H---N et C-H---N ; et le réseau bidimensionnel est

assuré principalement par la liaison hydrogène C-H...S et les interactions de type π - π et C-H... π .

La deuxième partie de ce travail était orientée vers l'élaboration des nouveaux matériaux magnétiques moléculaires. Dans ce sens, deux polymères de coordination à base de cuivre (II) avec différentes dimensionnalités ont été obtenus. Les centres métalliques sont liés entre eux par des groupements oxalates via différents modes de coordination ; bidentate, tridentate et tetradentate ; ce qui donne la formation des structures uni et tridimensionnelles dont la dernière présente des tunnels occupés par des molécules d'eau.

Nous avons conclu que la présence des liaisons hydrogènes et les interactions électrostatiques entre les différentes entités des complexes mononucléaires et les structures polymériques est nécessaire pour stabiliser ces composés.

Une partie de ce chapitre a également été consacrée à l'étude du comportement thermique du premier composé. Nous avons démontré que ce dernier est stable et la décomposition complète conduit à la formation de l'oxyde cuivrique (CuO). L'étude des propriétés magnétiques de ce composé ont montré que la nature des interactions entre ions de Cu(II) est de type antiferromagnétique.

Nous avons présenté dans le dernier chapitre les études structurales, spectroscopiques et magnétiques d'un nouveau complexe binucléaire à base de cuivre et l'acide aminobutyrique. L'étude de la structure par diffraction des RX a montré que le complexe est une chaîne unidimensionnelle constituée par les polyèdres tétraédriques $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et pentaédriques $[\text{CuO}_4\text{Cl}]^-$ connectés par le pont chloro qui se déploient suivant l'axe **a**.

L'édifice cristallin de ce composé est principalement basé sur des liaisons hydrogène modérées de type N-H...Cl, N-H...O, O-H...O et faibles de type C-H...Cl et C-H...O ou la jonction bidimensionnelle des chaînes polymériques est assurée par les liaisons de type O-H...O. Tandis que le réseau tridimensionnel est assuré par les liaisons hydrogène de type N-H...O, entre le groupement $-\text{NH}_3$ de l'acide 4-aminobutyrique et les anions perchlorate présent en sandwich entre ces chaînes.

La mesure magnétique nous a montré que nous avons des interactions antiferromagnétiques entre les centres cuivriques.

ANNEXES

CHAPITRE.1

Annexe. I. Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (I)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu	0.0000	0.0000	1.0000	0.01063 (3)
O1W	-0.1187	-0.3862	0.4939	0.018
O1	-0.20213 (7)	-0.30940 (4)	0.66829 (7)	0.02279 (13)
N2	0.38573 (7)	-0.07135 (4)	1.15948 (7)	0.01494 (12)
O3	0.00278 (7)	-0.29655 (5)	0.79085 (8)	0.02794 (15)
N4	0.08969 (7)	-0.09954 (4)	0.69913 (7)	0.01351 (11)
O2	-0.14950 (9)	-0.23356 (5)	0.82962 (10)	0.0361 (2)
N5	-0.11536 (8)	-0.27971 (4)	0.76332 (8)	0.01730 (13)
N3	0.03790 (6)	-0.03045 (4)	0.83965 (6)	0.01225 (11)
C20	0.35601 (9)	-0.16935 (5)	0.78633 (9)	0.01961 (15)
H20	0.3281	-0.1608	0.8565	0.024*
C5	0.60635 (7)	-0.06453 (5)	1.32717 (8)	0.01407 (12)
N1	0.17460 (7)	-0.04664 (4)	1.10566 (7)	0.01276 (11)
C14	0.11884 (8)	-0.16515 (5)	0.63597 (9)	0.01782 (14)
H14A	0.0715	-0.1623	0.5428	0.021*
H14B	0.0883	-0.2085	0.6688	0.021*
C6	0.67319 (8)	-0.12864 (5)	1.38214 (9)	0.01770 (14)
H6	0.6713	-0.1692	1.3296	0.021*
C12	0.05765 (8)	0.01456 (5)	0.74623 (8)	0.01451 (13)
H12	0.0495	0.0656	0.7431	0.017*
C16	0.30704 (9)	-0.18549 (5)	0.55544 (9)	0.01929 (15)
H16	0.2465	-0.1881	0.4710	0.023*
C3	0.32807 (8)	-0.13307 (5)	1.18905 (9)	0.01798 (14)
H3	0.3697	-0.1768	1.2248	0.022*
C4	0.52687 (8)	-0.06161 (6)	1.18353 (9)	0.01944 (15)
H4A	0.5409	-0.0145	1.1485	0.023*
H4B	0.5566	-0.1000	1.1386	0.023*
C1	0.29048 (8)	-0.02073 (5)	1.11025 (8)	0.01461 (13)
H1	0.3042	0.0261	1.0831	0.018*
C9	0.68079 (9)	-0.00718 (5)	1.53928 (10)	0.02071 (16)
H9	0.6840	0.0336	1.5918	0.025*
C10	0.61064 (9)	-0.00371 (5)	1.40623 (9)	0.01729 (14)
H10	0.5665	0.0393	1.3699	0.021*
C18	0.53180 (10)	-0.19067 (5)	0.70256 (12)	0.02526 (19)
H18	0.6209	-0.1965	0.7166	0.030*
C13	0.09106 (8)	-0.02773 (5)	0.65932 (8)	0.01531 (13)
H13	0.1108	-0.0113	0.5876	0.018*
C15	0.26421 (8)	-0.17301 (4)	0.65999 (9)	0.01568 (13)
C19	0.48943 (9)	-0.17849 (5)	0.80755 (11)	0.02346 (17)
H19	0.5502	-0.1764	0.8919	0.028*
C11	0.05845 (8)	-0.09874 (4)	0.80826 (8)	0.01342 (12)
H11	0.0522	-0.1404	0.8552	0.016*
C7	0.74287 (9)	-0.13212 (5)	1.51556 (10)	0.02225 (17)
H7	0.7872	-0.1750	1.5521	0.027*
C17	0.44084 (10)	-0.19409 (5)	0.57736 (11)	0.02441 (18)
H17	0.4691	-0.2022	0.5073	0.029*
C8	0.74612 (9)	-0.07150 (6)	1.59404 (9)	0.02240 (17)
H8	0.7920	-0.0739	1.6833	0.027*
C2	0.19742 (8)	-0.11724 (5)	1.15535 (9)	0.01641 (14)
H2	0.1339	-0.1490	1.1644	0.020*
H2W	-0.1208 (14)	-0.3527 (6)	0.4388 (11)	0.025*
H1W	-0.1349 (14)	-0.3670 (7)	0.5567 (10)	0.025*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu	0.01064 (6)	0.01236 (6)	0.00901 (6)	0.00123 (4)	0.00356 (4)	-0.00068 (4)
O1W	0.027	0.014	0.016	0.004	0.010	0.002
O1	0.0232 (3)	0.0257 (3)	0.0194 (3)	0.0017 (3)	0.0074 (2)	-0.0031 (2)
N2	0.0116 (3)	0.0183 (3)	0.0142 (3)	0.0011 (2)	0.0035 (2)	0.0008 (2)
O3	0.0185 (3)	0.0337 (4)	0.0317 (4)	0.0039 (3)	0.0088 (3)	0.0011 (3)
N4	0.0138 (3)	0.0145 (3)	0.0136 (3)	0.0005 (2)	0.0065 (2)	-0.0022 (2)
O2	0.0364 (4)	0.0275 (4)	0.0534 (6)	-0.0095 (3)	0.0270 (4)	-0.0253 (4)
N5	0.0216 (3)	0.0130 (3)	0.0210 (3)	-0.0001 (2)	0.0120 (3)	0.0001 (2)
N3	0.0131 (3)	0.0130 (3)	0.0111 (2)	0.0005 (2)	0.0047 (2)	-0.0004 (2)
C20	0.0190 (4)	0.0200 (4)	0.0203 (4)	0.0008 (3)	0.0075 (3)	-0.0008 (3)
C5	0.0100 (3)	0.0169 (3)	0.0152 (3)	0.0001 (2)	0.0043 (2)	0.0004 (2)
N1	0.0126 (3)	0.0136 (3)	0.0118 (3)	0.0005 (2)	0.0039 (2)	-0.0001 (2)
C14	0.0162 (3)	0.0182 (3)	0.0207 (4)	-0.0010 (3)	0.0085 (3)	-0.0081 (3)
C6	0.0147 (3)	0.0159 (3)	0.0219 (4)	0.0020 (3)	0.0056 (3)	-0.0009 (3)
C12	0.0171 (3)	0.0137 (3)	0.0137 (3)	0.0005 (2)	0.0066 (3)	0.0004 (2)
C16	0.0227 (4)	0.0171 (3)	0.0221 (4)	0.0010 (3)	0.0130 (3)	-0.0023 (3)
C3	0.0150 (3)	0.0143 (3)	0.0222 (4)	0.0017 (2)	0.0033 (3)	0.0015 (3)
C4	0.0122 (3)	0.0309 (4)	0.0157 (3)	0.0005 (3)	0.0052 (3)	0.0014 (3)
C1	0.0135 (3)	0.0164 (3)	0.0134 (3)	0.0002 (2)	0.0038 (2)	0.0019 (2)
C9	0.0179 (4)	0.0237 (4)	0.0206 (4)	-0.0039 (3)	0.0068 (3)	-0.0064 (3)
C10	0.0156 (3)	0.0148 (3)	0.0217 (4)	0.0006 (2)	0.0067 (3)	-0.0003 (3)
C18	0.0187 (4)	0.0178 (4)	0.0432 (6)	0.0029 (3)	0.0156 (4)	0.0038 (4)
C13	0.0171 (3)	0.0172 (3)	0.0134 (3)	0.0006 (3)	0.0076 (3)	0.0008 (3)
C15	0.0168 (3)	0.0133 (3)	0.0193 (3)	0.0011 (2)	0.0092 (3)	-0.0019 (3)
C19	0.0182 (4)	0.0209 (4)	0.0293 (5)	0.0018 (3)	0.0057 (3)	0.0041 (3)
C11	0.0141 (3)	0.0137 (3)	0.0138 (3)	0.0004 (2)	0.0065 (2)	-0.0008 (2)
C7	0.0165 (3)	0.0224 (4)	0.0245 (4)	0.0032 (3)	0.0028 (3)	0.0061 (3)
C17	0.0266 (4)	0.0204 (4)	0.0347 (5)	0.0017 (3)	0.0213 (4)	-0.0009 (3)
C8	0.0150 (3)	0.0326 (5)	0.0168 (4)	-0.0026 (3)	0.0020 (3)	0.0010 (3)
C2	0.0145 (3)	0.0137 (3)	0.0197 (4)	-0.0004 (2)	0.0041 (3)	0.0018 (3)

Geometric parameters (Å, °)

Cu—N3 ⁱ	2.0109 (7)	C14—H14A	0.9700
Cu—N3	2.0109 (7)	C14—H14B	0.9700
Cu—N1	2.0303 (7)	C6—C7	1.3919 (13)
Cu—N1 ⁱ	2.0303 (7)	C6—H6	0.9300
Cu—O1W ⁱⁱ	2.4228	C12—C13	1.3642 (11)
Cu—O1W ⁱⁱⁱ	2.4228	C12—H12	0.9300
O1W—Cu ^{iv}	2.4228	C16—C15	1.3928 (12)
O1W—H2W	0.851 (8)	C16—C17	1.3954 (13)
O1W—H1W	0.841 (8)	C16—H16	0.9300
O1—N5	1.2561 (11)	C3—C2	1.3655 (12)
N2—C1	1.3477 (11)	C3—H3	0.9300
N2—C3	1.3752 (11)	C4—H4A	0.9700
N2—C4	1.4714 (11)	C4—H4B	0.9700
O3—N5	1.2486 (10)	C1—H1	0.9300
N4—C11	1.3479 (10)	C9—C8	1.3893 (14)
N4—C13	1.3763 (11)	C9—C10	1.3894 (14)
N4—C14	1.4651 (11)	C9—H9	0.9300
O2—N5	1.2450 (10)	C10—H10	0.9300
N3—C11	1.3257 (10)	C18—C17	1.3835 (17)
N3—C12	1.3810 (10)	C18—C19	1.3933 (16)
C20—C19	1.3939 (13)	C18—H18	0.9300
C20—C15	1.3963 (13)	C13—H13	0.9300

C20—H20	0.9300	C19—H19	0.9300
C5—C6	1.3926 (12)	C11—H11	0.9300
C5—C10	1.3930 (12)	C7—C8	1.3882 (15)
C5—C4	1.5074 (12)	C7—H7	0.9300
N1—C1	1.3265 (10)	C17—H17	0.9300
N1—C2	1.3806 (11)	C8—H8	0.9300
C14—C15	1.5128 (12)	C2—H2	0.9300
N3 ⁱ —Cu—N3	180.0	N3—C12—H12	125.4
N3 ⁱ —Cu—N1	92.93 (3)	C15—C16—C17	119.99 (9)
N3—Cu—N1	87.07 (3)	C15—C16—H16	120.0
N3 ⁱ —Cu—N1 ⁱ	87.07 (3)	C17—C16—H16	120.0
N3—Cu—N1 ⁱ	92.93 (3)	C2—C3—N2	106.20 (7)
N1—Cu—N1 ⁱ	180.0	C2—C3—H3	126.9
N3 ⁱ —Cu—O1W ⁱⁱ	89.493 (19)	N2—C3—H3	126.9
N3—Cu—O1W ⁱⁱ	90.507 (19)	N2—C4—C5	111.49 (7)
N1—Cu—O1W ⁱⁱ	92.413 (19)	N2—C4—H4A	109.3
N1 ⁱ —Cu—O1W ⁱⁱ	87.587 (19)	C5—C4—H4A	109.3
N3 ⁱ —Cu—O1W ⁱⁱⁱ	90.507 (19)	N2—C4—H4B	109.3
N3—Cu—O1W ⁱⁱⁱ	89.493 (19)	C5—C4—H4B	109.3
N1—Cu—O1W ⁱⁱⁱ	87.587 (19)	H4A—C4—H4B	108.0
N1 ⁱ —Cu—O1W ⁱⁱⁱ	92.413 (19)	N1—C1—N2	111.01 (7)
O1W ⁱⁱ —Cu—O1W ⁱⁱⁱ	180.0	N1—C1—H1	124.5
Cu ^{iv} —O1W—H2W	120.8 (9)	N2—C1—H1	124.5
Cu ^{iv} —O1W—H1W	126.2 (9)	C8—C9—C10	120.11 (8)
H2W—O1W—H1W	108.6 (10)	C8—C9—H9	119.9
C1—N2—C3	107.54 (7)	C10—C9—H9	119.9
C1—N2—C4	126.56 (8)	C9—C10—C5	120.10 (8)
C3—N2—C4	125.84 (7)	C9—C10—H10	119.9
C11—N4—C13	107.64 (7)	C5—C10—H10	119.9
C11—N4—C14	125.94 (7)	C17—C18—C19	119.72 (9)
C13—N4—C14	126.42 (7)	C17—C18—H18	120.1
O2—N5—O3	120.79 (9)	C19—C18—H18	120.1
O2—N5—O1	118.77 (8)	C12—C13—N4	106.17 (7)
O3—N5—O1	120.44 (8)	C12—C13—H13	126.9
C11—N3—C12	106.22 (7)	N4—C13—H13	126.9
C11—N3—Cu	125.87 (5)	C16—C15—C20	119.50 (8)
C12—N3—Cu	127.75 (5)	C16—C15—C14	119.78 (8)
C19—C20—C15	120.18 (9)	C20—C15—C14	120.71 (8)
C19—C20—H20	119.9	C18—C19—C20	120.09 (10)
C15—C20—H20	119.9	C18—C19—H19	120.0
C6—C5—C10	119.64 (8)	C20—C19—H19	120.0
C6—C5—C4	120.21 (8)	N3—C11—N4	110.81 (7)
C10—C5—C4	120.14 (8)	N3—C11—H11	124.6
C1—N1—C2	106.02 (7)	N4—C11—H11	124.6
C1—N1—Cu	123.95 (6)	C8—C7—C6	119.96 (9)
C2—N1—Cu	128.01 (5)	C8—C7—H7	120.0
N4—C14—C15	112.14 (7)	C6—C7—H7	120.0
N4—C14—H14A	109.2	C18—C17—C16	120.52 (9)
C15—C14—H14A	109.2	C18—C17—H17	119.7
N4—C14—H14B	109.2	C16—C17—H17	119.7
C15—C14—H14B	109.2	C7—C8—C9	120.02 (9)
H14A—C14—H14B	107.9	C7—C8—H8	120.0
C7—C6—C5	120.16 (8)	C9—C8—H8	120.0
C7—C6—H6	119.9	C3—C2—N1	109.23 (7)
C5—C6—H6	119.9	C3—C2—H2	125.4
C13—C12—N3	109.16 (7)	N1—C2—H2	125.4
C13—C12—H12	125.4		

N3 ⁱ —Cu—N3—C11	101 (24)	C10—C5—C4—N2	-77.91 (10)
N1—Cu—N3—C11	58.71 (7)	C2—N1—C1—N2	0.42 (9)
N1 ⁱ —Cu—N3—C11	-121.29 (7)	Cu—N1—C1—N2	-164.52 (5)
O1W ⁱⁱ —Cu—N3—C11	-33.68 (6)	C3—N2—C1—N1	-0.44 (10)
O1W ⁱⁱⁱ —Cu—N3—C11	146.32 (6)	C4—N2—C1—N1	-177.72 (8)
N3 ⁱ —Cu—N3—C12	-74 (24)	C8—C9—C10—C5	-0.45 (13)
N1—Cu—N3—C12	-115.95 (7)	C6—C5—C10—C9	-0.28 (12)
N1 ⁱ —Cu—N3—C12	64.05 (7)	C4—C5—C10—C9	178.12 (8)
O1W ⁱⁱ —Cu—N3—C12	151.66 (7)	N3—C12—C13—N4	0.92 (9)
O1W ⁱⁱⁱ —Cu—N3—C12	-28.34 (7)	C11—N4—C13—C12	-1.08 (9)
N3 ⁱ —Cu—N1—C1	-112.56 (7)	C14—N4—C13—C12	179.80 (8)
N3—Cu—N1—C1	67.44 (7)	C17—C16—C15—C20	-0.13 (13)
N1 ⁱ —Cu—N1—C1	-69 (100)	C17—C16—C15—C14	-178.85 (8)
O1W ⁱⁱ —Cu—N1—C1	157.82 (6)	C19—C20—C15—C16	-0.30 (13)
O1W ⁱⁱⁱ —Cu—N1—C1	-22.18 (6)	C19—C20—C15—C14	178.41 (8)
N3 ⁱ —Cu—N1—C2	85.92 (7)	N4—C14—C15—C16	-130.23 (8)
N3—Cu—N1—C2	-94.08 (7)	N4—C14—C15—C20	51.06 (11)
N1 ⁱ —Cu—N1—C2	130 (100)	C17—C18—C19—C20	-0.39 (15)
O1W ⁱⁱ —Cu—N1—C2	-3.70 (7)	C15—C20—C19—C18	0.56 (14)
O1W ⁱⁱⁱ —Cu—N1—C2	176.30 (7)	C12—N3—C11—N4	-0.30 (9)
C11—N4—C14—C15	-104.87 (9)	Cu—N3—C11—N4	-175.90 (5)
C13—N4—C14—C15	74.09 (11)	C13—N4—C11—N3	0.87 (9)
C10—C5—C6—C7	0.60 (13)	C14—N4—C11—N3	180.00 (7)
C4—C5—C6—C7	-177.80 (8)	C5—C6—C7—C8	-0.18 (14)
C11—N3—C12—C13	-0.40 (9)	C19—C18—C17—C16	-0.04 (15)
Cu—N3—C12—C13	175.10 (6)	C15—C16—C17—C18	0.30 (14)
C1—N2—C3—C2	0.28 (10)	C6—C7—C8—C9	-0.55 (14)
C4—N2—C3—C2	177.58 (8)	C10—C9—C8—C7	0.87 (14)
C1—N2—C4—C5	114.03 (9)	N2—C3—C2—N1	-0.03 (10)
C3—N2—C4—C5	-62.77 (12)	C1—N1—C2—C3	-0.23 (10)
C6—C5—C4—N2	100.48 (9)	Cu—N1—C2—C3	163.89 (6)

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z+2$; (ii) $x, -y-1/2, z+1/2$; (iii) $-x, y+1/2, -z+3/2$; (iv) $-x, y-1/2, -z+3/2$.

Annexe. II. Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (II) à 100 K.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
C2	0.57728 (17)	0.63130 (12)	0.14547 (11)	0.0132 (2)
H2	0.4888	0.6565	0.1510	0.016*
C3	0.74909 (17)	0.54221 (13)	0.16205 (12)	0.0145 (2)
H3	0.8026	0.4925	0.1818	0.017*
C4	0.79371 (17)	0.61302 (13)	0.10243 (11)	0.0143 (2)
H4	0.8831	0.6223	0.0736	0.017*
C5	0.68800 (18)	0.76007 (12)	0.04150 (11)	0.0144 (2)
H52	0.5701	0.7526	0.0085	0.017*
H51	0.7313	0.7441	-0.0205	0.017*
C6	0.80086 (17)	0.88807 (12)	0.12629 (11)	0.0132 (2)
C7	0.95461 (19)	0.95701 (14)	0.11971 (13)	0.0180 (3)
H7	0.9924	0.9222	0.0637	0.022*
C8	1.05284 (19)	1.07685 (14)	0.19516 (15)	0.0220 (3)
H8	1.1568	1.1239	0.1899	0.026*
C9	0.9991 (2)	1.12784 (14)	0.27817 (15)	0.0224 (3)
H9	1.0661	1.2096	0.3295	0.027*
C10	0.8468 (2)	1.05882 (14)	0.28588 (14)	0.0207 (3)
H10	0.8103	1.0931	0.3429	0.025*
C11	0.74815 (18)	0.93972 (13)	0.21003 (12)	0.0162 (2)
H11	0.6439	0.8930	0.2152	0.019*

C12	1.19040 (18)	0.76334 (13)	0.40176 (12)	0.0169 (2)
H12	1.2627	0.7222	0.4096	0.020*
C13	1.08987 (17)	0.89598 (13)	0.37136 (12)	0.0145 (2)
H13	1.0789	0.9627	0.3545	0.017*
C14	1.37431 (17)	0.93319 (13)	0.35524 (12)	0.0153 (2)
H142	1.4679	0.9109	0.3866	0.018*
H141	1.4136	1.0214	0.3953	0.018*
C15	1.33953 (16)	0.90683 (12)	0.23120 (11)	0.0127 (2)
C16	1.25918 (17)	0.78781 (13)	0.15263 (12)	0.0162 (2)
H16	1.2233	0.7219	0.1767	0.019*
C17	1.23146 (19)	0.76539 (14)	0.03876 (13)	0.0204 (3)
H17	1.1758	0.6843	-0.0148	0.025*
C18	1.2853 (2)	0.86176 (16)	0.00330 (13)	0.0224 (3)
H18	1.2667	0.8466	-0.0743	0.027*
C19	1.36631 (19)	0.98014 (15)	0.08195 (13)	0.0201 (3)
H19	1.4037	1.0460	0.0581	0.024*
C20	1.39303 (17)	1.00282 (13)	0.19559 (12)	0.0155 (2)
H20	1.4479	1.0840	0.2489	0.019*
C30	1.03621 (19)	0.73219 (13)	0.41346 (13)	0.0177 (2)
H30	0.9802	0.6653	0.4316	0.021*
N1	0.61328 (14)	0.55434 (10)	0.18920 (10)	0.01240 (19)
N2	0.68303 (14)	0.66852 (10)	0.09241 (9)	0.01207 (19)
N3	0.67199 (16)	0.34000 (11)	0.28606 (11)	0.0166 (2)
N4	0.19762 (15)	0.48421 (11)	0.18525 (10)	0.0146 (2)
N5	0.64396 (15)	0.75799 (11)	0.47669 (10)	0.0136 (2)
N6	0.97612 (15)	0.81587 (11)	0.39410 (10)	0.0152 (2)
H6N	0.8781	0.8163	0.3964	0.018*
N7	1.22215 (15)	0.86653 (11)	0.37621 (10)	0.01307 (19)
O1	0.70156 (13)	0.44875 (9)	0.34985 (9)	0.01503 (18)
O2	0.53657 (16)	0.28235 (10)	0.20366 (10)	0.0236 (2)
O1W	0.38824 (16)	0.41493 (12)	0.37078 (11)	0.0242 (2)
H10W	0.4159	0.3728	0.4019	0.036*
H11W	0.3086	0.4263	0.3792	0.036*
O3	0.78117 (17)	0.30148 (12)	0.31136 (13)	0.0306 (3)
O2W	0.13934 (16)	0.47596 (12)	0.41213 (10)	0.0240 (2)
H20W	0.1773	0.5047	0.4855	0.036*
H21W	0.0369	0.4250	0.3839	0.036*
O4	0.34476 (12)	0.56660 (9)	0.26161 (9)	0.01470 (18)
O5	0.18641 (16)	0.38083 (10)	0.14156 (10)	0.0229 (2)
O6	0.07893 (14)	0.51408 (11)	0.16036 (11)	0.0237 (2)
O7	0.69335 (13)	0.67469 (9)	0.45210 (9)	0.01541 (18)
O8	0.55212 (15)	0.75508 (11)	0.53444 (10)	0.0214 (2)
O9	0.69075 (15)	0.84429 (10)	0.44370 (10)	0.0206 (2)
Cu1	0.51015 (2)	0.493100 (14)	0.288988 (13)	0.01121 (5)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C2	0.0124 (5)	0.0141 (5)	0.0153 (5)	0.0065 (4)	0.0062 (4)	0.0068 (4)
C3	0.0148 (5)	0.0169 (6)	0.0167 (6)	0.0093 (5)	0.0079 (5)	0.0082 (5)
C4	0.0143 (5)	0.0168 (6)	0.0158 (5)	0.0087 (5)	0.0076 (4)	0.0074 (5)
C5	0.0175 (6)	0.0148 (6)	0.0129 (5)	0.0076 (5)	0.0053 (4)	0.0074 (4)
C6	0.0135 (5)	0.0137 (5)	0.0159 (5)	0.0076 (4)	0.0058 (4)	0.0081 (5)
C7	0.0173 (6)	0.0194 (6)	0.0231 (6)	0.0087 (5)	0.0104 (5)	0.0127 (5)
C8	0.0150 (6)	0.0188 (7)	0.0328 (8)	0.0054 (5)	0.0071 (6)	0.0143 (6)
C9	0.0176 (6)	0.0134 (6)	0.0299 (8)	0.0062 (5)	0.0010 (5)	0.0065 (5)
C10	0.0199 (6)	0.0169 (6)	0.0235 (7)	0.0108 (5)	0.0055 (5)	0.0036 (5)

C11	0.0141 (5)	0.0159 (6)	0.0200 (6)	0.0081 (5)	0.0071 (5)	0.0059 (5)
C12	0.0179 (6)	0.0174 (6)	0.0206 (6)	0.0104 (5)	0.0077 (5)	0.0107 (5)
C13	0.0135 (5)	0.0160 (6)	0.0160 (6)	0.0077 (5)	0.0057 (4)	0.0070 (5)
C14	0.0113 (5)	0.0180 (6)	0.0151 (5)	0.0045 (5)	0.0048 (4)	0.0061 (5)
C15	0.0094 (5)	0.0145 (5)	0.0155 (5)	0.0057 (4)	0.0053 (4)	0.0060 (4)
C16	0.0134 (5)	0.0135 (6)	0.0201 (6)	0.0047 (5)	0.0067 (5)	0.0047 (5)
C17	0.0153 (6)	0.0206 (7)	0.0183 (6)	0.0054 (5)	0.0050 (5)	0.0005 (5)
C18	0.0182 (6)	0.0329 (8)	0.0165 (6)	0.0110 (6)	0.0073 (5)	0.0085 (6)
C19	0.0186 (6)	0.0257 (7)	0.0228 (7)	0.0109 (5)	0.0105 (5)	0.0147 (6)
C20	0.0140 (5)	0.0144 (6)	0.0197 (6)	0.0062 (5)	0.0072 (5)	0.0075 (5)
C30	0.0184 (6)	0.0184 (6)	0.0201 (6)	0.0087 (5)	0.0082 (5)	0.0109 (5)
N1	0.0123 (5)	0.0131 (5)	0.0144 (5)	0.0065 (4)	0.0060 (4)	0.0066 (4)
N2	0.0123 (5)	0.0127 (5)	0.0124 (5)	0.0056 (4)	0.0050 (4)	0.0055 (4)
N3	0.0191 (5)	0.0128 (5)	0.0196 (5)	0.0083 (4)	0.0066 (4)	0.0072 (4)
N4	0.0132 (5)	0.0159 (5)	0.0163 (5)	0.0069 (4)	0.0062 (4)	0.0064 (4)
N5	0.0119 (5)	0.0134 (5)	0.0136 (5)	0.0052 (4)	0.0035 (4)	0.0037 (4)
N6	0.0138 (5)	0.0182 (5)	0.0161 (5)	0.0080 (4)	0.0069 (4)	0.0075 (4)
N7	0.0127 (5)	0.0150 (5)	0.0136 (5)	0.0070 (4)	0.0054 (4)	0.0066 (4)
O1	0.0167 (4)	0.0119 (4)	0.0160 (4)	0.0076 (4)	0.0042 (4)	0.0043 (3)
O2	0.0251 (5)	0.0161 (5)	0.0199 (5)	0.0066 (4)	-0.0005 (4)	0.0030 (4)
O1W	0.0254 (5)	0.0343 (6)	0.0335 (6)	0.0188 (5)	0.0201 (5)	0.0265 (5)
O3	0.0267 (6)	0.0220 (6)	0.0439 (7)	0.0181 (5)	0.0062 (5)	0.0103 (5)
O2W	0.0219 (5)	0.0335 (6)	0.0203 (5)	0.0130 (5)	0.0089 (4)	0.0127 (5)
O4	0.0104 (4)	0.0145 (4)	0.0181 (4)	0.0045 (3)	0.0043 (3)	0.0063 (4)
O5	0.0245 (5)	0.0171 (5)	0.0226 (5)	0.0114 (4)	0.0048 (4)	0.0009 (4)
O6	0.0131 (5)	0.0214 (5)	0.0356 (6)	0.0097 (4)	0.0043 (4)	0.0105 (5)
O7	0.0164 (4)	0.0128 (4)	0.0177 (4)	0.0079 (4)	0.0062 (4)	0.0045 (4)
O8	0.0208 (5)	0.0262 (6)	0.0236 (5)	0.0125 (4)	0.0144 (4)	0.0096 (4)
O9	0.0221 (5)	0.0175 (5)	0.0298 (6)	0.0109 (4)	0.0123 (4)	0.0145 (4)
Cu1	0.01106 (8)	0.01169 (8)	0.01278 (8)	0.00548 (6)	0.00502 (6)	0.00596 (6)

Geometric parameters (Å, °)

C2—N1	1.3306 (16)	C15—C20	1.3902 (19)
C2—N2	1.3428 (16)	C15—C16	1.3942 (19)
C2—H2	0.9500	C16—C17	1.394 (2)
C3—C4	1.3626 (18)	C16—H16	0.9500
C3—N1	1.3841 (17)	C17—C18	1.393 (2)
C3—H3	0.9500	C17—H17	0.9500
C4—N2	1.3795 (17)	C18—C19	1.389 (2)
C4—H4	0.9500	C18—H18	0.9500
C5—N2	1.4697 (17)	C19—C20	1.392 (2)
C5—C6	1.5124 (19)	C19—H19	0.9500
C5—H52	0.9900	C20—H20	0.9500
C5—H51	0.9900	C30—N6	1.3769 (18)
C6—C7	1.3948 (19)	C30—H30	0.9500
C6—C11	1.3954 (19)	N1—Cu1	1.9580 (11)
C7—C8	1.394 (2)	N3—O2	1.2305 (17)
C7—H7	0.9500	N3—O3	1.2310 (16)
C8—C9	1.392 (2)	N3—O1	1.3044 (15)
C8—H8	0.9500	N4—O6	1.2286 (15)
C9—C10	1.392 (2)	N4—O5	1.2362 (16)
C9—H9	0.9500	N4—O4	1.3048 (15)
C10—C11	1.389 (2)	N5—O8	1.2466 (15)
C10—H10	0.9500	N5—O9	1.2566 (16)

C11—H11	0.9500	N5—O7	1.2612 (15)
C12—C30	1.356 (2)	N6—H6N	0.8800
C12—N7	1.3821 (17)	O1—Cu1	2.0032 (10)
C12—H12	0.9500	O1W—Cu1	1.9343 (11)
C13—N6	1.3291 (18)	O1W—H10W	0.8103
C13—N7	1.3346 (17)	O1W—H11W	0.7948
C13—H13	0.9500	O2W—H20W	0.8693
C14—N7	1.4732 (17)	O2W—H21W	0.8369
C14—C15	1.5093 (19)	O4—Cu1	1.9845 (10)
C14—H142	0.9900	O7—Cu1	2.3952 (10)
C14—H141	0.9900		
N1—C2—N2	110.74 (11)	C18—C17—H17	119.9
N1—C2—H2	124.6	C16—C17—H17	119.9
N2—C2—H2	124.6	C19—C18—C17	119.63 (14)
C4—C3—N1	109.10 (12)	C19—C18—H18	120.2
C4—C3—H3	125.4	C17—C18—H18	120.2
N1—C3—H3	125.4	C18—C19—C20	120.36 (14)
C3—C4—N2	106.17 (11)	C18—C19—H19	119.8
C3—C4—H4	126.9	C20—C19—H19	119.8
N2—C4—H4	126.9	C15—C20—C19	120.12 (13)
N2—C5—C6	112.39 (11)	C15—C20—H20	119.9
N2—C5—H52	109.1	C19—C20—H20	119.9
C6—C5—H52	109.1	C12—C30—N6	107.07 (12)
N2—C5—H51	109.1	C12—C30—H30	126.5
C6—C5—H51	109.1	N6—C30—H30	126.5
H52—C5—H51	107.9	C2—N1—C3	106.15 (11)
C7—C6—C11	119.33 (13)	C2—N1—Cu1	124.45 (9)
C7—C6—C5	120.88 (12)	C3—N1—Cu1	128.87 (9)
C11—C6—C5	119.75 (12)	C2—N2—C4	107.84 (11)
C8—C7—C6	120.10 (14)	C2—N2—C5	125.49 (11)
C8—C7—H7	119.9	C4—N2—C5	126.49 (11)
C6—C7—H7	119.9	O2—N3—O3	123.96 (13)
C9—C8—C7	120.21 (14)	O2—N3—O1	117.80 (12)
C9—C8—H8	119.9	O3—N3—O1	118.24 (13)
C7—C8—H8	119.9	O6—N4—O5	123.88 (13)
C8—C9—C10	119.84 (14)	O6—N4—O4	118.18 (12)
C8—C9—H9	120.1	O5—N4—O4	117.94 (11)
C10—C9—H9	120.1	O8—N5—O9	120.81 (12)
C11—C10—C9	119.92 (14)	O8—N5—O7	120.07 (12)
C11—C10—H10	120.0	O9—N5—O7	119.11 (12)
C9—C10—H10	120.0	C13—N6—C30	109.06 (12)
C10—C11—C6	120.59 (13)	C13—N6—H6N	125.5
C10—C11—H11	119.7	C30—N6—H6N	125.5
C6—C11—H11	119.7	C13—N7—C12	108.82 (11)
C30—C12—N7	106.76 (12)	C13—N7—C14	124.73 (12)
C30—C12—H12	126.6	C12—N7—C14	126.44 (11)
N7—C12—H12	126.6	N3—O1—Cu1	110.87 (8)
N6—C13—N7	108.28 (12)	Cu1—O1W—H10W	124.5
N6—C13—H13	125.9	Cu1—O1W—H11W	120.5
N7—C13—H13	125.9	H10W—O1W—H11W	114.9
N7—C14—C15	112.64 (11)	H20W—O2W—H21W	111.8
N7—C14—H142	109.1	N4—O4—Cu1	109.79 (8)
C15—C14—H142	109.1	N5—O7—Cu1	119.14 (8)
N7—C14—H141	109.1	O1W—Cu1—N1	172.82 (5)
C15—C14—H141	109.1	O1W—Cu1—O4	88.55 (5)
H142—C14—H141	107.8	N1—Cu1—O4	91.19 (4)
C20—C15—C16	119.70 (13)	O1W—Cu1—O1	89.39 (5)

C20—C15—C14	119.30 (12)	N1—Cu1—O1	92.38 (4)
C16—C15—C14	120.98 (12)	O4—Cu1—O1	167.40 (4)
C15—C16—C17	120.06 (13)	O1W—Cu1—O7	93.66 (5)
C15—C16—H16	120.0	N1—Cu1—O7	93.51 (4)
C17—C16—H16	120.0	O4—Cu1—O7	87.71 (4)
C18—C17—C16	120.13 (14)	O1—Cu1—O7	80.02 (4)

Annexe. III. Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (III) à 100 K.
Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.49214 (3)	0.77368 (2)	0.80120 (2)	0.01739 (10)
Cl2	0.52360 (5)	0.77770 (4)	0.96186 (4)	0.01368 (12)
Cl3	0.53142 (6)	0.92849 (4)	0.75892 (4)	0.01679 (13)
Cl4	0.62398 (5)	0.67583 (4)	0.74760 (4)	0.01692 (13)
Cl1	0.30756 (5)	0.72820 (5)	0.75236 (4)	0.01826 (13)
N2	0.27346 (18)	0.87995 (15)	0.98851 (15)	0.0125 (4)
N1	0.37131 (19)	1.00726 (16)	1.03072 (16)	0.0154 (4)
H1N	0.4102	1.0497	1.0652	0.018*
N3	0.62764 (18)	0.98871 (17)	0.41533 (16)	0.0167 (4)
H3N	0.6037	0.9881	0.3560	0.020*
C2	0.3424 (2)	1.01329 (19)	0.93464 (18)	0.0164 (5)
H2	0.3611	1.0629	0.8958	0.020*
C3	0.2816 (2)	0.93311 (19)	0.90809 (18)	0.0158 (5)
H3	0.2510	0.9166	0.8471	0.019*
C1	0.3299 (2)	0.92576 (18)	1.06201 (18)	0.0141 (5)
H1	0.3387	0.9047	1.1241	0.017*
C4	0.2155 (2)	0.78611 (18)	0.99057 (19)	0.0153 (5)
H4A	0.2307	0.7589	1.0533	0.018*
H4B	0.2457	0.7421	0.9473	0.018*
C5	0.0872 (2)	0.79736 (19)	0.96331 (19)	0.0164 (5)
N4	0.70624 (18)	0.94377 (16)	0.55261 (16)	0.0146 (4)
C11	0.6828 (2)	0.91703 (19)	0.46327 (19)	0.0167 (5)
H11	0.7019	0.8581	0.4385	0.020*
C12	0.6147 (2)	1.06397 (19)	0.4752 (2)	0.0174 (5)
H12	0.5790	1.1227	0.4594	0.021*
C13	0.6643 (2)	1.03625 (19)	0.56207 (19)	0.0171 (5)
H13	0.6692	1.0723	0.6171	0.020*
C15	0.8914 (2)	0.9244 (2)	0.6526 (2)	0.0185 (5)
C14	0.7705 (2)	0.8856 (2)	0.6281 (2)	0.0208 (5)
H14A	0.7737	0.8190	0.6078	0.025*
H14B	0.7311	0.8872	0.6834	0.025*
C18	1.1121 (2)	1.0004 (2)	0.6929 (2)	0.0239 (6)
H18	1.1858	1.0258	0.7066	0.029*
C16	0.9758 (3)	0.9008 (3)	0.5977 (3)	0.0314 (7)
H16	0.9586	0.8591	0.5471	0.038*
C20	0.9185 (3)	0.9866 (3)	0.7277 (2)	0.0311 (7)
H20	0.8624	1.0032	0.7650	0.037*
C17	1.0863 (3)	0.9389 (3)	0.6176 (3)	0.0322 (7)
H17	1.1424	0.9229	0.5802	0.039*
C19	1.0281 (3)	1.0242 (3)	0.7479 (2)	0.0360 (8)
H19	1.0454	1.0657	0.7987	0.043*
C7	-0.0871 (3)	0.7600 (2)	0.8611 (2)	0.0272 (6)
H7	-0.1239	0.7283	0.8084	0.033*
C8	-0.1494 (3)	0.8155 (2)	0.9146 (2)	0.0265 (6)
H8	-0.2288	0.8203	0.8993	0.032*
C6	0.0315 (3)	0.7508 (2)	0.8851 (2)	0.0231 (6)

H6	0.0734	0.7130	0.8483	0.028*
C10	0.0237 (3)	0.8544 (3)	1.0158 (3)	0.0384 (9)
H10	0.0601	0.8867	1.0683	0.046*
C9	-0.0945 (3)	0.8641 (3)	0.9910 (3)	0.0419 (10)
H9	-0.1365	0.9036	1.0263	0.050*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01827 (17)	0.01691 (17)	0.01687 (17)	0.00079 (12)	0.00189 (12)	-0.00019 (1)
Cl2	0.0163 (3)	0.0133 (3)	0.0115 (2)	0.0004 (2)	0.0020 (2)	0.0003 (2)
Cl3	0.0228 (3)	0.0135 (3)	0.0143 (3)	0.0018 (2)	0.0029 (2)	0.0029 (2)
Cl4	0.0206 (3)	0.0154 (3)	0.0151 (3)	0.0042 (2)	0.0035 (2)	-0.0018 (2)
Cl1	0.0146 (3)	0.0237 (3)	0.0160 (3)	-0.0009 (2)	0.0000 (2)	-0.0054 (2)
N2	0.0128 (9)	0.0115 (9)	0.0134 (9)	0.0005 (7)	0.0025 (7)	0.0008 (8)
N1	0.0150 (10)	0.0135 (10)	0.0176 (10)	-0.0017 (8)	0.0017 (8)	-0.0007 (8)
N3	0.0120 (10)	0.0216 (11)	0.0162 (10)	-0.0024 (8)	0.0010 (8)	-0.0028 (9)
C2	0.0182 (12)	0.0149 (11)	0.0165 (12)	0.0031 (9)	0.0039 (9)	0.0053 (9)
C3	0.0175 (12)	0.0167 (12)	0.0135 (11)	0.0038 (9)	0.0028 (9)	0.0014 (9)
C1	0.0150 (11)	0.0141 (11)	0.0130 (11)	0.0001 (9)	0.0018 (9)	0.0003 (9)
C4	0.0144 (11)	0.0121 (11)	0.0194 (12)	-0.0001 (9)	0.0019 (9)	-0.0004 (9)
C5	0.0145 (11)	0.0134 (11)	0.0216 (13)	-0.0025 (9)	0.0044 (10)	-0.0017 (9)
N4	0.0109 (9)	0.0153 (10)	0.0176 (10)	-0.0015 (8)	0.0016 (8)	0.0006 (8)
C11	0.0134 (11)	0.0165 (12)	0.0202 (12)	-0.0028 (9)	0.0024 (9)	-0.0032 (10)
C12	0.0135 (11)	0.0147 (11)	0.0243 (13)	-0.0012 (9)	0.0041 (10)	-0.0005 (10)
C13	0.0161 (12)	0.0158 (12)	0.0198 (12)	-0.0015 (9)	0.0045 (10)	-0.0051 (10)
C15	0.0149 (12)	0.0195 (12)	0.0210 (13)	0.0009 (9)	0.0023 (10)	0.0068 (10)
C14	0.0173 (12)	0.0215 (13)	0.0235 (13)	-0.0017 (10)	0.0024 (10)	0.0074 (11)
C18	0.0135 (12)	0.0314 (15)	0.0254 (14)	-0.0026 (11)	-0.0024 (10)	0.0070 (12)
C16	0.0190 (14)	0.0324 (17)	0.0442 (19)	-0.0021 (12)	0.0094 (13)	-0.0156 (15)
C20	0.0215 (14)	0.055 (2)	0.0178 (13)	-0.0051 (14)	0.0063 (11)	-0.0074 (14)
C17	0.0172 (13)	0.0355 (17)	0.046 (2)	-0.0021 (12)	0.0125 (13)	-0.0104 (15)
C19	0.0291 (16)	0.059 (2)	0.0193 (14)	-0.0105 (16)	0.0015 (12)	-0.0090 (15)
C7	0.0187 (13)	0.0330 (16)	0.0289 (15)	-0.0046 (12)	-0.0008 (12)	-0.0012 (13)
C8	0.0142 (12)	0.0238 (14)	0.0409 (18)	-0.0035 (10)	0.0012 (12)	-0.0017 (13)
C6	0.0175 (13)	0.0285 (14)	0.0233 (14)	-0.0015 (11)	0.0032 (11)	-0.0058 (12)
C10	0.0184 (14)	0.051 (2)	0.045 (2)	0.0030 (14)	0.0011 (13)	-0.0316 (18)
C9	0.0179 (15)	0.050 (2)	0.058 (2)	0.0068 (14)	0.0061 (15)	-0.0274 (19)

Geometric parameters (Å, °)

Cu1—Cl4	2.2670 (7)	C12—C13	1.359 (4)
Cu1—Cl1	2.2748 (7)	C12—H12	0.9300
Cu1—Cl2	2.2868 (7)	C13—H13	0.9300
Cu1—Cl3	2.2943 (7)	C15—C16	1.382 (4)
N2—C1	1.330 (3)	C15—C20	1.384 (4)
N2—C3	1.383 (3)	C15—C14	1.515 (4)
N2—C4	1.471 (3)	C14—H14A	0.9700
N1—C1	1.332 (3)	C14—H14B	0.9700
N1—C2	1.378 (3)	C18—C17	1.378 (5)
N1—H1N	0.8600	C18—C19	1.382 (5)
N3—C11	1.328 (4)	C18—H18	0.9300
N3—C12	1.373 (3)	C16—C17	1.394 (4)
N3—H3N	0.8600	C16—H16	0.9300
C2—C3	1.348 (4)	C20—C19	1.382 (5)
C2—H2	0.9300	C20—H20	0.9300
C3—H3	0.9300	C17—H17	0.9300
C1—H1	0.9300	C19—H19	0.9300

C4—C5	1.511 (4)	C7—C8	1.365 (5)
C4—H4A	0.9700	C7—C6	1.394 (4)
C4—H4B	0.9700	C7—H7	0.9300
C5—C10	1.377 (4)	C8—C9	1.373 (5)
C5—C6	1.382 (4)	C8—H8	0.9300
N4—C11	1.328 (3)	C6—H6	0.9300
N4—C13	1.387 (3)	C10—C9	1.392 (5)
N4—C14	1.476 (3)	C10—H10	0.9300
C11—H11	0.9300	C9—H9	0.9300
C14—Cu1—C11	113.18 (3)	C12—C13—N4	106.6 (2)
C14—Cu1—C12	109.29 (3)	C12—C13—H13	126.7
C11—Cu1—C12	109.72 (3)	N4—C13—H13	126.7
C14—Cu1—C13	107.49 (3)	C16—C15—C20	118.9 (3)
C11—Cu1—C13	113.22 (3)	C16—C15—C14	120.2 (3)
C12—Cu1—C13	103.45 (2)	C20—C15—C14	120.9 (3)
C1—N2—C3	109.0 (2)	N4—C14—C15	110.3 (2)
C1—N2—C4	126.1 (2)	N4—C14—H14A	109.6
C3—N2—C4	124.9 (2)	C15—C14—H14A	109.6
C1—N1—C2	109.7 (2)	N4—C14—H14B	109.6
C1—N1—H1N	125.2	C15—C14—H14B	109.6
C2—N1—H1N	125.2	H14A—C14—H14B	108.1
C11—N3—C12	109.3 (2)	C17—C18—C19	119.7 (3)
C11—N3—H3N	125.3	C17—C18—H18	120.1
C12—N3—H3N	125.3	C19—C18—H18	120.1
C3—C2—N1	106.5 (2)	C15—C16—C17	120.7 (3)
C3—C2—H2	126.8	C15—C16—H16	119.7
N1—C2—H2	126.8	C17—C16—H16	119.7
C2—C3—N2	107.2 (2)	C19—C20—C15	120.6 (3)
C2—C3—H3	126.4	C19—C20—H20	119.7
N2—C3—H3	126.4	C15—C20—H20	119.7
N2—C1—N1	107.7 (2)	C18—C17—C16	119.8 (3)
N2—C1—H1	126.2	C18—C17—H17	120.1
N1—C1—H1	126.2	C16—C17—H17	120.1
N2—C4—C5	110.5 (2)	C20—C19—C18	120.3 (3)
N2—C4—H4A	109.5	C20—C19—H19	119.9
C5—C4—H4A	109.5	C18—C19—H19	119.9
N2—C4—H4B	109.5	C8—C7—C6	120.3 (3)
C5—C4—H4B	109.5	C8—C7—H7	119.9
H4A—C4—H4B	108.1	C6—C7—H7	119.9
C10—C5—C6	118.7 (3)	C7—C8—C9	119.7 (3)
C10—C5—C4	120.6 (3)	C7—C8—H8	120.1
C6—C5—C4	120.6 (2)	C9—C8—H8	120.1
C11—N4—C13	108.8 (2)	C5—C6—C7	120.5 (3)
C11—N4—C14	125.2 (2)	C5—C6—H6	119.8
C13—N4—C14	126.0 (2)	C7—C6—H6	119.8
N3—C11—N4	108.4 (2)	C5—C10—C9	120.5 (3)
N3—C11—H11	125.8	C5—C10—H10	119.7
N4—C11—H11	125.8	C9—C10—H10	119.7
C13—C12—N3	106.8 (2)	C8—C9—C10	120.2 (3)
C13—C12—H12	126.6	C8—C9—H9	119.9
N3—C12—H12	126.6	C10—C9—H9	119.9
C1—N1—C2—C3	0.2 (3)	C13—N4—C14—C15	-73.0 (3)
N1—C2—C3—N2	0.6 (3)	C16—C15—C14—N4	-80.9 (3)
C1—N2—C3—C2	-1.2 (3)	C20—C15—C14—N4	96.8 (3)
C4—N2—C3—C2	-178.9 (2)	C20—C15—C16—C17	0.0 (5)
C3—N2—C1—N1	1.3 (3)	C14—C15—C16—C17	177.7 (3)
C4—N2—C1—N1	179.0 (2)	C16—C15—C20—C19	-0.2 (5)

C2—N1—C1—N2	-0.9 (3)	C14—C15—C20—C19	-178.0 (3)
C1—N2—C4—C5	115.3 (3)	C19—C18—C17—C16	-0.3 (5)
C3—N2—C4—C5	-67.4 (3)	C15—C16—C17—C18	0.3 (6)
N2—C4—C5—C10	-61.0 (4)	C15—C20—C19—C18	0.2 (6)
N2—C4—C5—C6	118.9 (3)	C17—C18—C19—C20	0.0 (6)
C12—N3—C11—N4	-0.1 (3)	C6—C7—C8—C9	1.5 (5)
C13—N4—C11—N3	0.0 (3)	C10—C5—C6—C7	-1.2 (5)
C14—N4—C11—N3	-177.8 (2)	C4—C5—C6—C7	178.9 (3)
C11—N3—C12—C13	0.1 (3)	C8—C7—C6—C5	0.1 (5)
N3—C12—C13—N4	-0.1 (3)	C6—C5—C10—C9	0.6 (6)
C11—N4—C13—C12	0.1 (3)	C4—C5—C10—C9	-179.5 (4)
C14—N4—C13—C12	177.8 (2)	C7—C8—C9—C10	-2.1 (6)
C11—N4—C14—C15	104.4 (3)	C5—C10—C9—C8	1.0 (7)

CHAPITRE.2

Annexe. I. Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (I) à 100 K.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters(\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
C1	0.47504 (12)	0.4325 (5)	0.2849 (2)	0.0212 (5)
H1	0.4230	0.4613	0.2608	0.025*
C2	0.51330 (11)	0.2647 (6)	0.23669 (19)	0.0216 (4)
H2	0.4935	0.1561	0.1737	0.026*
C3	0.59035 (12)	0.4567 (4)	0.3793 (2)	0.0171 (5)
H3	0.6348	0.5040	0.4340	0.021*
C4	0.64784 (13)	0.1214 (5)	0.2868 (2)	0.0218 (5)
H42	0.6443	-0.0266	0.3329	0.026*
H41	0.6961	0.1988	0.3221	0.026*
C5	0.64551 (12)	0.0571 (4)	0.1581 (2)	0.0193 (5)
C6	0.60998 (13)	-0.1502 (5)	0.1091 (2)	0.0226 (5)
H6	0.5876	-0.2527	0.1574	0.027*
C7	0.60674 (13)	-0.2094 (6)	-0.0101 (2)	0.0264 (5)
H7	0.5815	-0.3502	-0.0436	0.032*
C8	0.64067 (12)	-0.0614 (5)	-0.0797 (2)	0.0263 (6)
H8	0.6390	-0.1019	-0.1610	0.032*
C9	0.67696 (13)	0.1454 (5)	-0.0310 (2)	0.0258 (5)
H9	0.7002	0.2462	-0.0789	0.031*
C10	0.67935 (12)	0.2048 (5)	0.0874 (2)	0.0233 (5)
H10	0.7041	0.3466	0.1205	0.028*
C11	0.64568 (13)	1.0495 (5)	0.5990 (2)	0.0205 (5)
N1	0.52385 (10)	0.5547 (4)	0.37464 (17)	0.0175 (4)
N2	0.58680 (9)	0.2840 (4)	0.29772 (15)	0.0171 (4)
N3	0.59115 (11)	0.9444 (4)	0.56117 (18)	0.0229 (5)
Co1	0.5000	0.76937 (4)	0.5000	0.01658 (12)
S1	0.72120 (3)	1.20146 (13)	0.65202 (6)	0.02949 (18)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0139 (10)	0.0263 (12)	0.0235 (12)	0.0008 (10)	0.0045 (9)	-0.0021 (10)
C2	0.0151 (10)	0.0244 (11)	0.0238 (11)	-0.0026 (12)	0.0010 (8)	-0.0056 (13)
C3	0.0150 (10)	0.0190 (11)	0.0175 (11)	0.0010 (9)	0.0037 (8)	0.0007 (9)
C4	0.0191 (11)	0.0224 (11)	0.0237 (12)	0.0083 (10)	0.0042 (9)	-0.0010 (10)
C5	0.0141 (10)	0.0226 (12)	0.0208 (11)	0.0063 (9)	0.0031 (8)	0.0014 (10)
C6	0.0210 (11)	0.0214 (11)	0.0268 (12)	0.0031 (9)	0.0080 (9)	0.0009 (10)
C7	0.0210 (11)	0.0271 (13)	0.0291 (12)	0.0032 (12)	0.0010 (9)	-0.0034 (12)
C8	0.0222 (13)	0.0354 (14)	0.0209 (13)	0.0128 (11)	0.0041 (10)	-0.0024 (11)

C9	0.0233 (12)	0.0300 (14)	0.0266 (13)	0.0046 (11)	0.0107 (10)	0.0046 (11)
C10	0.0154 (10)	0.0265 (13)	0.0281 (13)	0.0013 (9)	0.0053 (9)	-0.0009 (10)
C11	0.0222 (12)	0.0214 (12)	0.0199 (11)	0.0002 (10)	0.0089 (9)	0.0009 (10)
N1	0.0152 (9)	0.0200 (10)	0.0182 (9)	-0.0001 (8)	0.0056 (7)	-0.0003 (8)
N2	0.0130 (8)	0.0184 (9)	0.0203 (9)	0.0024 (9)	0.0045 (7)	-0.0013 (9)
N3	0.0191 (9)	0.0264 (11)	0.0246 (11)	-0.0054 (9)	0.0082 (8)	-0.0041 (9)
Co1	0.01241 (19)	0.0183 (2)	0.0200 (2)	0.000	0.00566 (14)	0.000
S1	0.0176 (3)	0.0348 (4)	0.0343 (4)	-0.0093 (2)	0.0019 (2)	-0.0004 (3)

Geometric parameters (Å, °)

C1—C2	1.361 (4)	C6—H6	0.9500
C1—N1	1.384 (3)	C7—C8	1.389 (4)
C1—H1	0.9500	C7—H7	0.9500
C2—N2	1.382 (2)	C8—C9	1.388 (4)
C2—H2	0.9500	C8—H8	0.9500
C3—N1	1.331 (3)	C9—C10	1.385 (4)
C3—N2	1.334 (3)	C9—H9	0.9500
C3—H3	0.9500	C10—H10	0.9500
C4—N2	1.472 (3)	C11—N3	1.161 (3)
C4—C5	1.506 (3)	C11—S1	1.627 (2)
C4—H42	0.9900	N1—Co1	1.991 (2)
C4—H41	0.9900	N3—Co1	1.934 (2)
C5—C6	1.386 (3)	Co1—N3 ¹	1.934 (2)
C5—C10	1.396 (4)	Co1—N1 ¹	1.991 (2)
C6—C7	1.391 (3)		
C2—C1—N1	109.3 (2)	C9—C8—C7	120.2 (2)
C2—C1—H1	125.3	C9—C8—H8	119.9
N1—C1—H1	125.3	C7—C8—H8	119.9
C1—C2—N2	106.2 (2)	C10—C9—C8	120.0 (2)
C1—C2—H2	126.9	C10—C9—H9	120.0
N2—C2—H2	126.9	C8—C9—H9	120.0
N1—C3—N2	111.58 (19)	C9—C10—C5	120.2 (2)
N1—C3—H3	124.2	C9—C10—H10	119.9
N2—C3—H3	124.2	C5—C10—H10	119.9
N2—C4—C5	111.93 (19)	N3—C11—S1	178.9 (2)
N2—C4—H42	109.2	C3—N1—C1	105.5 (2)
C5—C4—H42	109.2	C3—N1—Co1	124.53 (15)
N2—C4—H41	109.2	C1—N1—Co1	128.30 (16)
C5—C4—H41	109.2	C3—N2—C2	107.44 (19)
H42—C4—H41	107.9	C3—N2—C4	125.89 (18)
C6—C5—C10	119.4 (2)	C2—N2—C4	126.1 (2)
C6—C5—C4	120.2 (2)	C11—N3—Co1	179.34 (19)
C10—C5—C4	120.4 (2)	N3—Co1—N3 ¹	119.26 (14)
C5—C6—C7	120.6 (2)	N3—Co1—N1	104.61 (8)
C5—C6—H6	119.7	N3 ¹ —Co1—N1	110.90 (8)
C7—C6—H6	119.7	N3—Co1—N1 ¹	110.90 (8)
C8—C7—C6	119.6 (3)	N3 ¹ —Co1—N1 ¹	104.61 (8)
C8—C7—H7	120.2	N1—Co1—N1 ¹	105.94 (11)
C6—C7—H7	120.2		

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

Annexe. II. Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (II) à 100 K.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Co1	0.32975 (2)	0.33057 (2)	0.832634 (19)	0.01004 (7)

Co2	1.0000	1.0000	0.5000	0.00994 (10)
Co3	0.5000	1.0000	0.5000	0.00969 (10)
Co4	0.83635 (2)	0.33570 (2)	0.834705 (19)	0.00996 (7)
S3	0.33145 (4)	0.86141 (4)	0.73635 (3)	0.01797 (14)
S5	0.66295 (4)	0.21368 (4)	1.07120 (3)	0.01869 (14)
S2	0.83041 (4)	0.87839 (4)	0.73815 (3)	0.01837 (14)
S1	0.16667 (4)	0.19168 (4)	1.07114 (3)	0.01923 (14)
S4	0.99882 (5)	0.46319 (4)	0.59415 (3)	0.02036 (14)
S6	0.50457 (4)	0.46250 (4)	0.59798 (3)	0.01801 (14)
N10	0.27746 (14)	0.26513 (12)	0.93860 (11)	0.0148 (5)
N5	0.44978 (13)	0.28192 (12)	0.83766 (10)	0.0123 (4)
N1	0.21180 (13)	0.38020 (12)	0.82476 (10)	0.0128 (4)
N16	0.51604 (13)	1.10033 (12)	0.53108 (10)	0.0123 (4)
N25	0.85165 (13)	0.43725 (12)	0.86468 (10)	0.0126 (4)
N27	0.82335 (13)	0.23217 (12)	0.80540 (10)	0.0132 (5)
N23	0.95567 (13)	0.28615 (12)	0.83874 (10)	0.0118 (4)
N11	0.88000 (13)	1.04803 (12)	0.49516 (10)	0.0122 (4)
N22	0.60796 (13)	0.43637 (12)	0.79699 (10)	0.0132 (4)
N21	0.71489 (13)	0.38433 (12)	0.83289 (10)	0.0121 (4)
N7	0.31689 (13)	0.22938 (12)	0.80125 (10)	0.0129 (5)
N9	0.38377 (14)	0.39764 (13)	0.72662 (11)	0.0153 (5)
N26	0.83436 (12)	0.56394 (12)	0.86757 (10)	0.0137 (4)
N29	0.78493 (13)	0.26935 (12)	0.94115 (11)	0.0147 (5)
N18	0.61938 (13)	0.95001 (12)	0.50386 (10)	0.0117 (4)
N13	0.98917 (13)	0.89535 (12)	0.47152 (10)	0.0129 (4)
N28	0.84973 (13)	0.10612 (12)	0.80155 (10)	0.0136 (4)
N3	0.34067 (13)	0.43420 (12)	0.86270 (10)	0.0127 (4)
N24	1.05344 (13)	0.22073 (12)	0.88189 (11)	0.0137 (5)
N19	0.72380 (13)	0.89549 (12)	0.54248 (11)	0.0127 (4)
N12	0.78028 (14)	1.11029 (12)	0.45323 (11)	0.0138 (4)
N17	0.49866 (13)	1.22728 (12)	0.53326 (10)	0.0138 (4)
N8	0.33398 (13)	0.10221 (12)	0.79888 (10)	0.0137 (5)
N30	0.88598 (14)	0.40110 (12)	0.72791 (11)	0.0149 (5)
N14	1.01452 (13)	0.76896 (12)	0.46850 (10)	0.0144 (4)
N4	0.31499 (12)	0.56053 (12)	0.86530 (10)	0.0149 (4)
N15	0.94853 (14)	0.93597 (12)	0.60659 (11)	0.0151 (5)
N6	0.55574 (13)	0.23055 (12)	0.87504 (11)	0.0134 (5)
N20	0.44786 (14)	0.93237 (12)	0.60664 (11)	0.0139 (5)
N2	0.11575 (13)	0.44517 (12)	0.77936 (10)	0.0148 (4)
C111	0.84300 (15)	0.15758 (14)	0.83805 (13)	0.0129 (5)
H111	0.8512	0.1425	0.8811	0.015*
C91	0.93270 (16)	0.42635 (15)	0.67211 (13)	0.0127 (5)
C29	0.32805 (15)	0.15295 (14)	0.83590 (13)	0.0137 (5)
H29	0.3314	0.1361	0.8807	0.016*
C92	0.97420 (16)	0.24825 (15)	0.89658 (13)	0.0136 (5)
H92	0.9375	0.2415	0.9414	0.016*
C101	0.83973 (15)	0.51333 (14)	0.83029 (13)	0.0132 (5)
H101	0.8355	0.5302	0.7857	0.016*
C81	0.68814 (16)	0.41263 (14)	0.77854 (13)	0.0133 (5)
H81	0.7206	0.4158	0.7331	0.016*
C71	0.64332 (16)	0.91853 (14)	0.55951 (13)	0.0124 (5)
H71	0.6089	0.9129	0.6049	0.015*
C2	0.13954 (15)	0.38438 (14)	0.87778 (13)	0.0151 (5)
H2	0.1327	0.3632	0.9251	0.018*
C1	0.19480 (16)	0.41782 (14)	0.76623 (13)	0.0140 (5)
H1	0.2325	0.4245	0.7219	0.017*
C131	0.32278 (15)	0.50878 (14)	0.82878 (13)	0.0134 (5)

H131	0.3163	0.5237	0.7851	0.016*
C39	0.43402 (16)	0.42434 (14)	0.67297 (13)	0.0119 (5)
C51	1.00829 (15)	0.82070 (14)	0.50493 (13)	0.0131 (5)
H51	1.0164	0.8058	0.5480	0.016*
C30	0.31579 (16)	0.22763 (16)	0.73771 (13)	0.0152 (6)
H30	0.3089	0.2728	0.7019	0.018*
C130	0.39987 (16)	0.90277 (14)	0.66092 (13)	0.0124 (5)
C95	1.11020 (16)	0.08751 (14)	0.93833 (12)	0.0149 (5)
C103	0.84388 (16)	0.51662 (16)	0.93014 (13)	0.0155 (5)
H103	0.8431	0.5343	0.9667	0.019*
C41	0.85962 (16)	1.08322 (14)	0.43812 (13)	0.0125 (5)
H41	0.8954	1.0887	0.3932	0.015*
C61	0.50471 (15)	1.17679 (14)	0.49575 (13)	0.0133 (5)
H61	0.5014	1.1935	0.4509	0.016*
C19	0.47528 (16)	0.25445 (14)	0.89269 (13)	0.0133 (5)
H19	0.4421	0.2519	0.9378	0.016*
C115	0.97138 (16)	0.01353 (15)	0.78483 (13)	0.0152 (5)
C20	0.51749 (16)	0.27490 (14)	0.78189 (13)	0.0136 (5)
H20	0.5182	0.2894	0.7360	0.016*
C93	1.02666 (16)	0.28251 (14)	0.78469 (13)	0.0139 (5)
H93	1.0322	0.3042	0.7376	0.017*
C83	0.64785 (15)	0.39068 (14)	0.88937 (13)	0.0142 (5)
H83	0.6480	0.3757	0.9351	0.017*
C11	0.34470 (16)	0.43841 (15)	0.92450 (13)	0.0147 (5)
H11	0.3563	0.3948	0.9593	0.018*
C42	0.81008 (16)	1.05404 (14)	0.54996 (14)	0.0138 (5)
H42	0.8059	1.0351	0.5968	0.017*
C82	0.58127 (16)	0.42225 (14)	0.86787 (12)	0.0140 (5)
H82	0.5286	0.4322	0.8956	0.017*
C23	0.61102 (16)	0.10519 (14)	0.94447 (13)	0.0149 (5)
C12	0.32914 (15)	0.51614 (15)	0.92674 (13)	0.0157 (5)
H12	0.3282	0.5354	0.9625	0.019*
C105	0.71304 (15)	0.65761 (14)	0.88043 (12)	0.0150 (5)
C52	0.98280 (16)	0.89103 (16)	0.41044 (13)	0.0152 (5)
H52	0.9699	0.9344	0.3762	0.018*
C102	0.85465 (16)	0.43889 (15)	0.92767 (13)	0.0133 (5)
H102	0.8628	0.3938	0.9630	0.016*
C90	0.73428 (16)	0.24638 (14)	0.99551 (13)	0.0129 (5)
C40	0.23128 (16)	0.23482 (14)	0.99419 (13)	0.0130 (5)
C24	0.57568 (12)	0.05941 (13)	1.01355 (11)	0.0176 (5)
H24	0.5471	0.0853	1.0467	0.021*
C84	0.55241 (16)	0.56271 (14)	0.72873 (13)	0.0145 (5)
C50	0.89964 (16)	0.91233 (14)	0.66161 (13)	0.0121 (5)
C21	0.58313 (16)	0.24337 (15)	0.80454 (13)	0.0148 (5)
H21	0.6359	0.2327	0.7775	0.018*
C100	1.16882 (12)	0.04417 (13)	0.96902 (11)	0.0170 (5)
H100	1.1968	0.0701	0.9862	0.020*
C14	0.19315 (15)	0.65378 (15)	0.87887 (12)	0.0149 (5)
C62	0.50661 (16)	1.18051 (16)	0.59623 (13)	0.0164 (5)
H62	0.5048	1.1985	0.6329	0.020*
C72	0.68856 (16)	0.94641 (14)	0.44777 (13)	0.0139 (5)
H72	0.6905	0.9638	0.4014	0.017*
C65	0.37765 (16)	1.32206 (14)	0.54281 (12)	0.0141 (5)
C56	1.18873 (16)	0.74179 (16)	0.42561 (12)	0.0175 (5)
H56	1.1669	0.7926	0.4284	0.021*
C74	0.77117 (16)	0.85999 (14)	0.59087 (13)	0.0172 (5)
H74A	0.7456	0.8769	0.6322	0.021*

H74B	0.8265	0.8812	0.5691	0.021*
C3	0.08000 (16)	0.42427 (15)	0.85020 (13)	0.0172 (5)
H3	0.0259	0.4352	0.8746	0.021*
C112	0.81738 (16)	0.22846 (16)	0.74408 (13)	0.0151 (5)
H112	0.8045	0.2721	0.7101	0.018*
C28	0.65337 (13)	0.06467 (13)	0.89597 (12)	0.0176 (5)
H28	0.6766	0.0945	0.8495	0.021*
C22	0.60453 (16)	0.19672 (14)	0.92273 (13)	0.0161 (5)
H22A	0.5793	0.2140	0.9640	0.019*
H22B	0.6596	0.2185	0.9001	0.019*
C132	0.14060 (15)	0.58917 (15)	0.90128 (12)	0.0164 (5)
H132	0.1624	0.5381	0.8991	0.020*
C15	0.15983 (16)	0.72983 (15)	0.88348 (13)	0.0198 (6)
H15	0.1945	0.7731	0.8692	0.024*
C53	0.99842 (16)	0.81313 (16)	0.40817 (13)	0.0160 (5)
H53	0.9982	0.7938	0.3728	0.019*
C43	0.74835 (17)	1.09227 (14)	0.52408 (13)	0.0154 (5)
H43	0.6950	1.1038	0.5496	0.019*
C120	1.00494 (16)	-0.06235 (15)	0.78091 (13)	0.0177 (6)
H120	0.9704	-0.1061	0.7966	0.021*
C106	0.67878 (17)	0.73341 (16)	0.88449 (13)	0.0203 (6)
H106	0.7130	0.7770	0.8705	0.024*
C63	0.51763 (16)	1.10241 (15)	0.59425 (13)	0.0144 (5)
H63	0.5251	1.0575	0.6300	0.017*
C26	0.62595 (14)	-0.06384 (14)	0.98506 (13)	0.0222 (5)
H26	0.6314	-0.1201	0.9987	0.027*
C75	0.77677 (15)	0.76852 (14)	0.61231 (13)	0.0147 (5)
C99	1.18540 (13)	-0.03692 (13)	0.97392 (11)	0.0189 (5)
H99	1.2245	-0.0653	0.9943	0.023*
C31	0.32627 (16)	0.14977 (15)	0.73548 (13)	0.0158 (6)
H31	0.3279	0.1321	0.6987	0.019*
C60	1.17039 (17)	0.60090 (15)	0.44532 (13)	0.0198 (6)
H60	1.1360	0.5569	0.4616	0.024*
C96	1.06783 (13)	0.04761 (13)	0.91448 (11)	0.0186 (5)
H96	1.0277	0.0755	0.8952	0.022*
C02U	0.55857 (15)	0.47104 (14)	0.75011 (12)	0.0164 (5)
H02A	0.5034	0.4494	0.7731	0.020*
H02B	0.5830	0.4541	0.7086	0.020*
C55	1.13666 (16)	0.67705 (15)	0.45055 (12)	0.0149 (5)
C94	1.09539 (17)	0.17717 (14)	0.93216 (14)	0.0184 (6)
H94A	1.0626	0.1824	0.9774	0.022*
H94B	1.1480	0.2021	0.9186	0.022*
C113	0.83329 (16)	0.15097 (16)	0.74093 (13)	0.0163 (6)
H113	0.8331	0.1321	0.7052	0.020*
C133	1.08758 (17)	0.24226 (15)	0.81081 (13)	0.0152 (5)
H133	1.1413	0.2316	0.7855	0.018*
C98	1.14379 (15)	-0.07628 (14)	0.94846 (12)	0.0214 (5)
H98	1.1555	-0.1306	0.9511	0.026*
C104	0.80612 (15)	0.64875 (14)	0.85110 (13)	0.0175 (5)
H10A	0.8234	0.6731	0.8009	0.021*
H10B	0.8319	0.6779	0.8699	0.021*
C13	0.28596 (15)	0.64502 (14)	0.84721 (13)	0.0179 (5)
H13A	0.3012	0.6674	0.7969	0.021*
H13B	0.3132	0.6762	0.8633	0.021*
C89	0.58630 (12)	0.60795 (12)	0.65939 (11)	0.0188 (4)
H89	0.6138	0.5820	0.6261	0.023*
C25	0.58282 (13)	-0.02486 (14)	1.03335 (12)	0.0202 (5)

H25	0.5583	-0.0550	1.0795	0.024*
C88	0.57900 (12)	0.69238 (12)	0.63983 (11)	0.0221 (5)
H88	0.6026	0.7225	0.5935	0.026*
C116	1.02382 (16)	0.07868 (15)	0.75991 (12)	0.0162 (5)
H116	1.0020	0.1299	0.7615	0.019*
C110	0.66072 (16)	0.59298 (16)	0.90189 (13)	0.0183 (5)
H110	0.6828	0.5421	0.8995	0.022*
C73	0.75322 (17)	0.91335 (15)	0.47118 (13)	0.0150 (5)
H73	0.8067	0.9046	0.4442	0.018*
C38	0.48754 (17)	-0.06891 (15)	0.78320 (13)	0.0183 (6)
H38	0.4528	-0.1117	0.7956	0.022*
C49	0.76183 (12)	1.28241 (12)	0.42306 (11)	0.0194 (4)
H49	0.8007	1.2546	0.4439	0.023*
C70	0.32512 (16)	1.25867 (15)	0.56242 (12)	0.0174 (5)
H70	0.3471	1.2077	0.5602	0.021*
C33	0.45375 (16)	0.00674 (15)	0.78844 (13)	0.0150 (5)
C5	0.05857 (16)	0.57764 (14)	0.72284 (13)	0.0155 (5)
C66	0.34309 (18)	1.39850 (15)	0.54643 (13)	0.0194 (6)
H66	0.3773	1.4418	0.5335	0.023*
C77	0.74904 (12)	0.63892 (13)	0.70137 (11)	0.0232 (5)
H77	0.7249	0.6088	0.7476	0.028*
C32	0.36105 (15)	0.01716 (14)	0.81607 (14)	0.0162 (5)
H32A	0.3355	-0.0117	0.7968	0.019*
H32B	0.3425	-0.0069	0.8663	0.019*
C03G	0.72208 (16)	1.24211 (14)	0.39717 (13)	0.0145 (5)
C80	0.81826 (12)	0.72852 (12)	0.56332 (11)	0.0186 (4)
H80	0.8410	0.7584	0.5168	0.022*
C46	0.64790 (12)	1.36684 (12)	0.35974 (10)	0.0185 (4)
H46	0.6098	1.3951	0.3381	0.022*
C6	-0.00206 (11)	0.61980 (12)	0.69414 (10)	0.0168 (4)
H6	-0.0299	0.5934	0.6773	0.020*
C7	-0.02093 (12)	0.70039 (12)	0.69067 (10)	0.0203 (4)
H7	-0.0618	0.7277	0.6721	0.024*
C44	0.73723 (17)	1.15331 (14)	0.40310 (14)	0.0185 (5)
H44A	0.6847	1.1279	0.4171	0.022*
H44B	0.7697	1.1482	0.3577	0.022*
C76	0.74224 (12)	0.72329 (13)	0.68154 (11)	0.0192 (4)
H76	0.7146	0.7494	0.7147	0.023*
C85	0.51178 (12)	0.60269 (12)	0.77745 (11)	0.0182 (4)
H85	0.4898	0.5728	0.8241	0.022*
C107	0.59342 (18)	0.74430 (17)	0.90937 (14)	0.0260 (6)
H107	0.5710	0.7951	0.9117	0.031*
C45	0.66531 (11)	1.28577 (12)	0.36452 (10)	0.0168 (4)
H45	0.6390	1.2601	0.3459	0.020*
C27	0.66140 (13)	-0.01894 (14)	0.91577 (12)	0.0212 (5)
H27	0.6904	-0.0451	0.8829	0.025*
C109	0.57557 (16)	0.60433 (17)	0.92685 (13)	0.0229 (6)
H109	0.5411	0.5609	0.9411	0.027*
C117	1.10881 (17)	0.06757 (16)	0.73265 (13)	0.0210 (6)
H117	1.1433	0.1114	0.7165	0.025*
C54	1.04447 (15)	0.68468 (15)	0.48564 (14)	0.0186 (6)
H54A	1.0156	0.6530	0.4712	0.022*
H54B	1.0321	0.6625	0.5357	0.022*
C34	0.50739 (16)	0.07013 (16)	0.76940 (13)	0.0183 (6)
H34	0.4860	0.1210	0.7724	0.022*
C86	0.50345 (12)	0.68656 (12)	0.75781 (12)	0.0230 (5)
H86	0.4754	0.7126	0.7909	0.028*

C64	0.47117 (16)	1.31263 (15)	0.51560 (14)	0.0176 (5)
H64A	0.4902	1.3366	0.4654	0.021*
H64B	0.4958	1.3418	0.5352	0.021*
C18	0.05561 (16)	0.60085 (16)	0.92699 (13)	0.0209 (6)
H18	0.0207	0.5576	0.9417	0.025*
C4	0.07587 (16)	0.48931 (14)	0.72698 (13)	0.0209 (6)
H4A	0.0243	0.4635	0.7381	0.025*
H4B	0.1111	0.4857	0.6818	0.025*
C36	0.62530 (18)	-0.01761 (18)	0.74087 (14)	0.0261 (6)
H36	0.6822	-0.0258	0.7250	0.031*
C69	0.24006 (16)	1.27041 (16)	0.58535 (13)	0.0204 (6)
H69	0.2056	1.2273	0.5984	0.024*
C119	1.08988 (17)	-0.07333 (16)	0.75366 (14)	0.0230 (6)
H119	1.1118	-0.1244	0.7516	0.028*
C10	0.10085 (13)	0.61880 (12)	0.74566 (11)	0.0204 (4)
H10	0.1423	0.5919	0.7637	0.024*
C17	0.02272 (17)	0.67658 (16)	0.93071 (13)	0.0229 (6)
H17	-0.0341	0.6843	0.9475	0.027*
C97	1.08477 (14)	-0.03385 (13)	0.91917 (11)	0.0214 (5)
H97	1.0563	-0.0600	0.9025	0.026*
C114	0.87918 (16)	0.02198 (15)	0.81808 (14)	0.0178 (6)
H11A	0.8511	-0.0087	0.8023	0.021*
H11B	0.8653	-0.0011	0.8682	0.021*
C47	0.68705 (13)	1.40636 (13)	0.38712 (11)	0.0215 (5)
H47	0.6748	1.4606	0.3845	0.026*
C35	0.59257 (16)	0.05748 (17)	0.74598 (13)	0.0234 (6)
H35	0.6276	0.0999	0.7337	0.028*
C67	0.25823 (18)	1.40980 (16)	0.56916 (13)	0.0232 (6)
H67	0.2359	1.4607	0.5712	0.028*
C16	0.07491 (17)	0.74091 (16)	0.90931 (13)	0.0228 (6)
H16	0.0529	0.7917	0.9123	0.027*
C118	1.14217 (18)	-0.00785 (17)	0.72936 (13)	0.0234 (6)
H118	1.1989	-0.0150	0.7111	0.028*
C37	0.57261 (17)	-0.08100 (17)	0.75965 (14)	0.0243 (6)
H37	0.5944	-0.1317	0.7564	0.029*
C57	1.27334 (17)	0.73186 (17)	0.39641 (13)	0.0224 (6)
H57	1.3078	0.7758	0.3801	0.027*
C79	0.82592 (13)	0.64462 (13)	0.58323 (12)	0.0223 (5)
H79	0.8540	0.6184	0.5503	0.027*
C78	0.79139 (13)	0.59983 (13)	0.65273 (12)	0.0234 (5)
H78	0.7969	0.5435	0.6664	0.028*
C58	1.30652 (18)	0.65627 (17)	0.39158 (13)	0.0261 (6)
H58	1.3631	0.6494	0.3721	0.031*
C59	1.25470 (18)	0.59102 (17)	0.41599 (13)	0.0247 (6)
H59	1.2767	0.5404	0.4126	0.030*
C68	0.20626 (17)	1.34598 (17)	0.58884 (13)	0.0239 (6)
H68	0.1493	1.3538	0.6042	0.029*
C8	0.02113 (14)	0.74045 (13)	0.71496 (12)	0.0229 (5)
H8	0.0082	0.7944	0.7130	0.027*
C87	0.53729 (14)	0.73158 (13)	0.68834 (12)	0.0232 (5)
H87	0.5318	0.7879	0.6747	0.028*
C108	0.54199 (17)	0.67962 (17)	0.93066 (14)	0.0259 (6)
H108	0.4851	0.6869	0.9475	0.031*
C9	0.08234 (13)	0.69973 (13)	0.74206 (11)	0.0237 (5)
H9	0.1111	0.7265	0.7579	0.028*
C48	0.74444 (13)	1.36360 (12)	0.41824 (11)	0.0230 (5)
H48	0.7715	1.3895	0.4360	0.028*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.00972 (16)	0.00936 (1)	0.00988 (15)	0.00132 (1)	-0.00342 (1)	-0.00175 (1)
Co2	0.0093 (2)	0.0091 (2)	0.0098 (2)	0.00227 (2)	-0.00325 (2)	-0.00163 (2)
Co3	0.0091 (2)	0.0090 (2)	0.0098 (2)	0.00233 (2)	-0.00335 (2)	-0.00196 (2)
Co4	0.00952 (15)	0.00915 (1)	0.00992 (1)	0.00161 (1)	-0.00324 (1)	-0.00186 (1)
S3	0.0177 (3)	0.0195 (3)	0.0121 (3)	-0.0034 (2)	0.0002 (3)	-0.0031 (2)
S5	0.0157 (3)	0.0237 (3)	0.0119 (3)	-0.0015 (2)	-0.0007 (2)	-0.0028 (3)
S2	0.0152 (3)	0.0238 (3)	0.0122 (3)	-0.0023 (3)	-0.0008 (3)	-0.0036 (3)
S1	0.0208 (3)	0.0186 (3)	0.0122 (3)	-0.0020 (2)	0.0000 (2)	-0.0019 (2)
S4	0.0194 (3)	0.0244 (3)	0.0124 (3)	-0.0043 (2)	0.0003 (2)	-0.0035 (2)
S6	0.0151 (3)	0.0218 (3)	0.0125 (3)	-0.0019 (2)	-0.0008 (2)	-0.0026 (2)
N10	0.0152 (1)	0.0132 (10)	0.0148 (1)	0.0013 (9)	-0.0056 (9)	-0.0025 (9)
N5	0.0123 (1)	0.0106 (10)	0.0126 (1)	0.0009 (8)	-0.0049 (9)	-0.0011 (8)
N1	0.0112 (1)	0.0110 (9)	0.0152 (1)	0.0020 (8)	-0.0042 (8)	-0.0035 (8)
N16	0.0123 (1)	0.0121 (10)	0.0124 (1)	0.0019 (8)	-0.0049 (8)	-0.0036 (8)
N25	0.0130 (1)	0.0121 (10)	0.0125 (1)	0.0021 (8)	-0.0052 (8)	-0.0031 (8)
N27	0.0121 (1)	0.0127 (10)	0.0144 (1)	0.0019 (8)	-0.0050 (9)	-0.0036 (9)
N23	0.0125 (1)	0.0103 (9)	0.0115 (1)	0.0014 (8)	-0.0049 (9)	-0.0016 (8)
N11	0.0116 (1)	0.0100 (9)	0.0142 (1)	0.0003 (8)	-0.0041 (9)	-0.0029 (8)
N22	0.0109 (1)	0.0107 (9)	0.0186 (1)	0.0019 (7)	-0.0078 (8)	-0.0029 (8)
N21	0.0129 (1)	0.0094 (9)	0.0141 (1)	0.0017 (8)	-0.0056 (8)	-0.0030 (8)
N7	0.0107 (1)	0.0136 (10)	0.0138 (11)	0.0023 (8)	-0.0048 (9)	-0.0034 (9)
N9	0.0137 (1)	0.0157 (10)	0.0146 (1)	0.0020 (9)	-0.0047 (9)	-0.0027 (9)
N26	0.0142 (10)	0.0121 (9)	0.0144 (10)	0.0017 (7)	-0.0037 (8)	-0.0051 (8)
N29	0.0144 (11)	0.0133 (10)	0.0151 (11)	0.0029 (9)	-0.0060 (9)	-0.0028 (9)
N18	0.0122 (11)	0.0099 (9)	0.0122 (11)	0.0011 (8)	-0.0047 (9)	-0.0024 (8)
N13	0.0122 (10)	0.0126 (10)	0.0122 (10)	0.0002 (8)	-0.0033 (8)	-0.0023 (8)
N28	0.0143 (11)	0.0107 (10)	0.0139 (11)	0.0011 (8)	-0.0029 (8)	-0.0037 (8)
N3	0.0128 (10)	0.0118 (10)	0.0129 (10)	0.0020 (8)	-0.0046 (8)	-0.0033 (8)
N24	0.0129 (11)	0.0108 (10)	0.0199 (12)	0.0028 (8)	-0.0086 (9)	-0.0054 (9)
N19	0.0112 (11)	0.0105 (9)	0.0180 (11)	0.0029 (8)	-0.0075 (8)	-0.0046 (8)
N12	0.0145 (11)	0.0115 (9)	0.0189 (11)	0.0051 (8)	-0.0102 (9)	-0.0061 (8)
N17	0.0153 (10)	0.0104 (9)	0.0140 (10)	0.0005 (7)	-0.0029 (8)	-0.0039 (8)
N8	0.0141 (11)	0.0119 (10)	0.0148 (11)	0.0017 (8)	-0.0044 (8)	-0.0047 (9)
N30	0.0171 (12)	0.0140 (10)	0.0131 (11)	0.0010 (9)	-0.0059 (9)	-0.0027 (9)
N14	0.0158 (10)	0.0113 (9)	0.0141 (10)	-0.0002 (7)	-0.0014 (8)	-0.0049 (8)
N4	0.0145 (10)	0.0130 (9)	0.0160 (10)	0.0013 (7)	-0.0026 (8)	-0.0060 (8)
N15	0.0146 (12)	0.0149 (10)	0.0156 (12)	0.0018 (9)	-0.0060 (9)	-0.0038 (9)
N6	0.0137 (12)	0.0116 (10)	0.0168 (11)	0.0008 (8)	-0.0085 (9)	-0.0033 (9)
N20	0.0157 (12)	0.0133 (10)	0.0131 (11)	0.0012 (9)	-0.0064 (9)	-0.0033 (9)
N2	0.0147 (10)	0.0123 (9)	0.0208 (11)	0.0033 (8)	-0.0107 (8)	-0.0055 (8)
C111	0.0138 (12)	0.0107 (11)	0.0123 (12)	0.0011 (9)	-0.0029 (10)	-0.0031 (10)
C91	0.0133 (13)	0.0110 (11)	0.0150 (13)	0.0015 (9)	-0.0067 (10)	-0.0039 (10)
C29	0.0143 (13)	0.0127 (12)	0.0132 (13)	0.0020 (9)	-0.0042 (10)	-0.0040 (10)
C92	0.0108 (14)	0.0132 (12)	0.0174 (14)	0.0022 (10)	-0.0050 (11)	-0.0059 (11)
C101	0.0137 (11)	0.0134 (11)	0.0125 (12)	0.0001 (9)	-0.0037 (9)	-0.0045 (9)
C81	0.0138 (13)	0.0103 (11)	0.0155 (12)	0.0013 (9)	-0.0050 (10)	-0.0037 (9)
C71	0.0105 (13)	0.0101 (11)	0.0151 (13)	0.0010 (9)	-0.0043 (10)	-0.0024 (10)
C2	0.0132 (12)	0.0120 (11)	0.0172 (12)	-0.0010 (9)	-0.0016 (10)	-0.0038 (9)
C1	0.0159 (13)	0.0116 (11)	0.0168 (13)	0.0030 (9)	-0.0086 (10)	-0.0051 (10)
C131	0.0140 (11)	0.0125 (11)	0.0134 (12)	0.0005 (8)	-0.0041 (9)	-0.0043 (9)
C39	0.0124 (13)	0.0105 (11)	0.0140 (13)	0.0022 (9)	-0.0067 (10)	-0.0034 (10)
C51	0.0138 (11)	0.0119 (11)	0.0137 (12)	0.0019 (8)	-0.0051 (9)	-0.0041 (9)
C30	0.0153 (14)	0.0174 (13)	0.0127 (13)	0.0019 (11)	-0.0059 (11)	-0.0038 (11)
C130	0.0150 (14)	0.0099 (11)	0.0143 (13)	0.0032 (10)	-0.0077 (11)	-0.0042 (10)

C95	0.0154 (13)	0.0136 (12)	0.0136 (12)	0.0044 (10)	-0.0047 (10)	-0.0035 (10)
C103	0.0149 (12)	0.0206 (12)	0.0131 (12)	0.0008 (9)	-0.0053 (10)	-0.0075 (10)
C41	0.0122 (13)	0.0111 (11)	0.0147 (13)	0.0021 (10)	-0.0062 (10)	-0.0038 (10)
C61	0.0153 (11)	0.0125 (11)	0.0112 (12)	0.0014 (8)	-0.0035 (9)	-0.0037 (9)
C19	0.0135 (14)	0.0115 (11)	0.0158 (13)	0.0039 (10)	-0.0069 (11)	-0.0044 (10)
C115	0.0211 (14)	0.0119 (11)	0.0136 (13)	0.0006 (10)	-0.0066 (10)	-0.0044 (10)
C20	0.0155 (13)	0.0119 (11)	0.0142 (13)	0.0008 (9)	-0.0062 (10)	-0.0038 (10)
C93	0.0126 (12)	0.0113 (11)	0.0160 (13)	0.0015 (9)	-0.0042 (10)	-0.0031 (10)
C83	0.0149 (12)	0.0125 (11)	0.0140 (12)	0.0017 (9)	-0.0040 (9)	-0.0039 (9)
C11	0.0160 (12)	0.0158 (12)	0.0116 (12)	-0.0002 (10)	-0.0045 (10)	-0.0034 (10)
C42	0.0112 (12)	0.0095 (11)	0.0183 (13)	0.0001 (9)	-0.0028 (10)	-0.0033 (10)
C82	0.0126 (12)	0.0135 (11)	0.0134 (11)	0.0011 (9)	-0.0023 (9)	-0.0034 (9)
C23	0.0142 (12)	0.0134 (12)	0.0195 (13)	0.0030 (9)	-0.0096 (10)	-0.0047 (10)
C12	0.0137 (12)	0.0191 (12)	0.0151 (13)	0.0001 (9)	-0.0038 (9)	-0.0073 (10)
C105	0.0201 (13)	0.0123 (11)	0.0124 (12)	0.0024 (9)	-0.0064 (9)	-0.0036 (9)
C52	0.0141 (13)	0.0169 (12)	0.0134 (13)	0.0013 (10)	-0.0058 (10)	-0.0024 (10)
C102	0.0142 (12)	0.0143 (12)	0.0121 (12)	0.0020 (9)	-0.0056 (10)	-0.0043 (10)
C90	0.0151 (13)	0.0120 (11)	0.0131 (13)	0.0028 (10)	-0.0083 (11)	-0.0032 (10)
C40	0.0151 (13)	0.0109 (11)	0.0152 (13)	0.0027 (9)	-0.0076 (11)	-0.0052 (10)
C24	0.0170 (11)	0.0189 (12)	0.0182 (13)	0.0034 (9)	-0.0091 (10)	-0.0053 (10)
C84	0.0119 (11)	0.0130 (11)	0.0194 (12)	0.0005 (8)	-0.0099 (9)	-0.0011 (9)
C50	0.0130 (13)	0.0115 (11)	0.0133 (13)	0.0022 (10)	-0.0067 (11)	-0.0038 (10)
C21	0.0115 (13)	0.0126 (12)	0.0182 (13)	0.0022 (10)	-0.0032 (10)	-0.0047 (10)
C100	0.0139 (11)	0.0207 (12)	0.0157 (12)	0.0025 (9)	-0.0067 (9)	-0.0039 (10)
C14	0.0194 (12)	0.0147 (11)	0.0109 (11)	0.0025 (9)	-0.0060 (9)	-0.0043 (9)
C62	0.0167 (13)	0.0213 (13)	0.0139 (13)	0.0003 (10)	-0.0051 (10)	-0.0090 (11)
C72	0.0113 (12)	0.0128 (11)	0.0150 (12)	0.0019 (9)	-0.0024 (10)	-0.0037 (10)
C65	0.0186 (12)	0.0106 (10)	0.0112 (11)	0.0021 (8)	-0.0040 (9)	-0.0027 (9)
C56	0.0206 (13)	0.0172 (11)	0.0148 (12)	0.0006 (9)	-0.0064 (10)	-0.0048 (10)
C74	0.0176 (12)	0.0147 (11)	0.0243 (13)	0.0033 (9)	-0.0137 (10)	-0.0064 (10)
C3	0.0099 (12)	0.0142 (11)	0.0276 (14)	0.0024 (9)	-0.0067 (10)	-0.0069 (10)
C112	0.0162 (14)	0.0162 (12)	0.0129 (13)	0.0017 (10)	-0.0061 (11)	-0.0036 (11)
C28	0.0155 (11)	0.0161 (12)	0.0176 (12)	0.0021 (9)	-0.0048 (9)	-0.0018 (10)
C22	0.0172 (13)	0.0125 (11)	0.0225 (14)	0.0034 (10)	-0.0137 (10)	-0.0040 (10)
C132	0.0219 (13)	0.0116 (10)	0.0163 (12)	-0.0007 (9)	-0.0076 (10)	-0.0034 (9)
C15	0.0277 (15)	0.0125 (11)	0.0170 (13)	0.0018 (10)	-0.0053 (11)	-0.0047 (10)
C53	0.0145 (12)	0.0205 (12)	0.0146 (13)	0.0002 (10)	-0.0029 (10)	-0.0096 (10)
C43	0.0118 (13)	0.0111 (11)	0.0219 (14)	0.0012 (9)	-0.0043 (10)	-0.0048 (10)
C120	0.0198 (14)	0.0150 (12)	0.0169 (13)	0.0034 (10)	-0.0048 (11)	-0.0059 (10)
C106	0.0230 (13)	0.0166 (12)	0.0190 (13)	0.0013 (10)	-0.0049 (10)	-0.0050 (10)
C63	0.0147 (13)	0.0141 (12)	0.0151 (13)	0.0045 (10)	-0.0075 (11)	-0.0045 (10)
C26	0.0202 (13)	0.0145 (12)	0.0307 (15)	0.0003 (10)	-0.0132 (11)	-0.0003 (11)
C75	0.0112 (11)	0.0119 (10)	0.0231 (13)	0.0012 (8)	-0.0114 (10)	-0.0025 (10)
C99	0.0169 (12)	0.0149 (11)	0.0161 (13)	0.0064 (9)	-0.0045 (10)	0.0029 (10)
C31	0.0179 (14)	0.0166 (12)	0.0140 (13)	0.0011 (10)	-0.0056 (11)	-0.0062 (11)
C60	0.0262 (14)	0.0131 (11)	0.0189 (13)	0.0045 (10)	-0.0069 (11)	-0.0057 (10)
C96	0.0209 (12)	0.0177 (12)	0.0223 (13)	0.0048 (9)	-0.0143 (10)	-0.0069 (10)
C02U	0.0174 (11)	0.0142 (11)	0.0217 (13)	0.0019 (9)	-0.0123 (10)	-0.0054 (9)
C55	0.0169 (12)	0.0153 (11)	0.0123 (12)	0.0032 (9)	-0.0050 (9)	-0.0051 (9)
C94	0.0219 (14)	0.0148 (12)	0.0248 (14)	0.0074 (10)	-0.0161 (11)	-0.0081 (11)
C113	0.0166 (14)	0.0186 (13)	0.0141 (13)	0.0000 (10)	-0.0045 (11)	-0.0062 (11)
C133	0.0118 (13)	0.0148 (12)	0.0168 (14)	0.0011 (10)	-0.0022 (11)	-0.0052 (11)
C98	0.0299 (14)	0.0108 (11)	0.0214 (14)	0.0058 (10)	-0.0081 (11)	-0.0048 (10)
C104	0.0198 (13)	0.0107 (11)	0.0210 (13)	0.0000 (9)	-0.0048 (10)	-0.0055 (9)
C13	0.0204 (13)	0.0094 (10)	0.0211 (13)	-0.0004 (9)	-0.0043 (10)	-0.0037 (9)
C89	0.0165 (10)	0.0234 (11)	0.0184 (11)	0.0017 (8)	-0.0087 (9)	-0.0065 (9)
C25	0.0202 (12)	0.0209 (12)	0.0172 (12)	-0.0024 (10)	-0.0104 (10)	0.0025 (10)

C88	0.0222 (11)	0.0194 (11)	0.0232 (12)	-0.0006 (9)	-0.0148 (9)	0.0032 (9)
C116	0.0185 (13)	0.0140 (11)	0.0160 (13)	0.0034 (10)	-0.0072 (10)	-0.0043 (10)
C110	0.0197 (13)	0.0195 (12)	0.0173 (12)	0.0042 (9)	-0.0069 (10)	-0.0085 (10)
C73	0.0126 (13)	0.0129 (11)	0.0168 (13)	0.0000 (9)	-0.0021 (10)	-0.0039 (10)
C38	0.0216 (14)	0.0151 (12)	0.0143 (13)	0.0040 (10)	-0.0042 (10)	-0.0029 (10)
C49	0.0237 (11)	0.0135 (10)	0.0238 (12)	0.0047 (8)	-0.0144 (9)	-0.0040 (9)
C70	0.0205 (13)	0.0136 (11)	0.0175 (13)	0.0008 (9)	-0.0052 (10)	-0.0054 (10)
C33	0.0160 (13)	0.0163 (12)	0.0121 (12)	0.0020 (10)	-0.0042 (10)	-0.0050 (10)
C5	0.0179 (12)	0.0139 (11)	0.0137 (12)	0.0019 (9)	-0.0062 (10)	-0.0027 (9)
C66	0.0256 (13)	0.0125 (11)	0.0172 (13)	0.0002 (9)	-0.0036 (10)	-0.0043 (10)
C77	0.0208 (11)	0.0214 (11)	0.0234 (12)	-0.0026 (9)	-0.0115 (10)	0.0037 (10)
C32	0.0182 (13)	0.0093 (11)	0.0201 (13)	0.0009 (9)	-0.0044 (10)	-0.0056 (10)
C03G	0.0138 (12)	0.0135 (11)	0.0143 (12)	0.0021 (9)	-0.0048 (10)	-0.0028 (9)
C80	0.0164 (10)	0.0175 (10)	0.0179 (11)	0.0007 (8)	-0.0044 (9)	-0.0020 (9)
C46	0.0179 (10)	0.0192 (11)	0.0134 (11)	0.0033 (8)	-0.0060 (9)	0.0011 (9)
C6	0.0135 (10)	0.0183 (10)	0.0160 (11)	0.0028 (8)	-0.0069 (8)	-0.0012 (8)
C7	0.0176 (10)	0.0217 (11)	0.0153 (11)	0.0049 (9)	-0.0062 (9)	0.0012 (9)
C44	0.0199 (13)	0.0167 (12)	0.0259 (14)	0.0079 (10)	-0.0163 (11)	-0.0094 (11)
C76	0.0168 (10)	0.0246 (11)	0.0181 (12)	0.0022 (9)	-0.0101 (9)	-0.0051 (9)
C85	0.0156 (10)	0.0172 (10)	0.0184 (11)	0.0010 (8)	-0.0043 (8)	-0.0028 (9)
C107	0.0287 (15)	0.0250 (14)	0.0209 (14)	0.0125 (11)	-0.0091 (12)	-0.0067 (11)
C45	0.0155 (10)	0.0166 (10)	0.0172 (11)	0.0027 (8)	-0.0065 (9)	-0.0039 (9)
C27	0.0182 (12)	0.0177 (12)	0.0254 (14)	0.0040 (10)	-0.0061 (10)	-0.0063 (11)
C109	0.0219 (14)	0.0288 (13)	0.0192 (13)	-0.0035 (10)	-0.0067 (10)	-0.0076 (11)
C117	0.0196 (14)	0.0217 (13)	0.0189 (14)	-0.0036 (10)	-0.0057 (11)	-0.0019 (11)
C54	0.0187 (13)	0.0125 (11)	0.0229 (13)	0.0014 (9)	-0.0042 (10)	-0.0063 (10)
C34	0.0196 (14)	0.0181 (12)	0.0188 (13)	0.0001 (10)	-0.0071 (11)	-0.0067 (11)
C86	0.0206 (11)	0.0165 (11)	0.0301 (13)	0.0037 (9)	-0.0065 (10)	-0.0081 (10)
C64	0.0181 (12)	0.0121 (11)	0.0201 (13)	-0.0009 (9)	-0.0023 (10)	-0.0056 (10)
C18	0.0185 (12)	0.0225 (12)	0.0193 (12)	-0.0016 (9)	-0.0060 (10)	-0.0030 (10)
C4	0.0243 (13)	0.0205 (12)	0.0270 (14)	0.0076 (10)	-0.0188 (11)	-0.0108 (11)
C36	0.0195 (15)	0.0366 (16)	0.0208 (14)	0.0093 (12)	-0.0073 (11)	-0.0101 (12)
C69	0.0212 (13)	0.0200 (12)	0.0198 (13)	-0.0026 (10)	-0.0068 (10)	-0.0048 (10)
C119	0.0245 (15)	0.0186 (13)	0.0225 (15)	0.0072 (11)	-0.0057 (12)	-0.0069 (11)
C10	0.0247 (11)	0.0160 (10)	0.0221 (12)	0.0055 (8)	-0.0123 (9)	-0.0052 (9)
C17	0.0179 (13)	0.0248 (13)	0.0207 (13)	0.0065 (10)	-0.0037 (10)	-0.0056 (10)
C97	0.0314 (13)	0.0115 (11)	0.0244 (13)	0.0028 (9)	-0.0141 (11)	-0.0053 (10)
C114	0.0184 (14)	0.0110 (11)	0.0211 (14)	0.0010 (10)	-0.0034 (11)	-0.0050 (10)
C47	0.0249 (12)	0.0135 (11)	0.0208 (13)	0.0048 (9)	-0.0055 (10)	-0.0025 (10)
C35	0.0154 (14)	0.0326 (15)	0.0222 (14)	-0.0010 (11)	-0.0059 (11)	-0.0085 (12)
C67	0.0261 (14)	0.0180 (12)	0.0220 (14)	0.0066 (10)	-0.0067 (11)	-0.0054 (10)
C16	0.0274 (14)	0.0196 (13)	0.0185 (13)	0.0098 (10)	-0.0055 (11)	-0.0082 (11)
C118	0.0155 (13)	0.0293 (14)	0.0187 (14)	0.0051 (11)	-0.0022 (10)	-0.0045 (11)
C37	0.0262 (16)	0.0220 (14)	0.0227 (15)	0.0110 (11)	-0.0091 (12)	-0.0075 (12)
C57	0.0194 (13)	0.0249 (13)	0.0191 (13)	-0.0020 (10)	-0.0063 (10)	-0.0012 (11)
C79	0.0206 (11)	0.0161 (11)	0.0302 (14)	0.0054 (9)	-0.0105 (10)	-0.0070 (10)
C78	0.0194 (12)	0.0140 (10)	0.0349 (15)	0.0002 (9)	-0.0142 (11)	0.0006 (10)
C58	0.0182 (13)	0.0341 (15)	0.0200 (14)	0.0082 (11)	-0.0038 (10)	-0.0064 (11)
C59	0.0300 (15)	0.0226 (13)	0.0190 (13)	0.0131 (11)	-0.0081 (11)	-0.0081 (11)
C68	0.0192 (13)	0.0299 (14)	0.0217 (14)	0.0036 (10)	-0.0077 (11)	-0.0072 (11)
C8	0.0288 (13)	0.0111 (10)	0.0204 (13)	0.0063 (9)	-0.0047 (10)	-0.0003 (9)
C87	0.0198 (12)	0.0118 (10)	0.0363 (15)	0.0021 (9)	-0.0140 (11)	-0.0009 (10)
C108	0.0179 (13)	0.0366 (15)	0.0231 (14)	0.0064 (11)	-0.0083 (11)	-0.0100 (12)
C9	0.0293 (12)	0.0189 (11)	0.0245 (12)	0.0003 (9)	-0.0101 (10)	-0.0075 (9)
C48	0.0284 (12)	0.0186 (11)	0.0249 (12)	0.0009 (9)	-0.0118 (10)	-0.0078 (9)

Geometric parameters (Å, °)

Co1—N10	2.108 (2)	C65—C70	1.386 (3)
Co1—N9	2.120 (2)	C65—C66	1.403 (3)
Co1—N1	2.145 (2)	C65—C64	1.523 (4)
Co1—N7	2.150 (2)	C56—C55	1.383 (3)
Co1—N5	2.158 (2)	C56—C57	1.390 (4)
Co1—N3	2.1619 (19)	C56—H56	0.9300
Co2—N15	2.110 (2)	C74—C75	1.509 (3)
Co2—N15 ⁱ	2.110 (2)	C74—H74A	0.9700
Co2—N11 ⁱ	2.154 (2)	C74—H74B	0.9700
Co2—N11	2.154 (2)	C3—H3	0.9300
Co2—N13	2.1580 (19)	C112—C113	1.364 (3)
Co2—N13 ⁱ	2.1580 (19)	C112—H112	0.9300
Co3—N20	2.128 (2)	C28—C27	1.382 (3)
Co3—N20 ⁱⁱ	2.128 (2)	C28—H28	0.9300
Co3—N18	2.147 (2)	C22—H22A	0.9700
Co3—N18 ⁱⁱ	2.147 (2)	C22—H22B	0.9700
Co3—N16	2.1495 (19)	C132—C18	1.392 (3)
Co3—N16 ⁱⁱ	2.1495 (19)	C132—H132	0.9300
Co4—N30	2.116 (2)	C15—C16	1.389 (4)
Co4—N29	2.118 (2)	C15—H15	0.9300
Co4—N23	2.145 (2)	C53—H53	0.9300
Co4—N25	2.151 (2)	C43—H43	0.9300
Co4—N27	2.161 (2)	C120—C119	1.392 (4)
Co4—N21	2.164 (2)	C120—H120	0.9300
S3—C130	1.636 (3)	C106—C107	1.394 (4)
S5—C90	1.637 (3)	C106—H106	0.9300
S2—C50	1.635 (3)	C63—H63	0.9300
S1—C40	1.635 (3)	C26—C25	1.376 (3)
S4—C91	1.639 (3)	C26—C27	1.391 (3)
S6—C39	1.636 (3)	C26—H26	0.9300
N10—C40	1.175 (3)	C75—C76	1.389 (3)
N5—C19	1.323 (3)	C75—C80	1.393 (3)
N5—C20	1.382 (3)	C99—C98	1.392 (3)
N1—C1	1.325 (3)	C99—H99	0.9300
N1—C2	1.382 (3)	C31—H31	0.9300
N16—C61	1.327 (3)	C60—C59	1.385 (4)
N16—C63	1.379 (3)	C60—C55	1.403 (3)
N25—C101	1.318 (3)	C60—H60	0.9300
N25—C102	1.382 (3)	C96—C97	1.391 (3)
N27—C111	1.322 (3)	C96—H96	0.9300
N27—C112	1.379 (3)	C02U—H02A	0.9700
N23—C92	1.327 (3)	C02U—H02B	0.9700
N23—C93	1.379 (3)	C55—C54	1.518 (3)
N11—C41	1.322 (3)	C94—H94A	0.9700
N11—C42	1.387 (3)	C94—H94B	0.9700
N22—C81	1.350 (3)	C113—H113	0.9300
N22—C82	1.375 (3)	C133—H133	0.9300
N22—C02U	1.470 (3)	C98—C97	1.385 (3)
N21—C81	1.324 (3)	C98—H98	0.9300
N21—C83	1.382 (3)	C104—H10A	0.9700
N7—C29	1.322 (3)	C104—H10B	0.9700
N7—C30	1.382 (3)	C13—H13A	0.9700
N9—C39	1.167 (3)	C13—H13B	0.9700
N26—C101	1.351 (3)	C89—C88	1.394 (3)
N26—C103	1.378 (3)	C89—H89	0.9300
N26—C104	1.462 (3)	C25—H25	0.9300
N29—C90	1.170 (3)	C88—C87	1.377 (3)

N18—C71	1.322 (3)	C88—H88	0.9300
N18—C72	1.386 (3)	C116—C117	1.393 (4)
N13—C51	1.325 (3)	C116—H116	0.9300
N13—C52	1.381 (3)	C110—C109	1.392 (3)
N28—C111	1.346 (3)	C110—H110	0.9300
N28—C113	1.383 (3)	C73—H73	0.9300
N28—C114	1.458 (3)	C38—C37	1.391 (4)
N3—C131	1.321 (3)	C38—C33	1.395 (3)
N3—C11	1.380 (3)	C38—H38	0.9300
N24—C92	1.353 (3)	C49—C48	1.387 (3)
N24—C133	1.371 (3)	C49—C03G	1.388 (3)
N24—C94	1.456 (3)	C49—H49	0.9300
N19—C71	1.351 (3)	C70—C69	1.389 (4)
N19—C73	1.376 (3)	C70—H70	0.9300
N19—C74	1.470 (3)	C33—C34	1.401 (3)
N12—C41	1.352 (3)	C33—C32	1.512 (3)
N12—C43	1.368 (3)	C5—C10	1.382 (3)
N12—C44	1.465 (3)	C5—C6	1.400 (3)
N17—C61	1.351 (3)	C5—C4	1.510 (3)
N17—C62	1.373 (3)	C66—C67	1.385 (4)
N17—C64	1.467 (3)	C66—H66	0.9300
N8—C29	1.347 (3)	C77—C78	1.380 (3)
N8—C31	1.383 (3)	C77—C76	1.393 (3)
N8—C32	1.460 (3)	C77—H77	0.9300
N30—C91	1.167 (3)	C32—H32A	0.9700
N14—C51	1.350 (3)	C32—H32B	0.9700
N14—C53	1.373 (3)	C03G—C45	1.399 (3)
N14—C54	1.463 (3)	C03G—C44	1.508 (3)
N4—C131	1.347 (3)	C80—C79	1.386 (3)
N4—C12	1.378 (3)	C80—H80	0.9300
N4—C13	1.462 (3)	C46—C45	1.384 (3)
N15—C50	1.167 (3)	C46—C47	1.395 (3)
N6—C19	1.355 (3)	C46—H46	0.9300
N6—C21	1.370 (3)	C6—C7	1.385 (3)
N6—C22	1.474 (3)	C6—H6	0.9300
N20—C130	1.168 (3)	C7—C8	1.388 (3)
N2—C1	1.350 (3)	C7—H7	0.9300
N2—C3	1.370 (3)	C44—H44A	0.9700
N2—C4	1.468 (3)	C44—H44B	0.9700
C111—H111	0.9300	C76—H76	0.9300
C29—H29	0.9300	C85—C86	1.386 (3)
C92—H92	0.9300	C85—H85	0.9300
C101—H101	0.9300	C107—C108	1.385 (4)
C81—H81	0.9300	C107—H107	0.9300
C71—H71	0.9300	C45—H45	0.9300
C2—C3	1.361 (4)	C27—H27	0.9300
C2—H2	0.9300	C109—C108	1.381 (4)
C1—H1	0.9300	C109—H109	0.9300
C131—H131	0.9300	C117—C118	1.380 (4)
C51—H51	0.9300	C117—H117	0.9300
C30—C31	1.362 (3)	C54—H54A	0.9700
C30—H30	0.9300	C54—H54B	0.9700
C95—C96	1.383 (3)	C34—C35	1.394 (4)
C95—C100	1.400 (3)	C34—H34	0.9300
C95—C94	1.521 (3)	C86—C87	1.390 (3)
C103—C102	1.362 (3)	C86—H86	0.9300
C103—H103	0.9300	C64—H64A	0.9700

C41—H41	0.9300	C64—H64B	0.9700
C61—H61	0.9300	C18—C17	1.384 (4)
C19—H19	0.9300	C18—H18	0.9300
C115—C120	1.391 (3)	C4—H4A	0.9700
C115—C116	1.392 (3)	C4—H4B	0.9700
C115—C114	1.513 (4)	C36—C35	1.381 (4)
C20—C21	1.365 (4)	C36—C37	1.391 (4)
C20—H20	0.9300	C36—H36	0.9300
C93—C133	1.366 (4)	C69—C68	1.385 (4)
C93—H93	0.9300	C69—H69	0.9300
C83—C82	1.367 (4)	C119—C118	1.397 (4)
C83—H83	0.9300	C119—H119	0.9300
C11—C12	1.362 (3)	C10—C9	1.389 (3)
C11—H11	0.9300	C10—H10	0.9300
C42—C43	1.366 (4)	C17—C16	1.389 (4)
C42—H42	0.9300	C17—H17	0.9300
C82—H82	0.9300	C97—H97	0.9300
C23—C24	1.391 (3)	C114—H11A	0.9700
C23—C28	1.395 (3)	C114—H11B	0.9700
C23—C22	1.510 (3)	C47—C48	1.385 (3)
C12—H12	0.9300	C47—H47	0.9300
C105—C106	1.394 (3)	C35—H35	0.9300
C105—C110	1.394 (3)	C67—C68	1.385 (4)
C105—C104	1.518 (3)	C67—H67	0.9300
C52—C53	1.365 (3)	C16—H16	0.9300
C52—H52	0.9300	C118—H118	0.9300
C102—H102	0.9300	C37—H37	0.9300
C24—C25	1.391 (3)	C57—C58	1.389 (4)
C24—H24	0.9300	C57—H57	0.9300
C84—C85	1.386 (3)	C79—C78	1.391 (3)
C84—C89	1.389 (3)	C79—H79	0.9300
C84—C02U	1.513 (3)	C78—H78	0.9300
C21—H21	0.9300	C58—C59	1.388 (4)
C100—C99	1.383 (3)	C58—H58	0.9300
C100—H100	0.9300	C59—H59	0.9300
C14—C132	1.393 (3)	C68—H68	0.9300
C14—C15	1.396 (3)	C8—C9	1.383 (3)
C14—C13	1.519 (3)	C8—H8	0.9300
C62—C63	1.364 (3)	C87—H87	0.9300
C62—H62	0.9300	C108—H108	0.9300
C72—C73	1.363 (4)	C9—H9	0.9300
C72—H72	0.9300	C48—H48	0.9300
N10—Co1—N9	178.87 (9)	N6—C22—C23	113.1 (2)
N10—Co1—N1	92.06 (8)	N6—C22—H22A	109.0
N9—Co1—N1	88.50 (8)	C23—C22—H22A	109.0
N10—Co1—N7	91.37 (8)	N6—C22—H22B	109.0
N9—Co1—N7	89.60 (8)	C23—C22—H22B	109.0
N1—Co1—N7	91.49 (8)	H22A—C22—H22B	107.8
N10—Co1—N5	89.41 (8)	C18—C132—C14	120.1 (2)
N9—Co1—N5	90.04 (8)	C18—C132—H132	119.9
N1—Co1—N5	178.51 (9)	C14—C132—H132	119.9
N7—Co1—N5	88.24 (8)	C16—C15—C14	120.1 (2)
N10—Co1—N3	89.37 (8)	C16—C15—H15	120.0
N9—Co1—N3	89.67 (8)	C14—C15—H15	120.0
N1—Co1—N3	87.21 (8)	C52—C53—N14	106.4 (2)
N7—Co1—N3	178.52 (9)	C52—C53—H53	126.8
N5—Co1—N3	93.04 (8)	N14—C53—H53	126.8

N15—Co2—N15 ⁱ	180.000 (1)	C42—C43—N12	106.6 (2)
N15—Co2—N11 ⁱ	89.28 (8)	C42—C43—H43	126.7
N15 ⁱ —Co2—N11 ⁱ	90.72 (8)	N12—C43—H43	126.7
N15—Co2—N11	90.72 (8)	C115—C120—C119	120.5 (2)
N15 ⁱ —Co2—N11	89.28 (8)	C115—C120—H120	119.8
N11 ⁱ —Co2—N11	180.00 (11)	C119—C120—H120	119.8
N15—Co2—N13	90.81 (8)	C105—C106—C107	120.4 (3)
N15 ⁱ —Co2—N13	89.19 (8)	C105—C106—H106	119.8
N11 ⁱ —Co2—N13	86.77 (8)	C107—C106—H106	119.8
N11—Co2—N13	93.23 (8)	C62—C63—N16	109.5 (2)
N15—Co2—N13 ⁱ	89.19 (8)	C62—C63—H63	125.2
N15 ⁱ —Co2—N13 ⁱ	90.81 (8)	N16—C63—H63	125.2
N11 ⁱ —Co2—N13 ⁱ	93.23 (8)	C25—C26—C27	119.9 (2)
N11—Co2—N13 ⁱ	86.77 (8)	C25—C26—H26	120.1
N13—Co2—N13 ⁱ	180.00 (10)	C27—C26—H26	120.1
N20—Co3—N20 ⁱⁱ	180.000 (1)	C76—C75—C80	119.3 (2)
N20—Co3—N18	89.30 (8)	C76—C75—C74	120.2 (2)
N20 ⁱⁱ —Co3—N18	90.70 (8)	C80—C75—C74	120.5 (2)
N20—Co3—N18 ⁱⁱ	90.70 (8)	C100—C99—C98	120.3 (2)
N20 ⁱⁱ —Co3—N18 ⁱⁱ	89.30 (8)	C100—C99—H99	119.9
N18—Co3—N18 ⁱⁱ	180.00 (11)	C98—C99—H99	119.9
N20—Co3—N16	89.57 (8)	C30—C31—N8	106.3 (2)
N20 ⁱⁱ —Co3—N16	90.43 (8)	C30—C31—H31	126.8
N18—Co3—N16	91.45 (8)	N8—C31—H31	126.8
N18 ⁱⁱ —Co3—N16	88.55 (8)	C59—C60—C55	120.2 (3)
N20—Co3—N16 ⁱⁱ	90.43 (8)	C59—C60—H60	119.9
N20 ⁱⁱ —Co3—N16 ⁱⁱ	89.57 (8)	C55—C60—H60	119.9
N18—Co3—N16 ⁱⁱ	88.55 (8)	C95—C96—C97	120.5 (2)
N18 ⁱⁱ —Co3—N16 ⁱⁱ	91.45 (8)	C95—C96—H96	119.7
N16—Co3—N16 ⁱⁱ	180.00 (9)	C97—C96—H96	119.7
N30—Co4—N29	178.90 (10)	N22—C02U—C84	113.33 (19)
N30—Co4—N23	91.56 (8)	N22—C02U—H02A	108.9
N29—Co4—N23	89.14 (8)	C84—C02U—H02A	108.9
N30—Co4—N25	91.30 (8)	N22—C02U—H02B	108.9
N29—Co4—N25	89.53 (8)	C84—C02U—H02B	108.9
N23—Co4—N25	91.82 (8)	H02A—C02U—H02B	107.7
N30—Co4—N27	89.11 (8)	C56—C55—C60	119.0 (2)
N29—Co4—N27	90.08 (8)	C56—C55—C54	122.3 (2)
N23—Co4—N27	86.88 (8)	C60—C55—C54	118.6 (2)
N25—Co4—N27	178.65 (10)	N24—C94—C95	113.4 (2)
N30—Co4—N21	89.62 (8)	N24—C94—H94A	108.9
N29—Co4—N21	89.68 (8)	C95—C94—H94A	108.9
N23—Co4—N21	178.82 (9)	N24—C94—H94B	108.9
N25—Co4—N21	88.14 (8)	C95—C94—H94B	108.9
N27—Co4—N21	93.15 (8)	H94A—C94—H94B	107.7
C40—N10—Co1	164.1 (2)	C112—C113—N28	106.1 (2)
C19—N5—C20	105.5 (2)	C112—C113—H113	127.0
C19—N5—Co1	128.55 (17)	N28—C113—H113	127.0
C20—N5—Co1	125.96 (17)	C93—C133—N24	106.1 (2)
C1—N1—C2	105.4 (2)	C93—C133—H133	126.9
C1—N1—Co1	126.03 (17)	N24—C133—H133	126.9
C2—N1—Co1	128.45 (17)	C97—C98—C99	119.4 (2)
C61—N16—C63	105.61 (19)	C97—C98—H98	120.3
C61—N16—Co3	122.19 (16)	C99—C98—H98	120.3
C63—N16—Co3	130.21 (16)	N26—C104—C105	112.4 (2)
C101—N25—C102	105.50 (19)	N26—C104—H10A	109.1
C101—N25—Co4	123.41 (16)	C105—C104—H10A	109.1

C102—N25—Co4	129.30 (16)	N26—C104—H10B	109.1
C111—N27—C112	105.51 (19)	C105—C104—H10B	109.1
C111—N27—Co4	122.11 (16)	H10A—C104—H10B	107.9
C112—N27—Co4	130.11 (17)	N4—C13—C14	112.5 (2)
C92—N23—C93	105.7 (2)	N4—C13—H13A	109.1
C92—N23—Co4	125.21 (17)	C14—C13—H13A	109.1
C93—N23—Co4	129.05 (17)	N4—C13—H13B	109.1
C41—N11—C42	105.6 (2)	C14—C13—H13B	109.1
C41—N11—Co2	126.47 (16)	H13A—C13—H13B	107.8
C42—N11—Co2	127.76 (16)	C84—C89—C88	119.8 (2)
C81—N22—C82	107.1 (2)	C84—C89—H89	120.1
C81—N22—C02U	126.5 (2)	C88—C89—H89	120.1
C82—N22—C02U	126.4 (2)	C26—C25—C24	120.4 (2)
C81—N21—C83	105.3 (2)	C26—C25—H25	119.8
C81—N21—Co4	127.96 (17)	C24—C25—H25	119.8
C83—N21—Co4	126.76 (16)	C87—C88—C89	120.7 (2)
C29—N7—C30	105.17 (19)	C87—C88—H88	119.6
C29—N7—Co1	123.51 (16)	C89—C88—H88	119.6
C30—N7—Co1	129.66 (16)	C115—C116—C117	120.4 (2)
C39—N9—Co1	160.0 (2)	C115—C116—H116	119.8
C101—N26—C103	106.8 (2)	C117—C116—H116	119.8
C101—N26—C104	126.0 (2)	C109—C110—C105	120.3 (2)
C103—N26—C104	126.1 (2)	C109—C110—H110	119.9
C90—N29—Co4	158.0 (2)	C105—C110—H110	119.9
C71—N18—C72	105.5 (2)	C72—C73—N19	106.5 (2)
C71—N18—Co3	127.66 (16)	C72—C73—H73	126.7
C72—N18—Co3	126.85 (16)	N19—C73—H73	126.7
C51—N13—C52	105.67 (19)	C37—C38—C33	120.6 (3)
C51—N13—Co2	122.77 (16)	C37—C38—H38	119.7
C52—N13—Co2	129.73 (17)	C33—C38—H38	119.7
C111—N28—C113	106.8 (2)	C48—C49—C03G	120.9 (2)
C111—N28—C114	126.6 (2)	C48—C49—H49	119.5
C113—N28—C114	126.1 (2)	C03G—C49—H49	119.5
C131—N3—C11	105.61 (19)	C65—C70—C69	120.8 (2)
C131—N3—Co1	121.98 (16)	C65—C70—H70	119.6
C11—N3—Co1	130.40 (16)	C69—C70—H70	119.6
C92—N24—C133	107.5 (2)	C38—C33—C34	118.5 (2)
C92—N24—C94	126.4 (2)	C38—C33—C32	119.2 (2)
C133—N24—C94	126.1 (2)	C34—C33—C32	122.2 (2)
C71—N19—C73	106.9 (2)	C10—C5—C6	118.6 (2)
C71—N19—C74	126.4 (2)	C10—C5—C4	122.6 (2)
C73—N19—C74	126.7 (2)	C6—C5—C4	118.8 (2)
C41—N12—C43	107.2 (2)	C67—C66—C65	120.3 (3)
C41—N12—C44	126.5 (2)	C67—C66—H66	119.8
C43—N12—C44	126.3 (2)	C65—C66—H66	119.8
C61—N17—C62	107.2 (2)	C78—C77—C76	120.3 (2)
C61—N17—C64	125.4 (2)	C78—C77—H77	119.8
C62—N17—C64	126.2 (2)	C76—C77—H77	119.8
C29—N8—C31	106.5 (2)	N8—C32—C33	112.6 (2)
C29—N8—C32	126.2 (2)	N8—C32—H32A	109.1
C31—N8—C32	126.1 (2)	C33—C32—H32A	109.1
C91—N30—Co4	161.4 (2)	N8—C32—H32B	109.1
C51—N14—C53	107.1 (2)	C33—C32—H32B	109.1
C51—N14—C54	125.9 (2)	H32A—C32—H32B	107.8
C53—N14—C54	126.4 (2)	C49—C03G—C45	118.5 (2)
C131—N4—C12	107.0 (2)	C49—C03G—C44	122.8 (2)
C131—N4—C13	126.0 (2)	C45—C03G—C44	118.8 (2)

C12—N4—C13	126.5 (2)	C79—C80—C75	120.6 (2)
C50—N15—Co2	160.0 (2)	C79—C80—H80	119.7
C19—N6—C21	107.1 (2)	C75—C80—H80	119.7
C19—N6—C22	126.5 (2)	C45—C46—C47	120.47 (19)
C21—N6—C22	126.4 (2)	C45—C46—H46	119.8
C130—N20—Co3	161.6 (2)	C47—C46—H46	119.8
C1—N2—C3	107.4 (2)	C7—C6—C5	120.6 (2)
C1—N2—C4	126.0 (2)	C7—C6—H6	119.7
C3—N2—C4	126.6 (2)	C5—C6—H6	119.7
N27—C111—N28	111.9 (2)	C6—C7—C8	120.0 (2)
N27—C111—H111	124.0	C6—C7—H7	120.0
N28—C111—H111	124.0	C8—C7—H7	120.0
N30—C91—S4	178.9 (2)	N12—C44—C03G	113.0 (2)
N7—C29—N8	112.3 (2)	N12—C44—H44A	109.0
N7—C29—H29	123.8	C03G—C44—H44A	109.0
N8—C29—H29	123.8	N12—C44—H44B	109.0
N23—C92—N24	111.1 (2)	C03G—C44—H44B	109.0
N23—C92—H92	124.4	H44A—C44—H44B	107.8
N24—C92—H92	124.4	C75—C76—C77	120.1 (2)
N25—C101—N26	111.9 (2)	C75—C76—H76	120.0
N25—C101—H101	124.1	C77—C76—H76	120.0
N26—C101—H101	124.1	C84—C85—C86	121.0 (2)
N21—C81—N22	111.8 (2)	C84—C85—H85	119.5
N21—C81—H81	124.1	C86—C85—H85	119.5
N22—C81—H81	124.1	C108—C107—C106	120.2 (3)
N18—C71—N19	111.8 (2)	C108—C107—H107	119.9
N18—C71—H71	124.1	C106—C107—H107	119.9
N19—C71—H71	124.1	C46—C45—C03G	120.6 (2)
C3—C2—N1	109.6 (2)	C46—C45—H45	119.7
C3—C2—H2	125.2	C03G—C45—H45	119.7
N1—C2—H2	125.2	C28—C27—C26	119.7 (2)
N1—C1—N2	111.3 (2)	C28—C27—H27	120.2
N1—C1—H1	124.4	C26—C27—H27	120.2
N2—C1—H1	124.4	C108—C109—C110	120.4 (3)
N3—C131—N4	111.7 (2)	C108—C109—H109	119.8
N3—C131—H131	124.2	C110—C109—H109	119.8
N4—C131—H131	124.2	C118—C117—C116	120.6 (3)
N9—C39—S6	179.5 (2)	C118—C117—H117	119.7
N13—C51—N14	111.4 (2)	C116—C117—H117	119.7
N13—C51—H51	124.3	N14—C54—C55	112.2 (2)
N14—C51—H51	124.3	N14—C54—H54A	109.2
C31—C30—N7	109.7 (2)	C55—C54—H54A	109.2
C31—C30—H30	125.2	N14—C54—H54B	109.2
N7—C30—H30	125.2	C55—C54—H54B	109.2
N20—C130—S3	179.0 (2)	H54A—C54—H54B	107.9
C96—C95—C100	119.0 (2)	C35—C34—C33	120.5 (3)
C96—C95—C94	122.2 (2)	C35—C34—H34	119.8
C100—C95—C94	118.8 (2)	C33—C34—H34	119.8
C102—C103—N26	106.3 (2)	C85—C86—C87	119.7 (2)
C102—C103—H103	126.9	C85—C86—H86	120.2
N26—C103—H103	126.9	C87—C86—H86	120.2
N11—C41—N12	111.5 (2)	N17—C64—C65	112.2 (2)
N11—C41—H41	124.2	N17—C64—H64A	109.2
N12—C41—H41	124.2	C65—C64—H64A	109.2
N16—C61—N17	111.3 (2)	N17—C64—H64B	109.2
N16—C61—H61	124.3	C65—C64—H64B	109.2
N17—C61—H61	124.3	H64A—C64—H64B	107.9

N5—C19—N6	111.5 (2)	C17—C18—C132	120.3 (2)
N5—C19—H19	124.2	C17—C18—H18	119.8
N6—C19—H19	124.2	C132—C18—H18	119.8
C120—C115—C116	119.0 (2)	N2—C4—C5	112.9 (2)
C120—C115—C114	118.8 (2)	N2—C4—H4A	109.0
C116—C115—C114	122.1 (2)	C5—C4—H4A	109.0
C21—C20—N5	109.6 (2)	N2—C4—H4B	109.0
C21—C20—H20	125.2	C5—C4—H4B	109.0
N5—C20—H20	125.2	H4A—C4—H4B	107.8
C133—C93—N23	109.6 (2)	C35—C36—C37	119.5 (3)
C133—C93—H93	125.2	C35—C36—H36	120.2
N23—C93—H93	125.2	C37—C36—H36	120.2
C82—C83—N21	109.7 (2)	C68—C69—C70	120.4 (3)
C82—C83—H83	125.1	C68—C69—H69	119.8
N21—C83—H83	125.1	C70—C69—H69	119.8
C12—C11—N3	109.6 (2)	C120—C119—C118	120.1 (2)
C12—C11—H11	125.2	C120—C119—H119	119.9
N3—C11—H11	125.2	C118—C119—H119	119.9
C43—C42—N11	109.1 (2)	C5—C10—C9	121.0 (2)
C43—C42—H42	125.5	C5—C10—H10	119.5
N11—C42—H42	125.5	C9—C10—H10	119.5
C83—C82—N22	106.1 (2)	C18—C17—C16	119.8 (3)
C83—C82—H82	127.0	C18—C17—H17	120.1
N22—C82—H82	127.0	C16—C17—H17	120.1
C24—C23—C28	118.5 (2)	C98—C97—C96	120.3 (2)
C24—C23—C22	120.7 (2)	C98—C97—H97	119.8
C28—C23—C22	120.8 (2)	C96—C97—H97	119.8
C11—C12—N4	106.1 (2)	N28—C114—C115	112.7 (2)
C11—C12—H12	126.9	N28—C114—H11A	109.1
N4—C12—H12	126.9	C115—C114—H11A	109.1
C106—C105—C110	119.0 (2)	N28—C114—H11B	109.1
C106—C105—C104	118.8 (2)	C115—C114—H11B	109.1
C110—C105—C104	122.2 (2)	H11A—C114—H11B	107.8
C53—C52—N13	109.4 (2)	C48—C47—C46	119.0 (2)
C53—C52—H52	125.3	C48—C47—H47	120.5
N13—C52—H52	125.3	C46—C47—H47	120.5
C103—C102—N25	109.6 (2)	C36—C35—C34	120.5 (3)
C103—C102—H102	125.2	C36—C35—H35	119.8
N25—C102—H102	125.2	C34—C35—H35	119.8
N29—C90—S5	179.3 (2)	C68—C67—C66	120.7 (3)
N10—C40—S1	179.2 (2)	C68—C67—H67	119.7
C23—C24—C25	120.4 (2)	C66—C67—H67	119.7
C23—C24—H24	119.8	C17—C16—C15	120.3 (2)
C25—C24—H24	119.8	C17—C16—H16	119.8
C85—C84—C89	119.1 (2)	C15—C16—H16	119.8
C85—C84—C02U	120.8 (2)	C117—C118—C119	119.4 (3)
C89—C84—C02U	120.1 (2)	C117—C118—H118	120.3
N15—C50—S2	179.0 (2)	C119—C118—H118	120.3
C20—C21—N6	106.4 (2)	C38—C37—C36	120.3 (3)
C20—C21—H21	126.8	C38—C37—H37	119.8
N6—C21—H21	126.8	C36—C37—H37	119.8
C99—C100—C95	120.4 (2)	C56—C57—C58	120.0 (3)
C99—C100—H100	119.8	C56—C57—H57	120.0
C95—C100—H100	119.8	C58—C57—H57	120.0
C132—C14—C15	119.4 (2)	C80—C79—C78	119.7 (2)
C132—C14—C13	122.1 (2)	C80—C79—H79	120.1
C15—C14—C13	118.5 (2)	C78—C79—H79	120.1

C63—C62—N17	106.3 (2)	C77—C78—C79	120.0 (2)
C63—C62—H62	126.8	C77—C78—H78	120.0
N17—C62—H62	126.8	C79—C78—H78	120.0
C73—C72—N18	109.3 (2)	C59—C58—C57	119.6 (3)
C73—C72—H72	125.3	C59—C58—H58	120.2
N18—C72—H72	125.3	C57—C58—H58	120.2
C70—C65—C66	118.6 (3)	C60—C59—C58	120.4 (2)
C70—C65—C64	122.6 (2)	C60—C59—H59	119.8
C66—C65—C64	118.8 (2)	C58—C59—H59	119.8
C55—C56—C57	120.8 (2)	C67—C68—C69	119.3 (3)
C55—C56—H56	119.6	C67—C68—H68	120.4
C57—C56—H56	119.6	C69—C68—H68	120.4
N19—C74—C75	113.6 (2)	C9—C8—C7	119.7 (2)
N19—C74—H74A	108.8	C9—C8—H8	120.1
C75—C74—H74A	108.8	C7—C8—H8	120.1
N19—C74—H74B	108.8	C88—C87—C86	119.6 (2)
C75—C74—H74B	108.8	C88—C87—H87	120.2
H74A—C74—H74B	107.7	C86—C87—H87	120.2
C2—C3—N2	106.2 (2)	C109—C108—C107	119.7 (3)
C2—C3—H3	126.9	C109—C108—H108	120.1
N2—C3—H3	126.9	C107—C108—H108	120.1
C113—C112—N27	109.6 (2)	C8—C9—C10	120.0 (2)
C113—C112—H112	125.2	C8—C9—H9	120.0
N27—C112—H112	125.2	C10—C9—H9	120.0
C27—C28—C23	121.1 (2)	C47—C48—C49	120.5 (2)
C27—C28—H28	119.4	C47—C48—H48	119.7
C23—C28—H28	119.4	C49—C48—H48	119.7

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+2, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

CHAPITRE.3

Annexe. I. Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (**I**) à 100 K.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	1.0000	0.0000	1.0000	0.00968 (11)
Cu02	0.5000	0.0000	0.5000	0.00930 (11)
O1	0.7374 (2)	-0.10212 (19)	0.8829 (2)	0.0110 (3)
O5	0.7671 (2)	0.1154 (2)	0.5856 (2)	0.0123 (3)
O2	0.4650 (3)	-0.0321 (2)	0.7786 (2)	0.0135 (3)
O1W	0.9249 (3)	-0.0203 (2)	1.2477 (2)	0.0159 (4)
O6	0.9205 (3)	0.3655 (2)	0.7035 (2)	0.0179 (4)
O8	0.4159 (3)	0.2073 (2)	0.5729 (2)	0.0123 (3)
O7	0.5524 (3)	0.4618 (2)	0.6983 (2)	0.0174 (4)
C4	0.5630 (4)	0.3196 (3)	0.6400 (3)	0.0128 (4)
O13	0.7180 (3)	0.3495 (2)	0.3588 (2)	0.0160 (4)
O4	0.6148 (3)	0.2824 (2)	0.9524 (2)	0.0139 (3)
O3	0.8940 (2)	0.19989 (19)	1.03029 (19)	0.0102 (3)
O12	0.8771 (3)	0.6682 (3)	0.6198 (3)	0.0257 (5)
C1	0.6287 (3)	-0.0002 (3)	0.8643 (2)	0.0087 (4)
C3	0.7708 (4)	0.2658 (3)	0.6441 (3)	0.0124 (4)
O11	0.7655 (3)	0.6163 (3)	1.0547 (3)	0.0262 (5)
C2	0.7168 (3)	0.1780 (3)	0.9581 (2)	0.0092 (4)
H1W	0.981 (4)	-0.047 (4)	1.321 (3)	0.032 (10)*
H2W	0.8068 (19)	-0.024 (4)	1.263 (3)	0.028 (9)*
H3W	0.846 (7)	0.626 (4)	0.990 (5)	0.09 (2)*
H4W	0.724 (4)	0.5140 (13)	1.015 (3)	0.008 (7)*

H5W	0.806 (11)	0.601 (4)	0.651 (7)	0.17 (3)*
H6W	0.869 (7)	0.754 (3)	0.694 (4)	0.060 (14)*
H7W	0.647 (5)	0.411 (3)	0.332 (5)	0.062 (15)*
H8W	0.659 (5)	0.2587 (19)	0.305 (4)	0.043 (12)*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.00686 (19)	0.00789 (19)	0.01264 (19)	0.00236 (14)	-0.00249 (1)	0.00176 (14)
Cu02	0.00660 (19)	0.0092 (2)	0.01137 (19)	0.00225 (14)	-0.00084 (1)	0.00258 (14)
O1	0.0089 (7)	0.0087 (7)	0.0143 (7)	0.0019 (6)	-0.0009 (6)	0.0029 (6)
O5	0.0077 (8)	0.0118 (8)	0.0165 (8)	0.0026 (6)	-0.0013 (6)	0.0041 (6)
O2	0.0096 (8)	0.0140 (8)	0.0148 (8)	0.0019 (6)	-0.0024 (6)	0.0029 (6)
O1W	0.0116 (8)	0.0242 (9)	0.0170 (8)	0.0082 (7)	0.0048 (7)	0.0108 (7)
O6	0.0152 (9)	0.0132 (8)	0.0225 (9)	-0.0021 (7)	-0.0070 (7)	0.0068 (7)
O8	0.0103 (8)	0.0114 (8)	0.0147 (8)	0.0040 (6)	-0.0001 (6)	0.0033 (6)
O7	0.0200 (9)	0.0121 (8)	0.0181 (8)	0.0056 (7)	-0.0014 (7)	0.0021 (7)
C4	0.0157 (11)	0.0134 (11)	0.0103 (9)	0.0046 (9)	0.0004 (8)	0.0051 (8)
O13	0.0116 (8)	0.0147 (9)	0.0207 (9)	0.0031 (7)	-0.0005 (7)	0.0050 (7)
O4	0.0126 (8)	0.0113 (8)	0.0169 (8)	0.0057 (6)	-0.0006 (6)	0.0029 (6)
O3	0.0079 (7)	0.0085 (7)	0.0127 (7)	0.0024 (6)	-0.0008 (6)	0.0012 (6)
O12	0.0296 (12)	0.0226 (10)	0.0235 (10)	0.0055 (9)	0.0015 (8)	0.0053 (8)
C1	0.0080 (10)	0.0104 (10)	0.0087 (9)	0.0018 (8)	0.0023 (7)	0.0037 (7)
C3	0.0130 (11)	0.0132 (11)	0.0119 (10)	0.0028 (9)	-0.0020 (8)	0.0065 (8)
O11	0.0225 (11)	0.0246 (11)	0.0299 (11)	0.0028 (9)	0.0003 (9)	0.0078 (9)
C2	0.0094 (10)	0.0095 (10)	0.0094 (9)	0.0023 (8)	0.0020 (7)	0.0036 (8)

Geometric parameters (Å, °)

Cu1—O1 ⁱ	1.9493 (16)	O1W—H2W	0.838 (10)
Cu1—O1	1.9493 (16)	O6—C3	1.229 (3)
Cu1—O3	1.9562 (16)	O8—C4	1.285 (3)
Cu1—O3 ⁱ	1.9562 (16)	O7—C4	1.233 (3)
Cu1—O1W ⁱ	2.3891 (18)	C4—C3	1.559 (3)
Cu1—O1W	2.3891 (18)	O13—H7W	0.842 (10)
Cu02—O5	1.9443 (17)	O13—H8W	0.837 (10)
Cu02—O5 ⁱⁱ	1.9443 (17)	O4—C2	1.235 (3)
Cu02—O8	1.9468 (17)	O3—C2	1.275 (3)
Cu02—O8 ⁱⁱ	1.9468 (17)	O12—H5W	0.857 (10)
O1—C1	1.274 (3)	O12—H6W	0.867 (10)
O5—C3	1.281 (3)	C1—C2	1.568 (3)
O2—C1	1.239 (3)	O11—H3W	0.864 (10)
O1W—H1W	0.833 (10)	O11—H4W	0.873 (10)
O1 ⁱ —Cu1—O1	180.0	C3—O5—Cu02	112.59 (15)
O1 ⁱ —Cu1—O3	94.54 (7)	Cu1—O1W—H1W	136 (2)
O1—Cu1—O3	85.46 (7)	Cu1—O1W—H2W	119 (2)
O1 ⁱ —Cu1—O3 ⁱ	85.46 (7)	H1W—O1W—H2W	103.5 (15)
O1—Cu1—O3 ⁱ	94.54 (7)	C4—O8—Cu02	112.20 (15)
O3—Cu1—O3 ⁱ	180.000 (1)	O7—C4—O8	125.9 (2)
O1 ⁱ —Cu1—O1W ⁱ	94.84 (7)	O7—C4—C3	119.1 (2)
O1—Cu1—O1W ⁱ	85.16 (7)	O8—C4—C3	115.0 (2)
O3—Cu1—O1W ⁱ	87.92 (7)	H7W—O13—H8W	103.4 (15)
O3 ⁱ —Cu1—O1W ⁱ	92.08 (7)	C2—O3—Cu1	112.07 (14)
O1 ⁱ —Cu1—O1W	85.16 (7)	H5W—O12—H6W	98.4 (15)
O1—Cu1—O1W	94.84 (7)	O2—C1—O1	125.1 (2)
O3—Cu1—O1W	92.08 (7)	O2—C1—C2	119.6 (2)
O3 ⁱ —Cu1—O1W	87.92 (7)	O1—C1—C2	115.32 (18)
O1W ⁱ —Cu1—O1W	180.000 (1)	O6—C3—O5	125.7 (2)

O5—Cu02—O5 ⁱⁱ	180.0	O6—C3—C4	119.6 (2)
O5—Cu02—O8	85.40 (7)	O5—C3—C4	114.8 (2)
O5 ⁱⁱ —Cu02—O8	94.60 (7)	H3W—O11—H4W	98.4 (14)
O5—Cu02—O8 ⁱⁱ	94.60 (7)	O4—C2—O3	126.4 (2)
O5 ⁱⁱ —Cu02—O8 ⁱⁱ	85.40 (7)	O4—C2—C1	118.80 (19)
O8—Cu02—O8 ⁱⁱ	180.0	O3—C2—C1	114.77 (19)
C1—O1—Cu1	111.78 (14)		
O1 ⁱ —Cu1—O1—C1	-175 (100)	O1W ⁱ —Cu1—O3—C2	81.82 (15)
O3—Cu1—O1—C1	6.85 (15)	O1W—Cu1—O3—C2	-98.18 (15)
O3 ⁱ —Cu1—O1—C1	-173.15 (15)	Cu1—O1—C1—O2	170.73 (18)
O1W ⁱ —Cu1—O1—C1	-81.44 (15)	Cu1—O1—C1—C2	-8.4 (2)
O1W—Cu1—O1—C1	98.56 (15)	Cu02—O5—C3—O6	-178.9 (2)
O5 ⁱⁱ —Cu02—O5—C3	-146 (100)	Cu02—O5—C3—C4	2.6 (2)
O8—Cu02—O5—C3	-1.57 (16)	O7—C4—C3—O6	-0.8 (3)
O8 ⁱⁱ —Cu02—O5—C3	178.43 (16)	O8—C4—C3—O6	178.7 (2)
O5—Cu02—O8—C4	0.01 (16)	O7—C4—C3—O5	177.8 (2)
O5 ⁱⁱ —Cu02—O8—C4	-179.99 (16)	O8—C4—C3—O5	-2.7 (3)
O8 ⁱⁱ —Cu02—O8—C4	74 (100)	Cu1—O3—C2—O4	-177.83 (19)
Cu02—O8—C4—O7	-179.2 (2)	Cu1—O3—C2—C1	0.0 (2)
Cu02—O8—C4—C3	1.3 (2)	O2—C1—C2—O4	4.7 (3)
O1 ⁱ —Cu1—O3—C2	176.51 (15)	O1—C1—C2—O4	-176.1 (2)
O1—Cu1—O3—C2	-3.49 (15)	O2—C1—C2—O3	-173.3 (2)
O3 ⁱ —Cu1—O3—C2	-151 (100)	O1—C1—C2—O3	5.9 (3)

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y, -z+2$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$.

Annexe. II. Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (II) à 100 K.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
Cu	1.0000	0.0000	0.0000	0.00623 (6)
Na	1.31086 (13)	-0.29848 (6)	-0.57211 (5)	0.00945 (9)
O3	0.8087 (2)	-0.23369 (11)	-0.16243 (8)	0.00795 (14)
O2	1.4296 (2)	-0.00228 (11)	-0.35693 (8)	0.00963 (14)
O4	0.8758 (2)	-0.34480 (11)	-0.39611 (8)	0.00893 (14)
O1	1.3423 (2)	0.09133 (11)	-0.12397 (8)	0.00817 (14)
C2	1.2707 (3)	-0.02830 (14)	-0.25459 (11)	0.00679 (17)
C1	0.9594 (3)	-0.22072 (14)	-0.27616 (11)	0.00666 (17)
O1W	1.7102 (2)	-0.39422 (11)	-0.75204 (9)	0.01094 (15)
H1	1.684 (5)	-0.331 (2)	-0.8127 (17)	0.024 (5)*
H2	1.574 (5)	-0.5091 (13)	-0.7905 (18)	0.023 (4)*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu	0.00851 (9)	0.00534 (9)	0.00386 (8)	0.00045 (6)	0.00272 (6)	0.00008 (6)
Na	0.00983 (19)	0.0103 (2)	0.00788 (19)	0.00248 (16)	0.00279 (15)	0.00175 (16)
O3	0.0104 (3)	0.0067 (3)	0.0056 (3)	0.0004 (3)	0.0035 (3)	0.0004 (3)
O2	0.0131 (3)	0.0095 (3)	0.0074 (3)	0.0029 (3)	0.0051 (3)	0.0029 (3)
O4	0.0112 (3)	0.0081 (3)	0.0062 (3)	0.0025 (3)	0.0023 (3)	-0.0004 (3)
O1	0.0106 (3)	0.0069 (3)	0.0056 (3)	0.0004 (3)	0.0027 (3)	0.0006 (3)
C2	0.0078 (4)	0.0061 (4)	0.0068 (4)	0.0028 (3)	0.0014 (3)	0.0018 (3)
C1	0.0072 (4)	0.0065 (4)	0.0070 (4)	0.0028 (3)	0.0015 (3)	0.0023 (3)
O1W	0.0132 (4)	0.0072 (3)	0.0110 (3)	0.0008 (3)	0.0006 (3)	0.0031 (3)

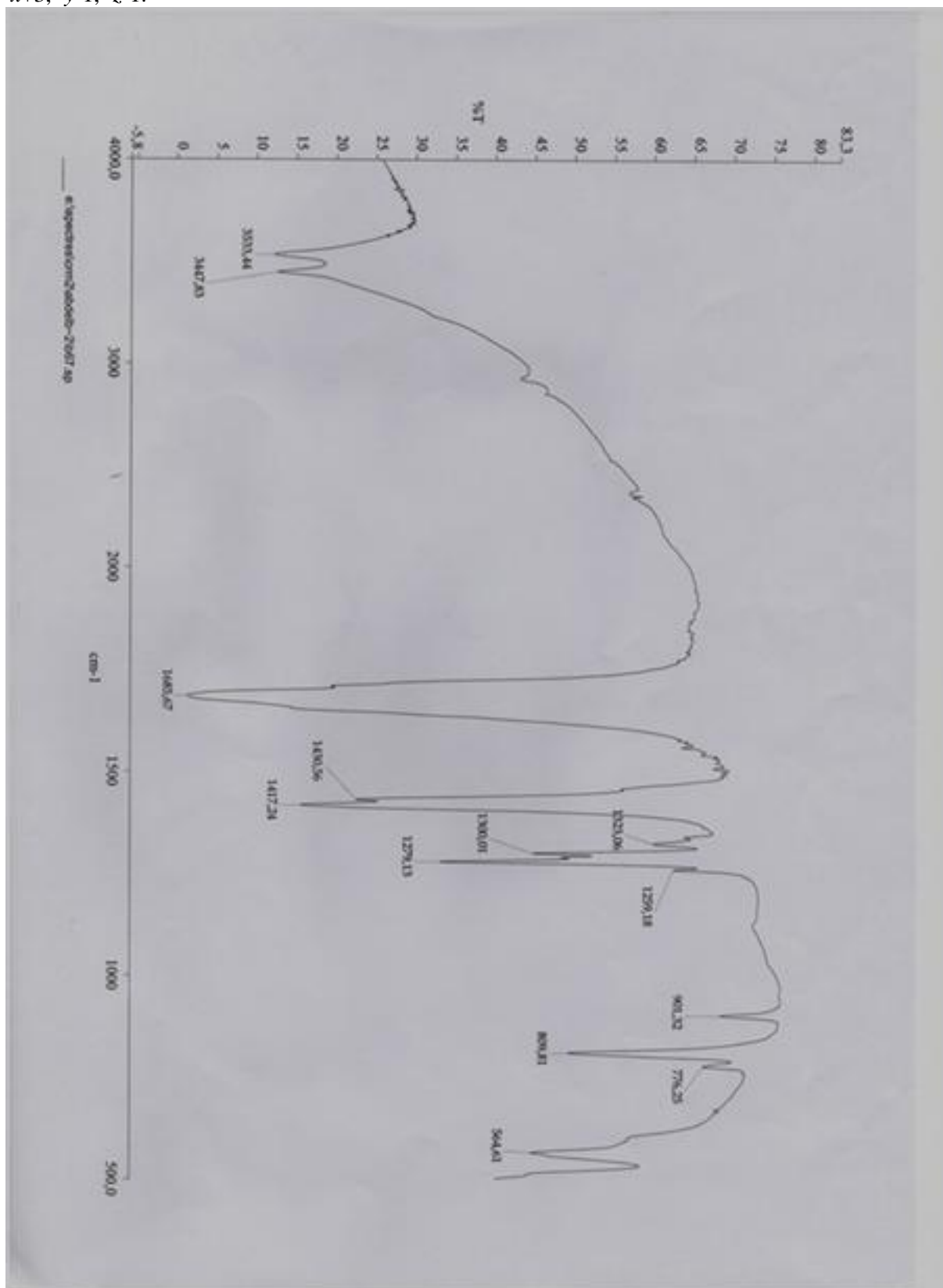
Geometric parameters ($\text{\AA}, ^\circ$)

Cu—O1	1.9331 (8)	Na—Na ^{vi}	4.0057 (9)
Cu—O1 ⁱ	1.9331 (7)	Na—Na ⁱⁱⁱ	4.1741 (9)

Cu—O3 ⁱ	1.9343 (7)	O3—C1	1.2836 (12)
Cu—O3	1.9343 (7)	O2—C2	1.2219 (13)
Na—O1W ⁱⁱ	2.3619 (9)	O2—Na ⁱⁱⁱ	2.5147 (9)
Na—O1W	2.4500 (9)	O4—C1	1.2279 (13)
Na—O4	2.4609 (9)	O4—Na ^{iv}	2.5311 (9)
Na—O2 ⁱⁱⁱ	2.5147 (9)	O4—Na ⁱⁱ	2.5499 (9)
Na—O2	2.5287 (9)	O1—C2	1.2908 (12)
Na—O4 ^{iv}	2.5311 (9)	C2—C1	1.5480 (15)
Na—O4 ^v	2.5499 (9)	O1W—Na ^v	2.3619 (9)
Na—Na ^v	3.5403 (3)	O1W—H1	0.836 (9)
Na—Na ⁱⁱ	3.5403 (3)	O1W—H2	0.844 (9)
Na—Na ^{iv}	3.9531 (9)		
O1—Cu—O1 ⁱ	180.00 (5)	O4 ^v —Na—Na ^{iv}	80.98 (2)
O1—Cu—O3 ⁱ	94.53 (3)	Na ^v —Na—Na ^{iv}	115.647 (13)
O1 ⁱ —Cu—O3 ⁱ	85.47 (3)	Na ⁱⁱ —Na—Na ^{iv}	64.353 (13)
O1—Cu—O3	85.47 (3)	O1W ⁱⁱ —Na—Na ^{vi}	118.32 (3)
O1 ⁱ —Cu—O3	94.53 (3)	O1W—Na—Na ^{vi}	78.32 (2)
O3 ⁱ —Cu—O3	180.00 (6)	O4—Na—Na ^{vi}	80.69 (2)
O1W ⁱⁱ —Na—O1W	94.72 (3)	O2 ⁱⁱⁱ —Na—Na ^{vi}	140.84 (3)
O1W ⁱⁱ —Na—O4	84.59 (3)	O2—Na—Na ^{vi}	110.11 (3)
O1W—Na—O4	155.72 (3)	O4 ^{iv} —Na—Na ^{vi}	38.132 (19)
O1W ⁱⁱ —Na—O2 ⁱⁱⁱ	93.40 (3)	O4 ^v —Na—Na ^{vi}	37.802 (19)
O1W—Na—O2 ⁱⁱⁱ	76.64 (3)	Na ^v —Na—Na ^{vi}	62.827 (13)
O4—Na—O2 ⁱⁱⁱ	127.64 (3)	Na ⁱⁱ —Na—Na ^{vi}	117.173 (13)
O1W ⁱⁱ —Na—O2	117.93 (3)	Na ^{iv} —Na—Na ^{vi}	52.820 (12)
O1W—Na—O2	132.38 (3)	O1W ⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱⁱ	108.64 (3)
O4—Na—O2	66.97 (3)	O1W—Na—Na ⁱⁱⁱ	105.61 (3)
O2 ⁱⁱⁱ —Na—O2	68.29 (3)	O4—Na—Na ⁱⁱⁱ	97.52 (2)
O1W ⁱⁱ —Na—O4 ^{iv}	80.19 (3)	O2 ⁱⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱⁱ	34.251 (19)
O1W—Na—O4 ^{iv}	80.68 (3)	O2—Na—Na ⁱⁱⁱ	34.035 (19)
O4—Na—O4 ^{iv}	75.29 (3)	O4 ^{iv} —Na—Na ⁱⁱⁱ	168.32 (3)
O2 ⁱⁱⁱ —Na—O4 ^{iv}	155.84 (3)	O4 ^v —Na—Na ⁱⁱⁱ	95.10 (2)
O2—Na—O4 ^{iv}	135.17 (3)	Na ^v —Na—Na ⁱⁱⁱ	88.455 (12)
O1W ⁱⁱ —Na—O4 ^v	156.12 (3)	Na ⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱⁱ	91.545 (12)
O1W—Na—O4 ^v	80.95 (3)	Na ^{iv} —Na—Na ⁱⁱⁱ	135.12 (2)
O4—Na—O4 ^v	89.89 (3)	Na ^{vi} —Na—Na ⁱⁱⁱ	132.49 (2)
O2 ⁱⁱⁱ —Na—O4 ^v	108.20 (3)	C1—O3—Cu	112.48 (6)
O2—Na—O4 ^v	80.57 (3)	C2—O2—Na ⁱⁱⁱ	130.98 (7)
O4 ^{iv} —Na—O4 ^v	75.93 (3)	C2—O2—Na	114.82 (7)
O1W ⁱⁱ —Na—Na ^v	136.40 (2)	Na ⁱⁱⁱ —O2—Na	111.71 (3)
O1W—Na—Na ^v	41.67 (2)	C1—O4—Na	117.01 (7)
O4—Na—Na ^v	133.93 (2)	C1—O4—Na ^{iv}	124.91 (7)
O2 ⁱⁱⁱ —Na—Na ^v	78.49 (2)	Na—O4—Na ^{iv}	104.71 (3)
O2—Na—Na ^v	98.85 (2)	C1—O4—Na ⁱⁱ	110.02 (6)
O4 ^{iv} —Na—Na ^v	90.09 (2)	Na—O4—Na ⁱⁱ	89.89 (3)
O4 ^v —Na—Na ^v	44.03 (2)	Na ^{iv} —O4—Na ⁱⁱ	104.07 (3)
O1W ⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱ	43.60 (2)	C2—O1—Cu	112.29 (6)
O1W—Na—Na ⁱⁱ	138.33 (2)	O2—C2—O1	125.79 (10)
O4—Na—Na ⁱⁱ	46.07 (2)	O2—C2—C1	119.58 (9)
O2 ⁱⁱⁱ —Na—Na ⁱⁱ	101.51 (2)	O1—C2—C1	114.62 (9)
O2—Na—Na ⁱⁱ	81.15 (2)	O4—C1—O3	125.82 (10)
O4 ^{iv} —Na—Na ⁱⁱ	89.91 (2)	O4—C1—C2	119.38 (9)
O4 ^v —Na—Na ⁱⁱ	135.97 (2)	O3—C1—C2	114.80 (8)
Na ^v —Na—Na ⁱⁱ	180.000 (1)	Na ^v —O1W—Na	94.72 (3)
O1W ⁱⁱ —Na—Na ^{iv}	80.34 (3)	Na ^v —O1W—H1	118.4 (12)
O1W—Na—Na ^{iv}	117.63 (3)	Na—O1W—H1	104.9 (13)
O4—Na—Na ^{iv}	38.26 (2)	Na ^v —O1W—H2	123.9 (11)

O2 ⁱⁱⁱ —Na—Na ^{iv}	164.65 (3)	Na—O1W—H2	98.2 (12)
O2—Na—Na ^{iv}	102.15 (3)	H1—O1W—H2	110.3 (13)
O4 ^{iv} —Na—Na ^{iv}	37.021 (19)		

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y, -z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+3, -y, -z-1$; (iv) $-x+2, -y-1, -z-1$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $-x+3, -y-1, -z-1$.



Spectres IR de la structure $Na^+ \cdot \{Cu(C_2O_4)\}_n \cdot H_2O$ **CHAPITRE.IV****Annexe.** Les résultats de la diffraction des rayons X du complexe (I) à 100 K.Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
Cu1	0.99887 (8)	0.95931 (5)	0.38914 (7)	0.0087 (2)
Cu2	1.00000	1.00000	0.00000	0.0236 (4)
Cl2	0.80176 (13)	0.99175 (15)	-0.11378 (19)	0.0213 (5)
Cl3	0.98967 (15)	0.86597 (11)	0.19198 (15)	0.0141 (4)
O1	1.1161 (4)	0.8638 (4)	0.5140 (5)	0.0208 (17)
O1W	0.9850 (5)	1.1296 (3)	0.1010 (5)	0.0243 (16)
O2	0.8865 (5)	1.0727 (4)	0.2988 (5)	0.0187 (17)
O3	0.8778 (4)	0.8696 (4)	0.3998 (5)	0.0188 (17)
O4	1.1208 (5)	1.0625 (4)	0.4120 (5)	0.0205 (17)
N1	1.2977 (5)	0.5897 (5)	0.9106 (6)	0.0156 (19)
N2	0.7144 (5)	0.5913 (5)	0.6050 (5)	0.0139 (19)
C1	1.1480 (6)	0.8635 (6)	0.6389 (7)	0.010 (2)
C2	1.2308 (6)	0.7758 (5)	0.7141 (7)	0.0139 (19)
C3	1.2774 (7)	0.7837 (6)	0.8644 (8)	0.014 (2)
C4	1.3600 (6)	0.6939 (5)	0.9343 (8)	0.013 (2)
C5	0.8440 (6)	0.8730 (6)	0.4908 (7)	0.013 (2)
C6	0.7515 (6)	0.7943 (5)	0.4807 (7)	0.012 (2)
C7	0.7261 (7)	0.7881 (6)	0.6029 (7)	0.016 (2)
C8	0.6543 (6)	0.6931 (5)	0.6004 (8)	0.014 (2)
Cl1	0.51942 (12)	0.47535 (11)	0.74998 (16)	0.0153 (5)
O5	0.4947 (4)	0.5097 (3)	0.8587 (5)	0.0218 (17)
O6	0.4636 (4)	0.5401 (5)	0.6359 (5)	0.0306 (17)
O7	0.6421 (3)	0.4820 (3)	0.7932 (5)	0.0189 (16)
O8	0.4841 (4)	0.3669 (4)	0.7191 (5)	0.0277 (17)
H1WA	0.98700	1.13870	0.19200	0.0300*
H1A	1.26710	0.57390	0.82180	0.0190*
H1B	1.24090	0.59460	0.93820	0.0190*
H1C	1.34730	0.53750	0.95750	0.0190*
H1WB	0.98210	1.20340	0.06870	0.0300*
H2A	0.69960	0.57060	0.52030	0.0170*
H2B	0.68940	0.54040	0.64480	0.0170*
H2C	0.79090	0.60060	0.65280	0.0170*
H2D	1.19180	0.70640	0.68550	0.0160*
H2E	1.29550	0.77710	0.68880	0.0160*
H3A	1.21320	0.78180	0.89070	0.0170*
H3B	1.31700	0.85280	0.89400	0.0170*
H4A	1.41910	0.69000	0.89990	0.0160*
H4B	1.39850	0.70850	1.03150	0.0160*
H6A	0.77430	0.72260	0.46370	0.0140*
H6B	0.68020	0.81360	0.40220	0.0140*
H7A	0.79900	0.78480	0.68440	0.0190*
H7B	0.68580	0.85370	0.60800	0.0190*
H8A	0.63500	0.69660	0.67800	0.0160*
H8B	0.58210	0.69510	0.51790	0.0160*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0090 (3)	0.0082 (3)	0.0092 (5)	0.0004 (4)	0.0041 (5)	0.0003 (3)

Cu2	0.0205 (5)	0.0270 (6)	0.0234 (8)	0.0014 (7)	0.0095 (8)	-0.0013 (5)
Cl2	0.0209 (7)	0.0233 (8)	0.0184 (10)	-0.0014 (8)	0.0072 (8)	0.0037 (7)
Cl3	0.0136 (7)	0.0187 (7)	0.0110 (8)	0.0012 (7)	0.0062 (8)	-0.0022 (5)
O1	0.025 (3)	0.027 (3)	0.009 (3)	0.015 (3)	0.006 (2)	0.004 (2)
O1W	0.036 (3)	0.021 (2)	0.020 (3)	0.002 (2)	0.016 (3)	0.0000 (19)
O2	0.027 (3)	0.016 (3)	0.010 (3)	0.009 (2)	0.005 (2)	-0.001 (2)
O3	0.019 (3)	0.026 (3)	0.016 (3)	-0.013 (2)	0.012 (2)	-0.010 (2)
O4	0.027 (3)	0.019 (3)	0.023 (3)	-0.011 (2)	0.018 (2)	-0.010 (2)
N1	0.020 (3)	0.009 (4)	0.016 (3)	0.001 (2)	0.006 (3)	0.000 (2)
N2	0.013 (3)	0.018 (4)	0.009 (3)	0.000 (2)	0.003 (2)	0.005 (2)
C1	0.007 (3)	0.008 (4)	0.017 (4)	-0.001 (3)	0.006 (3)	0.003 (3)
C2	0.017 (3)	0.010 (3)	0.014 (4)	0.002 (3)	0.006 (3)	0.000 (3)
C3	0.019 (4)	0.010 (4)	0.012 (4)	0.002 (3)	0.005 (3)	-0.002 (3)
C4	0.013 (3)	0.012 (4)	0.016 (4)	-0.002 (3)	0.007 (3)	-0.001 (3)
C5	0.010 (3)	0.013 (4)	0.016 (4)	0.007 (3)	0.005 (3)	0.006 (3)
C6	0.014 (3)	0.009 (4)	0.012 (4)	-0.002 (2)	0.005 (3)	0.001 (3)
C7	0.017 (4)	0.016 (4)	0.020 (4)	-0.002 (3)	0.013 (3)	0.001 (3)
C8	0.014 (3)	0.011 (4)	0.018 (4)	-0.002 (3)	0.009 (3)	0.001 (3)
Cl1	0.0135 (7)	0.0211 (9)	0.0096 (8)	-0.0012 (6)	0.0033 (7)	-0.0001 (7)
O5	0.016 (3)	0.031 (3)	0.019 (3)	0.0065 (19)	0.008 (2)	-0.004 (2)
O6	0.025 (3)	0.045 (3)	0.015 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)	0.020 (3)
O7	0.013 (2)	0.021 (3)	0.024 (3)	0.0007 (19)	0.009 (2)	0.000 (2)
O8	0.031 (3)	0.021 (3)	0.031 (3)	-0.010 (2)	0.013 (3)	-0.008 (2)

Geometric parameters (Å, °)

Cu1—Cl3	2.4312 (18)	N1—H1C	0.9100
Cu1—O1	1.966 (5)	N1—H1A	0.9100
Cu1—O2	1.977 (6)	N2—H2C	0.9100
Cu1—O3	1.975 (6)	N2—H2A	0.9100
Cu1—O4	1.974 (6)	N2—H2B	0.9100
Cu2—Cl2	2.331 (2)	C1—C2	1.515 (10)
Cu2—Cl3	2.7554 (17)	C2—C3	1.509 (11)
Cu2—O1W	2.030 (5)	C3—C4	1.520 (11)
Cu2—Cl2 ⁱ	2.331 (2)	C5—C6	1.520 (11)
Cu2—Cl3 ⁱ	2.7554 (17)	C6—C7	1.521 (11)
Cu2—O1W ⁱ	2.030 (5)	C7—C8	1.506 (11)
Cl1—O7	1.453 (5)	C2—H2E	0.9900
Cl1—O5	1.434 (5)	C2—H2D	0.9900
Cl1—O6	1.413 (6)	C3—H3B	0.9900
Cl1—O8	1.432 (5)	C3—H3A	0.9900
O1—C1	1.260 (9)	C4—H4A	0.9900
O2—C1 ⁱⁱ	1.256 (10)	C4—H4B	0.9900
O3—C5	1.256 (9)	C6—H6A	0.9900
O4—C5 ⁱⁱ	1.265 (9)	C6—H6B	0.9900
O1W—H1WB	0.9900	C7—H7B	0.9900
O1W—H1WA	1.0000	C7—H7A	0.9900
N1—C4	1.502 (9)	C8—H8A	0.9900
N2—C8	1.487 (9)	C8—H8B	0.9900
N1—H1B	0.9100		
Cu1...O1W	3.775 (5)	O8...H2A ^x	2.8100
Cu1...N2 ⁱⁱⁱ	3.739 (6)	O8...H2E ^{xiii}	2.8200
Cu1...O3 ⁱⁱ	3.072 (5)	O8...H4B ^{vii}	2.6900
Cu1...O1 ⁱⁱ	3.108 (5)	O8...H8B ^x	2.5100
Cu1...O2 ⁱⁱ	3.145 (5)	N1...Cl2 ^{iv}	3.214 (6)
Cu1...O4 ⁱⁱ	3.193 (6)	N1...O5 ^{vii}	3.074 (8)
Cu1...N1 ⁱⁱⁱ	3.824 (7)	N1...O7 ^{vii}	3.155 (8)

Cu1...H1WB ^{iv}	3.2400	N1...Cu1 ^{xii}	3.824 (7)
Cu1...H1WA	3.0900	N1...O1 ^{xii}	3.075 (9)
Cu1...H1B ⁱⁱⁱ	3.0200	N1...O5 ^{xv}	3.015 (9)
Cu1...H2C ⁱⁱⁱ	2.9400	N1...O4 ^{xii}	2.989 (9)
Cu2...H2D ^v	3.5700	N2...O7	2.956 (8)
Cu2...H2D ⁱⁱⁱ	3.5700	N2...O6 ^x	3.146 (8)
Cl2...Cl3	3.582 (3)	N2...Cu1 ^{xii}	3.739 (6)
Cl2...O1W	3.077 (5)	N2...Cl2 ^{xii}	3.245 (6)
Cl2...O6 ^{vi}	3.394 (6)	N2...Cl3 ^{xii}	3.316 (7)
Cl2...N1 ^v	3.214 (6)	N2...O2 ^{xii}	3.120 (8)
Cl2...O1W ^{zi}	3.104 (7)	N2...O3 ^{xii}	3.075 (7)
Cl2...N2 ⁱⁱⁱ	3.245 (6)	N1...H2D	2.7000
Cl2...Cl3 ⁱ	3.636 (3)	N2...H6A	2.6100
Cl3...O1W ^{zi}	3.389 (6)	C1...O7 ^{xvi}	2.904 (9)
Cl3...N2 ⁱⁱⁱ	3.316 (7)	C1...C5	3.564 (12)
Cl3...O4	3.373 (5)	C2...Cl3 ^{xii}	3.511 (8)
Cl3...O1W	3.455 (4)	C2...O7 ^{xvi}	3.089 (8)
Cl3...Cl2	3.582 (3)	C4...O5 ^{xv}	3.215 (9)
Cl3...O1	3.221 (5)	C4...O5 ^{vii}	3.414 (8)
Cl3...C6 ⁱⁱⁱ	3.590 (8)	C5...C1	3.564 (12)
Cl3...O2	3.357 (6)	C5...O7 ⁱⁱⁱ	3.172 (9)
Cl3...O3	3.193 (6)	C6...Cl3 ^{xii}	3.590 (8)
Cl3...Cl2 ⁱ	3.636 (3)	C8...O8 ^x	3.294 (9)
Cl3...C2 ⁱⁱⁱ	3.511 (8)	C8...O6	3.282 (10)
C11...H1C ^{vii}	2.9500	C1...H1WA ⁱⁱ	3.0500
C11...H2B	3.0100	C1...H1WB ^{iv}	2.9800
C12...H6A ⁱⁱⁱ	2.8900	C1...H1B ⁱⁱⁱ	2.9800
C12...H2A ⁱⁱⁱ	2.4900	C2...H1A	2.7600
C12...H1A ^v	2.3200	C4...H8B ^{xvii}	2.9700
C12...H2D ^v	2.8200	C6...H2C	3.0000
Cl3...H1WA ^{iv}	3.0900	C6...H2A	2.9700
Cl3...H6A ⁱⁱⁱ	3.0600	C6...H8A ⁱⁱⁱ	3.0300
Cl3...H7A ⁱⁱⁱ	3.0800	H1WA...C1 ⁱⁱ	3.0500
Cl3...H2C ⁱⁱⁱ	2.4600	H1WA...O4	2.5000
Cl3...H2D ⁱⁱⁱ	2.8000	H1WA...Cl3 ^v	3.0900
O1...Cl3	3.221 (5)	H1WA...Cu1	3.0900
O1...N1 ⁱⁱⁱ	3.075 (9)	H1WA...O2	2.2500
O1...O3	2.793 (8)	H1WA...H3A ⁱⁱ	2.5600
O1...O4	2.751 (7)	H1A...Cl2 ^{iv}	2.3200
O1...C5 ⁱⁱ	3.352 (9)	H1A...O5 ^{xv}	2.9100
O1...Cu1 ⁱⁱ	3.108 (5)	H1A...C2	2.7600
O1W...Cl2 ⁱ	3.104 (7)	H1A...H2D	2.1800
O1W...Cl2	3.077 (5)	H1B...O7 ^{vii}	2.8600
O1W...O4	3.234 (7)	H1B...Cu1 ^{xii}	3.0200
O1W...Cl3 ⁱ	3.389 (6)	H1B...H3A	2.4000
O1W...Cu1	3.775 (5)	H1B...O1 ^{xii}	2.1800
O1W...O2	3.046 (9)	H1B...O4 ^{xii}	2.4500
O1W...Cl3	3.455 (4)	H1B...C1 ^{xii}	2.9800
O2...O1W	3.046 (9)	H1C...H7B ^{xiii}	2.4000
O2...C5 ⁱⁱ	3.338 (10)	H1C...Cl1 ^{vii}	2.9500
O2...O3	2.807 (7)	H1C...O5 ^{vii}	2.2600
O2...Cu1 ⁱⁱ	3.145 (5)	H1C...O5 ^{xv}	2.5900
O2...N2 ⁱⁱⁱ	3.120 (8)	H1C...O7 ^{vii}	2.7100
O2...Cl3	3.357 (6)	H1WB...C1 ^v	2.9800
O2...O4	2.748 (9)	H1WB...O1 ^v	2.3500
O2...O7 ⁱⁱⁱ	3.213 (8)	H1WB...O3 ^v	2.6900
O3...O1	2.793 (8)	H1WB...Cu1 ^v	3.2400

O3...C1	3.370 (9)	H2A...C6	2.9700
O3...N2 ⁱⁱⁱ	3.075 (7)	H2A...H6A	2.3400
O3...Cl3	3.193 (6)	H2A...O6 ^x	2.5000
O3...Cu1 ⁱⁱ	3.072 (5)	H2A...O8 ^x	2.8100
O3...O2	2.807 (7)	H2A...Cl2 ^{xii}	2.4900
O3...C1 ⁱⁱ	3.380 (9)	H2B...O7	2.1100
O4...C1 ⁱⁱ	3.410 (11)	H2B...O2 ^{xii}	2.7800
O4...Cu1 ⁱⁱ	3.193 (6)	H2B...O6	2.8800
O4...O2	2.748 (9)	H2B...H3B ^{xiii}	2.3900
O4...O1W	3.234 (7)	H2B...C11	3.0100
O4...N1 ⁱⁱⁱ	2.989 (9)	H2C...C6	3.0000
O4...Cl3	3.373 (5)	H2C...Cl3 ^{xii}	2.4600
O4...O1	2.751 (7)	H2C...O2 ^{xii}	2.6800
O5...O5 ^{viii}	3.075 (7)	H2C...O3 ^{xii}	2.5000
O5...N1 ^{vii}	3.074 (8)	H2C...H7A	2.3400
O5...N1 ^{ix}	3.015 (9)	H2C...Cu1 ^{xii}	2.9400
O5...C4 ^{ix}	3.215 (9)	H2C...H6A	2.5300
O5...C4 ^{vii}	3.414 (8)	H2D...N1	2.7000
O6...N2 ^x	3.146 (8)	H2D...H1A	2.1800
O6...C8	3.282 (10)	H2D...Cl3 ^{xii}	2.8000
O6...Cl2 ^{xi}	3.394 (6)	H2D...Cu2 ^{iv}	3.5700
O7...O2 ^{xii}	3.213 (8)	H2D...Cl2 ^{iv}	2.8200
O7...C5 ^{xii}	3.172 (9)	H2D...Cu2 ^{xii}	3.5700
O7...N2	2.956 (8)	H2E...H4A	2.4500
O7...C2 ^{xiii}	3.089 (8)	H2E...O7 ^{xvi}	2.6800
O7...N1 ^{vii}	3.155 (8)	H2E...O8 ^{xvi}	2.8200
O7...C1 ^{xiii}	2.904 (9)	H3A...O1 ^{xii}	2.8700
O8...C8 ^x	3.294 (9)	H3A...H1WA ⁱⁱ	2.5600
O1...H1B ⁱⁱⁱ	2.1800	H3A...O2 ⁱⁱ	2.6600
O1...H3A ⁱⁱⁱ	2.8700	H3A...H1B	2.4000
O1...H1WB ^{iv}	2.3500	H3A...O1W ⁱⁱ	2.8300
O1W...H3A ⁱⁱ	2.8300	H3B...H2B ^{xvi}	2.3900
O2...H3B ⁱⁱ	2.7500	H3B...O2 ⁱⁱ	2.7500
O2...H1WA	2.2500	H3B...O6 ^{xvii}	2.8700
O2...H2B ⁱⁱⁱ	2.7800	H3B...O7 ^{xvi}	2.8500
O2...H3A ⁱⁱ	2.6600	H4A...O5 ^{xv}	2.5800
O2...H2C ⁱⁱⁱ	2.6800	H4A...H2E	2.4500
O3...H1WB ^{iv}	2.6900	H4A...H8B ^{xvii}	2.4300
O3...H7A ⁱⁱⁱ	2.9000	H4B...O8 ^{vii}	2.6900
O3...H2C ⁱⁱⁱ	2.5000	H6A...H2A	2.3400
O4...H7B ⁱⁱ	2.8100	H6A...H2C	2.5300
O4...H7A ⁱⁱ	2.6100	H6A...Cl2 ^{xii}	2.8900
O4...H1B ⁱⁱⁱ	2.4500	H6A...N2	2.6100
O4...H1WA	2.5000	H6A...Cl3 ^{xii}	3.0600
O5...H1C ^{vii}	2.2600	H6B...H8A ⁱⁱⁱ	2.2900
O5...H1C ^{ix}	2.5900	H6B...O7 ⁱⁱⁱ	2.7900
O5...H1A ^{ix}	2.9100	H7A...O4 ⁱⁱ	2.6100
O5...H4A ^{ix}	2.5800	H7A...Cl3 ^{xii}	3.0800
O6...H3B ^{xiv}	2.8700	H7A...O3 ^{xii}	2.9000
O6...H2B	2.8800	H7A...H2C	2.3400
O6...H2A ^x	2.5000	H7B...H1C ^{xvi}	2.4000
O6...H8A	2.8500	H7B...O4 ⁱⁱ	2.8100
O7...H2E ^{xiii}	2.6800	H8A...O6	2.8500
O7...H2B	2.1100	H8A...C6 ^{xii}	3.0300
O7...H6B ^{xii}	2.7900	H8A...H6B ^{xii}	2.2900
O7...H1B ^{vii}	2.8600	H8B...C4 ^{xiv}	2.9700
O7...H3B ^{xiii}	2.8500	H8B...H4A ^{xiv}	2.4300

O7...H1C ^{vii}	2.7100	H8B...O8 ^x	2.5100
Cl3—Cu1—O1	93.59 (16)	C8—N2—H2A	109.00
Cl3—Cu1—O2	98.67 (16)	C8—N2—H2B	109.00
Cl3—Cu1—O3	92.31 (16)	C8—N2—H2C	109.00
Cl3—Cu1—O4	99.40 (17)	H2B—N2—H2C	109.00
O1—Cu1—O2	167.7 (2)	O2 ⁱⁱ —C1—C2	119.9 (6)
O1—Cu1—O3	90.3 (2)	O1—C1—C2	115.3 (7)
O1—Cu1—O4	88.6 (2)	O1—C1—O2 ⁱⁱ	124.8 (7)
O2—Cu1—O3	90.5 (2)	C1—C2—C3	114.4 (6)
O2—Cu1—O4	88.2 (2)	C2—C3—C4	112.1 (7)
O3—Cu1—O4	168.3 (2)	N1—C4—C3	110.5 (7)
Cl2—Cu2—Cl3	89.13 (7)	O3—C5—O4 ⁱⁱ	125.3 (7)
Cl2—Cu2—O1W	89.49 (19)	O3—C5—C6	116.8 (6)
Cl2—Cu2—Cl2 ⁱ	180.00	O4 ⁱⁱ —C5—C6	117.9 (7)
Cl2—Cu2—Cl3 ⁱ	90.87 (7)	C5—C6—C7	115.4 (6)
Cl2—Cu2—O1W ⁱ	90.51 (19)	C6—C7—C8	112.9 (6)
Cl3—Cu2—O1W	91.17 (15)	N2—C8—C7	111.8 (7)
Cl2 ⁱ —Cu2—Cl3	90.87 (7)	C1—C2—H2D	109.00
Cl3—Cu2—Cl3 ⁱ	180.00	C1—C2—H2E	109.00
Cl3—Cu2—O1W ⁱ	88.83 (15)	H2D—C2—H2E	108.00
Cl2 ⁱ —Cu2—O1W	90.51 (19)	C3—C2—H2E	109.00
Cl3 ⁱ —Cu2—O1W	88.83 (15)	C3—C2—H2D	109.00
O1W—Cu2—O1W ⁱ	180.00	C4—C3—H3A	109.00
Cl2 ⁱ —Cu2—Cl3 ⁱ	89.13 (7)	C2—C3—H3B	109.00
Cl2 ⁱ —Cu2—O1W ⁱ	89.49 (19)	C2—C3—H3A	109.00
Cl3 ⁱ —Cu2—O1W ⁱ	91.17 (15)	C4—C3—H3B	109.00
Cu1—Cl3—Cu2	113.22 (6)	H3A—C3—H3B	108.00
O5—C11—O8	108.9 (3)	H4A—C4—H4B	108.00
O6—C11—O7	109.4 (3)	N1—C4—H4A	110.00
O6—C11—O8	110.2 (3)	N1—C4—H4B	110.00
O7—C11—O8	109.1 (3)	C3—C4—H4A	109.00
O5—C11—O6	111.2 (3)	C3—C4—H4B	110.00
O5—C11—O7	108.0 (3)	C5—C6—H6B	108.00
Cu1—O1—C1	124.4 (5)	C7—C6—H6A	108.00
Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	122.7 (5)	C5—C6—H6A	108.00
Cu1—O3—C5	125.7 (5)	H6A—C6—H6B	107.00
Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	120.6 (6)	C7—C6—H6B	108.00
H1WA—O1W—H1WB	104.00	C8—C7—H7A	109.00
Cu2—O1W—H1WB	124.00	C6—C7—H7B	109.00
Cu2—O1W—H1WA	133.00	C6—C7—H7A	109.00
H1A—N1—H1B	109.00	C8—C7—H7B	109.00
C4—N1—H1A	109.00	H7A—C7—H7B	108.00
C4—N1—H1C	109.00	H8A—C8—H8B	108.00
H1B—N1—H1C	109.00	N2—C8—H8A	109.00
H1A—N1—H1C	110.00	N2—C8—H8B	109.00
C4—N1—H1B	109.00	C7—C8—H8A	109.00
H2A—N2—H2C	110.00	C7—C8—H8B	109.00
H2A—N2—H2B	109.00		
O1—Cu1—Cl3—Cu2	-131.91 (18)	Cl2 ⁱ —Cu2—Cl3—Cu1	81.65 (9)
O2—Cu1—Cl3—Cu2	46.8 (2)	O1W ⁱ —Cu2—Cl3—Cu1	171.1 (2)
O3—Cu1—Cl3—Cu2	137.66 (17)	Cu1—O1—C1—C2	174.1 (5)
O4—Cu1—Cl3—Cu2	-42.78 (18)	Cu1—O1—C1—O2 ⁱⁱ	-3.6 (11)
Cl3—Cu1—O1—C1	-170.4 (6)	Cu1—O2—C1 ⁱⁱ —O1 ⁱⁱ	0.0 (12)
O3—Cu1—O1—C1	-78.0 (6)	Cu1—O2—C1 ⁱⁱ —C2 ⁱⁱ	177.6 (5)
O4—Cu1—O1—C1	90.3 (6)	Cu1—O3—C5—C6	-178.5 (5)
Cl3—Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	172.2 (6)	Cu1—O3—C5—O4 ⁱⁱ	2.9 (11)
O3—Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	79.8 (6)	Cu1—O4—C5 ⁱⁱ —O3 ⁱⁱ	2.5 (11)

O4—Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	-88.6 (6)	Cu1—O4—C5 ⁱⁱ —C6 ⁱⁱ	-178.9 (5)
Cl3—Cu1—O3—C5	175.4 (6)	O1—C1—C2—C3	173.9 (7)
O1—Cu1—O3—C5	81.8 (6)	O2 ⁱⁱ —C1—C2—C3	-8.3 (11)
O2—Cu1—O3—C5	-85.9 (6)	C1—C2—C3—C4	-179.9 (7)
Cl3—Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	-177.9 (5)	C2—C3—C4—N1	-68.8 (9)
O1—Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	-84.5 (6)	O3—C5—C6—C7	170.5 (7)
O2—Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	83.7 (6)	O4 ⁱⁱ —C5—C6—C7	-10.7 (10)
Cl2—Cu2—Cl3—Cu1	-98.35 (9)	C5—C6—C7—C8	-167.0 (7)
O1W—Cu2—Cl3—Cu1	-8.9 (2)	C6—C7—C8—N2	63.8 (8)

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+2, -z$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x+2, -y+1, -z+2$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xi) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (xii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (xiii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (xiv) $x-1, -y+3/2, z-1/2$; (xv) $x+1, y, z$; (xvi) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (xvii) $x+1, -y+3/2, z+1/2$.



A new copper(II) coordination polymer containing chains of interconnected paddle-wheel anti-ferromagnetic clusters

Sofiane Bouheroum,^{a,b} Aouatef Cherouana,^{a*} Adel Beghidja,^a Slimane Dahaoui^c and Pierre Rabu^d

Received 24 July 2017

Accepted 25 September 2017

Edited by D. S. Yufit, University of Durham, England

Keywords: one-dimensional coordination polymer; binuclear copper(II) complex; crystal structure; hydrogen bonds; magnetic properties.

CCDC reference: 1515175

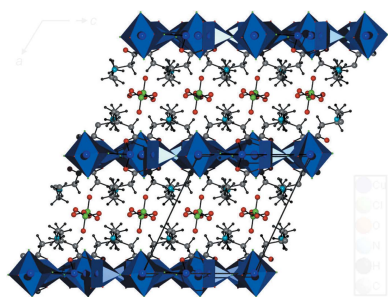
Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/c

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS), Département de Chimie Université, Frères Mentouri de Constantine, 25000 Constantine, Algeria, ^bCentre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), UROP, Sétif 19000, Algeria, ^cCRM2 (UMR UL–CNRS 7036) Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, BP 70239 Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France, and ^dInstitut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR7504 CNRS–UNISTRA and NIE, 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France. *Correspondence e-mail: c_aouatef@yahoo.fr

The construction of supramolecular architectures based on inorganic–organic coordination frameworks with weak noncovalent interactions has implications for the rational design of functional materials. A new crystalline binuclear copper(II) one-dimensional polymeric chain, namely *catena*-poly[[[tetrakis(μ -4-azaniumylbutanoato- $\kappa^2 O:O'$)dicopper(II)($Cu-Cu$)- μ -chlorido-[diaquadichloridocopper(II)]- μ -chlorido] bis(perchlorate)], $\{[Cu_3Cl_4(C_4H_9NO_2)_4(H_2O)_2](ClO_4)_2\}_n$, was obtained by the reaction of 4-aminobutyric acid (GABA) with $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in aqueous solution. The structure was established by single-crystal X-ray diffraction and was also characterized by IR spectroscopy and magnetic measurements. The crystal structure consists of $[[Cu_2(GABA)_4]\{CuCl_4(H_2O)_2\}]^+$ cations and isolated perchlorate anions. Two symmetry-related Cu^{II} centres are bridged *via* carboxylate O atoms into a classical paddle-wheel configuration, with a $Cu \cdots Cu$ distance of 2.643 (1) Å, while bridging Cl atoms complete the square-pyramidal geometry of the metal atoms. The Cl atoms connect the paddlewheel moieties to a second Cu^{II} atom lying on an octahedral site, resulting in infinite helical chains along the *c* axis. The packing motif exhibits channels containing free perchlorate anions. The crystal structure is stabilized by hydrogen bonds between the perchlorate anions, the coordinated water molecules and the ammonium groups of the polymeric chains. The magnetic analysis of the title compound indicates a nontrivial antiferromagnetic behaviour arising from alternating weak–strong antiferromagnetic coupling between neighbouring Cu^{II} centres.

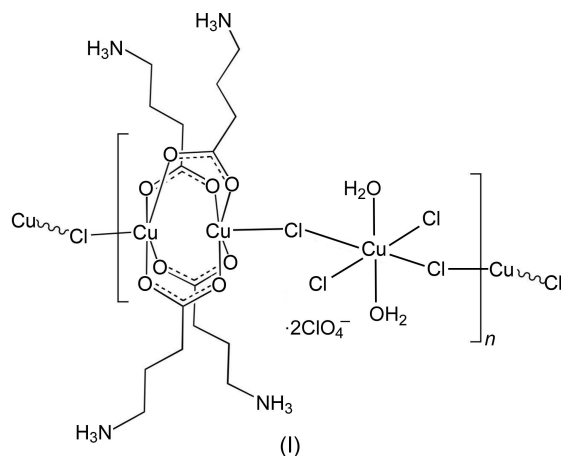
1. Introduction

The investigation of novel metal–organic coordination polymers has attracted a great deal of research interest as a result of their ability to form interesting structures with potential applications in catalysis, molecular adsorption, magnetism, nonlinear optics and electrical conductivity (Mitzi, 1999). In particular, the construction of supramolecular architectures (Moulton & Zaworotko, 2001) based on inorganic–organic coordination frameworks with weak noncovalent interactions (Steiner, 2002; Desiraju, 2002) is an exciting area of research that has implications for the rational design of functional materials (Evans & Lin, 2002). The selection of ligands is very important in the construction of these coordination polymers. In this respect, organic carboxylate ligands are widely used to design extended one-, two- or three-dimensional systems with interesting magnetic properties. These ligands show a variety of coordination modes with different metal atoms (Evans &



© 2017 International Union of Crystallography

Lin, 2002). Among carboxylate ligands, 4-aminobutyric acid (GABA) is of biological interest because it is a major inhibitory neurotransmitter physiologically active in the central nervous system (Licata *et al.*, 2009; Karakossian *et al.*, 2005). Interestingly, Yogeewari and co-workers have synthesized new GABA derivatives useful in the treatment of neurological disorders with anticonvulsant and antinociceptive activities (Yogeewari *et al.*, 2007). There are two crystal forms of GABA, *viz.* the stable monoclinic phase (Tomita *et al.*, 1973) and the metastable tetragonal phase (Dobson & Gerkin, 1996). Many derivatives of GABA have been synthesized and reported, such as the potassium salt of GABA (Tokuoka *et al.*, 1981), GABA hydrochloride (Steward *et al.*, 1973) and $[\text{CdBr}_2(\text{GABA})_2]$ (Dan & Rao, 2005). Recently, Fabbiani and co-workers reported the structure of hydrated GABA obtained under high pressure (Fabbiani *et al.*, 2014). We describe, in this article, the synthesis, X-ray crystal structure and magnetic properties of a new coordination polymer based on GABA and copper, namely *catena*-poly[[tetrakis(μ -4-azaniumylbutanoato)dicopper(II)(Cu–Cu)]- μ -chlorido-[diaqua-dichloridocopper(II)]- μ -chlorido bis(perchlorate)], (I).



2. Experimental

2.1. Instruments and materials

2.1.1. Instruments. FT-IR spectra were recorded on an ATI Mattson Genesis in the region 400–4000 cm^{-1} by transmission through 0.1 mm thick KBr pellets containing the powder sample. Magnetic measurements were performed using a Quantum Design SQUID-MPMS magnetometer. Susceptibility was measured on heating in an applied field of 5 kOe and isothermal magnetization was performed at 1.8 K in a field in the range ± 50 kOe. Diamagnetic corrections were estimated from Pascal's constants and the sample holder contribution.

2.1.2. Materials. All reagents and solvents for the synthesis and analysis were commercially available, were purchased from Sigma–Aldrich and were used without further purification. All manipulations were performed in air.

2.2. Synthesis and crystallization

An aqueous solution (10 ml) of 4-aminobutyric acid (0.137 g, 1 mmol) was mixed with an aqueous solution (15 ml)

Table 1

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$[\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{ClO}_4)_2$
M_r	979.82
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1/c$
Temperature (K)	100
a, b, c (Å)	12.946 (3), 12.568 (3), 11.044 (2)
β (°)	115.18 (3)
V (Å ³)	1626.2 (7)
Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	2.52
Crystal size (mm)	0.10 × 0.10 × 0.08
Data collection	
Diffractometer	Oxford Diffraction Supernova four-circle diffractometer equipped with an Atlas CCD detector
Absorption correction	Integration (DeTitta, 1985)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.720, 0.853
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	19050, 3805*, 15048
R_{int}	0.038
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.654
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.044, 0.109, 0.99
No. of reflections	19050
No. of parameters	217
No. of restraints	3
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.26, -1.92

Computer programs: *CrysAlis PRO* (Oxford Diffraction, 2008), *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015), *DIAMOND* (Brandenburg, 2012) and *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009). Note: (*) Because twin refinement was used, the input data were not merged for the least-squares calculations.

of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.170 g, 1 mmol) at room temperature with constant stirring and gentle heating for 1 h. An aqueous solution of lithium perchlorate (0.106 g, 1 mmol) was added dropwise and the final mixture was kept at room temperature. After several weeks, green crystals appeared, from which crystals suitable for X-ray analysis were chosen. **CAUTION!** Perchlorate salts are potentially dangerous and should be handled with appropriate care.

2.3. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. All H atoms (ligand and water) were located in difference electron-density maps and treated as riding on their parent atoms, with $\text{C}–\text{H} = 0.99$ Å, $\text{N}–\text{H} = 0.91$ Å and $\text{O}–\text{H} = 1.00$ Å, and with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$. The sample crystal was twinned, with major and minor twin components of 0.5507 (19) and 0.4493 (19), respectively. As a consequence, a twin refinement by means of the *SHELXL* HKLF 5 instruction (Sheldrick, 2015) was employed.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure

The crystal structure of the title compound consists of cationic polymeric chains, built on an alternating sequence of

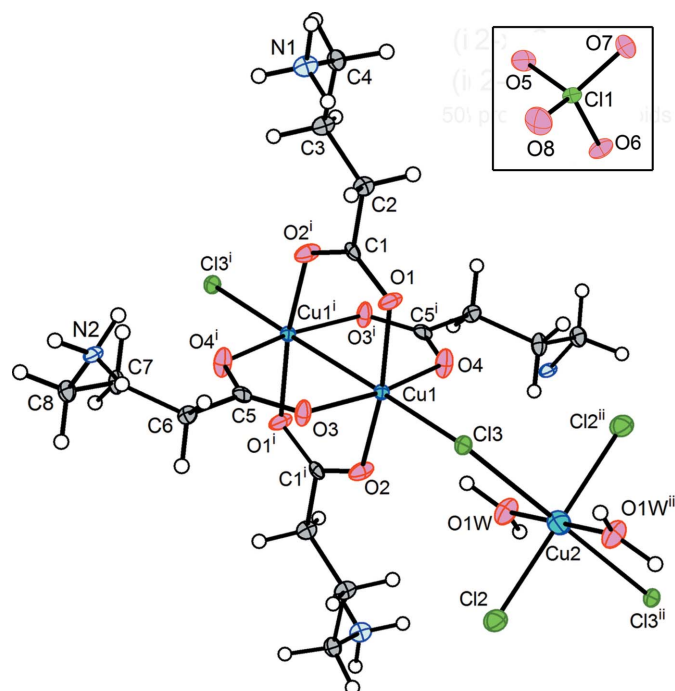


Figure 1
Displacement ellipsoid plot (50% probability level) of (I). The inset shows the perchlorate anion, but the orientation is not the same as that of the main fragment. [Symmetry codes: (i) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$; (ii) $-x + 2, -y + 2, -z$.]

dimeric $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}_8]$ copper(II) entities and octahedral $[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ groups, the two entities sharing Cl atoms. Perchlorate anions balance the charge of the copper framework, functionalized with ammonium-carboxylate groups (Fig. 1). Selected bond lengths and angles are listed in Table 2. The dimeric unit exists as a divalent cation with the two Cu^{II} atoms bridged by the carboxylate groups of four GABA ligands. The GABA ligand is in its zwitterionic form (4-azaniumylbutanoate) and is thus neutral. Atom Cu1 adopts a square-pyramidal geometry, with four carboxylate O atoms in

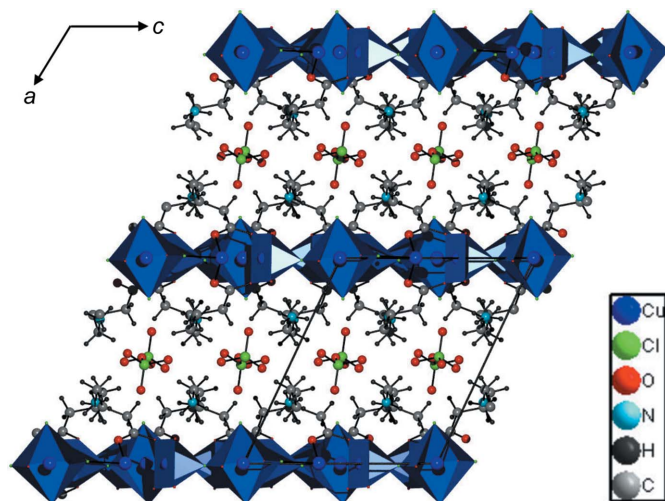


Figure 2
View along b of the structure of (I), showing the polyhedra around the Cu^{II} atoms and the perchlorate anions in the inter-chain channels.

Table 2
Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$).

Cu1—Cl3	2.4312 (18)	Cu2—O1W	2.030 (5)
Cu1—O1	1.966 (5)	O1—C1	1.260 (9)
Cu1—O2	1.977 (6)	O2—Cl ⁱ	1.256 (10)
Cu1—O3	1.975 (6)	O3—C5	1.256 (9)
Cu1—O4	1.974 (6)	O4—C5 ⁱ	1.265 (9)
Cu2—Cl2	2.331 (2)	N1—C4	1.502 (9)
Cu2—Cl3	2.7554 (17)	N2—C8	1.487 (9)
Cl3—Cu1—O1	93.59 (16)	Cl3—Cu2—O1W ⁱⁱ	88.83 (15)
Cl3—Cu1—O2	98.67 (16)	Cu1—Cl3—Cu2	113.22 (6)
Cl3—Cu1—O3	92.31 (16)	Cu1—O1—C1	124.4 (5)
Cl3—Cu1—O4	99.40 (17)	Cu1—O2—Cl ⁱ	122.7 (5)
O1—Cu1—O2	167.7 (2)	Cu1—O3—C5	125.7 (5)
O1—Cu1—O3	90.3 (2)	Cu1—O4—C5 ⁱ	120.6 (6)
O1—Cu1—O4	88.6 (2)	O2 ⁱ —C1—C2	119.9 (6)
O2—Cu1—O3	90.5 (2)	O1—C1—C2	115.3 (7)
O2—Cu1—O4	88.2 (2)	O1—C1—O2 ⁱ	124.8 (7)
O3—Cu1—O4	168.3 (2)	N1—C4—C3	110.5 (7)
Cl2—Cu2—Cl3	89.13 (7)	O3—C5—O4 ⁱ	125.3 (7)
Cl2—Cu2—O1W	89.49 (19)	O3—C5—C6	116.8 (6)
Cl2—Cu2—Cl3 ⁱⁱ	90.87 (7)	O4 ⁱ —C5—C6	117.9 (7)
Cl2—Cu2—O1W ⁱⁱ	90.51 (19)	N2—C8—C7	111.8 (7)
Cl3—Cu2—O1W	91.17 (15)		

Symmetry codes: (i) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$; (ii) $-x + 2, -y + 2, -z$.

the basal plane and a Cl3 atom in the apical site, and is slightly displaced from the basal plane by 0.206 (1) \AA . The Cl—Cu \cdots Cuⁱ angle of 173.56 (1) $^\circ$ [symmetry code: (i) $-x + 2, -y + 2, -z + 1$] indicates that the Cl—Cu \cdots Cuⁱ moiety is not strictly linear, similar to other compounds with a similar dimeric copper core (Jeziarska *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 1998). Atom Cu2 is located on an inversion centre and exhibits a distorted octahedral geometry whose base is formed by two Cl atoms and two coordinated water molecules. The apical positions are occupied by a bridging Cl2 atom shared with the square pyramid of Cu1, giving an alternating succession of square-pyramidal and octahedral Cu^{II} ions along the c axis (Fig. 2). The distortion of the Cu2 geometry is due to an elongation of the two axial bonds resulting from the Jahn–Teller effect. The crystal structure of (I) involves an extensive hydrogen-bond network. These hydrogen bonds occur within and between the chains, as well as between the polymeric chains and perchlorate anions (Table 3). The coordinated water molecules act as hydrogen-bond donors for symmetry-

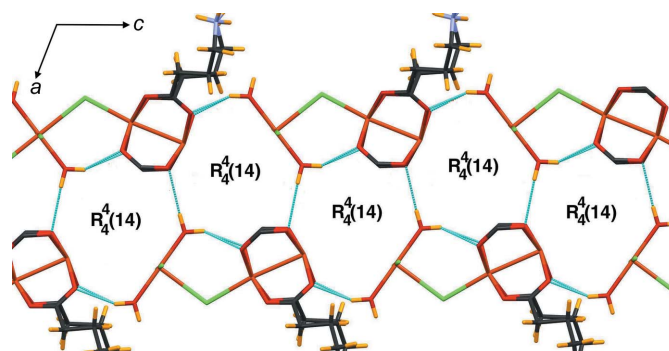


Figure 3
The hydrogen-bond scheme involving the water molecules. Ligand atoms have been omitted for clarity.

Table 3
 Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1W—H1WA \cdots O2	1.0000	2.2500	3.046 (9)	135.00
O1W—H1WA \cdots O4	1.0000	2.5000	3.234 (7)	130.00
N1—H1A \cdots Cl2 ⁱⁱⁱ	0.9100	2.3200	3.214 (6)	166.00
N1—H1B \cdots O1 ^{iv}	0.9100	2.1800	3.075 (9)	169.00
N1—H1B \cdots O4 ^{iv}	0.9100	2.4500	2.989 (9)	118.00
N1—H1C \cdots O5 ^v	0.9100	2.5900	3.015 (9)	109.00
N1—H1C \cdots O5 ^{vi}	0.9100	2.2600	3.074 (8)	148.00
O1W—H1WB \cdots O1 ^{vii}	0.9900	2.3500	3.252 (7)	151.00
N2—H2A \cdots O6 ^{viii}	0.9100	2.5000	3.146 (8)	128.00
N2—H2A \cdots Cl2 ^{iv}	0.9100	2.4900	3.245 (6)	140.00
N2—H2B \cdots O7	0.9100	2.1100	2.956 (8)	154.00
N2—H2C \cdots Cl3 ^{iv}	0.9100	2.4600	3.316 (7)	157.00
N2—H2C \cdots O3 ^{iv}	0.9100	2.5000	3.075 (7)	122.00
C2—H2D \cdots Cl2 ⁱⁱⁱ	0.9900	2.8200	3.708 (7)	149.00
C2—H2D \cdots Cl3 ^{iv}	0.9900	2.8000	3.511 (8)	129.00
C4—H4A \cdots O5 ^v	0.9900	2.5800	3.215 (9)	122.00
C6—H6A \cdots N2	0.9900	2.6100	3.031 (9)	106.00
C8—H8B \cdots O8 ^{viii}	0.9900	2.5100	3.294 (9)	136.00

Symmetry codes: (iii) $-x+2, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (iv) $x, -y+\frac{3}{2}, z+\frac{1}{2}$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $-x+2, -y+1, -z+2$; (vii) $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

related chelated carboxylate O atoms (O1, O2 and O4). Atom H1WA forms two intra-polymer hydrogen bonds with atoms O2 and O4, thus reinforcing these polymeric chains, while atom H1WB provides the connection between two different chains *via* an H1WB \cdots O1^{vii} interaction. The combination of these three hydrogen bonds results in rings with the motif $R_4^4(14)$ (Etter, 1990; Bernstein *et al.*, 1995), which repeats along the c axis, giving rise to a ribbon structure with the graph-set descriptor $C[R_4^4(14)]$ (Fig. 3). Perchlorate anions are

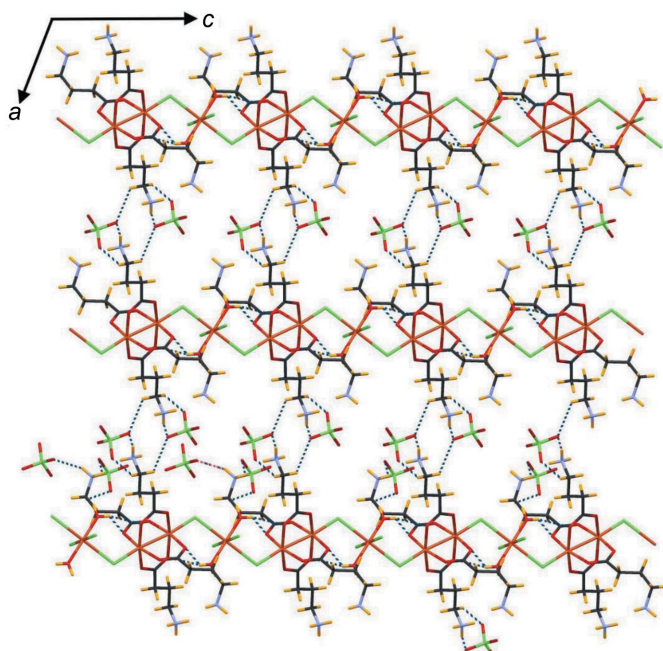


Figure 4
 A view of the three-dimensional network of the title compound formed *via* N—H \cdots O and C—H \cdots O hydrogen bonds between GABA ligands and perchlorate anions, showing the alternation of the cationic and anionic layers.

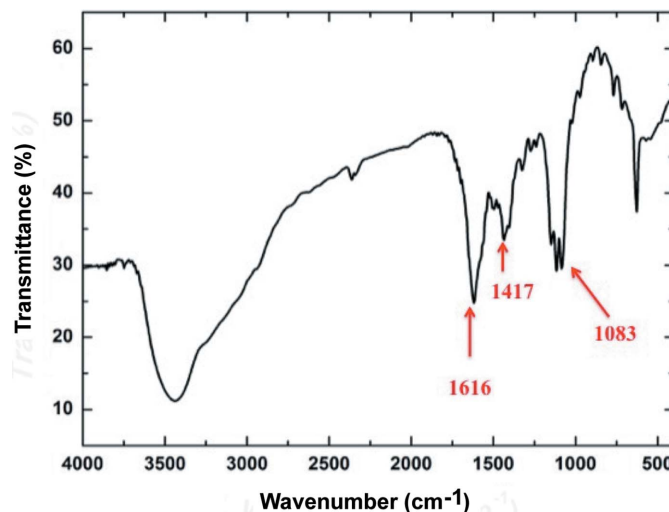


Figure 5
 The FT-IR spectrum of (I).

sandwiched between these polymeric ribbons, generating an alternating succession of cationic layers and perchlorate layers (Fig. 4). These units are linked by N—H \cdots O and C—H \cdots O hydrogen bonds involving the GABA ligand, thus forming a three-dimensional hydrogen-bond network. All hydrogen bonds have significant strength and should thus participate in the global stabilization of the structure.

3.2. FT-IR spectroscopic study

The IR spectrum of the title compound (Fig. 5) shows broad stretching bands in the 3100–3500 cm^{-1} range, assignable to the antisymmetrical and symmetrical H—O—H stretching vibrations (Chen *et al.*, 1998) of water molecules. These bands overlap other stretching bands resulting from N—H \cdots O and OW—H \cdots O moieties. The band at 1083 cm^{-1} corresponds to uncoordinated perchlorate ions (Chaplin, 2016; Deacon & Phillips, 1980). The FT-IR spectrum also exhibits two strong bands at 1616 and 1417 cm^{-1} which are assigned to the antisymmetrical and symmetrical stretching vibrations of the carboxylate groups of the ligand, respectively. The difference

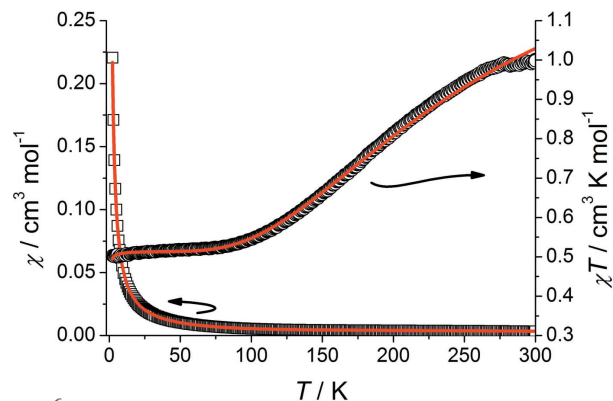


Figure 6
 χ (black squares) and χT (black circles) as a function of temperature measured in a field of 5000 Oe for (I). The red solid lines correspond to the best fit of the data (see text).

of 199 cm^{-1} between the antisymmetrical and symmetrical stretching vibrations is in agreement with the *syn-syn* bidentate bridging $\mu_2, \kappa^2 O:O'$ -mode of the carboxylate groups (Schechter *et al.*, 1995; Zeleňák *et al.*, 2004). Bands between 1000 and 1250 cm^{-1} are attributed to C–C and C–N stretching vibration bands of the GABA ligand (Zeleňák *et al.*, 2007).

3.3. Magnetic properties

The magnetic properties of (I) were studied on randomly oriented polycrystalline samples. The magnetic susceptibility is plotted as χT and χ versus T curves in (Fig. 6). The magnetic susceptibility increases continuously from room temperature to 2 K. The χT (T) product decreases steeply from $1.04\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ at 300 K, reaching a plateau at *ca* $0.50\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ below 100 K. The high temperature value is below that expected for three Cu^{2+} ions ($0.4\text{--}0.5\text{ cm}^3\text{ K per Cu mol}$). The plateau below 100 K agrees quite well with the contribution of one Cu^{II} atom. Accordingly, the magnetization versus field curve shown in Fig. 7 suggests a paramagnetic-like behaviour at 1.8 K. However, the saturation value of $0.55\ \mu_{\text{B}}/\text{Cu}^{2+}$ ion at $H = 5\text{ T}$ is almost half of that expected for one $S = \frac{1}{2}$ spin. Hence, the magnetic behaviour of (I) does not simply consist of the superposition of antiferromagnetic dimers and isolated paramagnetic centres. Rather, it suggests the presence of strong antiferromagnetic coupling all along the chains. Actually, based on the structure, one can consider two interactions, namely J_1 between adjacent Cu1 and Cu2 atoms, and J_2 within the $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}$ dimeric units. To evaluate these exchange interaction values, the experimental data were fitted using a numerical approach to solve the Hamiltonian corresponding to the present chain structure:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \left[J_1 (\hat{S}_{3i} \cdot \hat{S}_{3i+1} + \hat{S}_{3i} \cdot \hat{S}_{3i-1}) + J_2 \hat{S}_{3i+1} \cdot \hat{S}_{3i+2} \right] - g\mu_{\text{B}} \sum_{i=1}^N \hat{S}_i \cdot \vec{H}$$

In this expression, the first term holds for the exchange coupling along $\{\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}\cdots\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}\}_n$ chains. The Landé factor g was kept identical for all spin centres. The actual model for a chain should involve an infinity of spin centres. Due to computation limitations, the number of spins were limited. To avoid a symmetry breaking artefact for finite linear chains, the data were fitted by iterative diagonalization of the exchange interaction matrix written on the basis of the above Hamiltonian for rings of 12 $S = \frac{1}{2}$ spins (*SPIN*; Legoll *et al.*, 2017). [*SPIN* is code for the calculation and fitting of the magnetic properties of low-dimensional systems. The code encompasses one diagonalization subroutine from the library of IDRIS (Orsay, France). The minimization program *MINUIT* from the CERN library (CERN, Geneva, Switzerland) is included for fitting the experimental curves.] The result of the numerical approach is shown in Fig. 7. A good agreement was obtained for $J_1/k = -12.5$ (2) K, $J_2/k = -473$ (2) K and $g = 2.28$ (1). The g value, which is a mean

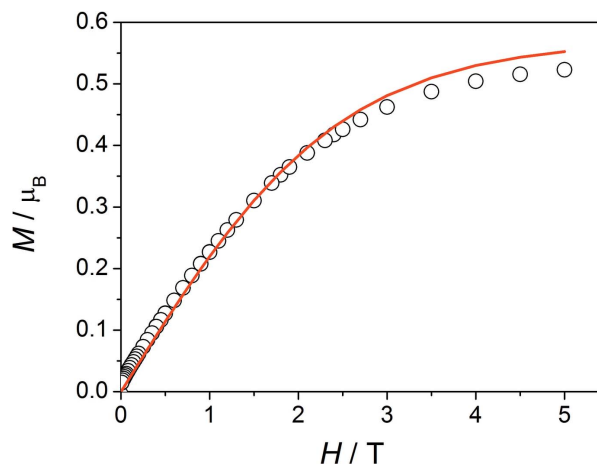


Figure 7
Isothermal magnetization of (I) recorded at 1.8 K. The full line corresponds to the direct calculation of $M(H)$ with the values of J_1 , J_2 and g obtained by fitting the susceptibility data.

value for the two Cu^{II} sites, is within the range reported in the literature (Carlin, 1986). The very strong value of J_2 is in agreement with that observed in similar paddlewheel dimers (Kahn, 1993; Carlin, 1986). Thus, the behaviour of the chains appears dominated by that of the strongly antiferromagnetic $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}$ dimers. However, the paramagnetic Cu2 centres are not innocent, as they act as a relay between the paddlewheel units, transmitting significant antiferromagnetic interactions along the chains. Using the same numerical procedure as above, we have calculated the magnetization versus field variation with the fitted values of J_1 , J_2 and g . A pretty good agreement was obtained when compared with the experimental data, as shown in Fig. 7, which confirms the significance of the values obtained.

Acknowledgements

The authors acknowledge CRM2, Institut Jean Barriol (UMR 7036 CNRS, University de Lorraine, France), for providing access to crystallographic experimental facilities.

References

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L. & Chang, N. L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Brandenburg, K. (2012). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Carlin, R. L. (1986). In *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag.
- Chaplin, M. (2016). *Water Absorption Spectrum*. Available online: http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html. (Accessed 12 May 2016.)
- Chen, X.-M., Feng, X.-L., Xu, Z.-T., Zhang, X.-H. & Mak, T. C. W. (1998). *Polyhedron*, **17**, 2639–2646.
- Dan, M. & Rao, C. N. R. (2005). *Chem. Eur. J.* **11**, 7102–7109.
- Deacon, G. B. & Phillips, R. J. (1980). *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227–250.
- Desiraju, G. R. (2002). *Acc. Chem. Res.* **35**, 565–573.
- DeTitta, G. T. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 75–79.

- Dobson, A. J. & Gerkin, R. E. (1996). *Acta Cryst.* **C52**, 3075–3078.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* **42**, 339–341.
- Etter, M. C. (1990). *Acc. Chem. Res.* **23**, 120–126.
- Evans, O. R. & Lin, W. (2002). *Acc. Chem. Res.* **35**, 511–522.
- Fabbiani, F. B. A., Buth, G., Levendisc, D. C. & Cruz-Cabeza, A. J. (2014). *Chem. Commun.* **50**, 1817–1819.
- Jezierska, J., Glowiak, T., Ozarowski, A., Yablokov, Yu. V. & Rzaczyńska, Z. (1998). *Inorg. Chim. Acta*, **28–36**, 275–276.
- Kahn, O. (1993). In *Molecular Magnetism*. Weinheim: VCH.
- Karakossian, S. R., Spencer, A. Q., Gomez, O. R., Padilla, A., Sacher, D. D. F., Loo, N., Nelson, S. & Eskandari, S. (2005). *J. Membr. Biol.* **203**, 65–82.
- Legoll, P., Drillon, M., Rabu, P. & Maingot, F. (2017). *SPIN*. Version 2.35. CNRS, Orsay, France, and CERN, Geneva, Switzerland.
- Licata, S. C., Platt, D. M., Cook, J. M., Van Linn, M. L. & Rowlett, J. K. (2009). *Psychopharmacology (Berlin)*, **203**, 539–546.
- Mitzi, D. B. (1999). *Prog. Inorg. Chem.* **48**, 1–121.
- Moulton, B. & Zaworotko, M. J. (2001). *Chem. Rev.* **101**, 1629–1658.
- Oxford Diffraction (2008). *CrysAlis CCD* and *CrysAlis RED*. Oxford Diffraction, Wrocław, Poland.
- Schechter, B., Arnon, R. & Wilchek, M. (1995). *React. Polym.* **25**, 167–175.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Steiner, T. (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48–76.
- Steward, E. G., Player, R. B. & Warner, D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2825–2826.
- Tokuoka, R., Abe, M., Matsumoto, K., Shirakawa, K., Fujiwara, T. & Tomita, K.-I. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 445–447.
- Tomita, K., Higashi, H. & Fujiwara, T. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **46**, 2199–2204.
- Yogeeswari, P., Ragavendran, J. V., Sriram, D., Nageswari, Y., Kavaya, R., Sreevatsan, N., Vanitha, K. & Stables, J. (2007). *J. Med. Chem.* **50**, 2459–2467.
- Zeleňák, V., Sabo, M., Massa, W. & Černák, J. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, m85–m87.
- Zeleňák, V., Vargova, Z. & Gyoryova, K. (2007). *Spectrochim. Acta Part A*, **66**, 262–272.

supporting information

Acta Cryst. (2017). **C73**, 1050-1055 [https://doi.org/10.1107/S2053229617013766]

A new copper(II) coordination polymer containing chains of interconnected paddle-wheel antiferromagnetic clusters

Sofiane Bouheroum, Aouatef Cherouana, Adel Beghidja, Slimane Dahaoui and Pierre Rabu

Computing details

Data collection: *CrysAlis PRO* (Oxford Diffraction, 2008); cell refinement: *CrysAlis PRO* (Oxford Diffraction, 2008); data reduction: *CrysAlis PRO* (Oxford Diffraction, 2008); program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009); software used to prepare material for publication: *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

catena-Poly[[[tetrakis(μ -4-azaniumylbutanoato- κ^2 O:O')dicopper(II)(Cu—Cu)]- μ -chlorido-[diaquadichloridocopper(II)]- μ -chlorido] bis(perchlorate)]

Crystal data

[Cu₃Cl₄(C₄H₉NO₂)₄(H₂O)₂](ClO₄)₂
 $M_r = 979.82$
 Monoclinic, $P2_1/c$
 Hall symbol: -P 2ybc
 $a = 12.946$ (3) Å
 $b = 12.568$ (3) Å
 $c = 11.044$ (2) Å
 $\beta = 115.18$ (3)°
 $V = 1626.2$ (7) Å³
 $Z = 2$

$F(000) = 994$
 $D_x = 2.001$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 19042 reflections
 $\theta = 2.6$ – 27.7°
 $\mu = 2.52$ mm⁻¹
 $T = 100$ K
 Prism, green
 $0.1 \times 0.1 \times 0.08$ mm

Data collection

Oxford Diffraction KappaCCD
 diffractometer
 Radiation source: fine-focus sealed tube
 Graphite monochromator
 ω scans
 Absorption correction: integration
 (DeTitta, 1985)
 $T_{\min} = 0.720$, $T_{\max} = 0.853$

19050 measured reflections
 19050 independent reflections
 15048 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.038$
 $\theta_{\max} = 27.7^\circ$, $\theta_{\min} = 2.6^\circ$
 $h = -16 \rightarrow 16$
 $k = -16 \rightarrow 16$
 $l = -14 \rightarrow 14$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.044$
 $wR(F^2) = 0.109$
 $S = 0.99$
 19050 reflections
 217 parameters
 3 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 Hydrogen site location: difference Fourier map
 H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0667P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 1.26 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -1.92 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Special details

Geometry. Bond distances, angles etc. have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell esds are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

Refinement. Refined as a 2-component twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1	0.99887 (8)	0.95931 (5)	0.38914 (7)	0.0087 (2)
Cu2	1.00000	1.00000	0.00000	0.0236 (4)
Cl2	0.80176 (13)	0.99175 (15)	-0.11378 (19)	0.0213 (5)
Cl3	0.98967 (15)	0.86597 (11)	0.19198 (15)	0.0141 (4)
O1	1.1161 (4)	0.8638 (4)	0.5140 (5)	0.0208 (17)
O1W	0.9850 (5)	1.1296 (3)	0.1010 (5)	0.0243 (16)
O2	0.8865 (5)	1.0727 (4)	0.2988 (5)	0.0187 (17)
O3	0.8778 (4)	0.8696 (4)	0.3998 (5)	0.0188 (17)
O4	1.1208 (5)	1.0625 (4)	0.4120 (5)	0.0205 (17)
N1	1.2977 (5)	0.5897 (5)	0.9106 (6)	0.0156 (19)
N2	0.7144 (5)	0.5913 (5)	0.6050 (5)	0.0139 (19)
C1	1.1480 (6)	0.8635 (6)	0.6389 (7)	0.010 (2)
C2	1.2308 (6)	0.7758 (5)	0.7141 (7)	0.0139 (19)
C3	1.2774 (7)	0.7837 (6)	0.8644 (8)	0.014 (2)
C4	1.3600 (6)	0.6939 (5)	0.9343 (8)	0.013 (2)
C5	0.8440 (6)	0.8730 (6)	0.4908 (7)	0.013 (2)
C6	0.7515 (6)	0.7943 (5)	0.4807 (7)	0.012 (2)
C7	0.7261 (7)	0.7881 (6)	0.6029 (7)	0.016 (2)
C8	0.6543 (6)	0.6931 (5)	0.6004 (8)	0.014 (2)
Cl1	0.51942 (12)	0.47535 (11)	0.74998 (16)	0.0153 (5)
O5	0.4947 (4)	0.5097 (3)	0.8587 (5)	0.0218 (17)
O6	0.4636 (4)	0.5401 (5)	0.6359 (5)	0.0306 (17)
O7	0.6421 (3)	0.4820 (3)	0.7932 (5)	0.0189 (16)
O8	0.4841 (4)	0.3669 (4)	0.7191 (5)	0.0277 (17)
H1WA	0.98700	1.13870	0.19200	0.0300*
H1A	1.26710	0.57390	0.82180	0.0190*
H1B	1.24090	0.59460	0.93820	0.0190*
H1C	1.34730	0.53750	0.95750	0.0190*
H1WB	0.98210	1.20340	0.06870	0.0300*
H2A	0.69960	0.57060	0.52030	0.0170*
H2B	0.68940	0.54040	0.64480	0.0170*
H2C	0.79090	0.60060	0.65280	0.0170*
H2D	1.19180	0.70640	0.68550	0.0160*
H2E	1.29550	0.77710	0.68880	0.0160*
H3A	1.21320	0.78180	0.89070	0.0170*
H3B	1.31700	0.85280	0.89400	0.0170*

H4A	1.41910	0.69000	0.89990	0.0160*
H4B	1.39850	0.70850	1.03150	0.0160*
H6A	0.77430	0.72260	0.46370	0.0140*
H6B	0.68020	0.81360	0.40220	0.0140*
H7A	0.79900	0.78480	0.68440	0.0190*
H7B	0.68580	0.85370	0.60800	0.0190*
H8A	0.63500	0.69660	0.67800	0.0160*
H8B	0.58210	0.69510	0.51790	0.0160*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0090 (3)	0.0082 (3)	0.0092 (5)	0.0004 (4)	0.0041 (5)	0.0003 (3)
Cu2	0.0205 (5)	0.0270 (6)	0.0234 (8)	0.0014 (7)	0.0095 (8)	-0.0013 (5)
Cl2	0.0209 (7)	0.0233 (8)	0.0184 (10)	-0.0014 (8)	0.0072 (8)	0.0037 (7)
Cl3	0.0136 (7)	0.0187 (7)	0.0110 (8)	0.0012 (7)	0.0062 (8)	-0.0022 (5)
O1	0.025 (3)	0.027 (3)	0.009 (3)	0.015 (3)	0.006 (2)	0.004 (2)
O1W	0.036 (3)	0.021 (2)	0.020 (3)	0.002 (2)	0.016 (3)	0.0000 (19)
O2	0.027 (3)	0.016 (3)	0.010 (3)	0.009 (2)	0.005 (2)	-0.001 (2)
O3	0.019 (3)	0.026 (3)	0.016 (3)	-0.013 (2)	0.012 (2)	-0.010 (2)
O4	0.027 (3)	0.019 (3)	0.023 (3)	-0.011 (2)	0.018 (2)	-0.010 (2)
N1	0.020 (3)	0.009 (4)	0.016 (3)	0.001 (2)	0.006 (3)	0.000 (2)
N2	0.013 (3)	0.018 (4)	0.009 (3)	0.000 (2)	0.003 (2)	0.005 (2)
C1	0.007 (3)	0.008 (4)	0.017 (4)	-0.001 (3)	0.006 (3)	0.003 (3)
C2	0.017 (3)	0.010 (3)	0.014 (4)	0.002 (3)	0.006 (3)	0.000 (3)
C3	0.019 (4)	0.010 (4)	0.012 (4)	0.002 (3)	0.005 (3)	-0.002 (3)
C4	0.013 (3)	0.012 (4)	0.016 (4)	-0.002 (3)	0.007 (3)	-0.001 (3)
C5	0.010 (3)	0.013 (4)	0.016 (4)	0.007 (3)	0.005 (3)	0.006 (3)
C6	0.014 (3)	0.009 (4)	0.012 (4)	-0.002 (2)	0.005 (3)	0.001 (3)
C7	0.017 (4)	0.016 (4)	0.020 (4)	-0.002 (3)	0.013 (3)	0.001 (3)
C8	0.014 (3)	0.011 (4)	0.018 (4)	-0.002 (3)	0.009 (3)	0.001 (3)
Cl1	0.0135 (7)	0.0211 (9)	0.0096 (8)	-0.0012 (6)	0.0033 (7)	-0.0001 (7)
O5	0.016 (3)	0.031 (3)	0.019 (3)	0.0065 (19)	0.008 (2)	-0.004 (2)
O6	0.025 (3)	0.045 (3)	0.015 (3)	0.001 (2)	0.002 (2)	0.020 (3)
O7	0.013 (2)	0.021 (3)	0.024 (3)	0.0007 (19)	0.009 (2)	0.000 (2)
O8	0.031 (3)	0.021 (3)	0.031 (3)	-0.010 (2)	0.013 (3)	-0.008 (2)

Geometric parameters (Å, °)

Cu1—Cl3	2.4312 (18)	N1—H1C	0.9100
Cu1—O1	1.966 (5)	N1—H1A	0.9100
Cu1—O2	1.977 (6)	N2—H2C	0.9100
Cu1—O3	1.975 (6)	N2—H2A	0.9100
Cu1—O4	1.974 (6)	N2—H2B	0.9100
Cu2—Cl2	2.331 (2)	C1—C2	1.515 (10)
Cu2—Cl3	2.7554 (17)	C2—C3	1.509 (11)
Cu2—O1W	2.030 (5)	C3—C4	1.520 (11)
Cu2—Cl2 ⁱ	2.331 (2)	C5—C6	1.520 (11)

Cu2—C13 ⁱ	2.7554 (17)	C6—C7	1.521 (11)
Cu2—O1W ⁱ	2.030 (5)	C7—C8	1.506 (11)
C11—O7	1.453 (5)	C2—H2E	0.9900
C11—O5	1.434 (5)	C2—H2D	0.9900
C11—O6	1.413 (6)	C3—H3B	0.9900
C11—O8	1.432 (5)	C3—H3A	0.9900
O1—C1	1.260 (9)	C4—H4A	0.9900
O2—C1 ⁱⁱ	1.256 (10)	C4—H4B	0.9900
O3—C5	1.256 (9)	C6—H6A	0.9900
O4—C5 ⁱⁱ	1.265 (9)	C6—H6B	0.9900
O1W—H1WB	0.9900	C7—H7B	0.9900
O1W—H1WA	1.0000	C7—H7A	0.9900
N1—C4	1.502 (9)	C8—H8A	0.9900
N2—C8	1.487 (9)	C8—H8B	0.9900
N1—H1B	0.9100		
Cu1…O1W	3.775 (5)	O8…H2A ^x	2.8100
Cu1…N2 ⁱⁱⁱ	3.739 (6)	O8…H2E ^{xiii}	2.8200
Cu1…O3 ⁱⁱ	3.072 (5)	O8…H4B ^{vii}	2.6900
Cu1…O1 ⁱⁱ	3.108 (5)	O8…H8B ^x	2.5100
Cu1…O2 ⁱⁱ	3.145 (5)	N1…C12 ^{iv}	3.214 (6)
Cu1…O4 ⁱⁱ	3.193 (6)	N1…O5 ^{vii}	3.074 (8)
Cu1…N1 ⁱⁱⁱ	3.824 (7)	N1…O7 ^{vii}	3.155 (8)
Cu1…H1WB ^{iv}	3.2400	N1…Cu1 ^{xii}	3.824 (7)
Cu1…H1WA	3.0900	N1…O1 ^{xii}	3.075 (9)
Cu1…H1B ⁱⁱⁱ	3.0200	N1…O5 ^{xv}	3.015 (9)
Cu1…H2C ⁱⁱⁱ	2.9400	N1…O4 ^{xii}	2.989 (9)
Cu2…H2D ^v	3.5700	N2…O7	2.956 (8)
Cu2…H2D ⁱⁱⁱ	3.5700	N2…O6 ^x	3.146 (8)
Cl2…Cl3	3.582 (3)	N2…Cu1 ^{xii}	3.739 (6)
Cl2…O1W	3.077 (5)	N2…Cl2 ^{xii}	3.245 (6)
Cl2…O6 ^{vi}	3.394 (6)	N2…Cl3 ^{xii}	3.316 (7)
Cl2…N1 ^v	3.214 (6)	N2…O2 ^{xii}	3.120 (8)
Cl2…O1W ⁱ	3.104 (7)	N2…O3 ^{xii}	3.075 (7)
Cl2…N2 ⁱⁱⁱ	3.245 (6)	N1…H2D	2.7000
Cl2…Cl3 ⁱ	3.636 (3)	N2…H6A	2.6100
Cl3…O1W ⁱ	3.389 (6)	C1…O7 ^{xvi}	2.904 (9)
Cl3…N2 ⁱⁱⁱ	3.316 (7)	C1…C5	3.564 (12)
Cl3…O4	3.373 (5)	C2…Cl3 ^{xii}	3.511 (8)
Cl3…O1W	3.455 (4)	C2…O7 ^{xvi}	3.089 (8)
Cl3…Cl2	3.582 (3)	C4…O5 ^{xv}	3.215 (9)
Cl3…O1	3.221 (5)	C4…O5 ^{vii}	3.414 (8)
Cl3…C6 ⁱⁱⁱ	3.590 (8)	C5…C1	3.564 (12)
Cl3…O2	3.357 (6)	C5…O7 ⁱⁱⁱ	3.172 (9)
Cl3…O3	3.193 (6)	C6…Cl3 ^{xii}	3.590 (8)
Cl3…Cl2 ⁱ	3.636 (3)	C8…O8 ^x	3.294 (9)
Cl3…C2 ⁱⁱⁱ	3.511 (8)	C8…O6	3.282 (10)
Cl1…H1C ^{vii}	2.9500	C1…H1WA ⁱⁱ	3.0500

C11...H2B	3.0100	C1...H1WB ^{iv}	2.9800
C12...H6A ⁱⁱⁱ	2.8900	C1...H1B ⁱⁱⁱ	2.9800
C12...H2A ⁱⁱⁱ	2.4900	C2...H1A	2.7600
C12...H1A ^v	2.3200	C4...H8B ^{xvii}	2.9700
C12...H2D ^v	2.8200	C6...H2C	3.0000
C13...H1WA ^{iv}	3.0900	C6...H2A	2.9700
C13...H6A ⁱⁱⁱ	3.0600	C6...H8A ⁱⁱⁱ	3.0300
C13...H7A ⁱⁱⁱ	3.0800	H1WA...C1 ⁱⁱ	3.0500
C13...H2C ⁱⁱⁱ	2.4600	H1WA...O4	2.5000
C13...H2D ⁱⁱⁱ	2.8000	H1WA...C13 ^v	3.0900
O1...C13	3.221 (5)	H1WA...Cu1	3.0900
O1...N1 ⁱⁱⁱ	3.075 (9)	H1WA...O2	2.2500
O1...O3	2.793 (8)	H1WA...H3A ⁱⁱ	2.5600
O1...O4	2.751 (7)	H1A...C12 ^{iv}	2.3200
O1...C5 ⁱⁱ	3.352 (9)	H1A...O5 ^{xv}	2.9100
O1...Cu1 ⁱⁱ	3.108 (5)	H1A...C2	2.7600
O1W...C12 ⁱ	3.104 (7)	H1A...H2D	2.1800
O1W...C12	3.077 (5)	H1B...O7 ^{vii}	2.8600
O1W...O4	3.234 (7)	H1B...Cu1 ^{xii}	3.0200
O1W...C13 ⁱ	3.389 (6)	H1B...H3A	2.4000
O1W...Cu1	3.775 (5)	H1B...O1 ^{xii}	2.1800
O1W...O2	3.046 (9)	H1B...O4 ^{xii}	2.4500
O1W...C13	3.455 (4)	H1B...C1 ^{xii}	2.9800
O2...O1W	3.046 (9)	H1C...H7B ^{xiii}	2.4000
O2...C5 ⁱⁱ	3.338 (10)	H1C...C11 ^{vii}	2.9500
O2...O3	2.807 (7)	H1C...O5 ^{vii}	2.2600
O2...Cu1 ⁱⁱ	3.145 (5)	H1C...O5 ^{xv}	2.5900
O2...N2 ⁱⁱⁱ	3.120 (8)	H1C...O7 ^{vii}	2.7100
O2...C13	3.357 (6)	H1WB...C1 ^v	2.9800
O2...O4	2.748 (9)	H1WB...O1 ^v	2.3500
O2...O7 ⁱⁱⁱ	3.213 (8)	H1WB...O3 ^v	2.6900
O3...O1	2.793 (8)	H1WB...Cu1 ^v	3.2400
O3...C1	3.370 (9)	H2A...C6	2.9700
O3...N2 ⁱⁱⁱ	3.075 (7)	H2A...H6A	2.3400
O3...C13	3.193 (6)	H2A...O6 ^x	2.5000
O3...Cu1 ⁱⁱ	3.072 (5)	H2A...O8 ^x	2.8100
O3...O2	2.807 (7)	H2A...C12 ^{xii}	2.4900
O3...C1 ⁱⁱ	3.380 (9)	H2B...O7	2.1100
O4...C1 ⁱⁱ	3.410 (11)	H2B...O2 ^{xii}	2.7800
O4...Cu1 ⁱⁱ	3.193 (6)	H2B...O6	2.8800
O4...O2	2.748 (9)	H2B...H3B ^{xiii}	2.3900
O4...O1W	3.234 (7)	H2B...C11	3.0100
O4...N1 ⁱⁱⁱ	2.989 (9)	H2C...C6	3.0000
O4...C13	3.373 (5)	H2C...C13 ^{xii}	2.4600
O4...O1	2.751 (7)	H2C...O2 ^{xii}	2.6800
O5...O5 ^{viii}	3.075 (7)	H2C...O3 ^{xii}	2.5000
O5...N1 ^{vii}	3.074 (8)	H2C...H7A	2.3400
O5...N1 ^{ix}	3.015 (9)	H2C...Cu1 ^{xii}	2.9400

O5...C4 ^{ix}	3.215 (9)	H2C...H6A	2.5300
O5...C4 ^{vii}	3.414 (8)	H2D...N1	2.7000
O6...N2 ^x	3.146 (8)	H2D...H1A	2.1800
O6...C8	3.282 (10)	H2D...C13 ^{xii}	2.8000
O6...C12 ^{xi}	3.394 (6)	H2D...Cu2 ^{iv}	3.5700
O7...O2 ^{xii}	3.213 (8)	H2D...C12 ^{iv}	2.8200
O7...C5 ^{xii}	3.172 (9)	H2D...Cu2 ^{xii}	3.5700
O7...N2	2.956 (8)	H2E...H4A	2.4500
O7...C2 ^{xiii}	3.089 (8)	H2E...O7 ^{xvi}	2.6800
O7...N1 ^{vii}	3.155 (8)	H2E...O8 ^{xvi}	2.8200
O7...C1 ^{xiii}	2.904 (9)	H3A...O1 ^{xii}	2.8700
O8...C8 ^x	3.294 (9)	H3A...H1WA ⁱⁱ	2.5600
O1...H1B ⁱⁱⁱ	2.1800	H3A...O2 ⁱⁱ	2.6600
O1...H3A ⁱⁱⁱ	2.8700	H3A...H1B	2.4000
O1...H1WB ^{iv}	2.3500	H3A...O1W ⁱⁱ	2.8300
O1W...H3A ⁱⁱ	2.8300	H3B...H2B ^{xvi}	2.3900
O2...H3B ⁱⁱ	2.7500	H3B...O2 ⁱⁱ	2.7500
O2...H1WA	2.2500	H3B...O6 ^{xvii}	2.8700
O2...H2B ⁱⁱⁱ	2.7800	H3B...O7 ^{xvi}	2.8500
O2...H3A ⁱⁱ	2.6600	H4A...O5 ^{xv}	2.5800
O2...H2C ⁱⁱⁱ	2.6800	H4A...H2E	2.4500
O3...H1WB ^{iv}	2.6900	H4A...H8B ^{xvii}	2.4300
O3...H7A ⁱⁱⁱ	2.9000	H4B...O8 ^{vii}	2.6900
O3...H2C ⁱⁱⁱ	2.5000	H6A...H2A	2.3400
O4...H7B ⁱⁱ	2.8100	H6A...H2C	2.5300
O4...H7A ⁱⁱ	2.6100	H6A...C12 ^{xii}	2.8900
O4...H1B ⁱⁱⁱ	2.4500	H6A...N2	2.6100
O4...H1WA	2.5000	H6A...C13 ^{xii}	3.0600
O5...H1C ^{vii}	2.2600	H6B...H8A ⁱⁱⁱ	2.2900
O5...H1C ^{ix}	2.5900	H6B...O7 ⁱⁱⁱ	2.7900
O5...H1A ^{ix}	2.9100	H7A...O4 ⁱⁱ	2.6100
O5...H4A ^{ix}	2.5800	H7A...C13 ^{xii}	3.0800
O6...H3B ^{xiv}	2.8700	H7A...O3 ^{xii}	2.9000
O6...H2B	2.8800	H7A...H2C	2.3400
O6...H2A ^x	2.5000	H7B...H1C ^{xvi}	2.4000
O6...H8A	2.8500	H7B...O4 ⁱⁱ	2.8100
O7...H2E ^{xiii}	2.6800	H8A...O6	2.8500
O7...H2B	2.1100	H8A...C6 ^{xii}	3.0300
O7...H6B ^{xii}	2.7900	H8A...H6B ^{xii}	2.2900
O7...H1B ^{vii}	2.8600	H8B...C4 ^{xiv}	2.9700
O7...H3B ^{xiii}	2.8500	H8B...H4A ^{xiv}	2.4300
O7...H1C ^{vii}	2.7100	H8B...O8 ^x	2.5100
Cl3—Cu1—O1	93.59 (16)	C8—N2—H2A	109.00
Cl3—Cu1—O2	98.67 (16)	C8—N2—H2B	109.00
Cl3—Cu1—O3	92.31 (16)	C8—N2—H2C	109.00
Cl3—Cu1—O4	99.40 (17)	H2B—N2—H2C	109.00
O1—Cu1—O2	167.7 (2)	O2 ⁱⁱ —C1—C2	119.9 (6)

O1—Cu1—O3	90.3 (2)	O1—C1—C2	115.3 (7)
O1—Cu1—O4	88.6 (2)	O1—C1—O2 ⁱⁱ	124.8 (7)
O2—Cu1—O3	90.5 (2)	C1—C2—C3	114.4 (6)
O2—Cu1—O4	88.2 (2)	C2—C3—C4	112.1 (7)
O3—Cu1—O4	168.3 (2)	N1—C4—C3	110.5 (7)
Cl2—Cu2—Cl3	89.13 (7)	O3—C5—O4 ⁱⁱ	125.3 (7)
Cl2—Cu2—O1W	89.49 (19)	O3—C5—C6	116.8 (6)
Cl2—Cu2—Cl2 ⁱ	180.00	O4 ⁱⁱ —C5—C6	117.9 (7)
Cl2—Cu2—Cl3 ⁱ	90.87 (7)	C5—C6—C7	115.4 (6)
Cl2—Cu2—O1W ⁱ	90.51 (19)	C6—C7—C8	112.9 (6)
Cl3—Cu2—O1W	91.17 (15)	N2—C8—C7	111.8 (7)
Cl2 ⁱ —Cu2—Cl3	90.87 (7)	C1—C2—H2D	109.00
Cl3—Cu2—Cl3 ⁱ	180.00	C1—C2—H2E	109.00
Cl3—Cu2—O1W ⁱ	88.83 (15)	H2D—C2—H2E	108.00
Cl2 ⁱ —Cu2—O1W	90.51 (19)	C3—C2—H2E	109.00
Cl3 ⁱ —Cu2—O1W	88.83 (15)	C3—C2—H2D	109.00
O1W—Cu2—O1W ⁱ	180.00	C4—C3—H3A	109.00
Cl2 ⁱ —Cu2—Cl3 ⁱ	89.13 (7)	C2—C3—H3B	109.00
Cl2 ⁱ —Cu2—O1W ⁱ	89.49 (19)	C2—C3—H3A	109.00
Cl3 ⁱ —Cu2—O1W ⁱ	91.17 (15)	C4—C3—H3B	109.00
Cu1—Cl3—Cu2	113.22 (6)	H3A—C3—H3B	108.00
O5—C11—O8	108.9 (3)	H4A—C4—H4B	108.00
O6—C11—O7	109.4 (3)	N1—C4—H4A	110.00
O6—C11—O8	110.2 (3)	N1—C4—H4B	110.00
O7—C11—O8	109.1 (3)	C3—C4—H4A	109.00
O5—C11—O6	111.2 (3)	C3—C4—H4B	110.00
O5—C11—O7	108.0 (3)	C5—C6—H6B	108.00
Cu1—O1—C1	124.4 (5)	C7—C6—H6A	108.00
Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	122.7 (5)	C5—C6—H6A	108.00
Cu1—O3—C5	125.7 (5)	H6A—C6—H6B	107.00
Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	120.6 (6)	C7—C6—H6B	108.00
H1WA—O1W—H1WB	104.00	C8—C7—H7A	109.00
Cu2—O1W—H1WB	124.00	C6—C7—H7B	109.00
Cu2—O1W—H1WA	133.00	C6—C7—H7A	109.00
H1A—N1—H1B	109.00	C8—C7—H7B	109.00
C4—N1—H1A	109.00	H7A—C7—H7B	108.00
C4—N1—H1C	109.00	H8A—C8—H8B	108.00
H1B—N1—H1C	109.00	N2—C8—H8A	109.00
H1A—N1—H1C	110.00	N2—C8—H8B	109.00
C4—N1—H1B	109.00	C7—C8—H8A	109.00
H2A—N2—H2C	110.00	C7—C8—H8B	109.00
H2A—N2—H2B	109.00		
O1—Cu1—Cl3—Cu2	-131.91 (18)	Cl2 ⁱ —Cu2—Cl3—Cu1	81.65 (9)
O2—Cu1—Cl3—Cu2	46.8 (2)	O1W ⁱ —Cu2—Cl3—Cu1	171.1 (2)
O3—Cu1—Cl3—Cu2	137.66 (17)	Cu1—O1—C1—C2	174.1 (5)
O4—Cu1—Cl3—Cu2	-42.78 (18)	Cu1—O1—C1—O2 ⁱⁱ	-3.6 (11)
Cl3—Cu1—O1—C1	-170.4 (6)	Cu1—O2—C1 ⁱⁱ —O1 ⁱⁱ	0.0 (12)

O3—Cu1—O1—C1	-78.0 (6)	Cu1—O2—C1 ⁱⁱ —C2 ⁱⁱ	177.6 (5)
O4—Cu1—O1—C1	90.3 (6)	Cu1—O3—C5—C6	-178.5 (5)
Cl3—Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	172.2 (6)	Cu1—O3—C5—O4 ⁱⁱ	2.9 (11)
O3—Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	79.8 (6)	Cu1—O4—C5 ⁱⁱ —O3 ⁱⁱ	2.5 (11)
O4—Cu1—O2—C1 ⁱⁱ	-88.6 (6)	Cu1—O4—C5 ⁱⁱ —C6 ⁱⁱ	-178.9 (5)
Cl3—Cu1—O3—C5	175.4 (6)	O1—C1—C2—C3	173.9 (7)
O1—Cu1—O3—C5	81.8 (6)	O2 ⁱⁱ —C1—C2—C3	-8.3 (11)
O2—Cu1—O3—C5	-85.9 (6)	C1—C2—C3—C4	-179.9 (7)
Cl3—Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	-177.9 (5)	C2—C3—C4—N1	-68.8 (9)
O1—Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	-84.5 (6)	O3—C5—C6—C7	170.5 (7)
O2—Cu1—O4—C5 ⁱⁱ	83.7 (6)	O4 ⁱⁱ —C5—C6—C7	-10.7 (10)
Cl2—Cu2—Cl3—Cu1	-98.35 (9)	C5—C6—C7—C8	-167.0 (7)
O1W—Cu2—Cl3—Cu1	-8.9 (2)	C6—C7—C8—N2	63.8 (8)

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y+2, -z$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z-1/2$; (iv) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x+2, -y+1, -z+2$; (viii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ix) $x-1, y, z$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xi) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (xii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (xiii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (xiv) $x-1, -y+3/2, z-1/2$; (xv) $x+1, y, z$; (xvi) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (xvii) $x+1, -y+3/2, z+1/2$.

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1W—H1WA \cdots O2	1.0000	2.2500	3.046 (9)	135.00
O1W—H1WA \cdots O4	1.0000	2.5000	3.234 (7)	130.00
N1—H1A \cdots Cl2 ^{iv}	0.9100	2.3200	3.214 (6)	166.00
N1—H1B \cdots O1 ^{xii}	0.9100	2.1800	3.075 (9)	169.00
N1—H1B \cdots O4 ^{xii}	0.9100	2.4500	2.989 (9)	118.00
N1—H1C \cdots O5 ^{xv}	0.9100	2.5900	3.015 (9)	109.00
N1—H1C \cdots O5 ^{vii}	0.9100	2.2600	3.074 (8)	148.00
O1W—H1WB \cdots O1 ^v	0.9900	2.3500	3.252 (7)	151.00
N2—H2A \cdots O6 ^x	0.9100	2.5000	3.146 (8)	128.00
N2—H2A \cdots Cl2 ^{xii}	0.9100	2.4900	3.245 (6)	140.00
N2—H2B \cdots O7	0.9100	2.1100	2.956 (8)	154.00
N2—H2C \cdots Cl3 ^{xii}	0.9100	2.4600	3.316 (7)	157.00
N2—H2C \cdots O3 ^{xii}	0.9100	2.5000	3.075 (7)	122.00
C2—H2D \cdots Cl2 ^{iv}	0.9900	2.8200	3.708 (7)	149.00
C2—H2D \cdots Cl3 ^{xii}	0.9900	2.8000	3.511 (8)	129.00
C4—H4A \cdots O5 ^{xv}	0.9900	2.5800	3.215 (9)	122.00
C6—H6A \cdots N2	0.9900	2.6100	3.031 (9)	106.00
C8—H8B \cdots O8 ^x	0.9900	2.5100	3.294 (9)	136.00

Symmetry codes: (iv) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x+2, -y+1, -z+2$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$; (xii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (xv) $x+1, y, z$.

Résumé

Le but de cette thèse est de synthétiser des nouveaux complexes de coordination à base de cuivre(II) et de cobalt(II) afin de déterminer les différentes propriétés physiques telles que la spectroscopie (IR, UV-vis), l'étude thermique (ATG,DSC) et les mesures magnétiques.

Nous avons définis de préférer le benzylimidazole comme ligand en utilisant leur site de coordination pour élaborer des complexes mononucléaires. Ces derniers sont synthétisés par voie aqueuse, structurellement caractérisés par diffractions des rayons X et présentent des géométries différentes des centres métalliques.

L'utilisation du ligand benzylimidazole possédant un site de coordination potentielle et les différents modes de coordination d'anion carboxylate avec différents métaux de transitions ainsi que la variation des conditions expérimentales , nous ont permis d'élaborer des nouveaux complexes dont deux polymères de coordination.

La cohésion cristalline de ces matériaux est stabilisée par des liaisons hydrogène et les interactions non covalentes.

Mots clés : complexes de coordination, benzylimidazole, carboxylate, cuivre(II), cobalt(II)

Abstract

The aim of this thesis is to synthesize new coordination complexes based on copper (II) and cobalt (II) in order to determine the different physical properties such as spectroscopy (IR,UV-vis),thermal study (ATG, DSC) and magnetic measurements.

We have defined a preference for benzylimidazole as a ligand by using their coordination site to develop mononuclear complexes. The latter are synthesized by the aqueous route, structurally characterized by X-ray diffraction and have different geometries of the metal centers.

The use of the benzylimidazole ligand possessing a potential coordination site and the different modes of carboxylate anion coordination with different transition metals, as well as the variation of the experimental conditions, allowed us to develop new complexes including two coordination polymers.

The crystalline cohesion of these materials is stabilized by hydrogen bonds and non-covalent interactions

Key words: coordination complexes, benzylimidazole, carboxylate, thermal analysis, magnetic behavior.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو تحضير معقدات متناسقة جديدة مشكّلة من ذرة النحاس والكوبالت من أجل تحديد الخصائص الفيزيائية المختلفة مثل التحليل الطيفي (الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة فوق البنفسجية) ، الدراسة الحرارية والقياسات المغناطيسية.

استخدام مركب بينزليميدول الذي تملك موقع التنسيق الوحيد بالإضافة إلى المواقع المختلفة لأنيون الكربوكسيلات مع اثنين من المعادن الانتقالية ، فضلا عن تباين الظروف التجريبية ، أدى إلى بناء إثنين من البوليمرات المتناسقة مع خصائص فيزيائية مختلفة. هذه المركبات تم تصنيعها في وسط مائي وتم تحديدها بواسطة حيود الأشعة السينية بالإضافة إلى الطرق الفيزيائية المختلفة : الطيفية ، الحرارية والمغناطيسية.

يتم تثبيت التماسك البلوري لهذه المواد بواسطة الروابط الهيدروجينية.

الكلمات المفتاحية : معقدات متناسقة ، بنزليميدازول ، كربوكسيلات ، التحليل الحراري ، السلوك المغناطيسي.

Résumé

Le but de cette thèse est de synthétiser des nouveaux complexes de coordination à base de cuivre(II) et de cobalt(II) afin de déterminer les différentes propriétés physiques telles que la spectroscopie (IR, UV-vis), l'étude thermique (ATG,DSC) et les mesures magnétiques.

Nous avons définis de préférer le benzyimidazole comme ligand en utilisant leur site de coordination pour élaborer des complexes mononucléaires. Ces derniers sont synthétisés par voie aqueuse, structurellement caractérisés par diffractions des rayons X et présentent des géométries différentes des centres métalliques.

L'utilisation du ligand benzyimidazole possédant un site de coordination potentielle et les différents modes de coordination d'anion carboxylate avec différents métaux de transitions ainsi que la variation des conditions expérimentales , nous ont permis d'élaborer des nouveaux complexes dont deux polymères de coordination.

La cohésion cristalline de ces matériaux est stabilisée par des liaisons hydrogène et les interactions non covalentes.

Mots clés : complexes de coordination, benzyimidazole, carboxylate, cuivre(II), cobalt(II)