

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



Université 20 Août 1955 Skikda

Faculté des sciences

Département de chimie

## Mémoire de Master

Filière : chimie – Spécialité : chimie des matériaux

Présenté par :

**GOUIEZ Salima**

**Synthèse, caractérisation, étude structurale  
et activité antibactérienne de deux complexes à  
base de cobalt.**

Soutenu le : 30/06/2025

Devant le jury :

<b>Dr NAILI. N</b>	MCA	Université 20 Août 1955 Skikda	Présidente
<b>Dr BOUAOUD. Y</b>	MCB	Université 20 Août 1955 Skikda	Examinatrice
<b>Dr OUILIA. S</b>	MCB	Université 20 Août 1955 Skikda	Rapportrice

**2024 / 2025**

## *Dédicaces*

*A mon cher père et à ma chère mère*

*Vous êtes les racines de ma force, les gardiens de mes rêves et les artisans silencieux de mon avenir. Votre amour inépuisable, vos sacrifices quotidiens et votre foi en moi ont été le fondement de chaque réussite.*

*A mes chers frères, Hamza, Aymen et Seïf Eddine*

*Merci pour votre affection, vos encouragements et votre présence rassurante à chaque étape. Vous avez été, chacun à votre manière, une source de motivation et de bonheur inestimable*

*A mes amis fidèles*

*Votre soutien, vos mots réconfortants et vos rires ont su alléger les moments les plus durs. .Merci d'avoir été là, simplement, sincèrement.*

*A toute ma famille*

*Salima*

## **Remerciements**

*Avant tout, c'est grâce à Dieu Tout-Puissant, source de sagesse, de force et de patience, qui m'a guidé tout au long de ce parcours académique et m'a permis de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante docteur Souheila OUILIA pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son accompagnement rigoureux et bienveillant tout au long de ce travail.*

*Je remercie sincèrement les membres du jury Dr Noura NAILI et Dr Yasmina BOUAOUD pour l'honneur qu'elles me font en acceptant d'évaluer ce mémoire,*

*Je remercie aussi le service du département notamment le chef de département de chimie Dr. N. BENACHOUR et Pr. C. BENHAMIDECHE, chef du parcours.*

*Je n'oublie pas de remercier les responsables et le personnel du laboratoire, pour leur aide précieuse, leur accueil chaleureux et les moyens mis à ma disposition durant mes travaux pratiques.*

*A ma famille, je dois tout. Merci à mes parents pour leur amour inconditionnel, leur soutien moral et leurs prières. Merci à mes frères pour leur affection, leur humour et leur présence constante à mes côtés.*

*Enfin, je remercie du fond du cœur mes amis et collègues, pour leur soutien, leurs encouragements et les bons moments partagés tout au long ce parcours.*

## Abréviations

**ABH** : 2-aminobenzohzdrazide.

**Acac** : acétylacétone.

**ADN** : acide désoxyribonucléique.

**DCV** : dépôt chimique en phase vapeur.

**DHBH** : 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

**DMF** : diméthylformamide.

**DMSO** : diméthylsulfoxyde.

**E. coli** : Escherichia coli.

**MeOH** : méthanol.

**Py** : pyridine.

**Staph. Aureus** : Staphylococcus aureus.

## Liste des figures

### Chapitre I : Rappels bibliographiques

<b>Figure I.1</b> : Le 2-aminobenzohydrazide (ABH).....	<b>3</b>
<b>Figure I.2</b> : Représentation moléculaire de l'ABH. ....	<b>4</b>
<b>Figure I.3</b> : Structure des complexes à base de 2-aminobenzohydrazide.....	<b>4</b>
<b>Figure I.4</b> : Le 3,5-dihydroxybenzohydrazide (DHBH).....	<b>5</b>
<b>Figure I.5</b> : Formule chimique d'un aroylhydrazone. ....	<b>6</b>
<b>Figure I.6</b> : Mode de coordination des aroylhydrazones.....	<b>6</b>
<b>Figure I.7</b> : Exemples de complexes de bases de Schiff. ....	<b>7</b>
<b>Figure I.8</b> : Structures d'un hydrazide signalé comme agents antimicrobien.....	<b>11</b>
<b>Figure I.9</b> : Structure d'un hydrazide signalé comme agents antimycobactériens.....	<b>12</b>
<b>Figure I.10</b> : Formule chimique de pyrazole.....	<b>13</b>
<b>Figure I.11</b> : Structure des pyrazoles.....	<b>13</b>
<b>Figure I.12</b> : Exemples de dérivés pyrazoliques antimicrobiennes. ....	<b>15</b>
<b>Figure I.13</b> : Structure d'un composé antifongique.....	<b>16</b>
<b>Figure I.14</b> : Exemples de composés anticancéreux. ....	<b>16</b>
<b>Figure I.15</b> : Modes de coordinations des pyrazoles.....	<b>17</b>
<b>Figure I.16</b> : Structure des complexes anticancéreux. ....	<b>17</b>

## Chapitre II : Synthèse, caractérisation et étude des complexes

<b>Figure II.1 :</b> Le specter IR du complexe 1.....	<b>25</b>
<b>Figure II.2 :</b> ORTEP de l'unité asymétrique [Co <sup>III</sup> (L'-O) (acac)]. H <sub>2</sub> O, les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 25% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.....	<b>28</b>
<b>Figure II.3 :</b> représentation de différents angles dans la sphère de coordination.....	<b>29</b>
<b>Figure II.4 :</b> Le non planéité de la base de schiff.....	<b>30</b>
<b>Figure II.5:</b> Représentation d'un fragment de chaîne monodimensionnelle du complexe 1. Les pointillés rouges représentent les liaisons hydrogène intramoléculaires et les verts représentent les autres liaisons intermoléculaires.....	<b>31</b>
<b>Figure II.6 :</b> L'empilement cristallin du complexe. Les pointillés rouges représentent les interactions C-H... $\pi$ .....	<b>32</b>
<b>Figure II.7:</b> Spectre IR du complexe 2.....	<b>34</b>
<b>Figure II.8 :</b> (a) représentation de l'unité asymétrique du complexe 2. (b) représentation de composé dans la maille.....	<b>37</b>
<b>Figure II.9 :</b> ORTEP du complexe [Co <sup>II</sup> (DHBH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] Cl .H <sub>2</sub> O, les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.....	<b>37</b>
<b>Figure II.10 :</b> La sphère de coordination atour de l'ion métallique.....	<b>38</b>
<b>Figure II.11 :</b> L'angle dièdre dans le complexe 2.....	<b>39</b>
<b>Figure II.12 :</b> Présentation des couches cationiques dans la structure du complexe 2.....	<b>40</b>
<b>Figure II.13 :</b> Projection du complexe 2 sur le plan (001): les liaisons hydrogène (vert) et les interactions $\pi$ - $\pi$ stacking (rouge). .....	<b>40</b>
<b>Figure II.14 :</b> Antibiogramme du S.aureus et E.coli.....	<b>42</b>

## Liste des schémas

### Chapitre I : Rappels bibliographiques

<b>Schéma I.1</b> : Réaction générale de la formation d'un complexe base de Schiff symétrique....	<b>8</b>
<b>Schéma I.2</b> : Formation des pyrazoles.....	<b>14</b>
<b>Schéma I.3</b> : Synthèse des complexes du ligand bis-pyrazolylpyridine.....	<b>18</b>

### Chapitre II : Synthèse, caractérisation et étude des complexes

<b>Schéma II.1</b> : Synthèse du complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}'\text{-O})(\text{acac})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	<b>23</b>
<b>Schéma II.2</b> : mécanisme réactionnel proposé pour la formation du complexe 1.....	<b>24</b>
<b>Schéma II.3</b> : Synthèse du complexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{DHBH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	<b>33</b>

## Liste des tableaux

### Chapitre II : Synthèse, caractérisation et étude des complexes

<b>Tableau II.1:</b> bandes d'absorption d'IR caractéristiques du complexe 1.....	<b>25</b>
<b>Tableau II.2 :</b> Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe 1...	<b>27</b>
<b>Tableau II.3 :</b> Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°).....	<b>29</b>
<b>Tableau II.4:</b> Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du complexe 1.....	<b>31</b>
<b>Tableau II.5 :</b> bandes d'absorption d'IR caractéristiques du complexe 2.....	<b>35</b>
<b>Tableau II.6 :</b> Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe 2...	<b>36</b>
<b>Tableau II.7 :</b> Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°).....	<b>38</b>
<b>Tableau II.8 :</b> Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 2...	<b>39</b>
<b>Tableau II.9 :</b> Zones d'inhibition en (mm) pour les composés* lig1, lig2 et complexe 1.....	<b>42</b>

## SOMMAIRE

Dédicaces .....	i
Remerciements.....	ii
Abréviations.....	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des schémas.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1. Les hydrazides et leurs dérivés.....	3
I.1.1 L'hydrazide 2-aminobenzohydrazide (ABH) .....	3
I.1.2. L'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide.....	5
I.1.3. Les aroylhydrazones.....	5
I.2. Les complexes d'aroylhydrazones.....	6
I.2.1. Les complexe d'aroylhydrazones symétriques.....	7
I.2.2. Les complexe d'aroylhydrazones non symétrique (dissymétrique).....	8
I.3. Les complexe d'aroylhydrazones à base de métaux de transitions.....	9
I.3.1. Les métaux de transition.....	9
I.3.2. Le cobalt.....	10
I.4. Activité antimicrobienne des aroylhydrazones et leurs complexes.....	11
I.5. Les pyrazoles.....	13
I.6. Propriétés des pyrazoles.....	14
I.7. Intérêt biologiques des pyrazoles.....	14

I.7.1. Activité antibactérienne et antimicrobienne.....	15
I.7.2. Activité antifongique.....	15
I.7.3. Activité anticancéreuse.....	16
I.8. Les complexes à base de pyrazoles et leurs activités.....	16
Références.....	19

## **Chapitre II : Synthèse, caractérisation et étude des complexes**

II.1. Introduction.....	22
II.2. Appareillages et méthodes d'analyse.....	22
II.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	22
II.2.2. Diffraction par rayons X sur monocristal.....	22
II.3. Synthèse du complexe $[Co^{III}(L'-O)(acac)] \cdot H_2O$ (complexe1).....	23
II.3.1 Mode opératoire.....	23
II.3.2. Caractérisations du complexe 1.....	25
II.3.2.1. Spectroscopie IR.....	25
II.3.2.2. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	26
II.4. Synthèse du complexe $[Co^{II}(DHBH)_2(H_2O)_2] Cl \cdot H_2O$ (complexe 2).....	33
II.4.1. Mode opératoire.....	33
II.4.2. Caractérisations chimiques.....	33
II.4.2.1. La spectroscopie IR.....	33
II.4.2.2. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	35
II.5. activité antibactérienne.....	41
Références.....	44
Conclusions générales et perspectives.....	45

## **Annexes**

Données cristallographiques du complexe 1.....	I
Données cristallographiques du complexe 2.....	IV

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

La chimie de coordination, est l'un des domaines qui suscite le plus d'intérêt en chimie inorganique essentiellement celle des métaux de transition et des bases de Schiff, elle doit son nom à la nature des liaisons dans les composés formés (liaison de coordination, liaison dative ou encore liaison donneur accepteur) [1,2].

Les complexes de métaux de transition ont été largement étudiés dans le passé. Durant les quatre dernières décennies les chimistes ont commencé à se rendre compte que beaucoup de molécules biochimiques sont des composés de coordination impliquant un ou plusieurs ions métalliques coordonnés à des groupements organiques parfois volumineux et complexes [3]. Les complexes de cobalt ont retenu beaucoup d'attention [4] à cause de leur rôle dans le développement de la chimie inorganique.

Les complexes à base d'aroylhydrazone sont intensivement étudiés à cause de la flexibilité synthétique, sélectivité et sensibilité envers une grande variété de métaux. Ils se sont révélés très utiles dans la catalyse, électro-catalyse, la médecine comme antibiotiques, agents anti-inflammatoires et également dans l'industrie comme composés possédant des propriétés anti-corrosives. Pour cela, il faut noter que la littérature est très abondante quant aux études des propriétés physico-chimiques de divers complexes d'aroylhydrazone non symétriques [5,6].

L'activité biologique des aroylhydrazones a été largement explorée durant ces dernières décennies. Leurs propriétés antibactériennes, antifongiques, anti-inflammatoires et anticancéreuses ont été testées avec succès [7].

Les pyrazoles et ses dérivés ont longtemps été utilisés dans le domaine de la chimie de coordination. Une des raisons de l'utilisation du pyrazole est la variété des modes de coordination. Ils peuvent être présents en tant que composés monodentés neutres, exobidentés comme les espèces monoanioniques, ou des chélates de fonctionnalisation polydentés. Les pyrazoles sont ainsi présents dans de nombreux produits pharmaceutiques avec un large éventail d'activités biologiques.

Le travail réalisé outre l'introduction et la conclusion générale, se divise en deux parties :

- **La première partie :** étant la partie théorique est une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur les hydrazides, les aroylhydrazones et leurs complexes ainsi qu'un aperçu sur les pyrazoles et leurs propriétés.

- **La deuxième partie** : qui est la partie expérimentale est consacrée à la description de la méthode suivie pour la synthèse, la caractérisation, l'étude structurale et la microbiologie des complexes obtenus.

L'essentiel des résultats a été finalement, mis en lumière dans la conclusion générale.

### Références

- [1] F. A. K. Sidney, Physico-Chimie Inorganique, une Approche Basée sur la Chimie de Coordination, 2<sup>ème</sup> édition. Belgique. (1999).
- [2] J. M. Cleverty, Comp. Coord. Chem., 11, vol, 1. (2003).
- [3] P.P. Zhang, J. Peng, A. X. Tian, et al. Mol. Struc., 931, 50-54. (2009).
- [4] R. P. Sharma, R. Sharma, R. Bala, P. Venugopalam. J. Chem. Crystal., 35, 595. (2009).
- [5] M. R. Parra, T. Garcia, E. Lorenzo, et al. Sensors and Actuators., B 130, 730-738. (2008).
- [6] A.Ouari, K.Ouari, W.Moumeni, L. Sibous. Trans. Met. Chem., 31, 169-157. (2006).
- [7] M. Y. Belghit, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider Biskra, Algérie. (2017).



**CHAPITRE I :**  
**GÉNÉRALITÉS**

### I.1. Les hydrazides et leurs dérivés

Les acylhydrazides constituent une classe de composés organiques, qui attirent l'attention des chimistes en raison de la présence d'un groupe azométhine (-NH-N=CH-) lié au groupe carbonyle dans leur structure générale. C'est un amide hydrazinique produit par l'action d'une hydrazine sur un ester, un chlorure ou un anhydride. Leur structure générale est  $R-C(=O)-NH-NH_2$ .

Les hydrazides trouvent un large spectre d'applications dans l'industrie pharmaceutique. Le motif hydrazide est responsable de leurs différentes applications pharmaceutiques et utilisé dans la synthèse de différents échafaudages hétérocycliques [1], comme les 1,3,4-oxadiazolines [2], les azétidin-2-ones [3], les coumarines [4], 1,3-thiazolidin-4-ones [5] et 1,3-benzothiazin-4-ones [6]. Les dérivés d'hydrazides servent généralement d'intermédiaires et comme matières premières pour la synthèse d'agents tensioactifs [7]. Ils sont utilisés aussi dans l'agriculture comme l'hydrazide maléique et dans l'industrie comme la fabrication de polymères ou de colles [8]. Les premiers hydrazides utilisés sont ceux de l'acide formique et de l'acide acétique, qui ont été produits dès 1895 par Kurzius [9].

Ces dernières années, de nombreux dérivés d'hydrazide biologiquement actifs ont été synthétisés à partir de nombreux composés carbonylés. Parmi les propriétés biologiques l'activité antimicrobienne est la plus fréquemment rencontrée dans la littérature scientifique [10].

#### I.1.1. L'hydrazide 2-aminobenzohydrazide (ABH)

Le 2-aminobenzohydrazide (ABH) est connu commercialement sous le nom de 2-aminobenzamide. Ce composé est très soluble dans DMF, DMSO, et les alcools. Il a un point de fusion entre 122-124°C, avec une masse molaire 151,17g/mol (Figure I.1).

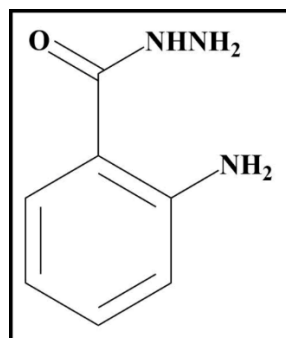
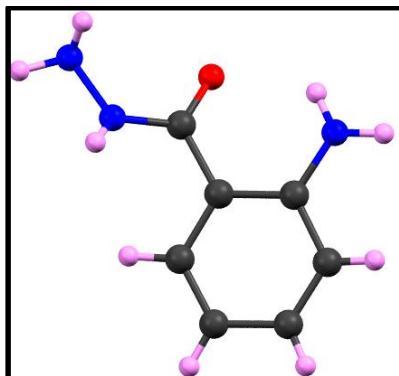


Figure I.1 : Le 2-aminobenzohydrazide (ABH).

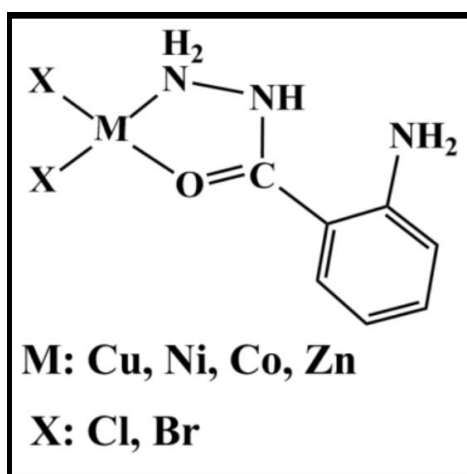
La formule générale  $C_7H_9N_3O$  cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pca2_1$  (29) et les paramètres de la maille  $a = 23.058(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,3563(18) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0670(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  (**Figure I.2**).



**Figure I.2** : Représentation moléculaire de l'ABH.

La chimie de coordination des métaux de transition avec les ligands de la famille des hydrazides intéresse beaucoup de chercheurs à cause des différents modes de coordination établi par ces ligands et des métaux que ce soit riche ou pauvres en électrons. Pour cette raison, plusieurs complexes à base des hydrazides ont été synthétisés et caractérisés [11, 12].

Saeed-Ur-Rehman, et al. [13, 14] ont synthétisé l'hydrazide (2-aminobenzohydrazide) qui a montré des propriétés antibacériennes et antifongiques. Comparativement, les complexes de cuivre (II), de nickel (II), de cobalt (II) et de zine (II) (**Figure I.3**) de ce composé étaient plus actifs contre une ou plusieurs souches bactériennes et fongiques donnant ainsi naissance à une nouvelle classe de bactéricides et fongicides à base de métaux.



**Figure I.3** : Structure des complexes à base de 2-aminobenzohydrazide.

### I.1.2. L'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide

Le 3,5-dihydroxybenzohydrazide est un composé organique aromatique, dérivé de l'acide benzoïque caractérisé par la présence de deux groupes hydroxyle (-OH) en positions 3 et 5 du cycle benzénique, ainsi qu'un groupe hydrazide (-CONHNH<sub>2</sub>) en position 1.

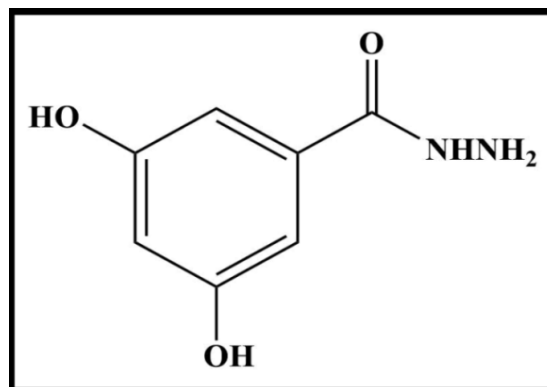


Figure I.4 : Le 3,5-dihydroxybenzohydrazide (DHBH).

### I.1.3. Les aroylhydrazones

Les hydrazones, appartenant à la classe des azométhines possédant le groupement C=N-N-, sont des ligands intéressants en chimie de coordination. L'introduction d'un groupement C=O dans la partie hydrazide augmente la délocalisation électronique et la denticité des hydrazones. Le composé obtenu est appelé aroylhydrazone.

Les aroylhydrazones et leurs dérivés métalliques possèdent souvent une activité biologique et peuvent inhiber les réactions enzymatiques dans la cellule. Les N-arylhydrazones sont généralement obtenues par condensation d'aldéhydes ou de cétones avec des aroylhydrazines, en présence d'un catalyseur acide, avec des temps de réaction variant de 30 minutes à plusieurs heures. Leur purification peut être réalisée par simple recristallisation et elles sont stables à température ambiante. Récemment, diverses N-arylhydrazones ont été synthétisées par une autre méthode, c'est-à-dire sous irradiation micro-ondes en 2,5 à 10 minutes, à partir d'hydrazides de benzosalicyloyle et d'isonicotine.

Le protocole développé utilise l'irradiation micro-ondes en l'absence de solvants et de catalyseurs, ce qui conduit à des rendements élevés.

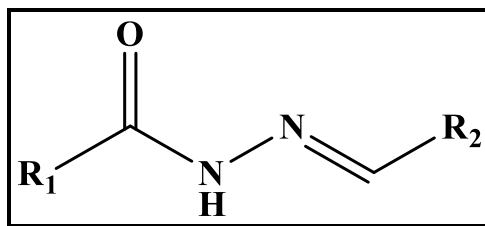


Figure I.5 : Formule chimique d'un aroylhydrazone.

## I.2. Les complexes d'aroylhydrazones

Le développement du domaine de la chimie organique a augmenté l'intérêt des complexes des hydrazones possédant un proton azométhine  $\text{-NHN=CH-}$  car beaucoup de ces complexes peuvent servir des modèles pour des molécules biologiques importantes car elles forment facilement des complexes stables avec la plupart des métaux de transition. Ils ont plusieurs sites de coordination et peuvent se coordonner avec les métaux de transition soit sous la forme énolique (a) soit sous la forme cétonique (b). (Figure I.6) [15, 16].

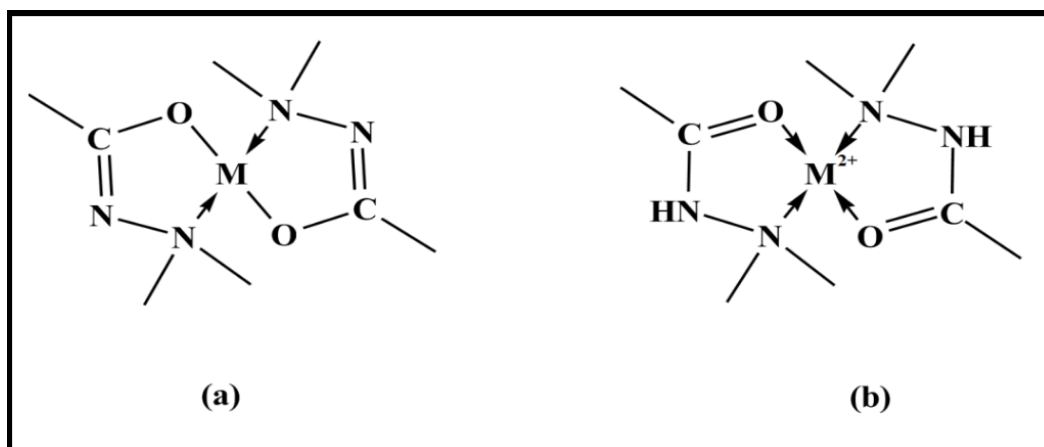


Figure I.6 : Mode de coordination des aroylhydrazones.

L'importance des nombreuses propriétés des bases de Schiff et leurs complexes en médecine, Il a été observé que l'activité biologique des bases de Schiff augmente ou diminue avec la chélation des ions métalliques [17,18], Des dérivées des complexes bases de Schiff issues de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) ont montré une activité antibactérienne puissante contre le *Staphylococcus* et une activité antifongique contre l'*Aspergillus Niger* et l'*Aspergillus flavus* [19].

Des complexes de Ru (II) des ligands d'oxime d'hydrazone, ont présenté une activité considérable contre les espèces bactériennes qui sont capables de se lier à l'ADN du sperme [20], Les complexes de Cr (III), Fe (III) et Co (III) tétradentates (ONNO) des ligands 1,4-bis [3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine) propyl] pipérazine et le 1,8-bis [3-(2-hydroxy-1-naphthal dimine)-p-menthane, ont montré aussi une activité antimicrobienne modérée [21] par rapport aux antibiotiques standard [22].

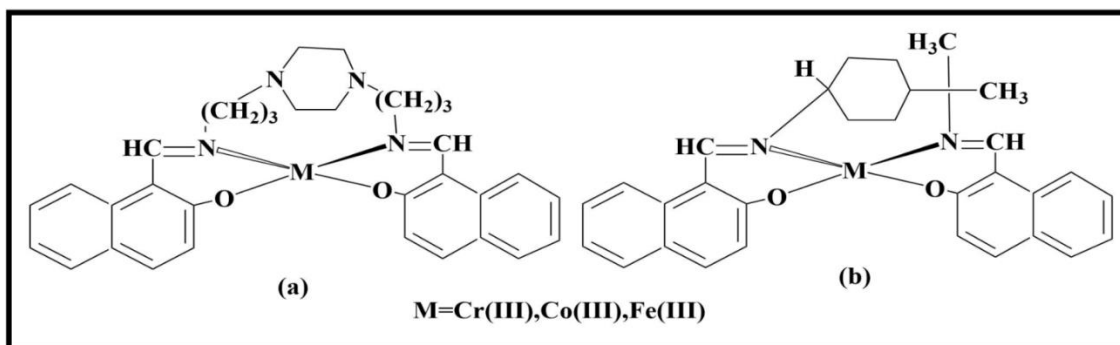
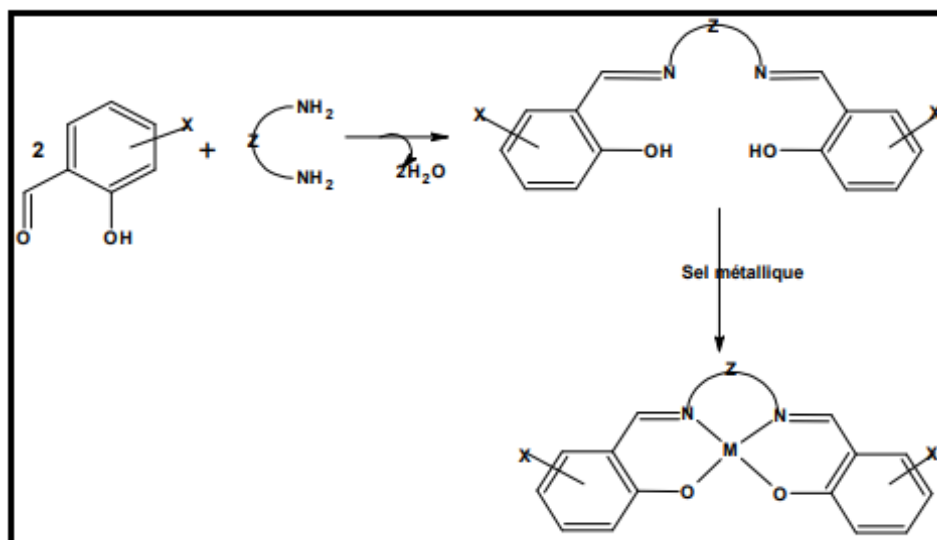


Figure I.7 : Exemples de complexes de bases de Schiff.

### I.2.1. Les complexes d'aroylhydrazones symétriques

Les complexes symétriques sont essentiellement ceux qui sont obtenus par la condensation d'amines symétriques sur deux molécules identiques du composé carbonylé. A cet effet, on peut noter que les premières séries de complexes de base de Schiff, décrits par Pffiefer et al [23, 24] présentent une sphère chélatante composée de quatre dents notées NNOO. Le développement de ce thème de recherche était tellement fertile qu'il ait généré une énorme masse de travaux de recherche. Dans ce cas, des ligands diversement substitués à différents niveau du ligand H<sub>2</sub>salen (schéma I.1) :

- (i) la substitution sur le pont reliant les deux entités salicyaldéhyde ou éventuellement le type de la diamine utilisé.
- (ii) (ii) la substitution sur les dérivés salicyaldéhyde peut être également envisagé.



**Schéma I.1 :** Réaction générale de la formation d'un complexe base de Schiff symétrique.

### I.2.2. Les complexes d'aroylhydrazones non symétrique (dissymétrique)

Les complexes bases de Schiff non symétriques ont attiré l'attention de nombreux chercheurs dans le monde au cours de ces dernières années et ce, à cause de leurs multiples applications dans plusieurs domaines biologie, analyse, catalyse et électro-catalyse. La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de composés ; celle des complexes bases de Schiff asymétriques (munis d'un ou de plusieurs carbones asymétriques) et celle des complexes bases de Schiff non symétriques (présentant une dissymétrie structurale).

- **Les complexes bases de Schiff asymétriques (chiralité)**

De nos jours, la synthèse des complexes base de schiff chiraux présente un intérêt en catalyse asymétrique, et en chimie supramoléculaire, notamment pour des applications dans l'époxydation énantiosélective des oléfines non fonctionnalisées qui a été réalisé avec les complexes base de Schiff chiraux de Mn(III), comme cela a été rapporté essentiellement par les groupes. [25,26].

- **Les complexes bases de Schiff non symétrique**

Les complexes non symétriques comportent soit une seule liaison imine, soit deux liaisons imine différentes ou deux liaisons imine identiques provenant de deux synthons carbonylés différents.

L'obtention de ces complexes non symétriques nécessite la synthèse de demi-unités ligands ou demi-unités complexes. A ce niveau, on note fondamentalement l'existence de trois voies de synthèse différentes permettant l'accès à ces complexes bases de Schiff non symétriques.

La première implique l'utilisation d'un pont non symétrique, elle représente techniquement la méthode la plus facile à mettre en œuvre.

La seconde voie consiste à faire réagir une demi-unité d'un ligand sur un deuxième carbonyle faisant en sorte que le ligand résultant réagisse avec le sel métallique pour donner le complexe correspondant. Il est à noter que cette voie est assez limitée à cause des difficultés de retour à la formation des espèces symétriques.

Par ailleurs, il est possible d'évoquer une troisième voie qui fait intervenir un ion métallique et relevant donc de l'effet de gabarit et couramment connue sous le nom d'effet "template". Dans ce cas, il faut noter que l'existence de ces complexes est liée à l'intervention d'un ligand monodentate et que la possibilité de les atteindre nécessite le respect d'un protocole expérimental très précis, en particulier, l'ordre d'addition de réactifs.

### **I.3. Les complexes d'aroylhydrazones à base de métaux de transitions**

#### **I.3.1. Les métaux de transition**

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'il semble assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux. Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments.

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter des orbitales d insaturées en électrons. Les 5 orbitales d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon la règle de Hund.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité à former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons, les ligands. Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par un type de liaison particulière, dite de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence. La liaison de coordination est une mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, en provenance d'une orbitale du ligand, avec des orbitales vides du métal [27].

Les études récentes ont montré que les complexes bases de Schiff de métaux de transitions ont été utilisés comme catalyseurs efficaces dans les différents champs de synthèse et d'autres réactions. Les chimistes cherchent quelquefois à imiter l'efficacité et l'élégance des mécanismes biosynthétiques en imitant les réactions biologiques qui se produisent dans les systèmes vivants. Probablement les réactions biomimétiques les plus étonnantes sont des processus, qui combinent plusieurs transformations dans l'ordre et produisent des structures compliquées à partir des produits de départ relativement simples. Ceci est souvent très difficile à réaliser dans un réacteur de laboratoire. [28] ont utilisé les complexes Co(II), Mn(II) et Fe(II) avec le ligand base de Schiff, bis (salicylaldehyde) éthylènediimine (salen) comme catalyseur pour la synthèse de la carpanone par l'action de l'oxygène moléculaire sur le trans-2-(1-propenyl)-4,5-méthylendioxyphénol.

### I.3.2. Le cobalt

Le cobalt est le premier métal de transition du groupe VIII-B, il possède une configuration électronique externe de  $3d^7 4s^2$ . Il partage avec les deux autres membres du groupe VIII-B en l'occurrence, le fer et le nickel la caractéristique de pouvoir être ferromagnétique. Comme le fer, le cobalt est exclusivement présent sous deux états d'oxydation +2 et +3.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : l'eau, la terre et les roches. Il présente certains bienfaits pour l'homme, cependant, à des concentrations trop importantes il peut être nocif.

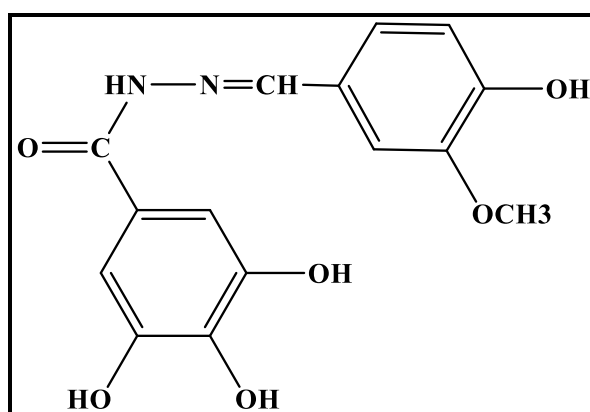
Lorsque le cobalt (III) est engagé dans un complexe, il acquiert une stabilité remarquable, La majorité de ses complexes sont diamagnétiques. Il peut aussi être utilisé comme un agent de séchage ou un catalyseur dans la polymérisation de glycérides insaturées. Il présente une affinité pour les atomes d'azotes et les atomes d'oxygène donateurs d'électrons. Il montre aussi une aptitude remarquable à donner des complexes mixtes octaédriques.

Le cobalt est biologiquement essentiel, il est identifié comme un constituant de nombreuses enzymes. Par ailleurs le cobalt (III) constitue l'atome central de la vitamine B<sub>12</sub>.

#### I.4. Activité antimicrobienne des aroylhydrazones et leurs complexes

Un agent antibactérien est un agent qui inhibe la croissance bactérienne ou tue les bactéries. Le terme est souvent utilisé comme synonyme d'autres termes aux propriétés plus spécifiques. Actuellement, on a une meilleure connaissance des agents responsables de diverses maladies infectieuses, et le terme antibiotique remplace le terme antibactérien pour désigner un large éventail de composés antimicrobiens, y compris les anti-fongiques. Les antibactériens doivent être distingués des désinfectants (agents de désinfection), qui sont des substances moins sélectives utilisées pour détruire les micro-organismes, pathogènes ou non.

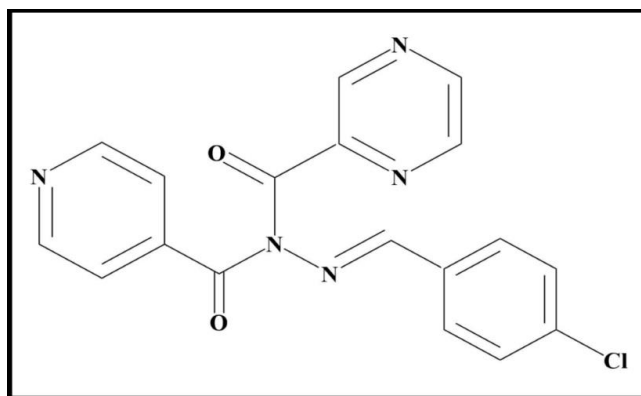
La résistance bactérienne provoque un problème répandu pour le traitement de plusieurs infections. La recherche et développement d'agents antimicrobien efficaces sont obligatoires, de nombreux dérivés des aroylhydrazones ont été développés et évalués pour cette raison. [29].



**Figure I.8 :** Structures d'un hydrazone signalé comme agents antimicrobien.

Les hydrazides ont démontré une activité antimycobactérienne pour lutter contre les infections provoquées par les mycobactéries telles que la tuberculose.

Récemment une nouvelle série de molécules N-[(4-chlorophenyl) methylidene]-N-[pyridine-4-carbonyl] pyrazine-2-carbohydrazone ayant une bonne activité vis-à-vis des souches bactériennes a été développée par Sinha et coll. [30].



**Figure I.9 :** Structure d'un hydrazide signalé comme agents antimycobactériens.

Dans les études générales de la relation structure - activité. Les composés substitués par des halogènes, des groupes nitro, méthoxy et les hétérocycles azotés ont une activité antimycobactérienne élevée [31].

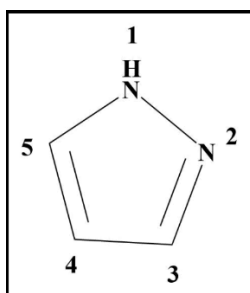
Les complexes de métaux de transition à base arylhydrazones ont été rapportés comme fonctionnant en tant qu'activités antibactériennes, antivirales, anti-inflammatoires, antipaludiques, analgésiques, antiplaquettaires, antituberculeuses et anticancéreuses, agents antifongiques, et leur utilisation est même populaire dans le traitement de la lèpre et des maladies mentales [32-35].

Une autre raison de l'utilisation de composés contenant des métaux comme échafaudages structuraux concerne la stabilité cinétique de leurs sphères de coordination dans l'environnement biologique [36]. Il a été démontré que les ions métalliques jouent un rôle nécessaire dans l'activité biologique de différents composés, de telle sorte que, dans certains cas, l'activité est améliorée ou ne se produit qu'en présence de ces ions. En raison de leur meilleure capacité de liaison à l'ADN, les complexes de cobalt ont attiré beaucoup d'attention dans les systèmes biologiques [37]. Outre le fait d'être un élément chimique nécessaire au fonctionnement métabolique normal et un constituant clé de la vitamine B12, le cobalt a été choisi comme ion métallique central car ses complexes possèdent souvent des activités supérieures à celles du cisplatine. [38].

Récemment, Bera et ses collaborateurs ont rapporté un complexe de Co(III) de 4-(4-méthoxyphényl)-2-(2-(1-pyridyl) éthylidène) hydrazinyltreiazole bromure, qui présente une activité antibactérienne plus forte [39]. Un autre travail important a également été rapporté par Kamat et ses collaborateurs où ils ont synthétisé des complexes de cobalt et de nickel de deux ligands insaturés de type Schiff à trinitrogène et ont étudié leurs puissances antibactériennes [40].

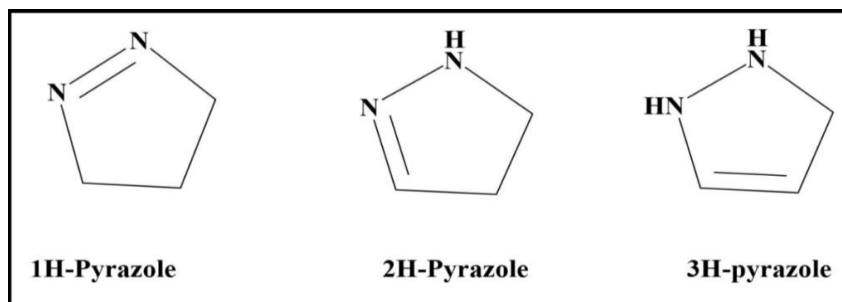
## I.5. Les pyrazoles

Le noyau pyrazole est un isomère structural de l'imidazole [41], le nom pyrazole provient du noyau pyrazole auquel on a ajouté un atome d'azoteazole. Les deux atomes d'azote possèdent des propriétés différentes : l'un se comportant comme celui de la pyridine peut subir une protonation en milieu acide ; l'autre possède la propriété de l'azote du pyrrole, le doublet participant à l'aromaticité du cycle. En nomenclature officielle, le motif pyrazole se nomme 1,2-diazole. Les réactions de substitutions électrophiles se font préférentiellement en position 4 et les attaques nucléophiles en position 3 et 5.



**Figure I.10** : Formule chimique de pyrazole.

Le pyrazole existe sous trois formes partiellement réduites, à savoir la 1-pyrazoline 2, la 2-pyrazoline 3 et la 3-pyrazoline 4 [42].



**Figure I.11** : Structure des pyrazoles.

Les pyrazoles diversement substitués par des groupements aromatiques et hétéroaromatiques possèdent de nombreuses activités biologiques, ce qui les rend particulièrement intéressants. Les différentes voies d'accès au noyau pyrazole ont subi de nombreuses modifications depuis les premières synthèses décrites par Knorr [43], Pechmann [44], ou Huisgen [45].

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

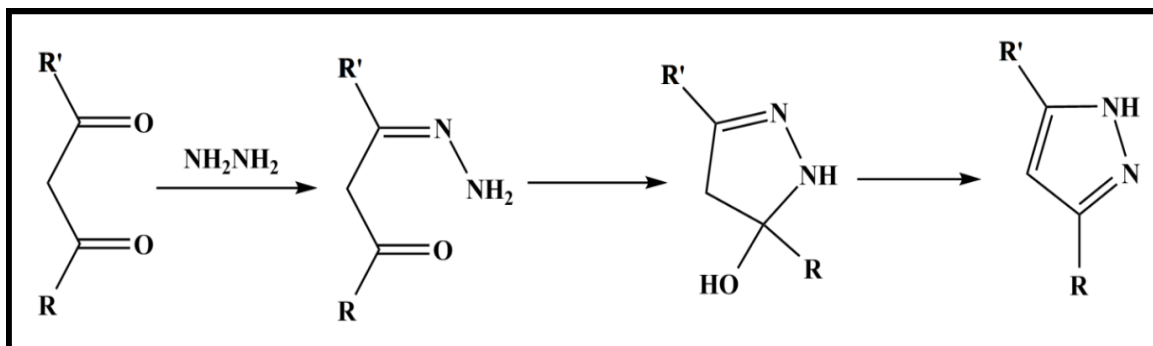


Schéma I.2 : Réaction générale de la Formation des pyrazoles.

## I.6. Propriétés des pyrazoles

Le pyrazole est un composé organique hétérocyclique caractérisé par un cycle à 5 chaînons de trois atomes de carbone et de deux atomes d'azote adjacents avec la formule moléculaire  $C_3H_4N_2$  masse molaire 68,08g/mol, point de fusion 66-70°C, point d'ébullition 186-188°C, basicité (PK = 2,5).

Il doit être obtenu sous forme des microcristaux à partir d'un mélange d'acétate d'éthyle/éther [46], ou solide stable à l'aire, et on pouvait le prévoir pour une molécule lipophile et neutre [47]. Généralement, les dérivés pyrazoliques sont solubles dans les solvants organiques courants (Diméthylsulfoxyde, méthanol, acétonitrile, l'éthère ou l'éthère de pétrole et l'eau) [48]. Ils sont stables à une température variable et avec un rendement varie selon la molécule synthétisée.

## I.7. Intérêt biologiques des pyrazoles

Les composés organiques ayant le noyau pyrazolique présentent plusieurs intérêts biologiques. Bien qu'ils sont connus en tant que médicaments, produits chimiques fongicides et agricoles.

### I.7.1. Activité antibactérienne et antimicrobienne

Les dérivés pyrazoliques ont été considérés comme des agents antimicrobiens ayant un effet bactéricides contre un large spectre de bactérie *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *staphylococcus aureus* [49]. Des chercheurs [50] ont montrés que les composés ayant le noyau pyrazolique sont efficaces contre les bactéries pathogènes et les spores bactériennes, mais également sur certaines bactéries responsables de toxi-infection alimentaire tels que *Escherichia coli*, *Pseudomonas aureus* et *Bacillus subtilis* ainsi d'autres produits possèdent une activité antibactérienne contre une gamme de bactéries, dont l'efficacité de l'activité antimicrobienne varie d'une bactérie à une autre selon les dérivés pyrazoliques [51].

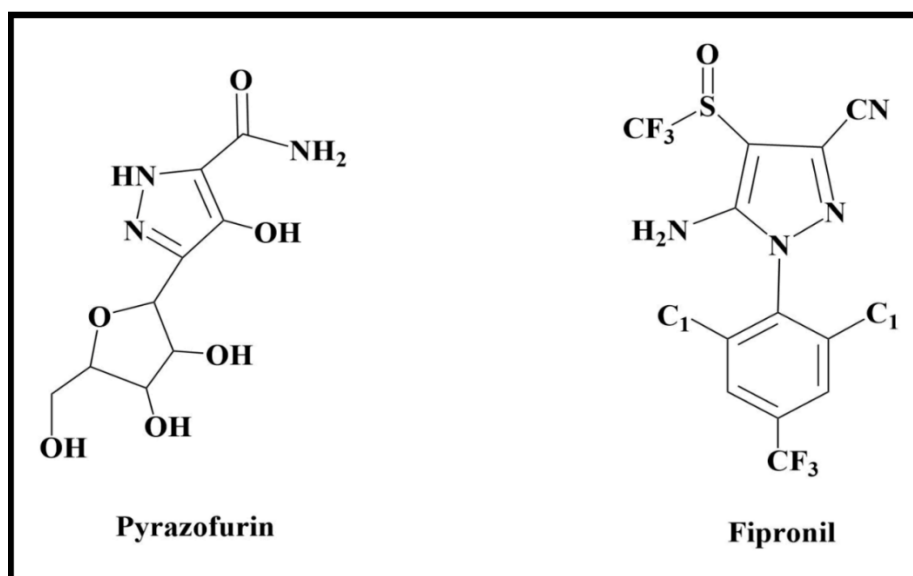


Figure I.12 : Exemples de dérivés pyrazoliques antimicrobiennes.

### I.7.2. Activité antifongique

Le pouvoir antifongique des dérivés pyrazoliques a été mis en évidence par nombreux chercheurs contre les champignons des plantes tels que *Gibberella zeae*, *Fusarium oxysporum* et *Cytosporam andshurua* [52], contre les levures tels que *Fusarium oxysporum*, *Saccharomyces cerevisiae* [53], d'autre espèces des champignons tels que *Aspergillus fumigatus*, *Penicillium italicum*, *Syncephalaxtrum racemosum* et *Candida albicans* [54].

Le composé ci-dessous a montré une activité antifongique significative *in vitro*, contre *C. albicans* et *C. neoformans* Ainsi qu'une activité antibactérienne marquée contre *K. pneumoniae* et *Escherichia coli* [55].

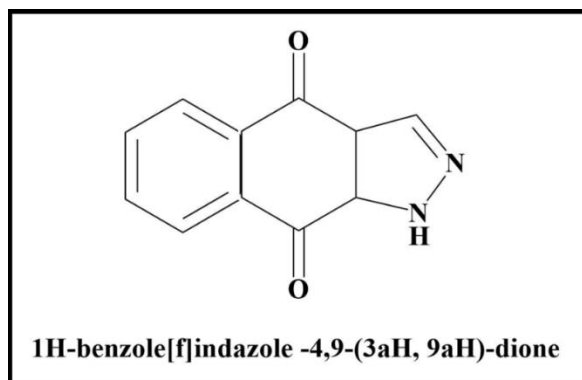


Figure I.13 : Structure d'un composé antifongique.

### I.7.3. Activité anticancéreuse

Les pyrazoles se trouvent dans la structure de plusieurs molécules biologiquement actives comme l'Allopurinol qui est utilisé dans le traitement de maladies liées aux articulations comme la goutte, l'Allopurinol inhibe l'enzyme Xanthine oxydase (XO) qui transforme l'Hypoxanthine et la Xanthine en acide urique, il possède également une activité anticancéreuse et antibactérienne [56].

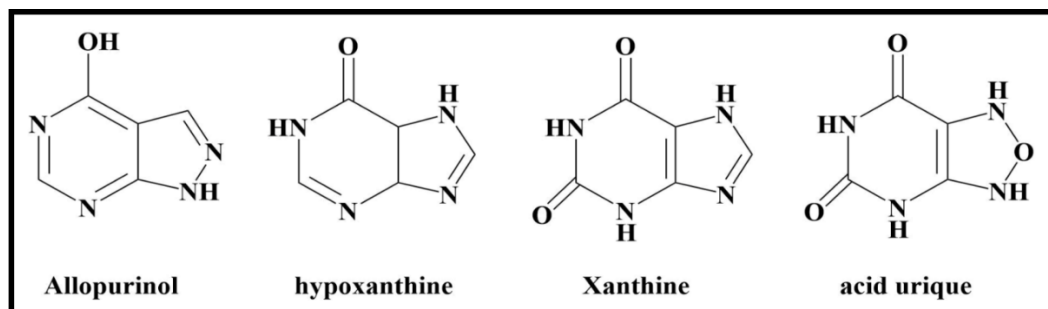


Figure I.14 : Exemples de composés anticancéreux.

### I.8. Les complexes à base de pyrazoles et leurs activités

L'objectif des recherches sur les complexes de métaux de transition avec les dérivés du pyrazole est dû aux leurs différentes propriétés. En tant que ligands, les pyrazoles ont suscité un intérêt considérable, principalement parce que leurs bases conjuguées (les pyrazolates) ne chélaient aux métaux dans une variété de modes de coordination (Figure I.16) et, en particulier, parce qu'ils sont des ligands pontants robustes [57]. D'autre part, les complexes pyrazolato ont été utilisés comme précurseurs pour le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) et ils ont des propriétés luminescentes [58].

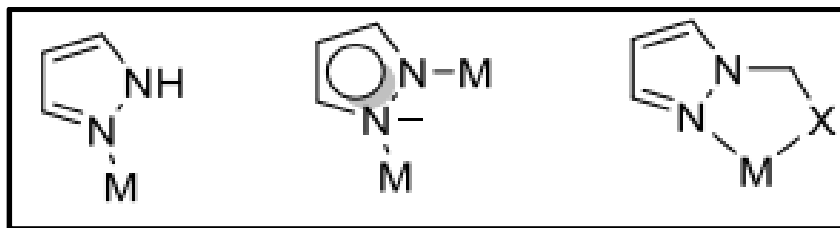


Figure I.15 : Modes de coordinations des pyrazoles.

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

S. David et al. [59] ont synthétisé quatre nouveaux complexes (ruthenium-DMSO-pyrazole). Le résultat du test de cytotoxicité *in vitro* a montré que deux complexes parmi eux (Figure I.16) présentent une cytotoxicité significative pour les cellules du cancer du sein.

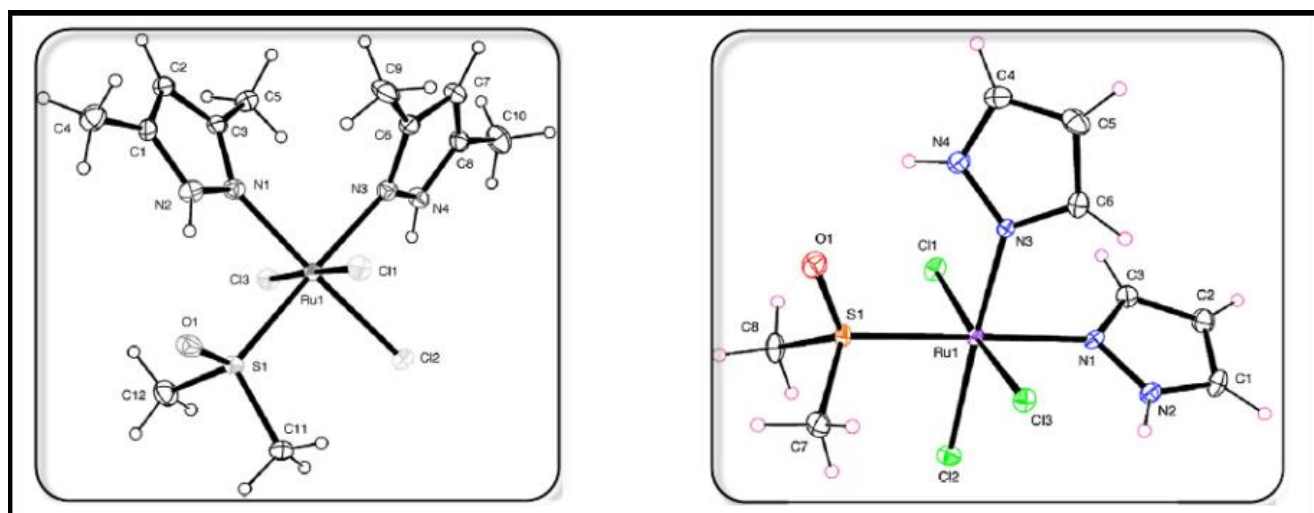
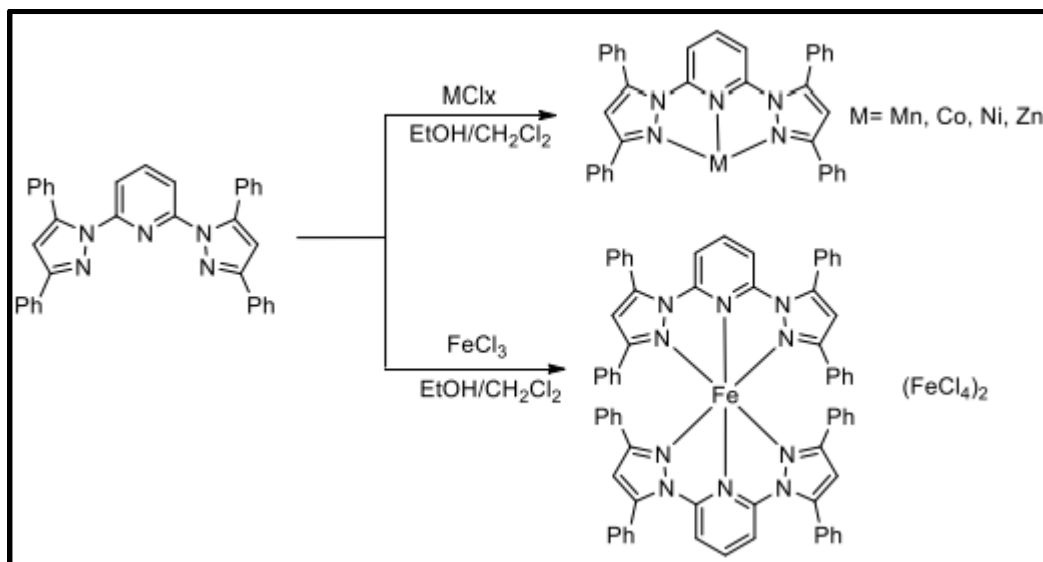


Figure I.16 : Structure de complexes anticancéreux.

Par ailleurs, d'autres structures cristallines de cinq complexes de métaux de transition de la première rangée d'un ligand de bis-pyrazolypyridine, ont été préparées par Jackson et collaborateurs [60]. Le ligand forme deux types de structures, un complexe avec le chlorure de Fe (II), et des complexes avec Mn (II), Ni (II), Co (II) et Zn (II), résultant de deux géométries différentes. Dans tous les cas, le ligand est tridenté mais le plan du cycle pyridine, se coordonnant avec le métal, est significativement déformé du plan des pyrazoles et du métal (schéma I.3).



**Schéma I.3 :** Synthèse de complexes à partir du ligand bis-pyrazolylpyridine.

L'intérêt que présentent les hétérocycles azotés est important en raison de leur présence dans des molécules naturelles et non naturelles ayant une activité biologique et une large application dans le domaine de la chimie de coordination. Les pyrazoles sont ainsi présents dans de nombreux produits pharmaceutiques avec un large éventail d'activités biologiques.

### Références

- [1] S. Rollas S. G. Küçükgülzel. *Molecules*, 12, 1910. (2007).
- [2] H. N. Doğan, A. Duran, S. Rollas et al. *Med. Sci. Res.* 26, 755. (1998).
- [3] R. Kalsi, M. Shrimali, T. N. Bhalla, J.P. Barthwal. *Ind. J. Pharm. Sci* 41, 353. (2006).
- [4] RM. Mohareb, D. H. Fleita, O. K. Sakka. *Molecules* 16, 16. (2011).
- [5] L. Popiołek, A. Biernasiuk, A. Malm. *Phosph. Sul, Sil. Rel. Ele*, 190(2), 251–260. (2015).
- [6] L. Popiołek, A. Biernasiuk, A. Malm. *J Hetero Chem.* 53(2), 479-486. (2016).
- [7] K. Sambathkumar, S. Jeyavijayan, et al *Spectro. Acta Part A : Mol. Bio. Spectro.* 147, 124. (2015).
- [8] N. Nacer. *Complexes Mononucléaires et Polynucléaires à base de Métaux de Transition, Synthèse et Caractérisation structurale. Mémoire de magistère. Université Mentouri de Constantine*, 59. (2011).
- [9] N. Messaoudia *Synthèse des hydrazides. Mémoire de Master. Université de Djelfa.* (2015).
- [10] L. Popiołek. *Med Chem Res.*, 26, 287. (2015).
- [11] L. M. Sousa, P.P. Corbi et al, *J. Mol. Struct.*, 15, 1097. (2015).
- [12] M. A. Rodrigues, I. M. Marzano et al, *Polyhedron.*, 98, 146. (2015).
- [13] S. U. Rehman et al, *Syn. React. Inorg. Met-Org. Nan-Met. Chem.*, 40, 847. (2010).
- [14] S. U. Rehman, Sadia Rehman et al, *J. Sau. Chem. Soc.*, 17, 353, (2013).
- [15] K. K. Narang, T. R. Rao et al, *Synth. React. Inorg. Met-Org Chem* 30, 931. (2000)
- [16] A. S. A. Zidan, *Synth React. Inorg. Met.-Org. Chem*, 34, 743. (2004).
- [17] P.G. Kulkarni, G.B. Avaji, S.A. Bagihalli, et al, *J. Coord. Chem.* 6, 481. (2009)
- [18] G. Puthilibai, S. Vasudevan, et al, *Spect. Acta-Part A: Mol. Bio. Spect*, 72 .796. (2009)
- [19] G.B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil. *Eur. J. Med. Chem.* 43, 2639-2649. (2008)
- [20] N. Chitrapriya, V. Mahalingam, et al. *Inorg. Chim. Acta*, 361.2841. (2008)
- [21] E. Keskioglu, A.B. Gunduzalp, S. Cete, et al, *Spectro Acta Part A*, 70 .634. (2008)
- [22] H. Katircioglu, Y. Beyati, B. Aslim, et al., *Inter. J. Microbio.*, 2(2) (2006).
- [23] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe et T. Tsumaki, *Ann. Chem. Pharm.*, 503, 84, (1933).
- [24] P. Pfeiffer, W. Offerman et H. Werner, *J. prakt. Chem.*, 159, 313, (1942).
- [25] E. N. Jacobsen, W. A. Zhang, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7063-7064, (1991).
- [26] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, Y. Gao, et al. *J. Org. Chem.*, 59, 1939-1942, (1994).
- [27] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. GAUSS. *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd edition, John Wiley & Sons, Editions (1987).
- [28] M. Matsumoto, K. Kuroda, L. *Tetrahedron* 22: 4437- 4440, (1981).

- [29] L. Wang, D. G. Guo et al, RSC Adv., 4, 58895, (2014).
- [30] N. Sinha, S. Jain, A.Thilekar, et al. Arkivoc., 4. (2005).
- [31] R. Narang, B. Narasimhan, and S. Sharma. Curr. Medi. Chem., 19, 569. (2012).
- [32] S. Mondal, B. Pakhira, A.J. Blake, et al. Polyhedron., 117, 327–337, (2016)
- [33] R.S. Nair, M. Kuriakose, V. Somasundaram, et al. Life. Sci. 116, 90–97, (2014).
- [34] P. Anitha, N. Chitrapriya, Y.J. Jang, et al. J. Photochem. Photobiol., A 129, 17, (2013).
- [35] A.M. Vijesh, A.M. Isloor, V. Prabhu, et al. Eur. J. Med. Chem., 45, 5460, (2010).
- [36] E. Meggers, Curr. Opin. Chem. Biol., 11, 287, (2007).
- [37] K. Jiao, Q.X. Wang, W. Sun, F.F. Jian, J. Inorg. Biochem., 99, 1369-1375, (2005).
- [38] C.R. Munteanu, K. Suntharalingam, Dalton Trans. 44, 13796, (2015).
- [39] P. Bera, P. Brandão, G. Mondal, et al. Polyhedron., 134, 230, (2017).
- [40] V. Kamat, A. Kotian, A. Nevrekar, et al. Inorg. Chim. Acta., 466, 625-631, (2017).
- [41] T. Eicher, S. Hauptmann, The Chemistry of Heterocycles, Edition George Thieme Verlag Stuttgart-New York, 179. (1995).
- [42] Md. J. Alam, O. Alam, P. Alam et al. Inter. J. Pharm. Sci. Res., 6, 1433. (2015).
- [43] L. Knorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 16, 2597. (1883).
- [44] H. V. Pechmann, Chem Ber, 31, 2950. (1898).
- [45] J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, Chem. Ber, 116, 3062. (1983).
- [46] C Fernandes, M, Leoner, G. Lurdes, et al, J. Organo. Chem., 760: 138-148. (2014).
- [47] S. Hassan, Journal of Medicinal Chemextry, 28, 256. (1985).
- [48] S. Hassan, Molecules, 18, 2683-2711. (2013).
- [49] M. Shridhar, M-I Arun, et al. J. Med. Chem. Pharm Chem, 4 (1), 43-52. (2012).
- [50] W. Jian, J.W Deyuhu, He M., Linhong et al. Chem. Cent. J., 6, 51. (2012).
- [51] N. Boussalah R, Touzani, F. Souna, et al. J. Saudi. Chem. Soc., 17, 17-21. (2013).
- [52] M.R. Sayed. Molecules., 16, 1834-1853. (2011).
- [53] V. K. Tandon; D. B. Yadav, et al. Bioorg. Med. Chem Let, 15, 3288T. (2005).
- [54] T. Nagametsu; T. Fujita, K. Endo. J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2000, 1, 33. (2000).
- [55] H. J. Roth, A. Liemann, Pharmaceutical Chemistry, Ed 2, Vol. 1, p.213. (1988)
- [56] A. Palomer, F. Cabre; J. Pascual, et al. J. Med. Chem. 45, 1402. (2002).
- [57] M. A. Halcrow, Dalton Trans., 2059-2073, (2009).
- [58] B. Hu, G. Gahungu et al, J. Phys. Chem. A., 111, 4965-4973. (2007).
- [59] S. David, R. S. Perkins et al, J. Inorg. Biochem., 111, 33-39. (2012).
- [60] M.T. Jackson, M. Spiegel, P.J. Farmer, et al. Inorganica Chimica Acta 1-12. (2017).



**CHAPITRE II :**  
**RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

### II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la synthèse et la caractérisation par spectroscopie infra-rouge et diffraction des rayons X, de deux nouveaux complexes symétriques et dissymétriques de cobalt à base de dérivés d'aroylhydrazones (2-aminobenzohydrazide (lig1) et 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2)), ainsi que leurs propriétés biologiques (antibactérienne). La méthode générale suivie pour obtenir des complexes de base de schiff consiste de synthétiser la base de schiff tout d'abord, puis la réagir avec les métaux de transition, mais nous n'avons pas pu obtenir la base de schiff, alors nous avons préparé le complexe 1 selon la synthèse in situ [1].

### II.2. Appareillages et méthodes d'analyse

#### II.2.1. Spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

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

#### II.2.2. Diffraction par rayons X sur monocristal

Les données cristallographiques ont été effectuées sur un diffractomètre APEXII, Bruker-AXS avec un rayonnement Mo  $K\alpha$  monochromaté graphite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) à 150 (1) K en utilisant la technique de balayage  $\varphi / \omega$  [2]. Les structures ont été résolues à l'aide de méthodes directes et de la synthèse des différences de Fourier successives (SHELXS-2014), et affinés en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice complète sur F2 avec des paramètres thermiques anisotropes pour tous les atomes autres que l'hydrogène (SHELXL- 2014). [3] Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir des cartes de Fourier de différence, affectées de facteurs de déplacement isotropes et incluses dans les cycles de raffinement final en utilisant des contraintes géométriques. Les parcelles moléculaires ont été réalisées avec le programme Mercury [4]. Les calculs géométriques ont été réalisés avec PLATON [5].

### II.3. Synthèse du complexe $[Co^{III} (L'-O) (acac)] \cdot H_2O$ (complexe1)

#### II.3.1 Mode opératoire

Le ligand 2-aminobenzohydrazide (0.2 mmol, 0.0302g) est ajouté à (0.1 mmol, 0.0281g) de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  dans le DMF en présence d'acétylacétone. Le mélange est soumis à une agitation magnétique à température ambiante et laissé sous lente évaporation pour la cristallisation. Après une semaine, on filtre la solution et on obtient un précipité sous forme de poudre cristalline de couleur rose clair. La solution filtrée donne des cristaux bruns après 2 mois. (Schéma II.1).

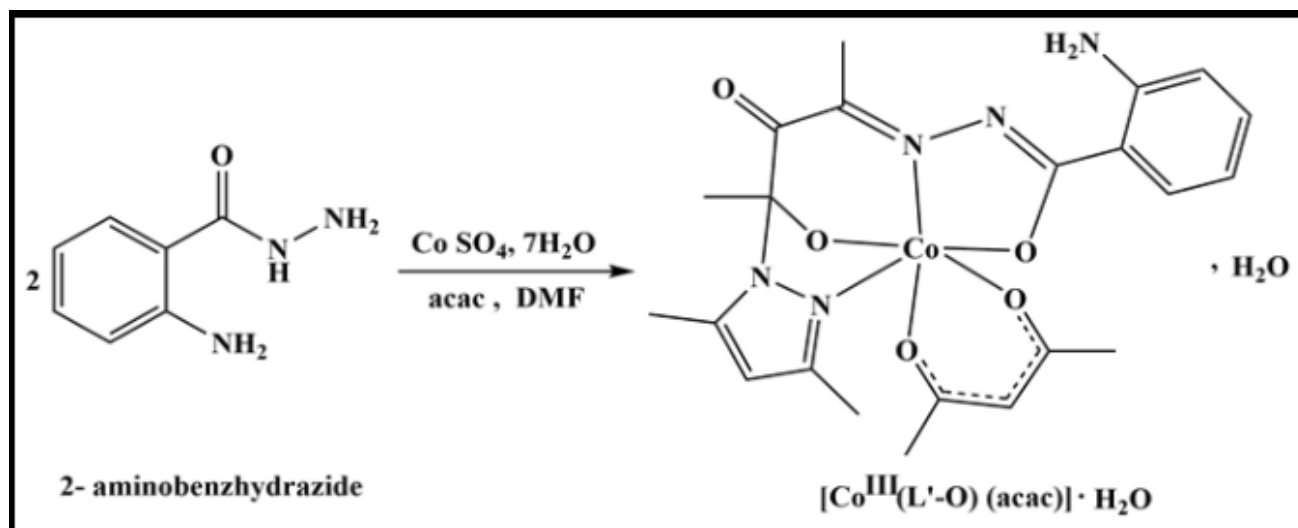


Schéma II.1: Synthèse du complexe  $[Co^{III} (L'-O) (acac)] \cdot H_2O$ .

La formation du ligand  $H_2L'$  peut être expliquée par une condensation de l'hydrazide de départ avec le premier groupement carbonyle de l'acétylacétonate donnant une base de schiff ( $HL$ ). Le deuxième carbonyle de cette molécule s'est lié avec une molécule de diméthylpyrazole ( $dmpz$ ) qui s'est formée par condensation des deux groupements carbonyles d'une autre molécule d'acétylacétone avec le groupement hydrazine ( $NH_2-NH_2$ ) provenant de l'hydrazide de départ. La formation de ce ligand est accompagnée par sa coordination avec le cobalt qui a subi à son tour une oxydation de  $Co^{II}$  à  $Co^{III}$ . Cependant, la charge du complexe est neutralisée par la coordination d'une molécule d'acétylacétone. L'évaporation lente de la solution conduit à une oxydation du fragment méthylène  $-CH=$  de l'acétylacétone dans le complexe, en groupement céto  $-C(=O)-$ , formant ainsi le complexe  $[Co^{III} (L'-O) (acac)]$  (Schéma II.2).

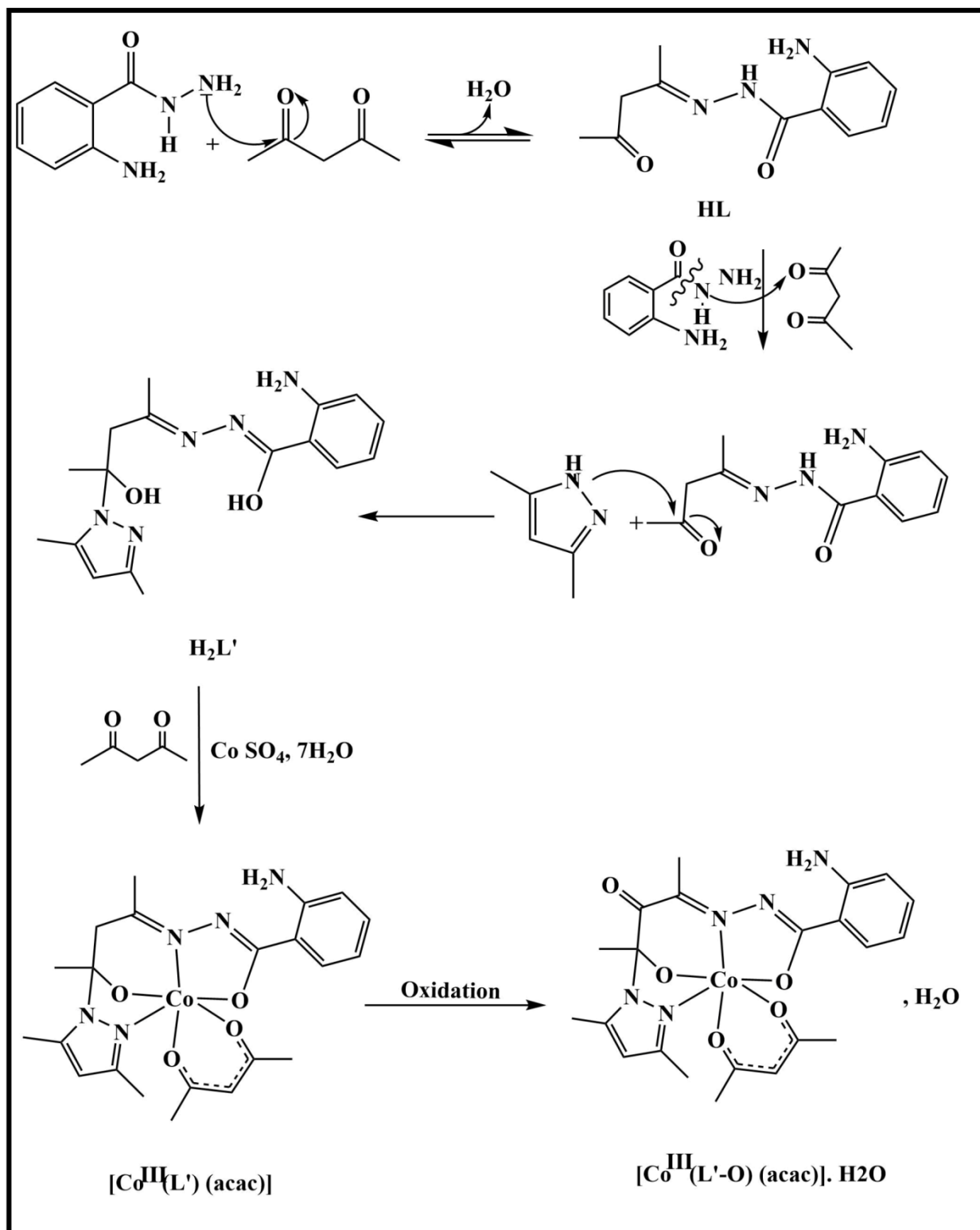
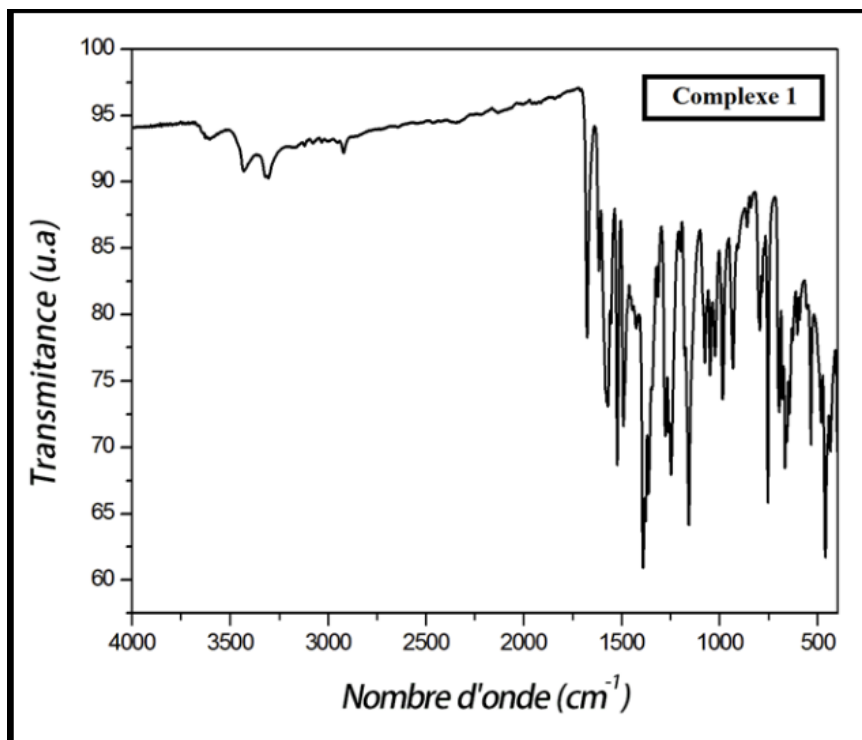


Schéma II.2 : Mécanisme réactionnel proposé pour la formation du complexe 1.

## II.3.2. Caractérisations du complexe 1

### II.3.2.1. La spectroscopie IR

Le spectre IR du complexe 1 montre une série de bandes d'absorption (**Figure II.1**).



**Figure II.1** : Le spectre IR du complexe 1.

Ces bandes d'absorption sont rassemblées dans le tableau (**II.1**) donné ci-dessous.

**Tableau II.1** : bandes d'absorption d'IR caractéristiques du complexe 1.

Fonctions	Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
$\nu$ (O-H)	3615	faible et large
$\nu$ (N-H)	3435,3307	faible
$\nu$ (C-H) (aromatique)	2923	faible
$\nu$ (C=O)	1674	moyenne
$\nu$ (C=N) (pyrazole)	1572	moyenne
$\nu$ (C=C)	1521	moyenne
$\nu$ (C=N-O)	1486	moyenne
$\nu$ (C-N)	1392	forte
$\nu$ (C-O)	1153	forte
$\nu$ (N-N)	1050	moyenne
$\nu$ (Co-O)	529	moyenne
$\nu$ (Co-N)	460	forte

Le spectre infrarouge montre une forte bande d'absorption près de  $1572\text{ cm}^{-1}$ , indiquant la présence du groupe azométhine (C=N), caractéristique de la base de schiff [6]. On observe une bande d'intensité moyenne à  $1521\text{ cm}^{-1}$  indique la vibration d'élongation de la double liaison dans le cycle aromatique (C=C), tandis qu'une autre bande d'intensité forte à  $1153\text{ cm}^{-1}$  est due à la de la liaison (C-O). Une bande à  $1674\text{ cm}^{-1}$  est également observée, résultant de la vibration d'élongation de la liaison (C=O) sur le carbone central de méthylène du ligand (L-O).

D'autre part, On observe un faible pic à  $2923\text{ cm}^{-1}$  a été enregistré, attribué à la vibration d'élongation aromatique (C-H), Une forte bande a également été observée autour de  $1392\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration d'élongation de la liaison (C-N). Enfin, deux bandes ont été identifiées à  $529\text{ cm}^{-1}$  et  $460\text{ cm}^{-1}$ , spécifiques respectivement aux liaisons (Co-O) et (Co-N) [7].

### II.3.2.2. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

L'étude préliminaire de diffraction des rayons X a établi que le composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 (2) du système triclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a = 9.857(5)\text{ \AA}$ ,  $b = 11.582(5)\text{ \AA}$ ,  $c = 12.523(5)\text{ \AA}$  et le volume de  $1324.3(10)\text{ \AA}^3$ .

La collection des intensités diffractées a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $2.615^\circ$  -  $27.219^\circ$ .

Sur la totalité des réflexions enregistrées (20110), seules 5827 réflexions satisfaisant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues pour la résolution structurale, le modèle cohérent à l'unité asymétrique pour le composé est rapidement obtenu les atomes d'hydrogène ont été placés par calcul géométrique par contre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés par Fourier différence puis affinés initialement en utilisant les contrainst sur les distances O - H ( $\text{\AA}$ ), H...H ( $\text{\AA}$ ).

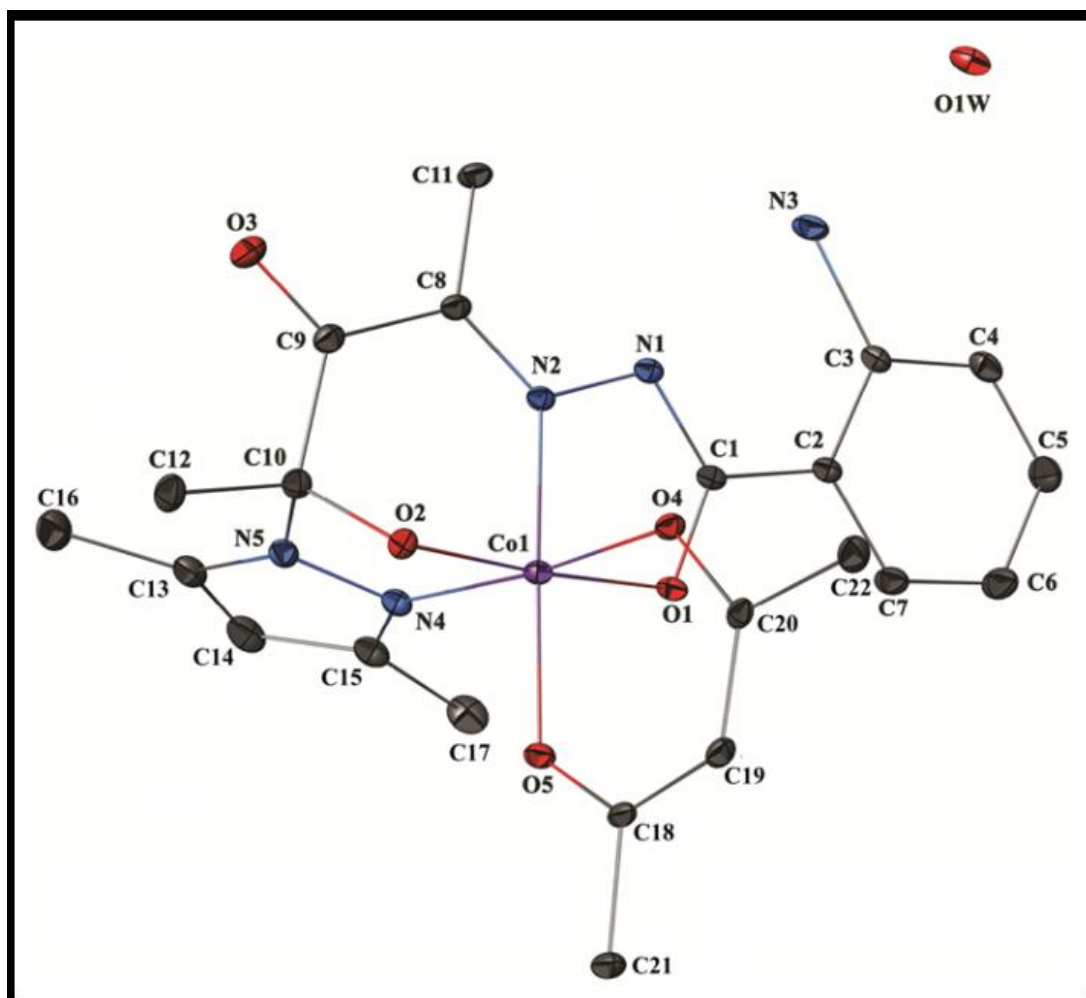
L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de confiance satisfaisants non pondéré R de 0.038 % et pondéré  $R_w$  de 0.104 % avec une estimé de la variance de  $1.060\text{ \AA}$  à ce stade d'affinement, une synthèse Fourier différence révèle des pics  $\Delta\rho_{\min}$  et  $\Delta\rho_{\max}$  de  $-0.236$  ;  $0.300\text{ e/\AA}^{-3}$  respectivement.

Le tableau (II.2).ci-dessous résume les résultats de l'analyse cependant, les coordonnées atomiques suivis par leurs écarts types et leurs facteurs d'agitation thermiques, les distances interatomiques, les principaux angles des liens, les valeurs des angles de torsion et la géométrie des liaisons hydrogène sont consignés dans les tableaux classifiés en annexe.

**Tableau II.2 :** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe 1.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Co N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>
Masse moléculaire	517.42 g/mol
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace (N°)	P-1 (2)
Paramètre de maille	a = 9.857(5) Å b = 11.582(5) Å c = 12.523(5) Å $\alpha = 77.623(5)^\circ$ $\beta = 76.723(5)^\circ$ $\gamma = 74.745(5)^\circ$
Volume	1324.3(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
d <sub>c</sub>	1.298 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	540
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	APEXII, Bruker-AXS
Température	293(2) K
Réflexions mesurées	20110
Réflexions indépendantes	5827
réflexions I>2σ(I) ; Rint	4812 ; 0.0211
θmin - θmax	2.615° – 27.219°
h ; k ; l	-12/12; -14/14; -15/16
<b>Affinement</b>	
R1(all data) ; wR2(all data)	0.049 ; 0.112
R1(obs data) ; wR2(obs)	0.038 ; 0.104
S (GooF)	1.060
Réflexions	5827
Paramètres	321
Min ; max. resd. dens	-0.236 ; 0.300 e/Å <sup>-3</sup>

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



**Figure II.2 :** ORTEP du complexe  $[Co^{III}(L'-O)(acac)].H_2O$ .

Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 25% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons pertinents de la sphère de coordination (**Figure II.3**) de l'ion  $Co^{III}$  rassemblées dans le (**tableau II.3**) indiquent une déformation légère dans la géométrie octaédrique.

Tableau II.3 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Le complexe [Co <sup>III</sup> (L-O) (acac)]. H <sub>2</sub> O		
Distance (Å)	Co1 - O2	1.872(2)
	Co - N2	1.886(2)
	Co1 - O4	1.887(2)
	Co1 - O1	1.892(2)
	Co1 - O5	1.899(1)
	Co - N4	1.906(2)
Angle (°)	O1 Co O4	87.19°
	O4 Co O2	90.47°
	O2 Co N4	83.12(7)°
	N2 Co O5	173.29(7) °
	N4 Co O1	99.01(7)°

En effet, l'angle N2 Co O5 est un peu loin de 180° (173.29(7) °) et la valeur des angles O1 Co O4 et O4 Co O2 de 87.19° s'approche de 90°, mais les angles O2 Co N4 et N4 Co O1 sont un peu loin de valeurs 83.12(7)° et 99.01(7)° respectivement.

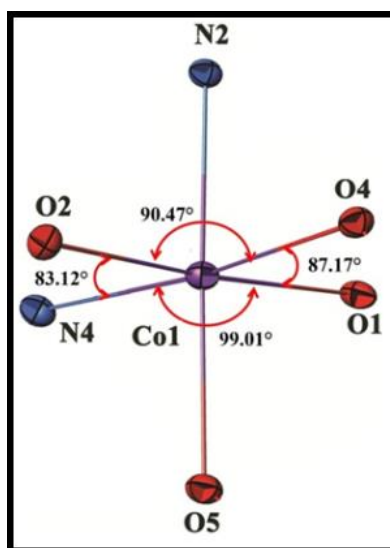
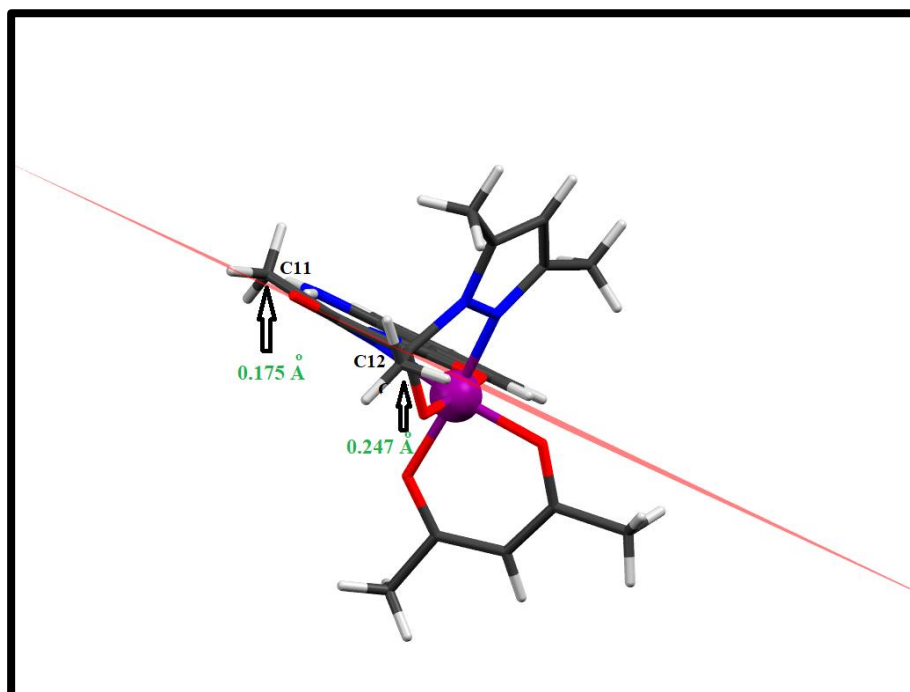


Figure II.3 : représentation de différents angles dans la sphère de coordination.

Les distances Co-O (acac) [Co1 - O4 et Co1 - O5] sont très proches, des valeurs 1.887(2) Å et 1.899(1) Å respectivement et similaires à celles qui sont citées en littérature pour des complexes de Co<sup>III</sup> contenant l'acétylacétone [8]. Presque les mêmes valeurs sont observées pour les deux autres distances Co-O (ligand) [Co1 - O1 et Co1 - O2] qui sont respectivement 1.892(2) Å et 1.872(2) Å. Les distances Co-N ne sont pas loin des valeurs marquées pour les distances Co-O d'où la distance Co-N2 (imine) est d'une valeur de 1.886(2) Å, mais la distance Co-N 4 (dmpz) est un peu plus longue de la valeur 1.906(2) Å ce qui correspond à la distance Co-N (dmpz) dans des complexes pareils [9].

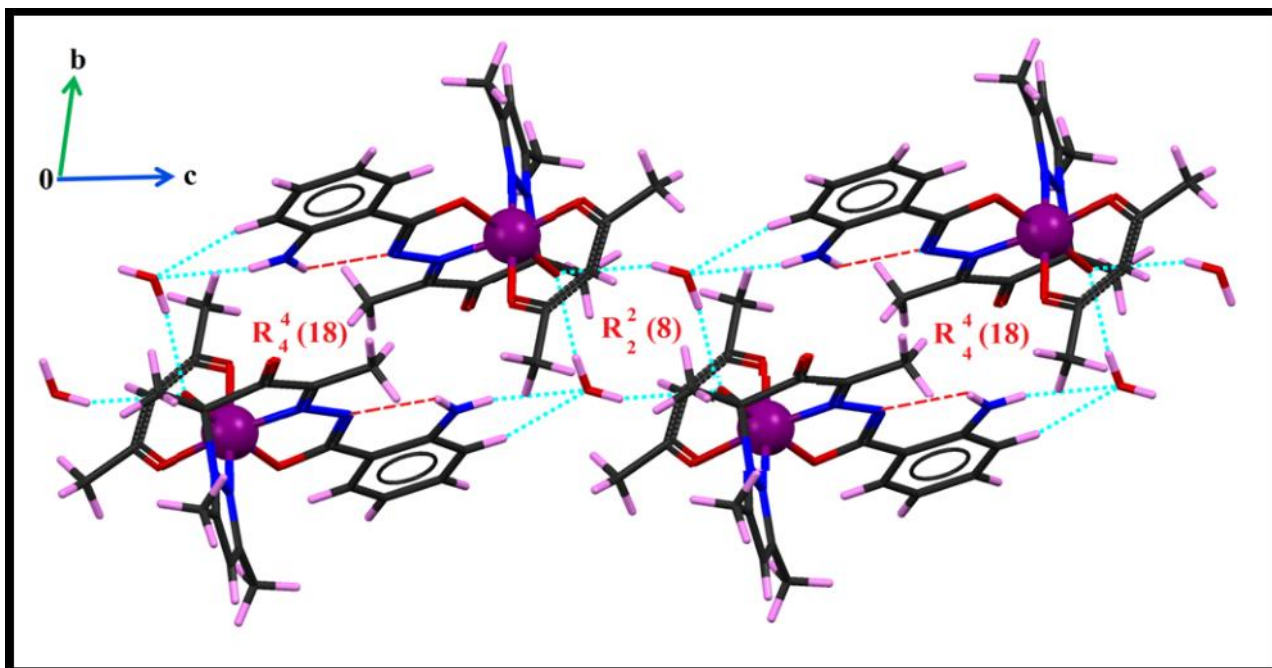
La molécule de l'acétylacétone de la base de schiff a perdu sa planéité au niveau des deux groupements méthyle, le carbone C11 du premier méthyle se trouve au-dessus du plan C8 C9 C10 à une distance de 0.174 Å, tandis que le carbone C12 du deuxième méthyle est au-dessous du même plan à une distance de 0.247 Å. Cette déviation résulte d'un changement de type d'hybridation du carbone C8. En effet, à l'état initial, il était SP<sup>2</sup> avant qu'il fasse une quatrième liaison avec la molécule diméthylpyrazole et devenu SP<sup>3</sup>. (Figure II.4).



**Figure II.4 :** Le non planéité de la base de schiff.

L'empilement cristallin de la structure se présente sous forme de doubles chaînes monodimensionnelles disposées parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  (Figure II.5). Chaque chaîne est constituée des entités mononucléaires [Co<sup>III</sup> (L'-O) (acac)] précédemment décrites et des molécules d'eau de solvation. La majorité des liaisons hydrogène sont établies par la molécule d'eau, sauf une liaison intramoléculaire de type N-H...N entre le groupement amino et l'atome N1 de la base de schiff.

Chaque molécule d'eau est reliée à trois monomères par deux liaisons hydrogène fortes de type O-H...O et une liaison hydrogène modérée de type N-H...O. Par l'effet du centre d'inversion, ces liaisons se présentent sous forme de cycles  $R_2^2(8)$  et  $R_4^4(18)$  donnant naissance à des doubles chaînes qui se développent suivant l'axe  $\vec{c}$ . Les paramètres caractéristiques de ces liaisons sont rassemblés dans le (tableau II.4).



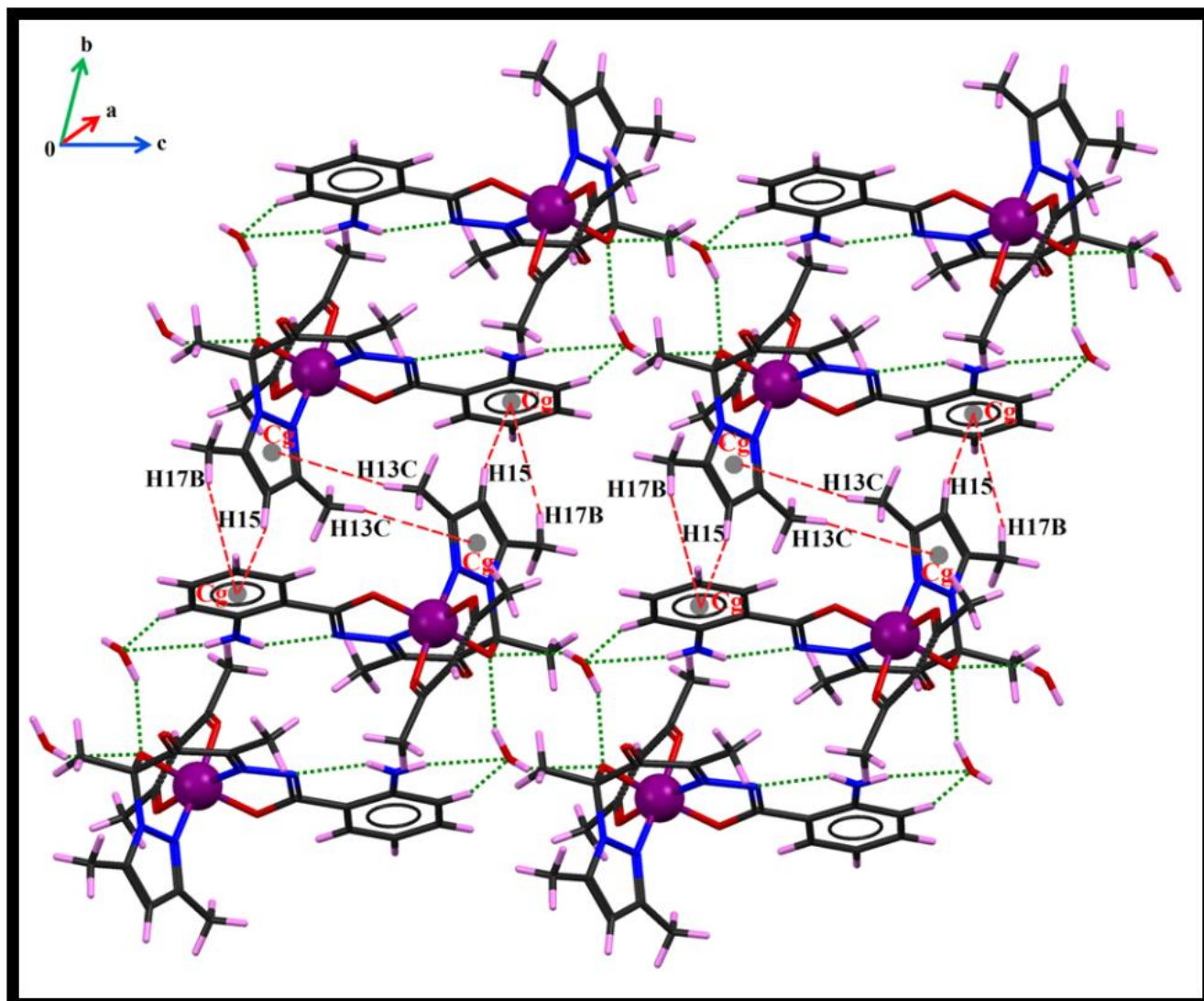
**Figure II.5 :** Représentation d'un fragment de chaîne monodimensionnelle du complexe 1. Les pointillés rouges représentent les liaisons hydrogène intramoléculaires et les verts représentent les autres liaisons intermoléculaires.

**Tableau II.4:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du complexe 1

Liaisons	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1W-H1W...O2 <sup>i</sup>	2.1200	2.846(3)	143.00
O1W-H2W...O 2 <sup>ii</sup>	2.2800	3.014(2)	145.00
N3-H3A... N1	2.14(2)	2.717(3)	126.8(19)
N3-H3B...O1W <sup>iii</sup>	2.34(2)	3.136(3)	168(3)

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

Des faibles interactions (**Figure II.6**) de types C-H... $\pi$  relient les doubles chaînes dans la structure suivant l'axe par les liaisons C13-H13C...  $\pi$  (dmpz) [d (H13C-Cg) : 3.365 Å avec un angle C13-H13C...Cg : 170.08°], C15-H15...  $\pi$  (phénylamine) [d(H15-Cg): 3.045 Å avec un angle C15-H15... Cg: 145.54°], et C17-H7B...  $\pi$  (phénylamine) [d(H17B-Cg): 3.153 Å avec un angle C17-1117B... Cg: 155°], et la liaison C17-1117A...  $\pi$  (acac) [d(H17A-Cg): 3,732 Å avec un angle C17-H17A... Cg: 122.06°] selon l'axe  $\vec{a}$ .



**Figure II.6** : L'empilement cristallin du complexe.

Les pointillés rouges représentent les interactions C-H...  $\pi$

## II.4. Synthèse du complexe $[\text{Co}^{\text{II}} (\text{DHBH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (complexe 2)

### II.4.1. Mode opératoire

Dans un bécher, on ajoute (0.2 mmol, 0.0336g) du ligand lig2 à (0.1 mmol, 0.0237g) du sel ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) le mélange est dissous dans ( $\text{MeOH}/ \text{H}_2\text{O}$ ) et laissé à l'air libre pour la cristallisation. Quelques semaines après, des cristaux de couleur rose apparaissent (**Schéma II.3**).

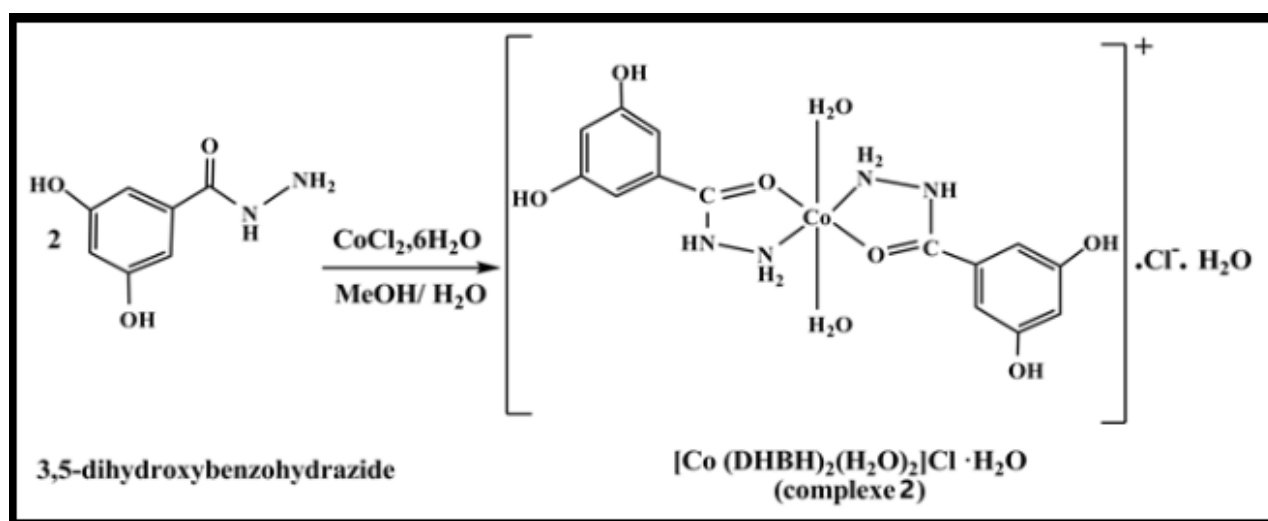


Schéma II.3 : Synthèse du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}} (\text{DHBH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

### II.4.2. Caractérisations du complexe 2

#### II.4.2.1. La spectroscopie IR

Le spectre IR du complexe 2 montre une série de bandes d'absorption (**Figure II.7**).

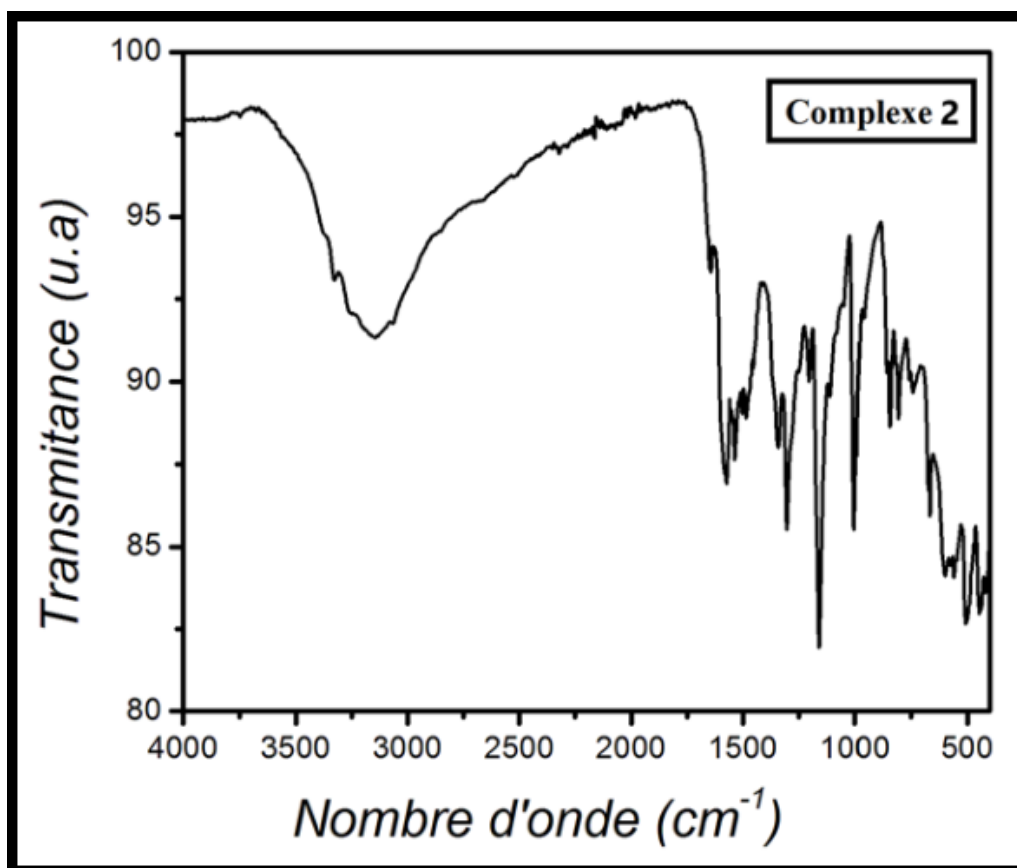


Figure II.7 : Spectre IR du complexe 2.

Ces bandes sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : bandes d'absorption d'IR caractéristiques du complexe 2.

Fonctions	Bandes d'absorption (cm)	Intensité
$\nu$ (O-H)	3336	faible
$\nu$ (NH <sub>2</sub> )	3272	faible
$\nu$ (N-H)	3151	moyenne et large
$\nu$ (-NH-CO-)	1645	faible
$\nu$ (C=C)	1496, 1542, 1579	moyenne
$\nu$ (N-N)	1163	forte
$\nu$ (Co-O)	508	moyenne
$\nu$ (Co-N)	443	moyenne

Le spectre infrarouge montre une intense bande d'absorption relativement large à  $3151\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de la liaison N-H correspondant aux groupes amine. Une bande d'intensité faible à  $3336\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations correspondant au groupe hydroxyle (O-H), tandis qu'une autre à  $3272\text{ cm}^{-1}$  suggère un groupe amine primaire ( $\text{NH}_2$ ) [10]. On observe ainsi une bande d'intensité forte à  $1163\text{ cm}^{-1}$  correspondant à une vibration d'élongation liaison (N-N) indiquant la présence d'un groupe hydrazine. Trois bandes d'intensité moyenne aux environs de 1436, 1542 et  $1579\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre, elles correspondent respectivement aux bandes de vibration d'élongation de la double liaison aromatique (C=C) [11]. Enfin, les bandes à  $508\text{ cm}^{-1}$  et  $443\text{ cm}^{-1}$  moyenne, confirment la coordination du cobalt avec des atomes d'oxygène (Co-O) et d'azote (Co-N).

### II.4.2.2. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

L'étude préliminaire de diffraction des rayons X a établi que le composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 (2) du système Triclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a = 8.0157(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 8.9733(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 9.2539(5)\text{ \AA}$  et un volume de  $537.15(5)\text{ \AA}^3$ .

La collection des intensités diffractées a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de  $2.582^\circ$  -  $28.344^\circ$ .

Sur la totalité des réflexions enregistrées (9885), seules 2661 réflexions satisfaisant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues pour la résolution structurale, le modèle cohérent à l'unité asymétrique pour le composé est rapidement obtenu les atomes d'hydrogène des cycles phényles ont été placés par calcul géométrique par contre les atomes d'hydrogène les molécules d'eau ont été localisés par Fourier différence puis affinées initialement en utilisant les contraintes sur les distances O - H ( $\text{\AA}$ ), H...H ( $\text{\AA}$ )

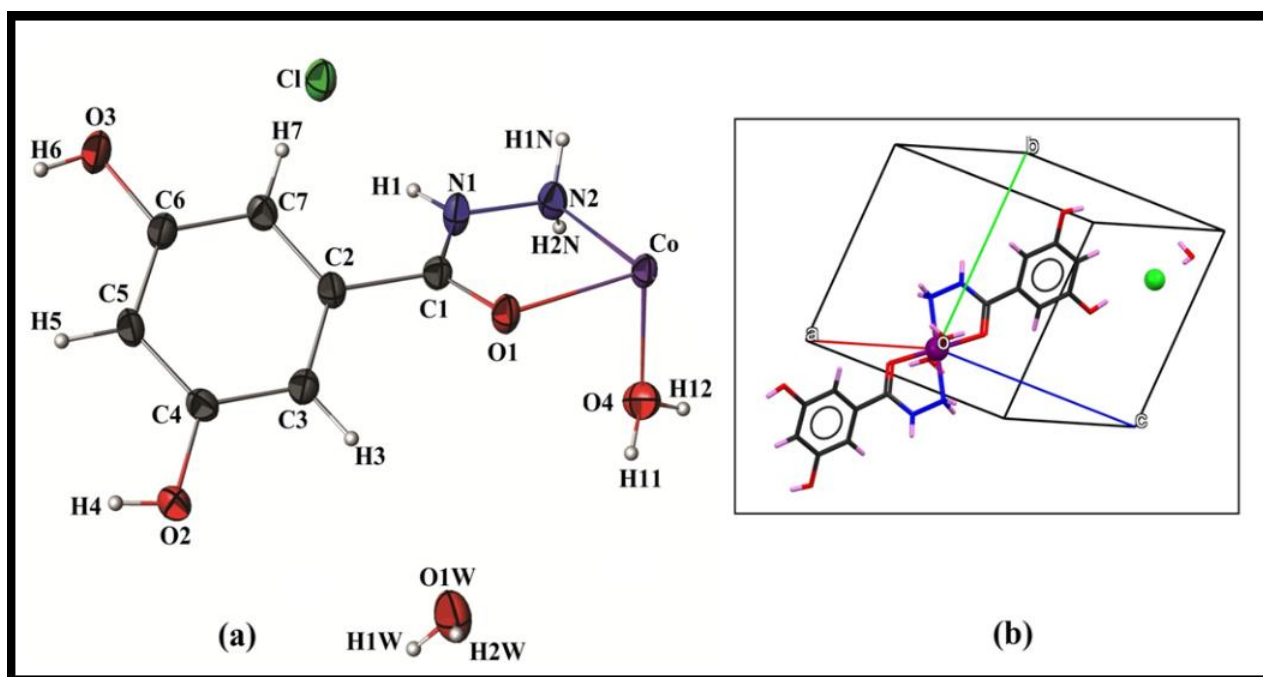
L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de confiance satisfaisants non pondéré R de 0.0273 % et pondéré  $R_w$  de 0.0706 % avec une estimation de la variance de  $1.070\text{ \AA}$  ce stade d'affinement, une synthèse Fourier différence révèle des pics  $\Delta\rho_{\min}$  et  $\Delta\rho_{\max}$  de  $-0.281$  ;  $0.327\text{ e/\AA}^{-3}$  respectivement.

Le tableau (II.6).ci-dessous résume les résultats de l'analyse cependant, les coordonnées atomiques suivies par leurs écarts types et leurs facteurs d'agitation thermiques, les distances interatomiques, les principaux angles des liens, les valeurs des angles de torsion et la géométrie des liaisons hydrogène sont consignés dans les tableaux classifiés en annexe.

**Tableau II.6 :** Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe 2.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Cl C <sub>0.5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Masse moléculaire	269.10 g/mol
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace (N°)	P-1 (2)
Paramètre de maille	a = 8.0157(4) Å b = 8.9733(4) Å c = 9.2539(5) Å α = 90.309(2)° β = 113.370(2)° γ = 115.8060(10)°
Volume	537.15(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
d <sub>c</sub>	1.664 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	277
<b>Condition d'enregistrement</b>	
Diffractomètre	APEXII, Bruker-AXS
Température	296(2) K
Réflexions mesurées	9885
Réflexions indépendantes	2661
réflexions I>2σ(I) ; R <sub>int</sub>	2291 ; 0.02
θ <sub>min</sub> - θ <sub>max</sub>	2.582° - 28.344°
h ; k ; l	-10/10 ; -11/11 ; -12/12
<b>Affinement</b>	
R1(all data) ; wR2(all data)	0.0347 ; 0.0742
R1(obs data) ; wR2(obs)	0.0273 ; 0.0706
S (GooF)	1.070
Réflexions	2661
Paramètres	157
Min ; max. resd. dens	-0.281 ; 0.327 e/Å <sup>-3</sup>

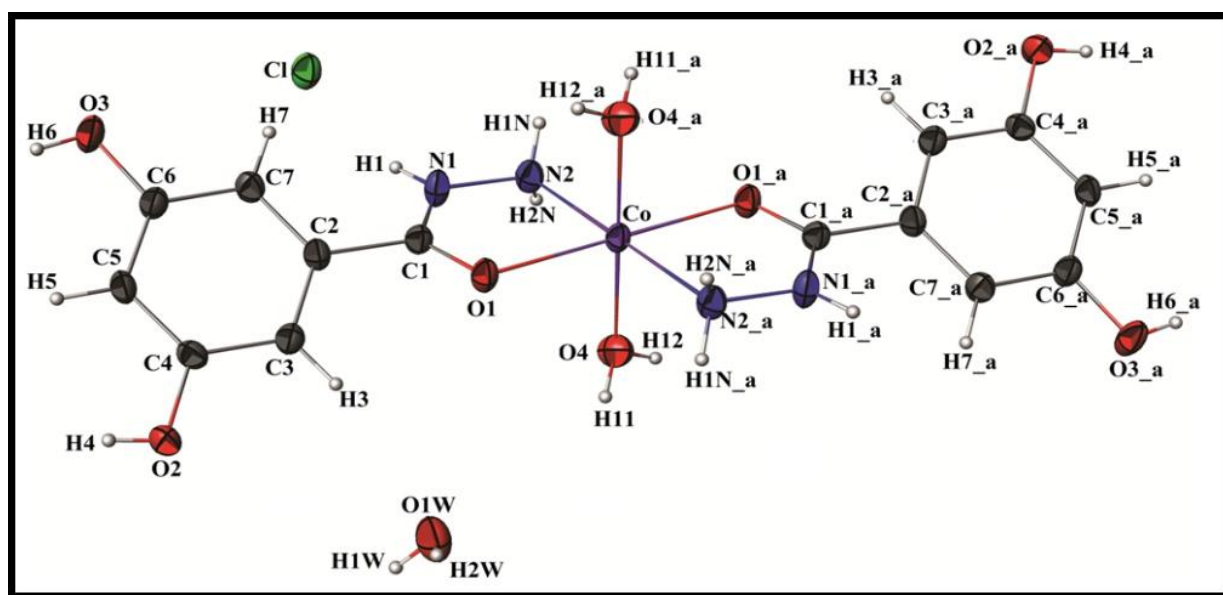
La structure du complexe 2 qui est un monomère, est constituée d'une entité cationique centrosymétrique où l'ion métallique se trouve sur un centre d'inversion et occupe les sommets de la maille, une entité anionique chlorure et une molécule d'eau de solvation (**Figure II.8 (b)**).



**Figure II.8 :** (a) représentation de l'unité asymétrique du complexe 2.

(b) représentation de composé dans la maille.

Deux molécules du ligand lig2 sont coordonnées dans les positions équatoriales en formant deux cycles chélatés à cinq via les atomes N et O, et les deux molécules d'eau dans les positions axiales complètent la sphère de coordination autour de l'atome central  $\text{Co}^{\text{II}}$  qui est dans un environnement octaédrique de type  $\text{N}_2\text{O}_4$  (**Figure II.9**).

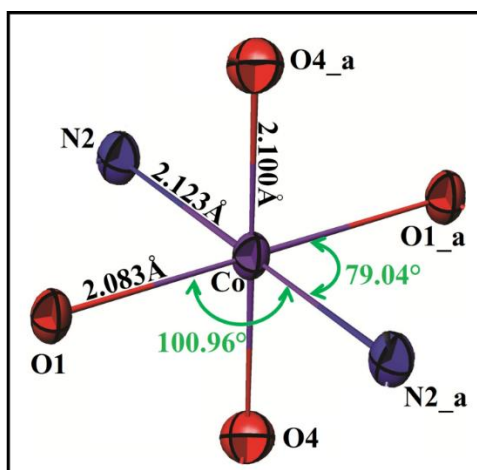


**Figure II.9 :** ORTEP du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}} (\text{DHBH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

Les longueurs de liaisons dans la structure sont comparables aux structures similaires [12-13], mais les valeurs des longueurs de liaisons et des angles pertinents de la sphère de coordination (**Figure II.10**) de l'ion  $\text{Co}^{\text{II}}$  rassemblées dans le (**Tableau II.7**) indiquent une géométrie octaédrique légèrement déformée. En effet, les distances autour du centre métallique sont de la même grandeur cv prennent les valeurs de 2.0834 (13) à 2.1227(15) Å .Tandis que la distance Co-O4 de valeur 2.1003 (16) Å est un peu plus longue par rapport aux longueurs de liaisons connues dans la littérature entre le métal et l'oxygene de la molécule d'eau en position axial [12-13]. Concernant les angles, l'angle O4 Co O4 est égal à 180° mais les valeurs des angles O1 Co N2\_a O1 \_a Co O4 de 100.96 (6)° et les angles N2 Co O1 et N2\_a Co O1 \_a de 79.04 (6)° s'éloignent de 90°.

**Tableau II.7 :** Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Le complexe $[\text{Co}^{\text{II}} (\text{DHBH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$		
<b>Distance (Å)</b>	Co O1	2.0834 (13)
	Co O4	2.1003 (16)
	Co O4	2.1227(15)
<b>Angle (°)</b>	O1 Co N2_a	100.96 (6)
	N2 Co O1	79.04 (6)



**Figure II.10 :** La sphère de coordination autour de l'ion métallique.

Le ligand lig2 a perdu sa planéité après la complexation à cause de la rotation des plans des cycles aromatiques autour des liaisons C-C qui les relient aux atomes d'amide C dans les fragments aroyle (**Figure II.11**). L'angle diedre entre le cycle chélatant à cinq liaisons et le cycle aromatique est 36.15°.

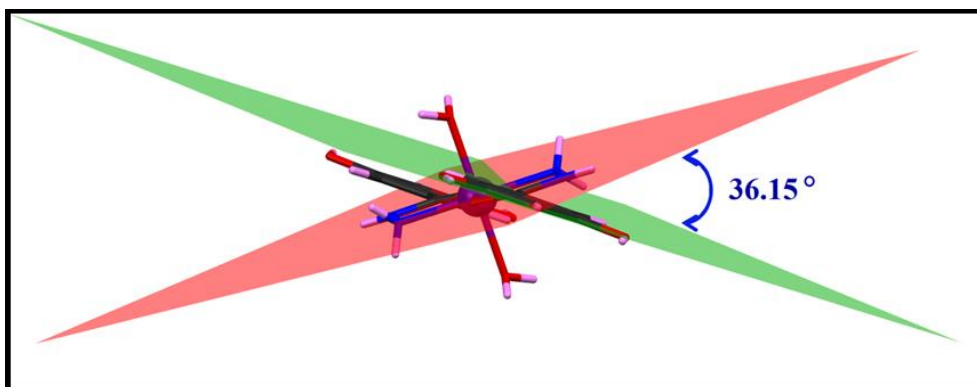


Figure II.11 : L'angle dièdre dans le complexe 2.

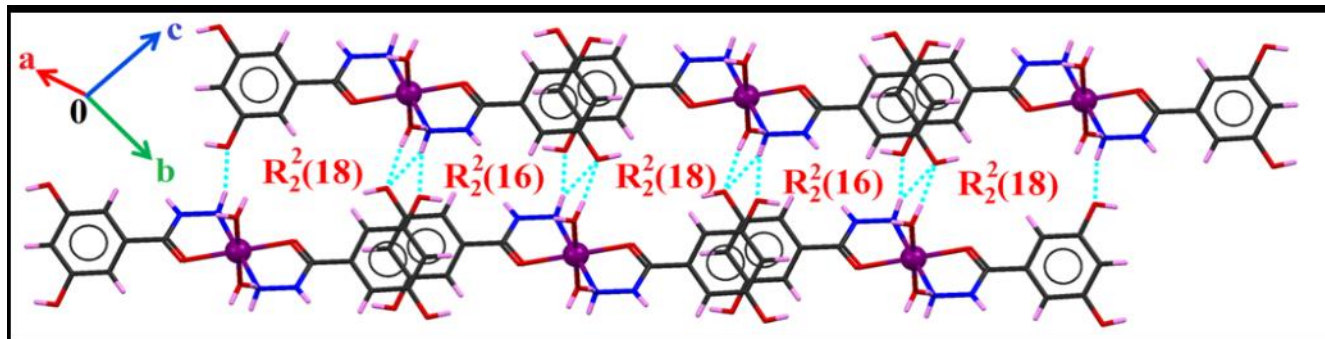
La présence de l'ion chlorure et la molécule d'eau de solvation dans la structure a révélé une richesse en liaisons hydrogène avec ces différents types (**Tableau II.8**). L'ion chlorure est responsable de la majorité des liaisons deux liaisons avec les deux atomes azote du groupement hydrazide, une avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau de solvation, une autre avec l'oxygène O2 du groupement hydroxy et la dernière avec l'oxygène O4 de la molécule d'eau de la sphère de coordination. La molécule d'eau fait trois liaisons, deux liaisons fortes de type O-H...O et une modérée de type O-H...Cl, sans oublier la liaison bifurquée entre l'oxygène de la molécule d'eau participante à la sphère de coordination, l'azote N2 du groupement hydrazide et les deux oxygènes des groupements hydroxy.

Tableau II.8 : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 2.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1—H1...C11	0.85(2)	2.45(2)	3.2648(14)	163.0(17)
N2—H1N...C11 <sup>i</sup>	0.80(3)	2.58(3)	3.374(3)	169.4(16)
O1W—H1W...O1 <sup>ii</sup>	0.80	2.22	2.997(2)	164
N2—H2N...O2 <sup>ii</sup>	0.857(17)	2.396(19)	3.009(2)	128.8(19)
O1W—H2W...C11 <sup>iv</sup>	0.73	2.50	3.2266(2)	175
O2—H4...C11 <sup>v</sup>	0.77(2)	2.30(2)	3.0500(15)	168(2)
O3—H6...O1W <sup>vi</sup>	0.806(19)	1.89(2)	2.684(2)	170(2)
O4—H11...C11 <sup>vii</sup>	0.79	2.38	3.1414(17)	161
O4—H12...O3 <sup>vii</sup>	0.82	2.00	2.806(2)	160

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

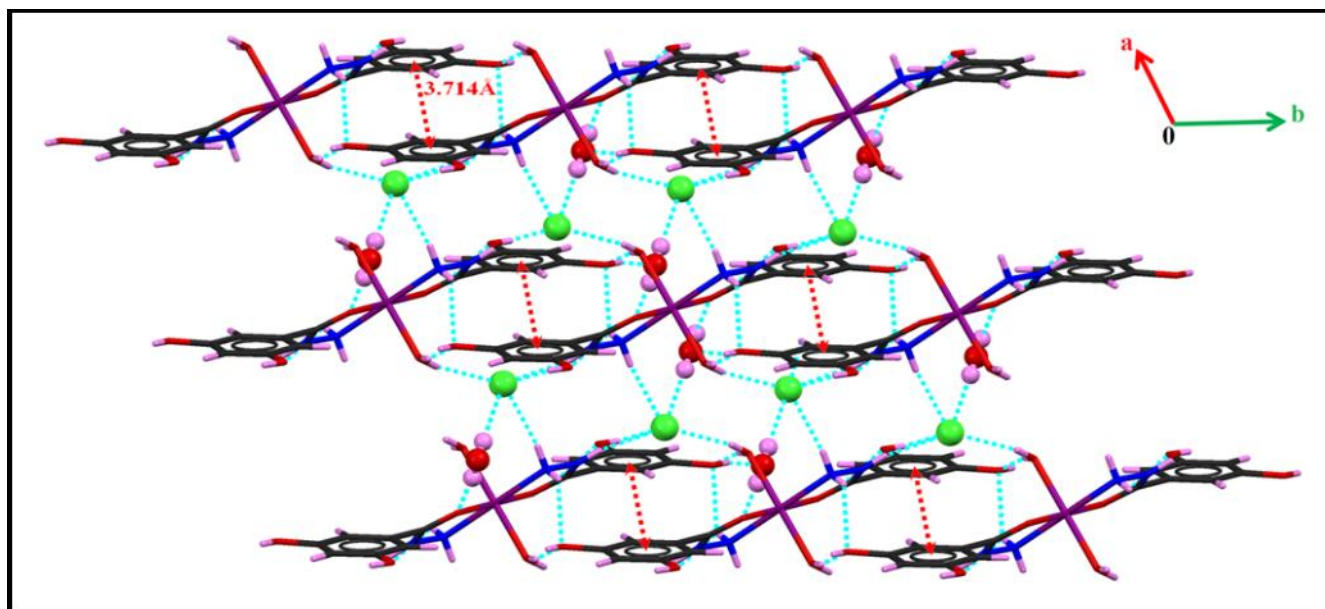
La structure peut être décrite comme des couches cationiques unidimensionnelles infinies engendrées par des liaisons hydrogène formant des cycles  $R_2^2(18)$  et  $R_2^2(16)$  qui se développent parallèlement au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  (Figure II.12).



**Figure II.12 :** Présentation des couches cationiques dans la structure du complexe 2.

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

Du point de vue supramoléculaire, la connexion dans le cristal est assurée essentiellement par les liaisons hydrogène établies par l'ion chlorure et la molécule d'eau de solvation ainsi que les interactions faibles de type  $\pi - \pi$  stacking entre les cycles aromatiques des double couches cationiques avec une distance de 3.714 Å (Figure II.13).



**Figure II.13 :** Projection du complexe 2 sur le plan (001): les liaisons hydrogène (vert) et les interactions  $\pi - \pi$  stacking (rouge).

### II.5. Activité antibactérienne

Les bioactivités ont été étudiées en utilisant la méthode de la diffusion sur puits d'agar [14]. Des souches bactériennes âgées de deux à huit heures dans une colonne contenant approximativement 10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup> unités formant des colonies (UFC)/ml ont été utilisées dans ce test. Les puits ont été creusés dans les médias à l'aide d'un foreur métallique stérile avec des centres au moins 24 mm. La concentration recommandée (100 µl) de l'échantillon d'essai 1mg/ml dans du DMSO a été introduite dans les puits correspondants. D'autres puits complétés par le DMSO et un médicament antibactérien de référence, la gemamicine ont servi de témoins négatifs et positifs, respectivement. Les plaques ont été incubées immédiatement à 37° C pendant 20 h. L'activité a été déterminée en mesurant le diamètre des zones montrant une inhibition complète (mm). L'inhibition de la croissance a été comparée avec le médicament standard. Afin d'éliminer tout rôle participant du DMSO dans le criblage biologique, des études séparées ont été réalisées avec les solutions seules du DMSO et elles n'ont montré aucune activité contre les souches bactériennes.

L'étude de propriétés biologiques a été réalisée sur le complexe 1, ainsi que l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig2) seulement à cause du faible rendement du complexe 2.

Le complexe 1 et l'hydrazide Lig 1 ont été étudiés pour leurs bioactivités contre divers micro-organismes disponibles. Ces micro-organismes comprennent des bactéries gram-positives et gram-négatives ainsi que des espèces sélectionnées de champignons. La bactérie Gram négative sélectionnée est *Escherichia coli*, la souche bactérienne Gram positive sélectionnée est *Staph aureus* et les deux champignons sont le *Candida albican* et l'*Aspergillus Brasiliensis*. (**Figure II.14**).

Cette étude montre que le complexe 1 a une activité antibactérienne moins importante par rapport à son hydrazide de départ (lig1) qui a été déjà testé par Rehman et al. [15] (**Tableau II.9**).

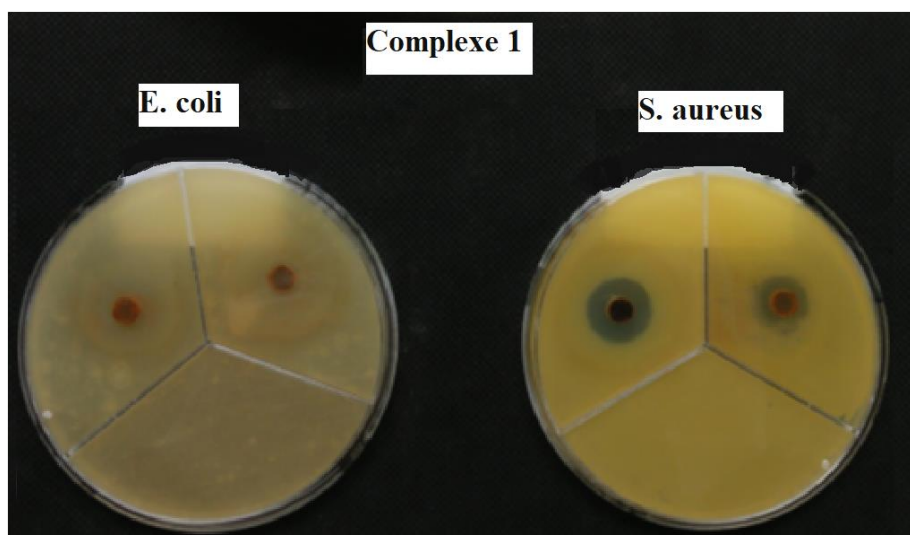


Figure II.14 : Antibiogramme du S.aureus et E.coli.

L'hydrazide 3,5-dihydroxybenzhydrazide (lig2) ayant le même squelette de l'hydrazide lig 1 avec une différence au niveau des substituants des cycles aromatiques n'a montré aucune activité, donc la présence du groupement -NH<sub>2</sub> dans l'hydrazide lig1 semble d'une grande importance du fait qu'il permet d'accroître le potentiel antimicrobien [16]. On remarque aussi que le complexe n'a aucune activité sur les champignons sélectionnés. (Tableau II.9).

Tableau II.9 : Zones d'inhibition en (mm) pour les composés\* lig1, lig2 et complexe 1.

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

\*concentration 1mg/ml

- Hautement actif : zone d'inhibition >12mm.
- Modérément actif : zone d'inhibition entre 9 et 12mm.
- Peu actif : zone d'inhibition entre 6 et 9mm.
- Inactif : zone d'inhibition < 6mm.

Il est donc intéressant de remarquer que le complexe 1 est actif sur les staphylocoques que sur les souches de la famille entérobactéries. Cette différence peut être liée à la structure de la paroi de

## Chapitre II || Synthèse, caractérisation et étude des complexes

---

ces deux familles de bactéries : l'enveloppe cellulaire des entérobactéries (Gram négatif) est plus complexe que celle de staphylocoques (gram positif) qui ne possèdent pas de membrane externe. C'est en particulier cette dernière qui confère aux bactéries à Gram négatif leur imperméabilité par rapport aux bactéries à Gram positif [17].

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

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

### Références

- [1] D. F. Hassan, J. Nah. Univ., 13 (2), 32-39. (2010).
- [2] Bruker APEXII et SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2007).
- [3] G.M. Sheldrick, Acta Cryst., C71, 3. (2015).
- [4] (a) C. F. Macrae, P. R. Edgington et al, J. Appl. Cryst., 39, 453-457. (2006).
- [5] A. L. Spek, Acta Cryst., D65, 148-155. (2009).
- [6] A. A. Ahmed, S. A. BenGuzzi., A. A. EL-Hadi, J. Science and Its Applications. (2007).
- [7] R. Dualé, les selections une collection des techniques de l'ingénieur, Spectrométries, 2<sup>ème</sup> édition. Paris. (2013).
- [8] S.E.Nefedov, T.O.Denisova, Russ.J.Inorg. Chem., 51, 1496. (2006).
- [9] M. F. Iskander, A. M. El-aggan, et al, Inorganica Chimica Acta, 14, 167-17. (2000).
- [10] P. Ghoshi, Tapas. K. Mukhopadbyay, Asit. R. Sarkar, Transition Met, Chem, 9, 46-48. (1984).
- [11] K. K. Narang, V. P. Singh and D. Bhattacharya, Transition Met Chem. 22,333-337. (1997).
- [12] D. A. Gianolio, M. Lanfranchi et al, Inorg. Chim. Acta., 309, 91-102. (2000)
- [13] K. Srinivasan, S. Giovindarajan, W. T. A. Harrison, Inorg. Chem. Com., 12, 619-621. (2009).
- [14] A. Rahman, M. I. Choudhary et al, The Netherlands. (2001).
- [15] S. U. Rehman, S. Rehman et al, J. Saudi. Chem. Soc. (2011).
- [16] B. Ahamad, M. Yusuf, Ind. J. Chem., 241. (2010).
- [17] V.Lorian, Antibiotics in Laboratory Medecine, 3<sup>rd</sup> ed. Lippincott William & Wilkins, (1991).

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et caractérisé deux complexes mononucléaires à base de cobalt avec des hydrazides, telles que la 2-aminobenzohydrazide et 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

L'hydrazide 2-aminobenzohydrazide autant que ligand et l'acétylacétone comme coligand, et sulfate de cobalt II sont utilisés comme réactifs de départ pour la préparation du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}} (\text{L}'\text{-O}) (\text{acac})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

L'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide autant que ligand et chlorure de cobalt II sont utilisés comme réactifs de départ pour la préparation de complexe  $[\text{Co}^{\text{II}} (\text{DHBH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les analyses réalisées par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X ont révélé des informations cruciales sur la configuration et la stabilité de ces complexes, La connexion supramoléculaire au sein de chaque structure qui est assurée par des interactions du type O-H...O, N-H...N, N-H...O, C-H...O et CH... $\pi$  dans le cas du complexe  $[\text{Co}^{\text{III}} (\text{L}'\text{-O}) (\text{acac})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , et O-H...O, N-H...N, N-H...O, O-H...N, C-H...O et CH... $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$  stacking dans le cas du complexe  $[\text{Co}^{\text{II}} (\text{DHBH})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

On peut aussi voir clairement le potentiel du complexe 1 en tant que candidat pour le développement de nouvel agent antibactérien. Ces résultats ouvrent la voie à des recherches futures qui pourraient explorer davantage les mécanismes d'action de ces complexes et leur efficacité contre diverses souches bactériennes. En intégrant ces complexes dans des études pharmacologiques, nous pourrions non seulement enrichir notre compréhension des interactions entre les métaux et les biomolécules, mais aussi contribuer à la lutte contre la résistance croissante aux antibiotiques. Ainsi, ce travail ne se limite pas à une simple caractérisation chimique, mais s'inscrit dans une démarche plus large visant à innover dans le domaine de la médecine et de la biotechnologie. Les perspectives offertes par ces complexes de cobalt pourraient transformer notre approche des traitements antibactériens, rendant ce domaine de recherche d'une importance capitale pour la santé publique.



# ANNEXES

## Données cristallographiques

## Complexe 1

Tableau I : données cristallographiques

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

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.6631 (2)	0.76349 (17)	0.45851 (15)	0.0418 (4)
C2	0.7583 (2)	0.73963 (18)	0.53879 (16)	0.0446 (4)
C3	0.7171 (2)	0.77779 (19)	0.64401 (17)	0.0493 (5)
C4	0.8216 (3)	0.7514 (2)	0.7110 (2)	0.0672 (7)
H4	0.7965	0.7762	0.7802	0.081*
C5	0.9582 (3)	0.6909 (3)	0.6777 (2)	0.0806 (8)
H5	1.0247	0.6757	0.7239	0.097*
C6	0.9994 (3)	0.6516 (3)	0.5753 (2)	0.0842 (9)
H6	1.0926	0.6098	0.5526	0.101*
C7	0.8992 (3)	0.6760 (2)	0.5081 (2)	0.0642 (6)
H7	0.9262	0.6491	0.4398	0.077*
C22	0.8160 (3)	1.0624 (3)	0.1808 (2)	0.0654 (6)
H16A	0.7320	1.1265	0.1917	0.098*
H16B	0.8767	1.0849	0.1117	0.098*
H16C	0.8667	1.0490	0.2408	0.098*
C20	0.7730 (2)	0.9485 (2)	0.17786 (15)	0.0448 (4)
C19	0.8552 (2)	0.8708 (2)	0.10538 (18)	0.0581 (6)

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

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0521 (11)	0.0349 (9)	0.0356 (9)	-0.0109 (8)	-0.0010 (8)	-0.0058 (7)
C2	0.0552 (12)	0.0391 (10)	0.0375 (9)	-0.0103 (9)	-0.0043 (8)	-0.0071 (8)
C3	0.0646 (13)	0.0432 (11)	0.0409 (10)	-0.0140 (10)	-0.0072 (9)	-0.0092 (8)
C4	0.0870 (18)	0.0720 (16)	0.0483 (12)	-0.0129 (14)	-0.0206 (12)	-0.0198 (12)
C5	0.0823 (19)	0.101 (2)	0.0660 (17)	-0.0117 (17)	-0.0331 (15)	-0.0200 (16)
C6	0.0633 (16)	0.112 (2)	0.0736 (18)	0.0062 (16)	-0.0208 (14)	-0.0313 (17)
C7	0.0645 (15)	0.0758 (17)	0.0495 (12)	-0.0017 (12)	-0.0116 (11)	-0.0207 (12)
C22	0.0592 (14)	0.0859 (18)	0.0573 (14)	-0.0365 (13)	0.0016 (11)	-0.0130 (12)
C20	0.0358 (9)	0.0634 (13)	0.0352 (9)	-0.0130 (9)	-0.0097 (7)	-0.0022 (9)
C19	0.0358 (10)	0.0926 (18)	0.0471 (11)	-0.0182 (11)	0.0021 (8)	-0.0199 (12)
C18	0.0338 (10)	0.0814 (16)	0.0374 (10)	0.0005 (10)	-0.0088 (8)	-0.0202 (10)
C21	0.0498 (13)	0.134 (3)	0.0687 (16)	-0.0070 (15)	0.0015 (12)	-0.0587 (18)

C17	0.120 (3)	0.0474 (14)	0.091 (2)	-0.0023 (16)	-0.0362 (19)	-0.0020 (14)
C15	0.0884 (18)	0.0439 (12)	0.0479 (12)	-0.0191 (12)	-0.0078 (11)	-0.0064 (10)
C14	0.113 (2)	0.0561 (15)	0.0652 (16)	-0.0431 (16)	-0.0051 (15)	-0.0065 (12)
C13	0.0761 (16)	0.0663 (16)	0.0517 (13)	-0.0381 (13)	0.0072 (11)	-0.0161 (11)
C16	0.083 (2)	0.107 (2)	0.094 (2)	-0.0548 (19)	-0.0014 (17)	-0.0217 (19)
C12	0.0578 (14)	0.0847 (18)	0.0626 (15)	-0.0164 (13)	-0.0202 (12)	-0.0057 (13)
C10	0.0481 (11)	0.0515 (12)	0.0455 (11)	-0.0135 (9)	-0.0067 (9)	-0.0059 (9)
C9	0.0456 (11)	0.0514 (12)	0.0582 (13)	-0.0108 (10)	-0.0026 (9)	-0.0100 (10)
C8	0.0458 (11)	0.0438 (11)	0.0475 (11)	-0.0114 (9)	0.0030 (8)	-0.0104 (9)
C11	0.0517 (13)	0.0713 (16)	0.0597 (14)	-0.0113 (11)	0.0108 (10)	-0.0246 (12)
N4	0.0589 (10)	0.0431 (9)	0.0376 (8)	-0.0119 (8)	-0.0063 (7)	-0.0074 (7)
N5	0.0536 (10)	0.0519 (10)	0.0453 (9)	-0.0183 (8)	-0.0016 (8)	-0.0118 (8)
N2	0.0446 (9)	0.0377 (8)	0.0355 (8)	-0.0113 (7)	0.0002 (6)	-0.0074 (6)
N1	0.0502 (9)	0.0439 (9)	0.0366 (8)	-0.0114 (7)	-0.0008 (7)	-0.0097 (7)
N3	0.0765 (15)	0.0810 (15)	0.0470 (11)	0.0031 (12)	-0.0093 (10)	-0.0325 (11)
O1	0.0531 (8)	0.0468 (8)	0.0354 (7)	-0.0006 (6)	-0.0065 (6)	-0.0134 (6)
O2	0.0447 (7)	0.0484 (8)	0.0381 (7)	-0.0130 (6)	-0.0065 (6)	0.0015 (6)
O1W	0.1104 (15)	0.0549 (10)	0.0484 (9)	-0.0122 (10)	-0.0052 (9)	-0.0130 (8)
O4	0.0411 (7)	0.0477 (8)	0.0418 (7)	-0.0116 (6)	0.0023 (6)	-0.0086 (6)
O5	0.0520 (8)	0.0584 (9)	0.0394 (7)	-0.0057 (7)	-0.0034 (6)	-0.0175 (6)
O3	0.0483 (10)	0.1095 (16)	0.0922 (14)	0.0055 (10)	-0.0118 (9)	-0.0415 (12)
Co1	0.04265 (16)	0.04062 (16)	0.03192 (14)	-0.00718 (11)	-0.00145 (10)	-0.00691 (10)

Tableau IV : Paramètres géométriques (Å, °)

C1—O1	1.291 (2)	C14—C13	1.372 (4)
C1—N1	1.332 (3)	C13—N5	1.353 (3)
C1—C2	1.464 (3)	C13—C16	1.492 (4)
C2—C7	1.399 (3)	C12—C10	1.510 (3)
C2—C3	1.416 (3)	C10—O2	1.380 (3)
C3—N3	1.346 (3)	C10—N5	1.500 (3)
C3—C4	1.407 (3)	C10—C9	1.555 (3)
C4—C5	1.360 (4)	C9—O3	1.209 (3)
C5—C6	1.389 (4)	C9—C8	1.491 (3)
C6—C7	1.378 (4)	C8—N2	1.296 (3)
C22—C20	1.498 (3)	C8—C11	1.491 (3)
C20—O4	1.273 (2)	N4—N5	1.366 (3)
C20—C19	1.385 (3)	N4—Co1	1.9063 (18)
C19—C18	1.379 (3)	N2—N1	1.376 (2)
C18—O5	1.259 (3)	N2—Co1	1.8858 (16)
C18—C21	1.513 (3)	O1—Co1	1.8922 (15)
C17—C15	1.486 (4)	O2—Co1	1.8720 (15)
C15—N4	1.327 (3)	O4—Co1	1.8870 (15)
C15—C14	1.387 (4)	O5—Co1	1.8985 (14)
O1—C1—N1	122.52 (18)	O3—C9—C10	120.5 (2)
O1—C1—C2	117.98 (18)	C8—C9—C10	120.03 (18)
N1—C1—C2	119.51 (17)	N2—C8—C9	118.68 (18)
C7—C2—C3	118.5 (2)	N2—C8—C11	122.7 (2)
C7—C2—C1	117.26 (18)	C9—C8—C11	118.57 (19)
C3—C2—C1	124.29 (19)	C15—N4—N5	107.38 (19)
N3—C3—C4	118.8 (2)	C15—N4—Co1	141.43 (17)
N3—C3—C2	123.3 (2)	N5—N4—Co1	111.20 (13)
C4—C3—C2	117.9 (2)	C13—N5—N4	110.55 (19)
C5—C4—C3	122.0 (2)	C13—N5—C10	136.0 (2)
C4—C5—C6	120.6 (2)	N4—N5—C10	113.27 (16)
C7—C6—C5	118.6 (3)	C8—N2—N1	118.23 (16)
C6—C7—C2	122.4 (2)	C8—N2—Co1	128.97 (14)
O4—C20—C19	125.2 (2)	N1—N2—Co1	112.80 (12)
O4—C20—C22	114.61 (19)	C1—N1—N2	109.81 (15)

C19—C20—C22	120.14 (19)	C1—O1—Co1	109.23 (12)
C18—C19—C20	125.5 (2)	C10—O2—Co1	109.96 (12)
O5—C18—C19	125.33 (19)	C20—O4—Co1	123.63 (14)
O5—C18—C21	114.2 (2)	C18—O5—Co1	123.92 (14)
C19—C18—C21	120.5 (2)	O2—Co1—N2	93.94 (7)
N4—C15—C14	108.2 (2)	O2—Co1—O4	90.47 (7)
N4—C15—C17	122.0 (2)	N2—Co1—O4	87.78 (6)
C14—C15—C17	129.9 (2)	O2—Co1—O1	176.14 (6)
C13—C14—C15	108.4 (2)	N2—Co1—O1	82.91 (7)
N5—C13—C14	105.4 (2)	O4—Co1—O1	87.19 (7)
N5—C13—C16	124.9 (3)	O2—Co1—O5	91.63 (7)
C14—C13—C16	129.6 (2)	N2—Co1—O5	173.29 (6)
O2—C10—N5	106.14 (17)	O4—Co1—O5	95.92 (7)
O2—C10—C12	110.09 (18)	O1—Co1—O5	91.66 (7)
N5—C10—C12	112.26 (19)	O2—Co1—N4	83.12 (7)
O2—C10—C9	111.16 (17)	N2—Co1—N4	89.10 (7)
N5—C10—C9	105.79 (16)	O4—Co1—N4	172.67 (7)
C12—C10—C9	111.23 (19)	O1—Co1—N4	99.01 (7)
O3—C9—C8	119.5 (2)	O5—Co1—N4	87.85 (7)

## Complexe 2

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

### Crystal data

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

### Data collection

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

### Refinement

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

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

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

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

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

Tableau IV : Paramètres géométriques ( $\text{\AA}$ , °)

C1—O1	1.2530 (18)	N1—H1	0.848 (19)
C1—N1	1.3334 (19)	N2—Co1	2.1228 (13)
C1—C2	1.483 (2)	N2—H1N	0.80 (2)
C2—C3	1.390 (2)	N2—H2N	0.858 (19)
C2—C7	1.393 (2)	O1—Co1	2.0833 (11)
C3—C4	1.387 (2)	O2—H4	0.77 (2)
C3—H3	0.9300	O3—H6	0.81 (2)
C4—O2	1.3700 (18)	O4—Co1	2.1001 (12)
C4—C5	1.389 (2)	O4—H11	0.7949

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

Code de symétrie : (i) -x, -y, -z.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé et étudié deux complexes mononucléaires de cobalt en utilisant des ligands organiques tels que la 2-aminobenzohydrazide et la 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

Les complexes ont été préparés à partir de sels de cobalt et caractérisés par diverses méthodes analytiques, notamment la spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X qui a mis en évidence la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. Les résultats obtenus montrent que ces complexes possèdent un potentiel intéressant en tant qu'agents antibactériens, ouvrant ainsi la voie à de futures recherches dans le développement de nouveaux médicaments. Ce travail met en évidence l'importance des complexes de coordination dans les domaines médicaux et biologiques, notamment dans la lutte contre la résistance microbienne. Il constitue donc une contribution prometteuse à la recherche en chimie appliquée et en pharmacologie.

**Mots clé :** hydrazide, aroylhydrazone, complexes de cobalt, composés de coordination, diffraction des rayons X, liaisons hydrogène, activité antibactérienne.

## Abstract

In this work, we synthesized and studied two mononuclear cobalt complexes using organic ligands such as 2-aminobenzohydrazide and 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

The complexes were prepared from cobalt salts and characterized using various analytical techniques, particularly infrared spectroscopy and x-ray diffraction which revealed the presence of intramolecular and intermolecular hydrogen bonding. The results obtained indicate that these complexes exhibit promising antibacterial activity, opening the door for future research in the development of new drugs. This study highlights the importance of coordination compounds in medical and biological fields, especially in combating microbial resistance. Thus, it represents a valuable contribution to applied chemistry and pharmaceutical research.

**Key words:** hydrazide, aroylhydrazone, cobalt complexes, coordination compounds, X-ray diffraction, hydrogen bonding, antibacterial activity.

## الملخص

في هذا العمل، تم تحضير ودراسة مركبين أحاديي النواة من الكوبالت باستخدام ليغاندات عضوية مثل 2-امينو بنزو هيدرازيد و 3-5 ثنائي هيدروكسي بنزو هيدرازيد.

استخدمت مركبات الكوبالت ككواشف أولية لتحضير المعقدات، وتم تأكيد بنيتها باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة، بما في ذلك التحاليل الطيفية تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية التي كشفت عن تفاعلات هيدروجينية وروابط هيدروجينية داخلية. أظهرت المعقدات المحضرة إمكانات واعدة كمضادات بكتيرية، مما يفتح آفاقاً لأبحاث مستقبلية في تطوير أدوية جديدة. تُظهر هذه النتائج أهمية المركبات المنسقة في المجال الطبي والبيولوجي، لا سيما في تطوير علاجات جديدة مقاومة للجراثيم. وبالتالي، فإن هذا العمل يساهم في تعزيز البحث العلمي في الكيمياء التطبيقية والبيولوجيا الدوائية، ويشكل خطوة نحو اكتشاف مركبات ذات أهمية علاجية عالية.

**الكلمات المفتاحية:** هيدرازيد، أرويلهيدرازون، معقدات الكوبالت، المركبات التناسقية، الأشعة السينية، الروابط الهيدروجينية، النشاط المضاد للبكتيريا.