

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



Université 20 aout 1955-SKIKDA  
Faculté des sciences  
Département de chimie

## Mémoire de Master

Filière : chimie –Spécialité : chimie des matériaux

Rédigé par :

**KIFADJI Saada**  
Et  
**ZRAZEHI Aroua**

Synthèse, étude structurale et activités antioxydante  
de nouveaux complexes base de Schiff symétrique.

Soutenu : 02 /07 /2023

Devant le jury :

<b>Pr .C.Benhamideche</b>	Prof	univ.de Skikda	Présidente
<b>Dr.Y. Bouaoud</b>	MCB	univ.de Skikda	Examinatrice
<b>Dr. S. Ouilia</b>	MCB	univ.de Skikda	Rapportrice

Année Universitaire : 2022 /2023

## **Remerciements**

*Nous tenons à remercier avant tout dieu tout puissant qui nous a donné la volonté, la force et la patience pour élaborer notre travail.*

*Nous introduirons nos remerciements particulièrement à notre encadrant Dr. OUILIA Souheila pour son aide précieuse, ses conseils constructifs et ses efforts pour la réalisation de ce mémoire.*

*Nous tenons à remercier également Pr: C. BENHAMIDECHE et Dr: Y. BOUAOUD pour l'honneur qu'elles nous ont fait en acceptant de juger ce travail.*

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

*Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Directeur Générale du Centre De Recherche En Biotechnologie (CRBT) pour son accueil et Mr BENSOUICI Chawki chef du laboratoire de pharmacologie et toxicologie pour leurs aides illimitée.*

*Nos remerciements vont également aux responsables et aux membres des laboratoires du hall de technologie de l'université 20 aout 1955 Skikda de nous bien accueillir pendant la période du stage.*

*Nous remercions également tous les enseignants du département de sciences de la matière.*

*Enfin, nous remercions aussi toutes les personnes qui nous ont apporté leurs aides pour l'accomplissement de ce modeste travail.*

## ***Dédicaces***

*La locomotive de recherche a traversé de nombreux obstacles,*

*Cependant, j'ai essayé de la surmonter régulièrement,*

*grâce à Dieu et à son aide.*

*À qui je la préfère à moi-même et pourquoi pas, elle s'est sacrifiée pour moi,  
et n'a ménagé aucun effort pour me rendre toujours heureux (ma mère bien-  
aimée OUARDA).*

*Au propriétaire d'un visage gentil et de bonnes actions, il ne m'a pas épargné  
toute sa vie (mon cher père HOUSSINE).*

*À ma bien-aimée sœur et à mon cher frère IBRAHIM, que Dieu les protège et  
leur accorde le succès.*

*A mon fiancé HOUSSEM.*

*A toute ma famille et proche.*

*Mes chers amis et mon binôme Aroua ;*

*Et à toute la promotion de chimie des matériaux.*

*Je vous présente cette recherche et j'espère qu'elle sera à votre satisfaction.*

**SAADA**

## ***Dédicaces***

*La locomotive de recherche a traversé de nombreux obstacles, cependant, j'ai essayé de la surmonter régulièrement,*

*grâce à Dieu et à son aide.*

*À qui je la préfère à moi-même et pourquoi pas, elle s'est sacrifiée pour moi, et n'a ménagé aucun effort pour me rendre toujours heureux (mon père*

*et ma mère).*

*Ma grand-mère... \* Yemma\*- dieu te protège à nous.*

*Mes frères : Obey, Oways , Mohammed, Morhef, Wissam ,*

*Rezek. Mes sœurs : Maïmouna, Imtenan , Rinad, Roua ,*

*Meriem , Asma,*

*Hadil, Mayssa.*

*Mon amour et ma petite belle fille : Ilaf.*

*Au symbole de ma puissance : khalti Sabrina et Sara.*

*Toute ma grande famille.*

*Mes belles amies.*

*Merci pour votre soutien moral et encouragements vous m'avez appris la patience et la concentration sur mon travail.*

*Et un Dédicace spécial à moi-même et à mon adorable binôme Saada.*

*Sans oublier toutes les personnes que je porte dans mon cœur.*

***AROUA***

## Liste des Abréviations

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

**Acac**: acétylacétone.

**BHA** : hydroxyanisol butylé.

**BHT** : butylhydroxytoluène.

**Complexe (1)** :  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-O}).3\text{DMF}]_2$ .

**Complexe (2)** :  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})]$ .

**CI<sub>50</sub>** : concentration d'un composé inhibant à 50 % de l'effet observé.

**DMF** : diméthylformamide.

**DPPH** : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

# Liste des figures

## Chapitre I : Partie théorique

<b>Figure 1</b> : bases de Schiff bidentés.	<b>4</b>
<b>Figure 2</b> : base de Schiff tridenté (ONO donneurs).	<b>4</b>
<b>Figure 3</b> : base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs).	<b>5</b>
<b>Figure 4</b> :N-(salicylidène) -2-hydroxyaniline.	<b>7</b>
<b>Figure 5</b> : Complexes bases de Schiff non symétriques.	<b>10</b>

## Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Figure 1</b> :Représentation de la molécule du complexe 1.	<b>19</b>
<b>Figure 2</b> :Les angles inclus dans le calcul du paramètre $\tau_4$ .	<b>20</b>
<b>Figure 3</b> :Les angles autour des deux métaux du complexe.	<b>21</b>
<b>Figure 4</b> :La non planéité des deux monomères du complexe.	<b>21</b>
<b>Figure 5</b> :Liaisons hydrogène entre les deux monomères A et B.	<b>23</b>
<b>Figure 6</b> : Représentation du réseau de liaisons hydrogène dans le complexe 1.	<b>24</b>
<b>Figure 7</b> :Présentation de l'unité asymétrique.	<b>25</b>
<b>Figure 8</b> :Distances des liaisons dans le complexe 2.	<b>25</b>
<b>Figure 9</b> :La sphère de coordination autour du centre métallique.	<b>26</b>
<b>Figure 10</b> :Sphère de coordination dans le complexe 2.	<b>26</b>
<b>Figure 11</b> : Représentation des liaisons hydrogène dans le complexe 2.	<b>27</b>
<b>Figure 12</b> : Activité antiradicalaire (DPPH) de l'hydrazide 3,5-hydroxybenzohydrazide.	<b>29</b>
<b>Figure 13</b> :Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC) par les composés Lig, complexe 1 et complexe 2.	<b>30</b>
<b>Figure 14</b> :Activité antiradicalaire (ABTS) des composés (lig), complexe 1 et complexe 2.	<b>31</b>
<b>Figure 15</b> :Activité inhibitrice du pouvoir réducteur de l'hydrazide (lig).	<b>32</b>

## Liste des schémas

### Chapitre I : Partie bibliographique

<b>Schéma 1</b> : Réaction générale de formation des bases de Schiff.	<b>3</b>
<b>Schéma 2</b> : Bases de Schiff monodentées.	<b>4</b>
<b>Schéma 3</b> : Base de Schiff tridenté (NON donneurs).	<b>5</b>
<b>Schéma 4</b> : Base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs).	<b>5</b>
<b>Schéma 5</b> : Synthèse des complexes de Cu(II), Ni(II) et Zn(II) proposés par Pfeiffer.	<b>8</b>
<b>Schéma 6</b> : Schéma réactionnel proposé par Boucher et coll.	<b>9</b>

### Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Schéma 1</b> : Équation de la réaction des complexes.	<b>16</b>
--	-----------

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Partie bibliographique.

<b>Tableau 1</b> : Quelques applications des complexes bases de Schiff.	<b>10</b>
---	-----------

### Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Tableau 1</b> : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des deux complexes.	<b>18</b>
<b>Tableau 2</b> : Distances intra-atomiques (Å) dans les sphères de coordination du complexe 1.	<b>20</b>
<b>Tableau 3</b> : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 1.	<b>22</b>
<b>Tableau 4</b> : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 2 .	<b>26</b>
<b>Tableau 5</b> : Inhibition du radical DPPH par l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide.	<b>27</b>
<b>Tableau 6</b> : Inhibition du CUPRAC par les composés lig, complexe 1 et complexe 2.	<b>28</b>
<b>Tableau 7</b> : Activité antiradicalaire (ABTS) des composés (lig), complexe 1 et complexe 2.	<b>29</b>
<b>Tableau 8</b> : Inhibition du pouvoir réducteur par l'hydrazide (lig).	<b>30</b>

# SOMMAIRE

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1

## Chapitre I : partie bibliographique

I. Les bases de Schiff .....	3
I-1. Définition .....	3
I-2. Classification des bases de Schiff .....	3
I-2-1. Les bases de Schiff monodentés .....	4
I-2-2. Les bases de Schiff bidentés .....	4
I-2-3. Les bases de Schiff tridentés .....	4
I-2-4. Les bases de Schiff tétradenté .....	5
I-3. Les propriétés des bases de Schiff .....	6
I-3-1. Propriétés biologiques .....	6
I-3-1-A. Propriété antibactérienne .....	6
I-3-1-B. Propriété antifongique .....	7
I-3-1-C. Propriétés biocides .....	7
I-3-1-D. Propriétés antivirales .....	8
I-4. Les complexes bases de Schiff .....	8
I-4-1 : Les complexes à base de ligands symétriques .....	9
I-4-2 : Les complexes à base de ligands non symétriques .....	9
I-5. Applications des complexes bases de schiff .....	10
I-6. Étude des Activité antioxydante .....	11
I-6-1. Evaluation de la capacité de réduction des métaux .....	11
I-6-1-A. Pouvoir réducteur .....	11
I-6-1-B. Réduction de l'ion $\text{Cu}^{2+}$ par la méthode CUPRAC .....	11
I-6-2. Activité anti-radicalair .....	12
I-6-2-A. Activité anti-radicalaire du radical DPPH .....	12
I-6-2-B. Activité anti-radicalaire de l'ABTS $\bullet$ + .....	12
I-6-3. Test de blanchiment du $\beta$ -carotène .....	13

I.7. Références .....	14
-----------------------	----

## **Chapitre I: Partie expérimentale :**

II.1. Introduction .....	16
II.2. Mode opératoire .....	16
II.3. Étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal .....	17
II.4. Le complexe [CuII(L-O).3DMF]2 (1) .....	19
II.5. Le complexe [NiII(L-O)] (2).....	24
II-6. Activité antioxydante.....	26
II-6-1. Activité antiradicalaire au DPPH .....	27
II-6-2. Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC) .....	28
II-6-3. Activité ABTS .....	29
II-6-4. Activité du pouvoir réducteur.....	30
II-7. Références.....	31
Conclusions générales et perspectives.....	32

Annexes

Résumé

# Introduction générale

## *Introduction générale*

La chimie des complexes a fait l'objet de plusieurs recherches. Notamment, celle qui concerne la complexation des ions métalliques par les ligands base de Schiff. Ces ligands peuvent se présenter sous différentes formes ayant des sites coordinants de natures variées. Elles se définissent comme des molécules comportant un ou plusieurs groupements imines [1, 2]. Les complexes de métaux de base de Schiff ont été largement étudiés pendant des années en raison des flexibilités synthétiques de ces ligands, leur sélectivité ainsi que leur sensibilité aux ions de métaux de transition.

Parmi la large gamme des ligands utilisés dans la synthèse des bases de Schiff, les hydrazides et les hydrazones occupent une place particulière car les complexes de métaux de ces ligands se sont développés en raison de leur capacité de chélation, leur flexibilité structurelle, propriétés électriques et magnétique intéressantes et surtout pour leurs propriétés biologiques [3].

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

Notre objectif dans ce travail, est de synthétiser des complexes symétriques à base d'hydrazides et d'étudier éventuellement leurs propriétés antioxydante. Ces complexes ont été caractérisés, déterminés et étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Notre travail est réparti en deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des bases de Schiff, et ces complexes ainsi que leurs propriétés biologiques.
- Le deuxième chapitre est une approche sur la technique expérimentale utilisée pour synthétiser des complexes de base de Schiff et l'étude structurale effectuée en discutant à la fin leurs propriétés antioxydante.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et des perspectives.

**Références :**

- [1] M. Proetto, W. Liu, A. Hagenbach, U. Abram et R. Gust, *Eur. J. Med. Chem*, 53, 168,2012.
- [2] M. Nath, P. K. Saini, A. Kumar; *Journal of Organométallique Chemistry*. 695, 1353,2010.
- [3] V.A. Konan, V.V. Zelentsov, G.M. Larin, V.V. Lukov, *Kompletsky Perekhodnykh Metallovs Gidrazonami*, Nauka, Moskva, 1990.
- [4] R. C. Elder, M. K. Eidsness, *Chem. Rev.*, 87, 1027, 1987.
- [5] W. Kaim et B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, New York., p. 373,1994.

Chapitre I :

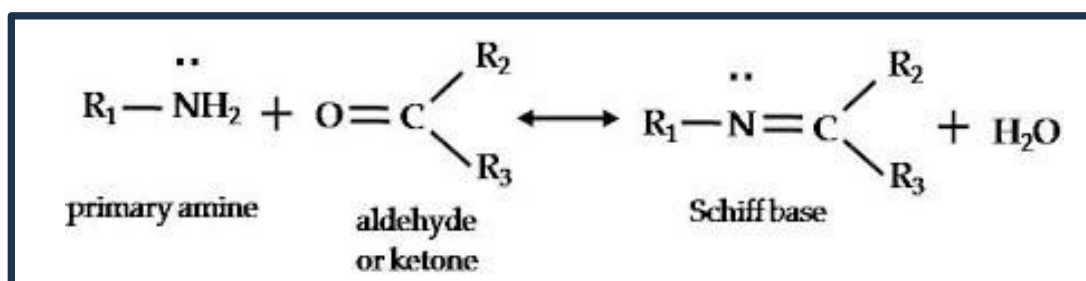
Partie bibliographique

## I. Les bases de Schiff

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff en 1864 [1] sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, ceci revient à la simplicité de leurs préparations, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [2].

### I-1. Définition

Une base de Schiff est un azote analogique d'un aldéhyde ou une cétone dans lequel le groupe de C=O est remplacé par groupe C=N-R. Il est généralement formé par condensation d'un aldéhyde ou cétone avec une amine primaire selon la figure suivante :



*Schéma 01 : Réaction générale de formation des bases de Schiff.*

Où R, peut être un alkyle ou un groupe aryle. Les bases de Schiff qui contiennent aryle substituants sont nettement plus stables et plus facilement synthétisés, tandis que ceux qui contiennent des substituants alkyles sont relativement instables. Les bases de Schiff des aldéhydes aliphatiques sont relativement instables et facilement polymérisable [3] alors que celles des aldéhydes aromatiques ayant la conjugaison effective sont plus stable [4,5]. La formation d'une base de Schiff d'un aldéhyde ou cétones est une réaction réversible et généralement se déroule sous catalyse acide ou de base, ou lors du chauffage.

La réaction de synthèse des bases de Schiff est souvent caractérisée par la présence des molécules d'eau qui pourraient conduire à une réaction réversible (hydrolyse). Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique ou parfois à reflux [6].

### I-2. Classification des bases de Schiff

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

### I-2-1. Les bases de Schiff monodentés

Une base de schiff monodenté est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison, Ce type de base de Schiff forme des complexes peu stables [7].

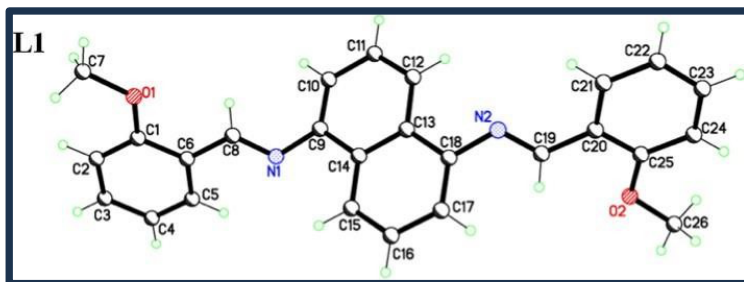


Schéma 2 : Bases de Schiff monodentées.

### I-2-2. Les bases de Schiff bidentés

Ces bases de Schiff ont deux atomes donneurs en général : (N, N), (O, O) ou bien (N,O), leurs complexes de coordination sont plus stables que les monodentés [8].

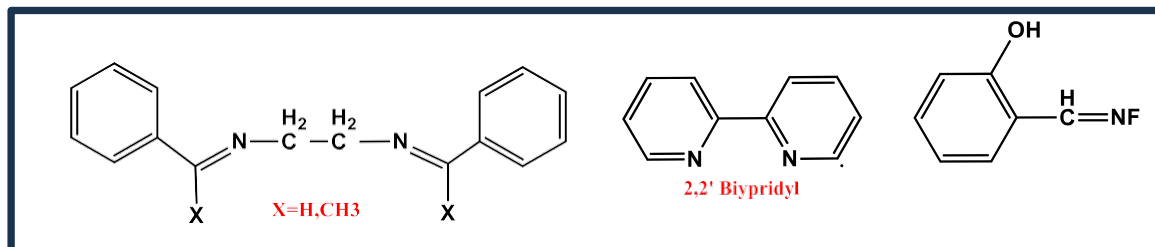


Figure 1 : Bases de Schiff bidentés.

### I-2-3. Les bases de Schiff tridentés

L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [9, 10].

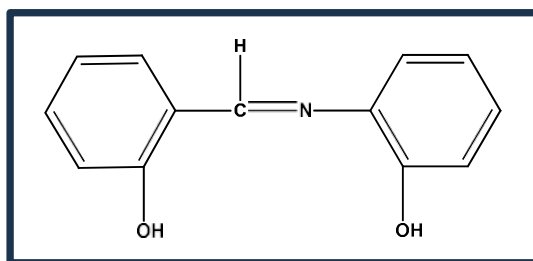


Figure 2 : Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).

Exemple d'une base de Schiff tridenté (NON), qui a été préparée par la réaction du salicylaldéhyde avec l'éthylène diamine [11].

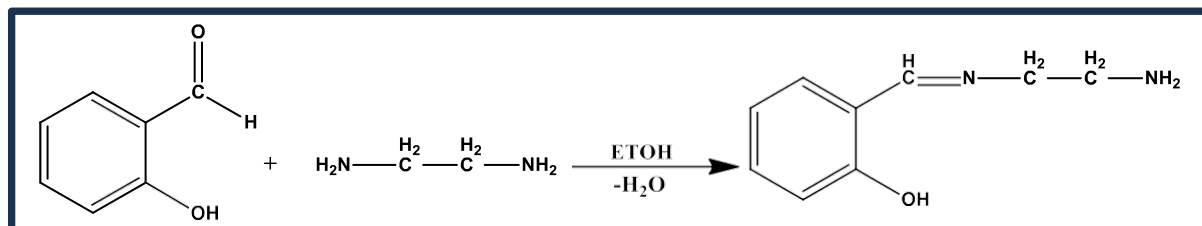


Schéma 3 : Base de Schiff tridenté (NON donneurs).

#### I-2-4. Les bases de Schiff tétradentés

Les bases de Schiff tétradentés sont les plus étudiées dans la littérature car elles présentent une grande habilité à coordiner les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Ces bases de Schiff peuvent être classées en deux types:

- Type NNOO donneurs [12].

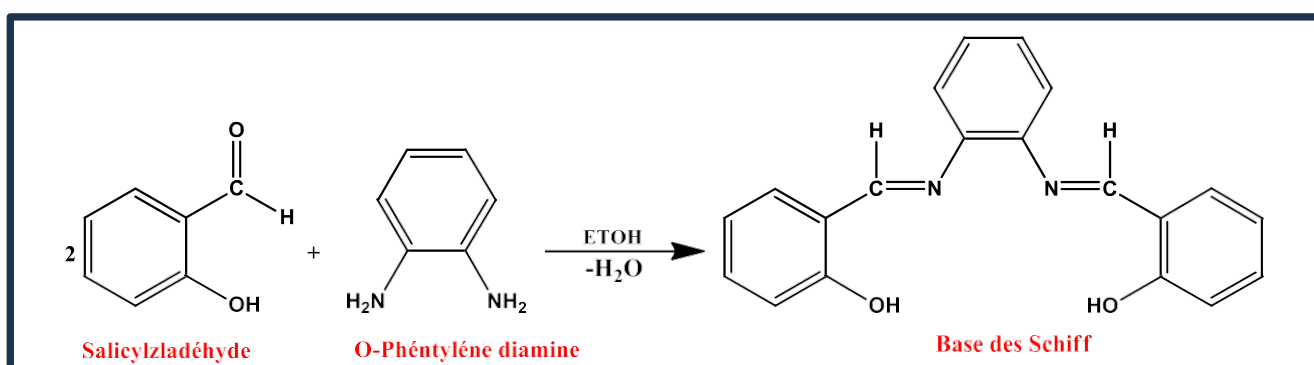


Schéma 4 : Base de Schiff tétradenté (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donneurs).

- Type NNNO donneurs [13] ;

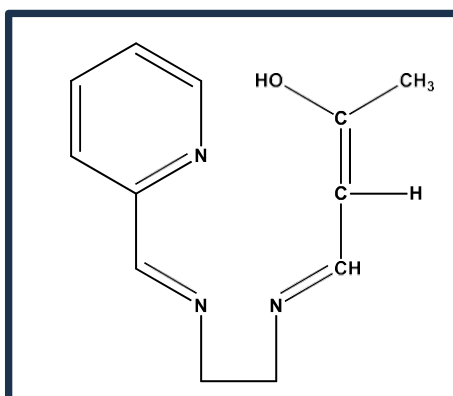


Figure 3 : Base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs).

### **I-3. Les propriétés des bases de schiff**

Les bases de schiff ont de nombreuses applications dans notre vie quotidienne, par exemple, ils sont utilisés dans l'industrie des colorants et des pigments, les inhibiteurs de corrosion et la catalyse [14]. Ils ont une large gamme d'activités biologiques qui comprend des propriétés antibactériennes, anti-inflammatoires, anticancéreuses et antivirales [15-18].

#### **I -3-1. Propriétés biologiques**

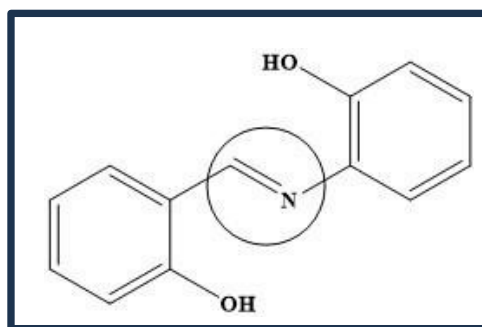
Les bases de Schiff sont caractérisées par le groupe imine  $-N=CH-$ , qui contribue à clarifier le mécanisme de réaction de transamination et racémisation dans le système biologique [19]. Elles présentent un effet antibactérien et antifongique dans leurs propriétés biologiques [20-21]. Les complexes métal-imine ont été largement étudiés en raison de l'utilisation antitumorale et herbicide. [20].

L'augmentation du taux de mortalité associée aux maladies infectieuses est directement liée à l'application de bactéries résistantes à de nombreux antibiotiques le manque de traitements efficaces est à l'origine de ce problème, le développement de nouveaux agents plus efficaces est définitivement une urgence besoin médicale.

Les bases de schiff ont été indiquées comme des agents antibactériens prometteurs qui stabilisent l'activité de ces bactéries. Les bases de schiff sont également connues pour présenter des activités biologiques antifongiques et antitumorales, bien qu'elles existent depuis plus d'un siècle depuis leur découverte. Les bases de schiff persistent en jouant un rôle important en tant que ligands dans le domaine de chimie de coordination des métaux de transition, en outre, l'inclusion de métaux de transition dans les bases de schiff augmentent l'activité biologique des ligands tout en réduisant en même temps les effets cytotoxiques de l'ion métallique.

##### **I -3-1-a. Propriété antibactérienne**

Le développement de nouveaux médicaments antibactériens, enrichie par des mécanismes novateurs et les plus efficaces d'action est clairement un besoin médical urgent [22]. Les bases de Schiff sont identifiées comme des agents antibactériens prometteurs. Par exemple N-(salicylidène) -2-hydroxyaniline (figure 4) est actif sur *Mycobacterium tuberculosis* [23].



**Figure 4 :** *N*-(salicylidène) -2-hydroxyaniline.

Les bases de Schiff contenant des portions de 2, 4-dichloro-5-fluoro prennent part à une inhibition efficace de la croissance bactérienne [24]. En revanche, les composés obtenus à partir de furylglyoxal et de p-toluidene présentent une activité antibactérienne contre : *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Proteus vulgaris*. Autres dérivés de bases de Schiff, tels qu'Isatine, benzimidazole thiazole, pyridine, glucosamine, pyrazolone, hydrazide maléique, thiazolidiones, indole, thiosemicarbazone, p-fluorobenzaldéhyde possèdent une activité antibactérienne. [25].

### **I-3-1-b. Propriété antifongique**

Les infections fongiques ne sont généralement pas seulement limitées à la contamination des tissus superficiels. Récemment, il y avait une augmentation considérable de l'incidence des infections fongiques systémiques, qui sont potentiellement life-threatening [26]. Exploration et le développement d'agents antifongiques plus efficaces est nécessaire, et les bases de Schiff individuels sont considérées comme prometteuses des médicaments antifongiques [27].

Certains d'entre eux, tels que les dérivés de l'imine de quinazolinones possèdent des propriétés antifongiques contre *Candida albicans*, *Trichophyton rubrum*, *T.mentagrophytes*, *Aspergillus niger* et *Microsporum gypseum*. Autres complexes métalliques formés entre le furane ou le furylglycoxal avec diverses amines possèdent une activité antifongique contre *Helminthosporium gramineum* [25].

### **I-3-1-C. Propriétés biocides**

Les bases de Schiff obtenues par réaction de l'acide o-aminobenzoïque et  $\beta$ -cétocesters ont trouvé une utilisation biocide contre *S. epidermidis*, *e. coli*, *b. cinerea* et *a. niger* [23]. En revanche, les bases de Schiff dérivées de l'isatine sont utilisées dans la destruction des parasites protozoaires [28].

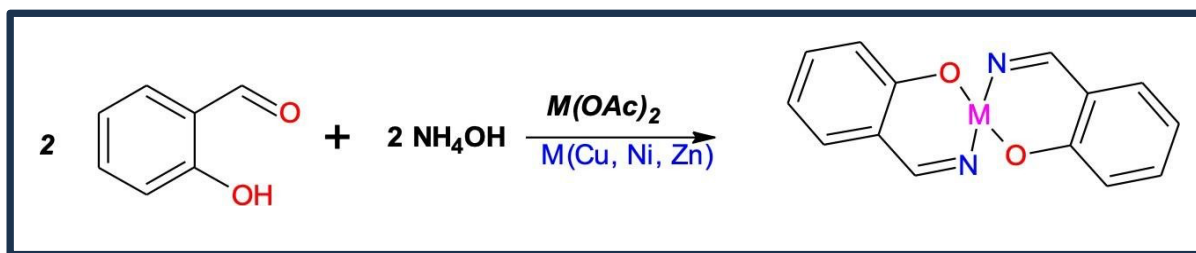
### I-3-1-d. Propriétés antivirales

L'utilisation des vaccins peut conduire à l'élimination des agents pathogènes connus, tels que la variole, la poliomyélite (polio), si la rubéole. Bien qu'il existe de nombreux moyens thérapeutiques de travailler contre les infections virales, actuellement agents antiviraux disponibles ne sont pas totalement efficaces, qui est susceptible de causer un taux élevé de mutation du virus et la possibilité d'effets secondaires. Les bases de Schiff dérivées de l'aldehyde salicylique et le 1-amino-3- hydroxyguanidine tosylate sont de bon matériau pour la conception de nouveaux agents antiviraux [22]. Les ligands dérivés de l'Isatine sont marquées par une activité antivirale. [28] En outre, il a été également constaté que ces composés ont une activité anticonvulsivante et peuvent être inclus dans les médicaments contre l'épilepsie [29,30].

Les bases de Schiff ont été largement explorées pour les applications industrielles. Toutefois, l'activité biologique de cette classe de composés mérite une recherche plus approfondie. Bien que la recherche sur ces substances soit récente, un certain nombre de rapports, décrivant les effets de ces composés sur les agents pathogènes d'intérêt clinique, ont récemment augmenté. Des composés contenant le noyau de base de Schiff ont été retrouvés pour être promettant pour la conception d'agents antimicrobiens plus efficaces. Les progrès dans ce domaine exigeront des analyses de la relation structure-activité de ces composés ainsi que leurs mécanismes d'action.

### I-4. Les complexes bases de schiff

Les ligands bases de Schiff forment facilement des complexes métalliques stables avec les ions des métaux de transition qui possèdent des orbitales (d) vacants, ils représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. La découverte des propriétés complexantes de bases de Schiff par Pfeiffer [31]. Les premiers complexes ont été obtenus selon le schéma suivant :



*Schéma 5 : Synthèse des complexes de Cu(II), Ni(II) et Zn(II) proposés par Pfeiffer.*

La classification de ces complexes se fait selon la nature du ligand, on distingue deux types de complexes : Complexe à base de ligands symétriques et Complexe à base de ligands non-symétriques.

#### I-4-1 : Les complexes à base de ligands symétriques

Les ligands symétriques décrits avec différents substituants en *ortho* permettent l'accès facile à la synthèse de complexes symétriques. Concernant ce type de complexes, on peut citer les travaux qui ont été rapportés par Boucher et coll. [32]. Ce sont des complexes de Mn obtenus à partir des ligands tétradentates symétriques selon le schéma réactionnel suivant:

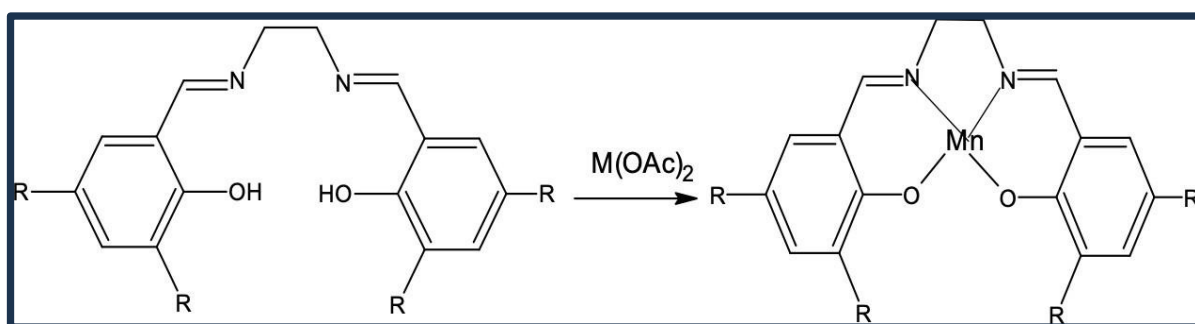


Schéma 6: Schéma réactionnel proposé par Boucher et coll.

#### I-4-2 : Les complexes à base de ligands non symétriques

La non symétrie de ces composés peut être approchée de deux manières générant deux catégories de complexes ; 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).

Parmi les travaux de recherche faites, on a pu relever de la littérature, *Atkins* et coll. [33] qui sont les pionniers dans la synthèse de complexes bases de Schiff non symétriques dérivant de la condensation de différents aldéhydes et cétones sur différents diamines primaires dans un solvant organique. Les aldéhydes et les cétones réagissent avec une seule fonction amine laissant la seconde fonction amine intacte qui à son tour se condense avec un autre dérivé carbonyle différent pour conduire aux demi-unités ligands correspondants. Ces derniers réagissent avec les sels métalliques entre autre les acétates de Cu(II) et de Ni(II) pour donner les complexes bases de Schiff non-symétriques. (Figure 5).

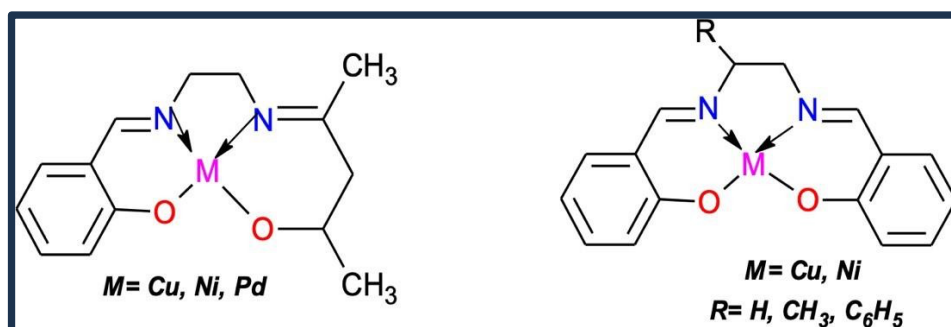


Figure 5 : Complexes bases de Schiff non symétriques.

### I-5. Applications des complexes bases de schiff

Les complexes bases de Schiff présentent différentes possibilités d'applications dans plusieurs domaines telles que la catalyse homogène, hétérogène, l'analyse, la détection et l'activité biologique comme agents antibactériens et antifongiques [34-36]. (Tableau 1).

Tableau1 : Quelques applications des complexes bases de schiff

Structures	Activité	Ref
<p style="text-align: center;"><math>\text{Mn}^+</math> <math>\text{PF}_6^-</math></p>	Catalytique	[34]
<p style="text-align: center;"><math>\text{M} = \text{Cu(II), Ni(II), Co(II) et Zn(II)}</math></p>	Antifongique	[35]
<p style="text-align: center;"><math>\text{M} = \text{Cu(II), Ni(II), V(II), Co(II) et Zn(II)}</math></p>	Antibactérienne	[36]

## **I-6. Etude des Activité antioxydante**

### **I-6-1. Evaluation de la capacité de réduction des métaux**

#### **I-6-1-A. Pouvoir réducteur**

Le pouvoir réducteur est déterminé par la méthode d'Oyaizu [37] avec modifications.

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

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

#### **I-6-1-B. Réduction de l'ion $\text{Cu}^{2+}$ par la méthode CUPRAC (Cupric reducing antioxidant power)**

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  du complexe bis (neocuproïne)-cuivre(II) ( $\text{Nc}(\text{Cu})_2^{2+}$ ) résultant de la réaction entre le chlorure du cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) et le néocuproïne (2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline) (Nc). L'absorbance du complexe ainsi formé ( $\text{Nc-Cu(I)}$ ) est suivi par spectrophotomètre à 450nm [38].

Le protocole consiste à faire réagir 40 $\mu\text{l}$  de l'échantillon à différentes concentrations avec 60 $\mu\text{l}$  de d'acétate d'ammonium (1M), 50 $\mu\text{l}$  de néocuproïne ( $7,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  dans l'éthanol) et 50 $\mu\text{l}$  de  $\text{CuCl}_2$  (0,01M) sur une microplaque 96 puits. Après une heure d'incubation la lecture est faite à température ambiante à 450nm. Les résultats sont exprimés en termes d'absorbances à 450nm. BHA et la quercétine sont utilisés comme standards.

## **I-6-2. Activité anti-radicalaire**

L'activité anti-radicalaire est déterminée en utilisant deux radicaux synthétiques le Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH<sup>•</sup>) et l'acide 2,2'azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonique) (ABTS<sup>•+</sup>).

### **I-6-2-A. Activité anti-radicalaire du radical DPPH**

La méthode de Blois [39] est utilisée pour l'étude de la capacité de l'extrait éthanolique, ses fractions ainsi que les alcaloïdes à inhiber le radical DPPH par le suivi spectrométrique à 715nm de sa décoloration du violet (forme radicalaire) en jaune (forme réduite). La solution du DPPH<sup>•</sup> est préparée à 1mM dans le méthanol. La réaction entre les extraits et le radical DPPH est effectuée sur microplaque 96 puits en mélangeant 160µl de la solution DPPH et 40µl de chaque extrait à différentes concentrations. La lecture à 517nm est faite par un lecteur microplaque (Marque) après 30mn d'incubation à l'obscurité et à température ambiante contre un contrôle contenant la solution de DPPH<sup>•</sup> est le méthanol. Le BHA est utilisé comme standard. Les résultats sont exprimés en termes de pourcentages déterminés par la formule suivante :

$\%I = (A_c - A_e) / A_c * 100$  (1) %I= pourcentage d'inhibition

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

$A_c$ : Absorbance du contrôle en absence de l'échantillon

### **I-6-2-B. Activité anti-radicalaire de l'ABTS<sup>•+</sup>**

L'activité anti-radicalaire du radical ABTS est déterminée selon la méthode de Re et al. [40]. Le cation ABTS<sup>•+</sup> est généré en mélangeant 5ml d'une solution aqueuse d'ABTS (14mM) avec 5ml de persulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) à 4,9mM. Le mélange est ensuite stocké à l'abri de la lumière à température ambiante durant 16h. La solution est diluée avec de l'éthanol jusqu'à une absorbance de 0,7±0,02 à 734nm.

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

### **I-6-3. Test de blanchiment du $\beta$ -carotène**

La méthode décrite par Marco [41] est utilisée pour l'évaluation de la capacité des extraits/fractions à inhiber la peroxydation lipidique. Elle est basée sur l'oxydation simultanée du  $\beta$ -carotène et de l'acide linoléique (acide gras insaturé) dans un système  $\beta$ -carotène-acide linoléique stabilisé par Tween 40. Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) oxyde l'acide linoléique et les produits ainsi formés (diènes et hydro-péroxydes) oxydent à leur tour la  $\beta$ -carotène dont la couleur diminue en fonction du degré d'oxydation.

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

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

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

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

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

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

**I-7. Références :**

- [1] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology ,1997.
- [2] L. Kadri, Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de schiff, Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla, 2011.
- [3] R. M. Essa, M. F. Shazly et M.F.Iskander, Z. Anorg. Allg. Chem, 354, 90, 1967.
- [4] H. H. Fox, J. Org. Chem, 17, 542, 1957.
- [5] H. J. Billmann et R.L. Schmidgall, J. Pharm. Sci, 59, 1191, 1970.
- [6] K. Rublein, Org. Instru. Lab, 1995.
- [7] M. Köse, G. Ceyhan, M. Tümer et coll, Spect. chim. Acta, 173, 477, 2015.
- [8] S. Dutta, A. Chakratvorty, Polyhedron, 13, 1811, 1994.
- [9] Y. Li, Y. Liu, et al, Chem. Commun, 155, 2000.
- [10] V. Barda, J. Varquez, et al J.Org.-met.Chem, 690, 23, 2005.
- [11] R. Manchauda, et al, Coord Chem, 1, 144, 1995.
- [12] P. E. Aranha, M. P. dos Santos, et al, polyhedron, 26, 1373, 2007.
- [13] M. S.Ray et G. Mukhopadhy, Polyhedron, 2, 617, 2003.
- [14] E. J. Campbell et S. T. Nguyen, Tetrahedron Letters, 42,1221,2001.
- [15] L. Wang, D. G. Guo et al, RSC Adv., 4, 58895, 2014.
- [16] M. Gökçe, S. Utku et al, Eur. J. Med. Chem., 44, 3760, 2009.
- [17] P. Dandawate, E. Khan et al, Bioorg. Med. Chem. Lett, 22, 3104, 2012.
- [18] K. Bedia, O. Elcin et al, Eur. J. Med. Chem, 11, 134, 2006.
- [19] M. A. Ashraf, K. Mahmood, A. Wajid, IPCBEE, 10, 1, 2011.
- [20] M. Ashraf, A. Wajid, K. Mahmood, Orient. J. Chem, 27, 2, 363, 201

- [21] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, *Inorg. Chim. Acta*, 358, 1785, 2005.
- [22] C. Silva da, D. Silva da, L. Modolo et R. Alves, *J. Ad. Res*, 2, 1, 2011.
- [23] L. B. Rice, *Biochem, Pharmacol*, 71, 7, 991, 2006.
- [24] X. Yang, Q. Wang, Y. Huang, P. Fu et J. Zhang, *Inorg. Chem. Com*, 25, 55, 2012.
- [25] S. Kumar, D. N. Dhar et P. N. Saxena, *J. Sci. Ind. Res*, 68, 181, 2009.
- [26] S. Sundriyal, R. K. Sharma et R. Jain, *Curr. Med. Chem*, 13, 11, 1321, 2006.
- [27] W. Rehman, M. K. Baloch et B. Muhammad, *Chin. Sci. Bull*, 49, 2, 119, 2004.
- [28] S. N. Pandeya, D. Sriram et G. Nathand, *Indian J. Pharm. Sci*, 61, 358, 1999.
- [29] S. K. Sridhar, S. N. Pandeya et J. P. Stables, *Eur. J. Pharm. Sci*, 16, 129, 2002.
- [30] P. Przybylski, M. Małuszyńska et B. Brzeziński, *J. Mol. Struct*, 750, 152, 2005.
- [31] P. Pfeifer, E. Buchholz et O. Bauer, *J. Pract. Chem*, 129, 163, 1931.
- [32] L. J. Boucher, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 36, 531, 1974.
- [33] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler et E. Sinn, *Inorg. Chem*, 24, 127, 1985.
- [34] T. Katsuki, *coord. chem. rev*, 140, 189, 1995.
- [35] M. El-ajaily, A. Maihub, U. Mahanta et K. Badhei, *J. Chem*, 11, 1, 166, 2018.
- [36] A. Palanimurugan et A. Kulandaisamy, *Org. Metal. Chem*, 86, 1263, 2018.
- [37] M. Oyaizu, *Jap. J. Nutr*, 44, 307, 1986.
- [38] R. Apak, K. Guclu et al, *J. Agric. Food Chem*, 52, 7970, 2004.
- [39] M. S. Blois, *Nature*, 4617, 181, 1119, 1958.
- [40] R. Re, N. Pellegrini et al, *Free. Radicall Bio. Med*, 26, 1231, 1999.
- [41] G. J. Marco, *J. Am. Oil. Chem. Soc*, 45, 594, 1968.

# Chapitre II :

## Partie expérimentale

## II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, on va présenter la synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des rayons X de deux complexes symétriques de base de schiff à base de cuivre et de nickel. 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 on n'a pas pu obtenir la base de schiff, alors on a préparé le complexe selon la synthèse *in situ*.

## II.2. Mode opératoire :

Dans un bécher, le ligand 3,5-dihydroxybenzohydrazide (0,2 Mmol) est ajouté à (0,1 Mmol) de  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou de  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans le minimum du DMF en présence d'acétylacétone (0,1g). Le mélange est soumis à une agitation magnétique à la température ambiante. La solution trouble est filtrée et laissée à l'air libre pour la cristallisation. Après 1 mois, des cristaux apparaissent de couleur rouge bordeaux. Ces derniers sont utilisés dans une mesure de diffraction des rayons X sur monocristal qui a permis d'identifier la structure cristalline du composé. (Schéma 1).

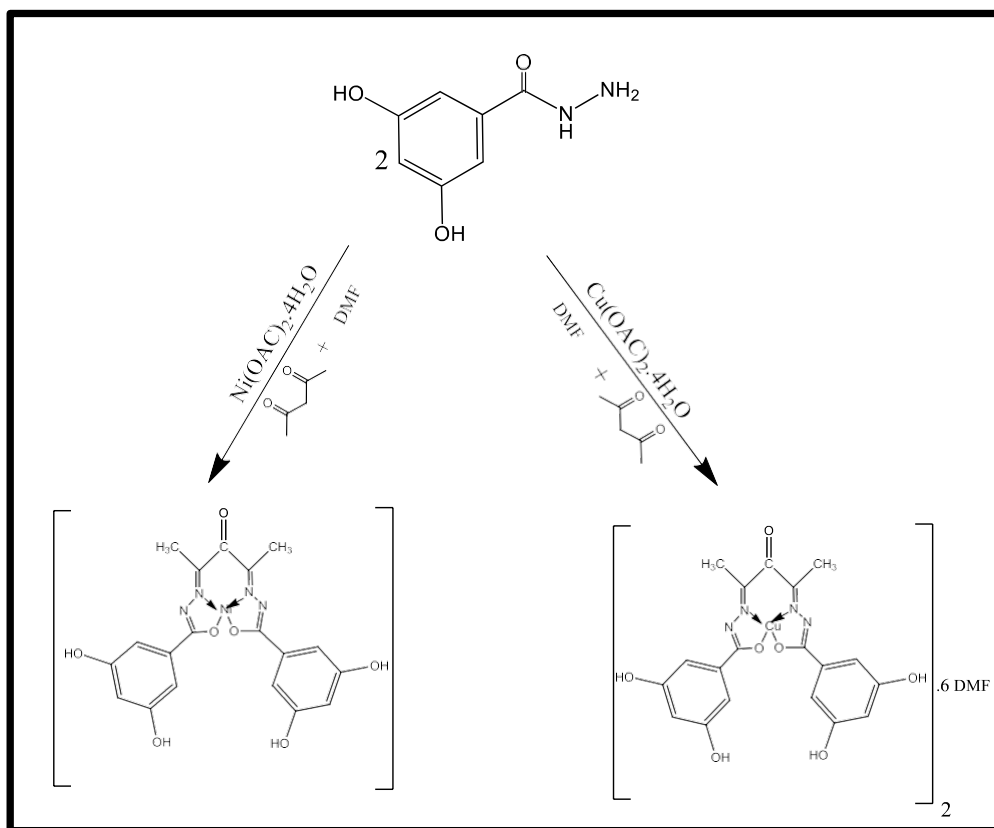


Schéma 1 : Équation de la réaction des complexes.

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

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

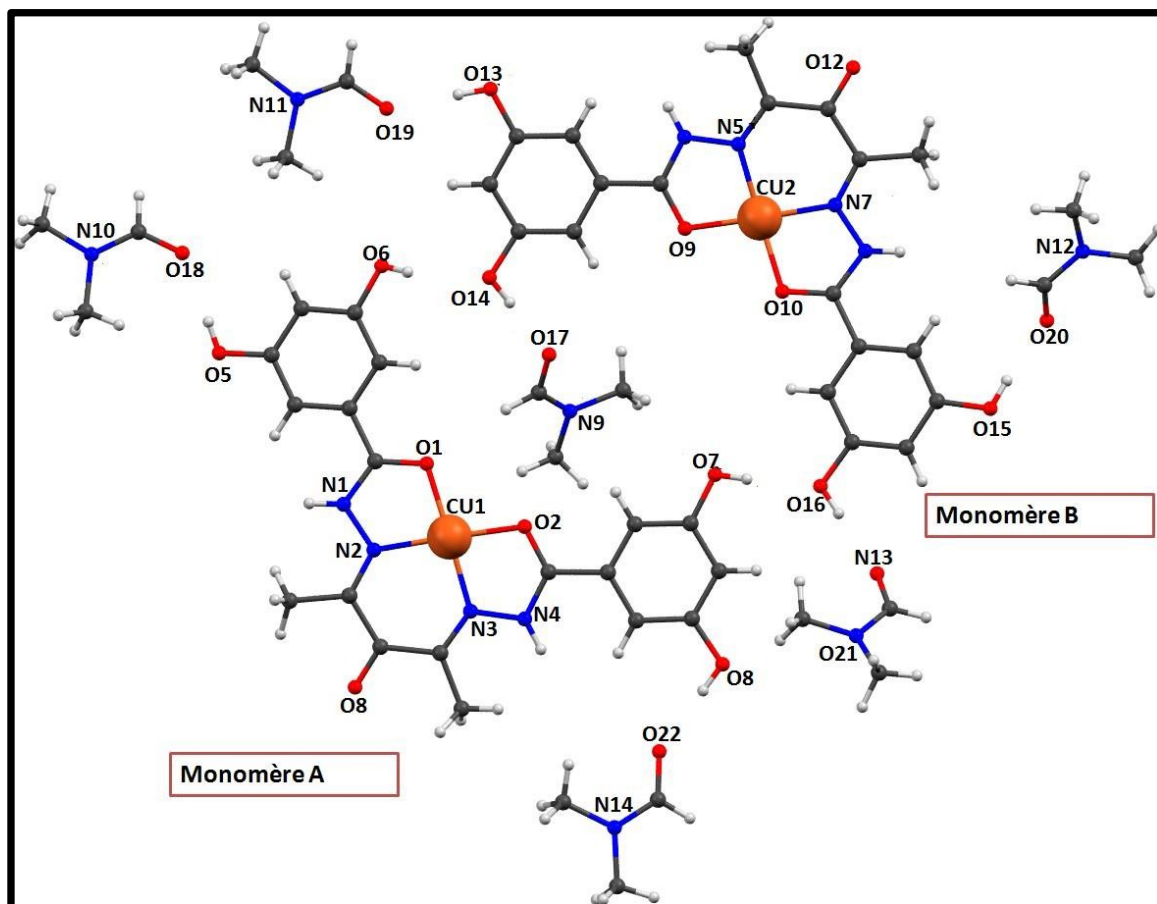
Les deux complexes cristallisent dans le système cristallin triclinique avec le groupe d'espace P-1. Le tableau 1 résume les résultats de l'analyse radio cristallographique.

**Tableau 1** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des deux complexes.

<b>Données cristallographiques</b>		
<b>Formule</b>	C <sub>56</sub> H <sub>74</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> Ni O <sub>7</sub>
<b>Masse moléculaire (g /mol)</b>	1390.37	471.07
<b>Système cristallin</b>	Triclinique	Triclinique
<b>Groupe d'espace (N°) ; Z</b>	P-1 (2) ; 2	P-1 (2) ; 2
<b>Paramètres de maille (Å, °)</b>	a = 13.3027 (3) b = 15.0513 (3) c = 17.0834 (4) α = 96.814 (1) β = 106.284 (1) γ = 96.013 (1)	a = 7.583(6) b = 13.492(9) c = 16.892(12) α = 105.082(3) β = 96.355(4) γ = 100.476(4)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	3225.71(12)	1617.9(2)
<b>d (g /cm<sup>3</sup>)</b>	1.43	0.967
<b>F (000)</b>	1452	484
<b>Conditions d'enregistrement</b>		
<b>Diffractomètre</b>	<b>APEX II, Bruker-AXS</b>	
<b>Réflexions mesurées</b>	50783	16383
<b>Réflexions indépendantes, Paramètres</b>	14516, 852	6004, 280
<b>Réflexions I&gt;2σ(I); R<sub>int</sub></b>	7273; 0.047	3992 ; 0.0468
<b>θ<sub>min</sub> - θ<sub>max</sub></b>	1.7°-27.5°	1.266°-26.479°
<b>h ; k ; l</b>	-17 17 -19 19 -22 21	-9 9 -15 16 -21 21
<b>Température</b>	<b>296(2) K</b>	
<b>Affinement</b>		
<b>R1(all data) ; wR2(all data)</b>	0.136; 0.207	0.1113 ; 0.2840
<b>R1(obs data) ; wR2(obs)</b>	0.062; 0.162	0,0771 ; 0,2460
<b>S (GooF)</b>	1.005	1.082
<b>Δρ<sub>min</sub> ; Δρ<sub>max</sub> (e.Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.657, 1.155	-0.757; 0.641

## II.4. Le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-O})_2 \cdot 3\text{DMF}]_2$ (1):

Dans la structure du complexe 1, l'unité asymétrique est constituée de deux monomères de cuivre et six molécules DMF de solvation. Chaque centre métallique est chélaté par quatre donneurs de la base de Schiff (L-O)<sup>2-</sup> (Figure 1).



*Figure 1* : Représentation de la moléculaire du complexe 1.

Dans les deux monomères (A et B), les longueurs de liaisons C-O du fragment  $-(\text{O}^-)\text{C}=\text{N}$  sont 1.297(4) Å et 1.284(5) Å pour le monomère A, et pour le monomère B elles sont 1.280(4) Å et 1.275(5) Å. Ces longueurs de liaison sont cohérentes avec la forme conjuguée dans ce type de ligands [5]. Pour la liaison C=N dans le fragment  $\text{N}=\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{C}=\text{N}$ , les distances sont comprises entre 1.293(4)Å et 1.300(4)Å dans les deux monomères. Ce qui correspond aux longueurs de liaison rapportées pour des ligands tétradentates similaires [6-8] et compatible avec les longueurs de liaison de l'imine. Les longueurs de liaison C=O du carbone oxydé, dans les deux monomères sont presque égaux de valeur 1.222(44) Å et 1.223(4) Å.

Dans les deux sphères de coordination, les liaisons Cu-O (amide) s'échelonnent de 1.924(2) Å à 1.913(3) Å et les liaisons Cu-N (imine) sont comprises entre 1.925(3) Å et 1.923(3) Å (Tableau 2) figure 2.

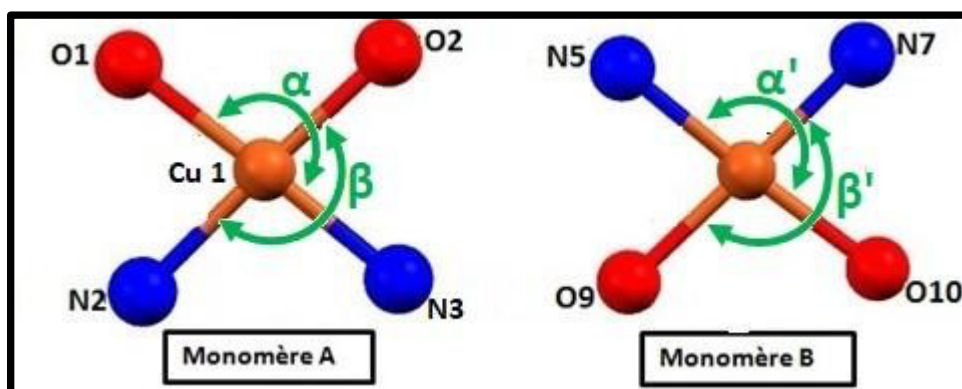
**Tableau 2 :** Distances inter-atomiques (Å) dans les sphères de coordination du complexe 1.

Monomère A		Monomère B	
Liaisons	Distances (Å)	Liaisons	Distances (Å)
Cu1 — O1	1.924(2)	Cu2 — O9	1.909(3)
Cu1 — O2	1.913(3)	Cu2 — O10	1.927(2)
Cu1 — N2	1.925(3)	Cu2 — N5	1.920(3)
Cu1 — N3	1.923(3)	Cu2 — N7	1.928(3)

Dans ce type de complexes, le paramètre  $\tau_4$  proposé par Lei Yang et ses collaborateurs [9] permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique :  $\tau = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141}$ ; où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles croisés formés à partir du métal et deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination ;  $\tau_4 = 0$  pour un plan carré parfait et  $\tau_4 = 1$  pour un tétraèdre parfait.

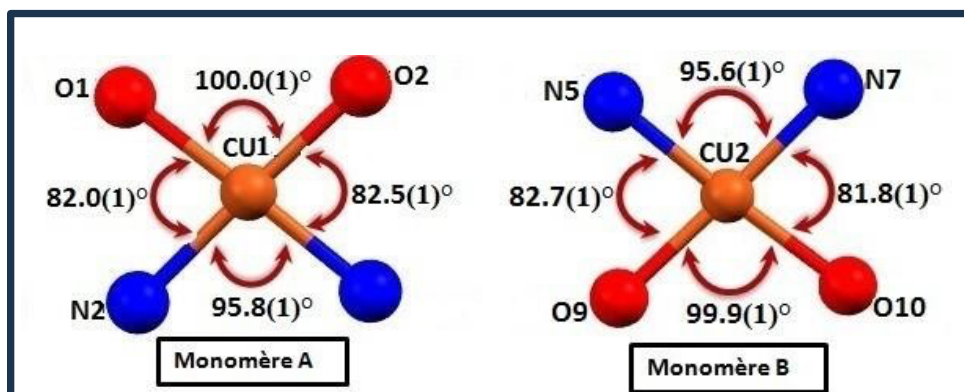
Les angles O1Cu1N3 ( $\alpha$ ), O2Cu1N2 ( $\beta$ ), N5Cu2O10 ( $\alpha'$ ) et N7Cu2O9 ( $\beta'$ ) dans les deux monomères du complexe 1 sont légèrement loin du 180°, leurs valeurs sont 172.9(1)°, 177.0(1)°, 169.4(1)° et 178.3(1)° respectivement. A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer le paramètre  $\tau_4$  pour confirmer la géométrie plane carrée autour des deux centres métalliques. (Figure 2)

Les valeurs de  $\tau_4$  pour les deux monomères sont de 0.0716 et 0.0872 respectivement, sont cohérentes avec la géométrie observée des deux centres Cu<sup>II</sup> avec une légère déformation.



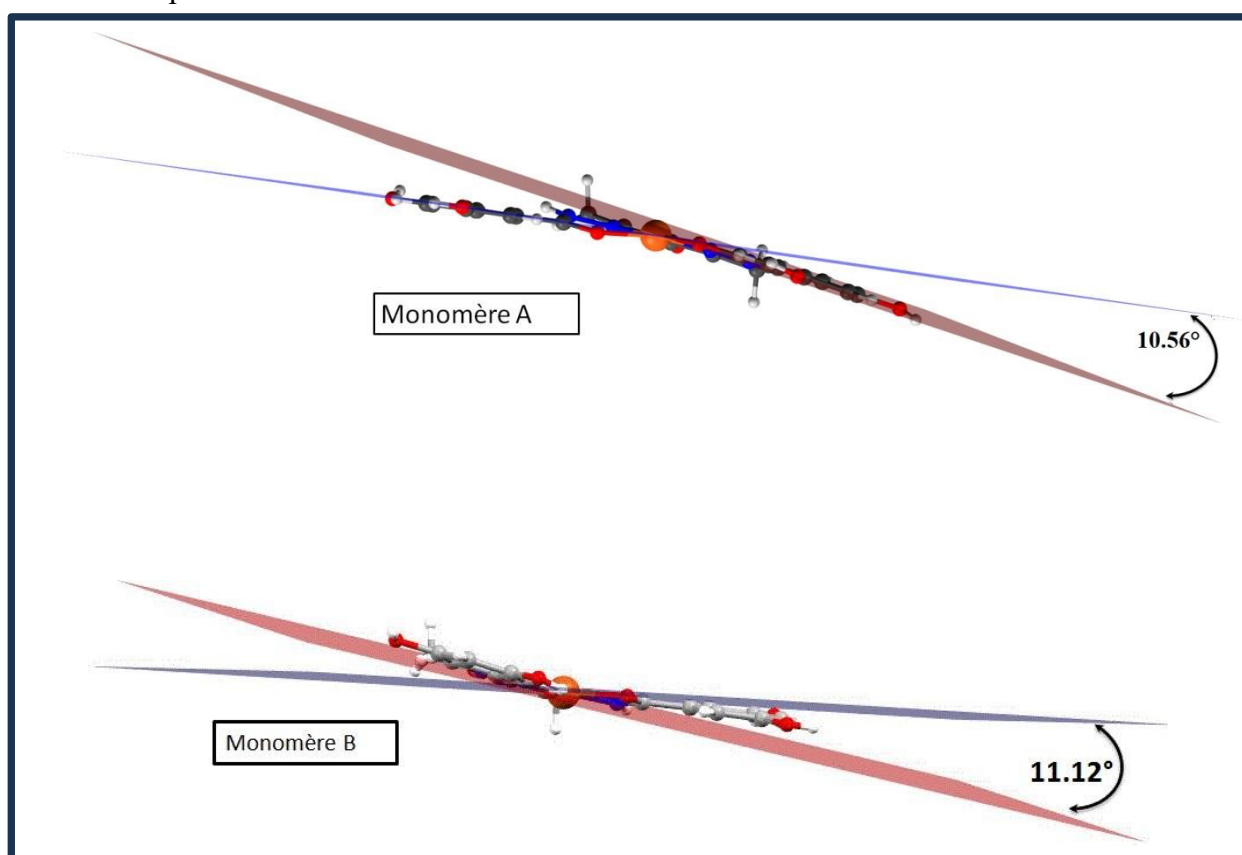
*Figure 2 :* Les angles inclus dans le calcul du paramètre  $\tau_4$ .

Au niveau de la sphère de coordination, les angles autour des centres métalliques sont loin de  $90^\circ$ , ces valeurs s'échelonnent de  $81.8(1)^\circ$  à  $100.0(1)^\circ$  (Figure 3) témoignent la distorsion de la géométrie.



*Figure 3 : Les angles autour des deux métaux du complexe.*

Dans la structure, les deux monomères ne sont pas plans (Figure 4) avec une déviation importante au niveau des cycles aromatiques de valeurs de  $10.56^\circ$  et  $11.12^\circ$  pour les monomères A et B respectivement.



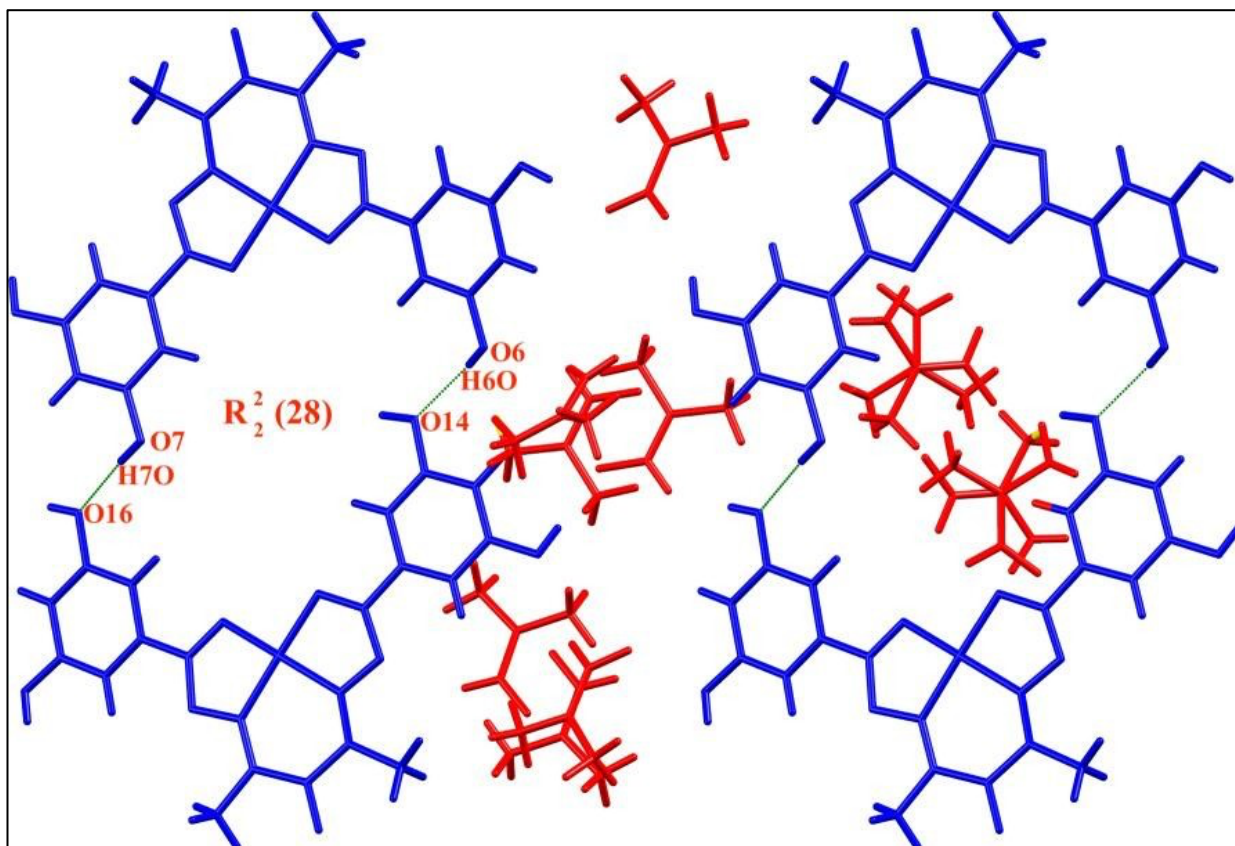
*Figure 4 : La non planéité des deux monomères du complexe.*

La structure est riche en liaisons hydrogènes à cause des molécules de DMF de solvation. Les deux monomères A et B sont connectés via des liaisons hydrogène du type O-H...O (Tableau 3) entre les deux groupements hydroxy formant des cycles  $R_2^2(28)$ .(Figure 5).

**Tableau 3 :** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 1.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O5-H5O...O18 <sup>i</sup>	0.82	1.84	2.659(4)	178
O6-H6O...O14 <sup>vi</sup>	0.82	2.00	2.783(5)	159
O7-H7O...O16 <sup>vi</sup>	0.82	1.99	2.806(5)	176
O8-H8O ...O22 <sup>ii</sup>	0.82	1.87	2.688(5)	178
O13-H13O...O19 <sup>vii</sup>	0.82	1.82	2.640(4)	178
O14-H14O...O17 <sup>iii</sup>	0.82	1.78	2.593(4)	171
O15-H15O...O20	0.82	1.84	2.618(5)	157
O16-H16O...O21 <sup>iii</sup>	0.82	1.78	2.597(5)	170
C7-H7...O2	0.93	2.44	2.759(5)	100
C15-H15C...N4	0.96	2.35	2.765(5)	105
C19-H19A...O3	0.96	2.25	2.723(5)	109
C22-H22...N6	0.93	2.48	2.795(5)	100
C24-H24...O19	0.93	2.57	3.232(5)	129
C34-H34...BO12 <sup>vii</sup>	0.96	2.28	2.744(5)	109
C38-H38...O12	0.96	2.35	2.744(5)	104
C39-H39...O1	0.93	2.46	3.378(6)	170
C42-H42...O13 <sup>ix</sup>	0.93	2.47	3.322(5)	152
C43-H43C...O18	0.96	2.46	2.822(6)	102
C44-H44A...O18 <sup>iv</sup>	0.96	2.57	3.411(6)	147
C45-H45...O3	0.93	2.60	3.389(5)	143
C48-H48...O10 <sup>viii</sup>	0.93	2.55	3.412(7)	155
C51-H51...O8 <sup>v</sup>	0.93	2.55	3.480(7)	173
C52-H52C...O21	0.96	2.55	2.913(7)	102
C55-H55C...O22	0.96	2.42	2.757(8)	100
C58-H56A...O15	0.96	2.52	3.459(6)	165

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



*Figure 5 : Liaisons hydrogène entre les deux monomères A et B.*

Du point de vue supramoléculaire, la structure du complexe 1 peut être décrite comme des couches de dimères qui se déploient parallèlement au plan (-152) (Figure 6). Ces couches sont reliées via des liaisons hydrogène de type O-H...O et C-H...O établies par les molécules DMF de solvation assurant le réseau tridimensionnel de la structure.

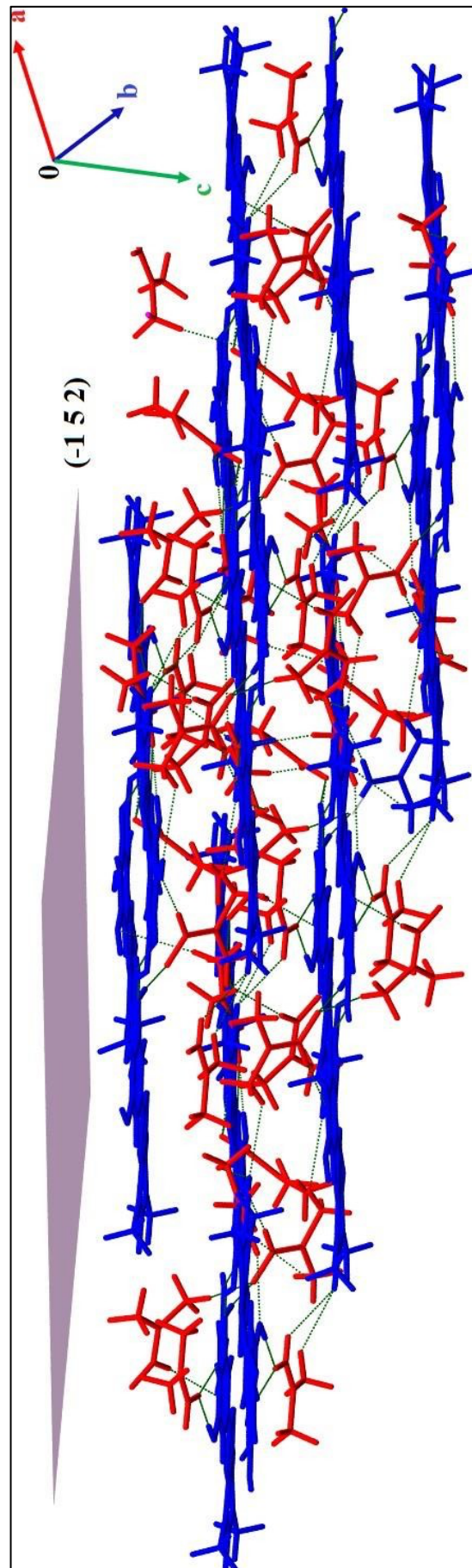
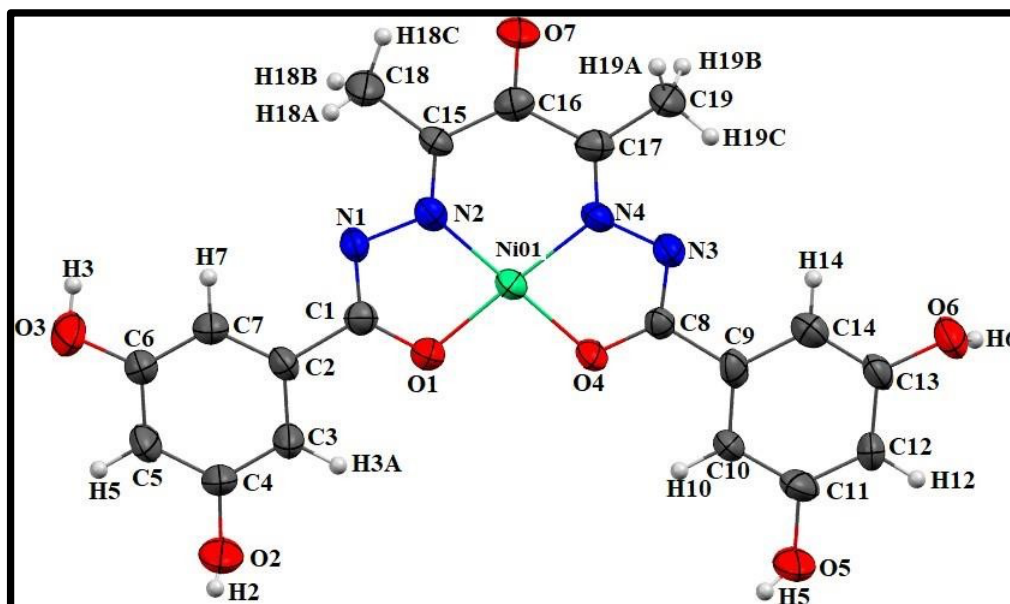


Figure 6 : Représentation du réseau de liaisons hydrogène dans le complexe 1.

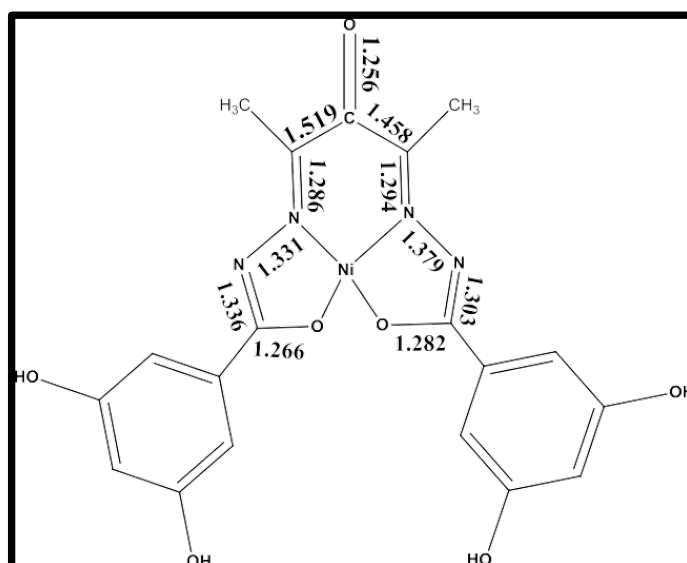
## II.5. Le complexe $[Ni^{II}(L-O)]$ (2)

Dans la structure du complexe 2, l'unité asymétrique est constituée d'un monomère où le centre métallique est chélaté par les donneurs O1, O4, N2 et N4 de la base de Schiff tétradendate (L-O)<sup>2-</sup> (Figure 7).



*Figure 7 : Présentation de l'unité asymétrique.*

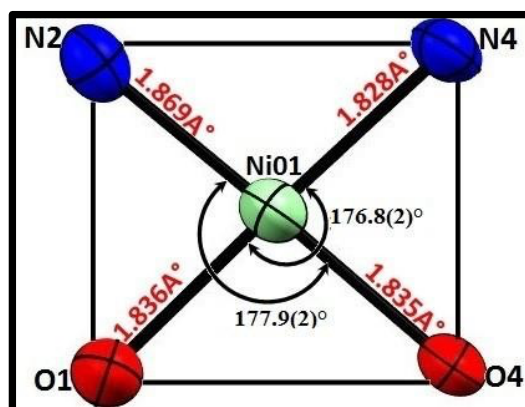
Dans la structure du complexe (2), les longueurs des liaisons C-O et C=N dans les fragments  $-(O-)C=N-$  et  $N=C$  et C-C dans les fragments  $N=C-C(O)-C=N$  du ligand (L-O)<sup>2-</sup> (Figure 8) sont cohérentes avec la forme énolate des deux fonctionnalités amide présentes dans des ligands similaires[10-12]. La liaison C=O du carbone oxydé de l'acétylacétone est un peu longue avec une valeur de 1.256(7) Å comparant à la double liaison classique C=O (1.23 Å).



*Figure 8 : Distances des liaisons dans le complexe 2.*

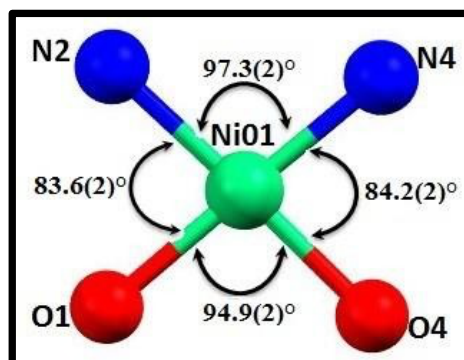
Dans la sphère de coordination, les longueurs de liaison Ni-O (amide) sont [1.848(4) - 1.863(4) Å] et Ni-N (imine) sont [1.828(4)-1.869(4) Å]. Ces valeurs sont très similaires et comparables aux longueurs de liaison observées dans des complexes de nickel (II) ayant le même mode de coordination [13-15].

Les angles N2NiO4 et N4NiO1 sont loin de 180° de valeurs 177.9(2)° et 176.8(2)° respectivement. A partir de ces valeurs, nous pouvons calculer le paramètre  $\tau_4$  pour confirmer la géométrie autour du centre métallique. Cette valeur de 0.0376 indique la géométrie plane carrée légèrement déformée du centre Ni<sup>II</sup> (Figure 9).



**Figure 9 :** La sphère de coordination autour du centre métallique.

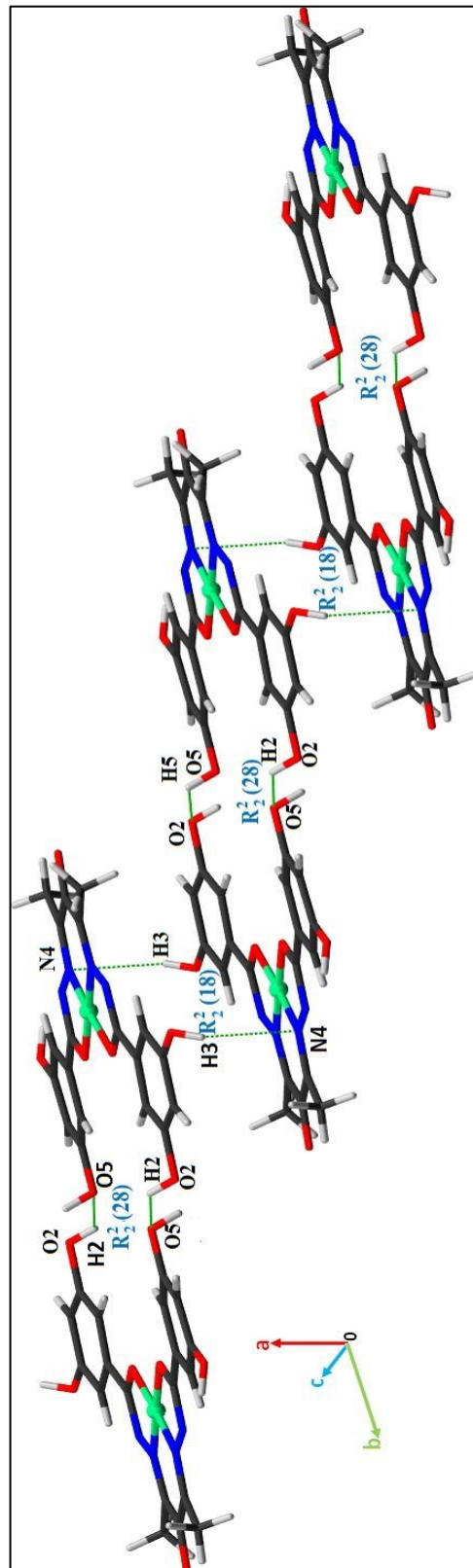
Autour de ce centre, les angles de chélation sont loin de 90°, leurs valeurs s'échelonnent de 84.2(2)° à 97.3(2)° témoigne la distorsion de la géométrie en accord avec les valeurs de  $\tau_4$  (Figure 10).



**Figure 10 :** Sphère de coordination dans le complexe 2.

Les monomères sont connectés via deux liaisons hydrogène tandem du type O-H...O (Tableau 4). Il s'agit des deux atomes d'oxygène des deux groupements hydroxy qui relient les monomères deux par deux en formant des cycles  $R_2^2(28)$ . Une liaison hydrogène modérée de type

OH...N relie les cycles  $R_2^2(28)$  en formant d'autres cycles  $R_2^2(18)$  et donnant naissance à des couches monodimensionnelles. (Figure 11).



*Figure 11 : Représentation des liaisons hydrogène dans le complexe 2.*

**Tableau 4 :** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le complexe 2.

Liaisons	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O2-H2.....O5 <sup>i</sup>	0.82	2.17	2.739(7)	126
O3-H3.....N4 <sup>ii</sup>	0.82	2.59	3.266(7)	140
C7-H7.....N1	0.93	2.48	2.796(7)	100
C10-H10...N3	0.93	2.49	2.800(8)	100
C18-H18A....N1	0.96	2.37	2.712(9)	100
C19-H19C....O7	0.96	2.26	2.744(8)	100

Codes de symétrie : (i) 1-x, 2-y, 1-z ; (ii) -x, 1-y, 1-z.

Nous signalons que la structure du complexe 2 contient des vides (solvent accessibles voids). Cependant, l'emplacement des molécules de solvants désordonnées ne pouvait pas être déterminé par un affinement simple, ce vide correspond à trois molécules de DMF qui a été calculé avec le programme PLATON (SQUEEZE) [4].

## II-6. Activité antioxydante

L'étude de la littérature a révélé que les hydrazides et leurs dérivés possédaient un large éventail d'activités pharmacologiques. Et comme il y a un intérêt croissant pour les composés antioxydants, en particulier ceux destinés à prévenir les effets délétères présumés des radicaux libres dans le corps humain, et à prévenir la détérioration des graisses et autres constituants des denrées alimentaires, nous avons choisi d'étudier l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide (lig) ainsi que ces deux dérivés (complexes 1 et 2) à travers quatre méthodes pour évaluer leurs activité antioxydante. Ces trois composés poly phénoliques donnent des différents résultats dans chaque méthode.

### II-6-1. Activité antiradicalaire au DPPH

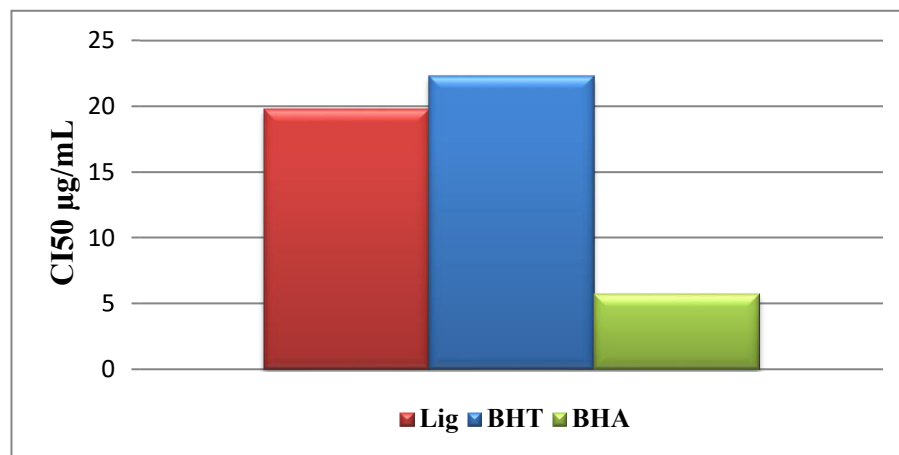
Les résultats de l'activité antiradicalaire au DPPH sont représentés par les pourcentages d'inhibition pour chaque concentration ainsi que les valeurs de la concentration d'inhibition à 50% (Tableau 5, Figure 12).

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

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

Composés	Inhibition %							
	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	CI <sub>50</sub> µg/mL
<b>Lig</b>	19.42±1.24	29.75±2.38	40.90±2.50	55.95±2.79	70.04±0.41	81.05±0.12	80.64±0.31	<b>19.78±1.06</b>
<b>BHT</b>	11.69±1.88	22.21±1.30	37.12±1.80	52.63±2.70	56.02±0.53	83.60±0.23	87.28±0.26	<b>22.32±1.19</b>
<b>BHA</b>	28.95±1.16	54.33±1.59	76.76±1.65	84.09±0.35	87.53±0.82	87.73±0.15	88.43±0.23	<b>5.73±0.41</b>

Les deux complexes 1 et 2 n'ont pas présenté une activité DPPH malgré qu'ils portent plus de cycles phénoliques que l'hydrazide (lig). Cette absence d'activité est peut être expliquée par la présence des ions métalliques dans les deux structures [16].



**Figure 12 :** Activité antiradicalaire (DPPH) de l'hydrazide 3,5-dihydroxybenzohydrazide.

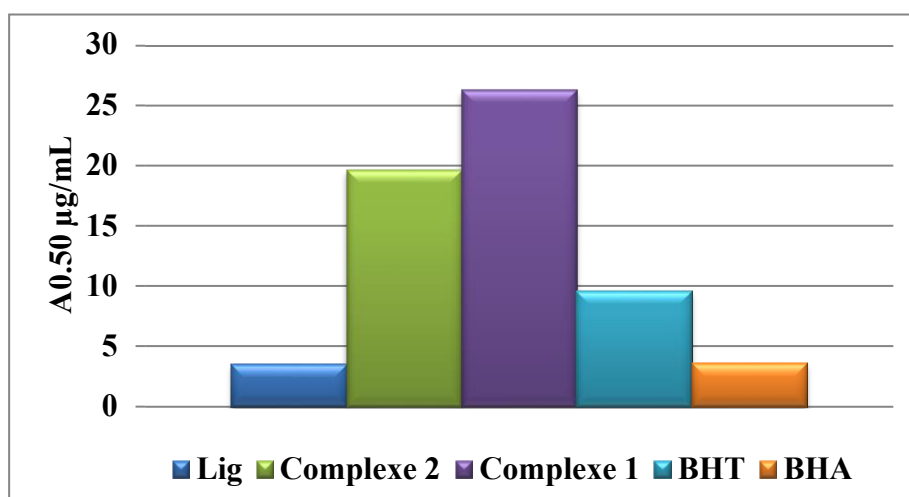
## II-6-2. Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC)

L'hydrazide (lig) a montré une forte activité inhibitrice du CUPRAC ( $A_{0.50}=3.49\pm 0.16 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) mieux que les standards BHA ( $A_{0.50}=3.64\pm 0.19\mu\text{g.mL}^{-1}$ ) et BHT ( $A_{0.50}=9.62\pm 0.87\mu\text{g.mL}^{-1}$ ), tandis que les deux complexes 1 et 2 ont manifesté une activité moins importante, nous trouvons que l'absorbance à 0.5 est ( $A_{0.50}=26.34\pm 0.42 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) pour le premier complexe et ( $A_{0.50}=19.65\pm 1.32 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) pour le deuxième. (Tableau 6, Figure 13).

**Tableau 6:** Inhibition du CUPRAC par les composés lig, complexe 1 et complexe 2.

Composés	Absorbance à 450 nm							
	3.125 $\mu\text{g}$	6.25 $\mu\text{g}$	12.5 $\mu\text{g}$	25 $\mu\text{g}$	50 $\mu\text{g}$	100 $\mu\text{g}$	200 $\mu\text{g}$	$A_{0.50} \mu\text{g/mL}$
<b>Lig</b>	0.47±0.01	0.71±0.00	1.05±0.09	1.63±0,08	2.05±0.00	3.92±0.04	4.11±0.04	<b>3.49±0.16</b>
<b>Complexe 2</b>	0.17±0.01	0.24±0.01	0.38±0.02	0.61±0.05	1.05±0.07	1.93±0.05	3.11±0.22	<b>19.65±1.32</b>
<b>Complexe 1</b>	0.15±0.01	0.21±0.02	0.35±0.02	0.51±0.02	0.77±0.02	1.22±0.07	2.00±0.2	<b>26.34±0.42</b>
<b>BHT</b>	0.19±0.01	0.33±0.04	0.66±0.07	1.03±0.07	1.48±0.09	2.04±0.14	2.32±0.28	<b>9.62±0.87</b>
<b>BHA</b>	0.46±0.00	0.78±0.01	1.34±0.08	2.36±0.17	3.45±0.02	3.76±0.03	3.93±0.01	<b>3.64±0.19</b>

Le complexe à base de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  a présenté une activité mieux que c'elle du complexe à base de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .



**Figure 13 :** Test de la capacité antioxydante par réduction du cuivre (CUPRAC) par les composés Lig, complexe 1 et complexe 2.

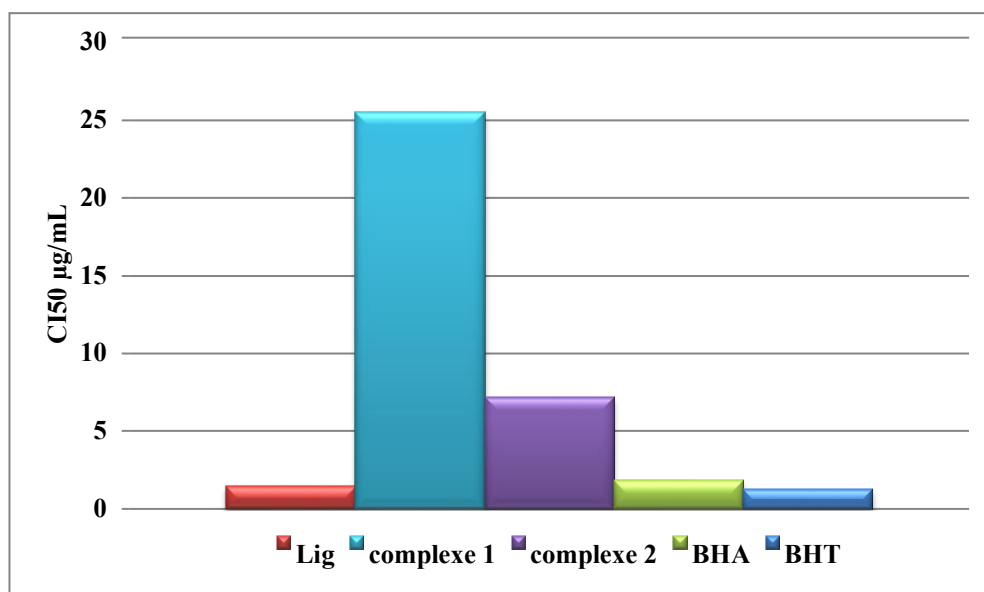
## II-6-3. Activité ABTS

L'hydrazide (lig2) a toujours montré une activité inhibitrice du radical ABTS<sup>•+</sup> très importante ( $CI_{50} = 1,46 \pm 0,09 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) comparant aux deux standards BHT ( $CI_{50} = 1,29 \pm 0,30 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) et BHA ( $CI_{50} = 1,81 \pm 0,10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). Cette fois-ci, l'activité du ligand (lig2) est meilleure que celle du BHA et plus faible que celle du BHT (Tableau 7, Figure 14).

**Tableau 7 :** *Activité antiradicalaire (ABTS) des composés (lig), complexe 1 et complexe 2.*

Composés	Inhibition %							
	3.125 $\mu\text{g}$	6.25 $\mu\text{g}$	12.5 $\mu\text{g}$	25 $\mu\text{g}$	50 $\mu\text{g}$	100 $\mu\text{g}$	200 $\mu\text{g}$	50 $\mu\text{g/mL}$
<b>Lig</b>	68.81 $\pm$ 1.26	93.27 $\pm$ 0.19	93.38 $\pm$ 0.19	92.89 $\pm$ 0.57	93.38 $\pm$ 0.09	93.44 $\pm$ 0.09	93.33 $\pm$ 0.16	<b>1,46<math>\pm</math>0,09</b>
<b>Complexe 2</b>	6.94 $\pm$ 4.94	49.38 $\pm$ 4.45	61.16 $\pm$ 1.24	65.65 $\pm$ 0.87	67.90 $\pm$ 1.18	69.01 $\pm$ 1.95	67.63 $\pm$ 2.14	<b>7,17<math>\pm</math>1,85</b>
<b>Complexe 1</b>	33.97 $\pm$ 1.99	0.47 $\pm$ 1.50	45.69 $\pm$ 4.06	54.77 $\pm$ 6.03	61.79 $\pm$ 4.77	68.62 $\pm$ 2.56	69.70 $\pm$ 3.37	<b>25,49<math>\pm</math>0,62</b>
<b>BHT</b>	59.22 $\pm$ 0.59	78.55 $\pm$ 3.43	90.36 $\pm$ 0.00	92.18 $\pm$ 1.27	93.37 $\pm$ 0.86	94.87 $\pm$ 0.87	96.68 $\pm$ 0.39	<b>1,29<math>\pm</math>0,30</b>
<b>BHA</b>	83.42 $\pm$ 4.09	93.52 $\pm$ 0.09	93.58 $\pm$ 0.09	93.63 $\pm$ 0.16	93.63 $\pm$ 0.95	94.20 $\pm$ 0.90	95.39 $\pm$ 2.62	<b>1,81<math>\pm</math>0,10</b>

Les deux complexes 1 et 2 ont présenté des activités moins importantes que le l'hydrazide de départ, mais entre les deux structures, le complexe 1 ( $CI_{50} = 25,49 \pm 0,62 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) a montré une activité trois fois plus faible que le complexe 2 ( $CI_{50} = 7,17 \pm 1,85 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).



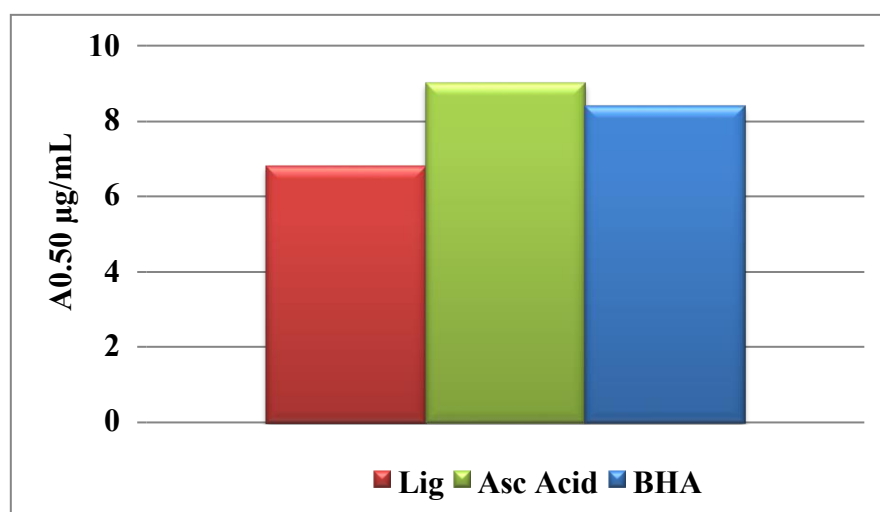
**Figure 14 :** *Activité antiradicalaire (ABTS) des composés (lig), complexe 1 et complexe 2.*

## II-6-4. Activité du pouvoir réducteur

L'hydrazide (lig) a présenté une très forte activité inhibitrice ( $A_{0.50} = 6.82 \pm 0.55 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ). Cette valeur est meilleur que les trois standards proposés BHA ( $A_{0.50} = 8.41 \pm 0.67 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ), acide ascorbique ( $A_{0.50} = 9.01 \pm 1.46 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) et BHT ( $A_{0.50} > 50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) (Tableau 8, Figure 15).

**Tableau 8 :** Inhibition du pouvoir réducteur par l'hydrazide (lig).

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



**Figure 15 :** Activité inhibitrice du pouvoir réducteur de l'hydrazide (lig2).

Les complexes 1 et 2 n'ont pas présenté une activité antioxydante dans cette méthode.

**II-7. Références :**

- [1] Bruker APEXII et SAINT, Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, 2007.
- [2] G.M. Sheldrick, Acta Cryst, C71, 3, 2015.
- [3] C. F. Macrae, P. R. Edgington et al, J. Appl. Cryst, 39, 453, 2006.
- [4] A. L. Spek, Acta Cryst, D65, 148-155, 2009.
- [5] R. Raveendran et S. Pal, Eur. J. Inorg. Chem, 5540, 2008.
- [6] A. Mukhopadhyay et S. Pal, Polyhedron, 23, 1997, 2004.
- [7] K. Kopka et R. Mattes, Zeit. Natur. Teil B, 50, 1281, 1995.
- [8] H. Yin et S.-X. Liu, Chin. J. Inorg. Chem, 18, 269, 2002.
- [9] L. Yang, D. R. Powell et al, Dalton Trans, 955, 2007.
- [10] A. Mukhopadhyay et S. Pal, Polyhedron, 23, 1997, 2004.
- [11] K. Kopka et R. Mattes, Zeit. Natur. Teil B, 50, 1281, 1995.
- [12] H. Yin et S.-X. Liu, Chin. J. Inorg. Chem, 18, 269, 2002.
- [13] A. Mukhopadhyay et S. Pal, Eur. J. Inorg. Chem, 4141, 2009.
- [14] A. Mukhopadhyay et S. Pal, Eur. J. Inorg. Chem, 4879, 2006.
- [15] A. Mukhopadhyay, G. Padmaja et al, Inorg. Chem. Commun, 6, 381, 2003.
- [16] M. T. H. Tarafder, M. A. Ali et al, Trans. Met. Chem., 25(4), 456, 2000.

# Conclusion et perspectives

## *Conclusion et perspectives*

Au cours de ce travail nous avons synthétisé et caractérisé deux complexes base de Schiff symétrique à base de cuivre et de Nickel.

L'hydrazide 3,5-hydroxybenzohydrazide autant que ligand, l'acétylacétone comme coligand et l'acétate de cuivre et de Nickel, sont utilisés comme réactifs de départ pour la préparation de ces complexes.

L'étude structurale nous a permis :

- ❖ D'obtenir les longueurs de liaisons intramoléculaires et les angles de valence, avec une grande précision.
- ❖ De définir le type de coordination et plus particulièrement, le développement tridimensionnel des deux ces structures.

A la fin, ce travail nous a permis de transmettre une expérience avec la synthèse de complexe à base de métaux de transition, l'étude par diffraction des rayons X, la résolution structurale en utilisant la chaîne de programmes WingX, et les illustrations graphiques réalisées par les deux logiciels Ortep et Mercury.

Une étude antioxydante faite sur le ligand de départ et les deux complexes a révélé que le ligand est un bon antioxydant, mais cette propriété se diminue après sa complexation.

Nous espérons compléter ce travail par une analyse des propriétés antibactériennes et catalytiques des complexes et faire une étude théorique pour comprendre comment peut-on isoler la base de Schiff avant la complexation.

# Annexes

## Complexes 1

Tableau I : Données cristallographiques du complexe 1

Crystal data	
Chemical formula	C <sub>56</sub> H <sub>74</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>20</sub>
$M_r$	1390.37
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P1</i>
Temperature (K)	296
$a, b, c$ (Å)	13.3027 (3), 15.0513 (3), 17.0834 (4)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	96.814 (1), 106.284 (1), 96.013 (1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3225.71 (12)
$Z$	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.74
Crystal size (mm)	× ×
Data collection	
Diffractometer	?
Absorption correction	–
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	50783, 14516, 7273
$R_{int}$	0.047
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.649
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.062, 0.207, 1.00
No. of reflections	14516
No. of parameters	852
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.16, -0.66

Tableau II : Coordonnées atomiques fractionnaires et paramètres de déplacement isotrope ou isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>) du complexe 1.

	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Cu1	0.94132 (3)	0.79966 (3)	0.61089 (2)	0.04240 (16)
Cu2	0.05514 (3)	0.70300 (3)	0.39620 (2)	0.04338 (17)
O10	0.12189 (17)	0.65413 (18)	0.49392 (14)	0.0441 (6)
O1	0.87460 (17)	0.84655 (18)	0.51219 (14)	0.0435 (6)
O2	0.81933 (18)	0.75716 (19)	0.64152 (15)	0.0487 (7)
O3	1.28618 (19)	0.8237 (2)	0.74605 (16)	0.0619 (8)
O9	0.17723 (17)	0.74692 (19)	0.36663 (14)	0.0485 (7)
O12	-0.28920 (19)	0.6752 (2)	0.25832 (16)	0.0615 (8)
O16	0.33664 (19)	0.5758 (2)	0.75642 (18)	0.0656 (9)
H16O	0.3478	0.5544	0.7995	0.098*
O13	0.2544 (2)	0.8583 (2)	0.06199 (16)	0.0646 (9)
H13O	0.3064	0.8645	0.0452	0.097*
O6	0.6631 (2)	0.9164 (3)	0.23585 (18)	0.0715 (9)

H6O	0.6282	0.8796	0.2531	0.107*
O8	0.7323 (2)	0.6323 (2)	0.94061 (16)	0.0611 (8)
H8O	0.7959	0.6307	0.9594	0.092*
O14	0.52134 (19)	0.8302 (3)	0.30512 (17)	0.0681 (9)
H14O	0.5295	0.8265	0.3539	0.102*
N3	1.0143 (2)	0.7680 (2)	0.71567 (17)	0.0372 (7)
N7	-0.0708 (2)	0.6604 (2)	0.42346 (17)	0.0387 (7)
N5	-0.0178 (2)	0.7290 (2)	0.28925 (17)	0.0399 (7)
N2	1.0665 (2)	0.8362 (2)	0.58075 (16)	0.0371 (7)
N6	0.0483 (2)	0.7582 (2)	0.24596 (17)	0.0406 (7)
O5	1.0224 (2)	1.0230 (2)	0.26357 (19)	0.0679 (9)
H5O	0.9948	1.0340	0.2171	0.102*
O18	0.9348 (2)	1.0636 (2)	0.11452 (18)	0.0660 (8)
N8	-0.0506 (2)	0.6326 (2)	0.49973 (17)	0.0420 (7)
O15	-0.0161 (2)	0.4825 (3)	0.7538 (2)	0.0762 (10)
H15O	-0.0751	0.4968	0.7358	0.114*
N4	0.9481 (2)	0.7369 (2)	0.75884 (17)	0.0406 (7)
O7	0.4787 (2)	0.6800 (3)	0.69732 (19)	0.0800 (11)
H7O	0.4388	0.6476	0.7145	0.120*
N1	1.0465 (2)	0.8626 (2)	0.50418 (17)	0.0419 (7)
O19	0.4240 (2)	0.8799 (3)	0.01091 (19)	0.0824 (10)
N10	1.0647 (3)	1.1041 (2)	0.0577 (2)	0.0529 (9)
O22	0.9409 (3)	0.6303 (2)	1.0051 (2)	0.0862 (11)
C36	-0.1955 (3)	0.6839 (3)	0.2969 (2)	0.0427 (9)
C17	1.1923 (3)	0.8117 (3)	0.7074 (2)	0.0418 (9)
N14	1.1039 (3)	0.5998 (3)	1.0580 (2)	0.0638 (10)
C24	0.3892 (3)	0.8447 (3)	0.1851 (2)	0.0432 (9)
H24	0.4422	0.8607	0.1615	0.052*
C21	0.2319 (3)	0.7958 (2)	0.2557 (2)	0.0379 (8)
C16	1.1163 (3)	0.7769 (3)	0.7507 (2)	0.0392 (9)
C35	-0.1690 (3)	0.6617 (3)	0.3822 (2)	0.0423 (9)
C18	1.1644 (3)	0.8349 (3)	0.6216 (2)	0.0435 (9)
N11	0.5315 (3)	0.8954 (3)	-0.0692 (2)	0.0679 (11)
C2	0.7649 (3)	0.7041 (2)	0.7505 (2)	0.0387 (8)
O21	0.3786 (3)	0.5273 (4)	0.9017 (2)	0.1140 (16)
C33	0.1961 (3)	0.5988 (3)	0.6449 (2)	0.0438 (9)
H33	0.2449	0.6243	0.6212	0.053*
C22	0.2053 (3)	0.8165 (3)	0.1763 (2)	0.0419 (9)
H22	0.1346	0.8148	0.1468	0.050*
C10	0.9822 (3)	0.9465 (3)	0.3645 (2)	0.0415 (9)
H10	1.0541	0.9524	0.3921	0.050*
C5	0.6072 (3)	0.6555 (3)	0.8206 (2)	0.0484 (10)
H5	0.5545	0.6398	0.8446	0.058*
C37	-0.1192 (3)	0.7156 (3)	0.2527 (2)	0.0423 (9)
C23	0.2843 (3)	0.8399 (3)	0.1404 (2)	0.0420 (9)
C3	0.7920 (3)	0.6791 (3)	0.8289 (2)	0.0429 (9)
H3	0.8624	0.6782	0.8578	0.051*
C4	0.7116 (3)	0.6554 (3)	0.8628 (2)	0.0438 (9)
C14	0.8006 (3)	0.8948 (3)	0.3558 (2)	0.0437 (9)
H14	0.7515	0.8673	0.3782	0.052*

N9	0.6226 (3)	0.9162 (3)	0.5904 (2)	0.0674 (11)
C11	0.9477 (3)	0.9786 (3)	0.2911 (2)	0.0455 (9)
C20	0.1482 (3)	0.7656 (3)	0.2930 (2)	0.0390 (9)
C32	0.2301 (3)	0.5669 (3)	0.7193 (2)	0.0438 (9)
O20	-0.2179 (3)	0.4801 (3)	0.6806 (3)	0.0948 (12)
C27	0.0530 (3)	0.6284 (3)	0.5288 (2)	0.0412 (9)
C29	0.0152 (3)	0.5536 (3)	0.6420 (2)	0.0417 (9)
H29	-0.0570	0.5496	0.6163	0.050*
C28	0.0883 (3)	0.5920 (2)	0.6063 (2)	0.0395 (8)
C25	0.4156 (3)	0.8255 (3)	0.2650 (2)	0.0460 (10)
C9	0.9077 (3)	0.9049 (3)	0.3971 (2)	0.0398 (9)
C8	0.9434 (3)	0.8692 (3)	0.4754 (2)	0.0393 (8)
O17	0.5547 (3)	0.8374 (3)	0.4629 (2)	0.1140 (15)
C26	0.3379 (3)	0.8004 (3)	0.3008 (2)	0.0434 (9)
H26	0.3561	0.7869	0.3543	0.052*
C13	0.7671 (3)	0.9259 (3)	0.2811 (2)	0.0479 (10)
C30	0.0509 (3)	0.5215 (3)	0.7156 (2)	0.0465 (9)
C7	0.6599 (3)	0.7037 (3)	0.7075 (2)	0.0487 (10)
H7	0.6423	0.7201	0.6551	0.058*
C31	0.1587 (3)	0.5274 (3)	0.7554 (2)	0.0482 (10)
H31	0.1824	0.5053	0.8050	0.058*
N12	-0.3757 (3)	0.4198 (3)	0.5906 (2)	0.0710 (11)
C42	0.9695 (3)	1.1013 (3)	0.0653 (3)	0.0554 (11)
H42	0.9228	1.1310	0.0298	0.067*
C12	0.8396 (3)	0.9681 (3)	0.2485 (2)	0.0484 (10)
H12	0.8169	0.9894	0.1985	0.058*
C1	0.8486 (3)	0.7340 (2)	0.7133 (2)	0.0383 (8)
C6	0.5806 (3)	0.6790 (3)	0.7422 (2)	0.0488 (10)
C15	1.1636 (3)	0.7546 (3)	0.8347 (2)	0.0511 (10)
H15B	1.1897	0.8094	0.8734	0.077*
H15A	1.2209	0.7210	0.8341	0.077*
H15C	1.1107	0.7189	0.8507	0.077*
C54	1.0083 (4)	0.6091 (3)	1.0605 (3)	0.0692 (13)
H54	0.9909	0.5987	1.1080	0.083*
C45	0.4393 (4)	0.8887 (3)	-0.0559 (3)	0.0686 (13)
H45	0.3806	0.8907	-0.1003	0.082*
C19	1.2553 (3)	0.8600 (3)	0.5893 (2)	0.0615 (12)
H19A	1.3203	0.8543	0.6293	0.092*
H19B	1.2474	0.8205	0.5389	0.092*
H19C	1.2564	0.9214	0.5790	0.092*
C38	-0.1650 (3)	0.7322 (3)	0.1666 (2)	0.0634 (12)
H38B	-0.1143	0.7720	0.1519	0.095*
H38C	-0.2279	0.7596	0.1627	0.095*
H38A	-0.1824	0.6759	0.1296	0.095*
C43	1.1463 (4)	1.0641 (4)	0.1125 (3)	0.0735 (14)
H43A	1.1948	1.1110	0.1524	0.110*
H43B	1.1839	1.0317	0.0808	0.110*
H43C	1.1141	1.0231	0.1405	0.110*
N13	0.4707 (5)	0.3951 (4)	0.9120 (3)	0.1051 (17)
C34	-0.2591 (3)	0.6368 (3)	0.4156 (3)	0.0592 (12)

H34A	-0.2555	0.5779	0.4317	0.089*
H34B	-0.3249	0.6361	0.3739	0.089*
H34C	-0.2546	0.6804	0.4628	0.089*
C39	0.6294 (4)	0.8748 (4)	0.5214 (3)	0.0852 (17)
H39	0.6968	0.8734	0.5160	0.102*
C56	1.1800 (4)	0.5774 (4)	1.1299 (3)	0.0818 (15)
H56A	1.1454	0.5659	1.1708	0.123*
H56C	1.2363	0.6271	1.1524	0.123*
H56B	1.2084	0.5245	1.1139	0.123*
C52	0.5215 (4)	0.4138 (4)	0.8522 (3)	0.0920 (17)
H52C	0.4792	0.4470	0.8141	0.138*
H52A	0.5301	0.3580	0.8228	0.138*
H52B	0.5896	0.4490	0.8789	0.138*
C44	1.0947 (4)	1.1475 (3)	-0.0057 (3)	0.0685 (13)
H44A	1.1063	1.1024	-0.0457	0.103*
H44B	1.1586	1.1894	0.0192	0.103*
H44C	1.0392	1.1793	-0.0324	0.103*
C51	0.3980 (5)	0.4530 (6)	0.9278 (3)	0.100 (2)
H51	0.3593	0.4339	0.9619	0.120*
C47	0.5436 (5)	0.9090 (4)	-0.1493 (3)	0.0946 (18)
H47A	0.4774	0.9197	-0.1847	0.142*
H47B	0.5648	0.8561	-0.1736	0.142*
H47C	0.5966	0.9602	-0.1422	0.142*
C48	-0.2716 (5)	0.4444 (4)	0.6148 (4)	0.0854 (16)
H48	-0.2370	0.4320	0.5752	0.103*
C46	0.6300 (4)	0.8937 (4)	-0.0011 (4)	0.1027 (19)
H46A	0.6136	0.8958	0.0503	0.154*
H46B	0.6811	0.9450	0.0020	0.154*
H46C	0.6586	0.8391	-0.0117	0.154*
C40	0.7151 (5)	0.9553 (4)	0.6572 (4)	0.113 (2)
H40A	0.7774	0.9439	0.6421	0.169*
H40B	0.7143	0.9287	0.7054	0.169*
H40C	0.7155	1.0194	0.6687	0.169*
C50	-0.4349 (5)	0.4315 (5)	0.6480 (4)	0.115 (2)
H50B	-0.4133	0.3944	0.6900	0.172*
H50A	-0.5090	0.4143	0.6197	0.172*
H50C	-0.4222	0.4938	0.6730	0.172*
C55	1.1385 (5)	0.6147 (5)	0.9878 (3)	0.111 (2)
H55C	1.0781	0.6095	0.9400	0.167*
H55A	1.1826	0.5705	0.9784	0.167*
H55B	1.1781	0.6742	0.9979	0.167*
C41	0.5214 (5)	0.9159 (6)	0.6062 (4)	0.133 (3)
H41C	0.4693	0.9258	0.5576	0.199*
H41B	0.5271	0.9632	0.6509	0.199*
H41A	0.5007	0.8586	0.6207	0.199*
C49	-0.4305 (7)	0.3741 (5)	0.5078 (4)	0.157 (3)
H49A	-0.3829	0.3757	0.4748	0.236*
H49B	-0.4895	0.4040	0.4841	0.236*
H49C	-0.4554	0.3124	0.5096	0.236*
C53	0.4802 (6)	0.3153 (4)	0.9474 (4)	0.116 (2)

H53C	0.4620	0.2639	0.9045	0.174*
H53A	0.4332	0.3103	0.9809	0.174*
H53B	0.5517	0.3172	0.9811	0.174*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0239 (2)	0.0691 (4)	0.0365 (3)	0.0020 (2)	0.01128 (18)	0.0158 (2)
Cu2	0.0238 (2)	0.0719 (4)	0.0356 (3)	0.0024 (2)	0.01000 (18)	0.0138 (2)
O10	0.0265 (12)	0.0708 (19)	0.0389 (13)	0.0060 (12)	0.0134 (10)	0.0160 (12)
O1	0.0269 (12)	0.0680 (18)	0.0397 (13)	0.0045 (12)	0.0146 (11)	0.0148 (12)
O2	0.0286 (13)	0.080 (2)	0.0392 (14)	0.0010 (12)	0.0110 (11)	0.0205 (13)
O3	0.0259 (14)	0.106 (2)	0.0482 (16)	-0.0033 (14)	0.0029 (12)	0.0210 (16)
O9	0.0261 (12)	0.086 (2)	0.0364 (14)	0.0030 (12)	0.0113 (10)	0.0219 (13)
O12	0.0258 (13)	0.103 (2)	0.0503 (16)	-0.0021 (14)	0.0050 (12)	0.0149 (16)
O16	0.0311 (14)	0.107 (3)	0.0605 (19)	0.0002 (15)	0.0086 (13)	0.0426 (18)
O13	0.0398 (15)	0.118 (3)	0.0432 (15)	0.0117 (17)	0.0132 (13)	0.0394 (16)
O6	0.0319 (14)	0.123 (3)	0.0576 (18)	-0.0041 (16)	0.0043 (13)	0.0403 (18)
O8	0.0448 (16)	0.098 (2)	0.0475 (16)	0.0071 (17)	0.0178 (13)	0.0327 (16)
O14	0.0255 (13)	0.136 (3)	0.0449 (16)	0.0037 (15)	0.0078 (12)	0.0347 (18)
N3	0.0270 (15)	0.050 (2)	0.0362 (15)	0.0014 (13)	0.0125 (12)	0.0068 (14)
N7	0.0279 (15)	0.054 (2)	0.0330 (15)	0.0001 (13)	0.0105 (12)	0.0020 (14)
N5	0.0255 (15)	0.059 (2)	0.0345 (15)	0.0025 (13)	0.0105 (12)	0.0050 (14)
N2	0.0244 (14)	0.055 (2)	0.0314 (15)	0.0009 (13)	0.0090 (12)	0.0074 (14)
N6	0.0254 (15)	0.061 (2)	0.0347 (15)	0.0009 (14)	0.0102 (12)	0.0062 (14)
O5	0.0379 (15)	0.100 (2)	0.071 (2)	-0.0078 (15)	0.0154 (14)	0.0496 (19)
O18	0.0558 (18)	0.083 (2)	0.0641 (19)	0.0105 (16)	0.0180 (15)	0.0281 (17)
N8	0.0282 (15)	0.062 (2)	0.0354 (16)	0.0013 (14)	0.0100 (13)	0.0102 (15)
O15	0.0409 (16)	0.110 (3)	0.097 (2)	0.0093 (17)	0.0298 (17)	0.066 (2)
N4	0.0315 (16)	0.057 (2)	0.0352 (16)	0.0017 (14)	0.0137 (13)	0.0120 (14)
O7	0.0284 (15)	0.153 (3)	0.0623 (19)	-0.0003 (17)	0.0107 (13)	0.048 (2)
N1	0.0301 (16)	0.063 (2)	0.0345 (16)	0.0029 (14)	0.0115 (13)	0.0120 (15)
O19	0.061 (2)	0.136 (3)	0.062 (2)	0.0069 (19)	0.0345 (16)	0.028 (2)
N10	0.056 (2)	0.058 (2)	0.0471 (19)	0.0096 (17)	0.0157 (17)	0.0151 (17)
O22	0.073 (2)	0.103 (3)	0.070 (2)	0.022 (2)	-0.0072 (19)	0.025 (2)
C36	0.0242 (18)	0.059 (3)	0.040 (2)	0.0017 (16)	0.0059 (15)	0.0030 (18)
C17	0.0294 (19)	0.057 (3)	0.0359 (19)	-0.0026 (17)	0.0087 (15)	0.0034 (17)
N14	0.056 (2)	0.069 (3)	0.067 (2)	0.0115 (19)	0.017 (2)	0.017 (2)
C24	0.0322 (19)	0.061 (3)	0.041 (2)	0.0034 (17)	0.0157 (16)	0.0166 (18)
C21	0.0297 (18)	0.047 (2)	0.0371 (19)	0.0029 (16)	0.0120 (15)	0.0055 (16)
C16	0.0296 (18)	0.049 (2)	0.0385 (19)	0.0030 (16)	0.0112 (15)	0.0042 (17)
C35	0.0272 (18)	0.057 (3)	0.040 (2)	-0.0008 (16)	0.0109 (15)	-0.0020 (18)
C18	0.0287 (19)	0.062 (3)	0.040 (2)	-0.0026 (17)	0.0138 (16)	0.0052 (18)
N11	0.055 (2)	0.083 (3)	0.069 (2)	-0.007 (2)	0.030 (2)	0.007 (2)
C2	0.0312 (18)	0.048 (2)	0.0370 (19)	0.0000 (16)	0.0137 (15)	0.0046 (17)
O21	0.106 (3)	0.156 (4)	0.087 (3)	0.036 (3)	0.013 (2)	0.071 (3)
C33	0.0322 (19)	0.058 (3)	0.045 (2)	0.0020 (17)	0.0178 (17)	0.0124 (19)
C22	0.0322 (18)	0.055 (3)	0.039 (2)	0.0041 (17)	0.0099 (16)	0.0116 (18)
C10	0.0307 (18)	0.051 (2)	0.045 (2)	0.0034 (16)	0.0128 (16)	0.0137 (18)

C5	0.035 (2)	0.069 (3)	0.045 (2)	-0.0032 (18)	0.0198 (17)	0.013 (2)
C37	0.0300 (19)	0.060 (3)	0.0345 (19)	0.0032 (17)	0.0090 (15)	0.0007 (17)
C23	0.0324 (19)	0.060 (3)	0.0360 (19)	0.0044 (17)	0.0096 (15)	0.0186 (18)
C3	0.0339 (19)	0.057 (3)	0.041 (2)	0.0052 (17)	0.0135 (16)	0.0134 (18)
C4	0.041 (2)	0.054 (3)	0.040 (2)	0.0031 (18)	0.0172 (17)	0.0123 (18)
C14	0.0304 (19)	0.059 (3)	0.045 (2)	0.0029 (17)	0.0174 (16)	0.0119 (19)
N9	0.039 (2)	0.103 (3)	0.057 (2)	0.013 (2)	0.0083 (17)	0.013 (2)
C11	0.035 (2)	0.051 (3)	0.053 (2)	-0.0007 (17)	0.0169 (17)	0.0141 (19)
C20	0.0315 (19)	0.050 (2)	0.0363 (19)	0.0030 (16)	0.0139 (16)	0.0038 (17)
C32	0.0285 (18)	0.057 (3)	0.044 (2)	0.0021 (17)	0.0089 (16)	0.0117 (18)
O20	0.053 (2)	0.133 (4)	0.086 (3)	-0.001 (2)	0.009 (2)	0.010 (2)
C27	0.0294 (19)	0.052 (2)	0.042 (2)	0.0007 (16)	0.0137 (16)	0.0024 (18)
C29	0.0275 (17)	0.049 (2)	0.048 (2)	-0.0004 (16)	0.0113 (16)	0.0106 (18)
C28	0.0328 (19)	0.045 (2)	0.041 (2)	0.0002 (16)	0.0127 (16)	0.0062 (17)
C25	0.0230 (17)	0.072 (3)	0.043 (2)	0.0031 (17)	0.0085 (15)	0.0138 (19)
C9	0.0316 (19)	0.050 (2)	0.0368 (19)	0.0051 (16)	0.0093 (15)	0.0063 (17)
C8	0.0328 (19)	0.048 (2)	0.0390 (19)	0.0006 (16)	0.0164 (16)	0.0044 (17)
O17	0.072 (2)	0.209 (5)	0.045 (2)	-0.012 (3)	0.0050 (18)	0.013 (2)
C26	0.0325 (19)	0.065 (3)	0.0321 (18)	0.0018 (17)	0.0085 (15)	0.0124 (18)
C13	0.0287 (19)	0.071 (3)	0.043 (2)	0.0017 (18)	0.0091 (16)	0.016 (2)
C30	0.039 (2)	0.049 (3)	0.058 (2)	0.0021 (17)	0.0219 (18)	0.017 (2)
C7	0.039 (2)	0.070 (3)	0.038 (2)	-0.0032 (19)	0.0140 (17)	0.0131 (19)
C31	0.038 (2)	0.059 (3)	0.051 (2)	0.0056 (18)	0.0148 (18)	0.020 (2)
N12	0.058 (2)	0.089 (3)	0.058 (2)	-0.001 (2)	0.0094 (19)	0.007 (2)
C42	0.058 (3)	0.062 (3)	0.050 (2)	0.015 (2)	0.014 (2)	0.020 (2)
C12	0.040 (2)	0.058 (3)	0.049 (2)	0.0021 (18)	0.0129 (18)	0.0206 (19)
C1	0.0317 (19)	0.048 (2)	0.0345 (19)	0.0005 (16)	0.0119 (16)	0.0024 (17)
C6	0.0264 (18)	0.071 (3)	0.046 (2)	-0.0040 (18)	0.0102 (16)	0.010 (2)
C15	0.040 (2)	0.074 (3)	0.039 (2)	0.009 (2)	0.0102 (17)	0.014 (2)
C54	0.076 (4)	0.071 (3)	0.063 (3)	0.010 (3)	0.024 (3)	0.011 (3)
C45	0.051 (3)	0.094 (4)	0.055 (3)	-0.008 (2)	0.016 (2)	0.005 (3)
C19	0.0289 (19)	0.104 (4)	0.051 (2)	-0.003 (2)	0.0153 (18)	0.014 (2)
C38	0.040 (2)	0.108 (4)	0.041 (2)	0.010 (2)	0.0092 (18)	0.016 (2)
C43	0.062 (3)	0.101 (4)	0.065 (3)	0.024 (3)	0.018 (2)	0.033 (3)
N13	0.151 (5)	0.083 (4)	0.090 (3)	-0.001 (3)	0.059 (4)	0.006 (3)
C34	0.030 (2)	0.094 (4)	0.054 (2)	-0.003 (2)	0.0161 (18)	0.015 (2)
C39	0.045 (3)	0.154 (6)	0.059 (3)	0.007 (3)	0.019 (2)	0.021 (3)
C56	0.077 (3)	0.092 (4)	0.081 (4)	0.021 (3)	0.023 (3)	0.025 (3)
C52	0.078 (4)	0.113 (5)	0.089 (4)	-0.008 (3)	0.043 (3)	0.007 (3)
C44	0.071 (3)	0.073 (3)	0.067 (3)	0.001 (2)	0.027 (2)	0.022 (3)
C51	0.077 (4)	0.151 (7)	0.052 (3)	-0.021 (4)	0.010 (3)	-0.005 (4)
C47	0.103 (4)	0.113 (5)	0.076 (4)	-0.017 (3)	0.055 (3)	0.005 (3)
C48	0.076 (4)	0.107 (5)	0.094 (4)	0.023 (3)	0.047 (3)	0.034 (4)
C46	0.057 (3)	0.124 (5)	0.138 (5)	0.020 (3)	0.033 (3)	0.047 (4)
C40	0.085 (4)	0.105 (5)	0.113 (5)	0.013 (4)	-0.012 (4)	-0.019 (4)
C50	0.079 (4)	0.154 (6)	0.130 (5)	0.012 (4)	0.062 (4)	0.023 (5)
C55	0.131 (5)	0.131 (6)	0.077 (4)	-0.014 (4)	0.046 (4)	0.028 (4)
C41	0.078 (4)	0.206 (8)	0.125 (6)	0.025 (5)	0.053 (4)	0.005 (5)
C49	0.202 (9)	0.147 (7)	0.085 (5)	0.005 (6)	-0.002 (5)	-0.005 (5)
C53	0.160 (6)	0.079 (5)	0.128 (6)	0.026 (4)	0.059 (5)	0.040 (4)

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

Cu1—O2	1.912 (2)	C3—H3	0.9300
Cu1—N2	1.923 (3)	C14—C13	1.383 (5)
Cu1—N3	1.923 (3)	C14—C9	1.385 (5)
Cu1—O1	1.924 (2)	C14—H14	0.9300
Cu2—O9	1.909 (2)	N9—C39	1.298 (6)
Cu2—N5	1.920 (3)	N9—C40	1.437 (6)
Cu2—O10	1.927 (2)	N9—C41	1.445 (6)
Cu2—N7	1.928 (3)	C11—C12	1.400 (5)
O10—C27	1.278 (4)	C32—C31	1.391 (5)
O1—C8	1.286 (4)	O20—C48	1.179 (6)
O2—C1	1.280 (4)	C27—C28	1.465 (5)
O3—C17	1.221 (4)	C29—C30	1.377 (5)
O9—C20	1.282 (4)	C29—C28	1.397 (5)
O12—C36	1.221 (4)	C29—H29	0.9300
O16—C32	1.366 (4)	C25—C26	1.384 (5)
O16—H16O	0.8200	C9—C8	1.475 (5)
O13—C23	1.357 (4)	O17—C39	1.222 (6)
O13—H13O	0.8200	C26—H26	0.9300
O6—C13	1.365 (4)	C13—C12	1.379 (5)
O6—H6O	0.8200	C30—C31	1.393 (5)
O8—C4	1.374 (4)	C7—C6	1.386 (5)
O8—H8O	0.8200	C7—H7	0.9300
O14—C25	1.371 (4)	C31—H31	0.9300
O14—H14O	0.8200	N12—C48	1.328 (6)
N3—C16	1.304 (4)	N12—C50	1.426 (6)
N3—N4	1.378 (4)	N12—C49	1.445 (7)
N7—C35	1.303 (4)	C42—H42	0.9300
N7—N8	1.379 (4)	C12—H12	0.9300
N5—C37	1.301 (4)	C15—H15B	0.9600
N5—N6	1.369 (4)	C15—H15A	0.9600
N2—C18	1.297 (4)	C15—H15C	0.9600
N2—N1	1.375 (4)	C54—H54	0.9300
N6—C20	1.331 (4)	C45—H45	0.9300
O5—C11	1.361 (4)	C19—H19A	0.9600
O5—H5O	0.8200	C19—H19B	0.9600
O18—C42	1.232 (5)	C19—H19C	0.9600
N8—C27	1.338 (4)	C38—H38B	0.9600
O15—C30	1.367 (4)	C38—H38C	0.9600
O15—H15O	0.8200	C38—H38A	0.9600
N4—C1	1.328 (4)	C43—H43A	0.9600
O7—C6	1.360 (4)	C43—H43B	0.9600
O7—H7O	0.8200	C43—H43C	0.9600
N1—C8	1.340 (4)	N13—C53	1.410 (7)
O19—C45	1.234 (5)	N13—C52	1.412 (6)
N10—C42	1.305 (5)	N13—C51	1.426 (8)
N10—C44	1.455 (5)	C34—H34A	0.9600
N10—C43	1.457 (5)	C34—H34B	0.9600
O22—C54	1.206 (5)	C34—H34C	0.9600

C36—C35	1.488 (5)	C39—H39	0.9300
C36—C37	1.496 (5)	C56—H56A	0.9600
C17—C16	1.499 (5)	C56—H56C	0.9600
C17—C18	1.499 (5)	C56—H56B	0.9600
N14—C54	1.306 (6)	C52—H52C	0.9600
N14—C55	1.433 (6)	C52—H52A	0.9600
N14—C56	1.456 (6)	C52—H52B	0.9600
C24—C23	1.380 (5)	C44—H44A	0.9600
C24—C25	1.384 (5)	C44—H44B	0.9600
C24—H24	0.9300	C44—H44C	0.9600
C21—C22	1.385 (5)	C51—H51	0.9300
C21—C26	1.393 (5)	C47—H47A	0.9600
C21—C20	1.488 (4)	C47—H47B	0.9600
C16—C15	1.491 (5)	C47—H47C	0.9600
C35—C34	1.498 (5)	C48—H48	0.9300
C18—C19	1.495 (5)	C46—H46A	0.9600
N11—C45	1.305 (5)	C46—H46B	0.9600
N11—C47	1.456 (6)	C46—H46C	0.9600
N11—C46	1.494 (6)	C40—H40A	0.9600
C2—C7	1.383 (5)	C40—H40B	0.9600
C2—C3	1.394 (5)	C40—H40C	0.9600
C2—C1	1.485 (4)	C50—H50B	0.9600
O21—C51	1.277 (8)	C50—H50A	0.9600
C33—C32	1.385 (5)	C50—H50C	0.9600
C33—C28	1.388 (5)	C55—H55C	0.9600
C33—H33	0.9300	C55—H55A	0.9600
C22—C23	1.392 (5)	C55—H55B	0.9600
C22—H22	0.9300	C41—H41C	0.9600
C10—C11	1.372 (5)	C41—H41B	0.9600
C10—C9	1.394 (5)	C41—H41A	0.9600
C10—H10	0.9300	C49—H49A	0.9600
C5—C4	1.373 (5)	C49—H49B	0.9600
C5—C6	1.384 (5)	C49—H49C	0.9600
C5—H5	0.9300	C53—H53C	0.9600
C37—C38	1.489 (5)	C53—H53A	0.9600
C3—C4	1.387 (5)	C53—H53B	0.9600
O2—Cu1—N2	176.93 (12)	O15—C30—C31	116.2 (3)
O2—Cu1—N3	82.40 (11)	C29—C30—C31	121.1 (3)
N2—Cu1—N3	95.90 (11)	C2—C7—C6	120.3 (3)
O2—Cu1—O1	100.05 (10)	C2—C7—H7	119.8
N2—Cu1—O1	81.94 (10)	C6—C7—H7	119.8
N3—Cu1—O1	172.94 (12)	C32—C31—C30	118.4 (3)
O9—Cu2—N5	82.65 (11)	C32—C31—H31	120.8
O9—Cu2—O10	99.92 (10)	C30—C31—H31	120.8
N5—Cu2—O10	169.51 (12)	C48—N12—C50	120.4 (5)
O9—Cu2—N7	178.23 (11)	C48—N12—C49	121.0 (6)
N5—Cu2—N7	95.67 (12)	C50—N12—C49	118.4 (5)
O10—Cu2—N7	81.83 (11)	O18—C42—N10	127.0 (4)
C27—O10—Cu2	110.0 (2)	O18—C42—H42	116.5
C8—O1—Cu1	110.0 (2)	N10—C42—H42	116.5

C1—O2—Cu1	109.5 (2)	C13—C12—C11	119.6 (3)
C20—O9—Cu2	109.2 (2)	C13—C12—H12	120.2
C32—O16—H16O	109.5	C11—C12—H12	120.2
C23—O13—H13O	109.5	O2—C1—N4	125.5 (3)
C13—O6—H6O	109.5	O2—C1—C2	117.8 (3)
C4—O8—H8O	109.5	N4—C1—C2	116.7 (3)
C25—O14—H14O	109.5	O7—C6—C5	122.5 (3)
C16—N3—N4	118.1 (3)	O7—C6—C7	117.9 (3)
C16—N3—Cu1	127.9 (2)	C5—C6—C7	119.6 (3)
N4—N3—Cu1	113.9 (2)	C16—C15—H15B	109.5
C35—N7—N8	118.0 (3)	C16—C15—H15A	109.5
C35—N7—Cu2	128.1 (2)	H15B—C15—H15A	109.5
N8—N7—Cu2	113.7 (2)	C16—C15—H15C	109.5
C37—N5—N6	118.3 (3)	H15B—C15—H15C	109.5
C37—N5—Cu2	127.7 (2)	H15A—C15—H15C	109.5
N6—N5—Cu2	113.7 (2)	O22—C54—N14	124.3 (5)
C18—N2—N1	117.7 (3)	O22—C54—H54	117.9
C18—N2—Cu1	128.2 (2)	N14—C54—H54	117.9
N1—N2—Cu1	114.1 (2)	O19—C45—N11	125.2 (5)
C20—N6—N5	109.1 (3)	O19—C45—H45	117.4
C11—O5—H5O	109.5	N11—C45—H45	117.4
C27—N8—N7	109.0 (3)	C18—C19—H19A	109.5
C30—O15—H15O	109.5	C18—C19—H19B	109.5
C1—N4—N3	108.7 (3)	H19A—C19—H19B	109.5
C6—O7—H7O	109.5	C18—C19—H19C	109.5
C8—N1—N2	109.2 (3)	H19A—C19—H19C	109.5
C42—N10—C44	121.8 (4)	H19B—C19—H19C	109.5
C42—N10—C43	121.6 (4)	C37—C38—H38B	109.5
C44—N10—C43	116.6 (4)	C37—C38—H38C	109.5
O12—C36—C35	116.9 (3)	H38B—C38—H38C	109.5
O12—C36—C37	116.2 (3)	C37—C38—H38A	109.5
C35—C36—C37	126.9 (3)	H38B—C38—H38A	109.5
O3—C17—C16	116.9 (3)	H38C—C38—H38A	109.5
O3—C17—C18	116.7 (3)	N10—C43—H43A	109.5
C16—C17—C18	126.4 (3)	N10—C43—H43B	109.5
C54—N14—C55	122.2 (5)	H43A—C43—H43B	109.5
C54—N14—C56	119.5 (4)	N10—C43—H43C	109.5
C55—N14—C56	118.3 (4)	H43A—C43—H43C	109.5
C23—C24—C25	120.1 (3)	H43B—C43—H43C	109.5
C23—C24—H24	119.9	C53—N13—C52	121.3 (6)
C25—C24—H24	119.9	C53—N13—C51	120.1 (6)
C22—C21—C26	120.2 (3)	C52—N13—C51	118.1 (5)
C22—C21—C20	120.6 (3)	C35—C34—H34A	109.5
C26—C21—C20	119.2 (3)	C35—C34—H34B	109.5
N3—C16—C15	122.9 (3)	H34A—C34—H34B	109.5
N3—C16—C17	120.7 (3)	C35—C34—H34C	109.5
C15—C16—C17	116.4 (3)	H34A—C34—H34C	109.5
N7—C35—C36	120.0 (3)	H34B—C34—H34C	109.5
N7—C35—C34	122.5 (3)	O17—C39—N9	125.6 (5)
C36—C35—C34	117.5 (3)	O17—C39—H39	117.2

N2—C18—C19	123.3 (3)	N9—C39—H39	117.2
N2—C18—C17	120.5 (3)	N14—C56—H56A	109.5
C19—C18—C17	116.2 (3)	N14—C56—H56C	109.5
C45—N11—C47	121.9 (4)	H56A—C56—H56C	109.5
C45—N11—C46	120.8 (4)	N14—C56—H56B	109.5
C47—N11—C46	117.3 (4)	H56A—C56—H56B	109.5
C7—C2—C3	120.3 (3)	H56C—C56—H56B	109.5
C7—C2—C1	119.3 (3)	N13—C52—H52C	109.5
C3—C2—C1	120.4 (3)	N13—C52—H52A	109.5
C32—C33—C28	119.0 (3)	H52C—C52—H52A	109.5
C32—C33—H33	120.5	N13—C52—H52B	109.5
C28—C33—H33	120.5	H52C—C52—H52B	109.5
C21—C22—C23	120.1 (3)	H52A—C52—H52B	109.5
C21—C22—H22	120.0	N10—C44—H44A	109.5
C23—C22—H22	120.0	N10—C44—H44B	109.5
C11—C10—C9	119.0 (3)	H44A—C44—H44B	109.5
C11—C10—H10	120.5	N10—C44—H44C	109.5
C9—C10—H10	120.5	H44A—C44—H44C	109.5
C4—C5—C6	119.9 (3)	H44B—C44—H44C	109.5
C4—C5—H5	120.1	O21—C51—N13	129.1 (6)
C6—C5—H5	120.1	O21—C51—H51	115.4
N5—C37—C38	122.2 (3)	N13—C51—H51	115.4
N5—C37—C36	120.8 (3)	N11—C47—H47A	109.5
C38—C37—C36	117.0 (3)	N11—C47—H47B	109.5
O13—C23—C24	122.3 (3)	H47A—C47—H47B	109.5
O13—C23—C22	118.0 (3)	N11—C47—H47C	109.5
C24—C23—C22	119.7 (3)	H47A—C47—H47C	109.5
C4—C3—C2	118.5 (3)	H47B—C47—H47C	109.5
C4—C3—H3	120.8	O20—C48—N12	127.4 (5)
C2—C3—H3	120.8	O20—C48—H48	116.3
C5—C4—O8	116.8 (3)	N12—C48—H48	116.3
C5—C4—C3	121.4 (3)	N11—C46—H46A	109.5
O8—C4—C3	121.8 (3)	N11—C46—H46B	109.5
C13—C14—C9	119.6 (3)	H46A—C46—H46B	109.5
C13—C14—H14	120.2	N11—C46—H46C	109.5
C9—C14—H14	120.2	H46A—C46—H46C	109.5
C39—N9—C40	121.8 (4)	H46B—C46—H46C	109.5
C39—N9—C41	120.7 (4)	N9—C40—H40A	109.5
C40—N9—C41	117.2 (5)	N9—C40—H40B	109.5
O5—C11—C10	117.2 (3)	H40A—C40—H40B	109.5
O5—C11—C12	122.2 (3)	N9—C40—H40C	109.5
C10—C11—C12	120.6 (3)	H40A—C40—H40C	109.5
O9—C20—N6	125.1 (3)	H40B—C40—H40C	109.5
O9—C20—C21	118.1 (3)	N12—C50—H50B	109.5
N6—C20—C21	116.8 (3)	N12—C50—H50A	109.5
O16—C32—C33	117.7 (3)	H50B—C50—H50A	109.5
O16—C32—C31	120.8 (3)	N12—C50—H50C	109.5
C33—C32—C31	121.5 (3)	H50B—C50—H50C	109.5
O10—C27—N8	124.4 (3)	H50A—C50—H50C	109.5
O10—C27—C28	118.7 (3)	N14—C55—H55C	109.5

N8—C27—C28	116.9 (3)	N14—C55—H55A	109.5
C30—C29—C28	119.6 (3)	H55C—C55—H55A	109.5
C30—C29—H29	120.2	N14—C55—H55B	109.5
C28—C29—H29	120.2	H55C—C55—H55B	109.5
C33—C28—C29	120.4 (3)	H55A—C55—H55B	109.5
C33—C28—C27	118.7 (3)	N9—C41—H41C	109.5
C29—C28—C27	120.9 (3)	N9—C41—H41B	109.5
O14—C25—C26	122.4 (3)	H41C—C41—H41B	109.5
O14—C25—C24	116.8 (3)	N9—C41—H41A	109.5
C26—C25—C24	120.8 (3)	H41C—C41—H41A	109.5
C14—C9—C10	120.8 (3)	H41B—C41—H41A	109.5
C14—C9—C8	119.4 (3)	N12—C49—H49A	109.5
C10—C9—C8	119.8 (3)	N12—C49—H49B	109.5
O1—C8—N1	123.9 (3)	H49A—C49—H49B	109.5
O1—C8—C9	118.7 (3)	N12—C49—H49C	109.5
N1—C8—C9	117.4 (3)	H49A—C49—H49C	109.5
C25—C26—C21	119.1 (3)	H49B—C49—H49C	109.5
C25—C26—H26	120.4	N13—C53—H53C	109.5
C21—C26—H26	120.4	N13—C53—H53A	109.5
O6—C13—C12	116.7 (3)	H53C—C53—H53A	109.5
O6—C13—C14	123.0 (3)	N13—C53—H53B	109.5
C12—C13—C14	120.3 (3)	H53C—C53—H53B	109.5
O15—C30—C29	122.7 (3)	H53A—C53—H53B	109.5
C37—N5—N6—C20	-178.4 (3)	N7—N8—C27—O10	5.7 (5)
Cu2—N5—N6—C20	-3.5 (4)	N7—N8—C27—C28	-174.6 (3)
C35—N7—N8—C27	174.7 (3)	C32—C33—C28—C29	-0.1 (6)
Cu2—N7—N8—C27	-10.4 (4)	C32—C33—C28—C27	178.1 (3)
C16—N3—N4—C1	179.1 (3)	C30—C29—C28—C33	-0.6 (6)
Cu1—N3—N4—C1	2.4 (3)	C30—C29—C28—C27	-178.8 (3)
C18—N2—N1—C8	-173.4 (3)	O10—C27—C28—C33	9.1 (5)
Cu1—N2—N1—C8	9.6 (4)	N8—C27—C28—C33	-170.6 (3)
N4—N3—C16—C15	0.3 (5)	O10—C27—C28—C29	-172.7 (3)
Cu1—N3—C16—C15	176.5 (3)	N8—C27—C28—C29	7.6 (5)
N4—N3—C16—C17	-179.1 (3)	C23—C24—C25—O14	178.9 (4)
Cu1—N3—C16—C17	-2.9 (5)	C23—C24—C25—C26	0.8 (6)
O3—C17—C16—N3	175.4 (4)	C13—C14—C9—C10	0.4 (6)
C18—C17—C16—N3	-3.4 (6)	C13—C14—C9—C8	-178.2 (3)
O3—C17—C16—C15	-4.0 (5)	C11—C10—C9—C14	0.8 (6)
C18—C17—C16—C15	177.2 (4)	C11—C10—C9—C8	179.4 (3)
N8—N7—C35—C36	-174.9 (3)	Cu1—O1—C8—N1	-1.6 (4)
Cu2—N7—C35—C36	11.0 (5)	Cu1—O1—C8—C9	178.6 (3)
N8—N7—C35—C34	1.8 (5)	N2—N1—C8—O1	-5.3 (5)
Cu2—N7—C35—C34	-172.3 (3)	N2—N1—C8—C9	174.5 (3)
O12—C36—C35—N7	172.8 (4)	C14—C9—C8—O1	-14.2 (5)
C37—C36—C35—N7	-6.9 (6)	C10—C9—C8—O1	167.2 (3)
O12—C36—C35—C34	-4.0 (5)	C14—C9—C8—N1	166.0 (3)
C37—C36—C35—C34	176.2 (4)	C10—C9—C8—N1	-12.6 (5)
N1—N2—C18—C19	-0.3 (6)	O14—C25—C26—C21	-179.0 (4)
Cu1—N2—C18—C19	176.2 (3)	C24—C25—C26—C21	-0.9 (6)
N1—N2—C18—C17	176.6 (3)	C22—C21—C26—C25	-0.3 (6)

Cu1—N2—C18—C17	-6.8 (5)	C20—C21—C26—C25	177.8 (3)
O3—C17—C18—N2	-170.3 (4)	C9—C14—C13—O6	178.3 (4)
C16—C17—C18—N2	8.5 (6)	C9—C14—C13—C12	-1.1 (6)
O3—C17—C18—C19	6.8 (5)	C28—C29—C30—O15	-179.5 (4)
C16—C17—C18—C19	-174.4 (4)	C28—C29—C30—C31	0.5 (6)
C26—C21—C22—C23	1.6 (6)	C3—C2—C7—C6	0.5 (6)
C20—C21—C22—C23	-176.4 (3)	C1—C2—C7—C6	-177.8 (4)
N6—N5—C37—C38	-1.0 (6)	O16—C32—C31—C30	178.9 (4)
Cu2—N5—C37—C38	-175.1 (3)	C33—C32—C31—C30	-1.1 (6)
N6—N5—C37—C36	-179.9 (3)	O15—C30—C31—C32	-179.7 (4)
Cu2—N5—C37—C36	6.1 (5)	C29—C30—C31—C32	0.4 (6)
O12—C36—C37—N5	178.3 (4)	C44—N10—C42—O18	177.0 (4)
C35—C36—C37—N5	-2.0 (6)	C43—N10—C42—O18	-3.1 (7)
O12—C36—C37—C38	-0.6 (5)	O6—C13—C12—C11	-178.9 (4)
C35—C36—C37—C38	179.1 (4)	C14—C13—C12—C11	0.5 (6)
C25—C24—C23—O13	179.7 (4)	O5—C11—C12—C13	-177.2 (4)
C25—C24—C23—C22	0.5 (6)	C10—C11—C12—C13	0.7 (6)
C21—C22—C23—O13	179.1 (4)	Cu1—O2—C1—N4	-1.5 (5)
C21—C22—C23—C24	-1.7 (6)	Cu1—O2—C1—C2	176.4 (2)
C7—C2—C3—C4	-1.0 (6)	N3—N4—C1—O2	-0.6 (5)
C1—C2—C3—C4	177.2 (3)	N3—N4—C1—C2	-178.5 (3)
C6—C5—C4—O8	179.3 (4)	C7—C2—C1—O2	-1.0 (5)
C6—C5—C4—C3	0.4 (6)	C3—C2—C1—O2	-179.3 (3)
C2—C3—C4—C5	0.6 (6)	C7—C2—C1—N4	177.1 (3)
C2—C3—C4—O8	-178.2 (4)	C3—C2—C1—N4	-1.2 (5)
C9—C10—C11—O5	176.6 (3)	C4—C5—C6—O7	179.7 (4)
C9—C10—C11—C12	-1.4 (6)	C4—C5—C6—C7	-1.0 (6)
Cu2—O9—C20—N6	2.1 (5)	C2—C7—C6—O7	179.9 (4)
Cu2—O9—C20—C21	-176.4 (2)	C2—C7—C6—C5	0.5 (6)
N5—N6—C20—O9	0.9 (5)	C55—N14—C54—O22	0.4 (8)
N5—N6—C20—C21	179.4 (3)	C56—N14—C54—O22	177.5 (5)
C22—C21—C20—O9	179.7 (3)	C47—N11—C45—O19	-177.7 (5)
C26—C21—C20—O9	1.7 (5)	C46—N11—C45—O19	-0.6 (8)
C22—C21—C20—N6	1.1 (5)	C40—N9—C39—O17	177.5 (6)
C26—C21—C20—N6	-176.9 (3)	C41—N9—C39—O17	4.5 (9)
C28—C33—C32—O16	-179.0 (4)	C53—N13—C51—O21	179.9 (6)
C28—C33—C32—C31	0.9 (6)	C52—N13—C51—O21	-8.2 (9)
Cu2—O10—C27—N8	1.9 (4)	C50—N12—C48—O20	-3.3 (9)
Cu2—O10—C27—C28	-177.8 (3)	C49—N12—C48—O20	-178.4 (6)

## Complexe 2

Tableau I : Données cristallographiques.

## Crystal data

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

## Data collection

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

## Refinement

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

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ni	0.37890 (10)	0.55044 (6)	0.39960 (4)	0.0347 (3)
O2	0.3150 (5)	0.6229 (3)	0.4982 (2)	0.0340 (8)
O1	0.4671 (6)	0.6705 (3)	0.3703 (2)	0.0392 (9)
N2	0.4320 (6)	0.4814 (4)	0.2995 (3)	0.0313 (10)
O3	0.3175 (7)	0.2094 (3)	0.2747 (3)	0.0603 (13)
N3	0.2383 (7)	0.4541 (4)	0.5072 (3)	0.0364 (11)
N1	0.5030 (6)	0.5468 (4)	0.2550 (3)	0.0341 (10)
N4	0.2935 (6)	0.4313 (4)	0.4325 (3)	0.0337 (10)
O7	0.1656 (9)	0.8449 (4)	0.7639 (3)	0.0748 (17)
H18	0.215286	0.878035	0.735023	0.112*
O5	0.6555 (9)	1.0144 (4)	0.3080 (3)	0.0729 (16)
H6	0.692631	1.051972	0.279518	0.109*
C3	0.6398 (8)	0.7068 (5)	0.1844 (3)	0.0394 (13)
H3	0.638296	0.637287	0.156735	0.047*
C8	0.4107 (7)	0.3812 (4)	0.2657 (3)	0.0330 (12)

C13	0.2510 (7)	0.5567 (4)	0.5358 (3)	0.0275 (11)
C1	0.5170 (7)	0.6447 (4)	0.2995 (3)	0.0319 (12)
C2	0.5871 (7)	0.7300 (4)	0.2606 (3)	0.0328 (12)
C10	0.2864 (8)	0.3352 (4)	0.3952 (3)	0.0371 (13)
C17	0.0684 (8)	0.6692 (5)	0.7654 (3)	0.0359 (12)
H17	0.024827	0.694722	0.814347	0.043*
C9	0.3395 (8)	0.3064 (5)	0.3091 (4)	0.0402 (14)
C19	0.2080 (8)	0.7031 (4)	0.6525 (3)	0.0381 (13)
H19	0.259381	0.751737	0.626724	0.046*
C15	0.1073 (7)	0.5222 (5)	0.6558 (3)	0.0371 (13)
H15	0.094748	0.450477	0.631643	0.045*
C6	0.6469 (9)	0.9129 (5)	0.2672 (4)	0.0474 (15)
C11	0.4519 (10)	0.3375 (5)	0.1810 (4)	0.0528 (17)
H11A	0.427431	0.262121	0.167174	0.079*
H11B	0.377148	0.358231	0.141223	0.079*
H11C	0.577756	0.364031	0.179944	0.079*
C4	0.6948 (8)	0.7842 (5)	0.1483 (3)	0.0397 (13)
C14	0.1880 (8)	0.5969 (5)	0.6165 (3)	0.0374 (13)
C16	0.0482 (8)	0.5589 (5)	0.7304 (3)	0.0375 (13)
C18	0.1504 (10)	0.7358 (5)	0.7275 (4)	0.0492 (16)
C5	0.6952 (10)	0.8862 (5)	0.1892 (4)	0.0485 (15)
H5	0.728761	0.938656	0.163902	0.058*
C7	0.5920 (10)	0.8347 (5)	0.3040 (4)	0.0466 (15)
H7	0.559017	0.851149	0.356537	0.056*
C12	0.2270 (11)	0.2502 (5)	0.4308 (4)	0.0531 (17)
H12A	0.231738	0.184399	0.392898	0.080*
H12B	0.305521	0.261107	0.482394	0.080*
H12C	0.104512	0.249089	0.440754	0.080*
O4	-0.0283 (7)	0.4900 (4)	0.7677 (3)	0.0549 (12)
O6	0.7458 (8)	0.7622 (4)	0.0715 (3)	0.0641 (14)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Ni	0.0456 (5)	0.0255 (4)	0.0335 (4)	0.0055 (3)	0.0091 (3)	0.0098 (3)
O2	0.044 (2)	0.025 (2)	0.0366 (19)	0.0087 (16)	0.0128 (16)	0.0138 (16)
O1	0.057 (2)	0.024 (2)	0.036 (2)	0.0033 (18)	0.0166 (18)	0.0089 (16)
N2	0.032 (2)	0.031 (3)	0.033 (2)	0.0013 (19)	0.0054 (18)	0.0146 (19)
O3	0.098 (4)	0.021 (2)	0.059 (3)	0.008 (2)	0.030 (3)	0.004 (2)
N3	0.048 (3)	0.032 (3)	0.033 (2)	0.006 (2)	0.014 (2)	0.013 (2)
N1	0.041 (3)	0.030 (3)	0.035 (2)	0.007 (2)	0.015 (2)	0.013 (2)
N4	0.042 (3)	0.024 (2)	0.033 (2)	0.0012 (19)	0.0021 (19)	0.0107 (19)
O7	0.144 (5)	0.021 (2)	0.059 (3)	0.005 (3)	0.052 (3)	0.006 (2)
O5	0.144 (5)	0.026 (3)	0.054 (3)	0.013 (3)	0.046 (3)	0.014 (2)
C3	0.052 (3)	0.028 (3)	0.035 (3)	0.006 (3)	0.011 (3)	0.004 (2)
C8	0.041 (3)	0.021 (3)	0.038 (3)	0.004 (2)	0.009 (2)	0.012 (2)
C13	0.028 (3)	0.027 (3)	0.029 (2)	0.004 (2)	0.004 (2)	0.012 (2)
C1	0.034 (3)	0.028 (3)	0.034 (3)	0.005 (2)	0.004 (2)	0.012 (2)
C2	0.038 (3)	0.030 (3)	0.032 (3)	0.002 (2)	0.012 (2)	0.014 (2)
C10	0.045 (3)	0.024 (3)	0.039 (3)	0.006 (2)	-0.002 (2)	0.007 (2)
C17	0.043 (3)	0.037 (3)	0.030 (3)	0.003 (2)	0.015 (2)	0.015 (2)

C9	0.043 (3)	0.036 (3)	0.039 (3)	0.009 (3)	0.004 (2)	0.006 (3)
C19	0.054 (3)	0.022 (3)	0.038 (3)	0.000 (2)	0.010 (3)	0.012 (2)
C15	0.040 (3)	0.033 (3)	0.038 (3)	0.002 (2)	0.009 (2)	0.011 (2)
C6	0.067 (4)	0.028 (3)	0.044 (3)	-0.002 (3)	0.026 (3)	0.006 (3)
C11	0.080 (5)	0.026 (3)	0.052 (4)	0.006 (3)	0.026 (3)	0.007 (3)
C4	0.043 (3)	0.039 (3)	0.038 (3)	0.007 (3)	0.017 (2)	0.010 (3)
C14	0.044 (3)	0.037 (3)	0.031 (3)	0.003 (3)	0.000 (2)	0.016 (2)
C16	0.043 (3)	0.037 (3)	0.036 (3)	0.002 (3)	0.009 (2)	0.020 (3)
C18	0.073 (4)	0.025 (3)	0.040 (3)	-0.003 (3)	0.000 (3)	0.007 (3)
C5	0.075 (4)	0.030 (3)	0.044 (3)	0.003 (3)	0.023 (3)	0.018 (3)
C7	0.076 (4)	0.030 (3)	0.035 (3)	0.008 (3)	0.017 (3)	0.011 (3)
C12	0.081 (5)	0.029 (3)	0.049 (3)	0.007 (3)	0.017 (3)	0.012 (3)
O4	0.079 (3)	0.037 (3)	0.058 (3)	0.005 (2)	0.032 (2)	0.025 (2)
O6	0.106 (4)	0.048 (3)	0.048 (2)	0.021 (3)	0.043 (3)	0.014 (2)

Tableau IV : Paramètres géométriques (Å, °)

Ni—N2	1.833 (4)	C10—C12	1.453 (9)
Ni—O1	1.847 (4)	C10—C9	1.524 (8)
Ni—O2	1.862 (4)	C17—C18	1.338 (9)
Ni—N4	1.865 (5)	C17—C16	1.423 (8)
O2—C13	1.282 (7)	C17—H17	0.9300
O1—C1	1.276 (6)	C19—C18	1.376 (8)
N2—C8	1.295 (7)	C19—C14	1.376 (8)
N2—N1	1.376 (7)	C19—H19	0.9300
O3—C9	1.257 (7)	C15—C16	1.385 (8)
N3—C13	1.324 (7)	C15—C14	1.429 (8)
N3—N4	1.351 (6)	C15—H15	0.9300
N1—C1	1.316 (7)	C6—C5	1.382 (8)
N4—C10	1.274 (7)	C6—C7	1.383 (9)
O7—C18	1.418 (7)	C11—H11A	0.9600
O7—H18	0.8200	C11—H11B	0.9600
O5—C6	1.348 (7)	C11—H11C	0.9600
O5—H6	0.8200	C4—O6	1.368 (7)
C3—C2	1.365 (7)	C4—C5	1.369 (8)
C3—C4	1.367 (9)	C16—O4	1.336 (7)
C3—H3	0.9300	C5—H5	0.9300
C8—C9	1.456 (9)	C7—H7	0.9300
C8—C11	1.490 (7)	C12—H12A	0.9600
C13—C14	1.494 (7)	C12—H12B	0.9600
C1—C2	1.513 (8)	C12—H12C	0.9600
C2—C7	1.403 (8)		
N2—Ni—O1	84.38 (19)	C8—C9—C10	125.3 (5)
N2—Ni—O2	176.89 (17)	C18—C19—C14	118.5 (6)
O1—Ni—O2	94.45 (17)	C18—C19—H19	120.7
N2—Ni—N4	97.0 (2)	C14—C19—H19	120.7
O1—Ni—N4	178.22 (18)	C16—C15—C14	118.7 (5)
O2—Ni—N4	84.26 (18)	C16—C15—H15	120.7
C13—O2—Ni	109.0 (3)	C14—C15—H15	120.7
C1—O1—Ni	109.3 (3)	O5—C6—C5	120.6 (6)
C8—N2—N1	116.9 (4)	O5—C6—C7	120.0 (5)

C8—N2—Ni	129.0 (4)	C5—C6—C7	119.4 (6)
N1—N2—Ni	114.1 (3)	C8—C11—H11A	109.5
C13—N3—N4	110.0 (5)	C8—C11—H11B	109.5
C1—N1—N2	108.1 (4)	H11A—C11—H11B	109.5
C10—N4—N3	118.2 (5)	C8—C11—H11C	109.5
C10—N4—Ni	128.6 (4)	H11A—C11—H11C	109.5
N3—N4—Ni	113.2 (3)	H11B—C11—H11C	109.5
C18—O7—H18	109.5	C3—C4—O6	121.7 (5)
C6—O5—H6	109.5	C3—C4—C5	119.1 (5)
C2—C3—C4	120.9 (5)	O6—C4—C5	119.2 (6)
C2—C3—H3	119.5	C19—C14—C15	120.7 (5)
C4—C3—H3	119.5	C19—C14—C13	121.0 (5)
N2—C8—C9	120.5 (5)	C15—C14—C13	118.3 (5)
N2—C8—C11	122.1 (5)	O4—C16—C15	119.4 (6)
C9—C8—C11	117.4 (5)	O4—C16—C17	121.4 (5)
O2—C13—N3	123.5 (5)	C15—C16—C17	119.3 (5)
O2—C13—C14	118.6 (5)	C17—C18—C19	123.1 (6)
N3—C13—C14	117.9 (5)	C17—C18—O7	117.8 (6)
O1—C1—N1	124.1 (5)	C19—C18—O7	118.9 (6)
O1—C1—C2	119.0 (5)	C4—C5—C6	121.5 (6)
N1—C1—C2	116.8 (5)	C4—C5—H5	119.2
C3—C2—C7	120.3 (5)	C6—C5—H5	119.2
C3—C2—C1	121.5 (5)	C6—C7—C2	118.7 (5)
C7—C2—C1	118.1 (5)	C6—C7—H7	120.7
N4—C10—C12	122.7 (5)	C2—C7—H7	120.7
N4—C10—C9	119.5 (6)	C10—C12—H12A	109.5
C12—C10—C9	117.8 (5)	C10—C12—H12B	109.5
C18—C17—C16	119.6 (5)	H12A—C12—H12B	109.5
C18—C17—H17	120.2	C10—C12—H12C	109.5
C16—C17—H17	120.2	H12A—C12—H12C	109.5
O3—C9—C8	119.5 (5)	H12B—C12—H12C	109.5
O3—C9—C10	115.2 (6)		
O1—Ni—O2—C13	-178.0 (3)	N3—N4—C10—C9	177.2 (4)
N4—Ni—O2—C13	0.7 (3)	Ni—N4—C10—C9	-5.0 (8)
N2—Ni—O1—C1	-0.1 (3)	N2—C8—C9—O3	179.1 (5)
O2—Ni—O1—C1	-177.2 (3)	C11—C8—C9—O3	0.8 (8)
O1—Ni—N2—C8	179.8 (5)	N2—C8—C9—C10	-0.7 (9)
N4—Ni—N2—C8	1.0 (5)	C11—C8—C9—C10	-179.0 (5)
O1—Ni—N2—N1	-0.7 (3)	N4—C10—C9—O3	-175.7 (5)
N4—Ni—N2—N1	-179.6 (3)	C12—C10—C9—O3	3.5 (8)
C8—N2—N1—C1	-179.1 (4)	N4—C10—C9—C8	4.1 (9)
Ni—N2—N1—C1	1.4 (5)	C12—C10—C9—C8	-176.7 (5)
C13—N3—N4—C10	-178.6 (5)	C2—C3—C4—O6	-179.1 (5)
C13—N3—N4—Ni	3.3 (5)	C2—C3—C4—C5	-0.5 (9)
N2—Ni—N4—C10	2.7 (5)	C18—C19—C14—C15	0.7 (9)
O2—Ni—N4—C10	179.8 (5)	C18—C19—C14—C13	-178.9 (5)
N2—Ni—N4—N3	-179.5 (3)	C16—C15—C14—C19	0.6 (8)
O2—Ni—N4—N3	-2.3 (3)	C16—C15—C14—C13	-179.8 (5)
N1—N2—C8—C9	178.9 (4)	O2—C13—C14—C19	-3.9 (8)
Ni—N2—C8—C9	-1.7 (8)	N3—C13—C14—C19	175.8 (5)
N1—N2—C8—C11	-2.9 (8)	O2—C13—C14—C15	176.5 (4)

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

## Résumé

En raison des multiples propriétés des bases de Schiff dans les différents domaines de la biologie, chimie bio-organique, physique...etc. Nous sommes intéressés aux ligands bases de Schiff ainsi que les complexes de métaux de transition obtenus à partir de ces agents chélatants.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude structurale des deux complexes :  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-O})].6\text{DMF}$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})]$  avec une base de Schiff symétrique tétradendate : L'acétylacétone bis(3,5 hydroxybenzohydrazide).

A partir de la diffraction de rayon X on a obtenu les longueurs de liaisons intramoléculaires, les angles de valence, le type de coordination ainsi que le développement tridimensionnel de la structure.

Les deux complexes présentent une modéré activité antioxydante.

**Mots clé** : bases de Schiff, hydrazide, diffraction des RX, métaux de transition, complexes.

## Abstract

Due to the multiple properties of Schiff bases in various fields of biology, bioorganic and physical chemistry, etc. We are interested in Schiff base ligands as well as transition metal complexes obtained from these chelating agents.

The work presented in this thesis concerns the structural study of the two complexes:  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L-O})].6\text{DMF}$ ,  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L-O})]$  with a tetradendate symmetrical Schiff base: Acetylacetonone bis(3,5 hydroxybenzohydrazide).

From the X-ray diffraction we obtained the lengths of intramolecular bonds, the valence angles, the type of coordination and the three-dimensional development of the structure.

**Key words**: Schiff bases, hydrazide, X-ray diffraction, transition metals, complexes.

## المخلص

نظراً للخصائص المتعددة لقواعد شيف في مختلف مجالات علم الأحياء والكيمياء العضوية الحيوية والفيزيائية... إلخ. نحن مهتمون بقواعد شيف وكذلك المعقدات الناتجة عن المعادن الانتقالية التي يتم الحصول عليها من هذه السندات.

يتعلق العمل المقدم في هذه المذكرة بالدراسة الهيكلية للمعقدين  $[Cu^{II} (L-O)]$  و  $[Ni^{II} (L-O)]$  مع قاعدة شيف رباعية متناظرة: أسيتيل أسيتون ثنائي ( 5،3-هيدروكسي بنزو هيدرازيد).

بالتعرض للأشعة السينية حصلنا على أطوال الروابط الجزيئية وزوايا التكافؤ ونوع التنسيق والتطور ثلاثي الأبعاد

للهيكل.

**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف ، هديرازيد، الأشعة السينية، معادن انتقالية، معقدات.