

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Constantine 1 Frères Mentouri  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

N° d'ordre : 64/DS/2023

Série : 10/CH/2023

**T h è s e**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

Spécialité : **Chimie Inorganique**

**Par : Mme Ouafa BOUKHEMIS Ép BENLATRECHE**

**Intitulé**

**« Synthèse, caractérisation et propriétés multiples  
de nouveaux complexes à base de carboxylates »**

**Soutenance prévue le : 07/11/2023**

Devant le jury composé de :

**Mr H. MERAZIG**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Président**

**Mme. L. BENDJEDDOU**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Rapporteur**

**Mme. A. CHEROUANA**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Examinatrice**

**Mr S. BOUACIDA**

**Professeur. Université Larbi Ben M'hidi O.E.B**

**Examineur**

**Mr. L. KABOUB**

**Professeur. Université Ferhat Abbas Sétif 1**

**Examineur**

**Mr. A. MESSAOUDI**

**Professeur. Université Batna 1**

**Examineur**

## *DEDICACES*

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers parents pour le soutien,  
l'amour, la patience et la bonne humeur et en  
particulier à ma mère, ma gratitude pour son  
soutien, son aide et son amour.*

*À mes sœurs Sihem et Manel*

*À mes frères Sofiane, Lamine, Seif et Ouahib*

*À mon mari Abdelhakim et mes fils  
Louai, Anes et Youcef*

*À mes grands parents*

*À toute ma famille*

## *Remerciements*

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) à l'Université des Frères Mentouri-Constantine 1.

Je tiens à remercier tout d'abord et particulièrement ma directrice de thèse **Mme L. BENDJEDDOU**, professeur à l'Université de Constantine 1, qui a accepté d'encadrer mon travail, me faisant aussi bénéficier de ses connaissances et son savoir, grâce à elle ce travail n'aurait jamais vu le jour. Je vous remercie madame, d'être toujours disponible et de m'avoir accordée votre confiance avec une profonde gentillesse.

Je remercie grandement **Mr. H. MERAZIG**, professeur et directeur de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) à l'université de Constantine 1, envers qui j'éprouve une grande sympathie et sincère reconnaissance d'avoir accepté de présider mon jury, et juger ce travail.

Je remercie particulièrement **Mme A. CHEROUANA**, professeur à l'université de Constantine 1, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à **Mr. S. BOUACIDA**, professeur à l'université Larbi Ben M'hidi O.E.B, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier également **Mr. L. KABOUB**, professeur à l'université Ferhat-Abbas Setif, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et examiner ce travail.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à **Mr. A. MESSAOUDI**, professeur à l'université de Batna 1, d'avoir pris le temps d'examiner et juger ce travail.

Je remercie monsieur le professeur **Mr. C. PLATAS-IGLESIAS** au centre de recherche scientifique avancée (CICA), Département de chimie fondamentale, Université de Coruna, Campus de Zapateira, Espagne, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je le remercie pour sa confiance et pour les conditions de travail très favorables qu'il m'a fourni au sein du laboratoire CICA. Je remercie de façon particulière tout le personnel du laboratoire, sans oublier **Mr. D. ESTEBAN-GOMEZ** pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier monsieur le professeur **Mr. Mauro Carcellic**, Professeur au département de sciences de la vie et durabilité environnementale, de l'université de Parme, Italie, pour son aide pour la réalisation d'une partie de ce travail.

Mes plus grand remerciements s'adressent également à mes collègues du centre de recherche en biotechnologie CRBT de Constantine, pour leur aide et sympathie et en particulier à Mr. **A. AZOUNE**, directeur du CRBT, mon directeur de division **Mr YOUSFI Tarek**, mon chef de laboratoire **ISAAD Fatma Zohra** et mon chef d'équipe ainsi que tous les membres de laboratoire de synthèse et caractérisation moléculaire et macromoléculaire: **BOUKELLEL Boubaker**, **BEYLOUD Sara**, **MAHROUK Abdelkader**, **BOUDRAA Naouel** et **HADJAJ Hamza** pour leur aide précieuse ainsi que tout le personnel du centre de près et de loin pour leur encouragement.

Je remercie profondément mes amies et collègues à l'unité de recherche (CHEMS), particulièrement **BOUSAADIA Ahlem**, **CHETIOUI Souheyla** et **GUENIFA Fatiha** qui m'ont beaucoup aidée et encouragée ainsi que **Zaouat Samia**, **Samia**, **Nassima**, **Soumeya**, **Fouzia**, **Ahlem**, **Nesrine**, **Amani**, **Mehdi**, **Tarek**, **Amine**, **Hacen**, **Abdelatif**, **khawla** et **Amel**, un grand merci pour votre aide et encouragement.

Je remercie chaleureusement ma famille, mes frères et sœurs et en particulier mes parents pour leurs sacrifices, leur soutien tout au long de mes études supérieurs et leurs encouragements ainsi que leurs prières et douaa.

Je tiens à remercier mon époux pour son support, ses encouragements, ses sacrifices et pour la patience qu'il a eu de me supporter pendant ces années ainsi que mes fils.

Pour finir, un grand merci à toutes mes amies, et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et je m'excuse auprès de toutes celles que j'ai oublié, sans votre aide ce travail n'aurait jamais vu le jour.

## *Sommaire*

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références.....	4
<b>Chapitre I : Généralités sur les acides carboxyliques</b>	
I-Introduction .....	6
II- Définition, réactivité et propriétés .....	6
III- Classification des acides carboxyliques.....	7
Les ligands monocarboxylates .....	8
Les ligands dicarboxylates.....	8
Les ligands polycarboxylates .....	8
IV- Modes de coordination.....	9
V- Application des complexes carboxylates.....	13
Physiques et chimiques .....	16
References .....	21
<b>Chapitre II : Synthèse, étude structurale et luminescence d'une nouvelle famille de polymères de coordination à base de lanthanides et du ligand l'acide 1H-benzimidazole-5 carboxylique</b>	
I- Introduction .....	27
II-Synthèse et analyse élémentaire des six polymères de coordination $[Ln(Hbic)_3(H_2O)]_n$ .....	30
III-Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	33
IV-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	34
IV-1-Enregistrement des intensités .....	34
IV-2-Résolution et affinement de la structure .....	34
V- Diffraction des rayons X sur poudre cristalline .....	36
VI- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	36
VII- Étude structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld des six polymères .....	38
VII-1- Description de la structure du polymère (I).....	38
VII-2- L'analyse des surfaces d'Hirshfeld .....	45
VIII- Propriétés de la luminescence .....	51
IX-Conclusion .....	57
Références.....	59
<b>Chapitre III : Synthèse, étude structurale, propriétés biologiques et luminescence de deux complexes à base de l'acide dipicolinique</b>	
I-Introduction .....	64
II- Synthèse des complexes .....	67
III-Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	68
IV-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	71
IV-1- Enregistrement des intensités .....	71

IV- 2- Résolution et affinement de la structure.....	71
V-Étude structurale et analyse des surfaces Hirshfeld .....	73
V-1- Description de la structure cristalline du complexe (I) Aqua (2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ ) (pyridine-2,6-dicarboxylato- $k^2O,N,O'$ ) copper (II) nitrate hydrate.....	73
V-2- Description de la structure cristalline du complexe (II): hydrogen bis(aqua (2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ ) (pyridine-2,6-dicarboxylato- $k^2O,N,O'$ ) copper (II) nitrate pentahydrate ..	79
V-3- Analyse des surfaces Hirshfeld (HS) des composés (I) et (II) .....	86
VI- Étude des propriétés de la luminescence .....	89
VII- Propriétés biologique.....	90
VII-1. Activité antibactérienne.....	90
VII-1-1. Identification de l'activité antibactérienne.....	90
VII-1-2. Résultats et discussion de l'activité antibactérienne.....	92
VII-2- L'activité antidiabétique .....	95
VII-2-1- Évaluation de l'activité inhibitrice de l' $\alpha$ -amylase in vitro de complexe (I) et (II) .....	95
VIII-Conclusion .....	96
References.....	98

#### **Chapitre IV : Synthèse, étude structurale et luminescence de deux nouveaux complexes à base de l'acide chélidamique**

I-Introduction .....	108
II- Synthèse des deux complexes de coordination .....	112
III-Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	113
IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.....	116
IV.1. Enregistrement des intensités .....	116
IV.2 Résolution et affinement des deux structures.....	117
V-Étude structurale et analyse des surfaces Hirshfeld .....	118
V-1. Description de la structure cristalline du complexe (I): N, N-diméthylformamide[(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)(1,10-phénanthroline) chlorido copper(II)] .....	118
V-2. Description de la structure cristalline du complexe (II) $\mu$ 2-4-oxopyridine 2,6-dicarboxylato [aqua ( $\mu$ 2-4-hydroxy pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'- bipyridine)) copperII].	125
V-3. Analyse des surfaces Hirshfeld (HS) des deux complexes de coordination .....	132
VI. Étude des propriétés de la luminescence.....	135
IX- Conclusion .....	136
Références .....	138
<b>Conclusion générale</b> .....	145
<b>Annexes</b>	
Annexe 1.....	148
Annexe 2.....	180
Annexe 3.....	188

**Résumés**  
**Publication**

# Introduction Générale

## Introduction générale

La chimie de coordination, également connue sous le nom de chimie des complexes, est une discipline qui combine le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique, mettant en jeu respectivement un ion métallique comme élément central et des ligands organiques. En raison de multiples domaines d'applications à savoir : catalyse [1], la biologie [2], l'industrie pharmaceutique [3], la chimie des matériaux [4], et la chimie environnementale [5], cette discipline a connu un développement très important. La naissance de la chimie de coordination a incité les chimistes à explorer et contrôler la première sphère de coordination des centres métalliques, notamment à l'aide de ligands bidentates appropriés possédant deux atomes donneurs de paires d'électrons, afin de modifier les propriétés du métal, telles que sa réactivité, sa solubilité et sa sélectivité pour certaines réactions, en orientant les sites réactifs du complexe de manière spécifique. Ainsi, Plusieurs études se sont consacrées à l'analyse des complexes de coordination formés par des ligands organiques bidentates, où le centre métallique est pris en pince par les deux atomes donneurs du chélateur [6]. Il a été montré qu'un tel arrangement permettait de stabiliser des espèces hybrides nouvelles, ce qui les rend plus résistants aux changements de pH et aux réactions chimiques de décomposition, donnant ainsi lieu à des sélectivités particulières dans plusieurs domaines d'applications [7]. Cette stabilité est importante en biologie, car elle permet de prévenir la libération non contrôlée de l'ion métallique et d'assurer la disponibilité et l'activité du complexe dans le temps.

Les carboxylates métalliques sont une classe importante de complexes de coordination à ligand chélateur qui ont émergé au cours des dernières décennies, et cette famille comprend non seulement les mono, di, et polycarboxylates de métaux de transition, de terres rares mais aussi de lanthanides. L'importance des carboxylates métalliques réside dans leur capacité à former des structures à cages résultant de la présence de la fonction carboxylate, ce qui offre un excellent moyen de concevoir de nouveaux matériaux en agissant comme un connecteur ou en conférant des caractéristiques structurales uniques en raison de sa fonctionnalité et de sa flexibilité [8]. Les carboxylates métalliques présentent une excellente topologie et diversité structurelle. Cela peut être attribué au comportement de liaison polyvalent du groupe carboxylate, qui peut présenter divers modes de coordination [9]. Le comportement de liaison des groupes carboxylate conduit à l'isolement de divers carboxylates métalliques mononucléaires, dinucléaires et polynucléaires. La présence de deux groupes carboxylate ou plus dans le ligand donnent naissance à un mode de coordination pontant et créer une

structure polymérique. Une substitution supplémentaire sur le ligand et la position des substituants sur le cycle aromatique peuvent entraîner différentes propriétés et structures pour les carboxylates métalliques. De plus, lorsque les atomes d'oxygène du carboxylate sont impliqués dans la coordination, certains des ligands carboxyliques avec des atomes donneurs supplémentaires tels que l'azote d'un groupe amino ou nitro impliqué dans la coordination, conduisent à une variété de structures. Les atomes donneurs de type N présents dans le noyau aromatique du ligand, lorsqu'ils sont coordonnés à des ions métalliques, donnent lieu à une dimensionnalité plus élevée, tandis que lorsque les molécules donneuses de type N sont neutres, cela conduit à une structure de dimensionnalité réduite [10]. En général, les caractéristiques électroniques et le rayon de l'ion métallique affectent la topologie de la structure cristalline.

Dans ce contexte, le présent travail est basé sur la synthèse, la caractérisation par spectroscopie IR, la diffraction des rayons X sur monocristal, l'analyse des surfaces d'Hirshfeld et l'étude des propriétés biologiques ainsi que luminescentes de nouveaux polymères et complexes de coordination à base de ligands carboxylates N-hétérocycliques, à savoir l'acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique, l'acide dipicolinique et l'acide chélidamique, offrant la possibilité de concevoir des matériaux à base de lanthanides ou du cuivre, présentant diverses applications.

Le manuscrit est réparti comme suit :

- Le premier chapitre résumera la recherche bibliographique portant sur les ligands acides carboxyliques, mettant en évidence leurs différentes classes et accentuant sur leurs diverses propriétés et applications.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse par voie hydrothermale des six polymères de coordination iso structuraux à base des lanthanides et le ligand 1H-benzimidazole-5-carboxylique acide à savoir : **Poly [ $\mu$ -aqua( $\mu_3$ -1H-benzimidazole-5-carboxylato)( $\mu_2$ -1H-benzimidazole-5-carboxylato-)( $\mu$ -1H-benzimidazole-5-carboxylato) lanthanium (III)]** (Ln(III): Pr, Nd, Sm, Eu et Gd). L'analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre cristallin, la spectroscopie infrarouge, l'analyse élémentaire, l'analyse de la surface Hirshfeld et l'analyse thermique ont été réalisés sur les six polymères. Les propriétés de la

luminescence à l'état solide ont été menées sur les deux polymères à base d'Eu (III) et Nd (III).

- Le troisième chapitre est relatif à la synthèse par voie aqueuse de deux complexes de coordination mononucléaires à base de cuivre (II) et le ligand acide dipicolinique avec la présence de co-ligand la 2,2'-bipyridine à savoir : **[(aqua pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'-bipyridine) copperII] nitrate hydrate** et **hydrogen bis[(aqua pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'-bipyridine) copperII)] nitrate pentahydrate**. Les structures des deux complexes ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristal, des caractérisations par spectroscopie IR, analyse de surface et l'évaluation de leurs propriétés luminescentes ainsi que l'étude des propriétés biologiques à savoir antibactériennes et enzymatiques (Alpha-Amylase) pour le premier complexe.
- Le quatrième chapitre est axé sur la synthèse par voie aqueuse, l'étude structurale par spectroscopie IR et diffraction des RX sur monocristal, l'analyse de surface de deux nouveaux complexes de coordination mononucléaires à base du cuivre (II) et le ligand acide chélidamique avec la présence de co-ligand, la 2,2'-bipyridine et la 1,10-phenanthroline à savoir: **N, N-diméthylformamide[(-4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato) (1,10-phénanthroline) chlorido copper (II)]** et **4-oxopyridine 2,6-dicarboxylato [aqua (4-hydroxy pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'- bipyridine)) copper II]**. Ce chapitre est achevé par l'étude de leur propriété luminescente.

Nous avons terminé cette thèse par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus.

Le deuxième chapitre de cette thèse a fait l'objet d'une publication internationale en 2020 dans le journal *Inorganica Chimica Acta*.

**Références**

- [1] (a) Goorchibeygi, S., Bikas, R., Soleimani, M., Siczek, M., Lis, T. J. *Mol. Struct*, 2022, 1250, 131774, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131774; (b) Costa, I. F., Kirillova, M. V., André, V., Fernandes, T. A., & Kirillov, A. M. *Catalysts*, 2019, 9, 321-331, doi: 10.3390/catal9040321; (c) Pagis, C., Ferbinteanu, M., Rothenberg, G., and Tanase, S. *ACS Catal.* 2016, 6, 6063-6072, doi:10.1021/acscatal.6b01935, (d) Marciniak, B., Błażejewska-Chadyniak, P., Kubicki, M. *Canad. j. Chem.* 2003, 81, 1292-1298, doi: 10.1139/v03-145; (e) Wilczynski, R., Fordyce, W. A., Halpern, J. *Ame.Chem.Soc.* 1983, 105, 2066-2068, doi: 10.1021/ja00345a067
- [2] (a) Moulis, J. M. *Biomolecules*, 2020, 10, 1584, doi: 10.3390/biom10111584; (b) Babu, E., Bhuvaneswari, J., Mareeswaran, P. M., Thanasekaran, P., Lee, H. M., Rajagopal, S. *Coord. Chemi. Rev.* 2019, 380, 519-549, doi: 10.1016/j.ccr.2018.09.010, (c) Inthasot, A, Le Poul, N., Luhmer, M., Colasson, B., Jabin., and Reinaud, O. *Inorganic Chemistry.* 2018, 57, 3646-3655, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b02541; (d) Crans, D. C., Smee, J. J., Gaidamauskas, E., Yang, L. *Chemical reviews*, 2004, 104, 849-902.
- [3] (a) Elsayed, S. A., Harrypersad, S., Sahyon, H. A., El-Magd, M. A., Walsby, C. J. *Molecules.* 2020, 25, 4284-4310, doi: 10.3390/molecules25184284; (b) Ruiz, Z., Villuendas, P., Urriolabeitia, E. *Tetrahedron Letters.* 2016, 57, 3413-3432, doi: 10.1016/j.tetlet.2016.06.117; (c) Yellol, G. S., Yellol, J. G., Kenche, V. B., Liu, X. M., Barnham, K. J., Donaire, A., Janiak, C., Ruiz J. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(2), 470-475. doi: 10.1021/ic502119b ; (d) Andreini, C., Bertini, I., Cavallaro, G., Holliday, G. L., Thornton, J. M., *JBIC J. Bio. Inorg. Chem*, 2008, 13, 1205-1218, doi:10.1007/s00775-008-0404-5, (e) Waldron, K. J., Rutherford, J. C., Ford, D. Robinson, N. J. *Nature.* 2009. 460, 823-830, doi :10.1038/nature08300.
- [4] (a) Qu, Y-X., Liao, P-Y., Chen, Y-C., Tong, M-L., *Coord. Chem. Rev.* 2023, 475, 214880. doi: 10.1016/j.ccr.2022.214880, (b) Forouzandeh, F., Keypour, H., Zebarjadian, M. H., Mahmoudabadi, M., Hosseinzadeh, L., Karamian, R., Gable, R. W. *Polyhedron.* 2019, 160, 238-246, doi :10.1016/j.poly.2018.12.052; (c) Guo, X.-Z., Chen, S.-S., Li, W.-D., Han, S.-S., Deng, F., Qiao, R., Zhao, Y. *ACS Omega.* 2019, 4(7), 11540-11553, doi: 10.1021/acsomega.9b01108 ; (d) Majumdar, D., Biswas, J. K., Mondal, M., Babu, M. S. S., Das, S., Metre, R. K., Mishra, D. *ChemistrySelect.* 2018, 3(11), 2912-2925, doi: 10.1002/slct.201802996; (e) Yin, W.-X., Liu, Y.-T., Ding, Y.-J., Lin, Q., Lin, X.-M., Wu, C.-L., Cai, Y.-P. *CrystEngComm.* 2015, 17(19), 3619-3626, doi: 10.1039/C5CE00378D; (f) Haldar, R., Bonakala, S., Kanoo, P., Balasubramanian, S., Maji, T. K. *Cryst. Eng. Comm.* 2014, 16, 4877-4885, doi: 10.1039/C4CE00190G; (g) Yu, T., Su, W., Li, W., Hong, Z., Hua, R., Li, B. *Thin solid Films.* 2007, 515, 4080, doi: 10.1016/j.tsf.2006.11.001.
- [5] (a) Wongsakulphasatch, S, Nouar, F., Rodriguez, J., Scott, L., Le Guillouzer, C., Devic, T., Horcajada, P., J-M. Grenèche, J-M., Llewellyn, P. L., Vimont, A., Clet, G., Daturi, M., and Serre, C. *J. Name.*, 2012, 1-3, doi: 10.1039/C5CC02550H ; (b) Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J.R., de

la Rosa, G. Parsons, J.G. Coord. Chem. Reviews. 2005, 249, 1797–1810, doi : 10.1016/j.ccr.2005.01.001.

[6] (a) Kalinin, V. N., Lebedev, S. N., Il'ia, A. C., Godovikov, I. A., Lyssenko, K. A., Hey-Hawkins, E. Polyhedron.2009. 28, 2411- 2417, doi:10.1016/j.poly.2009.04.038, (b) Breit, B. Ang. Chem. Internat. Edi, 2005. 44, 6816-6825, doi:10.1002/anie.200501798; (c) McCarthy, M., Guiry, P. J. Tetrahedron, 2001. 57, 3809-3844, doi:10.1016/S0040-4020(01)00087-4; (d) Green, M. L. H. J. Organomet. Chem. 1995, 500, 127-148, doi: 10.1016/0022-328X (95)00508-N; (e) Stiefel, E. I., Brown, G. F. Inorg. Chem. 1972, 11, 434-436, doi: 10.1002/anie.200501798.

[7] (a) Dzhardimalieva, G. I., Uflyand, I. E. J. Inorg. Organomet Poly. Mat. 2018, 28, 1305-1393, doi.org/10.1007/s10904-018-0841-8; (b) Blankespoor, R., Limoges, B., Schöllhorn, B., Syssa-Magalé, J. L., Yazidi, D. Langmuir. 2005. 21, 3362-3375, doi ; 10.1021/la047139y; (c) Rogez, G., Massobrio, C., Rabu, P., and Drillon, M. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 1031-1058, doi: 10.1039/C0CS00159G; (d) Draganjac, M., Rauchfuss, T. B. Transition metal polysulfides. 1985, 24(9), 742-757, doi: 10.1002/anie.198507421.

[8] (a) Patrick, B.O., Stevens, C.L., Storr, A., Thompson, R.C. Polyhedron .2003, 22, 3025, doi: 10.1016/S0277-5387(03)00433-9 ; (b) Han, L. L., Wang, S. N., Jagličić, Z., Zeng, S. Y., Zheng, J., Li, Z. H., Sun, D. 2015. CrystEngComm, 17, 1405-1415, doi: 10.1039/C4CE02248C; (c) Zhi-juan Feng, Zhao-wei Yan, Tao-hai Li, Feng Li, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2015, 25, 1006, doi:10.1007/s10904-015-0198-1; (d) Dhara, K., Ratha, J., Manassero, M., Wang, X.-Y., Gao, S., Banerjee, P. J. Inorg. Chem. 2007, 101, 95–103, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2006.08.010.

[9] (a) Mushtaq, A., Ali, S., Iqbal, M., Shahzadi, S., Tahir, M. N., Ismail, H. Koord.Khim. 2018, 44, 187-197, doi:10.1134/S1070328418030053; (b) Braverman, M. A., Supkowski, R. M., LaDuca, R. L. J. Sol.Stat. Chem, 2007, 180, 1852-1862, doi :10.1016/j.jssc.2007.04.010; (c) Ma, C., Wang, W., Zhang, X., Chen, C., Liu, Q., Zhu, H., Li, L. Eur.J.Inorg.Chem. 2004, 3522-3532, doi:10.1002/ejic.200400166; (d) Boujday, S., Lambert, J. F., Che, M. J.Phy.Chem B, 2003, 107, 651-654, doi: 10.1021/jp0269120; (e) Yang, Y. Y., Szeto, L., Wong, W. T. Appl.Organomet.Chem.2003, 17, 958-959, doi:10.1002/aoc.559.

[10] (a) San Esteban, A. C. M., Kuwamura, N., Yoshinari, N., Konno, T. Chem. Commun, 2022. 58, 4192-4195, doi: 10.1039/D1CC07199H; (b) Su, S., Zhang, Y., Zhu, M., Song, X., Wang, S., Zhao, S., Zhang, H., Chem. Commun. 2012, 48, 11118-11120, doi: 10.1039/c2cc35606f; (c) Jana, A.K., Natarajan, S., Eur. J. Inorg. Chem. 2018, 739-750, doi:10.1002/ejic.201701262 ; (d) Gu,J., Wen, M., Cai, Y., Shi, Z., Arol, A. S., Kirillova, M.V., Kirillov, A.M, .Inorg.Chem. 2019, 58, 2403, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02926.

# **CHAPITRE I**

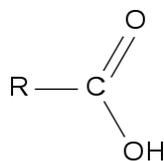
## **Généralités sur Les acides carboxyliques**

## I-Introduction :

La chimie supramoléculaire et l'ingénierie des cristaux sont des domaines de recherche actifs en raison des nouvelles topologies structurelles disponibles et de leurs applications potentielles dans la chimie hôte-invité, la microélectronique, l'optique non linéaire, l'échange d'ions et la catalyse [1]. Les stratégies les plus couramment utilisées dans l'extension des structures supramoléculaires sont les liaisons de type van der Waals, hydrogène et en particulier, celles impliquant des systèmes aromatiques comme l'empilement  $\pi$ - $\pi$  stacking [2], cation- $\pi$  [3], anion- $\pi$  [4], etc...Récemment, de nombreux assemblages supramoléculaires ont été réalisés en sélectionnant avec soin des blocs de construction et des ligands organiques multifonctionnels contenant des groupes fonctionnels appropriés [5], à savoir les ligands carboxylates.

## II- Définition, réactivité et propriétés :

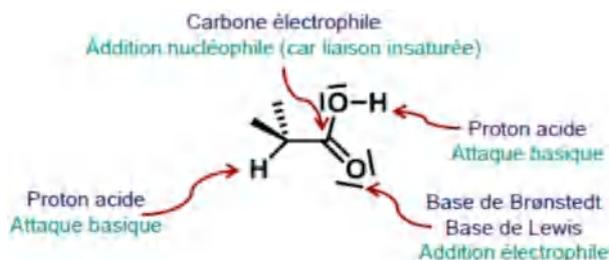
Les acides carboxyliques sont une classe de composés organiques qui possèdent au moins un groupe fonctionnel carboxyle (COOH). Ils sont caractérisés par la présence d'au moins un atome de carbone doublement lié à un atome d'oxygène (C=O) et simplement lié à un groupe hydroxyle (C-OH) (schéma 1).



**R= groupe alkyle ou H**

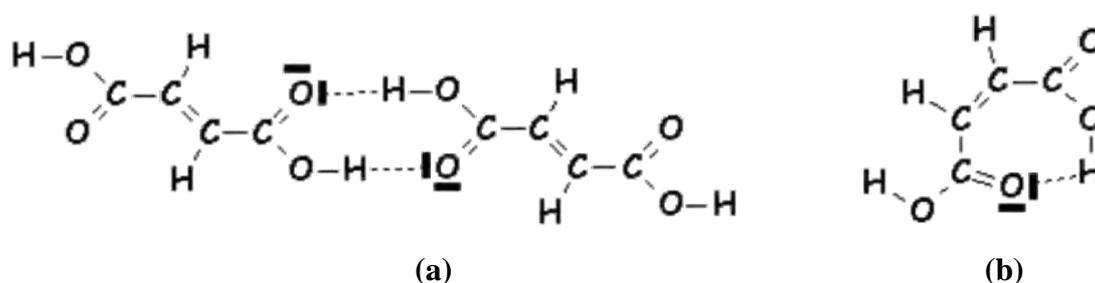
**Schéma 1** : La structure générale d'un acide carboxylique.

Les acides carboxyliques ont des propriétés acides dues à la polarité de la liaison O-H. De plus, le carbone du groupement fonctionnel subit une attaque nucléophile ce qui donne lieu à des réactions de substitution nucléophile. Ces réactions entraînent la formation de dérivés d'acides (esters, amides ...) (schéma 2).



**Schéma 2** : Relation structure-réactivité des acides carboxyliques.

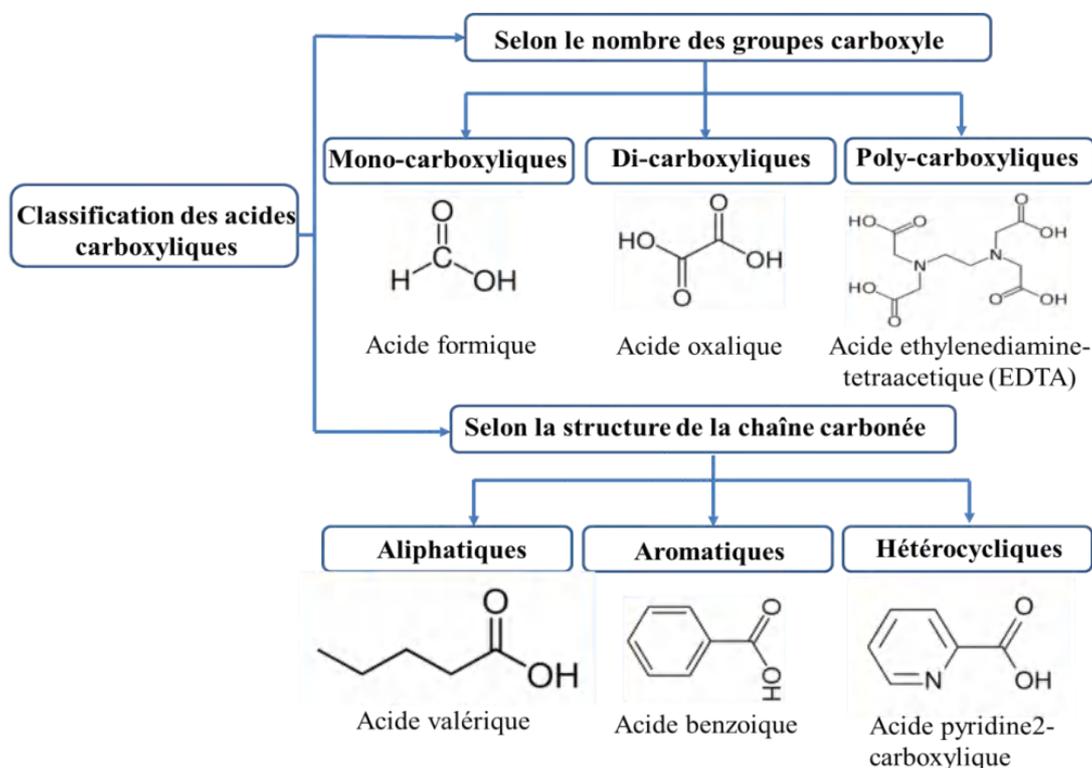
En raison de la polarisation de la liaison C=O, ces molécules présentent un fort moment dipolaire alors que la polarisation de la liaison O-H est à l'origine de liaisons hydrogène conduisant à la formation de dimères pour les acides purs ou concentrés (**Schéma 3a**). Les diacides donnent souvent des liaisons H intramoléculaires (**schéma 3b**).



**Schéma 3:** Liaison hydrogène des acides carboxyliques

### III- Classification des acides carboxyliques :

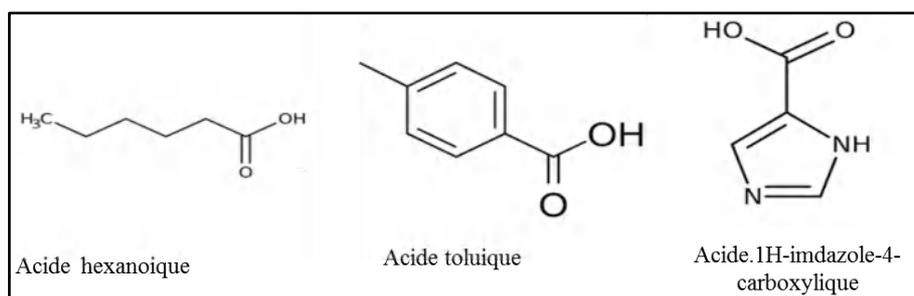
La classification des acides carboxyliques revêt une importance capitale pour comprendre leurs propriétés et leurs modes de coordination, en plus de leurs classifications selon le nombre de groupes carboxyle (mono, di et poly-carboxylique) présents, une autre classification est proposée selon la structure de la chaîne carbonée qui accompagne le groupe carboxyle (aliphatique, aromatique et hétérocyclique) (**schéma 4**).



**Schéma 4 :** Classification des acides carboxyliques

▪ **Les ligands monocarboxylates**

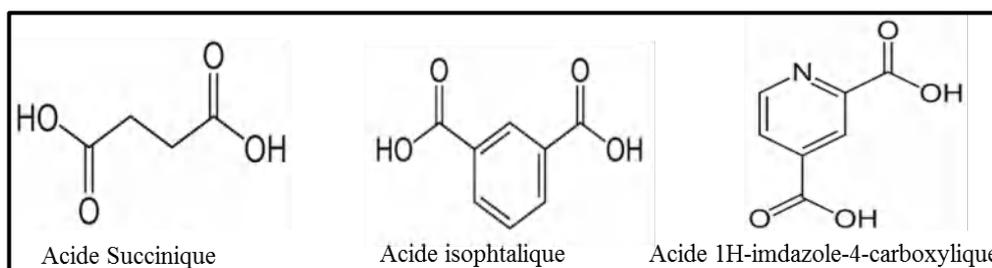
Cette classe d'acide carboxylique (**Fig.1**) est largement utilisée dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, où ils sont respectivement utilisés comme agents de conservation, d'aromatisation, d'acidification des aliments [6], compléments alimentaires [7] et tensioactifs [8]; et comme principes actifs dans des médicaments [9], en raison de leurs propriétés analgésiques [10], anti-inflammatoires ou antipyrétiques [11]. Ils trouvent également des applications dans l'industrie des polymères [12], la chimie analytique [13], la chimie organique [14] et la chimie des matériaux [15].



**Figure 1 :** Exemples de ligands monocarboxylates

▪ **Les ligands dicarboxylates**

Les dicarboxylates (**Fig.2**) sont utilisés comme ingrédients dans les produits alimentaires [16] et cosmétiques [17].



**Figure 2:** Exemples de ligands dicarboxylates

▪ **Les ligands polycarboxylates**

Les ligands polycarboxylates sont des composés organiques qui contiennent plus de deux groupes carboxyles dans leur structure (**Fig.3**). Ils sont utilisés dans l'industrie des polymères pour la fabrication de la résine et du plastique [18]. Ces acides jouent également un rôle important dans la biochimie et le métabolisme [19], comme exemple l'acide citrique (tricarboxylate) où il est essentiel dans le cycle de Krebs [20]. Les polycarboxylates sont aussi utilisés comme catalyseurs [21] et en électrochimie [22].

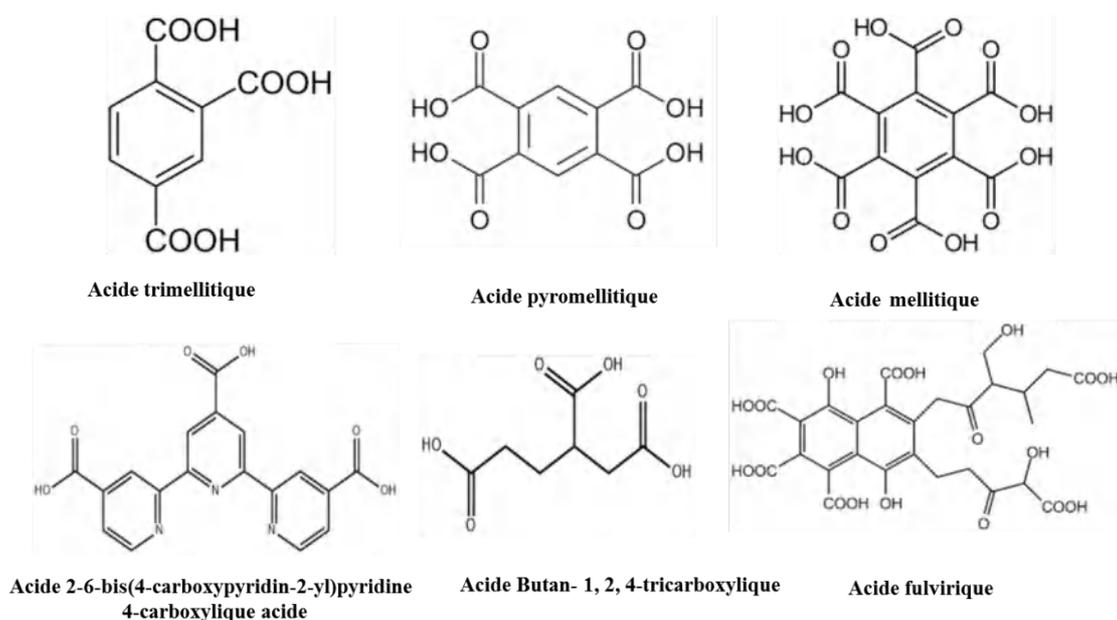


Figure 3: Exemples de ligands polycarboxylates

#### IV- Modes de coordination

Les ligands carboxylates sont favorables à la construction de complexes de coordination par divers modes de coordination [23] (Fig.4), formant ainsi des monomères [24] des dimères [25] et des polymères [26] (Fig.5). Les variétés de coordination dépendent de nombreux facteurs tels que la nature des ligands, les méthodes de préparation, les solvants utilisés et la température [27]. Parmi les ligands carboxylates, ceux associés à des groupes rigides à savoir les molécules aromatiques et hétérocycliques, présentent une meilleure construction de complexes [28].

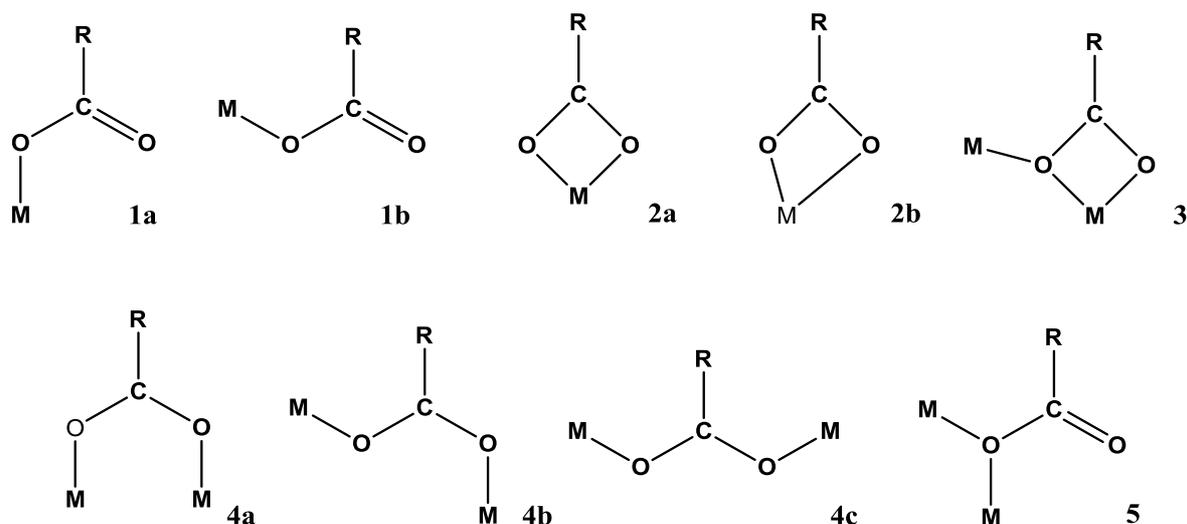


Figure 4 : Les modes de coordination des ligands carboxylates

(1a) syn monodentate, (1b) anti monodentate, (2a) syn-syn symmetric chelate, (2b) syn-syn asymmetric chelate, (3) chelating bridging, (4a) syn-syn bridging, (4b) syn-anti bridging, (4c) anti-anti bridging, (5) monoatomic bridging.

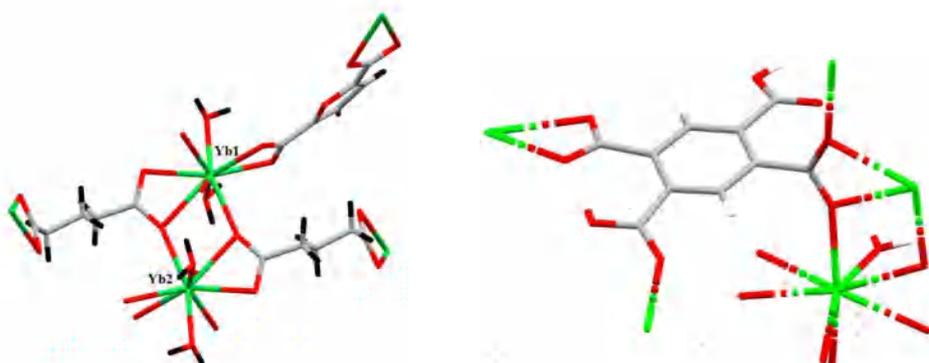
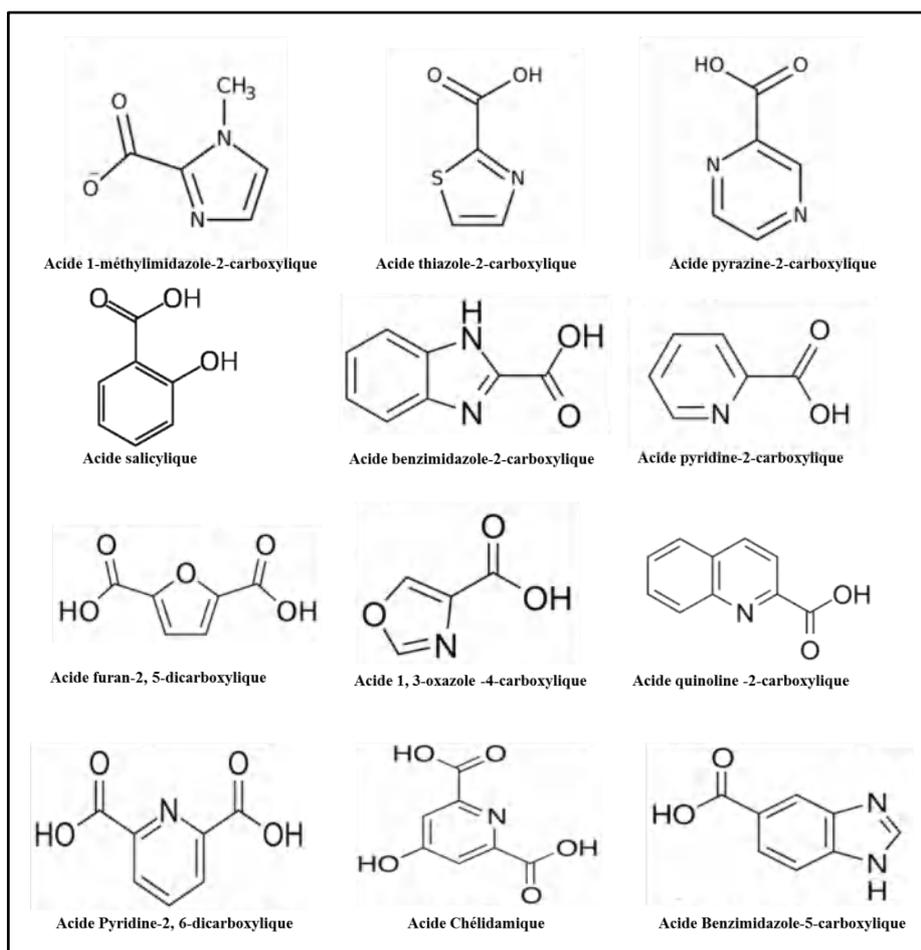


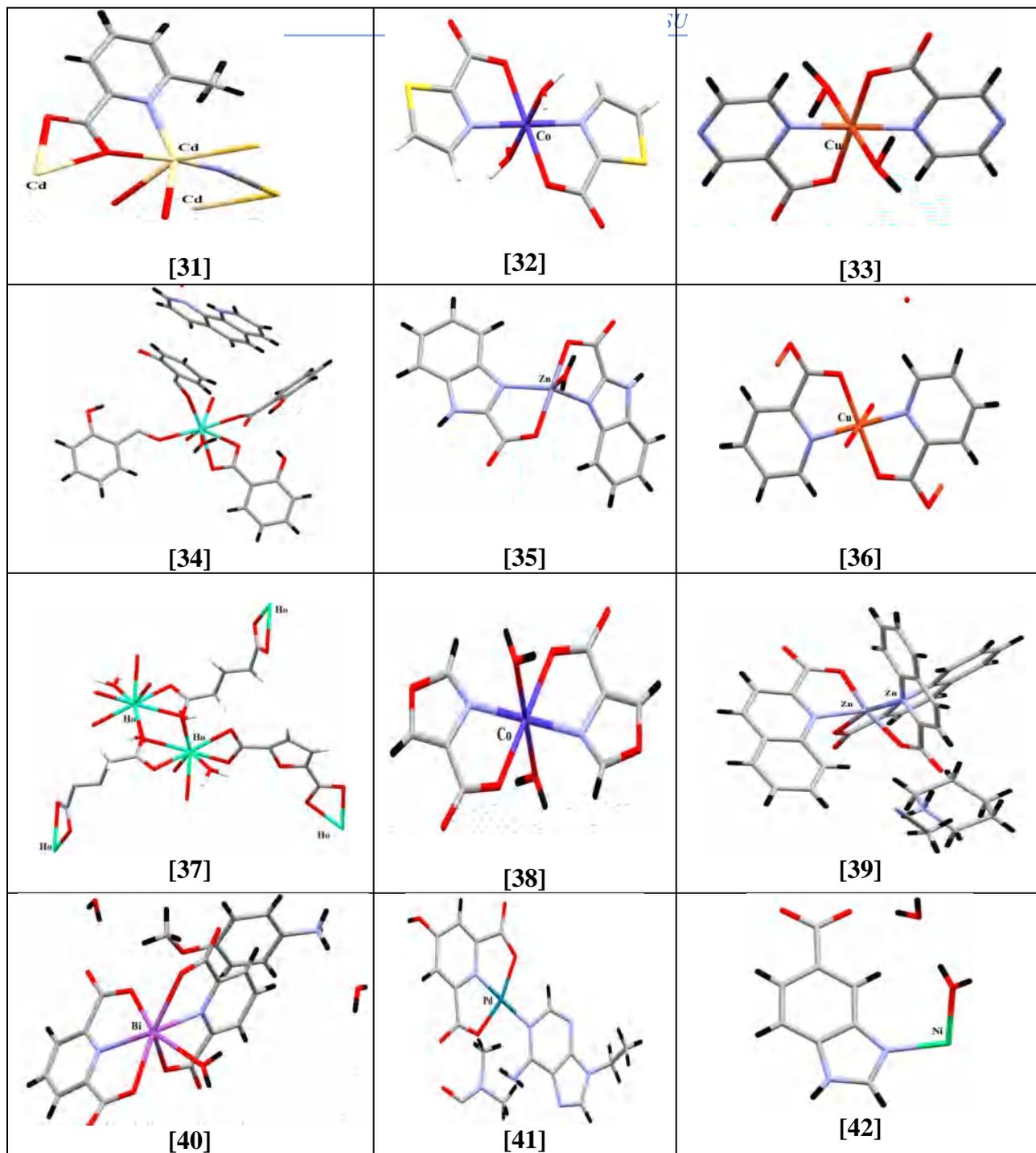
Figure 5 : Exemple de complexe de coordination

### V- Applications des complexes carboxylates

Les complexes de coordinations contenant des ligands carboxylate en combinaison avec des ions de métaux de transition et/ou de lanthanides ont été largement étudiés [29]. Un intérêt particulier a récemment été consacré à l'étude des ligands carboxylates chélatants (Fig.6), car ils produisent généralement des complexes cinétiquement stables [30] (Fig.7).



**Figure 6 :** Exemples de ligands carboxylates chélatants



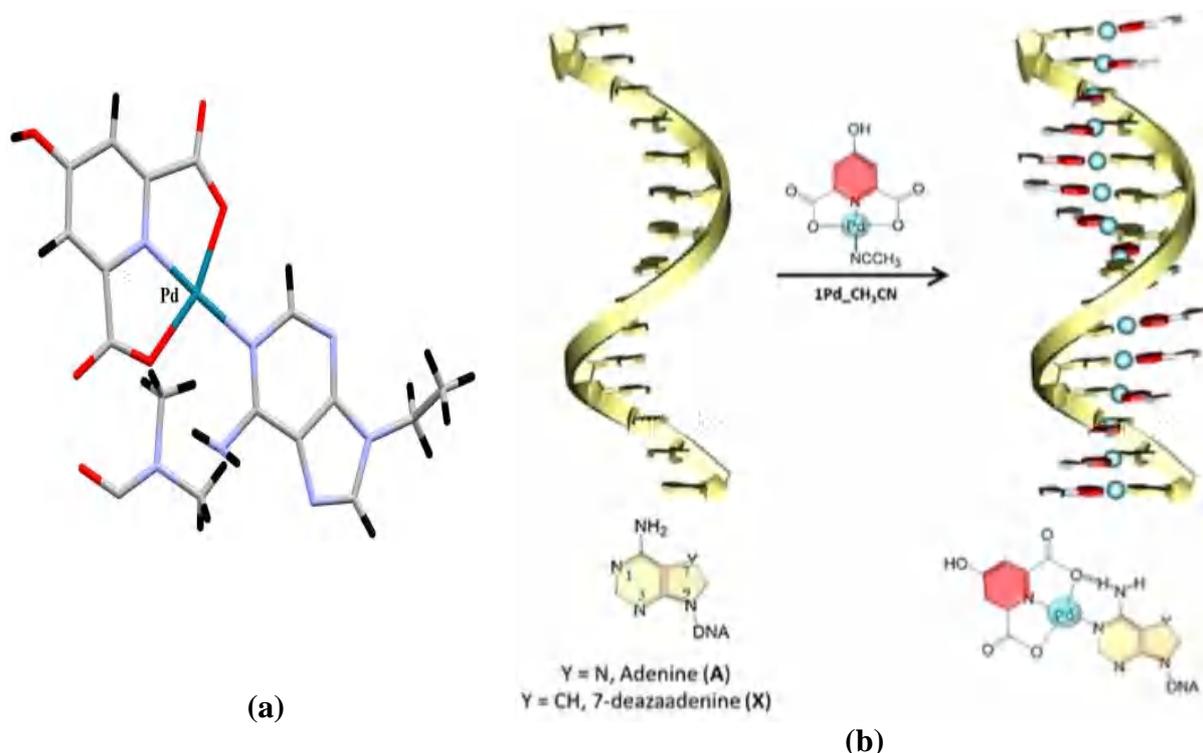
**Figure 7 :** Complexes de coordination avec des ligands carboxylates chélatants

Si les carboxylates insaturés possèdent des groupements polymérisables, ils deviennent adaptés à diverse applications à savoir:

▪ **Biologiques :**

Les complexes carboxylates présentes différentes propriétés biologiques [43] en raison de leur faible poids moléculaire, de leurs compositions et de leurs architectures modulables par des réactions contrôlées [44], tel que l'ingénierie tissulaire [45], dispositif médicaux implantables [46], Dentisterie [47], réparation osseuse [48], anti-inflammatoires [49], antibactériennes sur différente espèces [50], antidiabétiques [51], antifongiques [52], antioxydantes [53].

✓ Une recherche bibliographique sur les travaux les plus récents des complexes de coordination à base d'acide chélidamique ( $H_2Chel$ ) a révélé que A. Pérez-Romero et ces collaborateurs en 2021 [54], ont réussi à préparer des molécules 1Pd-DNA en effectuant une réaction d'auto-assemblage du complexe  $[Pd(Chel)(CH_3CN)]$  (Chel : acide chélidamique) et des homopolymères d'ADN à brin simple (ss-DNA) (**Fig.8**).



**Figure 8 :** (a) Structure du complexe  $[Pd(Chel)(CH_3CN)]$ , (b) Réaction d'auto-assemblage

✓ D'autres études ont été réalisées par Abdelmalki, S. et ces collaborateurs en 2023 [55], sur les complexes à base du cuivre (II) et nickel (II) comme métal de transition et l'acide dipicolinique ( $H_2pydc$ ) comme ligand organique, en présence du 2-aminobenzimidazole (schéma 5).

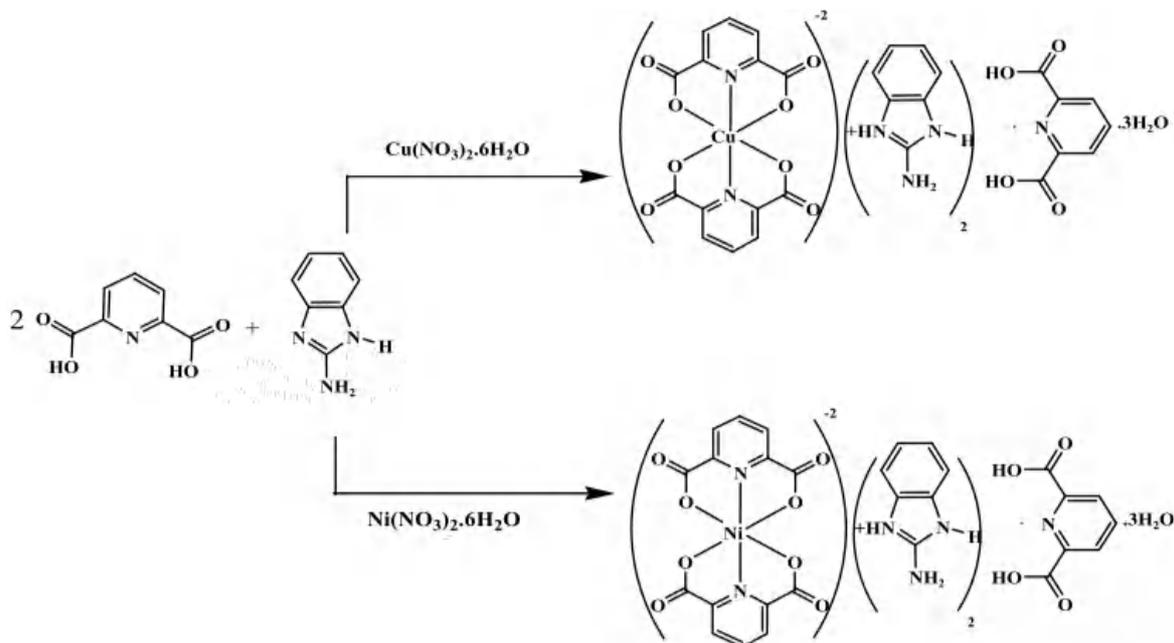
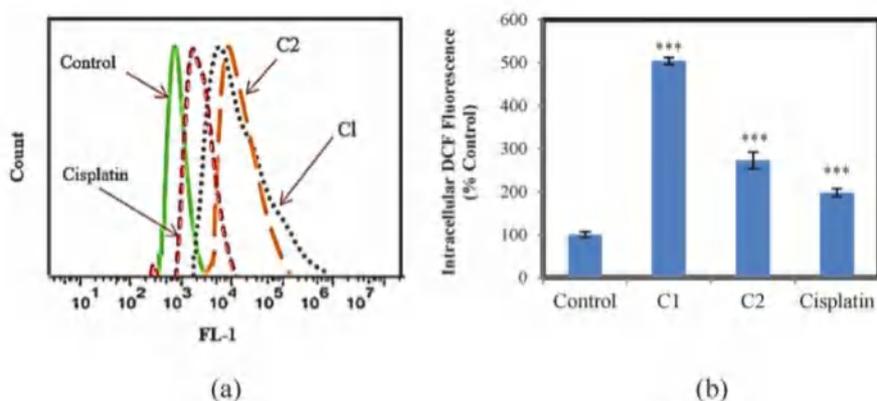


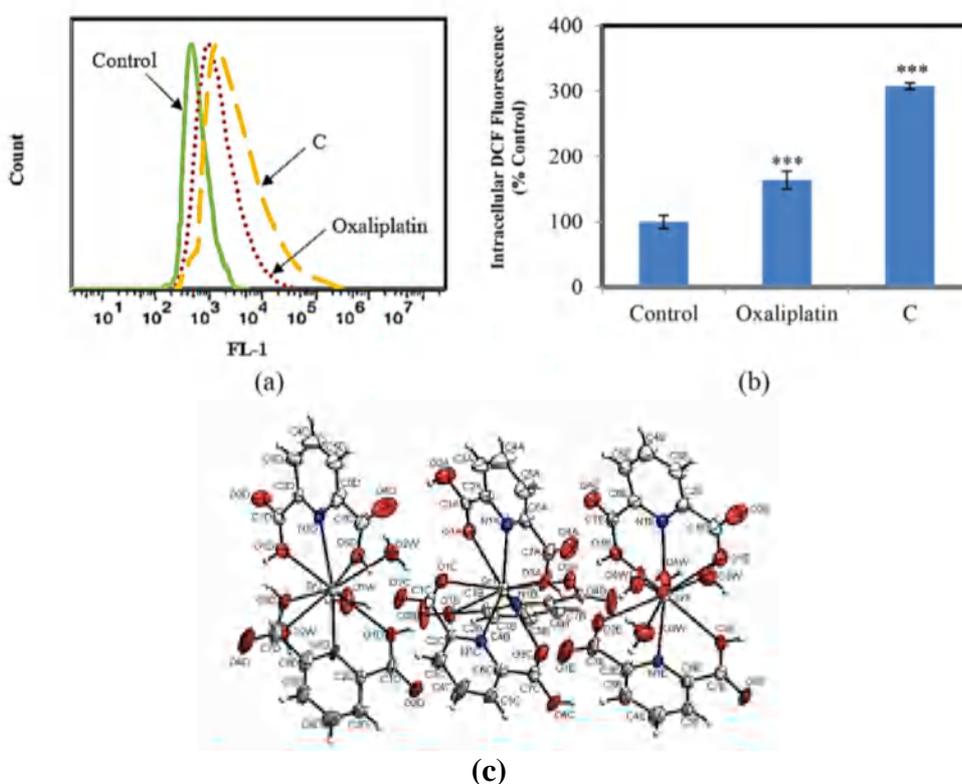
Schéma 5 : Synthèse des deux complexes

Ils ont montré que les évaluations anticancéreuses (**Fig.9**) des deux complexes qui sont isostructuraux ont un effet d'inhibition différent sur les lignées cellulaires testées. Il a été conclu que le type de métal central pourrait affecter l'effet inhibiteur et le mécanisme d'action des composés en tant que médicament anticancéreux. Ainsi le complexe à base du cuivre (II) (**C1**) a arrêté le cycle cellulaire en phase G2/M et le complexe à base de nickel (II) (**C2**) en phase S. De plus, **C1** a conduit à une apoptose puissante dans les cellules BEL-7404 tandis que **C2** avait un effet plus faible et l'autophagie était la principale voie de mort des cellules BEL-7404 traitées avec C2. Le dosage des protéines liées à l'apoptose et à l'autophagie a indiqué que la mort bimodale peut être suggérée par les voies d'apoptose et d'autophagie médiées par les mitochondries dans les cellules BEL-7404 traitées avec les complexes, bien que chacun de ces processus puisse être plus important selon le type du métal central dans les complexes.



**Figure 9 :** (a) ROS intracellulaires détectés dans des cellules BEL-7404, (b) Quantification des résultats de la cytométrie en flux

De même le complexe à base de strontium et de l'acide dipicolinique ( $H_2pydc$ ) élaboré par Khaksar, S. et ces collaborateurs [56], a montré un effet inhibiteur plus fort par rapport à la fois au ligand amidique et à la molécule d'acide dipicolinique contre les lignées cellulaires cancéreuses. L'activité anticancéreuse la plus puissante du complexe a été démontrée contre la lignée cellulaire A375. L'augmentation des ROS et la perte de MMP (métalloprotéine matricielle), ont prouvé que la voie de l'apoptose peut être un mécanisme remarquable de mort cellulaire. (Fig.10).

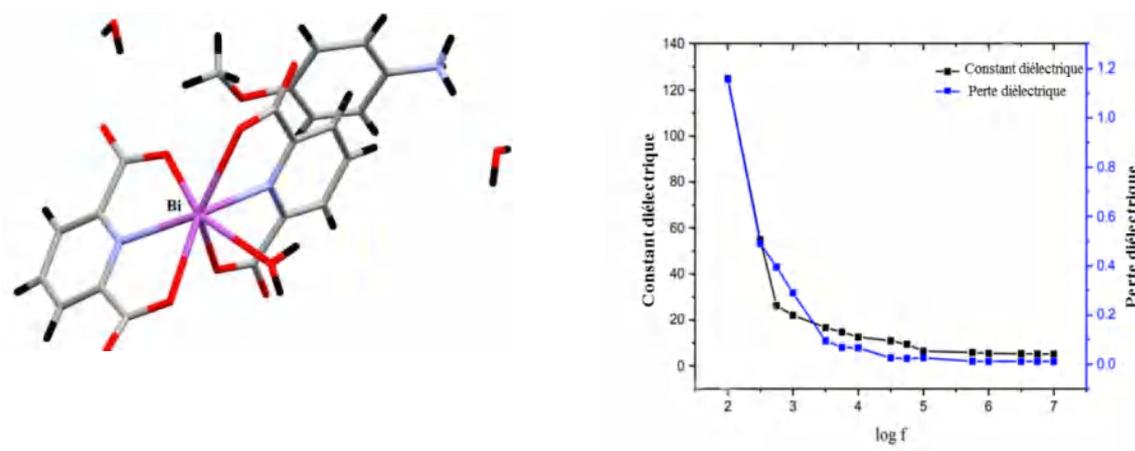


**Figure 10 :** (a) ROS intracellulaires détectés dans des cellules A375, (b) Quantification des résultats de la cytométrie en flux, (c) complexe synthétisé

▪ **Physiques et chimiques :**

Les carboxylates sont omniprésents dans les matériaux magnétiques [57], luminescents [58], optiquement non linéaires [59], poreux [60], adsorbants [61]. Ils sont aussi utilisés en électrochimie [62] et en catalyses [63].

✓ Les travaux réalisés par Suku, S. et Ravindran, R. en 2021 [64] sur un complexe poreux à base de l'acide dipocolinique ( $H_2pydc$ ) et du bismuth (III), ont montré qu'il présente un constant diélectrique de 61 (**Fig.11**).



**Figure 11** : Structure, et variation de la constante et de la perte diélectrique en fonction de la fréquence

✓ Des études magnétiques conçus en 2022 par Zhou et ces collaborateurs [65], ont révélé que deux polymères poreux uni et bidimensionnel à base de l'acide 1-H-benzimidazole-5-carboxylique ( $H_2bic$ ) et du nickel (II) (**Schéma 6**) possèdent une anisotropie magnétique axiale (**Fig.12**), et que les interactions supramoléculaires faibles existantes peuvent être un excellent moyen pour la conception et la construction de matériaux magnétiques. (**Fig.13**).

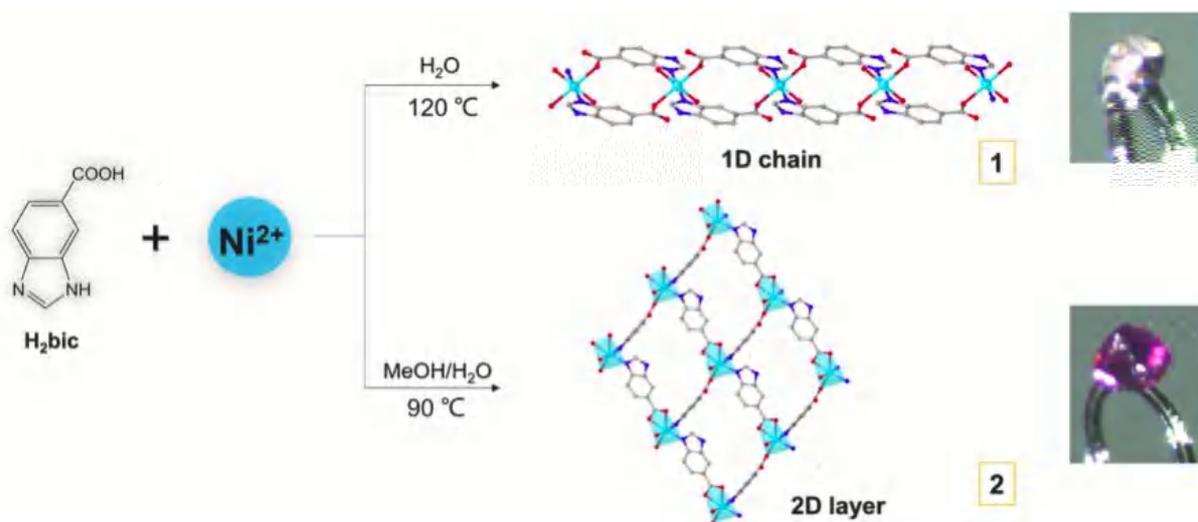


Schéma 6 : Synthèse des deux polymères de coordination

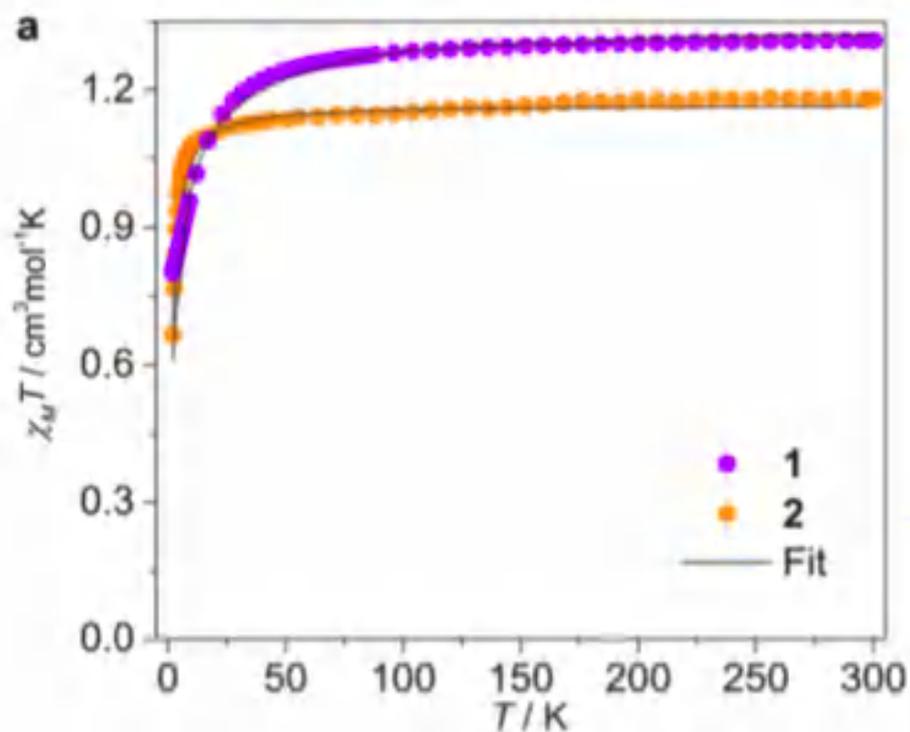
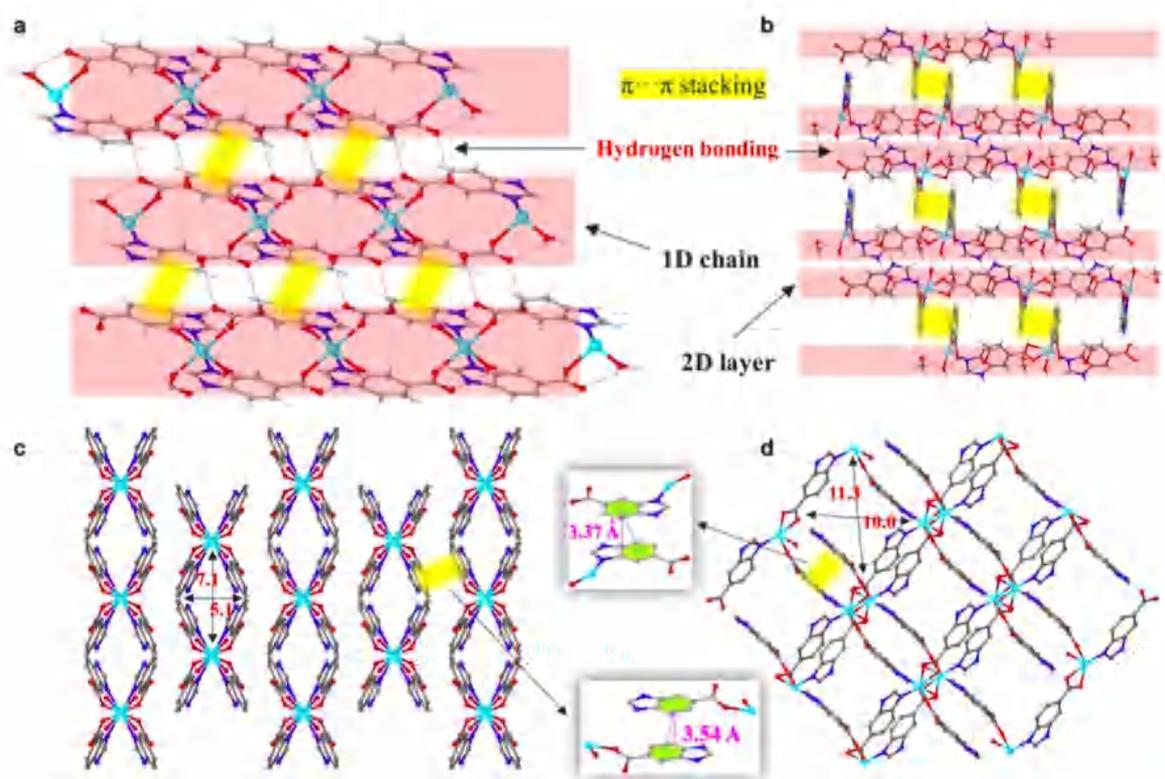
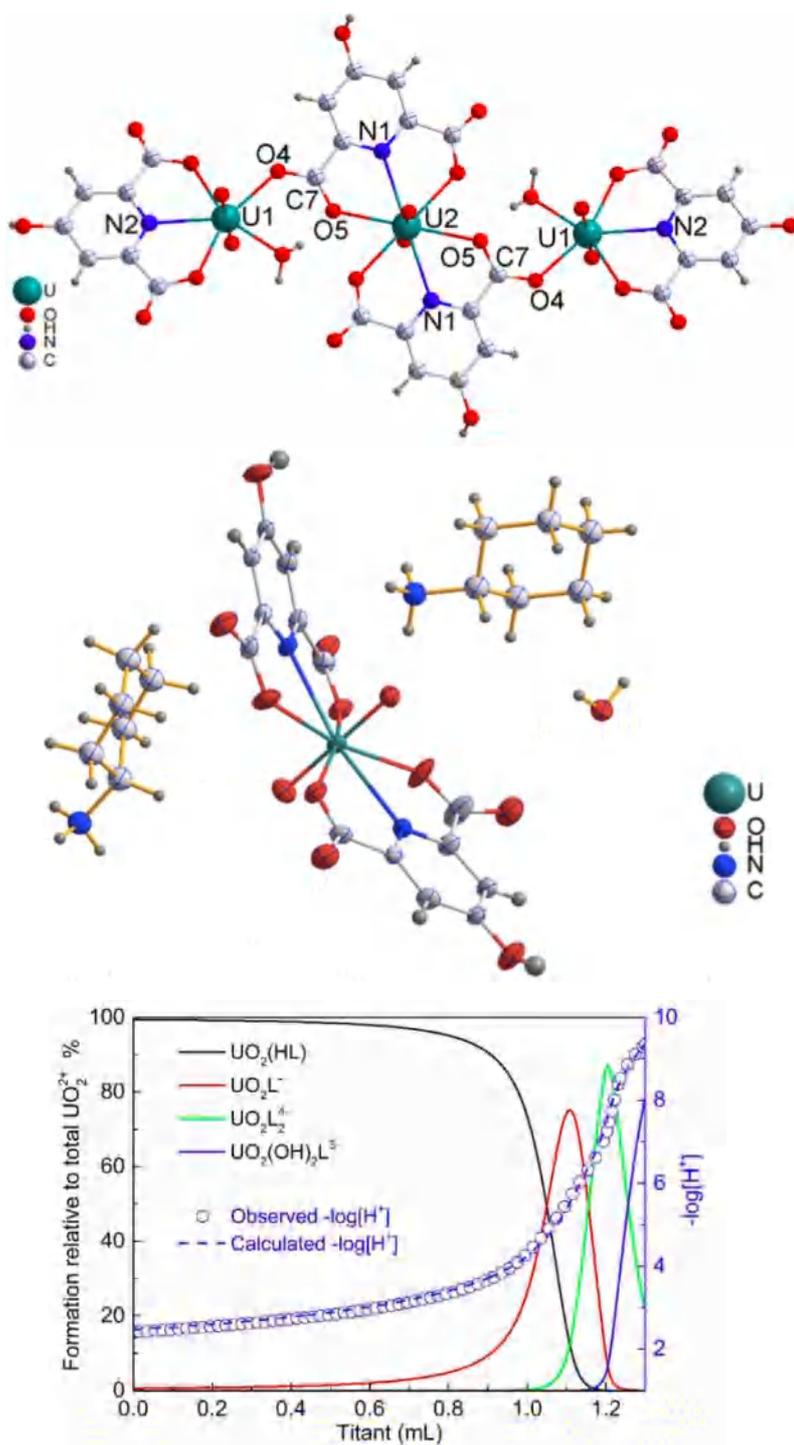


Figure 12 : La susceptibilité magnétique en fonction de la température sous un champ continu de 1 kOe.



**Figure 13 :** Réseaux tridimensionnels des deux polymères

✓ La complexation de l'uranyle (VI) avec l'acide chélidamique ( $H_2chel$ ) élaborée en 2022 par Li, X. et ces collaborateurs [66] a conduit à deux monomères (**Fig.14**), dont l'étude électrochimique a mis en évidence leur stabilité en solution, que la force de liaison plus élevée du chélidamate peut stabiliser l'uranyle dans une solution alcaline et qu'il est possible de stabiliser des complexes d'uranyle (V) en milieu aqueux.



**Figure 14** : Structures et titrages potentiométriques de la complexation uranyle/chelidamate

✓ Un travail fait par Yang et ces collaborateurs en 2020 [67], a démontré comment une petite modification structurale sur le ligand pourrait conduire à un changement remarquable dans l'activité de l'oxydation catalytique de l'eau (**Fig.15**), ce qui peut inspirer le développement de WOC moléculaires plus efficaces.



Figure 15 : Activité catalytique des complexes Ru-chel

**References:**

- [1] (a) Zhao, X-H., Zhao, Y.-Y., Zhang, J., Pan, I-G., and g Li, X. *Acta Cryst.* 2013, C69, 1332–1335, doi:10.1107/S010827011302711X; (b) Hu, T. L., Li, J. R., Liu, C. S., Shi, X. S., Zhou, J. N., Bu, X. H., Ribas, J. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 162-173, doi : 10.1021/ic051488d; (c) Xie, Y. B., Ma Z. C., Wang, D. J. *Mol. Struct.* 2006, 784, 93-97, doi:10.1016/j.molstruc.2005.07.015; (d) Wang, S., Zuo, J. L., Zhou, H. C., Choi, H. J., Ke, Y., Long, J. R., You, X. Z., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 116, 6066-6069, doi :10.1002/ange.200461515; (e) Noro, S., Kitagawa, S., Kondo, M. Seki, K. 2000. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 2081–2084, doi:10.1002/1521-3773(20000616)39:12<2081::aid-anie2081>3.0.co;2-a ; (f) Yaghi, O. M., Li, H., Davis, C., Richardson, D. Groy, T. L. 1998. *Acc. Chem. Res.* 31, 474-484; (g) Zaworotko, M. J. 1994. *Chem. Soc. Rev.* 23, 283–288, doi: 10.1039/CS9942300283.
- [2] (a) Meyer, E. A., Castellano, R. K., Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 1210-1250, doi:10.1002/anie.200390319; (b) Salonen, L. M., Ellermann, M., Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 4808-4842, doi:10.1002/anie.201007560.
- [3] (a) Ma, J. C., Dougherty, D. A. *Chem. Rev.*, 1997, 97, 1303-1324, doi :10.1021/cr9603744; (b) Zacharias, N., Dougherty, D. A. *Trends Pharmacol. Sci.*, 2002, 23, 281-287, doi:10.1016/S0165-6147(02)02027-8.
- [4] (a) Frontera, A. *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 1716-1727, doi: 10.1016/j.ccr.2013.01.032; (b) Bauzá, A., Quiñonero, D., Deyà, P. M., Frontera, A. *Frontera, New J. Chem.*, 2013, 37, 2636-2636, doi:10.1039/C3NJ00424D; (c) Bauzá, A., Quiñonero, D., Deyà, P. M. Frontera, A. *Chem. Phys. Lett.*, 2013, 37, 2636; (d) Frontera, A., Gamez, P., Mascal, M., Mooibroek, T. J., Reedijk, J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, 50, 9564-9583, doi:10.1002/anie.201100208; (e) Schottel, B. L., Chifotides, H. T., Dunbar, K. R. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 68-83, doi: 10.1039/B614208G; (f) Hay, B. P., Bryantsev, V. S. *Chem. Commun.*, 2008, 2417-2428, doi.org/10.1039/B800055G.
- [5] (a) Yin, P.X., Zhang, J., Qin, Y.Y., Cheng, J.K., Li, Z.J., Yao, Y.G. *CrystEngComm.* 2011, 13 3536-3544, doi:10.1039/C0CE00762E; (b) Luo, F., Zheng, J.M., Long, G.J. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9, 1271-1274, doi : 10.1021/cg801164f; (c) Eppel, S, Bernstein. J. *Acta Cryst.* 2008, B 64:50; (d) Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Yaghi, O. M. *Natl. Acad. Sci. USA.* 2006, 103, 10186-10191, doi:10.1073/pnas.0602439103; (e) Chen, B.L., Ockwig, N. W., Millward, A. R., Contreras, D. S., Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 117, 4823-4827, doi:10.1002/ange.200462787; (f) Braga, D., Maini, L., Paganelli, F., Tagliavini, E., Casolari, S., Grepioni, F. *J Organomet Chem.* 2001, 937, 609-615, doi:10.1016/S0022-328X(01)00977-9.
- [6] Anyasi, T. A., Jideani, A. I. O., Edokpayi, J. N., Anokwuru, C. P. 2017. Vargas, C., Ed, 1-47
- [7] Johnny, A. K., Baskaran, S. A., Charles, A. S., Amalaradjou, M. A. R., Darre, M. J., Khan, M. I. Venkitanarayanan, K. J. *food .protect*, 2009, 72, 722-727, doi:10.4315/0362- 028X-72.4.722.

- [8] (a) Molinier, V., Mouloungui, Z., Plusquellec, D., Zhu, Y. *l'actualité chimique*, 2010, 24, 338-339, (b) Boutevin, B., Robin, J. J., Boyer, B., Roque, J. P., Senhaji, O. *Macro.Chemi. Phys.* 1994, 195, 2177-2185, doi : 10.1002/macp.1994.021950624
- [9] (a) Bredael, K., Geurs, S., Clarisse, D., De Bosscher, K., D'hooghe, M. *J. Chem*, 2022, 1-21, doi:10.1155/2022/2164558; (b) Liu, X., Liu, L., Huang, T., Zhang, J., Tang, Z., Li, C., Chen, T. *Org. Lett*, 2021, 23, 4930-4934, doi: 10.1021/acs.orglett.1c01720 ; (c) Peyrat, L. A., Tsafantakis, N., Georgousaki, K., Ouazzani, J., Genilloud, O., Trougakos, I. P., Fokialakis, N. *Molecules*, 2019, 24, 1836-1871, doi :10.3390/molecules24091836 ; (d) Nagase, T., Uozumi, N., Aoki-Nagase, T., Terawaki, K., Ishii, S., Tomita, T., Shimizu, T. *Amer. J. Physiology-Lung Cell. Mol. Phys.* 2003, 284, 720-726, doi:10.1152/ajplung.00396.2002.
- [10] Adams, S. S., McCullough, K. F., Nicholson, J. S. *Arzneimittel-forschung*, 1975, 25, 1786-1791.
- [11] (a) Tou, K., Cawley, A., Bowen, C., Bishop, D. P., Fu, S. *Molecules*, 2022, 28, 312, doi : 10.3390/molecules28010312; (b) Spitz, G. A., Furtado, C. M., Sola-Penna, M., Zancan, P. *Biochemical pharmacology*, 2009, 77, 46-53, doi:10.1016/j.bcp.2008.09.020.
- [12] Garcia-Torres, J., Sylla, D., Molina, L., Crespo, E., Mota, J., Bautista, L. *Appl. Surf. sci.* 2014, 305, 292-300, doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.065.
- [13] Hou, S., Zhu, J., Ding, M., Lv, G. *Talanta*, 2008, 76, 798-802, doi:10.1016/j.talanta.2008.04.041.
- [14] (a) Teacă, C. A., Tanasă, F. *Coatings*, 2020, 10, 629-660, doi: 10.3390/coatings10070629; (b) Khurana, J. M., Sahoo, P. K., Maikap, G. C. *Synth. Commun*, 1990, 20, 2267-2271, doi:10.1080/00397919008053167.
- [15] Valverde, C., e Castro, S. A. D. L., Vaz, G. R., de Almeida Ferreira, J. L., Baseia, B., Osório, F. A. *Act. Chimi. Slov*, 2018, 65, 739-749, doi: 10.17344/acsi.2018.4462.
- [16] (a) Milovanovic, M., Žeravík, J., Obořil, M., Pelcová, M., Lacina, K., Cakar, U., Skládal, P. *Food chem*, 2019, 284, 296-302, doi:10.1016/j.foodchem.2019.01.113 ; (b) Ullah, S., Alsberg, T., Vestergren, R., Berger, U. *Anal. Bioanal. Chem*, 2012, 404, 2193-2201, doi: 10.1007/s00216-012-6374-z.
- [17] Hong, Y. K., Hong, W. H., Chang, H. N. *Biotech. lett*, 2000, 22, 871-874, doi :10.1023/A:1005627816323.
- [18] Prachayawarakorn, J., Tamseekhram, J. *Sci. Tech*, 2019, 41, 355-362.
- [19] Abrahamson, H. B., Rezvani, A. B., Brushmiller, J. G. *Inorg. Chimi Act*, 1994, 226, 117-127, doi:10.1016/0020-1693(94)04077-X.
- [20] Krebs, H. A. *Biochem. J*, 1940, 34, 460-463, doi: 10.1042/bj0340460
- [21] Wassel, M. A., EL-Table, A. S., Wahba, M. A., Arafa, M. M. *J. of chem. and chem. Sci.* 2015, 5, 629-638; (b) Gamble, D. S., Khan, S. U. *Canad. J. Soil. Sci*, 1985, 65, 435-443. doi:10.4141/Cjss85-047.
- [22] (a) Khau, B. V., Savagian, L. R., De Keersmaecker, M., Gonzalez, M. A., Reichmanis, E. *ACS Mat. Lett.* 2019, 1, 599-605, doi:10.1021/acsmaterialslett.9b00373; (b) Lu, W., Xiong, S., Xie,

- K., Pan, Y., Zheng, C. *Ionics*, 2016, 22, 2095-2102, doi:10.1007/s11581-016-1743-9; (c) Robillard, G.; Devillers, C. H.; Kunz, D.; Cattey, H.; Digard, E.; Andrieu, J. *Org. Lett.*, 2013, 15, 17, 4410–4413, doi: 10.1021/ol401949f; (d) Üstündağ, Z., Osman Solak, A. *Electrochim. Acta*. 2009, 54, 6426–6432, doi: 10.1016/j.electacta.2009.06.015.
- [23] Dojer, B., Pevec, A., Belaj, F., Kristi, M. *Acta Chimica Slovenica*. 2015, 62(2) : 312-318, doi : 10.17344/acsi.2014.1111.
- [24] Taş, M., Topal, S., Çamur, S., Yolcu, Z., Çelik, Ö. *Main Group Met.Chem.*2014, 37, 39-47, doi: 10.1515/mgmc-2013-0059.
- [25] Gladysheva, M. V., Plyusnin, P. E., Vorobyeva, S. N., Komarov, V. Y., Tkachev, S. V., Shubin, Y. V., Korenev. *J. Struct.Chem.* 2021, 62, 782-793, doi:10.1134/S0022476621050140.
- [26] (a) Xiao, J., Liu, M., Tian, F., Liu, Z. *Inorg. Chem*, 2021, 60, 5282-5289, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00263; (b) Zhang, H., Fan, R., Chen, W., Fan, J., Dong, Y., Song, Y., Yang, Y. *Crys.Grow. Des*, 2016, 16, 5429-5440, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00903; (c) Wang, H. S., Zhao, B., Zhai, B., Shi, W., Cheng, P., Liao, D. Z., Yan, S. P. 2007. *Crys.grow. des*, 2007, 7, 1851-1857, doi: 10.1021/cg0705052
- [27] (a) Ding, B., Yankg, E., Guo, J., Zhao, X., Wang. X. *Inorg. Chem. Commun*, 11, 2008, 509-512, doi: 10.1016/j.inoche.2008.01.018 (b) S.Tanase, M. V. Son, A. Gerard, R. Gelder, E. Bouwman, J. Reedijk. *Polyhedron*, 15, 2006, 2967-2975, doi: 10.1016/j.poly.2006.04.024.
- [28] (a) Zhan, C.H., Wang, F., Kang, Y., Zhang, J. *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 523, doi:10.1021/ic201986m; (b) Teo, P., Hor, T.S.A. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 273-289, doi:10.1016/j.ccr.2010.08.014 ; (c) van Albada, G. A., Ghazzali, M., Al-Farhan, K., Bouwman, E., Reedijk, J. *Polyhedron*. 2011, 30, 2690-2696, doi:10.1016/j.poly.2011.07.017; (d) Zhao, X. Q., Zhao, B., Shi, W., Cheng, P. *CrystEngComm*. 2009, 11, 1261-1269, doi:10.1039/B900430K ; (e) Shavaleev, N. M., Scopelliti, R., Gummy, F., Bünzli, J. C. G. *Inorg. Chem.* 48, 6178-6191, doi:10.1021/ic9005136; (f) Shavaleev, N. M., Eliseeva, S. V., Scopelliti, R., Bünzli, J. C. G. *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 10790-10802, doi:10.1002/chem.200901996; (g) Shyni, R., Biju, S., Reddy, M. L. P., Cowley, A. H., Findlater, M. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 11025-11030, doi:10.1021/ic701075u; (h) Gao, H. L., Yi, L., Zhao, B., Zhao, X. Q., Cheng, P., Liao, D. Z., Yan, S. P. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 5980-5988, doi:10.1021/ic060550j; (i) Zhang, Q. Z., Lu, C. Z., Xia, C. K. *Inorg. Chem. Commun.* 2005, 8, 304-306, doi :10.1016/j.inoche.2005.01.003; (j) Zheng, Y.Z., Tong, M.L., Zheng, X.M., Tong, Y. Z., Chen, M. L., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4109 -4120, doi:10.1002/ejic.200500399.
- [29] (a) Hakimi, M., Motieyan, E., Shokrollahi, A., Haghighi, A. N. *Inorg. Chim. Acta*. 2012, 385, 140-149, doi:10.1016/j.ica.2012.01.049 (b) M. Hakimi, B.-M. Kukovec, M. Rezvaninezhad, E. Schuh, F. Mohr, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 2011, 637, 1-7, doi:10.1002/zaac.201100212; (c) Aghabozorg, H., Motieyan, E., Salimi, A. R., Mirzaei, M., Manteghi, F., Shokrollahi, A., Eshtiagh-Hosseini, H. *Polyhedron*, 2010, 29, 1453–1464, doi:10.1016/j.poly.2010.01.027; (d)

- Rao, C. N. R., Natarajan, S., Vaidhyanathan, R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 1466-1496, doi:10.1002/anie.200300588.
- [30] Port, M., Idée, J. M., Medina, C., Robic, C., Sabatou, M., Corot, C. a critical review. *Biometals*, 2008, 21, 469-490. doi: 10.1007/s10534-008-9135-x
- [31] Avcı, D., Altürk, S., Sönmez, F., Tamer, Ö., Başoğlu, A., Atalay, Y., Dege, N. 2018. *Tetrahedron*, 74, 7198-7208. doi :10.1016/j.tet.2018.10.054
- [32] Meundaeng, N., Prior, T. J., Rujiwatra, A. *Acta Crystallographica Section C: Struct. Chem*, 2019, 75, 1319-1326, doi :10.1107/S2053229619011525..
- [33] Etaiw, S. E. D. H., El-bendary, M. M. *App. Organ. Chem*, 2018. 32, e4213, doi :10.1002/aoc.4213.
- [34] Yin, M. C., Ai, C. C., Yuan, L. J., Wang, C. W., Sun, J. T. J. *Mol. Struct.* 2004, 691, 33, doi :10.1016/j.molstruc.2003.10.032.
- [35] Di, L. L., Wang, Y., Lin, G. W., Lu, T. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*. 2010, 66, 610–611, doi: 10.1107/S1600536810015631.
- [36] Wang, Q., Yu, Z., Wang, Q., Li, W., Gao, F., Li, S. *Inorg Chim Acta*, 2012, 383, 230-234, doi:10.1016/j.ica.2011.11.013.
- [37] Kumar, M., Wu, L. H., Kariem, M., Franconetti, A., Sheikh, H. N., Liu, S. J., Frontera, A. *Inorg Chem*. 2019, 58, 12, 7760-7774, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00219.
- [38] Meundaeng, N., Prior, T. J., Rujiwatra, A. *Acta Crystallographica Section C: Struct. Chem*. 2019, 75, 1319-1326, doi: 10.1107/S2053229619011525.
- [39] Pan, G. H., Tang, J. N., Yin, X. H., Xu, W. J., Huang, Z. J. *Metal Chem*, 2014, 44, 848-858, doi:10.1080/15533174.2013.791848.
- [40] Suku, S., Ravindran, R. J. *Mole. Struct.*2021, 1226,129314, doi:10.1016/j.molstruc.2020.129314.
- [41] Pérez-Romero, A., Domínguez-Martín, A., Galli, S., Santamaría-Díaz, N., Palacios, O., Dobado, J. A., Galindo, M. A. *Ange. Chem Inter. Edit*, 2021. 60, 10089-10094, doi:10.1002/anie.202015554.
- [42] Zhou, Y., Zhang, Y. L., Zhang, Q., Yang, S. Y., Wei, X. Q., Tian, Z., Shao. *Polyhedron*. 2022, 225,116078, doi.org/10.1016/j.poly.2022.116078
- [43] (a) Abdolmaleki, S., Ghadermazi, M., Aliabadi, A. *Inorganica Chimica Acta*. 2021, 527, 120549-120558, doi: 10.1016/j.ica.2021.120549; (b) Alireza Aliabadi, A., Hakimi, M. Hosseinabadi, F., Elham Motieyan, E., Rodrigues, V. H. N, Ghadermazi, M., Marabelloe, D., Abdolmaleki, S. J. *Mole. Struct.* 2020, 1223 129005-129015, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129005; (c) Abdel-Rahman, L. H., Abu-Dief, A. M., Ismail, N. M., Ismael, M. *Inorga. Nano-Met Chem*, 2017, 47, 467-480, doi: 10.1080/15533174.2015.1137057.
- [44] (a) Devereux M., McCann M., Leon V., Geraghty M., McKee V., Wikaira J. *Polyhedron*. 2000, 19, 1205–1211, doi: 10.1016/S0277-5387(00)00372-7; (b) Vehof J.W.M., Fisher J.P., Dean D., van der Waerden J.-P.C.M., Spauwen P.H.M., Jansen J.A., Mikos A.G. J. *Biomed. Mater*.

- Res. 2002, 60, 241–251, doi: 10.1002/jbm.10073; (c) Jaguar-Grodzinski J. Biomed. appl. Funct. Polym. 1999, 39, 99–138, doi: 10.1016/S1381-5148(98)00054-6.
- [45] (a) Qin, J., Li, M., Yuan, M., Shi, X., Song, J., He, Y., Gu, Z. ACS App. Mat. Inter. 2022, 14, 22426-22442, doi: 10.1021/acsmi.2c02497; (b) Shi, L., Ding, P., Wang, Y., Zhang, Y., Ossipov, D., Hilborn, J. Macromol .Rapid. Commun, 2019, 40, 1800837, doi: 10.1002/marc.201800837.
- [46] (a) Zhang, C., Chu, G., Ruan, Z., Tang, N., Song, C., Li, Q., Cui, D. ACS nano, 2022, 16, 16584-16597, doi.org/10.1021/acsnano.2c06030; (b) Olar, R., Badea, M., Chifiriuc, M. C. Mole. 2022. 27, 758, doi: 10.3390/molecules27030758.
- [47] (a) Al Tae, L., Banerjee, A., Deb, S. Dent. Mat, 2019, 35, 636-649, doi: 10.1016/j.dental.2019.02.005; (b) Chow, L. C. Dent. Mat. j. 2009, 28, 1-10, doi:10.4012/dmj.28.1 ; (c) Schedle, A., Franz, A., Rausch-Fan, X., Spittler, A., Lucas, T., Samorapoompichit, P., Boltz-Nitulescu, G. Dent. Mat. 1998, 14, 429-440, doi:10.2334/josnusd1959.19.26.
- [48] Chen, M., Li, M., Wei, Y., Xue, C., Chen, M., Fei, Y., Hu, Y. Biomat, 2022, 291, 121878, doi:10.1016/j.biomaterials.2022.121878.
- [49] (a) Madan, R. K., Levitt, J. Amer. Acad. Dermat, 2014, 70, 788-792. doi:10.1016/j.jaad.2013.12.005 ; (b) Lemoine, P., Viossat, B., Morgant, G., Greenaway, F. T., Tomas, A., Dung, N. H., Sorenson, J. R. J. inorg biochem. 2002, 89, 18-28, doi:10.1016/S0162-0134(01)00324-5; (c) Sorenson, J. R., Hangarter, W. Inflammation. 1977, 2, 217-238, doi :10.1007/BF00917597.
- [50] (a) Aliabadi, A., Zangeneh, M., Izadi, Z., Badzohre, M., Ghadermazi, M., Marabello, D., Bagheri, F., Farokhi, A., Motieyan, E., Abdolmaleki, S. J. Mol. Struct. 2022, 1247, 131327-131335, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.131327; (b) Alkhafagi, Z. H., Al-Noor, T. H, AIP Conference Proceedings, 2020, 2290, 030031, doi:10.1063/5.0028226; (c) Xu, D., Xu, Y., Cheng, N., Zhou, X., Shi, Y., He, Q. J. Coord. Chem. 2010, 63, 2360-2369, doi:10.1080/00958972.2010.499937; (d) Suksrichavalit, T., Prachayasittikul, S., Piacham, T., Isarankura-Na-Ayudhya, C., Nantasenamat, C., Prachayasittikul, V. Molecules, 2008, 13, 3040-3056, doi :10.3390/molecules13123040.
- [51] Zhuravlev, K. P., Tsaryuk, V. I., Vologzhanina, A. V., Gawryszewska, P. P., Kudryashova, V. A., Klemenkova, Z. S. ChemistrySelect. 2016. 1, 3428-3437, doi:10.1002/slct.201600618.
- [52] (a) Dahmani, M., Et-Touhami, A., Yahyi, A., Harit, T., Eddike, D., Tillard, M., Benabbes, R. J. Mol. Struct, 2021, 1225, 129137, doi :10.1016/j.molstruc.2020.129137.
- [53] Świdorski, G., Jabłońska-Trypuć, A., Kalinowska, M., Świsłocka, R., Karpowicz, D., Magnuszewska, M., Lewandowski, W. Materials, 2020, 13, 3102-3121, doi :10.3390/ma13143102.

- [54] Pérez-Romero, A., Domínguez-Martín, A., Galli, S., Santamaría-Díaz, N., Palacios, O., Dobado, J. A., Galindo, M. A. *Ange. Chem. Inter. Edit.* 2021, 60, 10089-1009, doi:10.1002/anie.202015554.
- [55] Abdolmaleki, S., Panjehpour, A., Khaksar, S., Ghadermazi, M., Rostamnia, S. *Eur. J. Med. Chem.* 2023, 245 114897-114909, doi : 10.1016/j.ejmech.2022.114897.
- [56] Khaksar, S., Panjehpour, A., Ghadermazi, E., Motieyan, E., Aliabadi, A., Rostamnia, S., Marabello, D., Abdolmaleki, S. *J.Mol. Struct.* 2023, 1274, 134432-134442, doi:10.1016/j.molstruc.2022.134432.
- [57] (a) Kang, Y. X., Hu, D. C., Zhang, D. D., Zhao, M. N., Zhang, J., Liu, J. C. *Trans.Met Chem*, 2021, 46, 547-553, doi.org/10.1007/s11243-021-00472-6; (b) Diallo, M., Camara, M., Claiser, N., Badiane, I., Lecomte, C., Souhassou, M., Luneau, D. J. *Société Ouest-Africaine de Chimie*, 2018, 46, 59-67; (c) Zhu, H. L., Qi, J. L., Lin, J. L., Xu, W., Wu, J., Zheng, Y. Q. 2013, *Inorganica Chimica Acta*, 404, 49-57, doi:10.1016/j.ica.2013.04.010 ; (d) Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Lippolis, V., Aragoni, M.C., Ghanbari, M., shamsipur, Meyer, F., Demeshko, S., Pourmortazavi, S.M. *Inorg.Chim.Acta.* 2014, 418, 126-135, doi : 10.1016/j.ica.2014.04.027; (e) Feng, X., Ling, X. L., Liu, L., Song, H. L., Wang, L. Y., Ng, S. W., Su, B. Y. *Dalt. Trans*, 2013, 42, 10292-10303, doi : 10.1039/C3DT50810B; (f) Gao, Y.-Y., Ma, Y., Wang, Y.-L., Tong, Y.-Z., Yang, M.-F., Wang, Q.-L., Li, L.-C., Liao, D.-Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 1015-1020, doi: 10.1002/zaac.201300003.
- [58] (a) George, M.R. Critchley, P.E., Whitehead, G.F.S., Bailey, A. J., Cuda, F., Murdin, B.N., Grossel, M.C., Curry. R., *J. Lum.* 2021, 230, 117715-117732, doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117715; (b) Zhang, H., Fan, R., Chen, W., Fan, J., Dong, Y., Song, Y., Yang, Y. *Crys. Grow. Des.* 2016, 16, 5429-5440, doi:10.1021/acs.cgd.6b00903; (c) Cai, M., Gao, X., Chen, J. *Mol. Struct.* 2015, 1086, 93-98, doi:10.1016/J.Molstruc.2014.12.039; (d) Mistri, S., Zangrando, E., Manna, S. C. *Inorg. Chim. Acta.* 2013, 405, 33-338; doi:10.1016/j.ica.2013.06.019; (e) Li, S.J., Liu, S.X., Ma, N.N., Qiu, Y.Q., Miao, J., Li, C.C., Tanga, Q., and Xu, L, *CrystEngComm*, 2012, 14, 1397–1404, doi : 10.1039/c1ce06225e; (f) Guo, Z., Li, X., Gao, S., Li, Y., Cao, R. *J. Mol. Struct*, 2007, 846, 123-127, doi: 10.1016/j.molstruc.2007.01.036; (g) Zhang, W., Liu, P., Jin, K., He, R. *J.Mol.Cataly. A-chem*, 2007, 275, 194-199, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2007.05.043; (h) Xu, C. J., Xie, F., Guo, X. Z., Yang, H. *Spectrochim Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros*, 2005, 61, doi:10.1016/j.saa.2004.07.034; (i) Wang, Z. M., Van de Burgt, L. J., Choppin, G. R. *Inorg. Chim Acta.* 2000, 310, 248-256, doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00259-0.
- [59] (a) Janek, M., Radtke, A., Muzioł, T. M., Jerzykiewicz, M., Piszczek, P. *Materials*, 2018, 11, doi:1661, 10.3390/ma11091661 ; (b) Altürk, S., Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y.J. *Organomet .Chem*, 2015, 797, 110-119, doi:10.1016/j.jorganchem.2015.08.014; (c) Wen, L.L., Dang, D.B., Duan, C.Y., Li, Y.Z., Tian, Z.F., Meng, Q.J. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 7161-7170, doi: 10.1021/Ic0509985.

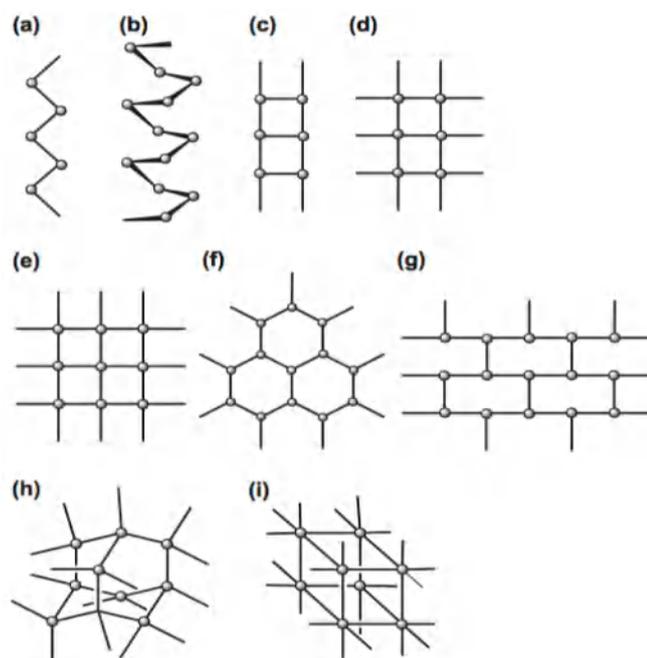
- [60] (a) Zhao, Y., Wang, L., Fan, N. N., Han, M. L., Yang, G. P., Ma, L. F. *Cryst. Grow. Des.*, 2018, 18, 7114-7121, doi: 10.1021/acs.cgd.8b01290; (b) Liang, Z., Qu, C., Guo, W., Zou, R., Xu, Q. *Advan. Mate.*, 2018, 30, 1702891, doi: 10.1002/adma.201702891 ; (c) Bhattacharya, B., Ghoshal, D. *CrystEngComm*, 2015, 17, 8388-8413, doi:10.1016/j.ccr.2020.213354; (d) Thirumurugan, A., Li, W., Cheetham, A. K. *Dal. Trans.* 2012, 41, 4126-4134, doi: 10.1039/C2dt12330d.
- [61] (a) Ahamad, M. Naqi; Khan, M. Shahnawaz; Shahid, M.; Ahmad, Musheer. *Dalton Transactions*, 2020, 10.1039-2949, doi:10.1039/D0DT02949A; (b) Zhang, M., Yao, R., Jiang, H., Liab, G., and Chenab, Y., *Roy. Soc. Chemi.*, 2017, 7, 1443-1452, doi: 10.1039/c6ra26373a; (c) Tella, A. C., Owalude, S. O., Ojekanmi, C. A., Oluwafemi, O. S. *New. J. Chem.*, 2014, 38, 4494-4500, doi :10.1039/C4NJ00411F; (d) Seo, J., Jin, N., Chun, H. *Inorg.Chem.* 2010, 49, 10833-10839, doi :10.1021/ic1012523.
- [62] (a) Faizova, R., Fadaei-Tirani, F., Chauvin, A-S., and Mazzanti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 8227-8235, doi: 10.1002/anie.202016123; (b) Heydari, R., Motieian, E., Aliabadi, A., Abdolmaleki, S., Ghadermazi, M., Yarmohammadi, N. *Polyhedron.* 2020, 181, 114477-114487, doi: 10.1016/j.poly.2020.114477; (c) Murinzi, T. W., Hosten, E., Watkins, G. M. *Polyhedron*, 2017, 137, 188-196, doi:10.1016/j.poly.2017.08.030; (d) Eskelinen, E., Da Costa, P., Haukka, M. J. *Electroanal. Chem.*, 2005, 579, 257-265, doi:10.1016/j.jelechem.2005.02.014.
- [63] (a) Shirase, S., Tamaki, S., Shinohara, K., Hirose, K., Tsurugi, H., Satoh, T., Mashima, K. J. *Amer. Chem.Soc.* 2020, 142, 5668-5675, doi: 10.1021/jacs.9b12918; (b) Junge, K., Wendt, B., Cingolani, A., Spannenberg, A., Wei, Z., Jiao, H., Beller, M. *Chem–A Euro. J.*, 2018, 24, 1046-1052, doi:10.1002/chem.201705201; (c) Wang, X. X., Yu, B., Van Hecke, K., Cui, G. H. *RSC Advances*, 2014, 4, 61281-61289, doi: 10.1039/C4RA08138B; (d) Trivedi, M., Nagarajan, R., Kumar, A., Rath, N. P. *J. Org. Chem.* 2010, 695, 1722-1728, doi: 10.1016/J.Jorganchem.2010.04.020.
- [64] Suku, S., Ravindran, R. *J. Mole. Struct.* 2021, 1226, 129314, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.12
- [65] Zhou, Y., Zhang, Y-L., Zhang, Q., Yang, S-Y., Wei, X-Q., Shao, D. *Polyhedron.* 2022, 225 116078-116084, doi: 10.1016/j.poly.2022.116078
- [66] Li, X., Mu, W., Chen, B., He, Y., Tu, J., Yang, Y., Yang, Y., Wei, H., Peng, S. *Nucl.Anal.* 2022, 1, 100014-100020, doi: 10.1016/j.nucana.2022.100014.
- [67] Yang, Y., Yang, J., Li, F., Liao, R., and Duan, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020, 1-8, doi:10.1002/ejic.202000

# **CHAPITRE II**

**Synthèse, étude structurale et luminescence  
d'une nouvelle famille de polymères de  
coordination à base de lanthanides et  
du ligand l'acide  
1H-benzimidazole-5 carboxylique**

## I- Introduction :

Les polymères de coordination constituent une catégorie de matériaux qui ont attiré l'attention en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines. Bien que le terme polymères de coordination soit apparu pour la première fois en 1916 [1], on peut remonter jusqu'au bleu de Prusse, qui fut le premier polymère de coordination fabriqué par l'homme au début du 18<sup>ème</sup> siècle. Cependant, ce domaine n'a commencé à prendre de l'ampleur qu'à la suite des articles précurseurs de Robson et ces collaborateurs [2] au début des années 1990, où ils rapportent la première synthèse du polymère de coordination 4,4',4'',4'''tétracyano tétraphényl méthane de cuivre II. Ceci a été suivi des découvertes importantes de Kitagawa et ses collaborateurs [3] et Yaghi et ses collaborateurs [4] qui ont démontré pour la première fois que l'approche proposée par Robson pouvait être adaptée pour faire de vastes familles de composés avec des topologies structurales spécifiques. Ces édifices moléculaires sont des composés de coordination généralement constitués d'ions métalliques et de ligands organiques liés les-uns aux autres à travers des liaisons de coordination pour former des réseaux uni, bi ou tridimensionnel (Fig.1).

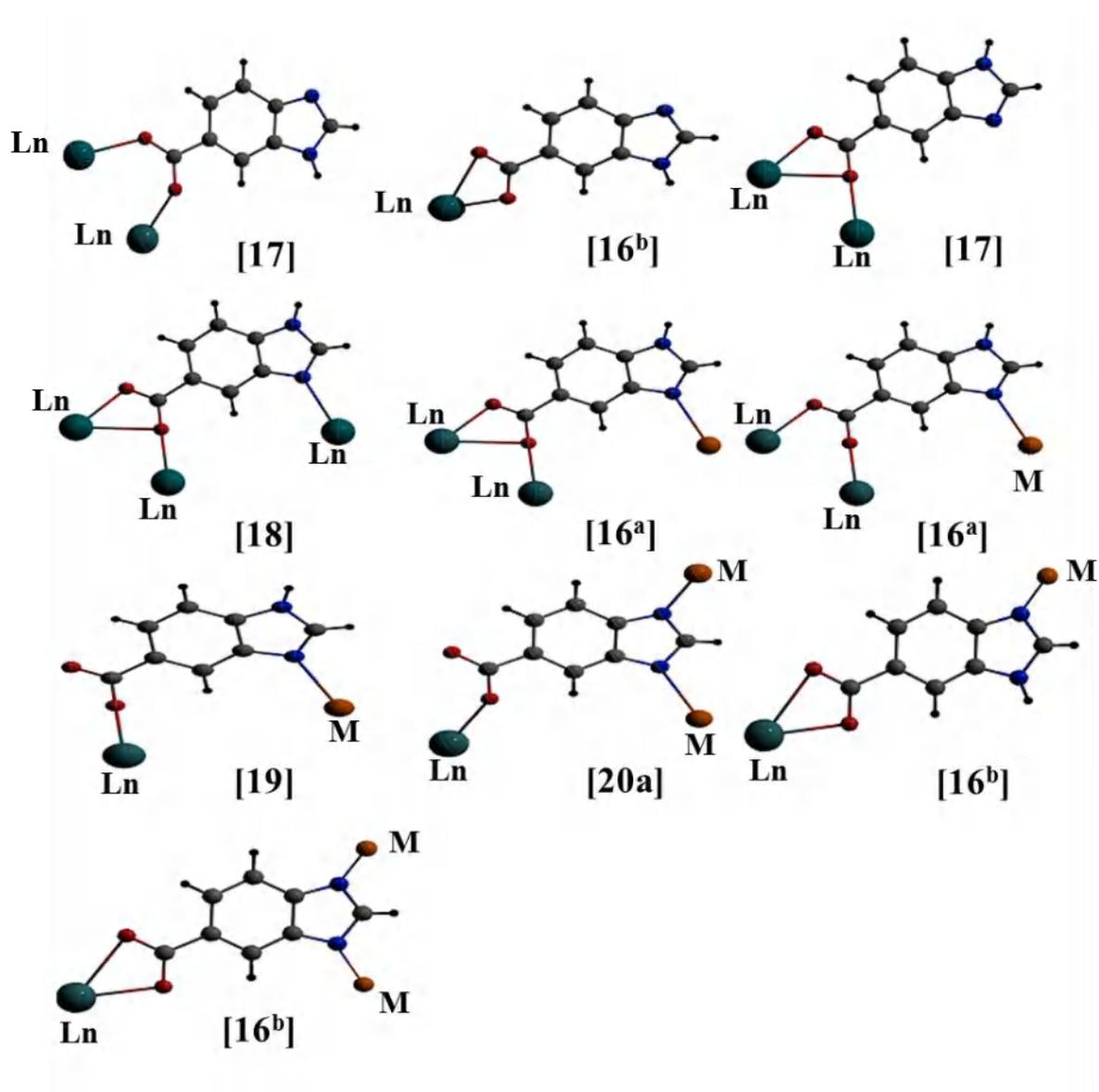


**Figure 1** : Exemple de réseau uni, bi et tridimensionnel (a) Une chaîne en zigzag, (b) une chaîne hélicoïdale, (c) une chaîne en échelle, (d) une chaîne de chemin de fer, (e) un réseau carré, (f) un réseau en nid d'abeille, (g) un réseau en brique, (h) un réseau diamantoïde, (i) un réseau cubique

La liaison de coordination est l'une des liaisons non covalentes la plus robuste (60 à 200 kJ.mol<sup>-1</sup>), elle résulte de l'interaction entre un acide de Lewis (M) et une base de Lewis (L) portant un ou plusieurs doublets libres, généralement portés par des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore. Les cations métalliques, sont habituellement des métaux de transition et/ou des lanthanides. Ces derniers ont récemment attiré une attention accrue, suite à leur coordinence plus élevée menant à des topologies structurales intéressantes [5] et des applications potentielles tel que : le magnétisme [5<sup>d</sup>,6], l'adsorption moléculaire [7], la catalyse [8], l'optique non linéaire [7<sup>c</sup>, 9], la luminescence [5<sup>d,e</sup>, 6<sup>a,b,c,e,f</sup>,7<sup>c</sup>, 8<sup>b,g,h</sup>,10], le stockage d'hydrogène [11], l'optoélectronique [12], en science des matériaux [5<sup>b</sup>, 13 10], l'imagerie médicale [14] et la détection de la température [14<sup>a</sup>,15].

Les polymères de coordination à base de lanthanides LnCPs, peuvent être synthétisés par voie hydrothermale, par auto-assemblage d'ions métalliques et de ligands organiques appropriés, présentant différentes caractéristiques à savoir : la fonctionnalité, les propriétés topologiques, ainsi que la stabilité thermique et chimique.

L'acide 1-H-benzimidazole-5-carboxylique (H<sub>2</sub>bic) qui présente quatre sites de coordination (deux atomes d'azote du cycle benzimidazole et deux atomes d'oxygène du groupe carboxylate) a été choisi comme ligand dans la construction de nouveaux polymères de coordination à base de lanthanides. Ce choix est basé sur les raisons suivantes : (a) H<sub>2</sub>bic est un ligand fonctionnel potentiel contenant des modes de coordination multiples (Schéma 1) [10<sup>h</sup>], (b) grâce au système  $\pi$  conjugué, le cycle du benzimidazole a des niveaux excités luminescents qui peuvent transférer de l'énergie aux ions actifs coordonnés [16], (c) H<sub>2</sub>bic est un ligand parfaitement adapté pour former des réseaux connectés via des liaisons hydrogène et des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking.



**Schéma 1:** Les différents modes de coordination du ligand H<sub>2</sub>bic.

Hbic<sup>-</sup> présente deux formes tautomères, à savoir la configuration normale (N) et tautomère (T) [20], qui ne diffèrent que par la position d'un proton (**Schéma 2**). L'acide 1-H benzimidazole-5-carboxylique a été largement utilisé dans la conception d'agents thérapeutiques, tels que des composés diurétiques et natriurétiques, antiparasitaires, antagonistes de la sérotonine, antinéoplasiques et antiflariens, herbicides et antihypertenseurs [20<sup>a</sup>, 21]. On note que peu de composés à base du ligand H<sub>2</sub>bic sont rapportés dans la littérature [10<sup>1</sup>, 16<sup>c,d</sup>, 20<sup>a</sup>, 21-22].

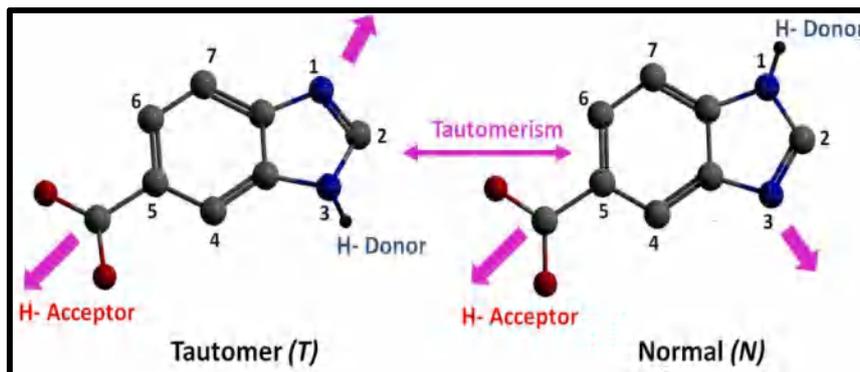


Schéma 2 : Les formes tautomères de l'Hbic<sup>-</sup>

## II-Synthèse et analyse élémentaire des six polymères de coordination $[\text{Ln}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ :

Les six composés ont été obtenus par voie hydrothermale, en suivant le même protocole de synthèse, qui consiste à mélanger 0.2mmol de l'oxyde de lanthanide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  et 1.2mmol du ligand l'acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique ( $\text{H}_2\text{bic}$ )  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  préalablement dissous chacun dans 5ml d'eau. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante et ajustement de pH entre 4 et 5 par addition de solution de NaOH (1M), la solution a été introduite dans un autoclave en acier inoxydable doublé de téflon de 23 ml et a été chauffée sous pression autogène à  $160^\circ\text{C}$  pendant 3 jours. Après refroidissement, la solution obtenue a été séparée de la phase solide. Les monocristaux obtenus de couleur marron et de forme quelconque, ont été lavés à l'eau distillée et sécher à l'air libre. Le rendement de chaque produit a été calculé sur la base de l'oxyde de lanthanide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  correspondant (**Tableau 1**). Les résultats de l'analyse élémentaire donnés dans le tableau ci-dessous montrent que les produits obtenus correspondent bien.

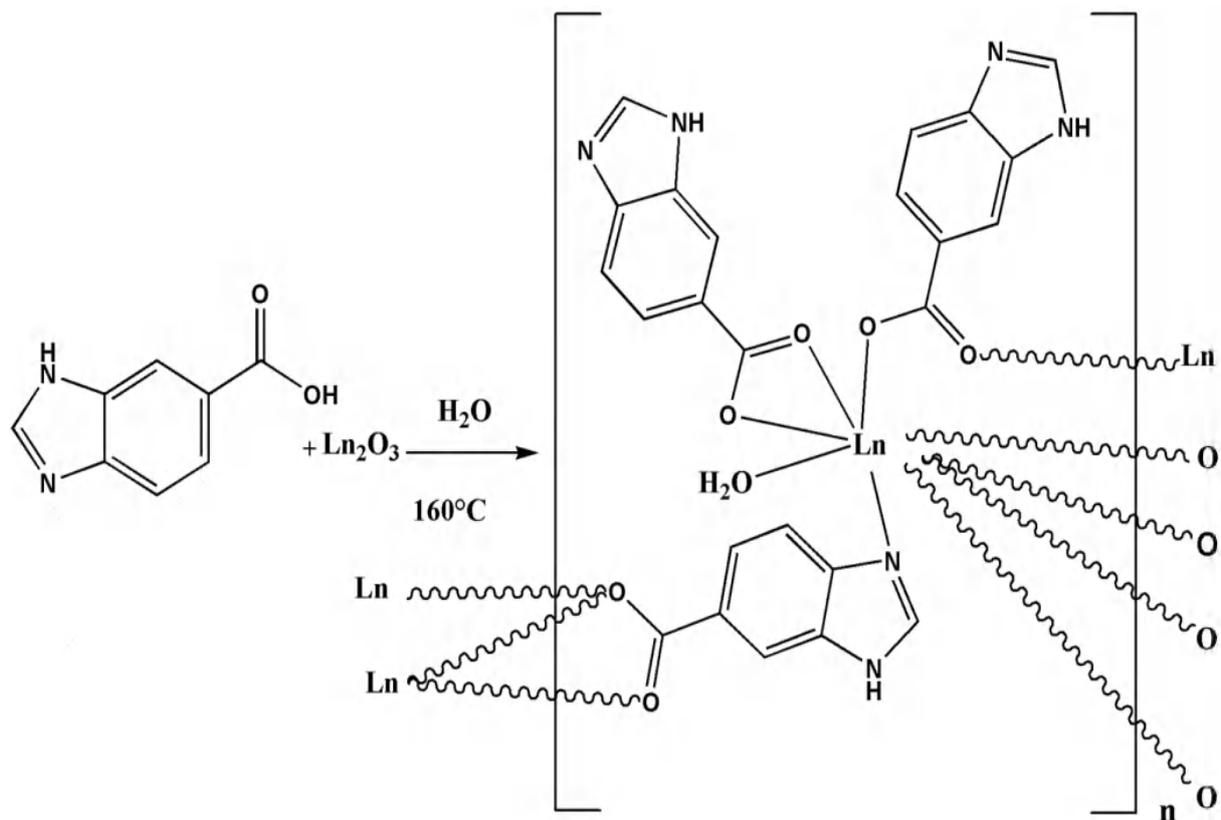


Schéma réactionnel simplifié

**Tableau 1.** Synthèse et analyse élémentaire des six polymères de coordination.

	[La(Hbic) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (1)	[Pr(Hbic) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (2)	[Nd(Hbic) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (3)	[sm(Hbic) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (4)	[Eu(Hbic) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (5)	[Gd(Hbic) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (6)
<b>m Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (g)</b>	0.096	0.0658	0.0672	0.0768	0.0702	0.0724
<b>m C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g)</b>	0.193	0.193	0.193	0.193	0.193	0.193
<b>Rendement</b>	27.62 % (90.3 mg)	24.25 % (80.2 mg)	31.20 % (105.4 mg)	34.41 % (120.4 mg)	31.33 % (110.3 mg)	24.82 % (90.1 mg)
<b>L'analyse élémentaire</b>						
<b>Expérimental</b>	C 44.40; H 2.13; N 12.52	C 44.95 ; H 2.15 ; N 12.81	C 43.40 ; H 2.16 ; N 12.29	C 44.05 ; H 2.21 ; N 12.55	C 42.41 ; H 2.23 ; N 12.11	C 43.39 ; H 2.21 ; N 12.33
<b>(Calculé) (%)</b>	(45.00); (2.65); (13,12)	(44.86); (2.64); (13.08)	(43.75); (2.58); (12.76)	(44.21); (2.60); (12.89)	(41.78) ; (2.58); (12.11)	(43.75); (2.58); (12.76)

### III-Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres Infrarouges des six composés ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit pur à température ambiante, sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier *Thermo « Agilent Technologies Cary Série 600 ATR »* (FTIR) dans un domaine de 4000<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup> au Centre de Recherche en Biotechnologie Constantine (CRBt).

Le spectre infrarouge du ligand H<sub>2</sub>bic (**Fig.2**), présente des bandes dans la région 3270-3535 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison N-H [23]. La vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction acide est caractérisée par la bande située à 1732 cm<sup>-1</sup> [24]. La bande située à 1630 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=N [24]. La vibration d'élongation de la liaison C-N est caractérisée par la bande située à 1620 cm<sup>-1</sup> [24<sup>a</sup>]. On observe également une bande de faible intensité située à 2950 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-H aromatique [24<sup>b</sup>]. Les vibrations de déformation angulaire dans le plan et hors plan de la liaison C-H sont respectivement observées dans la région 960-700 cm<sup>-1</sup> et 750 cm<sup>-1</sup> [24<sup>b</sup>]. Les bandes qui apparaissent dans l'intervalle 1650-1500 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C=C aromatique [23<sup>a</sup>, 25-26].

La modification des spectres infrarouges des six polymères de coordination qui se manifeste par des déplacements, disparitions, dédoublement, ainsi que l'apparition de nouvelles bandes, explique la coordination du ligand au métal. L'allure générale des spectres infrarouges (**Fig.S1**) des six polymères est la même ce qui montre qu'ils peuvent être iso-structuraux, ceci a été confirmé par diffraction des RX sur monocristal, pour cela seule le spectre IR du polymère de La(III) sera interpréter en détail.

Les bandes présentent dans l'intervalle 1630-1596 cm<sup>-1</sup> et 1469-1346 cm<sup>-1</sup> dans le spectre IR du polymère [La(Hbic)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (**Fig2**) sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements carboxylates [27]. Ces derniers présentent un mode de coordination chélatant pontant, confirmé par la présence de bandes de vibration d'élongation asymétrique et symétrique autour de 1562, 1468 et 1376 cm<sup>-1</sup> [28]. La déprotonation de l'acide est confirmée par l'absence de la bande d'absorption à 1689cm<sup>-1</sup> [22<sup>d</sup>,11<sup>d</sup>]. Le spectre présente une large bande d'absorption dans l'intervalle 3262-3345 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations ν(O-H), indiquant l'existence de molécule d'eau de coordination. L'apparition de bandes dans l'intervalle 900-400 cm<sup>-1</sup> est assignée aux liaisons métal-ligand (M-L) [29].

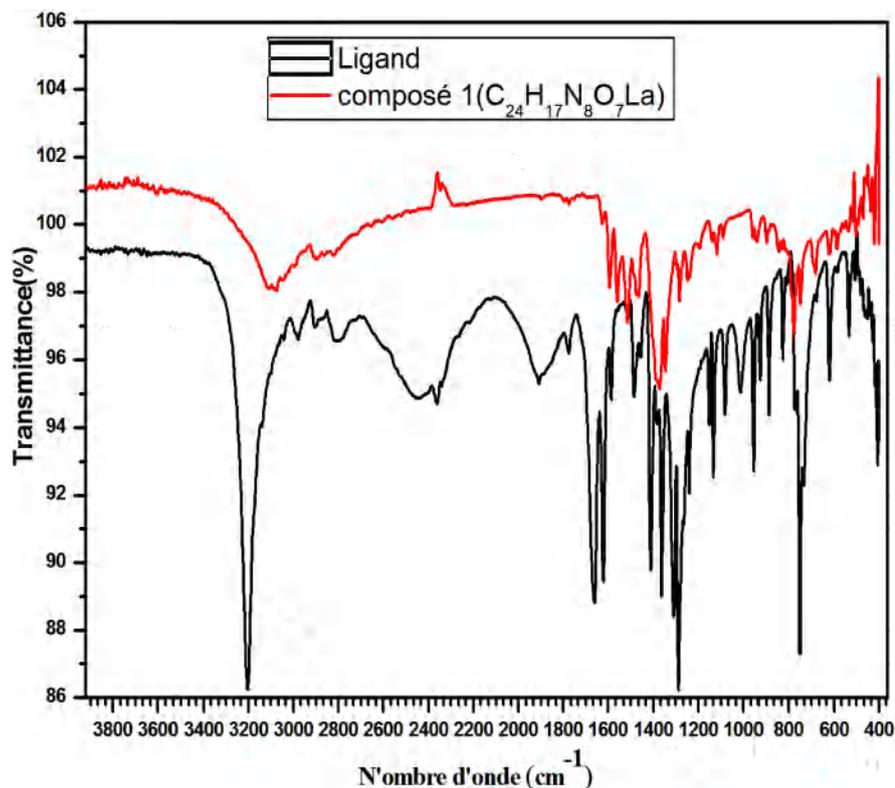


Figure 2 : Spectres infrarouge du ligand et du polymère de coordination à base de lanthane

#### IV-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

##### IV-1-Enregistrement des intensités :

La collecte des données a été réalisée à température ambiante l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII [30], équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ), selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$  à l'unité de recherche CHEMS à l'université Mentouri Constantine 1.

##### IV-2-Résolution et affinement des structures :

La structure cristalline de chaque polymère a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX [31]. Le modèle structural a été déterminé à l'aide du programme Sir92 [32]. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone et azote ont été placés par calcul géométrique tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N)$ . Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés sur des cartes de Fourier différences utilisant des contraintes sur les distances ( $OH = 0.85(1)\text{\AA}$ ,  $H\cdots H = 1.39(2)\text{\AA}$ ), tel que  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ .

L'affinement final du modèle structural a été effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97 [33], en considérant les facteurs d'agitation thermiques

isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le **tableau 2**. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans **l'annexe 1**.

**Tableau 2.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement des six polymères.

Polymère de coordination	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
<b>Formule</b>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> LaN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> PtN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> NdN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> SmN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> EuN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> GdN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	640.35	642.34	645.67	651.79	653.4	658.69
<b>Système cristallin</b>	Triclinique					
<b>Groupe d'espace</b>	P $\bar{1}$					
<b>Température (K)</b>	296					
<b>a (Å)</b>	8.9408 (2)	8.9084 (4)	8.8931 (1)	8.8926 (5)	8.8926 (5)	8.8513 (2)
<b>b (Å)</b>	11.7861(3)	11.7747(5)	11.7509(2)	11.7486 (7)	11.7486(7)	11.7031 (2)
<b>c (Å)</b>	12.1424(3)	12.2291(6)	12.2255 (2)	12.2297 (7)	12.2297(7)	12.2157 (3)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	105.561(1)	104.556(2)	104.309 (1)	104.178 (3)	103.570(3)	103.662 (1)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	96.264 (1)	97.038 (2)	97.118 (1)	97.180 (3)	97.571 (3)	97.485 (1)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	108.994(1)	109.275(2)	109.421 (1)	109.423 (2)	109.600(3)	109.596 (1)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1138.10(5)	1141.96(9)	1137.44 (3)	1138.12(12)	1130.33 (9)	1127.64(4)
<b>Z</b>	2					
<b><math>\mu</math>(mm<sup>-1</sup>)</b>	1.94	2.19	2.34	2.64	2.84	3.00
<b>F(000)</b>	632	636	638	642	644	646
<b>T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub></b>	0.704, 0.747	0.687, 0.747	0.667, 0.747	0.663, 0.747	0.619, 0.746	0.620, 0.747
<b>Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I &gt; 2<math>\sigma</math>(I)]</b>	22250, 4597, 4530	21056, 4586, 4416	21845, 4582, 4306	25990, 5610, 5471	17994, 4550, 3974	25021, 5575, 5460
<b>Thêta min, thêta max (°)</b>	3.52, 2637	2.49, 2637	4.56, 29.57	3.09, 29.57	2.51, 29.57	3.58, 2637
<b>h, k, l</b>	-11/11; -14/14; -15/15	-11/11; -14/14; -15/15	-12/12; -16/16; -16/16	-12/12; -16/16; -16/16	-12/12; -16/16; -16/16	-11/11; -14/14; -15/15
<b>R<sub>int</sub></b>	0.014	0.023	0.028	0.015	0.054	0.013
<b>(sin<math>\theta</math>/<math>\lambda</math>)<sub>max</sub>(Å<sup>-1</sup>)</b>	0.625	0.625	0.625	0.667	0.625	0.667
<b>R[F<sup>2</sup>2<math>\sigma</math>(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), S</b>	0.013, 0.034, 1.09	0.031, 0.081, 1.23	0.018, 0.043, 1.07	0.017, 0.046, 1.07	0.031, 0.070, 1.07	0.012, 0.031, 1.08
<b>Nombre de Paramètres</b>	349					
<b>Nombre de contraintes</b>	3					
<b><math>\Delta\rho_{max}</math>, <math>\Delta\rho_{min}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	0.41, -0.30	2.31, -0.89	1.02, -0.32	0.72, -0.29	1.88, -0.73	0.71, -0.28

### V- Diffraction des rayons X sur poudre cristalline :

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, ont été enregistrés pour les six polymères de coordination et comparés aux diffractogrammes simulés à partir des données des rayons X sur monocristal, et ce afin de vérifier la pureté de phase de nos composés. La collecte des données a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type Thermo ARL X'TRA, équipé d'un détecteur Si-Li, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) à 40kV et 40mA, au Centre de recherche CICA à l'université de la Corogne en Espagne. Les diffractogrammes mesurés sont en accord avec ceux simulés (**Fig.3-S2**).

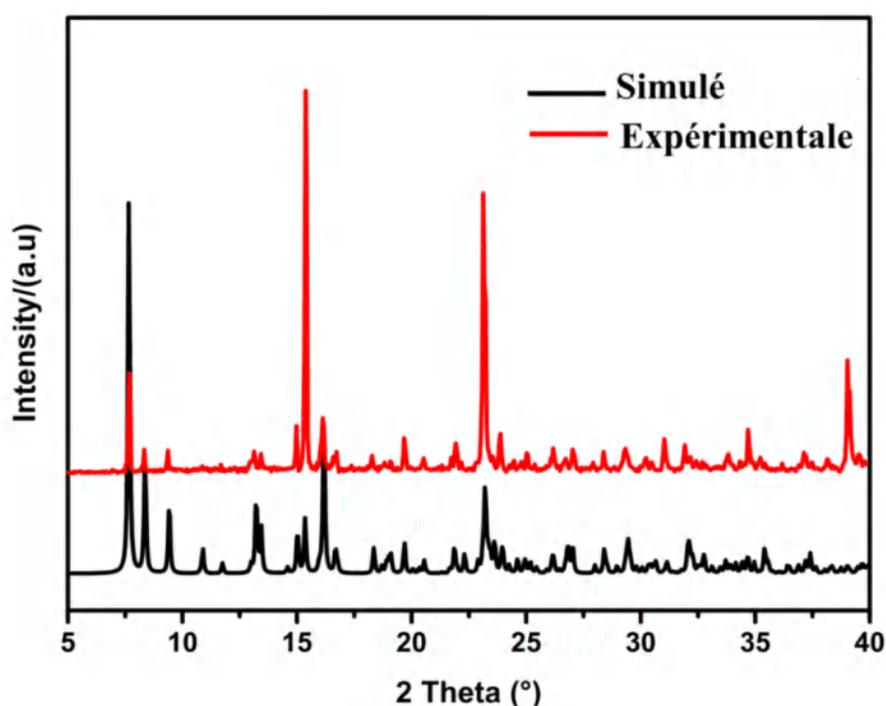
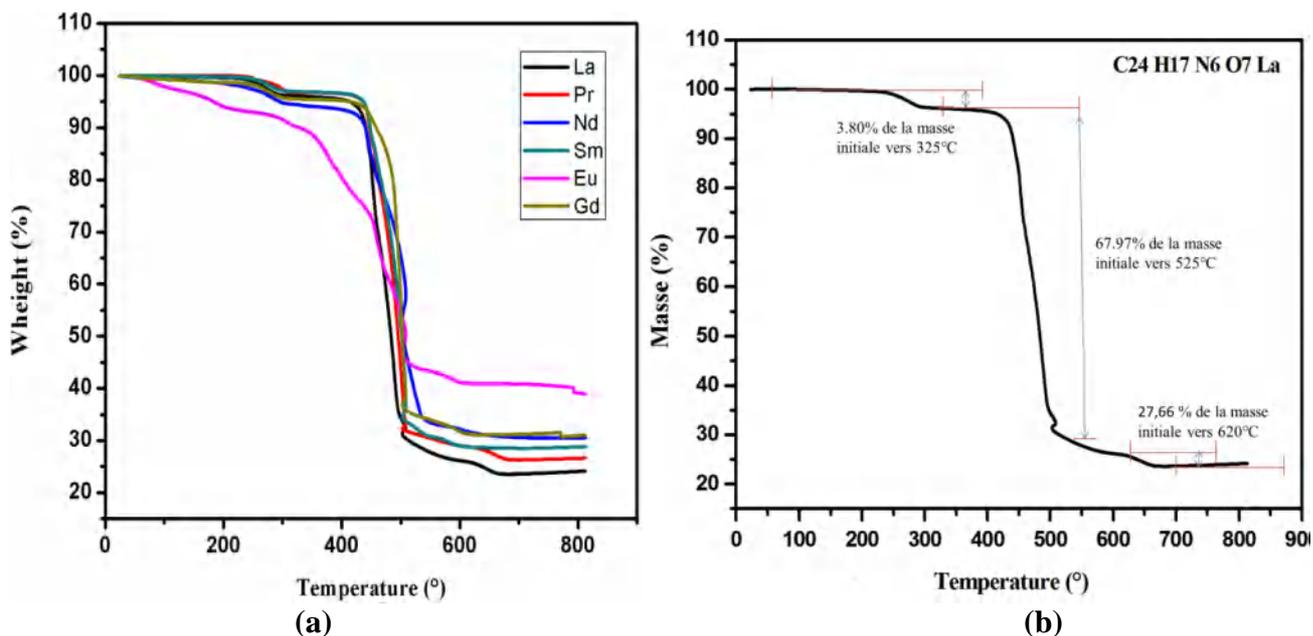


Figure 3 : Diffractogramme expérimentale et simulé du polymère  $[\text{La}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$

### VI- Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un appareil de type SDT2960 du Centre de recherche CICA à l'université de la Corogne en Espagne avec une température variant de 40 jusqu'à 850°C avec un pas de 10°C/min sous flux d'air. Il est bien connu que les ions lanthanides ont un nombre de coordination élevé allant jusqu'à 12 [34], ce qui peut entraîner une flexibilité structurelle et augmenter la stabilité thermodynamique [35]. Les cinq polymères à base de La, Pr, Sm, Gd, Nd présentent le même schéma de décomposition thermique (**Fig.4a**), pour cela nous n'allons interpréter la courbe que pour le polymère à base de lanthane. La courbe ATG du polymère à base de lanthane (**Fig.4b**), montre une première

perte de 3.80% de la masse initiale vers 325°C, qui correspond au départ de la molécule d'eau de coordination. La deuxième perte de masse de l'ordre de 67.97%, observée vers 525°C correspond à la décomposition totale du ligand.



**Figure 4:** Analyse thermogravimétrique (ATG) des six polymères.

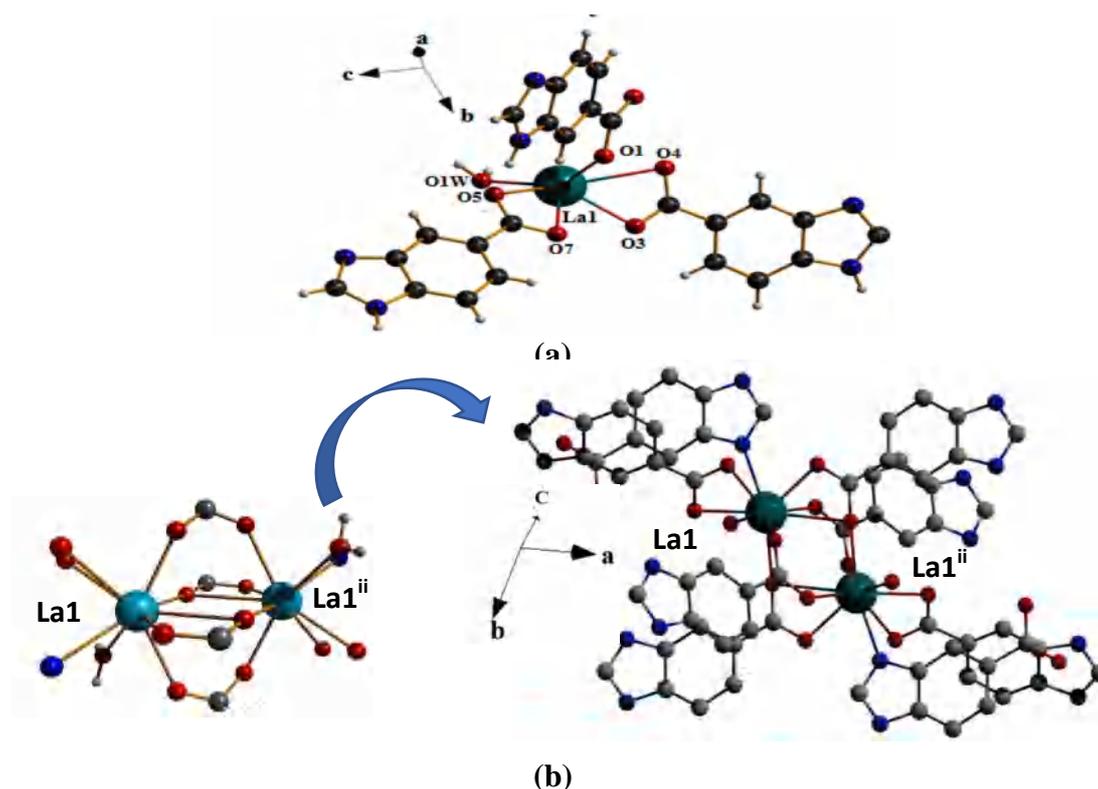
## VII- Étude structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld des six polymères :

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que les six composés C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>LnN<sub>6</sub>O<sub>7</sub> sont iso-structuraux, cependant seule la structure cristalline et l'analyse des surfaces Hirshfeld du polymère de La(III) seront décrites en détail.

### VII-1- Description de la structure du polymère (I)

Poly [ $\mu$ -aqua ( $\mu_3$ -1H-benzimidazole-5-carboxylato) ( $\mu_2$ -1H-benzimidazole-5-carboxylato-) ( $\mu$ -1H-benzimidazole-5-carboxylato) lanthanum(III)].

L'unité asymétrique du polymère étudié est constituée d'un atome central La1(III), trois anions Hbic<sup>-</sup>, dont deux chélatés et une molécule d'eau de coordination (**Fig.5a**). En appliquant le centre d'inversion situé en (0,0,1/2) (position spéciale **(1b)**) du groupe d'espace (P $\bar{1}$ ), cette unité asymétrique permet de générer une unité dimérique [La<sub>2</sub>(Hbic)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] avec une distance La1-La1(III) de 4.083(3)Å (**Fig.5b**). Ces derniers sont reliés entre eux via les atomes d'oxygène O1, O2 et O5, O7, provenant des groupements carboxylates, ayant respectivement comme mode de coordination : bis monodentate pontant syn syn ( $\mu_2$ :  $\eta^1$ - $\eta^1$ ) (**schéma 1a**) et tridentate chélate ( $\mu_3$ :  $\eta^2$ - $\eta^1$ - $\eta^1$ ) (**schéma 1d**).



**Figure 5:** (a) Unité asymétrique du polymère  $[La(Hbic)_3(H_2O)]_n$ , (b) L'entité dimérique  $[La_2(Hbic)_3(H_2O)_2]$ . Codes de symétrie : (ii)  $-x, -y, 1-z$

Chaque atome de lanthane est nona-coordonné par un atome d'azote du cycle imidazole du ligand  $Hbic^-$  [ $La-N5^i = 2.6627(13) \text{ \AA}$ ], sept atomes d'oxygène des groupements carboxylates, de cinq ligands  $Hbic^-$ , dont deux du groupement carboxylate pontant [ $La-O1 = 2.4751(11)$ ,  $La-O2^{ii} = 2.5213(11) \text{ \AA}$ ], deux du groupement carboxylate chélatant [ $La-O3 = 2.5307(11)$ ,  $La-O4 = 2.8169(11) \text{ \AA}$ ] et trois de deux groupements carboxylate chélates pontants [ $La-O5^{ii} = 2.4785(11)$ ,  $La-O5 = 2.8969(12)$ ,  $La-O7 = 2.4644(12) \text{ \AA}$ ]. La sphère de coordination est complétée à neuf par une molécule d'eau de coordination [ $La-O1w = 2.5229(12) \text{ \AA}$ ]. Les angles de liaison N-La-O varient de  $67.78(4)^\circ$  à  $148.53(4)^\circ$  et les angles de liaisons O-La-O varient de  $48.00(3)$  à  $148.52(4)^\circ$ . Les distances La-N et La-O et les angles de liaisons N-La-O et O-La-O (**Tableau 3**) sont comparables à ceux reportées dans la littérature [36].

**Tableau 3 :** Distances interatomiques (Å) et angles (°) de liaisons autour de l'atome du lanthane du polymère [La(Hbic)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>.

La1-O/N			
La1-O5 <sup>ii</sup>	2.4785 (11)	La1-O3	2.5307 (11)
La1-O1	2.4751 (11)	La1-O1W	2.5229 (12)
La1-O2 <sup>ii</sup>	2.5213 (11)	La1-N5 <sup>i</sup>	2.6627 (13)
La1-O5	2.8969 (12)	La1-O4	2.8169 (11)
La1-O7	2.4644 (12)		
O-La1-O/N			
O5 <sup>ii</sup> -La1-O2 <sup>ii</sup>	86.82 (4)	O1-La1-O1W	142.60(4)
O1-La1-O2 <sup>ii</sup>	129.74 (4)	N5 <sup>i</sup> -La1-O4	67.78 (4)
O7-La1-O3	123.65 (4)	O7-La1-O5	48.00 (3)
O5 <sup>ii</sup> -La1-O3	98.32 (4)	O5-La1-O5 <sup>ii</sup>	81.46 (3)
O1-La1-O3	80.93 (4)	O1-La1-O5	67.85 (3)
O2 <sup>ii</sup> -La1-O3	148.52 (4)	O2 <sup>ii</sup> -La1-O5	64.01 (3)
O7-La1-O1W	130.73 (4)	O3-La1-O5	147.42 (3)
O5 <sup>ii</sup> -La1-O1W	79.11 (4)	O1W-La1-O5	131.46 (3)
O2 <sup>ii</sup> -La1-O1W	70.86 (4)	O4-La1-O5	109.07 (3)
O3-La1-O1W	79.61 (4)	O2 <sup>ii</sup> -La1-N5 <sup>i</sup>	81.12 (4)
O7-La1-N5 <sup>i</sup>	73.81 (4)	O3-La1-N5 <sup>i</sup>	78.49 (4)
O5 <sup>ii</sup> -La1-N5 <sup>i</sup>	148.53 (4)	O1W-La1-N5 <sup>i</sup>	69.49 (4)
O1-La1-N5 <sup>i</sup>	136.22 (4)	O7-La1-O4	75.86 (3)
O3-La1-O4	48.23 (3)	O5 <sup>ii</sup> -La1-O4	132.32 (3)
O1W-La1-O4	116.93 (4)	O1-La1-O4	69.64 (4)
O2 <sup>ii</sup> -La1-O4	140.25 (4)	O1-La1-O7	86.54(4)
O1-La1-O5 <sup>ii</sup>	72.51(4)	N5 <sup>i</sup> -La1-O5	117.92 (4)
O7- La1-O2 <sup>ii</sup>	72.01(4)	O7- La1-O5 <sup>ii</sup>	129.45(4)

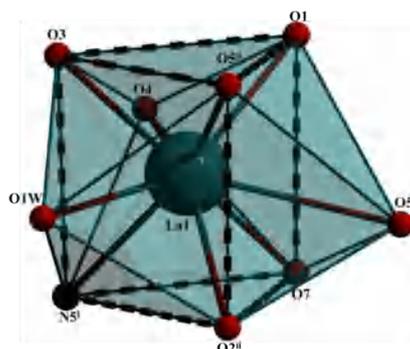
Codes de Symétrie :(i) x+1, y, z ; (ii) -x, -y, -z+1

Les longueurs des liaisons Ln-N, Ln-O<sub>moy</sub> et Ln-Ln diminuent progressivement du polymère 1 à 6 (**Tableau 4**), ce qui est cohérent avec l'effet de la contraction des lanthanides dû essentiellement à l'augmentation de la charge nucléaire [37]. Cette contraction provient de la faible capacité des électrons f à masquer les autres électrons de valence de la charge nucléaire, ce qui conduit à une contraction constante du rayon ionique des ions sur toute la période.

**Tableau 4 :** Les distances interatomiques Ln-N, Ln-O et Ln-Ln dans les CP<sub>S</sub> 1-6.

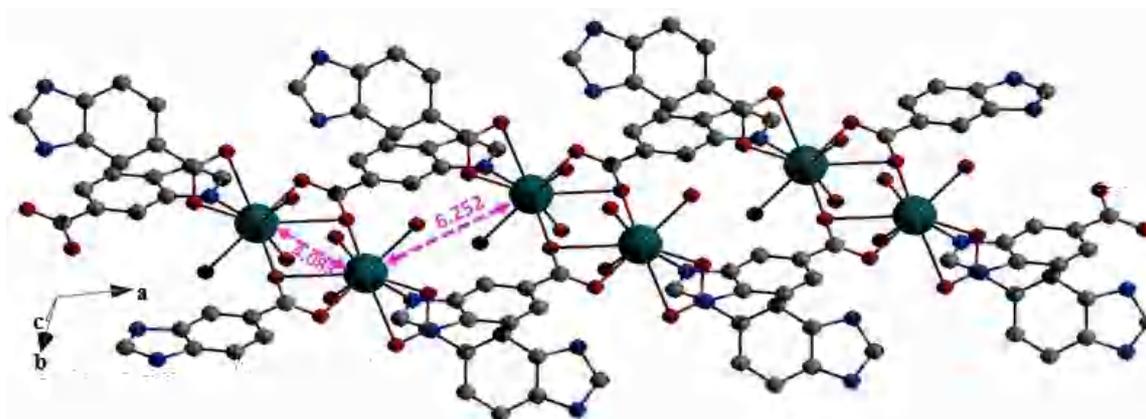
Composé	Ln-N (Å)	Ln-O1w(Å)	Ln-O <sub>Moyenne</sub> (Å)	Ln-Ln(Å)
1 (La)	2.6627(13)	2.5229(12)	2.597	4.0827(3)
2 (Pr)	2.6270(4)	2.4980(4)	2.563	4.0629(4)
3 (Nd)	2.6090(2)	2.4833(18)	2.547	4.0481(12)
4 (Sm)	2.6079(17)	2.4858(15)	2.547	4.0477(3)
5 (Eu)	2.5630(4)	2.4460(4)	2.511	4.0319 (3)
6 (Gd)	2.5503(13)	2.4386(12)	2.505	4.0369(3)

Le polyèdre de coordination  $\text{LaO}_8\text{N}$  présente une géométrie prismatique trigonale tricappé légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale, ceci est dû au nombre de coordination élevé. Une des faces triangulaires est formée par deux atomes d'oxygène  $\text{O2}^{\text{ii}}$ ,  $\text{O7}$  et l'atome d'azote  $\text{N5}^{\text{i}}$  du cycle imidazole, l'autre face est formée par les trois atomes donneurs des groupements carboxylates  $\text{O5}^{\text{ii}}$ ,  $\text{O1}$  et  $\text{O3}$ . Les trois faces rectangulaires sont cappées par les atomes d'oxygène  $\text{O4}$ ,  $\text{O5}$  et  $\text{O1w}$  respectivement du groupement carboxylate et la molécule d'eau de coordination (**Fig.6**).



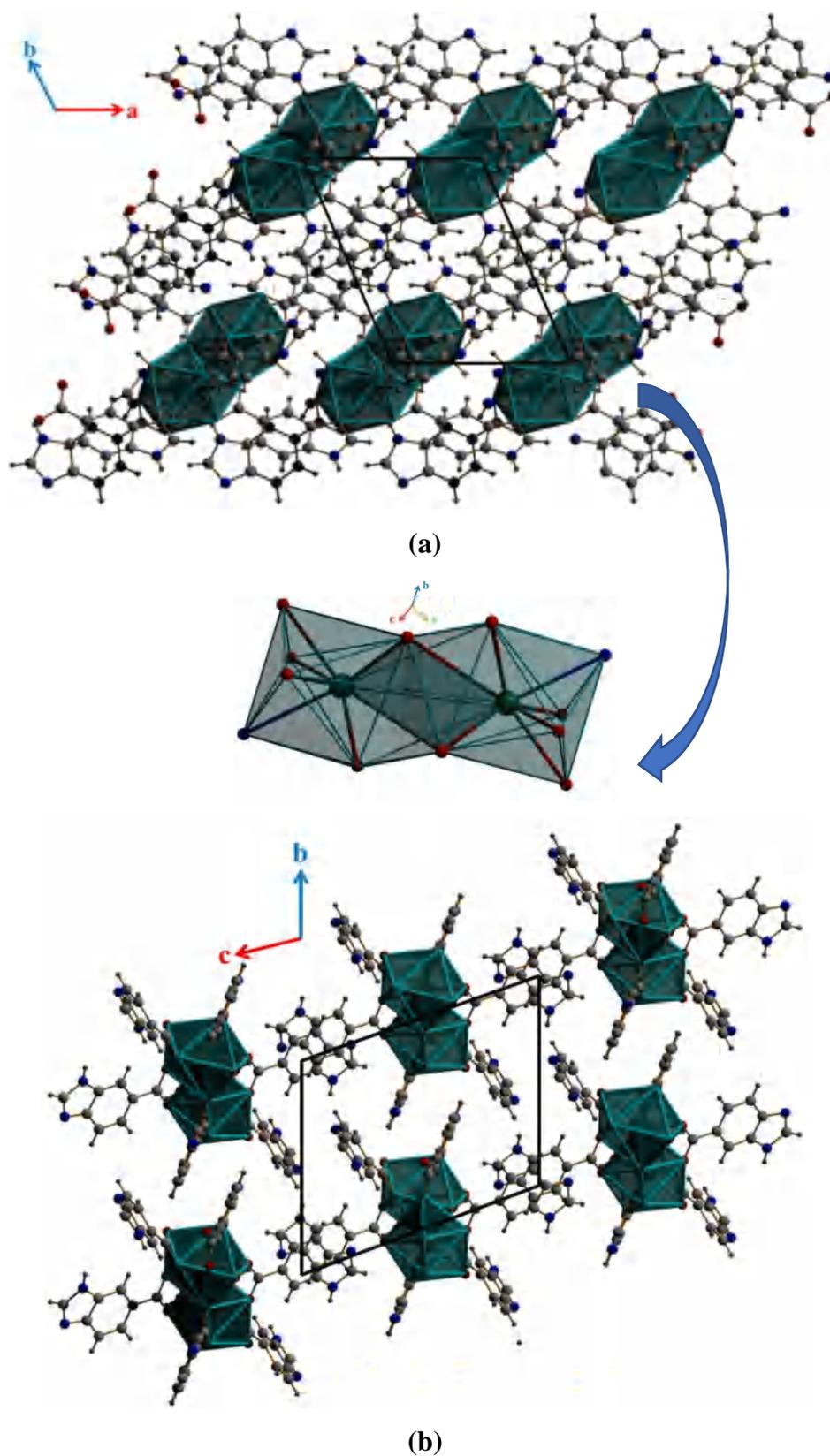
**Figure 6:** Le polyèdre de coordination  
(Codes de symétrie : (i)  $x+1, y, z$  ; (ii)  $-x, -y, -z+1$ )

La structure de ce polymère de coordination consiste à des chaînes polymériques unidimensionnelles qui s'enfilent le long de l'axe cristallographique  $\vec{a}$  (**Fig.7**), où chaque chaîne est bâtie à partir d'un enchainement d'unités dimériques  $[\text{La}_2(\text{Hbic})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Ces dernières sont liées entre elles via le ligand  $\text{Hbic}^-$  ayant la configuration tétradentate chélate pontant ( $\mu_3: \eta^2-\eta^1-\eta^1$ ) (**Schéma 1 d**); la distance entre deux entités dimériques adjacentes est de  $6.252(3) \text{ \AA}$ .



**Figure 7 :** Chaîne polymérique unidimensionnelle  
(Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté)

Dans chaque chaîne polymérique, les polyèdres se regroupent par paires via une arête (**Fig.8b**). L'ensemble forment des couches parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  (**Fig.8a**) à  $c = 1/2$  (**Fig.8c**).



**Figure 8:** Déploiement des polyèdres de coordination

La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin de la structure  $[La(Hbic)_3(H_2O)]_n$  sont assurées par neuf liaisons hydrogène intra et intermoléculaire fortes, moyennes et faibles de type N-H...N, N-H...O, O-H...O, O-H...N, C-H...O et C-H... $\pi$  (**Tableau 5**), assurant ainsi la tridimensionnalité de la structure cristalline.

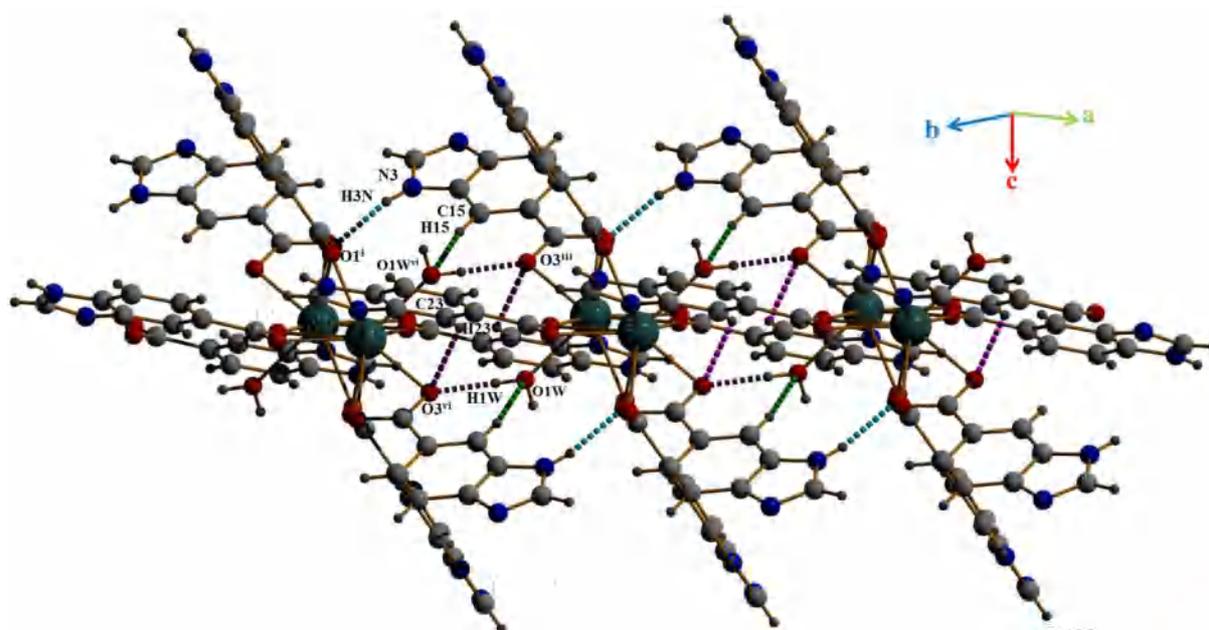
**Tableau 5:** Liaisons hydrogène dans le polymère  $[La(Hbic)_3(H_2O)]_n$  (1).

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H1N...N4 <sup>iv</sup>	0.8600	2.0800	2.9120 (2)	163.00
N3-H3N...O1 <sup>i</sup>	0.8600	2.0200	2.8716 (18)	169.00
N6-H6N...O4 <sup>v</sup>	0.8600	1.9600	2.7984 (17)	165.00
O1w-H1W...O3 <sup>vi</sup>	0.8100 (2)	1.8600 (2)	2.6732 (16)	176.00
O1w-H2W...N2 <sup>vii</sup>	0.8000 (2)	2.0200 (2)	2.8112 (17)	172.00
C15-H15...O1w <sup>vi</sup>	0.9300	2.4600	3.3470 (2)	161.00
C23-H23...O3 <sup>iii</sup>	0.9300	2.4600	3.1018 (18)	126.00
C8-H8...Cg6 <sup>viii</sup>	0.9300	2.4100	3.1432 (16)	136.00
C20-H20... Cg2 <sup>ix</sup>	0.9300	2.5100	3.2772(16)	140.00

*Codes de symétrie:* [ (i)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (v)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (vi)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (vii)  $x, y, z-1$ ; (viii)  $x+1, y, z+1$ ; (ix)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ].

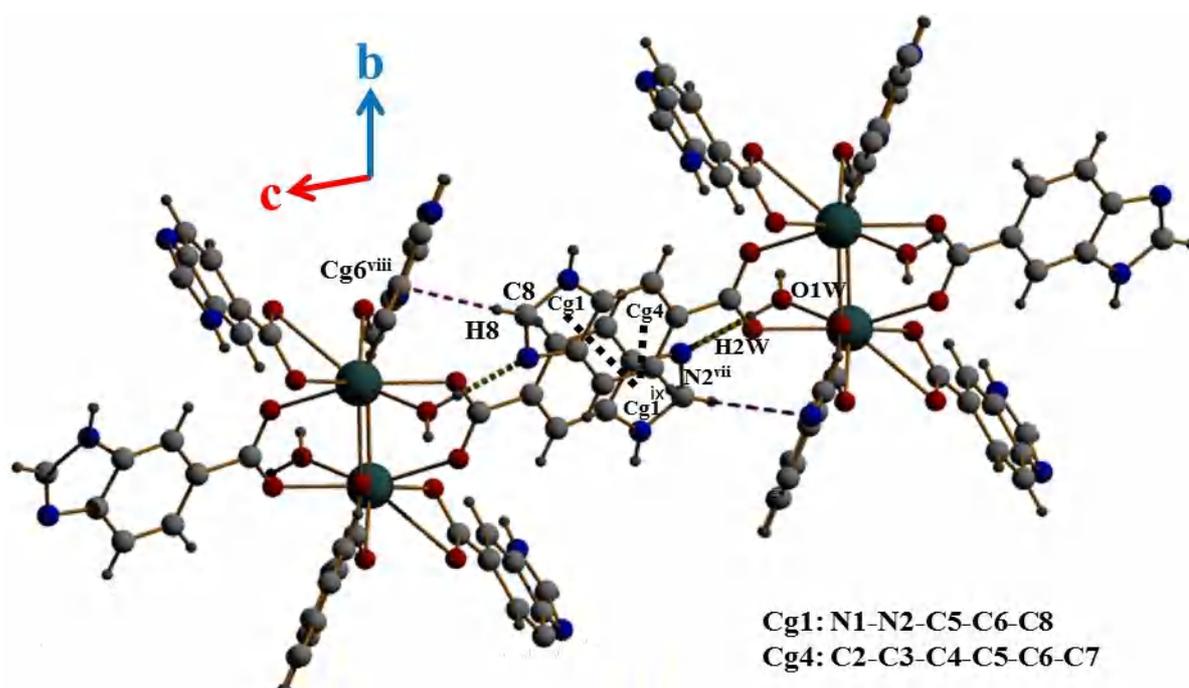
*Cg6:* C18-C19- C20- C21-C22-C23; *Cg2:* N3- N4/ C14-C13-C16.

Les liaisons hydrogène fortes N3-H3N...O1<sup>i</sup> ; O1W-H1W...O3<sup>vi</sup> et faibles C23-H23...O3<sup>iii</sup> ; C15-H15...O1w<sup>vi</sup> renforcent la jonction entre les dimères appartenant à la même chaîne polymérique (**Fig.9**).



**Figure 9 :** Jonction entre les dimères appartenant à la même chaîne polymérique

La jonction entre les chaînes polymériques adjacentes est assurée via les deux liaisons hydrogène O1W-H2W...N2<sup>vii</sup> et C8-H8... Cg6<sup>viii</sup> ainsi que les deux interactions intermoléculaires de type  $\pi\cdots\pi$  stacking, établies entre les centroïdes du cycle imidazole; et entre les centroïdes du cycle phényle et du cycle imidazole, respectivement avec des distances de Cg1...Cg1<sup>ix</sup> = 3.343(10)Å et Cg4... Cg1<sup>ix</sup> = 3.6634(10)Å [code de symétrie : (ix) -x+1, -y+1, -z+1]. L'ensemble forme des couches parallèles au plan ( $\vec{b}, \vec{c}$ ) (**Fig.10**).



**Figure 10** : Jonction entre chaînes polymériques adjacentes

La jonction entre les couches polymériques parallèles au plan au plan ( $\vec{b}, \vec{c}$ ) est assurée via les deux liaisons hydrogène : N1—H1N...N4<sup>iv</sup>, C20-H20... Cg2<sup>ix</sup> et l'interaction de type  $\pi\cdots\pi$ , établie entre les deux centroïdes du cycle imidazole avec une distance Cg3-Cg3<sup>xi</sup> = 3.8099(9)Å Å [code de symétrie : (xi): 1-x, 1-y, 1-z], générant ainsi un réseau tridimensionnel (**Fig11**).

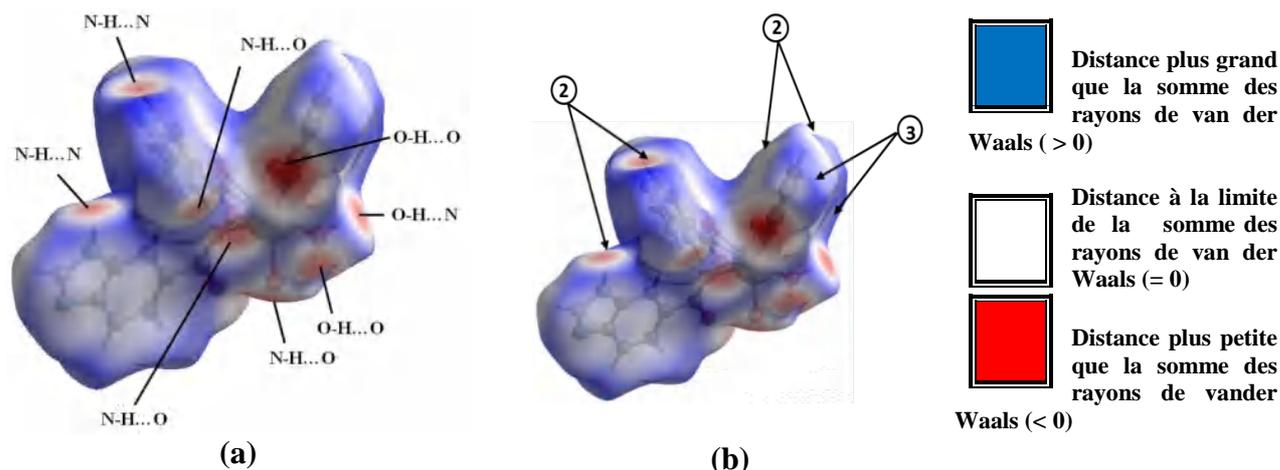


La surface d'Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque  $\omega(r) \geq 0.5$ , ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du pro-cristal excède celle des autres molécules du cristal. Les propriétés des surfaces peuvent être représentées telles que :

- Le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'extérieur de cette surface. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions ayant lieu dans la structure.
- Le terme  $d_i$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'intérieur de la surface.
- Le terme  $d_{norm}$  correspond à la distance normalisée par rapport aux rayons de Van Der Waals des atomes. Ce facteur est exprimé par :

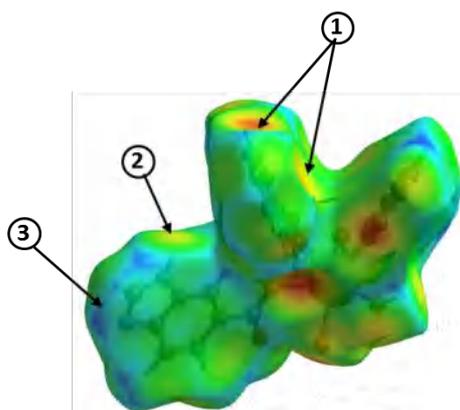
$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{VDW}}{r_i^{VDW}} + \frac{d_e - r_e^{VDW}}{r_e^{VDW}}$$

Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui résultent des différents calculs, sous forme graphique. En effet la figure ci-dessous représente la surface d'Hirshfeld  $d_{norm}$  du composé étudié, où un gradient de couleur (-0,713 à 1,320) est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la figure 12a, ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés (étiquette 3) indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals [40]. Les zones blanches (étiquette 2) marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés [41]. La couleur rouge (étiquette 1) est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins et qui correspondent aux différentes liaisons que présente ce composé (tableau 5) (Fig.12b).



**Figure 12 :** (a) Les interactions intermoléculaires visualiser sur la surface d'Hirshfeld ( $d_{norm}$ ), (b) Gradient de couleur employé pour couvrir la surface du polymère  $[La(Hbic)_3(H_2O)]_n$

La surface Hirshfeld construite en employant  $d_e$  comme mode de représentation et illustrée dans la Figure 13, montre aussi l'existence des liaisons hydrogène de type N-H...O, N-H...N, O-H...O, O-H...N, C-H...O, C-H... $\pi$  et des interactions H...H qui sont représentées respectivement par des tâches rouges entourées par des couronnes jaunes (étiquette 1) et des tâches jaunes (étiquette 2). La couleur jaune indique que l'atome d'hydrogène de ces interactions est situé à l'intérieur de la surface Hirshfeld. L'emploi de la couleur bleue dans la surface identifiée par l'étiquette 3 indique que les contacts rapprochés dans cette région sont absents vu la grande distance intermoléculaire séparant les atomes voisins.



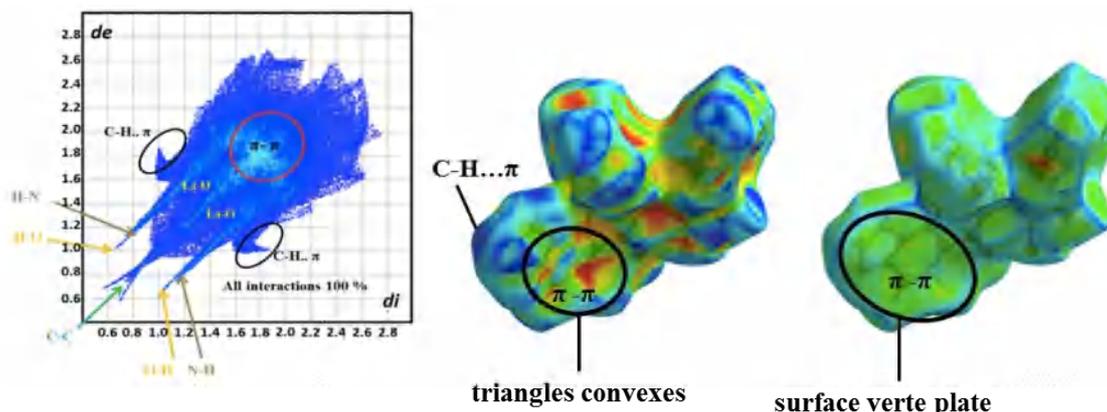
**Figure 13 :** La surface Hirshfeld en mode  $d_e$  du polymère  $[La(Hbic)_3(H_2O)]_n$ .

L'empreinte digitale 2D «2-Dimensional Fingerprints Plots 2D-FPs» des surfaces d'Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire [42-43]. La distribution, sous forme graphique, de tous les couples ( $d_i$ ,  $d_e$ ) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que

la fréquence des recouvrements. Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal. Le graphique de l'empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld du polymère étudié dans le cristal. À chaque point de la surface d'Hirshfeld est associée une valeur de  $d_i$  et  $d_e$ . Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique ( $d_i, d_e$ ). La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. Par défaut, les points sont de couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de  $d_i$  et  $d_e$  avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire ( $d_i, d_e$ ), la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point. Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation :

$$d_i + d_e \leq r_i^{vdW} + r_e^{vdW}$$

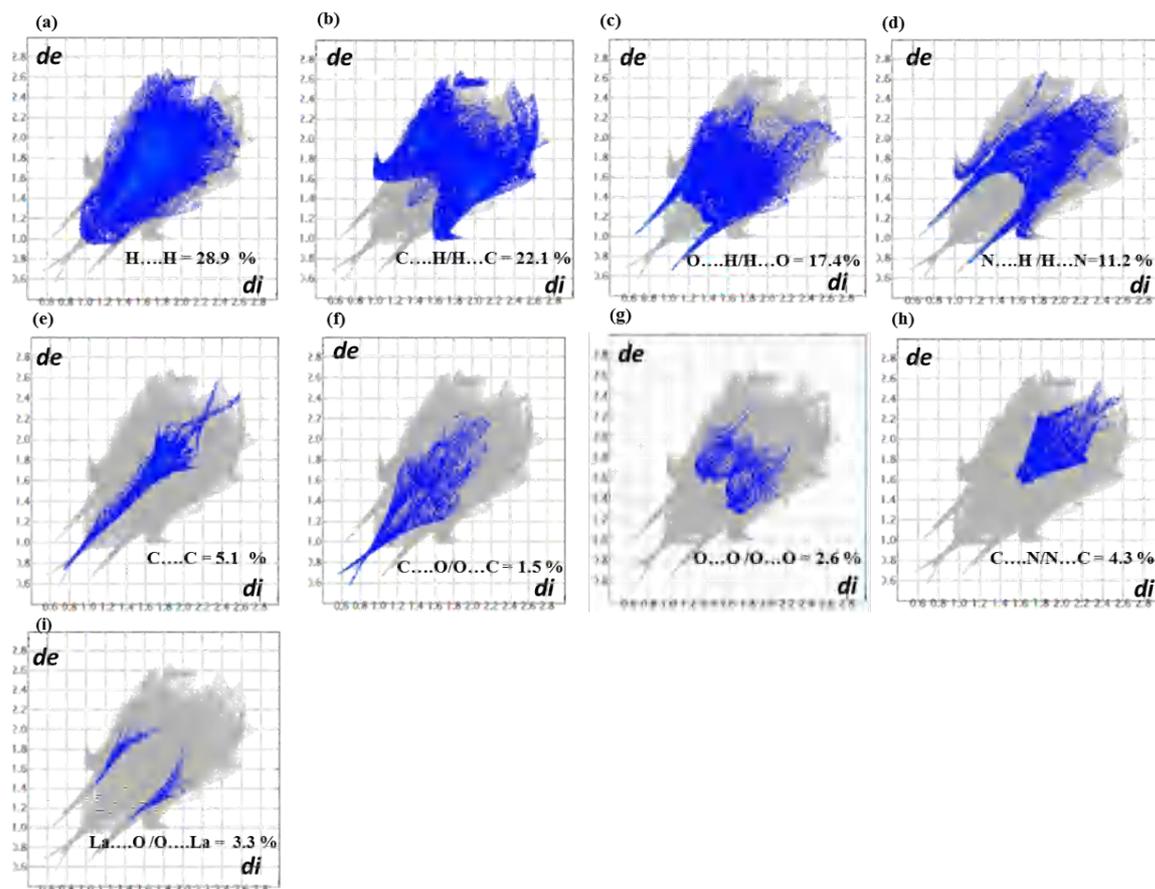
Le graphe 2DFPs du polymère étudié présente une tache verte. Ces taches sont spécifiques aux interactions  $\pi$ - $\pi$  ainsi que celle de triangles convexes bleu-rouge sur la surface en « *shape-index* » de la molécule, accompagnée de surface plate faiblement délimitée sur la surface en « *curvedness* » indiquent clairement l'existence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  au sein de la structure. En plus des interactions  $\pi$ - $\pi$ , on note la présence d'interactions C-H... $\pi$  qui sont facilement identifiables par leur empreinte caractéristique en forme d'ailes, sur la surface « *shape-index* ». On note aussi que le graphe 2DFPs présente un nuage entre les deux extrémités pointues, indiquant la présence d'interactions H...H (**Fig.14**). La surface Hirshfeld dépeinte en mode  $d_{norm}$ ,  $d_e$ , *shape index* et *Curvedness* des polymères 2-6 sont résumées dans le tableau dans l'**annexe 1**.



**Figure 14 :** Graphe de l’empreinte digitale 2D-FPs et la surface Hirshfeld dépeinte en mode shape index et Curvedness du polymère  $[La(Hbic)_3(H_2O)]_n$

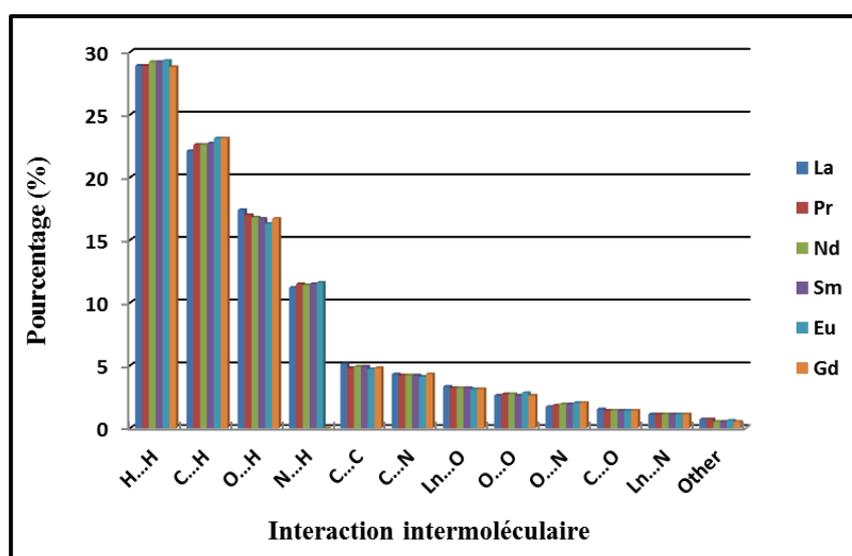
En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d’isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C-H... $\pi$ , et empilement  $\pi$  ayant lieu dans les arrangements étudiés et de déterminer la contribution relative à chaque type d’interaction.

Les graphes 2D-FPs des différentes interactions du polymère étudié représentés sur la figure.15a-i indiquent clairement la prédominance d’interactions de type H...H caractérisé par une extrémité qui pointe vers l’origine et qui correspond à  $d_e \approx d_i \approx 1.1 \text{ \AA}$ , avec une contribution de (28.9 %), suivie par les contacts C...H/H...C avec une contribution relative de (22.1%) de la surface Hirshfeld global. L’analyse de ce graphique montre deux ailes de cotés gauches et droites symétriques. Ces données sont caractéristiques d’une interaction de type C-H... $\pi$ . Le pourcentage élevé de cette dernière est dû à la présence de multiples cycles aromatiques dans la structure cristalline du composé étudié [39<sup>b</sup>,44]. La contribution (17.4%) présente les contacts O...H/H...O caractérisé par deux points symétriques situés en haut et à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i = 1.7 \text{ \AA}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène de type N-H...O, O-H...O et C-H...O. Les liaisons hydrogènes de type N-H...N et O-H...N sont caractérisées par la présence des contacts de type N...H/H...N avec une contribution de 11.2%. La décomposition de l’empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d’autres contacts : C...C (5.1%), N...C/C...N (4.3 %), La...O/O...La (3.3%), O...O (2.6%), C...O/O...C (1.5%). L’empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts et le taux de contribution de la surface totale des polymères 2-6 sont consignés dans l’annexe 1.



**Figure 15:** Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale du polymère [La(Hbic)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]

Les pourcentages de contribution à la surface d'Hirshfeld de tous les contacts présents dans les six polymères iso-structuraux sont résumés dans un histogramme en 3D (Fig. 16).



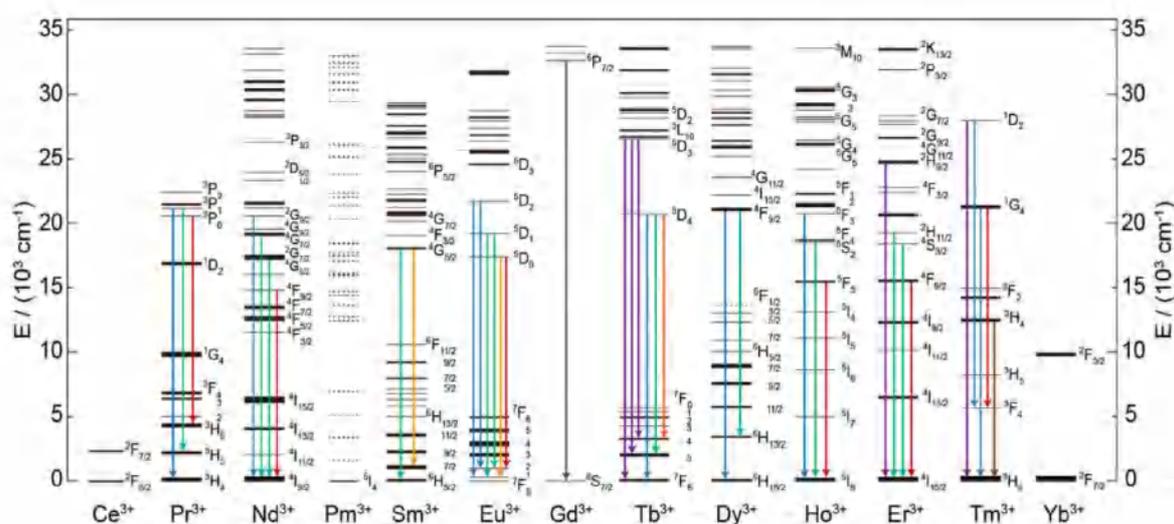
**Figure 16 :** Pourcentage des interactions intermoléculaires contribuant à la SH des six polymères.

### VIII- Propriétés de la luminescence :

Les lanthanides forment en solution aqueuse essentiellement des cations trivalents, notés Ln(III), et leur structure électronique est  $[Xe]4f^n$ . Les électrons de valence de la sous-couche 4f sont protégés des interactions externes par les électrons des sous-couches 5s et 5p, ils sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par interaction covalente les impliquant est impossible (se comportent plutôt comme des électrons de cœur), ce qui leur confère la propriété chimique de se comporter comme des acides durs dans la classification de Pearson [45]. Les ions Ln(III) se lient préférentiellement par des interactions électrostatiques avec des ligands durs, contenant par exemple des atomes d'oxygène donateurs (eau, carboxylates, phosphinates, phosphonates...), on parle de leur caractère « oxophile ». Il est à noter que les ligands à atomes donateurs plus « mous » contiennent du S, P, N aromatique.

D'autre part, la disposition privilégiée des électrons 4f a pour conséquence sur la luminescence des ions lanthanides que les règles de sélection de mécanique quantique (la règle de Laporte et la règle de sélection de spin) interdisant les transitions f-f sont très faiblement relaxées (par le couplage spin-orbite et l'effet du champ des ligands) et qu'elles apparaissent comme des bandes fines de faible intensité (**Fig.17**). Ces bandes présentent des probabilités de transition extrêmement faibles ( $\epsilon \leq 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Par comparaison, des bandes larges sont généralement observées pour les transitions d-d. Ceci représente l'avantage que chaque ion Ln(III) a des bandes d'émission qui lui sont propres, et ils sont ainsi aisément reconnaissables par spectroscopie.

L'intensité d'émission des lanthanides qui est de manière qualitative, est inversement proportionnelle à la différence d'énergie entre le niveau excité de l'ion Ln(III) le plus bas et son état fondamental. En effet, plus la différence entre ces deux niveaux est faible, plus l'état excité subit des désactivations non radiatives provenant des niveaux vibrationnels

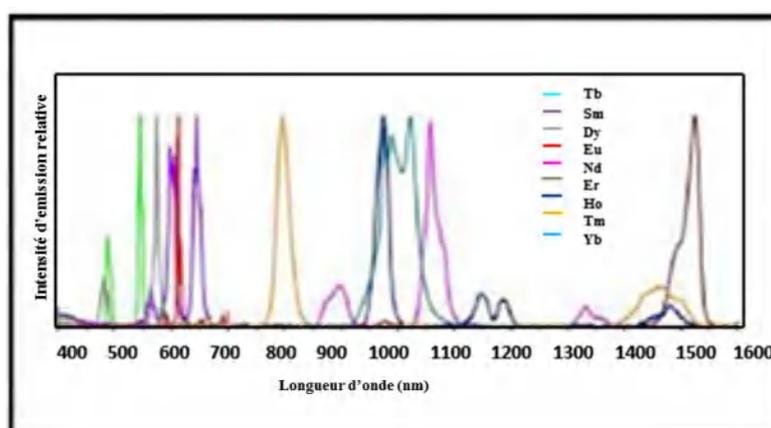


**Figure 17:** Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux [13<sup>d</sup>]

Parmi les quinze ions lanthanides, seuls trois n'ont pas leurs propriétés de luminescence décrites dans la littérature :

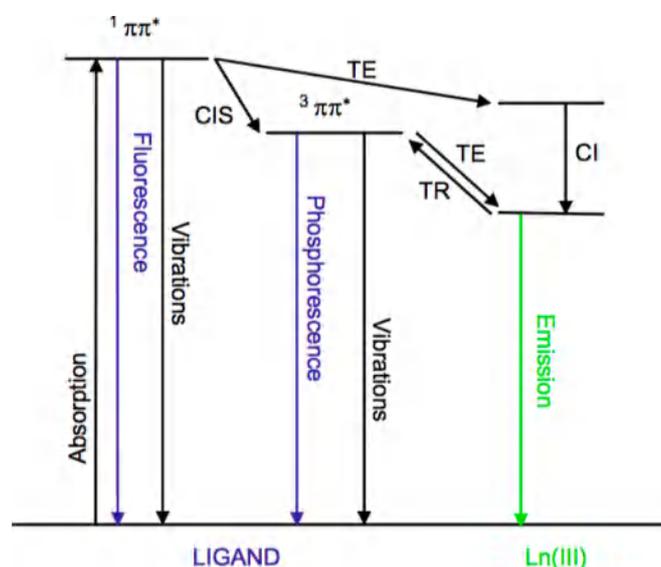
- Le Lanthane et le Lutécium : ces éléments ne peuvent pas abriter des transitions électroniques, puisque l'orbitale 4f est vide chez le premier, et saturée par des électrons appariés chez le second.
- Le Prométhéum : cet élément possède 4 électrons f non-appariés et est certainement fluorescent. Cependant, il est radioactif et ne possède pas d'isotope stable, ce qui rend complexe sa caractérisation spectroscopique.

Les lanthanides émettent à des longueurs d'ondes distinctives allant de la région visible du spectre électromagnétique à l'infrarouge lointain (**Fig. 18**).



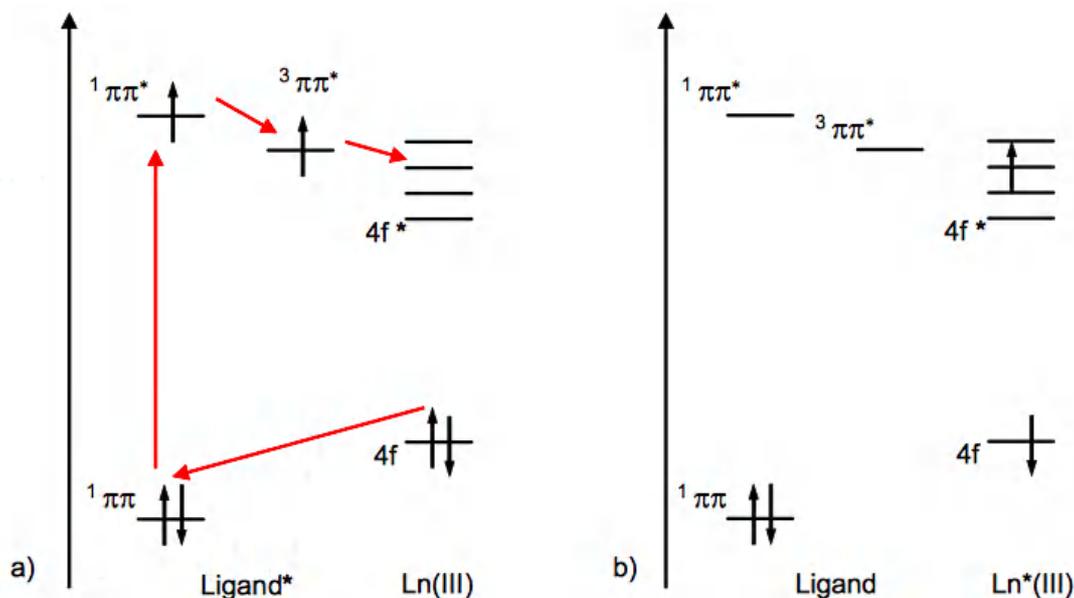
**Figure 18 :** Spectres d'émission normalisés des principaux ions lanthanides luminescents.

Le mécanisme intramoléculaire dans les complexes permet à l'énergie captée par le ligand d'être transmise sur l'ion lanthanide coordonné au centre du complexe et ainsi d'augmenter la luminescence de l'ion. Ce mécanisme (**Fig. 19**), qui par la suite s'appliquera à la majorité des complexes luminescents, est décrit comme suit : Un des électrons du ligand est excité par une source lumineuse et atteint un état singulet dont l'énergie est élevée. Ensuite, cet électron se désexcite légèrement et, comme il change de spin, passe par un état triplet. L'énergie de cet électron est ensuite transférée sur un des niveaux accepteurs de l'ion lanthanide, puis elle est émise sous forme de lumière au cours de la transition entre le niveau excité de l'ion lanthanide et son état fondamental. Il en résulte, lorsque le transfert est efficace, une forte luminescence du complexe.



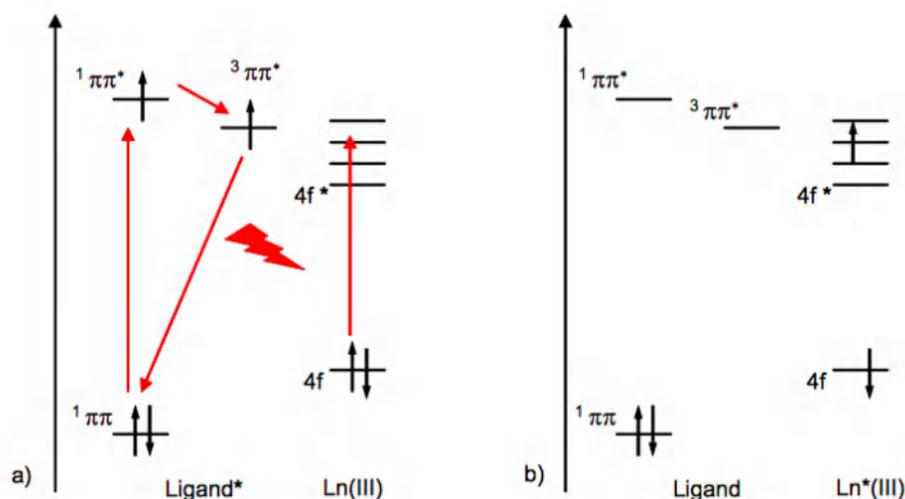
**Figure 19:** Diagramme de Jablonsky des processus de transfert d'énergie dans un complexe de lanthanide.  $^1\pi\pi^*$ : état singulet;  $^3\pi\pi^*$ : état triplet ; TE: transfert d'énergie; CIS: conversion inter système; TR : transfert en retour; CI : conversion interne.

Deux types de mécanismes sont possibles pour expliquer le transfert d'énergie de l'état triplet vers l'ion Ln(III). L'un est appelé mécanisme de type Dexter, ou mécanisme d'échange, et consiste en un double transfert électronique (**Fig.20**). Après excitation de l'état singulet du ligand et conversion inter système vers son état triplet, un électron est transféré sur un des états excités de l'ion Ln(III), tandis qu'un autre électron est déplacé du niveau occupé de plus haute énergie de l'ion Ln(III) vers le ligand, remplaçant l'électron initialement situé à l'état fondamental [46]. Ce type de transfert dépend de la distance entre le ligand et le métal, ce qui nécessite un bon recouvrement orbitalaire entre les deux entités. Ce cas est peu probable pour les complexes de lanthanides, à cause de la disposition particulière des orbitales 4f.



**Figure 20** : Mécanisme de transfert de type Dexter. a) avant, b) après désexcitation du ligand.

L'autre mécanisme est appelé de type Förster et s'applique la plupart du temps aux complexes de lanthanides, puisque de type dipôle-dipôle (**Fig. 21**). Après excitation de l'état singulet du ligand et conversion inter système vers son état triplet, ce dernier se désexcite vers l'état fondamental et le moment dipolaire associé se couple avec le moment dipolaire des orbitales  $4f$  de l'ion  $\text{Ln(III)}$  et l'énergie est ainsi transmise du donneur à l'accepteur. Le rendement du transfert d'énergie est proportionnel au recouvrement des intégrales  $J$  entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur, et dépend de la distance ligand-métal [47].

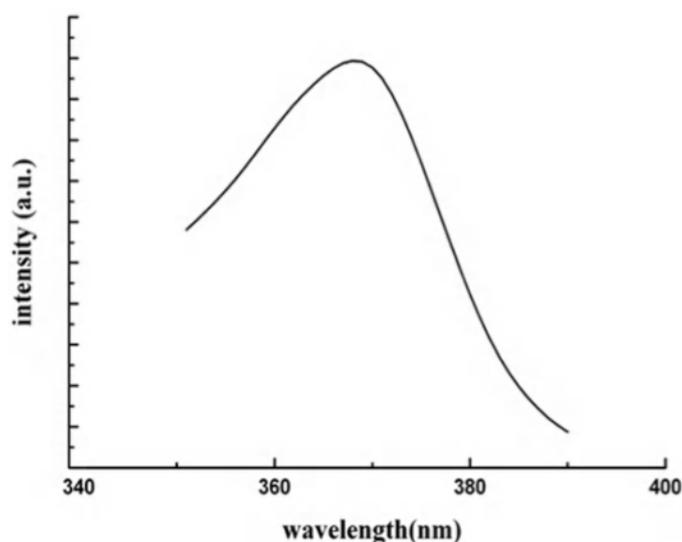


**Figure 21**: Mécanisme de transfert de type Förster. a) avant, b) après désexcitation du ligand.

Les mesures de la luminescence des deux polymères à base de néodyme et europium ont été étudiées à l'état solide sur un spectrophotomètre à fluorescence, FLS1000 d'Edinburgh à température ambiante au département de chimie de l'université Parma en Italie.

Pour les deux polymères, aucune émission des états triplet et singulet du ligand n'est détectée, seules les bandes d'émission du métal sont observées :  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  (0-4) pour l'euprimum (III) et  $^5F_{9/2} \rightarrow ^9I_{9/2}$  pour le Néodyme (III) (**Fig.22**), suggérant un transfert énergétique ligand  $\rightarrow$  Ln (LMCT).

Selon la littérature, l'émission du ligand H<sub>2</sub>bic a été observée à environ 369 nm sous la forme d'une large bande relativement intense lorsqu'il est excité à 206 nm (**Fig. 22**) [13<sup>1</sup>].



**Figure 22.** Spectre d'émission à l'état solide du ligand H<sub>2</sub>bic

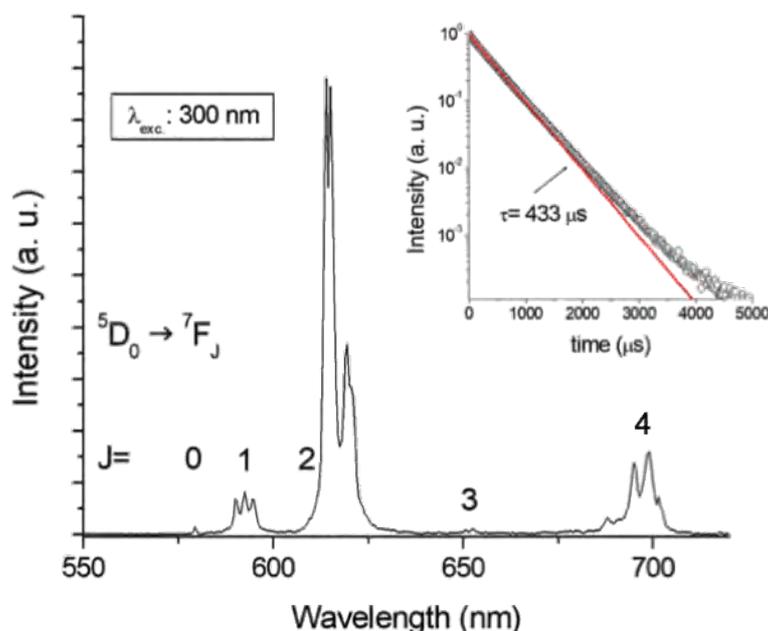
L'excitation du polymère [Eu(Hbic)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> à une longueur d'onde  $\lambda_{exc} = 300$  nm, permet d'observer principalement quatre bandes caractéristiques correspondant aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  (j= 0-4).

- Une bande d'émission très faible, située à 579.5 nm est attribuée à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , elle indique la présence d'un seul centre optique dans un environnement de coordination à faible symétrie.
- Une bande d'émission située à 592 nm est attribuée à la transition dipolaire magnétique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .
- Une bande d'émission très intense, située à 614 nm est attribuée à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , et est responsable de l'émission de la couleur rouge [48]. Cette transition qui est essentiellement un dipôle purement électrique, a été observée dans des composés d'euprimum relevés de la littérature [13<sup>1</sup>,22<sup>d</sup>,49].

- Une bande d'émission très faible, située aux alentours de 650nm est attribuée à la transition dipolaire magnétiques  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ .
- Une bande d'émission située autour de 700 nm est attribuée à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , et est principalement de type dipôle électrique, et sa probabilité de transition radiative est très sensible à la nature détaillée de l'environnement du ligand.

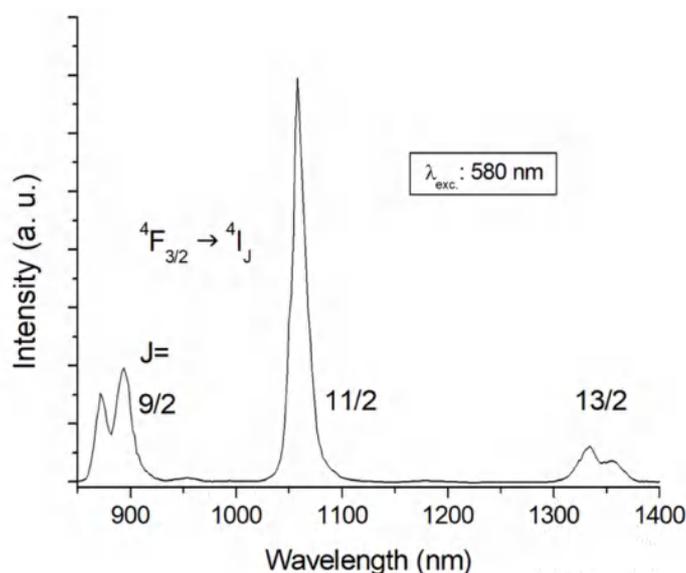
L'intensité de la transition dipôle électrique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est plus forte que celle de la transition dipôle magnétique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , cela indique que l'environnement de coordination de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est asymétrique.

Le profil de décroissance de l'émission, illustré dans la **figure 23**, est presque mono-exponentielle avec une constante de temps de 433  $\mu\text{s}$ . Cette valeur est comparable à celles obtenues pour d'autres complexes de lanthanides et LnCPs. 460  $\mu\text{s}$  pour un complexe de bis diketone et d'euporium [50] et 475  $\mu\text{s}$  pour un polymère de carboxylate et d'euporium [51]. Comme la durée de vie de l' $\text{Eu}^{3+}$  dans les complexes est normalement de l'ordre de la milliseconde [52], on peut conclure que le rendement quantique de cette émission est plutôt faible, cela pourrait être dû aux fortes interactions entre les ions actifs situés à courte distance dans les unités dinucléaire.



**Figure 23** : Spectre d'émission à l'état solide du polymère  $[\text{Eu}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$   
Encadré : Profil de décroissance de l'émission et son ajustement mono-exponentiel (ligne rouge).

L'excitation du polymère  $[\text{Nd}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{exc}} = 580\text{nm}$ , permet d'observer trois bandes d'émission, situées entre 850 et 1400 nm (**Fig. 24**), et qui sont respectivement attribuées aux transitions  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  et  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ . Ces transitions sont comparables à celles relevées de la littérature [53]. L'observation de cette émission proche infra-rouge, indique que les processus de relaxation multiphonon sont limités dans ce composé, à savoir que le couplage du centre émetteur avec des phonons de haute énergie (vibrations  $-\text{OH}$  par exemple) est faible. Néanmoins, l'intensité globale de la luminescence est faible et empêche une mesure fiable du profil de décroissance. Encore une fois, cela est probablement dû aux fortes interactions entre les ions  $\text{Nd}^{3+}$  les plus proches dans le polymère.



**Figure 24:** Spectre d'émission à l'état solide du polymère  $[\text{Nd}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$

### IX-Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons réussi à obtenir six nouveaux polymères unidimensionnels iso-structuraux, en faisant réagir le ligand l'acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique avec des ions lanthanides par voies hydrothermales. Leurs structures ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X sur monocristal.

L'étude structurale a montré qu'ils cristallisent dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. L'empilement cristallin est formé par des chaînes polymériques unidimensionnelles, où chacune d'elles est bâtie à partir d'un enchainement de l'unité dimérique  $[\text{La}_2(\text{Hbic})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ), liés via le ligand  $\text{Hbic}^-$  ayant la configuration tétradentate chélate pontant ( $\mu_3: \eta^2-\eta^1-\eta^1$ ).

Dans ce chapitre nous avons réussi de synthétiser par voie hydrothermale six nouveaux polymères de coordination. Ces complexes sont iso-structuraux et formés par un enchaînement unidimensionnel des entités  $[La_2(Hbic)_6(H_2O)_2](Ln= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)$  liées entre elles via le ligand  $Hbic^-$  avec la configuration tétradentate chélate.

Chaque ion lanthanide adopte la géométrie prisme trigonal tricappé déformée, ponté par des atomes d'oxygène des groupements carboxylates et un atome d'azote du benzimidazole.

La cohésion tridimensionnelle est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennes et renforcées par des interactions intermoléculaires de type  $\pi-\pi$ , qui sont confirmées par l'analyse de la surface d'Hirshfeld. Cette dernière, montre une contribution majoritaire des contacts H...H qui correspond à des liaisons hydrogène.

Le comportement thermique des six polymères de coordination, indique qu'ils sont stables.

La pureté des six composés a été confirmée par la diffraction des RX sur poudre cristalline

Les spectres d'émission de luminescence qui ont été enregistrés à l'état solide, montrent que les transitions  $4f \rightarrow 4f$  sont typiques d'Eu (III) et Nd (III). Les fortes interactions entre les ions  $Eu^{3+}$  ou  $Nd^{3+}$  les plus proches dans chaque polymère, ont conduit à un rendement quantique d'émission faible et à des processus de relaxation multiphonon limités, respectivement pour le polymère à base d'euporium et de néodyme

## Références:

- [1] Batten, S. R., Champness, N. R. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2017, 375, 20160032, doi.org/10.1098/rsta.2016.0032
- [2] (a) Hoskins, B. F., Robson, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1546, doi:10.1021/JA00160A038; (b) Robson, R., Abrahams, B. F., Batten, S. R., Gable, R. W., Hoskins, B. F., Liu, J. *Am. Chem. Soc.* 1992, 499, 256–273, doi:10.1021/bk-1992-0499.ch019.
- [3] Kondo, M., Yoshitomi, T., Matsuzaka, H., Kitagawa, S., Seki, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1725-1727, doi:10.1002/anie.199717251.
- [4] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. *Nature*. 1999, 402, 6759, p. 276-279, doi:10.1038/46248.
- [5] (a) Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N. D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. *Science*. 2002, 295, 469-472, doi:10.1126/science.1067208; (b) Hong, M. *Cryst. Growth Des.* 2007, 7, 10–14, doi:10.1021/cg068015h; (c) Xu, J., Su, W. P., Hong M. C. *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 337-346, doi:10.1021/cg101343k; (d) M. Kumar, C.-Q. Qiu, J.K. Zaręba, A. Frontera, A.K. Jassal, S.C. Sahoo, S.-J. Liu, H.N. Sheikh, *New J. Chem.* 2019, 43, 14546-14564, doi:10.1039/C9NJ03664D ; (e) Lin, J., Cheng, Q., Zhou, J., Lin, X., Reddy, R.C.K., Yang, T., Zhang, G. J. *Solid State Chem.* 2019, 270, 339-345, doi:10.1016/j.jssc.2018.11.033.
- [6] (a) Zhang, Z. H., Song, Y., Okamura, T., Hasegawa, Y., Sun, W. Y., Ueyama, N. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 2896-2902, doi:10.1021/ic0518071; (b) Feng, X., Liu, B., Wang, L. Y., Zhao, J. S., Wang, J. G., Weng, N. S., Shi, X. G. *Dalton Trans.* 2010, 39, 8038-8049, doi:10.1039/C0DT00333F; (c) Du, P.-Y., Gu, W. *CrystEngComm.* 2016, 18, 5140-5148, doi:10.1039/C6CE00600K; (d) Gupta, S. K., Bhat, G. A. a Murugavel, R. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 9071-9083, doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01100; (e) Kumar, M., Kariem, M., Sheikh, H. N., Frontera, A., Seth, S. K., & Jassal, A. K. *Dalton Transactions.* 2018, 47, 12318-12336, doi:10.1039/c8dt02429d; (f) Ruiz-Muelle, A. B., García-García, A., García-Valdivia, A. A., Oyarzabal, I., Cepeda, J., Seco, J. M., Colacio, E., Rodríguez-Diéguez, A. and Fernández, I. *Dalton Trans.* 2018, 47, 12783-12794, doi:10.1039/c8dt02592d; (g) Bera, S. P., Mondal, A., Konar, S. *Chem. An. Asi. J.* 2019, 14, 3702-3711, doi:10.1002/asia.201900842.
- [7] (a) Zhao, X.-Q., Zhao, B., Ma, Y., Shi, W., Cheng, P., Jiang, Z.-H., Liao, D.-Z., Yan, S.-P. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 5832-5834, doi:10.1021/ic7007446; (b) He, H., Yuan, D., Ma, H., Sun, D., Zhang, G., & Zhou, H.-C. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 7605-7607, doi:10.1021/ic100822s. (c) He, Y.-P., Tan, Y.-X., Zhang, J. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 12758-12762, doi:10.1021/ic4020256.
- [8] (a) Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334–2375, doi:10.1002/anie.200300610; (b) Zhao, B., Chen, X. Y., Chen, Z., Shi, W., Cheng, P., Yan, S. P.,

- Liao, D. Z. Chem. Commun. 2009, 3113-3115, doi:10.1039/b821496d; (c) Vitorino, M. J., Devic, T., Tromp, M., Férey, G., Visseaux, M. Macromol. Chem. Phys, 2009, 210, 1923-1932, doi 10.1002/macp.200900354; (d) Corma, A., García, H., and Llabrés i Xamena, F. X. Chem. Rev. 2010, 110, 4606–4655, doi:10.1021/cr9003924; (e) Yoon, M., Srirambalaji, R., Kim, K. Chem. Rev. 2012, 112, 1196-1231, doi:10.1021/cr2003147; (f) Ay, B., Yildiz, E., Felts, A. C. and Abboud, K. A., J. Solid State Chem. 2016, 244, 61-68, doi:10.1016/j.jssc.2016.09.018; (g) Ay, B., Yildiz, E., and Kani, İ. Polyhedron. 2017, 130, 165–175, doi: 10.1016/j.poly.2017.04.011.
- [9] Baek, N.S., Kim, Y.H., Eom, Y.K., Oh, J.H., Kim, H.K., Aebischer, A., Gumy, F Chauvin, A.S., Bünzli, J.C.G. Dalton Trans. 2010, 39, 1532-1538, doi: 10.1039/B915893F.
- [10] (a) Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., Lim, D.-W. Chem. Rev. 2011, 112(2), 782-835, doi: 10.1021/cr200274s; (b) Zacharia, R., Rather, S. U. J.Nanomat. 2015, 2015, 1-18, doi:10.1155/2015/914845.
- [11] (a) Kuriki, K., Koike, Y., Okamoto, Y. Chem. Rev. 2002, 79, 2347-2356, doi: 10.1021/cr010309g; (b) Kido, J., Okamoto, Y. Chem. Rev. 2002, 102, 2357-2368, doi: 10.1021/cr010448y; (c) Li, Y., Zhang, S., Song, D. Angew. Chem., Int. Ed. 2013, 125, 738-741, doi: 10.1002/anie.201207610; (d) Ay, B., Yildiz, E., Kani, I. Polyhedron. 2018, 142, 1–8, doi: 10.1016/j.poly.2017.12.029.
- [12] Chen, C.T., Suslick, K.S. Coord. Chem. Rev. 1993, 128, 293–322, doi: 10.1016/0010-8545(93)80036-5.
- [13] (a) Cui, Y., Yue, Y., Qian, G. Chen, B. Chem. Rev. 2011, 112, 1126-1162, doi:/10.1021/cr200101d; (b) Ma, L., Qiu, Y.C., Peng, G., Cai, J.B., Deng, H., Zeller, M. Cryst.Eng.Comm. 2011, 13 (11), 3852-3861, doi: 10.1039/c0ce00923g; (c) Heine, J., Müller-Buschbaum, K. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 9232-9242, doi:10.1039/c3cs60232j; (d) Cui, Y., Chen, B., Qian, G. Coord. Chem. Rev. 2014, 273-274, 76–86, doi:10.1016/j.ccr.2013.10.023; (e) Hasegawa, Y., Nakanishi, T. RSC Advances. 2015, 5(1), 338-353, doi: 10.1039/c4ra09255d; (f) Pagis, C., Ferbinteanu, M., Rothenberg, G., Tanase, S. ACS Catal. 2016, 6, 6063-6072, doi:10.1016/j.poly.2017.04.011; (g) Ay, B., Yildiz, E., Kani, İ. J. Solid State Chem. 2016, 233, 44-51, doi:10.1016/j.jssc.2015.09.036; (h) Ay, B., Karaca, S., Yildiz, E., Lopez, V., Nanao, M. H., Zubieta, J. J. Solid State Chem. 2016, 233, 415-421, doi:10.1016/j.jssc.2015.10.033; (i) Song, Y., Wang, X., Zhang, S., Wang, J., Gao, S., Chen, S. Zeitschrift Für Anorg. Allgeme Chem. 2016, 642(11-12), 681-691, doi:10.1002/zaac.201600135; (j) Liu, J.-J., Yu, L.-M., Han, F.-X., Chen, F.-Y., Cheng, F.-X. J. Sol. Stat. Chem. 2019, 270, 45-50, doi: 10.1016/j.jssc.2018.11.001; (k) Lin, J., Cheng, Q., Zhou, J., Lin, X., Reddy, R. C. K., Yang, T., Zhang, G. J Sol.Stat. Chem. 2019, 270, 339-345, doi:10.1016/j.jssc.2018.11.033. ; (l) Heine, J., Müller-Buschbaum, K. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 9232-9242, doi:10.1039/c3cs60232j.

- [14] (a) Aime, S., Castelli, D.D., Crich, S.G., Gianolio, E., Terreno, E. *Accou.Chem. Rese*, 2009, 42, 822–831, doi:10.1021/ar800192p (b) Faulkner, S., Pope, S.J., Burton-Pye, B.P, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2005, 40, 1–31, doi:10.1081/asr-200038308 (c) Chowdhury, M.A, *J. Biomed Mate. Res. Part A*, 2017, 105, 1184–1194, doi:10.1002/jbm.a.35995 (d) Lu, K., Aung, T., Guo, N., Weichselbaum, R., Lin, W, *Ad. Mate*, 2018, 30, 1707634-1707654, doi:10.1002/ADMA.201707634.
- [15] (a) Ding, Y.-J., Li, T., Hong, X.-J., Zhu, L.-C., Cai, Y.-P., Zhu, S.-M., Yu, S.-J, *CrystEngComm*, 2015, 17, 3945–3952, doi:10.1039/C5CE00324E (b) Liu, X., Fu, W., Bouwman, E, *Chem Commun*, 2016, 52, 6926–6929, doi: 10.1039/C6CC01407K (c) Kaczmarek, A.M, *J. Mate. Chem. C*. 2018, 6, 5916–5925, doi:10.1039/c8tc01062e.
- [16] (a) Peng, G., Qiu, Y.-C., Liu, Z.-H., Liu, B., Deng, H, *Crystal growth & design*, 2010, 10, 114–121, doi:10.1021/cg900571v (b) Peng, G., Ma, L., Liu, B., Cai, J.-B., Deng, H, *Inorg. Chem Commun*, 2010, 13, 599–602, doi: 10.1016/j.inoche.2010.02.012 .
- [17] Gao, J., Wang, J., Dai, C, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 2011, 67, 75–75, doi:10.1107/s1600536810051706.
- [18] Boukhemis, O., Bendjedou, L., Platas-Iglesias, C., Esteban-Gómez, D., Carcelli, M., Merazig, H. 2020. *Inorg.Chim.Acta*, 510, 119740.doi:10.1016/j.ica.2020.119740.
- [19] Ma, L., Qiu, Y. C., Peng, G., Cai, J. B., Deng, H., Zeller, M.*CrystEngComm*, 2011.13, 3852-3861.doi:10.1039/C0CE00923G.
- [20] (a) Liu, Z., Chen, Y., Liu, P., Wang, J., Huang, M, *J. Sol. Stat. Chem*, 2005, 178, 2306–2312, doi: 10.1016/j.jssc.2005.04.037 (b) Wu, J.-Y., Yang, C.-W., Chen, H.-F., Jao, Y.-C., Huang, S.-M., Tsai, C., Tseng, T.-W., Lee, G.-H., Peng, S.-M., Lu, K.-L, *J. Sol. State Chem*, 2011, 184, 1740–1748, doi: 10.1016/j.jssc.2011.05.002.
- [21] Xin, W., Qingyun, L., Ligu, Y., Nana, L., Yuqiang, D, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crys. Struct*, 2018, 233, 203–204, doi: 10.1515/ncrs-2017-0199.
- [22] (a) Zhan, P.-Y. *Chin. J. Inorg. Chem.* 2014, 30, 1629-1634 (b) Lan, G., Dong, R., Yu, N., Zhang, L., Ma, Y., Yang, C., Deng, H, *Inorg. Chem. Commun*, 2012, 24, 190–194, doi: 10.1016/j.inoche.2012.07.007 (c) Ma, L., Peng, G., Cai, J.-B., Deng, H, *Zeits anorga. Allgem. Chemi*, 2011, 637, 2278–2281, doi: 10.1002/zaac.201100168; (d) Ma, L., Huang, Y.-H., Xu, J.-F., Deng, H, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 2011, 67, m494–m495, doi: 10.1107/S1600536811010427 (e) Guo, Z., Cao, R., Li, X., Yuan, D., Bi, W., Zhu, X., Li, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 742–748, doi: 10.1002/ejic.200600844; (f) Guo, Z., Li, X., Gao, S., Li, Y., Cao, R, *J. Mol. Struct*, 2007, 846, 123–127, doi: 10.1016/j.molstruc.2007.01.036 (g) Deng, Q.-J., Zeng, M.-H., Liang, H., Ng, S.W., Huang, K.-L, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 2006, 62, 1293–1295, doi:10.1107/s1600536806016291.

- [23] (a) Machura, B., Wolff, M., Gryca, I., Palion, A., Michalik, K. *Polyhedron*. 2011, 30, 2275–2285, doi: 10.1016/j.poly.2011.06.001; (b) Esparza-Ruiz, A., Peña-Hueso, A., Mijangos, E., Osorio-Monreal, G., Nöth, H., Flores-Parra, A., Contreras, R., Barba-Behrens, N. *Polyhedron*. 2011, 30, 2090–2098, doi : 10.1016/j.poly.2011.05.021; (c) Chaubet, F., Duong, N. V., Courtieu, J., Gaudemer, A., Gref, A., Crumbliss, A. L. *Can. J. Chem.* 1991, 69, 1, 107, doi: 10.1016/0010-8545(94)85013-5.
- [24] (a) Małecki, J. G. *Struct Chem*. 2012, 23, 461–472, doi: 10.1007/s11224-011-9890-0; (b) Das, M.C., Ghosh, S. K., Sanudo, E.C., Bharadwaj, P.K. *Dalton Trans.* 2009. 1644–1658, doi:10.1039/B814066A.
- [25] Nawrot, I., Czerwińska, K., Machura, B., Kruszynski, R. *J. Lumin.* 2017, 181, 103-113, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.08.032.
- [26] Aghabozorga, H., Firoozia, N., Roshana, L., Eshtiagh-Hosseini, H., Salimi, A.R., Mirzaei, M., Ghanbari, M., Shamsipur, M., Ghadermazid, J.M. *Iran. Chem. Soc.* 2011, 8, 992-1005, doi: 10.1007/BF03246555.
- [27] (a) Hussain, S., Khan, I. U., Elsegood, M. R., Jabeen, N., Tahir, M. N., Ahmad, S., Mutahi, S. *Polyhedron*. 2018, 151, 452-457, doi: 10.1016/j.poly.2018.05.057; (b) Chrysomallidou, K. E. Perlepes, S. P., Terzis, A., Raptopoulou, C. P. *Polyhedron*. 2010, 29, 3118-3124, doi: 10.1016/j.poly.2010.08.020; (c) Deacon, G., Phillips, R. *Coord. Chem. Rev.* 1980, 33, 227–250, doi: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5.
- [28] (a) Peng, G., Qiu, Y. C., Liu, Z. H., Liu, B., Deng, H. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 114-121, doi: 10.1021/cg900571v; (b) Go, Y. B., Wang, X. Q., Anokhina, E. V., Jacobson, A. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 8265-8271, doi: 10.1021/ic050644d.
- [29] (a) Ay, B., Yildiz, E., Felts, A. C., Abboud, K. A. *J. Solid State Chem.* 2016, 244, 61–68, doi: 10.1016/j.jssc.2016.09.018; (b) Liu, M. S., Yu, Q. Y., Cai, Y. P., Su, C. Y., Lin, X. M., Zhou, X. X., Cai, J. W. *Cryst. Growth. Des.* 2008, 8, 4083-4091, doi: 10.1021/cg901391y.
- [30] Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [31] Farrugia, L.J., *J. Appl. Cryst.* 2012, 45, 849–854, doi: 10.1107/S0021889812029111.
- [32] Altomare, A., Casciarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A. *J. Appl. Cryst.* 1993, 26, 343-350, doi: 10.1107/S0021889892010331.
- [33] Sheldrick, G.M., *Acta Cryst.* 2008, A64, 112–122, doi: 10.1107/S0021889811043202.
- [34] (a) Bünzli, J.C.G., André, N., Elhabiri, M., Müller, G., Piguet, C. *J. Inorg. Bioinorg. Chem.* 2000, 303, 66-74, doi: 10.1016/S0925-8388(00)00609-5; (b) Vural, H., Uçar, I., Serkan Soylu, M. *Spectrochimica Acta Part A: Mole. Biomol. Spectrosc.* 2014, 122, 758–766, doi: 10.1016/j.saa.2013.12.027.
- [35] (a) Arnaud-Neu, F., *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23, 235-241, doi: 10.1039/CS9942300235; (b) Kremera, C., Torres, J., Dominguez, S., Mederos, A. *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 567–590,

- doi: 10.1016/j.ccr.2004.07.004; (c) Janiak, C., Dalton Trans. 2003,14, 2781 – 2804 : doi: 10.1039/B305705B.
- [36] (a) Batrice, R. J., Ridenour, J. A., Ayscue III, R. L., Bertke, J. A., Knope, K. E. CrystEngComm. 2017, 5300–5312, doi: 10.1039/C7CE01192J; (b) Ridenour, J. A., Carter, K. P., Butcher, R. J., Cahill, C. L. CrystEngComm. 2017, 19,1172–1189, doi: 10.1039/C6CE02355J.
- [37] (a) Xu, B., Cheng, Y., Hu, H.-M., Bai, C., Wang, X., Yang, M.-L., Xue, G. CrystEngComm. 2016. 18, 4613–4626, doi: 10.1039/C6CE00681G; (b) Russell, S.-E., Gosset, C., Agache, X., Volkringer, C., Henry, N., Decadt, R., Loiseau, T. CrystEngComm .2016, 18, 3594–3605, doi: 10.1039/C6CE00101G; (c) Sun, X.-L., Shen, B.-X., Zang, S.-Q., Du, C.-X. CrystEngComm. 2013,15, 5910-5918, doi: 10.1039/C3CE40236C ; (d) Li, Y., Liang, F.-P., Jiang, C.-F., Li, X.-L., Chen, Z.-L. Inorganica Chimica Acta. 2008,361, 219–225, doi: 10.1016/j.ica.2007.07.005; (e) He, Z., Gao, E.-Q., Wang, Z.-M., Yan, C.-H., Kurmoo, M. Inorg. Chem. 2005, 4, 862–874, doi: 10.1021/ic0487575.
- [38] Spackman, M.A., Jayatilaka, D. CrystEngComm. 2009, 11, 19–32, doi: 10.1039/B818330A.
- [39] (a) Hirshfeld, F. L., Theo. Chim. Act. 1977, 44, 129-138, doi: 10.1007/BF00549096; (b) Spackman, M. A., Byrom, P. G. Chem. Phys.Lett. 1997, 267, 215-220, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0; (c) McKinnon, J. J., Spackman, M. A., Mitchell, A. S. Acta Crystallographica Section B. 2004, B60, 627-668, doi: 10.1107/S0108768104020300; (d) Spackman, M. A., Jayatilaka, D. Cryst. Eng. Comm. 2009, 11, 19-32, doi: 10.1039/ B818330A.
- [40] McKinnon, J.J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. Chem. Commun.2007, 37, 3814–3816, doi: 10.1039/B704980C.
- [41] Ben Jomaa, M., Chebbi, H., Bourguiba N. F., Zid, M.F. Acta Cryst. 2018, E74, 91–97, doi: 10.1107/S2056989017018096.
- [42] Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A., Wilson, C. C. Cryst. Eng. Comm. 2007, 9, 648-652, doi: 10.1039/B704177B.
- [43] Spackman, M. A., McKinnon, J. J. Cryst. Eng. Comm. 2002, 4, 378-392, doi: 10.1039/b203191b.
- [44] (a) Clausen, H. F., Chen, Y.-S., Jayatilaka, D., Overgaard, J., Koutsantonis, G. A., Spackman, M. A., Iversen, B. B. J. Phys. Chem. A. 2011,115, 12962–12972, doi: 10.1021/jp2041789 ; (b) McKinnon, J.J., Spackman, M.A., Mitchell, A.S. Acta Crystallogr. 2004, B60, 627-668, doi: 10.1107/S0108768104020300; (c) McKinnon, J.J., Mitchell, A.S., Spackman, M.A. Chem. Eur. J. 1998, 4, 2136-2141, doi: 10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11%3C2136::AID-CHEM2136%3E3.0.CO;2-G; (d) Spackman, M.A., Byrom, P.G. Chem. Phys. Lett. 1997,267, 215-220, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00100-0.
- [45] Pearson, R.G. Chem. Hard. 1997. 1st ed., John Wiley Sons, doi:0.1002/3527606173.
- [46] Dexter, D. L. J. Chem. Phys. 1953, 21, 836-850, doi: 10.1063/1.1699044.

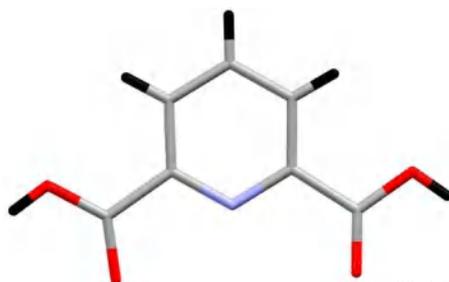
- [47] Förster, T. *Ann. Phys. (Leipzig)* 1948, 2, 55-75, doi: 10.1002/andp.19484370105.
- [48] (a) Cui, G.-H., Li, J.-R., Zhang, R.-H., Bu, X.-H. *J. Mol. Struct.* 2005, 740, 187-191, doi : 10.1016/j.molstruc.2005.01.049; (b) Hou, Y.-L., Cheng, R.-R., Xiong, G., Cui, J.-Z., Zhao, B. *Dalton Trans.* 2014, 43, 1814-1820, doi : 10.1039/C3DT52305E ; (c) Hussain, S., Chen, X., Harrison, W.T.A., Ahmad, S., Elsegood, M.R.J., Khan, I.U., Muhammad, S. *Front. Chem.* 2019, 7, 260-275, doi: 10.3389/fchem.2019.00260.
- [49] (a) Ma, L., Evans, O.R., Foxman, B.M., Lin, W. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 5837-5840, doi: 10.1021/ic990429v; (b) Qiu, Y., Liu, H., Ling, Y., Deng, H., Zeng, R., Zhou, G., Zeller, M. *J. Inorg. Chem. Commun.* 2007,10, 1399-1403, doi : 10.1016/j.inoche.2007.08.018; (c) Xia, J., Zhao, B., Wang, H. S., Shi, W., Ma, Y., Song, H. B., Cheng, P. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3450-3458, doi: 10.1021/ic061620p; (d) Wang, L.-F., Kang, L.-C., Zhang, W.-W., Wang, F.-M., Ren, X.-M., Meng, Q.-J. *Dalton Trans.* 2011, 40, 9490–9497, doi: 10.1039/C1DT10693G; (e) Xia, Z., Wei, Q., Yang, Q., Qiao, C., Chen, S., Xie, G., Zhang, G., Zhou, C., Gao, S. *CrystEngComm.* 2013, 15, 86-99, doi: 10.1039/C2CE26120K ; (f) Ma, D., Wang, J., Qin, L., Guo, H., Li, S., Huang, M., Liu, H., Wang, Y., Xie, R., Sakiyama, H., Xu, J.J. *Inorg Organomet Polym.* 2017, 27, 1514-1520, doi: 10.1007/s10904-017-0611-z.
- [50] Bassett, A.P., Magennis, S.W., Glover, P.B., Lewis, D.J., Spencer, N., Parsons, S., Williams, R.M., De Cola, L., Pikramenou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* 2004,126, 9413-9424, doi:10.1021/ja048022z.
- [51] Decadt, R., Van Hecke, K., Depla, D., Leus, K., Weinberger, D., Van Driessche, I., Van Der Voort, P., Van Deun, R. *Inorg. Chem.* 2012, 51 (21), 11623-11634, doi: 10.1021/ ic301544q.
- [52] Bünzli, J.-C.G., Chauvin, A.-S., Kim, H.K., Deiters, E., Eliseeva, S.V. *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 2623–2633, doi: 10.1016/j.ccr.2010.04.002.
- [53] (a) Chi, Y.-X., Niu, W.-Y., Jin, J. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, 362, 3821-3828, doi: 10.1016/j.ica.2009.05.001; (b) Niu, W.-Y., Feng, C., Fan, N., Wang, X.-Y., Yan, P.-F., Sun, J.-W. Li, G.-M. *Synth. Met.* 2016, 221, 319-325, doi : 10.1016/j.synthmet.2016.09.008; (c) Berezhnytska, O., Savchenko, I., Ivakha, N., Trunova, O., Rusakova, N., Smola, S., Rogovtsov, O. *Nanoscale Res. Lett.* 2017, 12, 1-8, doi: 10.1186/s11671-017-2074-0

# **Chapitre III**

**Synthèse, étude structurale, propriétés  
biologiques et luminescence de deux  
complexes à base de l'acide dipicolinique**

## I-Introduction :

L'acide dipicolinique (pyridine-2,6-dicarboxylique) (**H<sub>2</sub>pydc**) (**Fig.1**), a été découvert pour la première fois dans un système biologique en 1936. Il est maintenant connu pour être un composant majeur des spores bactériennes (endospores) [1], dans lesquelles il forme un complexe métallique avec des ions calcium [2]. Ce complexe lie les molécules d'eau libres, provoquant la déshydratation de la spore. En conséquence, la résistance à la chaleur des macromolécules à l'intérieur du noyau augmente.



**Figure 1** : Structure du ligand acide pyridine-2,6-dicarboxylique (H<sub>2</sub>pydc).

H<sub>2</sub>pydc est présent dans la nature en tant que produit de dégradation oxydative des vitamines, des coenzymes et des alcaloïdes, et est un composant des acides fulviques [3]. L'acide dipicolinique, avec ses isomères 2,4 et 2,5, est utilisé dans une variété de procédés à savoir:

- Inhibiteur d'enzymes, telle que la GA2-hydroxylase et son enzyme proline 4-hydroxylase [4].
- Conservateur de plantes et désinfectant alimentaire [5].
- Agent stérilisant pour les plantes [6].
- Germicide de l'eau [7].
- Un antioxydant pour les acides ascorbiques dans les aliments [8].

La neurotoxicité du H<sub>2</sub>pydc a été démontrée [9], d'où l'importance de sa détection dans les matrices biologiques. H<sub>2</sub>pydc est un acide fort [10], peu soluble dans l'eau [ $s(20^{\circ}\text{C}) = 10 \text{ mmol l}^{-1}$ ], mais plus soluble dans le méthanol et le diméthylsulfoxyde. Il est ainsi électroactif et de nombreuses études ont été consacrées à l'élucidation de ces propriétés thermochimique [11] et électrochimiques [12]. Il a été montré que H<sub>2</sub>pydc est fortement adsorbé sur l'électrode à mercure uniquement dans des solutions acides [13]. L'acide dipicolinique, combinant le cycle pyridine rigide et les groupes carboxyle, est un ligand chélatant polyvalent qui se coordine aux ions métalliques de manière multidentate [14], en formant des complexes de coordination stables [15]. H<sub>2</sub>pydc présente des caractéristiques intéressantes à savoir :

- C'est un acide hétérocyclique avec deux groupes carboxyle.
- Il forme des liaisons hydrogène et des interactions de type  $\pi - \pi$  stacking.
- Il contient des atomes donneurs (N- et/ou O-).

Ce qui fait qu'il a été largement étudié comme une base de Lewis, et utilisé comme ligand pour concevoir des complexes de coordination avec différentes dimensionnalités et induire des processus d'auto-assemblage [16]. L'incorporation de complexe Cu(II)-pydc dans un brin à 15 chaînons de nucléobases [17] a mené à des études sur les chélates métalliques intégrés de manière covalente dans l'ADN et l'ANP, qui agissent comme des nucléobases artificielles [18]. Certains complexes du ligand H<sub>2</sub>pydc, sont des transporteurs d'électrons bien connus dans divers modèles biologiques et sont reconnus comme des outils moléculaires spécifiques pour le clivage de l'ADN [19] et comme piègeurs de NO [20]. De plus, les composés dipicolinates peuvent présenter des propriétés analogues à l'insuline [21] et une activité de superoxyde dismutases (SOD) [22]. Le ligand H<sub>2</sub>pydc est également un intermédiaire dans la voie de dégradation du tryptophane et est un précurseur du NAD [23].

En raison de l'importance du transfert intramoléculaire de protons dans plusieurs réactions chimiques et biologiques, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été menées à l'aide de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique [24]. Bien qu'il existe de multiples structures cristallines rapportées présentant des architectures discrètes/polymères [25], la recherche sur cet important ligand suscite l'intérêt en raison de sa chimie de coordination et de certaines applications à savoir: magnétiques [14<sup>g</sup>, 26], électrochimiques [27], fluorescentes [28], optiques non linéaire [29], stockage de gaz [30], diélectriques [31], catalytiques [32], ainsi que sur ses activités biologiques [33], tel que l'anticancéreuse [34], l'antifongique [35], l'antibactérienne sur différentes espèces [33<sup>a</sup>, 36] et la cytotoxicité [37].

Le ligand chélate H<sub>2</sub>pydc a un angle rigide de 120° entre le cycle de pyridine et les deux groupements carboxyles, il présente un encombrement stérique limité, où il existe une influence potentielle de l'atome d'azote [38]. Il peut en outre présenter divers modes de coordination (**Schéma 1**), pour former des monomères [39] des dimères [40] des trimères [41], des tétramères [42] et des polymères dans des conditions appropriées [43], ayant des formes dianioniques (pydc)<sup>-2</sup> [44], monoanioniques (Hpydc)<sup>-</sup> [45] ou neutres (H<sub>2</sub>pydc) [46] seules ou combinées, avec différents métaux : de transition, lanthanides et des alcalino-terreux seules ou combinés.

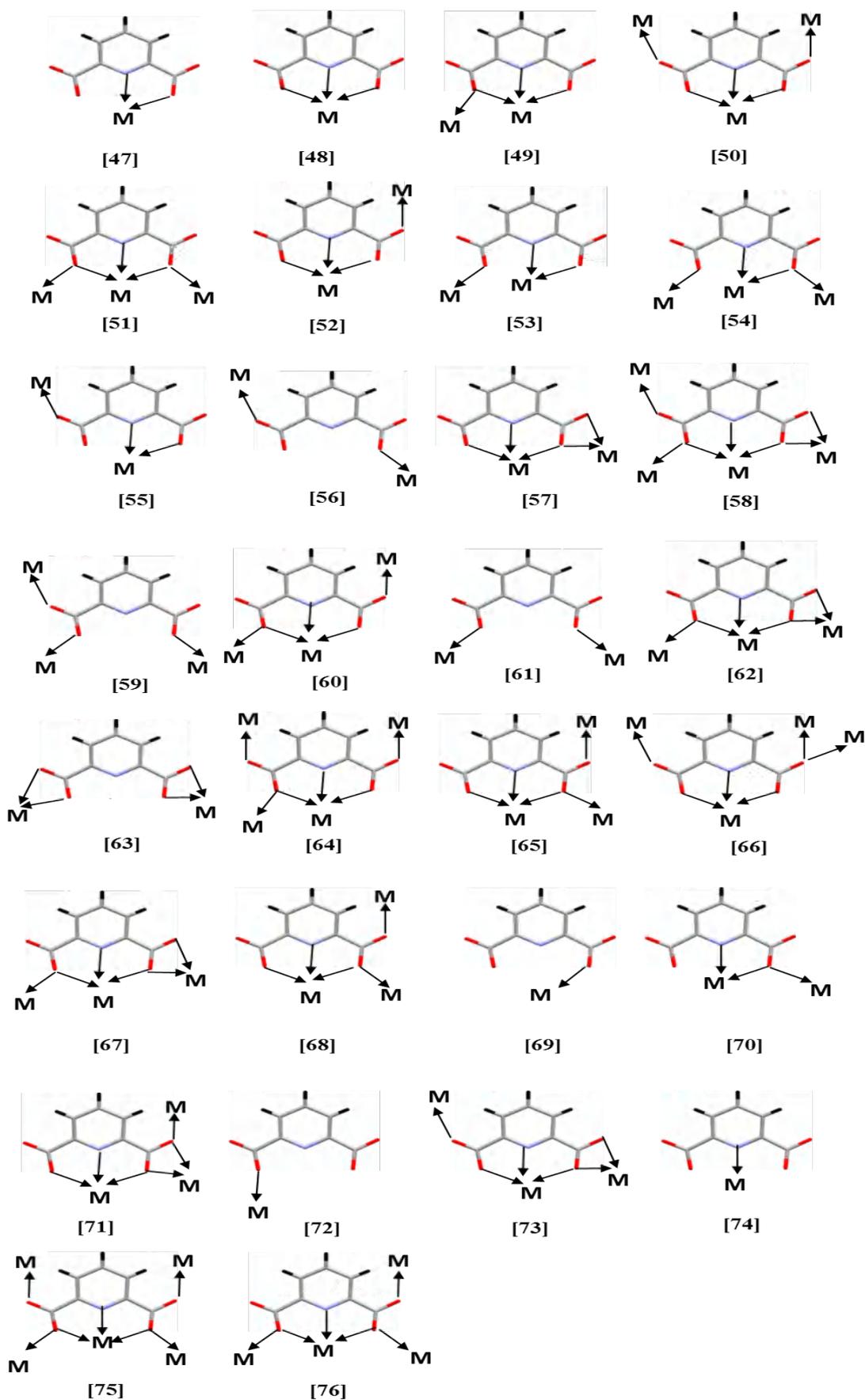


Schéma 1 : Les différents modes de coordination du ligand H<sub>2</sub>pydc.

Dans ce contexte et afin d'étudier la coordination entre le ligand utilisé et les différents sels des métaux de transition d'importance biologique, la réaction de H<sub>2</sub>pydc combiné avec le co-ligand chélate la 2,2'-bipyridine, nous a permis d'obtenir deux complexes de coordination à base de cuivre : aqua (2,2'-bipyridine-k<sup>2</sup>N,N') (pyridine-2,6-dicarboxylato-k<sup>2</sup>O,N,O') copper (II) nitrate hydrate (**I**) et hydrogen bis(aqua (2,2'-bipyridine-k<sup>2</sup>N,N') (pyridine-2,6-dicarboxylato-k<sup>2</sup>O,N,O') copper (II)) nitrate pentahydrate (**II**). La synthèse, caractérisation par spectroscopie IR et diffraction des RX sur monocristal, l'étude et l'analyse des surfaces Hirshfeld de leurs structures respectives ainsi que l'évaluation des propriétés biologiques (antibactériennes, antioxydants et enzymatique) et luminescence sont détaillés dans ce chapitre.

## II- Synthèse des complexes :

Les deux complexes ont été obtenus dans deux synthèses différentes, par voie douce, en faisant réagir le ligand l'acide dipicolinique C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> (1mmol, 0.167g) avec le nitrate de cuivre tri hydraté Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (2 mmol, 0.482 g) dans une solution mixte DMF/EtOH et avec la présence d'un co-ligand la 2,2'-bipyridine C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (2 mmol, 0.312 g). Chaque solution est maintenue sous agitation pendant 2h. Après quelques semaines, l'évaporation lente à température ambiante a conduit à des cristaux prismatiques bleus.

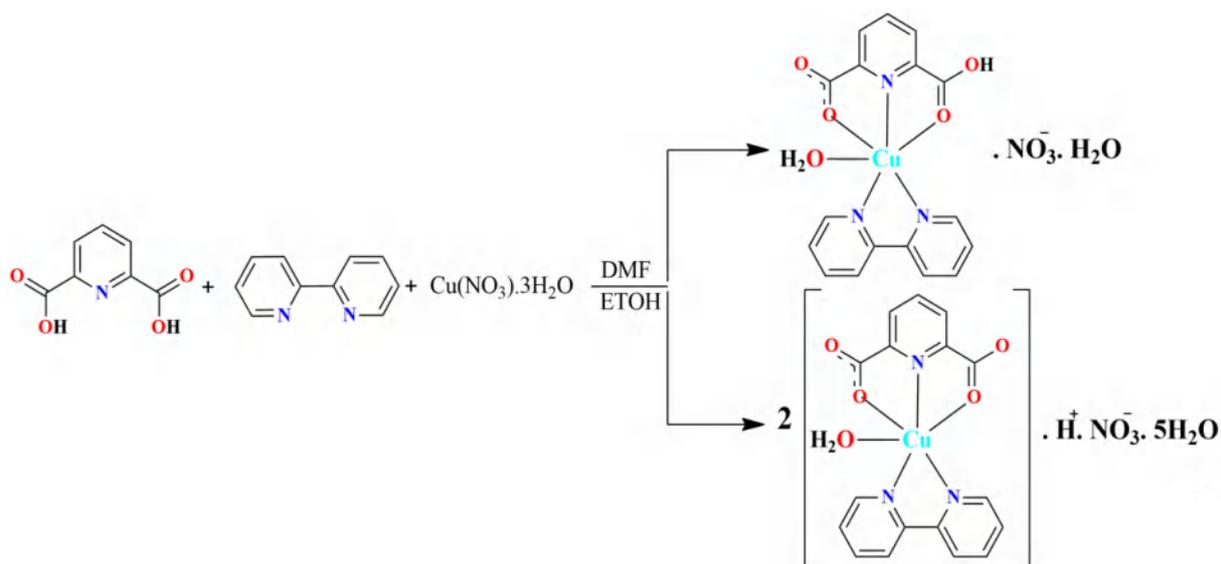


Schéma réactionnel de la synthèse des deux complexes (I) et (II)

### III-Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres Infrarouges des deux complexes de coordination, ligand dipicolique, et du co-ligand la 2, 2'-bipyridine ont été enregistrés au centre de recherche en biotechnologie (CRBT) sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier *Thermo « Agilent Technologies Cary Série 600 ATR »* (FTIR) sur la gamme spectrale de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400$ . Le spectre IR du ligand  $\text{H}_2\text{pydc}$  (**Fig. 2**) présente une bande caractéristique à  $2982\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H de la fonction acide [77]. La vibration d'élongation de la liaison C=O est caractérisée par la bande située à  $1702\text{ cm}^{-1}$  [48]. Les bandes des vibrations d'élongations situées à  $2894$ ,  $1454$ ,  $1571$ , et  $1255\text{ cm}^{-1}$  pour le ligand (**Fig. 2**) et  $3061$ ,  $1501$ ,  $1645$ , et  $1345\text{ cm}^{-1}$  pour le co-ligand (**Fig S1**), sont assignées respectivement aux liaisons C-H, C=C, C=N et C-N du cycle pyridine. Les spectres IR des deux complexes (**Fig. 3 et Fig. 4**), montrent les mêmes bandes de vibrations que ceux des produits de départ avec l'absence de certaines bandes et un déplacement vers les basses fréquences qui est due à la coordination et à la participation aux liaisons hydrogène (**Tableau 1**). Les deux spectres présentent respectivement de larges bandes d'absorption situées entre  $3530$  et  $3050\text{ cm}^{-1}$ ; et entre  $3600$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations  $\nu(\text{O-H})$ , indiquant l'existence de molécules d'eau. Pour le complexe (I), l'apparition des pics d'intensité moyenne et forte respectivement à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et à  $1448\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence d'un anion nitrate libre. Pour le complexe (I) l'existence d'un pic de forte intensité à  $2970\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de groupement carboxyle non déprotoné. La présence des bandes à  $1640, 1339\text{ cm}^{-1}$  et  $1637, 1363\text{ cm}^{-1}$  est attribuée respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements carboxylates pour le deux complexe (I) et (II) [78]. Le mode de coordination du ligand carboxylate à l'ion métallique peut être déterminé par la différence entre les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques ( $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ). Les valeurs supérieures à  $200\text{ cm}^{-1}$  indiquent une coordination monodentate, tandis que celles d'environ  $164\text{ cm}^{-1}$  et  $42\text{ cm}^{-1}$  représentent respectivement les modes ionique et bidentate [24a, 79]. Les valeurs calculées pour le premier complexe ( $\Delta = 1640 - 1339 = 310\text{ cm}^{-1}$ ) et pour le deuxième complexe ( $\Delta = 1637 - 1363 = 274\text{ cm}^{-1}$ ), impliquent une coordination monodentate de l'atome d'oxygène du groupement carboxyl/carboxylate. Ceci est en bon accord avec l'analyse structurale par diffraction des RX. La complexation est confirmée par l'apparition de nouvelles bandes situées à  $469$ ,  $486\text{ cm}^{-1}$  et  $509$ ,  $515\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées respectivement à la liaison Cu-N et Cu-O [80].

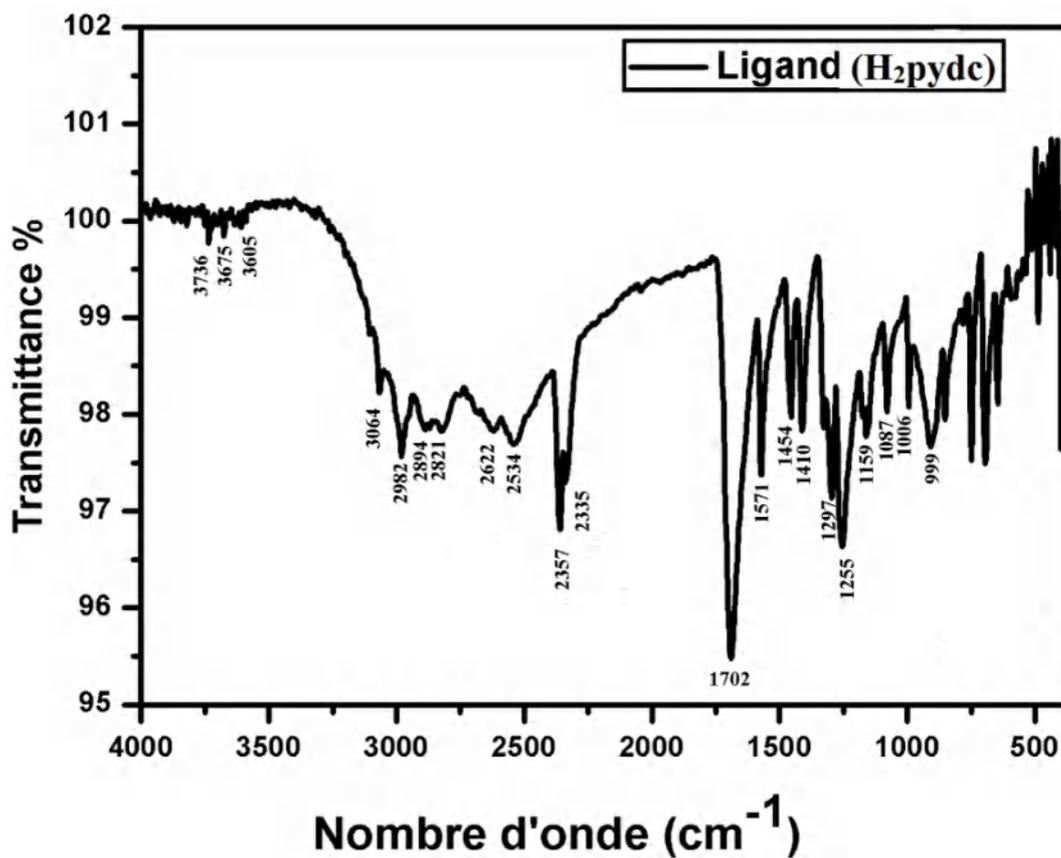


Figure 2 : Spectre IR du ligand H<sub>2</sub>pydc

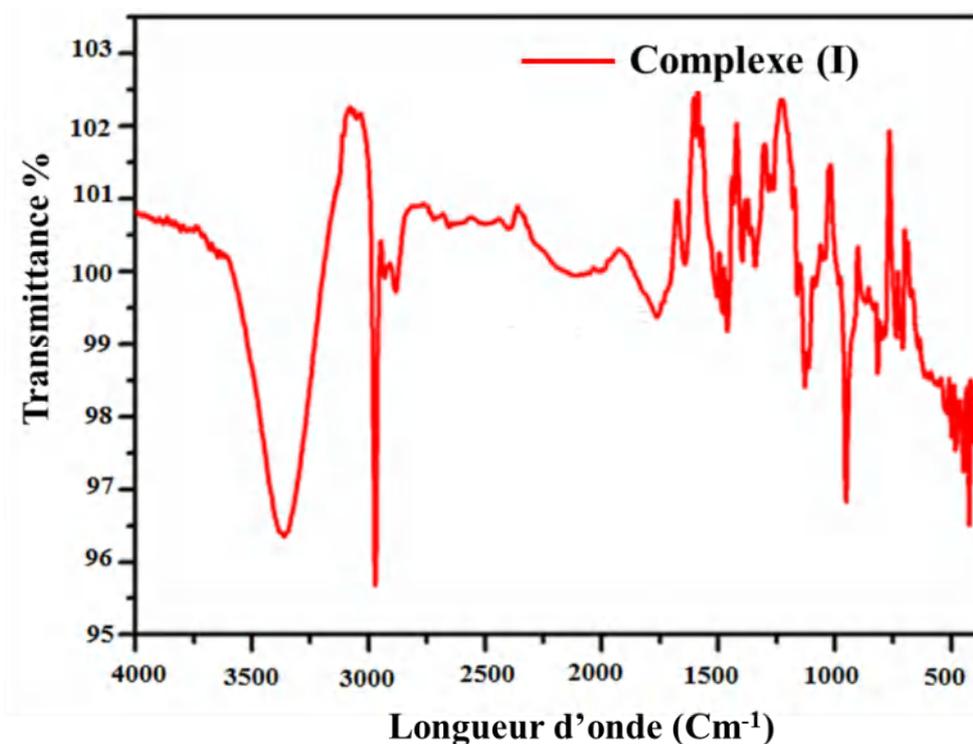
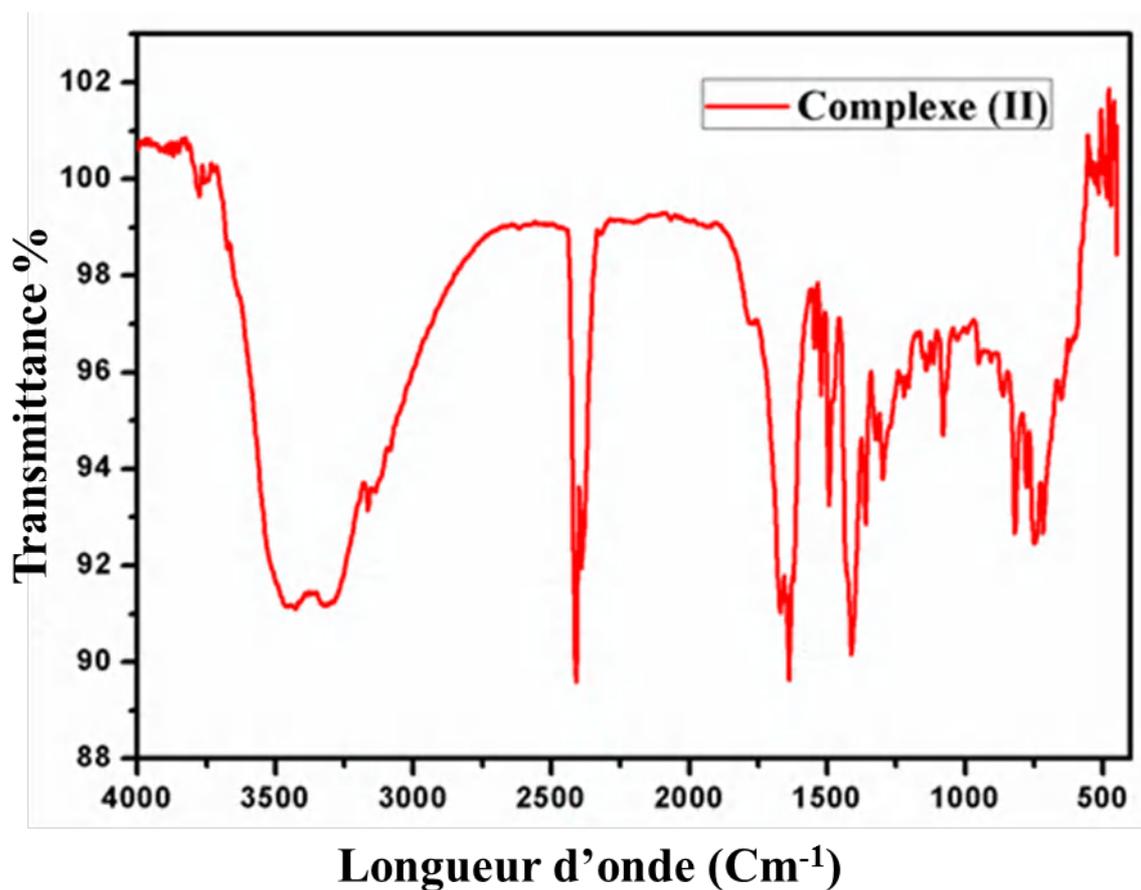


Figure 3 : Spectre IR du complexe (I) [Cu (Hpydc) (2, 2-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> H<sub>2</sub>O



**Figure 4 :** Spectre IR du complexe (II)  
[Cu (pydc) (2,2-bipy) (H<sub>2</sub>O)H(H<sub>2</sub>O) (2,2-bipy) (pydc)Cu]<sup>+</sup> [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 5H<sub>2</sub>O

**Tableau 1 :** Bandes IR caractéristiques du ligand, co-ligand et des deux complexes

	$\nu$ (OH) carboxyl e (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (OH) eau (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (NO <sub>3</sub> ) (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (C=N) $\nu$ (C-N) (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (C-H) (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (C=O) (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (C=C) (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (COO) <sub>as</sub> (cm <sup>-1</sup> )	$\nu$ (COO) ) <sub>s</sub> (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> pydc	2982	-		1571 1255	2894	1702	1454	-	-
2, 2'- bipyridine (2,2-bipy)	-	-		1645 1345	3061	-	1561	-	-
Complexe I	2970	3530- 3050	1400	1506 1127	2933	1758	1486	1640	1339
Complexe II	-	3600- 2830	1448	1668 1248	2360	1786	1448	1637	1363

#### IV-Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

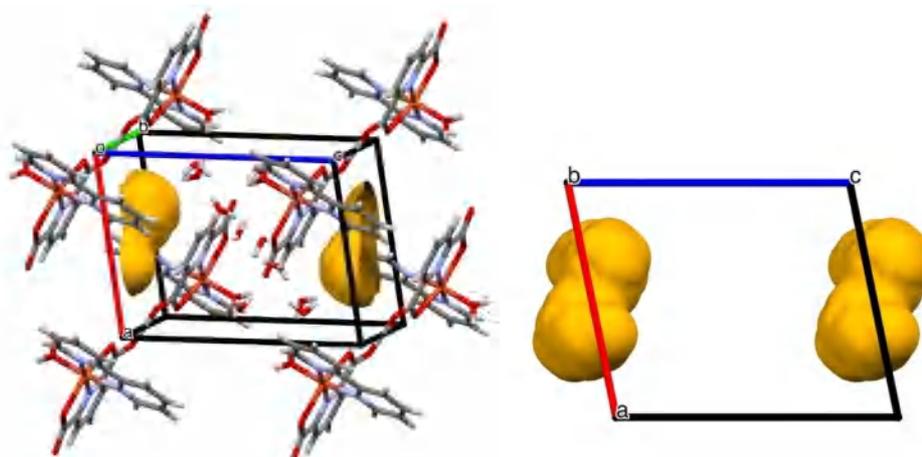
##### IV-1- Enregistrement des intensités :

La collecte des données cristallographiques a été réalisée à température ambiante (293K), sur un diffractomètre à quatre cercles Bruker APPEX II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) selon le balayage  $\omega/2\theta$ .

##### IV- 2- Résolution et affinement des deux structures :

L'utilisation de la chaîne de programme disponible sur l'interface WinGX a permis la résolution et l'affinement des deux structures. Le modèle structural de chaque composé a été établi par les méthodes directes au moyen du programme SIR92. L'affinement final de chaque modèle structural a été effectué par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL97. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone, et d'oxygène des groupements OH, ont été placés par calcul géométrique tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$  et  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau des deux structures ainsi que le proton  $H^+$  de la deuxième structure, ont été localisés sur des cartes de Fourier différences tel que  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ .

On note que la détermination structurale du deuxième composé a mis en évidence la présence d'un phénomène de désordre dû essentiellement à l'occupation alternative d'un anion nitrate entre deux sites cristallographiques. Des tentatives ont été faites pour résoudre ce problème mais sans fin, car la structure ne converge pas. La procédure SQUEEZE [81] a ensuite été utilisée, à fin d'éliminer la densité électronique qui correspond à l'anion nitrate présente au sein du vide dans la structure (**Fig.5**). Cette méthode nous a permis de retirer  $93 \text{ \AA}^3$  et 34 électrons présents dans le vide. Les valeurs des facteurs de fiabilité non pondérés et pondérés  $R$  et  $R_w$  ont respectivement diminué de 4.42 et 11.31% à 2.8 et 7.3%. Le pic de densité électronique le plus élevé passe de 1.5 à  $0.61 e/\text{\AA}^3$ .



**Figure 5** : Représentations des vides au sein d'une maille calculés par le logiciel Olex2

Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement des deux structures sont reportées dans le **tableau 2**. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et angles de liaisons sont consignés dans **l'annexe 2**.

**Tableau 2.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement des Complexes (I), (II).

Complexes	(I)	(II)
<b>Formule</b>	$C_{17}H_{14}CuN_3O_5 \cdot NO_3 \cdot H_2O$	$C_{34}H_{27}Cu_2N_6O_{10} \cdot 10H_2O$
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	483.88	986.86
<b>Système cristallin</b>	Triclinique	Triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<b>Temperature (K)</b>	293	293
<b>a(Å)</b>	7.0819 (6)	9.4805(4)
<b>b(Å)</b>	11.3871 (7)	11.0415(5)
<b>c(Å)</b>	12.9501 (10)	12.3737(6)
<b><math>\alpha</math>(°)</b>	107.096 (2)	63.532(2)
<b><math>\beta</math>(°)</b>	95.006 (3)	78.547(2)
<b><math>\gamma</math>(°)</b>	104.378 (2)	87.544(2)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	952.32 (13)	1134.87(9)
<b>Z</b>	2	1
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.21	1.02
<b>F(000)</b>	494	511
<b>Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I &gt; 2<math>\sigma</math>(I)]</b>	16875, 5623, 3515	26115, 4950, 4618
<b>(sin<math>\theta</math>/<math>\lambda</math>)<sub>max</sub> (Å<sup>-1</sup>)</b>	0.714	0.641
<b>Thêta min, Thêta max(°)</b>	2.965, 30.500	4.417, 27.102
<b>h, k, l</b>	-10/10; -15/16; -18/18	-12/12; -14/14; -15/15
<b>R<sub>int</sub></b>	0.072	0.021
<b>R[F<sup>2</sup>2<math>\sigma</math>(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), S</b>	0.047, 0.111, 1.04	0.028, 0.073, 1.05
<b>Nombre des Paramètres</b>	292	313
<b>Nombre de contraintes</b>	6	21
<b><math>\Delta\rho_{max}</math>, <math>\Delta\rho_{min}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	0.62, -0.64	0.61, -0.34

## V-Étude structurale et analyse des surfaces Hirshfeld

### V-1- Description de la structure cristalline du complexe (I) Aqua (2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ ) (pyridine-2,6-dicarboxylato- $k^2O,N,O'$ ) copper (II) nitrate hydrate

L'unité asymétrique du composé (I)  $[\text{Cu}(\text{Hpydc})(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]^+(\text{NO}_3)^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  est constituée d'un ion métallique Cu(II) chélaté par une molécule d'acide dipicolinique monoanionique et une molécule de la 2-2'-bipyridine et une molécule d'eau. La neutralité de la structure est assurée par l'existence d'un anion nitrate. Nous notons aussi la présence d'une molécule d'eau de solvatation (Fig.6).

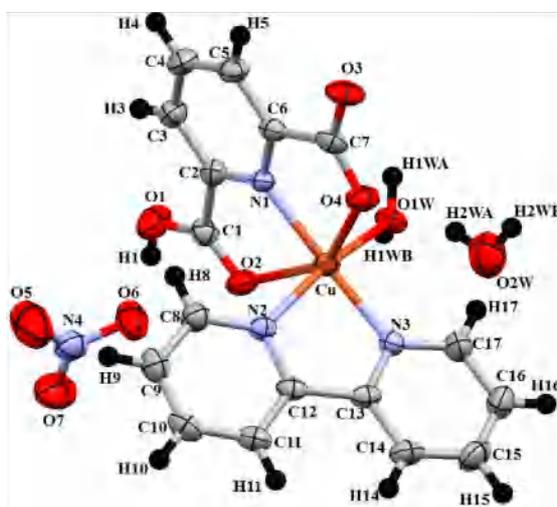


Figure 6 : Unité asymétrique du complexe  $[\text{Cu}(\text{Hpydc})(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]^+ [\text{NO}_3]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$

Le co-ligand 2-2'-bipyridine (2,2-bipy), adopte un mode de coordination chélate bidentate syn syn ( $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ ). Le ligand est monoanionique  $\text{Hpydc}^-$  c'est à dire déprotoné au niveau de l'un des groupements carboxyles, et adopte le mode de coordination tridentate chélate syn syn syn ( $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1$ ), dans lequel l'ion Cu(II) est lié aux atomes d'oxygène O2 et O4 (Fig.7). On note une délocalisation au niveau de l'ion carboxylate (tableau 3).

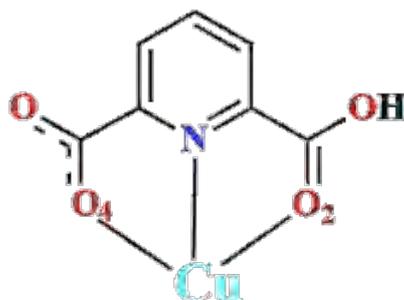


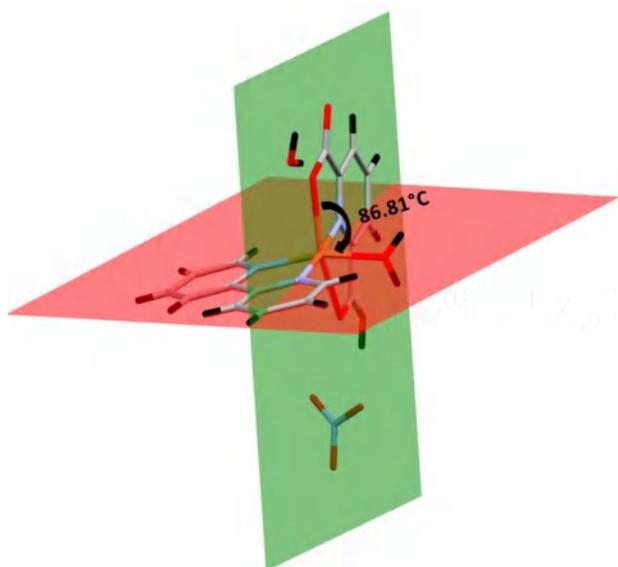
Figure 7: Mode de coordination du ligand

**Tableau 3 :** Distances autour des groupements carboxylate.

Distance (Å)			
C1-O1	1.299(4)	C7-O3	1.255(4)
C1-O2	1.209(4)	C7-O4	1.246(4)

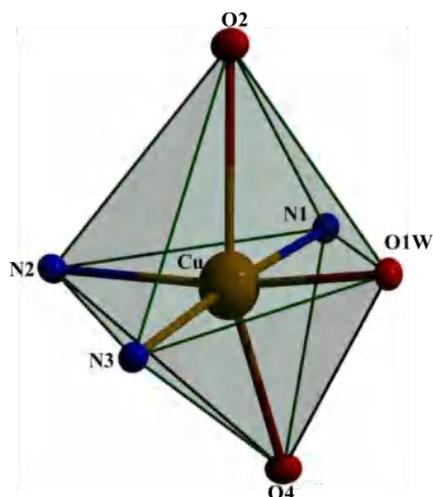
La recherche bibliographique a révélé que plusieurs complexes de coordination présentent le même mode de coordination du ligand monoanionique Hpydc<sup>-</sup> [33<sup>a</sup>, 39<sup>g</sup>, 44<sup>a,c</sup>].

L'angle dièdre entre les plans passant par le ligand et le co-ligand est de 86.81(2)°, ce qui indique que ces unités sont presque perpendiculaires entre elles (**Fig.8**).



**Figure 8 :** Angle dièdre entre le ligand et le co-ligand.

L'ion cuivrique (II) qui se trouve en position générale est entouré par trois atomes d'oxygène et trois atomes d'azote, formant un octaèdre [CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] (**Fig.9**), dont la position axiale est occupée par les deux atomes d'oxygène O2 et O4 des groupements carboxyle et carboxylate du ligand. Les trois atomes d'azote N1, N2 et N3 provenant respectivement du ligand monoanionique Hpydc<sup>-1</sup> et du co-ligand chélate (2,2-bipy), ainsi que l'atome O1w de la molécule d'eau de coordination occupent la position équatoriale de l'octaèdre.



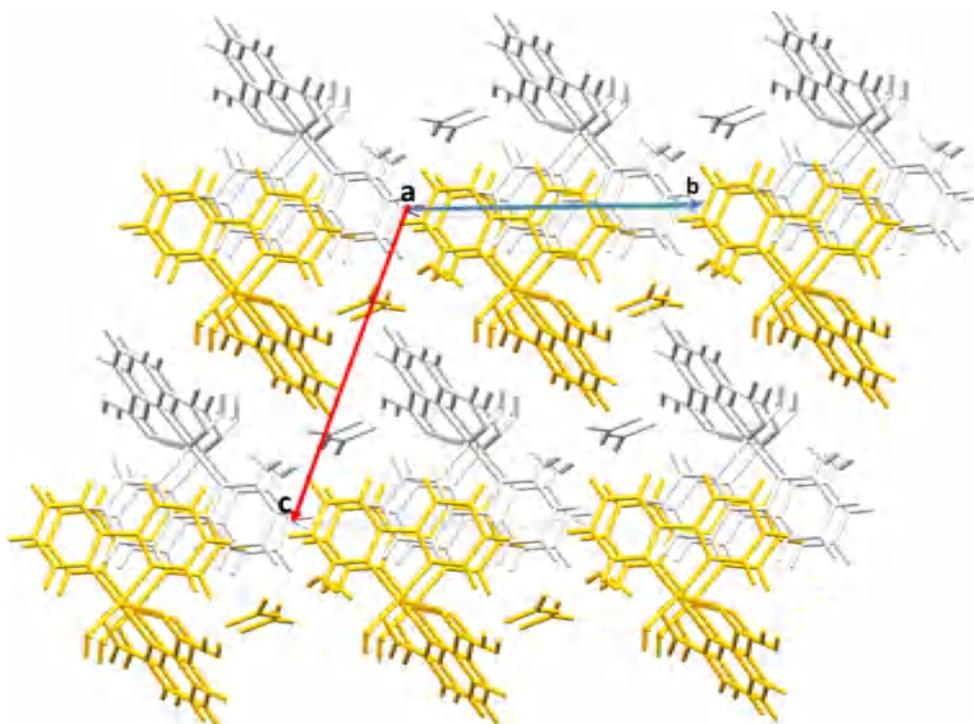
**Figure 9** : Polyèdre de coordination dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{Hpydc})(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]^+ [\text{NO}_3]^- (\text{H}_2\text{O})$

Le **tableau 4**, récapitulant les principales longueurs de liaison ainsi que les principaux angles de liaison, révèle un environnement octaédrique déformé. Cette distorsion est due à l'effet Jahn-Teller. Les distances Cu-N et Cu-O et angles de liaison sont du même ordre de grandeur que celles relevées de la littérature [46<sup>k</sup>-82].

**Tableau 4** : Distances et angles de liaison de la sphère de coordination du complexe (I)

Distances (Å)					
Cu-N2	2.009(2)	Cu-N1	2.031(2)	Cu-N3	1.986(2)
Cu-O2	2.546(2)	Cu-O4	2.258(2)	Cu-O1W	2.004(2)
Angles de liaison (°)					
O2-Cu-O4	148.78(8)	O1W-Cu-O4	94.55(9)	O2-Cu-O1W	86.81(8)
O2-Cu-N3	113.27(10)	O4-Cu-N1	76.82(9)	O4-Cu-N3	97.90(10)
O1W-Cu-N1	90.40(9)	O1W-Cu-N2	165.71(10)	N2-Cu-N1	98.05(10)
N3-Cu-N1	174.50(11)	N2-Cu-N3	81.10(10)	O2-Cu-N1	71.98(8)
O1W-Cu-N3	91.56(9)	O2-Cu-N2	84.90(9)	O4-Cu-N2	98.58(10)

La structure de ce complexe peut être décrite comme un enchainement de couches mixtes décalées, suite à l'existence d'un centre d'inversion. Chaque couche est formée par un enchainement le long de l'axe  $\vec{c}$ , et une alternance de files monomériques et de files de molécules d'eau de solvation et anions nitrates, respectivement à  $b=1/2$  et 0 (**Fig. 10**).



**Figure 10 :** Vue en perspective de l'empilement cristallin dans le complexe  $[\text{Cu}(\text{Hpydc})(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]^+ [\text{NO}_3]^- (\text{H}_2\text{O})$

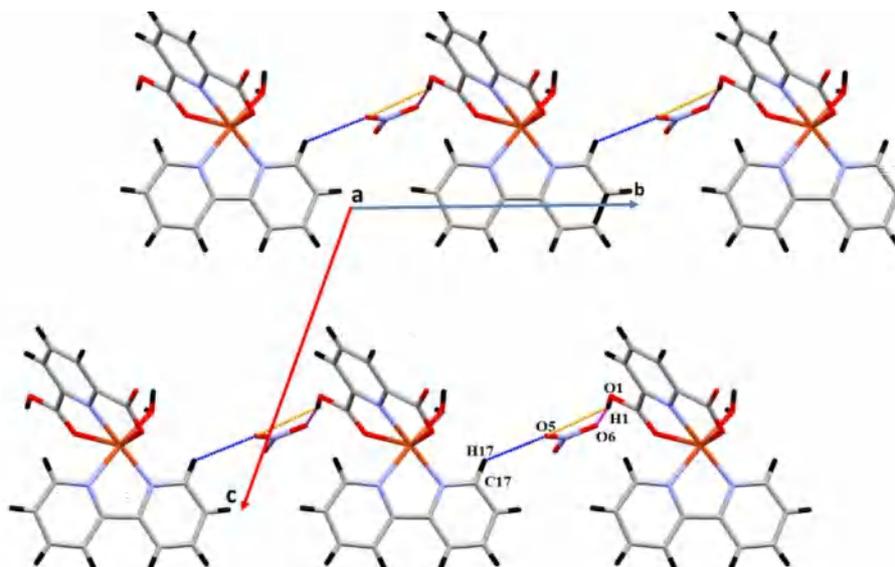
L'étude des interactions dans le complexe a mis en évidence la présence de onze liaisons hydrogène intermoléculaires dont six de type O-H...O et cinq liaisons de type C-H...O (tableau 5).

**Tableau 5 :** Liaisons hydrogène du complexe (I).

D—H...A	D—H (Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O1-H1...O6	0.82	1.74	2.555 (4)	171
O1W-H1WA...O3 <sup>i</sup>	0.84 (2)	1.86(2)	2.702 (3)	173 (3)
O1W-H1WB...O3 <sup>ii</sup>	0.85 (2)	1.86(2)	2.683 (3)	162 (2)
O2W-H2WA...O4	0.85 (3)	2.09(3)	2.922 (4)	165 (3)
O2W-H2WB...O7 <sup>iii</sup>	0.85 (5)	2.17(5)	2.993(5)	162 (4)
O1-H1...O5	0.82	2.66	3.160(5)	120
C8-H8...O6 <sup>iv</sup>	0.93	2.44	3.186 (4)	138
C11-H11...O2 <sup>v</sup>	0.93	2.37	3.214 (4)	151
C4-H4...O5	0.93	2.61	3.299 (3)	130
C10-H10...O2W	0.93	2.63	3.415 (3)	142
C17-H17...O5	0.93	2.60	3.265(7)	128

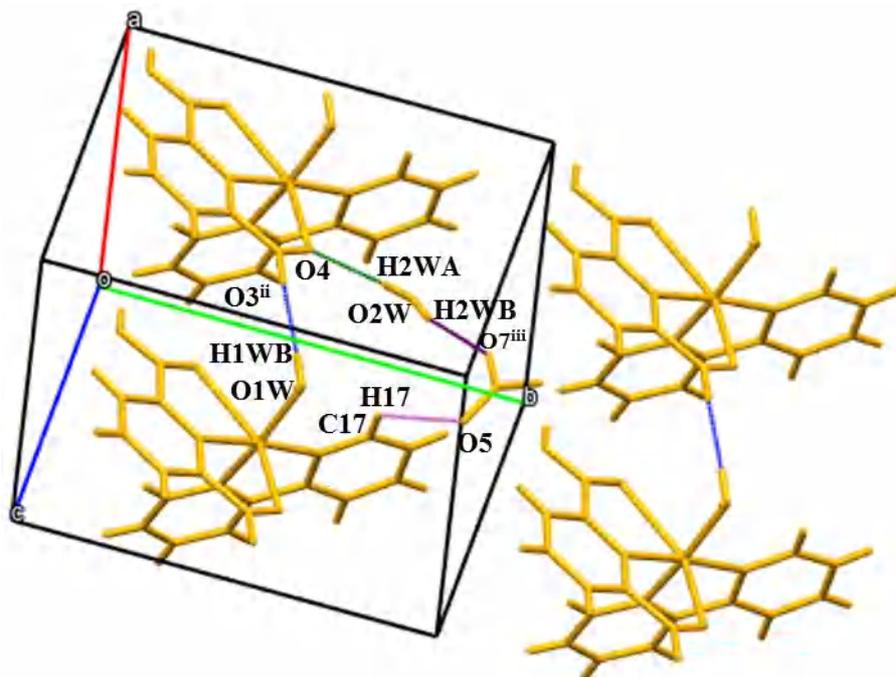
Codes de symétrie : (i)  $-x, -y+1, -z+1$  ; (ii)  $x+1, y, z$  ; (iii)  $x-1, y+1, z$  ; (iv)  $x-1, y, z$  ; (v)  $-x+1, -y+1, -z+2$

La jonction entre les files monomériques de chaque couche mixte est assurée via l'anion nitrate mettant en jeu les trois liaisons hydrogène O1-H1...O6, O1-H1...O5 et C17-H17...O5 (Fig.11).



**Figure 11 :** Jonction entre les entités monomériques

La jonction entre deux couches non décalées est assurée via la liaison hydrogène forte O1W-H1WB...O3<sup>ii</sup> (*ii* :  $x+1, y, z$ ) et la combinaison des trois liaisons à savoir : O2W-H2WA...O4 et O2W-H2WB...O7<sup>iii</sup> (*iii* :  $x-1, y+1, z$ ) de la molécule d'eau de solvation avec le ligand et l'anion nitrate et C17- H17...O5 entre le co-ligand et l'anion nitrate (**Fig.12**).



**Figure 12:** Liaisons hydrogène entre les couches similaires parallèles

La jonction entre les couches décalées est assurée via deux liaisons hydrogène C10-H10...O2W, C11-H11...O2<sup>v</sup> (*v* :  $-x+1, -y+1, -z+2$ ) et la combinaison des deux liaisons C8-H8...O6<sup>iv</sup> (*iv* :  $x-1, y, z$ ) et C4-H4...O5, générant ainsi un réseau tridimensionnel (**Fig.13**).

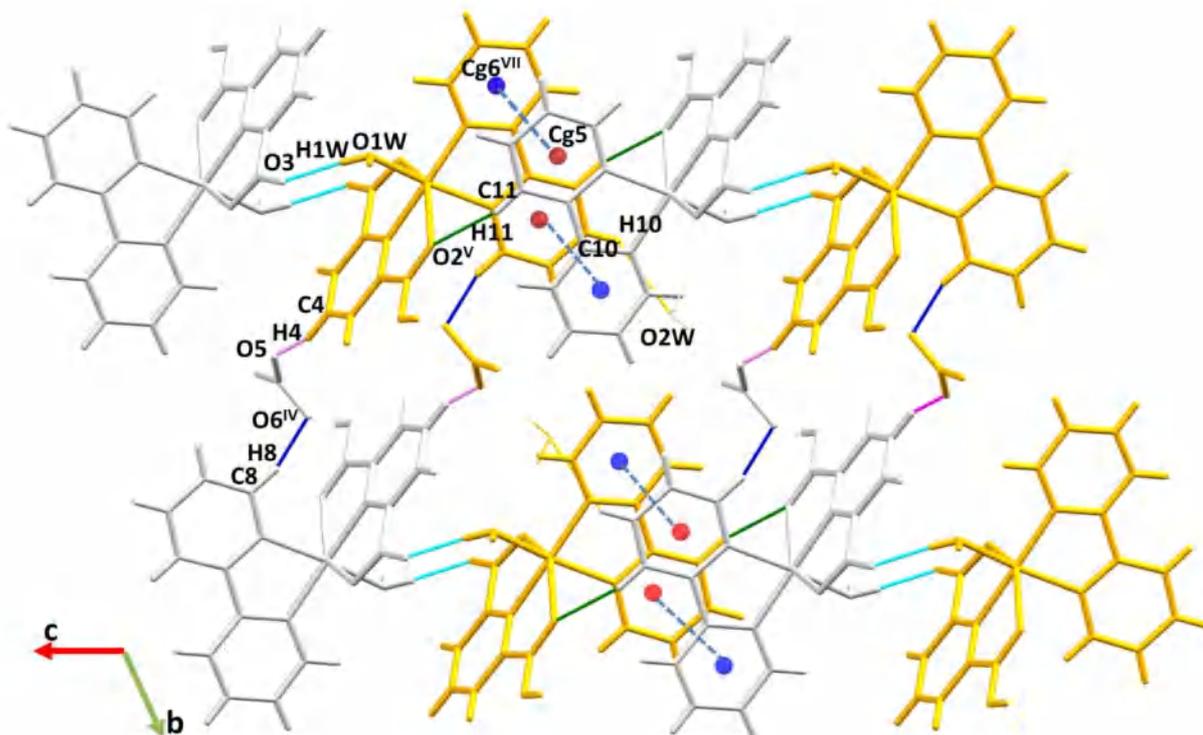


Figure 13: Jonction entre les couches décalée

La jonction entre les couches décalés est renforcée par une interaction intermoléculaire de type  $\pi \dots \pi$  stacking entre deux cycles pyridiniques du co-ligand ( $Cg5$ :  $N2/C8-C12$  et  $Cg6$ :  $N3/C13-C17$ ) avec une distance  $Cg5 \dots Cg6^{vii} = 3.719(2) \text{ \AA}$  ( $vii$ :  $1-x, 2-y, 2-z$ ) (Fig.14).

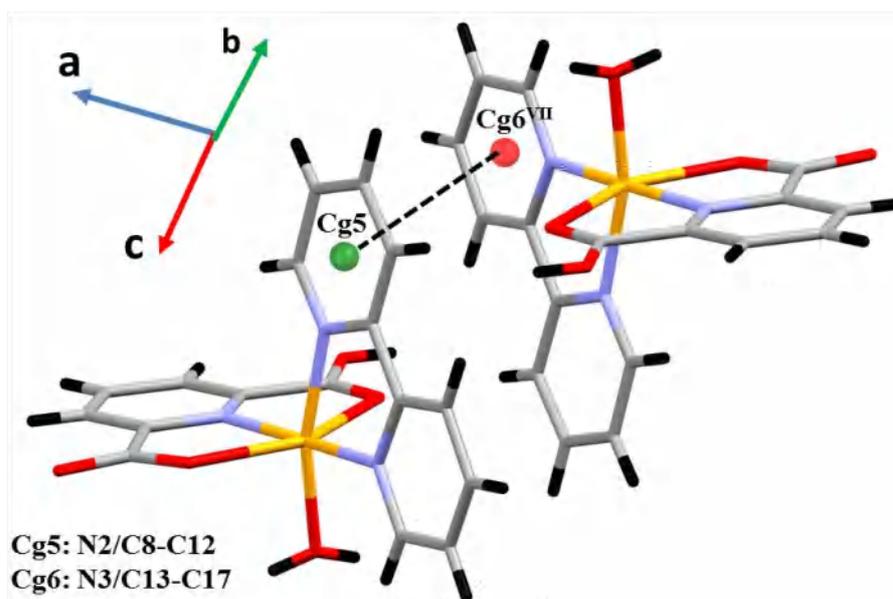
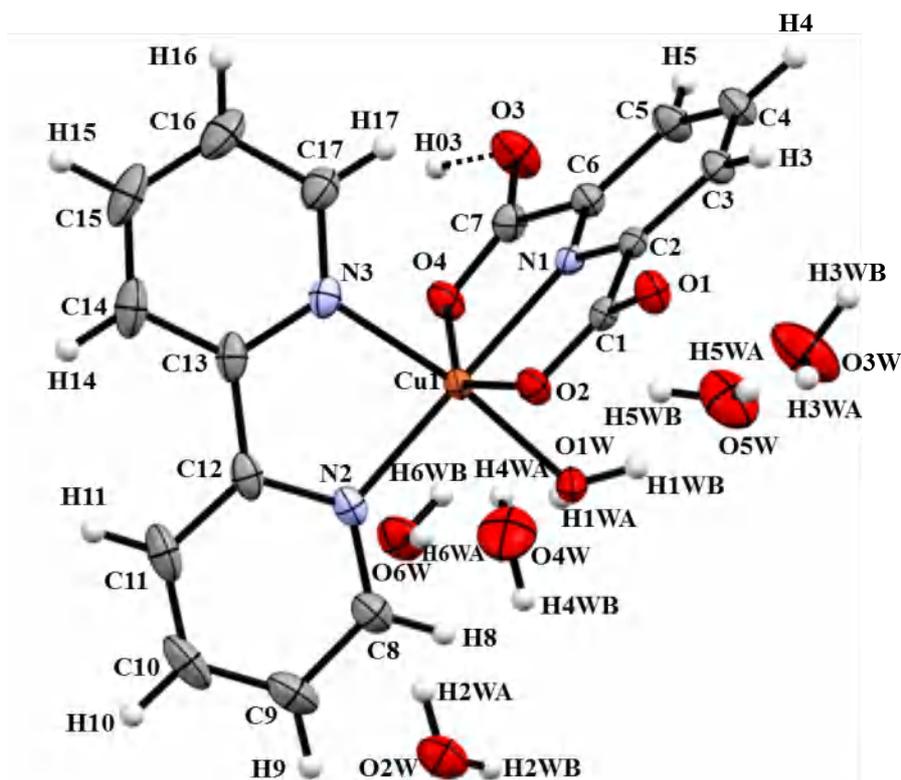


Figure 14: Interaction de type  $\pi \dots \pi$  stacking entre les couches décalée

**V-2- Description de la structure cristalline du complexe (II) : hydrogen bis(aqua (2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ ) (pyridine-2,6-dicarboxylato- $k^2O,N,O'$ ) copper (II)) nitrate pentahydrate :**

L'unité asymétrique  $[\text{Cu}(\text{pydc})(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})0.5\text{H}] 5\text{H}_2\text{O}$  est formée par un ion cuivrique  $\text{Cu}(\text{II})$  chélaté par une molécule d'acide dipicolinique dianionique, une molécule de la 2,2'-bipyridine et une molécule d'eau. On note la présence de la moitié d'un atome d'hydrogène sur un centre d'inversion et cinq molécules d'eau de solvation (**Fig.15**).



**Figure 15 :** L'unité asymétrique du complexe (II)  
(L'anion nitrate n'apparaît pas car l'option "Squeeze" a été employé au moment de la résolution de la structure)

Cette unité asymétrique permet de générer le complexe dinucléaire ponté par un atome d'hydrogène de formule  $[\text{Cu}(\text{pydc})(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})\text{H}(\text{H}_2\text{O})(2,2\text{-bipy})(\text{pydc})\text{Cu}] 5\text{H}_2\text{O}$  via la forte liaison hydrogène symétrique  $\text{O}\dots\text{H}\dots\text{O}$  (**Fig.16**), avec des distances  $\text{O3}\dots\text{H03}$  de  $1.23(3)\text{Å}$  et  $\text{O3}\dots\text{O3}^{\text{ii}}$  de  $2.453(2)\text{Å}$  ( $ii: -x, -y+1, -z+2$ ). Ces métriques placent cette interaction parmi les interactions fortement covalentes, et proches des plus fortes connues pour ce type qui ont une distance limite  $\text{O}\dots\text{O}$  de  $2.454\text{ Å}$  [83]. L'angle  $\text{D}\dots\text{H}\dots\text{A}$  est une symétrie imposée à  $180$ . Ces distances et angle de liaison sont comparable à ceux relevés de la littérature [84].

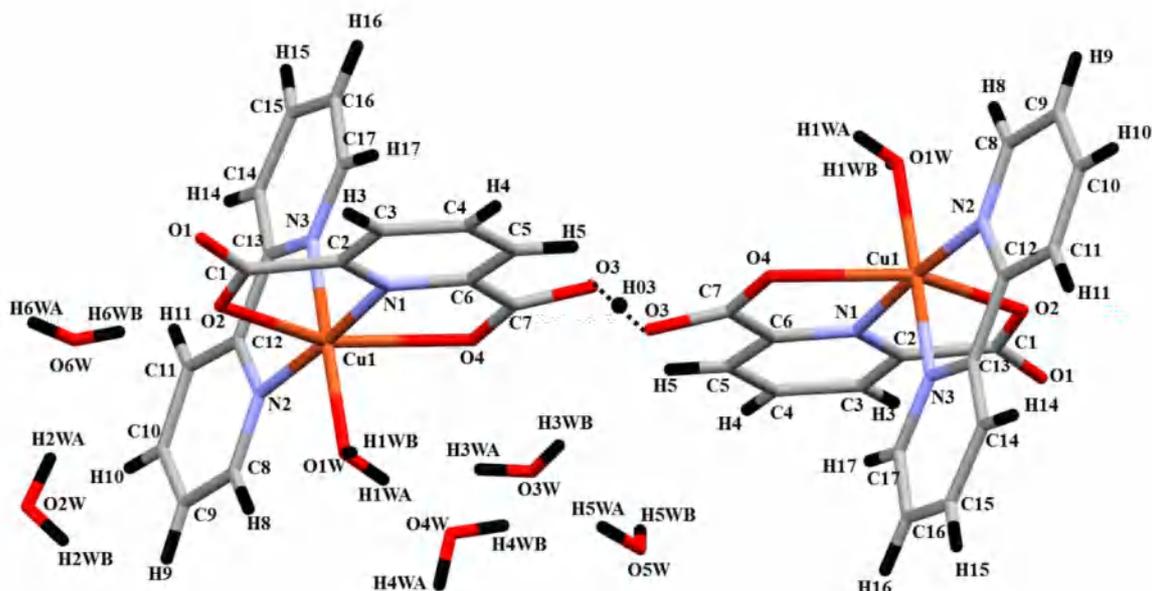


Figure 16 : Structure du complexe (II)

Le co-ligand présente le mode de coordination bidentate chélate syn syn ( $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ ), via les deux atomes d'azote N2 et N3 (Fig.17). Contrairement au complexe (I), dans ce deuxième complexe le ligand est dianionique c'est-à-dire doublement déprotoné ( $\text{pydc}^{2-}$ ), il adopte un mode de coordination tridentate chélate syn syn syn ( $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1, \eta^1$ ) dans lequel l'ion cuivrique est lié aux atomes d'azote N1 et d'oxygène O2 et O4 avec une délocalisation au niveau de l'ion dicarboxylate (Tableau 6).

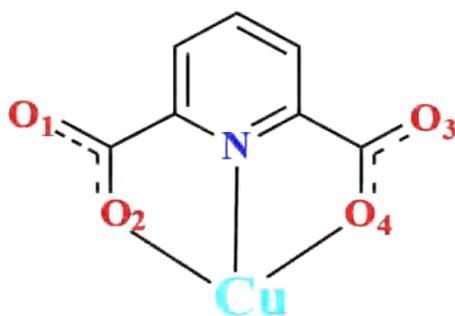


Figure 17: Mode de coordination du ligand

Tableau 6 : Distances autour des groupements carboxylate

Distance (Å)			
C1-O1	1.2613(19)	C7-O3	1.284(2)
C1-O2	1.245(2)	C7-O4	1.228(2)

L'angle dièdre entre les plans passant par le ligand dianionique (pydc)<sup>2-</sup> et le co-ligand (2,2-bipy) est de 88.08(4)°, ce qui montre qu'ils sont pratiquement perpendiculaires entre eux (Fig.18).

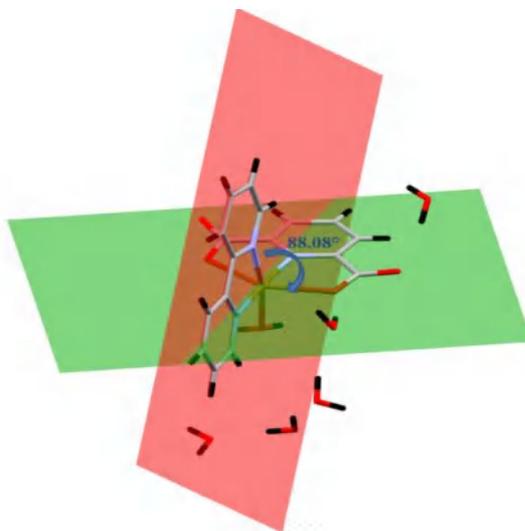


Figure 18 : Angle dièdre entre le ligand et le co-ligand.

Dans ce monomère, le cuivre (II) qui occupe une position générale adopte une géométrie octaédrique déformée [CuN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>], où les deux atomes d'oxygène O2 et O4 du ligand dianionique (pydc)<sup>2-</sup> occupent une position axiale avec des distances Cu1-O2=2.3137(12) Å et Cu1-O4=2.3833(14) Å. Le plan équatorial est formé par trois atomes d'azote et un atome d'oxygène de la molécule d'eau de coordination (Fig.19), avec des distances comprises entre 1.9886(2) et 2.0334(14)Å (Tableau 7). Les distances Cu-N et Cu-O ainsi que les angles de liaison de la sphère de coordination sont en accord avec celles observées dans la littérature [54].

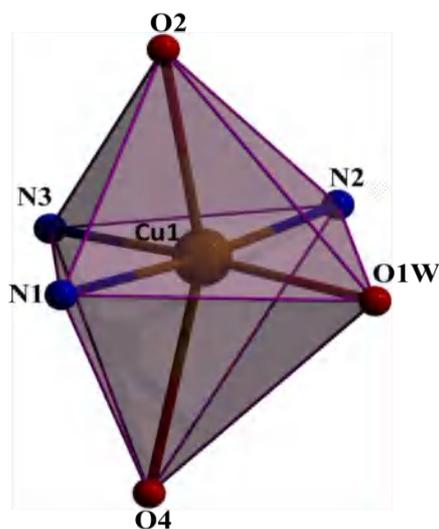
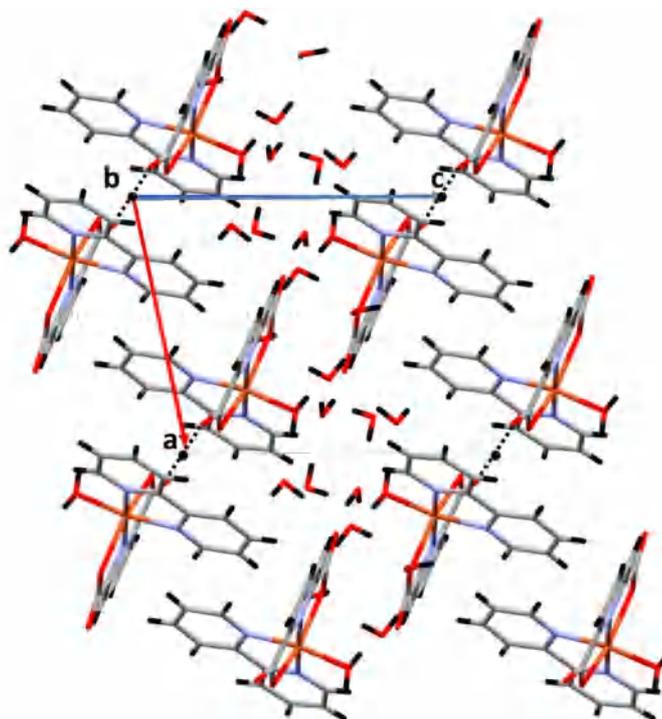


Figure 19: Polyèdre de coordination, autour du centre métallique.

**Tableau 7 :** Distances et angles de liaison de la sphère de coordination du complexe (II).

Distances (Å)					
Cu1-N2	1.9945(16)	Cu1-N1	2.0335(14)	Cu1-N3	2.0002(14)
Cu1-O4	2.3833(14)	Cu1-O2	2.3137(12)	Cu1-O1W	1.9888(2)
Angles (°)					
O1W-Cu1-O2	93.44(3)	O2-Cu1-O4	149.31(5)	O4-Cu1-N1	74.44(5)
O1W-Cu1-O4	88.42(3)	O2-Cu1-N1	74.92(5)	O4-Cu1-N2	109.97(5)
O1W-Cu1-N1	90.45(4)	O2-Cu1-N2	100.64(5)	N2-Cu1-N3	81.41(6)
O1W-Cu1-N2	90.70(4)	O2-Cu1-N3	94.52(5)	N1-Cu1-N3	97.95(6)
O1W-Cu1-N3	169.69(4)	O4-Cu1-N3	88.07(5)	N1-Cu1-N2	175.47(6)

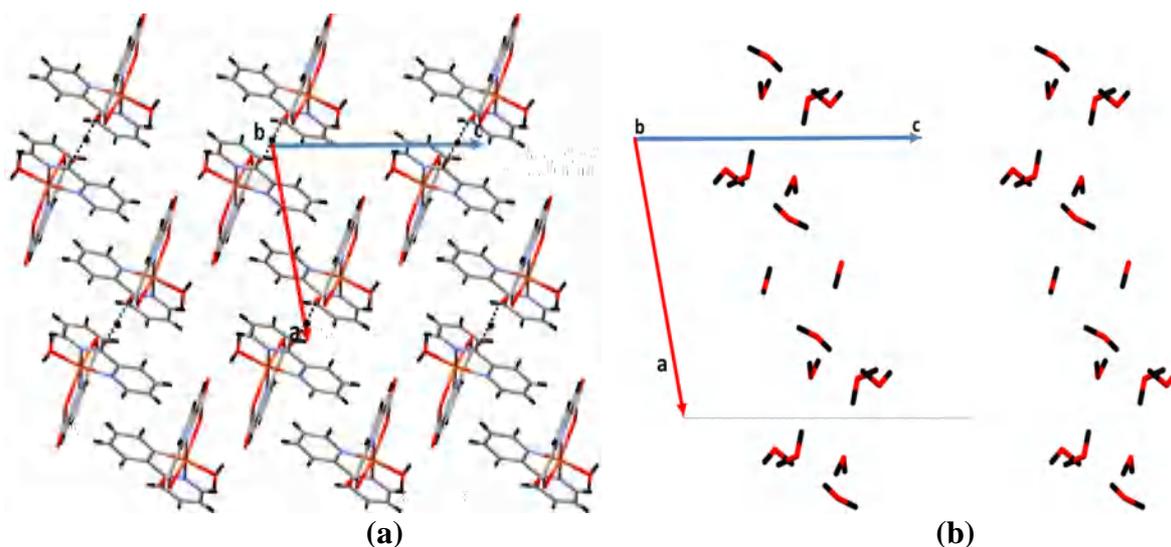
L'empilement cristallin est formé par un enchaînement le long de l'axe  $\vec{b}$  de couches mixtes dimères et molécules d'eau de solvatation (**Fig.20**).



**Figure 20:** Empilement cristallin du complexe (II)

Chaque couche est formée par un enchaînement de:

- ✓ Files dimériques qui se déploient le long de la rangée [10-1] (**Fig.21a**).
- ✓ Molécules d'eau de solvatation qui s'enfilent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $c = 1/2$  (**Fig.21b**).



**Figure 21** : Enchainement des différentes entités

La cohésion dans le cristal est renforcée par plus de seize liaisons hydrogène. Suivant la structure finale retenue, on note l'existence de onze liaisons hydrogène de type O-H...O et cinq de type C-H...O, qui sont établies entre les différentes entités (**tableau 8**).

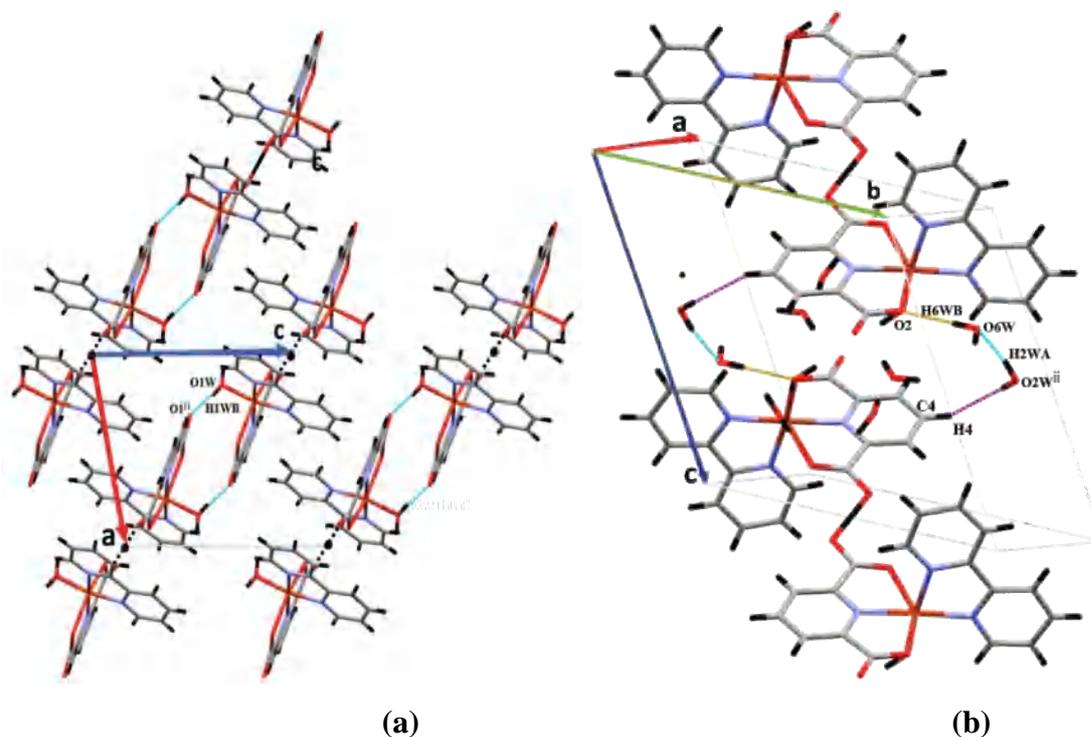
**Tableau 8** : Liaisons hydrogènes du complexe (II).

D—H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(°)
O1W-H1WA...O4W	0.838(15)	1.805(14)	2.6287 (17)	167(2)
O1W-H1WB...O1 <sup>ii</sup>	0.832(18)	1.904(18)	2.7299 (12)	171.8(19)
O5W-H5WA...O3W	0.84(2)	1.88(2)	2.713 (2)	171(4)
O2W-H2WA...O6W	0.85(2)	1.95(3)	2.770 (2)	162(3)
O2W-H2WB...O5W <sup>iv</sup>	0.85(2)	1.88(2)	2.729 (3)	176(3)
O3W-H3WB...O2W <sup>v</sup>	0.85(3)	1.94(3)	2.779 (3)	168(3)
O3W-H3WA...O1 <sup>i</sup>	0.85(3)	2.00(4)	2.843 (3)	172(3)
O4W-H4WB...O1 <sup>vi</sup>	0.84(3)	2.01(3)	2.837 (2)	167(2)
O6W-H6WB...O2	0.84(2)	1.95(2)	2.797 (2)	177(2)
O6W-H6WA...O2W <sup>iii</sup>	0.843(18)	1.955(19)	2.796 (2)	175(2)
O3-H03...O3 <sup>i</sup>	1.23(3)	1.23(3)	2.453(2)	180
C11-H11...O4 <sup>vii</sup>	0.93	2.560	3.194 (2)	126
C4-H4...O2W <sup>ii</sup>	0.93	2.649	3.521(2)	156.34
C14-H14...O4W <sup>vii</sup>	0.93	2.640	3.480(2)	150.48
C15-H15...O2 <sup>viii</sup>	0.93	2.680	3.480(2)	144.69
C16-H16...O6W <sup>viii</sup>	0.93	2.686	3.430(3)	137.56

**Codes de symétrie** : (i)  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (v)  $x, y+1, z$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $-x, -y, -z+2$ ; (viii)  $-x+1, -y, -z+2$ .

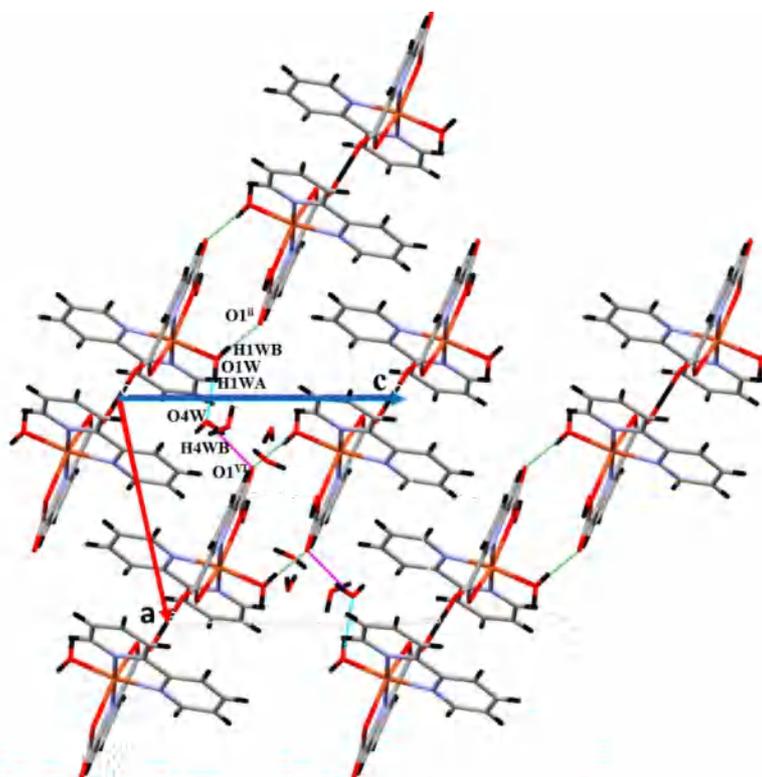
Les entités dimériques appartenant à la même file sont liées entre elles via :

- La liaison hydrogène O1W-H1WB...O1<sup>ii</sup> formant des chaînes infinies (**Fig.22a**).
- La combinaison des liaisons hydrogène O6W-H6WB...O2, O2W-H2WA...O6W et C4-H4...O2W<sup>ii</sup> (**Fig.22b**).



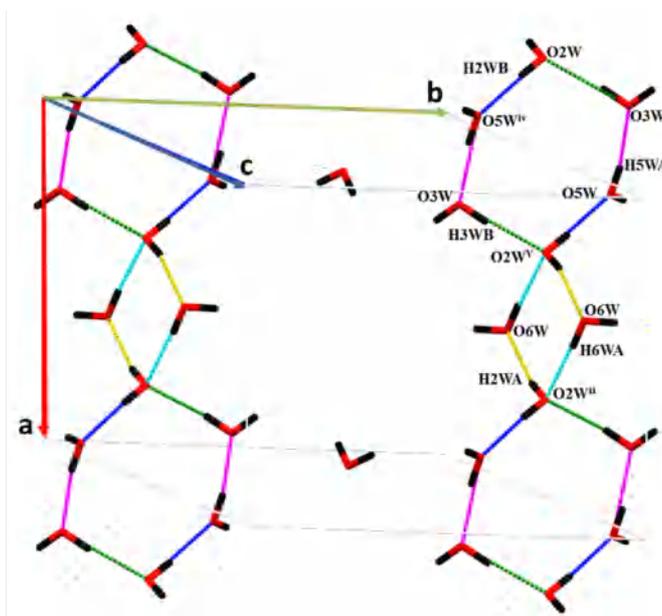
**Figure 22:** La jonction entre les entités dimériques appartenant à la même file.

La jonction entre les files dimériques adjacentes est assurée par la combinaison des liaisons hydrogène  $O1W-H1WA \cdots O4W$ ,  $O4W-H4WB \cdots O1^{vi}$  et  $O1W-H1WB \cdots O1^{ii}$  via la molécule d'eau de coordination et une molécule d'eau de solvation, générant ainsi un réseau bidimensionnel (Fig.23).



**Figure 23 :** Jonction entre les files dimériques.

On note que les molécules d'eau de solvation O2W, O3W, O5W et O6W qui s'enfilent le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $c = 1/2$  sont liées entre elles via la combinaison de liaisons hydrogène fortes de type O-H...O (**Fig.24**).



**Figure 24** : La jonction entre les molécules d'eau de solvation.

La jonction entre les couches dimériques est assurée via :

- La liaison C15-H15...O2<sup>viii</sup>
- La combinaison des liaisons hydrogène fortes O4W-H4WB...O1<sup>vi</sup>, O1W-H1WB...O1<sup>ii</sup> et faible C14-H14...O4W<sup>vii</sup>
- La combinaison de la liaison hydrogène forte O2W-H2WA...O6W et faibles C4-H4...O2W<sup>ii</sup> et C16-H16...O6W<sup>viii</sup>
- La combinaison de la liaison hydrogène forte O6W-H6WB...O2 et faible C16-H16...O6W<sup>viii</sup>

Toutes ces liaisons génèrent un réseau tridimensionnel (**Fig.25**)

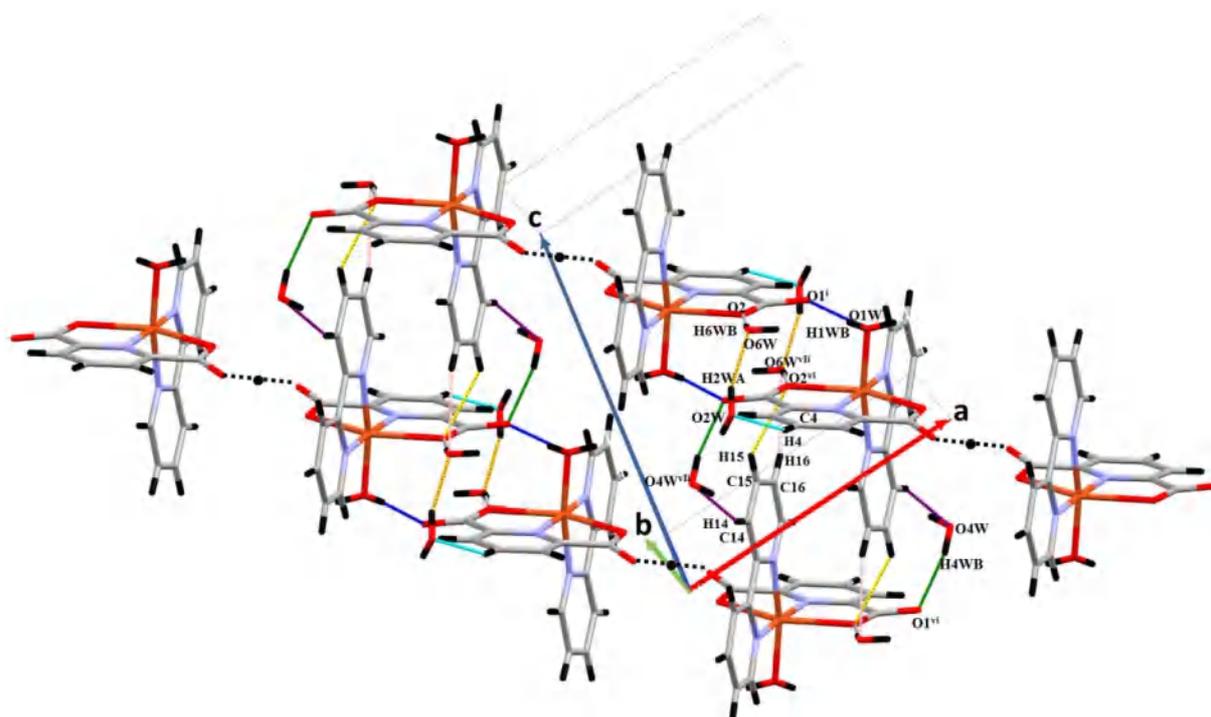
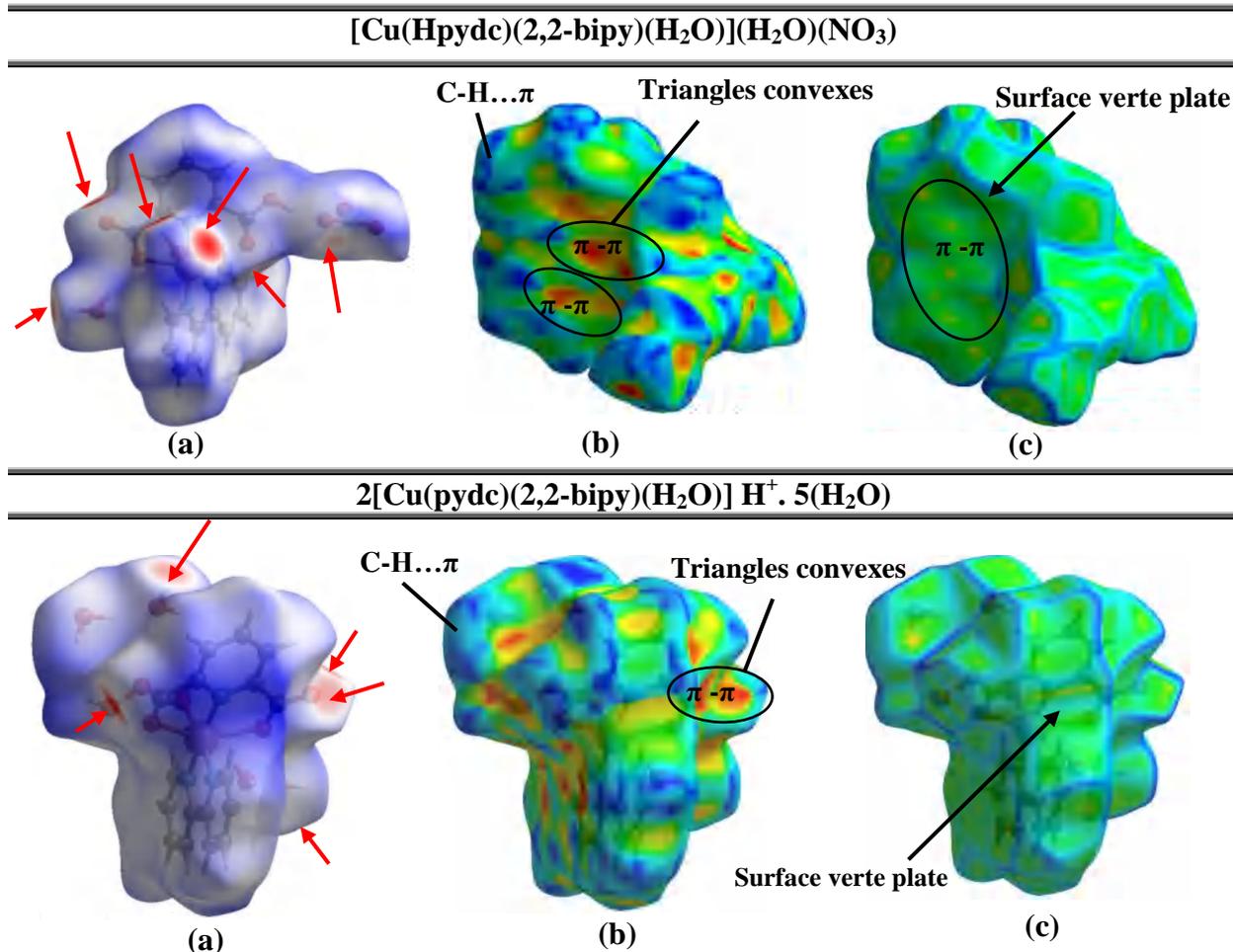


Figure 25 : Jonction entre les couches dimériques.

### V-3- Analyse des surfaces Hirshfeld (HS) des composés (I) et (II)

L'analyse des surfaces Hirshfeld comprenant la surface moléculaire dépeinte en modes  $d_{norm}$ , «Shape index» et «Curvedness» ainsi qu' l'empreinte digitales 2D ont été générées en utilisant le logiciel «CrystalExplorer 17» pour les deux complexes étudiés, dans le but d'évaluer et confirmer les interactions intermoléculaires déjà discutés et de fournir également des données quantitatives sur leurs contributions. Les surfaces  $d_{norm}$  ont été représentées sur une plage de couleur de -0.686 à 1.330 et -0.702 à 2.174 respectivement pour les composés (I) et (II) (Fig.26a), avec des zones rouges d'intensité variable, qui sont attribuées à des contacts intermoléculaires rapprochés indiquant les positions des atomes donneurs et accepteurs d'hydrogène des deux complexes.

Les surfaces dépeintes en mode shape index et curvedness pour les deux complexes, confirment la présence d'interaction  $\pi \dots \pi$  stacking avec des triangles convexes bleu-rouge sur la surface en shape index (Fig.26b) et une surface plate en curvedness (Fig.26c).



**Figure 26:** Surface Hirshfeld dépeinte en mode  $d_{\text{norm}}$ , Shape index et Curvedness des deux complexes

Les empreintes 2DFPs des interactions les plus importantes des deux complexes sont représentées sur la figure 27a. Le graphique illustré sur la figure 27b, représente les contacts H-O/O-H des deux composés. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O-H...O et C-H...O. Elles ont la contribution la plus importante de la surface Hirshfeld totale avec un pourcentage de 43.5% pour le composé (I) et 30.8% pour le composé (II). Le graphique exposé sur la figure 27c, représente les contacts H...H où le complexe (I) et (II) présentent respectivement une contribution de 24.2% et 50.80%. Les contacts C...H/H...C des deux composés ayant une contribution de 15% et 8.1% respectivement pour le complexe (I) et (II), présentent les interactions de type C-H... $\pi$  (Fig.27d). Les interactions  $\pi$ ... $\pi$  stacking qui sont de type C...C, représentent 7.3% et de 5.7% de la surface d'Hirshfeld respectivement pour les deux complexes (I) et (II) (Fig.27e).

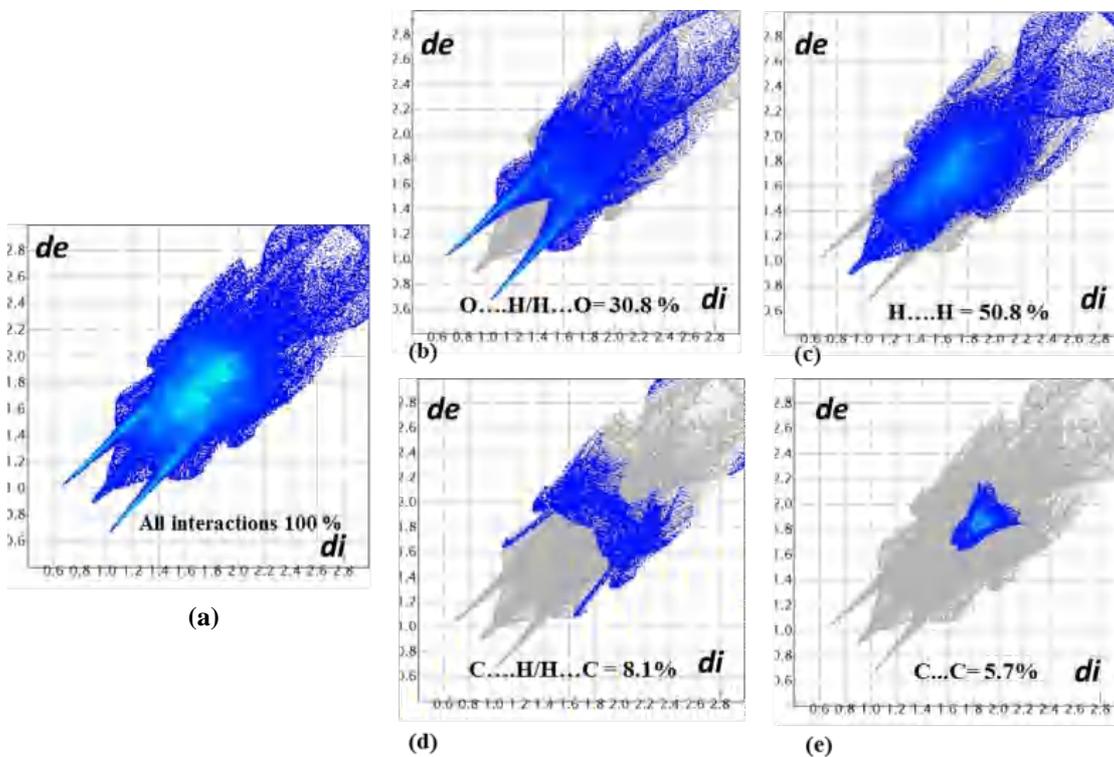
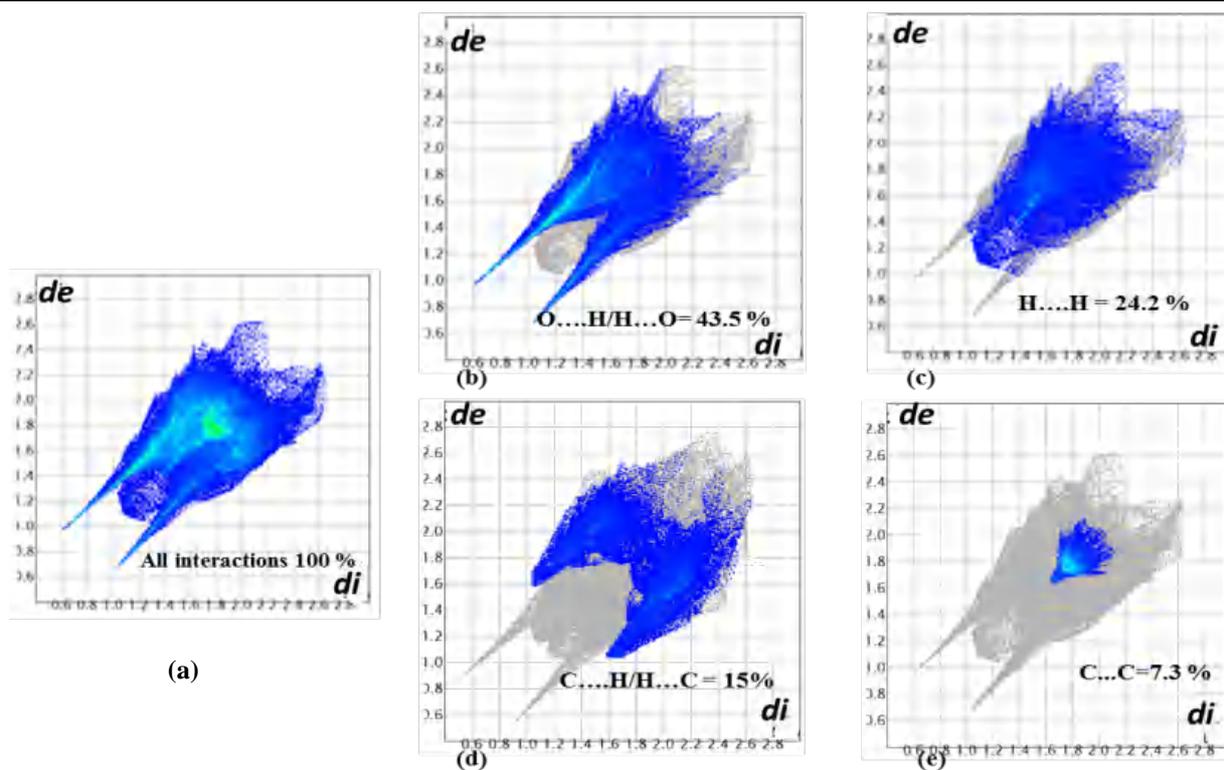
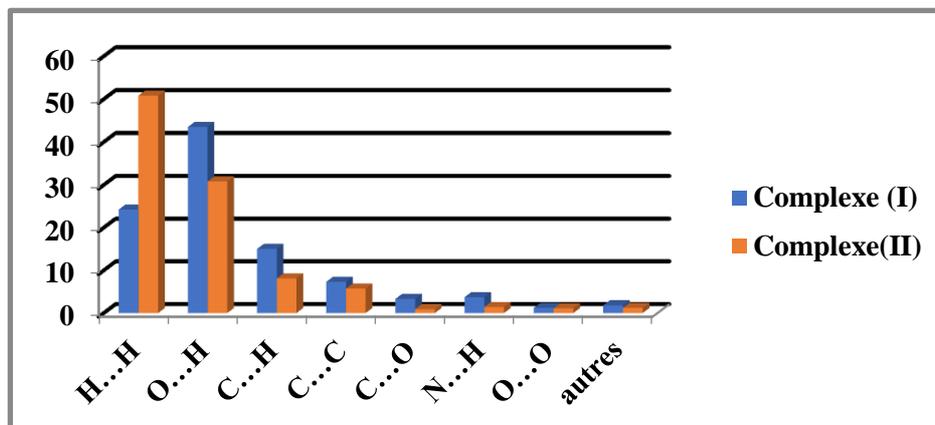


Figure 27: Graphe de l'empreinte Digitale 2D-FPs des différents contacts.

L'histogramme en 3D (**Fig.28**) résume les pourcentages de contribution à la surface d'Hirshfeld de tous les contacts présents dans les deux complexes.



**Figure 28:** Taux de contribution des différents contacts intermoléculaires de la surface totale Hirshfeld des deux complexes

## VI- Étude des propriétés de la luminescence :

Les mesures de la luminescence du ligand acide dipicolinique ( $H_2pydc$ ) et des deux complexes étudiés ont été effectuées en solution éthanolique sur un spectrophotomètre à luminescence, à température ambiante, au Centre de Recherche en Biotechnologie Constantine (CRBt). La solution étudiée avec une concentration de  $10^{-3}$  mol/l pour le ligand et les deux complexes, est placée dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1cm. L'enregistrement des spectres d'excitation et de l'émission a été effectué avec un slit de 10nm. Les spectres d'émission (**Fig.29**) ont été obtenus en mesurant la luminescence émise aux différentes longueurs d'onde d'émission, en excitant avec une longueur d'onde fixe. L'analyse de la luminescence du ligand  $H_2pydc$  et des deux complexes, montre que lors de l'excitation à :

- 288nm, le ligand libre présente une émission maximale à 602 nm. Cette forte émission de la lumière orange est attribuée à un transfert de charge de type  $\pi-n^*$  [85].
- 391nm et à 225nm, les complexes **I** et **II** présentent respectivement une émission maximale à 776nm et à 542nm. Par rapport au ligand libre, on observe un décalage bathochromique de 174nm de la bande d'émission vers le rouge du premier complexe et un décalage hypsochrome de 61 nm vers le vert du deuxième complexe. Cela indique que l'émission de ces deux complexes peut provenir d'une transition de charge de type LMTC ou MLTC entre le ligand et les ions cuivriques [85].

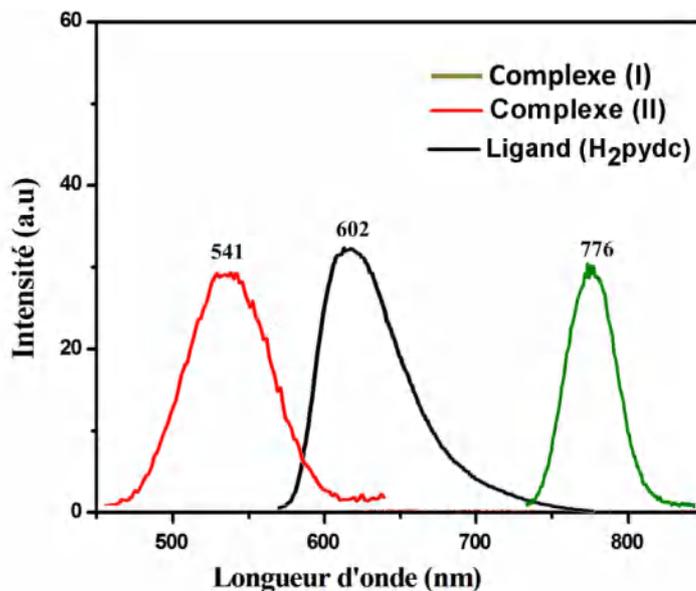


Figure 29 : Spectres d'émission du ligand et des deux complexes

## VII- Propriétés biologique :

### VII-1. Activité antibactérienne :

Ces dernières décennies on a pu constater l'apparition de nouvelles bactéries suite aux différents agents pathogènes qui ont développé des phénomènes de résistance. Pour pallier à ce problème, de nombreux chercheurs essayent de développer de nouvelles molécules à activité thérapeutique potentielle en suivant différentes méthodes de synthèse. Pour une thérapie adéquate, il est nécessaire de déterminer l'efficacité antibactérienne au profit de ces organismes pathogènes, en indiquant d'une part à quels agents un germe pathogène est le plus sensible et la dose adéquate d'autre part [86].

Afin de mettre en évidence l'activité antibactérienne, multiples méthodologies sont utilisées. Ceci est dû principalement à l'insolubilité dans les milieux aqueux de certains composés qui sont souvent utilisés en microbiologie [87]. L'utilisation de l'une des deux principales méthodes qui sont «la diffusion» et «la dilution», dépend de l'objectif de l'étude menée.

#### VII-1 -1. Identification de l'activité antibactérienne :

L'évaluation de l'effet antibactérien du ligand H<sub>2</sub>pydc et des deux complexes (I) et (II) synthétisés est testée *in vitro* par la mesure de leurs zones d'inhibition en utilisant la méthode de diffusion sur disque, qui représente l'antibiogramme standard, puis par la détermination de leur concentration minimale inhibitrice (CMI) pour les composés ayant montré une activité par l'antibiogramme standard. L'évaluation de l'activité antibactérienne a été faite contre

quatre souches référentielles de l'American type culture collection (ATCC) qui constituent d'excellents modèles pour la recherche des effets antibactériens. Ces souches ont été fournies par le laboratoire de bactériologie du CRBT Constantine, il s'agit de:

- Deux bactéries à Gram positif : *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 et *Listeria monocytogenes* ATCC 3515.
- Deux bactéries à Gram négatif : *Escherichia coli* ATCC 25922 et *Salmonella* Typhimurium ATCC 19585.

➤ **Mode opératoire :**

L'étude de l'activité antibactérienne a été effectuée dans le DMSO qui représente un solvant stérile, ne favorisant pas la croissance des bactéries [88]. Pour obtenir les solutions mères du ligand H<sub>2</sub>pydc et des deux complexes à une concentration finale de 20 mg/ml, nous avons dissous 20 mg de chaque composé dans 1ml de solvant (DMSO). Des dilutions semi-logarithmiques ont été réalisées à partir de la solution mère. Des concentrations intermédiaires allant de 10 mg/ml à 5 mg/ml ont été obtenues, et 15 ml d'agar gélose Mueller Hinton en surfusion ont été coulés dans les boîtes de Pétri, après refroidissement et solidification sur la paillasse. 100 µl de chaque suspension bactérienne de concentration d'environ 10<sup>8</sup> CFU/ml préparée à partir de culture jeune ont été étalés à la surface du milieu gélosé à l'aide d'un râtelier. Ensuite, à l'aide d'une pince stérile, des disques stériles d'environ 6 mm ont été pris, puis 10 µl de chaque composé testé à différentes concentrations (20 mg/ml, 10 mg/ml et 5 mg/ml) ont été imprégnés et déposés sur la gélose. Le contrôle positif qui a été utilisé est un antibiotique (la gentamicine (10 µg/disque)) et le solvant (DMSO) a été utilisé comme témoin négatif suivi d'une incubation à 37°C pendant 24 heures pour toutes les souches. Chaque essai a été réalisé en triplicata [89]. Pour obtenir des valeurs de déviation standard moyenne (S.D). Chaque boîte de Pétri comprend cinq disques dont trois ont été imprégnés du même composé préparés, et les deux autres servent comme des disques de contrôle. Après le temps d'incubation, les diamètres des zones d'inhibition produites par les composés testés ont été mesurés en (mm) et comparés à ceux obtenus avec l'antibiotique standard.

La lecture a été faite en calculant le rayon de la zone d'inhibition entourant chaque disque en utilisant une règle, en mesurant la moyenne de deux diamètres perpendiculaires passant par le milieu du disque. L'essai a été effectué en triplicata pour chaque souche.

➤ **La méthode de détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) :**

La Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) permet de connaître la bactériostase et la bactéricidie d'un antibiotique pour une bactérie donnée. La CMI est la concentration antibactérienne la plus faible pour laquelle la croissance des bactéries n'est plus visible pendant 24h d'incubation dans un milieu de croissance spécifique à 37°C, in vitro.

À l'exception de quelques antibiotiques (phosphomycine, mécilinamide), la méthode de prédilection pour la détermination de la CMI est la micro-dilution dans un milieu liquide. Cette méthode est réalisée en microplaque de 96 puits à fond en U.

**VII-1-2. Résultats et discussion de l'activité antibactérienne :**

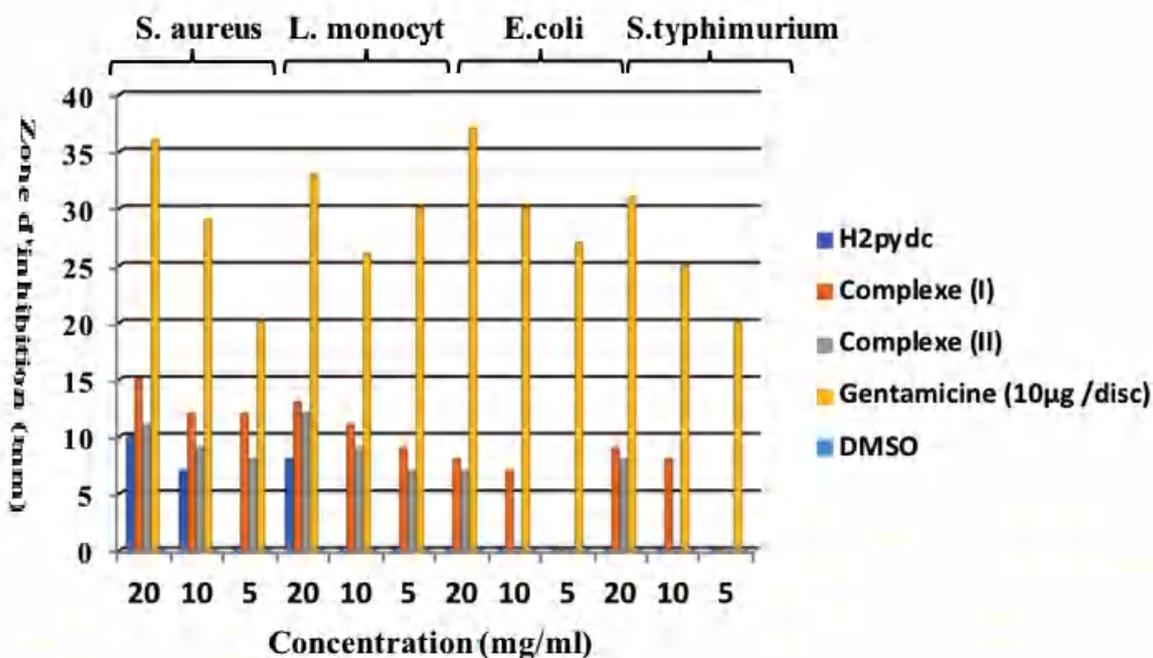
Les détails des résultats du potentiel antibactérien selon la méthode de diffusion sur disque du ligand H<sub>2</sub>pydc et des deux complexes synthétisés vis-à-vis de quatre souches référentielles sont regroupés dans le **Tableau 9**. Les valeurs indiquées sont les moyennes de trois mesures. L'action inhibitrice se traduit par l'apparition d'une zone d'inhibition claire autour des disques de papier imprégné par les composés testés, qui indique la présence d'une activité antibactérienne, leur représentation graphique est montrée sur la figure ci-dessous (**Fig.30**). L'échelle d'estimation de l'activité antibactérienne est donnée par Barros et collaborateur [90]. Ils ont classé les diamètres des zones d'inhibition (D) de la croissance microbienne en 5 classes :

- ✓ Très fortement inhibitrice :  $D \geq 15$  mm.
- ✓ Fortement inhibitrice :  $12 \text{ mm} \leq D \leq 15$  mm.
- ✓ Modérément inhibitrice :  $10 \text{ mm} \leq D \leq 11.9$ mm.
- ✓ Légèrement inhibitrice :  $7 \text{ mm} \leq D \leq 9.9$  mm.
- ✓ Non inhibitrice :  $D < 7$

**Tableau 9** : Diamètres des zones d'inhibition (mm) du ligand H<sub>2</sub>pydc et des deux complexes testés vis-à-vis des bactéries à Gram négatif et positif.

	Diamètre de la zone d'inhibition (mm)											
	Gram positif						Gram négatif					
	S. aureus			L. monocyt			E.coli			S.Typhi		
Concentration (mg/ml)	20	10	5	20	10	5	20	10	5	20	10	5
H <sub>2</sub> pydc	10	7	NA	8	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Complexe (I)	15	12	12	13	11	9	8	7	NA	9	8	NA
Complexe (II)	11	9	8	12	9	7	7	NA	NA	8	NA	NA
Gentamicine (10µg /disc)	36	29	20	33	26	30	37	30	27	31	25	20
DMSO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Toutes les données sont les moyennes des mesures en triple. NA: non actif



**Figure 30:** Activité antibactérienne du ligand H<sub>2</sub>pydc et des deux complexes (I) et (II) contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif en fonction de leur concentration.

Les zones d'inhibition obtenues ont montré une activité antibactérienne forte et modérée pour les complexes contre les souches bactériennes testées, le Gentamicine (10 µg/disque) a été utilisée comme contrôle positif et le DMSO comme contrôle négatif. Les résultats antibactériens ont montré que :

- ✓ Le ligand (H<sub>2</sub>pydc) a montré une activité légèrement inhibitrice sur les souches à gram positif et il n'a aucune activité vis-à-vis des souches à gram négatif avec une concentration plus faible ou égale à 20 mg/ml.
- ✓ Les deux complexes testés ont montré une activité antibactérienne forte et modérée sur les bactéries à gram positif et légèrement inhibitrice pour les bactéries à gram négatif.
- ✓ Le complexe (I) a révélé une activité antibactérienne forte et modérée sur l'ensemble des souches bactériennes à gram positif testées avec des diamètres d'inhibition respectives de 12 à 15 mm pour la Staphylococcus aureus (S. aureus) et de 9 à 13 mm pour la Listeria monocytogenes (L.monocyt) avec des concentrations de 5 à 20 mg/ml respectivement.
- ✓ Le complexe (II) est jugée modérément actif contre la souche Staphylococcus aureus (S. aureus), les concentrations de 5 à 20 mg/ml ont donné des diamètres d'inhibition de 8 à 11 mm respectivement, et contre la souche Listeria monocytogenes

(L.monocyt) avec les mêmes concentrations a donné un diamètre de 7 et 12 mm respectivement.

Les structures des composés testés semblaient être les principaux facteurs influençant l'activité antibactérienne. La variation de l'efficacité des différents complexes contre les différents organismes dépend des différences soit de la perméabilité des cellules des microbes, soit des ribosomes de cellules microbiennes [91]. Une recherche bibliographique a révélé que les activités antibactériennes in vitro des complexes métalliques à base du cuivre (II) ont généralement une activité plus élevée par rapport à celle du ligand contre les souches testées, ceci est due à l'effet des ions métalliques sur le processus cellulaire normal [92].

La complexation réduit considérablement la polarité de l'ion métallique en raison du partage partiel de sa charge positive avec les groupes donneurs, la délocalisation électronique dans cet anneau formé par le mode de coordination chélate augmente également la nature lipophile de l'atome métallique central, qui favorise par la suite sa pénétration à travers les couches lipidiques de la membrane cellulaire [93].

En comparant les résultats des zones d'inhibitions des deux complexes synthétisés avec l'antibiotique Gentamicine (10µg/disque), on constate que les complexes synthétisés présentent une activité inhibitrice acceptable vis-à-vis des souches testées.

La détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) pour les deux complexes de coordination ayant montré une activité antibactérienne est rapportée sur le **tableau 10**.

**Tableau 10** : CMI du ligand H<sub>2</sub>pydc et des deux complexes (I), (II) vis-à-vis des bactéries à Gram négatif et positif.

	CMI (mg/ mL)		
	H <sub>2</sub> pydc	Complexe (I)	Complexe (II)
<b>Staphylococcus aureus</b>	10	5	AN
<b>Listeria monocytogenes</b>	20	5	10
<b>Escherichia coli</b>	AN	20	AN
<b>Salmonella Typhimurium</b>	AN	10	AN

AN : Activité nulle.

Les CMI du ligand H<sub>2</sub>pydc et des deux complexes (I) et (II) sur les bactéries à gram positif et négatif montrent que :

- ✓ Le ligand H<sub>2</sub>pydc présente une CMI que pour les souches à gram positif avec une CMI= 20 et 10 mg/mL pour *Listeria monocytogenes* et la *Staphylococcus* respectivement.

- ✓ Le complexe (I) est le plus actif sur toutes les souches testées avec une CMI de 5 mg/mL sur les souches à gram positif et le seul qui présente une concentration minimale inhibitrice vis-à-vis des souches à gram négatif avec une CMI= 10 et 20 mg/mL pour la *Salmonella Typhimurium* et *Escherichia coli* respectivement.
- ✓ En particulier sur la souche *Listeria monocytogenes*, le complexe (II) montre une seule concentration minimale inhibitrice de 10 mg/ mL qui est meilleur que celle du ligand H<sub>2</sub>pydc.

## VII-2- L'activité antidiabétique :

### VII-2-1- Évaluation de l'activité inhibitrice de l' $\alpha$ -amylase in vitro des deux complexes (I) et (II) :

Dans cette étude, un essai d'inhibition de l'enzyme alpha-amylase des deux complexe (I) et (II) ont été effectués au laboratoire de biochimie au CRBT Constantine à l'aide de la technique iode/iodure de potassium (IKI) (Méthode de coloration iodique d'amidon), élaboré par Xiao et ces collaborateurs [94] en y apportant quelques modifications par la détermination des concentrations inhibitrices **CI<sub>50</sub>** par rapport au standard l'acarbose en se basant sur la capacité d'une substance à inhiber cette enzyme. 25  $\mu$ l de chaque dilution des différents composés ayant montré une activité antibactérienne ont été déposés dans les puis le la microplaque. 50 $\mu$ l de la solution d' $\alpha$ -amylase ont été ajoutés et laisser incuber la plaque pendant 10 min à 37°C. Par la suite 50  $\mu$ l d'amidon ont été rajoutés, en incubant encore une fois la plaque dans les mêmes conditions. Enfin 25  $\mu$ l d'HCl suivie de 100  $\mu$ l IKI ont été rajoutés puis lancer directement la lecture à 630 nm, utilisant un lecteur de microplaque. Toutes les réactions ont été mesurées en triple dans un volume de 400 $\mu$ l. Le pourcentage d'inhibition est calculé selon l'équation suivante:

$$\%INH = \frac{1 - [(Ac - Aps) - (As - Ab)]}{(Ac - Aps)}$$

**Ac** = Absorbance [Amidon + IKI + HCl + volume du solvant Ps + Vol tampon Enzyme]

**Aps** = Absorbance [Enzyme + Amidon + IKI + HCL+ Vol de solvant de Ps].

**As** = Absorbance [Enzyme + Ps+ Amidon + IKI + HCl].

**Ab**= Absorbance [Ps + IKI + 125 $\mu$ l de tampon].

D'après les résultats obtenus (**Tableau 11**), on remarque que le complexe (II) ne présente aucun effet inhibiteur sur l'activité de l' $\alpha$ -amylase par contre le complexe (I) exerce une forte activité, et présente des pourcentages progressifs qui augmentent en fonction de

l'augmentation de concentration dans le milieu réactionnel. Le pourcentage d'inhibition le plus élevé est d'environ 64.61%, à la concentration de 400 µg/mL, ce taux d'inhibition est meilleur que celui du standard « acarbose », 53.05%.

De plus on note que la concentration inhibitrice de 50 % de l'activité enzymatique (IC<sub>50</sub>) du composé (I) est calculée et mentionnée dans le tableau 11. Les résultats trouvés, montrent une forte activité inhibitrice pour le produit synthétisé avec une faible valeur IC<sub>50</sub> (95.12 µg/ml ) comparé avec celle du standard utilisé, l'acarbose (IC<sub>50</sub> = 365.93 µg/ml).

**Tableau 11 :** Inhibition de l'α-amylase par les deux complexes (I) et (II).

Concentration en µg/ml	% d'inhibition de l'α-amylase							IC <sub>50</sub> (µg/ml)
	6.25	12.5	25	50	100	200	400	
Complexe (I)	NA	NA	15.37±1.20	21.77±0.55	33.79±3.23	53.93±4.19	64.61±0.66	95.12±0.88
Complexe (II)	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Concentration en µg/ml	62.5	125	250	500	1000	2000	4000	IC <sub>50</sub> (µg/ml)
Acarbose	7.76±0.17	8.08±0.30	9.46±0.11	10.70±0.96	31.81±2.89	37.21±3.54	53.05±1.59	3650.93±10.70

NA : Non actif

### VIII-Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons rapporté la synthèse par voie aqueuse, la caractérisation par spectroscopie IR, la diffraction des RX sur mono cristal de deux complexes à base de cuivre (II) avec le ligand acide pyridine-2,6-dicarboxylique. Nous avons présenté aussi dans ce chapitre l'investigation des propriétés de la luminescence des deux complexes ainsi que les résultats et l'interprétation de l'activité antibactérienne et enzymatique.

Le premier complexe étudié: aqua (2,2'-bipyridine-k<sup>2</sup>N,N') (pyridine-2,6-dicarboxylato-k<sup>2</sup>O,N,O') copper (II) nitrate hydrate (I), cristallise dans le groupe d'espace P $\bar{1}$  du système triclinique. Dans ce complexe l'atome de cuivre occupe une position générale avec une géométrie octaédrique légèrement déformé. L'empilement cristallin de ce complexe est décrit comme un enchainement de couches, dont la stabilité de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, C-H...O établies entre les différentes entités et des interactions intermoléculaire de type  $\pi$ ... $\pi$  stacking, assurant ainsi la tridimensionnalité du cristal. L'analyse de surface d'Hirshfeld a confirmé l'existence des contacts H...H et O...H avec une contribution de 24.2% 43.5%. Les mesures des propriétés luminescence ont montré que ce composé présente une forte émission de la lumière rouge avec une émission maximal de  $\lambda_{\text{max}} = 776$  nm. L'évaluation de l'activité antibactérienne de ce

complexe a révélé une activité antibactérienne forte et modérée sur l'ensemble des souches bactériennes à gram positif testées. Ce complexe présente une activité antidiabétique très importante in vitro contre l' $\alpha$ -amylase considéré comme un enzyme important dans la digestion des glucides et par conséquent dans la régulation de la glycémie postprandiale.

Le deuxième complexe (II) étudié est hydrogen bis (aqua (2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ ) (pyridine-2,6-dicarboxylato- $k^2O,N,O'$ ) copper (II)) nitrate pentahydrate, il cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  du système triclinique. Dans ce complexe l'atome de cuivre occupe une position générale avec une géométrie octaédrique déformée. L'empilement cristallin du complexe est décrit comme un enchainement de couches mixtes dimères et molécules d'eau de solvation, dont la stabilité de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O et C-H...O assurant ainsi la tridimensionnalité du cristal. L'analyse de surface d'Hirshfeld a confirmé l'existence des contacts H...H et O...H avec une contribution de 50.8 % et 30.8 %. Les mesures de la luminescence ont montré que ce composé présente une forte émission de la lumière verte, avec une émission maximale de  $\lambda_{\max}=541$  nm. L'évaluation de l'activité antibactérienne du complexe (II) a révélé qu'il est modérément actif contre les souches bactériennes à gram positif testées. Ce complexe ne présente aucune activité antidiabétique.

## Références

- [1] Xie, J. R.-H., Smith, V.H. Jr., and Allen, R.E. *Chem. Phys.* 2006, 322, 254-268, doi:10.1016/j.chemphys.2005.08.040, (b) Powell, J. F., Stronge, R.E. *Biochem. J.* 1953, 54, 205-209, doi: 10.1042/bj0540205.
- [2] Okabe, N., Oya, N. *Acta. Cryst.* 2000, C56, 305-307, doi: 10.1107/S0108270100012786.
- [3] (a) Khan, S., Nami, S. A., Siddiqi, K., Husain, E., Naseem, I. J. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2009, 72, 421-428, doi: 10.1016/j.saa.2008.10.001; (b) Buffle, J., Mota A. M., Goncalves, M. L. S. *Electroanal. Chem.* 1987, 233-235; (c) Davies, C., Hartley R. D., and Lawson, G. J. *J. Chromatogr.*, 1965, 18, 47-52, doi:10.1016/S0021-9673(01)80318-6.
- [4] Griggs, D.L., Hedden, P., Temple-Smith, K.E., Rademacher., W. *Phytochem.* 1991, 30, 2513, doi:10.1016/0031-9422(91)85091-d
- [5] Kirillova, M.V, Da Silva, M.F.C.G., Kirillov, A.M., Da Silva, J.J.R.F., Pombeiro, A.J.L. *Inorg. Chim. Acta.* 2007, 360, 506–512, doi: 10.1016/j.ica.2006.07.087
- [6] US FDA (Rockville, MD 20857 USA), *Fed. Regist.* 1989, 54, 21938.
- [7] Schwarzer, H. (*Peroxid-Chemie G.m.b.H.*), *Ger. O<sup>†</sup>en.*, 2 629 081 (Cl. CO2B3/08), 12/1/1978, *Appl.* 29/6/1976.
- [8] Hitotoshi, S et al. (Kyowa Fermentation Industry Co., Ltd.) *Jpn. Pat.*, 71 42 571 (Cl A 231, A 61k, C 07c), 16/12/1971, *Appl.* 68 61 840 30/8/1968.
- [9] (a) Nonneman, A. J., Elder, T., Farmer, B., Butterfield, A. *Biochem. Arch.* 1988, 4, 209; (b) Foster, A. C., Collins, J. F., Schwarcz, R. *Neuropharmacology*, 1983, 22, 1331-1342, doi :10.1016/0028-3908(83)90221-6; (c) Birley, S., Collins, J. F., Perkins, M. N., Stone, T. W. *J. Pharmac.*, 1982, 77, 7-12, doi: 10.1111/j.1476- 5381.1982.tb09262.x.
- [10] Tissier, C., Agoutin, M. J. *Electroanal. Chem.*, 1973, 47, 499-508, doi :10.1016/S0022-0728(73)80202-5.
- [11] Zhong, W. W., Di, Y.-Y., Dou, J. M. *J. Therm Anal Calorim.* 2014, 115, 2527–2533, doi:10.1007/s10973-013-3614-1.
- [12] (a) Demir, S., Çepni, H. M., Hołyńska, M., Kavanoz, M., Yilmaz, F., Zorlu, Y. *Coord. Chem.* 2017, 70, 3422-3433, doi:10.1080/00958972.2017.1393071; (b) Najafpour, M.M., McKee, V. *Catal. Commun.* 2010, 11, 1032-1035, doi: 10.1016/j.catcom.2010.04.016; (c) Kanai, Y. *Analyst.* 1990, 115, 809-812, doi:10.1039/AN9901500809; (d) Barela, T. D., Sherry, A. D. *A. Anal, Biochem.* 1976, 17, 351-352, doi: 10.1016/S0003-2697(76)80004-8
- [13] Ferraro, S., Passamonti, P., Bartocci, V., Pucciarelli, F. *J. Chem Soc, Faraday Trans.* 1997, 93, 289-294, doi: 10.1039/a603798d.
- [14] (a) Das, B., Baruah, J.B. *Inorg. Chim. Acta.* 2010, 1479-1487, doi: 10.1016/j.ica.2010.01.025; (b) Das, B., Baruah, J.B. *Polyhedron.* 2012, 31, 361-367, doi: 10.1016/j.poly.2011.09.039; (c) Ghosh, S.K., Ribas, J., Bharadwaj, P.K. *Cryst.Eng.Comm.* 2004, 6, 250-256,

- doi:10.1039/b407571d; **(d)** Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Alfi, N., Aghabozorg, H., Gharamaleki, J.A., Beyramabadi, S.A., Khavasi, H.R., Salimi, A.R., Shokrollahi, A., Aghaei, R., Karami, E. *Struct. Chem.* 2011, 22, 1365-1377, doi:10.1007/s11224-011-9829-5; **(e)** Parent, A.R., Vedachalam, S., Landee, C.P. Turnbull, M.M. *J. Coord. Chem.* 2008, 61, 93- 108, doi :10.1080/00958970701732808; **(f)** Prasad, T.K., Rajasekharan, M.V. *Polyhedron.* 2007, 26, 1364-1372, doi: 10.1016/j.poly.2006.11.029; **(g)** Wu, J. *Cryst. Res. Technol.* 2008, 43, 1097-1100, doi: 10.1016/j.poly.2006.11.029; **(h)** Wu, J. *Synth. React. Inorg. Met.Org. Nano Met. Chem.* 2009, 39, 566-569, doi:10.1080/15533170903327901; **(i)** Yenikaya, C., Buyukkidan, N., Sari, M., Kesli, R., Ilkimen, H., Bulbul, M., Buyukgungor, O.J. *Coord. Chem.* 2011, 64, 3353-3365, doi:10.1080/00958972.2011.620608; **(j)** Zhang, G.C., Chen, S.P., Yang, Q., Gao, S.L. *Thermochim.Acta.* 2011, 518, 66–71, doi: 10.1016/j.tca.2011.02.008.
- [15] **(a)** Jiang, Y. S., Li, G. H., Tian, Y., Liao, Z. L., Chen, J. S. *Inorg. Chem Commun.* 2006, 9, 595-598. **(b)** Norkus, E., Stalnionienė, I., Crans, D. C. *Heteroatom. Chem.* 2003, 14, 625-632, doi: 10.1002/hc.10203.
- [16] **(a)** Mirzaei, M., Aghabozorg, H., Eshtiagh-Hosseini, H. *J Iran Chem Soc.* 2011, 580–607, doi: 10.1007/BF03245890 ;**(b)** Soleimannejad, J., Aghabozorg, H., Sheshmani, S. *Acta Cryst E.* 2010, 66, 411- 412, doi: 10.1107/S1600536810008597; **(c)** Aghabozorg, H., Roshan, L., Firoozi, N., Bagheri, S., Ghorbani, Z., Kalami, S., Mirzaei, M., Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Aghaei, R., Ghadermazi, M. *Struct Chem.* 2010, 21, 701-714, doi:10.1007/s11224-010-9600-3; **(d)** Yeşilel, O.Z, Mutlu, A., Bu`yu`kgu`ngo`r, O. *Polyhedron.* 2009, 28, 437-444, doi: 10.1016/j.poly.2008.11.044; **(e)** Tabatabaee, M., Aghabozorg, H., Attar Gharamaleki, J., Sharif, M. A. *Acta Cryst E.* 2009, 65, 473-474, doi: 10.1107/S1600536809011110; **(f)** Wang, F. Q., Zheng, X. J., & Sun, Y. X. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009, 30, 264-266; **(g)** Aghabozorg, H., Manteghi, F., Sheshmani, S. *J Iran Chem. Soc.* 2008, 5, 184-227, doi:10.1007/bf03246111.
- [17] Meggers, E., Holland, P. L., Tolman, W.B., Romesberg, F.E., Schultz, P.G. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 10714-10715, doi: 10.1021/ja0025806.
- [18] **(a)** Rodriguez-Ramos, M. M., Wilker, J. J., *J. Biol. Inorg. Chem.* 2010, 15, 629-639, doi: 10.1007/s00775-010-0630-5; **(b)** Wu, X., Schultz, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 12497-12515, doi: 10.1021/ja9026067; **(c)** Liu, C., Wang. *Dalton Trans.*, 2009, 227-239, doi: 10.1039/B811616D; **(d)** Levine, L. A., Williams, M. E. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2009, 13, 669-677, doi: 10.1016/j.cbpa.2009.09.004; **(e)** Tanaka, K., Clever, G. H., Takezawa, Y., Yamada, Y., Kaul, C., Shinoya, M., Carell, T. *Nat. Nanotechnol.* 2006, 1, 190-194, doi: 10.1038/nnano.2006.141; **(f)** Franzini, R. M., Watson, R. M., Patra, G. K., Breece, R. M., Tierney, D. L., Hendrich, M. P., Achim, C. *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9798-9811, doi: 10.1021/ic0609610.
- [19] Groves, J.T., Kady, I.O. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 3868-3872, doi: 10.1021/ic00070a017.
- [20] Cameron, B.R., Darkes, M.C., Baird, I.R., Skerlj, R.T., Santucci, Z.L. Fricker, S.P. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 4102-4120, doi: 10.1021/ic020283r.

- [21] Yang, L., Crans, D. C., Miller, S. M., la Cour, A., Anderson, O. P., Kaszynski, P. M., Willsky, G. R. *Inorg Chem.* 2002, 41, 4859-4871, doi: 10.1021/ic020062l.
- [22] Siddiqi, Z. A., Khalid, M., Kumar, S., Shahid, M., Noor, S. *Eur J Med Chem.* 2010, 45, 264-269, doi :10.1016/j.ejmech.2009.10.005.
- [23] Crans, D. C., Yang, L., Jakusch, T., Kiss, T. *Inorg.chem.* 2000. 39, 4409-4416, doi:10.1021/ic9908367.
- [24] (a) Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Karrabi, Z., Molčanov, K., Eydizadeh, E., Mague, J. T., Frontera, A. *Cryst.Eng.Comm.* 2014, 16, 5352-5363, doi: 10.1039/C4CE00325J; (b) Sheshmani, S., Soleimannejad, J., Ghadermazi, M., Shamsipur, M., Ghanbari, M., Motieian, E., Arab Fashapoyeh, M. *J. Iran. Chem. Soc.* 2013. 10, 817-829, doi: 10.1007/s13738-012-0217-x; (c) Kazemi, S. H., Eshtiagh-Hosseini, H., Mirzaei, M. *Comput. Theor. Chem.* 2013, 1004, 69-75, doi: 10.1016/j.comptc.2012.10.024; (d) Yenikaya, C., Büyükkidan, N., Sari, M., Keşli, R., İlkimen, H., Bülbül, M., Büyükgüngör, O. 2011. *J. Coord. Chem.*, 64, 3353-3365, doi:10.1080/00958972.2011.620608
- [25] Cambridge Structural Database (CSD) 2023.
- [26] (a) Uhrecký, R., Pavlik, J., Růžičková, Z., Dlháň, L., Koman, M., Boča, R. *J.Mol. Struct.* 2014, 1076, 10-19, doi: 10.1016/J.Molstruc.2014.07.037.(b) İlkimen, H., Yenikaya, C., Sari, M., Bülbül, M., Tunca, E., Süzen, Y. *Polyhedron.* 2013, 61, 56-64, doi:10.1016/J.Poly.2013.05.040.
- [27] Iqbal, M., Ahmad, I., Ali, S., Muhammad, N., Ahmed, S., Sohail, M. *Polyhedron.* 2013, 50, 524-531. doi:10.1016/j.poly.2012.11.037.
- [28] (a) Martin, N. P., Volkringer, C., Henry, N., Duval, S., Mara, D., Van Deun, R. *Cryst. Grow. Desi.* 2018, 18, 2165-2179, doi: 10.1021/Acs.Cgd.7b01617; (b) Cai, M., Gao, X., Chen, J. *J. Mol. Struct.* 2015, 1086, 93-98, doi: 10.1016/J.Molstruc.2014.12.039; (c) Mistri, S., Zangrando, E., Manna, S. C. *Inorg. Chim. Acta.* 2013, 405, 33-338; doi: 10.1016/j.ica.2013.06.019.
- [29] Wen, L.-L., Dang, D.-B., Duan, C.-Y., Li, Y.-Z., Tian, Z.-F., Meng, Q.-J. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 7161-7170, doi: 10.1021/Ic0509985.
- [30] Thirumurugan, A., Li, W., Cheetham, A. K. *Dalt. Transactions.* 2012, 41, 4126-4134, doi: 10.1039/C2dt12330d.
- [31] Suku, S., Ravindran, R.J. *Mol. Struct.* 2021, 1226, 129314, doi: 10.1016/J.Molstruc.2020.129314.
- [32] Trivedi, M., Nagarajan, R., Kumar, A., Rath, N. P. *J. Organomet. Chem.* 2010, 695, 1722-1728, doi: 10.1016/J.Jorganchem.2010.04.020.
- [33] (a) Swamy, G.Y.S.K., Sivanarayanan, P., Sridhar, B., Joshi, L.R. *J. Coord. Chem.* 2016, 1-16, doi: 10.1080/00958972.2016.1175558; (b) İlkimen, H., Yenikaya, C., Sari, M., Bülbül, M., Tunca, E., Süzen, Y. *Polyhedron.* 2013, 61, 56-64, doi: 10.1016/j.poly.2013.05.040; (c) Boerner, L.J., Zaleski, J. M. *Opin. Chem. Biol.* 2005, 9, 135-144, doi: 10.1016/j.cbpa.2005.02.010; (d) Gonzalez-Baró, A. C., Castellano, E. E., Piro, O. E., Parajón-Costa, B. S., *Polyhedron.* 2005, 24,

- 49-55, doi: 10.1016/j.poly.2004.09.032 (e) Zhang, C. X., Lippard, S. J. *Chem. Biol.* 2003, 7, 481-489, doi: 10.1016/s1367-5931(03)00081-4; (f) Sakurai, H., Kojima, Y., Yoshikawa, Y., Kawabe, K., Yasui, H. *Coord. Chem. Rev.* 2002, 226, 187-198, doi: 10.1016/S0010-8545(01)00447-7; (g) Setlow, B., Setlow, P. *Appl. Environ. Microbiol.* 1993, 59, 640-651; (h) Waterbury, L.D., Serrato, C., Martinez, G.R. *Proc. West. Pharmacol. Soc.* 1989, 32, 9; (i) Bailey, G.F., Karp, S., Sacks, T.E. *J. Bacteriol.* 1965, 89, 984-987, doi: 10.1128/jb.89.4.984-987.1965.
- [34] (a) Nazlı, U., Alper Tolga, Ç., Fatih Mehmet, E., Gorkem, K., Ogunc, M., Merve, A., Gülbanu Koyundereli, Ç., Ertan, S. *J. Coord. Chem.* 2015, 68, 949-967, doi:10.1080/00958972.2014.1003371; (b) Etaiw, S. E. D. H., El-bendary, M. M. *Polyhedron.* 2015, 87, 383-389, doi: 10.1016/j.poly.2014.12.011; (c) Martak, F., Christanti, T. A. *J. Tech Sci.* 2014, 25, 13-17, doi: 10.12962/j20882033.v25i1.471; (d) Sinthuvanich, C., Veiga, A. S., Gupta, K., Gaspar, D., Blumenthal, R., Schneider, J. P. 2012, 134, 6210-6217, doi: 10.1021/ja210569f.
- [35] Uçar, İ., Tamer, Ö., Sarıboğa, B., Büyükgüngör, O. *Solid State Sci.* 2013, 15, 7-16, doi: 10.1016/J.Solidstatesciences.2012.09.011.
- [36] Xu, D., Xu, Y., Cheng, N., Zhou, X., Shi, Y., He, Q. *J. Coord. Chem.* 2010, 63, 2360-2369, doi: 10.1080/00958972.2010.499937.
- [37] Grützke, M., Zhao, T., Immel, T. A., Huhn, T. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 6697-6706, doi: 10.1021/Acs.Inorgchem.5b00690.x.
- [38] Ma, C., Li, J., Zhang, R., Wang, D. 2005. *Inorg. Chim. Acta*, 358, 4575-4580, doi: 10.1016/j.ica.2005.08.002.
- [39] (a) Martin, N. P., Volkringer, C., Henry, N., Duval, S., Mara, D., Van Deun, R., Loiseau, T. *Cryst. Growth Des.* 2018, 18, 2165-2179, doi: 10.1021/acs.cgd.7b01617; (b) Shakirova, O. G., Lavrenova, L. G., Korotaev, E. V., Kuratieva, N. V., Kolokolov, F. A., Burdukov, A. B. *J. Struct. Chem.* 2016, 57, 471-477, doi : 10.1134/S0022476616030082; (c) Zhao, X., Ye, X-P., Chang, L-M., Chen, C-J., Gao, J-Y., Yue, S-T., Cai, Y-P. *Inorg. Chem. Commun.* 2012, 25, 96, doi : 10.1016/j.inoche.2012.08.023; (d) Wang, X., Yang, Y. L., Wang, P., Li, L., Fan, R. Q., Cao, W. W., Liu, J. Y. *Dalton Trans.* 2012, 41, 10619, doi: 10.1039/c2dt30430a; (e) Safaei-Ghomi, J., Aghabozorg, H., Motyeian, E., Ghadermazi, M. *Acta Crystallogr., Sect.E:Struct.Rep.Online.* 2009, 65, 2-3, doi :10.1107/S1600536808039378; (f) Bhattacharyya, M. K., Bora, S. J., Das, B. K. *J.Chem. Crystal.* 2008, 38, 195-203.
- [40] (a) Najafpour, M. M., McKee, V. *Catal. Commun.* 2010, 11, 1032-1035, doi: 10.1016/j.catcom.2010.04.016; (b) Harrowfield, J. M., Shahverdizadeh, G. H., Soudi, A. A. *Supramol. Chem.* 2003, 15, 367-373, doi: 10.1080/1061027031000104897; (c) Starosta, W., Ptasiwicz-Bak, H., Leciejewicz, J. *J. Coord. Chem.* 2002, 55, 469-478, doi: 10.1080/00958970211909; (d) Laine, P., Gourdon, A., Launay, J. P., Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 5150-5155, doi: 10.1021/ic00125a011; (e) Chandra, S. K., Chakraborty, P.,

- Chakravorty, A. Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci. 1992, 104, 351-360, doi: 10.1007/BF02839544;
- [41] (a) Saljooghi, A. S., Rudbari, H. A., Nicolò, F., Zahmati, M., Mendi, F. D. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. 2012, 68, 830-831, doi: 10.1107/S1600536812022039; (b) Laine, P., Gourdon, A., Launay, J. P. Inorg. Chem. 1995, 34, 5138-5149, doi: 10.1021/ic00125a010.
- [42] (a) Cary, S. K., Galley, S. S., Marsh, M. L., Hobart, D. L., Baumbach, R. E., Cross, J. N., Stritzinger, J. T., Polinski, M. J., Maron, L., Albrecht-Schmitt, T. E. Nat. Chem. 2017, 9, 856-861, doi: 10.1038/nchem.2777; (b) Kukovec, B. M., Oliver, C. L. Polyhedron. 2012, 34, 46-55, doi: 10.1016/j.poly.2011.12.010; (c) Ma, C., Chen, C., Chen, F., Zhang, X., Zhu, H., Liu, Q., Liao, D., Li, L. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003, 76, 301-308, doi: 10.1246/bcsj.76.301.
- [43] (a) Chuasaard, T., Panyarat, K., Rodlamul, P., Chainok, K., Yimklan, S., Rujiwattra, A. Cryst. Growth. Des. 2017, 17, 1045-1054, doi: 10.1021/acs.cgd.6b01389; (b) Najafi, A., Mirzaei, M., Bauza, A., Mague, J. T., Frontera, A. Inorg. Chem. Commun. 2017, 83, 24-26, doi: 10.1016/j.inoche.2017.05.029; (c) Chuasaard, T., Panyarat, K., Rodlamul, P., Chainok, K., Yimklan, S., Rujiwattra, A. Cryst. Growth. Des. 2017, 17, 1045-1054, doi: 10.1021/acs.cgd.6b01389; (d) Etaiw, S. E. H., El-Bendary, M. M., Abdelazim, H. Russ. Coord.Chem. 2017, 43, 320-330, doi: 10.1134/S1070328417050013; (e) Sharif, S., Sahin, O., Khan, B., Khan, I. U. J. Coord. Chem. 2015, 68, 2725-2738, doi: 10.1080/00958972.2015.1056739; (f) Sharif, S., Khan, I. U., Sahin, O., Ahmad, S., Buyukgungor, O., Ali, S. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2012, 22, 1165-1173, doi: 10.1007/s10904-012-9715-7; (g) Das, M. C., Ghosh, S.K., Sanudo, E. C., Bharadwaj, P. K. Dalton Trans. 2009, 9, 1644, doi: 10.1039/b814066a.
- [44] (a) Hakimi, M., Motieyan, E., Bertolotti, F., Marabello, D., Rodrigues, V. H. N. J. Mol. Struct. 2015, 1099, 523-533, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.06.084; (b) Cary, S. K., Vasiliu, M., Baumbach, R. E., Stritzinger, J. T., Green, T. D., Diefenbach, K., Cross, J. N., Knappenberger, K. L., Liu, G., Silver, M. A., Eugene DePrince, A., Polinski, M. J., Van Cleve, S. M., House, J. H., Kikugawa, N., Gallagher, A., Arico, A. A., Dixon, D. A., Albrecht-Schmitt, T. E. Nat. Commun. 2015, 6, 6827, doi: 10.1038/ncomms7827; (c) Aghabozorg, H., Omidvar, S., Mirzaei, M., Notash, B. Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct. 2011, 226, 123-125, doi: 10.1524/ncrs.2011.0057; (d) Aghabozorg, H., Khazaie, Z., Agah, A. A., Saemi, M., Notash, B. Acta Cryst. 2011, E67, 982-983, doi: 10.1107/S160053681102438x; (e) Aghabozorg, H., Gholizadeh, A., Mirzaei, M., Notash, B. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. 2011, 67, 379-380, doi: 10.1107/S160053681100674X; (f) Yuste, C., Ramos Silva, M., Ghadermazi, M., Feizi, F., Motieyan, E. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. 2010, 66, 1643-1644, doi: 10.1107/s1600536810048191.

- [45] (a) Kuang, D.-Z., Yu J.-X., Feng, Y.-L., Zhu, X.-M., Jiang, W.-J., Zhang, F.-X. *Wuji Huaxue Xuebao. Chin. J. Inorg. Chem.* 2018, 34, 1035. doi: 10.11862/CJIC.2018.111; (b) Ghadermazi, M., Derikvand, Z., Mahmoudiazar, Z., Shahnejat, E., Rudbari, H. A., Bruno, G., Shokrollahie, A., Nasiri, S., Naderi, P. M. *J. Coord. Chem.* 2015, 68, 3982-4002. doi: 10.1080/00958972.2015.1079627; (c) Zebret, S., Besnard, C., Hamacek, J. *Acta Crystallographica Section E: Structure Report Online.* 2011, 67, 968-969, doi: 10.1107/S16 00536811024135; (d) Kwag, J. S., Lough, A. J., Kim, J. H. *J. Chem. Cryst.* 2011, 41, 1494-1500, doi: 10.1007/s10870-011-0129-0; (e) Santra, S., Das, B., Baruah, J. B. *J. Chem. Cryst.* 2011, 41, 1981-1987, doi: 10.1007/s10870-011-0187-3; (f) Yuan, X.-Q., Feng, M.-L., Li, J.-R., Huang, X.-Y. *Inorg. Chem. Commun.* 2010, 13, 1064-1068, doi: 10.1016/j.inoche.2010.06.01.
- [46] (a) Abdolmaleki, S., Ghadermazi, M., Ashengroph, M., Saffari, A., Sabzkohi, S. M. *Inorg. Chim. Acta.* 2018, 480, 70-82, doi: 10.1016/j.ica.2018.04.047; (b) Chihaoui, N., Hamdi, B., Salah, A. B., Zouari, R. *J. Phys. Chem. Biophys.* 2016, 6, 1-10, doi: 10.4172/2161-0398.1000216; (c) Reddy, P.G., Mamidi, N., Pradeep, C. P. *Cryst Eng Comm.* 2016, 18, 4272-4276, doi: 10.1039/C5CE02546J; (d) Feng, Y.-Q., Bi, D.-Q., Hu, Y.-L., Zhong, Z.-G., Guo, Y.-C. *Jiegou Huaxue Chin. J. Struct. Chem.* 2015, 34, 1598-1605, doi: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-0796; (e) Ghadermazi, M., Derikvand, Z., Zahedi, A., Shokrollahi, A., Nasiri, S., Rudbari, H. A. *Monatsh. Chem.* 2015, 146, 1257-1266, doi: 10.1007/s00706-014-1377-4; (f) Cary, S. K., Silver, M. A., Liu, G., Wang, J. C., Bogart, J. A., Stritzinger, J. T., Arico, A. A., Hanson, K., Schelter, E. J., Albrecht-Schmitt, T. E. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 11399-11404, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b02052.
- [47] Zhang, J., Khaskin, E., Anderson, N. P., Zavalij, P. Y., Vedernikov, A. N. *Chem Commun.* 2008, 31, 3625-3627. doi:10.1039/B803156H.
- [48] Wang, L., Duan, L., Xiao, D., Wang, E., Hu, C. *J. Coord. Chem.* 2004, 57, 1079-1087. doi:10.1080/00958970412331281773.
- [49] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Bauzá, A., Zarghami, S., Ballester, P., Mague, J. T., Frontera, A. *CrystEngComm.* 2014, 16, 6149-6158. doi:10.1039/C4CE00003J.
- [50] Thirumurugan, A., Li, W., Cheetham, A. K. *Dalt. Trans.* 2012, 41, 4126-4134. doi doi:10.1039/C2DT12330D.
- [51] Zou, J. P., Luo, S. L., Li, M. J., Tang, X. H., Xing, Q. J., Peng, Q., Guo, G. C. *Poly.* 2010, 29, 2674-2679. doi:10.1016/j.poly.2010.06.008.
- [52] Xiao-yang Zhao (2021) CSD Communication (Private Communication)
- [53] Wen, L. L., Dang, D. B., Duan, C. Y., Li, Y. Z., Tian, Z. F., Meng, Q. J. 2005. *Inorg. chem*, 44, 7161-7170. doi:10.1021/ic0509985.
- [54] Gao, H. L., Yi, L., Zhao, B., Zhao, X. Q., Cheng, P., Liao, D. Z., Yan, S. P. *Inorg. chem*, 45, 5980-5988. doi:10.1021/ic060550j

- [55] Wen, L. L., Dang, D. B., Duan, C. Y., Li, Y. Z., Tian, Z. F., & Meng, Q. J. *Inorg. chem*, 2005,44, 7161-7170. doi:10.1021/ic0509985.
- [56] Shaikh, N., Panja, A., Banerjee, P., Kubiak, M., Ciunik, Z., Puchalska, M., Vojtišek, P. *Inorg. Chim. Acta*. 2004. 357, 25-32. doi:10.1016/S0020-1693(03)00380-3.
- [57] Yang, L. R., Song, S., Shao, C. Y., Zhang, W., Zhang, H. M., Bu, Z. W., Ren, T. G. *Synthetic metals*. 2011. 161, 925-930. doi:10.1016/j.synthmet.2011.02.020
- [58] Cheng-Bing, Ma ; Chen, Changneng ; Qiutian , L ; Liao, Daizheng , Licun, Li . *Eur.J.Inorg.Chem*. 2003. 1227-1231. doi:10.1002/ejic.200390159.
- [59] M.Odoko, A.Kusano, N.Oya, N.Okabe.CSD Communication(Private Communication), 2001
- [60] Chen, Y., Gao, R., Zhao, X., Ruan, Z., Lin, J., & Liu, S. J. *Mol. Struct*, 2021, 1224, 129301. doi:10.1016/j.molstruc.2020.129301.
- [61] Xiaolong, W ; Li , Xijie ; Laijin, T ; *Met.Chem*. 2014,37,143
- [62] Han, G. X., Ji, J. W., Ma, Y., & Han, Z. B. *Z.Anorg.Allg.Chem*. 2010, 636, 218-2023, doi:10.1002/zaac.200900154.
- [63] De-zhong Zhu, Han-dong Yin, Chun-lin Ma. *Hecheng Huaxue (Chin) (Chin.J.Synth.Chem.)* 2002,10,253.
- [64] Prasad, T. K., Rajasekharan, M. V. *Inorg.Chim.Acta*, 2010. 363, 2971-2976. doi: 10.1016/j.ica.2010.03.070.
- [65] Zou, J. P., Dai, S. C., Guan, W. T., Yang, H. B., Feng, Y. F., Luo, X. B. *J.Coord.Chem*. 2012, 65,2877-2892.doi: 10.1080/00958972.2012.705282.
- [66] Xu, Z., Thompson, L. K., Miller, D. O. *Poly*. 2002, 21, 1715-1720. doi:10.1016/S0277-5387(02)01037-9
- [67] Jia-Cheng Yin, Tian-Zhu Qin, Chao Hu, Gui-Mei He,Bo-Wei Zhao, Chi Zhang, Juan Wang . *Mater.Lett*. 2017,197,221.
- [68] Chen, Y., Chen, W., Ju, Z., Gao, Q., Lei, T., Liu, W., Li, W. *Dal. Trans*, 2013. 42, 10495-10502. doi: 10.1039/C3DT51184G.
- [69] Sheshmani, S., Kheirollahi, P. D., Aghabozorg, H., Shokrollahi, A., Kickelbick, G., Shamsipur, M., Moghimi, A. *Z.Anorg.Allg.Chem*. 2005, 631, 3058-3065. doi:10.1002/zaac.200500225.
- [70] Cheng, P. Y., Chen, C. Y., Lee, H. M. *Inorg. Chim. Act*, 2009. 362, 1840-1846. doi: 10.1016/j.ica.2008.08.039.
- [71] Limburg, J., Brudvig, G. W., Crabtree, R. H. *J.Am.Chem.Soc*. 1997, 119, 2761-2762. doi: 10.1021/ja963899m.
- [72] Sheshmani, S., Ghadermazi, M., Motieyan, E., Shokrollahi, A., Malekhosseini, Z., Fashapoyeh, M. A. *J.Coord. Chem*, 2013,66, 3949-3969. doi: org/10.1080/00958972.2013.855306.

- [73] Demir, S., Çepni, H. M., Hołyńska, M., Kavanoz, M., Yilmaz, F., Zorlu, Y. J. *Coord. Chem*, 70, 3422-3433. doi: 10.1080/00958972.2017.1393071.
- [74] Prasad, T. K., Rajasekharan, M. V. *Inorg.Chem.* 2009, 48, 11543-11550. doi: 10.1021/ic901066v.
- [75] Hong, Z., Ran, J., Li, T., Chen, Y. J. *Mol. Struct*, 2016, 1121, 1-6. doi: 10.1016/j.molstruc.2016.05.050.
- [76] Prasad, T. K., Rajasekharan, M. V. *Inorg.Chim.Acta* ,363, 2971-2976. doi: 10.1016/j.ica.2010.03.070.
- [77] İlkimen, H., Yenikaya, C., Sarı, M., Bülbül, M., Tunca, E., Süzen, Y. *Polyhedron*. 2013, 61, 56- 64, doi:10.1016/J.Poly.2013.05.040.
- [78] Xie, J. R.H., Smith Jr, V. H., Allen, R. E. *Chem. Phy.* 2006, 322, 254-268, doi: 10.1016/J.Chemphys.2005.08.040.
- [79] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, 1986.
- [80] Spek, A. L. *Acta Cryst.* 2015, C71, 9-18, doi: 10.1107/S2053229614024929
- [81] (a) Shabbir, M., Akhter, Z., Ismail, H., And Mirza, B. *Mol. Struct.* 2017, Vol. 1146, 57-61, doi: 10.1016/J.Molstruc.2017.05.127; (b) Madha, K. M., Gurumoorthy, P., Antony, A., Ramalakshmi, N. *J.Mol. Struct.* 2017,1143, 478-486, doi: 10.1016/J.Molstruc.2017.04.115.
- [82] Steiner, P. T. *Angew. Chem. Int.* 2002, Ed. 41, 48-76, doi: 10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U
- [83] (a) Lazzarini, I.C., Carrella, L., Rentschler, E., Alborés, P. *Inorganica Chimica Acta*. 2016, 453, 692–696, doi : 10.1016/j.ica.2016.09.040; (b) Singh, D., and Jubaraj B. Baruah, J.B. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 3169–3180, doi: 10.1021/cg300342a, (c). Baca, S.G., Simonov, Y.A., Gdaniec, M., Gerbeleu, N., Filippova, I.G., Timco, G.A. *Inorg Chem Comm.* 2003, 6, 685–689, doi: 10.1016/S1387-7003(03)00083-2; (d) Sridhar, B., Srinivasan, N., and Rajaram, R. K. *Acta Cryst.* (2001). E57, o1004-o1006, doi: 10.1107/S1600536801015793 (e) Horan, C. J., Haney, P.E., Barnes, C.L., & Glaser, R. *Acta Cryst C.* 1993, 49, 1525-1528, doi: 10.1107/S0108270193001040
- [84] Zou, R.Q., Bu, X.H., Du, M., Sui, Y.X. *Mol. Struct.* 2004, 707, 11-15, doi: 10.1016/J.Molstruc.2004.05.0019.
- [85] (a) Prasad, T. K., Rajasekharan, M. V. *Inorg. Chim Acta*, 2010, 363, 2971-2976, doi: 10.1016/j.ica.2017.11.059; (b) Li, M., Xiang, J., Yuan, L., Wu, S., Chen, S. J. Sun. *Cryst. Grow. Desi*, 2006, 6, 2036-2040, doi: 10.1021/cg060042k.
- [86] (a) Di Santo, R., Costi, R., Forte, M., And Galeffi, C. Michigan Publishing, University Of Michigan Library, 2004, 181-195; (b) Velker, J., Roblin, J. P., Neels, A., Tesouro, A., Stoeckli-Evans, H., Klaerner, F.-G et Al. *Synlett*. 1999, 925-929, doi: 10.1055/s-1999-3093.

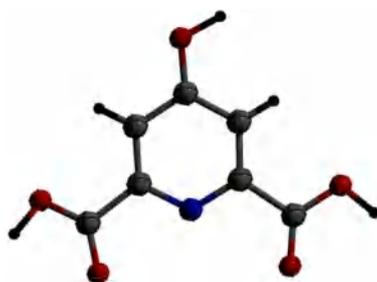
- [87] (a) Smith, M. D., Navilliat, P. L. *Microbio. Metho.* 1997, 28, 21-24, doi:10.1016/s0167-7012(96)00958-x; (b) Zaika, L. L. *J. Food. Safe.* 1988, 9, 97-118, doi: 10.1111/j.1745-4565.1988.tb00511.x.
- [88] (a) Perez, C. *Acta Biol Med Exp.* 1990, 15, 113-115; (b) Biemer, J. "*Ann. Clin. Lab. Sci.* 1973, 3, 135-140; (c) Collins, C. H., Lyne, P. M. *Microbiological Methods.* 1970, 3rd Edition.
- [89] Gulluce, M., Aslan, A., Sokmen, M., Sahin, F., Adiguzel, A., Agar, G. et Al. *Phytomedicine.* 2006, 13, 515-521, doi: 10.1016/J.Phymed.2005.09.008.
- [90] Barros, L. Ferreira., Queiros, M.-J. B., Ferreira, I. C., Baptista, P. *Food. Chem.* 2007, 103,413-419, doi: 10.1016/j.foodchem.2006.07.038.
- [91] Anacona, J., Rodriguez, J. L., Camus, J. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2014, 129, 96-102, doi: 10.1016/J.Saa.2014.03.019.
- [92] Sheikh, J., Juneja, H., Ingle, V., Ali, P., Hadda, T. B.J. *Saudi Chem. Soc.* 2013, 17, 269-276, doi:10.1016/J.Jscs.2011.04.004;
- [93] (a) Huang, J., Yinghao, X., Xiaoke, C., Dongfang, X., Yanming, X., Qizhuang, H.J. *Rare Earths.* 2012, 30, 586-591, doi :10.1016/S1002-0721(12)60095-7; (b) Siddiqi, Z. A., Khalid, M., Kumar, S., Shahid, M., Noor, S. *Eur. J. Med. Chem.* 2010, 45, 264-269, doi: 10.1016/J.Ejmech.2009.10.005; (c) Rosu, T., Pahontu, E., Maxim, C., Georgescu, R., Stanica, N., Almajan, G. L., and Al. *Polyhedron.* 2010, 29, 757-766, doi: 10.1016/j.poly.2009.10; (d) Belaid, S., Landreau, A., Djebbar, S., Benali-Baitich, O., Bouet, G., Bouchara, J.-P. *J. Inorg. Biochem.* 2008, 102, 63-69, doi: 10.1016/J.Jinorgbio.2007.07.001.
- [94] Xiao, Z., Storms, R., Tsang, A. *Anal. Biochem.* 351,146-148, doi:10.1016/J.Ab.2006.01.036

# CHAPITRE IV

**Synthèse, étude structurale et  
luminescence de deux nouveaux  
complexes à base de l'acide  
chélidamique**

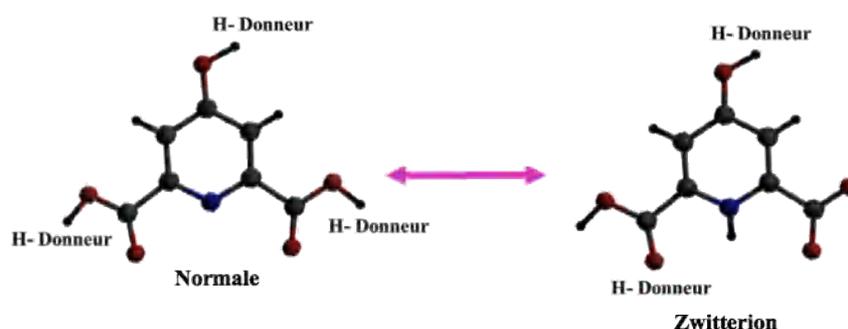
## I-Introduction :

L'acide chélidamique (4-hydroxy-pyridine-2,6-dicarboxylique acide) ( $H_2Chel$ ) est un acide organique hétérocyclique à squelette pyridinique (**Fig.1**). C'est un dicarboxylate multi-chélatant, qui a suscité un grand intérêt et a été utilisé dans de nombreux domaines scientifiques, tels que la biochimie, la chimie organique, la chimie médicale, la chimie analytique, l'électrocatalyse et même dans la recherche sur le VIH [1]. L'acide chélidamique est également l'un des inhibiteurs les plus puissants de la glutamate décarboxylase, avec un  $K_{je}$  de 33  $\mu M$  [2], il possède aussi une activité antibactérienne contre *Escherichia coli* [3].



**Figure 1** : Structure du ligand acide chélidamique ( $H_2chel$ )

L'acide chélidamique présente une forme zwitterionique (**Schéma 1**) dans la structure cristalline de l'acide chélidamique monohydrate ( $C_7H_5NO_5 \cdot H_2O$ ) [4], où un transfert de proton intramoléculaire s'effectue d'un groupement carboxylate au profit de la pyridine.



**Schéma 1** : La forme zwitterion de l'acide chélidamique

Une recherche bibliographique a mis en évidence que l'acide chélidamique qui a été recristalliser dans différents solvants, présente aussi deux formes zwitterions dans leurs structures cristallines, l'acide chélidamique méthanol ( $C_7H_5NO_5 \cdot CH_4O$ ), le diméthylammonium chelidamate, ( $C_2H_8N^+ \cdot C_7H_4NO_5^-$ ), et l'acide chélidamique diméthyl

sulfoxyde ( $C_7H_5NO_5$ ,  $C_2H_6OS$ ) [5]. On note cependant les configurations normale (N) et zwitterions (a) et (b) (Schéma 2), où un transfert de proton intramoléculaire au profit de la pyridine s'effectue soit d'un groupement carboxylate (a), soit du groupement hydroxyle (b). Ce qui va affecter les propriétés de coordination du ligand du fait du caractère  $sp^3$  de l'atome d'azote N sous forme céto pouvant modifier la planéité du groupement coordinateur ONO.

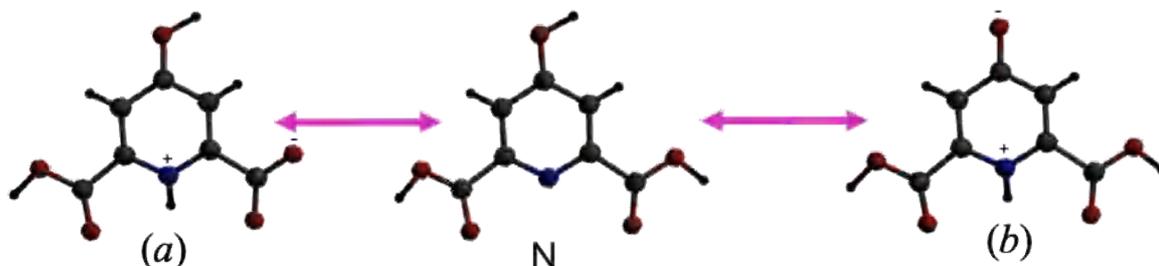


Schéma 2: Les deux formes zwitterions de l'acide chélidamique

On note que dans certains complexes de coordination, un transfert d'électrons (Schéma 3), s'effectue du ligand ( $H_2Chel$ ) vers des amines, où dans certains cas, les interactions non covalentes mise en jeu ont été étudié en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6].

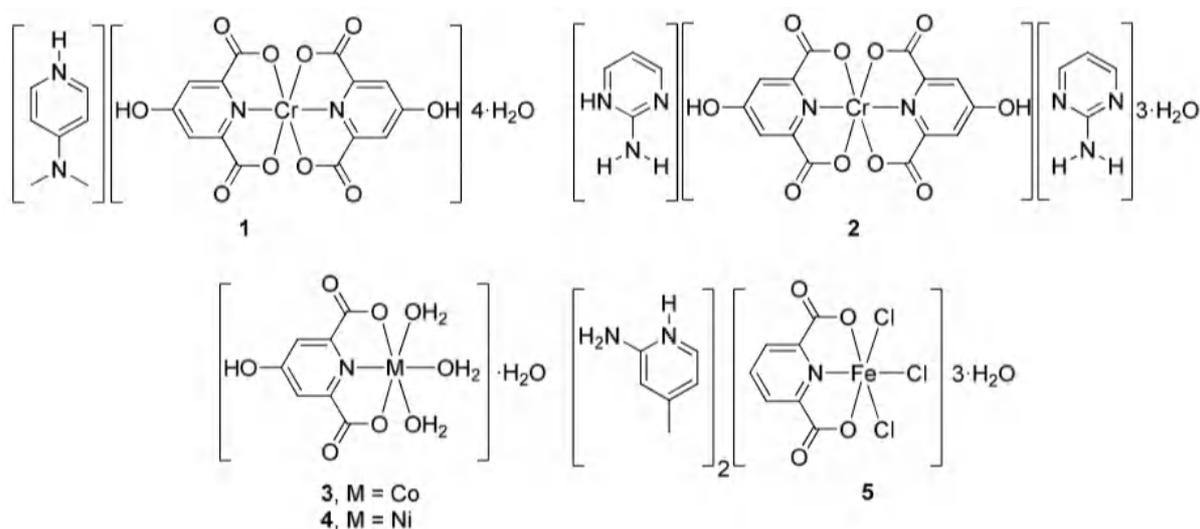
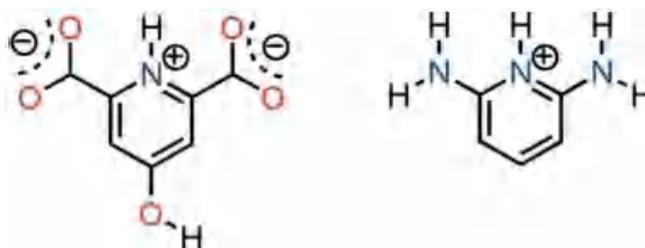


Schéma 3 : Exemples de transfert d'électrons intermoléculaire [6<sup>a</sup>]

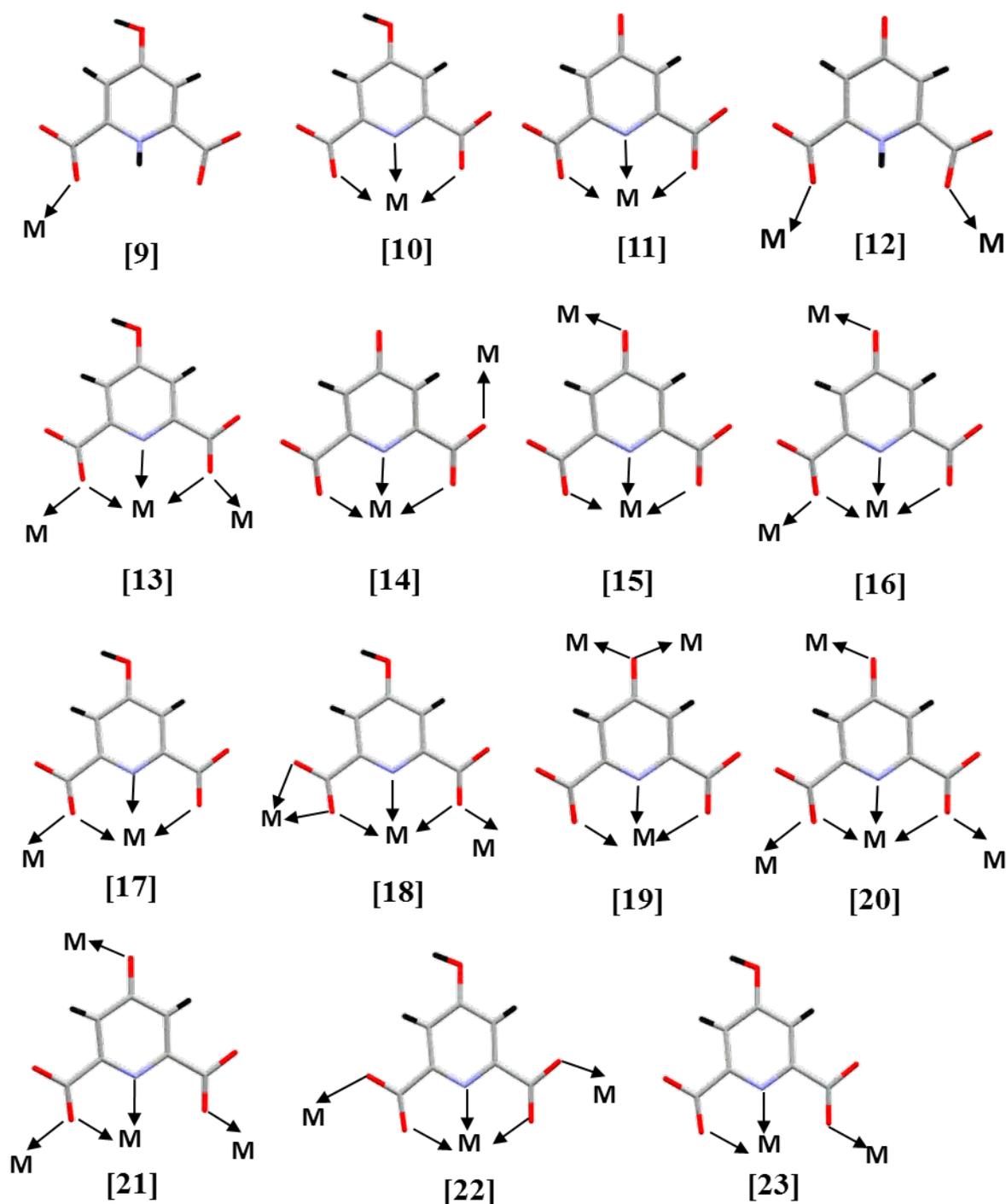
Aussi un transfert d'électrons intra et intermoléculaire (Schéma 4), dans certains composés [7<sup>a-c</sup>] et complexe [7<sup>d</sup>] a été relevé dans la littérature.



**Schéma 4** : Exemple de transfert d'électrons intra et intermoléculaire [7<sup>a</sup>].

Une recherche dans la Cambridge Structural Database (CSD) 2022, n'a donné aucun résultat pour l'acide chélidamique en tant que tautomère neutre de 4-hydroxypyridine ou de 4-pyridone.

Ayant le même squelette que l'acide dipicolinique, l'acide chélidamique présente lui aussi un angle rigide de 120° entre le cycle pyridine central et les deux groupements carboxyles, ce qui lui offre une très grande capacité de se lier aux ions métalliques générant ainsi beaucoup plus de configurations (**Schéma 5**) à comparer avec celle de l'acide dipicolinique, suite à l'existence du groupement hydroxyle. Cette liaison peut être mono **[8]**, di, tri et tétradente via les atomes d'oxygène et d'azote des groupements carboxylate, hydroxyle et du cycle pyridine.



**Schéma 5:** Les différents modes de coordination du ligand H<sub>2</sub>Chel

De plus, l'acide chélidamique peut se coordonner en tant que ligand neutre, monoanionique ou dianionique. Il se coordonne fréquemment avec ou sans la présence de co-ligands, aux métaux de transition, quelques éléments des groupes IA, IIA, VIA, et aux lanthanides soit par des ponts carboxylates associés ou non avec le groupement oxo entre les centres métalliques pour former des complexes polymériques [24] ou par chélation tridentate (O, N, O) à un ion métallique pour former des monomères [1<sup>d</sup>, 6<sup>a-d,f</sup>, 25], des dimères [26], des trimères [27] ou

des tétramères [6<sup>e</sup>, 28]. Des complexes hétérométalliques sont également connus dans lesquels le groupement hydroxyle est déprotoné ou non déprotoné [29]. L'acide Chélidamique est un excellent candidat pour la construction de complexes supramoléculaires via les liaisons hydrogène mettant en jeu son atome d'azote, ses quatre atomes d'oxygène carboxylate, ainsi que son groupement OH [24<sup>l</sup>, 30]. Les complexes de coordination de cet acide présentent multiples propriétés à savoir : luminescentes [24<sup>d,e,h,i</sup>, 31], magnétiques [6<sup>c</sup>, 24<sup>e,i,j</sup>, 6<sup>j</sup>, 31<sup>b,d</sup>, 32], et optique non linéaire [31<sup>b</sup>,32<sup>a</sup>,33]. Ils sont aussi utilisés comme producteur d'hémoglobine chez les lapins [25<sup>e</sup>,34]. De plus, ce ligand multidentate est utilisé pour l'assemblage des MOFs [31<sup>d</sup>,32<sup>a</sup>] et comme catalyseur [35].

L'utilisation de l'acide chélidamique (**H<sub>2</sub>Chel**) nous a permis l'obtention de deux nouveaux complexes de coordination mononucléaires à base du cuivre (II) avec la présence de co-ligand à savoir la 2,2'-bipyridine et la 1,10-Phénanthroline. **N, N-diméthylformamide[(μ2-4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)( μ2-1,10-phénanthroline) chlorido copper(II)] (I)** et **μ2-4-oxypyridine 2,6- dicarboxylato [aqua (μ2-4-hydroxy pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'- bipyridine)) copperII] (II)**; que nous allons rapporter leurs synthèses, l'étude et caractérisation par spectroscopie IR, diffraction des RX sur monocristal et l'analyse des surfaces Hirshfeld ainsi que l'étude de la luminescence.

## II- Synthèse des deux complexes de coordination :

Les deux complexes de coordination, ont été obtenus par voie douce, en faisant réagir l'acide chélidamique C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub> (1mmol, 0.211g) avec le nitrate de cuivre trihydraté Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (1mmol, 0.241) en présence de la 1,10-Phénanthroline C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (2mmol, 0.360g) ou la 2,2'-bipyridine C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (2mmol, 0.312g) comme co-ligand respectivement pour les complexes (I) et (II). Tous les réactifs ont été préalablement dissous dans un mélange DMF/ETOH avec l'ajout de quelques gouttes d'HCL. Les solutions sont maintenues sous agitation pendant 2h. Après quelques semaines, l'évaporation lente à température ambiante a conduit à des cristaux bleus, ce qui nous a permis de les caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal.

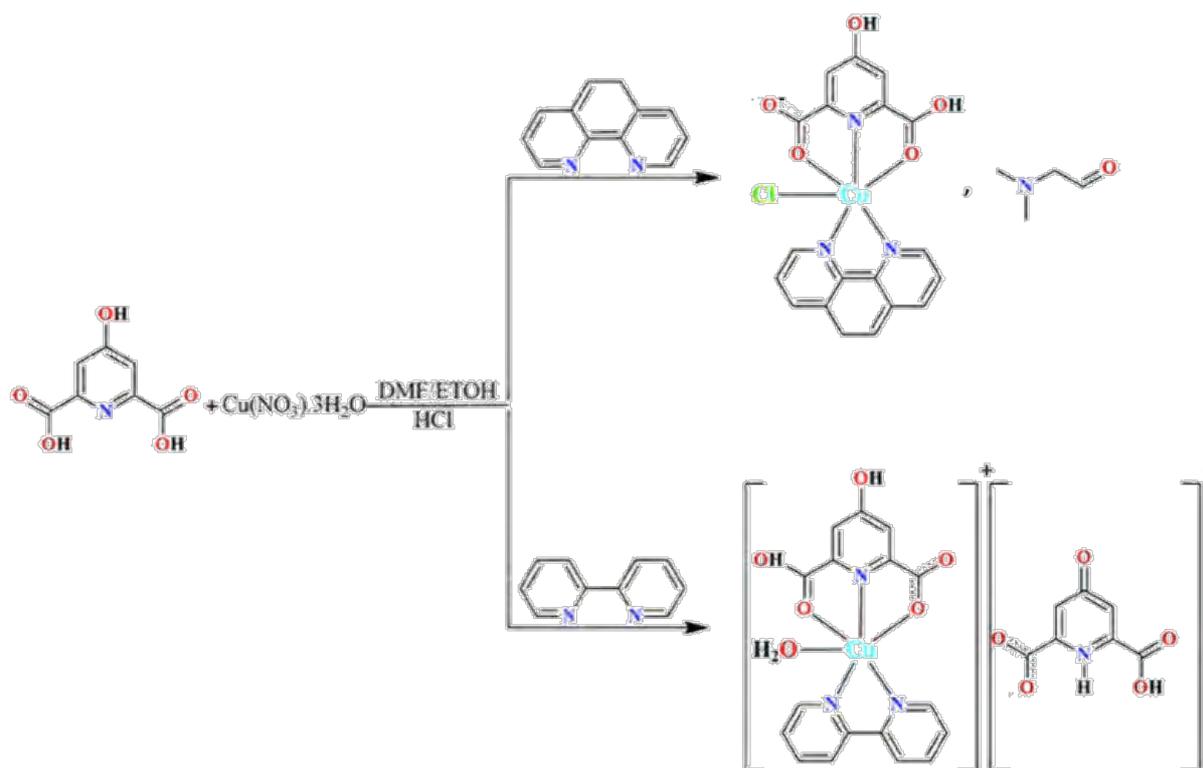


Schéma réactionnel de la synthèse des deux complexes (I) et (II).

### III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres Infrarouges des deux complexes de coordination, ligand l'acide chélidamique, et des deux co-ligand la 2, 2'-Bipyridine et la 1,10-Phenanthroline ont été enregistrés au centre de recherche en biotechnologie (CRBT) sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo « Agilent Technologies Cary Série 600 ATR » (FTIR) contenant le produit pur à température ambiante dans un domaine de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Le spectre infrarouge du ligand H<sub>2</sub>Chel (**Fig.2**), présente une bande caractéristique à 1706 cm<sup>-1</sup>, qui est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements carboxyles [27<sup>b</sup>]. La bande qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H de la fonction hydroxyle est situé à 3438cm<sup>-1</sup> [36]. Les bandes situées à 2463, 1498, 1608 et 1334 cm<sup>-1</sup> sont assignées respectivement aux vibrations d'élongations des liaisons C-H, C=C, C=N et C-N du ligand (**H<sub>2</sub>Chel**). On note que les vibrations d'élongations de ces dernières liaisons pour les deux co-ligands à savoir la 2, 2'-Bipyridine (2,2-bipy), la 1,10-Phenanthroline (1, 10-Phen), présentent des bandes caractéristiques du même ordre de grandeur que ceux du ligand (**Fig.S2, S3**).

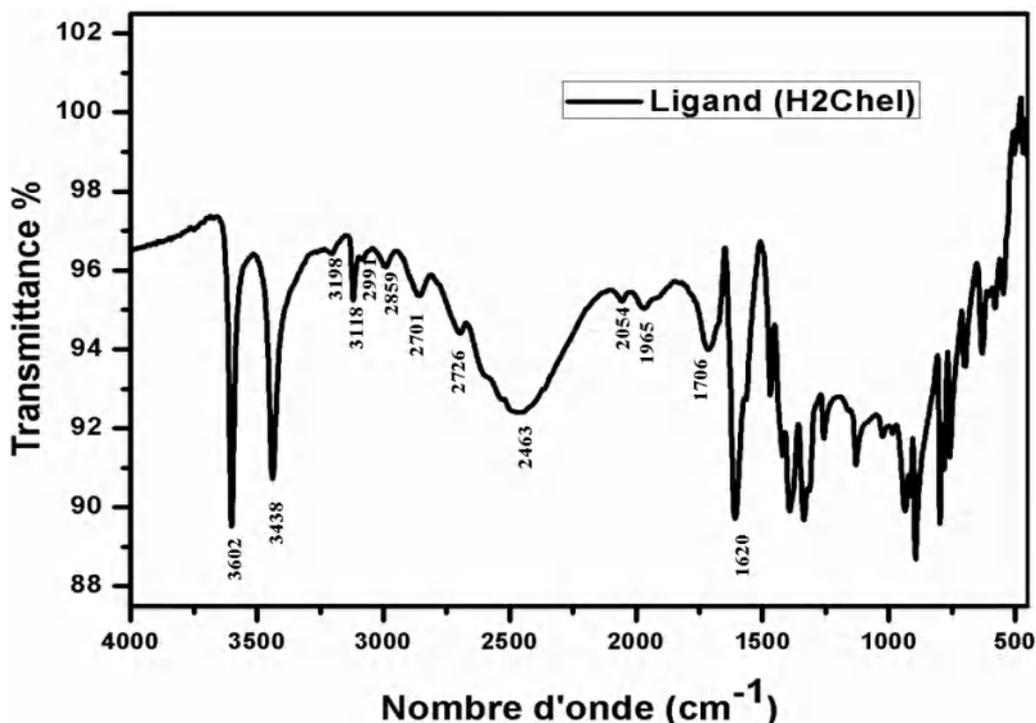


Figure 2 : Spectre IR du ligand H<sub>2</sub>Chel.

Les spectres IR des deux composés (**I**) et (**II**) (Fig. 3 et Fig. 4) présentent les mêmes bandes de vibrations que ceux des produits de départ avec l'absence de certaines bandes et un déplacement vers les basses fréquences qui est due à la coordination et à la participation aux liaisons hydrogène (Tableau 1). Les bandes de vibration d'élongation situées à 1652-1650, 1590-1610 et à 1492-1510 cm<sup>-1</sup> indiquent l'existence de groupements carboxyles COOH et d'ions carboxylates COO<sup>-</sup> respectivement pour le composé **I** et **II** [31<sup>a</sup>]. Cette déprotonation partielle est confirmée par la présence de bandes à 1745 cm<sup>-1</sup> et 1743 cm<sup>-1</sup> respectivement pour les deux complexes de coordination. La présence des bandes situées à 3483-3342 et à 3387-3140 cm<sup>-1</sup> sont affectées respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des groupements hydroxyles et groupements carboxyles des deux composés. La vibration des cycles pyridiniques est également observée à 693 cm<sup>-1</sup> et à 721 cm<sup>-1</sup> respectivement pour le composé **I** et **II**. L'apparition des bandes de vibration à 3387 cm<sup>-1</sup>, 3455 cm<sup>-1</sup> et à 1743 cm<sup>-1</sup> indique respectivement pour le complexe **II** la présence de:

- La molécule d'eau dans la sphère de coordination.
- La liaison N-H.
- Le groupement oxo, ce qui confirme le transfert intramoléculaire d'électrons au niveau de l'entité anionique.

Les valeurs de la différence entre les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques calculées pour le premier complexe ( $\Delta=1590-1377=213\text{ cm}^{-1}$ ) et pour le deuxième complexe ( $\Delta = 1610 - 1349 = 261\text{ cm}^{-1}$ ) impliquent une coordination monodentate [6<sup>a</sup>,31<sup>d</sup>,37]. Ceci est en bon accord avec la diffraction des rayons X sur monocristal.

Les pics caractéristiques à 3136-3028, 854-760  $\text{cm}^{-1}$  et à 1600-1610, 1276-1322  $\text{cm}^{-1}$  sont dus respectivement à l'existence de la 1,10-phénanthroline [31<sup>a</sup>] et de la 2-2-bipyridine [38].

La présence de bandes à 485, 477  $\text{cm}^{-1}$  et à 591, 586  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons Cu-N et Cu-O des deux complexes de coordinations [1<sup>d</sup>].

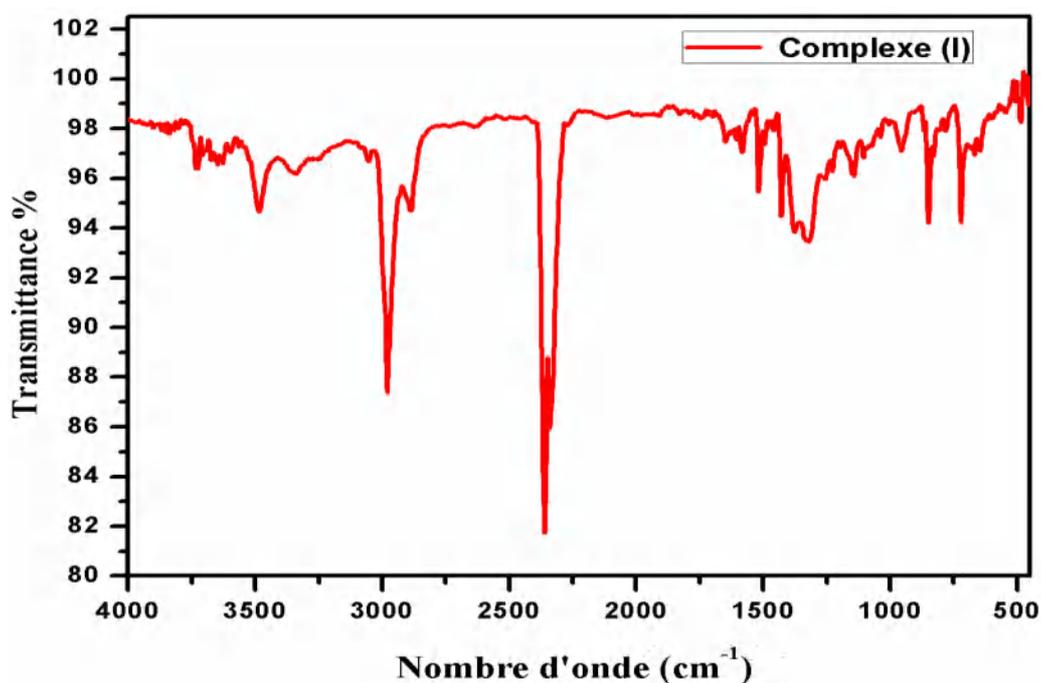


Figure 3 : Spectre IR du complexe (I) [Cu(HChel) (1,10-phen) (Cl)] (DMF).

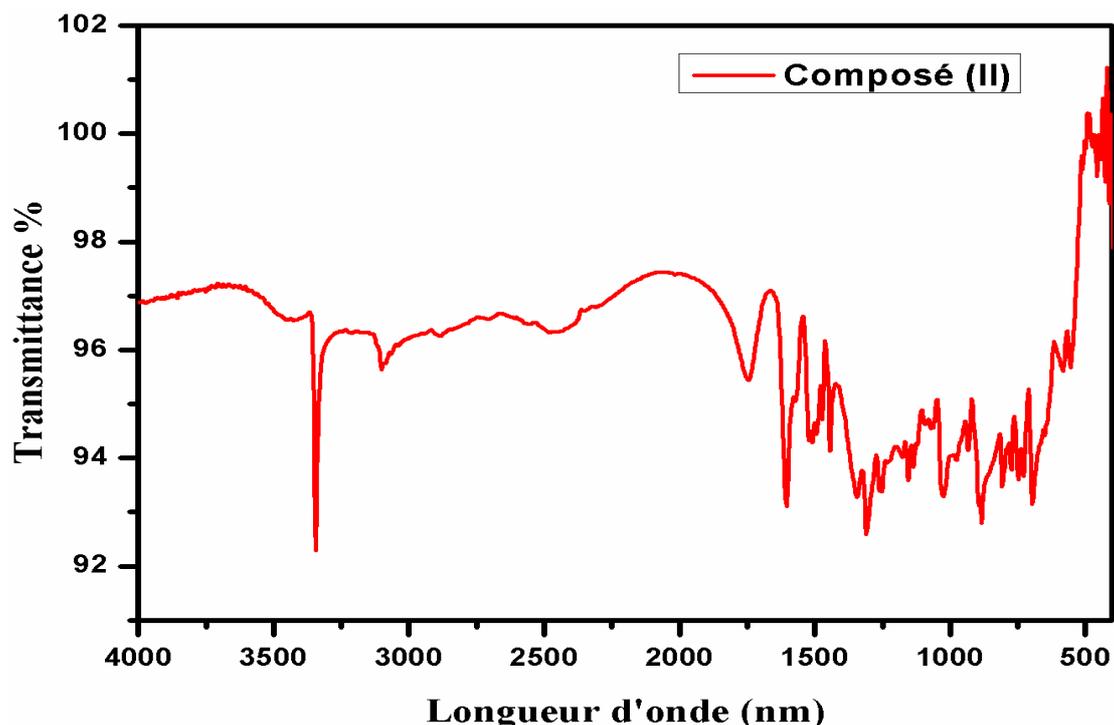


Figure 4 : Spectre IR du complexe (II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Chel})(2,2\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]^+(\text{H}_2\text{Chel})^-$ .

Tableau 1 : Bandes IR caractéristiques du ligand, des deux co-ligands des complexes (I) et (II).

	$\nu(\text{OH})$ carboxyle ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{OH})$ hydroxyle ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{OH})$ eau ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{N})$ $\nu(\text{C}-\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}-\text{H})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{O})$ carboxyle ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{COO})_{\text{s}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{Chel}$	3602	3438	-	1620 1334	2463	1706	1498	-	-
la 1,10- Phenanthroline (1, 10-Phen)	-	-	-	1662 1292	3044	-	1582	-	-
2, 2'- Bipyridine (2,2-bipy)	-	-	-	1645 1345	3061	-	1561	-	-
Complexe I	3387	3483	-	1698 1276	2982	1652	1590	1590	1377
Complexe II	3140	3342	3387	1743 1322	2881	1650	1571	1610	1349

#### IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

##### IV.1. Enregistrement des intensités :

La collecte des données a été réalisée à température ambiante l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles de type Bruker APEXII, équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ .

## IV.2 Résolution et affinement des deux structures :

La structure cristalline de chaque complexe a été résolue à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans l'interface WinGX. Le modèle structural a été déterminé à l'aide du programme Sir92. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone, et/ou azote, et atome d'oxygène des groupements OH, ont été placés par calcul géométrique tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C, N)$  et  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés sur des cartes de Fourier différences tel que  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . L'affinement final du modèle structural a été effectué par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL-97, en considérant les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'hydrogène, contrairement aux autres atomes qui sont définis comme anisotropes. Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont reportées dans le **tableau 2**. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans l'**annexe 3**.

**Tableau 2.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement.

Complexes	(I)	(II)
<b>Formule</b>	$C_{19}H_{12}ClCuN_3O_5 \cdot C_3H_7NO$	$C_{17}H_{12}CuN_3O_6^+ \cdot C_7H_5NO_5^-$
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	534.4	601.96
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique	Triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<b>Température (K)</b>	296	296
<b>a(Å)</b>	10.7630(4)	10.8635(3)
<b>b(Å)</b>	19.0522(8)	11.3789(4)
<b>c(Å)</b>	11.4107(4)	11.7397(4)
<b><math>\alpha</math>(°)</b>	90	100.272(2)
<b><math>\beta</math>(°)</b>	108.091(2)	115.3220(1)
<b><math>\gamma</math>(°)</b>	90	108.3110(1)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	2224.19(15)	1159.72(7)
<b>Z</b>	4	2
<b><math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.60	1.02
<b>F(000)</b>	1092	614
<b>Nombre de réflexions</b>		
<b>Mesurées, indépendantes et observées [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	24248, 6209, 4687	42683, 11611, 10426
<b>Thêta min, thêta max(°)</b>	4.397, 29.629	4.995, 36.932
<b>h, k, l</b>	-14/13; -26/26; -15/15	-18/18; -19/19; -19/19
<b>R<sub>int</sub></b>	0.041	0.018
<b>R<sup>a</sup>[F<sup>2</sup>2<math>\sigma</math>(F<sup>2</sup>)], wR<sup>b</sup>(F<sup>2</sup>), S</b>	0.036, 0.098, 1.03	0.029, 0.091, 1.05
<b>Nombre des Paramètres</b>	309	367
<b>Nombre de contraintes</b>	0	3
<b><math>\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	0.452, -0.353	0.651, -0.592

## V-Étude structurale et analyse des surfaces Hirshfeld

### V-1. Description de la structure cristalline du complexe (I): N, N-diméthylformamide[(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)(1,10-phénanthroline)chlorido cuivre(II)]

La détermination structurale du complexe (I) a permis d'établir le modèle structural de l'unité asymétrique de formule  $C_{19}H_{12}ClCuN_3O_5 \cdot C_3H_7NO$ . Cette unité est constituée d'un ion métallique Cu(II) coordonné à un ion chlorure et chélaté par une molécule de **HChel**, une molécule de la 1,10 Phénanthroline comme co-ligand; et d'une molécule de DMF de solvation (**Fig.5**).

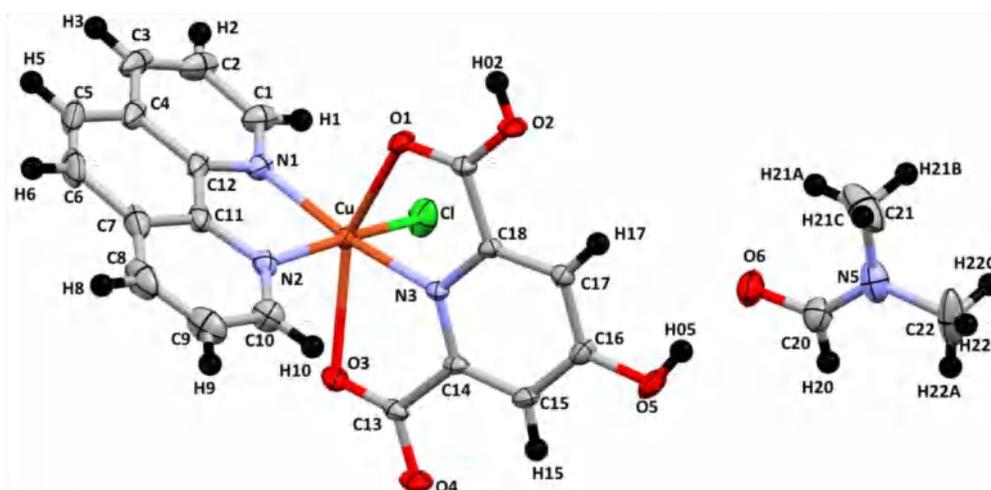


Figure 5: Unité asymétrique du complexe (I) [Cu (HChel)(1,10-phen)(Cl)](DMF).

On note que le co-ligand Phénanthroline (phen) admet un mode de coordination bidentate chélate syn syn ( $\mu_2-\eta^1, \eta^1$ ), alors que le ligand chélidamate est déprotoné au niveau d'un groupement carboxyle et admet un mode de coordination tridentate chélate (**Fig.6**) syn syn syn ( $\mu_2-\eta^2, \eta^1, \eta^1$ ), où l'ion cuivrique est lié aux atomes d'oxygène O1 et O3, faisant une double liaison avec l'atome de carbone du groupement carboxyle et l'ion carboxylate (**Tableau 3**).

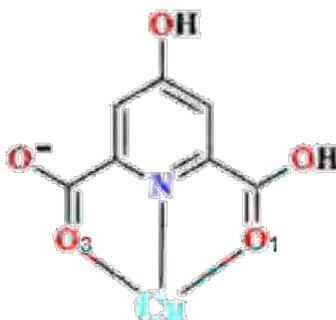
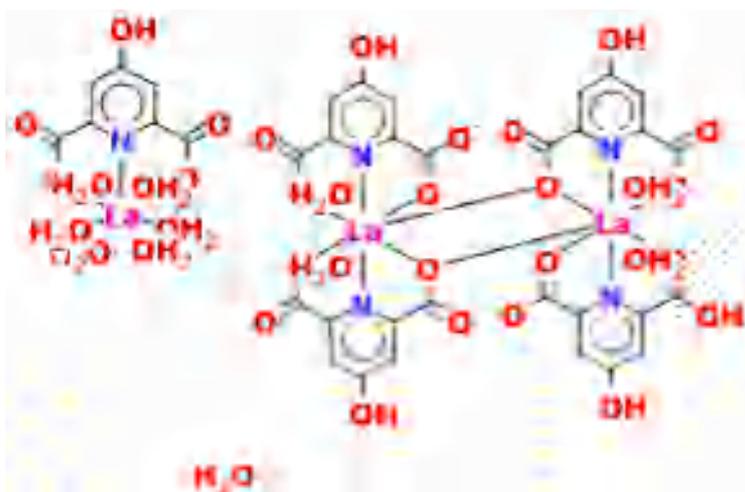


Figure 6: Mode de coordination du ligand.

**Tableau 3 :** Distances autour des groupements carboxylate

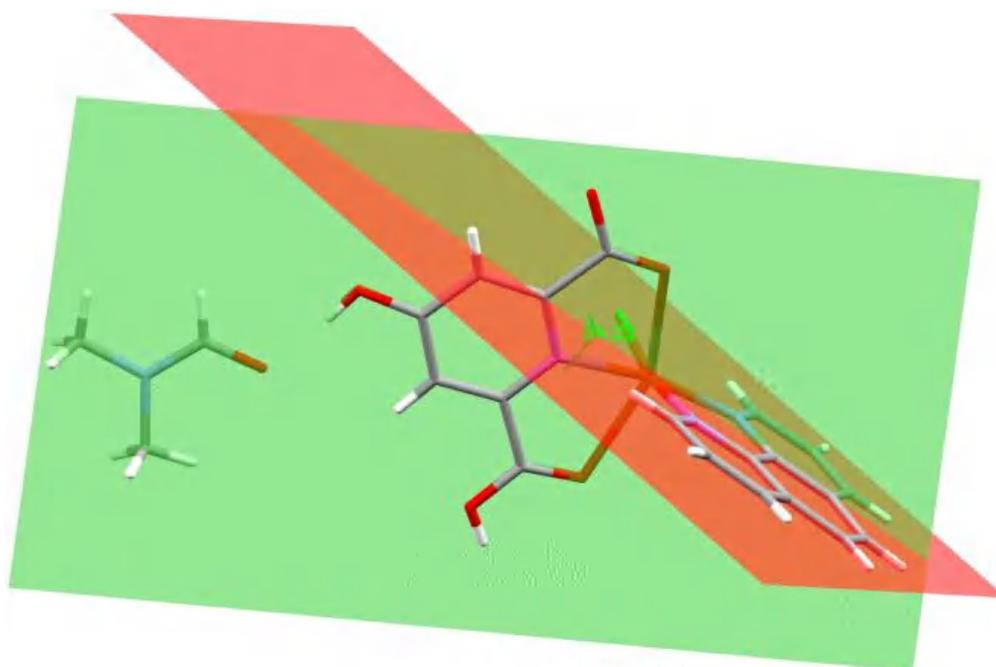
Distance (Å)			
O1-C19	1.226(2)	O3-C13	1.226(2)
O2-C19	1.286(2)	O4-C13	1.284(2)

Une recherche bibliographique n'a révélé l'existence que d'une seule structure qui présente le même mode de coordination (**Fig.7**).



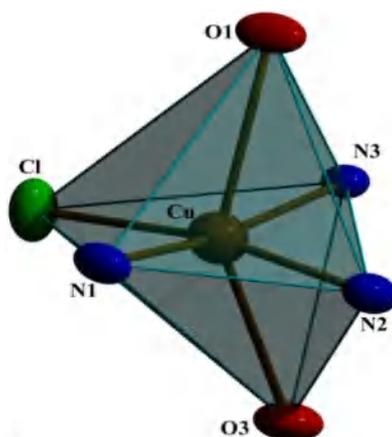
**Figure 7:**  $2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{LaNO}_{11}^+)$ ,  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{La}_2\text{N}_4\text{O}_{24}^{2-}$ ,  $10(\text{H}_2\text{O})$  [ $10^j$ ]

L'angle dièdre entre les plans passant par le ligand et le co-ligand est de  $84.23(4)^\circ$ , ce qui indique que ces unités sont presque perpendiculaires entre elles (**Fig.8**).



**Figure 8 :** Angle dièdre entre le ligand et co-ligand

L'ion cuivrique (II) situé en position générale, est entouré par deux atomes d'oxygène, trois atomes d'azote et un atome de chlore, formant un octaèdre déformé (**Fig.9**)  $\text{CuN}_3\text{O}_2\text{Cl}$ , où les deux atomes d'oxygène O1 et O3 occupent la position apicale. En effet, les distances Cu-O1 et Cu-O3, qui sont respectivement égales à 2.3826(15) et 2.4873(16)Å, sont supérieures à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec N1, N2, N3 et Cl qui sont comprises entre 2.0103(16) et 2.2641(6)Å. Les angles de liaisons dans la sphère de coordination sont: O1-Cu-O3 = 146.22(5)°, N1-Cu-N3 = 168.35(6)°; Cl-Cu-N2 = 169.78(5)°. L'élongation de la sphère de coordination autour du centre Cu le long des liaisons O1-Cu-O3 peut être attribué à la distorsion de Jahn-Teller (JT), prononcée dans un paramètre de distorsion de tétragonalité très proche  $T$  [39]. Ce paramètre  $T = 0.855$ , se situent dans la plage de ceux observés pour les complexes de chélidamate de cuivre(II) à six coordinations connus. Qu'ils aient une configuration cis ou trans, leurs polyèdres sont déformés en raison de l'effet JT statique [40], Les valeurs des distances et des angles de la sphère de coordination (**Tableau 4**) sont en accord avec celles observées dans la littérature [24].

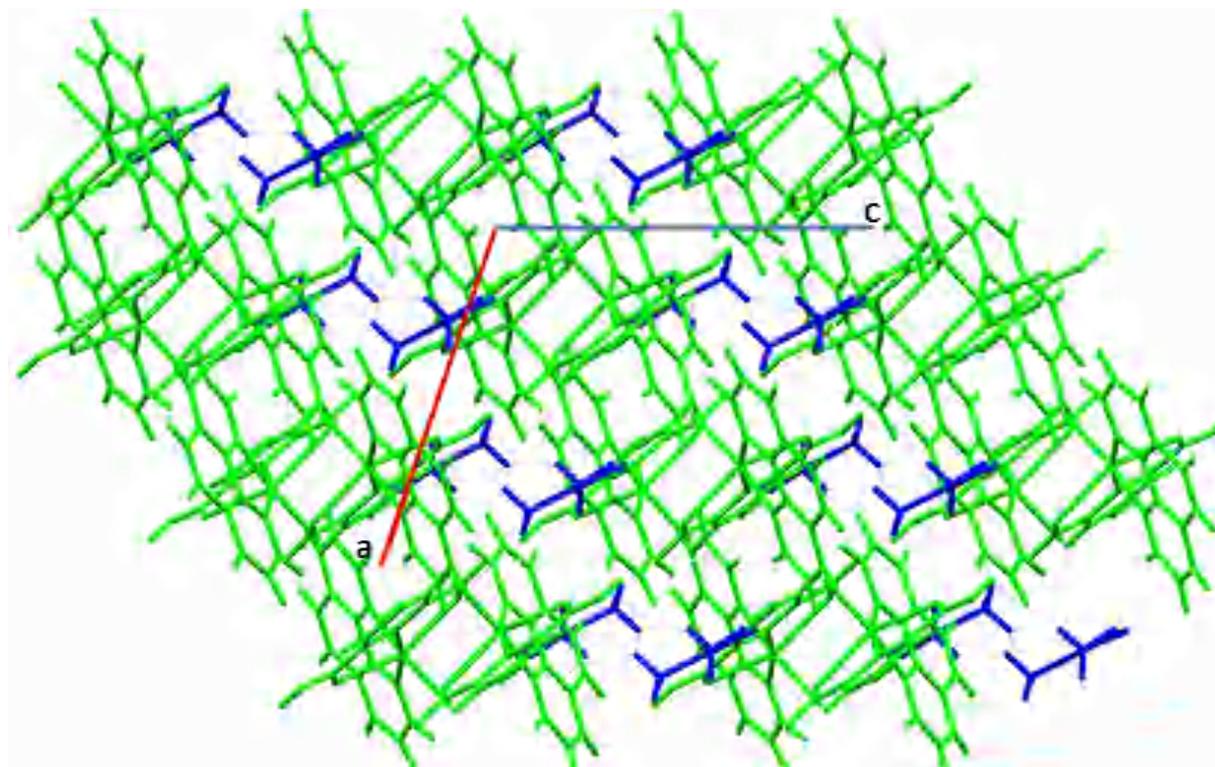


**Figure 9:** Sphère de coordination de l'ion Cu(II)

**Tableau 4 :** Distances et angles de liaison de la sphère de coordination du complexe (**I**)

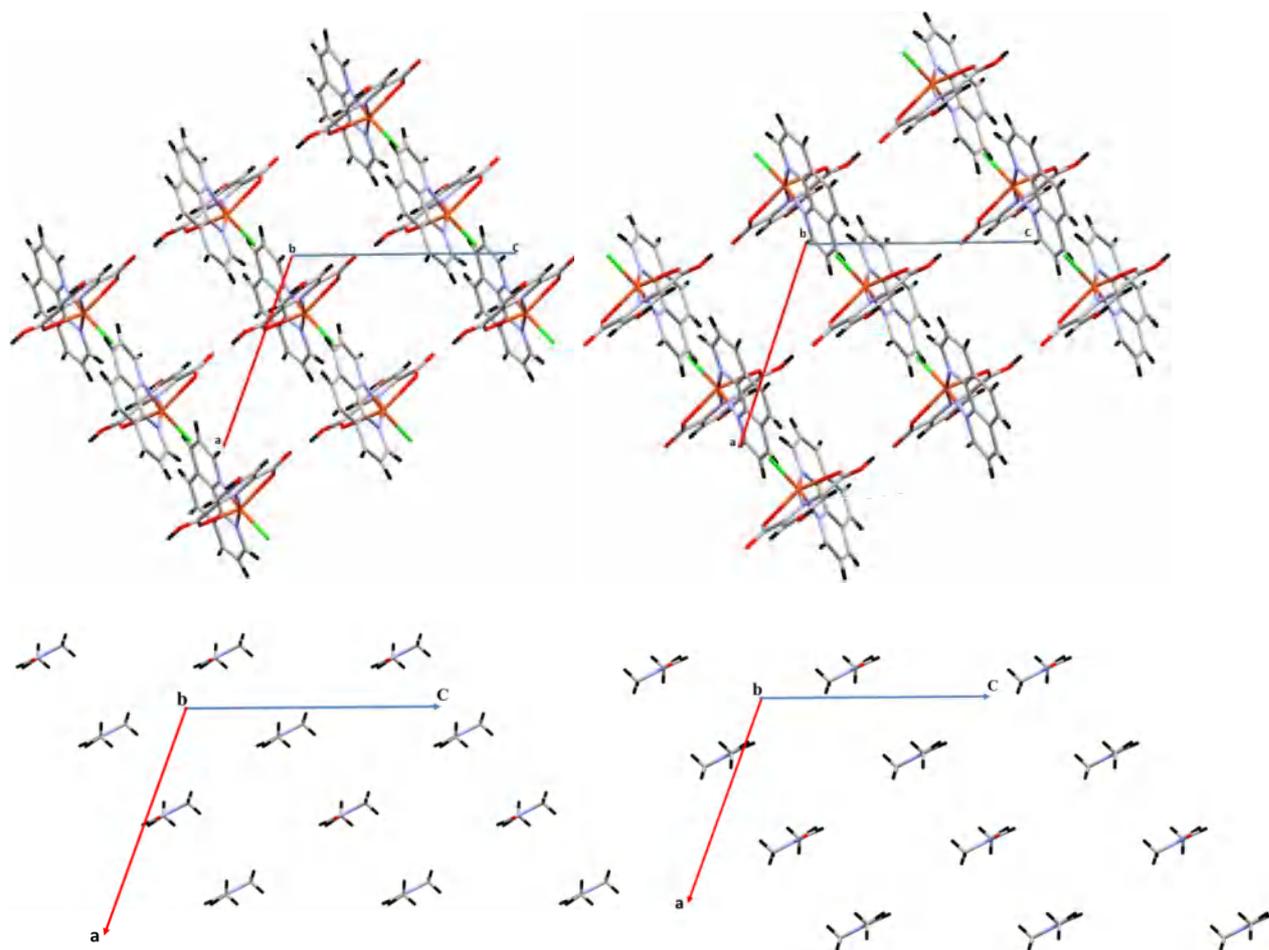
Distances (Å)					
Cu-N2	2.0403(17)	Cu-N1	2.0169(18)	Cu-N3	2.0103(16)
Cu-O3	2.4873(16)	Cu-O1	2.3826(15)	Cu-Cl	2.2641(6)
Angles (°)					
O1-Cu-O3	146.22(5)	Cl-Cu-O3	91.22(4)	O1-Cu-Cl	99.96(4)
O1-Cu-N3	74.70(6)	O1-Cu-N2	89.52(6)	O1-Cu-N1	93.91(6)
Cl-Cu-N1	94.38(5)	Cl-Cu-N2	169.78(5)	N2-Cu-N1	81.08(7)
Cl-Cu-N3	90.07(5)	O3-Cu-N2	82.84(6)	O3-Cu-N3	73.51(5)
N3-Cu-N1	168.35(6)	N2-Cu-N3	96.16(6)	O3-Cu-N1	117.08(6)

L'empilement cristallin de ce complexe de coordination est formé par une alternance de couches monomériques et de couche de molécules de solvation qui se déploient parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  (**Fig.10**). On note que les couches de même nature sont décalées.



**Figure 10:** Empilement cristallin.

Les entités monomériques et les molécules de solvation appartenant à chaque couche, se déploient suivant la rangée  $[101]$ , générant des files (**Fig.11**).



**Figure 11:** Files monomériques et molécules de solvation

La structure du présent composé présente neuf liaisons hydrogène fortes et faibles de type O-H...O, C-H...Cl, C-H...O et C-H...  $\pi$ , établies entre les différentes entités (**Tableau 5**), générant un réseau tridimensionnel.

**Tableau 5 :** Liaisons hydrogène du complexe (I)

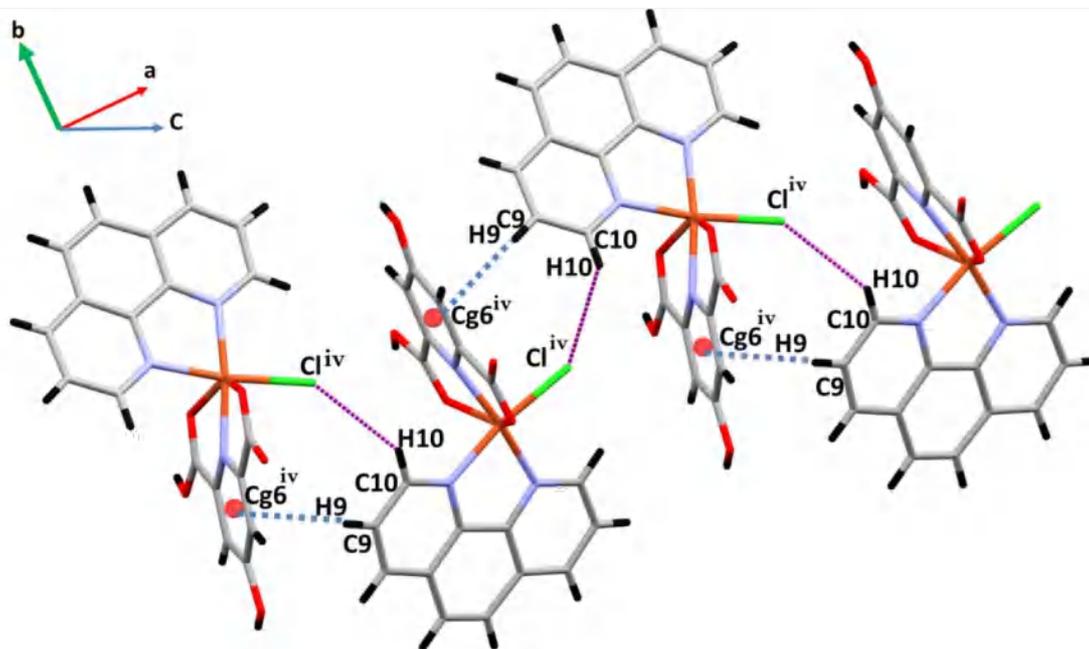
D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2-H02...O4 <sup>i</sup>	0.82	1.64	2.434 (2)	163
O5-H05...O6	0.82	1.73	2.550 (3)	174
C2-H2...O6 <sup>ii</sup>	0.93	2.56	3.354 (3)	143
C3-H3...O1 <sup>iii</sup>	0.93	2.46	3.370 (3)	165
C10-H10...Cl <sup>iv</sup>	0.93	2.81	3.509 (2)	133
C22-H22B...O4 <sup>v</sup>	0.96	2.53	3.276 (4)	135
C22-H22C...O4 <sup>v</sup>	0.96	2.41	3.274(3)	139
C22-H22c...O2 <sup>VI</sup>	0.96	2.91	3.618(3)	131
C9-H9... Cg6 <sup>iv</sup>	0.93	2.90	3.725(2)	148

**Code de symétries :** (i)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (ii)  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (iii)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (iv)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (v)  $-x+1, -y+1, -z+1$ , (VI)  $-x+2, -y+1, -z+1$

**Cg6:** Centroïde du cycle N3/C14-C18

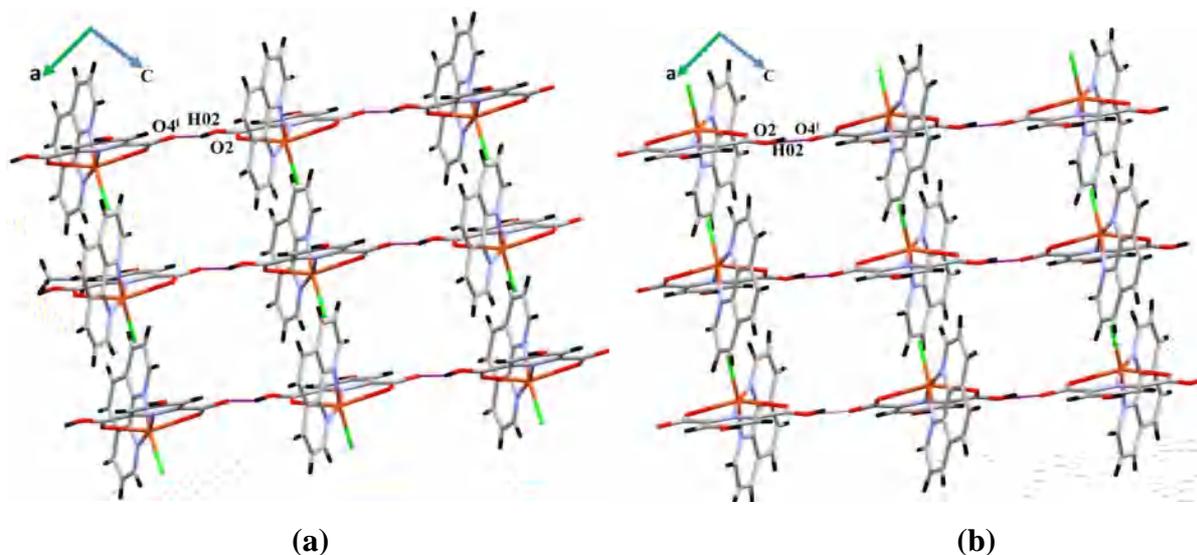
La jonction entre les entités monomériques appartenant à la même file (**Fig.12**) est assurée via

- La liaison faible C10-H10...Cl<sup>iv</sup>
- Une liaison hydrogène intermoléculaires C9-H9...Cg6<sup>iv</sup>, établie entre le centroïde N3/C14/C13 du ligand et l'atome d'hydrogène H9 de Co-ligand, avec une distance H9...Cg6<sup>iv</sup> de 2.90Å.



**Figure 12:** Jonction entre les entités monomériques

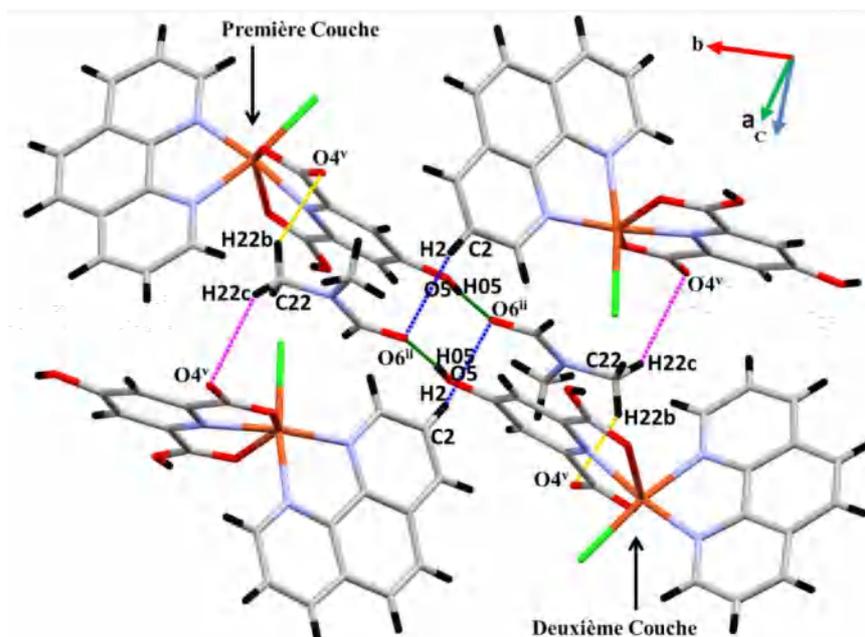
La Jonction entre deux files monomériques adjacentes appartenant au même plan est assurée via la liaison hydrogène forte O2-H02...O4<sup>i</sup>, générant ainsi un réseau bidimensionnel (**Fig.13**).



**Figure 13:** Jonction entre les entités monomériques  
(a) : première couche (b) deuxième couche

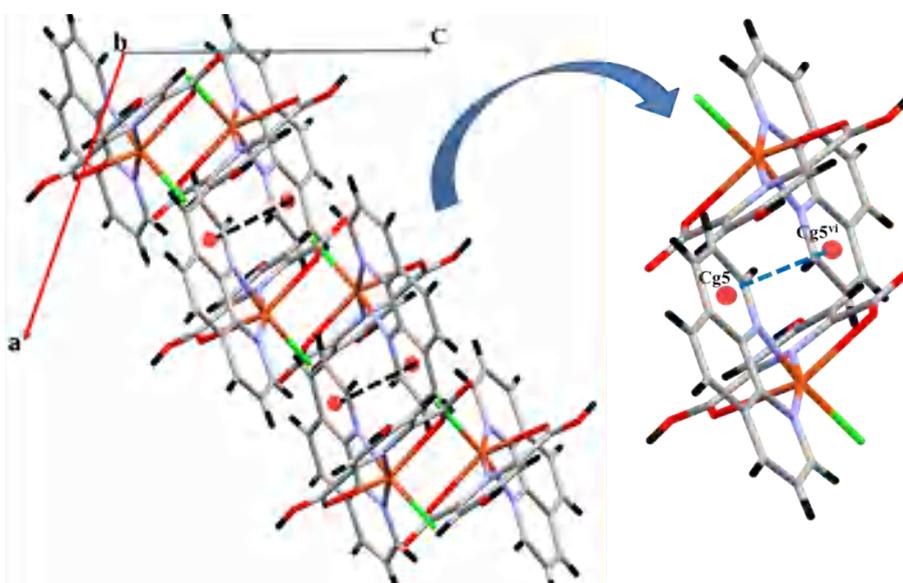
On note que les molécules de solvation génèrent un réseau tridimensionnel (**Fig.14**) via:

- Les liaisons O5-H05...O6, C2-H2...O6<sup>ii</sup> qui assurent la jonction entre les monomères de la même file et la même couche
- Les liaisons C22-H22C...O4<sup>v</sup> et C22-H22B...O4<sup>v</sup> qui assurent la jonction entre les monomères de la même file de la seconde couche.



**Figure 14:** Jonction entre monomères et entre couches décalées

La jonction entre les couches monomériques décalées est renforcée via l'interaction de type  $\pi\cdots\pi$  stacking entre les centroïdes (N2/C7-C11) de deux groupements pyridine du co-ligand, avec une distance Cg5...Cg5<sup>(vi)</sup> de 3.7470(14)Å [code de symétrie *vi* : 1-*x*, -*y*, 1-*z*] (**Fig.15**).



**Figure 15:** Interaction intermoléculaire de type  $\pi\cdots\pi$

V-2. Description de la structure cristalline du complexe (II)  $\mu$ 2-4-oxopyridine 2,6-dicarboxylato [aqua ( $\mu$ 2-4-hydroxy pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'- bipyridine)) copperII]

L'unité asymétrique du complexe étudié est formée d'une entité anionique  $[C_7H_5NO_5]^-$  et d'une entité cationique  $[Cu(HChel) (2,2-bipy)(H_2O)]^+$  (Fig.16).

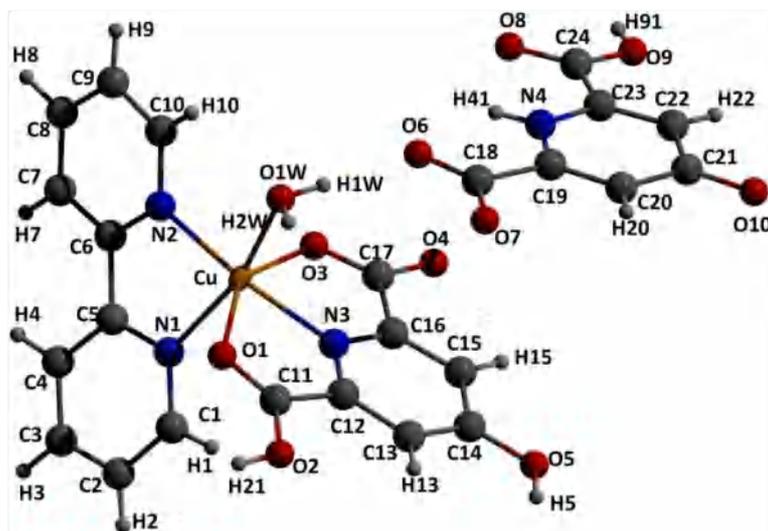


Figure 16: Unité asymétrique du complexe (II)  $[Cu(HChel) (2,2-bipy)(H_2O)]^+ [HChel]^-$ .

On note que le co-ligand bipyridine (bipy) admet un mode de coordination bidentate chélate syn syn ( $\mu$ 2- $\eta^1, \eta^1$ ), alors que le ligand chélidamate coordonné est déprotoné au niveau d'un groupement acide carboxylique et admet le mode de coordination tridentate chélate (Fig.17) syn syn syn ( $\mu$ 2- $\eta^2, \eta^1, \eta^1$ ), où l'ion cuivrique est lié aux atomes d'oxygène :

- O1 faisant une double liaison avec l'atome de carbone du groupement carboxyle.
- O3 avec une délocalisation au niveau de l'ion carboxylate (Tableau 6).

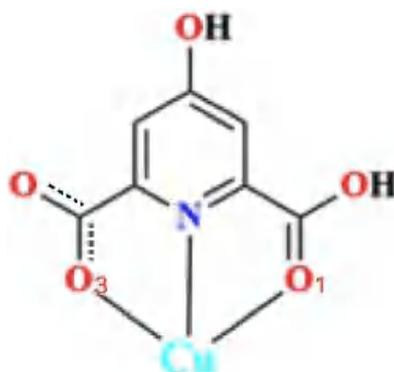
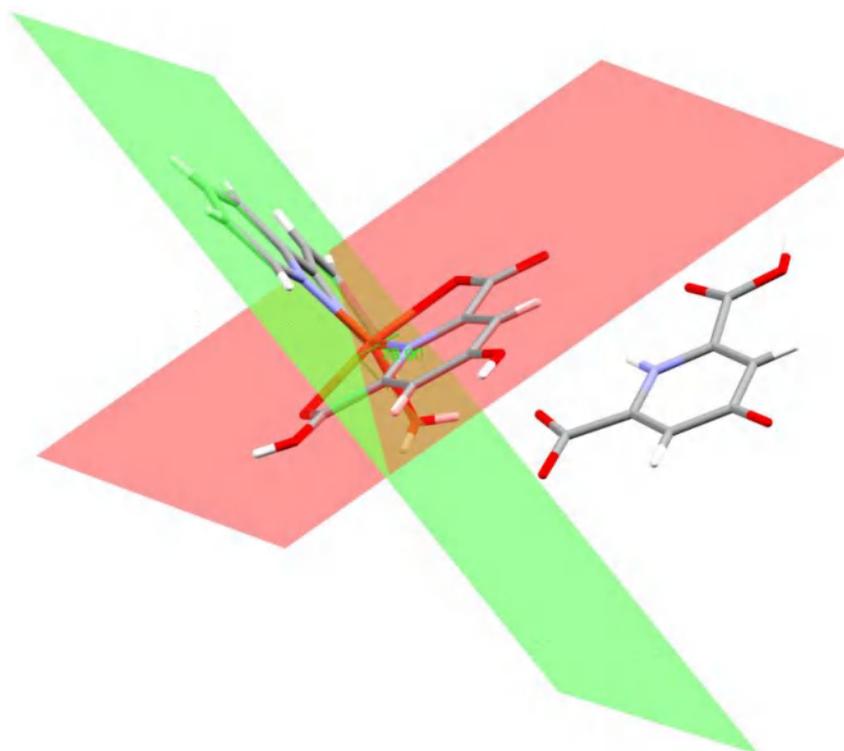


Figure 17: Mode de coordination du ligand

**Tableau 6 :** Distances autour des groupements carboxylate

Distance (Å)			
O1-C11	1.2278(11)	O3-C17	1.2431(10)
O2-C11	1.2945(10)	O4-C17	1.2637(10)

L'angle dièdre entre les plans passant par le ligand et le co-ligand est de  $78.90(3)^\circ$ , ce qui indique que ces unités sont presque perpendiculaires entre elles (**Fig.18**).



**Figure 18 :** Angle dièdre entre le ligand et le co-ligand

Il est intéressant de noter qu'au niveau de l'entité anionique, un transfert intramoléculaire de protons entre le groupement hydroxyle et le cycle pyridine du ligand ( $H_2Chel$ ) a conduit à la protonation de l'atome d'azote de la pyridine avec l'ouverture de l'angle C-N-C (**Tableau 7**), d'où la conversion du groupe hydroxyle en groupe oxo ( $C=O$ ) (pyridone). C'est une caractéristique rarement observée pour les composés [5] et les complexes de coordination [29<sup>d</sup>, 25<sup>b</sup>] à base de l'acide chélidamique. Une étude théorique utilisant la fonctionnelle DFT a montré que la 4-pyridone est moins stable à comparer avec 4-hydroxypyridine [5].

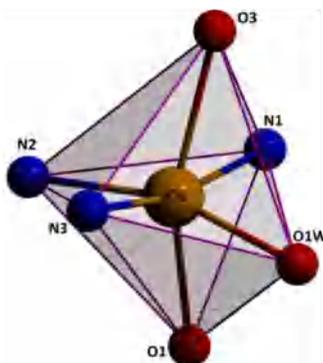
**Tableau 7 :** Distances et angles de liaison les plus pertinents des deux chélidamate

L'ion chélidamique coordonné		L'ion chélidamique libre	
Distances (Å)			
C16-C17	1.5146(11)	C18-C19	1.5034(12)
C17-O3	1.2431(10)	C18-O6	1.2431(11)
C17-O4	1.2637(10)	C18-O7	1.2733(11)
C12- N3	1.3459(10)	C23- N4	1.3491(11)
C14-O5	1.3222(11)	C21-O10	1.2691(11)
C12-C11	1.5063(11)	C23-C24	1.5098(11)
C11-O1	1.2278(11)	C24-O8	1.2211(11)
C11-O2	1.2945(10)	C24-O9	1.2887(11)
C16- N3	1.3431(10)	C19- N4	1.3519(11)
Angles (°)			
C12-N3-C16	117.97(7)	C23-N4-C19	121.83(7)

L'ion métallique Cu(II) adopte une géométrie octaédrique déformée [CuO<sub>3</sub>N<sub>3</sub>] (**Fig.19**), ce polyèdre de coordination est généré à partir d'un plan équatorial (CuON<sub>3</sub>), comprenant :

- -Trois atomes d'azote N1, N2 et N3 appartenant respectivement au Co-ligand (2,2-bipy) et au cycle pyridinique du ligand chélate (HChel)<sup>-</sup> avec une distance Cu-N qui varie de 1.9899(8)Å à 2.0220(8)Å.
- Un atome d'oxygène O1W provenant de la molécule d'eau de coordination avec une distance Cu-O1W = 2.0094(7)Å.

La position axiale implique les deux atomes d'oxygène O1 et O3 de groupement carboxylate du ligand (HChel)<sup>-</sup> avec un angle O1-Cu-O3 = 148.88(3)° au lieu de 180 ° pour un octaèdre régulier; et des distances Cu-O1= 2.4893(10)Å et Cu-O3= 2.2421(10)Å qui sont beaucoup plus long que la distance équatorial, ceci est due à l'effet Jahn-Teller. Toutes les distances et angles de liaisons (**tableau 8**) sont en accord avec la première structure et ceux relevés de la littérature [25<sup>f,h,i</sup>].

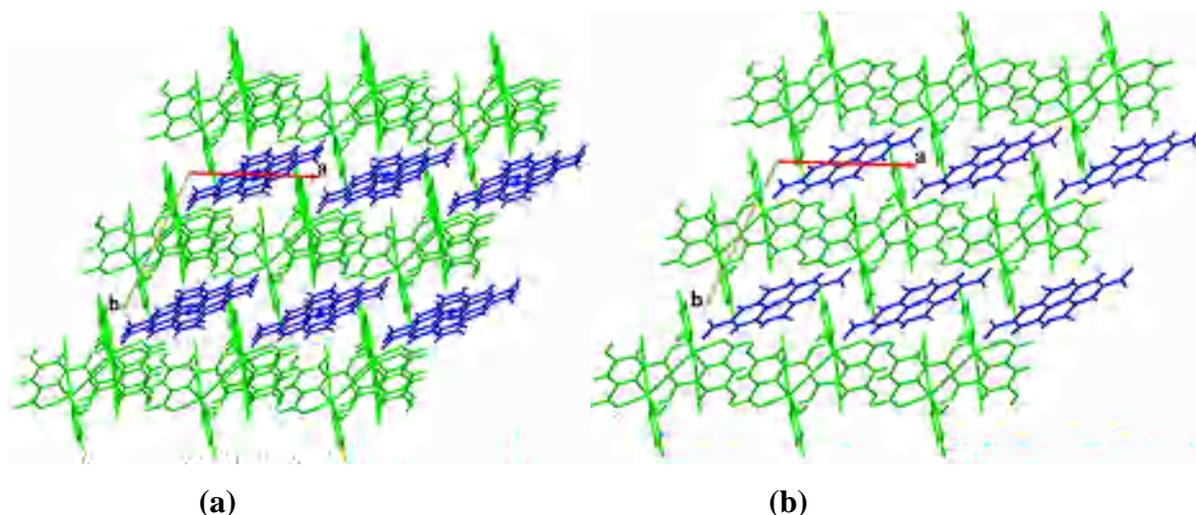


**Figure 19 :** Polyèdre de coordination, autour du centre métallique.

**Tableau 8:** Distances et angles de liaison dans le complexe II

Distances (Å)					
Cu-N2	2.0470(10)	Cu-N1	1.9892(8)	Cu-N3	2.0217(7)
Cu-O3	2.2425(9)	Cu-O1	2.4889(10)	Cu-O1W	2.0094(9)
Angles (°)					
O1-Cu-O3	148.88(3)	O1W-Cu-O3	95.91(3)	O1-Cu-O1W	85.11(3)
O1-Cu-N3	71.88(3)	O1-Cu-N2	85.39(4)	O1-Cu-N1	121.05(4)
O1W-Cu-N1	89.55(4)	O1W-Cu-N2	160.64(4)	O3-Cu-N1	90.07(3)
O1W-Cu-N3	92.24(4)	O3-Cu-N2	100.90(4)	O3-Cu-N3	77.01(3)
N3-Cu-N1	167.07(3)	N2-Cu-N3	100.71(3)	N2-Cu-N1	80.99(3)

La structure du complexe (II) est formée par des couches mixtes parallèles au plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) (**Fig.20a**). Dans chaque couche les monomères et les ligands déprotonés s'enchainent et s'intercalent respectivement le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $b = 1/2$  et 0 (**Fig.20b**).



**Figure 20:** (a) Vue en perspective de l'empilement cristallin, (b) Couche mixte parallèle au plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ )

Le composé (II) établit quatorze liaisons hydrogène, dont cinq fortes de type O-H...O et neuf faibles de type C-H...O et C-H...  $\pi$  (**tableau 9**), assurant ainsi la tridimensionnalité du cristal.

**Tableau 9 :** Liaisons hydrogènes du complexe (II)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1W-H1W...O6	0.839(18)	1.801(17)	2.6354(12)	173(2)
O1W-H2W...O2 <sup>i</sup>	0.83 (2)	2.002(18)	2.7075(12)	143(16)
O5-H5...O10 <sup>ii</sup>	0.850	1.680	2.5313(14)	175
O2-H21...O7 <sup>i</sup>	0.850	1.610	2.4584(14)	176
O9-H91...O4 <sup>iii</sup>	0.850	1.630	2.4737(13)	172
C2-H2...O3 <sup>iv</sup>	0.930	2.510	3.0821(14)	120
C4-H4...O7 <sup>v</sup>	0.900	2.540	3.4032(17)	162

C22-H22c...O2 <sup>vi</sup>	0.960	2.910	3.6182(3)	131
C7-H7...O1 <sup>vi</sup>	0.980	2.530	3.1786(14)	124
C22-H22...O10 <sup>vii</sup>	0.930	2.520	3.2337 (13)	133
C10-H10...O8 <sup>viii</sup>	0.930	2.654	3.324(10)	130
C9-H9... Cg6 <sup>iv</sup>	0.930	2.900	3.7251(2)	148
C9-H9...Cg7 <sup>ix</sup>	0.920	2.980	3.5946(15)	125
C15-H15...Cg5 <sup>ix</sup>	0.920	2.920	3.8029(12)	162

Code de symétries : (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x, -y, -z$ ; (v)  $x, y, z-1$ ; (vi)  $-x, -y+1, -z$ ; (vii)  $-x+1, -y, -z+2$ , (viii)  $x, y+1, z$  (ix)  $1-x, 1-y, 1-z$

La liaison hydrogène faible C22-H22...O10<sup>vii</sup> assure la jonction entre les entités anioniques, générant des dimères qui se déploient le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $b = 0$  (Fig.21).

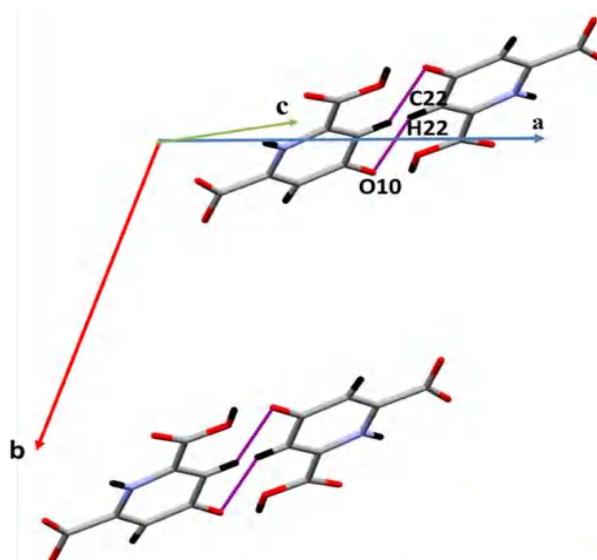


Figure 21: Dimères anioniques

Les liaisons hydrogène faibles C7-H7...O1<sup>vi</sup>, C2-H2...O3<sup>iv</sup> et l'interaction intermoléculaire de type  $\pi\cdots\pi$ , établie entre deux centroïdes du cycle pyridinique (N2/C6-C10) du co-ligand avec une distance Cg5...Cg5<sup>(vi)</sup> de 3.7510(8)Å (Fig. 22) [code de symétrie : (vi) :  $-x, -y+1, -z$ ], assurent et renforcent la jonction entre les entités monomériques, générant ainsi des chaînes qui s'enfilent le long de l'axe  $\vec{b}$  à  $a = 0$

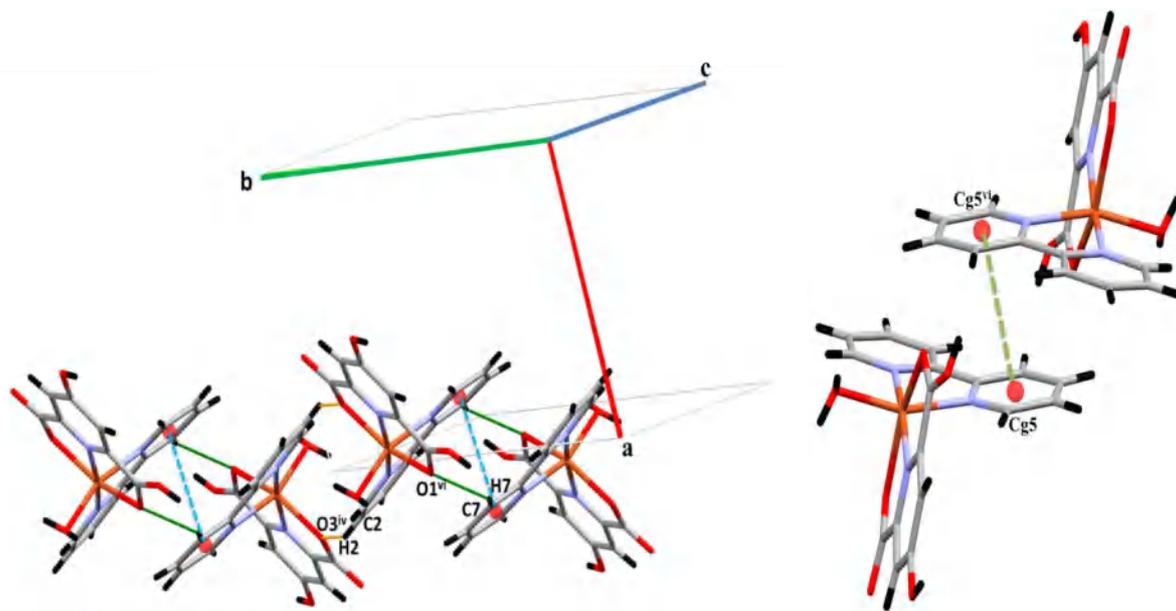


Figure 22: Chaines et interactions de type  $\pi \dots \pi$ .

La jonction entre les files adjacentes est assurée via les dimères anioniques, mettant en jeu les liaisons hydrogène fortes  $O5-H5 \dots O10^{ii}$ ,  $O9-H91 \dots O4^{iii}$ ,  $O2-H21 \dots O7^i$  et faibles  $C4-H4 \dots O7^v$  et  $C10-H10 \dots O8^{viii}$ , générant ainsi un réseau bidimensionnel (Fig. 23).

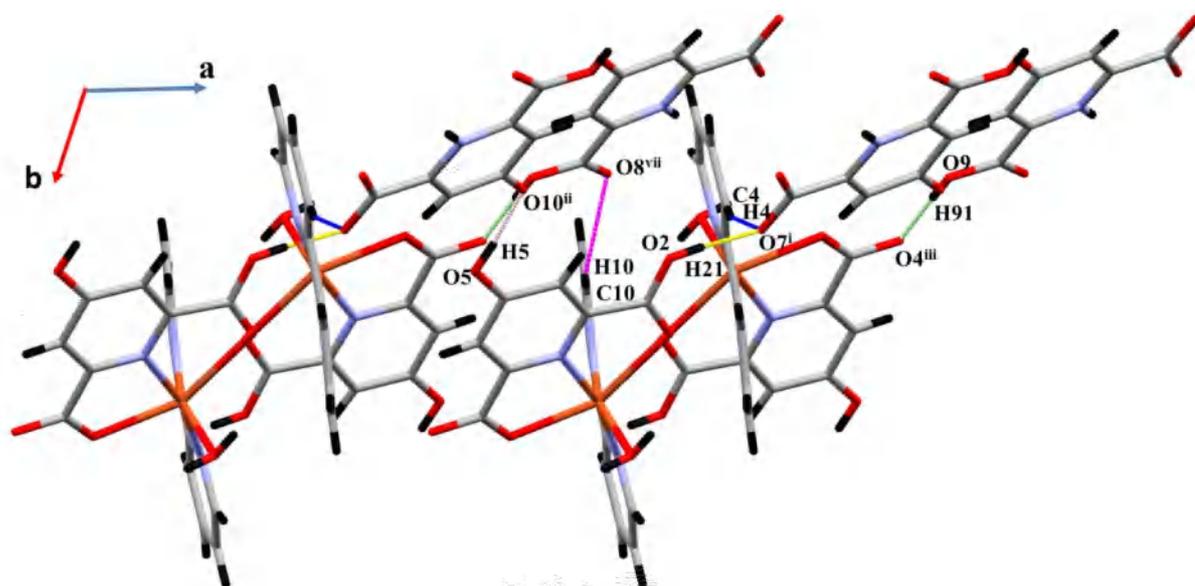


Figure 23: Jonction entre files adjacentes

La jonction entre les files parallèles est assurée via la liaison hydrogène forte  $O1W-H2W \dots O2^i$  générant un réseau tridimensionnel (Fig. 24).

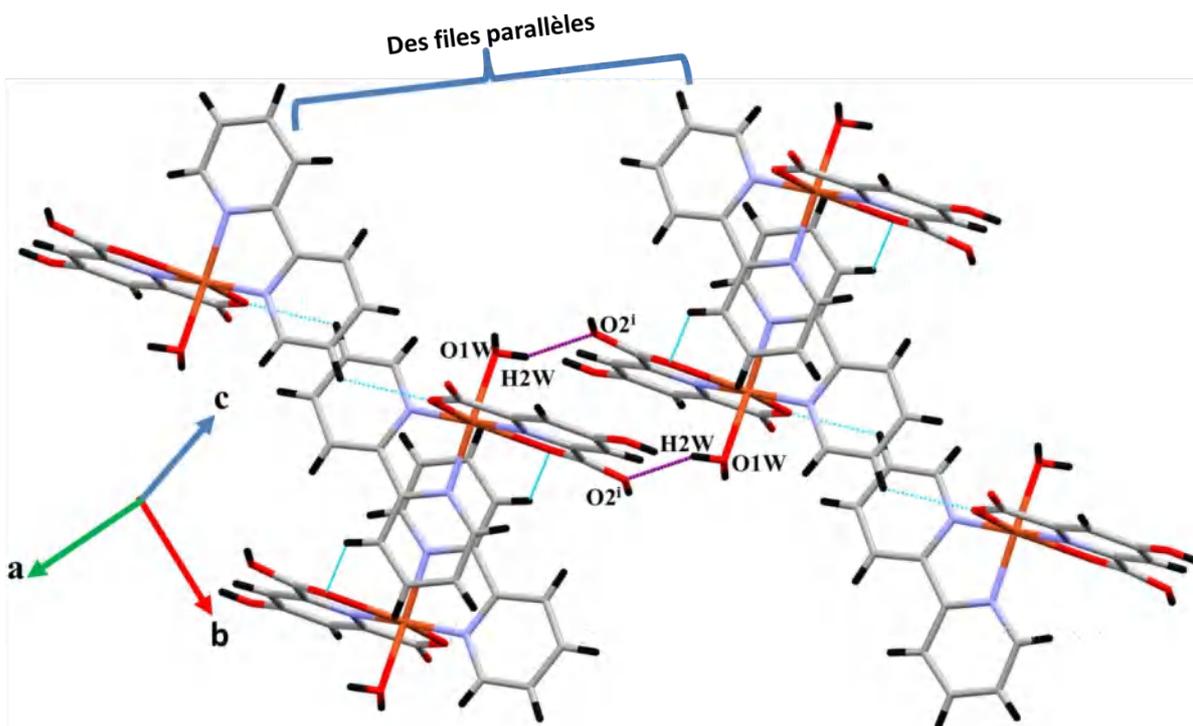
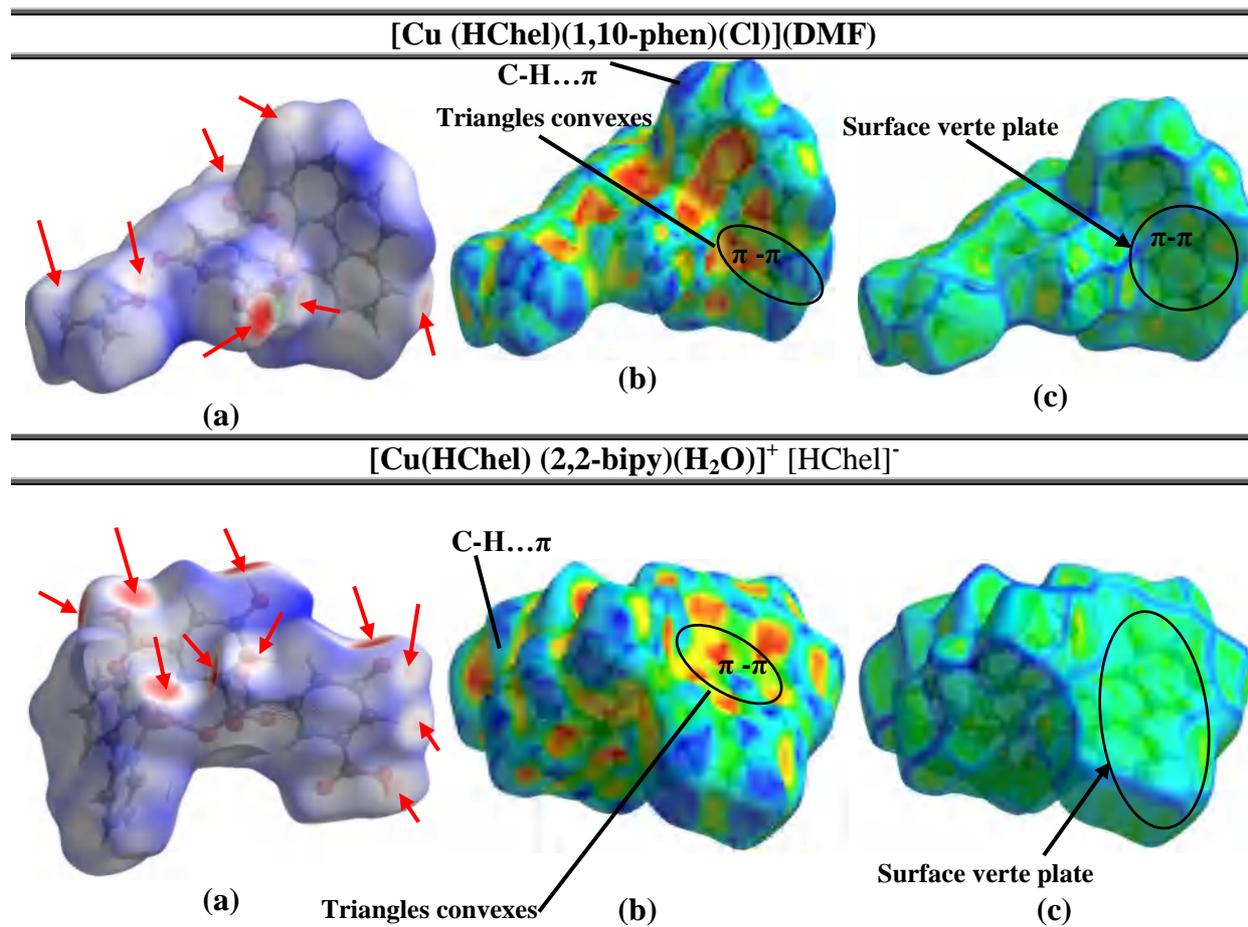


Figure 24: La jonction entre les files parallèles

### V-3. Analyse des surfaces Hirshfeld (HS) des deux complexes de coordination

L'analyse des surfaces Hirshfeld comprenant la surface moléculaire dépeinte en modes  $d_{norm}$ , «Shape index» et «Curvedness» ainsi que l'empreinte digitale 2D ont été générées en utilisant le logiciel «CrystalExplorer 17» pour les deux complexes étudiés, dans le but d'évaluer et confirmer les interactions intermoléculaires déjà discutés et de fournir également des données quantitatives sur leurs contributions. Les surfaces  $d_{norm}$  ont été représentées sur une plage de couleur (-0.879 à 1.776) et (-0.884 à 1.561) respectivement pour les composés (I) et (II) (Fig.25a), générant des zones rouges d'intensité variable. Elles sont attribuées à des contacts intermoléculaires rapprochés de type (H...O, H...Cl et H...C) indiquant les positions des atomes donneurs et accepteur d'hydrogène dans les liaisons O-H...O, C-H...Cl, C-H...O et C-H... $\pi$ , et des contacts de type (C...C) pour les interactions  $\pi$  (Cg...Cg).

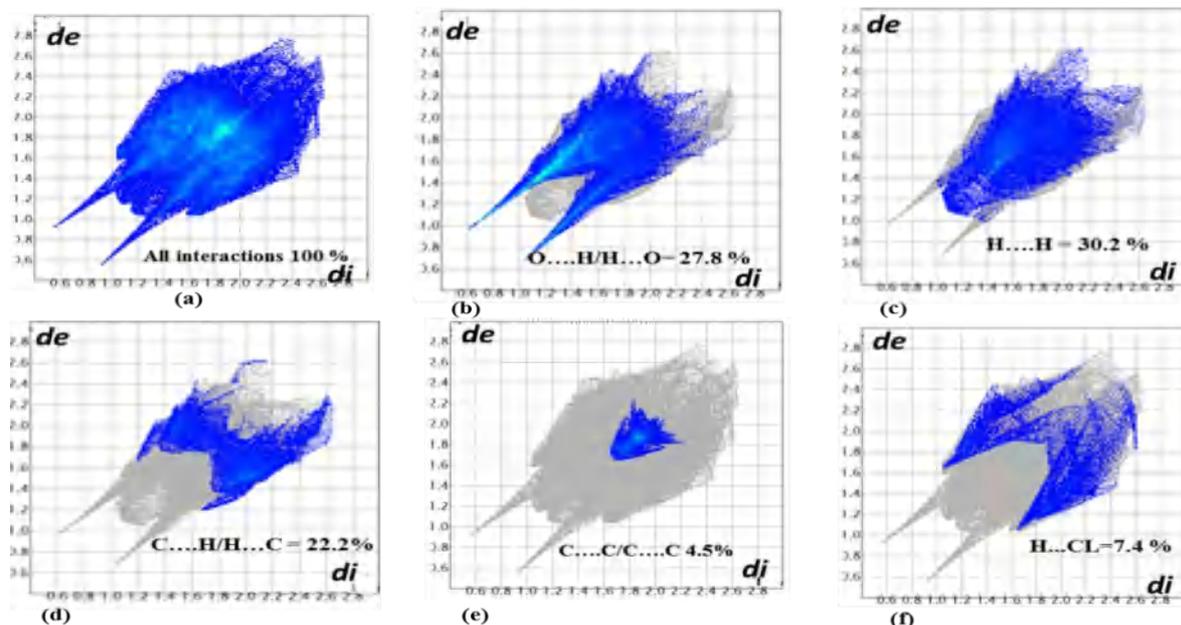


**Figure 25** : Surface Hirshfeld dépeinte en mode  $d_{norm}$ , Shape index et Curvedness des deux complexes

La figure **26a** illustre les graphes d’empreinte digitale bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld pour les deux composés. Le graphique exposé dans la figure **26b** représente pour les deux composés, les contacts H...O/O...H entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface et les atomes d’oxygène situés à l’extérieur de la surface Hirshfeld et réciproquement. Ils sont caractérisés par deux pointes symétriques situées en haut à gauche et en bas à droite. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène de type O-H...O et C-H...O, dont la contribution la plus importante est pour le composé (II) avec un taux de 41.8%. Les graphes d’empreinte 2D pour chaque composé (**Fig.26c**), montrent un nuage distinct entre les deux extrémités correspondant à l’empreinte des interactions H...H, indiquant clairement la prédominance de cette interaction pour le composé I, avec un taux de 30.2%. La contribution avec un taux de 7.4% de la totalité des contacts intermoléculaires, représente les contacts H...Cl/Cl...H entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes de chlore situés à l’extérieur et

réciroquement. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène C-H...Cl pour le composé (I) (**Fig.26f**). Le graphe 2DFP<sub>s</sub> pour chaque composé présente une tache verte-bleu, attribuée aux interactions  $\pi$ - $\pi$  (**Fig.26e**), leurs présences ainsi que celle des triangles convexes bleu-rouge sur la surface en shape index (**Fig.25b**), suivie de surface plate faiblement délimitée en curvedness (**Fig.25c**) indiquent clairement l'existence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  au sein des deux structures. On note aussi la présence d'interactions C-H... $\pi$ , qui représente les contacts de types H...C/C...H qui sont facilement identifiables par leur empreinte caractéristique en forme d'ailes sur le graphe 2DFP<sub>s</sub> (**Fig.26d**) et des zones bleu sur la surface «*shape-index*» (**Fig.25b**) pour les deux composés.

[Cu (HChel)(1,10-phen)(Cl)](DMF)



[Cu(HChel) (2,2-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> [HChel]<sup>-</sup>

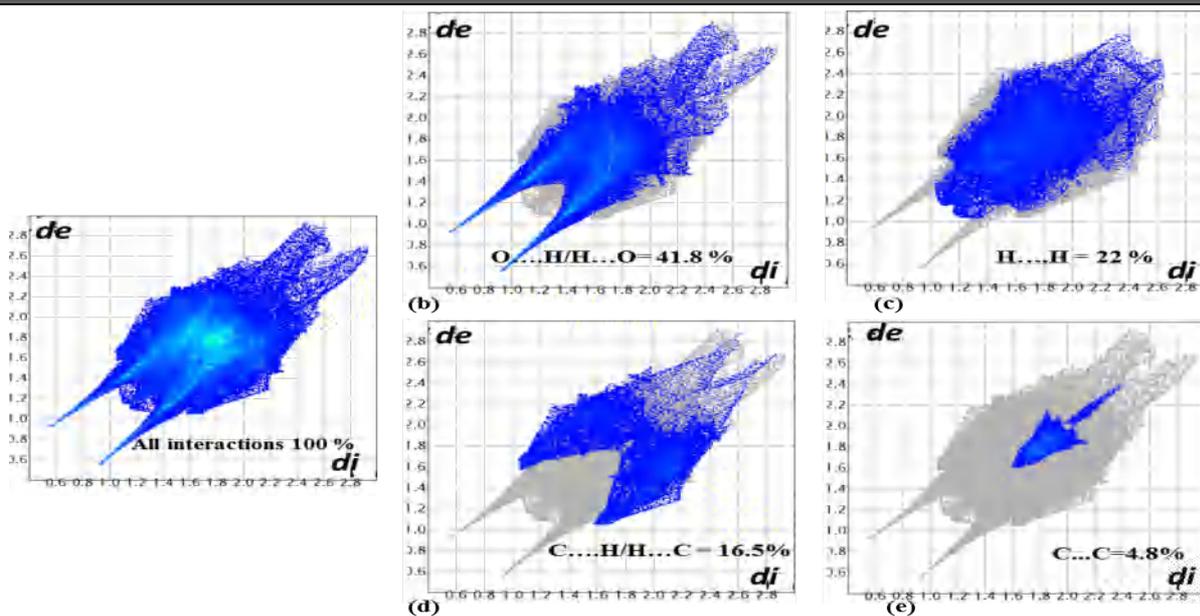


Figure 26 : Graphe de l'empreinte Digitale 2D-FPs des différents contacts

Les pourcentages de contribution à la surface d'Hirshfeld de tous les contacts présents dans les deux complexes sont résumés dans l'histogramme en 3D (Fig.27).

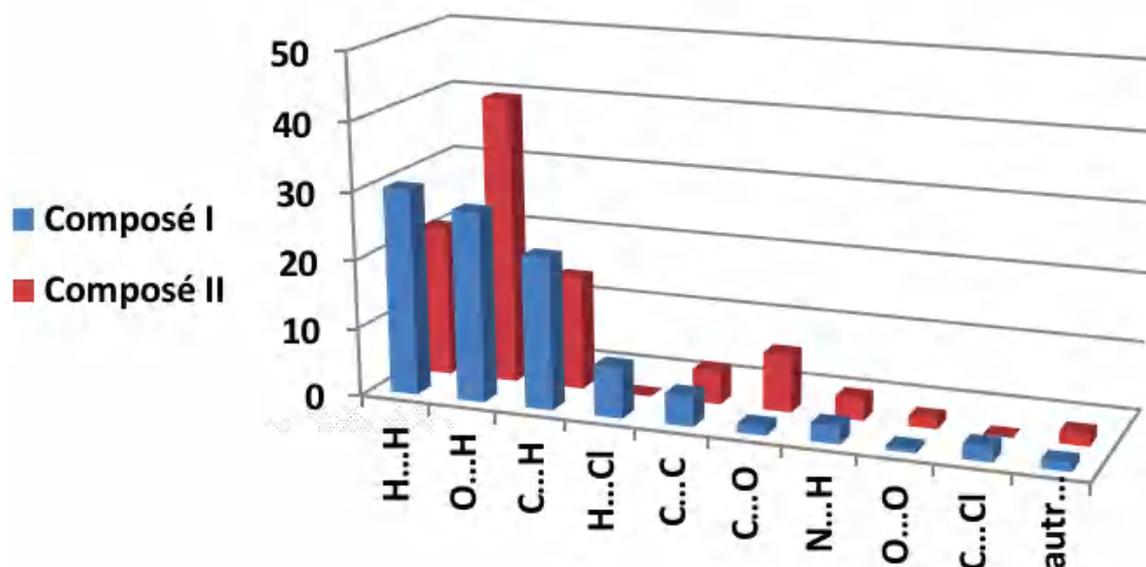


Figure 27: Taux de contribution des différents contacts intermoléculaire de la surface totale Hirshfeld des deux complexes

## VI. Étude des propriétés de la luminescence :

Les mesures de luminescence du ligand ( $H_2Chel$ ) et des deux complexes étudiés ont été effectuées en solution éthanoïque sur un spectrophotomètre à fluorescence, à température ambiante, au Centre de Recherche en Biotechnologie Constantine (CRBt). La solution étudiée avec une concentration de  $10^{-3}$  mol/l pour le ligand et les deux complexes, est placée dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1 cm. L'enregistrement des spectres d'excitation et de l'émission a été effectué avec un slit de 10 nm.

Les spectres d'émission (Fig.28) ont été obtenus en mesurant la luminescence émise aux différentes longueurs d'onde d'émission, en excitant avec une longueur d'onde fixe. L'analyse de la luminescence du ligand  $H_2Chel$  et des deux complexes, montre que lors de l'excitation à :

- 265 nm, le ligand libre présente une émission maximale à 530 nm. Cette forte émission de la lumière verte est attribuée à l'interaction du transfert de charge  $\pi-\pi^*$  des cycles pyridines [31].
- 242 nm et à 283 nm, le complexe I et II présentent respectivement une émission maximale à 491 nm et à 569 nm. Par rapport au ligand libre, on observe un décalage hypsochrome de 39 nm de la bande d'émission vers le bleu du premier complexe et un décalage bathochrome de 39 nm vers le jaune du deuxième complexe. Cela indique que l'émission de ces deux complexes peut provenir d'une transition de charge de type LMTC ou MLTC entre le ligand et les ions cuivriques [31].

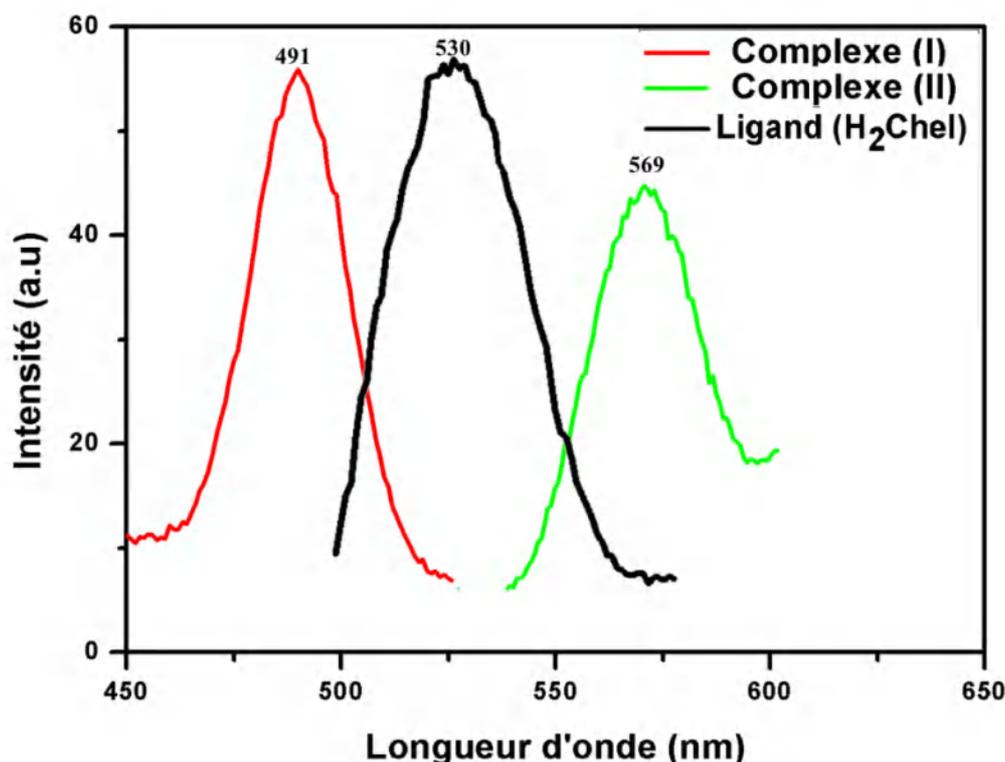


Figure 28 : Spectres d'émission du ligand et des deux complexes

## VII- Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons rapporté la synthèse par voie douce, la caractérisation par spectroscopie IR et la diffraction des RX sur monocristal et l'étude structurale de deux nouveaux complexes de coordination à base de cuivre (II) qui adopte une géométrie octaédrique déformé, et qui est chélaté au ligand 4-hydroxy-pyridine-2,6-dicarboxylique déprotoné au niveau d'un groupement acide carboxylique et un co-ligand soit la 1,10 Phénanthroline ou bien la 2, 2'-bipyridine. Le ligand et chaque co-ligand admettent respectivement un mode de coordination tridentate et bidentate chélate. Les résultats et l'interprétation des mesures de la luminescence ont fait l'objet de la dernière partie dans ce chapitre.

Le premier complexe N, N-diméthylformamide[( $\mu$ 2-4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)( $\mu$ 2-1,10-phénanthroline) chlorido copper(II)], cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique avec quatre groupements formulaires par maille. La structure cristalline est formée par une alternance de couches monomériques et de couche de molécules de solvation qui se déploient parallèlement au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . La cohésion de l'édifice cristallin est assurée via un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène fortes et faibles de type O-

H...O, C-H...Cl, C-H...O et C-H...  $\pi$  et des interactions intermoléculaires de type  $\pi... \pi$ . Toutes ces liaisons sont confirmées par l'analyse des surfaces d'Hirshfeld, qui montre respectivement des taux de contribution de 30.2% et 27.8 % des contacts H...H et H...O/O...H. Les mesures de luminescence ont montré que ce composé présente une forte émission de la lumière bleue.

Le deuxième complexe  $\mu_2$ -4-oxopyridine 2,6- dicarboxylato [aqua ( $\mu_2$ -4-hydroxy pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'- bipyridine)) copperII] cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  du système triclinique avec deux groupements formulaires par maille. L'entité anionique présente un transfert intramoléculaire de protons, d'où la conversion du groupe hydroxyle en groupe oxo ou pyridone. La structure est formée par des couches mixtes parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La tridimensionnalité de la structure est assurée via des liaisons hydrogène fortes et faibles de type O-H...O, C-H...O et C-H...  $\pi$  ; et des interactions intermoléculaires de type  $\pi... \pi$ . Toutes ces liaisons sont confirmées par l'analyse des surfaces d'Hirshfeld, qui montre respectivement des taux de contribution de 41.8% et 22 % des contacts H...O/O...H et H...H. Les mesures de luminescence ont montré que ce complexe de coordination présente une forte émission de la lumière jaune.

**Référence :**

- [1] Derikvand, Z., Olmstead, M. M., Mercado, B. Q., Shokrollahi, A., Shahryari, M. *Inorg. Chim. Acta.* 2013, 406, 256-265, doi: 10.1016/j.ica.2013.04.041; (b) Gholivand, M. B., Azadbakht, A. *Mater. Sci. Eng. C.* 2012, 32, 1955–1962, doi:10.1080/15533174.2016.1186077; (c) Derikvand, Z., Nemati, A., Shokrollahi, A., Zarghampour, F. *Inorg. Chim. Acta.* 2012, 392, 362–373, doi: 10.1016/j.ica.2012.03.034; (d) Derikvand, Z., Talei, G. R., Aghabozorg, H., Olmstead, M. M., Azadbakht, A., Nemati, A., Gharamaleki, J. A. *Chin. J. Chem.* 2010, 28, 2167-2173, doi:10.1002/cjoc.201090358; (e) Zou, J.-P., Zhou, G.-W., Zhang, X., Wang, M.-S., Lu, Y.-B., Zhou, W.-W., Zhang, Z.-J., Guo, G.-C., Huang, J.-S. *Cryst. Eng. Comm.* 2009, 11, 972-974, doi:10.1039/b900727j; (f) Gao, H.-L., Zhao, B., Zhao, X.-Q., Song, Y., Cheng, P., Liao, D.-Z., Yan, S.-P. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 11057-11061, doi: 10.1021/ic801332a ; (g) Zhao, B., Gao, H.-L., Chen, X.-Y., Cheng, P., Shi, W., Liao, D.-Z., Yan, S.-P., Jiang, Z.-H. *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 149-158, doi:10.1002/chem.200500754 ; (h) Coronado, E., Gatteschi, D. *J. Mater. Chem.* 2006, 16 2513-2515, doi:10.1039/b608099p.
- [2] Porter, T. G., Martin, D.L. *Biochem.Pharma.* 1985, 34, 4145-4150, doi:10.1016/0006-2952(85)90207-2.
- [3] (a) Turner, J.J., Gerrad, J.A., Hutton, C.A. *Bioorg. Med. Chem.* 2005,13, 2133-2140, doi: 10.1016/j.bmc.2005.01.001; (b) Coulter, C.V., Gerrard, J.A., Kraunsoe, J.A.E., Pratt, A. *J. Pestic. Sci.* 1999, 55, 887-895, doi: 10.1002/(SICI)1096-9063(199909)55:9<887::AID-PS36>3.0.CO;2-B.
- [4] Hall, A. K., Harrowfield, J. M., Skelton, B. W. and White, A. H. *Acta. Cryst.* 2000, C56, 448-450, doi: 10.1107/S0108270199015620.
- [5] Tutughamiarso, M., Pisternick T., and Egert, E. *Acta. Cryst.* 2012, C68, o344–o350, doi:10.1107/S0108270112031691.
- [6] (a) Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Shamsipur, M., Saeedi, M., Ardalani, M., Bauza, A., Mague, J.T., Frontera, Habibi, A. M. *RSC Advances.* 2015, 5, 72923-72936, doi : 10.1039/C5RA09526C; (b) Fronczek. F.R. CSD Communication (Private Communication) 2015 ; (c) Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Lippolis, V., Aragoni, M.C., Ghanbari, M., shamsipur, Meyer, F., Demeshko, S., Pourmortazavi, S.M. *Inorg.Chim.Acta.* 2014, 418, 126-135, doi : 10.1016/j.ica.2014.04.027; (d) Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Bauza, A., Zarghami, S., Ballester, P., Mague, J.T., Frontera, A. *Cryst. Eng. Comm.* 2014, 16, 6149-6158, doi: 10.1039/C4CE00003J; (e) Mirzaei, M., Lippolis, V., Mahjoobizadeh, M. *Acta Crystallogr. Sect.C:Cryst.Struct.Commun.* 2012, 68, m7-m11, doi: 10.1107/S0108270111050293; (f) Mirzaei, M. Aghabozorg, H. Eshtiagh-Hosseini, J. *Iran. Chem. Soc.*, 2011, 8, 580-607, 607, doi:10.1007/bf03245890.

- [7] (a) Ton, Q.-C., Bolte, M. *Acta. Cryst.* 2012, 68, 2860-2861, doi: 10.1107/S1600536812037580 ;  
(b) Eshtiagh-Hosseini, H., Mahjoobizadeh, M., Mirzaei, M. *Acta. Cryst.* 2010, 66, 2210-02211,  
doi : 10.1107/S1600536810029533; (c) Moghimi, A., Aghabozorg, H., Soleimannejad, J.,  
Ramezanipour, F. *Acta. Cryst.* 2005, 61, 442-443, doi :10.1107/S1600536805001121; (d)  
Derikvand, Z., Azadbakht, A., Notash, B. *Inorg. Nano-Metal. Chem.* 2018, 1-7, doi:  
10.1080/24701556.2018.1503683.
- [8] (a) Derikvand, Z., Azadbakht, A., Notash, B., Zamanifar, E. *Inorg. Nano-Metal. Chem.* 2017, 47,  
515-541, doi : 10.1080/15533174.2016.1186077; (b) Cui, J.-Z., Zhang, H., Lin, T., Kang, H.-J.,  
Gao, H.-L. *Acta. Cryst.* 2006, 62, 2499-2501, doi: 10.1107/S1600536806035604; (c) Taherzade,  
D., Soleimannejad. *J. Ultrason.Sonochem.* 2016, 32, 277- 290, doi:  
10.1016/j.ultsonch.2016.03.021.
- [9] Cui, J. Z., Zhang, H., Lin, T., Kang, H. J., Gao, H. L. *Acta Crystallographica Section E: Structure  
Reports Online.* . 2006, 62, m2499-m2501. doi: 10.1107/S1600536806035604.
- [10] Ghosh, S. K., Neogi, S., Sañudo, E. C., Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chim. Acta.*, 2008, 361, 56-  
62. doi:10.1016/j.ica.2007.06.013.
- [11] Xun Feng, Jing Liu, Tie-Fu Li, Peng-Peng Lei. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* 2011 ,226,80
- [12] Aghabozorg, H., Firoozi, N., Roshan, L. *JICS* 8, 2011, 992–1005 . doi:10.1007/BF03246555
- [13] Zou, J. P., Luo, S. L., Li, M. J., Tang, X. H., Xing, Q. J., Peng, Q., Guo, G. C. *Polyhedron*,  
2010, 29, 2674-2679. doi:10.1016/j.poly.2010.06.008.
- [14] Zou, J. P., Wen, Z. H., Peng, Q., Zeng, G. S., Xing, Q. J., Chen, M. H. *J. Coord. Chem.*  
2009, 62, 3324-3331. doi:10.1080/00958970903062871.
- [15] Zou, J. P., Zeng, G. S., Wen, Z. H., Peng, Q.,  
Xing, Q. J., Chen, M. H., Huang, J. S. *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 4843-4848.  
doi:10.1016/j.ica.2009.06.040.
- [16] Zou, J. P., Zeng, G. S., Wen, Z. H., Peng, Q., Xing, Q. J., Chen, M. H., Huang, J. S.  
*J. Mol. Struct.* 2009, 362, 4843-4848. doi : 10.1016/j.molstruc.2009.01.016.
- [17] Derikvand, Z., Azadbakht, A., Notash, B. *Inorg. Nano-Metal. Chem*, 2018, 48, 196-  
202. doi:10.1080/24701556.2018.1503683.
- [18] Huang, H., Yu, D., Hu, F., Huang, S. C., Song, J., Chen, H. Y., Peng, S. *Ange. Chemi.*  
2022, 134, e202116068. doi:10.1002/ange.202116068.
- [19] Wu, S. L., Zou, J. P., Chen, M. H., Yang, H. B., Li, M. J., Luo, X. B., Guo, G. C. *Polyhedron*.  
2012, 48, 58-67. doi :10.1016/j.poly.2012.08.082.
- [20] Fandos, R., Hernandez, C., Otero, A., Pacheco, J., Rodríguez, A. M., Ruiz, M. J., Organero, J.  
*Á. Organometallics*, 2018, 37, 3515-3523, doi:10.1021/acs.organomet.8b00209.
- [21] Wang, Y. F., Li, Y. Y., Zhao, J. S., Wang, L. Y. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine  
Chemi*, 2012, 638, 658-663. doi:10.1002/zaac.201100460.

- [22] Zou, J. P., Dai, S. C., Guan, W. T., Yang, H. B., Feng, Y. F., Luo, X. B. *J. Coord. Chem.* 2012, 65, 2877-2892. doi:10.1080/00958972.2012.705282.
- [23] Ghosh, S. K., Ribas, J., El Fallah, M. S., Bharadwaj, P. K. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3856-3862.
- [24] (a) Sharif, M.A., Tabatabaee, M., Shokrollahi, A., Refahi, M. *J. Chem. Cryst.* 2015, 45, 103-113, doi : 10.1007/s10870-015-0565-3; (b) Zhao, X.-Q., Li, Y.-C. *J. Coord. Chem.* 2013, 66, 937-954, doi: 10.1080/00958972.2013.772594; (c) Wang, Y.-F., Li, Y.-Y., Zhao, J.-S., Wang, L.-Y. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012, 638, 658-663, doi: 10.1002/zaac.201100460; (d) Wu, S.-L., Zou, J.-P., Chen, M.-H., Yang, H.-B., Li, M.-J., Luo, X.-B., Luo, F., Wu, M.-F., Guo, G.-C. *Polyhedron.* 2012, 48, 58-67, doi: 10.1016/j.poly.2012.08.082; (e) Zou, J.-P., Dai, S.-C., Guan, W.-T., Yang, H.-B., Feng, Y.-F., Luo, X.-B. *J. Coord. Chem.* 2012, 65, 2877-2892, doi: 10.1080/00958972.2012.705282; (f) Eshtiagh-Hosseini, H., Mirzaei, M. *Mendeleev. Commun.*, 2012, 22, 323-324, doi:10.1016/j.mencom.2012.11.015; (g) Zhou, Q.-X., Li, S.-S., Wang, M., BaiJiegou, X.-J., Huaxue Chin. *J. Struct. Chem.* 2010, 29, 1067-1071; (h) Zou, J.P., Liu, X.M., Yan, L.S., Deng, A.M., Xing, Q.J., Chen, M.H. *J. Coord. Chem.* 2010, 63, 56-66, doi: 10.1080/00958970903288302; (i) Gao, Y.-Y., Yang, M.-F., Han, N., Ma, Y., Wang, Y.-L., Tong, Y.-Z., Wang, Q.-L., Li, L.-C., Liao, D.-Z. *Inorg. Chim. Acta.* 2013, 397, 32-37, doi:10.1016/j.ica.2012.11.013.
- [25] (a) Kremer, M., Englert, U. *Acta. Cryst.* 2019, 75, 903-911, doi: 10.1107/S2056989019007461; (b) Mahjoobizadeh, M., Mirzaei, M., Bauza, A., Lippolis, V., Aragoni, M. C., Shamsipur, M., Ghanbari, M., Frontera, A. *Chem. Sel.* 2016, 1, 1556-1566, doi : 10.1002/slct.201600150; (c) Zhai, B., Li, Z.-Y., Zhang, F.-Q., Li, S.-Z., Zhang, F.-L., Zhang, C., Zhang, X.-F., Cao, G.-X., Ma, Y. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2016, 642, 527-531, doi: 10.1002/zaac.201600002; (d) Vural, H., Ucar, I. *J. Coord. Chem.* 2016, 69, 3010-3021, doi:10.1080/00958972.2016.1225042; (e) Vural, H., Ucar, I., Soylu, M.S. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2016, 152, 584-591, doi: 10.1016/j.saa.2014.12.118; (f) Gao, Y.-Y., Yang, M.-F., Han, N., Ma, Y., Wang, Y.-L., Tong, Y.-Z., Wang, Q.-L., Li, L.-C., Liao, D.-Z. *Inorg. Chim. Acta.* 2013, 397, 32-37, doi:10.1016/j.ica.2012.11.013; (g) Gao, Y.-Y., Ma, Y., Wang, Y.-L., Tong, Y.-Z., Yang, M.-F., Wang, Q.-L., Li, L.-C., Liao, D.-Z. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 1015-1020, doi: 10.1002/zaac.201300003; (h) Aghabozorg, H., Motyeian, E., Soleimannejad, J., Ghadermazi, M., Gharamaleki, J.A. *Acta. Cryst.* 2008, 64, m252-m253, doi : 10.1107/S1600536807067207 ; (i) Ghosh, S.K., Neogi, S., Sanudo, E.C., Bharadwaj, P.K. *Inorg. Chim. Acta.* 2008, 361, 56-62, doi :10.1016/j.ica.2007.06.013.
- [26] (a) Fandos, R., Hernandez, C., Otero, A., Rodriguez, A.M., Ruiz, M. *J. Chem. Sel.* 2017, 2, 1871-1877, doi: 10.1002/slct.201700164; (b) Chen, X.-L., Qiao, Y.-L., Gao, L.-J., Cui, H.-L., Zhang, M.-L. *Acta. Cryst.* 2012, E68, m326-m327, doi: 10.1107/S1600536812004758; (c) Cui, H.-L., Chen, X.-L., Qiao, Y.-L., Zhang, M.-L., Lv., J.-F. *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* 2012, 227, 517-518, doi: 10.1524/ncrs.2012.0248; (d) Aghabozorg, H., Ilaie, N., Heidari, M., Manteghi,

- F., Pasdar. H. *Acta. Cryst.* 2008, 64, 1351-1352, doi : 10.1107/S1600536808030869; (e) Zou, J.-P., Zhou, G.-W., Guo, G.-C., Yan, L.-S., Zeng, G.-S., Huang, J.-S., *Huaxue . J. Chin. J. Struct. Chem.* 2008, 27, 1323; (f) Ng, S.W., Raj, S.S.S., Razak, I.A., Fun, H.-K. *Main Group Met. Chem.* 2000, 23, 193-202, doi: 10.1515/MGMC.2000.23.3.193 ; (g) Ng, S.W. *Z. Krist. Cryst.Mater.* 1998, 213, 427-431. doi: 10.1524/zkri.1998.213.7-8.427; (h) Ng, S.W. *Acta. Cryst.* 1998, C54, 914-916, doi: 10.1107/S0108270198001322; (i) Cline, S.J., Kallesoe, S., Pedersen, E., Hodgson, D.J. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 796-801, doi : 10.1021/ic50193a052, (j) Thich, J.A., Ou, C.C., Powers, D., Vasiliou, B., Mastropaolo, D., Potenza, J.A., Schugar, H.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1425-1433, doi: 10.1021/ja00422a024.
- [27] (a) Fandos, R., Hernandez, C., Otero, A., Pacheco, J., Rodriguez, A.M., Ruiz, M.J., Organero J. A. *Organometallics.* 2018, doi: 10.1021/acs.organomet.8b00209; (b) Vural, H., Ucar. I. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2015, 136, 1298-1307, doi: 10.1016/j.saa.2014.10.017.
- [28] (a) Lu, D.-Y., Gao, Z.-Q., Gu, J.-Z., Dou, w., Xuebao, w. H., *Chin. J. Inorg. Chem.* 2011, 27, 1630; (b) Huang, S., Chen, H.-J., Kang, J., Li, P., *Huaxue, J. Chin. J. Struct. Chem.* 2012, 31, 108; (c) Wang, J., Zhao, X.-Q., Wang, N., Li, Y.-C. *J. Coord. Chem.* 2015, 68, 904-915, doi: 10.1080/00958972.2015.1011145.
- [29] (a) Zhao, X.-Q., Bao, D.-X., Wang, J., Xiang, S., Li, Y.-C. *Inorg. Chim. Acta.* 2017, 466, 110-116, doi : 10.1016/j.ica.2017.05.052; (b) Kamatchi, T.S., Chitrapriya, N., Lee, H., Fronczek, C.F., Fronczek, F.R., Natarajan, K. *Dalton. Trans.* 2012, 41, 2066-2077, doi : 10.1039/c1dt11273b; (c) Zou, J.-P., Chen, M.-H., Luo, S.-L., Tang, X.-H., Xiong, Z.-Q., Peng, Q. *Inorg. Chim. Acta.* 2011, 373, 243-248, doi : 10.1016/j.ica.2011.04.038; (d) Aghabozorg, H., Firoozi, N., Roshan, L., Eshtiagh-Hosseini, H., Salimi, A.R., Mirzaei, M., Ghanbari, M., Shamsipur, M., Ghadermazi, M. *J. Iran. Chem. Soc.* 2011, 8, 992-1005, doi : 10.1007/BF03246555; (e) Zhao, X.-Q., Zhao, B., Wei, S., Cheng, P. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 11048-11057, doi: 10.1021/ic901291b.
- [30] Derikvand, Z., Azadbakht, A., Notash, B. *Inorg. and Nano-Metal. Chem.* 2018, 48, 196-202 -, doi: doi:10.1080/24701556.2018.1503683.
- [31] (a) Zou, J.-P., Chen, M.-H., Li, M.-J., Xing, Q.-J., Zhang, A.-Q., & Peng, Q. *J. Coord. Chem.* 2010, 63:20, 3576-3588, doi: 10.1080/00958972.2010.513006; (b) Zou, J., Peng, Q., Wen, Z., Zeng, G., Xing, Q., Guo, G. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 2613-2619, doi: 10.1021/cg100104t; (c) Zou, J.-P., Li, M.-J., Xing, Q.-J., Wen, Z.-H., Zeng, G.-S., Zhang, A.-Q., Peng, Q., Guo, G.-C. *Austr. J. Chem.* 2010, 63, 942- 945, doi: 10.1071/CH10082; (d) Gao, H. L., Yi, L., Zhao, B., Zhao, X. Q., Cheng, P., Liao, D. Z., Yan, S. P. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 5980-5988, doi: 10.1021/ic060550j.
- [32] (a) Zou, J., Zhou, G., Zhang, X., Wang, M., Lu, Y., Zhou, W., Zhang, Z., Guo, G., Huang, J. *Cryst. Eng. Comm.* 2009, 11, 972-974, doi: 10.1039/B900727J; (b) Sujit, K. G., Joan, R., Salah, E. F., Parimal, K. B. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3856-3862, doi:10.1021/ic050102w; (c) Zhou, G.-W.;

- Guo, G.-C.; Liu, B.; Wang, M.-S.; Cai, L.-Z.; Huang, J.-S. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 2004, 25, 676-680, doi: 10.5012/bkcs.2004.25.5.676.
- [33] (a) Tan, M., Chen, R., Yang, S., Liu, Q. *Optical Materials*. 2017, 66, 197-200. doi: 10.1016/j.optmat.2017.02.015; (b) Zhou, G., Lan, Y., Zheng, F., Zhang, X., Lin, M., Guo, G., Huang, J. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 426, 341-344, doi: 10.1016/j.cplett.2006.06.034.
- [34] Brownlee, G. Bainbridge, H. *Quart. R. T. J Pharm. Pharmacol.* 1942, 15, 148.
- [35] Zhang, J., Khaskin, E., Anderson, N. P., Zavalij, P. Y., Vedernikov, A. N. *Chem. Com.* 2008, 31, 3625-3627, doi:10.1039/b803156h.
- [36] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, M., Karrabi, Z., Notash, B., Bauzá, A., Frontera, A., et Al. *J. Mol. Struct.* 2015, 1079, 78-86, doi:10.1016/j.molstruc.2014.09.019.
- [37] Shi, W.; Chen, X. Y.; Zhao, B., Yu, A., Song, H. B., Cheng, P., Wang, H. G., Liao, D. Z., Yan, S. P. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 3949-3957; doi: 10.1021/ic051979y.
- [38] Watts, R. J., Harrington, J. S., and Van Houten. 1977. *J. A. Chem. Soci.* 99(7), 2179-2187, doi:10.1021/ja00449a026.
- [39] Murphy, B., Aljabri, M., Ahmed, A. M., Murphy, G., Hathaway, B. J., Light, M. E., Hursthouse, M. B. *Dalton Trans.* 2006, 2, 357-367, doi:10.1039/b509070a.
- [40] Wojciechowska, A., Janczak, J., Jarzemska, K. N., Rojek, T., Gorzsás, A., Kersen, Ü., Jeziarska, J. *Polyhedron*. 2023, 230, 116210, doi: 10.1016/j.poly.2022.116210.

# Conclusion Générale

### Conclusion générale :

Les études réalisées au cours de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel la synthèse, la caractérisation et l'amélioration des propriétés physico-chimiques et biologiques déjà existantes de nouveaux complexes de coordination. Ces derniers sont à base de lanthanides (III) ou de métaux de transition et de ligands carboxylates N-Hétérocycles à savoir l'acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique ( $H_2bic$ ), l'acide dipicolinique ( $H_2pydc$ ) et l'acide chélidamique ( $H_2Chel$ ), ainsi que deux co-ligands la 2,2-bipyridine et la 1,10-phenantroline.

Avec l'acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique, nous avons pu synthétiser par voie hydrothermale six nouveaux polymères de coordination unidimensionnel et iso-structuraux, avec les ions (III) de lanthane, praséodyme, néodyme, samarium, europium et gadolinium.

Les polymères de coordination cristallisent dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  du système triclinique, où chaque ion lanthanide adopte la géométrie prismatique trigonal tricappé déformée. Le comportement thermique des six polymères de coordination, indique qu'ils sont très stables.

La pureté des six composés a été confirmée par la diffraction des RX sur poudre cristalline

Les spectres d'émission de la luminescence à l'état solide ont montré que les transitions  $4f \rightarrow 4f$  sont typiques d'europium (III) et Néodyme (III), et que les fortes interactions entre les ions les plus proches dans chaque polymère, ont conduits à un rendement quantique d'émission faible et à des processus de relaxation multiphonon limités, respectivement pour le polymère à base d'europium et de néodyme.

Nous avons aussi pu isoler deux complexes de coordination mononucléaires par voie douce en faisant réagir l'acide dipicolinique et le nitrate de cuivre tri hydraté respectivement comme ligand et sel de métaux de transition, avec la présence du co-ligand, la 2,2'-bipyridine. Les composés [aqua (pyridine-2,6 dicarboxylato) (2,2'-bipyridine) copper II] nitrate hydrate et hydrogen bis[aqua (pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'-bipyridine) copper II] nitrate pentahydrate, cristallisent dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  du système triclinique. Chaque ion cuivrique adopte la géométrie octaédrique légèrement déformé, due essentiellement à l'effet Jahn-Teller. La tridimensionnalité de chaque cristal est assurée via des liaisons hydrogène intermoléculaires fortes et faibles de type O-H...O et C-H...O ainsi que des interactions intermoléculaire de type  $\pi... \pi$  stacking (pour le premier composé), établies entre les différentes entités, qui ont été identifiés via l'analyse des surfaces d'Hirshfeld.

L'analyse de la luminescence des deux complexes à l'état liquide a montré que la complexation du ligand a déplacé l'émission du spectre visible avec de fortes émissions qui

sont attribuées à un transfert de charge de nature LMCT ou MLCT par rapport à celui du ligand libre qui a une bonne émission dû à un transfert de charge de type  $\pi-n^*$ .

L'activité antibactérienne des deux complexes monomériques s'est avérée forte et/ou modérée sur l'ensemble des souches bactériennes testées. Le premier complexe de cette série présente en plus une forte activité antidiabétique in vitro contre l' $\alpha$ -amylase que le composé de référence l'acarbose, avec une faible valeur de l' $IC_{50}$  qui est égale à  $95,12 \pm 0,88 \mu\text{g/ml}$ .

Utilisant l'acide chélidamique comme ligand organique et la 2,2'-bipyridine et la 1,10-phenantroline comme co-ligands, nous nous sommes parvenus à synthétiser par voie douce deux nouveaux complexes de coordination à base de cuivre (II) à savoir: N, N-diméthylformamide [(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato) (1,10-phénanthroline) chlorido copper(II)] et 4-oxopyridine 2,6- dicarboxylato [aqua (4-hydroxy pyridine-2,6 dicarboxylato (2,2'- bipyridine)) copperII]. L'étude structurale a montré que les deux composés sont des monomères qui cristallisent respectivement dans les groupes d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique et  $P\bar{1}$  du système triclinique, où chaque ion cuivrique adopte la géométrie octaédrique légèrement déformé, due essentiellement à l'effet Jahn-Teller.

La cohésion de l'édifice cristallin est assurée via un réseau tridimensionnel de liaison hydrogène fortes et faibles de type O-H...O, C-H...O et C-H...  $\pi$ , et des interactions intermoléculaires de type  $\pi \dots \pi$ , qui ont été confirmé par l'analyse des surfaces d'Hirshfeld.

Les mesures de la luminescence ont montré que ces deux complexes de coordination présentent respectivement une forte émission de la lumière bleue et jaune, essentiellement dû à un transfert de charge de nature LMCT ou MLCT par rapport à celui du ligand libre qui présente une émission attribuée à un transfert de charge de type  $\pi-\pi^*$  des cycles pyridines.

# ANNEXES

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	U <sub>iso</sub> <sup>*</sup> /U <sub>eq</sub>
La1	0.23146 (2)	0.11623 (2)	0.51154 (2)	0.00876 (3)
O1W	0.36426 (13)	0.00492 (10)	0.36916 (10)	0.0139 (2)
H1W	0.404 (2)	-0.048 (2)	0.3684 (18)	0.021*
H2W	0.375 (2)	0.0202 (19)	0.3098 (19)	0.021*
O4	0.43690 (12)	0.33808 (10)	0.69205 (9)	0.0153 (2)
O3	0.50031 (12)	0.16847 (9)	0.64396 (9)	0.0132 (2)
O5	-0.09884 (12)	0.10584 (9)	0.49325 (9)	0.0134 (2)
O2	-0.06667 (12)	-0.04780 (10)	0.69328 (9)	0.0169 (2)
N6	-0.46743 (15)	0.43856 (11)	0.35891 (11)	0.0130 (2)
H6N	-0.464530	0.498441	0.330414	0.016*
O7	0.11075 (12)	0.27457 (10)	0.50098 (9)	0.0151 (2)
N3	1.12847 (15)	0.36349 (12)	0.81982 (11)	0.0163 (3)
H3N	1.138303	0.291678	0.792047	0.020*
O1	0.14112 (13)	0.12276 (10)	0.69792 (9)	0.0154 (2)
N5	-0.56666 (14)	0.27998 (11)	0.43050 (11)	0.0122 (2)
C18	-0.15019 (17)	0.27464 (13)	0.44226 (12)	0.0107 (3)
N4	1.20031 (15)	0.57153 (12)	0.91303 (11)	0.0171 (3)
C23	-0.30854 (16)	0.23567 (13)	0.45717 (12)	0.0104 (3)
H23	-0.349186	0.169026	0.486260	0.013*
N1	0.54748 (15)	0.19202 (12)	1.07423 (11)	0.0161 (3)
H1N	0.620865	0.253859	1.063237	0.019*
C19	-0.08931 (17)	0.37452 (13)	0.39610 (12)	0.0118 (3)
H19	0.016920	0.397993	0.386196	0.014*
C22	-0.40473 (16)	0.29969 (13)	0.42712 (12)	0.0105 (3)
N2	0.42741 (16)	0.05080 (12)	1.16014 (11)	0.0169 (3)
C24	-0.59630 (17)	0.36483 (13)	0.38910 (13)	0.0137 (3)
H24	-0.696467	0.373219	0.381377	0.016*
C14	0.98647 (17)	0.38691 (14)	0.81194 (12)	0.0136 (3)
C21	-0.34167 (17)	0.39939 (13)	0.38253 (12)	0.0109 (3)
C15	0.82742 (17)	0.30861 (14)	0.75684 (13)	0.0141 (3)
H15	0.799208	0.222488	0.718480	0.017*
C17	-0.04007 (17)	0.21458 (13)	0.48083 (12)	0.0110 (3)
C7	0.31657 (18)	0.12540 (14)	0.90096 (13)	0.0148 (3)
H7	0.365121	0.186295	0.867239	0.018*
C2	0.16231 (17)	0.03408 (14)	0.85021 (12)	0.0135 (3)
C20	-0.18354 (17)	0.43784 (13)	0.36549 (12)	0.0117 (3)
H20	-0.143558	0.503290	0.334837	0.014*
C16	1.24889 (18)	0.47610 (15)	0.87993 (13)	0.0176 (3)
H16	1.357016	0.485223	0.896446	0.021*
C3	0.09060 (18)	-0.05944 (14)	0.90121 (13)	0.0167 (3)
H3	-0.010943	-0.121453	0.863732	0.020*
C4	0.16803 (19)	-0.06059 (14)	1.00522 (13)	0.0176 (3)
H4	0.119497	-0.121490	1.038940	0.021*
C13	1.03321 (18)	0.51762 (14)	0.87072 (12)	0.0143 (3)
C8	0.55911 (18)	0.14494 (14)	1.16330 (13)	0.0165 (3)
H8	0.652179	0.176308	1.221909	0.020*
C1	0.07130 (17)	0.03505 (14)	0.73978 (12)	0.0130 (3)
C11	0.75749 (18)	0.49536 (14)	0.82141 (13)	0.0154 (3)
H11	0.678182	0.530539	0.824199	0.018*
C10	0.71216 (17)	0.36446 (13)	0.76145 (12)	0.0127 (3)
C12	0.91615 (19)	0.57256 (14)	0.87596 (13)	0.0165 (3)
H12	0.944162	0.658514	0.914993	0.020*
C6	0.39464 (17)	0.12143 (14)	1.00419 (13)	0.0143 (3)
C9	0.54003 (17)	0.28683 (13)	0.69704 (12)	0.0119 (3)
C5	0.32181 (18)	0.03259 (14)	1.05858 (12)	0.0143 (3)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (Å<sup>2</sup>)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
La1	0.0066 (1)	0.0084 (1)	0.0121 (1)	0.0029 (1)	0.0010 (1)	0.0047 (1)
O1	0.0177 (5)	0.0167 (5)	0.0146 (5)	0.0078 (4)	0.0040 (4)	0.0076 (4)
O1W	0.0159 (5)	0.0135 (5)	0.0168 (5)	0.0086 (4)	0.0055 (4)	0.0072 (4)
O2	0.0115 (5)	0.0230 (5)	0.0145 (5)	0.0050 (4)	0.0004 (4)	0.0059 (4)
O3	0.0107 (5)	0.0114 (5)	0.0166 (5)	0.0043 (4)	0.0002 (4)	0.0040 (4)
O4	0.0120 (5)	0.0137 (5)	0.0223 (5)	0.0060 (4)	0.0024 (4)	0.0080 (4)
O5	0.0137 (5)	0.0116 (5)	0.0177 (5)	0.0060 (4)	0.0037 (4)	0.0073 (4)
O7	0.0090 (5)	0.0128 (5)	0.0244 (5)	0.0046 (4)	0.0015 (4)	0.0075 (4)
N1	0.0129 (6)	0.0152 (6)	0.0156 (6)	0.0017 (5)	-0.0005 (5)	0.0037 (5)
N2	0.0179 (6)	0.0190 (6)	0.0130 (6)	0.0077 (5)	0.0000 (5)	0.0042 (5)
N3	0.0125 (6)	0.0157 (6)	0.0192 (6)	0.0051 (5)	0.0007 (5)	0.0043 (5)
N4	0.0127 (6)	0.0174 (6)	0.0169 (6)	0.0008 (5)	-0.0002 (5)	0.0058 (5)
N5	0.0101 (6)	0.0126 (6)	0.0165 (6)	0.0057 (5)	0.0034 (4)	0.0065 (5)
N6	0.0130 (6)	0.0122 (6)	0.0181 (6)	0.0070 (5)	0.0032 (5)	0.0087 (5)
C1	0.0129 (7)	0.0161 (7)	0.0120 (6)	0.0084 (6)	0.0035 (5)	0.0037 (5)
C2	0.0130 (7)	0.0155 (7)	0.0126 (7)	0.0061 (6)	0.0023 (5)	0.0045 (5)
C3	0.0131 (7)	0.0157 (7)	0.0175 (7)	0.0019 (6)	0.0006 (6)	0.0050 (6)
C4	0.0174 (7)	0.0167 (7)	0.0185 (7)	0.0035 (6)	0.0036 (6)	0.0090 (6)
C5	0.0161 (7)	0.0155 (7)	0.0122 (6)	0.0074 (6)	0.0021 (5)	0.0042 (5)
C6	0.0124 (7)	0.0130 (7)	0.0152 (7)	0.0035 (5)	0.0020 (5)	0.0026 (5)
C7	0.0154 (7)	0.0142 (7)	0.0148 (7)	0.0041 (6)	0.0031 (5)	0.0064 (5)
C8	0.0164 (7)	0.0180 (7)	0.0124 (7)	0.0077 (6)	-0.0010 (5)	0.0007 (6)
C9	0.0122 (7)	0.0139 (7)	0.0117 (6)	0.0048 (5)	0.0030 (5)	0.0070 (5)
C10	0.0116 (7)	0.0132 (7)	0.0124 (6)	0.0028 (5)	0.0013 (5)	0.0052 (5)
C11	0.0160 (7)	0.0151 (7)	0.0167 (7)	0.0075 (6)	0.0030 (6)	0.0058 (6)
C12	0.0193 (7)	0.0105 (6)	0.0166 (7)	0.0036 (6)	0.0016 (6)	0.0028 (5)
C13	0.0132 (7)	0.0136 (7)	0.0124 (7)	0.0008 (5)	0.0009 (5)	0.0043 (5)
C14	0.0130 (7)	0.0148 (7)	0.0136 (7)	0.0051 (6)	0.0024 (5)	0.0060 (5)
C15	0.0136 (7)	0.0117 (6)	0.0145 (7)	0.0029 (5)	0.0011 (5)	0.0033 (5)
C16	0.0109 (7)	0.0206 (7)	0.0181 (7)	0.0022 (6)	0.0000 (6)	0.0071 (6)
C17	0.0123 (6)	0.0111 (6)	0.0109 (6)	0.0060 (5)	0.0028 (5)	0.0036 (5)
C18	0.0104 (6)	0.0098 (6)	0.0119 (6)	0.0041 (5)	0.0007 (5)	0.0035 (5)
C19	0.0093 (6)	0.0121 (6)	0.0132 (6)	0.0024 (5)	0.0023 (5)	0.0045 (5)
C20	0.0120 (6)	0.0096 (6)	0.0129 (6)	0.0021 (5)	0.0023 (5)	0.0051 (5)
C21	0.0126 (6)	0.0095 (6)	0.0113 (6)	0.0056 (5)	0.0007 (5)	0.0031 (5)
C22	0.0091 (6)	0.0107 (6)	0.0112 (6)	0.0033 (5)	0.0015 (5)	0.0034 (5)
C23	0.0102 (6)	0.0098 (6)	0.0121 (6)	0.0034 (5)	0.0019 (5)	0.0054 (5)
C24	0.0115 (6)	0.0141 (7)	0.0183 (7)	0.0067 (5)	0.0035 (5)	0.0071 (6)

**Paramètres géométriques**  
**(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))**

Distances			
La1—O1	2.4751 (11)	C3—C4	1.378 (2)
La1—O1W	2.5229 (12)	N3—H3N	0.8600
La1—O3	2.5307 (11)	C4—C5	1.399 (2)
La1—O4	2.8169 (11)	C5—C6	1.406 (2)
La1—O5	2.8969 (12)	N6—H6N	0.8600
La1—O7	2.4644 (12)	C6—C7	1.387 (2)
La1—N5 <sup>i</sup>	2.6627 (13)	C9—C10	1.501 (2)
La1—O2 <sup>ii</sup>	2.5213 (11)	C10—C11	1.414 (2)
La1—O5 <sup>ii</sup>	2.4785 (11)	C10—C15	1.390 (2)
O1—C1	1.284 (2)	C11—C12	1.382 (2)
O2—C1	1.2498 (19)	C12—C13	1.397 (2)
O3—C9	1.2778 (18)	C13—C14	1.408 (2)
O4—C9	1.260 (2)	C14—C15	1.389 (2)
O5—C17	1.2744 (19)	C17—C18	1.490 (2)
O7—C17	1.262 (2)	C18—C19	1.414 (2)
N1—C6	1.382 (2)	C18—C23	1.388 (2)
N1—C8	1.350 (2)	C19—C20	1.377 (2)
O1W—H1W	0.81 (2)	C20—C21	1.394 (2)
O1W—H2W	0.80 (2)	C21—C22	1.403 (2)
N2—C8	1.318 (2)	C22—C23	1.394 (2)
N2—C5	1.389 (2)	C3—H3	0.9300
N3—C14	1.383 (2)	C4—H4	0.9300
N3—C16	1.354 (2)	C7—H7	0.9300
N4—C16	1.315 (2)	C8—H8	0.9300
N4—C13	1.393 (2)	C11—H11	0.9300
N5—C22	1.397 (2)	C12—H12	0.9300
N5—C24	1.318 (2)	C15—H15	0.9300
N6—C21	1.378 (2)	C16—H16	0.9300
N6—C24	1.352 (2)	C19—H19	0.9300
N1—H1N	0.8600	C20—H20	0.9300
C1—C2	1.496 (2)	C23—H23	0.9300
C2—C7	1.390 (2)	C24—H24	0.9300
C2—C3	1.415 (2)		
Angles de liaisons			
O1—La1—O1W	142.60 (4)	N2—C5—C6	110.06 (14)
O1—La1—O3	80.93 (4)	N2—C5—C4	129.91 (15)
O1—La1—O4	69.64 (4)	C4—C5—C6	119.93 (14)
O1—La1—O5	67.85 (3)	N1—C6—C5	105.03 (13)
O1—La1—O7	86.54 (4)	N1—C6—C7	132.40 (15)
O1—La1—N5 <sup>i</sup>	136.22 (4)	C5—C6—C7	122.56 (15)
O1—La1—O2 <sup>ii</sup>	129.74 (4)	C21—N6—H6N	127.00
O1—La1—O5 <sup>ii</sup>	72.51 (4)	C24—N6—H6N	127.00
O1W—La1—O3	79.61 (4)	C2—C7—C6	116.88 (15)
O1W—La1—O4	116.93 (4)	N1—C8—N2	114.30 (14)
O1W—La1—O5	131.46 (3)	O3—C9—O4	120.21 (14)
O1W—La1—O7	130.73 (4)	O3—C9—C10	119.10 (14)
O1W—La1—N5 <sup>i</sup>	69.49 (4)	O4—C9—C10	120.65 (13)
O1W—La1—O2 <sup>ii</sup>	70.86 (4)	C9—C10—C11	119.70 (14)
O1W—La1—O5 <sup>ii</sup>	79.11 (4)	C9—C10—C15	119.76 (13)
O3—La1—O4	48.23 (3)	C11—C10—C15	120.46 (15)
O3—La1—O5	147.42 (3)	C10—C11—C12	121.96 (15)
O3—La1—O7	123.65 (4)	C11—C12—C13	118.02 (15)
O3—La1—N5 <sup>i</sup>	78.49 (4)	C12—C13—C14	119.56 (15)
O2 <sup>ii</sup> —La1—O3	148.52 (4)	N4—C13—C14	109.69 (14)
O3—La1—O5 <sup>ii</sup>	98.32 (4)	N4—C13—C12	130.74 (15)

ANNEXE I

O4—La1—O5	109.07 (3)	N3—C14—C15	131.77 (15)
O4—La1—O7	75.86 (3)	C13—C14—C15	122.84 (15)
O4—La1—N5 <sup>i</sup>	67.78 (4)	N3—C14—C13	105.34 (14)
O2 <sup>ii</sup> —La1—O4	140.25 (4)	C10—C15—C14	117.16 (14)
O4—La1—O5 <sup>ii</sup>	132.32 (3)	N3—C16—N4	114.43 (15)
O5—La1—O7	48.00 (3)	O5—C17—O7	121.78 (14)
O5—La1—N5 <sup>i</sup>	117.92 (4)	O7—C17—C18	118.19 (14)
O2 <sup>ii</sup> —La1—O5	64.01 (3)	O5—C17—C18	120.03 (14)
O5—La1—O5 <sup>ii</sup>	81.46 (3)	C17—C18—C19	119.37 (14)
O7—La1—N5 <sup>i</sup>	73.81 (4)	C17—C18—C23	119.49 (13)
O2 <sup>ii</sup> —La1—O7	72.01 (4)	C19—C18—C23	121.07 (14)
O5 <sup>ii</sup> —La1—O7	129.45 (4)	C18—C19—C20	121.57 (15)
O2 <sup>ii</sup> —La1—N5 <sup>i</sup>	81.12 (4)	C19—C20—C21	116.96 (14)
O5 <sup>ii</sup> —La1—N5 <sup>i</sup>	148.53 (4)	C20—C21—C22	122.29 (14)
O2 <sup>ii</sup> —La1—O5 <sup>ii</sup>	86.82 (4)	N6—C21—C22	105.54 (13)
La1—O1—C1	132.22 (10)	N6—C21—C20	132.12 (14)
La1 <sup>ii</sup> —O2—C1	129.82 (10)	N5—C22—C23	130.34 (14)
La1—O3—C9	101.54 (9)	N5—C22—C21	109.37 (13)
La1—O4—C9	88.44 (9)	C21—C22—C23	120.27 (14)
La1—O5—C17	83.99 (9)	C18—C23—C22	117.83 (14)
La1—O5—La1 <sup>ii</sup>	98.55 (4)	N5—C24—N6	113.70 (14)
La1 <sup>ii</sup> —O5—C17	172.10 (9)	C2—C3—H3	119.00
La1—O7—C17	104.68 (10)	C4—C3—H3	119.00
C6—N1—C8	106.60 (13)	C3—C4—H4	121.00
La1—O1W—H2W	121.1 (15)	C5—C4—H4	121.00
H1W—O1W—H2W	105 (2)	C2—C7—H7	122.00
La1—O1W—H1W	134.2 (15)	C6—C7—H7	122.00
C5—N2—C8	103.98 (13)	N1—C8—H8	123.00
C14—N3—C16	106.33 (13)	N2—C8—H8	123.00
C13—N4—C16	104.21 (13)	C10—C11—H11	119.00
La1 <sup>iii</sup> —N5—C24	127.18 (10)	C12—C11—H11	119.00
C22—N5—C24	104.52 (13)	C11—C12—H12	121.00
La1 <sup>iii</sup> —N5—C22	128.24 (10)	C13—C12—H12	121.00
C21—N6—C24	106.88 (13)	C10—C15—H15	121.00
O1—C1—O2	123.50 (14)	C14—C15—H15	121.00
O1—C1—C2	117.17 (14)	N3—C16—H16	123.00
C6—N1—H1N	127.00	N4—C16—H16	123.00
C8—N1—H1N	127.00	C18—C19—H19	119.00
O2—C1—C2	119.33 (14)	C20—C19—H19	119.00
C1—C2—C3	119.69 (14)	C19—C20—H20	122.00
C1—C2—C7	119.21 (14)	C21—C20—H20	122.00
C3—C2—C7	121.11 (14)	C18—C23—H23	121.00
C16—N3—H3N	127.00	C22—C23—H23	121.00
C14—N3—H3N	127.00	N5—C24—H24	123.00
C2—C3—C4	121.40 (15)	N6—C24—H24	123.00
C3—C4—C5	118.02 (15)		

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

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
Pr1	0.23193 (3)	0.11641 (2)	0.51176 (2)	0.01584 (8)
O7	0.1086 (4)	0.2709 (3)	0.5031 (3)	0.0267 (7)
O4	0.4374 (4)	0.3343 (3)	0.6879 (3)	0.0273 (7)
O3	0.4990 (4)	0.1651 (3)	0.6413 (3)	0.0235 (7)
O5	-0.1023 (4)	0.1021 (3)	0.4932 (3)	0.0230 (7)
O1W	0.3602 (4)	0.0065 (3)	0.3722 (3)	0.0254 (7)
H1W	0.420 (6)	-0.035 (5)	0.381 (4)	0.038*
H2W	0.367 (7)	0.027 (5)	0.311 (3)	0.038*
O2	-0.0666 (4)	-0.0499 (3)	0.6869 (3)	0.0284 (7)
O1	0.1445 (4)	0.1208 (3)	0.6932 (3)	0.0272 (7)
N6	-0.4692 (5)	0.4383 (4)	0.3599 (4)	0.0242 (8)
H6N	-0.466581	0.498435	0.331365	0.029*
N4	1.2054 (5)	0.5682 (4)	0.9111 (4)	0.0309 (9)
N5	-0.5699 (4)	0.2782 (4)	0.4304 (3)	0.0215 (8)
C7	0.3157 (6)	0.1229 (5)	0.8991 (4)	0.0261 (10)
H7	0.366766	0.183900	0.865912	0.031*
N2	0.4189 (5)	0.0475 (4)	1.1589 (3)	0.0304 (9)
C21	-0.3420 (5)	0.3992 (4)	0.3836 (4)	0.0193 (9)
N1	0.5429 (5)	0.1902 (4)	1.0750 (4)	0.0298 (9)
H1N	0.617292	0.252748	1.064947	0.036*
N3	1.1336 (5)	0.3614 (4)	0.8184 (4)	0.0302 (9)
H3N	1.143666	0.290208	0.790834	0.036*
C11	0.7603 (6)	0.4901 (4)	0.8189 (4)	0.0277 (10)
H11	0.680519	0.524876	0.821432	0.033*
C2	0.1605 (5)	0.0315 (4)	0.8463 (4)	0.0228 (9)
C6	0.3907 (6)	0.1188 (4)	1.0032 (4)	0.0249 (10)
C22	-0.4065 (5)	0.2984 (4)	0.4277 (4)	0.0188 (8)
C19	-0.0899 (5)	0.3740 (4)	0.3979 (4)	0.0209 (9)
H19	0.017345	0.398331	0.389311	0.025*
C12	0.9189 (6)	0.5669 (5)	0.8736 (5)	0.0303 (11)
H12	0.946741	0.652200	0.913056	0.036*
C13	1.0369 (6)	0.5134 (4)	0.8681 (4)	0.0255 (10)
C24	-0.5984 (6)	0.3641 (4)	0.3901 (4)	0.0239 (9)
H24	-0.698625	0.373177	0.382887	0.029*
C3	0.0870 (6)	-0.0623 (5)	0.8967 (4)	0.0292 (11)
H3	-0.014545	-0.124831	0.857984	0.035*
C20	-0.1845 (5)	0.4372 (4)	0.3666 (4)	0.0210 (9)
H20	-0.144499	0.502621	0.335415	0.025*
C10	0.7134 (6)	0.3597 (4)	0.7589 (4)	0.0225 (9)
C5	0.3154 (6)	0.0287 (5)	1.0561 (4)	0.0255 (10)
C4	0.1620 (6)	-0.0637 (5)	1.0019 (5)	0.0322 (11)
H4	0.111190	-0.124587	1.035344	0.039*
C18	-0.1524 (5)	0.2727 (4)	0.4429 (4)	0.0182 (8)
C14	0.9905 (6)	0.3837 (4)	0.8105 (4)	0.0233 (9)
C23	-0.3099 (5)	0.2342 (4)	0.4578 (4)	0.0179 (8)
H23	-0.350716	0.167254	0.487002	0.021*
C16	1.2546 (6)	0.4739 (5)	0.8780 (5)	0.0333 (11)
H16	1.363704	0.483704	0.894288	0.040*
C15	0.8297 (6)	0.3053 (4)	0.7549 (4)	0.0245 (10)
H15	0.801453	0.219745	0.716519	0.029*
C17	-0.0395 (5)	0.2130 (4)	0.4821 (4)	0.0190 (9)
C8	0.5521 (6)	0.1432 (5)	1.1634 (4)	0.0309 (11)
H8	0.644690	0.175155	1.223122	0.037*
C9	0.5402 (5)	0.2832 (4)	0.6938 (4)	0.0215 (9)
C1	0.0717 (6)	0.0325 (4)	0.7344 (4)	0.0232 (9)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (Å<sup>2</sup>)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Pr1	0.01185 (12)	0.01426 (12)	0.02217 (13)	0.00431 (8)	0.00258 (8)	0.00832 (9)
O7	0.0180 (16)	0.0199 (16)	0.042 (2)	0.0064 (13)	0.0015 (14)	0.0125 (15)
O4	0.0216 (16)	0.0218 (16)	0.041 (2)	0.0093 (14)	0.0034 (14)	0.0148 (15)
O3	0.0169 (15)	0.0222 (16)	0.0282 (17)	0.0076 (13)	-0.0015 (13)	0.0051 (13)
O5	0.0247 (16)	0.0156 (15)	0.0332 (18)	0.0086 (13)	0.0083 (14)	0.0128 (13)
O1W	0.0287 (18)	0.0227 (17)	0.0302 (18)	0.0134 (14)	0.0079 (14)	0.0116 (14)
O2	0.0188 (16)	0.039 (2)	0.0242 (17)	0.0074 (15)	0.0013 (13)	0.0106 (15)
O1	0.0312 (18)	0.0288 (18)	0.0222 (16)	0.0104 (15)	0.0047 (14)	0.0110 (14)
N6	0.024 (2)	0.0234 (19)	0.033 (2)	0.0126 (16)	0.0066 (16)	0.0177 (17)
N4	0.022 (2)	0.030 (2)	0.030 (2)	-0.0011 (17)	-0.0008 (17)	0.0091 (18)
N5	0.0156 (18)	0.0222 (19)	0.030 (2)	0.0088 (15)	0.0063 (15)	0.0118 (16)
C7	0.024 (2)	0.026 (2)	0.025 (2)	0.0041 (19)	0.0055 (19)	0.0106 (19)
N2	0.035 (2)	0.034 (2)	0.0190 (19)	0.0121 (19)	0.0009 (17)	0.0081 (17)
C21	0.021 (2)	0.017 (2)	0.022 (2)	0.0079 (17)	0.0029 (17)	0.0090 (17)
N1	0.023 (2)	0.028 (2)	0.028 (2)	0.0023 (17)	-0.0007 (17)	0.0065 (17)
N3	0.023 (2)	0.026 (2)	0.037 (2)	0.0072 (17)	0.0014 (17)	0.0073 (18)
C11	0.030 (3)	0.023 (2)	0.030 (3)	0.011 (2)	0.005 (2)	0.008 (2)
C2	0.019 (2)	0.027 (2)	0.021 (2)	0.0082 (19)	0.0043 (17)	0.0073 (18)
C6	0.024 (2)	0.023 (2)	0.022 (2)	0.0044 (19)	0.0011 (18)	0.0039 (18)
C22	0.018 (2)	0.017 (2)	0.024 (2)	0.0068 (17)	0.0078 (17)	0.0101 (17)
C19	0.014 (2)	0.021 (2)	0.027 (2)	0.0035 (17)	0.0047 (17)	0.0099 (18)
C12	0.032 (3)	0.021 (2)	0.033 (3)	0.006 (2)	0.005 (2)	0.007 (2)
C13	0.025 (2)	0.022 (2)	0.022 (2)	0.0012 (19)	0.0019 (18)	0.0066 (18)
C24	0.018 (2)	0.025 (2)	0.033 (3)	0.0115 (18)	0.0047 (18)	0.013 (2)
C3	0.023 (2)	0.028 (2)	0.028 (2)	0.002 (2)	-0.0012 (19)	0.008 (2)
C20	0.022 (2)	0.018 (2)	0.024 (2)	0.0061 (17)	0.0043 (18)	0.0108 (18)
C10	0.023 (2)	0.022 (2)	0.021 (2)	0.0060 (18)	0.0030 (18)	0.0076 (18)
C5	0.027 (2)	0.029 (2)	0.020 (2)	0.011 (2)	0.0032 (18)	0.0078 (19)
C4	0.032 (3)	0.031 (3)	0.031 (3)	0.003 (2)	0.005 (2)	0.018 (2)
C18	0.015 (2)	0.0140 (19)	0.022 (2)	0.0033 (16)	0.0003 (16)	0.0046 (16)
C14	0.021 (2)	0.023 (2)	0.023 (2)	0.0059 (18)	0.0013 (18)	0.0071 (18)
C23	0.017 (2)	0.0138 (19)	0.023 (2)	0.0060 (16)	0.0030 (16)	0.0077 (17)
C16	0.021 (2)	0.039 (3)	0.034 (3)	0.004 (2)	0.001 (2)	0.013 (2)
C15	0.022 (2)	0.018 (2)	0.027 (2)	0.0032 (18)	0.0004 (18)	0.0049 (18)
C17	0.025 (2)	0.021 (2)	0.018 (2)	0.0147 (18)	0.0070 (17)	0.0085 (17)
C8	0.030 (3)	0.034 (3)	0.021 (2)	0.013 (2)	-0.0039 (19)	0.000 (2)
C9	0.020 (2)	0.024 (2)	0.024 (2)	0.0086 (18)	0.0047 (17)	0.0128 (18)
C1	0.022 (2)	0.026 (2)	0.023 (2)	0.0105 (19)	0.0047 (18)	0.0059 (18)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))

Distances			
Pr1—O1	2.434 (4)	C3—C4	1.382 (8)
Pr1—O1W	2.498 (4)	N3—H3	0.8600
Pr1—O3	2.494 (4)	C4—C5	1.387 (8)
Pr1—O4	2.780 (4)	C5—C6	1.406 (7)
Pr1—O7	2.432 (4)	N6—H6N	0.8600
Pr1—N5 <sup>i</sup>	2.627 (4)	C6—C7	1.383 (7)
Pr1—O2 <sup>ii</sup>	2.468 (4)	C9—C10	1.499 (7)
Pr1—O5 <sup>ii</sup>	2.429 (4)	C10—C11	1.416 (7)
Pr1—O5	2.903 (3)	C10—C15	1.386 (8)
O1—C1	1.286 (6)	C11—C12	1.372 (8)
O2—C1	1.245 (6)	C12—C13	1.393 (8)
O3—C9	1.280 (6)	C13—C14	1.404 (7)
O4—C9	1.255 (6)	C14—C15	1.393 (7)
O5—C17	1.289 (6)	C17—C18	1.501 (7)
O7—C17	1.227 (6)	C18—C19	1.415 (7)
N1—C6	1.379 (7)	C18—C23	1.375 (7)
N1—C8	1.338 (7)	C19—C20	1.374 (7)
O1W—H1W	0.85 (6)	C20—C21	1.384 (7)
O1W—H2W	0.85 (4)	C21—C22	1.406 (7)
N2—C8	1.323 (7)	C22—C23	1.393 (7)
N2—C5	1.386 (6)	C3—H3	0.9300
N3—C14	1.381 (7)	C4—H4	0.9300
N3—C16	1.352 (7)	C7—H7	0.9300
N4—C16	1.314 (7)	C8—H8	0.9300
N4—C13	1.394 (7)	C11—H11	0.9300
N5—C22	1.401 (6)	C12—H12	0.9300
N5—C24	1.311 (7)	C15—H15	0.9300
N6—C21	1.382 (7)	C16—H16	0.9300
N6—C24	1.352 (7)	C19—H19	0.9300
N1—H1N	0.8600	C20—H20	0.9300
C1—C2	1.499 (7)	C23—H23	0.9300
C2—C7	1.392 (7)	C24—H24	0.9300
C2—C3	1.411 (7)		
Angles de liaisons			
O1—Pr1—O1W	142.54 (12)	C5—C6—C7	122.7 (5)
O1—Pr1—O3	80.88 (12)	C21—N6—H6N	126.00
O1—Pr1—O4	69.55 (11)	C24—N6—H6N	127.00
O1—Pr1—O7	85.38 (12)	C2—C7—C6	117.0 (5)
O1—Pr1—N5 <sup>i</sup>	136.65 (12)	N1—C8—N2	114.6 (5)
O1—Pr1—O2 <sup>ii</sup>	129.53 (12)	O3—C9—O4	120.1 (4)
O1—Pr1—O5 <sup>ii</sup>	72.95 (12)	O3—C9—C10	119.1 (4)
O1W—Pr1—O3	79.73 (12)	O4—C9—C10	120.8 (4)
O1W—Pr1—O4	117.53 (11)	C9—C10—C11	119.7 (5)
O1W—Pr1—O7	131.86 (12)	C9—C10—C15	120.3 (4)
O1W—Pr1—N5 <sup>i</sup>	69.59 (12)	C11—C10—C15	119.9 (5)
O1W—Pr1—O2 <sup>ii</sup>	70.58 (12)	C10—C11—C12	122.5 (5)
O1W—Pr1—O5 <sup>ii</sup>	78.26 (12)	C11—C12—C13	118.0 (5)
O3—Pr1—O4	48.85 (11)	C12—C13—C14	119.7 (5)
O3—Pr1—O7	124.38 (12)	N4—C13—C14	109.7 (5)
O3—Pr1—N5 <sup>i</sup>	79.28 (12)	N4—C13—C12	130.6 (5)
O2 <sup>ii</sup> —Pr1—O3	148.59 (12)	N3—C14—C15	131.9 (5)
O3—Pr1—O5 <sup>ii</sup>	97.63 (12)	C13—C14—C15	122.5 (5)
O4—Pr1—O7	75.82 (11)	N3—C14—C13	105.5 (5)
O4—Pr1—N5 <sup>i</sup>	68.32 (11)	C10—C15—C14	117.5 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Pr1—O4	140.50 (11)	N3—C16—N4	114.5 (5)

ANNEXE I

O4—Pr1—O5 <sup>ii</sup>	132.51 (11)	O5—C17—O7	122.2 (4)
O7—Pr1—N5 <sup>i</sup>	74.97 (12)	O7—C17—C18	119.4 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Pr1—O7	72.60 (12)	O5—C17—C18	118.4 (4)
O5 <sup>ii</sup> —Pr1—O7	128.89 (12)	C17—C18—C19	118.5 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Pr1—N5 <sup>i</sup>	80.94 (11)	C17—C18—C23	120.0 (4)
O5 <sup>ii</sup> —Pr1—N5 <sup>i</sup>	147.76 (12)	C19—C18—C23	121.3 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Pr1—O5 <sup>ii</sup>	86.40 (12)	C18—C19—C20	121.3 (4)
Pr1—O1—C1	132.4 (3)	C19—C20—C21	117.0 (4)
Pr1 <sup>ii</sup> —O2—C1	131.1 (3)	C20—C21—C22	122.5 (4)
Pr1—O3—C9	101.2 (3)	N6—C21—C22	105.0 (4)
Pr1—O4—C9	88.3 (3)	N6—C21—C20	132.5 (4)
Pr1 <sup>ii</sup> —O5—C17	172.9 (3)	N5—C22—C23	130.5 (4)
Pr1—O7—C17	106.1 (3)	N5—C22—C21	109.6 (4)
C6—N1—C8	106.5 (4)	C21—C22—C23	119.9 (4)
Pr1—O1W—H2W	117 (4)	C18—C23—C22	118.0 (4)
H1W—O1W—H2W	110 (5)	N5—C24—N6	114.1 (5)
Pr1—O1W—H1W	131 (3)	C2—C3—H3	119.00
C5—N2—C8	103.7 (4)	C4—C3—H3	119.00
C14—N3—C16	106.2 (4)	C3—C4—H4	121.00
C13—N4—C16	104.0 (4)	C5—C4—H4	121.00
Pr1 <sup>iii</sup> —N5—C24	127.7 (3)	C2—C7—H7	122.00
C22—N5—C24	104.3 (4)	C6—C7—H7	121.00
Pr1 <sup>iii</sup> —N5—C22	127.9 (3)	N1—C8—H8	123.00
C21—N6—C24	107.0 (4)	N2—C8—H8	123.00
O1—C1—O2	123.6 (4)	C10—C11—H11	119.00
O1—C1—C2	117.1 (4)	C12—C11—H11	119.00
C6—N1—H1N	127.00	C11—C12—H12	121.00
C8—N1—H1N	127.00	C13—C12—H12	121.00
O2—C1—C2	119.4 (4)	C10—C15—H15	121.00
C1—C2—C3	119.9 (4)	C14—C15—H15	121.00
C1—C2—C7	119.5 (4)	N3—C16—H16	123.00
C3—C2—C7	120.6 (4)	N4—C16—H16	123.00
C16—N3—H3N	127.00	C18—C19—H19	119.00
C14—N3—H3N	127.00	C20—C19—H19	119.00
C2—C3—C4	121.8 (5)	C19—C20—H20	122.00
C3—C4—C5	117.9 (5)	C21—C20—H20	121.00
N2—C5—C6	109.9 (5)	C18—C23—H23	121.00
N2—C5—C4	130.1 (5)	C22—C23—H23	121.00
C4—C5—C6	120.1 (5)	N5—C24—H24	123.00
N1—C6—C5	105.3 (4)	N6—C24—H24	123.00
N1—C6—C7	132.1 (5)		

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

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
Nd1	0.23187 (2)	0.11664 (2)	0.51214 (2)	0.01582 (4)
O7	0.11065 (18)	0.27039 (15)	0.50387 (16)	0.0251 (4)
O4	0.43649 (19)	0.33278 (15)	0.68692 (16)	0.0269 (4)
O5	-0.10334 (19)	0.10120 (15)	0.49297 (15)	0.0231 (3)
O1W	0.35891 (19)	0.00691 (15)	0.37372 (15)	0.0230 (3)
H2W	0.362 (3)	0.021 (3)	0.3090 (15)	0.035*
H1W	0.402 (3)	-0.047 (2)	0.376 (2)	0.035*
N6	-0.4695 (2)	0.43855 (18)	0.36058 (18)	0.0226 (4)
H6N	-0.466281	0.499278	0.332361	0.027*
O1	0.14499 (19)	0.12003 (16)	0.69258 (14)	0.0251 (3)
O2	-0.06727 (18)	-0.05146 (17)	0.68557 (15)	0.0271 (4)
N1	0.5422 (2)	0.1894 (2)	1.07500 (19)	0.0285 (4)
H1N	0.617206	0.252093	1.065066	0.034*
N4	1.2065 (2)	0.5670 (2)	0.91042 (19)	0.0302 (5)
N2	0.4172 (3)	0.0465 (2)	1.15907 (18)	0.0300 (5)
N5	-0.5704 (2)	0.27813 (18)	0.43135 (17)	0.0205 (4)
C21	-0.3432 (2)	0.3989 (2)	0.38392 (19)	0.0172 (4)
C11	0.7592 (3)	0.4884 (2)	0.8182 (2)	0.0260 (5)
H11	0.679147	0.523069	0.820468	0.031*
C16	1.2555 (3)	0.4732 (2)	0.8778 (2)	0.0310 (6)
H16	1.364953	0.483230	0.894425	0.037*
C22	-0.4070 (2)	0.2979 (2)	0.4281 (2)	0.0174 (4)
C19	-0.0894 (2)	0.3739 (2)	0.3980 (2)	0.0193 (4)
H19	0.017763	0.398059	0.388672	0.023*
N3	1.1343 (2)	0.3605 (2)	0.81786 (19)	0.0286 (5)
H3N	1.144519	0.289351	0.790273	0.034*
C5	0.3138 (3)	0.0278 (2)	1.0559 (2)	0.0238 (5)
C7	0.3148 (3)	0.1216 (2)	0.8982 (2)	0.0246 (5)
H7	0.366260	0.182794	0.864849	0.030*
C24	-0.5993 (3)	0.3640 (2)	0.3904 (2)	0.0233 (5)
H24	-0.699909	0.372717	0.382647	0.028*
C6	0.3899 (3)	0.1177 (2)	1.0027 (2)	0.0235 (5)
C4	0.1594 (3)	-0.0654 (2)	1.0007 (2)	0.0295 (5)
H4	0.108446	-0.127050	1.033779	0.035*
C12	0.9188 (3)	0.5655 (2)	0.8731 (2)	0.0293 (5)
H12	0.946945	0.650854	0.912540	0.035*
C13	1.0371 (3)	0.5119 (2)	0.8679 (2)	0.0244 (5)
C18	-0.1513 (2)	0.2726 (2)	0.44336 (19)	0.0167 (4)
C20	-0.1841 (3)	0.4377 (2)	0.3673 (2)	0.0199 (4)
H20	-0.143615	0.503833	0.336717	0.024*
C2	0.1595 (3)	0.0303 (2)	0.8454 (2)	0.0217 (5)
C10	0.7132 (3)	0.3585 (2)	0.7586 (2)	0.0215 (5)
C8	0.5506 (3)	0.1419 (2)	1.1642 (2)	0.0293 (5)
H8	0.642865	0.173940	1.224378	0.035*
C23	-0.3105 (2)	0.2332 (2)	0.4576 (2)	0.0176 (4)
H23	-0.351827	0.165330	0.485968	0.021*
C9	0.5395 (3)	0.2813 (2)	0.6932 (2)	0.0198 (4)
C15	0.8299 (3)	0.3040 (2)	0.7545 (2)	0.0234 (5)
H15	0.801561	0.218317	0.716184	0.028*
C3	0.0845 (3)	-0.0638 (2)	0.8960 (2)	0.0278 (5)
H3	-0.017766	-0.125985	0.857587	0.033*
C14	0.9907 (3)	0.3827 (2)	0.8099 (2)	0.0232 (5)
C17	-0.0422 (3)	0.2109 (2)	0.4822 (2)	0.0182 (4)
C1	0.0719 (3)	0.0318 (2)	0.7339 (2)	0.0212 (5)
O3	0.49757 (17)	0.16359 (14)	0.64026 (14)	0.0214 (3)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (Å<sup>2</sup>)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Nd1	0.01163 (6)	0.01488 (7)	0.02155 (7)	0.00466 (4)	0.00204 (4)	0.00795 (5)
O7	0.0138 (7)	0.0211 (8)	0.0412 (11)	0.0077 (6)	0.0025 (7)	0.0115 (8)
O4	0.0199 (8)	0.0219 (8)	0.0414 (11)	0.0099 (7)	0.0039 (7)	0.0130 (8)
O5	0.0246 (8)	0.0182 (8)	0.0303 (9)	0.0094 (7)	0.0062 (7)	0.0123 (7)
O1W	0.0257 (8)	0.0214 (8)	0.0282 (9)	0.0132 (7)	0.0096 (7)	0.0107 (7)
N6	0.0217 (9)	0.0205 (10)	0.0327 (12)	0.0115 (8)	0.0068 (8)	0.0152 (9)
O1	0.0273 (8)	0.0267 (9)	0.0234 (9)	0.0102 (7)	0.0061 (7)	0.0112 (7)
O2	0.0172 (8)	0.0359 (10)	0.0245 (9)	0.0065 (7)	0.0002 (7)	0.0098 (8)
N1	0.0225 (10)	0.0279 (11)	0.0268 (12)	0.0031 (9)	-0.0009 (9)	0.0060 (9)
N4	0.0205 (9)	0.0299 (12)	0.0301 (12)	-0.0001 (9)	-0.0008 (9)	0.0084 (9)
N2	0.0323 (11)	0.0347 (12)	0.0209 (11)	0.0125 (10)	0.0002 (9)	0.0082 (9)
N5	0.0154 (8)	0.0208 (10)	0.0290 (11)	0.0080 (7)	0.0063 (8)	0.0115 (8)
C21	0.0176 (10)	0.0152 (10)	0.0192 (11)	0.0075 (8)	0.0017 (9)	0.0053 (9)
C11	0.0253 (11)	0.0237 (12)	0.0299 (14)	0.0114 (10)	0.0046 (10)	0.0075 (10)
C16	0.0184 (11)	0.0339 (14)	0.0337 (15)	0.0038 (10)	-0.0006 (10)	0.0100 (12)
C22	0.0146 (9)	0.0165 (10)	0.0208 (12)	0.0051 (8)	0.0035 (9)	0.0068 (9)
C19	0.0136 (9)	0.0207 (11)	0.0230 (12)	0.0040 (9)	0.0044 (9)	0.0089 (9)
N3	0.0203 (9)	0.0269 (11)	0.0357 (13)	0.0086 (8)	0.0020 (9)	0.0073 (9)
C5	0.0267 (11)	0.0247 (12)	0.0192 (12)	0.0101 (10)	0.0022 (10)	0.0062 (10)
C7	0.0230 (11)	0.0247 (12)	0.0237 (13)	0.0052 (10)	0.0031 (10)	0.0095 (10)
C24	0.0185 (10)	0.0244 (12)	0.0330 (14)	0.0120 (9)	0.0070 (10)	0.0135 (10)
C6	0.0188 (10)	0.0221 (12)	0.0234 (13)	0.0043 (9)	0.0000 (9)	0.0034 (10)
C4	0.0291 (12)	0.0272 (13)	0.0293 (14)	0.0038 (10)	0.0047 (11)	0.0142 (11)
C12	0.0322 (13)	0.0185 (12)	0.0308 (14)	0.0063 (10)	0.0024 (11)	0.0035 (10)
C13	0.0219 (11)	0.0231 (12)	0.0210 (13)	0.0016 (9)	0.0006 (9)	0.0063 (10)
C18	0.0145 (9)	0.0150 (10)	0.0214 (12)	0.0059 (8)	0.0031 (8)	0.0068 (9)
C20	0.0197 (10)	0.0166 (11)	0.0238 (12)	0.0042 (9)	0.0053 (9)	0.0106 (9)
C2	0.0202 (10)	0.0229 (12)	0.0206 (12)	0.0070 (9)	0.0027 (9)	0.0069 (9)
C10	0.0192 (10)	0.0219 (12)	0.0218 (12)	0.0061 (9)	0.0022 (9)	0.0076 (9)
C8	0.0282 (12)	0.0336 (14)	0.0208 (13)	0.0122 (11)	-0.0029 (10)	0.0024 (10)
C23	0.0165 (10)	0.0155 (10)	0.0220 (12)	0.0051 (8)	0.0035 (9)	0.0094 (9)
C9	0.0183 (10)	0.0219 (11)	0.0205 (12)	0.0068 (9)	0.0038 (9)	0.0102 (9)
C15	0.0198 (10)	0.0197 (11)	0.0264 (13)	0.0054 (9)	0.0004 (9)	0.0050 (10)
C3	0.0213 (11)	0.0254 (13)	0.0293 (14)	0.0013 (10)	0.0007 (10)	0.0085 (11)
C14	0.0198 (10)	0.0241 (12)	0.0249 (13)	0.0070 (9)	0.0036 (9)	0.0085 (10)
C17	0.0198 (10)	0.0170 (11)	0.0205 (12)	0.0096 (9)	0.0050 (9)	0.0068 (9)
C1	0.0199 (10)	0.0260 (12)	0.0193 (12)	0.0110 (9)	0.0056 (9)	0.0057 (9)
O3	0.0167 (7)	0.0189 (8)	0.0269 (9)	0.0070 (6)	-0.0001 (6)	0.0060 (7)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))

Distances			
Nd1—O1	2.4216 (17)	C3—C4	1.375 (3)
Nd1—O1W	2.4833 (18)	N3—H3N	0.8600
Nd1—O3	2.4758 (16)	C4—C5	1.395 (4)
Nd1—O4	2.7583 (18)	C5—C6	1.404 (3)
Nd1—O7	2.4073 (18)	N6—H6N	0.8600
Nd1—N5 <sup>i</sup>	2.609 (2)	C6—C7	1.385 (3)
Nd1—O2 <sup>ii</sup>	2.4565 (17)	C9—C10	1.501 (4)
Nd1—O5 <sup>ii</sup>	2.4126 (18)	C10—C11	1.411 (3)
Nd1—O5	2.9018 (15)	C10—C15	1.389 (4)
O1—C1	1.283 (3)	C11—C12	1.376 (4)
O2—C1	1.251 (3)	C12—C13	1.395 (4)
O3—C9	1.275 (3)	C13—C14	1.399 (3)
O4—C9	1.259 (3)	C14—C15	1.389 (4)
O5—C17	1.269 (3)	C17—C18	1.489 (3)
O7—C17	1.263 (3)	C18—C19	1.412 (3)
N1—C6	1.379 (3)	C18—C23	1.384 (3)
N1—C8	1.347 (3)	C19—C20	1.376 (3)
O1W—H2W	0.85 (2)	C20—C21	1.393 (3)
O1W—H1W	0.85 (3)	C21—C22	1.403 (3)
N2—C8	1.316 (4)	C22—C23	1.392 (3)
N2—C5	1.388 (3)	C3—H3	0.9300
N3—C14	1.383 (3)	C4—H4	0.9300
N3—C16	1.352 (3)	C7—H7	0.9300
N4—C16	1.307 (3)	C8—H8	0.9300
N4—C13	1.396 (3)	C11—H11	0.9300
N5—C22	1.401 (3)	C12—H12	0.9300
N5—C24	1.314 (3)	C15—H15	0.9300
N6—C21	1.376 (3)	C16—H16	0.9300
N6—C24	1.350 (3)	C19—H19	0.9300
N1—H1N	0.8600	C20—H20	0.9300
C1—C2	1.491 (3)	C23—H23	0.9300
C2—C7	1.388 (4)	C24—H24	0.9300
C2—C3	1.414 (3)		
Angles de liaisons			
O1—Nd1—O1W	142.25 (6)	C5—C6—C7	122.6 (2)
O1—Nd1—O3	80.88 (6)	C21—N6—H6N	126.00
O1—Nd1—O4	69.51 (6)	C24—N6—H6N	127.00
O1—Nd1—O7	85.46 (6)	C2—C7—C6	117.2 (2)
O1—Nd1—N5 <sup>i</sup>	136.70 (6)	N1—C8—N2	114.4 (2)
O1—Nd1—O2 <sup>ii</sup>	129.69 (6)	O3—C9—O4	119.8 (2)
O1—Nd1—O5 <sup>ii</sup>	73.05 (6)	O3—C9—C10	119.6 (2)
O1W—Nd1—O3	79.51 (6)	O4—C9—C10	120.5 (2)
O1W—Nd1—O4	117.69 (6)	C9—C10—C11	119.6 (2)
O1W—Nd1—O7	132.07 (6)	C9—C10—C15	120.0 (2)
O1W—Nd1—N5 <sup>i</sup>	69.79 (6)	C11—C10—C15	120.2 (2)
O1W—Nd1—O2 <sup>ii</sup>	70.61 (6)	C10—C11—C12	122.1 (2)
O1W—Nd1—O5 <sup>ii</sup>	77.81 (6)	C11—C12—C13	118.1 (2)
O3—Nd1—O4	49.17 (5)	C12—C13—C14	119.7 (2)
O3—Nd1—O7	124.52 (6)	N4—C13—C14	109.6 (2)
O3—Nd1—N5 <sup>i</sup>	79.39 (6)	N4—C13—C12	130.6 (2)
O2 <sup>ii</sup> —Nd1—O3	148.38 (6)	N3—C14—C15	131.8 (2)
O3—Nd1—O5 <sup>ii</sup>	97.22 (6)	C13—C14—C15	122.7 (2)
O4—Nd1—O7	75.65 (6)	N3—C14—C13	105.5 (2)
O4—Nd1—N5 <sup>i</sup>	68.39 (6)	C10—C15—C14	117.3 (2)
O2 <sup>ii</sup> —Nd1—O4	140.39 (6)	N3—C16—N4	114.6 (2)

ANNEXE I

O4—Nd1—O5 <sup>ii</sup>	132.47 (6)	O5—C17—O7	121.6 (2)
O7—Nd1—N5 <sup>i</sup>	74.91 (6)	O7—C17—C18	118.4 (2)
O2 <sup>ii</sup> —Nd1—O7	72.66 (6)	O5—C17—C18	120.0 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nd1—O7	129.27 (6)	C17—C18—C19	119.92 (19)
O2 <sup>ii</sup> —Nd1—N5 <sup>i</sup>	80.79 (6)	C17—C18—C23	119.0 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nd1—N5 <sup>i</sup>	147.52 (6)	C19—C18—C23	120.99 (19)
O2 <sup>ii</sup> —Nd1—O5 <sup>ii</sup>	86.59 (6)	C18—C19—C20	121.5 (2)
Nd1—O1—C1	132.64 (15)	C19—C20—C21	117.1 (2)
Nd1 <sup>iii</sup> —O2—C1	131.17 (16)	C20—C21—C22	122.1 (2)
Nd1—O3—C9	101.28 (15)	N6—C21—C22	105.50 (18)
Nd1—O4—C9	88.32 (14)	N6—C21—C20	132.3 (2)
Nd1 <sup>iii</sup> —O5—C17	172.93 (16)	N5—C22—C23	130.6 (2)
Nd1—O7—C17	106.12 (15)	N5—C22—C21	109.23 (19)
C6—N1—C8	106.5 (2)	C21—C22—C23	120.15 (19)
Nd1—O1W—H1W	132.7 (16)	C18—C23—C22	118.1 (2)
H1W—O1W—H1W	108 (3)	N5—C24—N6	113.8 (2)
Nd1—O1W—H2W	120 (2)	C2—C3—H3	119.00
C5—N2—C8	104.0 (2)	C4—C3—H3	119.00
C14—N3—C16	106.2 (2)	C3—C4—H4	121.00
C13—N4—C16	104.1 (2)	C5—C4—H4	121.00
Nd1 <sup>iii</sup> —N5—C24	127.55 (17)	C2—C7—H7	121.00
C22—N5—C24	104.5 (2)	C6—C7—H7	121.00
Nd1 <sup>iii</sup> —N5—C22	127.90 (15)	N1—C8—H8	123.00
C21—N6—C24	107.0 (2)	N2—C8—H8	123.00
O1—C1—O2	123.4 (2)	C10—C11—H11	119.00
O1—C1—C2	117.3 (2)	C12—C11—H11	119.00
C6—N1—H1N	127.00	C11—C12—H12	121.00
C8—N1—H1N	127.00	C13—C12—H12	121.00
O2—C1—C2	119.3 (2)	C10—C15—H15	121.00
C1—C2—C3	120.0 (2)	C14—C15—H15	121.00
C1—C2—C7	119.3 (2)	N3—C16—H16	123.00
C3—C2—C7	120.7 (2)	N4—C16—H16	123.00
C16—N3—H3N	127.00	C18—C19—H19	119.00
C14—N3—H3N	127.00	C20—C19—H19	119.00
C2—C3—C4	121.5 (2)	C19—C20—H20	121.00
C3—C4—C5	118.2 (2)	C21—C20—H20	121.00
N2—C5—C6	109.9 (2)	C18—C23—H23	121.00
N2—C5—C4	130.2 (2)	C22—C23—H23	121.00
C4—C5—C6	119.8 (2)	N5—C24—H24	123.00
N1—C6—C5	105.2 (2)	N6—C24—H24	123.00
N1—C6—C7	132.3 (2)		

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

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
Sm1	0.23188 (2)	0.11663 (2)	0.51216 (2)	0.01453 (3)
O1W	0.35867 (17)	0.00683 (12)	0.37365 (12)	0.0198 (3)
H1W	0.397 (3)	-0.048 (2)	0.378 (2)	0.030*
H2W	0.362 (3)	0.021 (2)	0.3099 (14)	0.030*
O7	0.11102 (16)	0.27088 (13)	0.50387 (13)	0.0219 (3)
O5	-0.10286 (16)	0.10112 (12)	0.49320 (12)	0.0196 (3)
O2	-0.06727 (16)	-0.05168 (14)	0.68550 (12)	0.0239 (3)
O4	0.43647 (17)	0.33268 (13)	0.68672 (13)	0.0236 (3)
O3	0.49767 (15)	0.16337 (12)	0.64002 (11)	0.0190 (2)
N6	-0.46933 (19)	0.43887 (15)	0.36057 (14)	0.0190 (3)
H6N	-0.466025	0.499653	0.332328	0.023*
N1	0.5425 (2)	0.18931 (17)	1.07489 (15)	0.0253 (3)
H1N	0.617586	0.251814	1.064744	0.030*
N4	1.2065 (2)	0.56697 (17)	0.91032 (15)	0.0273 (4)
O1	0.14517 (17)	0.11996 (13)	0.69259 (11)	0.0222 (3)
N5	-0.57051 (18)	0.27801 (14)	0.43121 (14)	0.0173 (3)
C21	-0.3430 (2)	0.39897 (15)	0.38393 (15)	0.0145 (3)
N3	1.1343 (2)	0.36014 (17)	0.81753 (16)	0.0258 (3)
H3N	1.144415	0.289016	0.789885	0.031*
C19	-0.0893 (2)	0.37381 (16)	0.39779 (15)	0.0168 (3)
H19	0.017643	0.397697	0.388098	0.020*
C20	-0.1841 (2)	0.43785 (16)	0.36710 (15)	0.0168 (3)
H20	-0.143646	0.504091	0.336516	0.020*
N2	0.4173 (2)	0.04643 (18)	1.15923 (14)	0.0269 (4)
C22	-0.4073 (2)	0.29764 (15)	0.42776 (15)	0.0140 (3)
C18	-0.1508 (2)	0.27282 (16)	0.44359 (14)	0.0138 (3)
C13	1.0375 (2)	0.51222 (17)	0.86820 (16)	0.0210 (4)
C23	-0.3108 (2)	0.23294 (16)	0.45783 (15)	0.0146 (3)
H23	-0.352059	0.165251	0.486500	0.018*
C6	0.3897 (2)	0.11768 (18)	1.00272 (16)	0.0205 (3)
C5	0.3137 (2)	0.02780 (18)	1.05587 (16)	0.0214 (4)
C24	-0.5994 (2)	0.36436 (18)	0.39047 (17)	0.0201 (3)
H24	-0.699936	0.373281	0.382959	0.024*
C8	0.5507 (3)	0.1419 (2)	1.16431 (17)	0.0267 (4)
H8	0.642967	0.173996	1.224548	0.032*
C7	0.3148 (2)	0.12188 (18)	0.89822 (16)	0.0216 (4)
H7	0.366196	0.183138	0.864870	0.026*
C14	0.9909 (2)	0.38244 (17)	0.80970 (16)	0.0198 (3)
C3	0.0841 (2)	-0.06417 (19)	0.89564 (17)	0.0238 (4)
H3	-0.018074	-0.126400	0.857085	0.029*
C16	1.2560 (2)	0.4730 (2)	0.87759 (19)	0.0283 (4)
H16	1.365447	0.483034	0.894218	0.034*
C11	0.7589 (2)	0.48842 (18)	0.81826 (17)	0.0232 (4)
H11	0.678635	0.522829	0.820815	0.028*
C4	0.1591 (3)	-0.0661 (2)	1.00067 (18)	0.0269 (4)
H4	0.108414	-0.127896	1.033713	0.032*
C12	0.9192 (3)	0.56579 (18)	0.87298 (18)	0.0261 (4)
H12	0.947383	0.651190	0.911906	0.031*
C10	0.7132 (2)	0.35824 (17)	0.75841 (16)	0.0187 (3)
C17	-0.0416 (2)	0.21115 (16)	0.48226 (15)	0.0147 (3)
C2	0.1590 (2)	0.03016 (17)	0.84539 (15)	0.0188 (3)
C1	0.0717 (2)	0.03151 (18)	0.73344 (15)	0.0178 (3)
C15	0.8300 (2)	0.30358 (17)	0.75436 (16)	0.0207 (3)
H15	0.801611	0.217957	0.716278	0.025*
C9	0.5392 (2)	0.28120 (17)	0.69305 (15)	0.0169 (3)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (Å<sup>2</sup>)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Sm1	0.0109 (1)	0.0137 (1)	0.0199 (1)	0.0045 (1)	0.0020 (1)	0.0077 (1)
O1	0.0255 (7)	0.0236 (7)	0.0195 (6)	0.0095 (5)	0.0053 (5)	0.0100 (5)
O2	0.0152 (6)	0.0327 (7)	0.0204 (6)	0.0061 (5)	-0.0002 (5)	0.0087 (5)
O1W	0.0225 (6)	0.0183 (6)	0.0238 (6)	0.0116 (5)	0.0076 (5)	0.0089 (5)
O3	0.0143 (6)	0.0172 (6)	0.0235 (6)	0.0058 (5)	-0.0006 (5)	0.0055 (5)
O4	0.0181 (6)	0.0196 (6)	0.0361 (8)	0.0090 (5)	0.0034 (5)	0.0123 (6)
O5	0.0210 (6)	0.0147 (6)	0.0275 (7)	0.0081 (5)	0.0064 (5)	0.0115 (5)
O7	0.0119 (6)	0.0183 (6)	0.0374 (8)	0.0075 (5)	0.0025 (5)	0.0107 (5)
N1	0.0198 (8)	0.0251 (8)	0.0223 (8)	0.0024 (6)	-0.0025 (6)	0.0042 (6)
N2	0.0303 (9)	0.0317 (9)	0.0174 (7)	0.0122 (7)	-0.0001 (6)	0.0072 (7)
N3	0.0173 (7)	0.0244 (8)	0.0320 (9)	0.0072 (6)	0.0002 (6)	0.0059 (7)
N4	0.0185 (8)	0.0256 (8)	0.0267 (8)	-0.0012 (6)	-0.0022 (6)	0.0057 (7)
N5	0.0124 (6)	0.0168 (7)	0.0275 (8)	0.0076 (5)	0.0062 (6)	0.0115 (6)
N6	0.0171 (7)	0.0176 (7)	0.0291 (8)	0.0098 (6)	0.0056 (6)	0.0142 (6)
C1	0.0173 (8)	0.0230 (8)	0.0150 (7)	0.0101 (7)	0.0033 (6)	0.0056 (6)
C2	0.0166 (8)	0.0213 (8)	0.0174 (8)	0.0057 (7)	0.0014 (6)	0.0071 (6)
C3	0.0187 (8)	0.0237 (9)	0.0236 (9)	0.0013 (7)	0.0006 (7)	0.0090 (7)
C4	0.0268 (10)	0.0249 (9)	0.0261 (9)	0.0030 (8)	0.0032 (8)	0.0135 (8)
C5	0.0232 (9)	0.0229 (9)	0.0173 (8)	0.0083 (7)	0.0017 (7)	0.0065 (7)
C6	0.0172 (8)	0.0203 (8)	0.0190 (8)	0.0041 (7)	-0.0001 (6)	0.0035 (7)
C7	0.0190 (8)	0.0221 (9)	0.0205 (8)	0.0029 (7)	0.0017 (7)	0.0090 (7)
C8	0.0266 (10)	0.0300 (10)	0.0181 (8)	0.0111 (8)	-0.0028 (7)	0.0013 (7)
C9	0.0154 (8)	0.0176 (8)	0.0184 (8)	0.0054 (6)	0.0029 (6)	0.0084 (6)
C10	0.0158 (8)	0.0175 (8)	0.0195 (8)	0.0037 (6)	0.0004 (6)	0.0053 (6)
C11	0.0226 (9)	0.0195 (9)	0.0272 (9)	0.0096 (7)	0.0033 (7)	0.0052 (7)
C12	0.0276 (10)	0.0156 (8)	0.0280 (9)	0.0046 (7)	0.0016 (8)	0.0015 (7)
C13	0.0192 (8)	0.0180 (8)	0.0192 (8)	0.0010 (7)	0.0006 (6)	0.0045 (7)
C14	0.0162 (8)	0.0195 (8)	0.0216 (8)	0.0051 (7)	0.0015 (6)	0.0062 (7)
C15	0.0172 (8)	0.0160 (8)	0.0238 (8)	0.0039 (7)	-0.0007 (7)	0.0031 (7)
C16	0.0156 (8)	0.0319 (10)	0.0303 (10)	0.0027 (8)	-0.0011 (7)	0.0091 (8)
C17	0.0145 (7)	0.0148 (7)	0.0179 (7)	0.0083 (6)	0.0041 (6)	0.0062 (6)
C18	0.0114 (7)	0.0135 (7)	0.0178 (7)	0.0055 (6)	0.0019 (6)	0.0068 (6)
C19	0.0129 (7)	0.0170 (8)	0.0219 (8)	0.0046 (6)	0.0047 (6)	0.0096 (6)
C20	0.0156 (8)	0.0146 (7)	0.0218 (8)	0.0039 (6)	0.0051 (6)	0.0102 (6)
C21	0.0145 (7)	0.0132 (7)	0.0178 (7)	0.0063 (6)	0.0023 (6)	0.0071 (6)
C22	0.0114 (7)	0.0135 (7)	0.0190 (7)	0.0054 (6)	0.0039 (6)	0.0074 (6)
C23	0.0120 (7)	0.0146 (7)	0.0204 (8)	0.0052 (6)	0.0042 (6)	0.0102 (6)
C24	0.0158 (8)	0.0205 (8)	0.0300 (9)	0.0101 (7)	0.0063 (7)	0.0129 (7)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))

Distances			
Sm1—O1	2.4225 (14)	C3—C4	1.380 (3)
Sm1—O1W	2.4858 (15)	N3—H3N	0.8600
Sm1—O3	2.4750 (14)	C4—C5	1.399 (3)
Sm1—O4	2.7593 (15)	C5—C6	1.402 (3)
Sm1—O7	2.4099 (15)	N6—H6N	0.8600
Sm1—N5 <sup>i</sup>	2.6079 (17)	C6—C7	1.385 (3)
Sm1—O2 <sup>ii</sup>	2.4571 (14)	C9—C10	1.502 (3)
Sm1—O5 <sup>ii</sup>	2.4109 (14)	C10—C11	1.416 (3)
Sm1—O5	2.8972 (14)	C10—C15	1.391 (3)
O1—C1	1.281 (3)	C11—C12	1.381 (3)
O2—C1	1.249 (2)	C12—C13	1.394 (3)
O3—C9	1.278 (2)	C13—C14	1.407 (3)
O4—C9	1.257 (2)	C14—C15	1.390 (3)
O5—C17	1.273 (2)	C17—C18	1.488 (3)
O7—C17	1.261 (2)	C18—C19	1.411 (3)
N1—C6	1.382 (3)	C18—C23	1.390 (3)
N1—C8	1.348 (3)	C19—C20	1.378 (3)
N2—C5	1.391 (3)	C20—C21	1.392 (3)
N2—C8	1.316 (3)	C21—C22	1.403 (2)
O1W—H2W	0.838 (18)	C22—C23	1.393 (3)
O1W—H1W	0.83 (3)	C3—H3	0.9300
N3—C14	1.381 (3)	C4—H4	0.9300
N3—C16	1.356 (3)	C7—H7	0.9300
N4—C16	1.313 (3)	C8—H8	0.9300
N4—C13	1.392 (3)	C11—H11	0.9300
N5—C22	1.400 (3)	C12—H12	0.9300
N5—C24	1.316 (3)	C15—H15	0.9300
N6—C21	1.378 (3)	C16—H16	0.9300
N6—C24	1.352 (3)	C19—H19	0.9300
N1—H1N	0.8600	C20—H20	0.9300
C1—C2	1.494 (3)	C23—H23	0.9300
C2—C7	1.393 (3)	C24—H24	0.9300
C2—C3	1.412 (3)		
Angles de liaisons			
O1—Sm1—O1W	142.29 (5)	C5—C6—C7	122.64 (18)
O1—Sm1—O3	80.92 (5)	C21—N6—H6N	126.00
O1—Sm1—O4	69.45 (5)	C24—N6—H6N	127.00
O1—Sm1—O7	85.45 (5)	C2—C7—C6	116.96 (18)
O1—Sm1—N5 <sup>i</sup>	136.69 (5)	N1—C8—N2	114.4 (2)
O1—Sm1—O2 <sup>ii</sup>	129.74 (5)	O3—C9—O4	120.03 (17)
O1—Sm1—O5 <sup>ii</sup>	73.16 (5)	O3—C9—C10	119.38 (17)
O1W—Sm1—O3	79.53 (5)	O4—C9—C10	120.54 (17)
O1W—Sm1—O4	117.80 (5)	C9—C10—C11	119.43 (17)
O1W—Sm1—O7	132.04 (5)	C9—C10—C15	120.06 (17)
O1W—Sm1—N5 <sup>i</sup>	69.78 (5)	C11—C10—C15	120.41 (18)
O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O1W	70.52 (5)	C10—C11—C12	121.91 (19)
O1W—Sm1—O5 <sup>ii</sup>	77.78 (5)	C11—C12—C13	118.11 (19)
O3—Sm1—O4	49.23 (5)	C12—C13—C14	119.67 (18)
O3—Sm1—O7	124.43 (5)	N4—C13—C14	109.54 (17)
O3—Sm1—N5 <sup>i</sup>	79.36 (5)	N4—C13—C12	130.76 (19)
O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O3	148.30 (5)	N3—C14—C15	131.61 (19)
O3—Sm1—O5 <sup>ii</sup>	97.38 (5)	C13—C14—C15	122.76 (18)
O4—Sm1—O7	75.51 (5)	N3—C14—C13	105.58 (17)
O4—Sm1—N5 <sup>i</sup>	68.43 (5)	C10—C15—C14	117.13 (18)
O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O4	140.36 (5)	N3—C16—N4	114.42 (18)

ANNEXE I

O4—Sm1—O5 <sup>ii</sup>	132.63 (5)	O5—C17—O7	121.75 (18)
O7—Sm1—N5 <sup>i</sup>	74.85 (5)	O7—C17—C18	118.26 (17)
O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O7	72.75 (5)	O5—C17—C18	119.99 (17)
O5 <sup>ii</sup> —Sm1—O7	129.26 (5)	C17—C18—C19	119.89 (17)
O2 <sup>ii</sup> —Sm1—N5 <sup>i</sup>	80.75 (5)	C17—C18—C23	119.02 (16)
O5 <sup>ii</sup> —Sm1—N5 <sup>i</sup>	147.47 (5)	C19—C18—C23	121.04 (17)
O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O5 <sup>ii</sup>	86.44 (5)	C18—C19—C20	121.52 (17)
Sm1—O1—C1	132.41 (12)	C19—C20—C21	117.02 (17)
Sm1 <sup>iii</sup> —O2—C1	130.99 (13)	C20—C21—C22	122.37 (17)
Sm1—O3—C9	101.13 (11)	N6—C21—C22	105.43 (16)
Sm1—O4—C9	88.24 (11)	N6—C21—C20	132.14 (17)
Sm1 <sup>iii</sup> —O5—C17	172.77 (12)	N5—C22—C23	130.44 (17)
Sm1—O7—C17	105.81 (12)	N5—C22—C21	109.38 (16)
C6—N1—C8	106.47 (19)	C21—C22—C23	120.17 (17)
C5—N2—C8	103.97 (18)	C18—C23—C22	117.87 (17)
H1W—O1W—H2W	110 (2)	N5—C24—N6	113.72 (17)
Sm1—O1W—H1W	129.9 (16)	C2—C3—H3	119.00
Sm1—O1W—H2W	119.6 (17)	C4—C3—H3	119.00
C14—N3—C16	106.15 (18)	C3—C4—H4	121.00
C13—N4—C16	104.32 (18)	C5—C4—H4	121.00
Sm1 <sup>iii</sup> —N5—C24	127.50 (13)	C2—C7—H7	122.00
C22—N5—C24	104.47 (16)	C6—C7—H7	122.00
Sm1 <sup>iii</sup> —N5—C22	127.94 (12)	N1—C8—H8	123.00
C21—N6—C24	107.00 (16)	N2—C8—H8	123.00
O1—C1—O2	123.81 (17)	C10—C11—H11	119.00
O1—C1—C2	117.11 (17)	C12—C11—H11	119.00
C6—N1—H1N	127.00	C11—C12—H12	121.00
C8—N1—H1N	127.00	C13—C12—H12	121.00
O2—C1—C2	119.08 (18)	C10—C15—H15	121.00
C1—C2—C3	119.95 (17)	C14—C15—H15	121.00
C1—C2—C7	119.16 (17)	N3—C16—H16	123.00
C3—C2—C7	120.90 (17)	N4—C16—H16	123.00
C16—N3—H3N	127.00	C18—C19—H19	119.00
C14—N3—H3N	127.00	C20—C19—H19	119.00
C2—C3—C4	121.51 (19)	C19—C20—H20	121.00
C3—C4—C5	117.9 (2)	C21—C20—H20	122.00
N2—C5—C6	109.93 (17)	C18—C23—H23	121.00
N2—C5—C4	130.00 (19)	C22—C23—H23	121.00
C4—C5—C6	119.98 (18)	N5—C24—H24	123.00
N1—C6—C5	105.22 (17)	N6—C24—H24	123.00
N1—C6—C7	132.13 (19)		

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

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
Eu1	0.23244 (2)	0.11664 (2)	0.51195 (2)	0.01955 (8)
O3	0.4947 (3)	0.1597 (2)	0.6369 (2)	0.0242 (6)
O7	0.1098 (3)	0.2667 (2)	0.5046 (3)	0.0262 (6)
O2	-0.0683 (3)	-0.0523 (3)	0.6812 (2)	0.0285 (7)
O1W	0.3561 (4)	0.0082 (3)	0.3764 (3)	0.0261 (6)
H2W	0.359 (6)	0.022 (4)	0.312 (2)	0.039*
H1W	0.395 (6)	-0.048 (3)	0.379 (4)	0.039*
O1	0.1477 (3)	0.1192 (3)	0.6886 (2)	0.0271 (6)
O5	-0.1075 (3)	0.0976 (2)	0.4931 (2)	0.0253 (6)
O4	0.4352 (3)	0.3299 (3)	0.6832 (3)	0.0294 (7)
N5	-0.5737 (4)	0.2762 (3)	0.4313 (3)	0.0236 (7)
C16	1.2599 (6)	0.4712 (4)	0.8753 (4)	0.0373 (11)
H16	1.370236	0.481765	0.890711	0.045*
N1	0.5400 (5)	0.1880 (4)	1.0750 (3)	0.0325 (8)
H1N	0.616340	0.250581	1.065099	0.039*
N3	1.1368 (4)	0.3587 (3)	0.8161 (3)	0.0341 (9)
H3N	1.146681	0.287532	0.788715	0.041*
C22	-0.4088 (5)	0.2965 (3)	0.4286 (3)	0.0202 (8)
N4	1.2086 (5)	0.5644 (4)	0.9091 (3)	0.0372 (9)
C7	0.3145 (5)	0.1215 (4)	0.8971 (4)	0.0281 (9)
H7	0.367158	0.183902	0.864648	0.034*
C19	-0.0903 (5)	0.3734 (3)	0.3989 (3)	0.0213 (8)
H19	0.017347	0.397783	0.389528	0.026*
C8	0.5455 (6)	0.1406 (4)	1.1646 (4)	0.0347 (11)
H8	0.636811	0.173725	1.226218	0.042*
N2	0.4117 (5)	0.0439 (4)	1.1587 (3)	0.0353 (9)
C20	-0.1855 (5)	0.4378 (4)	0.3684 (4)	0.0223 (8)
H20	-0.144852	0.504844	0.338112	0.027*
C18	-0.1525 (5)	0.2713 (3)	0.4441 (3)	0.0200 (8)
N6	-0.4714 (4)	0.4388 (3)	0.3623 (3)	0.0240 (7)
H6N	-0.467884	0.500395	0.334410	0.029*
C3	0.0819 (6)	-0.0651 (4)	0.8936 (4)	0.0325 (10)
H3	-0.021189	-0.127010	0.854826	0.039*
C15	0.8296 (5)	0.3004 (4)	0.7534 (4)	0.0290 (10)
H15	0.800843	0.214465	0.716597	0.035*
C10	0.7130 (5)	0.3548 (4)	0.7563 (4)	0.0269 (9)
C23	-0.3127 (5)	0.2313 (4)	0.4575 (3)	0.0208 (8)
H23	-0.354845	0.162315	0.485212	0.025*
C24	-0.6006 (5)	0.3645 (4)	0.3917 (4)	0.0258 (9)
H24	-0.701003	0.374403	0.384718	0.031*
C9	0.5378 (5)	0.2777 (4)	0.6905 (4)	0.0237 (9)
C1	0.0719 (5)	0.0306 (4)	0.7295 (4)	0.0252 (9)
C14	0.9921 (5)	0.3802 (4)	0.8082 (4)	0.0264 (9)
C2	0.1580 (5)	0.0286 (4)	0.8426 (4)	0.0250 (9)
C12	0.9197 (6)	0.5617 (4)	0.8715 (4)	0.0350 (11)
H12	0.947602	0.646901	0.910684	0.042*
C4	0.1540 (6)	-0.0682 (4)	0.9976 (4)	0.0341 (10)
H4	0.101695	-0.130724	1.029985	0.041*
C11	0.7592 (5)	0.4837 (4)	0.8167 (4)	0.0319 (10)
H11	0.678242	0.517721	0.819870	0.038*
C5	0.3104 (5)	0.0265 (4)	1.0545 (4)	0.0293 (10)
C13	1.0389 (5)	0.5089 (4)	0.8665 (4)	0.0288 (9)
C6	0.3869 (5)	0.1158 (4)	1.0018 (4)	0.0262 (9)
C21	-0.3450 (5)	0.3983 (3)	0.3849 (3)	0.0194 (8)
C17	-0.0433 (5)	0.2078 (4)	0.4830 (3)	0.0216 (8)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes (Å<sup>2</sup>)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Eu1	0.01427 (11)	0.01839 (11)	0.02823 (13)	0.00672 (8)	0.00326 (8)	0.01117 (8)
O3	0.0196 (14)	0.0225 (14)	0.0306 (16)	0.0094 (12)	0.0011 (12)	0.0087 (12)
O7	0.0158 (14)	0.0231 (14)	0.0434 (18)	0.0096 (12)	0.0044 (13)	0.0145 (13)
O2	0.0182 (15)	0.0383 (17)	0.0258 (16)	0.0085 (13)	0.0007 (12)	0.0097 (13)
O1W	0.0278 (16)	0.0245 (15)	0.0333 (18)	0.0147 (13)	0.0103 (14)	0.0131 (13)
O1	0.0250 (16)	0.0301 (15)	0.0291 (17)	0.0105 (13)	0.0073 (13)	0.0134 (13)
O5	0.0287 (16)	0.0213 (14)	0.0332 (17)	0.0126 (12)	0.0096 (13)	0.0153 (12)
O4	0.0215 (15)	0.0258 (15)	0.0445 (19)	0.0112 (12)	0.0054 (13)	0.0150 (13)
N5	0.0163 (17)	0.0234 (17)	0.035 (2)	0.0081 (14)	0.0067 (15)	0.0143 (15)
C16	0.021 (2)	0.040 (3)	0.045 (3)	0.007 (2)	0.000 (2)	0.012 (2)
N1	0.027 (2)	0.034 (2)	0.031 (2)	0.0068 (16)	0.0017 (16)	0.0108 (16)
N3	0.024 (2)	0.0292 (19)	0.043 (2)	0.0083 (16)	-0.0022 (17)	0.0089 (17)
C22	0.019 (2)	0.0197 (19)	0.023 (2)	0.0064 (16)	0.0058 (16)	0.0085 (16)
N4	0.028 (2)	0.037 (2)	0.037 (2)	0.0038 (17)	0.0013 (18)	0.0110 (18)
C7	0.026 (2)	0.028 (2)	0.028 (2)	0.0067 (18)	0.0022 (18)	0.0113 (18)
C19	0.017 (2)	0.0166 (18)	0.027 (2)	0.0027 (16)	0.0041 (17)	0.0072 (16)
C8	0.036 (3)	0.036 (3)	0.026 (2)	0.016 (2)	-0.006 (2)	0.0010 (19)
N2	0.038 (2)	0.041 (2)	0.026 (2)	0.0163 (19)	0.0025 (17)	0.0094 (17)
C20	0.021 (2)	0.0200 (19)	0.028 (2)	0.0059 (16)	0.0074 (17)	0.0127 (16)
C18	0.018 (2)	0.0198 (19)	0.025 (2)	0.0086 (16)	0.0039 (16)	0.0091 (16)
N6	0.0226 (18)	0.0218 (17)	0.035 (2)	0.0115 (15)	0.0067 (15)	0.0168 (15)
C3	0.028 (2)	0.031 (2)	0.034 (3)	0.0063 (19)	0.001 (2)	0.0115 (19)
C15	0.025 (2)	0.021 (2)	0.035 (3)	0.0053 (17)	-0.0005 (19)	0.0060 (18)
C10	0.026 (2)	0.026 (2)	0.029 (2)	0.0097 (18)	0.0021 (18)	0.0103 (18)
C23	0.019 (2)	0.0205 (19)	0.025 (2)	0.0069 (16)	0.0051 (16)	0.0124 (16)
C24	0.020 (2)	0.029 (2)	0.036 (3)	0.0154 (18)	0.0065 (18)	0.0158 (19)
C9	0.021 (2)	0.027 (2)	0.025 (2)	0.0077 (17)	0.0054 (17)	0.0119 (17)
C1	0.023 (2)	0.032 (2)	0.027 (2)	0.0174 (19)	0.0061 (18)	0.0102 (18)
C14	0.022 (2)	0.026 (2)	0.031 (2)	0.0079 (17)	0.0036 (18)	0.0110 (18)
C2	0.025 (2)	0.026 (2)	0.025 (2)	0.0110 (18)	0.0022 (17)	0.0093 (17)
C12	0.037 (3)	0.025 (2)	0.038 (3)	0.010 (2)	0.006 (2)	0.0033 (19)
C4	0.040 (3)	0.026 (2)	0.033 (3)	0.006 (2)	0.006 (2)	0.0143 (19)
C11	0.028 (2)	0.027 (2)	0.041 (3)	0.0122 (19)	0.006 (2)	0.0103 (19)
C5	0.035 (3)	0.032 (2)	0.020 (2)	0.014 (2)	0.0021 (19)	0.0076 (18)
C13	0.028 (2)	0.028 (2)	0.027 (2)	0.0079 (19)	0.0026 (18)	0.0082 (18)
C6	0.021 (2)	0.026 (2)	0.026 (2)	0.0056 (17)	-0.0001 (17)	0.0041 (17)
C21	0.018 (2)	0.0189 (18)	0.021 (2)	0.0069 (16)	0.0017 (16)	0.0075 (15)
C17	0.022 (2)	0.0195 (19)	0.026 (2)	0.0109 (17)	0.0037 (17)	0.0077 (16)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))

Distances			
Eu1—O1	2.377 (3)	C3—C4	1.361 (7)
Eu1—O1W	2.446 (4)	N3—H3N	0.8600
Eu1—O3	2.430 (3)	C4—C5	1.409 (7)
Eu1—O4	2.719 (3)	C5—C6	1.387 (7)
Eu1—O5	2.917 (3)	N6—H6N	0.8600
Eu1—O7	2.366 (3)	C6—C7	1.382 (7)
Eu1—N5 <sup>i</sup>	2.563 (4)	C9—C10	1.504 (7)
Eu1—O2 <sup>ii</sup>	2.407 (2)	C10—C11	1.404 (7)
Eu1—O5 <sup>ii</sup>	2.358 (2)	C10—C15	1.383 (7)
O1—C1	1.281 (6)	C11—C12	1.376 (7)
O2—C1	1.250 (6)	C12—C13	1.392 (7)
O3—C9	1.280 (5)	C13—C14	1.396 (7)
O4—C9	1.258 (6)	C14—C15	1.394 (7)
O5—C17	1.266 (5)	C17—C18	1.497 (6)
O7—C17	1.256 (5)	C18—C19	1.409 (5)
N1—C6	1.382 (6)	C18—C23	1.382 (6)
N1—C8	1.342 (6)	C19—C20	1.376 (6)
O1W—H2W	0.84 (3)	C20—C21	1.390 (7)
O1W—H1W	0.84 (5)	C21—C22	1.397 (5)
N2—C8	1.315 (7)	C22—C23	1.384 (6)
N2—C5	1.388 (6)	C3—H3	0.9300
N3—C14	1.382 (6)	C4—H4	0.9300
N3—C16	1.352 (6)	C7—H7	0.9300
N4—C16	1.318 (7)	C8—H8	0.9300
N4—C13	1.390 (7)	C11—H11	0.9300
N5—C22	1.405 (6)	C12—H12	0.9300
N5—C24	1.315 (6)	C15—H15	0.9300
N6—C21	1.375 (6)	C16—H16	0.9300
N6—C24	1.335 (6)	C19—H19	0.9300
N1—H1N	0.8600	C20—H20	0.9300
C1—C2	1.499 (7)	C23—H23	0.9300
C2—C7	1.398 (7)	C24—H24	0.9300
C2—C3	1.408 (7)		
Angles de liaisons			
O1—Eu1—O1W	142.24 (11)	C1—C2—C3	120.5 (4)
O1—Eu1—O3	80.99 (9)	C3—C2—C7	120.4 (4)
O1—Eu1—O4	69.31 (10)	C1—C2—C7	119.1 (4)
O1—Eu1—O5	67.28 (8)	C16—N3—H3	127.00
O1—Eu1—O7	84.52 (11)	C2—C3—C4	122.3 (5)
O1—Eu1—C9	76.23 (11)	C14—N3—H3N	127.00
O1—Eu1—C17	77.69 (10)	C3—C4—C5	117.8 (4)
O1—Eu1—N5 <sup>i</sup>	136.79 (11)	C4—C5—C6	119.5 (4)
O1—Eu1—O2 <sup>ii</sup>	129.48 (10)	N2—C5—C4	129.7 (4)
O1—Eu1—O5 <sup>ii</sup>	73.60 (10)	N2—C5—C6	110.8 (4)
O1W—Eu1—O3	79.24 (10)	C21—N6—H6N	126.00
O1W—Eu1—O4	118.20 (11)	N1—C6—C5	105.1 (4)
O1W—Eu1—O5	130.26 (10)	N1—C6—C7	131.5 (4)
O1W—Eu1—O7	132.94 (12)	C5—C6—C7	123.4 (4)
O1W—Eu1—C9	97.44 (12)	C24—N6—H6N	126.00
O1W—Eu1—C17	133.65 (11)	C2—C7—C6	116.5 (4)
O1W—Eu1—N5 <sup>i</sup>	70.01 (11)	N1—C8—N2	114.9 (4)
O1W—Eu1—O2 <sup>ii</sup>	70.47 (11)	Eu1—C9—C10	165.7 (3)
O1W—Eu1—O5 <sup>ii</sup>	77.03 (10)	O3—C9—O4	119.7 (4)
O3—Eu1—O4	50.09 (9)	Eu1—C9—O4	66.9 (3)
O3—Eu1—O5	147.69 (7)	O4—C9—C10	120.3 (4)

ANNEXE I

O3—Eu1—O7	125.43 (9)	O3—C9—C10	119.9 (4)
O3—Eu1—C9	25.16 (11)	Eu1—C9—O3	53.8 (2)
O3—Eu1—C17	143.50 (9)	C9—C10—C11	119.7 (4)
O3—Eu1—N5 <sup>i</sup>	80.04 (10)	C9—C10—C15	120.1 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—O3	148.23 (9)	C11—C10—C15	120.1 (4)
O3—Eu1—O5 <sup>ii</sup>	96.40 (8)	C10—C11—C12	122.5 (4)
O4—Eu1—O5	109.60 (8)	C11—C12—C13	117.9 (4)
O4—Eu1—O7	75.55 (10)	N4—C13—C12	130.6 (4)
O4—Eu1—C9	25.19 (11)	N4—C13—C14	109.9 (4)
O4—Eu1—C17	94.40 (10)	C12—C13—C14	119.4 (4)
O4—Eu1—N5 <sup>i</sup>	68.70 (11)	C13—C14—C15	123.0 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—O4	140.62 (11)	N3—C14—C15	131.7 (4)
O4—Eu1—O5 <sup>ii</sup>	132.69 (9)	N3—C14—C13	105.3 (4)
O5—Eu1—O7	48.06 (8)	C10—C15—C14	117.0 (4)
O5—Eu1—C9	132.25 (10)	N3—C16—N4	113.6 (5)
O5—Eu1—C17	24.73 (10)	Eu1—C17—O5	74.5 (2)
O5—Eu1—N5 <sup>i</sup>	119.08 (9)	O5—C17—O7	122.4 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—O5	64.03 (8)	Eu1—C17—O7	49.2 (2)
O5—Eu1—O5 <sup>ii</sup>	80.86 (8)	Eu1—C17—C18	162.3 (3)
O7—Eu1—C9	100.27 (12)	O7—C17—C18	118.3 (4)
O7—Eu1—C17	23.68 (11)	O5—C17—C18	119.4 (4)
O7—Eu1—N5 <sup>i</sup>	75.71 (11)	C17—C18—C19	120.3 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—O7	73.12 (11)	C17—C18—C23	118.9 (3)
O5 <sup>ii</sup> —Eu1—O7	128.92 (9)	C19—C18—C23	120.8 (4)
C9—Eu1—C17	119.55 (12)	C18—C19—C20	121.4 (4)
N5 <sup>i</sup> —Eu1—C9	70.22 (12)	C19—C20—C21	117.1 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—C9	151.02 (12)	C20—C21—C22	122.2 (4)
O5 <sup>ii</sup> —Eu1—C9	117.57 (11)	N6—C21—C22	105.6 (4)
N5 <sup>i</sup> —Eu1—C17	95.78 (12)	N6—C21—C20	132.2 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—C17	63.68 (10)	N5—C22—C23	130.6 (4)
O5 <sup>ii</sup> —Eu1—C17	105.41 (11)	N5—C22—C21	109.1 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—N5 <sup>i</sup>	80.84 (11)	C21—C22—C23	120.2 (4)
O5 <sup>ii</sup> —Eu1—N5 <sup>i</sup>	146.95 (10)	C18—C23—C22	118.3 (4)
O2 <sup>ii</sup> —Eu1—O5 <sup>ii</sup>	86.14 (10)	N5—C24—N6	114.2 (4)
Eu1—O1—C1	132.7 (3)	C2—C3—H3	119.00
Eu1 <sup>ii</sup> —O2—C1	131.8 (3)	C4—C3—H3	119.00
Eu1—O3—C9	101.0 (3)	C3—C4—H4	121.00
Eu1—O4—C9	88.0 (3)	C5—C4—H4	121.00
Eu1—O5—C17	80.7 (2)	C2—C7—H7	122.00
Eu1—O5—Eu1 <sup>ii</sup>	99.14 (9)	C6—C7—H7	122.00
Eu1 <sup>ii</sup> —O5—C17	173.3 (2)	N1—C8—H8	123.00
Eu1—O7—C17	107.1 (3)	N2—C8—H8	123.00
C6—N1—C8	106.1 (4)	C10—C11—H11	119.00
H2W—O1W—H1W	108 (5)	C12—C11—H11	119.00
Eu1—O1W—H1W	132 (3)	C11—C12—H12	121.00
Eu1—O1W—H2W	120 (3)	C13—C12—H12	121.00
C5—N2—C8	103.1 (4)	C10—C15—H15	121.00
C14—N3—C16	106.8 (4)	C14—C15—H15	122.00
C13—N4—C16	104.4 (4)	N3—C16—H16	123.00
Eu1 <sup>iii</sup> —N5—C22	127.6 (2)	N4—C16—H16	123.00
C22—N5—C24	104.0 (3)	C18—C19—H19	119.00
Eu1 <sup>iii</sup> —N5—C24	128.2 (3)	C20—C19—H19	119.00
C21—N6—C24	107.1 (3)	C19—C20—H20	121.00
O1—C1—O2	123.9 (4)	C21—C20—H20	121.00
C6—N1—H1N	127.00	C18—C23—H23	121.00
C8—N1—H1N	127.00	C22—C23—H23	121.00
O2—C1—C2	118.9 (4)	N5—C24—H24	123.00
O1—C1—C2	117.2 (4)	N6—C24—H24	123.00

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

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
Gd1	0.23284 (2)	0.11682 (2)	0.51206 (2)	0.01405 (2)
O3	0.49416 (12)	0.15980 (9)	0.63712 (9)	0.02020 (19)
O7	0.10897 (12)	0.26544 (10)	0.50531 (10)	0.0226 (2)
O2	-0.06782 (12)	-0.05213 (11)	0.68023 (9)	0.0239 (2)
O1W	0.35597 (13)	0.00842 (10)	0.37644 (10)	0.0213 (2)
H2W	0.356 (3)	0.017 (2)	0.311 (2)	0.032*
H1W	0.399 (3)	-0.040 (2)	0.3777 (18)	0.032*
O1	0.14749 (13)	0.12019 (10)	0.68856 (9)	0.0226 (2)
O5	-0.10955 (13)	0.09601 (9)	0.49248 (9)	0.0215 (2)
O4	0.43469 (13)	0.33004 (10)	0.68337 (10)	0.0252 (2)
N5	-0.57476 (14)	0.27581 (11)	0.43157 (11)	0.0189 (2)
C16	1.25879 (19)	0.47188 (16)	0.87555 (15)	0.0299 (3)
H16	1.369132	0.482538	0.891717	0.036*
N1	0.54055 (17)	0.18844 (13)	1.07508 (12)	0.0273 (3)
H1N	0.616743	0.251442	1.065533	0.033*
N3	1.13699 (16)	0.35880 (13)	0.81563 (12)	0.0275 (3)
H3N	1.147598	0.287900	0.787944	0.033*
C22	-0.41085 (16)	0.29580 (12)	0.42846 (12)	0.0160 (2)
N4	1.20865 (16)	0.56536 (13)	0.90904 (12)	0.0287 (3)
C7	0.31398 (18)	0.12133 (14)	0.89614 (13)	0.0230 (3)
H7	0.366530	0.183233	0.863112	0.028*
C19	-0.09058 (16)	0.37293 (13)	0.39912 (12)	0.0186 (3)
H19	0.017006	0.397018	0.389494	0.022*
C8	0.5468 (2)	0.14034 (16)	1.16504 (13)	0.0287 (3)
H8	0.638706	0.172455	1.226204	0.034*
N2	0.41220 (18)	0.04437 (14)	1.15886 (11)	0.0291 (3)
C20	-0.18547 (17)	0.43786 (13)	0.36884 (12)	0.0188 (3)
H20	-0.144295	0.505136	0.338890	0.023*
C18	-0.15309 (16)	0.27060 (12)	0.44445 (11)	0.0155 (2)
N6	-0.47255 (15)	0.43879 (11)	0.36162 (11)	0.0212 (2)
H6N	-0.469069	0.500224	0.333565	0.025*
C3	0.08093 (19)	-0.06570 (15)	0.89227 (14)	0.0259 (3)
H3	-0.021757	-0.128083	0.853061	0.031*
C15	0.83015 (18)	0.30069 (13)	0.75238 (13)	0.0220 (3)
H15	0.802043	0.215145	0.713973	0.026*
C10	0.71207 (17)	0.35452 (13)	0.75671 (12)	0.0199 (3)
C23	-0.31368 (16)	0.23049 (12)	0.45808 (12)	0.0166 (2)
H23	-0.355570	0.161854	0.486237	0.020*
C24	-0.60340 (18)	0.36334 (14)	0.39122 (13)	0.0220 (3)
H24	-0.704378	0.372350	0.383804	0.026*
C9	0.53733 (17)	0.27773 (13)	0.69056 (12)	0.0184 (2)
C1	0.07208 (17)	0.03138 (13)	0.72923 (12)	0.0186 (3)
C14	0.99194 (17)	0.38009 (14)	0.80784 (13)	0.0211 (3)
C2	0.15779 (17)	0.02927 (14)	0.84214 (12)	0.0205 (3)
C12	0.9188 (2)	0.56265 (14)	0.87203 (14)	0.0275 (3)
H12	0.946687	0.647903	0.911412	0.033*
C4	0.1544 (2)	-0.06814 (15)	0.99786 (14)	0.0286 (3)
H4	0.102194	-0.130449	1.030583	0.034*
C11	0.75766 (19)	0.48452 (14)	0.81704 (14)	0.0250 (3)
H11	0.676556	0.518421	0.819738	0.030*
C5	0.30972 (19)	0.02568 (14)	1.05439 (13)	0.0231 (3)
C13	1.03853 (18)	0.50970 (14)	0.86668 (13)	0.0227 (3)
C6	0.38782 (18)	0.11662 (14)	1.00148 (13)	0.0223 (3)
C21	-0.34560 (16)	0.39841 (12)	0.38501 (12)	0.0165 (2)
C17	-0.04502 (16)	0.20673 (12)	0.48278 (12)	0.0165 (2)

Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å<sup>2</sup>)

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Gd1	0.01076 (3)	0.01307 (3)	0.01912 (4)	0.00445 (2)	0.00179 (2)	0.00725 (2)
O3	0.0155 (4)	0.0190 (5)	0.0243 (5)	0.0065 (4)	-0.0001 (4)	0.0060 (4)
O7	0.0140 (4)	0.0203 (5)	0.0353 (6)	0.0085 (4)	0.0025 (4)	0.0103 (4)
O2	0.0163 (5)	0.0307 (5)	0.0214 (5)	0.0063 (4)	0.0001 (4)	0.0082 (4)
O1W	0.0236 (5)	0.0200 (5)	0.0252 (5)	0.0120 (4)	0.0074 (4)	0.0091 (4)
O1	0.0248 (5)	0.0232 (5)	0.0212 (5)	0.0086 (4)	0.0052 (4)	0.0099 (4)
O5	0.0243 (5)	0.0160 (4)	0.0279 (5)	0.0090 (4)	0.0065 (4)	0.0111 (4)
O4	0.0190 (5)	0.0213 (5)	0.0382 (6)	0.0094 (4)	0.0040 (4)	0.0132 (4)
N5	0.0148 (5)	0.0183 (5)	0.0281 (6)	0.0081 (4)	0.0063 (4)	0.0115 (5)
C16	0.0174 (7)	0.0331 (8)	0.0327 (8)	0.0036 (6)	-0.0005 (6)	0.0101 (7)
N1	0.0221 (6)	0.0264 (6)	0.0236 (6)	0.0022 (5)	-0.0026 (5)	0.0044 (5)
N3	0.0184 (6)	0.0261 (6)	0.0347 (7)	0.0079 (5)	0.0009 (5)	0.0067 (5)
C22	0.0136 (6)	0.0154 (6)	0.0203 (6)	0.0054 (5)	0.0037 (5)	0.0078 (5)
N4	0.0202 (6)	0.0269 (6)	0.0281 (7)	-0.0003 (5)	-0.0015 (5)	0.0062 (5)
C7	0.0210 (7)	0.0234 (7)	0.0219 (7)	0.0042 (6)	0.0027 (5)	0.0094 (5)
C19	0.0141 (6)	0.0183 (6)	0.0242 (7)	0.0047 (5)	0.0049 (5)	0.0098 (5)
C8	0.0286 (8)	0.0324 (8)	0.0198 (7)	0.0118 (7)	-0.0023 (6)	0.0022 (6)
N2	0.0329 (7)	0.0331 (7)	0.0192 (6)	0.0122 (6)	-0.0002 (5)	0.0076 (5)
C20	0.0183 (6)	0.0159 (6)	0.0234 (7)	0.0046 (5)	0.0049 (5)	0.0105 (5)
C18	0.0133 (6)	0.0147 (5)	0.0195 (6)	0.0059 (5)	0.0018 (5)	0.0070 (5)
N6	0.0196 (6)	0.0192 (5)	0.0309 (6)	0.0103 (5)	0.0057 (5)	0.0144 (5)
C3	0.0213 (7)	0.0245 (7)	0.0254 (7)	0.0013 (6)	0.0009 (6)	0.0091 (6)
C15	0.0192 (6)	0.0164 (6)	0.0256 (7)	0.0045 (5)	-0.0002 (5)	0.0039 (5)
C10	0.0174 (6)	0.0190 (6)	0.0206 (6)	0.0043 (5)	0.0011 (5)	0.0062 (5)
C23	0.0146 (6)	0.0162 (6)	0.0214 (6)	0.0056 (5)	0.0041 (5)	0.0102 (5)
C24	0.0176 (6)	0.0223 (6)	0.0316 (8)	0.0109 (5)	0.0058 (5)	0.0130 (6)
C9	0.0164 (6)	0.0199 (6)	0.0199 (6)	0.0058 (5)	0.0036 (5)	0.0098 (5)
C1	0.0177 (6)	0.0220 (6)	0.0174 (6)	0.0096 (5)	0.0038 (5)	0.0059 (5)
C14	0.0181 (6)	0.0206 (6)	0.0228 (7)	0.0059 (5)	0.0019 (5)	0.0070 (5)
C2	0.0188 (6)	0.0222 (6)	0.0190 (6)	0.0066 (5)	0.0018 (5)	0.0068 (5)
C12	0.0287 (8)	0.0173 (6)	0.0292 (8)	0.0055 (6)	0.0016 (6)	0.0013 (6)
C4	0.0291 (8)	0.0264 (7)	0.0271 (8)	0.0035 (6)	0.0036 (6)	0.0138 (6)
C11	0.0242 (7)	0.0212 (7)	0.0288 (7)	0.0103 (6)	0.0032 (6)	0.0053 (6)
C5	0.0256 (7)	0.0241 (7)	0.0193 (7)	0.0098 (6)	0.0025 (5)	0.0072 (5)
C13	0.0204 (7)	0.0196 (6)	0.0212 (7)	0.0017 (5)	0.0003 (5)	0.0051 (5)
C6	0.0191 (6)	0.0216 (7)	0.0212 (7)	0.0047 (5)	0.0008 (5)	0.0040 (5)
C21	0.0172 (6)	0.0147 (6)	0.0194 (6)	0.0076 (5)	0.0021 (5)	0.0074 (5)
C17	0.0167 (6)	0.0166 (6)	0.0192 (6)	0.0090 (5)	0.0044 (5)	0.0067 (5)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))

Distances			
Gd1—O1	2.3717 (11)	C3—C4	1.378 (2)
Gd1—O1W	2.4386 (12)	N3—H3N	0.8600
Gd1—O3	2.4234 (11)	C4—C5	1.398 (2)
Gd1—O4	2.7142 (12)	C5—C6	1.406 (2)
Gd1—O7	2.3574 (12)	N6—H6N	0.8600
Gd1—N5 <sup>i</sup>	2.5503 (13)	C6—C7	1.387 (2)
Gd1—O2 <sup>ii</sup>	2.3976 (11)	C9—C10	1.501 (2)
Gd1—O5 <sup>ii</sup>	2.3439 (11)	C10—C11	1.415 (2)
Gd1—O5	2.9308 (11)	C10—C15	1.390 (2)
O1—C1	1.2797 (19)	C11—C12	1.381 (2)
O2—C1	1.2512 (19)	C12—C13	1.397 (2)
O3—C9	1.2777 (18)	C13—C14	1.406 (2)
O4—C9	1.259 (2)	C14—C15	1.389 (2)
O5—C17	1.2700 (17)	C17—C18	1.490 (2)
O7—C17	1.2611 (19)	C18—C19	1.413 (2)
N1—C6	1.381 (2)	C18—C23	1.386 (2)
N1—C8	1.351 (2)	C19—C20	1.378 (2)
O1W—H2W	0.83 (2)	C20—C21	1.392 (2)
O1W—H1W	0.78 (3)	C21—C22	1.405 (2)
N2—C8	1.314 (2)	C22—C23	1.395 (2)
N2—C5	1.390 (2)	C3—H3	0.9300
N3—C14	1.383 (2)	C4—H4	0.9300
N3—C16	1.353 (2)	C7—H7	0.9300
N4—C16	1.313 (2)	C8—H8	0.9300
N4—C13	1.393 (2)	C11—H11	0.9300
N5—C22	1.397 (2)	C12—H12	0.9300
N5—C24	1.318 (2)	C15—H15	0.9300
N6—C21	1.380 (2)	C16—H16	0.9300
N6—C24	1.351 (2)	C19—H19	0.9300
N1—H1N	0.8600	C20—H20	0.9300
C1—C2	1.495 (2)	C23—H23	0.9300
C2—C7	1.391 (2)	C24—H24	0.9300
C2—C3	1.413 (2)		
Angles des liaisons			
O1—Gd1—O1W	142.51 (4)	C5—C6—C7	122.64 (15)
O1—Gd1—O3	81.06 (4)	C21—N6—H6N	127.00
O1—Gd1—O4	69.23 (4)	C24—N6—H6N	127.00
O1—Gd1—O7	83.95 (4)	C2—C7—C6	116.99 (15)
O1—Gd1—N5 <sup>i</sup>	136.64 (4)	N1—C8—N2	114.36 (15)
O1—Gd1—O2 <sup>ii</sup>	128.98 (4)	O3—C9—O4	119.75 (14)
O1—Gd1—O5 <sup>ii</sup>	73.70 (4)	O3—C9—C10	119.84 (14)
O1W—Gd1—O3	79.38 (4)	O4—C9—C10	120.34 (13)
O1W—Gd1—O4	118.37 (4)	C9—C10—C11	119.28 (14)
O1W—Gd1—O7	133.21 (4)	C9—C10—C15	120.27 (13)
O1W—Gd1—N5 <sup>i</sup>	70.17 (4)	C11—C10—C15	120.31 (14)
O1W—Gd1—O2 <sup>ii</sup>	70.69 (4)	C10—C11—C12	122.07 (16)
O1W—Gd1—O5 <sup>ii</sup>	76.96 (4)	C11—C12—C13	117.96 (15)
O3—Gd1—O4	50.18 (4)	C12—C13—C14	119.62 (15)
O3—Gd1—O7	125.61 (4)	N4—C13—C14	109.71 (14)
O3—Gd1—N5 <sup>i</sup>	80.27 (4)	N4—C13—C12	130.64 (15)
O2 <sup>ii</sup> —Gd1—O3	148.68 (4)	N3—C14—C15	131.72 (15)
O3—Gd1—O5 <sup>ii</sup>	96.13 (4)	C13—C14—C15	122.84 (15)
O4—Gd1—O7	75.60 (4)	N3—C14—C13	105.39 (14)
O4—Gd1—N5 <sup>i</sup>	68.72 (4)	C10—C15—C14	117.19 (14)

ANNEXE 1

O2 <sup>ii</sup> —Gd1—O4	140.69 (4)	N3—C16—N4	114.57 (16)
O4—Gd1—O5 <sup>ii</sup>	132.54 (4)	O5—C17—O7	121.96 (14)
O7—Gd1—N5 <sup>i</sup>	75.96 (4)	O7—C17—C18	118.46 (13)
O2 <sup>ii</sup> —Gd1—O7	73.02 (4)	O5—C17—C18	119.58 (13)
O5 <sup>ii</sup> —Gd1—O7	128.72 (4)	C17—C18—C19	120.41 (13)
O2 <sup>ii</sup> —Gd1—N5 <sup>i</sup>	81.08 (4)	C17—C18—C23	118.63 (12)
O5 <sup>ii</sup> —Gd1—N5 <sup>i</sup>	147.06 (4)	C19—C18—C23	120.93 (13)
O2 <sup>ii</sup> —Gd1—O5 <sup>ii</sup>	86.16 (4)	C18—C19—C20	121.47 (14)
Gd1—O1—C1	132.26 (10)	C19—C20—C21	117.14 (14)
Gd1 <sup>ii</sup> —O2—C1	132.31 (10)	C20—C21—C22	122.28 (14)
Gd1—O3—C9	101.02 (9)	N6—C21—C22	105.42 (13)
Gd1—O4—C9	87.80 (9)	N6—C21—C20	132.25 (13)
Gd1 <sup>ii</sup> —O5—C17	173.60 (10)	N5—C22—C23	130.62 (13)
Gd1—O7—C17	107.83 (9)	N5—C22—C21	109.43 (13)
C6—N1—C8	106.53 (14)	C21—C22—C23	119.94 (14)
Gd1—O1W—H1W	134.6 (16)	C18—C23—C22	118.23 (13)
H2W—O1W—H1W	103 (2)	N5—C24—N6	113.82 (15)
Gd1—O1W—H2W	122.1 (18)	C2—C3—H3	119.00
C5—N2—C8	104.08 (14)	C4—C3—H3	119.00
C14—N3—C16	106.20 (14)	C3—C4—H4	121.00
C13—N4—C16	104.14 (14)	C5—C4—H4	121.00
Gd1 <sup>iii</sup> —N5—C24	127.88 (11)	C2—C7—H7	122.00
C22—N5—C24	104.46 (13)	C6—C7—H7	122.00
Gd1 <sup>iii</sup> —N5—C22	127.51 (9)	N1—C8—H8	123.00
C21—N6—C24	106.88 (13)	N2—C8—H8	123.00
O1—C1—O2	123.78 (14)	C10—C11—H11	119.00
O1—C1—C2	117.25 (13)	C12—C11—H11	119.00
C6—N1—H1N	127.00	C11—C12—H12	121.00
C8—N1—H1N	127.00	C13—C12—H12	121.00
O2—C1—C2	118.97 (13)	C10—C15—H15	121.00
C1—C2—C3	120.14 (14)	C14—C15—H15	121.00
C1—C2—C7	119.02 (14)	N3—C16—H16	123.00
C3—C2—C7	120.84 (14)	N4—C16—H16	123.00
C16—N3—H3N	127.00	C18—C19—H19	119.00
C14—N3—H3N	127.00	C20—C19—H19	119.00
C2—C3—C4	121.61 (16)	C19—C20—H20	121.00
C3—C4—C5	118.11 (16)	C21—C20—H20	121.00
N2—C5—C6	109.91 (15)	C18—C23—H23	121.00
N2—C5—C4	130.29 (15)	C22—C23—H23	121.00
C4—C5—C6	119.74 (14)	N5—C24—H24	123.00
N1—C6—C5	105.10 (13)	N6—C24—H24	123.00
N1—C6—C7	132.25 (15)		

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

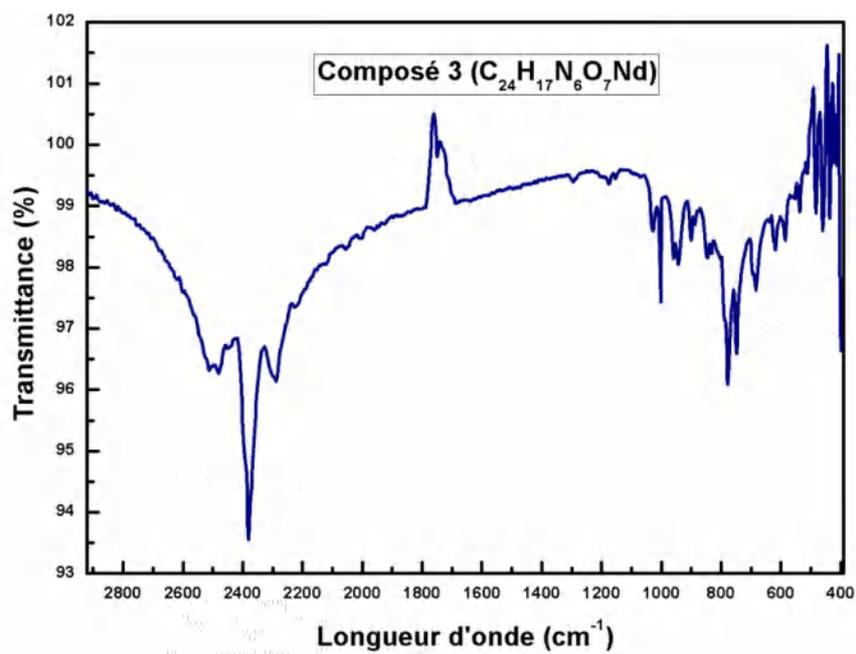
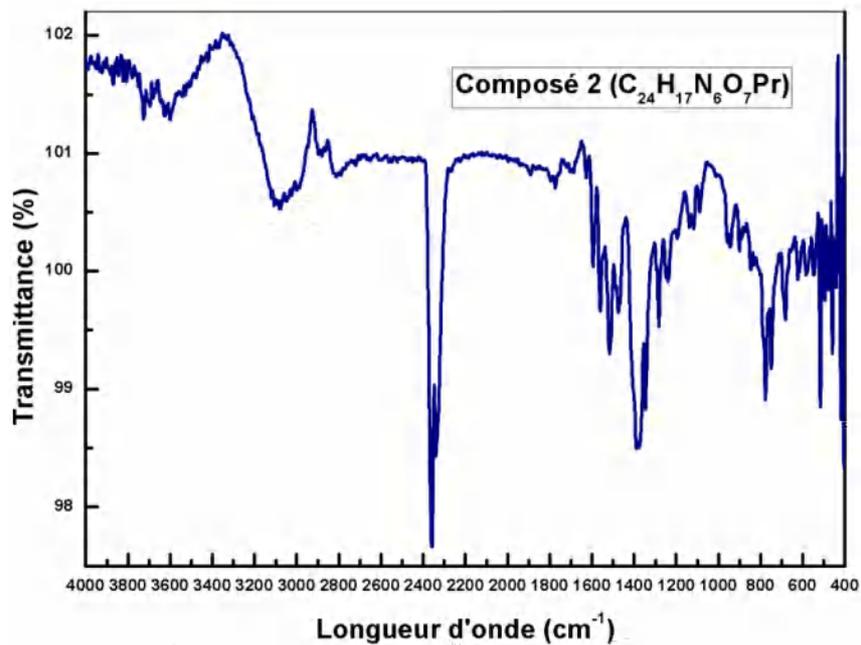
Liaisons hydrogène dans les polymères  $[\text{Ln}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})_n]$ 

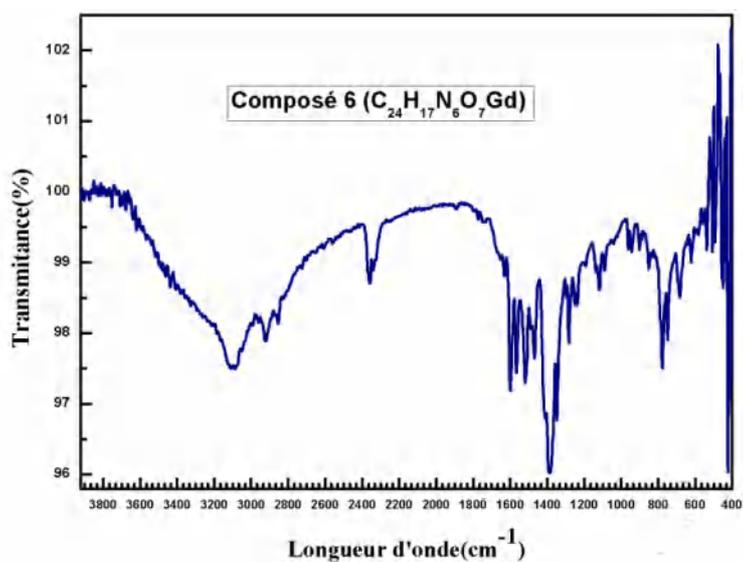
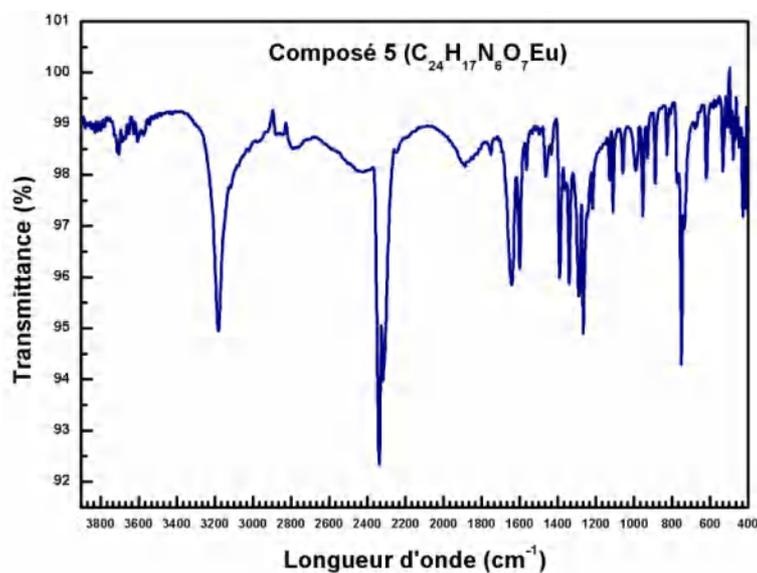
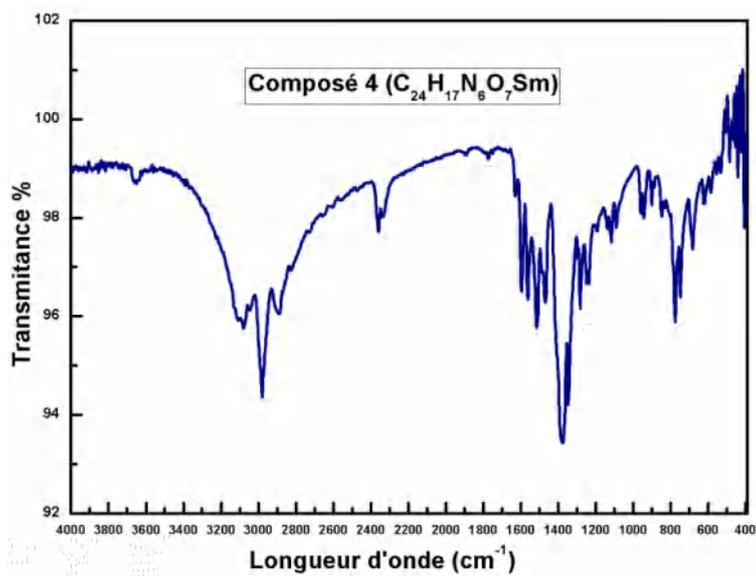
$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Pr}$				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1N...N4 <sup>iv</sup>	0.8600	2.1000	2.933(7)	163.00
N3-H3N...O1 <sup>i</sup>	0.8600	2.0500	2.901(6)	168.00
N6-H6N...O4 <sup>v</sup>	0.8600	1.9800	2.814(6)	164.00
O1w-H1W...O3 <sup>vi</sup>	0.85(6)	1.87(6)	2.691(5)	162.00
O1w-H2W...N2 <sup>vii</sup>	0.85(4)	2.02(4)	2.848(5)	165.00
C15-H15...O1w <sup>vi</sup>	0.9300	2.4500	3.338(6)	161.00
C23-H23...O3 <sup>iii</sup>	0.9300	2.4400	3.088(6)	126.00
C8-H8...Cg6 <sup>viii</sup>	0.9300	2.4400	3.186(5)	138.00
C8-H8...Cg2 <sup>x</sup>	0.9300	2.5200	3.292(5)	141.00
$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Nd}$				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1N...N4 <sup>iv</sup>	0.8600	2.1000	2.935(3)	163.00
N3-H3N...O1 <sup>i</sup>	0.8600	2.0500	2.901(3)	168.00
N6-H6N...O4 <sup>v</sup>	0.8600	1.9800	2.817(3)	164.00
O1w-H1W...O3 <sup>vi</sup>	0.85(3)	1.85(3)	2.694(2)	172.00
O1w-H2W...N2 <sup>vii</sup>	0.85(2)	2.02(2)	2.855(3)	167.00
C15-H15...O1w <sup>vi</sup>	0.9300	2.4300	3.326(3)	161.00
C23-H23...O3 <sup>iii</sup>	0.9300	2.4500	3.080(3)	126.00
C8-H8...Cg6 <sup>viii</sup>	0.9300	2.4300	3.189(3)	136.00
C8-H8...Cg2 <sup>x</sup>	0.9300	2.5200	3.291(3)	140.00
$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Sm}$				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1N...N4 <sup>iv</sup>	0.8600	2.1000	2.934(3)	162.00
N3-H3N...O1 <sup>i</sup>	0.8600	2.0500	2.901(2)	168.00
N6-H6N...O4 <sup>v</sup>	0.8600	1.96700	2.812(2)	164.00
O1w-H1W...O3 <sup>vi</sup>	0.83(3)	1.87(3)	2.692(2)	167.00
O1w-H2W...N2 <sup>vii</sup>	0.838(18)	2.031(19)	2.854(2)	167.00
C15-H15...O1w <sup>vi</sup>	0.9300	2.4300	3.323(2)	161.00
C23-H23...O3 <sup>iii</sup>	0.9300	2.4400	3.074(2)	126.00
C8-H8...Cg6 <sup>viii</sup>	0.9300	2.4400	3.191(2)	138.00
C8-H8...Cg2 <sup>x</sup>	0.9300	2.5200	3.286(2)	140.00
$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Eu}$				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1N...N4 <sup>iv</sup>	0.8600	2.1200	2.947(6)	162.00
N3-H3N...O1 <sup>i</sup>	0.8600	2.0600	2.910(5)	167.00
N6-H6N...O4 <sup>v</sup>	0.8600	1.9800	2.813(5)	164.00
O1w-H1W...O3 <sup>vi</sup>	0.84(5)	1.87(5)	2.698(4)	168.00
O1w-H2W...N2 <sup>vii</sup>	0.84(3)	2.04(3)	2.871(5)	167.00
C15-H15...O1w <sup>vi</sup>	0.9300	2.4200	3.347(2)	162.00
C23-H23...O3 <sup>iii</sup>	0.9300	2.4200	3.302(6)	125.00
C8-H8...Cg6 <sup>viii</sup>	0.9300	2.4300	3.053(5)	141.00
C8-H8...Cg2 <sup>x</sup>	0.9300	2.5200	3.207(5)	140.00
$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Gd}$				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1N...N4 <sup>iv</sup>	0.8600	2.1000	2.933(2)	162.00
N3-H3N...O1 <sup>i</sup>	0.8600	2.0500	2.8948(19)	168.00
N6-H6N...O4 <sup>v</sup>	0.8600	1.9700	2.8064(17)	163.00
O1w-H1W...O3 <sup>vi</sup>	0.78(3)	1.93(3)	2.7052(16)	174.00
O1w-H2W...N2 <sup>vii</sup>	0.83(2)	2.05(2)	2.8673(18)	167.00
C15-H15...O1w <sup>vi</sup>	0.9300	2.4100	3.3038(19)	162.00
C23-H23...O3 <sup>iii</sup>	0.9300	2.4100	3.0399(18)	125.00
C8-H8...Cg6 <sup>viii</sup>	0.9300	2.4300	3.1959(17)	139.00
C8-H8...Cg2 <sup>x</sup>	0.9300	2.5200	3.2772(16)	140.00

Code de symétrie : (i) x+1, y, z; (iii) x-1, y, z; (iv) -x+2, -y+1, -z+2; (v) -x, -y+1, -z+1; (vi) -x+1, -y, -z+1; (vii) x, y, z-1; (viii) x+1, y, z+1; (x) 2-x, 1-y, 1-z].

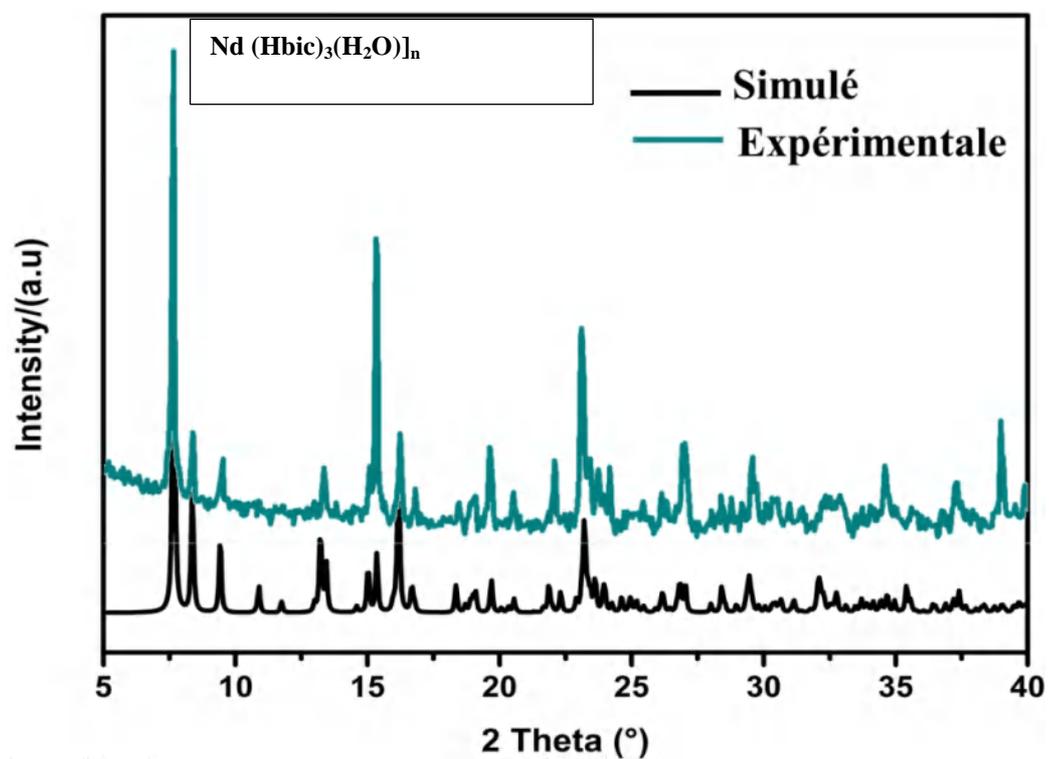
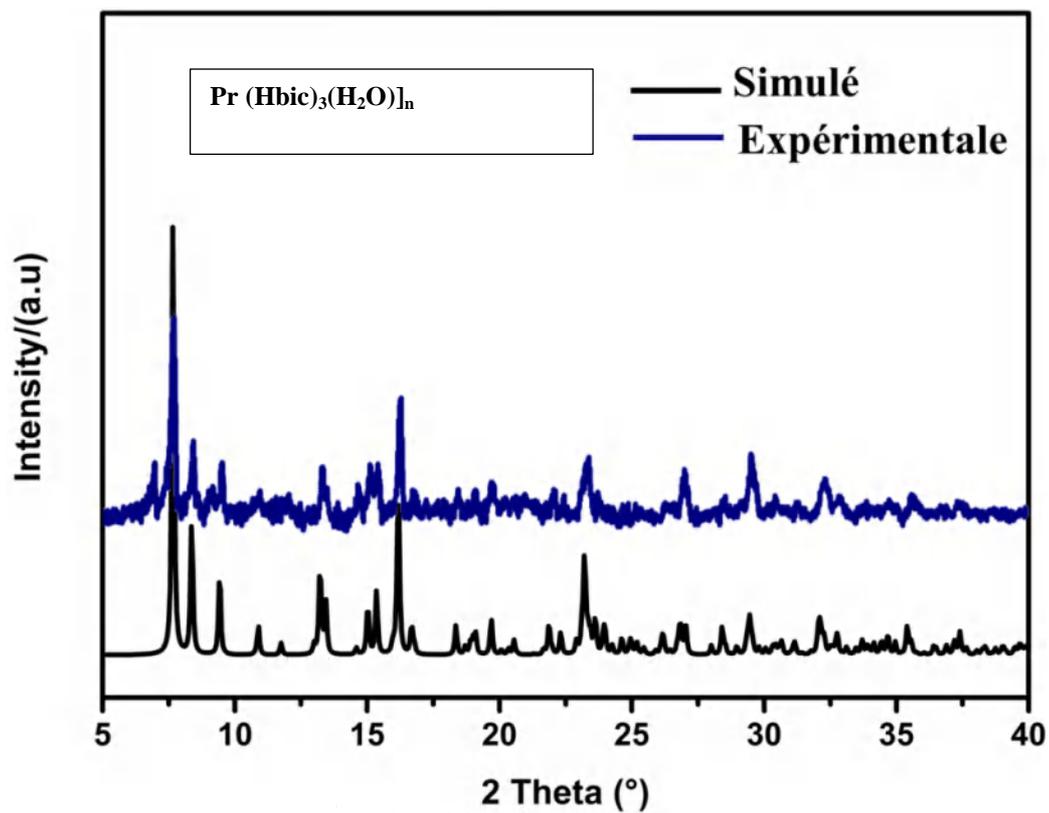
Cg6: C18-C19- C20- C21- C22-C23..... Cg2: N3- N4/ C14-C13-C16.

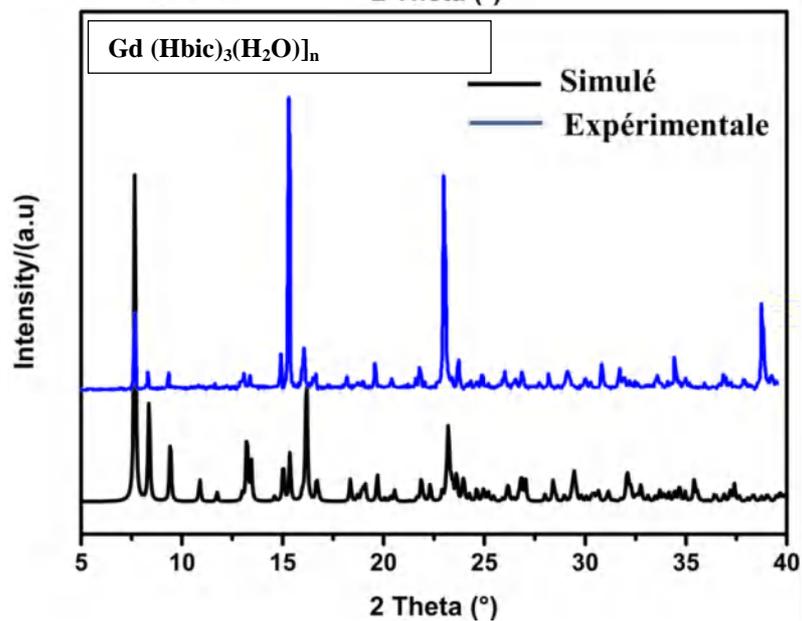
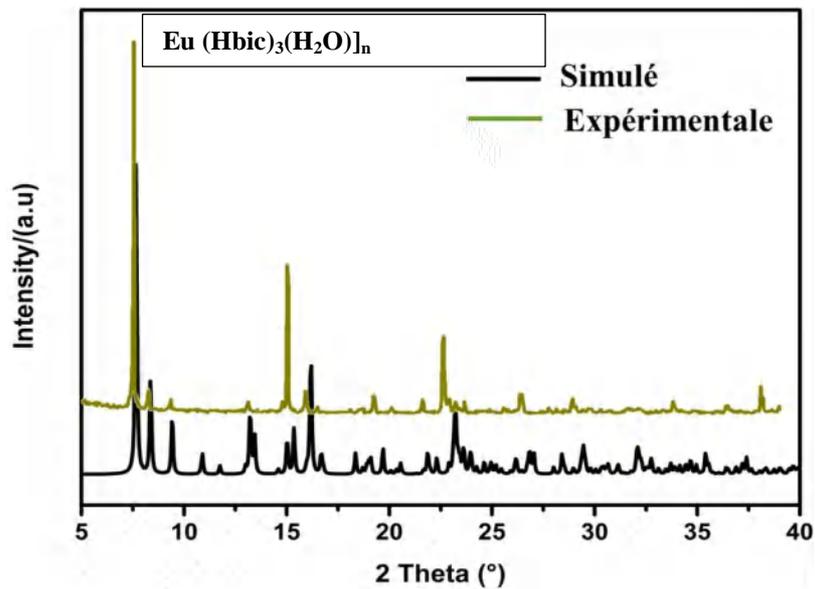
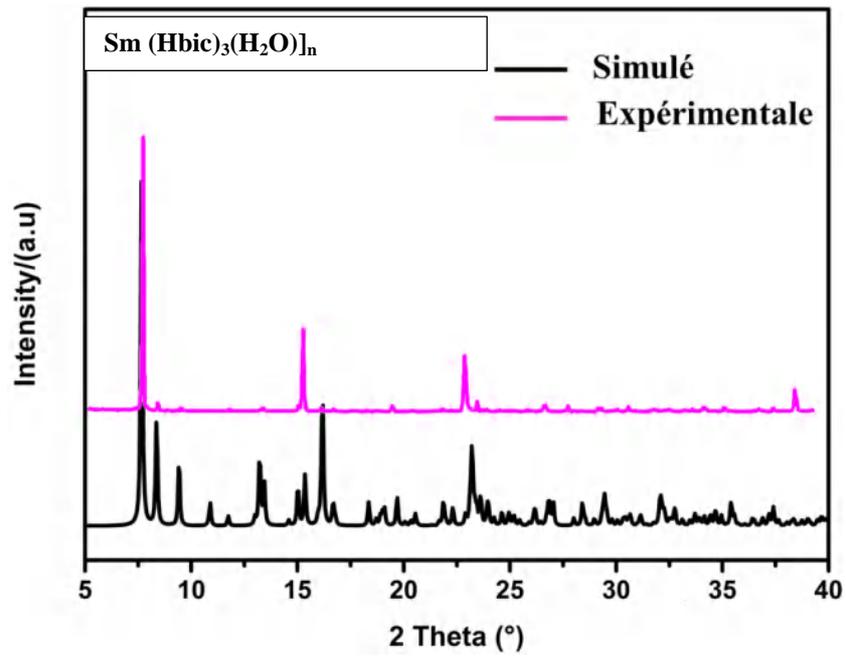
## Spectres infrarouges



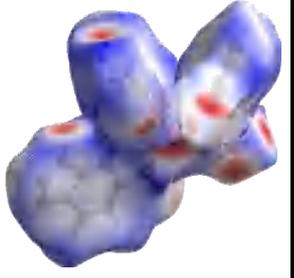
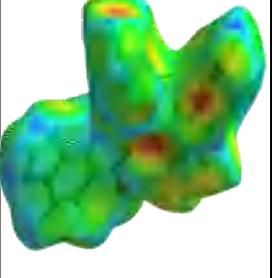
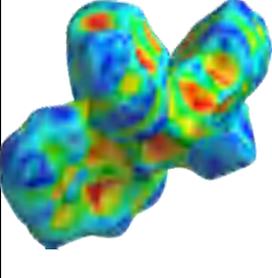
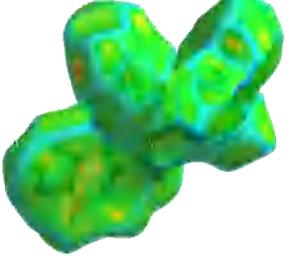
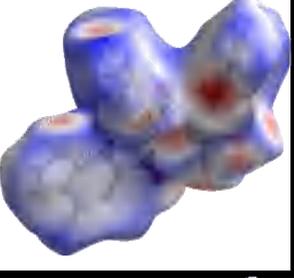
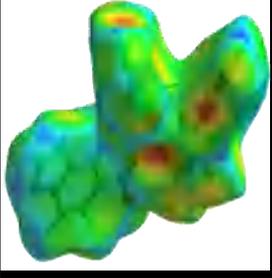
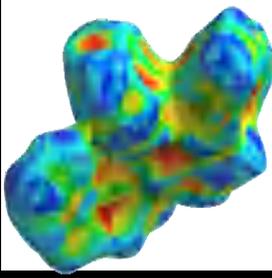
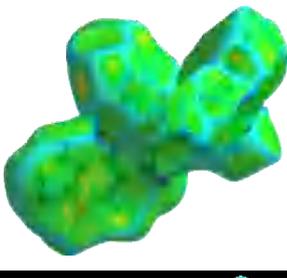
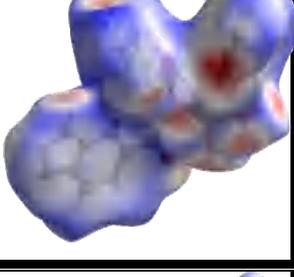
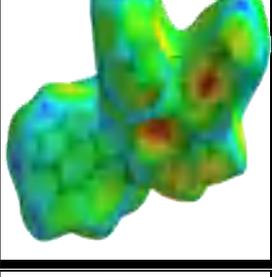
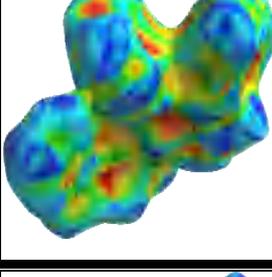
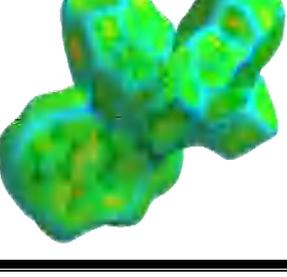
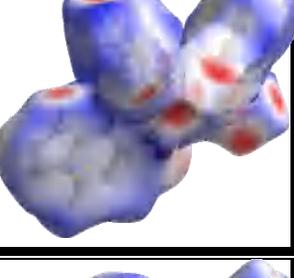
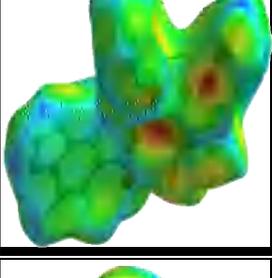
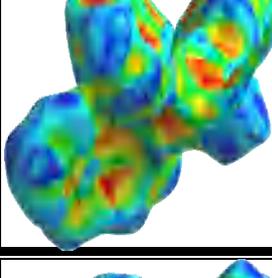
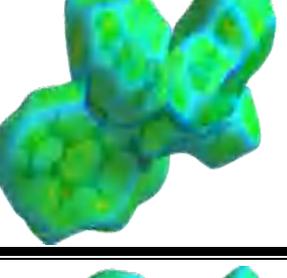
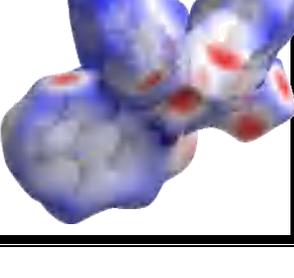
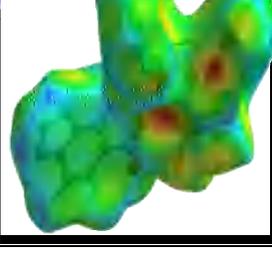
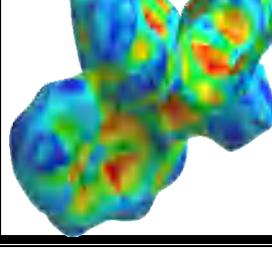
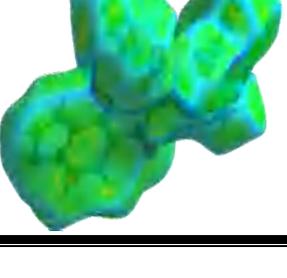


## Diffractogramme expérimental et simulé

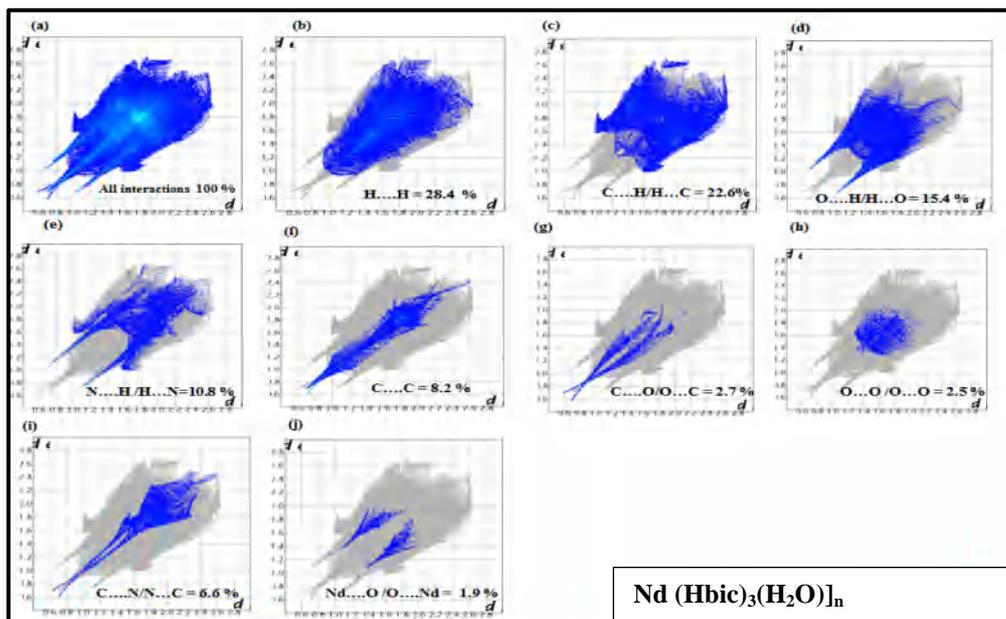
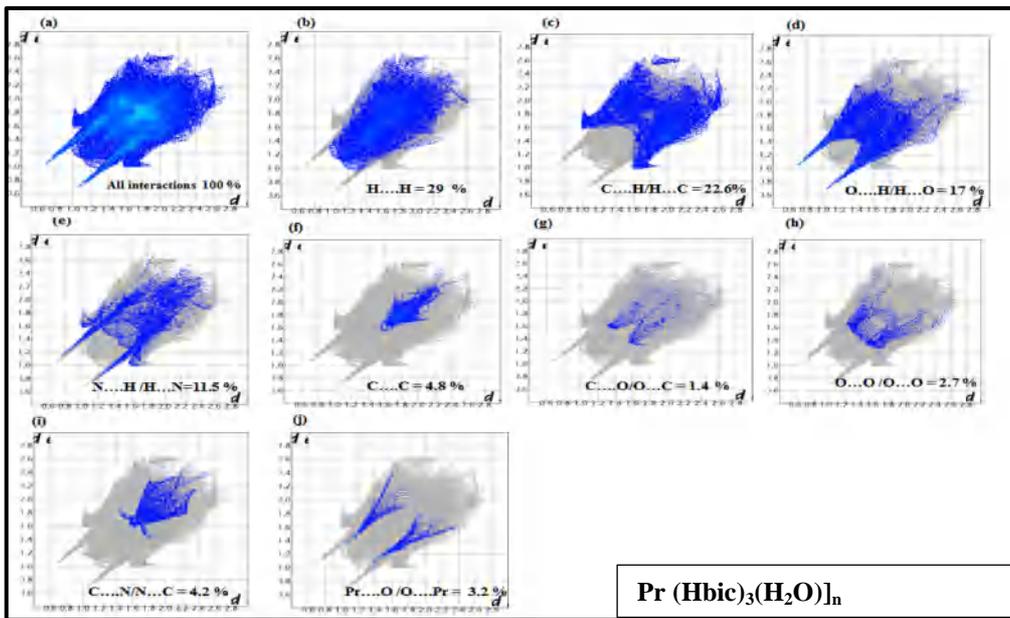


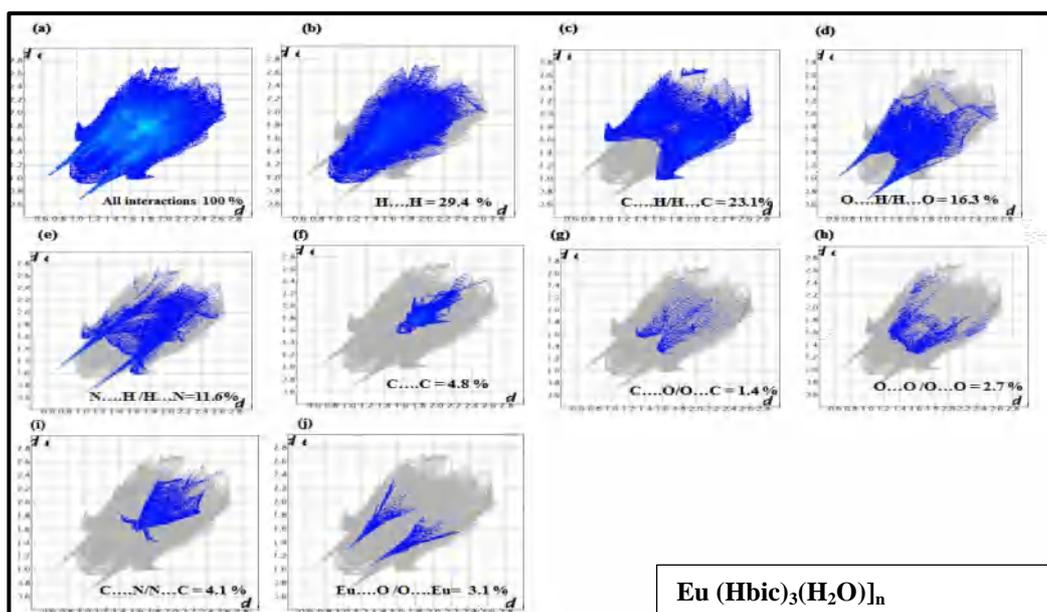
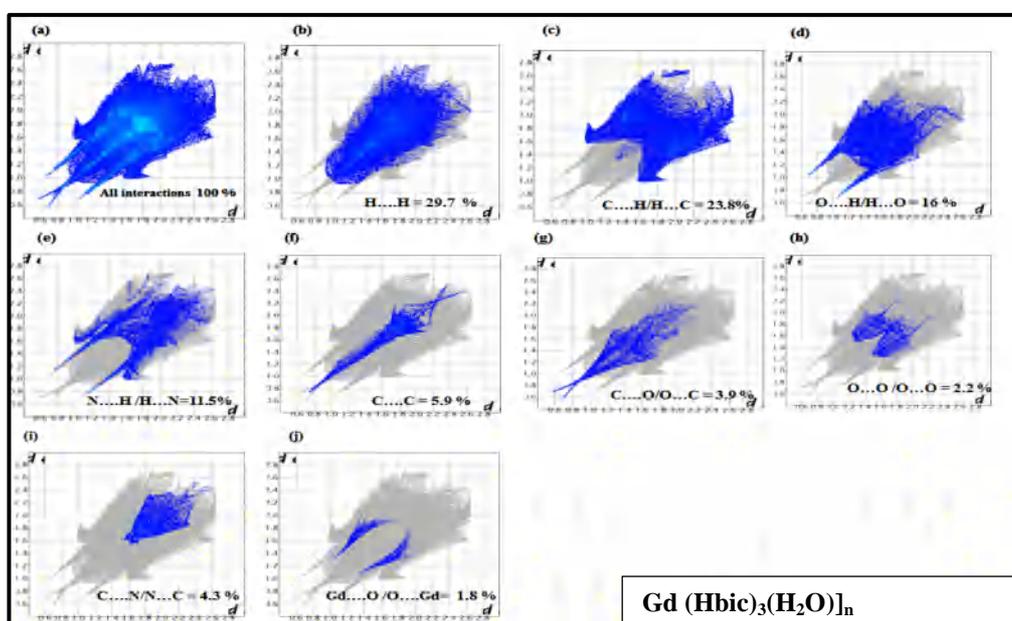
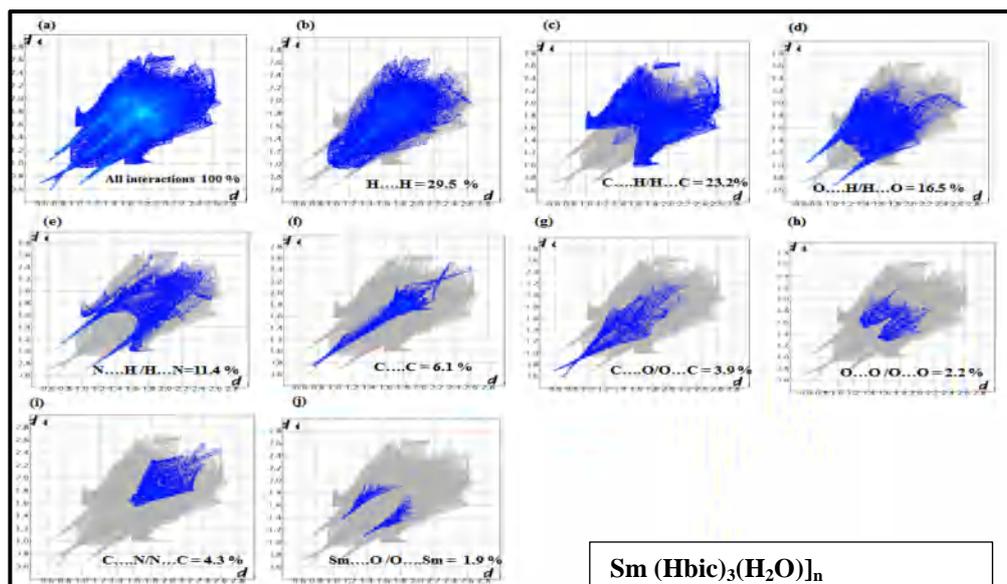


La surface Hirshfeld dépeinte en mode  $d_{\text{norm}}$ ,  $d_e$ , shape index et Curvдность

	$d_{\text{norm}}$	$d_e$	Shape index	Curvдность
PrCP				
NdCP				
SmCP				
EuCP				
GdCP				

## Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale





Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>)

	x	y	z	U <sub>iso</sub> <sup>*</sup> /U <sub>eq</sub>
Cu1	0.29367 (6)	0.50852 (3)	0.74159 (3)	0.0272 (1)
O1	0.4189 (4)	0.1402 (2)	0.5884 (2)	0.0510 (9)
O1W	0.4424 (3)	0.5770 (2)	0.63696 (16)	0.0313 (7)
O2	0.4783 (3)	0.3390 (2)	0.70590 (18)	0.0388 (7)
O3	-0.2483 (3)	0.4975 (2)	0.57116 (17)	0.0396 (8)
O4	0.0222 (3)	0.5669 (2)	0.69959 (17)	0.0374 (7)
N1	0.1269 (3)	0.3534 (2)	0.61511 (18)	0.0247 (7)
N2	0.2126 (4)	0.4456 (2)	0.86521 (19)	0.0264 (7)
N3	0.4335 (4)	0.6657 (2)	0.86676 (19)	0.0276 (8)
C1	0.3779 (5)	0.2476 (3)	0.6301 (2)	0.0305 (9)
C2	0.1847 (4)	0.2483 (3)	0.5726 (2)	0.0280 (9)
C3	0.0729 (5)	0.1471 (3)	0.4829 (3)	0.0356 (10)
C4	-0.1045 (5)	0.1535 (3)	0.4362 (3)	0.0402 (11)
C5	-0.1643 (5)	0.2611 (3)	0.4794 (3)	0.0355 (10)
O5	0.5527 (5)	-0.0345 (3)	0.7125 (3)	0.0933 (16)
C6	-0.0451 (4)	0.3607 (3)	0.5683 (2)	0.0276 (8)
O6	0.7413 (4)	0.1236 (2)	0.6799 (2)	0.0610 (10)
O7	0.8682 (5)	0.0129 (3)	0.7587 (2)	0.0689 (11)
C7	-0.0944 (5)	0.4857 (3)	0.6177 (2)	0.0298 (9)
C8	0.1047 (5)	0.3278 (3)	0.8569 (3)	0.0339 (10)
C9	0.0604 (5)	0.2931 (3)	0.9475 (3)	0.0383 (11)
C10	0.1290 (5)	0.3827 (3)	1.0498 (3)	0.0374 (11)
C11	0.2413 (5)	0.5044 (3)	1.0599 (2)	0.0325 (10)
C12	0.2814 (4)	0.5331 (3)	0.9658 (2)	0.0270 (9)
C13	0.4023 (4)	0.6594 (3)	0.9665 (2)	0.0276 (9)
C14	0.4788 (5)	0.7645 (3)	1.0607 (3)	0.0373 (10)
C15	0.5945 (5)	0.8768 (3)	1.0519 (3)	0.0450 (11)
C16	0.6289 (5)	0.8829 (3)	0.9513 (3)	0.0444 (11)
C17	0.5443 (5)	0.7763 (3)	0.8598 (3)	0.0374 (10)
N4	0.7183 (5)	0.0314 (3)	0.7180 (2)	0.0435 (10)
O2W	0.0616 (6)	0.8338 (3)	0.8242 (3)	0.0752 (13)
H1	0.52491	0.14314	0.62155	0.0760*
H1WA	0.376 (4)	0.558 (3)	0.5740 (14)	0.0470*
H1WB	0.550 (3)	0.557 (3)	0.631 (2)	0.0470*
H3	0.11685	0.07566	0.45450	0.0430*
H4	-0.18297	0.08601	0.37622	0.0480*
H5	-0.28427	0.26681	0.44904	0.0430*
H8	0.05780	0.26694	0.78750	0.0410*
H9	-0.01459	0.21027	0.93933	0.0460*
H10	0.09991	0.36158	1.11187	0.0450*
H11	0.28937	0.56624	1.12871	0.0390*
H14	0.45251	0.75944	1.12868	0.0450*
H15	0.64894	0.94809	1.11433	0.0540*
H16	0.70798	0.95782	0.94438	0.0540*
H17	0.56499	0.78124	0.79112	0.0450*
H2WA	0.044 (8)	0.760 (2)	0.778 (3)	0.1130*
H2WB	-0.016 (7)	0.870 (4)	0.800 (4)	0.1130*

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0298 (2)	0.0292 (2)	0.0212 (2)	0.0087 (2)	0.0013 (1)	0.0067 (1)
O1	0.0464 (16)	0.0356 (12)	0.0613 (17)	0.0217 (11)	-0.0111 (13)	-0.0010 (12)
O1W	0.0325 (13)	0.0416 (12)	0.0248 (11)	0.0158 (10)	0.0064 (9)	0.0133 (10)
O2	0.0405 (14)	0.0367 (12)	0.0318 (12)	0.0142 (10)	-0.0077 (10)	0.0017 (10)
O3	0.0327 (13)	0.0600 (15)	0.0318 (12)	0.0252 (11)	0.0015 (10)	0.0145 (11)
O4	0.0394 (14)	0.0390 (12)	0.0316 (12)	0.0200 (10)	-0.0030 (10)	0.0039 (10)
N1	0.0259 (13)	0.0272 (12)	0.0204 (12)	0.0076 (10)	0.0008 (10)	0.0077 (10)
N2	0.0276 (14)	0.0288 (12)	0.0233 (12)	0.0105 (10)	0.0052 (10)	0.0069 (10)
N3	0.0309 (14)	0.0268 (12)	0.0249 (13)	0.0091 (11)	0.0027 (11)	0.0083 (10)
C1	0.0322 (17)	0.0307 (15)	0.0319 (16)	0.0138 (13)	0.0053 (14)	0.0111 (13)
C2	0.0298 (17)	0.0268 (14)	0.0272 (15)	0.0079 (12)	0.0043 (13)	0.0088 (12)
C3	0.040 (2)	0.0303 (15)	0.0323 (17)	0.0090 (14)	0.0002 (15)	0.0068 (13)
C4	0.042 (2)	0.0334 (17)	0.0339 (18)	0.0020 (15)	-0.0086 (15)	0.0063 (14)
C5	0.0297 (18)	0.0411 (17)	0.0322 (17)	0.0054 (14)	-0.0032 (14)	0.0135 (14)
O5	0.065 (2)	0.101 (3)	0.117 (3)	-0.008 (2)	-0.003 (2)	0.072 (2)
C6	0.0241 (15)	0.0360 (15)	0.0230 (14)	0.0065 (12)	0.0012 (12)	0.0129 (12)
O6	0.0445 (16)	0.0526 (15)	0.089 (2)	0.0080 (13)	-0.0083 (15)	0.0382 (16)
O7	0.078 (2)	0.0638 (18)	0.0668 (19)	0.0418 (16)	-0.0113 (16)	0.0131 (15)
C7	0.0314 (17)	0.0419 (17)	0.0226 (15)	0.0156 (14)	0.0082 (13)	0.0147 (13)
C8	0.0351 (18)	0.0331 (16)	0.0310 (17)	0.0086 (14)	0.0051 (14)	0.0081 (13)
C9	0.0364 (19)	0.0386 (17)	0.047 (2)	0.0133 (15)	0.0133 (16)	0.0208 (16)
C10	0.0368 (19)	0.052 (2)	0.0347 (18)	0.0194 (16)	0.0122 (15)	0.0237 (16)
C11	0.0301 (17)	0.0462 (18)	0.0243 (15)	0.0150 (14)	0.0045 (13)	0.0129 (14)
C12	0.0242 (16)	0.0359 (15)	0.0231 (15)	0.0136 (13)	0.0031 (12)	0.0090 (12)
C13	0.0251 (16)	0.0337 (15)	0.0229 (14)	0.0121 (12)	0.0005 (12)	0.0056 (12)
C14	0.039 (2)	0.0413 (18)	0.0262 (16)	0.0125 (15)	0.0001 (14)	0.0039 (14)
C15	0.049 (2)	0.0312 (17)	0.041 (2)	0.0086 (16)	-0.0028 (17)	-0.0030 (15)
C16	0.048 (2)	0.0278 (16)	0.049 (2)	0.0037 (15)	0.0009 (18)	0.0084 (15)
C17	0.044 (2)	0.0324 (16)	0.0359 (18)	0.0090 (15)	0.0060 (15)	0.0134 (14)
N4	0.052 (2)	0.0391 (16)	0.0350 (16)	0.0183 (15)	-0.0011 (14)	0.0039 (13)
O2W	0.096 (3)	0.0530 (18)	0.081 (2)	0.0276 (18)	0.016 (2)	0.0229 (17)

**Paramètres géométriques**  
**(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))**

Distances			
Cu1—O1W	2.004 (2)	C6—C7	1.519 (5)
Cu1—O2	2.546 (2)	O6—N4	1.267 (4)
Cu1—O4	2.258 (2)	O7—N4	1.236 (5)
Cu1—N1	2.031 (2)	C8—C9	1.381 (5)
Cu1—N2	2.009 (2)	C9—C10	1.371 (5)
Cu1—N3	1.986 (2)	C10—C11	1.378 (5)
O1—C1	1.299 (4)	C11—C12	1.386 (4)
O2—C1	1.209 (4)	C12—C13	1.477 (5)
O3—C7	1.255 (4)	C13—C14	1.385 (5)
O4—C7	1.246 (4)	C14—C15	1.379 (5)
N1—C2	1.341 (4)	C15—C16	1.364 (5)
N1—C6	1.345 (4)	C16—C17	1.381 (5)
O1—H1	0.8200	C3—H3	0.9300
O1W—H1WB	0.85 (2)	C4—H4	0.9300
O1W—H1WA	0.84 (2)	C5—H5	0.9300
N2—C8	1.337 (4)	C8—H8	0.9300
N2—C12	1.346 (4)	C9—H9	0.9300
N3—C13	1.349 (4)	C10—H10	0.9300
N3—C17	1.341 (4)	C11—H11	0.9300
C1—C2	1.503 (4)	C14—H14	0.9300
C2—C3	1.380 (5)	C15—H15	0.9300
C3—C4	1.374 (5)	C16—H16	0.9300
C4—C5	1.375 (5)	C17—H17	0.9300
O5—N4	1.209 (5)	O2W—H2WB	0.85 (5)
Angles de liaison			
O1W—Cu1—O2	86.81 (8)	O3—C7—C6	116.6 (2)
O1W—Cu1—O4	94.55 (9)	O4—C7—C6	117.1 (3)
O1W—Cu1—N1	90.40 (9)	N2—C8—C9	122.4 (3)
O1W—Cu1—N2	165.71 (10)	C8—C9—C10	118.9 (3)
O1W—Cu1—N3	91.56 (9)	C9—C10—C11	119.5 (3)
O2—Cu1—O4	148.78 (8)	C10—C11—C12	118.9 (3)
O2—Cu1—N1	71.98 (8)	N2—C12—C13	114.5 (2)
O2—Cu1—N2	84.90 (9)	C11—C12—C13	123.7 (2)
O2—Cu1—N3	113.27 (10)	N2—C12—C11	121.8 (3)
O4—Cu1—N1	76.82 (9)	N3—C13—C12	114.6 (2)
O4—Cu1—N2	98.58 (10)	N3—C13—C14	121.6 (3)
O4—Cu1—N3	97.90 (10)	C12—C13—C14	123.8 (3)
N1—Cu1—N2	98.05 (10)	C13—C14—C15	118.8 (3)
N1—Cu1—N3	174.50 (11)	C14—C15—C16	119.7 (3)
N2—Cu1—N3	81.10 (10)	C15—C16—C17	119.0 (3)
Cu1—O2—C1	107.3 (2)	N3—C17—C16	122.2 (3)
Cu1—O4—C7	112.7 (2)	C2—C3—H3	121.00
Cu1—N1—C2	123.44 (18)	C4—C3—H3	120.00
Cu1—N1—C6	117.56 (19)	C3—C4—H4	120.00
C2—N1—C6	118.9 (2)	C5—C4—H4	120.00
C1—O1—H1	109.00	O5—N4—O6	119.1 (3)
H1WA—O1W—H1WB	110 (3)	O5—N4—O7	123.1 (4)
Cu1—O1W—H1WA	115 (2)	O6—N4—O7	117.8 (3)
Cu1—O1W—H1WB	113 (2)	C4—C5—H5	120.00
Cu1—N2—C12	114.5 (2)	C6—C5—H5	120.00
C8—N2—C12	118.6 (3)	N2—C8—H8	119.00
Cu1—N2—C8	126.9 (2)	C9—C8—H8	119.00
Cu1—N3—C13	115.1 (2)	C10—C9—H9	120.00
C13—N3—C17	118.7 (3)	C8—C9—H9	121.00

ANNEXE 2

---

Cu1—N3—C17	126.1 (2)	C11—C10—H10	120.00
O1—C1—C2	112.1 (3)	C9—C10—H10	120.00
O2—C1—C2	121.7 (3)	C10—C11—H11	121.00
O1—C1—O2	126.3 (3)	C12—C11—H11	121.00
N1—C2—C3	122.2 (3)	C13—C14—H14	121.00
C1—C2—C3	122.4 (3)	C15—C14—H14	121.00
N1—C2—C1	115.5 (2)	C16—C15—H15	120.00
C2—C3—C4	119.0 (3)	C14—C15—H15	120.00
C3—C4—C5	119.1 (3)	C15—C16—H16	121.00
C4—C5—C6	119.6 (3)	C17—C16—H16	120.00
N1—C6—C5	121.3 (3)	N3—C17—H17	119.00
C5—C6—C7	123.2 (3)	C16—C17—H17	119.00
N1—C6—C7	115.6 (2)	H2WA—O2W—H2WB	109 (5)
O3—C7—O4	126.3 (3)		

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (Å<sup>2</sup>).

	x	Y	z	U <sub>iso</sub> */U <sub>eq</sub>
Cu1	0.24470 (2)	0.27976 (2)	0.76430 (2)	0.0152 (1)
O1	0.68149 (12)	0.38571 (11)	0.56824 (11)	0.0216 (3)
O1W	0.16040	0.39278	0.61783	0.0214 (3)
O2	0.46548 (12)	0.27487 (11)	0.64665 (10)	0.0196 (3)
O3	0.11071 (14)	0.55265 (13)	0.92331 (13)	0.0317 (4)
O4	0.09260 (12)	0.38269 (12)	0.87423 (11)	0.0223 (3)
N1	0.36148 (13)	0.44417 (12)	0.73829 (11)	0.0143 (3)
N2	0.14451 (14)	0.11357 (13)	0.78447 (13)	0.0192 (4)
N3	0.29466 (14)	0.14845 (14)	0.92429 (12)	0.0205 (4)
C1	0.55151 (16)	0.36955 (15)	0.62320 (13)	0.0154 (4)
C2	0.49417 (16)	0.47418 (15)	0.66718 (13)	0.0148 (4)
O2W	0.28789 (15)	0.00808 (14)	0.48620 (14)	0.0330 (4)
C3	0.57108 (17)	0.59286 (16)	0.63667 (15)	0.0192 (4)
C4	0.50818 (18)	0.68201 (17)	0.68111 (16)	0.0240 (5)
C5	0.37264 (18)	0.65012 (17)	0.75565 (16)	0.0229 (5)
C6	0.30260 (16)	0.52900 (15)	0.78291 (14)	0.0174 (4)
C7	0.15645 (17)	0.48200 (16)	0.86564 (14)	0.0195 (4)
C8	0.07438 (19)	0.10501 (18)	0.70443 (17)	0.0255 (5)
C9	0.0121 (2)	-0.01630 (19)	0.7235 (2)	0.0326 (6)
C10	0.0235 (2)	-0.13174 (19)	0.8290 (2)	0.0373 (6)
C11	0.0969 (2)	-0.12406 (17)	0.91181 (19)	0.0334 (6)
C12	0.15692 (18)	0.00044 (16)	0.88731 (16)	0.0228 (4)
C13	0.23769 (18)	0.02085 (16)	0.96861 (15)	0.0229 (4)
C14	0.2556 (2)	-0.07988 (19)	1.08277 (18)	0.0340 (5)
C15	0.3327 (2)	-0.0477 (2)	1.15100 (18)	0.0388 (6)
C16	0.3913 (2)	0.0818 (2)	1.10549 (18)	0.0352 (6)
C17	0.36917 (19)	0.17754 (19)	0.99128 (16)	0.0284 (5)
O3W	0.14485 (17)	0.77020 (17)	0.5325 (2)	0.0529 (6)
O4W	-0.11511 (16)	0.40258 (19)	0.70165 (17)	0.0492 (6)
O5W	-0.13829 (17)	0.76996 (17)	0.62928 (18)	0.0492 (6)
O6W	0.44821 (15)	0.02389 (13)	0.64427 (13)	0.0316 (4)
H1WB	0.2097 (19)	0.4626 (14)	0.5665 (16)	0.0320*
H1WA	0.0748 (12)	0.409 (2)	0.6390 (19)	0.0320*
H3	0.66296	0.61238	0.58741	0.0230*
H4	0.55720	0.76286	0.66073	0.0288*
H5	0.32932	0.70827	0.78683	0.0275*
H8	0.06698	0.18307	0.63335	0.0306*
H9	-0.03630	-0.01960	0.66636	0.0391*
H10	-0.01788	-0.21411	0.84429	0.0448*
H11	0.10611	-0.20120	0.98305	0.0400*
H03	0.00000	0.50000	1.00000	0.17 (3)*
H14	0.21629	-0.16726	1.11255	0.0408*
H15	0.34508	-0.11354	1.22771	0.0466*
H16	0.44428	0.10451	1.15013	0.0422*
H17	0.40779	0.26538	0.96026	0.0340*
H2WA	0.320 (3)	0.014 (2)	0.5433 (17)	0.0495*
H2WB	0.244 (3)	0.0789 (16)	0.451 (2)	0.0495*
H3WA	0.201 (3)	0.731 (3)	0.497 (3)	0.0793*
H3WB	0.192 (3)	0.836 (2)	0.528 (3)	0.0793*
H4WB	-0.165 (3)	0.403 (3)	0.652 (2)	0.0738*
H4WA	-0.159 (3)	0.440 (3)	0.745 (2)	0.0738*
H5WA	-0.0529 (16)	0.762 (3)	0.599 (3)	0.0738*
H5WB	-0.169 (3)	0.704 (2)	0.6985 (16)	0.0738*
H6WB	0.450 (3)	0.1006 (15)	0.644 (2)	0.0474*
H6WA	0.5306 (15)	0.014 (2)	0.609 (2)	0.0474*

Facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\text{\AA}^2$ ).

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0160 (1)	0.0123 (1)	0.0148 (1)	-0.0015 (1)	-0.0026 (1)	-0.0041 (1)
O1	0.0166 (5)	0.0210 (6)	0.0242 (6)	0.0005 (4)	0.0026 (4)	-0.0101 (5)
O1W	0.0229 (6)	0.0175 (5)	0.0191 (6)	-0.0032 (4)	-0.0059 (5)	-0.0031 (5)
O2	0.0193 (5)	0.0176 (5)	0.0221 (6)	-0.0010 (4)	-0.0004 (4)	-0.0106 (5)
O3	0.0271 (7)	0.0314 (7)	0.0404 (8)	-0.0043 (5)	0.0107 (6)	-0.0259 (6)
O4	0.0184 (5)	0.0235 (6)	0.0247 (6)	-0.0041 (4)	0.0031 (5)	-0.0130 (5)
N1	0.0145 (6)	0.0146 (6)	0.0124 (6)	0.0001 (5)	-0.0020 (5)	-0.0049 (5)
N2	0.0177 (6)	0.0154 (6)	0.0226 (7)	-0.0007 (5)	0.0004 (5)	-0.0084 (5)
N3	0.0176 (6)	0.0198 (6)	0.0181 (6)	0.0018 (5)	-0.0012 (5)	-0.0044 (5)
C1	0.0163 (7)	0.0150 (7)	0.0126 (7)	0.0022 (5)	-0.0032 (5)	-0.0043 (5)
C2	0.0145 (7)	0.0158 (7)	0.0127 (7)	0.0012 (5)	-0.0034 (5)	-0.0047 (6)
O2W	0.0295 (7)	0.0318 (7)	0.0440 (8)	0.0022 (5)	-0.0070 (6)	-0.0226 (6)
C3	0.0154 (7)	0.0203 (7)	0.0199 (7)	-0.0023 (6)	-0.0017 (6)	-0.0078 (6)
C4	0.0233 (8)	0.0192 (8)	0.0291 (9)	-0.0057 (6)	-0.0014 (7)	-0.0114 (7)
C5	0.0232 (8)	0.0202 (8)	0.0279 (9)	0.0002 (6)	-0.0014 (7)	-0.0145 (7)
C6	0.0171 (7)	0.0172 (7)	0.0179 (7)	0.0006 (6)	-0.0018 (6)	-0.0084 (6)
C7	0.0186 (7)	0.0201 (7)	0.0181 (7)	0.0018 (6)	-0.0003 (6)	-0.0084 (6)
C8	0.0241 (8)	0.0229 (8)	0.0307 (9)	-0.0022 (6)	-0.0022 (7)	-0.0141 (7)
C9	0.0283 (9)	0.0311 (9)	0.0467 (12)	-0.0039 (7)	-0.0037 (8)	-0.0257 (9)
C10	0.0326 (10)	0.0205 (9)	0.0586 (13)	-0.0067 (7)	0.0011 (9)	-0.0208 (9)
C11	0.0322 (10)	0.0147 (8)	0.0417 (11)	-0.0019 (7)	0.0022 (8)	-0.0061 (8)
C12	0.0189 (8)	0.0157 (7)	0.0268 (8)	0.0006 (6)	0.0040 (6)	-0.0068 (7)
C13	0.0193 (8)	0.0174 (7)	0.0224 (8)	0.0042 (6)	0.0017 (6)	-0.0031 (6)
C14	0.0364 (10)	0.0216 (8)	0.0269 (9)	0.0066 (7)	-0.0003 (8)	0.0012 (7)
C15	0.0404 (11)	0.0375 (11)	0.0216 (9)	0.0163 (9)	-0.0072 (8)	0.0008 (8)
C16	0.0320 (10)	0.0451 (11)	0.0229 (9)	0.0090 (8)	-0.0106 (8)	-0.0088 (8)
C17	0.0262 (9)	0.0316 (9)	0.0223 (8)	0.0016 (7)	-0.0065 (7)	-0.0071 (7)
O3W	0.0327 (8)	0.0462 (9)	0.0938 (14)	0.0009 (7)	0.0003 (8)	-0.0487 (10)
O4W	0.0261 (8)	0.0618 (11)	0.0540 (10)	0.0017 (7)	-0.0185 (7)	-0.0167 (8)
O5W	0.0299 (8)	0.0420 (9)	0.0739 (12)	0.0043 (7)	-0.0153 (8)	-0.0225 (8)
O6W	0.0354 (7)	0.0266 (7)	0.0379 (8)	0.0023 (5)	-0.0042 (6)	-0.0202 (6)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))

Distances			
Cu1—O1W	1.9888 (2)	C11—C12	1.390 (3)
Cu1—O2	2.3137 (12)	C12—C13	1.474 (3)
Cu1—O4	2.3833 (14)	C13—C14	1.392 (3)
Cu1—N1	2.0335 (14)	C14—C15	1.382 (3)
Cu1—N2	1.9945 (16)	C15—C16	1.377 (3)
Cu1—N3	2.0002 (14)	C16—C17	1.388 (3)
O1—C1	1.2613 (19)	O2W—H2WA	0.85 (2)
O2—C1	1.245 (2)	O2W—H2WB	0.85 (2)
O3—C7	1.284 (2)	C3—H3	0.9300
O4—C7	1.228 (2)	C4—H4	0.9300
N1—C2	1.343 (2)	C5—H5	0.9300
N1—C6	1.337 (2)	C8—H8	0.9300
O1W—H1WB	0.832 (18)	C9—H9	0.9300
O1W—H1WA	0.838 (15)	C10—H10	0.9300
N2—C8	1.335 (2)	C11—H11	0.9300
N2—C12	1.350 (2)	C14—H14	0.9300
N3—C17	1.334 (2)	C15—H15	0.9300
N3—C13	1.355 (2)	C16—H16	0.9300
O3—H03	1.2300	C17—H17	0.9300
C1—C2	1.522 (2)	O3W—H3WA	0.85 (3)
C2—C3	1.387 (3)	O3W—H3WB	0.85 (3)
C3—C4	1.389 (3)	O4W—H4WB	0.84 (3)
C4—C5	1.380 (2)	O4W—H4WA	0.85 (3)
C5—C6	1.389 (3)	O5W—H5WA	0.84 (2)
C6—C7	1.504 (2)	O5W—H5WB	0.843 (19)
C8—C9	1.389 (3)	O6W—H6WB	0.84 (2)
C9—C10	1.379 (3)	O6W—H6WA	0.843 (18)
C10—C11	1.381 (3)		
Angles (°)			
O1W—Cu1—O2	93.44 (3)	O3—C7—C6	114.36 (16)
O1W—Cu1—O4	88.42 (3)	O4—C7—C6	119.80 (16)
O1W—Cu1—N1	90.45 (4)	N2—C8—C9	122.36 (18)
O1W—Cu1—N2	90.70 (4)	C8—C9—C10	118.58 (19)
O1W—Cu1—N3	169.69 (4)	C9—C10—C11	119.5 (2)
O2—Cu1—O4	149.31 (5)	C10—C11—C12	119.2 (2)
O2—Cu1—N1	74.92 (5)	N2—C12—C13	114.76 (16)
O2—Cu1—N2	100.64 (5)	C11—C12—C13	123.97 (17)
O2—Cu1—N3	94.52 (5)	N2—C12—C11	121.27 (17)
O4—Cu1—N1	74.44 (5)	N3—C13—C12	114.61 (15)
O4—Cu1—N2	109.97 (5)	N3—C13—C14	121.09 (17)
O4—Cu1—N3	88.07 (5)	C12—C13—C14	124.29 (18)
N1—Cu1—N2	175.47 (6)	C13—C14—C15	118.8 (2)
N1—Cu1—N3	97.95 (6)	C14—C15—C16	120.03 (19)
N2—Cu1—N3	81.41 (6)	C15—C16—C17	118.27 (19)
Cu1—O2—C1	113.24 (11)	N3—C17—C16	122.5 (2)
Cu1—O4—C7	109.89 (11)	H2WA—O2W—H2WB	109 (2)
Cu1—N1—C2	119.83 (12)	C4—C3—H3	121.00
Cu1—N1—C6	120.38 (10)	C2—C3—H3	121.00
C2—N1—C6	119.56 (15)	C3—C4—H4	120.00
H1WB—O1W—H1WA	113 (2)	C5—C4—H4	120.00
Cu1—O1W—H1WB	114.7 (12)	C6—C5—H5	121.00
Cu1—O1W—H1WA	111.0 (14)	C4—C5—H5	121.00
Cu1—N2—C8	126.06 (13)	N2—C8—H8	119.00
Cu1—N2—C12	114.71 (12)	C9—C8—H8	119.00

C8—N2—C12	119.16 (17)	C10—C9—H9	121.00
Cu1—N3—C13	114.39 (11)	C8—C9—H9	121.00
C7—O3—H03	111.00	C9—C10—H10	120.00
C13—N3—C17	119.27 (15)	C11—C10—H10	120.00
Cu1—N3—C17	126.21 (14)	C12—C11—H11	120.00
O1—C1—C2	117.20 (15)	C10—C11—H11	120.00
O2—C1—C2	116.52 (14)	C13—C14—H14	121.00
O1—C1—O2	126.27 (17)	C15—C14—H14	121.00
N1—C2—C3	121.53 (16)	C16—C15—H15	120.00
C1—C2—C3	123.36 (14)	C14—C15—H15	120.00
N1—C2—C1	115.11 (14)	C15—C16—H16	121.00
C2—C3—C4	118.68 (15)	C17—C16—H16	121.00
C3—C4—C5	119.74 (18)	N3—C17—H17	119.00
C4—C5—C6	118.30 (18)	C16—C17—H17	119.00
N1—C6—C5	122.17 (15)	H3WA—O3W—H3WB	107 (3)
C5—C6—C7	123.01 (16)	H4WB—O4W—H4WA	109 (3)
N1—C6—C7	114.82 (15)	H5WA—O5W—H5WB	112 (3)
O3—C7—O4	125.84 (16)	H6WB—O6W—H6WA	107 (2)

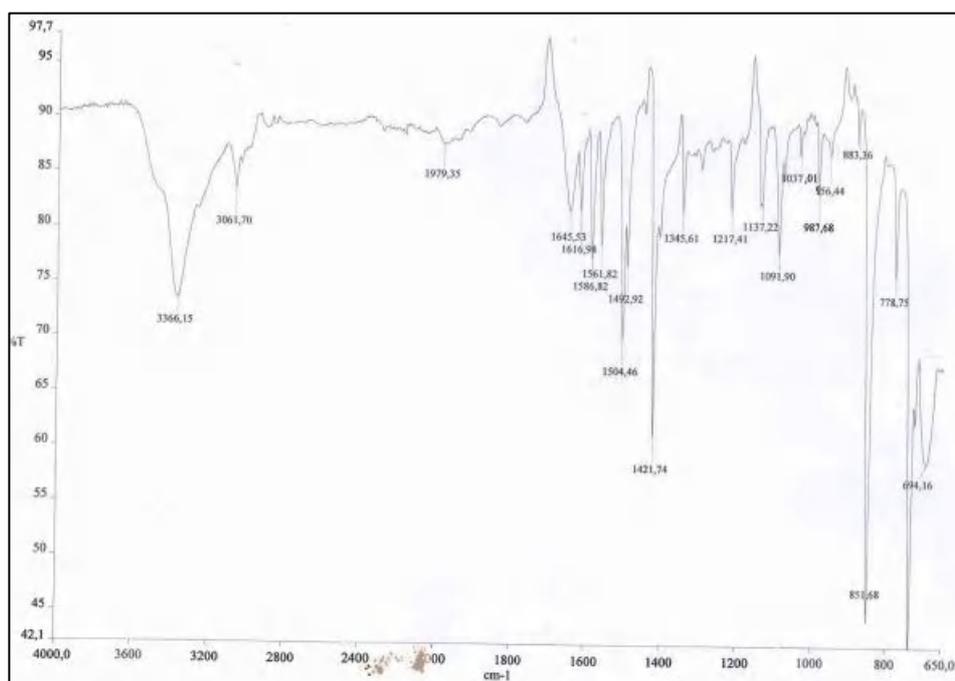


Figure S2 : Spectre IR du Co ligand la, 2, 2'-bipyridine

## [Cu(HChel) (1,10-phen) (Cl)] (DMF)

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ( $\text{\AA}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu	0.78562 (2)	0.16015 (2)	0.62880 (2)	0.01757 (8)
Cl	0.93701 (6)	0.20354 (3)	0.79843 (5)	0.03525 (14)
O4	0.49957 (14)	0.26214 (8)	0.77207 (14)	0.0283 (3)
O2	0.88560 (14)	0.30675 (8)	0.38614 (14)	0.0260 (3)
O1	0.87045 (14)	0.20285 (8)	0.47270 (13)	0.0255 (3)
O3	0.61156 (14)	0.17150 (8)	0.72875 (13)	0.0250 (3)
O5	0.63347 (17)	0.46832 (8)	0.58385 (16)	0.0355 (4)
O6	0.76129 (19)	0.54410 (9)	0.47729 (17)	0.0412 (4)
N2	0.64249 (16)	0.10848 (9)	0.49713 (15)	0.0210 (3)
N3	0.70899 (14)	0.25666 (8)	0.58739 (14)	0.0155 (3)
N1	0.87317 (17)	0.06569 (9)	0.63917 (15)	0.0224 (4)
N5	0.7911 (2)	0.65683 (11)	0.43334 (19)	0.0370 (5)
C17	0.73674 (18)	0.37167 (10)	0.51432 (17)	0.0184 (4)
C18	0.75906 (17)	0.30039 (10)	0.52112 (16)	0.0155 (4)
C16	0.65626 (19)	0.40014 (11)	0.57793 (18)	0.0211 (4)
C1	0.9903 (2)	0.04597 (13)	0.7117 (2)	0.0302 (5)
C14	0.62954 (17)	0.28410 (10)	0.64598 (16)	0.0166 (4)
C13	0.57739 (18)	0.23314 (11)	0.72103 (17)	0.0191 (4)
C15	0.59952 (19)	0.35392 (11)	0.64171 (18)	0.0201 (4)
C19	0.84487 (18)	0.26550 (11)	0.45556 (17)	0.0191 (4)
C10	0.5242 (2)	0.13051 (13)	0.4318 (2)	0.0289 (5)
C2	1.0452 (2)	-0.01881 (14)	0.6973 (2)	0.0387 (6)
C11	0.6795 (2)	0.04289 (11)	0.47440 (19)	0.0245 (4)
C9	0.4374 (2)	0.08866 (16)	0.3420 (2)	0.0404 (6)
C20	0.7506 (2)	0.60765 (12)	0.4939 (2)	0.0310 (5)
C3	0.9790 (3)	-0.06432 (13)	0.6076 (3)	0.0419 (7)
C12	0.8056 (2)	0.02049 (11)	0.5503 (2)	0.0251 (4)
C8	0.4747 (3)	0.02376 (16)	0.3161 (2)	0.0431 (7)
C4	0.8535 (3)	-0.04550 (11)	0.5306 (2)	0.0349 (6)
C5	0.7739 (3)	-0.08785 (13)	0.4317 (3)	0.0490 (8)
C7	0.6009 (3)	-0.00143 (13)	0.3830 (2)	0.0361 (6)
C6	0.6547 (3)	-0.06775 (15)	0.3629 (3)	0.0497 (8)
C22	0.7731 (3)	0.73064 (14)	0.4575 (3)	0.0551 (9)
C21	0.8536 (3)	0.6401 (2)	0.3420 (3)	0.0631 (10)
H15	0.5441	0.3712	0.6791	0.050*
H17	0.7762	0.3986	0.4659	0.050*
H5	0.8059	-0.1336	0.4140	0.050*
H20	0.7148	0.6251	0.5572	0.050*
H10	0.5000	0.1778	0.4482	0.050*
H3	1.0185	-0.1091	0.6023	0.050*
H8	0.4159	-0.0075	0.2639	0.050*
H1	1.0389	0.0765	0.7816	0.050*
H2	1.1294	-0.0301	0.7622	0.050*
H6	0.5921	-0.0960	0.2985	0.050*
H9	0.3481	0.1059	0.2996	0.050*
H222	0.7123	0.7551	0.3791	0.050*
H221	0.8572	0.7538	0.4794	0.050*
H223	0.7101	0.7319	0.5234	0.050*
H21	0.9393	0.2851	0.3499	0.050*
H211	0.9191	0.6608	0.3446	0.050*
H212	0.7870	0.6463	0.2578	0.050*
H213	0.8741	0.5841	0.3468	0.050*
H51	0.6826	0.4953	0.5405	0.050*

## [Cu(HChel) (1,10-phen) (Cl)] (DMF)

Facteurs d'agitation thermiques anisotropes ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu	0.02050 (12)	0.01418 (13)	0.01871 (12)	0.00166 (9)	0.00708 (9)	-0.00034 (9)
Cl	0.0330 (3)	0.0307 (3)	0.0323 (3)	0.0010 (2)	-0.0040 (2)	-0.0067 (2)
O4	0.0306 (8)	0.0336 (9)	0.0298 (8)	0.0016 (7)	0.0228 (7)	0.0020 (7)
O2	0.0333 (8)	0.0227 (8)	0.0332 (8)	0.0042 (6)	0.0268 (7)	0.0053 (6)
O1	0.0357 (8)	0.0181 (8)	0.0325 (8)	0.0058 (6)	0.0248 (7)	0.0021 (6)
O3	0.0321 (8)	0.0231 (8)	0.0259 (7)	-0.0029 (6)	0.0180 (6)	0.0018 (6)
O5	0.0537 (10)	0.0158 (8)	0.0484 (10)	0.0126 (7)	0.0325 (9)	0.0052 (7)
O6	0.0587 (11)	0.0210 (9)	0.0526 (11)	-0.0029 (8)	0.0301 (9)	-0.0020 (8)
N2	0.0254 (8)	0.0200 (9)	0.0189 (8)	-0.0027 (7)	0.0090 (7)	0.0000 (7)
N3	0.0172 (7)	0.0160 (8)	0.0160 (7)	-0.0001 (6)	0.0091 (6)	-0.0004 (6)
N1	0.0286 (9)	0.0187 (9)	0.0237 (9)	0.0043 (7)	0.0136 (7)	0.0052 (7)
N5	0.0439 (12)	0.0294 (11)	0.0320 (11)	-0.0089 (9)	0.0033 (9)	0.0042 (9)
C17	0.0207 (9)	0.0180 (10)	0.0184 (9)	0.0003 (7)	0.0087 (7)	0.0008 (7)
C18	0.0159 (8)	0.0172 (9)	0.0151 (8)	0.0005 (7)	0.0072 (7)	-0.0007 (7)
C16	0.0258 (10)	0.0163 (10)	0.0224 (9)	0.0044 (8)	0.0093 (8)	0.0011 (8)
C1	0.0316 (11)	0.0324 (13)	0.0308 (11)	0.0117 (10)	0.0157 (9)	0.0125 (10)
C14	0.0156 (8)	0.0213 (10)	0.0156 (8)	0.0004 (7)	0.0085 (7)	-0.0016 (7)
C13	0.0176 (9)	0.0251 (11)	0.0175 (9)	-0.0038 (8)	0.0097 (7)	-0.0022 (8)
C15	0.0199 (9)	0.0228 (11)	0.0211 (9)	0.0042 (8)	0.0114 (8)	-0.0010 (8)
C19	0.0208 (9)	0.0199 (10)	0.0210 (9)	0.0005 (8)	0.0129 (8)	-0.0008 (8)
C10	0.0284 (11)	0.0335 (13)	0.0229 (10)	-0.0003 (9)	0.0050 (9)	0.0020 (9)
C2	0.0447 (14)	0.0357 (14)	0.0464 (15)	0.0208 (12)	0.0297 (12)	0.0239 (12)
C11	0.0345 (11)	0.0189 (10)	0.0261 (10)	-0.0069 (9)	0.0179 (9)	-0.0019 (8)
C9	0.0323 (12)	0.0587 (18)	0.0265 (12)	-0.0114 (12)	0.0039 (10)	-0.0035 (12)
C20	0.0399 (13)	0.0259 (12)	0.0269 (11)	-0.0014 (10)	0.0101 (10)	0.0004 (9)
C3	0.0613 (16)	0.0214 (12)	0.0639 (17)	0.0171 (12)	0.0501 (15)	0.0185 (12)
C12	0.0370 (11)	0.0149 (10)	0.0325 (11)	0.0003 (9)	0.0238 (10)	0.0035 (8)
C8	0.0462 (14)	0.0524 (18)	0.0319 (13)	-0.0247 (13)	0.0140 (11)	-0.0157 (12)
C4	0.0560 (15)	0.0148 (11)	0.0502 (14)	0.0013 (10)	0.0403 (13)	0.0047 (10)
C5	0.076 (2)	0.0171 (12)	0.075 (2)	-0.0108 (13)	0.0538 (18)	-0.0131 (13)
C7	0.0516 (15)	0.0293 (13)	0.0358 (13)	-0.0186 (11)	0.0260 (12)	-0.0111 (10)
C6	0.071 (2)	0.0298 (14)	0.0635 (19)	-0.0267 (14)	0.0422 (17)	-0.0252 (13)
C22	0.0535 (17)	0.0232 (13)	0.0638 (19)	-0.0073 (12)	-0.0180 (15)	0.0125 (13)
C21	0.071 (2)	0.080 (2)	0.0449 (17)	-0.0429 (19)	0.0283 (16)	-0.0056 (16)

## [Cu(HChel) (1,10-phen) (Cl)] (DMF)

**Paramètres géométriques**  
**(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))**

Distances			
Cu—Cl	2.2641 (6)	C8—C9	1.359 (4)
Cu—O1	2.3826 (15)	C9—C10	1.401 (3)
Cu—O3	2.4873 (16)	C11—C12	1.430 (3)
Cu—N1	2.0169 (18)	C13—C14	1.513 (3)
Cu—N2	2.0403 (17)	C14—C15	1.367 (3)
Cu—N3	2.0103 (16)	C15—C16	1.398 (3)
O1—C19	1.226 (2)	C16—C17	1.401 (3)
O2—C19	1.286 (2)	C17—C18	1.376 (3)
O3—C13	1.226 (2)	C18—C19	1.511 (3)
O4—C13	1.284 (2)	C1—H1	0.9300
O5—C16	1.327 (2)	C2—H2	0.9300
N1—C1	1.328 (3)	C3—H3	0.9300
N1—C12	1.356 (3)	N5—C20	1.314 (3)
N2—C10	1.327 (3)	N5—C21	1.446 (4)
N2—C11	1.361 (3)	N5—C22	1.453 (3)
O2—H02	0.8200	C5—H5	0.9300
N3—C14	1.345 (2)	C6—H6	0.9300
N3—C18	1.345 (2)	C8—H8	0.9300
O5—H05	0.8200	C9—H9	0.9300
C1—C2	1.396 (3)	C10—H10	0.9300
C2—C3	1.362 (4)	C15—H15	0.9300
C3—C4	1.409 (4)	C17—H17	0.9300
C4—C12	1.404 (3)	C20—H20	0.9300
C4—C5	1.433 (4)	C21—H21A	0.9600
C5—C6	1.336 (5)	C21—H21B	0.9600
C6—C7	1.436 (4)	C21—H21C	0.9600
O6—C20	1.236 (3)	C22—H22A	0.9600
C7—C8	1.417 (4)	C22—H22B	0.9600
C7—C11	1.404 (3)	C22—H22C	0.9600
Angles de liaison			
Cl—Cu—O1	99.96 (4)	N3—C14—C15	122.79 (17)
Cl—Cu—O3	91.22 (4)	N3—C14—C13	115.86 (16)
Cl—Cu—N1	94.38 (5)	C14—C15—C16	119.62 (18)
Cl—Cu—N2	169.78 (5)	C15—C16—C17	117.79 (17)
Cl—Cu—N3	90.07 (5)	O5—C16—C15	118.05 (18)
O1—Cu—O3	146.22 (5)	O5—C16—C17	124.13 (18)
O1—Cu—N1	93.91 (6)	C16—C17—C18	118.61 (18)
O1—Cu—N2	89.52 (6)	N3—C18—C19	114.74 (16)
O1—Cu—N3	74.70 (6)	C17—C18—C19	121.93 (17)
O3—Cu—N1	117.08 (6)	N3—C18—C17	123.32 (17)
O3—Cu—N2	82.84 (6)	O2—C19—C18	114.35 (16)
O3—Cu—N3	73.51 (5)	O1—C19—O2	126.28 (19)
N1—Cu—N2	81.08 (7)	O1—C19—C18	119.36 (17)
N1—Cu—N3	168.35 (6)	N1—C1—H1	119.00
N2—Cu—N3	96.16 (6)	C2—C1—H1	119.00
Cu—O1—C19	109.43 (13)	C1—C2—H2	120.00
Cu—O3—C13	107.55 (12)	C3—C2—H2	120.00
Cu—N1—C1	128.77 (15)	C2—C3—H3	121.00
Cu—N1—C12	112.98 (13)	C4—C3—H3	121.00
C1—N1—C12	117.88 (18)	C4—C5—H5	119.00
Cu—N2—C10	129.34 (15)	C6—C5—H5	119.00
Cu—N2—C11	112.62 (14)	C21—N5—C22	117.7 (2)
C10—N2—C11	118.02 (18)	C20—N5—C21	121.8 (2)
C19—O2—H02	109.00	C20—N5—C22	120.5 (2)

Cu—N3—C14	121.11 (12)	C7—C6—H6	119.00
Cu—N3—C18	119.49 (13)	C5—C6—H6	119.00
C14—N3—C18	117.76 (16)	C7—C8—H8	120.00
C16—O5—H05	109.00	C9—C8—H8	120.00
N1—C1—C2	122.2 (2)	C8—C9—H9	120.00
C1—C2—C3	120.6 (2)	C10—C9—H9	120.00
C2—C3—C4	118.8 (2)	C9—C10—H10	119.00
C5—C4—C12	118.1 (2)	N2—C10—H10	119.00
C3—C4—C5	124.8 (2)	C14—C15—H15	120.00
C3—C4—C12	117.1 (2)	C16—C15—H15	120.00
C4—C5—C6	122.1 (3)	C16—C17—H17	121.00
C5—C6—C7	121.4 (3)	C18—C17—H17	121.00
C8—C7—C11	116.8 (2)	O6—C20—N5	124.0 (2)
C6—C7—C11	117.8 (2)	O6—C20—H20	118.00
C6—C7—C8	125.5 (2)	N5—C20—H20	118.00
C7—C8—C9	119.4 (2)	N5—C21—H21A	109.00
C8—C9—C10	120.0 (2)	N5—C21—H21B	109.00
N2—C10—C9	122.4 (2)	N5—C21—H21C	109.00
N2—C11—C7	123.3 (2)	H21A—C21—H21B	109.00
C7—C11—C12	120.78 (19)	H21A—C21—H21C	109.00
N2—C11—C12	115.92 (18)	H21B—C21—H21C	109.00
N1—C12—C11	116.83 (18)	N5—C22—H22A	109.00
N1—C12—C4	123.5 (2)	N5—C22—H22B	109.00
C4—C12—C11	119.7 (2)	N5—C22—H22C	109.00
O3—C13—C14	120.05 (17)	H22A—C22—H22B	109.00
O3—C13—O4	127.04 (19)	H22A—C22—H22C	109.00
O4—C13—C14	112.91 (17)	H22B—C22—H22C	109.00
C13—C14—C15	121.33 (17)		

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes (Å<sup>2</sup>).

	x	y	z	U <sub>iso</sub> *U <sub>eq</sub>
Cu	0.08537 (2)	0.34607 (2)	0.25249 (2)	0.0122 (1)
O1	-0.00537 (8)	0.50643 (8)	0.31916 (7)	0.0171 (2)
O1W	-0.05820 (8)	0.21883 (7)	0.28745 (7)	0.0148 (2)
O2	0.08317 (9)	0.68454 (7)	0.49941 (7)	0.0168 (2)
O3	0.25549 (8)	0.26290 (7)	0.31157 (7)	0.0160 (2)
O4	0.44785 (9)	0.27440 (8)	0.49910 (7)	0.0211 (2)
O5	0.53564 (10)	0.65336 (9)	0.86123 (7)	0.0249 (2)
N1	-0.02473 (9)	0.22011 (8)	0.06260 (7)	0.0139 (2)
N2	0.16272 (9)	0.47052 (8)	0.17184 (8)	0.0129 (2)
N3	0.22990 (8)	0.45530 (7)	0.45204 (7)	0.0103 (2)
C1	-0.12212 (11)	0.09181 (10)	0.01629 (9)	0.0176 (2)
C2	-0.17126 (12)	0.00291 (10)	-0.10829 (10)	0.0207 (2)
C3	-0.11772 (14)	0.04880 (11)	-0.18745 (10)	0.0233 (2)
C4	-0.01845 (13)	0.18168 (11)	-0.14102 (10)	0.0208 (2)
C5	0.02605 (10)	0.26541 (9)	-0.01464 (8)	0.0143 (2)
C6	0.12528 (10)	0.40953 (9)	0.04391 (9)	0.0143 (2)
O6	0.08353 (9)	0.12121 (8)	0.46077 (7)	0.0187 (2)
O7	0.10379 (10)	0.24895 (9)	0.64472 (8)	0.0210 (2)
C7	0.17095 (13)	0.48032 (12)	-0.02694(11)	0.0222 (3)
O8	0.33258 (9)	-0.11596 (8)	0.45745 (7)	0.0212 (2)
C8	0.25278 (13)	0.61809 (13)	0.03471 (12)	0.0257 (3)
C9	0.28727 (12)	0.67981 (11)	0.16409 (12)	0.0230 (3)
O9	0.50819 (9)	-0.12500 (8)	0.64403 (7)	0.0178 (2)
O10	0.48441 (10)	0.15448 (8)	1.01387 (7)	0.0209 (2)
C10	0.24167 (10)	0.60270 (9)	0.23029 (10)	0.0168 (2)
C11	0.08707 (10)	0.58080 (9)	0.43747 (8)	0.0120 (2)
C12	0.21763 (9)	0.55388 (8)	0.52213 (8)	0.0107 (2)
C13	0.31605 (10)	0.62408 (9)	0.65975 (8)	0.0130 (2)
C14	0.43345 (10)	0.59098 (9)	0.73060 (9)	0.0152 (2)
C15	0.44286 (10)	0.48549 (9)	0.65767 (9)	0.0151 (2)
C16	0.34080 (9)	0.42214 (8)	0.52031 (8)	0.0113 (2)
C17	0.34775 (10)	0.31012 (8)	0.43549 (8)	0.0126 (2)
N4	0.27930 (9)	0.04309 (8)	0.60626 (7)	0.0136 (2)
C18	0.13450 (10)	0.16823 (9)	0.58427 (9)	0.0145 (2)
C19	0.24585 (10)	0.12556 (9)	0.67330 (9)	0.0131 (2)
C20	0.31155 (11)	0.16451 (9)	0.81059 (9)	0.0149 (2)
C21	0.41683 (10)	0.11758 (9)	0.88588 (8)	0.0138 (2)
C22	0.44519 (10)	0.02828 (9)	0.80817 (9)	0.0134 (2)
C23	0.37751 (9)	-0.00422 (8)	0.67114 (8)	0.0119 (2)
C24	0.40518 (10)	-0.08940 (9)	0.57932 (9)	0.0134 (2)
H1	-0.15660	0.06500	0.06420	0.0500*
H1W	-0.0084 (18)	0.1882 (16)	0.3399 (15)	0.0220*
H2	-0.23740	-0.08550	-0.13570	0.0500*
H2W	-0.0790 (19)	0.2672 (15)	0.3302 (15)	0.0220*
H3	-0.15540	-0.01500	-0.27740	0.0500*
H4	0.01320	0.21750	-0.19140	0.0500*
H5	0.52350	0.71630	0.89980	0.0500*
H7	0.13790	0.43090	-0.12000	0.0500*
H8	0.27950	0.66990	-0.01230	0.0500*
H9	0.34520	0.77030	0.20800	0.0500*
H10	0.26470	0.63940	0.31710	0.0500*
H13	0.29910	0.68880	0.70480	0.0500*
H15	0.51340	0.45760	0.70420	0.0500*
H21	0.02160	0.70980	0.44930	0.0500*
H20	0.28160	0.21530	0.85130	0.0500*

H22	0.51640	0.00030	0.85700	0.0500*
H41	0.23980	0.02320	0.52170	0.0500*
H91	0.52380	-0.17160	0.59080	0.0500*

**[Cu(H<sub>2</sub>Chel) (2,2-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> [H<sub>2</sub>Chel]<sup>-</sup>**

**Facteurs d'agitation thermique anisotropes (Å<sup>2</sup>)**

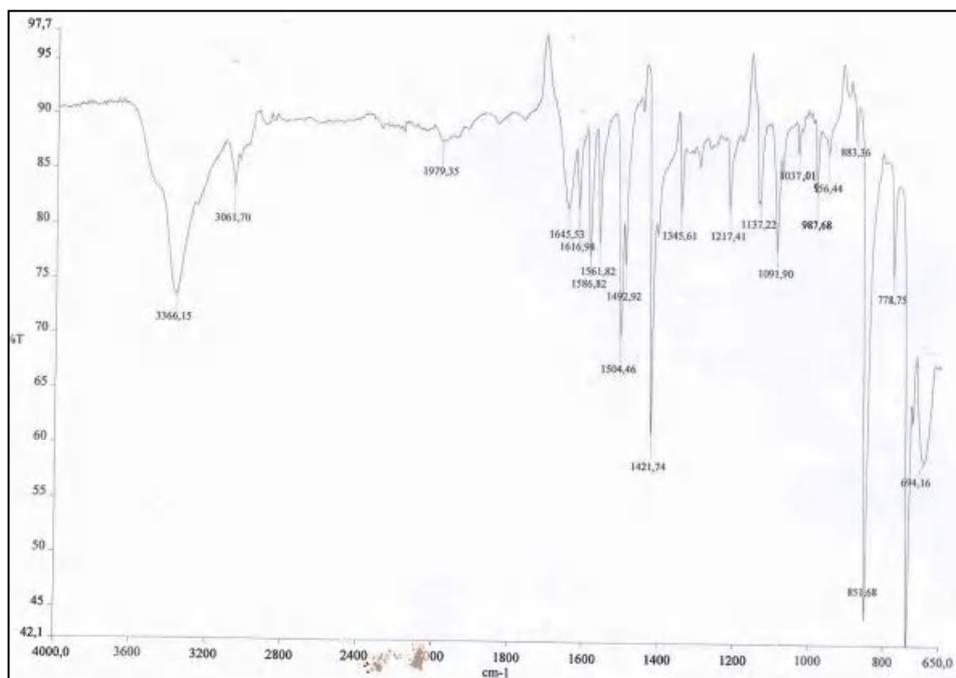
	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Cu	0.0137 (1)	0.0121 (1)	0.0074 (1)	0.0046 (1)	0.0044 (1)	0.0015 (1)
O1	0.0168 (3)	0.0211 (3)	0.0115 (3)	0.0124 (2)	0.0039 (2)	0.0032 (2)
O1W	0.0169 (3)	0.0166 (3)	0.0126 (2)	0.0081 (2)	0.0085 (2)	0.0052 (2)
O2	0.0241 (3)	0.0207 (3)	0.0131 (3)	0.0184 (3)	0.0096 (2)	0.0065 (2)
O3	0.0174 (3)	0.0171 (3)	0.0099 (2)	0.0106 (2)	0.0039 (2)	-0.0001 (2)
O4	0.0236 (3)	0.0260 (3)	0.0139 (3)	0.0208 (3)	0.0050 (2)	0.0019 (2)
O5	0.0260 (4)	0.0304 (4)	0.0086 (3)	0.0202 (3)	-0.0003 (2)	-0.0035 (3)
N1	0.0152 (3)	0.0141 (3)	0.0089 (3)	0.0054 (2)	0.0050 (2)	0.0021 (2)
N2	0.0128 (3)	0.0134 (3)	0.0110 (3)	0.0057 (2)	0.0053 (2)	0.0037 (2)
N3	0.0116 (3)	0.0112 (3)	0.0088 (2)	0.0073 (2)	0.0047 (2)	0.0022 (2)
C1	0.0187 (4)	0.0152 (3)	0.0117 (3)	0.0044 (3)	0.0058 (3)	0.0010 (3)
C2	0.0227 (4)	0.0169 (4)	0.0124 (3)	0.0068 (3)	0.0048 (3)	-0.0008 (3)
C3	0.0296 (5)	0.0223 (4)	0.0109 (3)	0.0114 (4)	0.0073 (3)	-0.0004 (3)
C4	0.0263 (4)	0.0236 (4)	0.0114 (3)	0.0111 (4)	0.0101 (3)	0.0031 (3)
C5	0.0158 (3)	0.0173 (3)	0.0089 (3)	0.0083 (3)	0.0055 (3)	0.0034 (3)
C6	0.0144 (3)	0.0176 (3)	0.0109 (3)	0.0074 (3)	0.0061 (3)	0.0057 (3)
O6	0.0242 (3)	0.0249 (3)	0.0129 (3)	0.0171 (3)	0.0092 (2)	0.0089 (2)
O7	0.0297 (4)	0.0295 (4)	0.0173 (3)	0.0249 (3)	0.0136 (3)	0.0113 (3)
C7	0.0231 (4)	0.0279 (5)	0.0164 (4)	0.0090 (4)	0.0111 (3)	0.0113 (4)
O8	0.0254 (3)	0.0280 (4)	0.0117 (3)	0.0177 (3)	0.0080 (3)	0.0039 (3)
C8	0.0236 (5)	0.0281 (5)	0.0260 (5)	0.0077 (4)	0.0131 (4)	0.0169 (4)
C9	0.0191 (4)	0.0186 (4)	0.0272 (5)	0.0048 (3)	0.0102 (4)	0.0111 (4)
O9	0.0209 (3)	0.0212 (3)	0.0149 (3)	0.0162 (3)	0.0082 (2)	0.0043 (2)
O10	0.0303 (4)	0.0244 (3)	0.0094 (3)	0.0188 (3)	0.0072 (3)	0.0045 (2)
C10	0.0147 (3)	0.0141 (3)	0.0172 (4)	0.0049 (3)	0.0064 (3)	0.0042 (3)
C11	0.0145 (3)	0.0150 (3)	0.0110 (3)	0.0100 (3)	0.0075 (3)	0.0055 (2)
C12	0.0121 (3)	0.0121 (3)	0.0094 (3)	0.0079 (2)	0.0053 (2)	0.0032 (2)
C13	0.0151 (3)	0.0143 (3)	0.0098 (3)	0.0097 (3)	0.0053 (3)	0.0017 (2)
C14	0.0159 (3)	0.0180 (4)	0.0088 (3)	0.0109 (3)	0.0034 (3)	0.0005 (3)
C15	0.0154 (3)	0.0179 (4)	0.0098 (3)	0.0118 (3)	0.0033 (3)	0.0010 (3)
C16	0.0119 (3)	0.0124 (3)	0.0094 (3)	0.0079 (2)	0.0044 (2)	0.0016 (2)
C17	0.0137 (3)	0.0130 (3)	0.0115 (3)	0.0087 (3)	0.0060 (3)	0.0018 (2)
N4	0.0169 (3)	0.0176 (3)	0.0102 (3)	0.0123 (3)	0.0068 (2)	0.0051 (2)
C18	0.0171 (3)	0.0183 (4)	0.0142 (3)	0.0125 (3)	0.0088 (3)	0.0082 (3)
C19	0.0159 (3)	0.0155 (3)	0.0121 (3)	0.0112 (3)	0.0074 (3)	0.0057 (3)
C20	0.0194 (4)	0.0179 (4)	0.0117 (3)	0.0133 (3)	0.0081 (3)	0.0052 (3)
C21	0.0183 (3)	0.0143 (3)	0.0104 (3)	0.0102 (3)	0.0068 (3)	0.0038 (3)
C22	0.0167 (3)	0.0138 (3)	0.0112 (3)	0.0101 (3)	0.0062 (3)	0.0041 (2)
C23	0.0141 (3)	0.0121 (3)	0.0111 (3)	0.0085 (3)	0.0063 (2)	0.0033 (2)
C24	0.0149 (3)	0.0133 (3)	0.0129 (3)	0.0083 (3)	0.0071 (3)	0.0029 (3)

**Paramètres géométriques**  
(Distances interatomiques (Å), Angles de liaison (°))

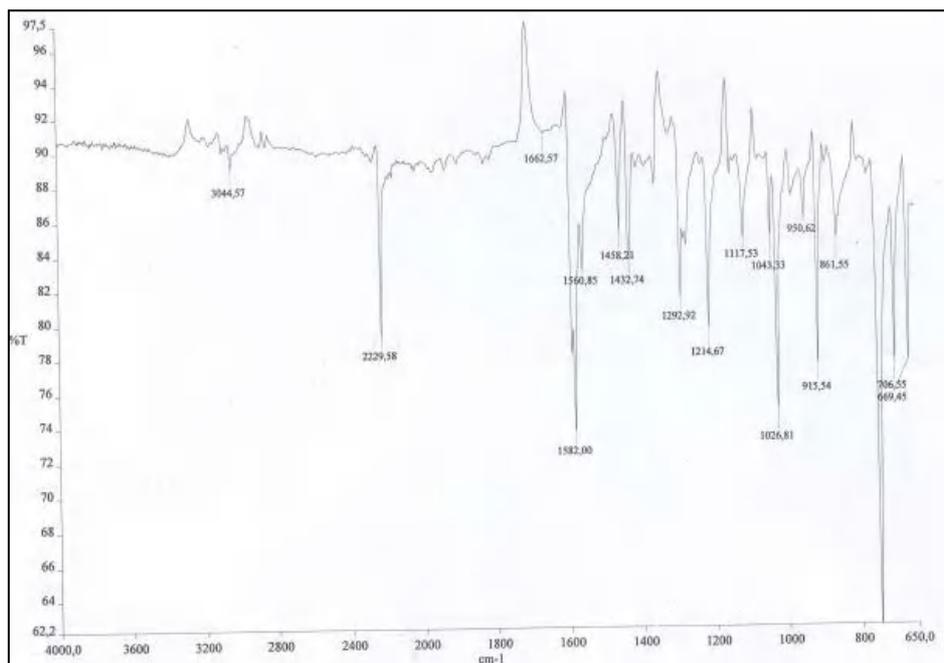
Distances			
Cu—O1	2.4889 (10)	C9—C10	1.3852 (17)
Cu—O1W	2.0094 (9)	O9—C24	1.2888 (15)
Cu—O3	2.2425 (9)	O10—C21	1.2691 (11)
Cu—N1	1.9892 (8)	C11—C12	1.5063 (14)
Cu—N2	2.0047 (10)	C12—C13	1.3845 (11)
Cu—N3	2.0217 (7)	C13—C14	1.4023 (15)
O1—C11	1.2278 (11)	C14—C15	1.4035 (15)
O2—C11	1.2945 (14)	C15—C16	1.3795 (12)
O3—C17	1.2431 (11)	C16—C17	1.5146 (14)
O4—C17	1.2636 (14)	C1—H1	0.8500
O5—C14	1.3223 (12)	C2—H2	0.9300
N1—C1	1.3419 (14)	C3—H3	0.9900
N1—C5	1.3447 (14)	N4—C19	1.3519 (15)
O1W—H1W	0.839 (18)	N4—C23	1.3492 (14)
O1W—H2W	0.83 (2)	C4—H4	0.9000
N2—C6	1.3532 (13)	C7—H7	0.9800
O2—H21	0.8500	C8—H8	0.9400
N2—C10	1.3366 (14)	C9—H9	0.9200
N3—C12	1.3460 (13)	O9—H91	0.8500
N3—C16	1.3430 (13)	C10—H10	0.9200
O5—H5	0.8500	C13—H13	0.9400
C1—C2	1.3829 (14)	C15—H15	0.9200
C2—C3	1.3854 (18)	N4—H41	0.8500
C3—C4	1.3874 (18)	C18—C19	1.5033 (15)
C4—C5	1.3913 (14)	C19—C20	1.3660 (13)
C5—C6	1.4755 (14)	C20—C21	1.4359 (15)
O6—C18	1.2431 (11)	C21—C22	1.4375 (15)
C6—C7	1.3884 (17)	C22—C23	1.3676 (12)
C7—C8	1.3932 (19)	C23—C24	1.5098 (15)
O7—C18	1.2733 (15)	C20—H20	0.9100
C8—C9	1.3813 (18)	C22—H22	0.9300
O8—C24	1.2211 (11)		
Angles de liaisons			
O1—Cu—O1W	85.11 (3)	O5—C14—C13	124.02 (10)
O1—Cu—O3	148.88 (3)	C14—C15—C16	119.28 (10)
O1—Cu—N1	121.05 (4)	N3—C16—C15	123.01 (9)
O1—Cu—N2	85.39 (4)	N3—C16—C17	115.25 (7)
O1—Cu—N3	71.88 (3)	C15—C16—C17	121.74 (9)
O1W—Cu—O3	95.91 (3)	O3—C17—C16	117.29 (9)
O1W—Cu—N1	89.55 (4)	O4—C17—C16	115.98 (7)
O1W—Cu—N2	160.64 (4)	O3—C17—O4	126.73 (10)
O1W—Cu—N3	92.30 (3)	N1—C1—H1	119.00
O3—Cu—N1	90.07 (4)	C2—C1—H1	119.00
O3—Cu—N2	100.93 (4)	C1—C2—H2	119.00
O3—Cu—N3	77.00 (3)	C3—C2—H2	122.00
N1—Cu—N2	80.99 (4)	C2—C3—H3	118.00
N1—Cu—N3	167.07 (4)	C4—C3—H3	122.00
N2—Cu—N3	100.71 (3)	C3—C4—H4	123.00
Cu—O1—C11	109.24 (8)	C5—C4—H4	118.00
Cu—O3—C17	112.59 (7)	C19—N4—C23	121.84 (8)
Cu—N1—C1	125.20 (7)	C6—C7—H7	118.00
Cu—N1—C5	114.29 (7)	C8—C7—H7	124.00
C1—N1—C5	119.44 (8)	C9—C8—H8	120.00
Cu—O1W—H2W	103.7 (13)	C7—C8—H8	121.00

## ANNEXE 3

H1W—O1W—H2W	107.6 (17)	C8—C9—H9	121.00
Cu—O1W—H1W	106.9 (14)	C10—C9—H9	120.00
C6—N2—C10	119.33 (9)	C24—O9—H91	112.00
Cu—N2—C6	113.89 (7)	C9—C10—H10	122.00
Cu—N2—C10	126.76 (7)	N2—C10—H10	116.00
C11—O2—H21	116.00	C14—C13—H13	121.00
Cu—N3—C16	117.42 (6)	C12—C13—H13	120.00
C12—N3—C16	117.98 (7)	C14—C15—H15	119.00
Cu—N3—C12	124.50 (7)	C16—C15—H15	122.00
C14—O5—H5	114.00	C19—N4—H41	119.00
N1—C1—C2	122.27 (10)	C23—N4—H41	119.00
C1—C2—C3	118.46 (11)	O6—C18—O7	127.59 (11)
C2—C3—C4	119.62 (10)	O6—C18—C19	116.53 (10)
C3—C4—C5	118.75 (11)	O7—C18—C19	115.88 (8)
C4—C5—C6	124.23 (10)	C18—C19—C20	124.98 (10)
N1—C5—C4	121.44 (10)	N4—C19—C20	120.73 (10)
N1—C5—C6	114.28 (8)	N4—C19—C18	114.30 (8)
N2—C6—C7	121.67 (10)	C19—C20—C21	120.32 (10)
N2—C6—C5	114.50 (9)	O10—C21—C20	122.54 (10)
C5—C6—C7	123.74 (9)	O10—C21—C22	121.33 (10)
C6—C7—C8	118.53 (11)	C20—C21—C22	116.11 (8)
C7—C8—C9	119.37 (13)	C21—C22—C23	120.28 (10)
C8—C9—C10	119.04 (12)	C22—C23—C24	125.58 (9)
N2—C10—C9	122.02 (10)	N4—C23—C22	120.69 (9)
O1—C11—C12	119.89 (10)	N4—C23—C24	113.72 (7)
O1—C11—O2	125.19 (10)	O8—C24—O9	127.71 (11)
O2—C11—C12	114.92 (8)	O8—C24—C23	119.27 (10)
N3—C12—C11	113.98 (7)	O9—C24—C23	113.02 (8)
N3—C12—C13	123.00 (9)	C19—C20—H20	118.00
C11—C12—C13	123.02 (9)	C21—C20—H20	121.00
C12—C13—C14	119.00 (9)	C21—C22—H22	116.00
O5—C14—C15	118.29 (10)	C23—C22—H22	123.00
C13—C14—C15	117.69 (8)		



**Figure S2 :** Spectre IR du Co ligand la 2, 2'-Bipyridine



**Figure S3 :** Spectre IR du Co ligand la 1,10-Phenanthroline

# Publication



## Research paper

# Hydrothermal synthesis of six new lanthanides coordination polymers based on 1-H-benzimidazole-5-carboxylic acid: Structure, Hirshfeld analysis, thermal and spectroscopic properties

Ouafa Boukhemis<sup>a,b</sup>, Lamia Bendjeddou<sup>a,\*</sup>, Carlos Platas-Iglesias<sup>d</sup>, David Esteban-Gómez<sup>d</sup>, Mauro Carcelli<sup>c</sup>, Hocine Merazig<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire, Structurale, 'CHEMS', Faculté des Sciences Exactes, Campus Tidjani Hadem, Université, Frères Mentouri Constantine 1, 25000 Constantine, Algérie

<sup>b</sup> Centre de Recherche en Biotechnologie, Ali Mandjli Nouvelle Ville UV 03 BP E73, Constantine, Algérie

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Life Sciences and Environmental Sustainability, University of Parma, Parco Area delle Scienze 17/A, 43124 Parma, Italy

<sup>d</sup> Grupo QUICOOR, Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA), Departamento de Química Fundamental, Universidade de Coruna, Campus de Zapateira, Rua da Fraga 10, 15008-A Coruna, Galicia, Spain

## ARTICLE INFO

## Keywords:

1-H-benzimidazole-5-carboxylic acid  
Lanthanides coordination polymers  
Hirshfeld surface  
Red emission  
NIR emission

## ABSTRACT

Six novel lanthanide metal coordination polymers (LnCPs)  $[\text{Ln}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  [Ln = La (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5), Gd (6)] have been synthesized by reaction of 1H-benzimidazole-5-carboxylic acid ( $\text{H}_2\text{bic}$ ) with  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  under hydrothermal conditions, and characterized via elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, single-crystal X-ray diffraction, and powder X-ray diffraction. The compounds 1–6 are isostructural and have a 1D layer architecture; the layers are linked by hydrogen bonding and  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions to form a 3D supramolecular framework. Hirshfeld surfaces and the luminescence properties of these complexes were also investigated. The 3-D Hirshfeld surfaces and 2-D fingerprint plots show that the main interactions are the O...H/H...O intermolecular interactions. Finely, preliminary emission experiments have been carried out on the compounds 3 and 5.

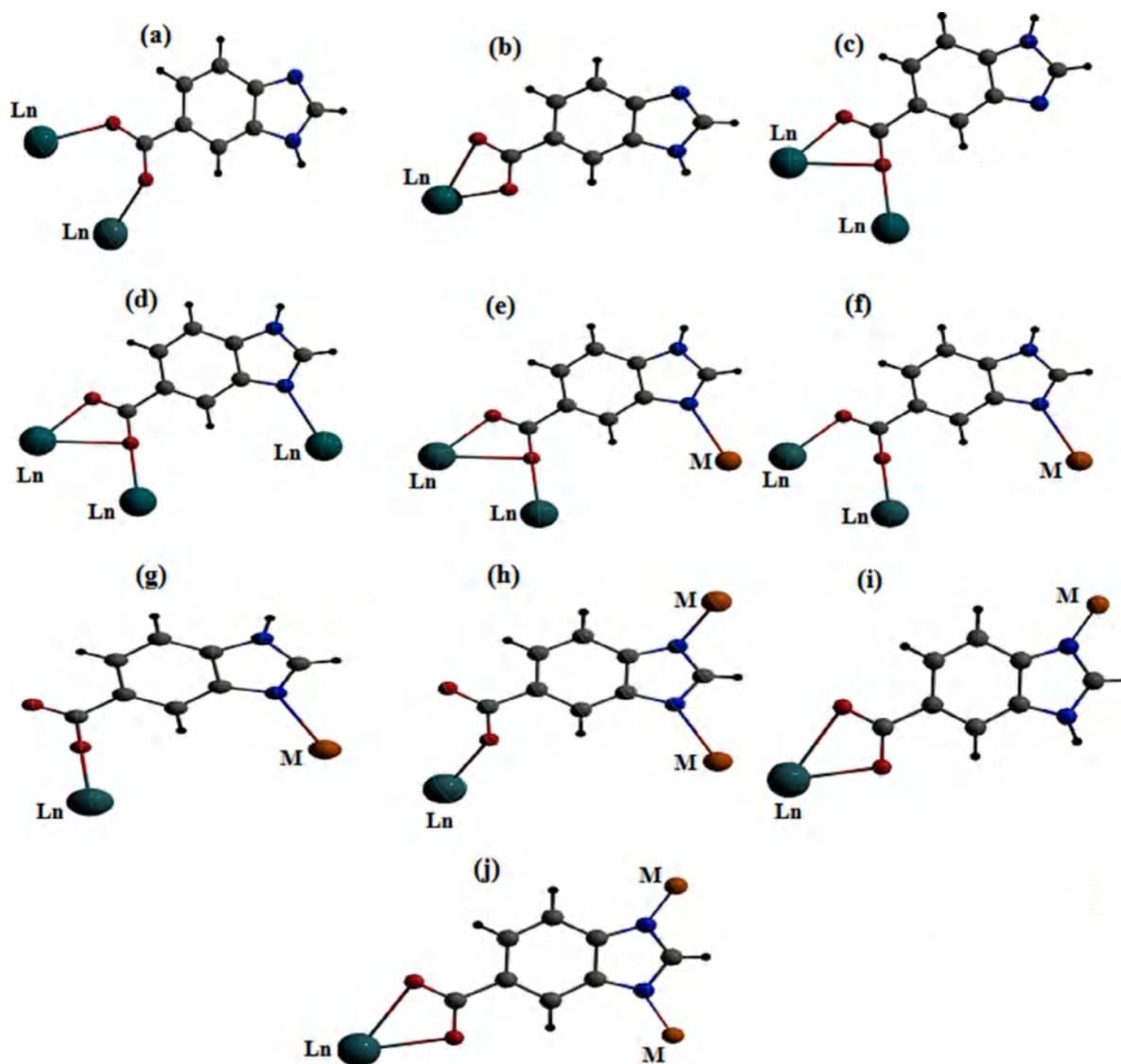
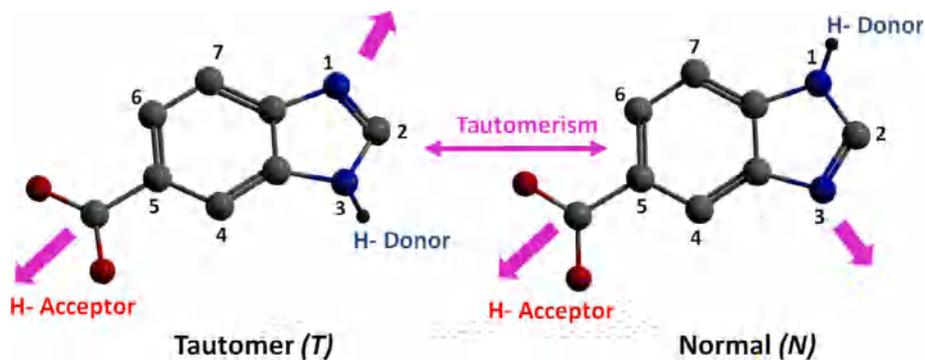
## 1. Introduction

The synthesis and construction of lanthanides coordination polymers (LnCPs) is one of the current hot topics of materials science and crystal engineering of metal–organic frameworks based on trivalent lanthanides, owing to their fascinating architectures, structural topology [1–7], and their potential applications in the field of magnetism [1,8–23], molecular adsorption [24,25], nonlinear optic [26–28], catalysis [29–37], hydrogen storage [38,39], optoelectronic devices [40–42], material science [43–46], sensors [47–50], and luminescence materials [1,16,51–67]. The LnCPs can be synthesized in hydrothermal conditions by self-assembling metal ions and suitable organic ligands. The key to successful design of LnCPs is the selection of the organic ligands containing oxygen and nitrogen atoms. The N-heterocyclic carboxylic acids have been largely used [68–72]. In the present work, we have chosen 1-H-benzimidazole-5-carboxylic acid ( $\text{H}_2\text{bic}$ ) with four donor atoms (two nitrogen atoms of the benzimidazole ring and two oxygen atoms of the carboxylate group) as ligand in the construction of

new coordination polymers and this for the following reasons: (a) the rigid ligand ( $\text{H}_2\text{bic}$ ) is a potential functional ligand containing multi coordination modes (Scheme 1) [73], (b) thanks to the  $\pi$  conjugated system, the benzimidazole ring has luminescent excited levels that can transfer energy to coordinated active ions [74–77], (c)  $\text{H}_2\text{bic}$  is a ligand ideally suited to form networks connected through hydrogen bonds and  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions, (d) it has an acentric geometry that may give rise to an acentric crystal.  $\text{Hbic}^{-1}$  has two resonance structures, namely normal (N) and tautomer (T) configuration [78,79], which differ only in the position of one proton (Scheme 2). The 1-H benzimidazole-5-carboxylic acid was widely used in the design of therapeutic agents, such as diuretic and natriuretic, antiparasitic, serotonin antagonist, antineoplastic and antifilarial, herbicidal, and antihypertensive compounds [80,81]. To date and to the best of our knowledge, little attention has been paid to the coordination behaviour of  $\text{H}_2\text{bic}$ . Reported compounds based on this ligand are still quite rare [73–75,78–91]. Herein we report on the hydrothermal syntheses, characterization and Hirshfeld surfaces analysis of six new isostructural

\* Corresponding author.

E-mail address: [bendjeddou.lamia@umc.edu.dz](mailto:bendjeddou.lamia@umc.edu.dz) (L. Bendjeddou).

Scheme 1. Various possible coordination modes of H<sub>2</sub>bic.Scheme 2. Resonance structure of Hbic<sup>-1</sup>.

coordination polymers [Ln(Hbic)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> [Ln = La (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5), Gd (6)] containing H<sub>2</sub>bic. The luminescence properties of compound 3 and 5 have also been investigated.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials and methods

All the starting materials and reagents were obtained commercially and used directly without further purification. Elemental analyses (C, H, N) were performed with a Flash EA1112 (Thermo Finnigan) elemental analyser. FT-IR spectra were recorded using an Agilent

Technologies Cary 600 Series ATR spectrophotometer in the 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  range. Thermogravimetric analysis of compounds 1 to 6 was carried out in the temperature range of 40–850 °C at a heating rate of 10 °C/min in dry air to study their thermal stability, using a SDT 2960 instrument. Powder X-ray diffraction data were collected on a Thermo ARL X'TRA X-Ray diffractometer with Si-Li detector, using Cu-K $\alpha$  radiation at 40 kV and 40 mA. The measurements were performed at room temperature by dispersing the powders on a glass sample holder. Hirshfeld surface analysis was performed using the CrystalExplorer program. The luminescence properties of compounds 3 and 5 were measured at room temperature using an Edinburgh FLS1000 fluorescence spectrophotometer.

## 2.2. Syntheses of $[\text{Ln}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ [Ln = La (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5), Gd (6)]

$[\text{La}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (1); 1H-benzimidazole-5-carboxylic acid ( $\text{H}_2\text{bic}$ ) (0.193 g, 1.2 mmol) in 5 mL of water was added dropwise with continuous stirring to 5 mL of water containing  $\text{La}_2\text{O}_3$  (0.0650 g, 0.2 mmol). After 30 min of stirring at room temperature with the pH between 4 and 5 by addition of 1 M NaOH solution, the resulting solution was sealed in a 23 mL Teflon-lined stainless steel autoclave and heated under autogenous pressure at 160 °C for 3 days. The reaction bomb was cooled to room temperature at a rate of 5 °C  $\text{h}^{-1}$ . The solution was separated from the solid phase. Impurities were manually separated. Brown crystals of compound 1 suitable for X-ray crystallographic measurements were collected by filtration, washed with water, and then air-dried. Yield: 90.3 mg, 28% based on  $\text{La}_2\text{O}_3$ . FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3111 (w), 1774 (s), 1594 (m), 2998 (s), 1666 (w), 1628 (w), 1465 (m), 1373 (m). Anal. Calculated (%) for  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{La}$ : C 45.00; H 2.65; N 13.12%; founds: C 44.40; H 2.13; N 12.52%.

For the synthesis of the other LnCPs, the same procedure and the same pH intervals were employed, but using different  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Scheme 3).

$[\text{Pr}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (2);  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (0.0658 g, 0.2 mmol). Yield: 80.2 mg, 24% based on  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 (w), 1773 (s), 1595 (m), 2997 (s), 1688 (w), 1624 (w), 1474 (m), 1388 (m). Anal. Calculated (%) for  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Pr}$ : C 44.86; H 2.64; N 13.08%; founds: C 44.95; H 2.15; N 12.81%.

$[\text{Nd}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (3);  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0.0672 g, 0.2 mmol). Yield: 105.4 mg, 31% based on  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 (w), 1773 (s), 1559 (m), 2991 (s), 1687 (w), 1611 (w), 1467 (m), 1373 (m). Anal. Calculated (%) for  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Nd}$ : C 43.75; H 2.58; N 12.76%; founds:

C 43.40; H 2.16; N 12.29%.

$[\text{Sm}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (4);  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (0.0768 g, 0.2 mmol). Yield: 120.4 mg, 34% based on  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3106 (w), 1772 (s), 1594 (m), 2979 (s), 1668, 1628 (w), 1409 (m), 1376 (m). Anal. Calculated (%) for  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Sm}$ : C 44.21; H 2.60; N 12.89%; founds: C 44.05; H 2.21; N 12.55%.

$[\text{Eu}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (5);  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0.0702 g, 0.2 mmol). Yield: 110.3 mg, 31% based on  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3179 (w), 1750 (s), 1563 (m), 2967 (s), 1641 (w), 1603 (w), 1467, 1389 (m). Anal. Calculated (%) for  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Eu}$ : C 41.78; H 2.58; N 12.11%; founds: C 42.41; H 2.23; N 12.11.

$[\text{Gd}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (6);  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (0.0724 g, 0.2 mmol). Impurities were manually separated. Yield: 90.1 mg, 25% based on  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3112 (w), 1778 (s), 1598 (m), 2921 (s), 1653 (w), 1630 (w), 1410 (m), 1385 (m). Anal. Calculated (%) for  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_7\text{Gd}$ : C 43.75; H 2.58; N 12.76%; founds: C 43.39; H 2.21; N 12.33%.

## 2.3. X-ray crystallography

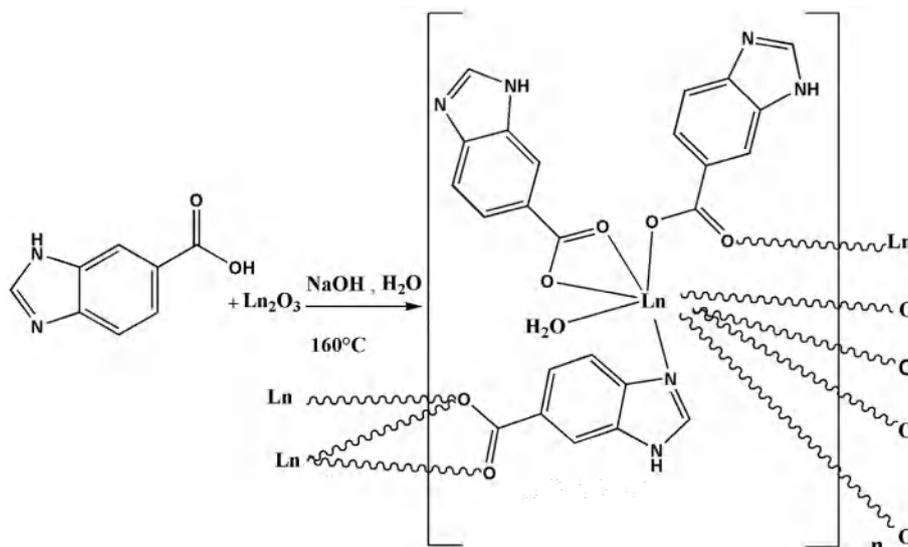
Diffraction intensities for compounds 1–6 were collected with a Bruker APEX II CCD diffractometer [92], with graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) using  $\omega$  and  $\phi$  scan modes at room temperature. The single-crystal structures of the compounds were solved by direct methods and refined with full-matrix least-squares refinements based on  $F^2$  using SHELXS-2014 [93] and SHELXL-2013 [94]. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically and the aromatic H atoms were placed at calculated positions with C–H fixed at 0.93 Å and N–H fixed at 0.86 Å with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{N})$ . The H atoms of the water molecule were located in a Fourier map and were allowed to ride with an O–H bond length = 0.85(1) Å and H–H = 1.39(2) Å and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ .

The data and structure of single-crystal refinement details for compounds 1–6 are listed in Table 1, selected bond lengths and angles are summarized in Table S1 (Supporting Information), and hydrogen bonding interactions are shown in Table S2.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Crystal structure of complex 1 $[\text{La}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$

Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that compounds 1–6 crystallize in the triclinic space group P-1 and exhibit 1D networks with very similar crystallography parameters and arrangements. These are

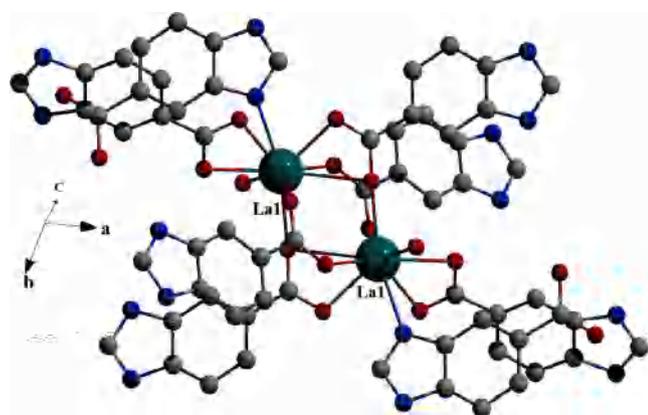


Scheme 3. Synthesis of  $[\text{Ln}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  [Ln = La (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5), Gd (6)]

**Table 1**  
Crystal data and structure refinements for LnCPs 1–6.

Crystal data	1	2	3	4	5	6
Empirical formula	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> La	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Pr	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Nd	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Sm	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Eu	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Gd
CCDC	1978790	1978791	1978792	1978793	1978794	1978795
Formula Weight	640.35	642.34	645.67	651.79	653.4	658.69
Crystal system	Triclinic					
Space Group	P1					
Temperature (K)	296					
a (Å)	8.9408 (2)	8.9084 (4)	8.8931 (1)	8.8926 (5)	8.8926 (5)	8.8513 (2)
b (Å)	11.7861 (3)	11.7747 (5)	11.7509 (2)	11.7486 (7)	11.7486 (7)	11.7031 (2)
c (Å)	12.1424 (3)	12.2291 (6)	12.2255 (2)	12.2297 (7)	12.2297 (7)	12.2157 (3)
α (°)	105.561 (1)	104.556 (2)	104.309 (1)	104.178 (3)	103.570 (3)	103.662 (1)
β (°)	96.264 (1)	97.038 (2)	97.118 (1)	97.180 (3)	97.571 (3)	97.485 (1)
γ (°)	108.994 (1)	109.275 (2)	109.421 (1)	109.423 (2)	109.600 (3)	109.596 (1)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1138.10 (5)	1141.96 (9)	1137.44 (3)	1138.12 (12)	1130.33 (9)	1127.64 (4)
Z	2					
Radiation type	Mo Kα					
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.94	2.19	2.34	2.64	2.84	3.00
Crystal size	0.1 × 0.09 × 0.08	0.1 × 0.09 × 0.08	0.1 × 0.09 × 0.08	0.1 × 0.09 × 0.08	0.1 × 0.09 × 0.08	0.1 × 0.09 × 0.08
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.704, 0.747	0.687, 0.747	0.667, 0.747	0.663, 0.747	0.619, 0.746	0.620, 0.747
NO <sub>v</sub> of reflections	22250, 4597, 4530	21056, 4586, 4416	21845, 4582, 4306	25990, 5610, 5471	17994, 4550, 3974	25021, 5575, 5460
R <sub>int</sub>	0.014	0.023	0.028	0.015	0.054	0.013
(sinθ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.625	0.625	0.625	0.667	0.625	0.667
R <sup>a</sup> [F <sup>2</sup> 2σ(F <sup>2</sup> )], wR <sup>b</sup> [F <sup>2</sup> ], S	0.013, 0.034, 1.09	0.031, 0.081, 1.23	0.018, 0.043, 1.07	0.017, 0.046, 1.07	0.031, 0.070, 1.07	0.012, 0.031, 1.08
No. of reflections	4597	4586	4582	5610	6284	5575
No. of Parameters	349					
No. of restraints	3					
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.41, -0.30	2.31, -0.89	1.02, -0.32	0.72, -0.29	1.88, -0.73	0.71, -0.28

$$R^a = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR^b = \left[ \frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}.$$



**Fig. 1.** Dinuclear [La<sub>2</sub>(Hbic)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] units (1) (all hydrogen atoms are omitted for clarity).

constructed from bis monodentate bridge syn syn ( $\mu_2: \eta^1-\eta^1$ ) (Scheme 1a), bidentate chelate syn syn ( $\eta^2$ ) (Scheme 1c) and tetradentate chelate bridge ( $\mu_3: \eta^2-\eta^1-\eta^1$ ) (Scheme 1d) Hbic<sup>-</sup> linkers and lanthanide ion nodes. So they are isostructural and La<sup>III</sup> complex 1 was selected as the representative of compounds for an in-depth discussion of their X-ray structures. The asymmetry unit of compound 1 consists of one La<sup>III</sup> ion, three Hbic<sup>-</sup> anions and one coordinated water molecule. As shown in Fig. 1, the structure is built up of dinuclear

**Table 2**  
Interatomic Ln-N, Ln-O and Ln-Ln distance ranges in compounds 1–6.

Compound	Ln-N (Å)	Ln-O <sub>w</sub> (Å)	Ln-O <sub>average</sub> (Å)	Ln-Ln (Å)
1	La-N = 2.6627 (13)	La-O1w = 2.5229 (12)	La-O = 2.597	La-La = 4.0827 (3)
2	Pr-N = 2.627 (4)	Pr-O1W = 2.498 (4)	Pr-O = 2.563	Pr-Pr = 4.0629 (4)
3	Nd-N = 2.609 (2)	Nd-O1w = 2.4833 (18)	Nd-O = 2.547	Nd-Nd = 4.0481 (12)
4	Sm-N = 2.6079 (17)	Sm-O1w = 2.4858 (15)	Sm-O = 2.547	Sm-Sm = 4.0477 (3)
5	Eu-N = 2.563 (4)	Eu-O1w = 2.446 (4)	Eu-O = 2.511	Eu-Eu = 4.0319 (3)
6	Gd-N = 2.5503 (13)	Gd-O1w = 2.4386 (12)	Gd-O = 2.505	Gd-Gd = 4.0369 (3)

[La<sub>2</sub>(Hbic)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] units, in which lanthanum atoms are joined by two oxygen atoms from the chelating-bridging carboxylate groups and two oxygen atoms from bridging carboxylate groups.

Each lanthanum atom is nine-coordinate with one nitrogen atom from imidazole rings of Hbic<sup>-</sup> [La1-N5<sup>i</sup> = 2.6627(13)Å], and seven oxygen atoms. One of them from a coordinate water molecule [La1-O1w = 2.5229(12)Å] and the other six oxygen atoms from the carboxylate groups from five Hbic<sup>-</sup> ligands, including two from bridging carboxylate group [La1-O1 = 2.4751(11), La1-O2<sup>ii</sup> = 2.5213(11)Å], two from chelating carboxylate group [La1-O3 = 2.5307(11), La1-O4 = 2.8169(11)Å] and three from two chelating-bridging carboxylate groups [La1-O5<sup>ii</sup> = 2.4785(11), La1-O5 = 2.8969(12), La1-O7 = 2.4644(12)Å]. The La1-N and La1-O distances are comparable with those previously reported [95,96]. The Ln-N, Ln-Ln and average Ln-O bond lengths decrease gradually from compounds 1 to 6 (Table 2), which is consistent with the effect of the lanthanide contraction [97–101]. The lanthanum atom exhibits a slightly distorted tricapped trigonal prismatic arrangement. The capping positions are occupied by three atoms (O4, O5, O1w), with the O–La1–O bond angles ranging from 48.00(3) to 148.52(4)° and the N–La1–O bond angles ranging from 67.78(4)° to 148.53(4)° (Fig. 2b) [symmetry code: (i) x + 1, y, z; (ii) -x, -y, -z + 1].

It should be noted that in the coordination polymer 1, six Hbic<sup>-</sup> ligands link the lanthanum ions with an adjacent La1<sup>III</sup> separation of 4.083(3)Å, forming an infinite straight lanthanum-carboxylate and lanthanum-nitrogen polymeric chain with carboxylate groups and the benzimidazole nitrogen atom of Hbic<sup>-</sup> ligands bridging the adjacent

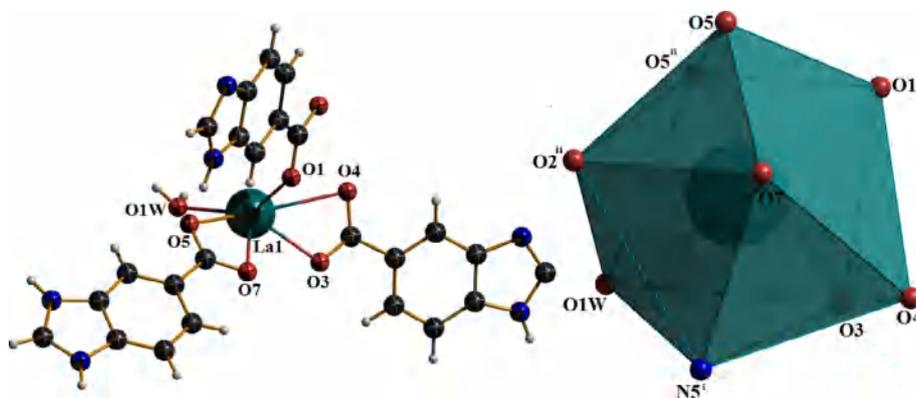


Fig. 2. (a) Asymmetric unit of  $[\text{La}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**1**); (b) Coordination geometry of the  $\text{La}^{\text{III}}$  center in **1** (all hydrogen atoms are omitted for clarity, 50% probability level of thermal ellipsoids); symmetry code: (i)  $x + 1, y, z$ ; (ii)  $-x, -y, -z + 1$ .

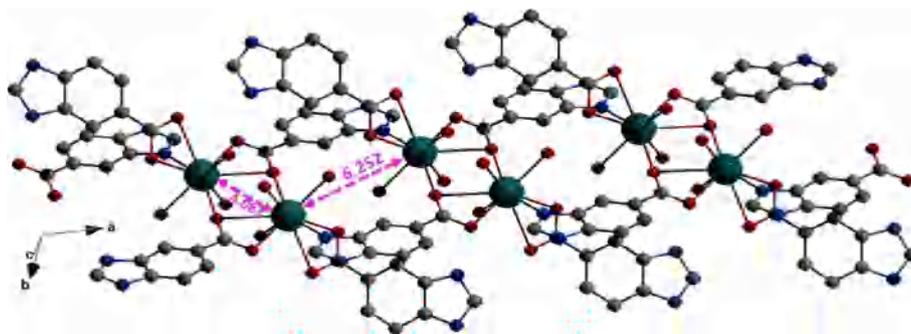


Fig. 3. View of the connection mode of the lanthanide centers via carboxylate groups and benzimidazole nitrogen atom, generating infinite chains along the a axis in  $[\text{La}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**1**).

dimeric subunits in the a-axis direction (Fig. 3) with a distance of  $6.252(3)\text{Å}$ .

The adjacent  $[\text{La}_2(\text{Hbic})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  units are stacked together via  $\text{N}\cdots\text{N}$ ,  $\text{N}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}\cdots\text{N}$ ,  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$  hydrogen bonds (Table S1) and strong  $\pi\cdots\pi$  aromatic stacking interactions (Table S2), with a face-to-face distance of ca.  $3.3432(10)\text{--}3.8099(9)\text{Å}$ , to furnish staircase-like three dimensional arrays (Fig. 4).

The neighboring 1D chains expand to be a 2D planar network

through  $\text{N6}\cdots\text{H6N}\cdots\text{O4}^{\text{v}} = 1.96\text{Å}$ ,  $\text{N1}\cdots\text{H1N}\cdots\text{N4}^{\text{iv}} = 2.08\text{Å}$ ,  $\text{C20}\cdots\text{H20}\cdots\text{centroid}^{\text{Im(ix)}} = 2.51(2)\text{Å}$  and  $\pi\cdots\pi$  interactions ( $\text{centroid}^{\text{Im}} \cdots \text{centroid}^{\text{Im(x)}} = 3.3432(10)\text{Å}$ ) [symmetry code: (iv)  $-x + 2, -y + 1, -z + 2$ ; (v)  $-x, -y + 1, -z + 1$ ; (ix)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ ; (x)  $-x + 1, -y, -z + 2$ ]. Furthermore a 3D framework is constructed by  $\text{O1w}\cdots\text{H2w}\cdots\text{N2}^{\text{vii}} = 2.02(2)\text{Å}$ ,  $\text{C8}\cdots\text{H8}\cdots\text{centroid}^{\text{Ph(viii)}} = 2.41\text{Å}$  hydrogen bonds and  $\pi\cdots\pi$  interactions ( $\text{centroid}^{\text{Im}} \cdots \text{centroid}^{\text{Im(ix)}} = 3.8099(9)\text{Å}$ ,  $\text{centroid}^{\text{Im}} \cdots \text{centroid}^{\text{Ph(x)}}$

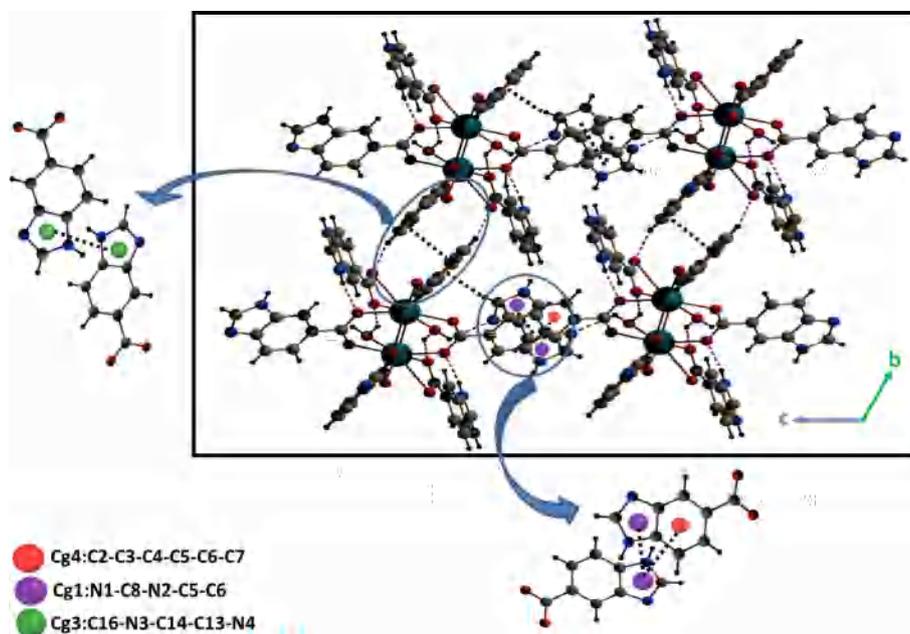


Fig. 4.  $\pi\cdots\pi$  stacking interactions and hydrogen bonds in  $[\text{La}(\text{Hbic})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**1**).

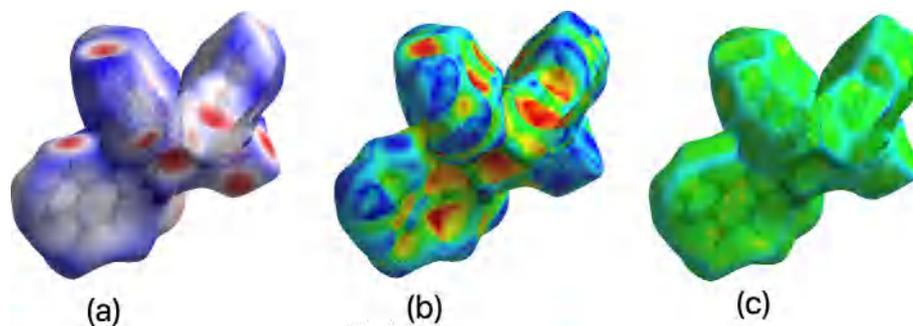


Fig. 5. Hirshfeld surface mapped with  $d_{\text{norm}}$  (a), shape index (b) and curvedness (c).

distance = 3.6634(10)Å [symmetry code: (vii)  $x, y, -z + 1$ ; (viii)  $1 + x, y, z + 1$ ]. In addition, the strong N3–H3N...O1<sup>i</sup>, O1w–H1w...O3<sup>vi</sup> hydrogen bonds stabilize the whole of dimeric chain [symmetry code: (i)  $x + 1, y, z$ ; (vi)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ].

### 3.2. PXRD, TGA and IR of 1

To verify the phase purity of the products, the PXRD pattern was recorded and was consistent with the corresponding simulated pattern calculated from the single-crystal X-ray diffraction (Fig. S1), indicating a pure phase for the bulk samples. A very small number of non-overlapping peaks of very low intensity is probably a result of the preferential orientation effect of the polycrystalline powder sample. The results suggest that the structures of compounds 1–6 are solved accurately and the products are single phase. The results demonstrated that compounds 1–6 possess excellent chemical stability in different solvents.

Additionally, thermal stabilities and decomposition of synthesized polymers 1–6 have been studied by thermogravimetric analysis (TGA) under atmospheric conditions from 23 to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min. As shown in Fig. S2, all the polymers depict almost the same pattern of thermal decomposition, except for slight variations in their dehydration and decomposition temperatures. Thermogravimetric curves show that all the polymers are thermally stable up to 250 °C. Because all the polymers follow the same pattern of decomposition, we take compound 1 as a representative to illustrate the thermal decomposition pattern of the polymers. Compound 1 (La) remains stable up to 250 °C and shows two successive weight losses between 250 °C and 800 °C. The first weight loss of 3.80% occurring from 250 °C to 325 °C is attributed to the loss of coordinated water molecules (calcd 2.81%). The next significant weight loss of 66.99%, which occurred from 325 to 525 °C, corresponds to the decomposition of the organic ligands (calcd 67.97%). The residue weight (25.66%) is ascribed to La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calculated 25.43%).

Moreover, the FT-IR spectral data of H<sub>2</sub>bic ligand and its corresponding Ln<sup>III</sup> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) coordination polymers showed different bands in the 400–4000 cm<sup>-1</sup> region (Fig. S3). The band positions are almost the same in their infrared spectra, indicating that all the complexes 1–6 are of a similar structure. They show characteristic bands for the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylate groups in the regions 1630–1596 cm<sup>-1</sup> and 1469–1346 cm<sup>-1</sup>, respectively [102–105]. The asymmetric and symmetric stretching vibration bands around at 1562, 1468, and 1376 cm<sup>-1</sup> show that the carboxylate groups employ a chelating and bridging coordinated modes [74–77,87,89,106,107]. The absence of the absorption bands of the non-ionized carboxylic groups of free ligand at 3500 cm<sup>-1</sup> confirmed the complete deprotonation of acid. All spectra show broad absorption bands in the range of 3262–3345 cm<sup>-1</sup> assigned to  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , indicating the existence of coordinated water. The  $\nu(\text{C}=\text{N})$  and  $\nu(\text{C}=\text{C})$  of the free ligand at around 1580 cm<sup>-1</sup> shift towards higher wave numbers in the complexes indicating the coordination of the H<sub>2</sub>bic nitrogen atoms to the rare earth ion, which is

also confirmed by the structural analyses [108]. The IR bands in the region of 900 to 400 cm<sup>-1</sup> are attributed to the metal–ligand (M–L) bonds [29,56,109].

### 3.3. Hirshfeld analysis

In order to illustrate and quantify the interactions of the crystal structures in this series of isostructural molecules, a Hirshfeld surface analysis was carried by using CrystalExplorer 3.1 software [110]. Hirshfeld surfaces mapped over  $d_{\text{norm}}$ , shape index and curvedness alongside the 2D Fingerprint plots, were generated for all the structures. Since the compounds studied in this paper are isostructural, and they only differ for the metal ion, their Hirshfeld surface analysis results are analogous. For this reason, only the Hirshfeld surface analysis of compound 1, the La polymer, will be developed in this section (Hirshfeld surfaces and 2DFPs plots of 2–6 are in Supplementary materials).

Hirshfeld surfaces of the La polymer 1 were generated using a standard surface resolution, the  $d_{\text{norm}}$  surface showed in (Fig. 5a) was plotted over (-0.713 to 1.320) scheme and shown as transparent to permit visualization of the molecular structure. The red–blue–white colour scheme of the surface allows a quick qualitative interpretation of interactions around the surface since each colour is assigned to a contact, while the intensity of the colour indicates the relative strength of the interactions, as red and blue represents respectively closer and longer contacts while white regions represent the distance of contacts which is exactly equal to the van der Waals radii [111–113].

The 2-D fingerprint plots were displayed by using the extended 0.4–2.8 Å view with the  $d_e$  and  $d_a$  distance scales displayed on the graph axes, including reciprocal contacts in Fig. 6. In the  $d_{\text{norm}}$  surface of (Ln) the bright and large red spots correspond to a close and strong intermolecular hydrogen bonding, as they appear near oxygen, nitrogen and hydrogen atoms indicating their roles as the respective donors and/or acceptors, which are consistent with the crystal structures.

The 2D-FPs of Fig. S4C and S4d display the relative contribution of these O...H/H...O and N...H/H...N interactions which appears as two distinct sharp spikes, and respectively correspond with over 17 and 11% of the total surface [114,115]. The shape index and curvedness respectively mapped on the colour range (-1.0 to 1.0) and (-4.0 to 4.0) shown in Fig. 5b and c are most suited to identify the  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions. The blue triangles signify concave regions due to the aromatic ring of the molecule inside the surface, while red triangles signify concave regions resulting from the carbon atoms of the  $\pi$ -stacked molecule above it [116–121]. The presence of these adjacent red and/or blue triangles alongside to the flat green region on the curvedness map are evidence of the presence of  $\pi$ - $\pi$  interaction. It is clear from the plots in Fig. 6 that the packing of the studied compound present good  $\pi$ - $\pi$  interactions. The fragmentation of the fingerprint plot gave the ratio of each intermolecular interaction in the crystal (Fig. 6). The most important interaction is H–H contributing 28.9% to the overall crystal packing which is reflected in Fig. S4a as widely scattered points of high density due to the large hydrogen content of the

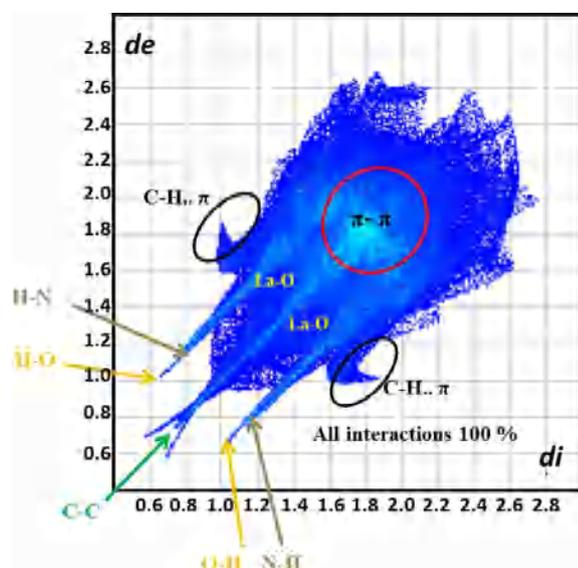


Fig. 6. Fingerprint plots (full) for LaCPs.

molecule. The structures are also dominated by C...H/H...C contacts with a relative contribution of 22.1% to the total Hirshfeld surface areas. The presence of ‘wings’ patterns at the top left and bottom right in the fingerprint plots (Fig. 6) are a typical representation of C–H... $\pi$  interactions. The high percentage of these interactions is due to the presence of multiple aromatic rings in the crystal structure of the studied compound [122–125]. The percentage contributions from the different interatomic contacts to the Hirshfeld surfaces are represented in Fig. S4. The Hirshfeld surface analysis highlights the key role of H-atom contacts in establishing the crystal packing. The relative contributions of the different interactions to the Hirshfeld Surfaces were also calculated for the other lanthanide metal coordination polymers (Figs. S5–S11).

### 3.4. Photoluminescence properties of compounds 3 and 5

The luminescence properties of LnCPs **3** ( $\text{Nd}^{3+}$ ) and **5** ( $\text{Eu}^{3+}$ ) were investigated at room temperature. The luminescence spectrum of compound **5** (Fig. 7) has been measured upon host excitation at 300 nm. The observed emission manifolds correspond to the transitions from the  $^5\text{D}_0$  excited level to the  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0-3$ ) components of the

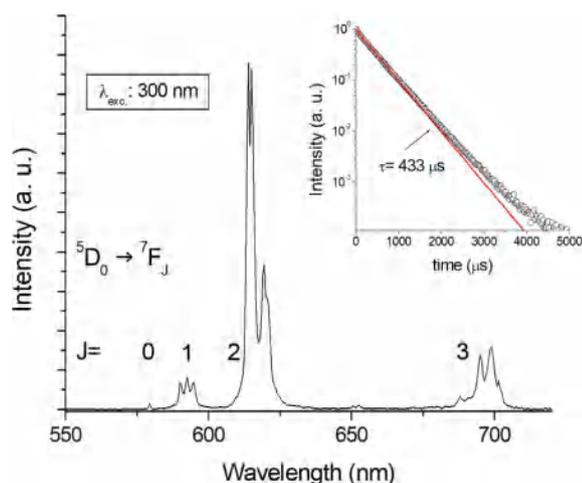


Fig. 7. Solid-state luminescence spectrum of compound **5** at room temperature. Inset: emission decay profile and its single exponential fit (red line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

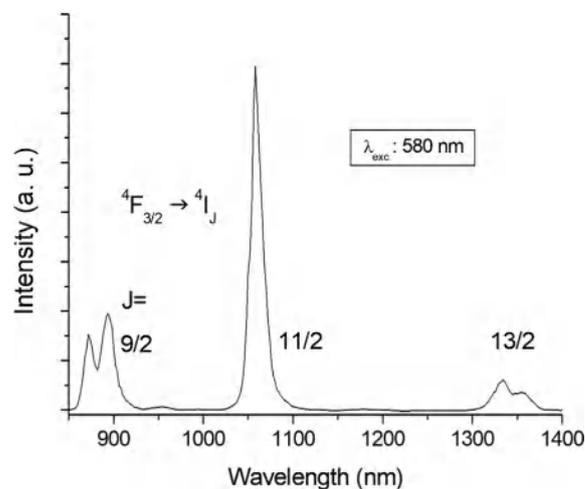


Fig. 8. Emission spectrum of compound **3**.

ground state on the basis of the energy levels scheme of the  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) ion [126]. The very weak  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  transition, forbidden by spin and symmetry is detectable as a single line at 579.5 nm and indicates the presence of a single optical centre in a low symmetry coordination environment. This in agreement with the complete splitting of the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  magnetic dipole transition (592 nm) and with the high intensity of the hypersensitive  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition at 614 nm, responsible of the red colour of the luminescence [9,127–129]. The decay profile of the emission, shown in the inset of Fig. 8, is nearly a single exponential with time constant of 433  $\mu\text{s}$ . This value can be compared with values obtained for other lanthanide complexes and LnCPs; e.g., Bassett et al. find 460  $\mu\text{s}$  for a Eu-containing bisdiketone complex [130] and Decadt et al. find 475  $\mu\text{s}$  for a Eu-containing carboxylate polymer [131]. Since the lifetime of the  $\text{Eu}^{3+}$  in complexes is normally in the milliseconds range [132], it can be concluded that the quantum yield of this emission is a rather low: this could be a consequence of intense interactions between the active ions located at short distance in the dinuclear units. The  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  transition who is the preferred transition for europium-containing luminescent materials was observed in previously reported europium compounds [21,77,85,133–137].

The luminescence spectrum of compound **3** (Fig. 8) has been measured at 580 nm, in correspondence of a  $\text{Nd}^{3+}$  absorption transition. Three emission manifolds are observed, assigned to the emission from the  $^4\text{F}_{3/2}$  level to the lowest components of the  $^4\text{I}_J$  ( $J = 9/2, 11/2, 13/2$ ) ground manifold. These excitation peaks have been observed in previously reported neodymium compounds [138–140]. The observation of this NIR emission indicates that multiphonon relaxation processes are limited in this compound, namely that the coupling of the emitting center with high energy phonons ( $-\text{OH}$  vibrations for instance) is weak. Nevertheless, the overall intensity of the luminescence is low and prevents a reliable measurement of the decay profile. Again, this is probably ascribable to next nearest  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the complex.

## 4. Conclusion

In summary, we have successfully obtained six new LnCPs by reacting 1H-benzimidazole-5-carboxylic acid with lanthanide ions under hydrothermal conditions. These compounds crystallized in the same triclinic space group  $\text{P}\bar{1}$ . All compounds represent new one dimensional layered networks built up by lanthanide-carboxylate and lanthanide-nitrogen chains or subunits  $[\text{Ln}_2(\text{Hbic})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Their thermal behaviours indicate that they are stable. Steady state photoluminescence emission spectra have been recorded, showing the typical  $\text{Eu}^{\text{III}}$  and  $\text{Nd}^{\text{III}}$  4f-4f transitions. Time-resolved photoluminescence decay measurements show mono-exponential behavior, which is in line with the presence of only one crystallographically

unique Eu<sup>III</sup> ion. Fitting the decay traces provided luminescence decay time constant of 433  $\mu$ s.

#### Author contributions

Ouafa Boukhemis (PhD student): This work is part of a doctoral thesis under preparation by Mme O. Boukhemis; she carried out the main work, synthesis and contribution to the writing of the manuscript.

Lamia Bendjeddou: Director of doctoral thesis of Mme O. Boukhemis, she proposed the research topic and directed the experimental work and contributed to the writing and the correction of the manuscript.

Carlos Platas-Iglesias: Realization of PXRD, TGA and IR measurements

David Esteban-Gómez: Realization of the syntheses

Mauro Carcelli: The Photoluminescence measurements and correction of the manuscript.

Hocine Merazig: The X-ray measurements

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS), Université Frères Mentouri Constantine 1, Algérie, and Centro de Investigaciones científicas Avanzadas (CICA) of University of CORUÑA, España. Thanks are due to MESRS and ATRST (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et l'Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie, Algérie) via the PNR program for financial support. Prof. Enrico Cavalli (University of Parma, Italy) is thanked for the spectroscopic measurements. Younes Debbah attaché de laboratoire de la Plateforme Sciences et Technologie (PFT-ST) Université Frères Mentouri Constantine 1, Algérie. Isaad Fatima Zohra (Centre de Recherche en Biotechnologie, Ali Mendjli Nouvelle Ville UV 03 BP E73, Constantine, Algérie).

#### Appendix A. Supplementary data

CCDC 1978790- 1978795 and contains the supplementary crystallographic data for complex 1-6 The data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+ 44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119740>.

#### References

- [1] M. Kumar, C.-Q. Qiu, J.K. Zareba, A. Frontera, A.K. Jassal, S.C. Sahoo, S.-J. Liu, H.N. Sheikh, *New J. Chem.* 43 (2019) 14546–14564.
- [2] J. Lin, Q. Cheng, J. Zhou, X. Lin, R.C.K. Reddy, T. Yang, G. Zhang, *J. Solid State Chem.* 270 (2019) 339–345.
- [3] B. Yotnoi, N. Meundaeng, W. Funfuenha, M. Pattarawarapan, T.J. Prior, A.J. Rujjwatra, *Coord. Chem.* 68 (23) (2015) 4184–4202.
- [4] S. Zhang, W. Shi, L. Li, E. Duan, P. Cheng, *Inorg. Chem.* 53 (19) (2014) 10340–10346.
- [5] W.-G. Lu, L. Jiang, T.-B. Lu, *Cryst. Growth Des.* 10 (10) (2010) 4310–4318.
- [6] C. Qin, X.-L. Wang, E.-B. Wang, Z.-M. Su, *Inorg. Chem.* 44 (20) (2005) 7122–7129.
- [7] O. Ikkala, G. Brinke, *Science* 295 (2002) 2407–2409.
- [8] S.P. Bera, A. Mondal, S. Konar, *Chem. Asian J.* 14 (2019) 3702–3711.
- [9] S. Hussain, X. Chen, W.T.A. Harrison, S. Ahmad, M.R.J. Elsegood, I.U. Khan, S. Muhammad, *Front. Chem.* 7 (2019) 260–275.
- [10] A.K. Kharwar, A. Mondal, S. Konar, *Magnetochemistry* 4 (4) (2018) 59–72.
- [11] S. Konar, S.P. Bera, A. Mondal, S. Roy, B. Dey, A. Santra, *Dalton Trans.* 47 (2018) 15405–15415.
- [12] S. Biswas, J. Chakraborty, V. Singh Parmar, S.P. Bera, N. Ganguli, S. Konar, *Inorg. Chem.* 56 (9) (2017) 4956–4965.
- [13] S. Biswas, A.K. Mondal, S. Konar, *Inorg. Chem.* 55 (5) (2016) 2085–2090.
- [14] E. Yildiz, V. Lopez, M.H. Nanao, J. Zubieta, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 415–421.
- [15] S. Biswas, A.K. Mondal, S. Konar, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 2085–2090.
- [16] S. Biswas, H.S. Jena, S. Goswami, S. Sanda, S. Konar, *Cryst. Growth Des.* 14 (3) (2014) 1287–1295.
- [17] J.G. Duan, M. Higuchi, R.T. Kiyonaga, Y. Tsutsumi, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Chem. Sci.* 5 (2014) 660–666.
- [18] S. Biswas, A. Adhikary, S. Goswami, S. Konar, *Dalton Trans.* 42 (37) (2013) 13331–13334.
- [19] S. Goswami, A. Adhikary, H.S. Jena, S. Konar, *Dalton Trans.* 42 (27) (2013) 9813–9817.
- [20] Y.-G. Huang, F.-L. Jiang, M.-C. Hong, *Coord. Chem. Rev.* 253 (23–24) (2009) 2814–2834.
- [21] J. Xia, B. Zhao, H.-S. Wang, W. Shi, Y. Ma, H.-B. Song, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 3450–3458.
- [22] Y.F. Zhou, F.L. Jiang, D.Q. Yuan, B.L. Wu, R.H. Wang, Z.Z. Lin, M.C. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5665–5668.
- [23] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* 79 (2002) 2369–2386.
- [24] H. He, D. Yuan, H. Ma, D. Sun, G. Zhang, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* 49 (17) (2010) 7605–7607.
- [25] X.-Q. Zhao, B. Zhao, Y. Ma, W. Shi, P. Cheng, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Inorg. Chem.* 46 (15) (2007) 5832–5834.
- [26] Y.-P. He, Y.-X. Tan, J. Zhang, *Inorg. Chem.* 52 (21) (2013) 12758–12762.
- [27] N.S. Bae, Y.H. Kim, Y.K. Eom, J.H. Oh, H.K. Kim, A. Aebischer, F. Gummy, A.S. Chauvin, J.C.G. Bünzli, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1532–1538.
- [28] Z.H. Zhang, Y. Song, T. Okamura, Y. Hasegawa, W.Y. Sun, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2896–2902.
- [29] B. Ay, E. Yildiz, I. Kani, *Polyhedron* 130 (2017) 165–175.
- [30] C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg, S. Tanase, *ACS Catal.* 6 (2016) 6063–6072.
- [31] B. Ay, E. Yildiz, I. Kani, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 44–51.
- [32] J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 9232–9242.
- [33] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, Y. Jin, Y. Jeon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2011) 2278–2281.
- [34] A. Corma, H. García, F.X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606–4655.
- [35] M.J. Vitorino, T. Devic, M. Tromp, G. Férey, M. Visseaux, *Macromol. Chem. Phys.* 210 (22) (2009) 1923–1932.
- [36] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334–2375.
- [37] M. Eddaoudi, J. Kim, Rosi, N.D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 295 (2002) 469–472.
- [38] M.P. Suh, H.J. Park, T.K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* 112 (2) (2011) 782–835.
- [39] R. Zacharia, S.-U.J. Rather, *Noanomater* (2015) 1–18.
- [40] B. Ay, E. Yildiz, I. Kani, *Polyhedron* 142 (2018) 1–8.
- [41] Y. Li, S. Zhang, D. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* 125 (2013) 738–741.
- [42] K. Kuriki, Y. Koike, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 79 (2002) 2347–2356.
- [43] S.K. Gupta, G.A. Bhat, R. Murugavel, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 9071–9083.
- [44] M.Y. Masoomi, A. Morsali, P.C. Junk, J. Wang, *Ultrason. Sonochem.* 34 (2017) 984–992.
- [45] M. Hong, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 10–14.
- [46] C.T. Chen, K.S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* 128 (1993) 293–322.
- [47] A.M. Kaczmarek, *J. Mater. Chem.* 6 (22) (2018, C) 5916–5925.
- [48] X. Liu, W. Fu, E. Bouwman, *Chem. Commun.* 52 (42) (2016) 6926–6929.
- [49] Y.-J. Ding, T. Li, X.-J. Hong, L.-C. Zhu, Y.-P. Cai, S.-M. Zhu, S.-J. Yu, *CrystEngComm* 17 (2015) 3945–3952.
- [50] S. Aime, D.D. Castelli, S.G. Crich, E. Gianolio, E. Terreno, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 822–831.
- [51] J. Gu, M. Wen, Y. Cai, Z. Shi, D.S. Nesterov, M.V. Kirillova, A.M. Kirillov, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 15696–15699.
- [52] G. Liu, Y.-K. Lu, Y.-Y. Ma, X.-Q. Wang, L. Hou, Y.-Y. Wang, *J. Solid State Chem.* 272 (2019) 138–147.
- [53] J.-J. Liu, L.-M. Yu, F.-X. Han, F.-Y. Chen, F.-X. Cheng, *J. Solid State Chem.* 270 (2018) 45–50.
- [54] M. Kumar, M. Kariem, H.N. Sheikh, A. Frontera, S.K. Seth, A.K. Jassal, *Dalton Trans.* 47 (2018) 12318–12336.
- [55] B. Ay, S. Karaca, E. Yildiz, V. Lopez, M.H. Nanao, J. Zubieta, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 415–421.
- [56] B. Ay, E. Yildiz, A.C. Felts, K.A. Abboud, *J. Solid State Chem.* 244 (2016) 61–68.
- [57] Y. Song, X. Wang, S. Zhang, J. Wang, S. Gao, S.Z. Chen, *Anorg. Allg. Chem.* 642 (11–12) (2016) 681–691.
- [58] Y. Hasegawa, T. Nakanishi, *RSC Adv.* 5 (1) (2015) 338–353.
- [59] Y. Cui, B. Chen, G. Qian, *Coord. Chem. Rev.* 273 (2014) 76–86.
- [60] L.M. Fu, X.F. Wen, X.C. Ai, Y. Sun, Y.S. Wu, J.P. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 747–750.
- [61] J. Rocha, L.D. Carlo, F.A.A. Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 926–940.
- [62] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chem. Rev.* 112 (2011) 1126–1162.
- [63] J. Xu, W.P. Su, M.C. Hong, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 337–346.
- [64] X. Feng, B. Liu, L.Y. Wang, J.S. Zhao, J.G. Wang, N.S. Weng, X.G. Shi, *Dalton Trans.* 39 (2010) 8038–8049.
- [65] B. Zhao, X.Y. Chen, Z. Chen, W. Shi, P. Cheng, S.P. Yan, D.Z. Liao, *Chem. Commun.* (2009) 3113–3115.
- [66] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 770–818.
- [67] J.C.G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048–1077.

- [68] A.B. Ruiz-Muelle, A. García-García, A.A. García-Valdivia, I. Oyarzabal, J. Cepeda, J.M. Seco, E. Colacio, A. Rodríguez-Diéguez, I. Fernández, Dalton Trans. 47 (2018) 12783–12794.
- [69] P.-Y. Du, W. Gu, CrystEngComm 18 (27) (2016) 5140–5148.
- [70] S. Sharif, O. Sahin, I.U. Khan, O. Büyükgüngör, J. Coord. Chem. 65 (11) (2012) 1892–1904.
- [71] J.-X. Huang, Y.-Y. Wu, C.-D. Huang, Q.-Y. Lian, R.-H. Zeng, Acta Cryst E65 (2009) m1566–m1567.
- [72] X.-C. Cheng, X.-H. Zhu, Mater. Lett. 57 (2003) 1233–1238.
- [73] L. Ma, Y.C. Qiu, G. Peng, J.B. Cai, H. Deng, M. Zeller, CrystEngComm 13 (11) (2011) 3852–3861.
- [74] Y.-J. Yang, Y.-H. Li, D. Liu, G.-H. Cui, CrystEngComm 22 (2020) 1166–1175.
- [75] S. Yons-sheng, Y. Li, G.-H. Cui, G.-Y. Dong, CrystEngComm 22 (2020) 905–914.
- [76] G. Peng, Y.-C. Qiu, Z.-H. Liu, B. Liu, H. Deng, Cryst. Growth Des. 10 (1) (2010) 114–121.
- [77] G. Peng, L. Ma, B. Liu, J.-B. Cai, H. Deng, J. Inorg. Chem. Commun. 13 (5) (2010) 599–602.
- [78] J.-Y. Wu, C.-W. Yang, H.-F. Chen, Y.-C. Jao, S.-M. Huang, C. Tsai, T.-W. Tseng, G.-H. Lee, S.-M. Peng, K.-L. Lu, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1740–1748.
- [79] Z. Li, Y. Chen, P. Liu, J. Wang, M. Huang, J. Solid State Chem. 178 (2005) 2306–2312.
- [80] W. Xin, L. Qingyun, Y. Ligu, L. Nana, D. Yuqiang, Z. Kristallogr. 233 (2018) 203–204.
- [81] Z. Liu, Y. Chen, P. Liu, J. Wang, M.H. Huang, J. Solid State Chem. 178 (2005) 2306–2312.
- [82] P.-Y. Zhan, Chin. J. Inorg. Chem. 30 (2014) 1629–1634.
- [83] G. Lan, R. Dong, N. Yu, L. Zhang, Y. Ma, C. Yang, H.J. Deng, Inorg. Chem. Commun. 24 (2012) 190–194.
- [84] J. Gao, J. Wang, C. Dai, Acta Cryst E67 (2011) m75.
- [85] L. Ma, G. Peng, J.-B. Cai, H.Z. Deng, Anorg Allg. Chem. 637 (14–15) (2011) 2278–2281.
- [86] L. Ma, Y.-H. Huang, J.-F. Xu, H. Deng, Acta Cryst E67 (2011) m494–m495.
- [87] Z.W. Tang, J.-D. Fu, X. Feng, L. Chen, Y.-H. Wen, Chin. J. Inorg. Chem. 25 (2009) 1402–1407.
- [88] Y.-L. Yao, Y.-X. Che, J.-M.J. Zheng, Inorg. Chem. Commun. 11 (2008) 883–885.
- [89] Z. Guo, R. Cao, X. Li, D. Yuan, W. Bi, X. Zhu, Y. Li, Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 742–748.
- [90] Z. Guo, X. Li, S. Gao, Y. Li, R. Cao, J. Mol. Struct. 846 (1–3) (2007) 123–127.
- [91] Q.-J. Deng, M.-H. Zeng, H. Liang, S.-W. Ng, K.-L. Huang, Acta Cryst E62 (2006) m1293–m1295.
- [92] Bruker, 2006, APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA.
- [93] G.M. Sheldrick, Acta Cryst A64 (2008) 112–122.
- [94] G.M. Sheldrick, Acta Cryst C71 (2015) 3–8.
- [95] R.J. Batrice, J.A. Ridenour, R.L. Ayscue III, J.A. Bertke, K.E. Knope, CrystEngComm 19 (35) (2017) 5300–5312.
- [96] J.A. Ridenour, K.P. Carter, R.J. Butcher, C.L. Cahill, CrystEngComm 19 (2017) 1172–1189.
- [97] B. Xu, Y. Cheng, H.-M. Hu, C. Bai, X. Wang, M.-L. Yang, G. Xue, CrystEngComm 18 (24) (2016) 4613–4626.
- [98] S.E. Russell, C. Gosset, X. Agache, C. Volkringer, N. Henry, R. Decadt, T. Loiseau, CrystEngComm 18 (20) (2016) 3594–3605.
- [99] X.-L. Sun, B.-X. Shen, S.-Q. Zang, C.-X. Du, CrystEngComm 15 (29) (2013) 5910–5918.
- [100] Y. Li, F.-P. Liang, C.-F. Jiang, X.-L. Li, Z.-L. Chen, Inorg. Chim. Acta 361 (1) (2008) 219–225.
- [101] Z. He, E.-Q. Gao, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, M. Kurmoo, Inorg. Chem. 44 (4) (2005) 862–874.
- [102] S. Hussain, I.U. Khan, M.R.J. Elsegood, N. Jabeen, M.N. Tahir, S. Ahmad, S. Mutahir, Polyhedron 151 (2018) 452–457.
- [103] K.E. Chrysomallidou, S.P. Perlepes, A. Terzis, C.P. Raptopoulou, Polyhedron 29 (2010) 3118–3124.
- [104] Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, F.S. Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, Cryst. Eng. Comm. 4 (2002) 522–535.
- [105] G. Deacon, R. Phillips, Coord. Chem. Rev. 33 (1980) 227–250.
- [106] G. Peng, Y.-C. Qiu, Z.-H. Liu, B. Liu, H. Deng, Cryst. Growth Des. 10 (2010) 114–121.
- [107] Y.B. Go, X.Q. Wang, E.V. Anokhina, A. Jacobson, Inorg. Chem. 44 (2005) 8265–8271.
- [108] Y. Wang, Q.-Q. Zhao, N. Ren, J.-J. Zhang, L.-N. Geng, S.-P. Wang, J. Therm. Anal. Calorim. 126 (2016) 1703–1712.
- [109] M.-S. Liu, Q.-Y. Yu, Y.-P. Cai, C.-Y. Su, X.M. Lin, X.-X. Zhou, J.-W. Cai, Cryst. Growth Des. 8 (2008) 4083–4091.
- [110] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, CrystEngComm 11 (2009) 19–32.
- [111] Y.-H. Luo, Q.-L. Liu, L.-J. Yang, Y. Ling, W. Wang, B.-W. Sun, J. Solid State Chem. 222 (2015) 76–83.
- [112] Y.-H. Luo, Q.-L. Liu, Y. Ling, L.-J. Yang, W. Wang, B.-W. Sun, Inorg. Chim. Acta 425 (2015) 255–259.
- [113] Y.-H. Luo, L.-J. Yang, Q.-L. Liu, Y. Ling, W. Wang, B.-W. Sun, Dalton Trans. 43 (2014) 16937–16942.
- [114] H.-Y. Zhang, W. Wang, H. Chen, S.-H. Zhang, Y. Li, Inorg. Chim. Acta 453 (2016) 507–515.
- [115] L.-J. Yang, Q.-L. Liu, M.-X. Wang, L.-S. Gu, Y.-H. Luo, B.-W. Sun, Spectrochim. Acta 166 (2016, A.) 1–7.
- [116] S.K. Seth, A. Bauzá, A. Frontera, CrystEngComm 20 (2018) 746–754.
- [117] S.K. Seth, CrystEngComm 15 (2013) 1772–1781.
- [118] P. Manna, S.K. Seth, A. Das, J. Hemming, R. Prendergast, M. Helliwell, S.R. Choudhury, A. Frontera, S. Mukhopadhyay, Inorg. Chem. 51 (2012) 3557–3571.
- [119] S. Mukhopadhyay, Cryst. Growth Des. 11 (2011) 3250–3265.
- [120] S.K. Seth, D. Sarkar, A.D. Jana, T. Kar, Cryst. Growth Des. 11 (2011) 4837–4849.
- [121] S.K. Seth, D. Sarkar, T. Kar, CrystEngComm 13 (2011) 4528–4535.
- [122] H.F. Clausen, Y.-S. Chen, D. Jayatilaka, J. Overgaard, G.A. Koutsantonis, M.A. Spackman, B.B. Iversen, J. Phys. Chem A, 115 (2011) 12962–12972.
- [123] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Acta Cryst. B60 (2004) 627–668.
- [124] J.J. McKinnon, A.S. Mitchell, M.A. Spackman, Chem. Eur. J. 4 (1998) 2136–2141.
- [125] M.A. Spackman, P.G. Byrom, Chem. Phys. Lett. 267 (1997) 215–220.
- [126] J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, Lanthanide Luminescence (2010) 1–45.
- [127] Y.-L. Hou, R.-R. Cheng, G. Xiong, J.-Z. Cui, B. Zhao, Dalton Trans. 43 (2014) 1814–1820.
- [128] X. Gu, D. Xue, Cryst. Growth Des. 6 (2006) 2551–2557.
- [129] G.-H. Cui, J.-R. Li, R.-H. Zhang, X.-H. Bu, J. Mol. Struct. 740 (2005) 187–191.
- [130] R. Decadt, K. Van Hecke, D. Depla, K. Leus, D. Weinberger, I. Van Driessche, P. Van Der Voort, R. Van Deun, Inorg. Chem. 51 (21) (2012) 11623–11634.
- [131] A.P. Bassett, S.W. Magennis, P.B. Glover, D.J. Lewis, N. Spencer, S. Parsons, R.M. Williams, L. De Cola, Z. Pikramenou, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 9413–9424.
- [132] J.-C.G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H.K. Kim, E. Deiters, S.V. Eliseeva, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 2623–2633.
- [133] D. Ma, J. Wang, L. Qin, H. Guo, S. Li, M. Huang, H. Liu, Y. Wang, R. Xie, H. Sakiyama, J.J. Xu, Inorg Organomet Polym 27 (2017) 1514–1520.
- [134] L. Ma, O.R. Evans, B.M. Foxman, W. Lin, Inorg. Chem. 38 (1999) 5837–5840.
- [135] Y. Qiu, H. Liu, Y. Ling, H. Deng, R. Zeng, G. Zhou, M.J. Zeller, Inorg. Chem. Commun. 10 (2007) 1399–1403.
- [136] L.-F. Wang, L.-C. Kang, W.-W. Zhang, F.-M. Wang, X.-M. Ren, Q.-J. Meng, Dalton Trans. 40 (2011) 9490–9497.
- [137] Z. Xia, Q. Wei, Q. Yang, C. Qiao, S. Chen, G. Xie, G. Zhang, C. Zhou, S. Gao, CrystEngComm 15 (2013) 86–99.
- [138] O. Berezhnitska, I. Savchenko, N. Ivakha, O. Trunova, N. Rusakova, S. Smola, O. Rogovtsov, Nanoscale Res. Lett. 12 (1) (2017) 1–8.
- [139] W.-Y. Niu, C. Feng, N. Fan, X.-Y. Wang, P.-F. Yan, J.-W. Sun, G.-M. Li, Synth. Met. 221 (2016) 319–325.
- [140] Y.-X. Chi, W.-Y. Niu, J. Jin, Inorg. Chim. Acta 362 (2009) 3821–3828.

# Résumés

## الملخص

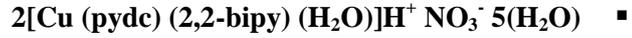
الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة يعتمد على التحضير باستعمال طريقة المحاليل الكيميائية و طريقة التمييه الحراري، الدراسة البنيوية، و الإشعاعية الضوئية بالإضافة الى الفحص البيولوجي للمركبات المعقدة النحاسية و سلسلة من اللانثانيدات باستعمال ثلاث مخالب بروابط N-Hétérocyclique : l'acide dipicolinique (H<sub>2</sub>pydc)، l'acide chélidamique (H<sub>2</sub>Chel) و l'acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique (H<sub>2</sub>bic)

في هذا السياق تمكنا من تحضير باستعمال طريقة التمييه الحراري سلسلة متماثلة البنية من ستة بوليمرات أحادية الأبعاد على أساس جمع أيونات اللانثانيد و مخلب حمض 1H-benzimidazole-5-carboxylique (H<sub>2</sub>bic)

ذات الصيغ الإجمالية:



في حين أن أربعة مركبات جديدة معقدة أحادية النوى مع معدن النحاس (II) باستعمال حمضي dipicolinique و chélidamique تم الحصول عليهم باستعمال طريقة المحاليل الكيميائية ذات الصيغ الإجمالية:



الدراسة البنيوية و الفيزيوكيميائية للسلسلة المكونة من ستة بوليمرات أنجزت باستعمال عدة تقنيات مثل: مطياف الأشعة تحت الحمراء، الأشعة السينية x ، تحليل العناصر، تحليل أسطح هيرشفيلد و التحليل الحراري و قياس الخواص الإشعاعية الضوئية في الحالة الصلبة لاثنتين من البوليمرات ذات الأيونات Nd<sup>+3</sup> أو Eu<sup>+3</sup> و التي كشفت أن التفاعلات القوية بين أقرب أيونات Eu (III) و Nd (III) لكل بوليمر أدت إلى عائد كمي منخفض الانبعاثات.

تم تشخيص الاربع مركبات المعقدة بواسطة مطياف الاشعة تحت الحمراء والاشعة السينية x. كما كشفت القياسات الضوئية في الحالة السائلة أن كل المركبات تظهر خاصية الاضاءة القوية في الضوء الأزرق، الأصفر، الأحمر والأخضر والتي تتوافق مع تفاعل نقل الشحنة ( $\pi-\pi^*$ )

كشف الفحص البيولوجي للمركب الأول والثاني على التوالي الخاص بحمض dipicolinique على أنهما يظهران نشاطا مضادا للبكتيريا قويا ومتوسطا.

تم قياس نشاط إنزيم ألفا أميلاز للمركب (I) وتبين أنه ذو نشاط قوي عند مقارنته بنشاط الكاربوز المرجعي. بالنسبة للنشاط المضادة للأكسدة للمركبين تبين أنهما لم يظهر أي نشاط.

**الكلمات المفتاحية:** مخالب الكربوكسيل، إنكسار الأشعة السينية ، الخصائص الضوئية ، أيونات اللانثانيد ، الخصائص البيولوجية ، النحاس(II)

## Abstract

The main objective of this thesis is based on the synthesis by hydrothermal and soft means, the structural study by X-ray diffraction on single crystal and/or on crystalline powder as well as the study of biological properties and/or luminescence, using three N-Heterocyclic carboxylate ligands namely: 1H-benzimidazole-5-carboxylic acid, dipicolinic acid and chelidamic acid as well as the two co-ligands 2,2-bipyridine and 1,10-phenantroline.

During our research work we were able to isolate ten new coordination complexes, including six isostructural and one-dimensional polymers based on 1H-benzimidazole-5-carboxylic acid (H2bic) and six lanthanides (III): Lanthanum (Ln), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), samarium, (Sm), europium (Eu) and gadolinium (Gd); and four mononuclears based on copper (II) and dipicolinic acid (H2pydc) and chelidamic acid (H2Chel).

- **[Ln(III) (Hbic)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (Ln(III) : La, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd)**
- **[Cu (Hpydc) (2,2-bipy) (H<sub>2</sub>O)] (H<sub>2</sub>O) (NO<sub>3</sub>)**
- **2[Cu (pydc) (2,2-bipy) (H<sub>2</sub>O)]H<sup>+</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 5(H<sub>2</sub>O)**
- **[Cu (HChel) (1,10-phen) (Cl)](DMF)**
- **[Cu(HChel)(2,2-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (HChel)<sup>-</sup> .**

The structural study which was reinforced by the Hirshfeld surface analysis, and the physico-chemical properties for the series of the six coordination polymers were carried out using several techniques such as X-ray powder and single crystal diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis, thermal analysis and solid state luminescence measurements of the two polymers based on Eu(III) and Nd(III) ions. The latter revealed that the transitions are of the 4f → 4f type typical of europium (III) and neodymium (III) and that the strong interactions between the closest ions in the dinuclear units of each polymer, led to a quantum yield of low emission and limited multiphonon relaxation processes, respectively for the europium- and neodymium-based polymer.

The four copper (II) coordination complexes were characterized by infrared spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. The structural study was also reinforced by the analysis of the Hirshfeld surface. Liquid-state fluorescence measurements revealed that these complexes exhibit a strong emission that may come from an LMTC or MLTC type charge transition between the ligand and the cupric ions

The biological properties of dipicolinic acid and the two corresponding complexes have been evaluated. This study revealed that the complexation improved the antibacterial activity which turns out to be strong and/or moderate. The evaluation of the Alpha-Amylase enzymatic activity of the first complex based on dipicolinic acid showed a strong inhibitory activity than the reference compound acarbose, with a low IC<sub>50</sub> value.

**Keywords:** Carboxylates, XRD, luminescence, biological properties, lanthanides, Copper (II).

## Résumé

Au cours de nos travaux de recherche nous avons pu isoler dix nouveaux complexes de coordinations, dont six polymères iso structuraux et unidimensionnels à base de l'acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique (H<sub>2</sub>bic) et de six lanthanides (III): lanthane (Ln), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), samarium, (Sm), europium (Eu) et gadolinium (Gd); et quatre mononucléaires à base du cuivre (II) et de l'acide dipicolinique (H<sub>2</sub>pydc) et l'acide chélidamique (H<sub>2</sub>Chel).

- [Ln(III) (Hbic)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (Ln(III) : La, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd)
- [Cu (Hpydc) (2,2-bipy) (H<sub>2</sub>O)] (H<sub>2</sub>O) (NO<sub>3</sub>)
- 2[Cu (pydc) (2,2-bipy) (H<sub>2</sub>O)]H<sup>+</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 5(H<sub>2</sub>O)
- [Cu (HChel) (1,10-phen) (Cl)](DMF)
- [Cu(HChel)(2,2-bipy)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (HChel)<sup>-</sup>.

L'étude structurale qui a été renforcé par l'analyse de la surface Hirshfeld, et les propriétés physico-chimiques pour la série des six polymères de coordination ont été réalisées en utilisant plusieurs techniques telles que la diffraction des rayons X sur poudre et monocristal, la spectroscopie infrarouge, l'analyse élémentaire, l'analyse thermique et les mesures de la luminescence à l'état solide des deux polymères à base des ions Eu (III) et Nd (III). Cette dernière a révélé que les transitions sont de type 4f → 4f typiques d'euporium (III) et néodym (III) et que les fortes interactions entre ions les plus proches dans les unités dinucléaire de chaque polymère, ont conduits à un rendement quantique d'émission faible et à des processus de relaxation multiphonon limités, respectivement pour le polymère à base d'euporium et de néodyme.

Les quatre complexes de coordination à base du cuivre (II) ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, et la diffraction des rayons X sur monocristal. L'étude structurale a été aussi renforcé par l'analyse de la surface Hirshfeld. Les mesures de la luminescence à l'état liquide a mis en évidence que ces complexes présentent une forte émission qui peut provenir d'une transition de charge de type LMTC ou MLTC entre le ligand et les ions cuivriques.

Les propriétés biologiques de l'acide dipicolinique et des deux complexes correspondants ont été évalué. Cette étude a révélé que la complexation a amélioré l'activité antibactérienne qui s'avère forte et/ou modérée. L'évaluation de l'activité enzymatique Alpha-Amylase du premier complexe à base de l'acide dipicolinique a montré une forte activité inhibitrice que le composé de référence l'acarbose, avec une faible valeur de l'IC<sub>50</sub>.

**Mots clés :** Carboxylates, DRX, luminescence, propriétés biologiques, lanthanides, cuivre (II).