



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Constantine 1  
Faculté des Sciences exactes  
Département de Chimie

N° d'ordre : 03/D3C/2022  
Série : 02/CH/2022

## THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de doctorat LMD en chimie inorganique

Par :

**M<sup>elle</sup>. Imane HABILA**

Intitulée

**Synthèse, caractérisation structurale et activité  
biologique des complexes de coordination à base de  
Sulfaméthoxazole**

Devant la commission d'examen :

**Hocine MERAZIG**

Président

Professeur à l'Université des frères Mentouri - Constantine 1

**Sofiane BOUACIDA**

Rapporteur

Professeur à l'Université Larbi Ben M'Hidi - Oum El Bouaghi

**Fatima Zohra SEBIHI**

Examinatrice

MCA à l'Université d'Abbes Laghrour - Khenchela

**Karim BOUCHOUIT**

Examineur

Professeur à l'École normale supérieure de Constantine

**Chaouki BOUDAREN**

Examineur

Professeur à l'Université des frères Mentouri - Constantine 1

**M'hamed BOUDRAA**

Invité

Professeur à l'Université des frères Mentouri - Constantine 1

**Soutenue le 23/02/2022**

# Dédicaces

*À l'homme de ma vie, mon ange gardien et mon fidèle compagnon dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse, que dieu réunisse ton chemin et te protège, à toi mon père ;*

*À mon exemple éternel, le symbole de dévouement par excellence et la source de tendresse. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur ; à toi ma mère ;*

*J'espère que vous trouverez ici le fruit de vos nombreux sacrifices.*

*Je vous aime.*

*À la lumière de ma vie et la prunelle de mes yeux, ma précieuse grand-mère ;*

*Que dieu t'assiste, Je t'aime ;*

*À mes adorables Sœurs : Maissane, Rihem, Nour, Lina et Souha,*

*Que dieu vous bénisse ;*

*À mes collègues ;*

*À mes amis (es) ;*

*Je vous dédie à tous, la joie de la réussite...*

# Remerciements

*Avant toute chose, je tiens à remercier Allah le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience durant ces longues années d'étude.*

*Ce travail a été réalisé à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale, CHEMS Université de Frères MENTOURI Constantine 1, Constantine, Algérie.*

*Je veux remercier profondément Monsieur **M'hammed BOUDRAA**, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour m'avoir proposé ce sujet, Merci pour votre gentillesse et pour la confiance que vous m'avez accordée.*

*Mes plus vifs remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, Monsieur **Sofiane BOUACIDA**, Professeur à l'Université Larbi BEN M'HIDI d'Oum El Bouaghi, pour m'avoir accompagné et dirigé avec une grande attention tout au long de ce travail. Merci pour votre méticulosité, votre disponibilité et vos précieux conseils ;*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **Hocine MERAZIG**, Professeur à l'université de Constantine 1 et directeur de l'unité de recherche CHEMS, pour m'avoir honoré par la présidence du jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les membres du jury : Madame **Fatima Zohra SEBIHI**, MCA à l'Université d'Abbes Laghrour – Khenchela, Monsieur **Karim BOUCHOUI**, Professeur à l'École normale supérieure de Constantine et Monsieur **Chaouki BOUDAREN**, Professeur à l'Université des frères Mentouri - Constantine 1, pour avoir accepté de juger ce travail. Merci pour le temps que vous m'avez accordé, ainsi que pour les remarques que j'accepterais avec humilité.*

*Un remerciement particulier et sincère à Madame **Mouna SAOUDI**, maître de conférences, laboratoire de Biologie Moléculaire et Cellulaire à l'Université de Constantine 1, pour sa gentillesse, son soutien moral, ses encouragements et tous ses efforts fournis, vous avez été toujours présente.*

*Je voudrais adresser ma vive reconnaissance à Monsieur **Redouane LEMOUI**, maître de conférences à l'École normale supérieure de Constantine, pour sa précieuse assistance, et ses conseils fructueux pour la réalisation de ce modeste travail.*

*Je souhaite exprimer ma gratitude à Monsieur **Mohamed Larbi MEDJROUBI**, MAA à l'université Frères Mentouri - Constantine 1, pour sa présence et sa précieuse aide quant à la réalisation des analyses complémentaires de mes produits.*

*Je tiens à remercier également Madame **Noudjoud HAMDOUNI**, Maître de conférence université Frères Mentouri, Constantine 1 pour son assistance et essentiellement la réalisation de la spectroscopie infra-rouge.*

*Je tiens à remercier Madame **Fadila BERRAH**, Professeur à l'Université Larbi BEN M'HIDI, Oum El Bouaghi, pour avoir effectué l'étude théorique.*

*Mes remerciements vont pareillement à Monsieur **Belkacem BENMERAD**, Professeur à l'Université de Bejaia, pour avoir effectué les analyses thermiques.*

*Je remercie très chaleureusement et exprime ma profonde gratitude à la plus chère **Pr. Fatima-Zohra Guechi**, symbole de la bonté par excellence. Merci pour votre gentillesse, votre générosité et vos précieux conseils, que dieu vous préserve.*

*J'adresse surtout, mes plus vifs et sincères remerciements pour ma meilleure amie **Rawiya DRIDI**, pour m'avoir toujours épaulée dans les moments difficiles, encouragée et supportée.*

*Mes sentiments de reconnaissance et mes remerciements vont à toute personne qui a participé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.*

*J'aimerais adresser finalement une pensée particulière à toute ma petite famille et en particulier mes parents qui m'ont toujours aidé, soutenus et encouragés tout au long de mes études, tous les mots ne suffisent pas pour vous exprimer ma gratitude et la chance que j'ai de vous avoir à mes côtés.*

## *Table des matières*

Introduction générale : .....	1
Références : .....	4

### **Chapitre I : Généralités et techniques expérimentales**

<b>I. Introduction :.....</b>	<b>6</b>
<b>II. La chimie de coordination :.....</b>	<b>8</b>
II.1 Géométrie de coordination : .....	9
II.2 Composés de coordination des métaux de transitions :.....	10
<b>III. La chimie des sulfonamides :.....</b>	<b>11</b>
<b>IV. Intérêts et applications des complexes avec des ligands dérivés du sulfamide :.....</b>	<b>12</b>
<b>V. Le sulfaméthoxazole (SMX) :.....</b>	<b>16</b>
<b>VI. Méthodes de caractérisation : .....</b>	<b>19</b>
VI.1 Étude structurale :.....	19
VI.1.1 Étude par diffraction des rayons X sur monocristal :.....	19
VI.1.2 Étude par diffraction des rayons X sur poudre :.....	20
VI.2 Étude spectrale :.....	20
VI.2.1 Spectroscopie infra-rouge (IR) :.....	21
VI.2.2 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : .....	21
VI.2.3 Spectroscopie UV-visible :.....	21
VI.3 Analyse thermique TG : .....	22
VI.4 Étude qualitative et quantitative des interactions moléculaires :.....	22
VI.4.1 La théorie des graphes :.....	22
VI.4.2 Analyse de surface d'Hirshfeld :.....	23
VI.5 Calcul théorique (DFT) : .....	24
Références .....	25

### **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des composés à base de zinc**

<b>I. Introduction :.....</b>	<b>31</b>
<b>II. Le complexe <math>Zn(C_{10}H_{12}N_3O_3S)Cl_3</math>, (I) :.....</b>	<b>31</b>
II.1 Mode opératoire :.....	31
II.2 Analyses spectrales :.....	31
II.2.1 Spectroscopie infra-rouge IR : .....	31
II.2.2 Spectroscopie UV-visible :.....	33
II.2.3 Analyse par spectroscopie RMN $^1H$ et $^{13}C$ :.....	36
II.3 Analyse structurale :.....	38
II.3.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :...38	
II.3.2 Description de la structure : .....	40
II.3.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe :.....	41

II.3.4	Diffraction des rayons X sur poudre : .....	47
II.4	Analyse thermogravimétrique (TG) : .....	47
II.5	Étude de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) du complexe (I) : .....	48
<b>III.</b>	<b>Le complexe <math>Zn[(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2.(H_2O)_2]</math>, (II) : .....</b>	<b>53</b>
III.1	Mode opératoire : .....	53
III.2	Analyse spectrale : .....	53
III.2.1	Spectroscopie infra-rouge IR : .....	53
III.2.2	Spectroscopie UV-visible : .....	55
III.2.3	Analyse par spectroscopie RMN $^1H$ et $^{13}C$ : .....	57
III.3	Analyse structurale : .....	59
III.3.1	Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal : ..	59
III.3.2	Description de la structure : .....	61
III.3.3	Les liaisons hydrogène dans le complexe : .....	63
III.3.4	Diffraction des rayons X sur poudre : .....	68
III.4	Analyse thermogravimétrique (TG) : .....	69
III.5	Étude de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) du complexe (II) : .....	70
<b>IV.</b>	<b>Conclusion : .....</b>	<b>74</b>
	Références .....	75

## **Chapitre III : Synthèse et caractérisation des composés à base de cuivre et d'argent**

<b>I.</b>	<b>Introduction : .....</b>	<b>78</b>
<b>II.</b>	<b>Le composé <math>[Cu_2(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_4.(H_2O)_5.(CH_3O)_2]</math>, (III) : .....</b>	<b>78</b>
II.1	Mode opératoire : .....	78
II.2	Analyse spectrale : .....	78
II.2.1	Spectroscopie infra-rouge IR : .....	78
II.2.2	Spectroscopie UV-visible : .....	80
II.3	Analyse structurale : .....	80
II.3.1	Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal : ..	80
II.3.2	Description de la structure : .....	81
II.3.3	Les liaisons hydrogène dans le complexe : .....	84
II.3.4	Diffraction des rayons X sur poudre : .....	91
II.4	Analyse thermogravimétrique (TG) : .....	91
<b>III.</b>	<b>Le complexe <math>[Ag(C_{10}H_{10}N_3O_3S)]_n</math>, (IV) : .....</b>	<b>93</b>
III.1	Mode opératoire : .....	93
III.2	Analyse par spectroscopie infra-rouge IR : .....	93
III.3	Analyse structurale : .....	95
III.3.1	Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal : ..	95
III.3.2	Description de la structure : .....	97
III.3.3	Les liaisons hydrogène dans le complexe : .....	99
<b>IV.</b>	<b>Conclusion : .....</b>	<b>106</b>
	Références .....	107

## Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des composés à base de cobalt

<b>I. Introduction :</b> .....	<b>110</b>
<b>II. Le composé <math>[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]</math>, (V) :</b> .....	<b>110</b>
II.1 Mode opératoire :.....	110
II.2 Analyse structurale :.....	110
II.2.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	110
II.2.2 Description de la structure : .....	112
II.2.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe : .....	114
<b>III. Le composé <math>[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]_n</math>, (VI):</b> .....	<b>120</b>
III.1 Mode opératoire :.....	120
III.2 Analyse structurale :.....	120
III.2.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	120
III.2.2 Description de la structure : .....	121
III.2.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe : .....	124
<b>IV. Conclusion :</b> .....	<b>131</b>
Références .....	132

## Chapitre V : Activités biologiques

<b>I. Introduction :</b> .....	<b>134</b>
<b>II. Matériels et produits utilisés :</b> .....	<b>135</b>
<b>III. Support biologique (Souches microbiennes utilisées) :</b> .....	<b>136</b>
<b>IV. Méthode de diffusion en milieu gélosé (méthode de puits) :</b> .....	<b>136</b>
<b>V. Préparation des souches microbiennes :</b> .....	<b>137</b>
V.1 Préparation de la suspension bactérienne : Inoculum bactérienne : .....	137
V.2 Préparation de la suspension fongique : Inoculum fongique : .....	137
<b>VI. Résultats et interprétation :</b> .....	<b>137</b>
VI.1 Le composé $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})\text{Cl}_3$ , (I):.....	137
VI.2 Le composé $\text{Zn}[(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ , (II):.....	139
VI.3 Le composé $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2]$ , (III): .....	141
<b>VII. Étude comparative :</b> .....	<b>143</b>
<b>VIII. Conclusion :</b> .....	<b>145</b>
Références .....	146
<b>Conclusion générale :</b> .....	<b>148</b>
<b>Annexes :</b> .....	<b>151</b>
<b>Publications :</b> .....	<b>199</b>
<b>Résumés :</b> .....	<b>211</b>
<b>Références :</b> .....	<b>214</b>

## Liste des figures :

### Chapitre I

<b>Figure I.1 :</b> Structures de la sulfanilamide (a) et PABA (b). .....	6
<b>Figure I.2 :</b> Substitutions sur fonction sulfonamide et amine primaire aromatique, ( <b>R1</b> et <b>R4</b> substituants variables aliphatiques ou hétérocycliques). .....	8
<b>Figure I.3 :</b> Modes de coordination des sulfamides, <b>M</b> : ion métallique ; <b>R</b> : alkyle ; <b>R'</b> : groupement aromatique ou alkyle. ....	11
<b>Figure I.4 :</b> Ortep de la structure du sulfaméthoxazole (SMX). ....	16

### Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Spectre IR expérimental du ligand (SMX) .....	31
<b>Figure II.2.</b> Spectres IR expérimental et calculé du composé (I) .....	32
<b>Figure II.3.</b> Spectres UV expérimentale et calculé du composé (I) .....	34
<b>Figure II.4.</b> Principales OM impliquées dans les transitions électroniques du complexe (I) .....	35
<b>Figure II.5.</b> Ortep de l'unité asymétrique du complexe (I). ....	36
<b>Figure II.6.</b> Environnement de Zn dans le complexe (I). ....	40
<b>Figure II.7.</b> Empilement du complexe (I) sur le plan (ab). ....	41
<b>Figure II.8</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (I). ....	41
<b>Figure II.9.</b> Les chaînes $C_1^1(12)$ dans le composé (I) .....	43
<b>Figure II.10.</b> Modèles de motifs de type R du graphe des liaisons hydrogène dans la structure (I) .....	43
<b>Figure II.11.</b> Les motifs $S_1^1(6)$ (intramoléculaire) dans la structure (I) .....	44
<b>Figure II.12.</b> Interactions $\pi \dots \pi$ dans la structure (I). ....	44
<b>Figure II.13.</b> Surface Hirshfeld en mode $d_{norm}$ du composé (I). ....	45
<b>Figure II.14.</b> Surface d'Hirshfeld ( <i>shape index</i> ) du complexe (I) .....	46
<b>Figure II.15.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles (a) et Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld (b) du composé I. ....	46
<b>Figure II.16.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et simulé pour le composé (I)....	47
<b>Figure II.17.</b> Courbe ATG du complexe (I). ....	48
<b>Figure II.18.</b> Géométrie moléculaire de la molécule optimisée au niveau mPW1PW91/ TZVP .....	49
<b>Figure II.19.</b> Mulliken et charges atomiques naturelles du complexe (I) : (a) pour les atomes différents de l'hydrogène, (b) pour les atomes d'hydrogène. ....	49
<b>Figure II.20.</b> Densité totale cartographiée avec la surface de potentiel électrostatique du complexe (I).....	51
<b>Figure II.21.</b> Spectres IR expérimental et calculé du composé (II) .....	55
<b>Figure II.22.</b> Spectre d'absorption UV du complexe élaboré .....	55
<b>Figure II.23.</b> Spectres électroniques expérimental et calculé du composé (II). ....	56
<b>Figure II.24.</b> Principales OM impliquées dans les transitions électroniques du complexe (II) .....	57
<b>Figure II.25.</b> Ortep de l'unité asymétrique du complexe (II). ....	58
<b>Figure II.26.</b> Environnement de Zn dans le complexe (II). ....	61
<b>Figure II.27.</b> Projection de la structure selon le plan (b, c) .....	62
<b>Figure II.28.</b> Projection de la structure sur le plan (001) .....	62
<b>Figure II.29.</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (II). ....	63
<b>Figure II.30.</b> Le cycle $R_2^2(10)$ dans la structure (II) .....	64
<b>Figure II.31.</b> La chaîne $C_1^1(8)$ dans le composé (II) .....	64
<b>Figure II.32.</b> Exemples de motifs $S_1^1(6)$ (intramoléculaire) dans la structure (II) .....	65
<b>Figure II.33.</b> Interactions $\pi \dots \pi$ dans la structure (II). ....	65

<b>Figure II.34.</b> Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe (II) .....	66
<b>Figure II.35.</b> Surface Hirshfeld en mode $d_{norm}$ du composé (II) .....	66
<b>Figure II.36.</b> Surface d'Hirshfeld (shape index) du complexe (II) .....	67
<b>Figure II.37.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles <b>(a)</b> et Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld <b>(b)</b> du composé II. ....	68
<b>Figure II.38.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et simulé pour le composé (II) ..	69
<b>Figure II.39.</b> Courbe ATG du complexe (II) .....	70
<b>Figure II.40.</b> Géométrie moléculaire de la molécule optimisée obtenu à partir des données DRX <b>(a)</b> , optimisé au niveau mPW1PW91/ TZVP <b>(b)</b> .....	70
<b>Figure II.41.</b> Mulliken et charges atomiques naturelles du complexe (II) : <b>(a)</b> pour les atomes différents de l'hydrogène et du carbone, <b>(b)</b> pour les atomes de carbone, <b>(c)</b> pour les atomes d'hydrogène.....	71
<b>Figure II.42.</b> Densité totale cartographiée avec la surface de potentiel électrostatique du complexe (II).....	73

### Chapitre III

<b>Figure III.1.</b> Spectre IR expérimentale du composé (III) .....	79
<b>Figure III.2.</b> Spectre d'absorption UV du complexe (III) .....	80
<b>Figure III.3.</b> L'unité asymétrique du composé (III) .....	82
<b>Figure III.4. (a)</b> : Environnement de l'atome Cu1, <b>(b)</b> : Longueurs de liaison dans l'octaèdre .....	83
<b>Figure III.5. (a)</b> : Environnement de l'atome Cu2, <b>(b)</b> : Longueurs de liaison dans le polyèdre de coordination .....	83
<b>Figure III.6.</b> Projection de la structure suivant le plan (b, c) .....	84
<b>Figure III.7.</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (III) .....	84
<b>Figure III.8.</b> Les Interactions intramoléculaire (N-H...O, C-H...O et O-H...O) dans le complexe (III).....	86
<b>Figure III.9.</b> Exemples de chaînes finies dans le complexe (III).....	86
<b>Figure III.10.</b> Exemples de motifs infinis présentés dans le complexe (III).....	87
<b>Figure III.11.</b> Interaction de type O-H... $\pi$ dans le complexe (III) .....	88
<b>Figure III.12.</b> Surface Hirshfeld en mode $d_{norm}$ du composé (III) .....	89
<b>Figure III.13.</b> Surface d'Hirshfeld (shape index) du complexe (III) .....	89
<b>Figure III.14.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (III) .....	90
<b>Figure III.15.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles <b>(a-e)</b> , Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld <b>(f)</b> du composé <b>(III)</b> .....	90
<b>Figure III.16.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et simulé pour le composé <b>(III)</b> .....	91
<b>Figure III.17.</b> Courbe ATG du complexe <b>(III)</b> ) .....	92
<b>Figure III.18.</b> Spectre IR expérimentale du composé (IV) .....	94
<b>Figure III.19.</b> Ortep de l'unité asymétrique du complexe (IV) .....	97
<b>Figure III.20.</b> La chaîne polymérique 1D formée selon l'axe $\vec{a}$ .....	97
<b>Figure III.21. (a)</b> Environnement de l'atome d'argent, <b>(b)</b> Ses distance des liaisons et des angles .....	98
<b>Figure III.22.</b> Projection de la structure selon le plan (b, c) .....	99
<b>Figure III.23.</b> Projection de la structure selon le plan (a, c) .....	99
<b>Figure III.24.</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (IV) .....	100
<b>Figure III.25.</b> Exemples de chaînes $C_1^1(8)$ dans le composé (IV) .....	101
<b>Figure III.26.</b> La chaîne $C_1^1(7)$ dans le composé (IV) .....	101

<b>Figure III.27</b> Le cycle $R_1^1(7)$ formé dans la structure (IV). .....	102
<b>Figure III.28.</b> Représentation des liaisons hydrogène de type C-H...O intramoléculaire. ....	102
<b>Figure III.29.</b> Graphe combiné de type $R_3^3(20)$ . Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté.....	103
<b>Figure III.30.</b> Interactions de type Ag ... $\pi$ dans le polymère (IV) .....	103
<b>Figure III.31.</b> Surface Hirshfeld en mode $d_{norm}$ du composé (IV) .....	104
<b>Figure III.32.</b> Surface d'Hirshfeld ( <i>shape index</i> ) du polymère (IV) .....	104
<b>Figure III.33.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles ( <b>a-f</b> ), Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld ( <b>g</b> ) du composé (IV). .....	105

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1.</b> Ortep de l'unité asymétrique du complexe (V). .....	112
<b>Figure IV.2. (a)</b> : Environnement de l'atome de cobalt ; <b>(b)</b> : Les distances dans le complexe [i : 1-x, -y, 1-z] .....	113
<b>Figure IV.3.</b> Alternance des couches organiques et inorganiques .....	113
<b>Figure IV.4.</b> Le développement des couches avec les tunnels le long de l'axe $\vec{a}$ . .....	114
<b>Figure IV.5.</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (V). .....	114
<b>Figure IV.6.</b> La chaîne $C_1^1(12)$ dans le composé (V). .....	115
<b>Figure IV.7.</b> La chaîne $C_1^1(8)$ dans le composé (V). .....	116
<b>Figure IV.8.</b> La chaîne $C_1^1(8)$ dans le composé (V). .....	116
<b>Figure IV.9.</b> Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaire. ....	117
<b>Figure IV.10.</b> Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe (V) .....	117
<b>Figure IV.11.</b> Surface Hirshfeld en mode $d_{norm}$ du composé (V) .....	118
<b>Figure IV.12.</b> Surface d'Hirshfeld ( <i>shape index</i> ) du complexe (V) .....	118
<b>Figure IV.13.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (V) : tous les contacts intermoléculaires ( <b>a</b> ), contacts H...H ( <b>b</b> ), O...H/H...O ( <b>c</b> ), C...H ( <b>d</b> ), H...N ( <b>e</b> ) et CO...N ( <b>f</b> ) .....	119
<b>Figure IV.14.</b> Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé (V) .....	119
<b>Figure IV.15.</b> Ortep de l'unité asymétrique du complexe (VI). .....	122
<b>Figure IV.16.</b> La chaîne polymérique 2D formée selon le plan (b, c) .....	122
<b>Figure IV.17. (a)</b> Environnement de l'atome de cobalt, (b) les distances dans le complexe, [i : 2-x, -y, 1-z, ii : 2-x, 1/2-y, 3/2-z, iii : x, 1/2-y, -1/2+z] .....	123
<b>Figure IV.18.</b> Projection de la structure(VI) sur le plan (a, c). .....	123
<b>Figure IV.19.</b> Projection de la structure selon le plan (a, b) .....	124
<b>Figure IV.20.</b> Enchaînement des polyèdres formés par l'environnement du cobalt dans le plan (b, c) .....	124
<b>Figure IV.21.</b> Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (VI). .....	125
<b>Figure IV.22.</b> Les interactions intramoléculaires (C-H...O) dans le complexe (VI). .....	126
<b>Figure IV.23.</b> Le cycle $R_1^1(5)$ formé dans la structure (VI) .....	126
<b>Figure IV.24.</b> La chaîne $C_1^1(8)$ dans le composé (VI). Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté .....	126
<b>Figure IV.25.</b> Le cycle $R_1^1(6)$ formé dans la structure .....	127
<b>Figure IV.26.</b> La chaîne $C_1^1(12)$ dans le composé (VI). Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté .....	127
<b>Figure IV.27.</b> Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe (VI). Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté .....	128

<b>Figure IV.28.</b> Surface Hirshfeld en mode $d_{\text{norm}}$ du composé (VI) .....	128
<b>Figure IV.29.</b> Surface d'Hirshfeld (shape index) du complexe (VI) .....	129
<b>Figure IV.30.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (VI) .....	129
<b>Figure IV.31.</b> Empreintes digitales bidimensionnelles (a-e), Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld (f) du composé (VI). .....	130

## Chapitre V

<b>Figure V.1.</b> Activité antibactérienne du composé (I) et du ligand. ....	138
<b>Figure V.2.</b> Activité antifongique du composé (I) et du ligand. ....	139
<b>Figure V.3.</b> Activité antibactérienne du composé (II) et du ligand. ....	140
<b>Figure V.4.</b> Activité antifongique du composé (II) et du ligand. ....	141
<b>Figure V.5.</b> Activité antibactérienne du composé (III) et du ligand. ....	142
<b>Figure V.6.</b> Activité antifongique du composé (III) et du ligand. ....	142

## Liste des tableaux :

### Chapitre I

<b>Tableau I.1.</b> Quelques sulfamides sulfonamido-substitués d'intérêt médical. (le carbone de R indexé par ★ est l'atome lié à N). .....	7
<b>Tableau I.2.</b> Quelques géométries de coordination .....	9
<b>Tableau I.3.</b> Complexes à bases des métaux de transitions et des ligands dérivés du sulfamide. ....	14
<b>Tableau I.4.</b> Complexes à bases de SMX et les métaux de transitions. ....	17

### Chapitre II

<b>Tableau II.1.</b> Données spectroscopiques –Spectres IR expérimentales et calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) du composé (I).....	33
<b>Tableau II.2.</b> Caractéristiques des transitions électroniques expérimentales et calculées (longueur d'onde ( $\lambda$ ), force d'oscillateur (f), énergies d'excitation et apport majeur) et leurs attributions pour le composé (I). .....	35
<b>Tableau II.3.</b> Données spectrales RMN $^1\text{H}$ (ppm) du ligand et du complexe (I). ....	17
<b>Tableau II.4.</b> Données spectrales RMN $^{13}\text{C}$ (ppm) du ligand et du complexe (I). ....	17
<b>Tableau II.5.</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (I). .....	39
<b>Tableau II.6.</b> Les liaisons hydrogènes dans le composé (I). ....	42
<b>Tableau II.7.</b> Analyse NBO donneur-accepteur du complexe (I) .....	50
<b>Tableau II.8.</b> Les énergies calculées des OMF et le descripteur moléculaire du complexe (I) au niveau mPW1PW91/TZVP. ....	52
<b>Tableau II.9.</b> Données spectroscopiques –Spectres IR du ligand et du complexe élaboré. ....	50
<b>Tableau II.10.</b> Caractéristiques des transitions électroniques expérimentales et calculées (longueur d'onde ( $\lambda$ ), force d'oscillateur (f), énergies d'excitation et apport majeur) et leurs attributions pour le composé (II).....	57
<b>Tableau II.11.</b> Données spectrales RMN $^1\text{H}$ (ppm) du ligand et du complexe (II). ....	59
<b>Tableau II.12.</b> Données spectrales RMN $^{13}\text{C}$ (ppm) du ligand et du complexe (II). ....	59
<b>Tableau II.13.</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (II). .....	60
<b>Tableau II.14.</b> Les liaisons hydrogène dans le composé (II) .....	63
<b>Tableau II.15.</b> Interaction de type C-H... $\pi$ dans le complexe (II) .....	66
<b>Tableau II.16.</b> Analyse NBO donneur-accepteur du complexe (II) .....	72

### Chapitre III

<b>Tableau III.1.</b> Données spectroscopiques –Spectres IR du ligand et du complexe élaboré. ....	79
<b>Tableau III.2.</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (III). .....	81
<b>Tableau III.3.</b> Les liaisons hydrogène dans le composé (III) .....	85
<b>Tableau III.4.</b> Interaction de type O-H... $\pi$ dans le complexe (III) .....	88
<b>Tableau III.5.</b> Données spectroscopiques –Spectres IR du ligand et du complexe élaboré .....	94
<b>Tableau III.6.</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (IV) .....	96

<b>Tableau III.7.</b> Les liaisons hydrogène dans le composé (IV) .....	100
---	-----

## Chapitre IV

<b>Tableau IV.1.</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (V) .....	111
<b>Tableau IV.2.</b> Les liaisons hydrogène dans le composé (V) .....	115
<b>Tableau IV.3.</b> Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe (V) .....	117
<b>Tableau IV.4.</b> Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (VI) .....	121
<b>Tableau IV.5.</b> Les liaisons hydrogène dans le composé (VI) .....	125
<b>Tableau IV.6.</b> Interactions de type C-H... $\pi$ dans le complexe (VI) .....	128

## Chapitre V

<b>Tableau V.1.</b> Activité antibactérienne du composé (I) et du ligand .....	138
<b>Tableau V.2.</b> Activité antifongique du composé (I) et du ligand .....	138
<b>Tableau V.3.</b> Activité antibactérienne du composé (II) et du ligand .....	140
<b>Tableau V.4.</b> Activité antifongique du composé (II) et du ligand .....	140
<b>Tableau V.5.</b> Activité antifongique du composé (III) et du ligand .....	141
<b>Tableau V.6.</b> Activité antifongique du composé (III) et du ligand .....	142

# Introduction générale

## Introduction générale

La chimie de coordination est un domaine qui ne cesse de se développer et reste à ce jour un domaine d'investigation considérable, elle a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières décennies [1, 2].

Au sens large, elle est axée sur la compréhension des relations entre l'arrangement des atomes, ions ou molécules renfermés dans la matière et ses propriétés chimiques et physiques, et elle a connu un développement spectaculaire du fait de ses nombreuses applications en catalyse, environnement, biologie et dans l'industrie pharmaceutique.

Par cette désignation, de nombreuses disciplines communes telles que la chimie des polymères, la chimie de l'état solide et la chimie de surface seraient toutes placées dans le champ d'application de la chimie des matériaux.

Par ailleurs, les composés de coordination sont sujets de nombreuses applications prometteuses dans divers domaines de la chimie moderne. En chimie inorganique, un complexe de coordination est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un ion central **M** autour duquel sont répartis (chimiquement liés) soit des molécules neutres, soit des ions, soit les deux en même temps. Les espèces liées à **M** sont appelés coordinats ou ligand [3].

Aujourd'hui, un intérêt considérable a été porté aux complexes avec les ligands hétérocycles possédant des sites donneurs comme N, O et S tels que les amines, les imines, les imidazoles, les pyridines, les sulfamides .... Ces ligands présentent une cavité suffisamment riche en électrons pour accueillir des ions métalliques [4,5].

Durant ces deux dernières décennies, l'étude à l'état solide ainsi que la résolution structurale des complexes des ligands dérivés benzoxazole, imidazole et sulfamide avec les métaux de transition a donné lieu à de nombreux travaux ; les résultats rapportés ont montré que ces complexes présentent une vaste activité biologique [6, 7].

Les dérivées de la sulfanilamide ont reçu beaucoup d'attention en raison qu'elles ont été les premiers agents chimio-thérapeutiques efficaces à être largement utilisés pour le traitement des infections bactériennes chez l'homme. Elles ont un large spectre d'activité antimicrobienne contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif. Leur découverte en 1932 a été la profonde révolution de la chimie médicinale [8].

Les molécules à base de sulfamides sont d'une grande importance dans la préparation de divers composés biologiquement actifs. Ces ligands constituent une classe intéressante d'agents chélatants capables de coordonner les ions métalliques en donnant des complexes qui peuvent servir de modèles dans l'industrie pharmaceutique et la biologie humaine.

L'invention des sulfamides a déclenché la découverte d'autres membres antibactériens dérivés, tels que le sulfaméthoxazole (SMX), la sulfadiméthoxine, la sulfadiazine etc. En 2008, *Cohan* et *Supuran* ont synthétisés des complexes de Co(II), de Cu(II), de Ni(II) et de Zn(II) à base de sulfamides et ils ont évalués leur activité biologique. Les résultats obtenus montrent que les complexes sont plus efficaces que le ligand libre [9].

Également, la littérature a mentionné que l'activité antimicrobienne des sulfamides est souvent renforcée par la complexation avec des ions métalliques, ce qui est en concordance avec l'importance bien connue des ions métalliques dans les systèmes biologiques [10]. C'est pour cela que la synthèse des complexes métalliques à base des sulfamides se poursuit aujourd'hui.

Dans ce contexte, la chimie de coordination est un outil intéressant dans le développement des stratégies de développer des alternatives et de nouveaux agents antimicrobiens avec la possibilité d'associer un métal aux vertus antiseptiques à des molécules organiques antibiotiques ou antimicrobiennes de façon générale.

A cet effet, l'objectif du présent travail vise à concevoir de nouveaux complexes antimicrobiens par les méthodes de la chimie de coordination. Pour ce faire, nous avons utilisé le sulfaméthoxazole « **Figure 1** », un antibiotique membre de la famille de la sulfonamide avec les ions de cuivre, de zinc, d'argent et de cobalt comme centres métalliques principaux.

Outre l'introduction et la conclusion générale, l'exposition de nos résultats est organisée selon le plan suivant :

**Chapitre I :** Constitue une mise au point sur la chimie de cette famille de composés, l'utilisation des métaux de transition et ses complexes de coordination avec les ligands sulfamides, la chimie des sulfonamides et l'intérêt des complexes avec des ligands dérivés de la sulfamide, suivi par un rappel sur toutes les techniques expérimentales utilisées, ainsi, un résumé concernant les calculs théoriques qui sera abordé à la fin de ce chapitre.

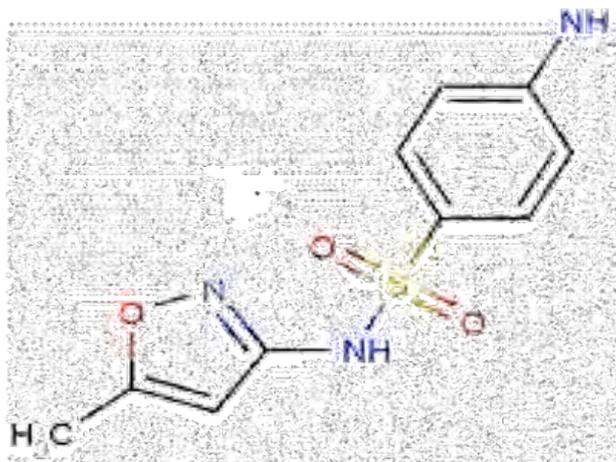
**Chapitre II :** Dédié à la synthèse de deux nouveaux complexes à base de zinc et de sulfaméthoxazole, la détermination structurale par DRX sur monocristal et sur poudre de ces

derniers, les propriétés spectroscopiques, la décomposition thermique, le réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface de Hirshfeld, également, l'étude théorique de ces complexes moyennant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

**Chapitre III et IV :** Vont regrouper la synthèse et la caractérisation des complexes de cuivre(II), de cobalt(II) et d'argent(I), ainsi l'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface de Hirshfeld.

**Chapitre V :** Consacré à l'application biologique comprenant l'étude de l'activité antimicrobienne et antifongique *in vitro* de ligand libre (SMX) avec ses complexes de zinc et de cuivre, ainsi, l'étude du pouvoir inhibiteur de ces derniers comparés avec celui d'un antibiotique approuvé tel que le *Cotrimoxale*.

Une partie de ce travail de thèse à fait l'objet de deux publications internationales de catégorie A. D'autres publications sont en cours de finalisation.



**Figure 1.** Structure de sulfaméthoxazole.

**Références :**

- [1] Persicani, D. (1995). Analysis of leaching behaviour of sludge-applied metals in two field soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 83(1), 1-20.
- [2] McBride, M., Sauve, S., & Hendershot, W. (1997). *European Journal of Soil Science*, 48(2), 337-346.
- [3] COMMEREUC, D. (2003). Catalyse de coordination-Partie 1.
- [4] Cuenot, F., Meyer, M., Espinosa, E., & Guillard, R. (2005). *Inorganic chemistry*, 44(22), 7895-7910.
- [5] Hierso, J. C., Amardeil, R., Bentabet, E., Broussier, R., Gautheron, B., Meunier, P., & Kalck, P. (2003). *Coordination chemistry reviews*, 236(1-2), 143-206.
- [6] Massacesi, M., Devoto, G., Micera, G., Erre, L. S., & Savarino, P. (1986). *Transition Metal Chemistry*, 11(3), 102-106.
- [7] MacDougall, C., & Polk, R. E. (2005). *Clinical microbiology reviews*, 18(4), 638-656.
- [8] Özbek, N., Özdemir, Ü. Ö., Altun, A. F., & Şahin, E. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1196, 707-719.
- [9] Chohan, Z. H., & Supuran, C. T. (2008). *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23(2), 240-251.
- [10] Pontoriero, A., Mosconi, N., Monti, L., Bellú, S., Williams, P. A., Raimondi, M., ... & Rizzotto, M. (2017). *Chemico-biological interactions*, 278, 152-161.

# Chapitre I

## Généralités et techniques expérimentales

## I. Introduction :

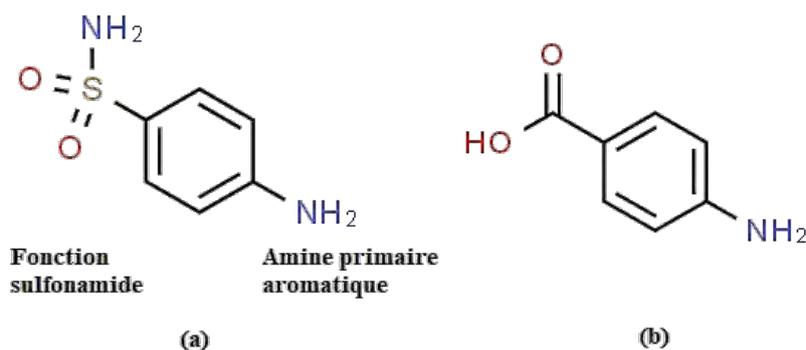
La chimie de coordination avec les composés hétérocycliques contenant de l'azote, du soufre et/ou de l'oxygène comme atomes du ligand a attiré une attention considérable.

La présence des atomes donneurs (N, S, O) à diverses positions dans ces molécules leurs permettent de se comporter comme des ligands multi-dentés et créent aussi des chélates de divers types structuraux avec une large gamme d'ions métalliques ;

Il est connu que ces composés présentent des activités bactéricides, fongicides, herbicides et insecticides, complexés avec des ions métalliques, leur potentiel microbiologique se renforce.

L'intérêt biologique majeur des complexes de ces ligands provient de leur aptitude à concevoir des modèles contenant des métaux qui imitent les systèmes biologiquement actifs [1].

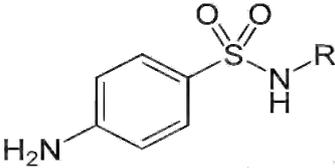
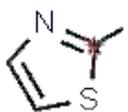
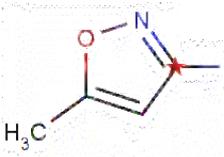
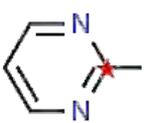
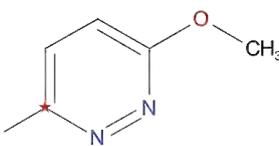
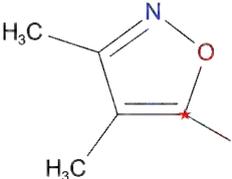
Les sulfamides sont des dérivés de la sulfanilamide (**Figure I.1a**) (para-aminobenzène-sulfonamide), et sont des antibiotiques bactériostatiques qui inhibent la croissance et la reproduction des bactéries sans pour autant les tuer. Ces composés présentent une structure proche de l'acide para-amino-benzoïque (PABA) (**Figure I.1b**). Le PABA est le précurseur de l'acide folique qui est responsable de la synthèse des bases puriques et pyrimidiques indispensables à la synthèse de L'ADN des bactéries. Les sulfamides sont les premiers médicaments efficaces de la chimiothérapie à être utiliser systématiquement pour la prévention et le traitement des infections bactériennes des êtres humains.



**Figure I.1.** Structures de la sulfanilamide (a) et PABA (b).

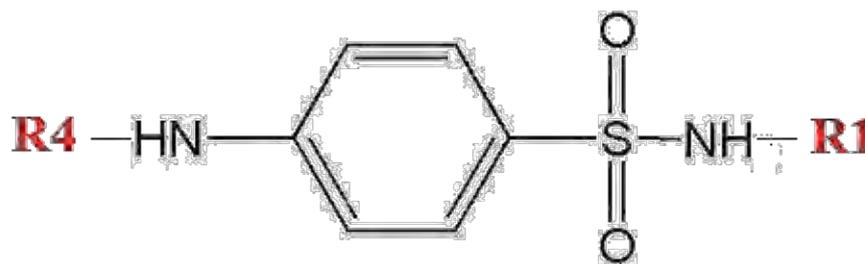
L'amine ou le sulfamide peuvent être substitués par un radical « **R** » qui les différencie (**Tableau I.1**) et qui détermine leur pharmacocinétique et leur classification pratique selon leur durée d'action et/ou leur site d'action [2].

**Tableau I.1.** Quelques sulfamides sulfonamido-substitués d'intérêt médical.  
(le carbone de R indexé par ★ est l'atome lié à N).

		
<b>Radicale</b>		Sulfathiazole
		Sulfaméthoxazole
		Sulfadiazine
		Sulfaméthoxypyridazine
		Sulfafurazol

Selon la nature de la substitution, on distingue deux groupes (**Figure I.2**) :

- Substitution sur le groupe amine en « 4 » : Les sulfamides amino-substitués ;
- Substitution sur le radical sulfonamide en « 1 » (plus fréquent) : Les sulfamides sulfonamido-substitués avec **R4** = H et **R1** peut être : aliphatique (Sulfanilamide), hétérocycle à cinq (5) chaînons (Sulfaméthoxazole) ou hétérocycle à six (6) chaînons (Sulfadiazine).



**Figure I.2.** Substitutions sur fonction sulfonamide et amine primaire aromatique, (**R1** et **R4** substituants variables aliphatiques ou hétérocycliques).

En outre, les sulfanilamides ont été employées avec succès comme agents chimiothérapeutiques efficaces pour la prévention et la guérison des infections bactériennes dans les systèmes biologiques humains [3]. Par ailleurs, les médicaments à base des sulfanilamides et leurs complexes, ont des applications médicamenteuses diurétique [4], anti-glaucome [5] ou des antiépileptiques [6], antifongiques [7], antivirales [8], antitumorale [9] et anti-inflammatoires [10].

La fonction sulfonamide  $-SO_2-NH-$  se trouve dans de nombreux composés biologiquement actifs, qui comprennent des médicaments antimicrobiens, des salurétiques, des inhibiteurs d'anhydrase carbonique, des sulfamides libérant de l'insuline, des agents antithyroïdiens et un certain nombre d'autres activités biologiques [11].

Le sulfaméthoxazole (SMX) est l'un des antibiotiques de la famille des sulfonamides, qui a été largement utilisé pour le traitement de plusieurs types d'infections bactériennes chez l'être humain telles que les infections des voies urinaires, la bronchite et la prostatite. Ce dernier est efficace contre les bactéries à Gram positif et négatif [12].

## II. La chimie de coordination :

La chimie de coordination est essentiellement celle des métaux de transition « bloc *d* ». Elle doit son nom à la nature de la liaison dans les composés formés dite liaison de coordination, liaison dative ou encore liaison donneur-accepteur [13].

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un atome central, généralement métallique (**M**) entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands (**L**). Il se décrit sous la formule chimique :  $[ML_n]^q$  avec :

- (**n**) : le nombre de ligand liée au métal (indice de coordination de **M**) ;
- (**q**) : la charge du complexe.

Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le métal est chargé positivement.

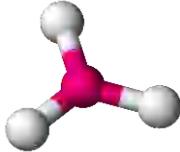
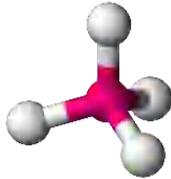
Les propriétés physicochimiques des complexes sont liées au ligand et au centre métallique. Ainsi, suivant le ligand, le même ion peut avoir plusieurs géométries possibles [14, 15], une réactivité différente et une configuration électronique particulière, ce qui permet d'adapter le complexe au gré des nécessités [16].

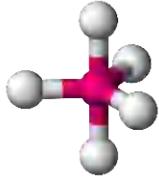
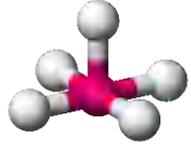
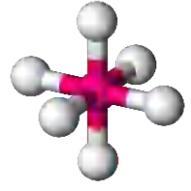
## II.1 Géométrie de coordination :

La grande variété des complexes existants est causée par la variabilité du nombre de liaisons métal-ligands, c'est-à-dire par la coordinence du métal (**Tableau I.2**).

Les coordinences les plus courantes sont quatre (4) et six (6) et on les trouve dans les complexes des éléments de transition [17-19]. Des études structurales montrent que la coordinence peut aller jusqu'au douze (12) ce qui se rencontre rarement parmi les éléments de la 4<sup>ème</sup> période (rayon ionique petit) [20], par contre on la trouve plus souvent parmi les éléments placés plus bas dans la classification périodique avec un rayon ionique plus grand, c'est le cas des lanthanides et des actinides [21, 22].

**Tableau I.2.** Quelques géométries de coordination.

Coordinence	Géométrie	Exemple
2	Linéaire	
3	Triangulaire plane	
4	Tétraédrique (le cas des configurations électroniques $d^5$ et $d^{10}$ )	
	Carrée-plan (le cas des configurations électroniques $d^8$ )	

Coordinance	Géométrie	Exemple
5	Bipyramide trigonale	
	Pyramide à base carrée	
6	Octaédrique	

## II.2 Composés de coordination des métaux de transitions :

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie quotidienne. Ils constituent 90% de la classification périodique des éléments. Leur particularité réside dans leurs orbitales atomiques « *d* » qui leur confèrent certaines propriétés particulières : optique, magnétisme, couleur, conductivité ...etc.

On appelle élément de transition, l'élément dont l'état atomique possède une couche « *d* » (métaux de transition) ou « *f* » (lanthanides, actinides) partiellement remplie [23].

Les éléments de transitions ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison et des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité catalytique et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines).

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales « *d* » incomplètement saturée en électrons. Les cinq orbitales « *d* » se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

Parmi les trois différentes séries de métaux de transition, la première contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence.

Les éléments de transition peuvent présenter plusieurs degrés d'oxydation résultant du départ simultané d'un ou de plusieurs électrons de leur couche périphérique « *d* » incomplète. Ils donnent lieu également à deux types de composés :

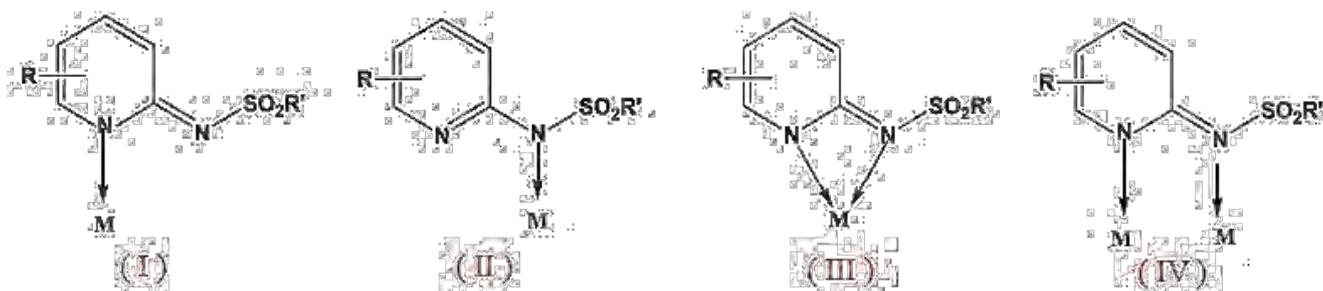
- Normaux comme les oxydes, les halogénures ;
- De coordination appelés complexes.

### III. La chimie des sulfonamides :

Même si l'introduction de nouvelles molécules comme la pénicilline et ses dérivés ou autres antibiotiques modernes ont réduit l'importance des sulfamides, ces derniers restent des convenables ligands permettant d'élaborer de nouveaux complexes à base de métaux de transitions.

L'objectif est donc d'augmenter l'activité du bioligand en introduisant un métal et/ou de combiner les propriétés du ligand à celles de ce dernier. En effet, le cation métallique fait clairement partie de la structure moléculaire et peut donc fortement améliorer l'effet biologique de l'entité organique [24].

Les activités pharmacologiques des dérivés de sulfamides sont bien connues depuis de nombreuses années et la chimie de coordination de ces derniers a subi un développement notable en raison des propriétés intéressantes de ces substances. Ces molécules sont connues pour être des ligands versatiles possédant différents modes de coordination [25]. La littérature a déjà mentionné huit modes de coordination [26] et la (figure I.3) décrit quatre modes les plus communs.



**Figure I.3.** Modes de coordination des sulfamides, **M** : ion métallique ; **R** : alkyle ; **R'** : groupement aromatique ou alkyle.

Par rapport au ligand (SMX) exploré dans cette étude, la fonction amine située en para de la fonction sulfonamide est en revanche difficilement ionisable.

Même si l'azote qui possède un doublet libre peut former des liaisons datives avec les ions métalliques, ce dernier est engagé dans une délocalisation avec le cycle aromatique conduisant à un affaiblissement du pouvoir chélatant. Ainsi, les cas des complexes avec une coordination par la fonction amine sont rarement rencontrés dans la littérature [27].

En se basant sur cette évaluation, de nouveaux domaines de recherche ont été récemment développés et concernent l'utilisation de la structure moléculaire des sulfamides pour l'élaboration des complexes originaux avec l'ajout d'un ion métallique. Cela conduit à certaines espèces originales associant les activités antibactériennes du ligand antibiotique à celles des métaux [28-32].

Généralement, la synthèse des métallo-sulfonamide s'effectue en présence d'une base permettant la déprotonation de la fonction  $-\text{SO}_2\text{-NH}$ . Cette opération s'effectue au préalable en milieu basique [33].

Selon la littérature, les cations  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  et  $\text{Ni(II)}$  et  $\text{Zn(II)}$  forment avec les sulfonamides des complexes coordonnés selon le mode « III ». Contrairement au complexes d' $\text{Ag(I)}$ , ils sont souvent isolés sous forme de dimère ou de chaîne avec un mode de coordination « I » ou « II » sans avoir recours à des ligands assembleurs ou pontants (**Figure I-3**). [34-36].

#### **IV. Intérêts et applications des complexes avec des ligands dérivés du sulfamide :**

Compte tenu de la capacité du ligand sulfanilamide à se coordonner aux atomes métalliques de diverses manières, un intérêt considérable pour la synthèse et l'analyse structurale de nouveaux complexes a surgi.

La synthèse de complexes métalliques avec des dérivés sulfanilamides a reçu beaucoup d'attention à cause de l'efficacité de ces derniers étant premiers agents chimio-thérapeutiques prêts à être utilisés pour la prévention et la guérison des infections bactériennes chez l'homme. L'activité pharmacologique de ces types de molécules est souvent renforcée par la coordination avec des ions métalliques [37].

Il est bien connu que les dérivés des sulfamides à travers des échanges de différents groupes fonctionnels sans modification de la fonction  $-\text{S(O)}_2\text{N(H)-}$ , peuvent présenter une grande variété d'activités pharmacologiques [38-41].

En outre, certains complexes métalliques de ces ligands ont été préparés pour favoriser la guérison rapide des brûlures chez l'homme et les animaux [42, 43] tels que, le complexe de Zn (II) sulfadiazine. Leurs efficacités ne devraient pas dépendre uniquement de la libération lente de l'ion métal, mais plutôt fortement de la nature de la matière à laquelle le métal est lié [44].

Étant donné la capacité des dérivés des sulfonamides pour se coordonner aux atomes métalliques de différentes manières, un intérêt considérable dans la synthèse et les aspects structuraux de nouveaux complexes est apparu [45-49].

Ces résultats confirment que la capacité chimique notable des sulfonamides à agir en tant que ligands est basé sur l'acidité de sa fonction  $-S(O)_2N(H)-$  ce qui donne un ligand anionique donneur. La présence des atomes d'azote, du soufre ou d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique offrent les conditions requises stéréochimiques pour la réalisation de complexes avec un ligand monodentate, chélateur ou un ligand pontant, en fournissant des structures monomères, dimères et polymères [50, 51]. De plus, le groupe amino aromatique est responsable de la polyvalence chimique des sulfamides, étant donné qu'il peut agir de site de coordination, ainsi qu'un site réactif pour des modifications chimiques des complexes de type sulfonamide ayant des buts biologiques très intéressants.

Pour avoir une nouvelle gamme de complexes avec une réactivité biologiquement intéressante, une attention considérable est portée à la fonction sulfanilamide, ses dérivés, ainsi qu'à leurs coordinations aux différents atomes métalliques [52, 53].

Des recherches effectuées sur des dérivés de sulfamide ont indiqué que lorsque certains complexes sulfamides sont administrés, des modifications sur les propriétés toxicologiques et pharmacologiques ont été observées. Les complexes de  $[Cu(\text{sulfisoxazole})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [54], d'Ag(I)-sulfadiazine [55] et de Cu(II)-sulfacetamide [56] ont montré une activité antimicrobienne assez importante que celle des ligands libres correspondants.

D'autres études comparatives de l'activité antimicrobienne ont été réalisées sur une série de nouveaux ligands bases de Schiff formés à base des sulfamides. En effet, Chohan [57] a étudié la complexation d'une série de ce type de ligands avec des métaux de transition et a pu montrer que les complexes formés sont plus actifs que les ligands libres contre les bactéries Gram-négatif et Gram-positif.

Le **tableau I.3** résume quelques complexes de coordination mentionnés dans la littérature à base des ligands dérivés des sulfamides avec les métaux de transitions.

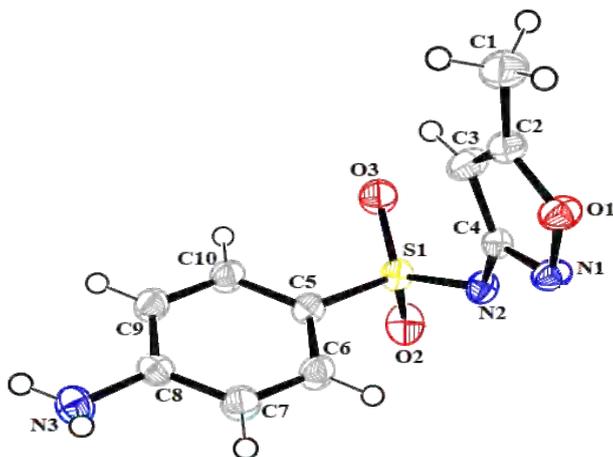
**Tableau I.3.** Complexes à bases des métaux de transitions et des ligands dérivés du sulfamide :

Complexe	Diagramme chimique	Références
$[\text{Hg}(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{S})_2]$		[30]
$[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$		[30]
$[\text{ZnCl}_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2)_2]$		[45]

Complexe	Diagramme chimique	Références
$[\text{Ag}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2)]$		[46]
$[\{\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2)_2(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2)(\text{H}_2\text{O})\}$ $\{\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		[50]
$[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S})_2(\text{NO}_3)_2]$		[56]

## V. Le sulfaméthoxazole (SMX) :

Le sulfaméthoxazole « 4-amino-N-(5-méthyl-1,2-oxazol-3-yl) benzenesulfonamide » (SMX) de formule générale  $C_{10}H_{11}N_3O_3S$  (**Figure I.4**) est un antibiotique bactériostatique sulfamidé dont l'association avec le triméthoprime (dans un rapport 5 :1) est utilisé dans le traitement de diverses maladies bactériennes.



**Figure I.4.** Ortep de la structure du sulfaméthoxazole (SMX).

C'est un médicament antibactérien bien connu et de larges applications dans l'industrie pharmaceutique, principalement utilisé dans le traitement des infections des voies respiratoires et urinaires. Il a déjà été reconnu que les complexes métalliques de ligands ayant une activité biologique sont plus actifs que les ligands libres [58].

L'importance chimique des complexes métalliques du dérivé sulfaméthoxazole a été reconnue tôt et de nombreux résultats structurels sur cette classe de composés ont été décrits dans la littérature [31, 50, 58]. Ce ligand a montré une capacité à se coordonner via l'atome d'azote du cycle isoxazole, même en cas de déprotonation de l'atome d'azote sulfamide [29].

Le sulfaméthoxazole contient plusieurs groupes avec des atomes donneurs capables d'interagir avec les ions métalliques :  $Ar-NH_2$ ,  $NH$  sulfonamide,  $-SO_2-R$  et les atomes N, O hétérocycliques, il peut donc agir comme un ligand monodenté ou bidenté [59].

Certains résultats [37, 48, 49] confirment le fait que la capacité des sulfamides à agir comme ligands est basée sur l'acidité de la fonction  $-S(O)_2-N-H$ , apparenté à la présence d'atomes d'azote ou d'oxygène adjacents des substituants en tant que sites de coordination potentiels. Ainsi, la déprotonation du groupe  $NH$  produit un ligand donneur anionique, et dans le cas du sulfaméthoxazole, le cycle isoxazole apporte les conditions stéréochimiques pour la réalisation de complexes avec un ligand monodenté, chélatant ou pontant [29].

Une recherche bibliographique sur la chimie de coordination de ce ligand avec les métaux de transitions a montré qu'à partir de ce dernier, plusieurs complexes ont été synthétisés. Quelques représentations de ces composés sont reportées dans le (tableau I.4).

**Tableau I.4.** Complexes à bases de SMX et les métaux de transitions.

Complexe	Diagramme chimique	Références
$[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})]_n$		[29]
$[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$		[30]
$[\text{Cu}(\text{SMX}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{p}-\text{CH}_3)-\text{O})_2]_n$		[31]
$[\text{Ag}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$		[32]

Complexe	Diagramme chimique	Références
$[\text{Hg}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2] \cdot 2\text{DMSO}$		[37]
$[\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot x(\text{CH}_3\text{OH})$		[49]

Afin d'améliorer le potentiel biologique, certains sulfamides métalliques ont attiré beaucoup d'attention du fait que les complexes ont montré plus d'activité que les deux ligands libres ;

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à :

- ⇒ La synthèse de nouveaux complexes de coordination de sulfaméthoxazole avec les métaux de transition ;
- ⇒ L'étude structurale ;
- ⇒ L'évaluation biologique.

Le choix de ce ligand a été basé sur son efficacité contre les bactéries à Gram positif et à Gram négatif, ainsi sa capacité à se coordonner avec l'ion métallique.

## VI. Méthodes de caractérisation :

Afin de caractériser cette nouvelle famille de composés synthétisés, de nombreuses techniques d'analyses de plus en plus performante ont été utilisées, telles que : la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, les spectroscopies RMN, IR, UV-vis, et aussi, l'analyse thermogravimétrique.

### VI.1 Étude structurale :

#### VI.1.1 Étude par diffraction des rayons X sur monocristal :

L'analyse des cristaux par diffraction des rayons X, est une technique qui s'appuie sur les propriétés d'interférence des rayons X dans la matière organisée. Ces interactions, constructives ou destructives, permettent de déterminer les paramètres cristallins des cristaux, et ainsi de les identifier [60].

Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de faire une image plus précise de la structure de la matière et sert comme base à plusieurs méthodes de détermination de structures moléculaires, qui nécessitent deux grandes étapes :

- La première concerne la collection et le traitement des données cristallographiques ;
- La deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure.

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal des composés ont été effectuées à l'unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale (UR CHEMS) à l'université de frères Mentouri Constantine 1, en utilisant un diffractomètre Bruker APEX II utilisé les radiations  $K\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). C'est un diffractomètre à quatre cercles à détecteur bidimensionnel de type CCD (APEX II).

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de programmes WinGX [61], les premières solutions ont été proposés par le programme Sir et SHELXS [62, 63] et l'affinement a été traité par le programme SHELXL-97 [63] ;

Les calculs géométriques ont été réalisées par le programme PLATON [64] et les illustrations graphiques ont été achevées à l'aide des programmes de dessin tels que : Ortep-3 [65], Mercury [66] et Diamand [67] ;

Les trois facteurs principaux couramment utilisés, afin de contrôler l'affinement, sont :

- Le facteur pondéré  $wR$  (facteur de confiance pondéré) :

$$wR = \left[ \frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum w(F_{obs}^2)^2} \right]^{1/2}$$

- Le facteur d'accord **R** (facteur de confiance) :

$$R_1 = \frac{\sum |F_{obs}| - |F_{calc}|}{\sum |F_{obs}|}$$

- Goodness of fit (**Goof**) : une estimée de la variance (symbolisé par **S**) :

$$S = \left[ \frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2}$$

$N_R$  : le nombre de réflexions indépendantes ;  
 $N_P$  : le nombre de paramètres affinés (nombre de variable).

### VI.1.2 Étude par diffraction des rayons X sur poudre :

La diffraction des rayons X par les poudres est certainement l'une des techniques d'analyses les plus utilisées en chimie de l'état solide ;

C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Les techniques de la diffraction des rayons X ont été utilisées à des fins d'identification de phase ou d'indexation des diagrammes de poudre [68].

Les études par diffraction des rayons X sur poudre des composés ont été effectuées avec le diffractomètre Rigaku Miniflex-II du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse de l'université de Bejaia, à température ambiante avec des radiations  $K\alpha$  de cuivre monochromatique ( $\lambda = 0.15406$  nm) en utilisant le mode  $\theta/2\theta$  pour avoir le diagramme poudre (PXRD), avec un domaine angulaire de 5 à 80° en 2  $\theta$ , un pas de 0.03° et un temps de comptage de 50 secondes par pas.

### VI.2 Étude spectrale :

La plupart des méthodes spectroscopiques reposent sur un principe commun : une source d'énergie fournit une onde électromagnétique qui est dirigée sur la substance à étudier ; (interaction rayonnement - matière) ;

Suivant le domaine de longueur d'onde utilisé, cette radiation absorbée par le cristal ou la solution (IR, RMN et UV-Visible), l'absorption variera avec la longueur d'onde utilisée : l'intensité et la position de l'absorption dans le spectre pourront donc être mises en corrélation avec des caractéristiques structurales de la molécule et permettront ainsi de localiser les atomes les uns par rapport aux autres à l'intérieur d'une molécule ;

Bien souvent ces méthodes fournissent aussi des indications précieuses sur les caractéristiques des liaisons interatomiques - géométrie, force, polarité - et permettent ainsi d'interpréter ou de prévoir la réactivité des molécules [69].

### VI.2.1 Spectroscopie infra-rouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge est une technique sert à analyser, identifier et caractériser les groupes fonctionnels présents dans les molécules. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes [70].

Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés au laboratoire de cristallographie, université Constantine1 à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO (FT/IR-6300) dans la zone 3500 à 500  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant une technique de pastille de KBr avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### VI.2.2 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

La RMN n'est pas une spectroscopie d'absorption mais de résonance, c'est une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques et de connaître l'enchaînement des atomes [71] ;

Elle analyse les composés dissous dans un solvant deutéré afin que les signaux du solvant n'interfèrent pas avec ceux de la molécule à étudier.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des composés ont été enregistrés dans le dimethyl sulfoxide deutéré (DMSO -  $d_6$ ) à 400 MHz à température ambiante (298 K) sur un spectromètre de type Bruker de l'université de frères Mentouri Constantine 1.

### VI.2.3 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode analytique consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Un spectre UV-visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde généralement exprimée en nm [72].

Les spectres d'absorption des composés ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650PC de l'université de frères Mentouri Constantine 1.

### VI.3 Analyse thermique TG :

Les analyses thermiques permettent de caractériser les décompositions des phases étudiées en fonction de la température. Une ATG mesure les variations de masse et permet en général de s'assurer du nombre de molécules d'eau ou de groupements hydroxyles présents dans une structure [73].

Les ATG ont été faites avec l'appareil TGA "SETARAM Lab-SysEvo1600" du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse de l'université de Bejaia, sous atmosphère d'azote (20mL/min) avec une vitesse de chauffe de 5°C/min dans une gamme de température de 25°C à 1000°C.

### VI.4 Étude qualitative et quantitative des interactions moléculaires :

#### VI.4.1 La théorie des graphes :

Le rôle des liaisons hydrogène dans de l'empilement de motifs des molécules dans les cristaux et le besoin d'une méthode systématique pour l'établissement du modèle de liaisons hydrogène (connectivité), requièrent la compréhension de la structure des liaisons hydrogène.

Etter a proposé une méthode de construction d'un graphe de liaisons hydrogène [74], cette méthode a été décrite et développée par Ether-McDonald et Bernstein en 1990 [74], puis par Etter [75] et Bernstein en 1991 [76] et enfin par Bernstein et ses collaborateurs en 1995 [77].

La méthode de la théorie des graphes, utilise pour décrire les réseaux des liaisons hydrogène quatre notions significatifs pour particulariser les différents types de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires dans un cristal : **(R)** pour un cycle, **(D)** pour une chaîne finie, **(C)** pour une chaîne infinie, et **(S)** pour une interaction intramoléculaire ;

La notation comprend également un indice « *d* » pour indiquer le nombre de donneurs de liaisons hydrogène, et un exposant « *a* » pour désigner le nombre d'accepteurs de liaisons hydrogène, le nombre d'atomes participant dans la liaison, noté *n* (appelé degré par Etter) est mentionné entre parenthèses.

Le graphe des liaisons hydrogène s'écrit donc par la combinaison de ces notations et prend la forme  $G_d^a(n)$  (avec  $G = C, D, R$  ou  $S$ ) [78].

### VI.4.2 Analyse de surface d'Hirshfeld :

Il est essentiel de représenter la surface d'Hirshfeld (SH) pour mieux comprendre les différentes interactions et pour obtenir des informations supplémentaires sur l'interaction intermoléculaire des cristaux moléculaires.

L'analyse de surface Hirshfeld est une méthode très efficace pour identifier les types et les régions d'interactions intermoléculaires faibles et les proportions de ces interactions [79] ;

L'identification des contacts étroits est rendue possible *via* la distance de contact normalisée ( $d_{norm}$ ) relative aux distances de la surface au noyau le plus proche à l'intérieur et à l'extérieur de la surface (respectivement  $d_i$  et  $d_e$ ) et les rayons de van der Waals (vdW) de l'atome donné par l'équation ci-dessous :

$$d_{norm} = \frac{(d_i - r_i^{vdw})}{r_i^{vdw}} + \frac{(d_e - r_e^{vdw})}{r_e^{vdw}}$$

Où  $r_i^{vdw}$  et  $r_e^{vdw}$  sont les rayons de van der Waals des atomes appropriés internes et externes à la surface, respectivement [80].

Ces contacts sont affichés graphiquement en utilisant un jeu de couleurs rouge-bleu-blanc : les zones bleutées indiquent que la distance séparant les atomes voisins est supérieure à la somme de leurs rayons de Van Der Waals. Dans les zones blanches, cette distance est proche de la somme des rayons de Van Der Waals des atomes considérés. Par contre, la couleur rouge indique des zones de chevauchement.

Les projections 2D de la surface Hirshfeld prennent en compte tous les contacts intermoléculaires en même temps et donnent un résumé quantitatif de la nature et du type de contacts intermoléculaires subis par les molécules dans le cristal d'après l'aire des surfaces.

La représentation *shape index* de la surface d'Hirshfeld permet d'observer les interactions de type  $\pi \dots \pi$  stacking entre les atomes de carbone appartenant aux cycles aromatiques situés de part et d'autre de la surface ;

Dans une telle représentation, l'existence de deux triangles (bleu et orange), ayant un sommet commun, indiquent la présence des interactions  $\pi \dots \pi$ . La présence ou l'absence de ce type d'interaction est facilement repérable par la propriété *shape-index* [81].

L'examen de la représentation  $d_{norm}$ , *shape-index* et empreintes digitales 2D cartographiée sur la surface Hirshfeld des composés étudiés ont été générés à l'aide du programme Crystal-Explorer 3.1. [82].

### VI.5 Calcul théorique (DFT) :

Afin de bien améliorer la compréhension de la structure des complexes de coordination, une étude théorique a été menée sur ces complexes utilisant la théorie fonctionnelle de la densité, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory) ;

C'est la méthode de calcul quantique la plus efficace pour l'étude et le calcul sur les matériaux pour avoir des résultats très précis et fiables afin d'identifier les propriétés structurale, électronique et magnétiques de nos matériaux. Le concept fondamental de cette dernière est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité ;

La DFT est basée sur la densité électronique  $\rho$ , cette densité est une fonction qui dépend de trois variables seulement (les coordonnées spatiales  $x, y, z$ ). Dans ce cas, l'énergie peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit  $E[\rho]$  [83]. D'après l'approximation de Born-Oppenheimer [84], l'énergie électronique totale d'un système de « M » noyaux de charge « Z » et « N » électrons s'écrit :

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-n}[\rho] + V_{e-e}[\rho]$$

Avec :

- $T_e[\rho]$  : énergies cinétique des électrons ;
- $V_{e-n}[\rho]$  : énergie d'attraction électron-noyaux ;
- $V_{e-e}[\rho]$  : énergie d'interaction entre électrons.

Dans notre travail, une étude théorique a été menée sur les deux complexes à base de zinc. Les calculs ont été réalisés par Professeur F. BERRAH de l'Université Larbi BEN M'HIDI, Oum El Bouaghi ;

La méthode de calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), a été effectuée avec la base mPW1PW91 [85] au niveau TZVP de la théorie [86] en utilisant le programme Gaussian03W [87] et son interface graphique GaussView 5.0.8 [88] pour atteindre les illustrations structurales et spectroscopiques, respectivement ; des calculs de fréquences harmoniques et des intensités Infrarouges ont été aussi réalisés ;

Les calculs des charges atomiques et des orbitales naturelles de liaison [89] ont été achevés en usant le programme NBO 3.1. Le spectre d'absorption UV-visible a été simulé *via* la méthode TD-DFT dans le DMSO ( $\epsilon=46.8260$ ) et dans le méthanol ( $\epsilon=32.6130$ ) en utilisant le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [90].

**Références :**

- [1] Karthikeyan, G., Mohanraj, K., Elango, K. P., & Girishkumar, K. (2006). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(5), 380-385.
- [2] Gräfe, U. (1990). Jean-Paul Larpent et Jean-Jacques Sanglier, *Biotechnologie des Antibiotiques*. XII+ 481 S. Paris-Milan-Barcelone-Mexico 1989. Masson Editeur. 380 F. ISBN: 2-225-81657-3.
- [3] Varghese, H. T., Panicker, C. Y., & Philip, D. (2006). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(1), 155-158.
- [4] Blasco, F., Perelló, L., Latorre, J., Borrás, J., & Garcíá-Granda, S. (1996). *Journal of inorganic biochemistry*, 61(2), 143-154.
- [5] Ferrer, S., Borrás, J., & Garcia-Espana, E. (1990). *Journal of inorganic biochemistry*, 39(4), 297-306.
- [6] Supuran, C. T., Mincione, F., Scozzafava, A., Briganti, F., Mincione, G., & Ilies, M. A. (1998). *European journal of medicinal chemistry*, 33(4), 247-254.
- [7] Isik, S., Kockar, F., Aydin, M., Arslan, O., Guler, O. O., Innocenti, A. & Supuran, C. T. (2009). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 17(3), 1158-1163.
- [8] Gawin, R., De Clercq, E., Naesens, L., & Koszytkowska-Stawińska, M. (2008). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 16(18), 8379-8389.
- [9] Bouissane, L., El Kazzouli, S., Léonce, S., Pfeiffer, B., Rakib, E. M., Khouili, M., & Guillaumet, G. (2006). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14(4), 1078-1088.
- [10] Weber, A., Casini, A., Heine, A., Kuhn, D., Supuran, C. T., Scozzafava, A., & Klebe, G. (2004). *Journal of medicinal chemistry*, 47(3), 550-557.
- [11] Remko, M. (2003). *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(5), 720-725.
- [12] Wang, J., & Wang, S. (2018). *Applied microbiology and biotechnology*, 102(8), 3573-3582.
- [13] Kettle, S. F. (1999). *Physico-chimie inorganique : Une approche basée sur la chimie de coordination*. De Boeck Supérieur.
- [14] Chebout, O., Bouchene, R., Bouacida, S., Boudraa, M. H., Mazouz, W., Merzougui, M., ... & Merazig, H. (2022). *Journal of Molecular Structure*, 1247, 131346.
- [15] Chebout, O., Trifa, C., Bouacida, S., Boudraa, M., Imane, H., Merzougui, M., ... & Merazig, H. (2022). *Journal of Molecular Structure*, 1248, 131446.
- [16] Volatron, F., & Chaquin, P. (2018). *Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition (2)*. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie.
- [17] Majumder, A., Rosair, G. M., Mallick, A., Chattopadhyay, N., & Mitra, S. (2006). *Polyhedron*, 25(8), 1753-1762.
- [18] Bouchouit, M., Said, M. E., Ali, M. K., Bouacida, S., Merazig, H., Chaouche, N. K., ... & Bouraiou, A. (2016). *Polyhedron*, 119, 248-259.
- [19] Mishra, A., Kaushik, N. K., Verma, A. K., & Gupta, R. (2008). *European journal of medicinal chemistry*, 43(10), 2189-2196.

- [20] Bendjellal, N., Trifa, C., Bouacida, S., Boudaren, C., Boudraa, M., & Merazig, H. (2018). *Acta Crystallographica Section C : Structural Chemistry*, 74(2), 240-247.
- [21] Anana, H., Trifa, C., Bouacida, S., Boudaren, C., & Merazig, H. (2015). *Acta Crystallographica Section E : Crystallographic Communications*, 71(5), m114-m115.
- [22] Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2010). Chimie inorganique. De Boeck Supérieur.
- [23] Astruc, D. (2017). Développement de l'enseignement de la chimie moléculaire des éléments de transition. *L'actualité chimique*, (415).
- [24] Tommasino, J. B., Renaud, F. N., Luneau, D., & Pilet, G. (2011). *Polyhedron*, 30(10), 1663-1670.
- [25] Cabaleiro, S., Castro, J., García-Vázquez, J. A., Romero, J., & Sousa, A. (2000). *Polyhedron*, 19(13), 1607-1614.
- [26] Beloso, I., Borrás, J., Castro, J., García-Vázquez, J. A., Pérez-Lourido, P., Romero, J., & Sousa, A. (2004). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(3), 635-645.
- [27] Boughoual, A, *Synthèse et caractérisation de composés de coordination antimicrobiens*, Doctoral dissertation, (2018), Université de Lyon ; Université Abbès Laghrour Khenchela (Algérie).
- [28] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., & Schulz Lang, E. (2006). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(14), 2310-2314.
- [29] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., Lang, E. S., de Campos, M. M. A., & Gris, L. R. S. (2007). *Inorganic Chemistry Communications*, 10(9), 1083-1087.
- [30] García-Raso, Á., Fiol, J. J., Rigo, S., López-López, A., Molins, E., Espinosa, E., ... & Castiñeiras, A. (2000). *Polyhedron*, 19(8), 991-1004.
- [31] Sahu, N., Das, D., Mondal, S., Roy, S., Dutta, P., Sepay, N. & Sinha, C. (2016). *New Journal of Chemistry*, 40(6), 5019-5031.
- [32] Tailor, S. M., & Patel, U. H. (2015). *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [33] Ghorab, M. M., Ismail, Z. H., Abdel-Gawad, S. M., & Aziem, A. A. (2004). *Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements*, 15(1), 57-62.
- [34] Cook, D. S., & Turner, M. F. (1975). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (10), 1021-1025.
- [35] Baenziger, N. C., & Struss, A. W. (1976). *Inorganic Chemistry*, 15(8), 1807-1809.
- [36] de Oliveira, G. M., Soccol Gris, L. R., de Lourenço Marques, L., & Schulz Lang, E. (2007). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633(4), 610-614.
- [37] de Lourenço Marques, L., Schulz Lang, E., Fenner, H., & Castellano, E. E. (2005). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(4), 745-748.
- [38] Toth, J. E., Grindey, G. B., Ehlhardt, W. J., Ray, J. E., Boder, G. B., Bewley, J. R., ... & Worzalla, J. F. (1997). *Journal of medicinal chemistry*, 40(6), 1018-1025.
- [39] Medina, J. C., Roche, D., Shan, B., Learned, R. M., Frankmoelle, W. P., Clark, D. L. & Jaen, J. C. (1999). *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 9(13), 1843-1846.

- [40] Yoshino, H., Ueda, N., Nijjima, J., Sugumi, H., Kotake, Y., Koyanagi, N. & Kitoh, K. (1992). *Journal of medicinal chemistry*, 35(13), 2496-2497.
- [41] Owa, T., Yoshino, H., Okauchi, T., Yoshimatsu, K., Ozawa, Y., Sugi, N. H., & Kitoh, K. (1999). *Journal of medicinal chemistry*, 42(19), 3789-3799.
- [42] Baenziger, N. C., & Struss, A. W. (1976). *Inorganic Chemistry*, 15(8), 1807-1809.
- [43] Yuan, R. X., Xiong, R. G., Chen, Z. F., Zhang, P., Ju, H. X., Dai, Z. & You, X. Z. (2001). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (6), 774-776.
- [44] Baenziger, N. C., Modak, S. L., & Fox, C. L. (1983). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 39(12), 1620-1623.
- [45] Benmebarek, S, *Synthèse et étude structurale des complexes à base des métaux de transition et des dérivés de la sulfanilamide*, Doctoral dissertation (2017), Université des frères Mentouri-Constantine.
- [46] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2015). *Polyhedron*, 85, 437-444.
- [47] Marques, L. L., Oliveira, G. M., Lang, E. S., & Burrow, R. A. (2005). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60(3), 318-321.
- [48] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., & Schulz Lang, E. (2006). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(14), 2310-2314.
- [49] Lang, E. S., Marques, L. L., & de Oliveira, G. M. (2005). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60(12), 1264-1268.
- [50] de Oliveira, G. M., Baraldi, A., de Lourenço Marques, L., Lang, E. S., & Villetti, M. A. (2008). *Inorganica Chimica Acta*, 361(1), 132-136.
- [51] Sahai, Harvinder K.\*, Sekhon, BS\*\* & Randhawa, H. (1999). *South African Journal of Chemistry*, 52(1), 20-23.
- [52] Palenik, G. J., Sullivan, D. A., & Naik, D. V. (1976). *Journal of the American Chemical Society*, 98(5), 1177-1182.
- [53] Coropceanu, É. B., Rija, A. P., Shafranskii, V. N., Bologa, O. A., Gdaniec, M., & Malinovskii, S. T. (2007). *Journal of Structural Chemistry*, 48(6), 1110-1117.
- [54] Kremer, E., Facchin, G., Estévez, E., Alborés, P., Baran, E. J., Ellena, J., & Torre, M. H. (2006). *Journal of inorganic biochemistry*, 100 (7), 1167-1175.
- [55] Martindale, W., Reynolds, J. E. F., & Royal Pharmaceutical Society of Great Britain. Council. (1996). *The extra pharmacopoeia (31st ed.)*. London: Royal Pharmaceutical Society.
- [56] Blasco, F., Ortiz, R., Perello, L., Borrás, J., Amigo, J., & Debaerdemaeker, T. (1994). *Journal of inorganic biochemistry*, 53(2), 117-126.
- [57] Chohan, Z. H., Mahmood-ul-Hassan, Khan, K. M., & Supuran, C. T. (2005). *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 20(2), 183-188.
- [58] Randhawa, H. S., Sekhon, B. S., Sahai, H. K., & Lakhani, R. (1999). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 57(2), 551-558.

- [59] Taylor, S. M., & Patel, U. H. (2015). *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [60] Aronica, C., & Jeanneau, E. (2009). *Ressources Scientifiques Pour L'enseignement De La Physique. Cours. École Normale Supérieure de Lyon*.
- [61] Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [62] Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G., & Spagna, R. (2003). SIR2002: the program. *Journal of Applied Crystallography*, 36(4), 1103-1103.
- [63] Sheldrick, G. M. (2008). SHELXTL, v. 2008/4. *Bruker Analytical X-ray, Madison, WI*.
- [64] Spek, A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65(2), 148-155.
- [65] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [66] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [67] Brandenburg, K. (2015). Diamond Version 4.0. 3. *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [68] Serna, F., LAGNEAU, J., & CARPENTIER, J. M. (2014). La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 1-12.
- [69] Chetioui, S. *Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse*. Mémoire de Magister (2010), Université des frères Mentouri-Constantine.
- [70] Keirsse, J. (2003). *Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique* (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [71] Canet, D., Boubel, J. C., & Canet-Soulas, E. (2020). La RMN concepts, méthodes et applications.
- [72] Gratien, A. (2008). *Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [73] LE PARLOUËR, P., & Legendre, B. (2005). Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques. *Revue française de métrologie*, 1, 19-26.
- [74] Etter, M. C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Accounts of Chemical Research*, 23(4), 120-126.
- [75] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [76] Etter, M. C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(12), 4601-4610.
- [77] Bernstein, J. O. E. L. (1991). Polymorphism of l-glutamic acid: decoding the  $\alpha$ - $\beta$  phase relationship via graph-set analysis. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(6), 1004-1010.

- [78] Moussa Slimane. N, *Etude de l'influence de la géométrie de la protonation de l'anion sur le réseau et le graphe des liaisons hydrogène dans les composés hybrides*, Mémoire de Magister (2008), Université des frères Mentouri-Constantine.
- [79] Krichen, F., Walha, S., Lhoste, J., Bulou, A., Kabadou, A., & Goutenoire, F. (2017). *Journal of Molecular Structure*, 1146, 409-416.
- [80] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2007). Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications*, (37), 3814-3816.
- [81] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.
- [82] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. Crystal Explorer 3.1 (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [83] MIDOUNE, A. *Etude physico-chimique des conducteurs moléculaires à base d'accepteur de TCNQ*, Doctoral dissertation, (2015), Université Mohamed Khider-Biskra.
- [84] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). On the quantum theory of molecules.
- [85] Adamo, C., & Barone, V. (1998). *The Journal of chemical physics*, 108(2), 664-675.
- [86] Schäfer, A., Huber, C., & Ahlrichs, R. (1994). Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 100(8), 5829-5835.
- [87] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Pople, J. A. (2004). Gaussian 03, Revision C. 02. Wallingford, CT: Gaussian. Inc. [Google Scholar].
- [88] Dennington, R. D., Keith, T. A., & Millam, J. M. GaussView 5.0. 8. 2008. *Gaussian Inc.*
- [89] Foresman, J., & Frish, E. (1996). Exploring chemistry. *Gaussian Inc., Pittsburg, USA.*
- [90] Tomasi, J. (1997). THEOCHEM 1999, 464, 211–226. (b) Cancès, MT ; Mennucci, B. ; Tomasi. *J. Chem. Phys*, 107, 3032-3041.

# Chapitre II

## Synthèse et caractérisation des composés à base de zinc

## I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposerons la préparation, la caractérisation et la description structurale de deux complexes de coordination à base de zinc, le  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})\text{Cl}_3$ , (**I**) et le  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , (**II**) ;  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  : Sulfaméthoxazole (SMX).

Ces derniers ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, spectroscopie RMN, IR et UV-vis. L'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld, ainsi que l'analyse thermogravimétrique et le calcul théorique ont été réalisés.

## II. Le complexe $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})\text{Cl}_3$ , (**I**) :

### II.1 Mode opératoire :

Le composé (**I**) [(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide) trichlorido zinc(II)] a été synthétisé à partir de chlorure de zinc et de SMX par voie douce en solution éthanolique.

Des cristaux marrons sont apparus par évaporation lente puis sélectionnés pour une analyse radio-cristallographique.

### II.2 Analyses spectrales :

#### II.2.1 Spectroscopie infra-rouge IR :

Le spectre IR du ligand (**Figure II.1**) présente deux bandes d'absorption d'intensité moyenne vers  $3469 \text{ cm}^{-1}$  et  $3379 \text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées à l'élongation symétriques et asymétriques du groupement  $\text{NH}_2$  [1] ;

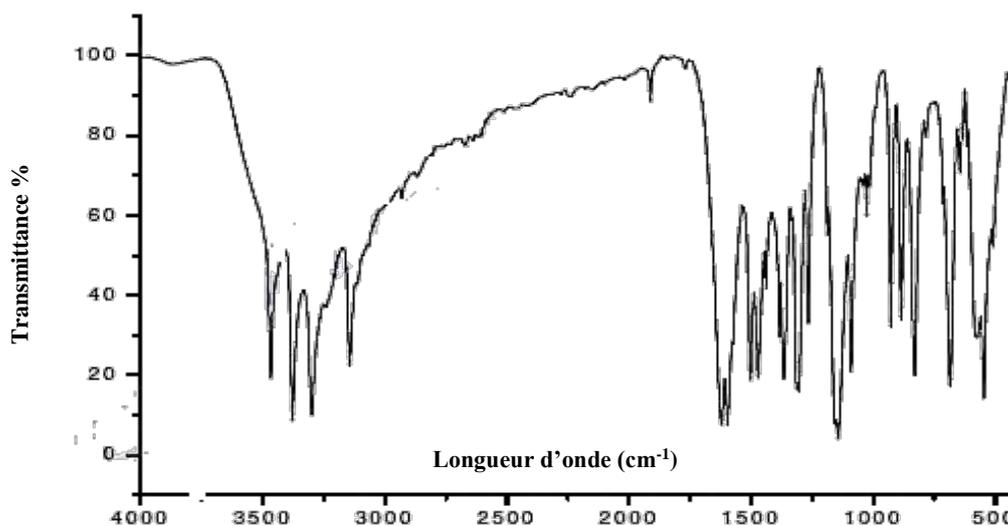


Figure II.1. Spectre IR expérimental du ligand (SMX)

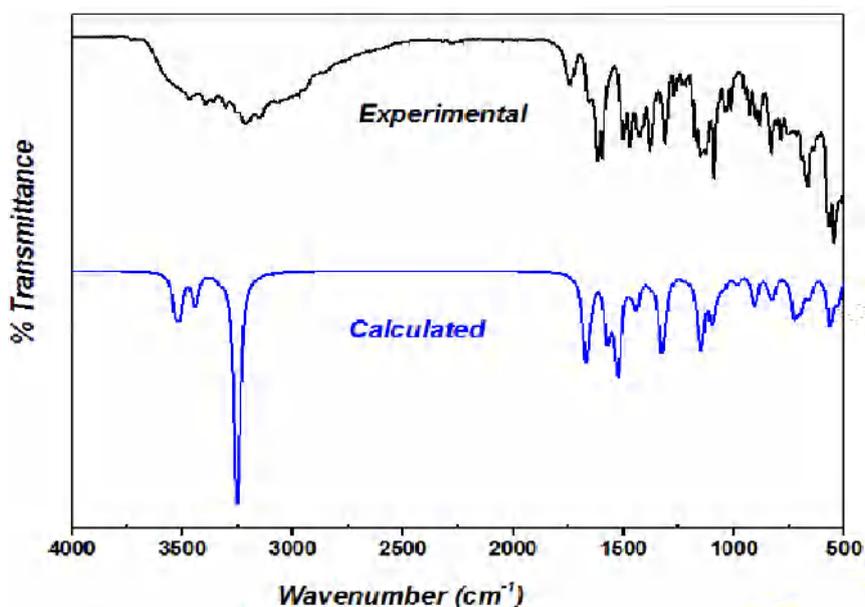
Dans notre complexe (**I**) de zinc (**Figure II.2**), les bandes identifiées à  $3467\text{ cm}^{-1}$  et  $3394\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations du  $\nu_{\text{asy}}\text{NH}_3$  et  $\nu_{\text{sy}}\text{NH}_3$  respectivement. Leurs homologues calculées sont observées à  $3509\text{ cm}^{-1}$  et  $3441\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

Les bandes à  $3305$  and  $3216\text{ cm}^{-1}$ , correspondantes aux vibrations  $\nu\text{NH}$  et  $\nu\text{CH}$  du cycle phényle(cycle<sub>6</sub>), sont observées sous forme de faibles et larges bandes dans le spectre IR ; les bandes calculées sont identifiées à  $3251$  et  $3247\text{ cm}^{-1}$ .

Les pics observés pour le ligand dans la région  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la combinaison des vibrations de  $\nu\text{CN}$  du cycle isoxazole (cycle<sub>5</sub>),  $\nu\text{CC}$  (cycle<sub>5</sub> et cycle<sub>6</sub>) et  $\delta\text{NH}$  [2, 3] ; dans le spectre actuel, ils apparaissent dans la région  $1656\text{-}1427\text{ cm}^{-1}$  et sont compatibles avec les valeurs calculées (**Tableau II.1**).

Selon le spectre du complexe (**I**), la bande intense située à  $1380\text{ cm}^{-1}$  et la moyenne large bande à  $1147\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux élongations des fréquences asymétrique et symétrique du groupement sulfonyle  $\nu_{\text{asy}}(\text{SO}_2)$  et  $\nu_{\text{sy}}(\text{SO}_2)$ , respectivement [3, 4] ; alors que pour le ligand libre, la littérature a mentionné ces vibrations à  $1320\text{ cm}^{-1}$  et  $1155\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

L'élongation de la vibration  $\nu\text{SN}$  est attendue dans la région environ  $905\text{ cm}^{-1}$  [5] et pour notre complexe, cette vibration est détectée à  $900\text{ cm}^{-1}$ . Son équivalent calculé est observé à  $905\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.2.** Spectres IR expérimental et calculé du composé (I)

**Tableau II.1.** Données spectroscopiques – Spectres IR expérimentales et calculées (cm<sup>-1</sup>) du composé (I).

IRobservée	IRcalculée	IRintensité	Assignement
3467wb	3509	167.7718	$\nu_{asy}NH_3$
3394w	3441	152.1640	$\nu_{sy}NH_3$
3305wb	3251	945.9122	$\nu NH + \nu CH_{ring6}$
3216wb	3247	173.5081	$\nu NH + \nu CH_{ring6}$
1737mb	1673	83.4048	$\gamma NH_3$
1656mb	1668	301.2192	$\delta NH + (\nu CN + \nu CC)_{ring5}$
1620vs	1644	69.8603	$\delta NH_3 + \nu CC_{ring6}$
1593vs	1573	160.1948	$\delta NH + (\nu CN + \nu CC)_{ring5}$
1575sh	1570	123.8188	$\delta NH_3 + \delta CH_{ring6}$
1510s	1540	85.8879	$\delta NH_3 + (\delta CH + \nu CC + \nu NC)_{ring6}$
1504m	1523	416.7838	$\delta NH + (\nu CN + \nu CC + \delta CH)_{ring5} + \delta CH_3$
1427m	1440	142.5849	$\delta NH + (\nu CN + \nu CC + \delta CH)_{ring5} + \gamma CH_3$
1380s	1325	339.8741	$\nu_{asy}SO_2 + \delta NH + (\nu CO + \delta CH)_{ring5} + \delta CH_3$
1311s	1308	81.0812	$\delta CH_3 + (\nu CN + \nu CO + \delta CH)_{ring5}$
1147mb	1148	326.2950	$\nu_{sy}SO_2 + \nu SC + \delta CH$
1091vs	1096	164.5854	$\nu ON +$ Ligand vibrations
900vw	904	150.9166	$\gamma NH + \nu SN +$ Ligand vibrations
831vs	822	83.0909	$\gamma CH_{ring5} + \gamma NH$
781s	724	183.9845	$\gamma NH + (\gamma CN + \gamma CC + \gamma CH)_{ring5}$
692vw	696	138.6942	$\gamma NH + (\gamma CN + \gamma CC + \gamma CH)_{ring5}$
665s	656	93.4198	Ligand vibrations
570s	562	234.0470	Ligand vibrations
547s	526	122.2123	Ligand vibrations

**Abbreviations:** **s:** strong, **w:** weak, **v:** very, **m:** medium, **b:** broad, **sh:** shoulder, **v:** stretching,  **$\delta$ :** in-plan bending,  **$\gamma$ :** out-of-plan bending, **sy:** symmetric, **asy:** asymmetric.

## II.2.2 Spectroscopie UV-visible :

Les spectres expérimentaux d'absorption électronique du complexe étudié dans le DMSO et dans le méthanol avec une concentration de 10<sup>-5</sup> mol/L (**Figure II.3**) montre deux bandes intenses aux environs de 275 nm (4.51eV) et 270 nm (4.59eV), respectivement.

Pour mieux comprendre l'origine de ces transitions électroniques, les calculs TD-DFT avec la base mPW1PW91/TZVP ont été effectués pour ce complexe dans les deux solvants.

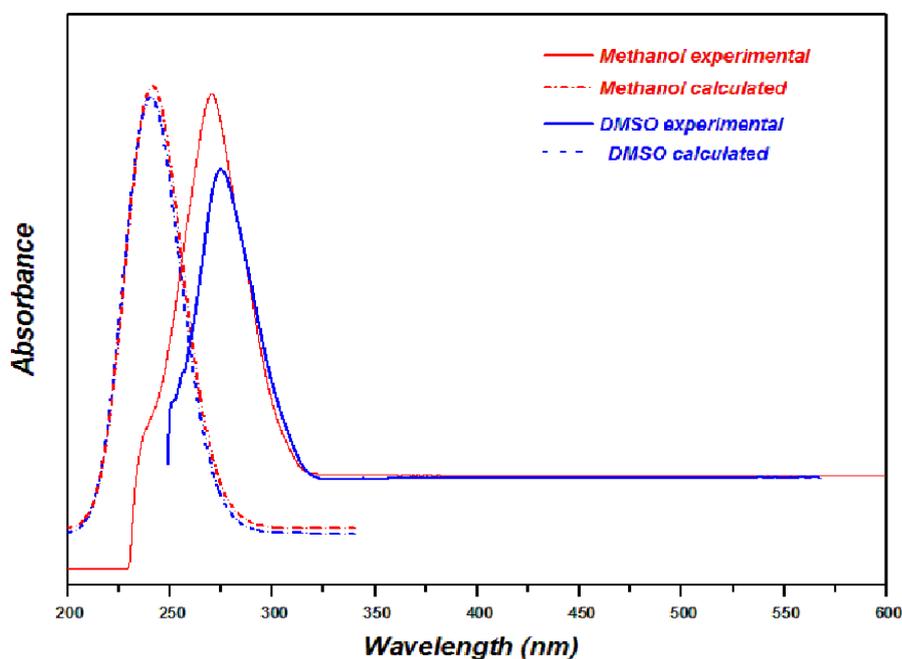
Les valeurs calculées pour chacun des longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda$ ), forces d'oscillateur ( $f$ ) et les orbitales moléculaires (OM) compris dans la transition principale dans les deux solvants sont rapportés dans le **tableau II.2**, les surfaces importantes de certaines OM sont illustrées dans la **figure II.4**.

Le décalage entre les énergies calculées et expérimentales est de 0.58 et 0.51 eV pour le DMSO et le méthanol, respectivement.

La transition principale dans les deux solvants (**Tableau II.2**) s'effectue à partir l'orbitale moléculaire H-3 vers LUMO avec les caractères  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$ , leurs contributions sont 46% (DMSO) et 44% (MeOH). La transition HOMO→LUMO représente 38% dans le DMSO et 11% dans le MeOH.

L'orbital HOMO, tel que représente la **figure II.4**, est localisée au-dessus des atomes de chlore, alors que l'orbitale LUMO est distribuée sur le ligand et principalement sur le cycle phényle, par conséquent, le caractère  $n-\pi^*$  peut être attribué à la transition HOMO→LUMO.

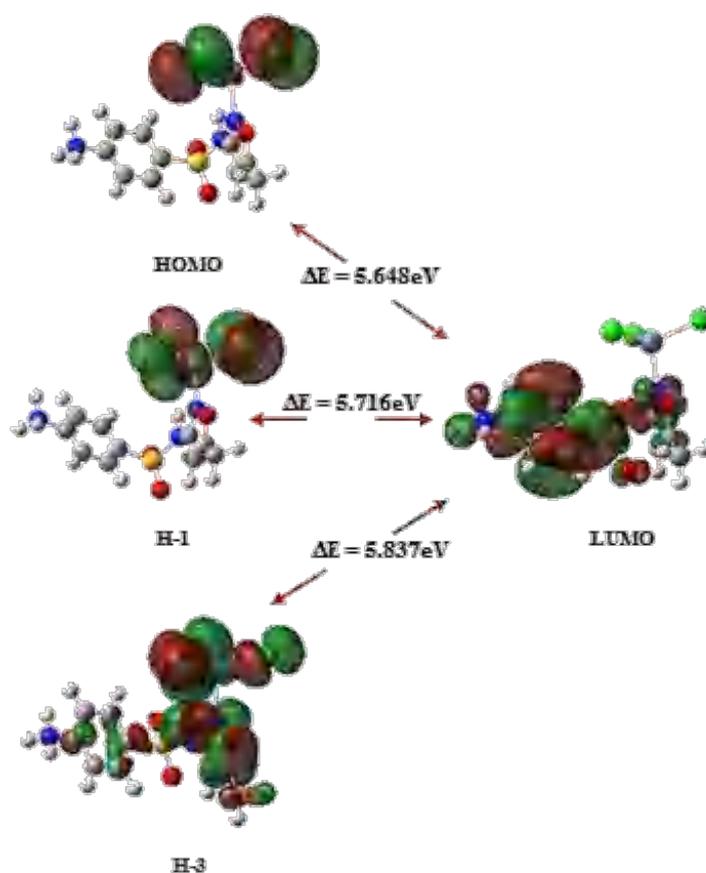
Dans le cas du méthanol, la contribution de la transition H-1→LUMO, avec son caractère  $n-\pi^*$ , est plutôt significatif (20%).



**Figure II.3.** Spectres UV expérimentale et calculé du composé (I)

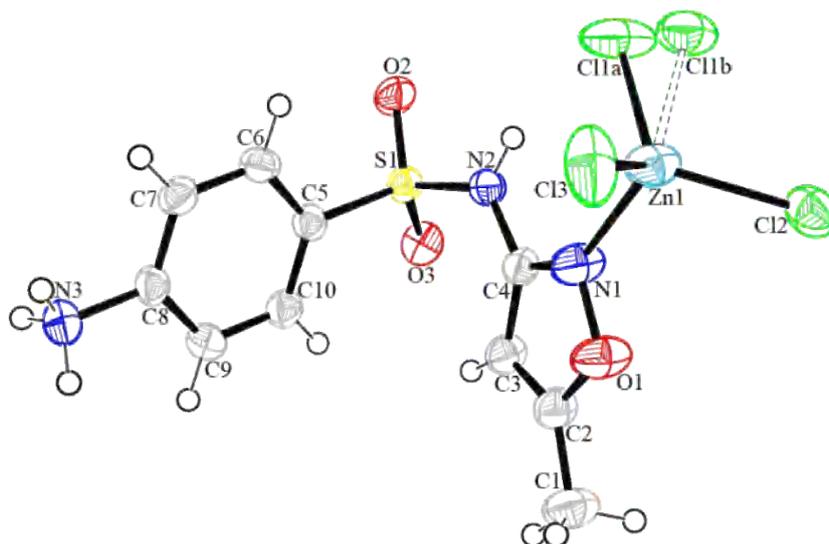
**Tableau II.2.** Caractéristiques des transitions électroniques expérimentales et calculées (longueur d'onde ( $\lambda$ ), force d'oscillateur ( $f$ ), énergies d'excitation et apport majeur) et leurs attributions pour le composé (I).

TD-DFT/ <i>mPW1PW91/ TZVP /IEF-PCM</i>							<i>Expérimental</i>	
<i>Solvant</i>	$\lambda(\text{nm})$	$f$	<i>Énergie de transition (eV)</i>	<i>Transition électronique</i>	<i>Contribution majeure (%)</i>	<i>Assignment</i>	$\lambda(\text{nm})$	<i>Absorbance</i>
<i>DMSO</i>	243.34	0.091	5.0951	H-3→LUMO	46	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$	275	1.003
				HOMO→LUMO	38	$n \rightarrow \pi^*$		
				H-5→LUMO	11	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$		
<i>MeOH</i>	243.23	0.093	5.0974	H-3→LUMO	44	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$	270	1.243
				H-1→LUMO	20	$n \rightarrow \pi^*$		
				H-5→LUMO	13	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$		
				HOMO→LUMO	11	$n \rightarrow \pi^*$		
				H-2→LUMO	7	$n \rightarrow \pi^*$		

**Figure II.4.** Principales OM impliquées dans les transitions électroniques du complexe (I).

### II.2.3 Analyse par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ :

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du complexe de zinc sont enregistrés en utilisant le DMSO deutéré (DMSO- $d_6$ ). Les spectres du complexe (**I**) sont examinés en comparaison avec les spectres du ligand données dans la littérature [5-7]. Les déplacements chimiques sont assignés dans les **tableaux II.3+II.4** et les positions des atomes ont été numérotées selon la **figure II.5**.



**Figure II.5.** Ortep de l'unité asymétrique du complexe (I).

#### II.2.3.1 Spectre RMN $^1\text{H}$ :

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand [7], a montré une bande à 10.95 ppm assigné au proton H2 lié à N2. Cependant, le multiplet qui apparait à 7.485 et 6.589 ppm est attribuée aux protons aromatiques alors que la bande à 6.107 ppm a correspondu au proton H3 du cycle isoxazole ;

La bande dans la gamme 4.13 - 4.15 ppm est révéler au proton  $\text{NH}_3$  [5], et celle montrée à 2.290 ppm a convenu aux protons du groupe  $\text{CH}_3$ .

Dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  de notre complexe, une bande à 10.11 ppm est bien approprié au proton H2 lié à N2. En outre, le pic multiplet à 6.7 et 7.5 ppm est attribué aux protons aromatiques et la bande due au proton H3 du cycle isoxazole est apparu à 6.100 ppm ;

Le pic dans la gamme 3.7 - 4.3 ppm est applicable pour les protons du groupe  $\text{NH}_3$  et la valeur à 2.32 ppm est adapté pour les protons du groupe  $\text{CH}_3$ .

**II.2.3.2 Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  :**

Les carbones aromatiques donnent des signaux aux zones superposées du spectre avec des valeurs de déplacement chimique de 100 à 150 ppm [5] ;

Dans notre examen actuel, les valeurs des déplacements chimiques expérimentales du C8 sont observées à 152.336 ppm, alors que les valeurs des carbones aromatiques sont dans la gamme 113.597-129.042 ppm.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe (I) a montré une bande à 170.231 ppm assigné au carbone C2, cette valeur est similaire à celle trouvée dans la littérature [5, 6]. Par conséquent, les valeurs à 158.073 et 95.467 ppm sont appropriée au C4 et C3, respectivement et la valeur à 12.267 ppm a correspondu au carbone C1 du groupe CH3 [6].

**Tableau II.3.** Données spectrales RMN  $^1\text{H}$  (ppm) du ligand et du complexe (I).

Assignements	$\delta(\text{ppm})$	
	SMX	(I)
-NH (s, H <sub>2</sub> )	10.95	10.11
Aromatic protons (dd, H <sub>6</sub> , H <sub>10</sub> )	7.485	7.5
Aromatic protons (dd, H <sub>7</sub> , H <sub>9</sub> )	6.589	6.7
Isoxazole proton (s, H <sub>3</sub> )	6.107	6.10
NH <sub>3</sub> protons (s, H <sub>3A</sub> )	4.13-4.15	3.7-4.3
CH <sub>3</sub> protons (s, H <sub>1A</sub> )	2.290	2.32

**Tableau II.4.** Données spectrales RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) du ligand et du complexe (I).

Position de l'atome	$\delta(\text{ppm})$	
	SMX	(I)
C <sub>2</sub>	171.86	170.231
C <sub>4</sub>	159.58	158.073
C <sub>8</sub>	154.75	152.336
Aromatic carbons (C <sub>7</sub> , C <sub>9</sub> )	114.33	113.597
Aromatic carbons (C <sub>6</sub> , C <sub>10</sub> )	130.31	129.042
C <sub>3</sub>	96.42	95.467
C <sub>1</sub>	12.33	12.267

### II.3 Analyse structurale :

#### II.3.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Le cristal du complexe (**I**) a été sélectionné pour l'acquisition de données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre APEXII (Bruker).

Sur les 3876 réflexions enregistrées pour cette structure, seules 3013 réflexions satisfaisant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues.

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement, sont rassemblées dans le **tableau II.5**. Les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en **annexe A**.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide la chaîne de logiciels, WINGX [8], son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 97 [9]. Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées en utilisant les trois programmes de dessin Ortep-3 [10], Diamond [11] et Mercury [12].

Tous les atomes non hydrogène ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomiques anisotropes. Les positions approximatives des atomes d'hydrogène ont été obtenues à partir de la première carte de densité de différence électronique. Cependant, les atomes d'hydrogène ont été placés dans des positions idéalisées en tenant compte des positions des atomes porteurs ; ils ont été ensuite affinés en considérant une agitation thermique isotrope.

Les contraintes appliquées sont les suivantes  $C-H = 0.95 \text{ \AA}$  et  $0.98 \text{ \AA}$  pour le groupements CH et  $CH_3$ , respectivement et  $N-H = 0.86 \text{ \AA}$ ,  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$  pour le groupement  $CH_3$  et  $1.2U_{eq}(N)$  pour NH groupes. La structure a été affiné avec deux atomes de chlores désordonnés (Cl1a-Cl1b) sur deux ensembles avec un rapport de 72-28.

**Tableau II.5.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (I).

<b>Données cristallographiques</b>	
<b>Formule chimique</b>	Zn(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S)Cl <sub>3</sub>
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	426.01
<b>Forme et couleur</b>	Prismatique, Marron
<b>Température (K)</b>	295
<b>Longueur d'onde Mo K<math>\alpha</math> (Å)</b>	0.71073
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P2 <sub>1</sub> /a
<b>a(Å)</b>	10.1850(6)
<b>b(Å)</b>	15.5077(10)
<b>c(Å)</b>	10.7981(6)
<b><math>\beta</math>(°)</b>	107.802(2)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1623.85(17)
<b>Z</b>	4
<b>Densité calculée (mg. m<sup>-3</sup>)</b>	1.74
<b>F(000)</b>	856
<b>Facteur d'absorption <math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.14
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
<b>Correction d'absorption</b>	Multi-scan(SADABS, Sheldrick, 2002)
<b>Réflexions mesurées, indépendantes et observées avec <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></b>	3876, 3876, 3013
<b>T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub></b>	0.881, 0.907
<b>Rint</b>	0.025
<b>Affinement</b>	
<b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2<math>\sigma</math>(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>)</b>	0.041, 0.133,
<b>GOOF</b>	1.031
<b>Nombre de paramètres</b>	202
<b><math>\Delta\rho_{\max}</math>, <math>\Delta\rho_{\min}</math> (Å<sup>-3</sup>)</b>	1.47, -0.51

### II.3.2 Description de la structure :

La figure (II.5) représente l'unité asymétrique du complexe (I) [(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)trichloridozinc(II)], formée d'un seul atome de zinc lié à une molécule de sulfaméthoxazole et trois atomes de chlore dont une est désordonnée.

Ce dernier de formule générale  $Zn(C_{10}H_{12}N_3O_3S)Cl_3$  cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/a$  du système monoclinique avec quatre unités par maille. Ce dernier est un complexe de zinc mononucléaire dont l'atome de zinc est lié à trois atomes de chlore (Cl1a ou Cl1b, Cl2, Cl3) et un atome d'azote du cycle isoxazole (N1). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un tétraèdre légèrement déformé (Figure II.6).

Les distances Zn-Cl varient entre 2.2175(1) et 2.3588(2) Å et la distance Zn-N égale à 2.0709(1) Å, les angles impliquant l'atome de Zn varient de 89.98(1)° à 126.55(1)°. Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [13, 14].

Les deux cycles de la molécule sont plans et l'angle dièdre entre eux est 89.24 (10)° [15].

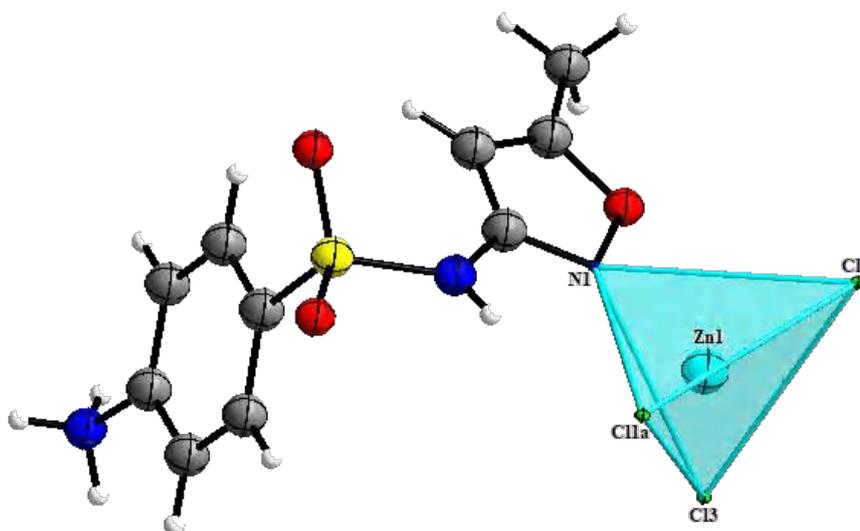


Figure II.6. Environnement de Zn dans le complexe (I).

La structure cristalline peut être décrite comme des doubles couches parallèle au plan (010) qui se développe le long de l'axe  $\vec{b}$ , formant des tunnels le long de l'axe  $\vec{c}$  comme l'indique la figure II.7. Ces couches sont liées entre elles *via* des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires qui assurent la tridimensionnalité de la structure cristalline.

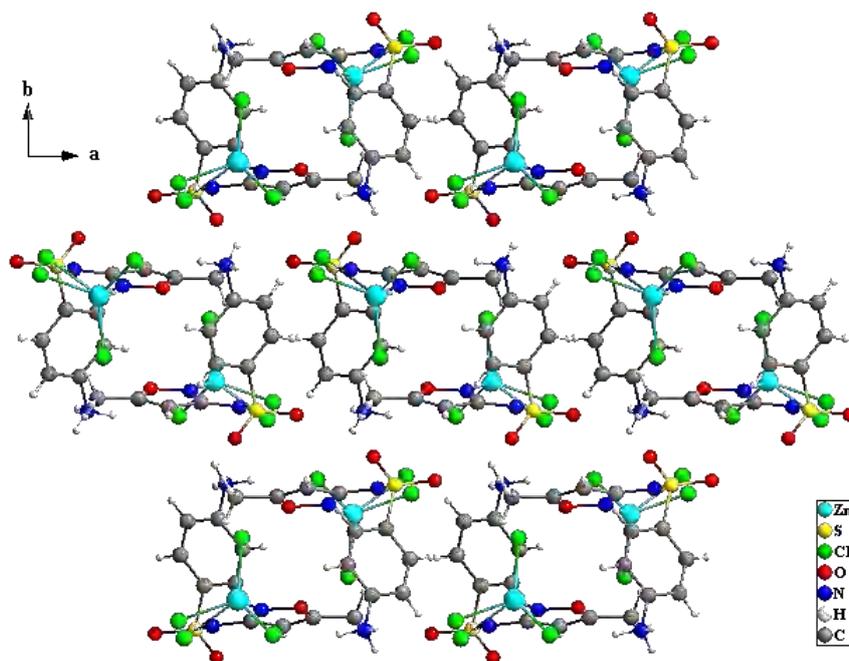


Figure II.7. Empilement du complexe (I) sur le plan (ab).

### II.3.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe :

Au sein de la structure (I), la cohésion d'édifice cristallin est essentiellement assurée par des interactions hydrogène comme l'indique la projection sur la **figure II.8**.

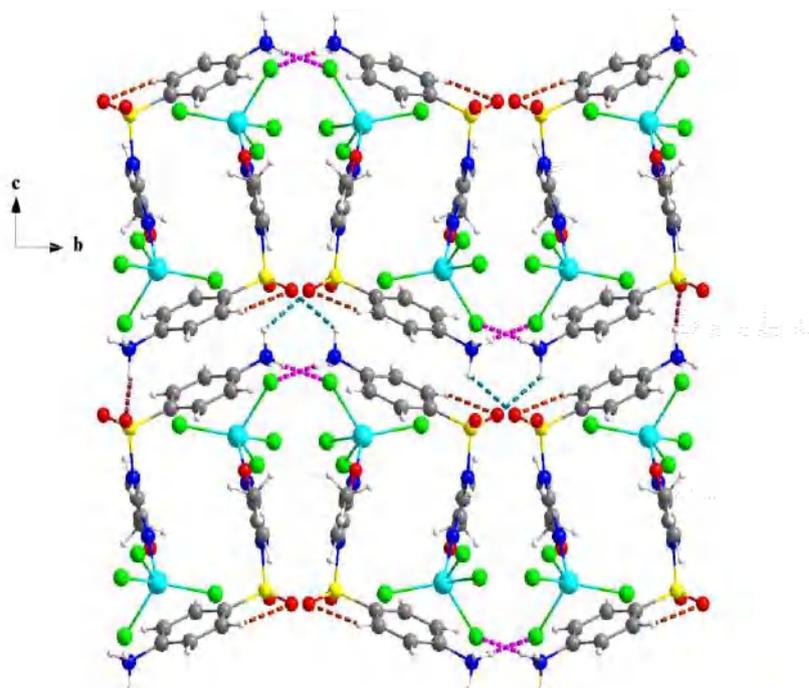


Figure II.8 Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (I).

L'atome d'azote du groupe aniline du ligand agit comme un atome donneur (Donneur : D) et participe aux interactions des liaisons hydrogène du type N-H...Cl et N-H...O intra et intermoléculaire (**Tableau II.6**) qui génèrent un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de force modérée. Le réseau cristallin est ainsi renforcé par de faibles liaisons de type C-H...O.

**Tableau II.6.** Les liaisons hydrogènes dans le composé (I)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Symétrie
N3—H3A...Cl2	0.89	2.35	3.236(3)	172	$-x+3/2, y-1/2, -z$
N3—H3B...Cl2	0.89	2.33	3.216(3)	172	$-x+2, -y, -z$
N3—H3C...O3	0.89	2.40	2.906(3)	116	$-x+3/2, y-1/2, -z-1$
N3—H3C...O2	0.89	2.22	2.924(3)	136	$-x+1, -y, -z-1$
N2—H2...Cl1a	0.86	2.44	3.2321(2)	154	$x, y, z$
C3—H3...O3	0.93	2.58	3.0517(2)	112	$x, y, z$
C10—H10...O3	0.93	2.50	2.8719(2)	104	$x, y, z$

### II.3.3.1 Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure :

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [16] de la structure a été réalisé à l'aide du programme Mercury [12] qui permet l'obtention des graphes quantitatifs et qualitatifs.

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène dans cette structure donne trois différents modèles de motifs dont deux sont des chaînes infinies de type  $C_1^1(12)$  (N3-H<sub>3</sub>C...O3), (N3-H<sub>3a</sub>...Cl2) se développent le long de l'axe  $\vec{b}$  (**Figure II.9**), deux cycles de type  $R_2^2(16)$  et  $R_2^2(24)$  (N3-H<sub>3</sub>C...O2), (N3-H<sub>3</sub>B...Cl2), respectivement, se développent le long de l'axe  $\vec{c}$  (**Figure II.10**) et trois motifs  $S_1^1(6)$  (intramoléculaire) dont deux de type C-H...O et l'autre de type N-H...Cl (**Figure II.11**).

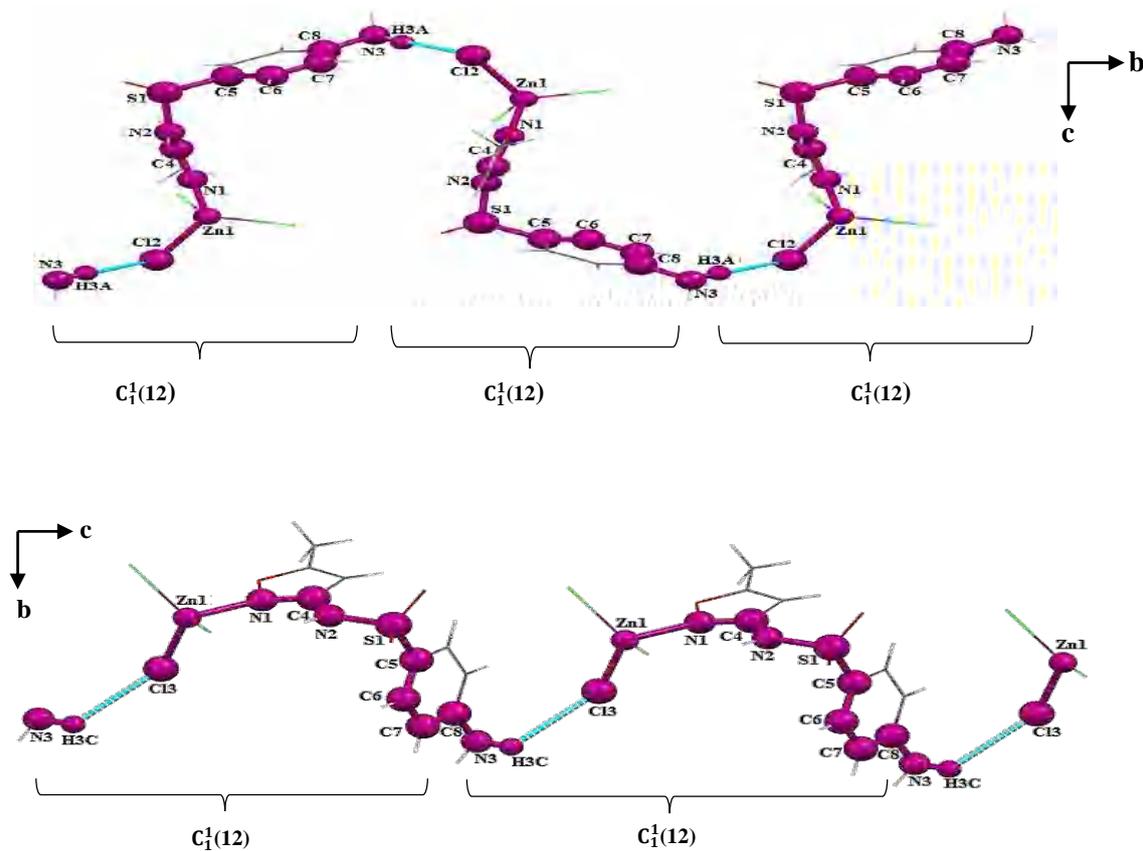


Figure II.9. Les chaînes  $C_1^1(12)$  dans le composé (I)

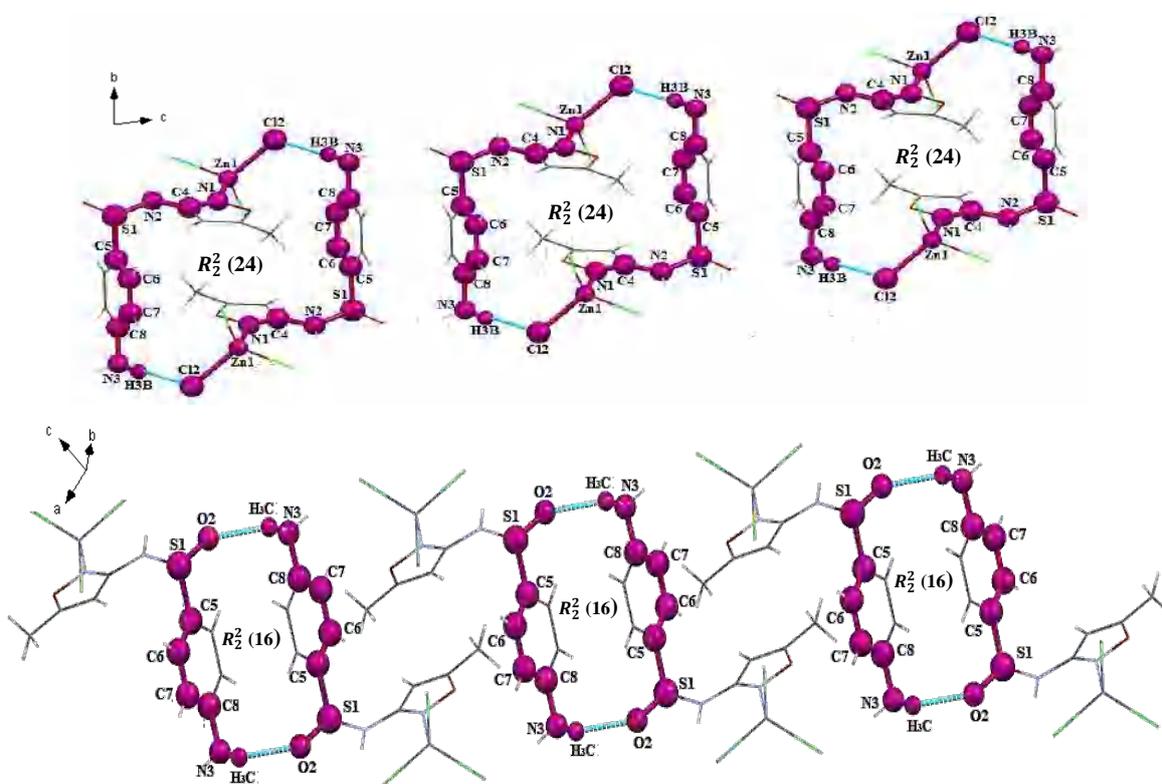
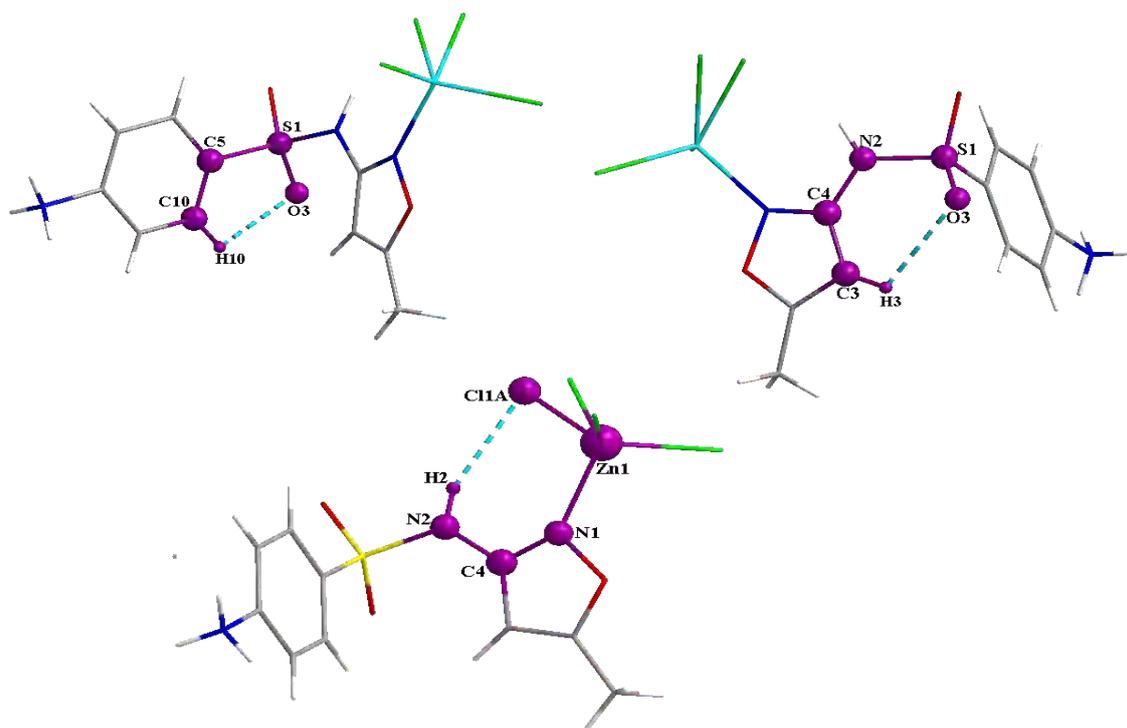
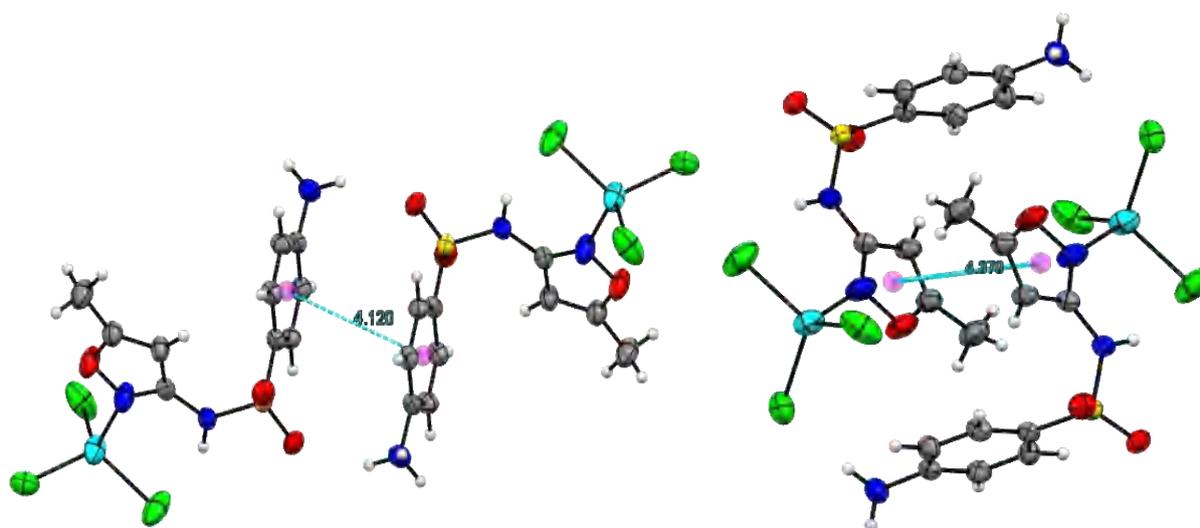


Figure II.10. Modèles de motifs de type R du graphe des liaisons hydrogène dans la structure (I)



**Figure II.11.** Les motifs  $S_1^1(6)$  (intramoléculaire) dans la structure (I)

La structure cristalline et aussi consolidée *via* des interactions intermoléculaire  $\pi \dots \pi$  qui assurent en conjonction avec les liaisons hydrogène la tridimensionnalité ainsi la stabilité de l'édifice cristallin. Ces interactions se retrouvent entre les mêmes cycles isoxazol–isoxazol ( $Cg1 \dots Cg1 = 4.3792(3)$  Å) et phényle...phényle ( $Cg2 \dots Cg2 = 4.1203(3)$  Å) (**Figure II.12**).

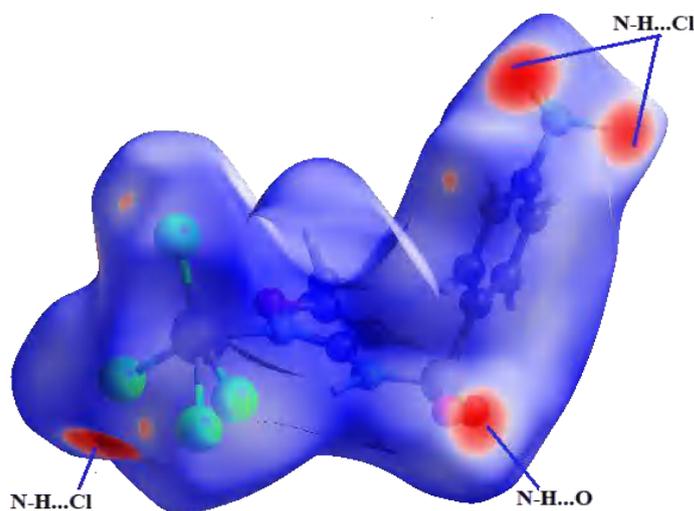


**Figure II.12.** Interactions  $\pi \dots \pi$  dans la structure (I).

### II.3.3.2 Analyse de surface Hirshfeld :

Pour avoir un aperçu sur la présence de liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du composé **(I)**, nous avons utilisé la surface Hirshfeld [17] et ses empreintes digitales bidimensionnelles qui sont calculés à l'aide du programme Crystal Explorer 3.1 [18] ;

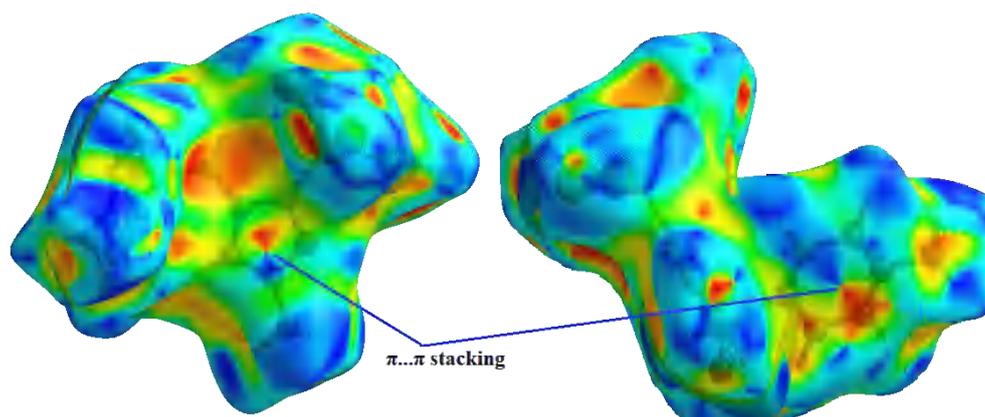
La surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  est illustrée dans la **figure II.13**. Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...Cl et H...O/O...H qui sont dus aux liaisons hydrogène N-H...Cl et N-H...O. Cependant, les zones bleutées indiquent que la distance séparant les atomes voisins est supérieure à la somme de leurs rayons de Van Der Waals et les zones blanches marquent les endroits où cette distance est proche de la somme des rayons de Wan Der Waals des atomes considérés.



**Figure II.13.** Surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  du composé **(I)**.

Les interactions  $\pi \dots \pi$ , comme citées auparavant, participent à la stabilité de la structure cristalline. Ce type d'interaction est observé, sur les surfaces d'Hirshfeld entre les cycles aromatiques.

La représentation *shape index* de la surface d'Hirshfeld, entourant le complexe **(I)**, est montrée dans la **figure II.14**. Les deux triangles (orange et bleu), ayant un sommet commun, indiquent l'existence des interactions  $\pi \dots \pi$ . La présence ou l'absence de ce type d'interaction est facilement repérable par la propriété *shape index* [19-20].



**Figure II.14.** Surface d'Hirshfeld (*shape index*) du complexe (I)

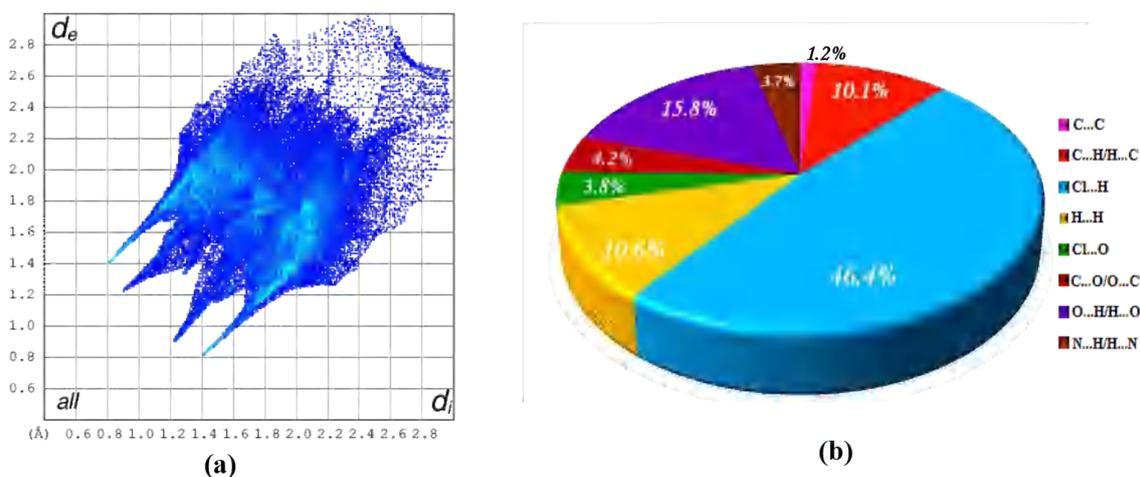
Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence toutes les interactions présentes dans le cristal moléculaire ainsi que leurs fréquences de recouvrement. Chaque cristal moléculaire possède une empreinte 2D unique [21].

La **figure (II.15a)** illustre l'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{\text{norm}}$ .

Les pourcentages de contribution, à la surface d'Hirshfeld, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme circulaire (**Figure II.15b**) ;

Les contacts Cl...H possèdent la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (46.4%), aussi les contacts O...H/H...O représentent une participation importante de l'ordre de 15.8% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires.

La décomposition de l'empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d'autres contacts : H...H (10.6%), C...H/H...C (10.1%), C...O/O...C (4.2%), Cl...O (3.8%), N...H/H...N (3.7%) et C...C (1.2%).

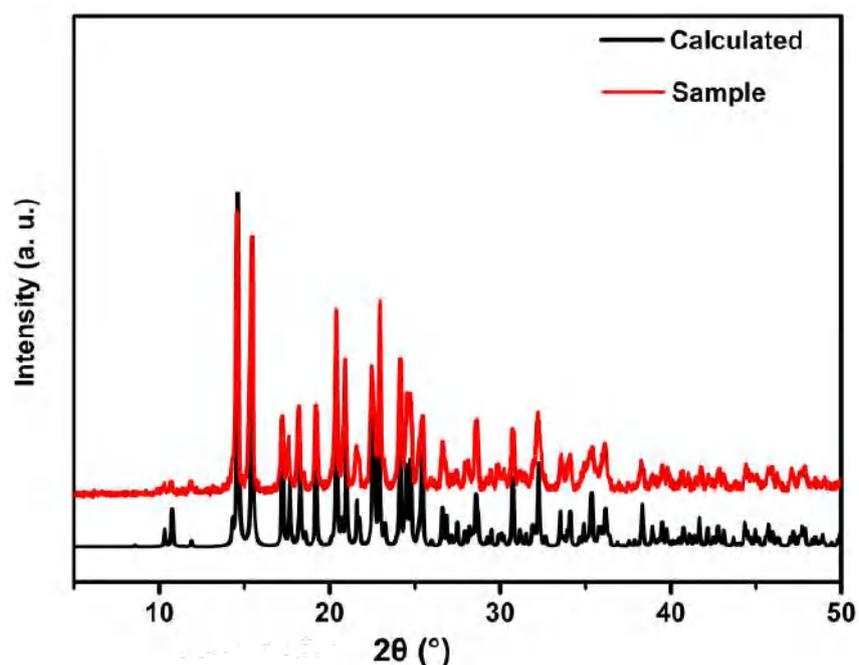


**Figure II.15.** Empreintes digitales bidimensionnelles (a) et Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld (b) du composé I.

### II.3.4 Diffraction des rayons X sur poudre :

Afin de pouvoir vérifier la pureté de la phase et pour bien confirmer la structure cristalline, une analyse de diffraction des rayons X sur poudre (DRXP ou PXRD) a été réalisée pour le complexe (I) préalablement broyé à température ambiante ;

La **figure II.16** montre que les principales positions des pics du spectre expérimental convient parfaitement avec celle du spectre simulé correspondant obtenu à partir des données monocristallines, ce qui est cohérent avec la présence d'une seule phase cristalline. L'indexation du diffractogramme expérimental a donné la même maille cristalline trouvé pour le monocristal.



**Figure II.16.** Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et simulé pour le composé (I)

### II.4 Analyse thermogravimétrique (TG) :

Les propriétés thermiques du composé (I) sont étudiées par les mesures ATG et sa courbe est présentée sur la **figure II.17** ;

On peut constater que le produit est stable jusqu'à 235 °C. Cela indique l'absence des molécules d'eau (ou d'autres solvants superficiels) dans le réseau cristallin ;

La perte de masse du complexe (I) se fait en trois étapes :

- ⇒ La première étape dans la gamme de température de 235-320 °C avec une perte de poids globale de 20.86 % dont elle peut être relative à l'élimination d'une molécule de chlore  $\text{Cl}_2$  et d'une molécule  $\text{NH}_3$ , (calculé. 20.63 %) ; [7, 22]

- ⇒ La deuxième étape se produit entre 320-600 °C avec une perte de poids de 24.61% qui peut être attribué à l'enlèvement de la molécule isoxazole [23], ainsi, la libération de la moitié de la molécule de chlore Cl<sub>2</sub> résultante d'une réaction d'élimination intermoléculaire (calculé. 27.57 %) [22] ;
- ⇒ La troisième étape, entre 600 °C et 1000 °C, correspondante à la perte d'une molécule de dioxyde de soufre et ½ molécule d'azote avec une perte de poids de 17.61% (calculé. 18.32 %).

Le poids restant de 17.65 % (calculé 19.10 %) correspond au résidu métallique ZnO.

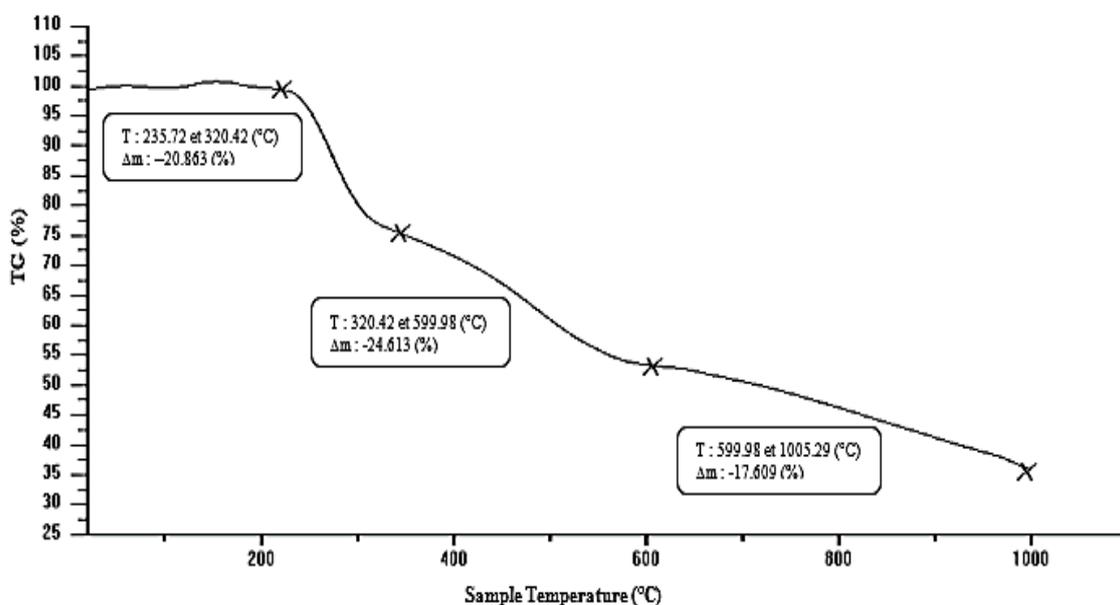


Figure II.17. Courbe ATG du complexe (I).

## II.5 Étude de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) du complexe (I) :

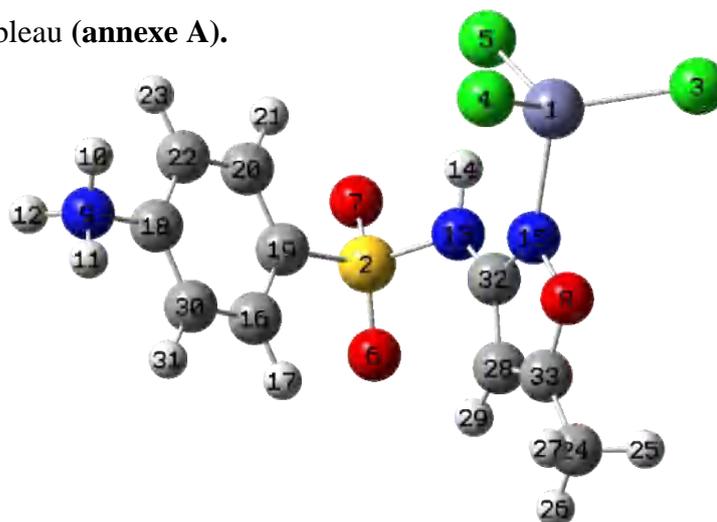
Le modèle moléculaire utilisé pour l'optimisation de la géométrie du complexe (I) (Figure II.18) a été obtenu initialement à partir de données de diffraction des rayons X (Figure II.5).

Les fréquences calculées sont toutes positives (pas de fréquences imaginaires), cela confirme que l'énergie potentielle a atteint son minimum.

La comparaison des deux molécules montre leur étroite similitude, toutefois, une différence considérable est apparue entre les valeurs expérimentales et calculées de la longueur de liaison Zn1-Cl1A et l'angle de liaison Cl1A-Zn1-Cl3 avec des valeurs de 0.1036Å and 2.7988°, respectivement ;

La corrélation entre les données géométriques conduit à un coefficient de corrélation linéaire (R<sup>2</sup>) de 0,998 pour les longueurs de liaison et de 0,991 pour les angles de liaison.

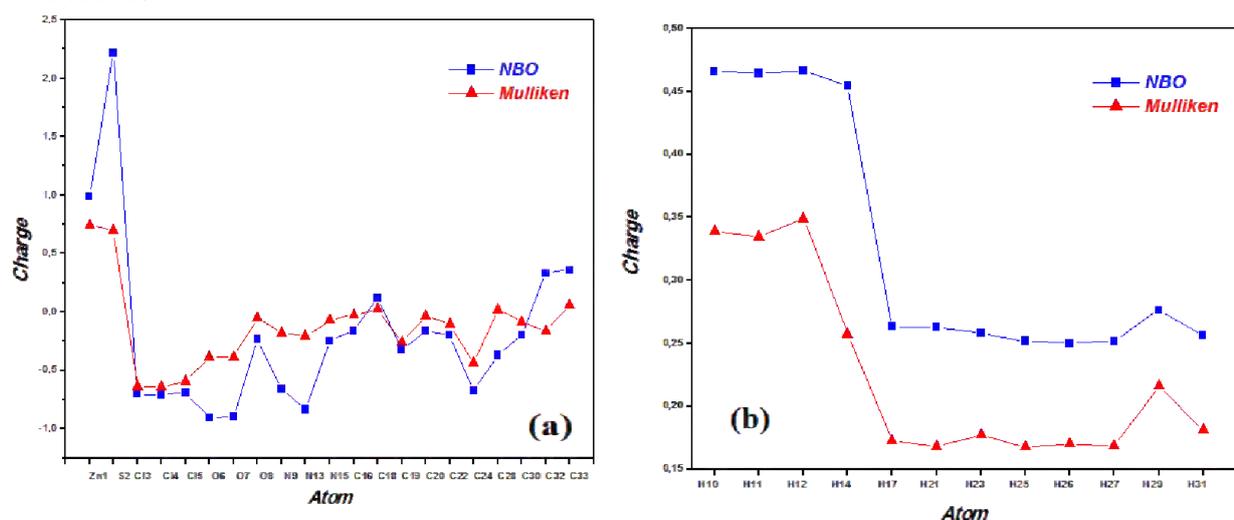
Les paramètres structuraux (les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles dièdres) de la molécule optimisée (**Figure II.18**) et leurs homologues expérimentaux sont répertoriés dans le tableau (**annexe A**).



**Figure II.18.** Géométrie moléculaire de la molécule optimisée au niveau mPW1PW91/ TZVP

La distribution des charges atomiques évaluée dans le complexe étudié *via* l'analyse de Mulliken et NBO est illustrée dans la (**Figure II.19, Tableau 4-Annexe A**), cette dernière influence plusieurs propriétés physiques et chimiques des systèmes moléculaires ;

La **figure II.19** montre clairement que les charges naturelles obtenues pour les atomes de zinc, soufre et tous les hydrogène sont plus grandes que les charges Mulliken, notamment, pour l'atome de soufre où la charge naturelle est significativement supérieure à sa charge de Mulliken (2.22001 vs. 0.698818). Cependant, pour la majorité des atomes restants tels que l'azote, le carbone et l'oxygène, les charges Mulliken sont supérieures ou proches à leurs charges naturelles.



**Figure II.19.** Mulliken et charges atomiques naturelles du complexe (I) : (a) pour les atomes différents de l'hydrogène, (b) pour les atomes d'hydrogène.

L'analyse NBO permet également d'examiner diverses interactions de second ordre entre les orbitales remplies (donneur) et vacantes (accepteur) des sous-systèmes présents dans la molécule étudiée, ce qui est une mesure de la délocalisation intermoléculaire ou de l'hyper-conjugaison ;

L'analyse NBO Donneur-accepteur du complexe **(I)** (**Tableau II.7**) montre une liaison hydrogène intramoléculaire formée entre l'atome d'hydrogène H14 et l'atome de chlore C15 (interaction  $n_{C15} \rightarrow \sigma^*_{N13-H14}$ ) avec une énergie de stabilisation d'environ 14.41 Kcal /mole, cette liaison hydrogène a également été déterminée par la diffraction des rayons X comme signalé dans le **tableau II.6**.

Les valeurs considérables  $E^{(2)}$  des interactions  $n_{N15} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (86.38 Kcal/mole),  $n_{Cl3} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (147.75 Kcal/mole),  $n_{Cl4} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (134.21 Kcal/mole) et  $n_{Cl5} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (121.76 Kcal/mole) sont des indicateurs de la géométrie tétraédrique du zinc (II) ;

Au sein du ligand SMX, des interactions hyper-conjugatives significatives sont observées présentant des caractères  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \sigma^*$  tels que:

- ⇒ Dans le cycle phényle, les interactions  $\pi \rightarrow \pi^*$  les plus puissantes sont celles identifiées entre les liaisons C16-C30/C18-C22 et C19-C20/C16-C30 avec une énergie de stabilisation totale de 25.07 et 22.87 kcal/mole, respectivement ;
- ⇒ Dans l'hétérocycle isoxazole, les interactions  $n_{O8} \rightarrow \pi^*_{C28-C33}$  (37.6 kcal/mole),  $\pi_{C28-C33} \rightarrow \pi^*_{N15-C32}$  (34.36 kcal/mole) et  $n_{O8} \rightarrow \pi^*_{N15-C32}$  (16.04 kcal/mole) sont les plus significatives.

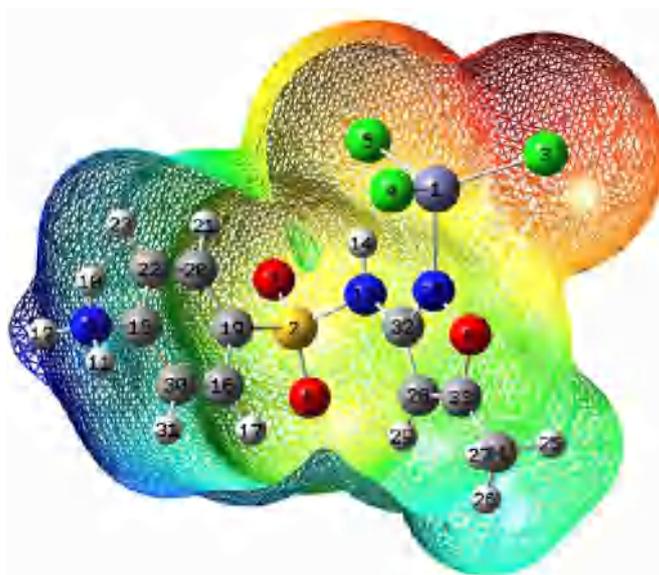
**Tableau II.7.** Analyse NBO donneur-accepteur du complexe (I)

Type	Donneur	Type	Accepteur	$E^2$ (Kcal/mole)
LP (3)	Cl5	$\sigma^*$	N13 - H14	14.41
LP (4)	Cl3	LP*(6)	Zn1	73.97
LP (4)	Cl3	LP*(7)	Zn1	46.13
LP (4)	Cl3	LP*(8)	Zn1	27.65
LP (4)	Cl4	LP*(6)	Zn1	70.11
LP (4)	Cl4	LP*(7)	Zn1	64.10
LP (4)	Cl5	LP*(6)	Zn1	58.53
LP (4)	Cl5	LP*(7)	Zn1	2.15
LP (4)	Cl5	LP*(8)	Zn1	61.08
LP (1)	N15	LP*(6)	Zn1	32.46
LP (1)	N15	LP*(9)	Zn1	53.92
$\pi$	C16 - C30	$\pi^*$	C18 - C22	25.07

Type	Donneur	Type	Accepteur	E <sup>2</sup> (Kcal/mole)
$\pi$	C19 - C20	$\pi^*$	C18 - C22	19.33
$\pi$	C16 - C30	$\pi^*$	C19 - C20	21.76
$\pi$	C18 - C22	$\pi^*$	C19 - C20	22.21
$\pi$	C18 - C22	$\pi^*$	C16 - C 30	20.35
$\pi$	C19 - C20	$\pi^*$	C16 - C30	22.87
LP (2)	O6	$\sigma^*$	S2 - N13	10.73
LP (2)	O6	$\sigma^*$	S2 - C19	21.28
LP (3)	O6	$\sigma^*$	S2 - O7	19.92
LP (3)	O6	$\sigma^*$	S2 - N13	18.92
LP (2)	O7	$\sigma^*$	S2 - N13	10.21
LP (2)	O7	$\sigma^*$	S2 - C19	21.38
LP (3)	O7	$\sigma^*$	S2 - O6	20.62
LP (3)	O7	$\sigma^*$	S2 - N13	17.40
LP (2)	O8	$\pi^*$	N15 - C32	16.04
LP (2)	O8	$\pi^*$	C28 - C33	37.60
LP (1)	N13	$\pi^*$	N15 - C32	32.15
$\pi$	C28 - C33	$\pi^*$	N15 - C32	34.36

La surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) du complexe étudié est représentée dans la **figure II.20** ;

La région autour les atomes de chlore (colorée en rouge) correspond à une charge négative partielle c'est-à-dire- la partie riche en électrons de la molécule, en revanche, la région colorée en bleu entourant le groupe  $\text{-NH}_3^+$  est sa partie déficiente en électrons.



**Figure II.20.** Densité totale cartographiée avec la surface de potentiel électrostatique du complexe (I)

Les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et leur écart énergétique ( $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ ) sont des paramètres très utiles pour étudier la stabilité chimique d'une molécule.

Diverses descripteurs quantiques ( $\eta, S, \mu$ , etc.) sont calculés à partir des énergies des orbitales HOMO et LUMO, les valeurs évaluées pour le complexe (**I**) de ses paramètres quantiques dans le méthanol et dans le DMSO sont décrit dans le **tableau II.8**.

**Tableau II.8.** Les énergies calculées des OMF et le descripteur moléculaire du complexe (I) au niveau mPW1PW91/TZVP

<i>Paramètres</i>	<i>MeOH</i>	<i>DMSO</i>
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-7.693	-7.722
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2.045	-2.031
<i>Écart énergétique</i> ( $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ ) (eV)	5.648	5.691
<i>Potentiel d'ionisation</i> ( $IE = -E_{\text{HOMO}}$ )	7.693	7.722
<i>Affinité électronique</i> ( $AE = -E_{\text{LUMO}}$ )	2.045	2.031
<i>Chemical hardness</i> ( $\eta = \frac{(IE-AE)}{2}$ )	2.824	2.846
<i>Chemical softness</i> ( $S = \frac{1}{\eta}$ )	0.354	0.351
<i>Potentiel chimique</i> ( $\mu = -\frac{(IE+AE)}{2}$ )	-4.869	-4.8765
<i>Électronégativité</i> ( $\chi = \frac{(IE+AE)}{2}$ )	4.869	4.8765

### III. Le complexe $Zn[(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2 \cdot (H_2O)_2]$ , (II) :

#### III.1 Mode opératoire :

Le composé (II) [bis(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)(diaqua) zinc(II)] a été synthétisé par action de l'acétate de zinc sur une solution méthanolique de sulfaméthoxazole. Le pH est ajusté à 10 en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque. Des cristaux jaunes ont été obtenus après évaporation lente.

#### III.2 Analyse spectrale :

##### III.2.1 Spectroscopie infra-rouge IR :

###### III.2.1.1 Spectre expérimental :

Le spectre IR du ligand présente deux bandes d'absorption d'intensité moyenne vers  $3469\text{ cm}^{-1}$  et  $3379\text{ cm}^{-1}$ , elles sont attribuées à l'élongation symétriques et asymétriques du groupement  $NH_2$  [1] ;

Dans notre complexe (II) de zinc (Figure II.21, Tableau II.9), les bandes observées sous forme de faibles et larges bandes dans le spectre IR à  $3450\text{ cm}^{-1}$  et  $3362\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations du  $\nu_{asy}NH_2$  et  $\nu_{sy}NH_2$  respectivement.

La bande à  $3216\text{ cm}^{-1}$ , correspondante à la vibration  $\nu_{CH}$  du cycle phényle (cycle<sub>6</sub>), a été observée sous forme de faible bande dans le spectre IR actuel.

Selon le spectre du complexe (II), les bandes intenses situées à  $1402\text{ cm}^{-1}$  et à  $1134\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux élongations des fréquences asymétrique et symétrique du groupement sulfonyle  $\nu_{asy}(SO_2)$  et  $\nu_{sy}(SO_2)$ , respectivement [3, 4] ; alors que pour le ligand libre, la littérature a mentionné ces vibrations à  $1320\text{ cm}^{-1}$  et  $1155\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

L'élongation de la vibration  $\nu_{SN}$  est attendue dans la région environ  $905\text{ cm}^{-1}$  [5] et pour notre complexe, cette vibration est détectée à  $934\text{ cm}^{-1}$ .

La bande intense observée à  $1463\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(C=C)$  du cycle isoxazole, tandis que la littérature a indiqué cette vibration à  $1460\text{ cm}^{-1}$  pour le ligand libre [24].

Les modes d'étirement des vibrations  $\nu(C=C)$  du groupement phényle sont usuellement observés dans la gamme de  $1625\text{ cm}^{-1}$  à  $1420\text{ cm}^{-1}$ , ont été montrés à  $1597\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR du complexe [5].

**Tableau II.9.** Données spectroscopiques – Spectres IR du ligand et du complexe élaboré

Assignements	$\nu_{IR} (cm^{-1})$ complexe (II)	$\nu_{IR} (cm^{-1})$ SMX
$\nu_{asy} (NH_2)$	3450	3469
$\nu_{sy} (NH_2)$	3362	3379
$\nu_{asy} (SO_2)$	1402	1320
$\nu_{sy} (SO_2)$	1134	1155
$\nu (SN)$	934	905
$\nu (C=C)$ (cycle isoxazole)	1463	1460
$\nu (C=C)$ (Groupement Phényle )	1597	1625-1420

### III.2.1.2 Spectre calculé :

Le spectre IR théorique calculé avec la méthode DFT/mPW1PW91/TZVP et le spectre IR expérimental enregistré dans la gamme 4000-500  $cm^{-1}$  du complexe étudié sont illustrés dans la **figure II.21**. Les bandes IR sélectionnées mesurées et calculées sont répertoriées dans le tableau 3-annexe (B).

Dans le spectre théorique du complexe actuel, les bandes calculées à 3878.6, 3371.56, 3350.82 et 3238.22  $cm^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongations OH des molécules d'eau,

En outre, les bandes apparaissent à (3734.67, 3730.75  $cm^{-1}$ ) et (3624.28, 3621.51  $cm^{-1}$ ) sont assignées aux vibrations du  $\nu_{asy}NH_2$  et  $\nu_{sy}NH_2$  respectivement ; ces dernières tombent dans la même région entre 3730 et 3224  $cm^{-1}$  comme des bandes moyennes dans le spectre expérimental ;

Les vibrations de déformation dans le plan des molécules d'eau et du groupement  $-NH_2$  sont regardées dans la gammes environ 1637-1620  $cm^{-1}$  et 1667-1653  $cm^{-1}$ , respectivement, leurs homologues observés se produisent à 1593  $cm^{-1}$  et 1616  $cm^{-1}$  comme des très fortes bandes ;

Les bandes  $\delta NH_2$  interfèrent avec les vibrations  $\nu CC$ ,  $\nu CN$  et  $\nu CNH_2$  et elles sont plus fortes que celles attribuées à  $\delta H_2O$ .

Les pics observés dans la région 1547-1306  $cm^{-1}$  du spectre calculé sont attribués à la combinaison des vibrations  $\delta CH_3$  et  $\delta CH$  du cycle phényle et isoxazole (cycle<sub>6</sub> et cycle<sub>5</sub>), ainsi au vibrations d'étirements (CN, CC et CO) ; leurs bandes expérimentales correspondantes sont observées à l'intervalle entre 1543-1306  $cm^{-1}$ .

L'élongation de la vibration  $\nu SN$  pour notre complexe attendue dans la région environ 905  $cm^{-1}$ , correspond bien à son équivalent calculé (938 et 934.91  $cm^{-1}$ ).

Les bandes théoriques calculées à ( $1245.32$  et  $1226.21\text{ cm}^{-1}$ ), ( $1129.32$  et  $1123.45\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux elongations des fréquences asymétrique et symétrique du groupement sulfonyle  $\nu_{\text{asy}}(\text{SO}_2)$  et  $\nu_{\text{sy}}(\text{SO}_2)$ , respectivement, ces dernières tombent dans la même région entre  $1272\text{ cm}^{-1}$  et  $1133\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre expérimental.

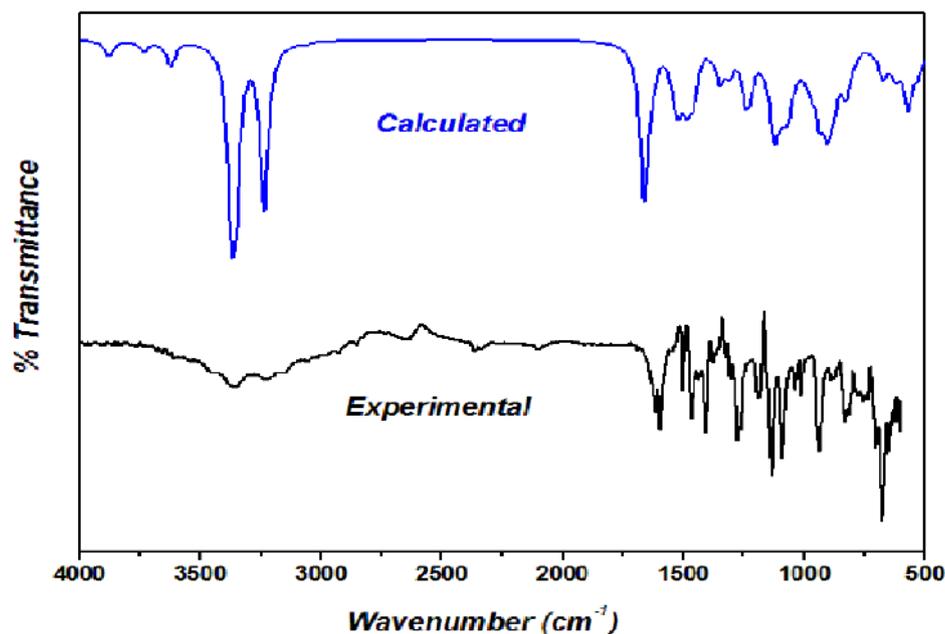


Figure II.21. Spectres IR expérimental et calculé du composé (II)

### III.2.2 Spectroscopie UV-visible :

#### III.2.2.1 UV-visible expérimentale :

Le spectre expérimental d'absorption électroniques du complexe étudié dans le DMSO (Figure II.22) montre une bande intense environ  $268\text{ nm}$  correspondante à l'énergie de transitions  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$ .

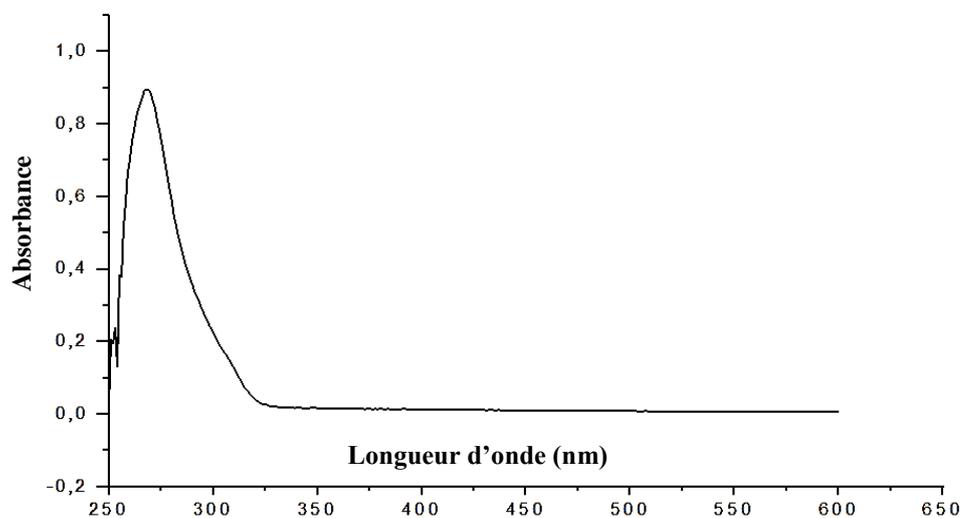
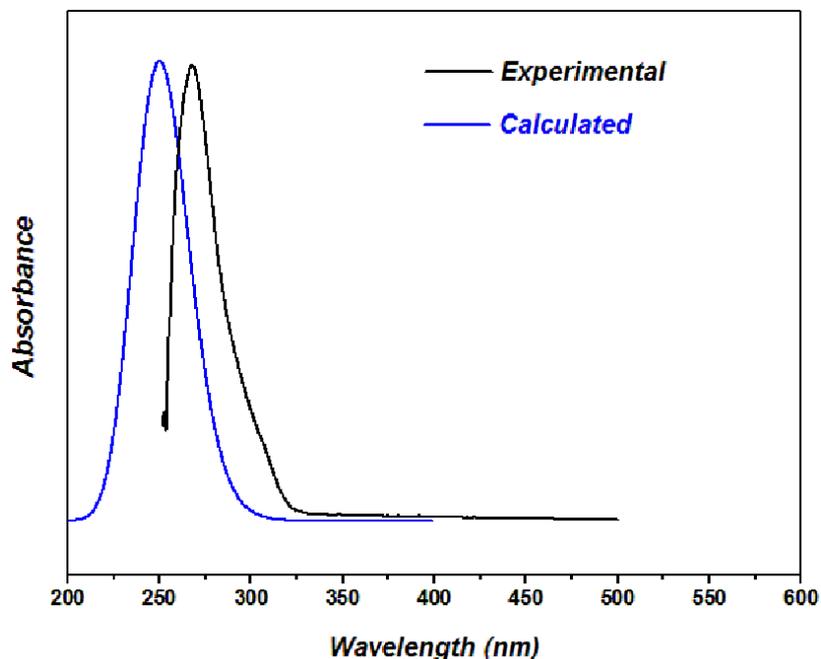


Figure II.22. Spectre d'absorption UV du complexe élaboré

### III.2.2.2 UV-visible calculé :

De sorte à mieux comprendre l'origine de la bande intense observée autour de 268 nm dans le spectre UV expérimental du complexe étudié dans le DMSO (**Figure II.23**), le calcul TD DFT/mPW1PW91/TZVP a été effectué ;



**Figure II.23.** Spectres électroniques expérimental et calculé du composé (II).

Les valeurs calculées pour chacun des longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda$ ), forces d'oscillateur ( $f$ ) et les orbitales moléculaires (OM) compris dans la transition principale dans le DMSO sont rapportés dans le **tableau II.10**, les surfaces importantes de certaines orbitales moléculaires sont illustrées dans la **figure II.24**.

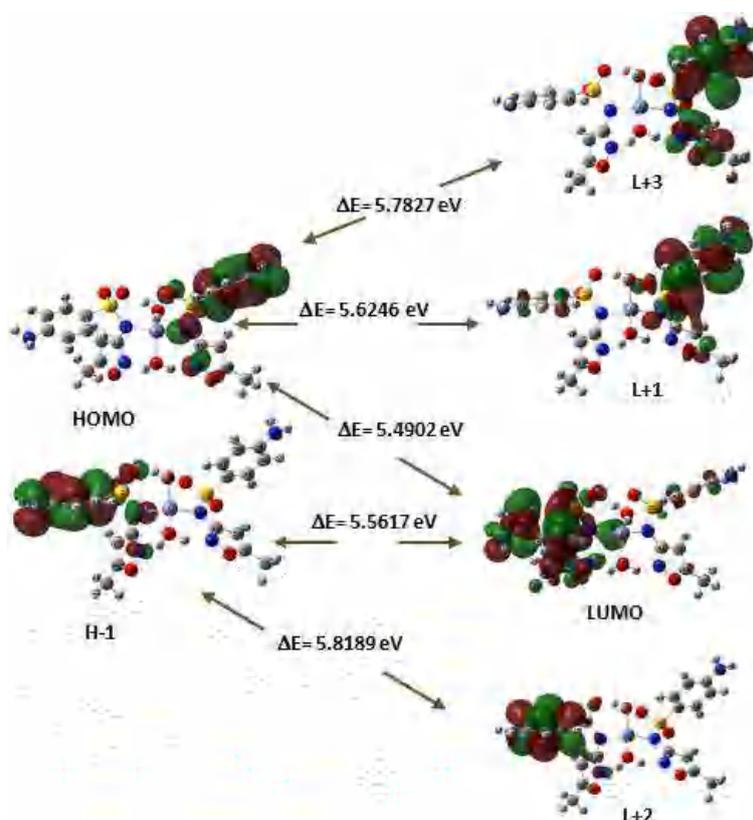
La principale transition électronique comme indiquée dans le **tableau II.10** est correspondante à l'orbitale moléculaire H-1 vers LUMO en tenant les caractères  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$ , avec une contribution de 58%.

Une autre transition importante est due à l'orbital H-1 vers l'orbitale L+2, en tenant une contribution de 17%, en outre, la contribution de la transition HOMO→LUMO représente 6%.

Les orbitales HOMO et LUMO, tel que représente la **figure II.24** sont distribués uniquement pour le ligand (l'atome du zinc et les molécules d'eau ne sont pas impliqués), l'orbital HOMO est principalement localisé sur le cycle phényle, tandis que l'orbital LUMO recouvre toute la molécule.

**Tableau II.10.** Caractéristiques des transitions électroniques expérimentales et calculées (longueur d'onde ( $\lambda$ ), force d'oscillateur ( $f$ ), énergies d'excitation et apport majeur) et leurs attributions pour le composé (II).

TD-DFT/ mPW1PW91/ TZVP /IEF-PCM							Experimental	
Solvant	$\lambda$ (nm)	$f$	Énergie de transition (eV)	Transition électronique	Contribution majeure (%)	Assignement	$\lambda$ (nm)	Absorbance
DMSO	251.34	0.5918	4.9329	H-1 $\rightarrow$ LUMO	58	n $\rightarrow$ $\pi^*$ / $\pi \rightarrow \pi^*$	268	0.896
				H-1 $\rightarrow$ L+2	17			
				HOMO $\rightarrow$ L+1	8			
				HOMO $\rightarrow$ LUMO	6			
				HOMO $\rightarrow$ L+3	4			



**Figure II.24.** Principales OM impliquées dans les transitions électroniques du complexe (II).

### III.2.3 Analyse par spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ :

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du complexe de zinc sont enregistrés en utilisant le DMSO deutéré (DMSO- $d_6$ ). Les spectres du complexe (II) sont examinés en comparaison avec les spectres du ligand données dans la littérature [5-7].

Les déplacements chimiques sont assignés dans les **tableaux II.11+II.12** et les positions des atomes ont été numérotées selon la **figure II.25**.

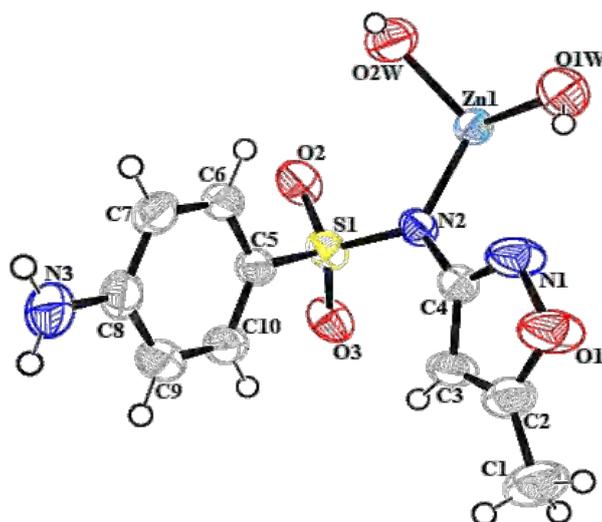


Figure II.25. Ortep de l'unité asymétrique du complexe (II).

### III.2.3.1 Spectre RMN $^1\text{H}$ :

La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  du ligand [6], a démontré le multiplet à 7.58 et 6.67 ppm assigné au protons aromatiques alors que la bande à 6.18 ppm a correspondu au proton H3 du cycle isoxazole. La bande à 6.18 ppm est révéélé au proton du groupement  $\text{NH}_2$ , et celle montrée à 2.38 ppm a convenu aux protons du groupe  $\text{CH}_3$ .

Dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  de notre complexe, le pic multiplet à 7.49 et 6.5 ppm est attribué aux protons aromatiques et la bande due au proton H3 du cycle isoxazole est apparu à 5.9 ppm.

Le pic à 5.72 ppm est applicable pour les protons du groupe  $\text{NH}_2$  et la valeur à 2.3 ppm est adapté pour les protons du groupe  $\text{CH}_3$ . Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [6].

### III.2.3.2 Spectre RMN $^{13}\text{C}$ :

Les carbones aromatiques donnent des signaux aux zones superposées du spectre avec des valeurs de déplacement chimique de 100 à 150 ppm [5]. Dans notre examen actuel, les valeurs des déplacements chimiques expérimentales du C8 sont observées à 151.595 ppm, alors que les valeurs des carbones aromatiques sont dans la gamme 112.428-128.686 ppm.

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe (II) a montré une bande à 167.799 ppm assigné au carbone C2, cette valeur est similaire à celle trouvée dans la littérature [5]. Par conséquent, la valeur à 96.675 ppm est appropriée au C3 et la valeur à 12.237 ppm a correspondu au carbone C1 du groupe  $\text{CH}_3$  [5].

**Tableau II.11.** Données spectrales RMN  $^1\text{H}$  (ppm) du ligand et du complexe (II).

Assignements	$\delta(\text{ppm})$	
	SMX	Complexe(II)
Aromatic protons ( <i>dd</i> , $H_6$ , $H_{10}$ )	7.58	7.49
Aromatic protons ( <i>dd</i> , $H_7$ , $H_9$ )	6.67	6.5
Isoxazole proton ( <i>s</i> , $H_3$ )	6.18	5.9
$\text{NH}_2$ protons ( <i>s</i> , $H_{3A}$ )	6.18	5.72
$\text{CH}_3$ protons ( <i>s</i> , $H_{1A}$ )	2.38	2.3

**Tableau II.12.** Données spectrales RMN  $^{13}\text{C}$  (ppm) du ligand et du complexe (II).

Position d'atomes	$\delta(\text{ppm})$	
	SMX	Complexe (II)
$C_2$	171.86	167.799
$C_8$	154.75	151.595
Aromatic carbons ( $C_7$ , $C_9$ )	114.33	112.428
Aromatic carbons ( $C_6$ , $C_{10}$ )	130.31	128.686
$C_3$	96.42	96.675
$C_1$	12.33	12.237

### III.3 Analyse structurale :

#### III.3.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Parmi les 15850 réflexions enregistrées pour la structure du composé (II), seules 2114 réflexions satisfaisant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues. L'affinement final nous a conduit aux bons facteurs de reliabilités pondéré et non pondéré.

Les contraintes appliquées sont les suivantes  $\text{C—H} = 0.95 \text{ \AA}$  et  $0.98 \text{ \AA}$  pour les groupements  $\text{CH}$  et  $\text{CH}_3$ , respectivement et  $\text{N—H} = 0.86 \text{ \AA}$ ,  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.5\text{Ueq}(\text{C})$  pour le groupement  $\text{CH}_3$  et  $1.2\text{Ueq}(\text{N})$  pour les groupes  $\text{NH}$ .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement et d'affinement sont présentées dans le **tableau II.13**. Les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en **annexe B**.

**Tableau II.13.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (II).

<b>Données cristallographiques</b>	
<b>Formule chimique</b>	Zn[(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	605.38
<b>Forme et couleur</b>	Tige, Jaune
<b>Température (K)</b>	296
<b>Longueur d'onde Mo K<math>\alpha</math> (Å)</b>	0.71073
<b>Système cristallin</b>	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	P <sub>nma</sub>
<b>a(Å)</b>	25.274 (3)
<b>b(Å)</b>	19.789 (3)
<b>c(Å)</b>	5.7624 (6)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	2882.0 (6)
<b>Z</b>	8
<b>Densité calculée (mg. m<sup>-3</sup>)</b>	1.397
<b>F(000)</b>	1248
<b>Facteur d'absorption <math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.05
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
<b>Correction d'absorption</b>	Multi-scan(SADABS;Sheldrick, 2002)
<b>Réflexions mesurées, indépendantes et observées avec <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></b>	15850, 3374, 2114
<b>Rint</b>	0.088
<b>Affinement</b>	
<b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2<math>\sigma</math>(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>)</b>	0.083, 0.258,
<b>GOOF</b>	0.99
<b>Nombre de paramètres</b>	178
<b><math>\Delta\rho_{\max}</math>, <math>\Delta\rho_{\min}</math> (Å<sup>-3</sup>)</b>	1.00, -0.78

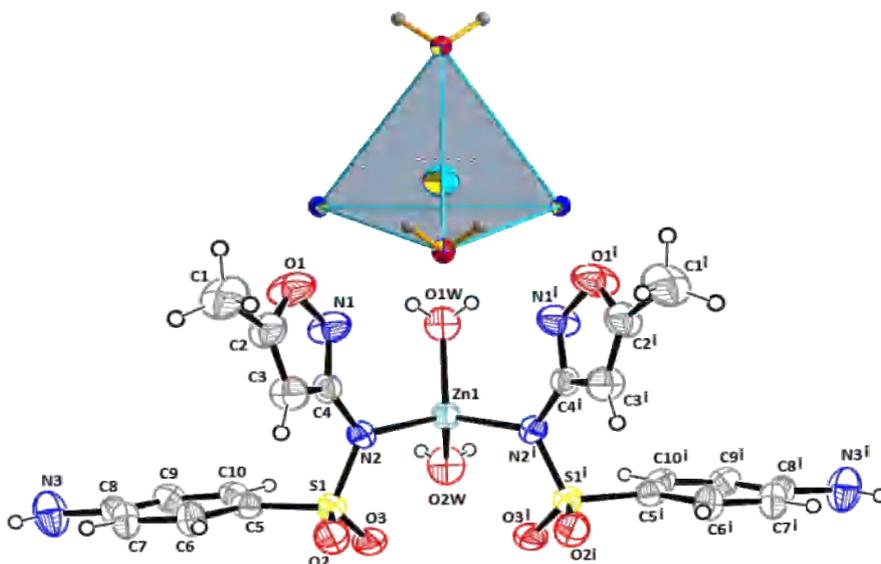
### III.3.2 Description de la structure :

La **figure II.25** représente l'unité asymétrique du complexe **(II)** [bis(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)(diaqua)zinc(II)], formé d'une molécule de sulfaméthoxazole et la moitié d'un atome de Zinc lié à un demi de deux molécule d'eau chacun. L'autre moitié de la structure est générée par un plan de réflexion qui passe par les trois atomes Zn, O1W et O2W, formant aussi l'environnement tétraédrique de l'atome central métallique ( $Zn(H_2O)_2(N)_2$ ).

Ce dernier de formule générale  $Zn[(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2.(H_2O)_2]$  cristallise dans le groupe d'espace  $Pnma$  du système orthorhombique avec huit unités par maille. C'est un complexe mononucléaire où l'atome du zinc se trouve au centre d'un tétraèdre dont la coordination se produit à travers deux oxygènes du molécules d'eau (O1W et O2W) et deux atomes d'azote (N2 et N2<sup>I</sup>). (**Figure II.26**).

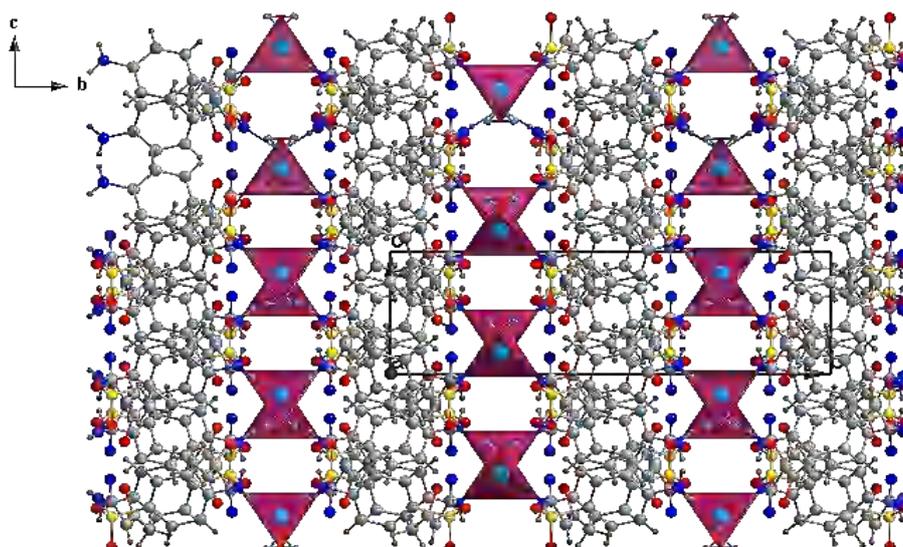
La distance Zn-N est de 2.038 Å et les distances Zn-O sont 2.0155 (3) Å et 2.0172 (3) Å ; les angles impliquant l'atome de Zn varient de 106.80° à 112.04°. Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [13, 14, 25].

Les deux cycles de la molécule sont plans et l'angle dièdre entre eux est 83.28 (19)° [15].



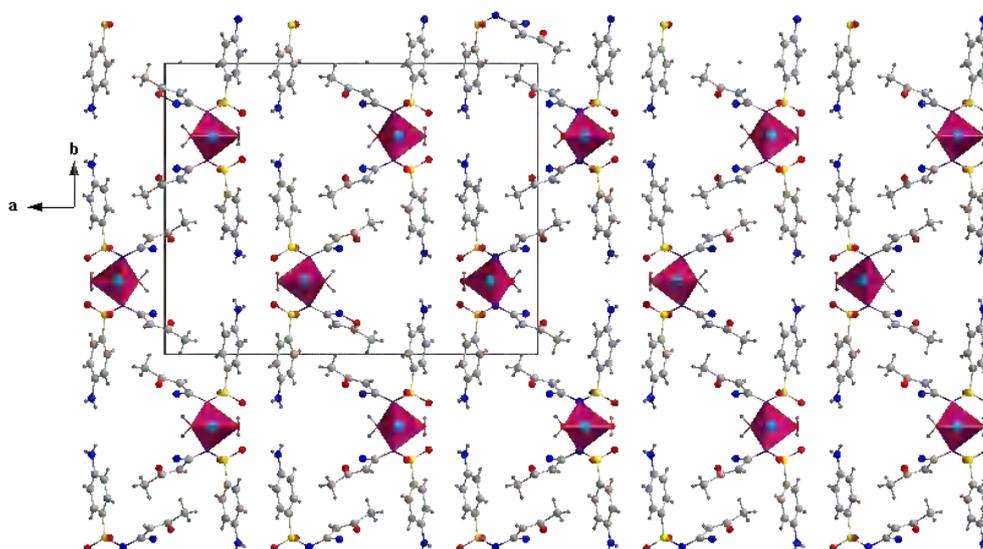
**Figure II.26.** Environnement de Zn dans le complexe (II).

La projection de la structure sur le plan (100) indique la présence des couches alternées d'une partie organique anhydre et d'une autre partie inorganique hydratée qui se développent le long de l'axe  $\vec{b}$  et se trouvent parallèlement au plan (010) (**Figure II.27**).



**Figure II.27.** Projection de la structure selon le plan (b, c)

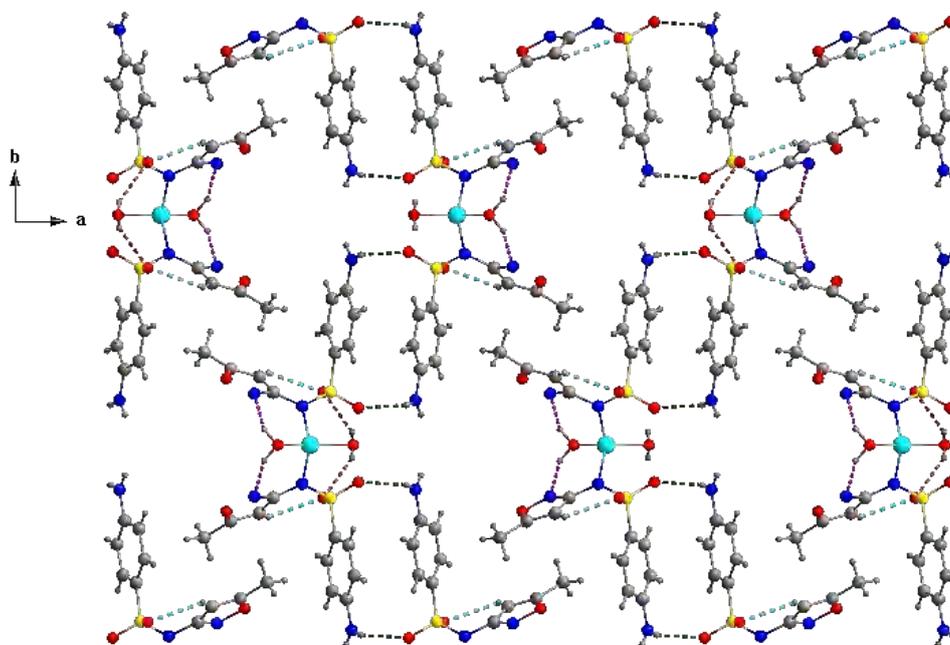
Par ailleurs, la projection de structure sur le plan (001) montre que les molécules s'empilent dans le réseau cristallin sous forme des couches alternées métalliques et organiques parallèlement au plan (010) et se trouvent à  $b = 1/4$ ,  $b = 3/4$  et  $b = 0$ ,  $b = 1/2$ , respectivement (**Figure II.28**). Ces couches sont liées entre elles par des liaisons hydrogène qui conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel.



**Figure II.28.** Projection de la structure sur le plan (001)

### III.3.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe :

La structure cristalline du deuxième composé (**II**) est essentiellement construite sur la base des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type O-H...O, N-H...O, O-H...N et C-H...O, qui assurent la cohésion de cet édifice cristallin, dont les caractéristiques sont données dans le **tableau II.14**, et qui sont représentées sur la **figure II.29**.



**Figure II.29.** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (II).

**Tableau II.14.** Les liaisons hydrogène dans le composé (II)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Symétrie
O2W—H2W...O2	0.87	2.27	3.0056	141	x,y,1+z
N3—H3B...O3	0.86	2.35	3.0978	145	1/2-x,-y,1/2+z
O1W—H1W...N1	0.88	2.33	2.9616	129	x, y, z
C3—H3...O2	0.93	2.51	3.0123	114	x, y, z
C6—H6...O2	0.93	2.50	2.8788	104	x, y, z

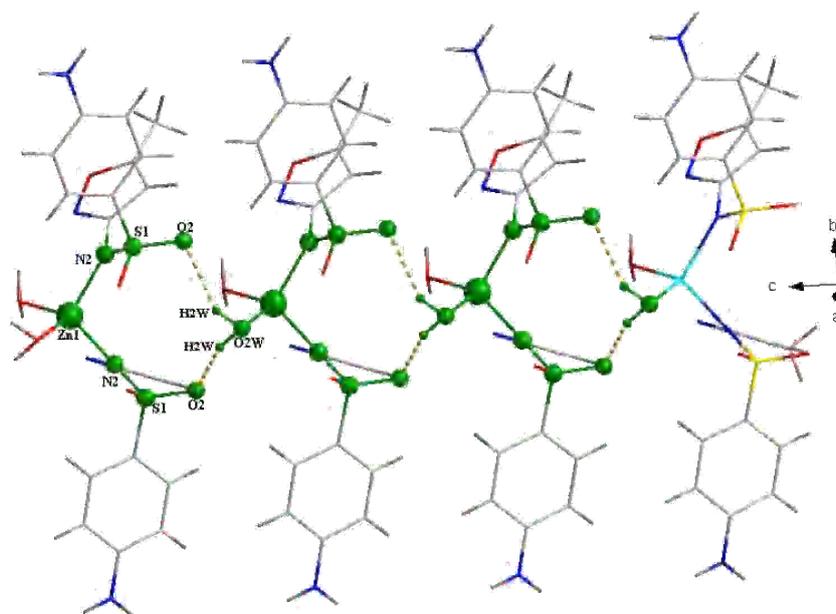
#### III.3.3.1 Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure :

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [16] de la présente structure a été réalisé à l'aide du programme Diamond [11].

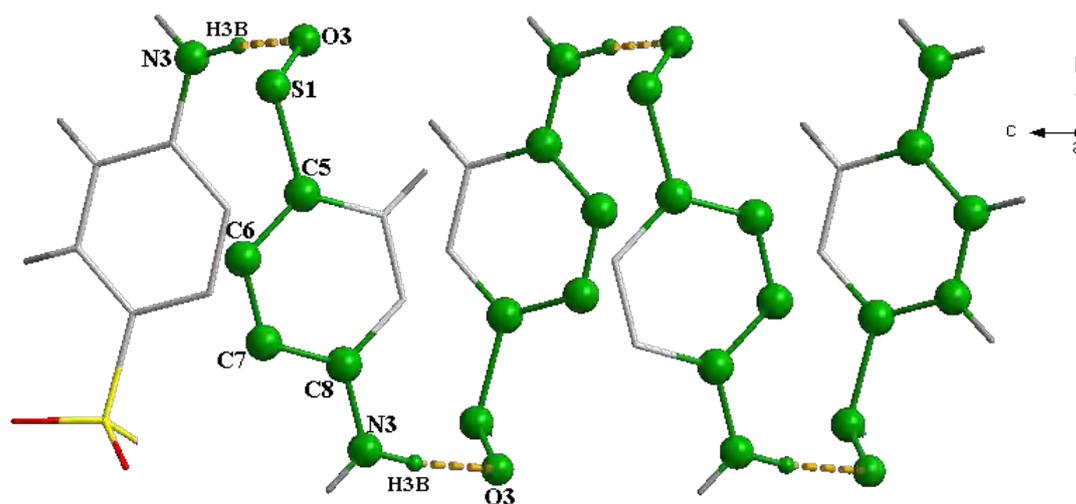
La structure cristalline du complexe (**II**) contient trois différents modèles de motifs dont :

- Un cycle de type  $R_2^2(10)$ , entre l'atome (O2W) du molécule d'eau et l'atome (O2) du groupement sulfonyle qui se développent le long de l'axe  $\vec{c}$  (**Figure II.30**) ;

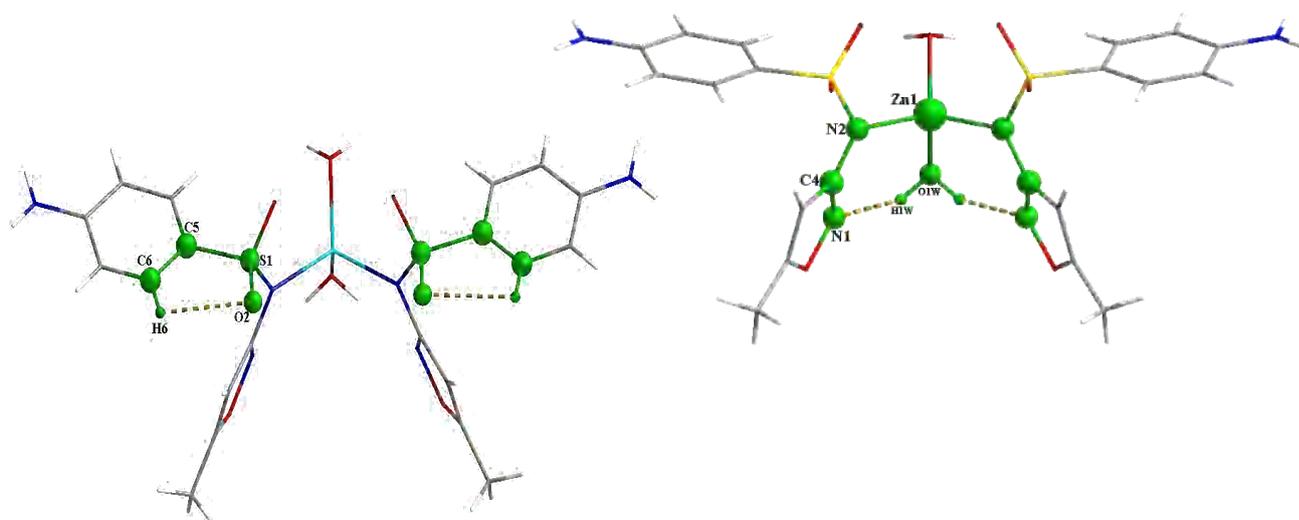
- Une chaîne infinie de type  $C_1^1(8)$  se développe le long de l'axe  $\vec{c}$  (**Figure II.31**), se produit entre l'atome d'azote (N3) du groupe aniline du ligand et l'atome (O3) du groupement sulfonyle ;
- Trois motifs  $S_1^1(6)$  (intramoléculaire) dont deux interviennent entre les deux atomes de carbone (C3 et C6) avec celui du groupement sulfonyle (O2) et l'autre contribue entre l'atome d'oxygène (O1W) et celui d'azote (N1) du cycle isoxazole (**Figure II.32**).



**Figure II.30.** Le cycle  $R_2^2(10)$  dans la structure (II)

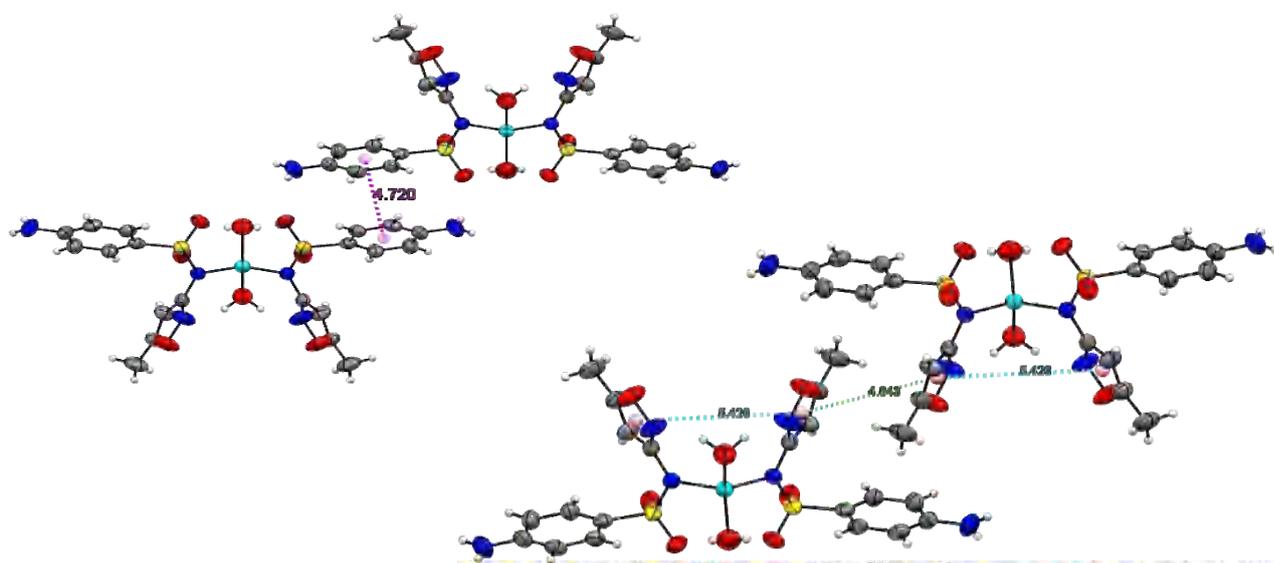


**Figure II.31.** La chaîne  $C_1^1(8)$  dans le composé (II)



**Figure II.32.** Exemples de motifs  $S_1^1(6)$  (intramoléculaire) dans la structure (II)

La structure cristalline est aussi renforcée par d'autres interactions de type  $\pi \dots \pi$  qui assurent en conjonction avec les liaisons hydrogène la tridimensionnalité de l'édifice cristallin. Ces interactions se retrouvent entre les mêmes cycles isoxazol–isoxazol ( $Cg1 \dots Cg1 = 4.643 \text{ \AA}$ ) et mêmes cycles phényle...phényle ( $Cg2 \dots Cg2 = 4.7193 \text{ \AA}$ ) (**Figure II.33**).

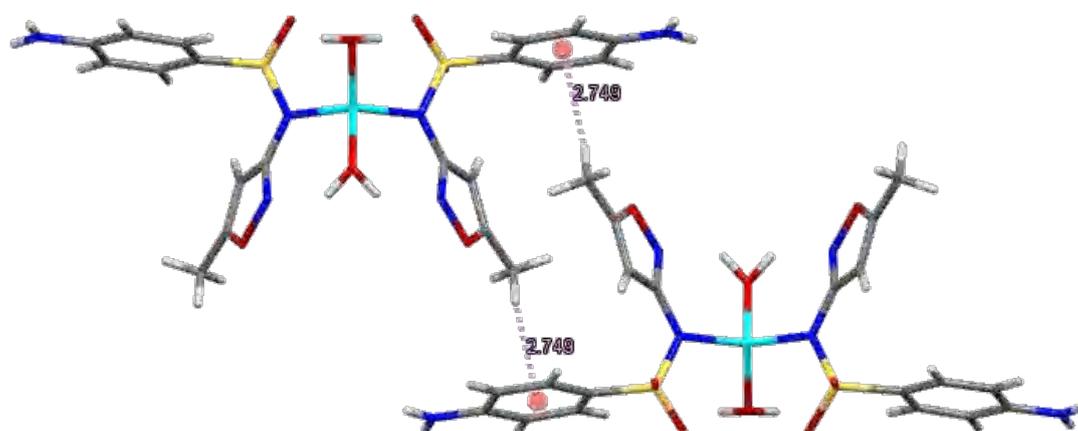


**Figure II.33.** Interactions  $\pi \dots \pi$  dans la structure (II).

Outre de ces dernières, une autre interaction de type C-H... $\pi$  s'est produite dans la structure du complexe (II) (**Tableau II.15**, **Figure II.34**).

Tableau II.15. Interaction de type C-H... $\pi$  dans le complexe (II)

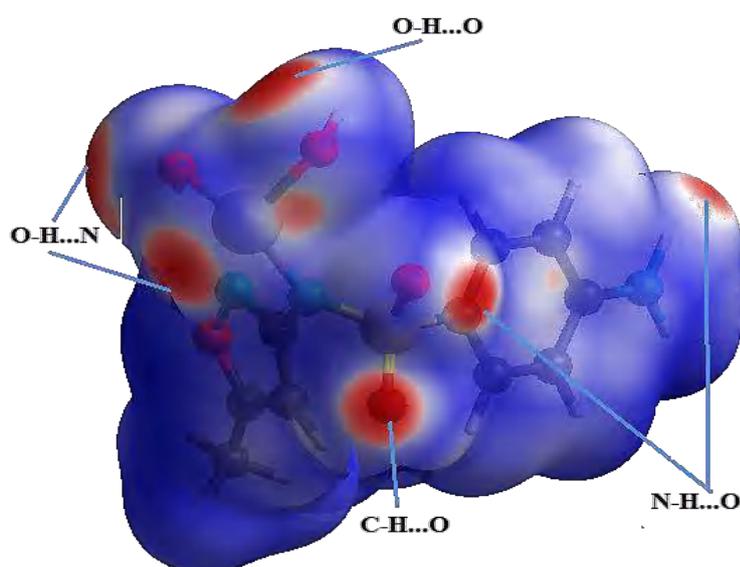
C-H...Cg	$d(\text{C-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{C-Cg})$	C-H-Cg	Symétrie
C(1)-H(1A)...Cg 2	0.96	2.74	3.6705	164	-x, -y, 2-z
Cg2: (C5-C6-C7-C8-C9-C10)					

Figure II.34. Interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe (II)

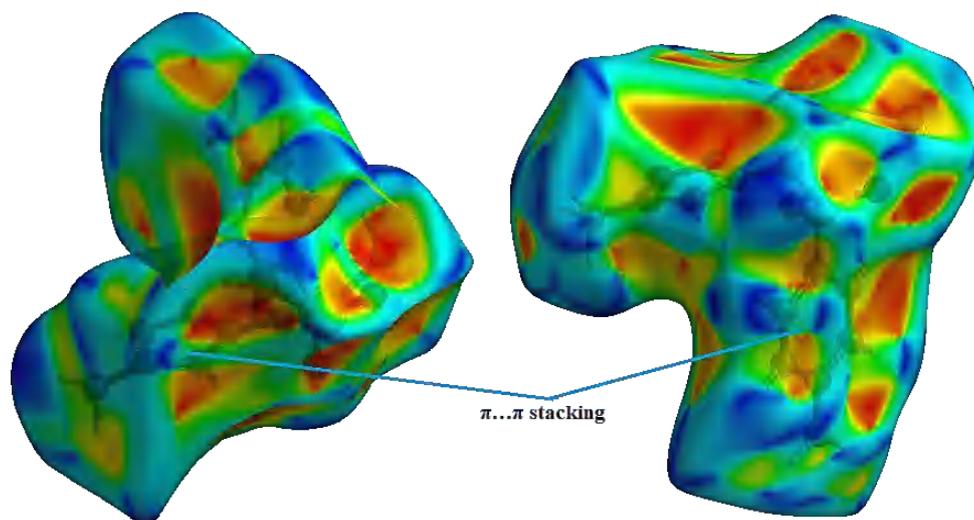
### III.3.3.2 Analyse de surface Hirshfeld :

La surface d'Hirshfeld [17], et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé (II) ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer 3.1 [18].

La surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  est illustrée dans la figure II.35. Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...N/N...H et H...O/O...H qui sont dus aux liaisons hydrogène O-H...N, N-H...O, C-H...O et O-H...O.

Figure II.35. Surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  du composé (II).

Les interactions  $\pi\cdots\pi$  sont observées sur les surfaces d'Hirshfeld entre les cycles aromatiques et la représentation *shape index* [19-20] de la surface d'Hirshfeld, entourant le complexe (II), est montrée dans la **figure II.36**.

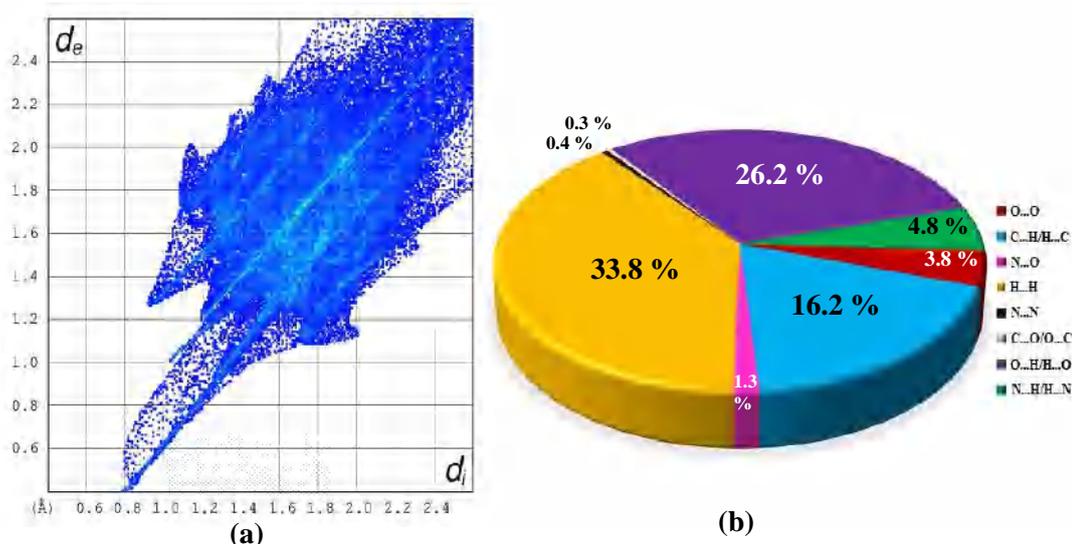


**Figure II.36.** Surface d'Hirshfeld (shape index) du complexe (II)

La **figure (II.37a)** représente l'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{\text{norm}}$ .

Les pourcentages de contribution, à la surface d'Hirshfeld, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme circulaire (**Figure (II.37b)**).

Les contacts H...H représentent une contribution importante de la surface Hirshfeld qui entoure le complexe avec un pourcentage de 33.8%, aussi les contacts H...O/O...H et C...H/H...C montrent une participation marquante de l'ordre de 26.2% et 16.2% respectivement. La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres contacts : N...H/H...N (4.8%), O...O (3.8%), O...N (1.3%), N...N (0.4%) et C...O/O...C (0.3 %).



**Figure II.37.** Empreintes digitales bidimensionnelles (a) et Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld (b) du composé II.

### III.3.4 Diffraction des rayons X sur poudre :

Afin de pouvoir confirmer la pureté de notre complexe, une analyse de diffraction sur poudre a été réalisée. Les monocristaux récupérés de la synthèse ont été bien broyés et préparés pour une éventuelle mesure.

Un enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre du complexe (II) a été donc procédé. Ce diagramme est comparé à celui du spectre simulé à partir des données monocristallines ;

Les résultats de cette analyse montrent que les principales positions des pics du spectre expérimental conviennent parfaitement avec celle du spectre simulé, ce qui est cohérent avec la présence d'une seule phase cristalline (**Figure II.38**).

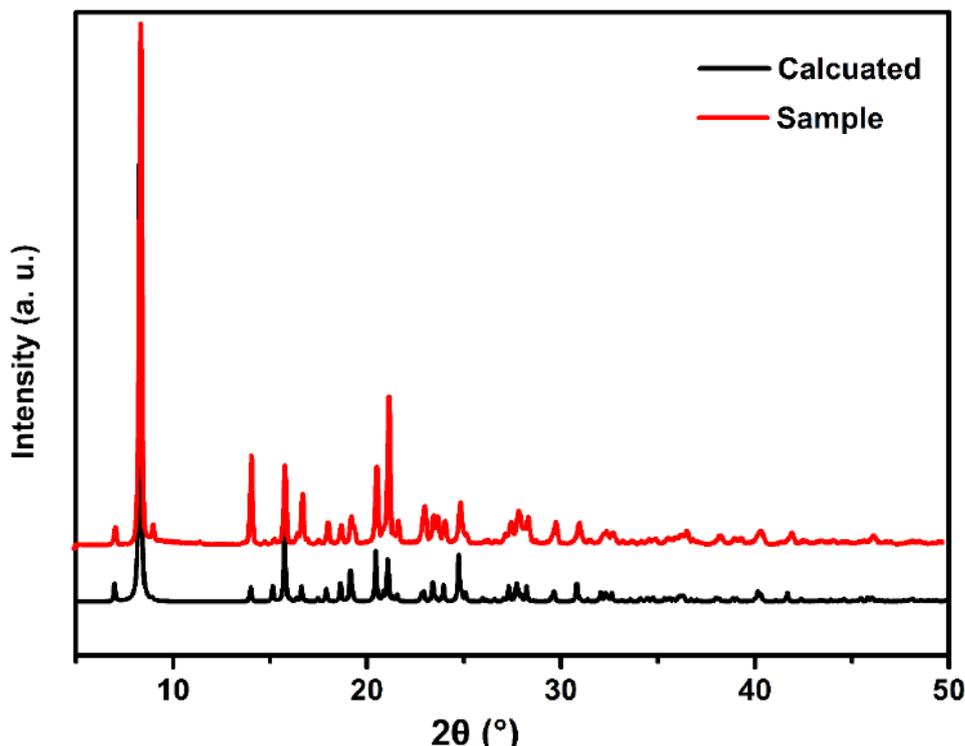


Figure II.38. Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et simulé pour le composé (II)

#### III.4 Analyse thermogravimétrique (TG) :

Le comportement thermique du composé (II) a été étudiée par des mesures thermogravimétrique, la courbe TG obtenue lors de la décomposition de ce dernier est représentée sur la figure II.39.

La décomposition du complexe (II) se produit en trois étapes :

- ⇒ La première étape dans la gamme de température de 22.73 °C et 196.42 °C avec une perte de poids globale de 8.2 % dont elle peut être relative à l'élimination des molécules d'eau, (calculé. 5.9 %) [26], et le départ de la décomposition du ligand ;
- ⇒ La deuxième étape se produit entre 196.42 °C et 564.06 °C avec une perte de poids de 26.33 % qui peut être attribué à l'enlèvement de deux molécules isoxazole (calculé. 27.07 %) [23] ;
- ⇒ La dernière étape se produit entre 564.06 °C et 1002°C, peut correspondre à la perte de deux molécules de dioxyde de soufre et une molécule d'azote avec une perte de poids de 26.33 % (calculé. 25.75 %).

La masse totale résiduelle de 40.97 % correspond à un résidu mixte qui contient l'oxyde de zinc (ZnO), le carbone élémentaire [27] est en bon accord avec la valeur calculée (41.83 %).

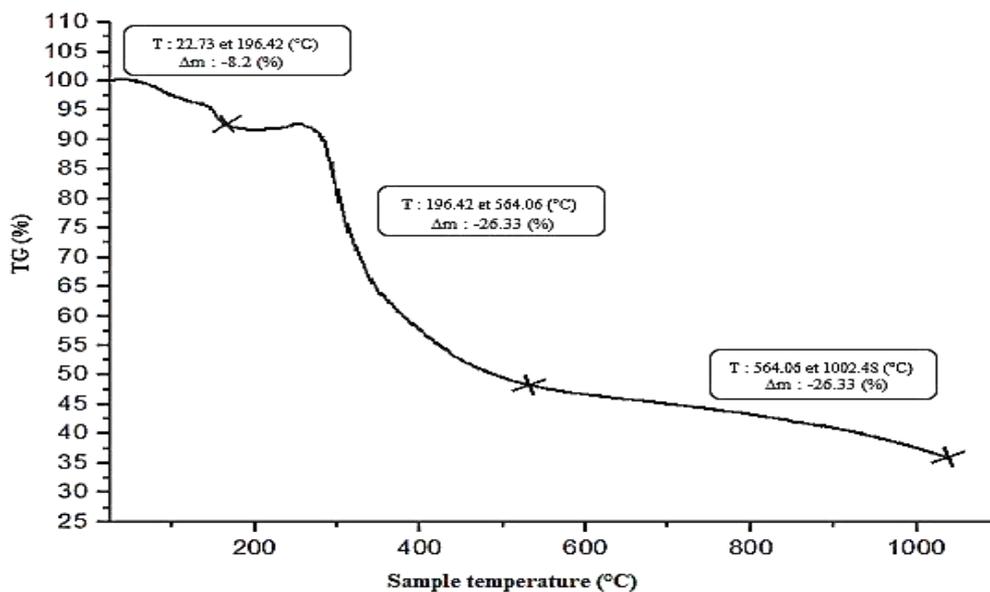


Figure II.39. Courbe ATG du complexe (II).

### III.5 Étude de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) du complexe (II) :

Le modèle moléculaire utilisé pour l'optimisation de la géométrie du complexe (II) (Figure II.40) a été obtenu initialement à partir des données de diffraction des rayons X (Figure II.25).

L'absence de fréquences imaginaires dans celles calculées prouve que l'énergie potentielle a atteint son minimum.

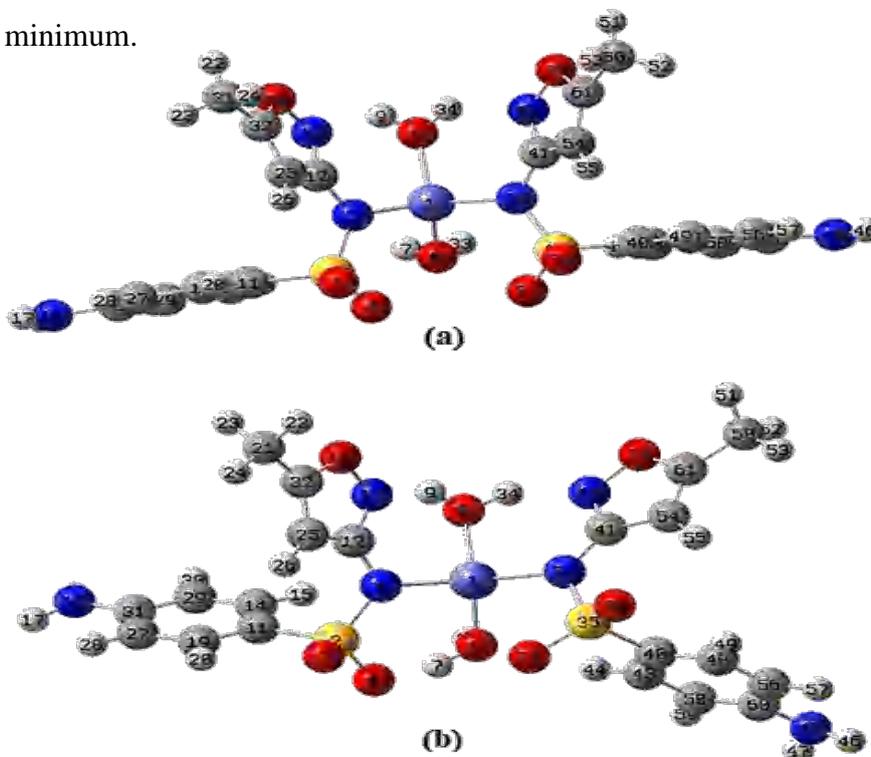
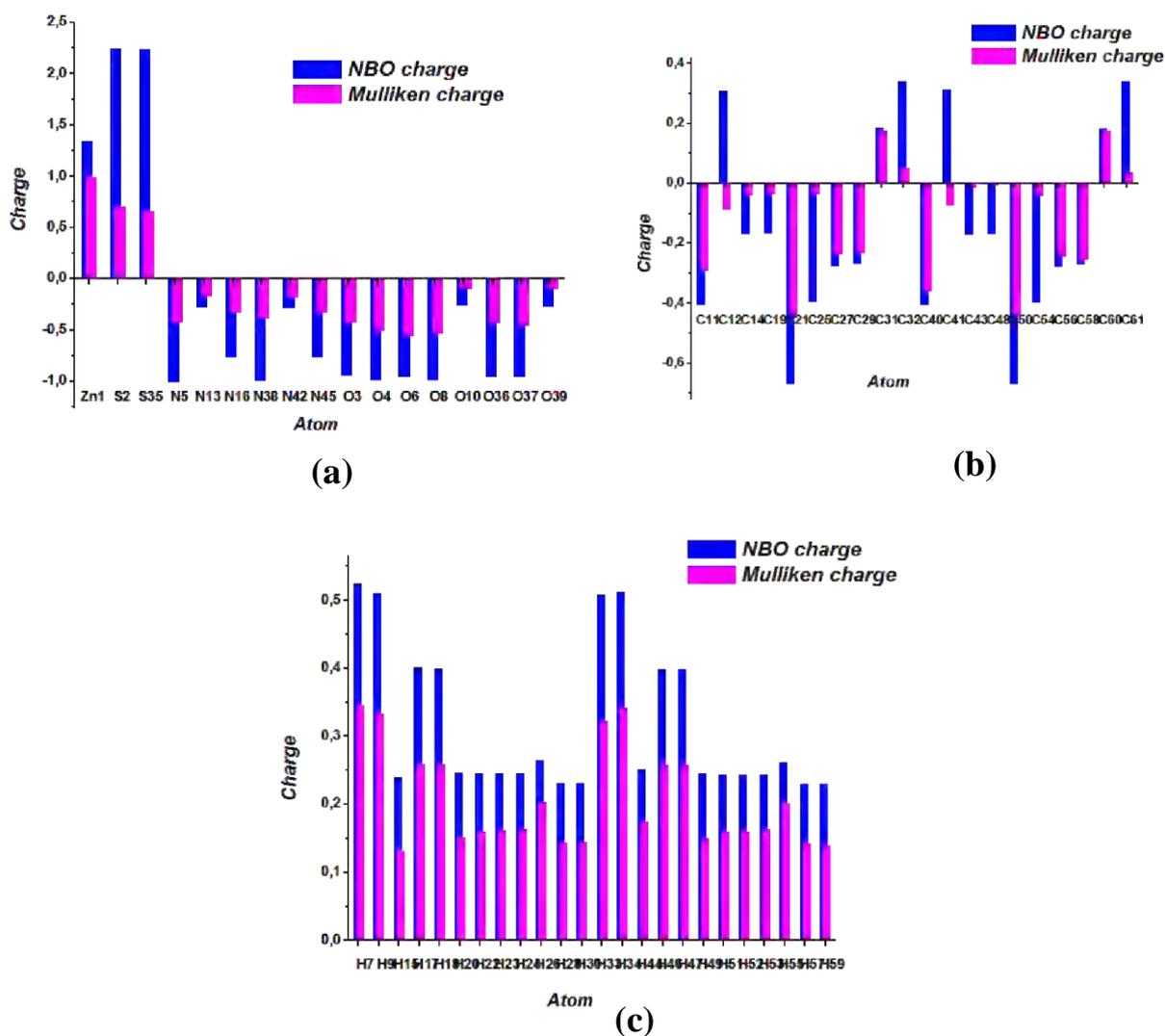


Figure II.40. Géométrie moléculaire de la molécule optimisée obtenu à partir des données DRX (a), optimisé au niveau mPW1PW91/ TZVP (b)

La distribution des charges atomiques estimée dans le complexe étudié via l'analyse de Mulliken et NBO est illustrée dans la (Figure II.41, tableau 4 Annexe B).

Les charges calculées par les deux méthodes pour la majorité des atomes sont similaires, cependant, on peut voir que les valeurs de charges obtenues avec NBO sont plus grandes.

Les deux atomes de carbone C12 et C41 de l'hétérocycle isoxazole crée une exception à cause de leurs charges NBO qui sont positives (0.30690 et 0.31420, respectivement), tandis que leurs charges Mulliken sont négatives (-0.072832 et -0.085309, respectivement).



**Figure II.41.** Mulliken et charges atomiques naturelles du complexe (II) : (a) pour les atomes différents de l'hydrogène et du carbone, (b) pour les atomes de carbone, (c) pour les atomes d'hydrogène.

Les interactions sélectionnées donneur-accepteur étudiées par l'analyse NBO sont décrites dans le **tableau II.16** ;

Les valeurs totales significatives  $E^{(2)}$  des interactions  $n_{N5} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (95.19 Kcal/mole),  $n_{N38} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (98.53 Kcal/mole),  $n_{O6} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (68.35 Kcal/mole) et  $n_{O8} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (73.18 Kcal/mole) confirme que l'atome de Zn (II) crée une coordinence de quatre d'une géométrie tétraédrique ;

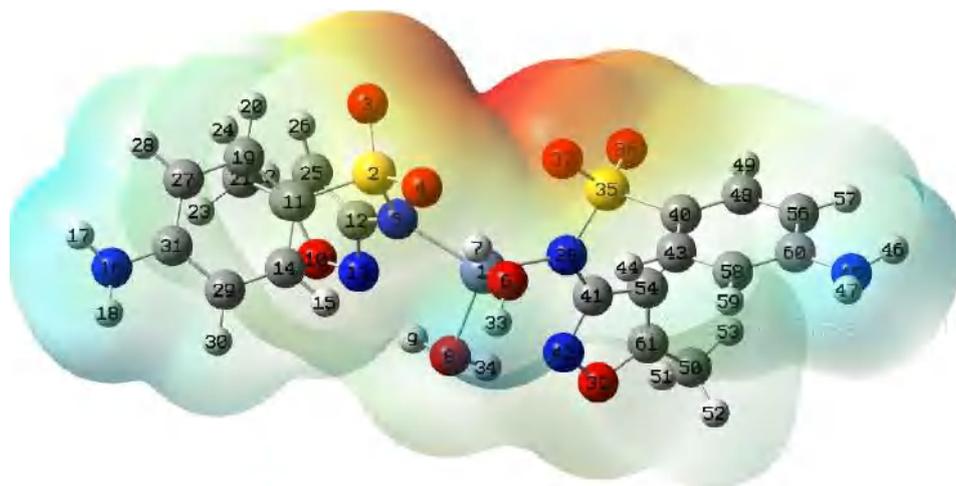
La présence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les molécules d'eau, les atomes d'oxygène et les atomes d'azote du ligand est également déduite des interactions  $n_{O4} \rightarrow \sigma^*_{O6-H7}$ ,  $n_{N13} \rightarrow \sigma^*_{O8-H9}$  et  $n_{N42} \rightarrow \sigma^*_{O8-H34}$ , avec des énergies de stabilisation totales d'environ 22.37, 18.11 et 24.16 Kcal /mole, respectivement.

**Tableau II.16.** Analyse NBO donneur-accepteur du complexe (II)

Type	Donneur	Type	Accepteur	$E^2$ (Kcal/mole)
LP (1)	N 5	LP*(6)	Zn 1	40.40
LP (1)	N 5	LP*(7)	Zn 1	36.55
LP (1)	N 5	LP*(9)	Zn 1	6.86
LP (2)	N 5	LP*(6)	Zn 1	11.38
LP (2)	O 6	LP*(6)	Zn 1	23.98
LP (2)	O 6	LP*(8)	Zn 1	19.14
LP (2)	O 6	LP*(9)	Zn 1	25.23
LP (2)	O 8	LP*(6)	Zn1	30.83
LP (2)	O 8	LP*(8)	Zn 1	35.84
LP (2)	O 8	LP*(9)	Zn 1	6.51
LP (1)	N 38	LP*(6)	Zn 1	48.83
LP (1)	N 38	LP*(7)	Zn 1	45.47
LP (2)	N 38	LP*(9)	Zn 1	4.23
LP (1)	O 4	$\sigma^*$	O 6 – H 7	7.82
LP (2)	O 4	$\sigma^*$	O 6 – H 7	1.36
LP (3)	O 4	$\sigma^*$	O 6 – H 7	13.19
LP (1)	N 13	$\sigma^*$	O 8 – H 9	18.11
LP (1)	N 42	$\sigma^*$	O 8 - H 34	24.16

La surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) du complexe étudié est représentée dans la **figure II.42** ;

La région rouge autour des atomes d'oxygène des deux groupes sulfonyle correspond à la partie riche en électrons de la molécule, et les régions colorées en bleu entourant les groupes amino ainsi les molécules d'eau sont la partie déficiente en électrons.



**Figure II.42.** Densité totale cartographiée avec la surface de potentiel électrostatique du complexe (II)

#### IV. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons décrit les synthèses, l'analyse par diffractions des rayons X, les caractérisations structurales et l'analyse de la surface d'Hirshfeld, ainsi que le calcul théorique et l'analyse thermique de deux nouveaux composés à base de zinc ;

Les deux complexes synthétisés **(I)** et **(II)** cristallisent dans les systèmes monoclinique et orthorhombique avec les groupes d'espace  $P2_{1/a}$  et  $Pnma$ , respectivement. Ces derniers présentent une géométrie tétraédrique dont le polyèdre de coordination du premier composé **(I)** peut être décrit comme un tétraèdre légèrement déformé ;

L'empilement et la cohésion du cristal sont assurés par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaire ainsi que par des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

Les propriétés thermiques de ces deux composés sont étudiées par les mesures thermogravimétriques.

Le produit **(I)** est stable jusqu'à 235 °C, ce qui indique l'absence des molécules d'eau, est sa décomposition se produit en trois étapes divisées dans la gamme de température de 235 à 1000 °C ;

Par ailleurs, la décomposition du complexe **(II)** se produit entre 105 °C et 1000 °C en trois étapes qui commencent par l'élimination des molécules d'eau, et se termine par la perte d'une molécule de dioxyde de soufre et 1/2 molécule d'azote et la formation de l'oxyde pour les deux complexes.

**Références :**

- [1] Mondelli, M., Pavan, F., De Souza, P. C., Leite, C. Q., Ellena, J., Nascimento, O. R., ... & Torre, M. H. (2013). *Journal of Molecular Structure*, 1036, 180-187.
- [2] Alaghaz, A. N. M., Farag, R. S., Elnawawy, M. A., & Ekawy, A. D (2016). *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*, 6(1), 52-64.
- [3] Kanagaraj, G., & Rao, G. N. (1992). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 22(5), 559-574.
- [4] Massacesi, M., Pinna, R., Ponticelli, G., & Puggioni, G. (1987). *Journal of inorganic biochemistry*, 29(2), 95-100.
- [5] Chamundeeswari, S. V., Samuel, E. J. J., & Sundaraganesan, N. (2014). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 1-10.
- [6] García-Raso, Á., Fiol, J. J., Rigo, S., López-López, A., Molins, E., Espinosa, E., ... & Castiñeiras, A. (2000). *Polyhedron*, 19(8), 991-1004.
- [7] Al-Khodir, F. A. (2015). *Oriental journal of chemistry*, 31(3), 1277-1285.
- [8] Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [9] Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- [10] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [11] Brandenburg, K. (2015). Diamond Version 4.0. 3. *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [12] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [13] Benmebarek, S., Boudraa, M., Bouacida, S., Merazig, H., & Dénès, G. (2014). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 70(1), m28-m29.
- [14] Bouchouit, M., Said, M. E., Ali, M. K., Bouacida, S., Merazig, H., Chaouche, N. K., ... & Bouraiou, A. (2016). *Polyhedron*, 119, 248-259.
- [15] Nardelli, M. (1995). *Journal of Applied Crystallography*, 28(5), 659-659.
- [16] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [17] Jelsch, C., Ejsmont, K., & Huder, L. (2014). *IUCrJ*, 1(2), 119-128.
- [18] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. Crystal Explorer 3.1 (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [19] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(6), 627-668.
- [20] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.

- [21] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2007). *Chemical Communications*, (37), 3814-3816.
- [22] Kefi, R., Nasr, C. B., Lefebvre, F., & Durif, A. (2005). *Inorganica chimica acta*, 358(13), 4075-4080.
- [23] El-Nawawy, M. A., Farag, R. S., Sabbah, I. A., & Abu-Yamin, A. M. (2011). *Int J Pharm Sci Res*, 2(12), 3143-3148.
- [24] Kanagaraj, G., & Rao, G. N. (1992). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 22(5), 559-574.
- [25] de Oliveira, G. M., Baraldi, A., de Lourenço Marques, L., Lang, E. S., & Villetti, M. A. (2008). *Inorganica Chimica Acta*, 361(1), 132-136.
- [26] Basdouri, Z., Trojette, B., Falvello, L. R., Graia, M., & Tomás, M. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1176, 165-180.
- [27] Black, CI Pigment. "Noir de carbone." *Transport* 40: 1361.

# Chapitre III

## Synthèse et caractérisation des composés à base de cuivre et d'argent

## I. Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation structurale, mené par l'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld des deux composés à base de cuivre  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2]$ , **(III)** et à base d'argent  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})]_n$ , **(IV)**.

## II. Le composé $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2]$ , **(III)** :

### II.1 Mode opératoire :

Le composé **(III)** [bis(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)(triaqua)méthanolcuivre(II)] a été synthétisé à partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec le SMX en milieu méthanolique et basique.

Des cristaux de couleur bleu sont apparus par évaporation lente puis sélectionnés pour être étudiés.

### II.2 Analyse spectrale :

#### II.2.1 Spectroscopie infra-rouge IR :

L'analyse du spectre IR du complexe **(III)** a été accompli en comparant le spectre de ce dernier avec celui du ligand déjà décrit dans la littérature [1].

Le spectre IR du ligand présente deux bandes d'absorption d'intensité moyenne vers  $3469\text{ cm}^{-1}$  et  $3379\text{ cm}^{-1}$ , qui sont attribuées à l'élongation asymétriques et symétriques du groupement  $\text{NH}_2$  [1] ; et dans notre spectre de complexe de cuivre **(III)** (**Figure III.1, Tableau III.1**), ces vibrations sont observées sous forme de faibles et larges bandes à  $3383\text{ cm}^{-1}$  et  $3327\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

Selon le spectre du complexe **(III)**, les bandes situées à  $1315\text{ cm}^{-1}$  et à  $1160\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux élongations des fréquences asymétrique et symétrique du groupement sulfonyle  $\nu_{\text{asy}}(\text{SO}_2)$  et  $\nu_{\text{sy}}(\text{SO}_2)$ , respectivement ; alors que pour le ligand libre, ces vibrations sont observées à  $1320\text{ cm}^{-1}$  et  $1155\text{ cm}^{-1}$  [2], respectivement.

L'élongation de la vibration  $\nu_{\text{SN}}$  est attendue dans la région environ  $905\text{ cm}^{-1}$  [3] et pour notre complexe, cette vibration est détectée à  $925\text{ cm}^{-1}$ .

Les modes d'étirement des vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  du groupement phényle sont usuellement observés dans la gamme de  $1625\text{ cm}^{-1}$  à  $1420\text{ cm}^{-1}$  [3], ont été montrés à  $1593\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR du complexe. En revanche, la vibration  $\delta\text{CH}$  du même cycle est trouvée sous forme de bande moyennement intense dans le spectre IR à  $1096\text{ cm}^{-1}$ .

La bande intense observée à  $1474\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu$  (C=C) du cycle isoxazole, tandis que la littérature a indiqué cette vibration à  $1460\text{ cm}^{-1}$  pour le ligand libre [2], en outre, le pic observé à  $1616\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la combinaison des vibrations de  $\nu$  (C=N) du cycle isoxazole (cycle à 5) et  $\delta$  (NH<sub>2</sub>) ;

On note sur le spectre du complexe la vibration du groupement (C=N) du cycle isoxazole qui a subi un déplacement vers une faible énergie à  $1239\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur prouve que l'azote du cycle isoxazole est impliqué dans la coordination [4, 5].

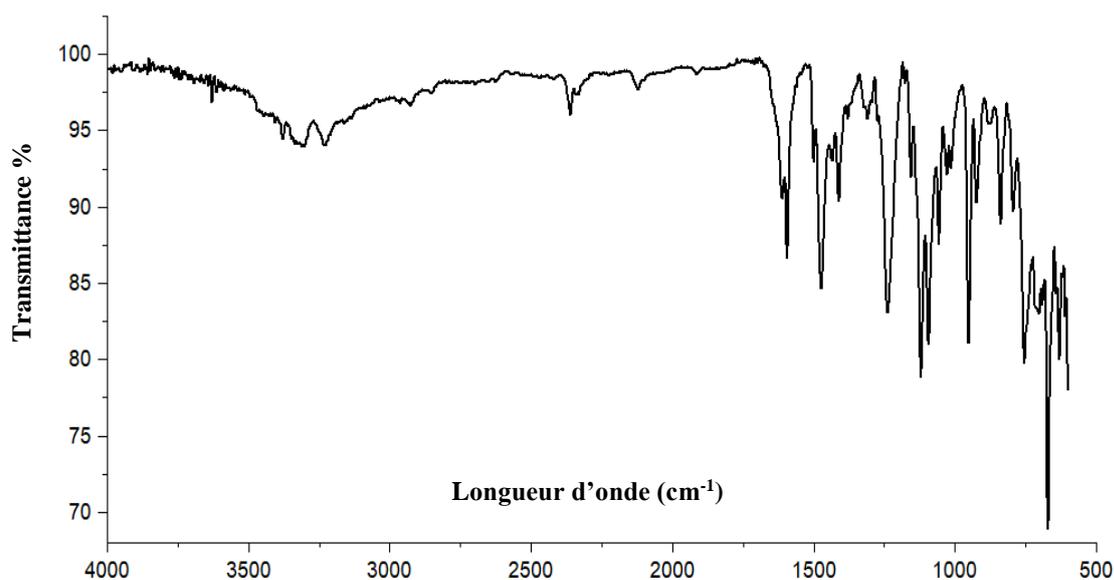


Figure III.1. Spectre IR expérimentale du composé (III)

Tableau III.1. Données spectroscopiques – Spectres IR du ligand et du complexe élaboré

Assignements	$\nu_{IR}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) [complexe (III)]	$\nu_{IR}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) [SMX]
$\nu_{asy}$ (NH <sub>2</sub> )	3383	3469
$\nu_{sy}$ (NH <sub>2</sub> )	3327	3379
$\nu_{asy}$ (SO <sub>2</sub> )	1315	1320
$\nu_{sy}$ (SO <sub>2</sub> )	1160	1155
$\nu$ (SN)	925	905
$\nu$ (C=N) (cycle isoxazole)	1239	1266
$\nu$ (C=C) (cycle isoxazole)	1474	1460
$\nu$ (C=C) (Groupement Phényle)	1593	1625-1420
$\delta$ (CH) (groupement Phényle)	1096	1090
$\nu$ (C=N) (cycle isoxazole)+ $\delta$ (NH <sub>2</sub> )	1616	1621

## II.2.2 Spectroscopie UV-visible :

Le spectre expérimental d'absorption électronique du complexe étudié (**III**) dans le DMSO (**Figure III.2**) montre une bande intense environ 272 nm correspondante à l'énergie de transition  $\pi$ - $\pi^*$ . Cette dernière est caractéristique d'une géométrie octaédrique autour du cuivre [6].

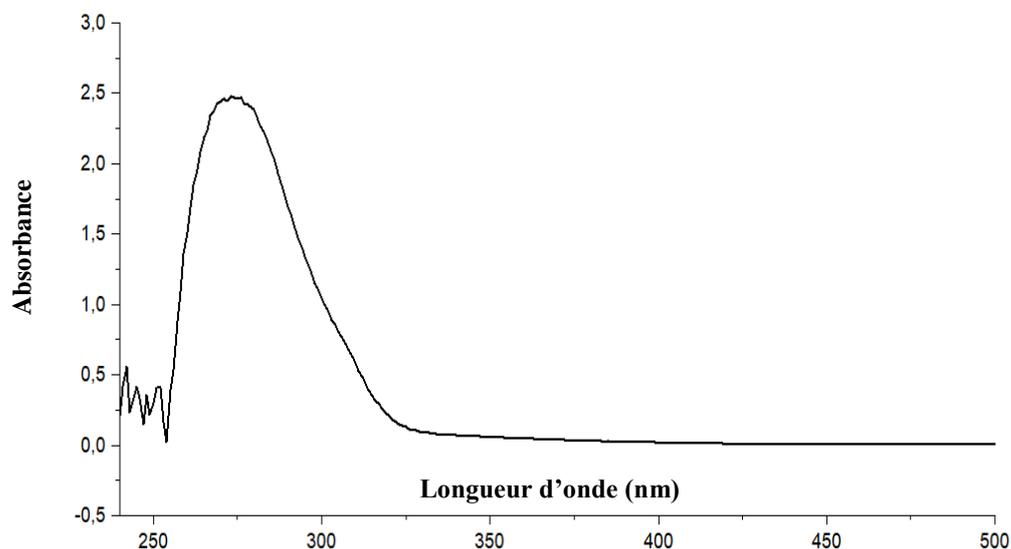


Figure III.2. Spectre d'absorption UV du complexe (III).

## II.3 Analyse structurale :

### II.3.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Le **tableau III.2** résume les résultats des analyses radio cristallographiques pour la structure du composé  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2]$ , (**III**) qui a été analysé sur un diffractomètre automatique de type APEX II (Bruker). Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique  $P2_1$  du système monoclinique avec deux unités formulaires par maille.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide la chaîne de logiciels, WINGX [7], son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 97 [8]. Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées en utilisant les programmes de dessin Ortep-3 [9], Diamond [10] et Mercury [11].

Les contraintes appliquées sont les suivantes  $\text{C}-\text{H} = 0,93 \text{ \AA}$  et  $0,96 \text{ \AA}$  pour le groupements CH et CH<sub>3</sub>, respectivement et  $\text{N}-\text{H} = 0,86 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$  pour le groupement CH<sub>3</sub> et  $1,2U_{\text{eq}}(\text{N})$  pour NH groupes.

Les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en **annexe C**.

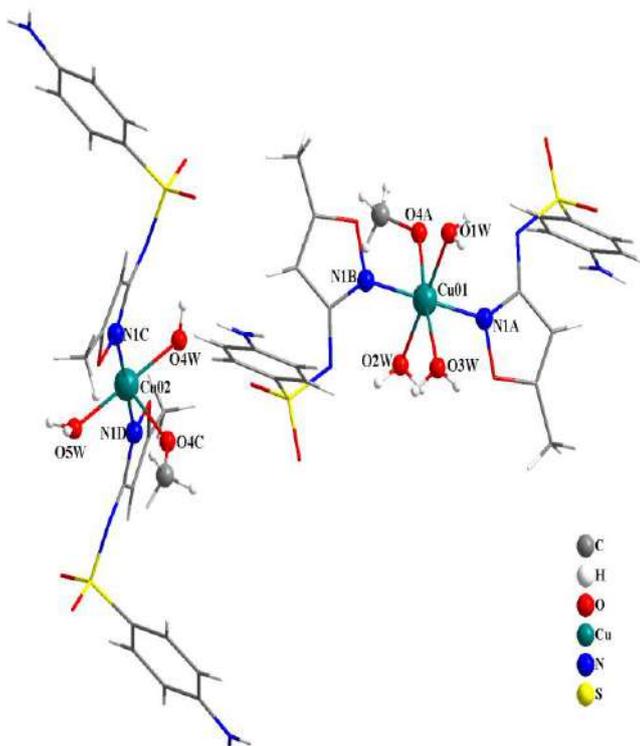
**Tableau III.2.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (III).

Données cristallographiques	
Formule chimique	[Cu <sub>2</sub> (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S) <sub>4</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> .(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> ]
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	1288.30
Forme et couleur	Tige, bleu
Température (K)	293
Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub>
a, b, c (Å)	8.1725 (2), 19.5862 (6), 17.1630 (4)
$\beta^\circ$	91.241(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2746.61 (13)
Z	2
Densité calculée (mg. m <sup>-3</sup> )	1.56
F(000)	1330
Facteur d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.009
Conditions d'enregistrement	
Correction d'absorption	Multi-scan(SADABS, Sheldrick, 2002)
Réflexions mesurées, indépendantes et observées avec I>2 $\sigma$ (I)	13398, 6442, 5724
Rint	0.039
Affinement	
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), GOOF	0.035, 0.096, 1.03
Nombre de paramètres	748
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e. Å <sup>-3</sup> )	0.569, -0.722

### II.3.2 Description de la structure :

L'unité asymétrique du complexe (III) [bis(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)(triaqua)méthanolcuivre(II)] contient deux entités moléculaires cristallographiquement indépendantes, Dont les deux possèdent un centre métallique (le Cu1 et le Cu2).

Le premier « Cu » est entouré par deux ligands sulfaméthoxazole, trois molécules d'eau et une molécule de méthanol, par contre le deuxième est coordonné à deux ligands, deux molécules d'eau et une seule molécule de méthanol. (**Figure III.3**).

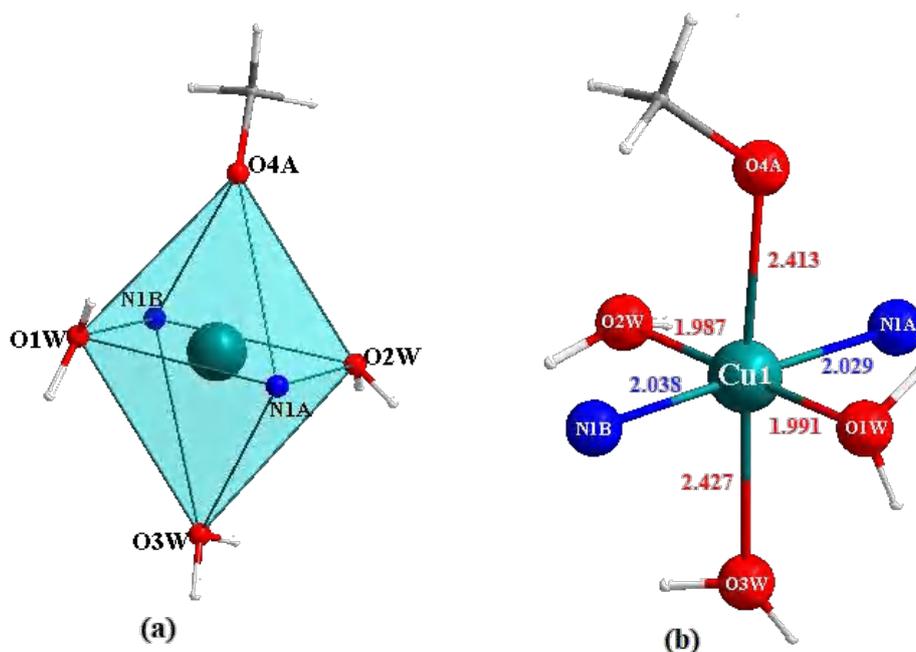


**Figure III.3.** L'unité asymétrique du composé (III)

Les deux cations Cu (II) exhibent deux types de géométrie de coordination dont l'ion Cu1 se trouve au centre d'un octaèdre peu déformé, cependant l'ion Cu2 se trouve au centre d'une pyramide à base carrée.

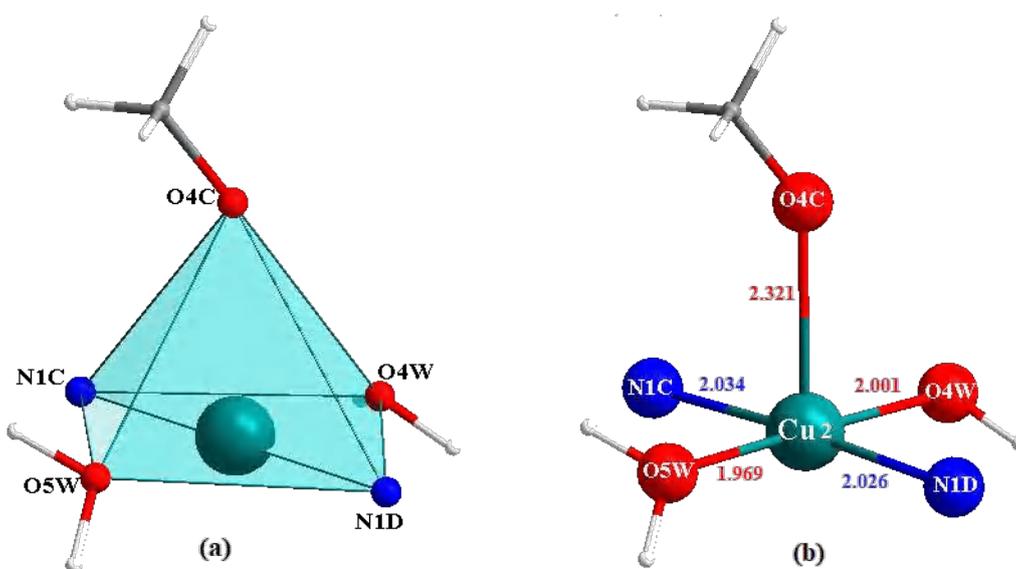
L'octaèdre est formé par deux oxygènes proviennent des molécules d'eau (O1W et O2W), ainsi, deux atomes d'azote (N1A et N1B) appartiennent à l'hétérocycle isoxazole (**Figure III.4a**), ces quatre atomes adoptent les positions équatoriales avec des distances (Cu1-O3W= 2.427 (6), Cu1-O4A = 2.413 (4) Å, Cu1-N1A = 2.029 (3) Å, Cu1-N1B = 2.038 (3) Å), en outre, les positions axiales sont occupées par un atome d'oxygène de la molécule d'eau (O3W) et un oxygène du méthanol (O4A) avec des longueurs de liaisons : (Cu1-O1W = 1.991 (3) Å, Cu1-O2W = 1.987 (3) Å) (**Figure III.4b**) ;

L'examen des différents angles de liaisons révèle que l'origine de la distorsion dans l'octaèdre de coordination est due au valeurs des angles du plan carré impliquant l'atome de Cu1 qui comprises entre 84.49 (16) ° et 94.79 (19) °. Ces valeurs sont similaires à celles des complexes octaédriques de cuivre(II) rapportés dans la bibliographie [12, 13].



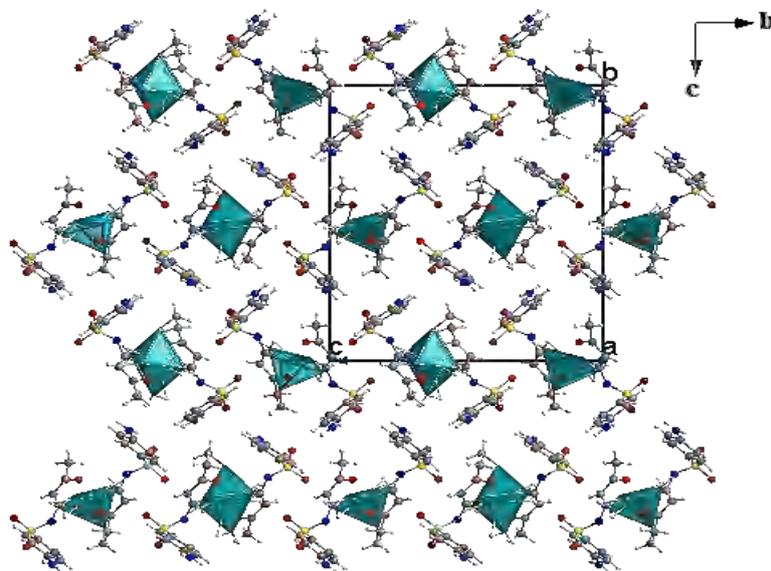
**Figure III.4.** (a) : Environnement de l'atome Cu1, (b) : Longueurs de liaison dans l'octaèdre

En revanche, l'ion Cu2 est penta-coordinné (**Figure III.5a**) où la coordination se produit à travers deux oxygènes proviennent des molécules d'eau (O4W et O5W), ainsi, deux atomes d'azote (N1C et N1D) de l'hétérocycle isoxazole en positions équatoriales avec des longueurs de liaison ( $\text{Cu2-O4W} = 2.001(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2-O5W} = 1.969(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2-N1C} = 2.034(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu2-N1D} = 2.026(4) \text{ \AA}$ ), en revanche, l'atome (O4C) du méthanol occupe la position axiale avec une distance de ( $\text{Cu2-O4C} = 2.321(6) \text{ \AA}$ ) (**Figures III.5b**).



**Figure III.5.** (a) : Environnement de l'atome Cu2, (b) : Longueurs de liaison dans le polyèdre de coordination

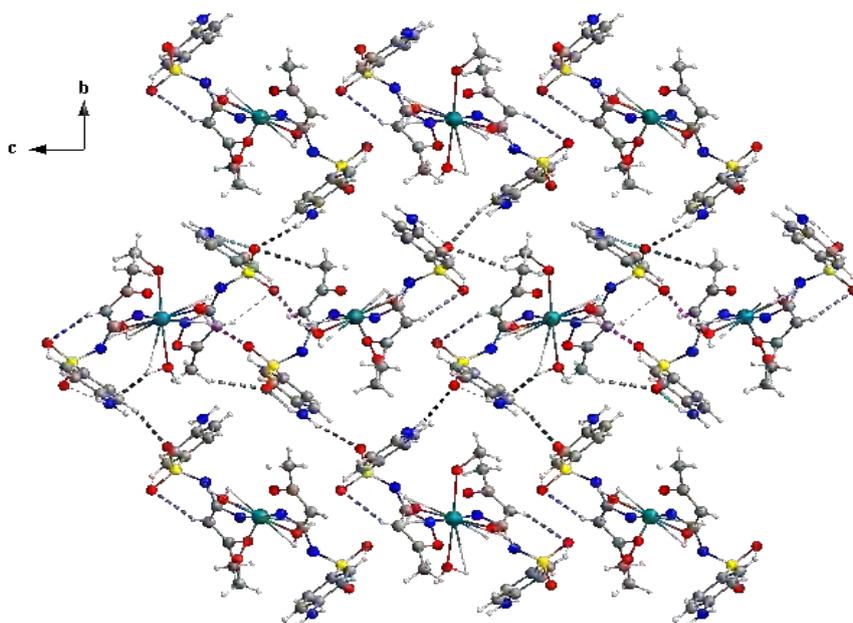
L'enchainement des polyèdres formés par les atomes de cuivre paraît comme des couches qui se développent long de l'axe  $\vec{c}$  parallèle au plan (001) à  $c = 0$  et  $c = \frac{1}{2}$ . Ces polyèdres se propagent alternativement le long de l'axe  $\vec{b}$  dont les octaèdres se trouvent à  $b = \frac{2}{5}$  et  $b = \frac{3}{5}$ , par ailleurs, les pyramide à base carrée se trouvent à  $b = \frac{1}{5}$  et  $b = \frac{4}{5}$ . (**Figure III.6**).



**Figure III.6.** Projection de la structure suivant le plan (b, c)

### II.3.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe :

Au sein de la structure (III), la cohésion d'édifice cristallin est essentiellement assurée par des interactions hydrogène intra et intermoléculaire de type O-H...O, O-H...N, N-H...O et C-H...O qui génèrent un réseau tridimensionnel, dont les caractéristiques sont données dans le **tableau III.3**, et la projection est indiquée sur **la figure III.7**.



**Figure III.7.** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (III).

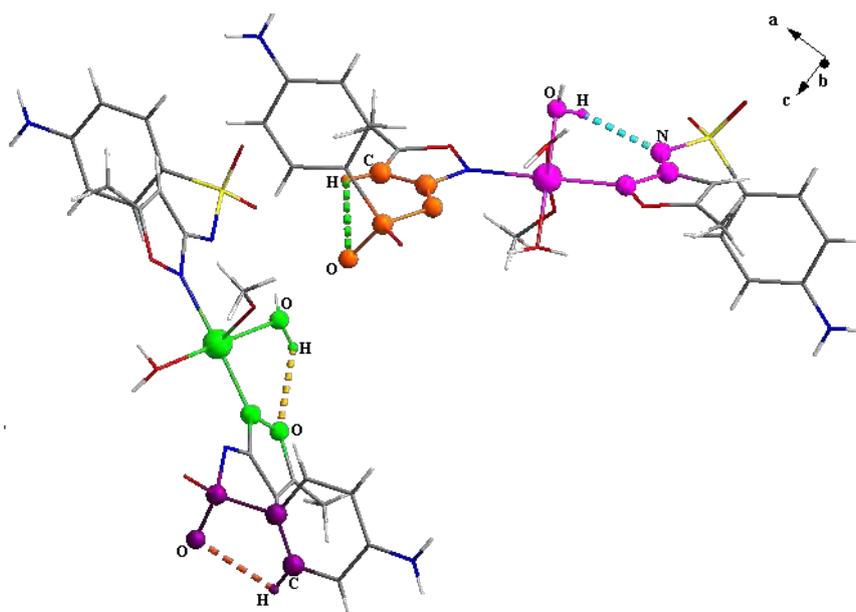
Tableau III.3. Les liaisons hydrogène dans le composé (III)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Symétrie
O1W—H2W...O2D	0.87(4)	2.08(5)	2.902(5)	158(4)	x,y,-1+z
O3W—H5W...N3B	0.90(4)	2.44(6)	3.213(7)	145(8)	-1+x,y,z
O5W—H10W...O3A	0.90(6)	2.04(6)	2.894(5)	160(5)	1+x,y,z
N3A—H3A1...O2A	0.86	2.18	3.004(5)	161	-1+x,y,z
N3A—H3A2...O3B	0.86	2.29	3.110(5)	160	-x,1/2+y,1-z
N3B—H3B2...O3B	0.86	2.15	2.994(6)	165	1+x,y,z
N3C—H3C1...O2C	0.86	2.13	2.945(6)	157	1+x,y,z
N3D—H3D1...O3D	0.86	2.08	2.903(6)	161	-1+x,y,z
N3D—H3D2...O2A	0.86	2.27	3.116(6)	168	-x,-1/2+y,1-z
C9B—H9B...O2C	0.93	2.46	3.294(5)	149	2-x,-1/2+y,1-z
O1W—H1W...N2A	0.87(5)	2.29(6)	3.052(5)	147(4)	x, y, z
O2W—H3W...N2B	0.88(5)	2.33(5)	3.022(5)	135(4)	x, y, z
O2W—H4W...O1A	0.88(5)	2.34(5)	2.967(5)	128(4)	x, y, z
O4W—H7W...N2C	0.88(6)	2.27(6)	2.947(6)	134(5)	x, y, z
O4W—H8W...O1D	0.88(6)	2.25(7)	2.884(5)	129(5)	x, y, z
O5W—H9W...O1C	0.89(5)	2.34(5)	2.852(5)	117(4)	x, y, z
C6B—H6B...O2B	0.93	2.51	2.897(5)	105	x, y, z
C6C—H6C...O3C	0.93	2.51	2.897(5)	105	x, y, z
C9D—H9D...O2D	0.93	2.52	2.893(5)	104	x, y, z
C10A—H10A...O3A	0.93	2.50	2.885(5)	105	x, y, z

### II.3.3.1 Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure :

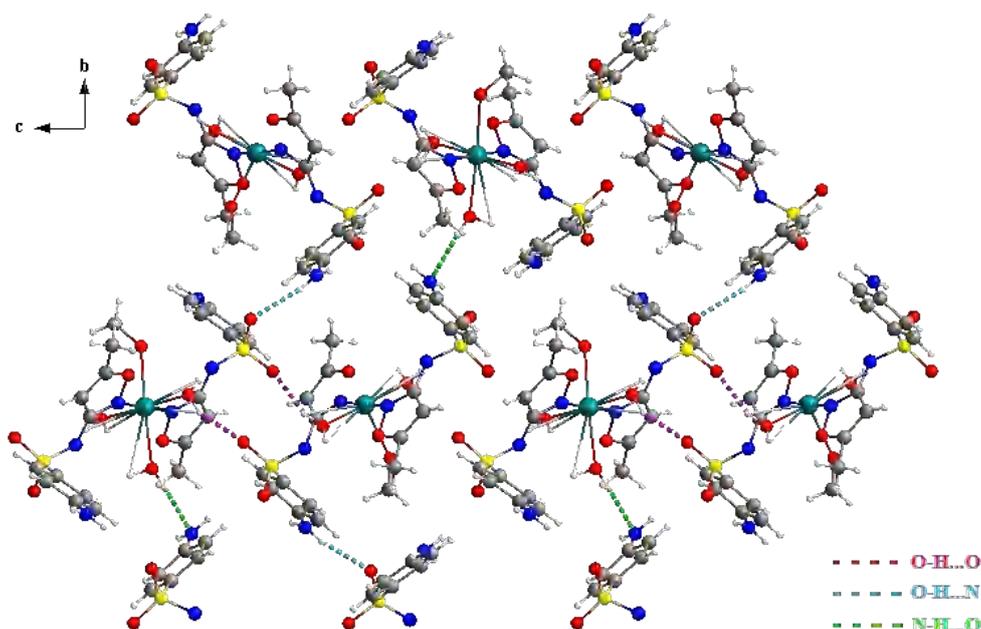
Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [14] dans la présente structure a été réalisé à l'aide des programmes Diamond [10] et Mercury [11], ce dernier contient vingt et un motifs, tels que :

- Dix interactions intramoléculaire  $S_1^1(5)$  et  $S_1^1(6)$ , dont quatre motifs de type C-H...O et trois motifs de type O-H...O mettant en jeu les carbones du cycle phényle et les oxygène des molécules d'eau, respectivement, comme donneurs, et les atomes d'oxygène du groupement sulfonyle comme accepteurs ; en outre, trois motifs de type O-H...N générés par les atomes d'oxygène proviennent des molécules d'eau et les atomes d'azote de la fonction sulfonamide. (Figure III.8).



**Figure III.8.** Les Interactions intramoléculaire (N-H...O, C-H...O et O-H...O) dans le complexe (III).

- Cinq chaînes finies  $D_1^1(3)$  de type : O-H...O, O-H...N et N-H...O (**Figure III.9**).



**Figure III.9.** Exemples de chaînes finies dans le complexe (III).

- Six chaînes infinies  $C_1^1(16)$ ,  $C_1^1(8)$  et  $C_1^1(12)$  dont cinq de type N-H...O mettant en jeu les atomes d'azotes du groupe aniline comme donneurs, et les atomes d'oxygène du groupement sulfonyle comme accepteurs, en outre, une seule interaction de type O-H...N générée par l'atome d'oxygène (O3W) de la molécule d'eau et l'atome (N3B) du groupe aniline. (**Figure III.10**).

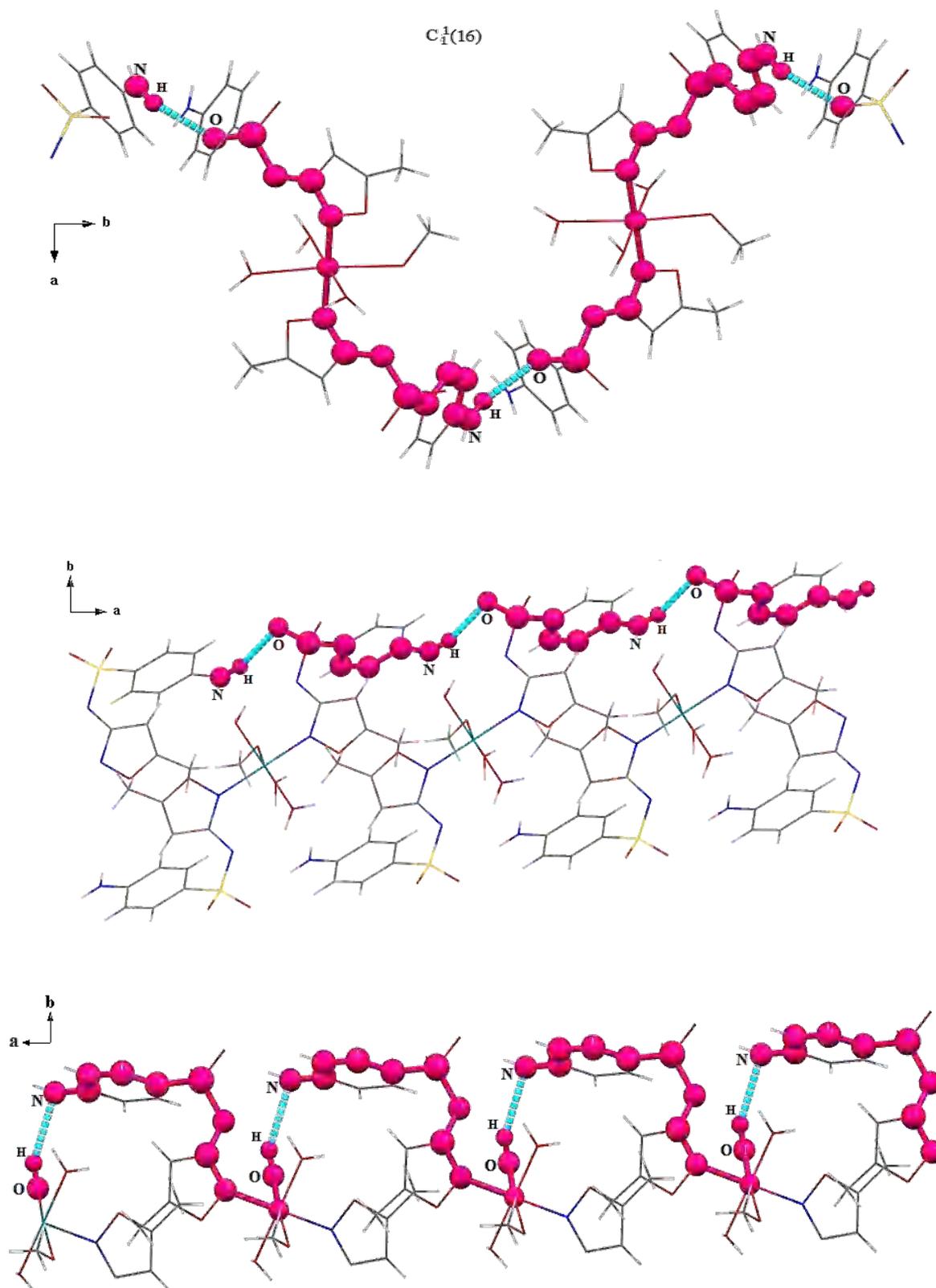


Figure III.10. Exemples de motifs infinis présentés dans le complexe (III)

La structure cristalline est aussi renforcée par d'autres interactions de type  $\pi \dots \pi$  et O-H... $\pi$  (Tableau III.4, Figure III.11) qui assurent en conjonction avec les liaisons hydrogène la tridimensionnalité de l'édifice cristallin.

Tableau III.4. Interaction de type O-H... $\pi$  dans le complexe (III)

O-H...Cg	$d(\text{O-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{O-Cg})$	O-H-Cg	Symétrie
O(5W)-H(9W)...Cg 8	0.895	2.91 (6)	3.632 (4)	139 (4)	1+x, y, z
Cg8: (C5D-C6D-C7D-C8D-C9D-C10D)					

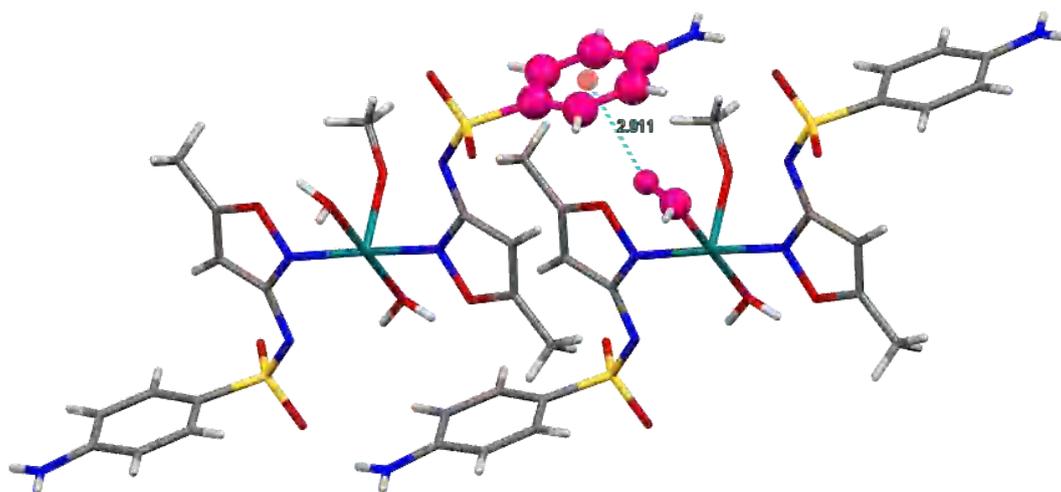
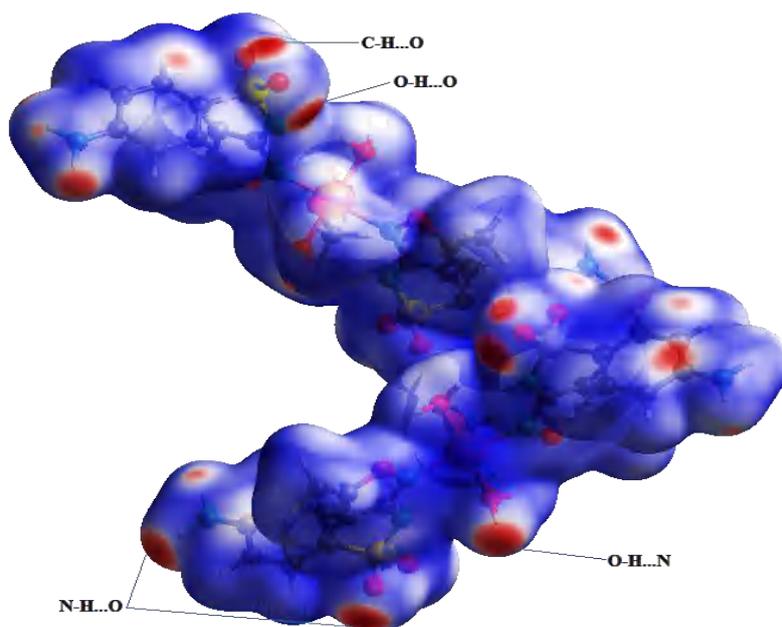


Figure III.11. Interaction de type O-H... $\pi$  dans le complexe (III)

### II.3.3.2 Analyse de surface Hirshfeld :

La représentation de la surface Hirshfeld [15] du composé (III) en mode  $d_{\text{norm}}$  démontrée dans la figure III.12 ainsi ses empreintes digitales bidimensionnelles ont été générés en utilisant le même programme Crystal Explorer 3.1[16] ;

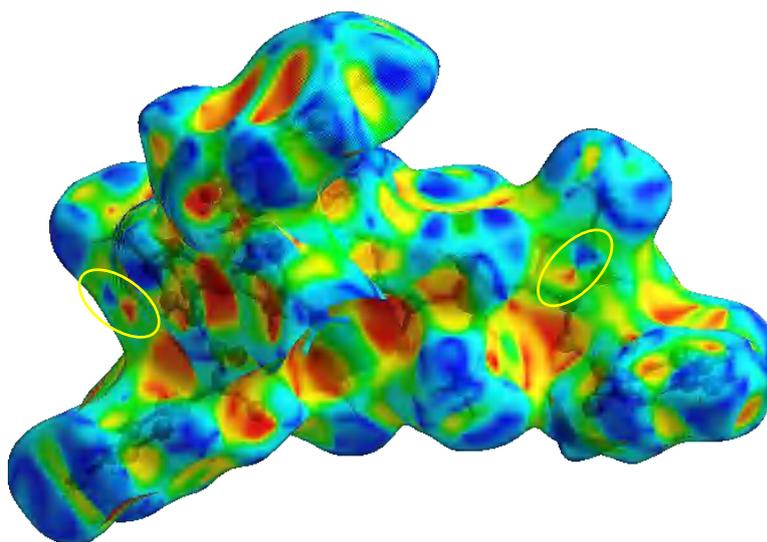
Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...N/N...H et H...O/O...H qui sont dus aux liaisons hydrogène O-H...N, N-H...O, C-H...O et O-H...O.



**Figure III.12.** Surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  du composé (III).

Les interactions  $\pi \dots \pi$  sont observées sur les surfaces d'Hirshfeld entre les cycles aromatiques, ainsi entre la molécule d'eau et les électrons  $\pi$  du cycle phényle ;

La représentation *shape index* [17-18] de la surface d'Hirshfeld, entourant le complexe (IV), est montrée dans la **figure III.13**.



**Figure III.13.** Surface d'Hirshfeld (*shape index*) du complexe (III)

La figure III.14 illustre l’empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{\text{norm}}$  ;

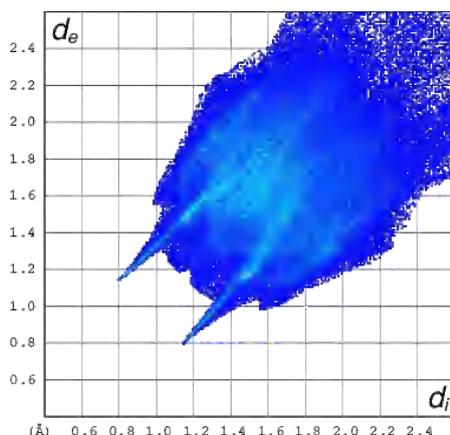


Figure III.14. Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (III)

Les contacts H...H (Fig. III.15a) possèdent la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale avec un pourcentage de 44.2%, aussi les contacts H...O/O...H (Fig. III.15b) et C...H/H...C (Fig. III.15c) représentent une participation importante de la totalité de tous les contacts intermoléculaires de l’ordre de 25.2% et 19%, respectivement.

La décomposition de l’empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d’autres contacts tels que : N...H/H...N (6.1 %) (Fig. III.15d) et C...O/O...C (2.9 %) (Fig. III.15e) ;

Les pourcentages de contribution, à la surface d’Hirshfeld, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme circulaire (Figure III.15f).

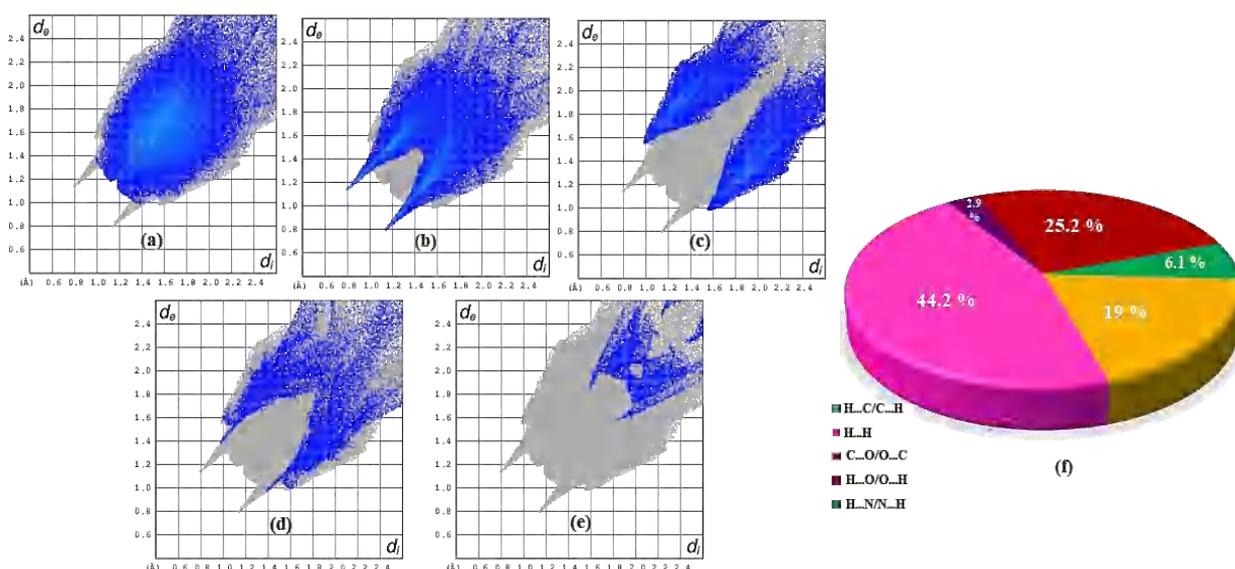


Figure III.15. Empreintes digitales bidimensionnelles (a-e), Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d’Hirshfeld (f) du composé (III).

### II.3.4 Diffraction des rayons X sur poudre :

Afin de pouvoir vérifier la pureté de la phase et pour bien confirmer la structure cristalline, une analyse de diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) a été réalisée à température ambiante pour le complexe (III) préalablement broyé ;

La figure III.16 montre que les raies du spectre expérimental conviennent parfaitement avec celle du spectre simulé correspondant obtenu à partir des données monocristallines, ce qui est cohérent avec la présence d'une seule phase cristalline.

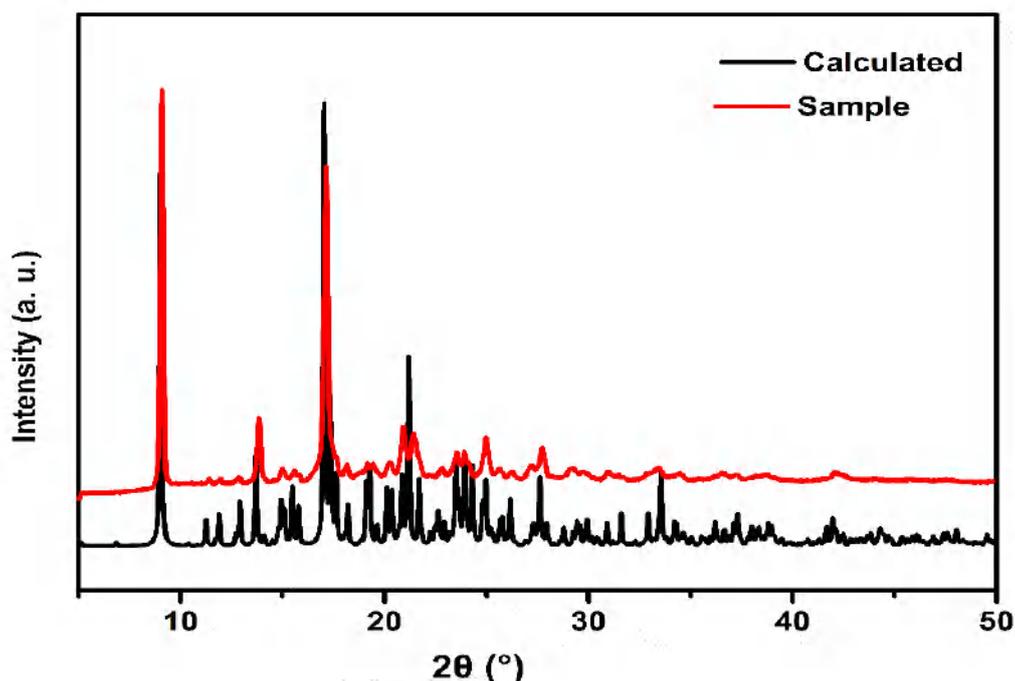


Figure III.16. Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et simulé pour le composé (III).

### II.4 Analyse thermogravimétrique (TG) :

Le comportement thermique de ce composé a été étudié par des mesures thermogravimétriques, le thermogramme de ce complexe est présenté sur la figure II.17 ;

La décomposition du complexe (III) se produit en trois étapes :

- ⇒ La première étape dans la gamme de température de 130-180 °C avec une perte de poids d'environ 9 % dont elle peut être relative à l'élimination des molécules d'eau et de méthanol, (calculé. 12.1 %) [19] ;
- ⇒ La deuxième étape se produit entre 180 °C et 400 °C avec une perte de poids de 28.50 % (calculé. 26.09 %) qui peut être attribué à l'enlèvement de la molécule isoxazole [20] ;

⇒ La dernière étape perte de masse de 16.5 % peut être attribué au départ des molécules de dioxyde de soufre (calculé. 19.8 %) dans la gamme de température de 400-1000 °C.

La masse totale résiduelle de 43.4 % (calculée 41.83 %) correspond probablement à un résidu mixte qui contient l'oxyde de cuivre (CuO) et le carbone élémentaire [21].

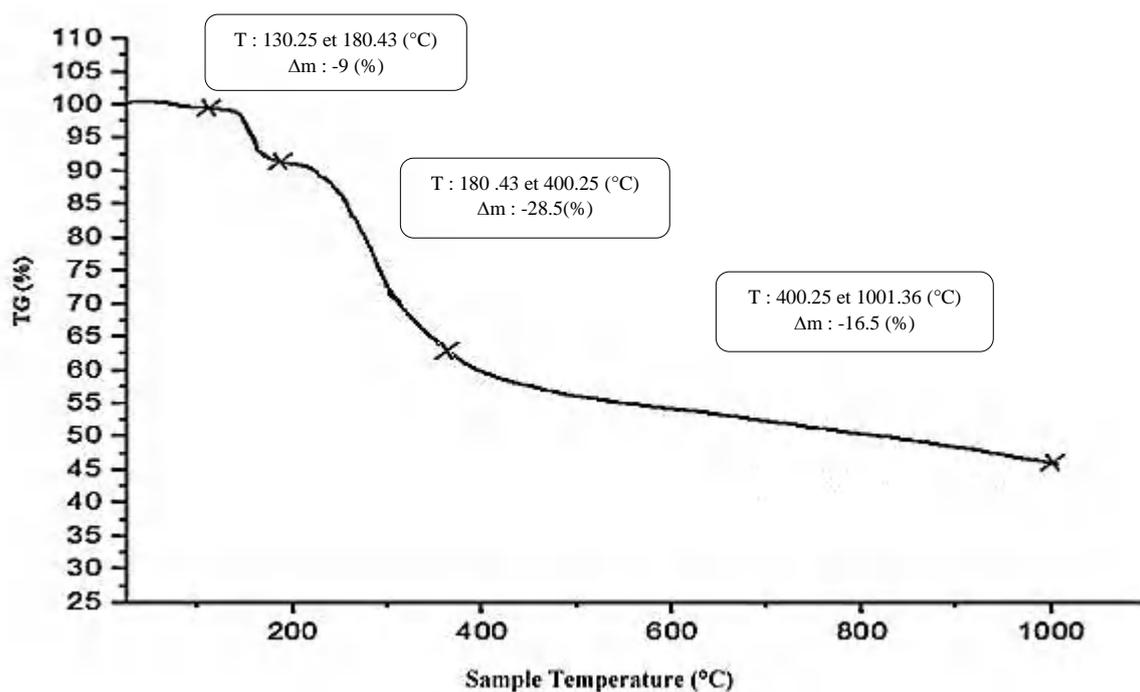


Figure III.17. Courbe ATG du complexe (III)

### III. Le complexe $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})]_n$ , (IV) :

#### III.1 Mode opératoire :

Le polymère (IV) Poly[(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl) benzènesulfonamide) argent(I)] a été synthétisé sous agitation par voie douce en versant le nitrate d'argent  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  dans une solution méthanolique contenant de la pyridine. Le mélange a été versé dans une solution méthanolique de sulfaméthoxazole. Le pH du milieu réactionnel est ajusté à 10.

#### III.2 Analyse par spectroscopie infra-rouge IR :

Une étude par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur le polymère de coordination synthétisé (IV). Cette dernière nous a permis d'observer les différents modes de vibration caractéristiques des liaisons C-N, C=C et O=S=O.

Le spectre IR du ligand et son complexe d'Ag présente deux bandes d'absorption d'intensité moyenne vers  $3469\text{ cm}^{-1}$  et  $3379\text{ cm}^{-1}$  pour le ligand [1], ainsi, vers  $3436\text{ cm}^{-1}$  et  $3376\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe [4], ces dernières sont attribuées à l'élongation symétriques et asymétriques du groupement  $\text{NH}_2$ , respectivement ;

Dans notre polymère d'argent (Figure III.18, Tableau III.5), les bandes observées sous forme des bandes moyennes dans le spectre IR à  $3468\text{ cm}^{-1}$  et  $3370\text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux vibrations du  $\nu_{\text{asy}}\text{NH}_2$  et  $\nu_{\text{sy}}\text{NH}_2$  respectivement.

Le pic à environ  $3300\text{ cm}^{-1}$ , ressemblant au groupe sulfonamide (N-H) dans le ligand libre [4, 22] n'est pas observée dans le spectre IR du composé, ce qui confirme la déprotonation du groupement  $-\text{SO}_2\text{NH}-$ .

S.M. Taylor [4] a montré l'existence des pics à  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1164\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux élongations des fréquences asymétrique et symétrique du groupement sulfonyle  $\nu_{\text{asy}}(\text{SO}_2)$  et  $\nu_{\text{sy}}(\text{SO}_2)$ , respectivement, et selon le spectre du polymère, les bandes intenses situées à  $1365\text{ cm}^{-1}$  et à  $1160\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à ces dernières, respectivement ; Alors que pour le ligand libre [4, 21], ces vibrations sont situées à  $1320\text{ cm}^{-1}$  et  $1155\text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

L'élongation de la vibration  $\nu_{\text{SN}}$  est attendue dans la région environ  $905\text{ cm}^{-1}$  [3] et pour notre complexe, cette vibration est détectée à  $911\text{ cm}^{-1}$ .

Les modes d'étirement des vibrations  $\nu$  (C=C) du groupement phényle sont usuellement observés dans la gamme de  $1625\text{ cm}^{-1}$  à  $1420\text{ cm}^{-1}$  [3], ont été montrés à  $1557\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR du complexe. En revanche, la vibration  $\delta$  CH du même cycle est mentionnée à  $1090\text{ cm}^{-1}$  [4], elle s'observe sous forme de bande intense dans notre spectre IR à  $1087\text{ cm}^{-1}$ .

La bande intense observée à  $1470\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu$  (C=C) du cycle isoxazole, tandis que la littérature a indiqué cette vibration pour le ligand libre à  $1460\text{ cm}^{-1}$  [2], en revanche, la bande identifiée à  $1266\text{ cm}^{-1}$  qui est assignée à la vibration  $\nu$  (C=N) du même cycle a décalé vers une faible énergie à  $1259\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR du polymère, ce qui prouve la contributions d'azote du cycle isoxazole dans la coordination [4, 5].

Le pic observé dans le spectre du polymère à  $1615\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la combinaison des vibrations de  $\nu$  (C=N) du cycle isoxazole (cycles) et  $\delta$  (NH<sub>2</sub>), tandis que, selon S.M. Taylor [4], cette dernière est apparu à  $1613\text{ cm}^{-1}$  pour le complexe et à  $1621\text{ cm}^{-1}$  pour le ligand libre.

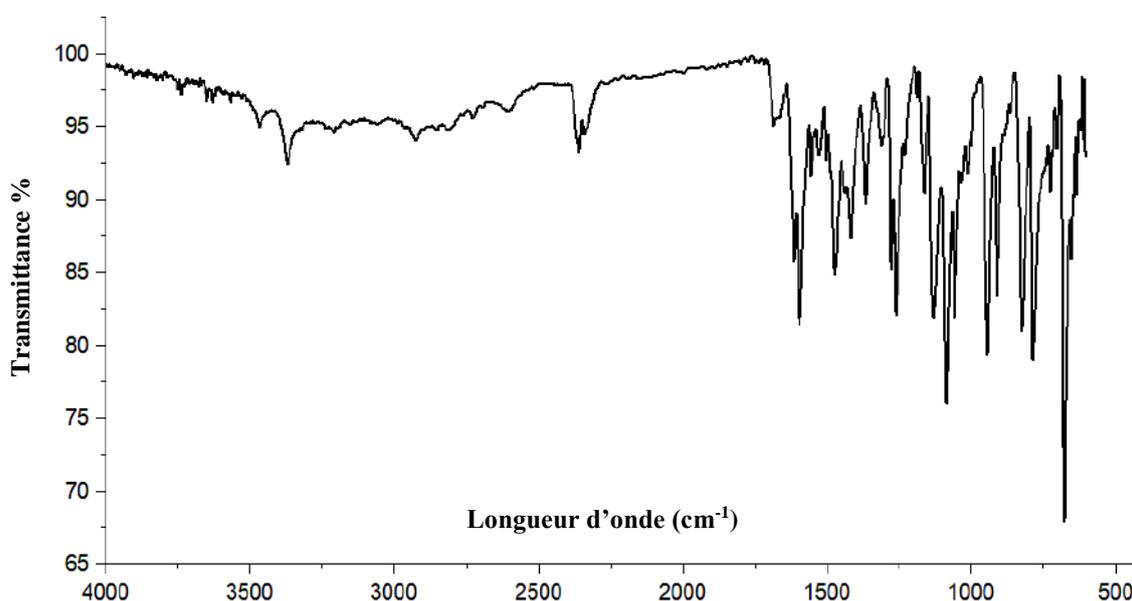


Figure III.18. Spectre IR expérimentale du composé (IV)

Tableau III.5. Données spectroscopiques – Spectres IR du ligand et du complexe élaboré.

Assignements	$\nu_{IR} (\text{cm}^{-1})$ complexe (IV)	$\nu_{IR} (\text{cm}^{-1})$ SMX
$\nu_{asy} (\text{NH}_2)$	3468	3469
$\nu_{sy} (\text{NH}_2)$	3370	3379
$\nu_{asy} (\text{SO}_2)$	1365	1320
$\nu_{sy} (\text{SO}_2)$	1160	1155
$\nu (\text{SN})$	911	905
$\nu (\text{C}=\text{N})$ (cycle isoxazole)	1259	1266
$\nu (\text{C}=\text{C})$ (cycle isoxazole)	1470	1460
$\nu (\text{C}=\text{C})$ (groupement Phényle)	1557	1625-1420
$\delta (\text{CH})$ (groupement Phényle)	1087	1090
$\nu (\text{C}=\text{N})$ (cycle isoxazole) + $\delta (\text{NH}_2)$	1615	1621

### III.3 Analyse structurale :

#### III.3.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les cristaux du polymère (IV) ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre automatique de type APEX II (Bruker), utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ ).

Sur les 7759 réflexions enregistrées, seules 5607 réflexions satisfaisant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues. L'affinement portant sur toutes les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les atomes non hydrogène et isotropes pour tous les atomes d'hydrogène, ont stabilisés les coefficients de fiabilité, non pondéré R de 4.4% et pondéré  $R_w$  de 13.5% avec une estimée de la variance (GOOF) de 1.01.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide la chaîne de logiciels, WINGX [7], son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 97 [8] et les illustrations graphiques ainsi les différentes projections ont été réalisées en utilisant les programmes de dessin Ortep-3 [9], Diamond [10] et Mercury [11].

Les contraintes appliquées sont les suivantes  $C-H = 0.93\text{Å}$  et  $0.96\text{Å}$  pour le groupements CH et CH<sub>3</sub>, respectivement et  $N-H = 0.86\text{Å}$ ,  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$  pour le groupement CH<sub>3</sub> et  $1.2U_{eq}(N)$  pour NH groupes.

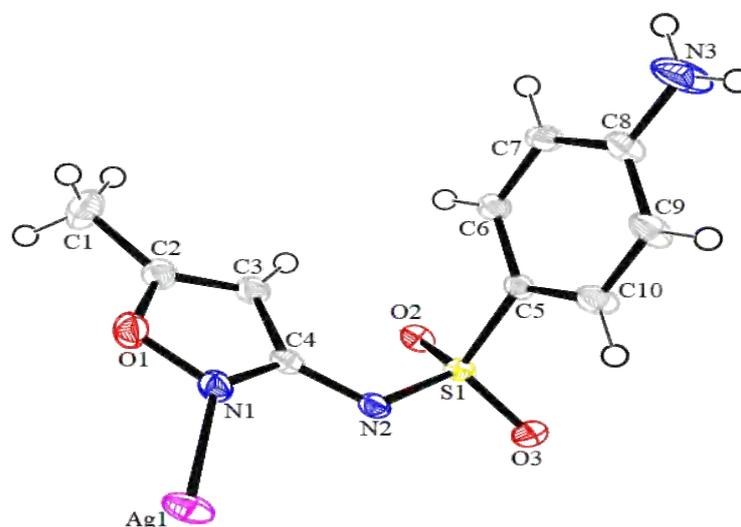
Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement, sont rassemblées dans le **tableau III.6** et les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en **annexe D**.

**Tableau III.6.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (IV)

<b>Données cristallographiques</b>	
<b>Formule chimique</b>	[Ag(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S)] <sub>n</sub>
<b>Masse molaire (g. mol<sup>-1</sup>)</b>	359.86
<b>Forme et couleur</b>	Tige, Jaune pâle
<b>Température (K)</b>	293
<b>Longueur d'onde Mo K<math>\alpha</math> (Å)</b>	0.71073
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P2 <sub>1/n</sub>
<b>a, b, c (Å)</b>	5.6780 (3), 18.2127 (9), 15.5155 (8)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	98.285 (2)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1587.74 (14)
<b>Z</b>	4
<b>Densité calculée (mg. m<sup>-3</sup>)</b>	1.507
<b>F(000)</b>	712
<b>Facteur d'absorption <math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.403
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
<b>Correction d'absorption</b>	Multi-scan (SADABS, Sheldrick, 2002)
<b>Réflexions mesurées, indépendantes et observées avec <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></b>	7759, 7535, 5607
<b>Rint</b>	0.050
<b>Affinement</b>	
<b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2<math>\sigma</math>(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), GOOF</b>	0.0437, 0.1350, 1.017
<b>Nombre de paramètres</b>	164
<b><math>\Delta\rho_{\max}</math>, <math>\Delta\rho_{\min}</math> (e. Å<sup>-3</sup>)</b>	1.68, -1.83

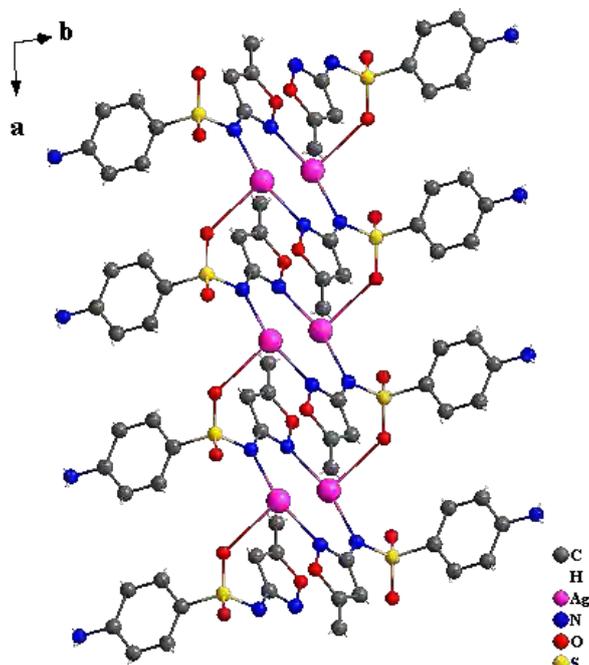
### III.3.2 Description de la structure :

L'Ortep de l'unité asymétrique du complexe (IV) Poly[(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl) benzènesulfonamide)argent(I)] est représenté dans la figure ci-dessous (**Figure III.19**), cette dernière est formée d'un ligands sulfaméthoxazole lié au métal *via* l'atome d'azote (N1) qui appartient à l'hétérocycle isoxazole.



**Figure III.19.** Ortep de l'unité asymétrique du complexe (IV).

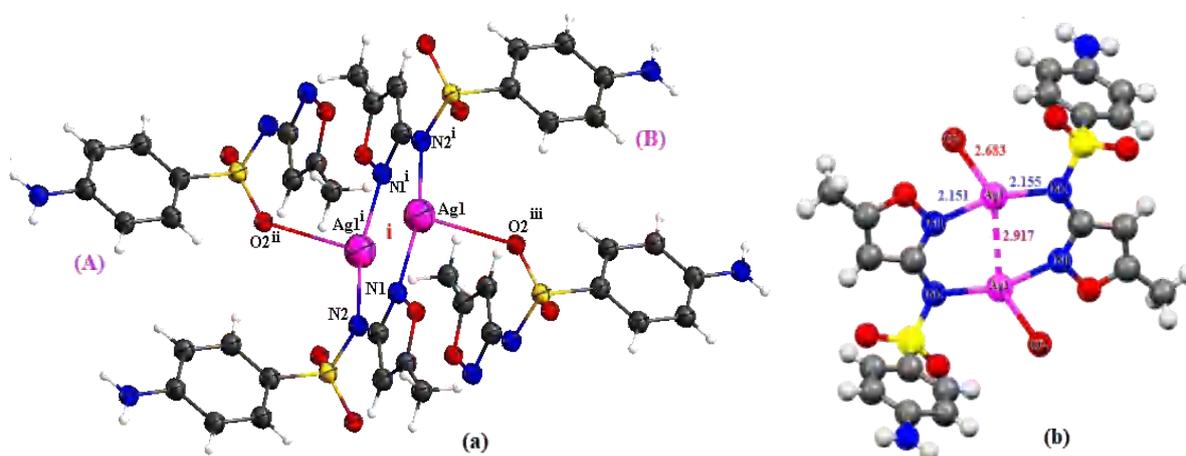
La structure du composé est formée de deux cations Ag(I) reliés, entre eux, par symétrie et coordonnés à quatre ligands  $[Ag_2(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_4]$ . Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  du système monoclinique avec quatre unités par maille. C'est un polymère 1D peut être généré le long de l'axe  $\vec{a}$  par la liaison Ag-O (**figure III.20**) où chaque cation  $Ag^+$  est situé dans un environnement trigonal dont la somme des angles est égale à  $360^\circ$  [23, 24].



**Figure III.20.** La chaîne polymérique 1D formée selon l'axe  $\vec{a}$

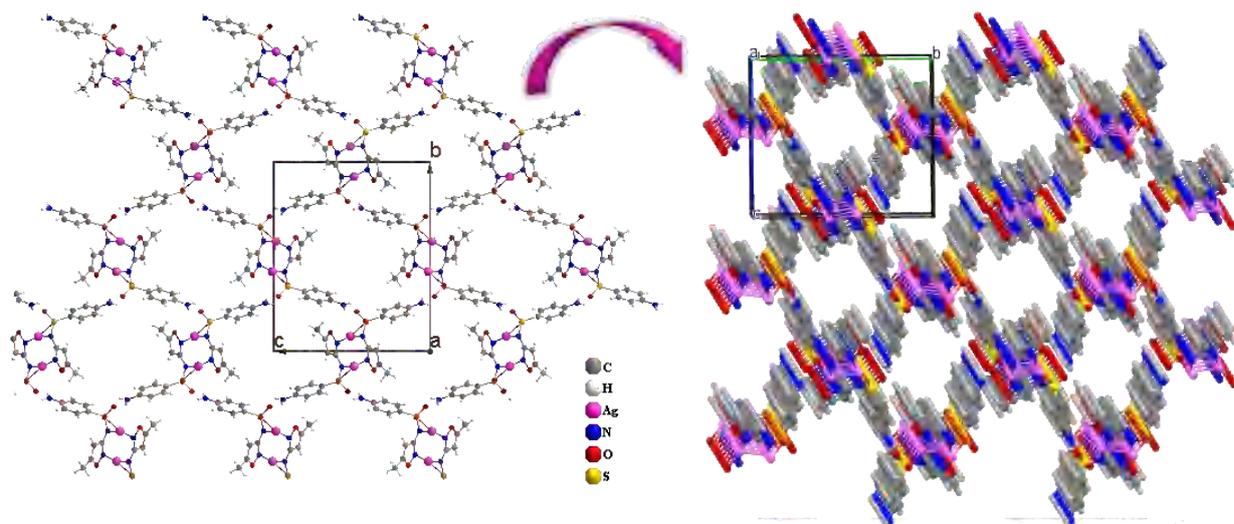
Les deux atomes d'argent  $\text{Ag(I)}$  et  $\text{Ag(I)}^{(i)}$  [(i) 2-x, 1-y, 2-z] sont pontés par deux ligands mentionnés **A** et **B** pour former un cycle à huit chaînons  $[\text{Ag}_2\text{N}_4\text{C}_2]$ . Le ligand **A**, monodentate, se lie avec le cation via les atomes d'oxygènes du groupement sulfonyle  $\text{O2}$  ((ii) 1+x, y, z, (iii) 1-x, 1+y, 2-z], contrairement au ligand **B** bidentate qui se lie par les deux atomes d'azote  $\text{N1}$  du cycle isoxazole et  $\text{N2}^{(i)}$  du groupe  $\text{NH}$ . (**Figure. III.21a**).

La distance des liaisons  $\text{Ag-N}$  dans le composé (**IV**) est de 2.1512 (18) et 2.1549 (18) Å, la distance  $\text{Ag-O}$  égale à 2.6832 (14) Å et la distance séparant les deux cations  $\text{Ag(I)}\dots\text{Ag(I)}$  a une valeur de 2.9171 (5) Å ; les angles impliquant l'atome d'argent varient de 90.58 (6) ° à 162.27 (7) ° (**Figure. III.21b**). Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature avec des structures similaires [**19**, **25**]. L'angle dièdre entre les deux cycles de la molécule est 79.64 (10) ° [**26**].



**Figure III.21.** (a) Environnement de l'atome d'argent, (b) Ses distance des liaisons et des angles

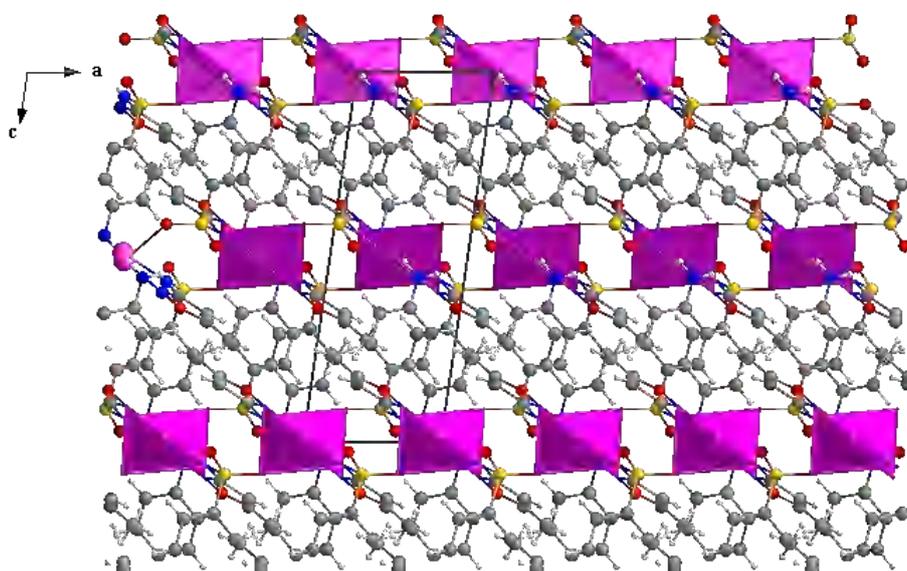
La structure cristalline peut être décrite comme des chaînes en zigzag parallèles à l'axe  $\vec{b}$  à  $b = \frac{1}{2}$  et  $c = \frac{1}{2}$ , créant des tunnels qui se développent selon l'axe le long de l'axe  $\vec{a}$  (**Figure III.22**). Ces chaînes sont liées entre elles *via* des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires qui assurent la tridimensionnalité de la structure cristalline.



**Figure III.22.** Projection de la structure selon le plan (b, c)

La projection de la structure selon le plan (010) indique la présence des feuillets bidimensionnelles contiennent des sous couches qui se développent alternativement selon l'axe  $\vec{c}$  (**figure III.23**):

- ⇒ Des couches nettement organiques à  $c = \frac{1}{4}$  et  $c = \frac{3}{4}$  ;
- ⇒ Des couches mixtes (organiques-inorganiques) à  $c = 0$  et  $c = \frac{1}{2}$  ;



**Figure III.23.** Projection de la structure selon le plan (a, c)

### III.3.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe :

Au sein de notre polymère de coordination, la cohésion dans le cristal est assurée par des interactions hydrogène (**figure III.24, tableau III.7**) qui génèrent un réseau tridimensionnel dont on distingue deux types de liaisons de force modérée :

- Deux liaisons de type C-H...O intramoléculaires ;
- Trois liaisons de type N-H...O, une liaison de type N-H...S et une liaison de type C-H...O intermoléculaires.

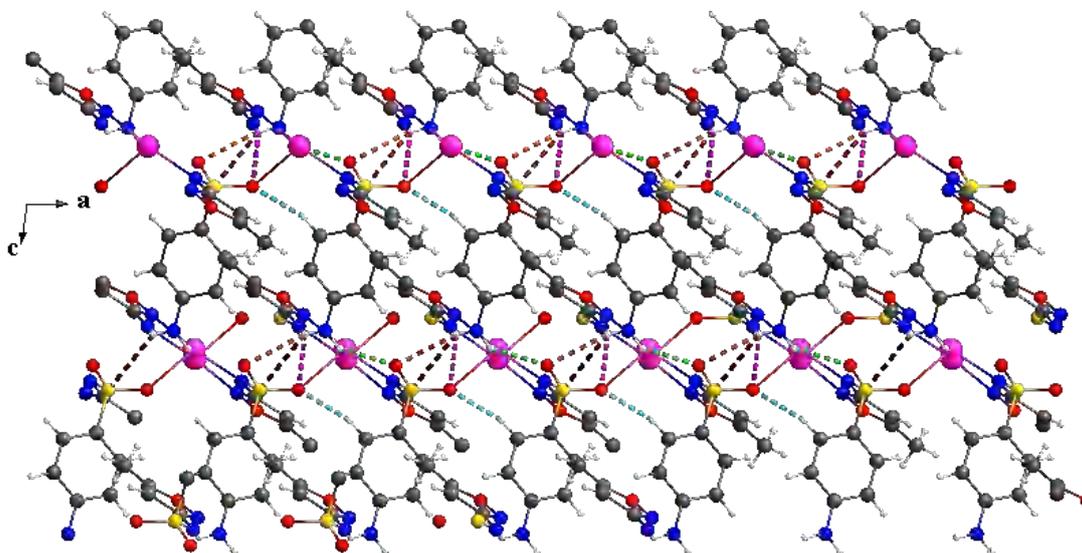


Figure III.24. Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (IV)

Tableau III.7. Les liaisons hydrogène dans le composé (IV)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Symétrie
N3—H3A...O2	0.86	2.48	2.969 (3)	117	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
N3—H3A...O3	0.86	2.57	3.363 (3)	153	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
N3—H3B...O3	0.86	2.33	3.026 (3)	139	$-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
N3—H3A...S1	0.86	2.95	3.673 (2)	143	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
C10—H10...O2	0.93	2.57	3.341 (3)	140	$1+x, y, z$
C3—H3...O2	0.93	2.42	2.899 (3)	112	$x, y, z$
C6—H6...O2	0.93	2.56	2.916 (3)	103	$x, y, z$

### III.3.3.1 Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure :

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [14] dans cette structure donne trois différents modèles de motifs dont :

- Trois chaînes infinies de type :  $C_1^1(8)$  tels que: N3—H3A...O2, N3—H3A...O3, N3—H3B...O3 (figure III.25) et une liaison de type  $C_1^1(7)$  tels que : N3—H3A...S (figure III.26) ; ces chaînes se développent le long de l'axe  $\vec{c}$ , où l'atome d'azote du groupe aniline (N3) du ligand agit comme un atome donneur ;

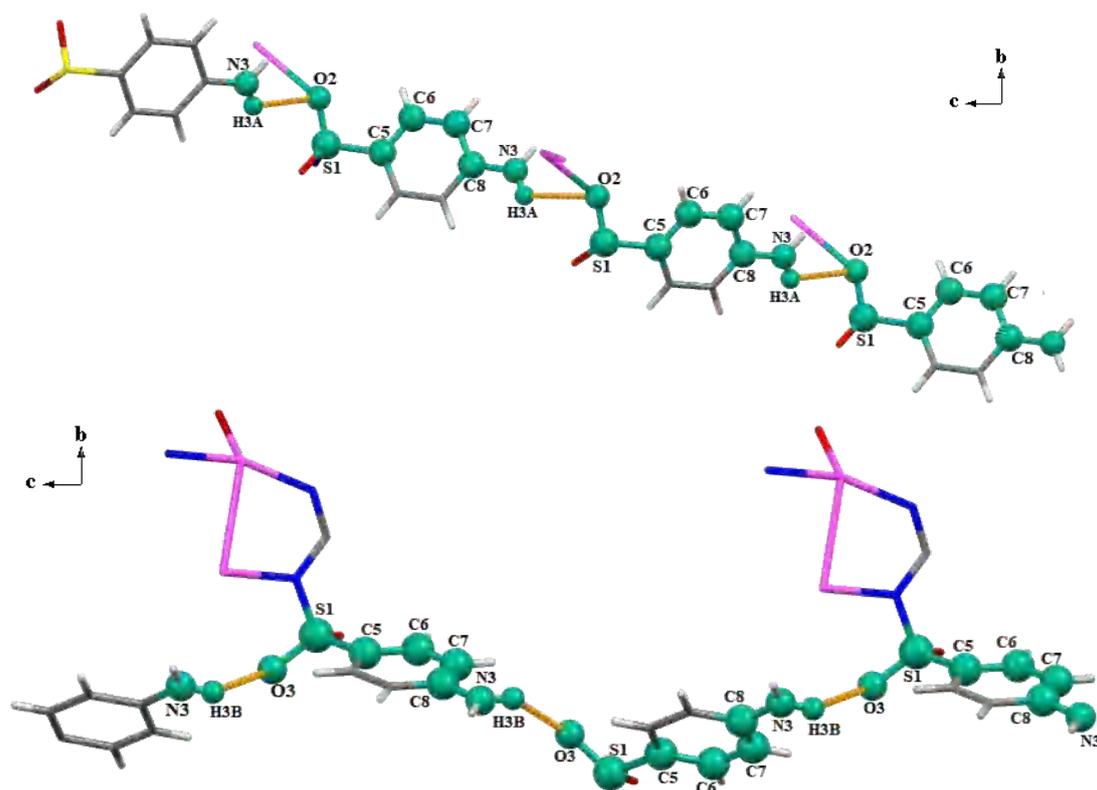


Figure III.25. Exemples de chaînes  $C_1^1(8)$  dans le composé (IV).

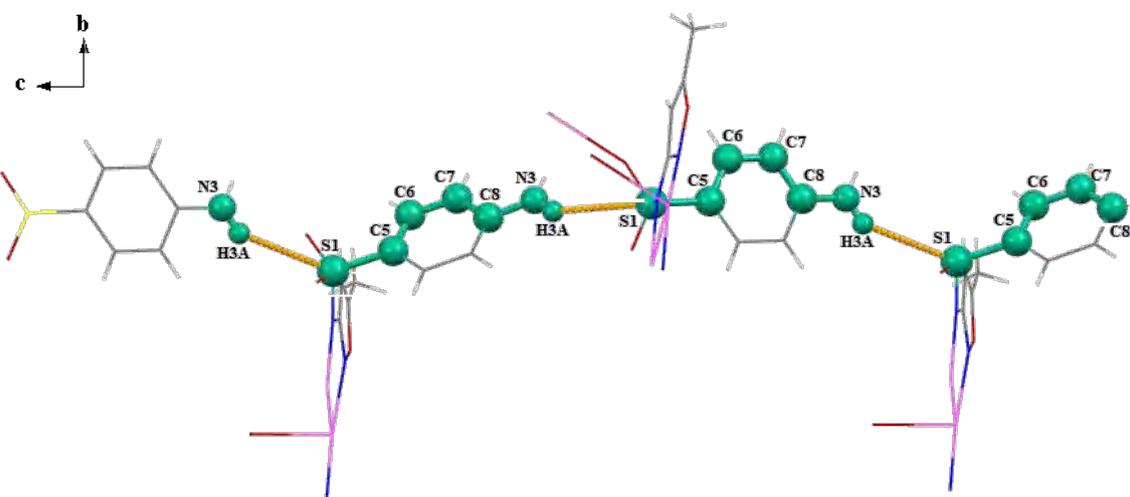


Figure III.26. La chaîne  $C_1^1(7)$  dans le composé (IV).

- Une interaction de type C-H...O (C10—H10...O2) joint la structure cristalline et forme des chaînes polymériques sur la base d'une succession de cycles de motif  $R_1^1(7)$  le long de l'axe  $\vec{a}$ . (Figure III.27) ;

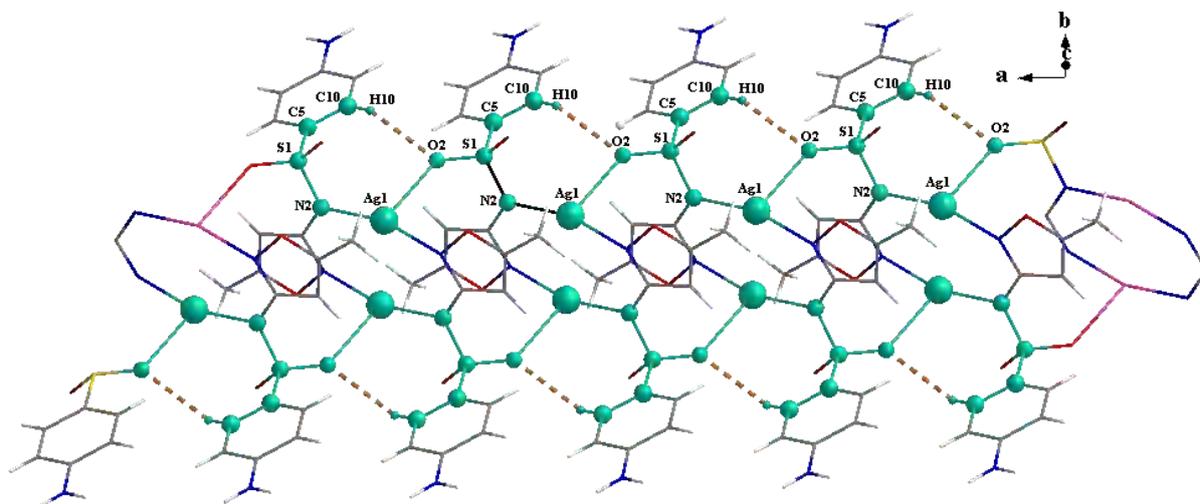


Figure III.27 Le cycle  $R_1^1(7)$  formé dans la structure (IV).

- deux motifs  $S_1^1(5)$  et  $S_1^1(6)$  de type C-H...O (intramoléculaire) dont ils interviennent entre les deux atomes de carbones (C3 et C6) avec celui d'oxygène du groupement sulfonyle (O2). (Figure III.28).

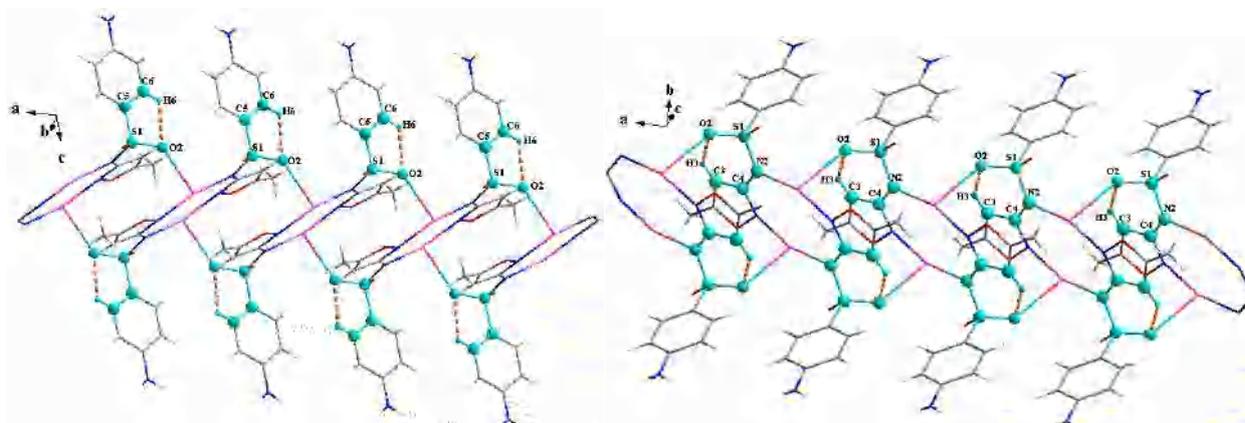
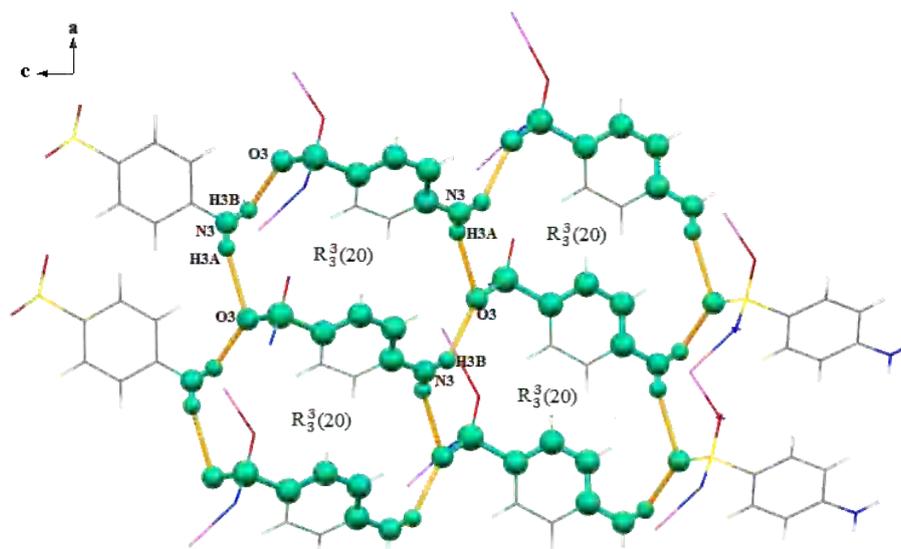


Figure III.28. Représentation des liaisons hydrogène de type C-H...O intramoléculaire.

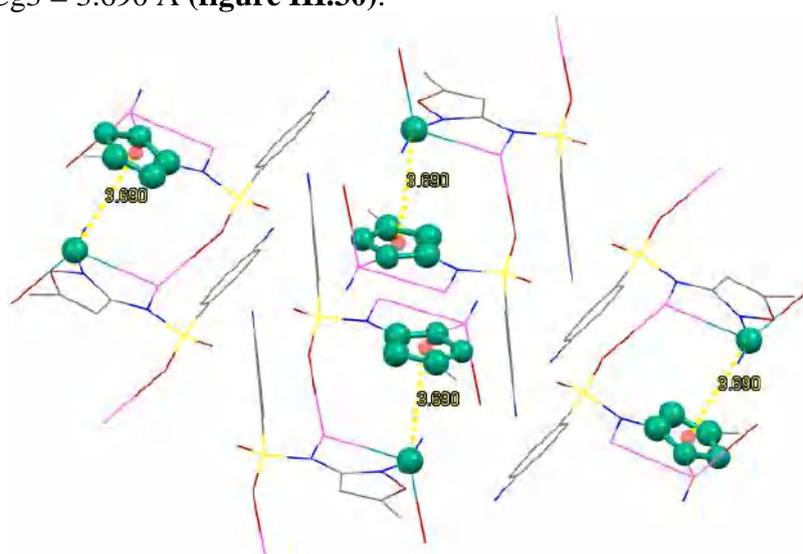
Les deux liaisons hydrogène  $N3-H_3A \cdots O3$  et  $N3-H_3B \cdots O3$  se combinent pour former le graphe binaire dont le motif est de type  $R_3^3(20)$  se propagent le long de l'axe  $\vec{a}$  (figure III.29).



**Figure III.29.** Graphe combiné de type  $R_3^3(20)$ . Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté.

La structure cristalline et aussi consolidée *via* des interactions intermoléculaire  $\pi \dots \pi$  et  $Ag \dots \pi$  qui assurent en conjonction avec les liaisons hydrogène la tridimensionnalité ainsi la stabilité de l'édifice cristallin. Ces interactions se retrouvent entre :

- Les mêmes cycles ( $Ag1-N1-C4-N2-Ag1^i [(i) 2-x, 1-y, 2-z]$ ) :  $Cg1 \dots Cg1 = 3.8224 (10) \text{ \AA}$  ;
- $Cg1 \dots Cg3$  (cycle isoxazol) avec des valeurs de  $3.5071 (12)$  et  $4.4509 (12) \text{ \AA}$  ;
- Les mêmes cycles isoxazol ( $Cg3 \dots Cg3 = 4.3601 (14) \text{ \AA}$ ) ;
- $Cg1 \dots Cg4$  (cycle phényle) avec une valeur de  $4.9787 (12) \text{ \AA}$  ;
- $Ag \dots Cg3 = 3.690 \text{ \AA}$  (**figure III.30**).



**Figure III.30.** Interactions de type  $Ag \dots \pi$  dans le polymère (IV)

### III.3.3.2 Analyse de surface Hirshfeld :

La représentation de la surface Hirshfeld [15] de l'unité asymétrique du composé (IV) permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline ; Cette dernière en mode  $d_{\text{norm}}$  ainsi ses empreintes digitales bidimensionnelles ont été générés en utilisant le même programme Crystal Explorer 3.1[16]. (Figure III.31).

Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...N/N...H et H...O/O...H qui sont dus aux liaisons hydrogène N-H...O et C-H...O.

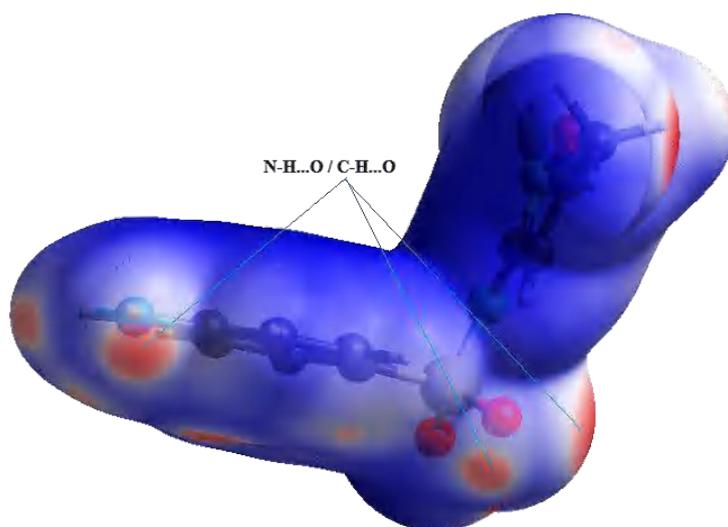


Figure III.31. Surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  du composé (IV)

Les interactions  $\pi... \pi$  sont observées sur les surfaces d'Hirshfeld entre les cycles aromatiques, ainsi entre l'atome d'argent Ag1 et les électrons  $\pi$  de l'hétérocycle isoxazole ;

La représentation *shape index* [17, 18] de la surface d'Hirshfeld, entourant le composé (IV) est montrée dans la figure III.32.

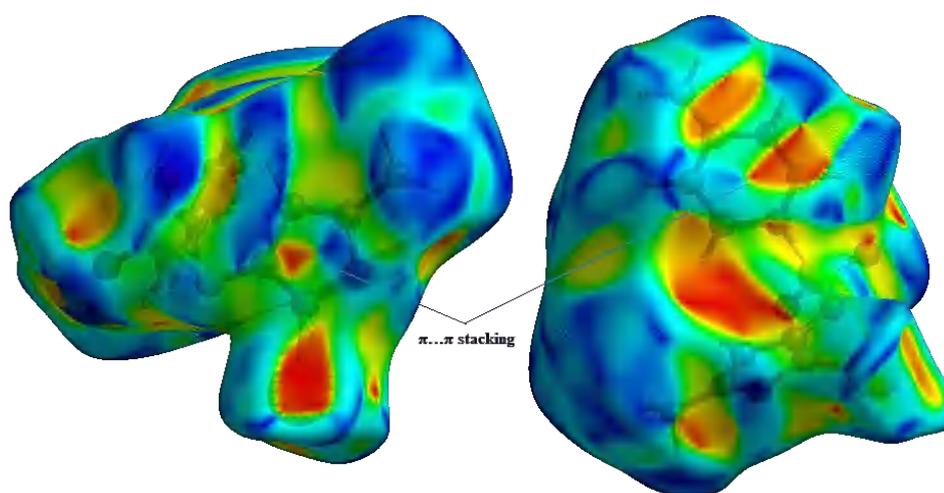


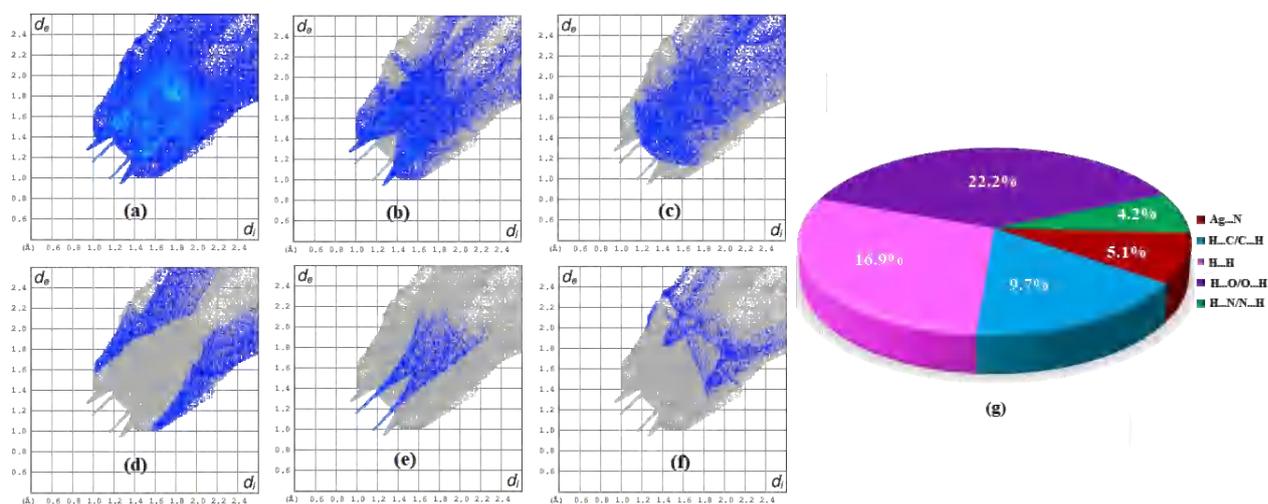
Figure III.32. Surface d'Hirshfeld (*shape index*) du polymère (IV)

La figure (III.33a) illustre l’empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{norm}$  ;

Les contacts H...O/O...H (Fig. III.33b) représentent une contribution importante de la surface Hirshfeld qui entoure le complexe avec un pourcentage de 22.2%, aussi les contacts H...H (Fig. III.33c) montre une participation marquante de l’ordre de 16.9% ;

La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts tels que : C...H/H...C (9.7%, Fig. III.33d), Ag...N (5.1%, Fig. III.33e) et N...H/H...N (4.2%, Fig. III.33f).

Les pourcentages de contribution, à la surface d’Hirshfeld, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme circulaire figure (III.33g).



**Figure III.33.** Empreintes digitales bidimensionnelles (a-f), Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d’Hirshfeld (g) du composé (IV).

#### IV. Conclusion :

Au sein de ce chapitre, nous avons présenté la synthèse par voie douce de deux nouveaux composés de coordination à base de sulfaméthoxazole.

Le composé (III) a été caractérisé par la spectroscopie IR, UV-Vis, la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre et également par l'analyse thermique, Cependant, le complexe (IV) a été caractérisé par la spectroscopie IR et la diffraction des rayons X sur monocristal, ces deux derniers cristallisent dans les groupes d'espace  $P2_1$  et  $P2_{1/n}$  respectivement, du système monoclinique ;

L'analyse radio-cristallographique révèle que les deux cations de cuivre du composé (III) exhibent deux types de géométrie de coordination dont l'ion  $Cu1$  se trouve au centre d'un octaèdre peu déformé, tandis que l'ion  $Cu2$  se trouve au centre d'une pyramide à base carrée. En revanche, cette dernière démontre que le composé (IV) est un polymère 1D où chaque cation  $Ag^+$  est situé dans un environnement trigonal ;

L'empilement et la cohésion du cristal sont essentiellement assurés par la présence des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires qui génèrent un réseau tridimensionnel, ainsi que par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H ...  $\pi$ .

Le comportement thermique de composé (III) a été étudiée par des mesures thermogravimétrique. Ces mesures ont montré que la décomposition de ce dernier se produit en trois étapes dans la gamme de température de 130 °C et 1000°C et qui se termine par la formation de l'oxyde.

**Références :**

- [1] Mondelli, M., Pavan, F., De Souza, P. C., Leite, C. Q., Ellena, J., Nascimento, O. R., ... & Torre, M. H. (2013). *Journal of Molecular Structure*, 1036, 180-187.
- [2] Kanagaraj, G., & Rao, G. N. (1992). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 22(5), 559-574.
- [3] Chamundeeswari, S. V., Samuel, E. J. J., & Sundaraganesan, N. (2014). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 1-10.
- [4] Tailor, S. M., & Patel, U. H. (2015). *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [5] Bouchoucha, A., Zaater, S., Bouacida, S., Merazig, H., & Djabbar, S. (2018). *Journal of Molecular Structure*, 1161, 345-355.
- [6] Bouchoucha, A. *Contribution de la complexation à l'activité biologique d'une série de ligands hétérocycliques d'intérêt pharmaceutique*, Doctoral dissertation (2015), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene –Alger.
- [7] Farrugia, L. J. (1999). *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [8] Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- [9] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [10] Brandenburg, K. (2015). Diamond Version 4.0. 3. *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [11] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [12] Rama, I., & Selvameena, R. (2015). *Journal of Chemical Sciences*, 127(4), 671-678.
- [13] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., da Costa Ferreira, A. M., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2016). *Journal of Molecular Structure*, 1112, 14-20.
- [14] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [15] Jelsch, C., Ejsmont, K., & Huder, L. (2014). *IUCrJ*, 1(2), 119-128.
- [16] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. Crystal Explorer 3.1 (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [17] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(6), 627-668.
- [18] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.
- [19] Basdouri, Z., Trojette, B., Falvello, L. R., Graia, M., & Tomás, M. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1176, 165-180 ;
- [20] El-Nawawy, M. A., Farag, R. S., Sabbah, I. A., & Abu-Yamin, A. M. (2011). *Int J Pharm Sci Res*, 2(12), 3143-3148 ;

- [21] Black, CI Pigment. "Noir de carbone." *Transport* 40 : 1361.
- [22] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2015). *Polyhedron*, 85, 437-444.
- [23] Zheng, Y., Li, J. R., Du, M., Zou, R. Q., & Bu, X. H. (2005). *Crystal growth & design*, 5(1), 215-222.
- [24] Bouhidel, Z., Cherouana, A., Durand, P., Doudouh, A., Morini, F., Guillot, B., & Dahaoui, S. (2018). *Inorganica Chimica Acta*, 482, 34-47.
- [25] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., Lang, E. S., de Campos, M. M. A., & Gris, L. R. S. (2007). *Inorganic Chemistry Communications*, 10(9), 1083-1087.
- [26] Nardelli, M. (1995). *Journal of Applied Crystallography*, 28(5), 659-659.

# Chapitre IV

Synthèse et étude structurale  
des composés à base de cobalt

## I. Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation structurale mené par l'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld de deux nouveaux composés synthétisés par voie douce à base de cobalt à savoir  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ , (V) et le polymère  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]_n$ , (VI).

## II. Le composé $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ , (V) :

### II.1 Mode opératoire :

Le composé (V) [(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)diaquabis(imidazole)cobalt(II)] a été synthétisé sous agitation par voie douce à 60°C, en versant une solution aqueuse contenant de l'acétate de cobalt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans une solution éthanolique de sulfaméthoxazole contenant de l'imidazole ;

Le mélange réactionnel a été chauffé et maintenu sous agitation jusqu'à dissolution complète des produits de départ et la solution résultante a été laissée au repos à température ambiante. Des cristaux de couleur mauve pâle sont apparus par évaporation lente puis sélectionnés pour des analyses ultérieures.

### II.2 Analyse structurale :

#### II.2.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

L'enregistrement de données a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\text{Mo}K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

La structure du composé (V) a été déterminée sur la base de 5594 réflexions, parmi lesquelles 4973 réflexions ont été considérées comme observables selon le  $I > 2\sigma(I)$ .

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide la chaîne de logiciels, WINGX [1], son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 97 [2], les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées en utilisant les programmes de dessin Ortep-3 [3], Diamond [4] et Mercury [5].

Les contraintes appliquées sont les suivantes  $\text{C}-\text{H} = 0.93 \text{ \AA}$  et  $0.96 \text{ \AA}$  pour le groupements CH et CH<sub>3</sub>, respectivement et  $\text{N}-\text{H} = 0.86 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  pour le groupement CH<sub>3</sub> et  $1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$  pour NH groupes.

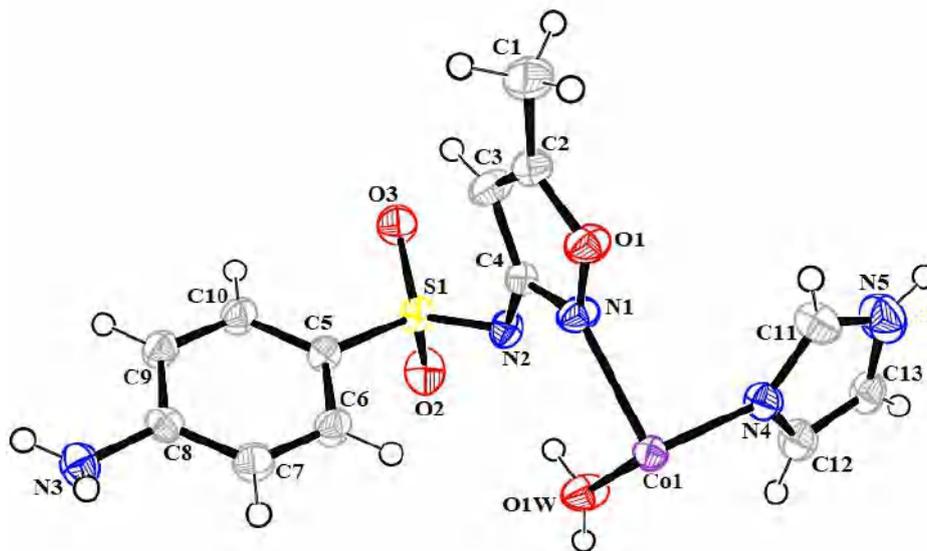
Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement, sont rassemblées dans **le tableau IV.1**, en outre, les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en **annexe E**.

**Tableau IV.1.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (V).

<b>Données cristallographiques</b>	
<b>Formule chimique</b>	[Co(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
<b>Masse molaire (g. mol<sup>-1</sup>)</b>	735.23
<b>Forme et couleur</b>	Prismatique, mauve pâle
<b>Température (K)</b>	293
<b>Longueur d'onde Mo K<math>\alpha</math> (Å)</b>	0.71073
<b>Système cristallin</b>	Triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P-1
<b>a, b, c (Å)</b>	8.10940 (10), 10.2603 (2), 10.6324 (2)
<b><math>\alpha^\circ, \beta^\circ, \gamma^\circ</math></b>	75.5860 (10), 73.2350 (10), 78.8590 (10)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	813.34 (2)
<b>Z</b>	2
<b>Densité calculée (mg. m<sup>-3</sup>)</b>	1.50
<b>F(000)</b>	381
<b>Facteur d'absorption <math>\mu</math> (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.719
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
<b>Correction d'absorption</b>	Multi-scan (SADABS, Sheldrick, 2002)
<b>Réflexions mesurées, indépendantes et observées avec <math>I &gt; 2\sigma(I)</math></b>	5614, 5593, 4973
<b>Rint</b>	0.0291
<b>Affinement</b>	
<b>R[F<sup>2</sup> &gt; 2<math>\sigma</math>(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), GOOF</b>	0.045, 0.15, 1.07
<b>Nombre de paramètres</b>	226
<b><math>\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}</math> (e. Å<sup>-3</sup>)</b>	0.871, -0.878

## II.2.2 Description de la structure :

La **figure IV.1** représente l'unité asymétrique du composé (**V**) [(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)diaquabis(imidazole))cobalt(II)], elle est constituée d'un atome de cobalt qui se trouve sur un centre d'inversion avec une occupation de 50 %, lié à une molécule de sulfaméthoxazole, une molécule d'imidazole et une molécule d'eau. L'autre moitié de la structure est générée par symétrie formant un environnement polyédrique autour du centre métallique.



**Figure IV.1.** Ortep de l'unité asymétrique du complexe (**V**).

Ce complexe de formule générale  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2$  cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec une seule unité formulaire par maille.

La formation de ce complexe mononucléaire donne naissance à un polyèdre de coordination qui se décrit comme un octaèdre légèrement déformé  $[\text{CoN}_4\text{O}_2]$  (**Fig. IV.2a**) ;

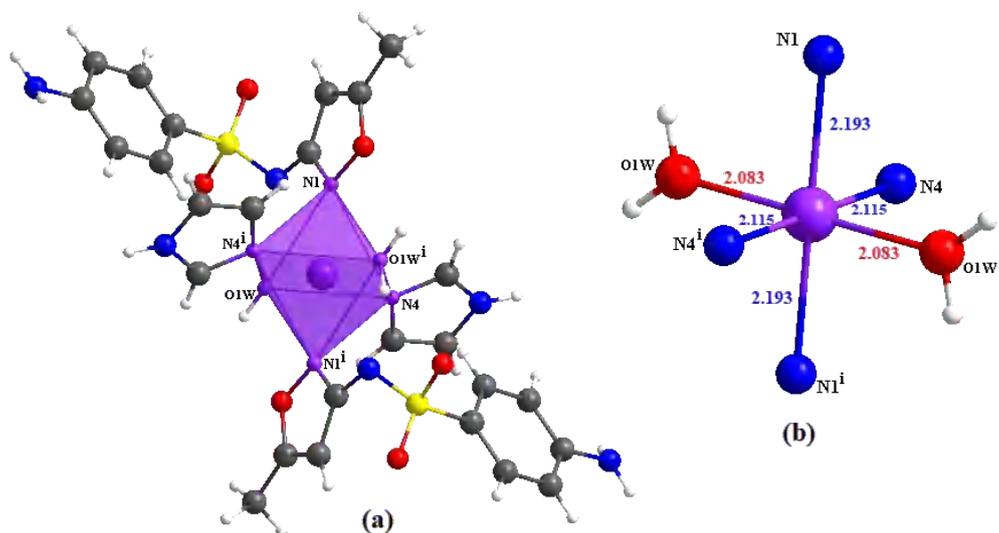
Le plan équatorial du complexe (**V**) est défini par deux atomes d'azote en position *trans* (N4 et N4<sup>i</sup>) proviennent de l'hétérocycle imidazole et deux atomes d'oxygène (O1W et O1W<sup>i</sup>) de la molécule d'eau, tandis que, les positions axiales sont occupées par les deux atomes d'azote (N1 et N1<sup>i</sup>) d'hétérocycle isoxazole ;

Les longueurs de liaison Co-N1 et Co-N4 sont de 2.115 (15) et 2.194 (14) Å, respectivement, et la distance Co-O<sub>1W</sub> à une valeur de 2.0825 (13) Å (**Fig. IV.2b**) ;

La perpendicularité des ligands est indiquée par la valeur des angles *transoïdes* qui égale à 180°. Les angles *cisoïdes* impliquant l'atome de Co varient de 88.53 (5) ° à 91.47 (5) ° ; Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [6, 7].

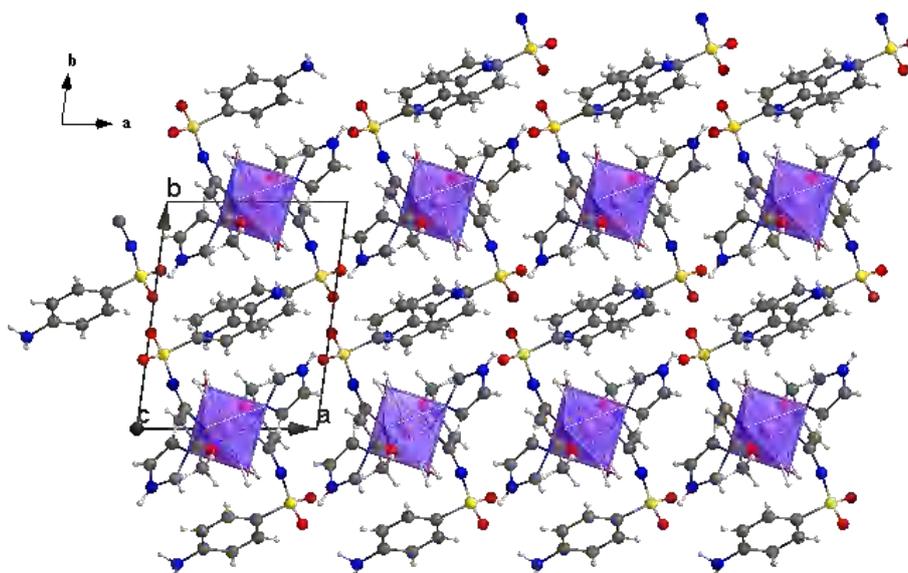
Les cycles de la molécule sont plans et les angles dièdre [8] ont des valeurs entre 76.40 (7) et 86.97 (7) ° comme suit :

- ⇒ Le cycle phényle et l'hétérocycle isoxazole : 84.10 (6) ° ;
- ⇒ Le cycle phényle et l'hétérocycle imidazole : 76.40 (7) ° ;
- ⇒ L'hétérocycle isoxazole et l'hétérocycle imidazole : 86.97 (7) ° .



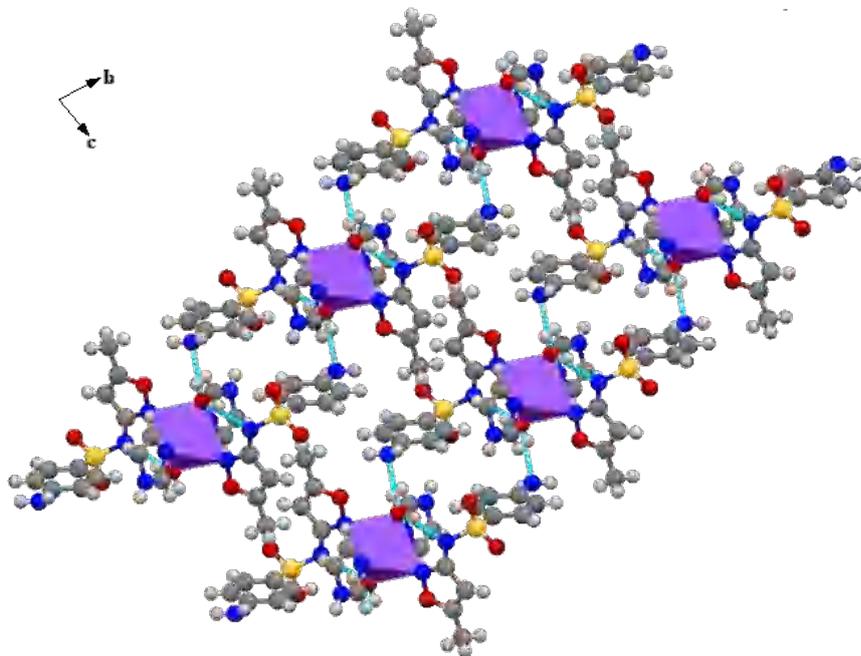
**Figure IV.2.** (a) : Environnement de l'atome de cobalt ; (b) : Les distances dans le complexe [i : 1-x, -y, 1-z]

La structure cristalline peut être décrite par une alternance des doubles couches organiques et inorganiques qui se propagent le long de l'axe  $\vec{b}$  parallèlement au plan cristallographique (010) (Fig. IV.3).



**Figure IV.3.** Alternance des couches organiques et inorganiques

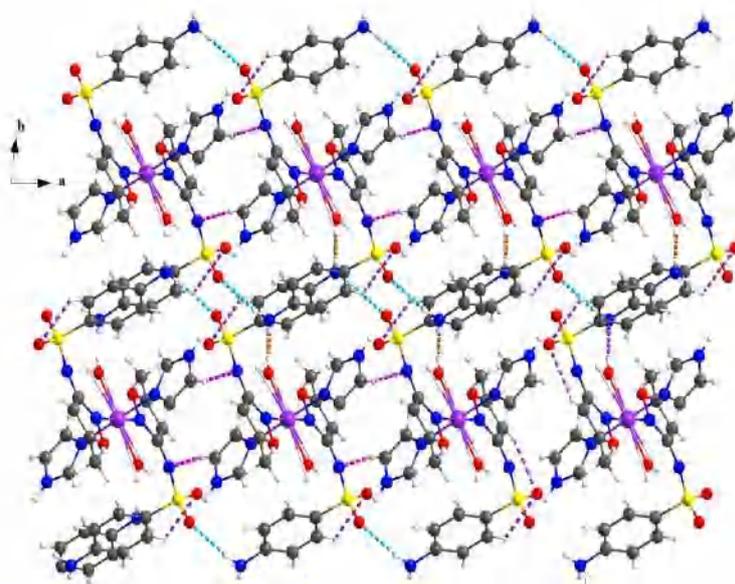
Les couches métalliques se développent le long de l'axe  $\vec{b}$  et l'axe  $\vec{c}$  en formant des tunnels qui se propagent parallèlement au plan (100) comme l'indique **la figure IV.4**. Ces couches sont liées entre elles via les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires qui assurent la tridimensionnalité de la structure cristalline.



**Figure IV.4.** Le développement des couches avec les tunnels le long de l'axe  $\vec{a}$ .

### II.2.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe :

La cohésion cristalline de ce composé est construite sur la base un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène modérées intra et intermoléculaire de type C-H...O, O-H...N, N-H...O et C-H...N (**figure IV.5, tableau IV.2**).



**Figure IV.5.** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (V).

Tableau IV.2. Les liaisons hydrogène dans le composé (V)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Symétrie
O1W—H2W...N3	0.87 (2)	1.97 (3)	2.832 (2)	168 (3)	1-x,-1-y,1-z
N3—H3A...O2	0.84 (3)	2.19 (3)	3.018 (2)	170 (3)	-1+x,y,z
C12—H12...N2	0.93	2.08	2.985 (2)	165	2-x,-y,1-z
C3—H3...O3	0.93	2.57	3.061(3)	113	x, y, z
C10—H10...O3	0.93	2.58	2.930 (2)	103	x, y, z
O1W—H1W...N2	0.84 (2)	1.94(2)	2.740(2)	160 (3)	x, y, z

### II.2.3.1 Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure :

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [9] de la présente structure a été réalisé à l'aide du programme Diamond [4].

Le composé contient trois liaisons intermoléculaire dont :

→ Une seule liaison infinie  $C_1^1(12)$  de type O-H...N, générée par l'atome (O1W) de la molécule d'eau et l'atome (N3) du groupe aniline, qui se développe le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure IV.6) ;

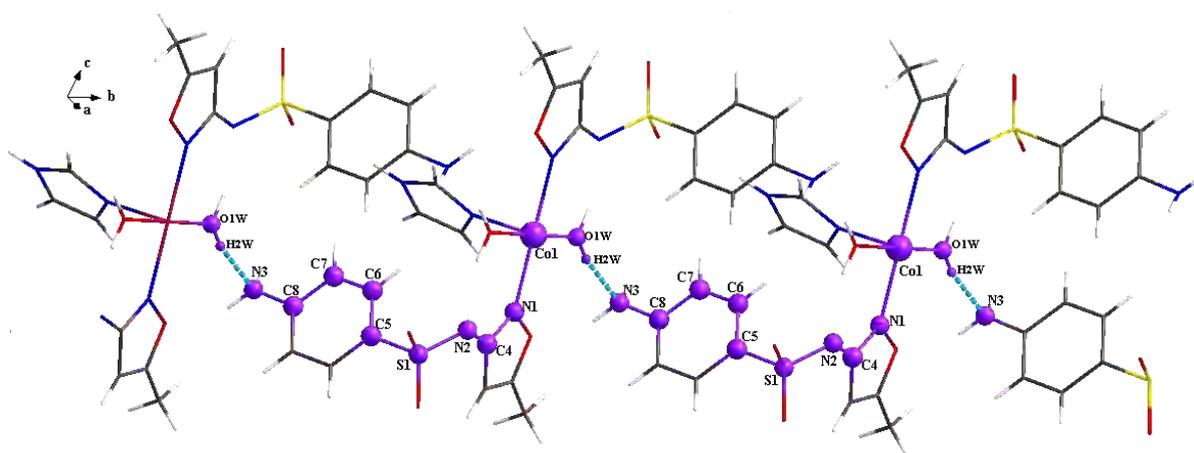


Figure IV.6. La chaîne  $C_1^1(12)$  dans le composé (V).

→ Une liaison de type N-H...O, mettant en jeu l'atome d'azote du groupe aniline (N3) du ligand comme atome donneur et l'atome O2, de la fonction sulfonyle comme atome accepteur, cette liaison se développe le long de l'axe  $\vec{a}$  (Figure IV.7) suivant une chaîne infinie  $C_1^1(8)$  ;

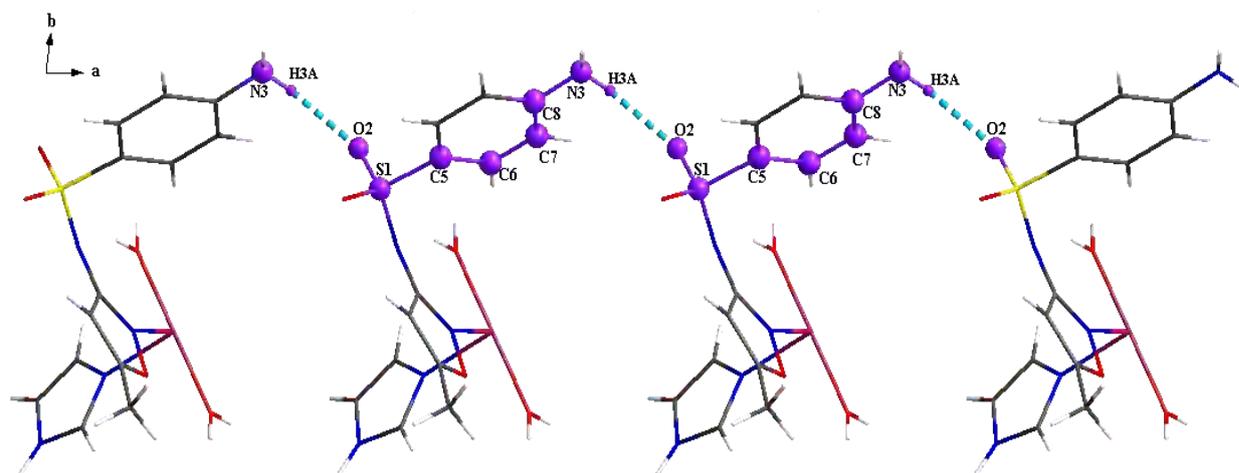


Figure IV.7. La chaîne  $C_1^1(8)$  dans le composé (V).

→ Une liaison de type C-H...N, générée par l'atome de carbone (C12) de l'hétérocycle imidazole et l'atome (N2) du groupement  $-SO_2NH-$  de type  $C_1^1(8)$ , qui se développe le long de l'axe  $\vec{a}$  (Figure IV.8).

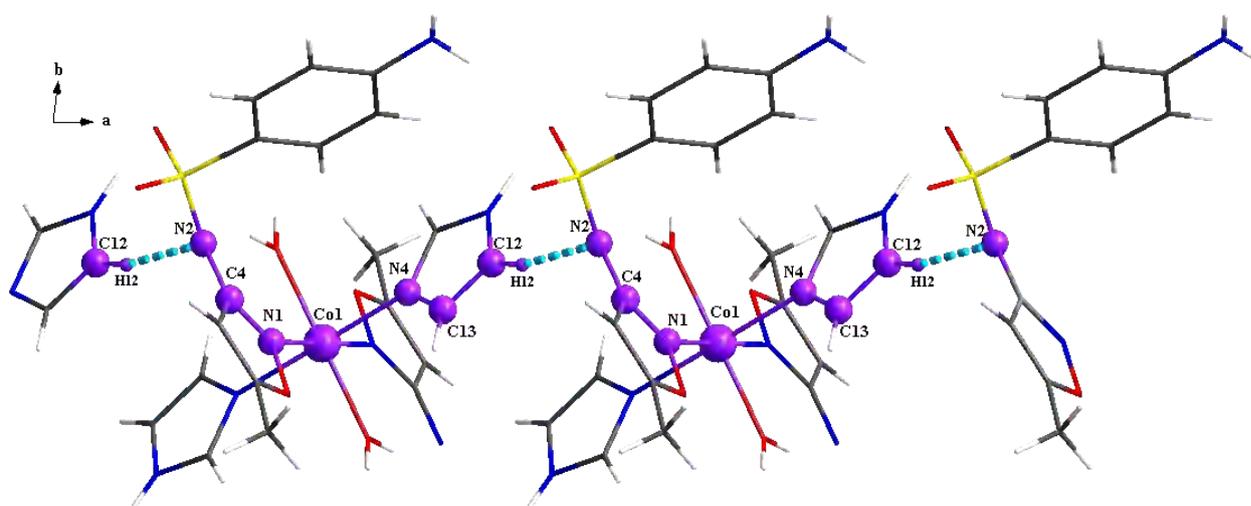


Figure IV.8. La chaîne  $C_1^1(8)$  dans le composé (V).

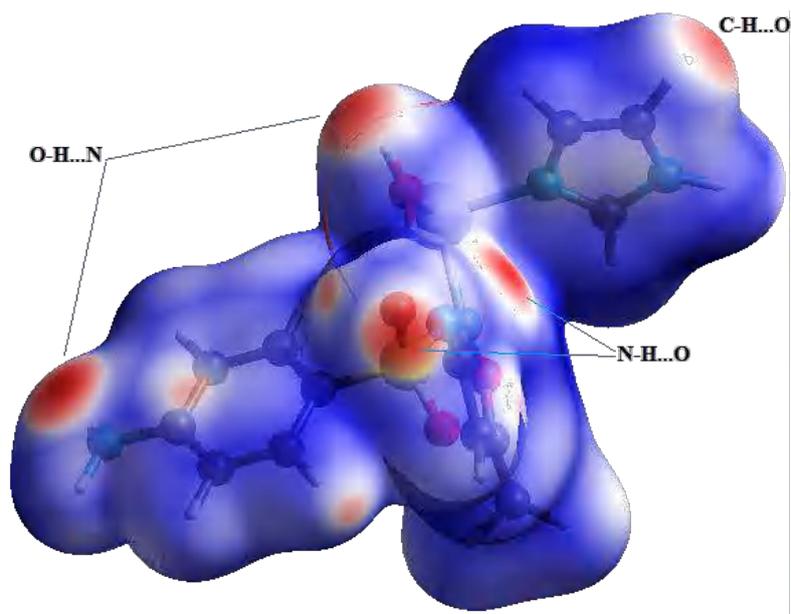
Ce dernier possède aussi trois interactions intramoléculaire dont deux interviennent entre les deux atomes de carbone (C3 et C10) avec l'atome (O2) du groupement sulfonyle, et la troisième générée par l'atome d'oxygène (O1W) de la molécule d'eau et l'atome (N3) du groupe aniline (Figure IV.9).



### II.2.3.2 Analyse de surface Hirshfeld :

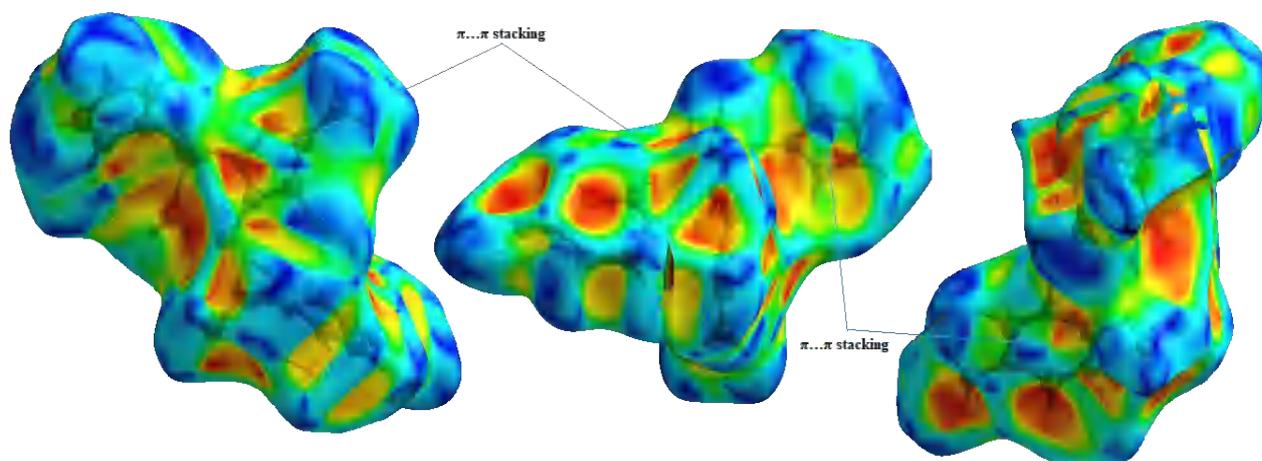
La surface de Hirshfeld [10], et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé (V) ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer 3.1 [11] ;

La surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  est illustrée dans **la figure IV.11**. Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...N/N...H, H...C/C...H et H...O/O...H qui sont dus aux liaisons hydrogène O-H...N, N-H...O et C-H...N.



**Figure IV.11.** Surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  du composé (V)

La représentation *shape index* [12-13] de la surface d'Hirshfeld, entourant le complexe (V), est montrée dans **la Figure IV.12**. Les deux triangles (orange et bleu), ayant un sommet commun, indiquent l'existence des interactions  $\pi \dots \pi$ .

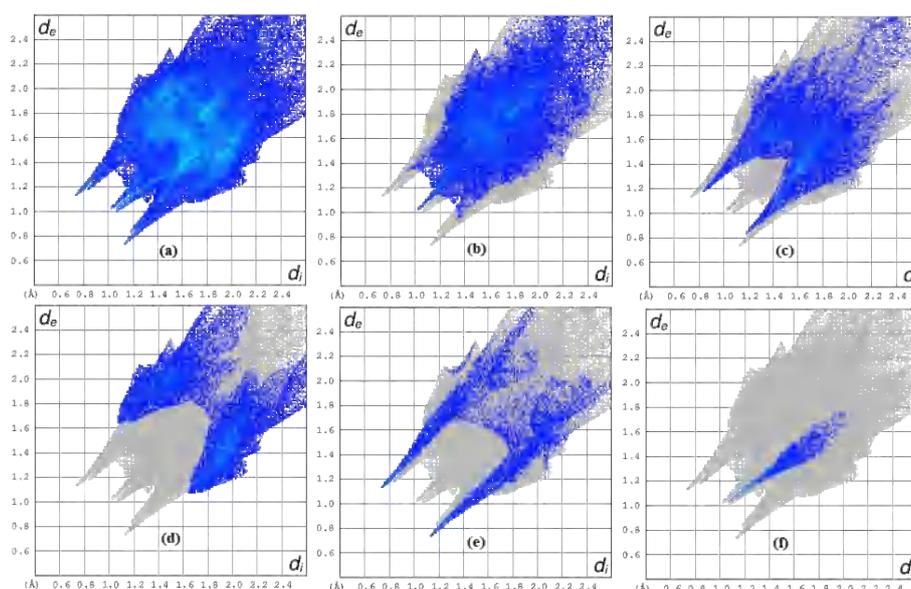


**Figure IV.12.** Surface d'Hirshfeld (shape index) du complexe (V)

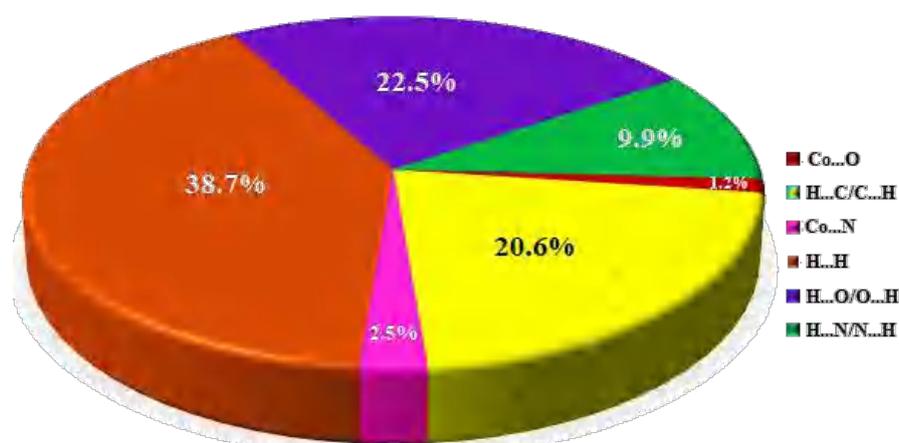
La figure (IV.13a) illustre l’empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{\text{norm}}$  ;

Les contacts H...H (Fig. IV.13b) possèdent une contribution importante avec un pourcentage de 38.3%, les contacts H...O/O...H (Fig. IV.13c) et C...H/H...C (Fig. IV.13d) représentent une participation convergente de l’ordre de 22.5% et 20.6%, respectivement ;

La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts tels que : N...H/H...N (9.9%, Fig. IV.13e), Co...N (2.5%, Fig. IV.13f).



**Figure IV.13.** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (V) : tous les contacts intermoléculaires (a), contacts H...H (b), O...H/H...O (c), C...H (d), H...N (e) et CO...N (f).



**Figure IV.14.** Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d’Hirshfeld du composé (V)

**III. Le composé  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]_n$ , (VI):****III.1 Mode opératoire :**

Le composé (VI) Poly [bis(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl) benzènesulfonamide)bis(N, N-diméthylformamide)cobalt(II)] a été synthétisé sous agitation par voie douce à 60°C, en versant une solution aqueuse contenant de l'acétate de cobalt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans une solution méthanolique de sulfaméthoxazole initialement à pH 5. Le pH est ajusté à 10 en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque.

Le mélange réactionnel est mis sous agitation pendant 20 min ; un précipité mauve a été obtenu et recristallisé à chaud dans un mélange (DMF/ ÉtOH).

La solution résultante a été laissée au repos à température ambiante. Des cristaux mauves sont apparus par évaporation lente puis sélectionnés pour être analysés.

**III.2 Analyse structurale :****III.2.1 Résolution et affinement structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :**

L'expérience a été analysée sur un diffractomètre automatique APEX II (Bruker) en utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\lambda=0.71073\text{Å}$ ).

Parmi 5329 réflexions enregistrées, seules 4065 réflexions satisfaisant au critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues. **Le tableau IV.4** résume les résultats des analyses radio cristallographiques pour ce polymère.

Les contraintes appliquées sont les suivantes  $\text{C}-\text{H} = 0.93\text{Å}$  et  $0.96\text{Å}$  pour le groupements CH et CH<sub>3</sub>, respectivement et  $\text{N}-\text{H} = 0.86\text{Å}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  pour le groupement CH<sub>3</sub> et  $1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$  pour NH groupes.

Les coordonnées atomiques, les longueurs et angles de liaisons de la structure décrites dans ce chapitre sont consignés en **annexe F**.

**Tableau IV.4.** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de la structure (VI).

Données cristallographiques	
Formule chimique	[Co(C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S) <sub>2</sub> .(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	709.23
Forme et couleur	Tige, mauve
Température (K)	293
Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
a, b, c (Å)	9.1113 (4), 14.7046 (7), 12.1753 (6)
$\beta^\circ$	109.797 (3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1534.81 (13)
Z	4
Densité calculée (mg. m <sup>-3</sup> )	1.54
F(000)	738
Facteur d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.757
Conditions d'enregistrement	
Correction d'absorption	Multi-scan (SADABS, Sheldrick, 2002)
Réflexions mesurées, indépendantes et observées avec I>2 $\sigma$ (I)	5541, 5329, 4065
Rint	0.0527
Affinement	
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> ), GOOF	0.041, 0.115, 1.05
Nombre de paramètres	216
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e. Å <sup>-3</sup> )	0.939, - 0.446

### III.2.2 Description de la structure :

L'analyse radio cristallographique révèle que la structure du composé (VI) Poly[bis(4-amino-N-(5-méthylisoxazol-3-yl)benzènesulfonamide)bis(N,N-diméthylformamide)cobalt (II)] est formée d'une molécule de sulfaméthoxazole et une molécule de diméthylformamide (DMF) obtenue lors de l'étape de recristallisation, liés à la moitié d'un atome de cobalt. L'autre moitié de la structure est générée par symétrie à travers un centre d'inversion (**Figure IV.15**).

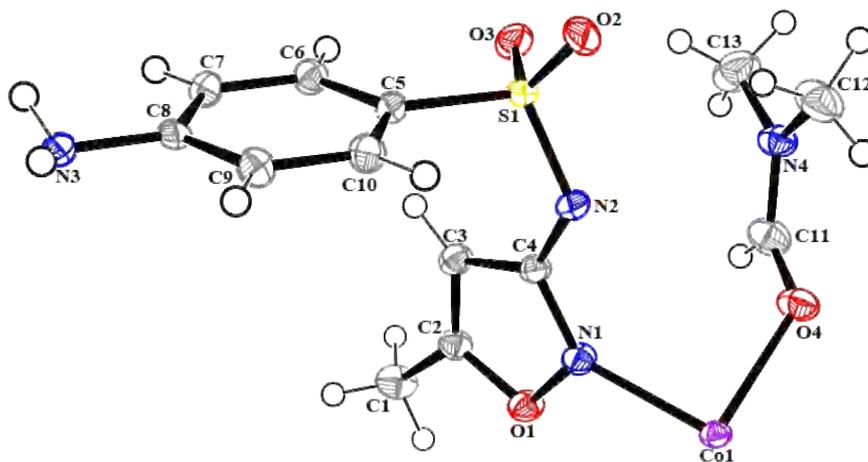


Figure IV.15. Ortep de l'unité asymétrique du complexe (VI).

Ce composé de formule générale  $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]_n$  cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique avec quatre unités par maille. C'est un polymère 2D peut être généré le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  par la liaison Co-N (Figure IV.16).

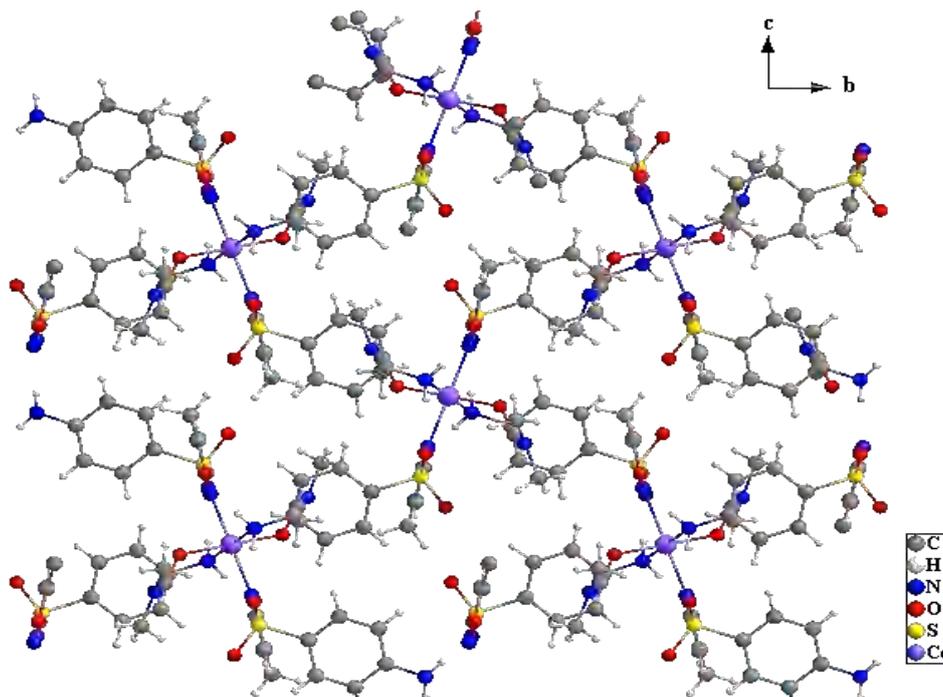
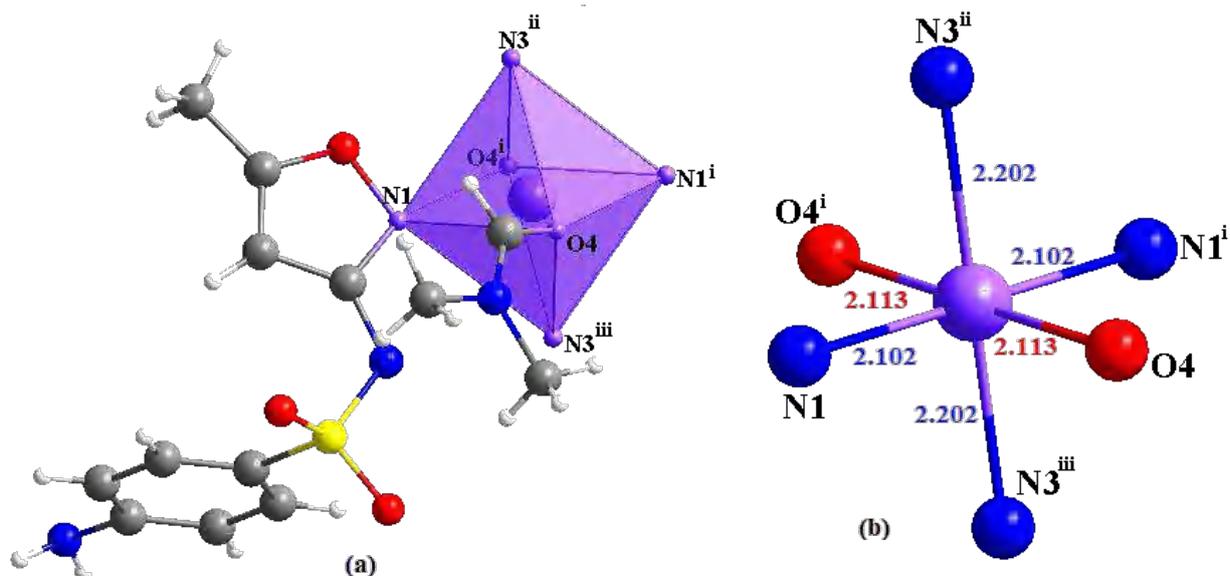


Figure IV.16. La chaîne polymérique 2D formée selon le plan (b, c)

Le polyèdre de coordination du polymère (VI) se décrit comme un octaèdre légèrement déformé (Fig. IV.17a) ; dont le plan équatorial de ce dernier est défini par deux atomes d'azote (N1 et N1<sup>i</sup>) de l'hétérocycle isoxazole et deux atomes d'oxygène (O4 et O4<sup>i</sup>) proviennent du diméthylformamide, tandis que, les positions axiales sont occupées par les deux atomes d'azote (N3<sup>ii</sup> et N3<sup>iii</sup>) du cycle phényle ;

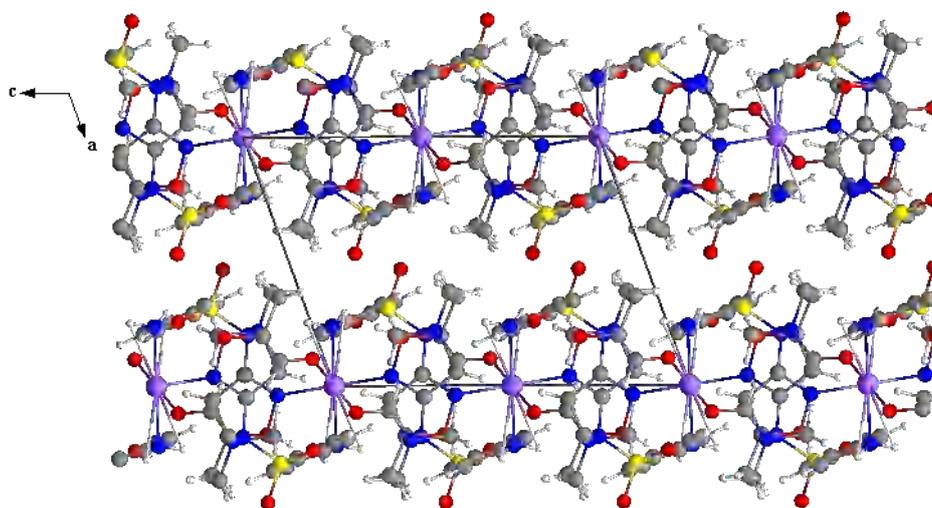
Les longueurs de liaison Co-N1 et Co-N3 sont de 2.1028 (15) et 2.2025 (15) Å, respectivement, et la distance Co-O4 égale à 2.1132 (14) Å (**Fig. IV.17b**) ; la perpendicularité des ligands est indiquée par les valeurs des angles *transoïdes* (N1—Co1—N1<sup>i</sup> = 180°, N3<sup>ii</sup>—Co1—N3<sup>iii</sup> = 180° et O4—Co1—O4<sup>i</sup> = 180°). Les angles *cisoïdes* impliquant l'atome de Co varient de 82.68 (5) ° à 97.32 (5) ° ; Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [6, 7].

Les cycles de la molécule sont plans et l'angle dièdre entre eux est de 87.11 (6) ° [8].



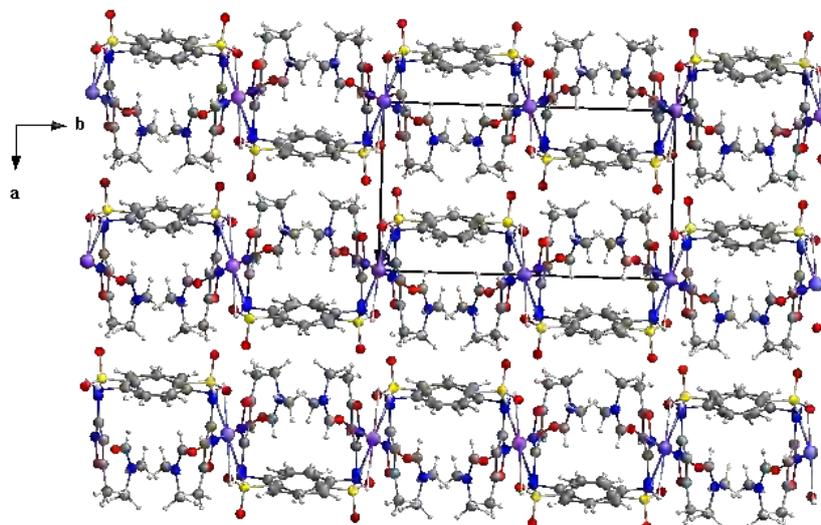
**Figure IV.17.** (a) Environnement de l'atome de cobalt, (b) les distances dans le complexe, [i : 2-x, -y, 1-z, ii : 2-x, ½-y, 3/2-z, iii : x, ½-y, -½+z]

L'empilement cristallin pour le complexe (VI) se développe sous forme de double couches, disposées d'une façon parallèle au plan cristallographique (100), à  $a = 0$  et 1. Un fragment de la structure cristalline est démontré sur la **figure IV.18**.



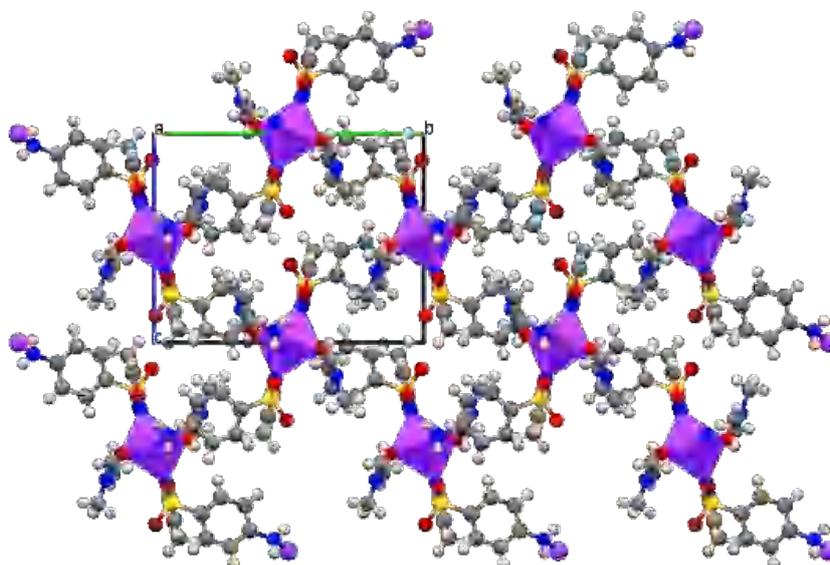
**Figure IV.18.** Projection de la structure(VI) sur le plan (a, c).

La projection de la structure selon le plan (a, b) révèle l'existence des cavités qui se propagent le long l'axe  $\vec{b}$  parallèlement aux plans (100) et (010). (**Figure IV.19**).



**Figure IV.19.** Projection de la structure selon le plan (a, b)

L'enchaînement des polyèdres formés par les atomes de cobalt est représenté en **figure IV.20**. L'agencement de ces octaèdres qui occupent les faces de la maille monoclinique apparaît sous forme d'un centre métallique entourée de couches organique répétée périodiquement le long des rangées [011] et [0-11].



**Figure IV.20.** Enchaînement des polyèdres formés par l'environnement du cobalt dans le plan (b, c)

### III.2.3 Les liaisons hydrogène dans le complexe :

La structure cristalline du composé (VI) est essentiellement construite sur la base des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires de type N-H...O, N-H...N et C-H...O, qui assurent la cohésion de cet édifice cristallin, dont les caractéristiques sont données dans le **tableau IV.5**, et qui sont représentées sur la **figure IV.21**.

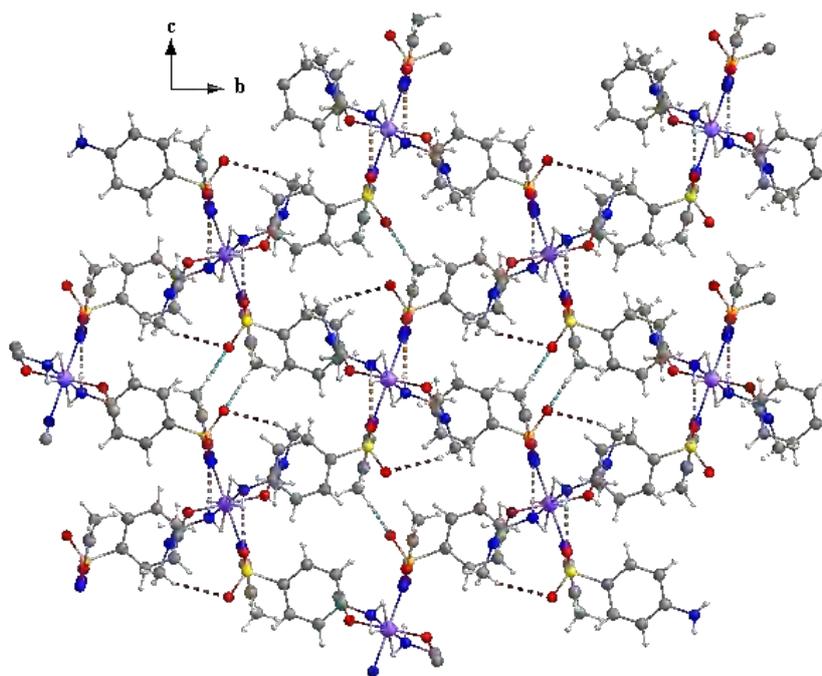


Figure IV.21. Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (VI).

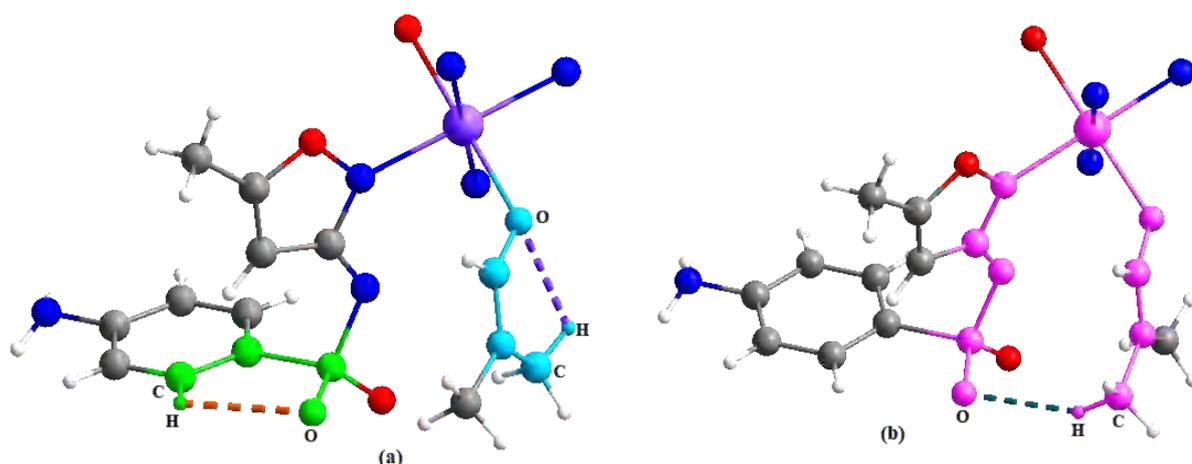
Tableau IV.5. Les liaisons hydrogène dans le composé (VI)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Symétrie
N3—H3A...N2	0.85 (2)	2.09 (2)	2.899(2)	160 (3)	x, 1/2-y, 1/2+z
N3—H3B...O1	0.83 (2)	2.41(2)	2.933(2)	122(2)	2-x, -1/2+y, 1/2-z
N3—H3B...O2	0.83 (2)	2.31(3)	3.055(2)	149(2)	1-x, -1/2+y, 1/2-z
C3—H1C...O3	0.96	2.30	3.136(2)	145	2-x, 1-y, 1-z
C6—H6...O3	0.93	2.49	2.876(2)	105	x, y, z
C12—H12C...O4	0.96	2.39	2.750(2)	102	x, y, z
C13—H13C...O3	0.96	2.59	3.474(3)	153	x, y, z

### III.2.3.1 Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure :

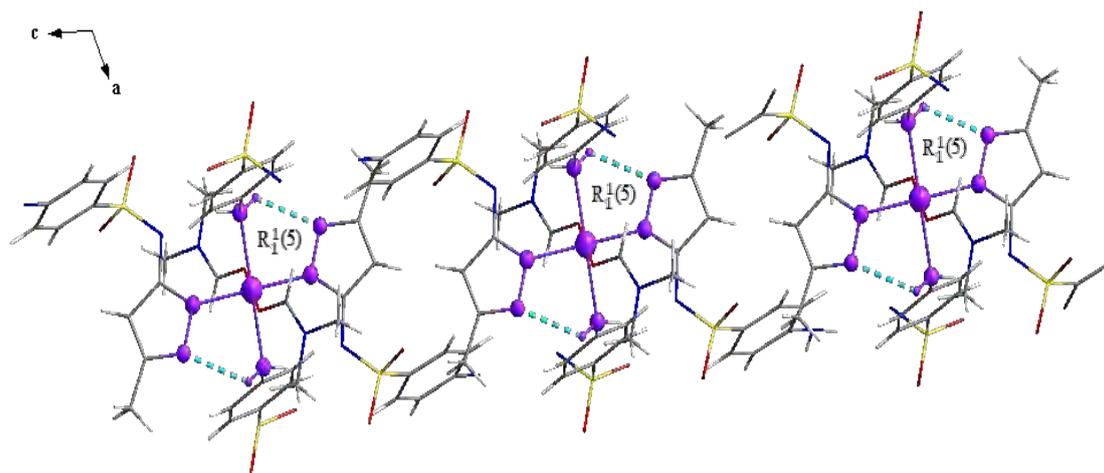
Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [9] de la présente structure a été réalisé à l'aide du programme Diamond [4] et Mercury [5], dont il possède trois différents modèles de motifs tels que S, R et C :

- Trois motif  $S_1^1(5)$  (Fig. IV.22a) et  $S_1^1(11)$  (Fig. IV.22b) de type C-H...O (intramoléculaire) mettant en jeu les carbones du cycle phényle comme donneurs et les oxygènes du groupement sulfonyle comme accepteurs :

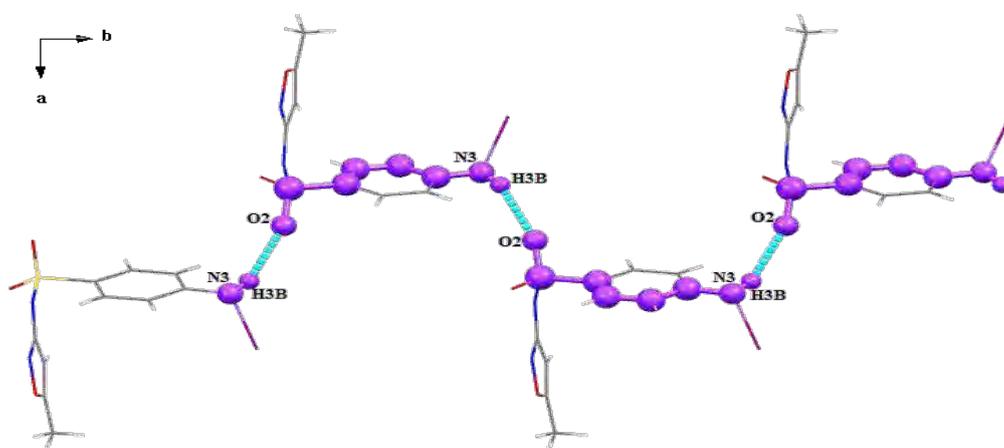


**Figure IV.22.** Les interactions intramoléculaires (C-H...O) dans le complexe (VI).

- Deux interactions intermoléculaires de type N-H...O où l'atome d'azote du groupe aniline (N3) du ligand agit comme un atome donneur, dont la première (N3-H3B...O1) se développe selon l'axe  $\vec{c}$  (**Figure IV.23**) suivant un cycle  $R_1^1(5)$  et la deuxième (N3-H3B...O2) se développe selon l'axe  $\vec{b}$  suivant une chaîne infinie  $C_1^1(8)$  (**Figure IV.24**) :

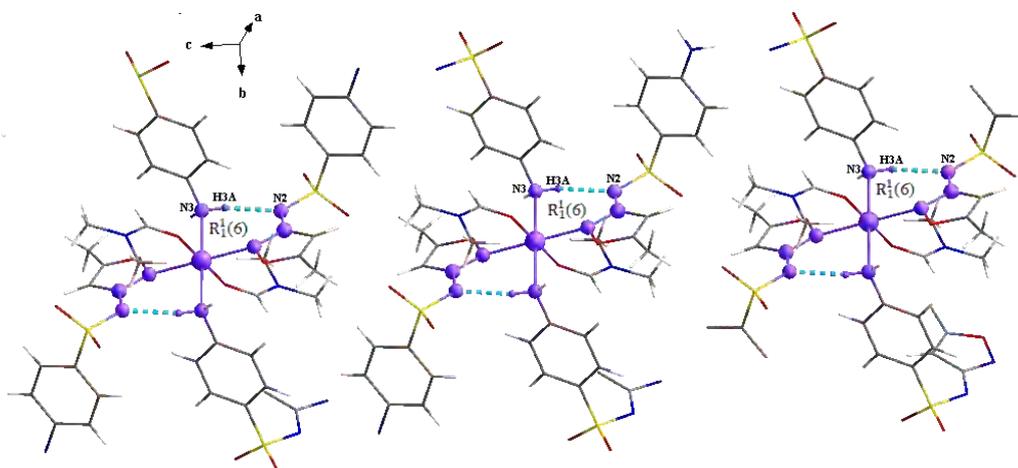


**Figure IV.23.** Le cycle  $R_1^1(5)$  formé dans la structure (VI)



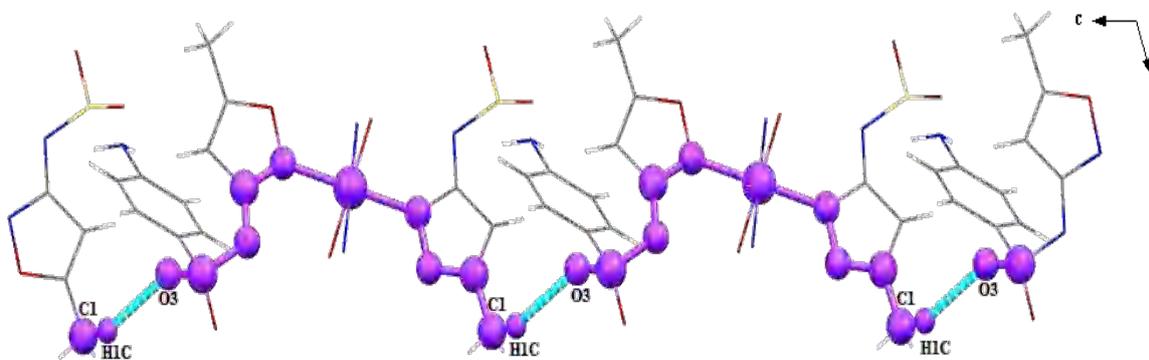
**Figure IV.24.** La chaîne  $C_1^1(8)$  dans le composé (VI). Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté

- Une liaison intermoléculaire de type N-H...N, générée par l'atome (N3) du groupe aniline du ligand et l'atome (N2) du groupement -SO<sub>2</sub>NH-, qui se développe selon l'axe  $\vec{c}$  suivant un cycle  $R_1^1(6)$  (**Figure IV.25**) :



**Figure IV.25.** Le cycle  $R_1^1(6)$  formé dans la structure

- Une liaison de type C-H...O intermoléculaire (**C1-H1C...O3**), mettant en jeu l'atome de carbone (C1) du cycle phényle du ligand comme atome donneur et l'atome O3, de la fonction sulfonyle comme atome accepteur, la liaison se développe selon l'axe  $\vec{c}$  suivant une chaîne infinie  $C_1^1(12)$  (**Figure IV.26**) :



**Figure IV.26.** La chaîne  $C_1^1(12)$  dans le composé (VI). Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté.

La structure cristalline est aussi renforcée par d'autres interactions de type  $\pi\cdots\pi$  se retrouvent entre les cycles isoxazol- phényle ( $Cg1\cdots Cg2 = 4.8629$  (11)). En outre, une autre interaction de type C-H... $\pi$  se trouvent dans la structure (**tableau IV.6, figure IV.27**).

Toutes ces interactions assurent en conjonction avec les liaisons hydrogène la tridimensionnalité de l'édifice cristallin.

Tableau IV.6. Interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe (VI)

C-H...Cg	$d(\text{C-H})$	$d(\text{H...Cg})$	$d(\text{C-Cg})$	C-H-Cg	Symétrie
C11-H11...Cg2	0.93	2.95	3.590 (2)	128	2-x, 1/2+y, 1/2-z
C12-H12B...Cg2	0.96	2.85	3.648 (2)	141	1-x, 1/2+y, 1/2-z

Cg1: (O1-N1-C4-C3-C2) ; Cg3: (C5-C6-C7-C8-C9-C10)

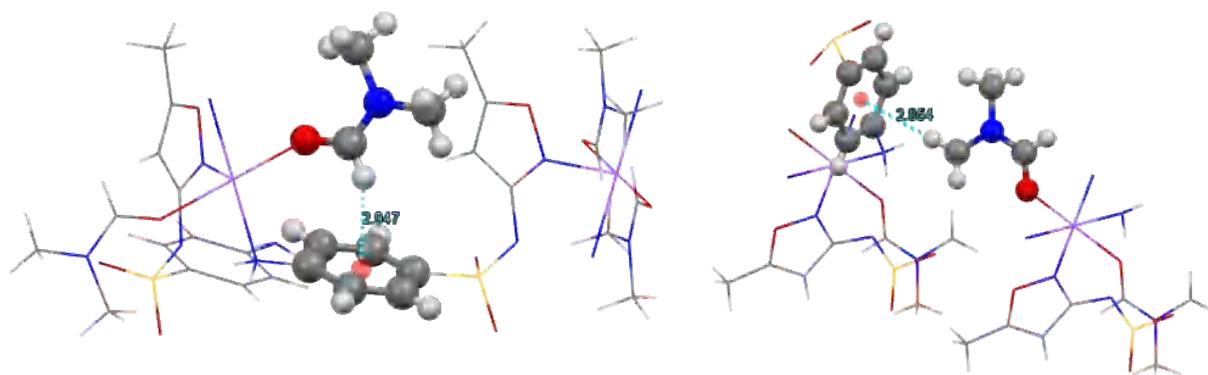


Figure IV.27. Interactions de type C-H... $\pi$  dans le complexe (VI). Des fragments ont été supprimés pour plus de clarté

### III.2.3.2 Analyse de surface Hirshfeld :

La surface d'Hirshfeld [10], et les tracés d'empreintes digitales 2D du composé (VI) ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer 3.1 [11].

La surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  est illustrée dans la figure IV.28. Les taches rouges conviennent aux contacts rapprochés H...N/N...H et H...O/O...H qui sont dus aux liaisons hydrogène N-H...O, N-H...N et C-H...O.

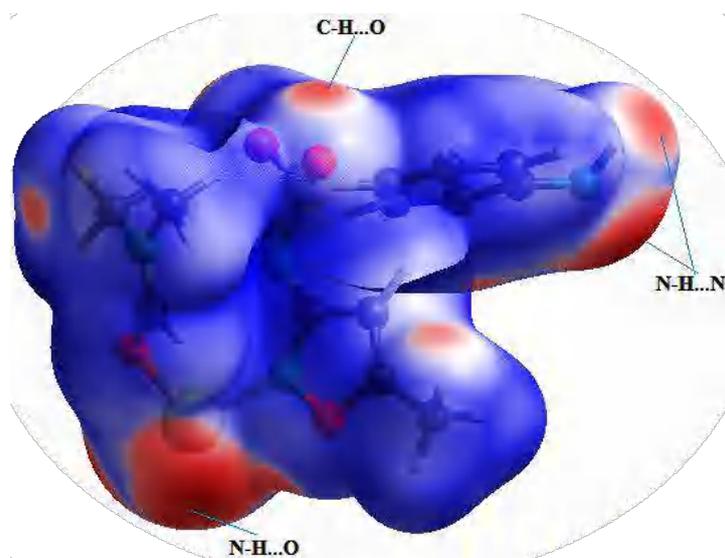
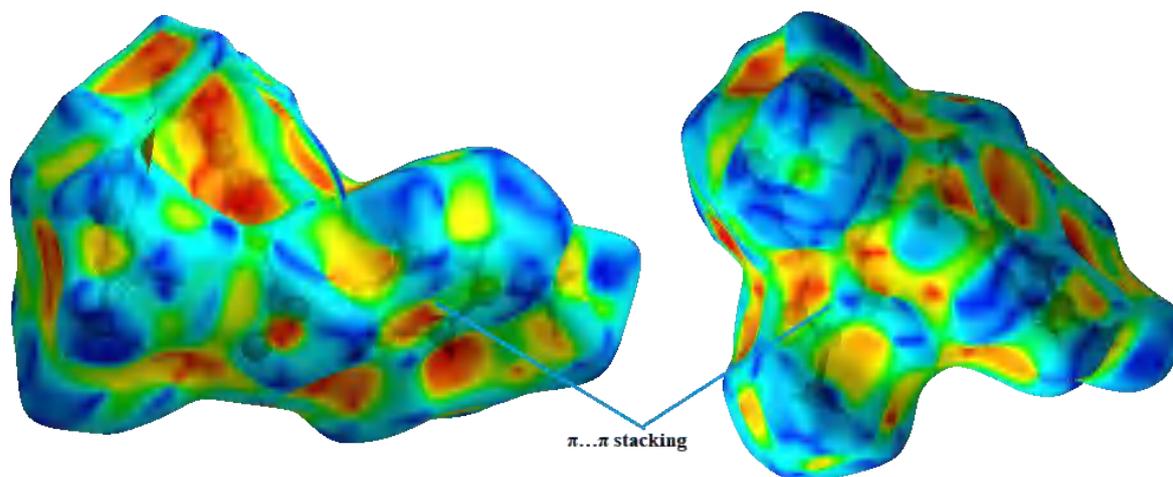


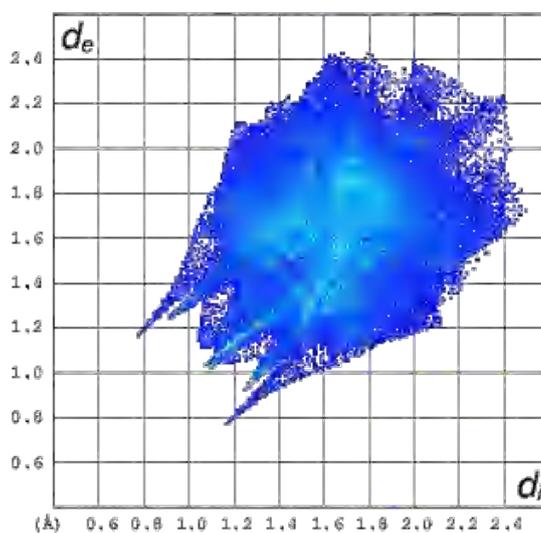
Figure IV.28. Surface Hirshfeld en mode  $d_{\text{norm}}$  du composé (VI)

La représentation *shape index* [12-13] de la surface d'Hirshfeld, entourant le complexe (VI), est montrée dans la **Figure IV.29**. Les deux triangles (orange et bleu), ayant un sommet commun, indiquent l'existence des interactions  $\pi \dots \pi$ .



**Figure IV.29.** Surface d'Hirshfeld (shape index) du complexe (VI)

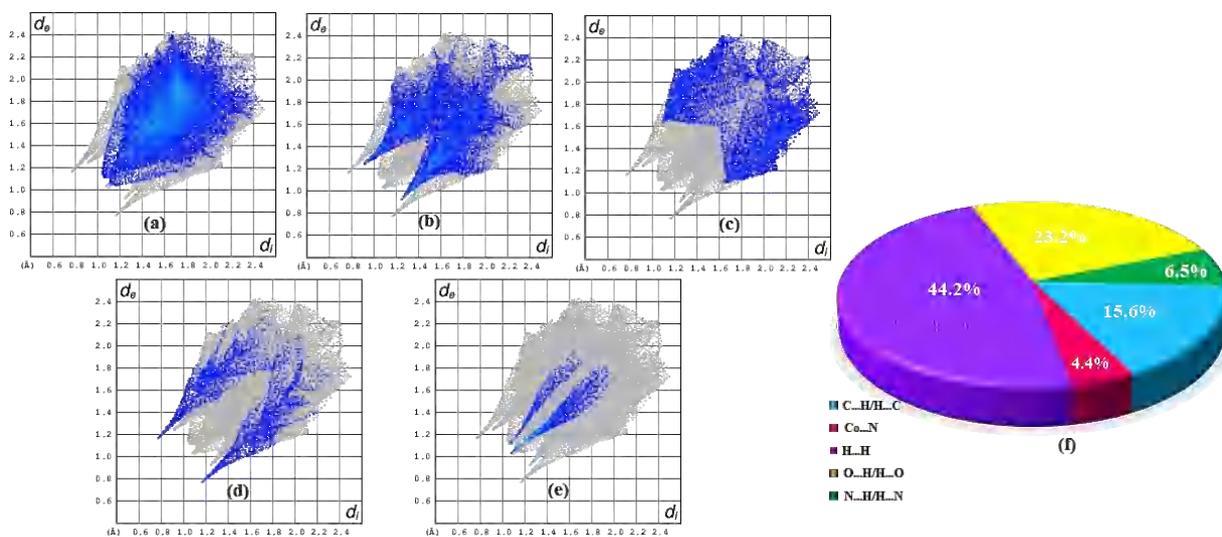
La **figure IV.30** illustre l'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts participant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{\text{norm}}$  ;



**Figure IV.30.** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (VI)

Les contacts H...H (**Fig. IV.31a**) possèdent la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale avec un pourcentage de 44.2%, aussi les contacts H...O/O...H (**Fig. IV.31b**) et C...H/H...C (**Fig. IV.31c**) représentent une participation importante de la totalité de tous les contacts intermoléculaires de l'ordre de 23.2% et 15.6%, respectivement. La décomposition de l'empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d'autres contacts tels que : N...H/H...N (6.5 %) (**Fig. IV.31d**) et Co...N (4.4 %) (**Fig. IV.31e**) ;

Les pourcentages de contribution, à la surface d'Hirshfeld, de tous les contacts présents sont détaillés dans un diagramme circulaire (**Figure IV.31f**).



**Figure IV.31.** Empreintes digitales bidimensionnelles (a-e), Pourcentage des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld (f) du composé (VI).

**IV. Conclusion :**

Au sein de ce chapitre, nous avons présenté la synthèse par voie douce de deux autres nouveaux composés de coordination à base de sulfaméthoxazole ;

Le complexe **(V)** cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique avec une seule unité formulaire par maille. La formation de ce complexe mononucléaire donne naissance à un polyèdre de coordination qui se décrit comme un octaèdre légèrement déformé [CoN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>].

Le complexe **(VI)** cristallise dans le groupe d'espace P2<sub>1/c</sub> du système monoclinique avec quatre unités par maille. C'est un polymère 2D peut être généré le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  par la liaison Co-N dont le polyèdre de coordination se décrit comme un octaèdre légèrement déformé.

L'empilement et la cohésion du cristal pour les deux structures est assuré par la présence des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires ainsi que par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H... $\pi$ .

**Références :**

- [1] Farrugia, L. J. (1999). *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [2] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- [3] Farrugia, L. J. (1997). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [4] Brandenburg, K. (2015). *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [5] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [6] Bellú, S., Hure, E., Trapé, M., Trossero, C., Molina, G., Drogo, C., ... & Rizzotto, M. (2005). *Polyhedron*, 24(4), 501-509.
- [7] Melnic, E., Bourosh, P., Rija, A., Lipkowski, J., Bologa, O. A., Bulhac, I., ... & Shafranski, V. N. (2012). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 38(9), 623-633.
- [8] Nardelli, M. (1995). *Journal of Applied Crystallography*, 28(5), 659-659.
- [9] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [10] Jelsch, C., Ejsmont, K., & Huder, L. (2014). *IUCrJ*, 1(2), 119-128.
- [11] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. *Crystal Explorer 3.1* (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [12] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Crystallographica Section B : Structural Science*, 60(6), 627-668.
- [13] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.

# Chapitre V

## Activités biologiques

## I. Introduction :

Le micro-organisme pareillement nommé microbe ou germe, est un organisme vivant microscopique, invisible à l'œil nu.

Les micro-organismes diffèrent et varient par leur morphologie, leur physiologie, leur mode de reproduction et leur écologie, c'est pour cela ils sont regroupés dans des différentes familles tels que : les bactéries, les protozoaires, les champignons (Mycètes) microscopique, et les algues. Les virus sont considérés comme des micro-organismes non vivants, acellulaires qui dépendent entièrement des cellules hôtes infectées [1].

La sulfanilamide et ses dérivés sont des analogues structuraux de l'acide p-aminobenzoïque ou PABA utilisés comme agent pharmacologique avec une grande variété d'activités biologique. Elle entre dans la catégorie des médicaments antibactériens sulfonamide et attire une attention considérable dans le développement des médicaments anticancéreux [2] et sont connues par leur caractère fort comme agent anti-tumorale [3] et neuroprotecteur [4].

Le *Cotrimoxazole* est un médicament antibiotique indiqué en cas d'infection bactérienne, notamment respiratoire, ORL, digestive, urinaire ou de la prostate, fonctionne grâce à deux principes actifs : le sulfaméthoxazole (une molécule anti-infectieuse de la famille des sulfamides) et le triméthoprime (une molécule anti-infectieuse de la famille des diaminopyrimidines). Ces deux molécules ont un effet antibactérien et antiparasitaire puissant : elles détruisent la plupart des bactéries, y compris les plus résistantes aux antibiotiques [5].

Les dérivées modifiées de la sulfanilamide avec des groupements fonctionnels supplémentaires tels que le sulfaméthoxazole (SMX) peuvent probablement améliorer le potentiel biologique de ces composés. Suite à cette approche, des nouveaux composés à base de sulfamides ont été synthétisés et décrits dans la littérature tels que : *Julia Helena Bormio Nunes* [6], *Taylor and Patel* [7], Qui ont décrit la synthèse et les activités antimicrobiennes des complexes d'Argent et *Karthikeyan et al.* [8] qui a démontré ces activités à bases des lanthanides.

Dans le but de poursuivre et valoriser les résultats de nos recherches et afin l'activité biologique du sulfaméthoxazole, nous avons essayé de tester la combinaison avec des autres métaux de transitions comme le cuivre et le zinc.

Dans ce chapitre, nous allons étudier, par la méthode de diffusion en milieu gélosé, le pouvoir inhibiteur des composés  $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})\text{Cl}_3$ , **(I)**,  $\text{Zn}[(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ , **(II)** et  $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2]$ , **(III)** comparant avec celui d'un antibiotique approuvé tels que : le *Cotrimoxale*. La préparation des solutions à tester est réalisée à partir des cristaux dilués dans le DMSO.

## II. Matériels et produits utilisés :

À propos de matériels et produits utilisés, nous signalons :

- **La gélose de Mueller-Hinton** : C'est un milieu solide standardisé recommandé pour l'étude de la sensibilité des bactéries aux agents antimicrobiens qui se compose de :
  - 17.5 g d'hydrolysate acide de caséine (peptone) ;
  - 2 g d'extrait de viande ;
  - 1.5 g d'amidon ;
  - 15 g d'agar ;
  - pH : 7,3 +/- 0,1.

Le milieu a été stérilisé par autoclavage à 121°C pendant 20 minutes.

- **La gélose Potato Dextrose Agar (PDA)** : C'est le milieu de culture le plus largement utilisé pour cultiver des mycètes et des bactéries qui attaquent les plantes vivantes ou la matière organique végétale en décomposition. Il se compose de :
  - 200 g de pomme de terre ;
  - 20 g d'agar ;
  - 20 g dextrose ;
  - pH : 7,3 +/- 0,1

Le milieu a été stérilisé par autoclavage à 121°C pendant 20 min.

- Boîtes de Pétri ;
- Bouillon nutritif ;
- Pipette Pasteur et micropipette ;
- Une anse de platine ;
- Une pince ;
- Tube à essai avec bouchon en Aluminium ;
- Eau physiologique stérile ;
- Ethanol ;
- DMSO comme solvant.

### III. Support biologique (Souches microbiennes utilisées) :

Notre support biologique est constitué de bactéries et de champignons :

- Six bactéries dont cinq Gram négatives viz. *Escherichia coli* ATCC 25922, *Citrobacter freundii* ATCC 8090, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Morganella morganii* ATCC 25830, *Proteus vulgaris* ATCC 29905 et une bactérie Gram positive (*Staphylococcus aureus* ATCC 43300) ;
- Trois champignons viz. *Fusarium culmorum* KP726896, *Fusarium pseudograminearum* KP726902 et *Alternaria graminicola* KP726906.

Nous avons préparé ces souches microbiennes par repiquage à partir des souches mères dont le tout a été fournie par le Laboratoire de biologie moléculaire et cellulaire de l'Université Frères Mentouri Constantine 1.

### IV. Méthode de diffusion en milieu gélosé (méthode de puits) :

La détermination de l'activité antibactérienne et antifongique des différents composés a été effectuée en employant la méthode de diffusion ou (méthode de puits) : Cette technique consiste à ensemercer à la surface d'une gélose de la souche bactérienne pure à tester par écouvillonnage puis d'y déposer un disque imprégné de l'agent antimicrobien.

Le milieu standard utilisé est le milieu Muller-Hinton : c'est un milieu standardisé selon les normes de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé).

L'épaisseur de la gélose doit être de 4 mm répartie uniformément, et les boites doivent séchées 30 minutes à 37°C avant leur emploi. À l'aide de la partie supérieure d'un emboue, on effectue des puits de 6mm de diamètre emplies ensuite du complexe à tester avec une concentration de 35mg/ml pour les bactéries et 100 mg/ml pour les champignons (environ 10 µL par puits).

On note qu'afin de tester l'activité antimicrobienne des champignons, les mêmes étapes préalablement citées ont suivi en utilisant un milieu spécifique PDA.

Après diffusion, les cultures sont incubées dans des étuves à 37°C pendant 18 à 24 heures pour les bactéries et à 28°C pendant 4 jours pour les champignons ; Après incubation, la présence des zones d'inhibition claires au tours de chaque puits indique un résultat positif et l'absence de ces zones signale un résultat négatif ce qui montre que les souches sont résistantes aux substances.

La lecture des résultats s'effectue par mesure en millimètre les diamètres des zones d'inhibitions en utilisant un double décimètre. Plus la zone d'inhibition est grande, plus la sensibilité de la souche testée vis-à-vis des complexes et de l'antibiotique étudiés augmente [9].

## V. Préparation des souches microbiennes :

### V.1 Préparation de la suspension bactérienne : Inoculum bactérienne :

Il est impératif de travailler sur souche pure, elle est obtenue à partir d'une culture de 18 heure (en phase exponentielle) ;

Sur milieu d'isolement (Gélose Nutritive), racler 1-3 colonies parfaitement identiques et bien isolées, ensuite décharger l'anse dans le bouillon nutritif [10].

### V.2 Préparation de la suspension fongique : Inoculum fongique :

Les mycètes sont repiqués sur milieu PDA et incubés à 28°C pendant 5 à 7 jours [11].

## VI. Résultats et interprétation :

### VI.1 Le composé $Zn(C_{10}H_{12}N_3O_3S)Cl_3$ , (I):

L'activité antibactérienne du ligand et son premier complexe de zinc, (I) révèlent une différence dans leur profil d'activité d'inhibition (**tableau V.1, figure V.1**).

Les résultats les plus importants qui ont été obtenus pour les activités antimicrobiennes sont ceux d'*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* et *Fusarium pseudograminearum*. Alors que pour le DMSO, aucune inhibition de croissance n'a été observée.

Pour la bactérie, *S. aureus*, l'activité antibactérienne du complexe se trouve puissante où la zone d'inhibition est égale à 33 mm, évidemment plus grande que celle du *Cotrimoxale* (19 mm).

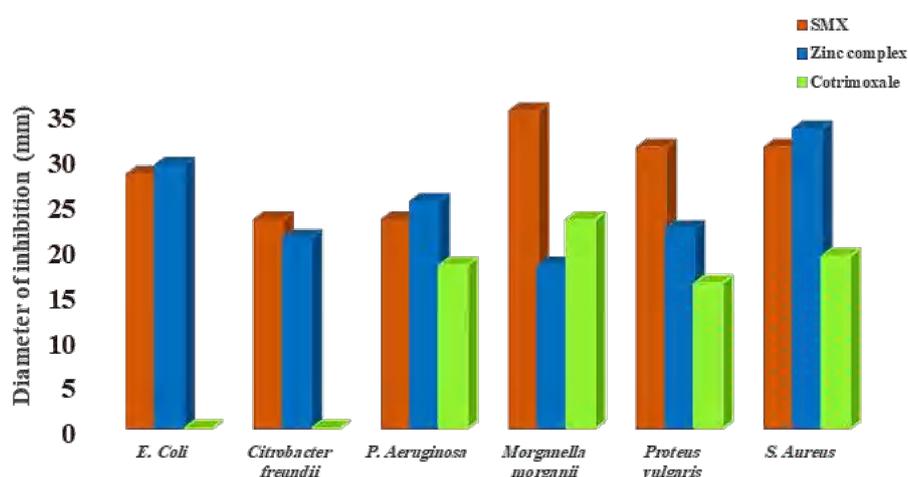
Concernant la bactérie, *E. coli*, notre complexe de zinc indique une zone d'inhibition du même diamètre que celle du ligand (29 mm, 28mm, respectivement). Par contre, aucune activité inhibitrice n'est détectée pour *Cotrimoxale*.

L'activité antibactérienne du complexe, comparée à celle du *Cotrimoxale*, est assez remarquable contre *Pseudomonas aeruginosa* avec un diamètre de 25 mm contre 18mm respectivement, le même complexe montre une activité notable contre *Citrobacter freundii* comparée à celle du *Cotrimoxale* qui ne donne aucune activité inhibitrice.

A propos des bactéries, *Morganella morganii* et *Proteus vulgaris*, le complexe et l'antibiotique ont des diamètres d'inhibition inférieur à celui du ligand qui révèle une activité assez puissante.

**Tableau V.1.** Activité antibactérienne du composé (I) et du ligand

	SMX	Complexe (I)	Cotrimoxale	DMSO
<i>E.colie</i>	28	29	None	None
<i>Citrobacter freundii</i>	23	21	None	None
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	23	25	18	None
<i>Morganella morganii</i>	35	18	23	None
<i>Proteus vulgaris</i>	31	22	16	None
<i>Staphylococcus aureus</i>	31	33	19	None

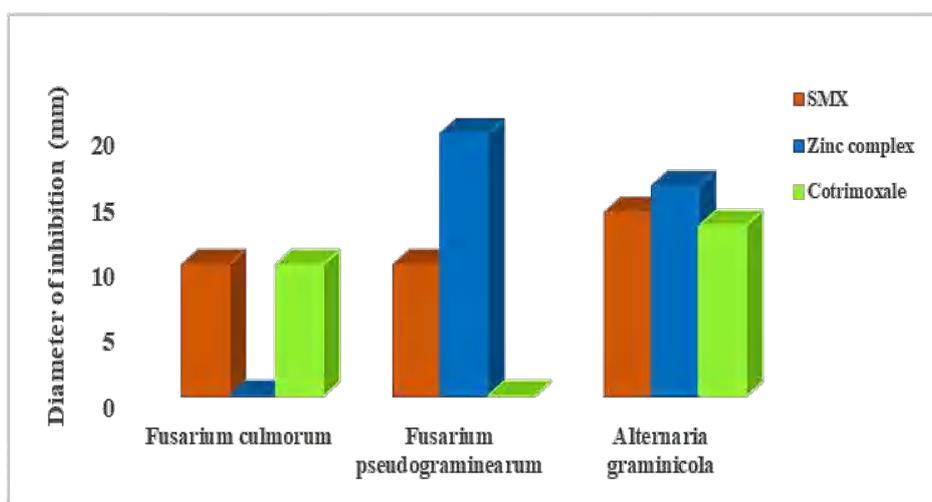


**Figure V.1.** Activité antibactérienne du composé (I) et du ligand.

Par rapport au test antifongique, le complexe du zinc montre une meilleure activité contre la *Fusarium pseudograminearum* comparée à celle du *Cotrimoxale* qui donne un résultat négatif et le SMX avec un diamètre d'inhibition négligeable. Cependant, ce complexe a une activité modérée contre *Alternaria graminicola*, alors qu'aucune activité inhibitrice n'est observée pour la *Fusarium culmorum* (**Tableau V.2, Figure V.2**).

**Tableau V.2.** Activité antifongique du composé (I) et du ligand.

	SMX	Complexe (I)	Cotrimoxale	DMSO
<i>Fusarium culmorum</i>	10	None	10	None
<i>Fusarium pseudograminearum</i>	10	20	None	None
<i>Alternaria graminicola</i>	14	16	13	None



**Figure V.2.** Activité antifongique du composé (I) et du ligand.

## VI.2 Le composé $Zn[(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2.(H_2O)_2]$ , (II):

L'activité antibactérienne du ligand et son deuxième complexe de zinc, (II) révèlent une différence dans leur profil d'activité d'inhibition (**tableau V.3, figure V.3**).

Les résultats les plus importants ont été obtenus pour les activités antimicrobiennes sont ceux de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*. Cependant pour le DMSO, aucune inhibition de croissance n'a été observée.

Le complexe démontre une activité inhibitrice totale contre *S. aureus*, alors que le ligand montre une activité assez importante dont le diamètre est de 31 mm, par contre l'activité du *Cotrimoxale* est négligeable.

Pour la bactérie, *P. aeruginosa*, l'activité antibactérienne du complexe s'aperçoit puissante où la zone d'inhibition est égale à 30 mm, évidemment plus grande que celle du *Cotrimoxale* (18 mm).

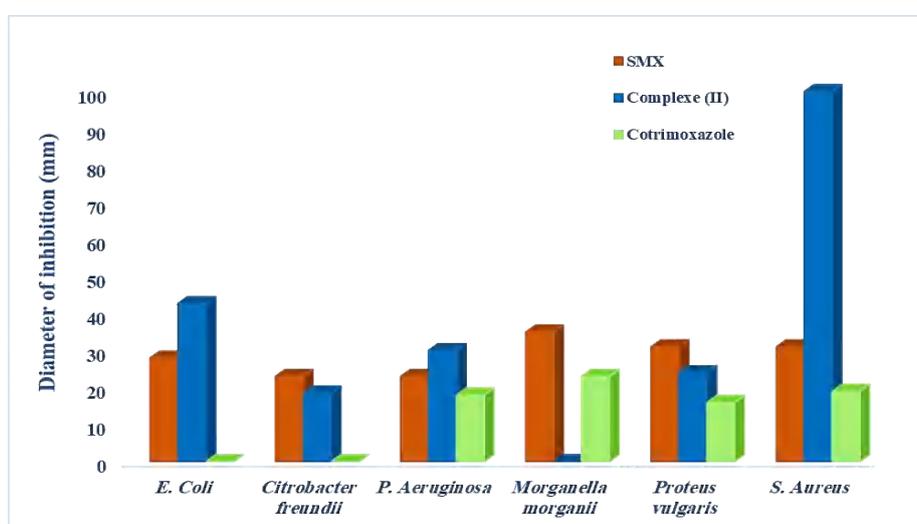
Concernant la bactérie, *E. coli*, notre complexe de zinc indique une activité assez remarquable comparé à celle du ligand (42.7 mm, 28mm, respectivement), par contre, aucune activité inhibitrice n'est observée pour le *Cotrimoxale*.

L'activité antibactérienne du complexe, comparée à celle du *Cotrimoxale*, se voit marquante contre *Proteus vulgaris* avec un diamètre de 24 mm contre 16 mm respectivement, le même complexe indique une activité notable contre *Citrobacter freundii* contrairement à celle du *Cotrimoxale* qui ne donne aucune activité inhibitrice.

A propos de la bactérie, *Morganella morganii*, le ligand révèle une activité notable. En revanche, l'antibiotique et le complexe donnent un résultat négatif.

**Tableau V.3.** Activité antibactérienne du composé (II) et du ligand.

	SMX	Complexe (II)	Cotrimoxale	DMSO
<i>E.colie</i>	28	42.7	None	None
<i>Citrobacter freundii</i>	23	18.5	None	None
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	23	30	18	None
<i>Morganella morganii</i>	35	None	23	None
<i>Proteus vulgaris</i>	31	24	16	None
<i>Staphylococcus aureus</i>	31	Inhibition totale	19	None



**Figure V.3.** Activité antibactérienne du composé (II) et du ligand.

Concernant le test antifongique, le deuxième complexe du zinc révèle une meilleure activité contre la *Fusarium pseudograminearum* dont le diamètre est de 20 mm comparée à celle du *Cotrimoxale* qui est inactifs et le SMX qui n'a pas d'effet significatif sur les diamètres des zones d'inhibition. Cependant, ce complexe a une activité modérée contre *Fusarium culmorum*. Alors qu'aucune activité inhibitrice n'est observée pour *Alternaria graminicola* (Tableau V.4, Figure V.4).

**Tableau V.4.** Activité antifongique du composé (II) et du ligand.

	SMX	Complexe (II)	Cotrimoxale	DMSO
<i>Fusarium culmorum</i>	10	13	10	None
<i>Fusarium pseudograminearum</i>	10	20	None	None
<i>Alternaria graminicola</i>	14	None	13	None

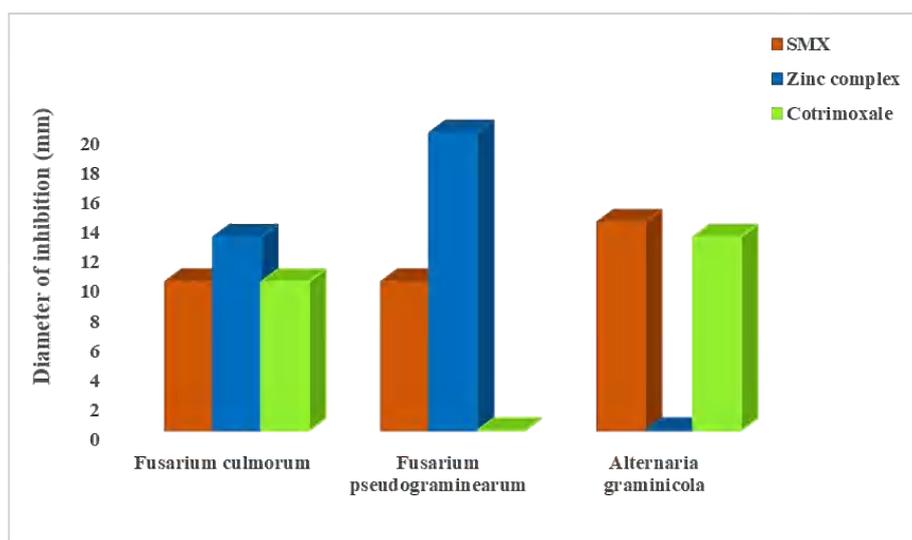


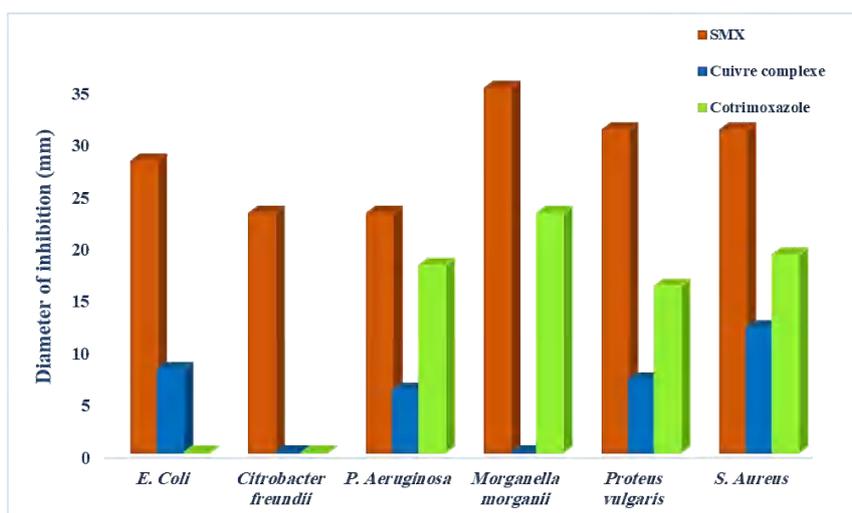
Figure V.4. Activité antifongique du composé (II) et du ligand.

### VI.3 Le composé $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_4(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3\text{O})_2]$ , (III):

En ce qui concerne le complexe de cuivre, (III), aucune activité sur *Citrobacter freundii* et *Morganella morganii* n'a été décelée. Outre, l'activité inhibitrice de ce dernier par rapport à celle du ligand et de l'antibiotique n'est pas assez significative par rapport à celle du ligand et de l'antibiotique contre le reste des souches testées à l'exception de l'*Escherichia coli* où la zone d'inhibition est égale à 8 mm comparée à celle du *Cotrimoxale* qui ne donne aucune activité inhibitrice (tableau V.5, figure V.5).

Tableau V.5. Activité antifongique du composé (III) et du ligand.

	SMX	Complexe (III)	Cotrimoxale	DMSO
<i>E.colie</i>	28	8	None	None
<i>Citrobacter freundii</i>	23	None	None	None
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	23	6	18	None
<i>Morganella morganii</i>	35	None	23	None
<i>Proteus vulgaris</i>	31	7	16	None
<i>Staphylococcus aureus</i>	31	12	19	None



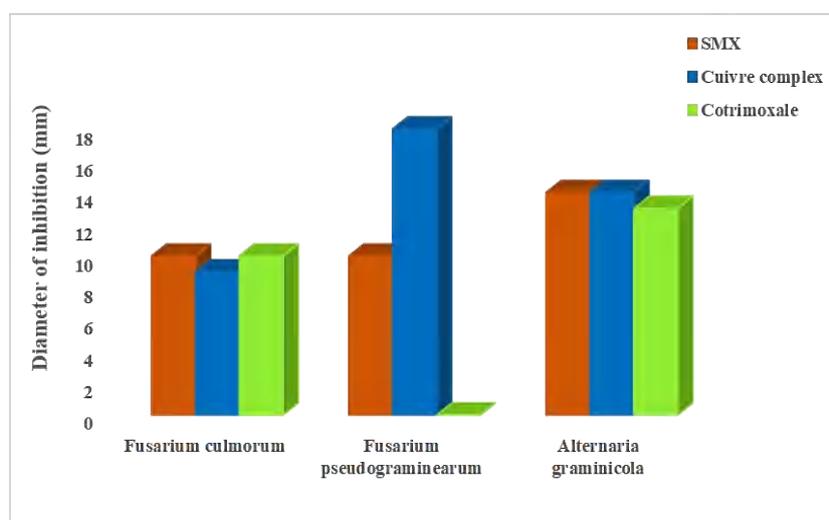
**Figure V.5.** Activité antibactérienne du composé (III) et du ligand.

Les résultats de test antifongique indiqués dans le **tableau V.6, figure V.6** montrent que le complexe de cuivre révèle une meilleure activité contre la *Fusarium pseudograminearum* comparée à celle du *Cotrimoxazole* qui est inactif et à celle du ligand qui est négligeable ;

Cependant, ce complexe a une activité assez importante contre l'*Alternaria graminicola*. Alors que pour la *Fusarium culmorum*, ce dernier a des valeurs d'inhibition du même ordre de grandeur que celui du ligand et de l'antibiotique.

**Tableau V.6.** Activité antifongique du composé (III) et du ligand.

	SMX	Complexe (III)	Cotrimoxazole	DMSO
<i>Fusarium culmorum</i>	10	10	10	None
<i>Fusarium pseudograminearum</i>	10	18	None	None
<i>Alternaria graminicola</i>	14	14	13	None



**Figure V.6.** Activité antifongique du composé (III) et du ligand.

## VII. Étude comparative :

Les médicaments à base de sulfonamides ont continué d'attirer une attention particulière en raison de leur importance thérapeutique historique car ils ont été utilisés contre un large éventail de maladies bactériennes ;

Les groupes fonctionnels sulfamides présents dans le sulfaméthoxazole pourraient être responsables des activités antimicrobiennes de ces types de médicaments [12], et il est bien établi que la plupart des composés de coordination ont montré des propriétés plus remarquables dans différents domaines (biologique, industriel, agricole...) que le ligand libre [13].

La comparaison de l'activité antimicrobienne de nos composés comparant au ligand libre et au *Cotrimoxale* indique que les complexes de zinc se trouve plus actif que celui du cuivre qui n'a été véritablement significatif ; la présence du zinc dans le squelette de la molécule augmente l'activité antimicrobienne envers *E. colie*, *P. aeruginosa* et *S. aureus* où le complexe (II) s'aperçoit plus efficace que le complexe (I) avec une inhibition totale contre *S. aureus*.

Une étude menée par les chercheurs du *Centre d'immunologie de Marseille* et de *l'Institut de pharmacologie et de biologie structurale* de Toulouse montre que malgré le potentiel toxique du zinc, il serait bénéfique pour le système immunitaire ; ils ont découvert que les cellules du système immunitaire se servaient de zinc pour éliminer des micro-organismes tels que *le bacille* de la tuberculose ou la bactérie *Escherichia coli*.

A propos des bactéries, *Proteus vulgaris* et *Citrobacter freundii*, les deux complexes de zinc ont des valeurs d'inhibition du même ordre de grandeur que celui du ligand ; contrairement à l'antibiotique qui présente un pouvoir inhibiteur négligeable où se voit inactif contre *C. freundii*. Par ailleurs, pour la *Morganella morganii*, le ligand révèle une activité assez notable comparant au complexe et à l'antibiotique.

Concernant le complexe de cuivre, il a été démontré par de nombreuses études scientifiques que le cuivre est capable d'éradiquer les bactéries les plus résistantes, les moisissures et les virus ;

La littérature scientifique cite l'efficacité du cuivre pour tuer et inactiver plusieurs types de bactéries pathogènes tels que : *E. colie*, *P. aeruginosa* et *S. aureus* [14]. Par contre, la complexation a parfois provoqué une diminution au potentiel antibactérien [15] c'est pour cela l'activité de notre complexe n'a pas été vraiment significative.

En exploitant ces résultats, on distingue que les trois composés ont une meilleure activité envers la souche à Gram positif, ces derniers sont similaires à celles mentionnées dans la littérature [7].

Par ailleurs, l'activité antifongique des complexes a ainsi été retrouvée chez l'ensemble des souches testées, elle s'avère convergente envers *Fusarium pseudograminearum* avec des zones d'inhibition du même diamètre. En revanche, le *Cotrimoxale* révèle un résultat négatif.

**VIII. Conclusion :**

Dans ce chapitre, une étude in-vitro des composés élaborés a été exécutée de sorte à évaluer l'activité antibactérienne et antifongique de nos complexes comparée avec celui de leur ligand correspondant et d'un antibiotique approuvé tels que : le *Cotrimoxale*, en appliquant la méthode de diffusion en milieu gélosé (méthode des puits).

Les résultats obtenus montrent que les deux complexes de zinc  $Zn(C_{10}H_{12}N_3O_3S)Cl_3$ , (**I**) et  $Zn[(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2.(H_2O)_2]$ , (**II**) présentent des zones d'inhibition de croissance assez larges vis-à-vis des bactéries testées. L'activité antibactérienne de ces derniers est suffisamment importante comparée à celle de l'antibiotique contre toutes les souches testées à l'exception de la *Morganella morganii* où *Cotrimoxale* donne une meilleure activité ;

Par ailleurs, ces complexes présentent un pouvoir inhibiteur très important, en effet, leur activité antibactérienne comparée à celle du *Cotrimoxale* et du ligand se voit assez puissante contre *E. colie*, *P. aeruginosa* et *S. aureus*. En revanche, le complexe de cuivre n'a pas d'effet significatif sur les diamètres des zones d'inhibition.

Concernant les résultats du test antifongique, les trois complexes révèlent une activité assez importante contre *Fusarium pseudograminearum* par rapport à celle du *Cotrimoxale* qui est inactif et seulement contre ce champignon.

**Références :**

- [1] Foucaud-scheunemann, C., & Helinck, S. (2009). Les micro-organismes au coeur des biotechnologies.
- [2] Yamazaki, K., Kaneko, Y., Suwa, K., Ebara, S., Nakazawa, K., & Yasuno, K. (2005). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 13(7), 2509-2522.
- [3] Hutchinson, I., Bradshaw, T. D., Matthews, C. S., Stevens, M. F., & Westwell, A. D. (2003). *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 13(3), 471-474.
- [4] Pratt, J., Rataud, J., Bardot, F., Roux, M., Blanchard, J. C., Laduron, P. M., & Stutzmann, J. M. (1992). *Neuroscience letters*, 140(2), 225-230.
- [5] Howe, R. A., & Spencer, R. C. (1996). Cotrimoxazole. *Drug safety*, 14(4), 213-218.
- [6] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2015). *Polyhedron*, 85, 437-444.
- [7] Tailor, S. M., & Patel, U. H. (2015). Synthesis, *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [8] Karthikeyan, G., Mohanraj, K., Elango, K. P., & Girishkumar, K. (2006). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(5), 380-385.
- [9] Michel, C., & Bassalart, J. F. (1982). Influence de la température sur les résultats de l'antibiogramme pratiqué par la méthode de diffusion en ichtyopathologie. In *Annales de Recherches Vétérinaires* (Vol. 13, No. 3, pp. 245-250).
- [10] Yahiaoui, B, Cours de Microbiologie générale, (2014-2015), Université Ferhat Abbas Setif 1
- [11] Bastide, A., De Méo, M., Andriantsoa, M., Laget, M., & Duménil, G. (1986). *MIRCEN journal of applied microbiology and biotechnology*, 2(4), 453-466.
- [12] Zhao, C., Rakesh, K. P., Ravidar, L., Fang, W. Y., & Qin, H. L. (2019). *European journal of medicinal chemistry*, 162, 679-734.
- [13] Abu-dief, A. M., & Mohamed, I. M. (2015). *Beni-suef university journal of basic and applied sciences*, 4(2), 119-133.
- [14] Azzi, H., Cherif, Y., Drissi, K., Bennabi, F., & Bendahou, K. Etude de l'activité antibactérienne des matériaux à base de cuivre.
- [15] Jaafar, A. *Synthèse, Caractérisation et Activité biologique des complexes à base de thiosemicarbazone*, Doctoral dissertation (2017), Angers).

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) de l'Université de Constantine 1, il a pour objectif primordial la synthèse de nouveaux complexes de coordination, la caractérisation spectrale et structurale, l'étude des propriétés physico-chimiques, l'analyse thermique et l'activité biologiques de ces derniers ;

Pour ce travail de recherche, nous avons utilisé différents ions métalliques que nous avons coordonné à un ligand organique considéré comme antibiotique de la famille des sulfonamides à savoir le sulfaméthoxazole, le choix de ce dernier a été basé sur ses propriétés antibactériennes et aussi sur le fait qu'ils possèdent des atomes donneurs.

Les résultats obtenus dans cette thèse ont été exposés sur quatre volets repartis selon les métaux utilisés et les caractérisations réalisées.

Dans le premier volet, le travail de recherche a été porté sur la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux complexes de coordination à base de zinc. Ces derniers sont caractérisés par l'analyse spectrale : Infrarouge, UV-visible, RMN, l'analyse thermique et diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal. Les deux complexes  $Zn(C_{10}H_{12}N_3O_3S)Cl_3$ , (**I**) et  $Zn[(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2.(H_2O)_2]$ , (**II**) cristallisent dans les systèmes monoclinique et orthorhombique avec les groupes d'espace  $P_{21/a}$  et  $P_{nma}$ , respectivement. Une étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld de ces deux composés a été effectuée. Afin de bien confirmer et renforcer ces résultats des calculs DFT ont été réalisés et qui sont en bon accord avec les résultats obtenus ;

Les propriétés thermiques de ces composés ont été étudiées par les mesures thermogravimétriques, dont le complexe (**I**) a été stable jusqu'à 235 °C, et sa décomposition se produit en trois étapes dans la gamme de température de 235 à 1000 °C, par ailleurs, la décomposition du complexe (**II**) se passe entre 105 °C et 1000 °C en trois étapes et qui se termine par la formation de l'oxyde.

Le deuxième volet a été dédié à la synthèse et la caractérisation de deux complexes à base de Cu (**II**) et Ag (**I**) de formules :  $[Cu_2(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_4.(H_2O)_5.(CH_3O)_2]$ , (**III**) et  $[Ag(C_{10}H_{10}N_3O_3S)]_n$ , (**IV**), ces derniers ont été préparés et caractérisés par infrarouge et diffraction des rayons X sur monocristal. L'étude des interactions interatomiques et l'analyse de la surface d'Hirshfeld ont fait l'objet de cette étude ;

La technique de diffraction a montré que les deux complexes **(III)** et **(IV)** cristallisent dans le système monoclinique avec les groupes d'espaces non-centro et centrosymétrique  $P2_1$  et  $P2_{1/n}$ , respectivement ;

Le comportement thermique de composé **(III)** a été étudiée par des mesures thermogravimétrique. Ces mesures ont montré que la décomposition de ce dernier se produit en trois étapes dans la gamme de température de 130 °C et 1000°C et qui se termine par la formation de l'oxyde.

Le troisième volet présente deux autres complexes de Cobalt, ainsi l'étude de réseau de liaisons hydrogène et l'analyse de la surface d'Hirshfeld. L'étude par diffraction des rayons X montre que le complexe  $[Co(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2.(H_2O)_2.(C_3H_4N_2)_2]$ , **(V)** cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace  $P_{-1}$  et le polymère  $[Co(C_{10}H_{10}N_3O_3S)_2.(C_3H_7NO)_2]_n$ , **(VI)** cristallise dans le groupe d'espace  $P2_{1/c}$  du système monoclinique.

Le dernier volet de ce travail a été consacré à l'étude de l'activité biologique des ligands et de ses complexes de zinc et de cuivre, pour plusieurs germes pathogènes ; bactéries et champignons microscopique et qui a été évaluée in vitro et comparée à celle d'un antibiotique de référence (*le Cotrimoxale*) ;

Une activité intéressante a été observée contre certaines bactéries pour les complexes de zinc qui présentent un pouvoir inhibiteur très important, en effet, leur activité antibactérienne comparée à celle du *Cotrimoxale* et du ligand se voit assez puissante contre *E. colie*, *P. aeruginosa* et *S. aureus* ; où le complexe **(II)** s'aperçoit plus efficace que le complexe **(I)** avec une inhibition totale contre *S. aureus*. En revanche, le complexe de cuivre n'a pas d'effet significatif sur les diamètres des zones d'inhibition. Par ailleurs, l'activité antifongique des complexes s'avère convergente envers *Fusarium pseudograminearum* avec des zone d'inhibition du même diamètre, alors que, *le Cotrimoxale* révèle un résultat négatif.

En perspective, nous allons essayer de tester de complexer ce ligand (ou d'autre ligands similaires) avec d'autre métaux de transition afin d'obtenir de nouveaux composés pouvant être des agents antibactériens efficaces.

# Annexes

**Annexe A :**

**Tableau 1.** Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes :

<b>Atome</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>U_{iso}^*/U_{eq}</math></b>	<b>Occ. (&lt;1)</b>
<b>Zn1</b>	0.79245 (3)	0.09757 (3)	0.23354 (3)	0.04588 (16)	
<b>S1</b>	0.63928 (6)	0.16478 (4)	-0.25938 (6)	0.02968 (17)	
<b>Cl2</b>	0.91995 (9)	0.17753 (5)	0.40644 (9)	0.0508 (2)	
<b>Cl3</b>	0.80771 (14)	-0.04362 (6)	0.26973 (9)	0.0714 (3)	
<b>Cl1A</b>	0.57943 (14)	0.14520 (18)	0.1422 (3)	0.0730 (10)	0.723 (7)
<b>Cl1B</b>	0.5990 (4)	0.1856 (3)	0.2173 (6)	0.0596 (16)	0.277 (7)
<b>O3</b>	0.7163 (2)	0.22884 (12)	-0.30160 (19)	0.0398 (5)	
<b>O2</b>	0.49402 (19)	0.17490 (13)	-0.2833 (2)	0.0428 (5)	
<b>O1</b>	1.0222 (2)	0.11503 (16)	0.1244 (2)	0.0524 (6)	
<b>N3</b>	0.7492 (3)	-0.16678 (15)	-0.4869 (2)	0.0406 (6)	
<b>H3A</b>	0.7103	-0.2109	-0.4587	0.061*	
<b>H3B</b>	0.8398	-0.1753	-0.4658	0.061*	
<b>H3C</b>	0.7141	-0.1626	-0.5729	0.061*	
<b>N2</b>	0.7012 (2)	0.15683 (16)	-0.1008 (2)	0.0350 (5)	
<b>H2</b>	0.6447	0.1595	-0.0558	0.042*	
<b>N1</b>	0.8783 (3)	0.12043 (19)	0.0858 (3)	0.0462 (6)	
<b>C10</b>	0.7841 (3)	0.05929 (19)	-0.3701 (3)	0.0340 (6)	
<b>H10</b>	0.841	0.1067	-0.3667	0.041*	
<b>C8</b>	0.7222 (3)	-0.08718 (16)	-0.4267 (2)	0.0311 (5)	
<b>C5</b>	0.6717 (3)	0.06511 (17)	-0.3231 (2)	0.0285 (5)	
<b>C6</b>	0.5853 (3)	-0.00440 (18)	-0.3258 (3)	0.0330 (5)	
<b>H6</b>	0.5115	0.0006	-0.2927	0.04*	
<b>C7</b>	0.6111 (3)	-0.08168 (17)	-0.3789 (3)	0.0328 (6)	
<b>H7</b>	0.5544	-0.1292	-0.3823	0.039*	
<b>C1</b>	1.2153 (3)	0.1371 (3)	0.0444 (3)	0.0550 (9)	
<b>H1A</b>	1.259	0.1789	0.1094	0.082*	
<b>H1B</b>	1.2338	0.1507	-0.0354	0.082*	
<b>H1C</b>	1.251	0.0808	0.0732	0.082*	
<b>C3</b>	0.9555 (3)	0.15817 (19)	-0.0796 (3)	0.0361 (6)	
<b>H3</b>	0.9558	0.1762	-0.1617	0.043*	
<b>C9</b>	0.8099 (3)	-0.01794 (18)	-0.4219 (3)	0.0355 (6)	
<b>H9</b>	0.885	-0.0235	-0.4533	0.043*	
<b>C4</b>	0.8410 (3)	0.14590 (17)	-0.0354 (2)	0.0301 (5)	
<b>C2</b>	1.0649 (3)	0.1382 (2)	0.0228 (3)	0.0388 (6)	

**Tableau 2.** Les facteurs d'agitation thermique anisotropes :

Atome	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Zn1	0.0370 (2)	0.0629 (3)	0.0383 (2)	-0.00193 (15)	0.01227 (16)	0.01672 (16)
S1	0.0284 (3)	0.0307 (3)	0.0272 (3)	0.0026 (2)	0.0044 (2)	-0.0002 (2)
Cl2	0.0571 (5)	0.0424 (4)	0.0593 (5)	0.0008 (3)	0.0272 (4)	-0.0067 (3)
Cl3	0.1181 (9)	0.0534 (5)	0.0490 (5)	-0.0280 (5)	0.0347 (5)	-0.0061 (4)
Cl1A	0.0355 (7)	0.1181 (18)	0.0699 (16)	0.0151 (8)	0.0227 (7)	0.0414 (14)
Cl1B	0.0400 (16)	0.088 (3)	0.053 (3)	0.0104 (16)	0.0171 (16)	0.013 (2)
O3	0.0462 (11)	0.0297 (9)	0.0413 (11)	-0.0006 (8)	0.0102 (9)	0.0073 (8)
O2	0.0277 (10)	0.0472 (12)	0.0467 (12)	0.0060 (8)	0.0016 (8)	-0.0073 (9)
O1	0.0332 (11)	0.0848 (17)	0.0372 (11)	0.0065 (11)	0.0077 (9)	0.0253 (11)
N3	0.0404 (13)	0.0398 (13)	0.0411 (13)	0.0001 (10)	0.0120 (11)	-0.0118 (10)
N2	0.0283 (11)	0.0510 (14)	0.0255 (10)	-0.0008 (10)	0.0080 (9)	-0.0038 (9)
N1	0.0329 (13)	0.0701 (18)	0.0345 (13)	-0.0002 (12)	0.0085 (10)	0.0167 (12)
C10	0.0348 (14)	0.0368 (14)	0.0321 (13)	-0.0078 (11)	0.0126 (11)	-0.0032 (11)
C8	0.0324 (13)	0.0333 (13)	0.0255 (12)	0.0011 (10)	0.0058 (10)	-0.0043 (10)
C5	0.0304 (12)	0.0305 (12)	0.0243 (11)	-0.0006 (10)	0.0077 (9)	-0.0008 (9)
C6	0.0287 (12)	0.0390 (13)	0.0334 (13)	0.0000 (11)	0.0128 (10)	0.0002 (11)
C7	0.0308 (13)	0.0323 (13)	0.0352 (14)	-0.0067 (10)	0.0097 (10)	-0.0015 (10)
C1	0.0327 (16)	0.084 (3)	0.0465 (18)	0.0059 (16)	0.0097 (13)	0.0122 (17)
C3	0.0321 (13)	0.0484 (16)	0.0268 (13)	-0.0038 (11)	0.0075 (10)	0.0042 (11)
C9	0.0329 (13)	0.0404 (15)	0.0368 (14)	-0.0021 (11)	0.0161 (11)	-0.0038 (11)
C4	0.0306 (13)	0.0319 (13)	0.0268 (12)	-0.0030 (10)	0.0071 (10)	-0.0011 (10)
C2	0.0345 (14)	0.0487 (16)	0.0324 (14)	-0.0005 (12)	0.0089 (11)	0.0034 (12)

**Tableau 3.** Paramètres géométriques expérimentaux (DRX) et optimisé :

Paramètres structuraux	DRX	DFT/ LANL2DZ (d.p)
<b>Les distances interatomique (Å)</b>		
Zn1—N1	2.071 (3)	2.1257
Zn1—Cl1A	2.2175 (13)	2.3211
Zn1—Cl3	2.2213 (11)	2.2794
Zn1—Cl2	2.2863 (9)	2.2863
Zn1—Cl1B	2.359 (4)	1.4609
S1—O3	1.425 (2)	1.46
S1—O2	1.431 (2)	1.6832
S1—N2	1.638 (2)	1.7909

<b>S1—C5</b>	1.764 (3)	1.3409
<b>O1—C2</b>	1.347 (4)	1.3757
<b>O1—N1</b>	1.398 (3)	1.4691
<b>N3—C8</b>	1.460 (3)	1.0213
<b>N3—H3A</b>	0.89	1.0208
<b>N3—H3B</b>	0.89	1.0229
<b>N3—H3C</b>	0.89	1.3791
<b>N2—C4</b>	1.392 (3)	1.0302
<b>N2—H2</b>	0.86	1.3153
<b>N1—C4</b>	1.307 (4)	1.3861
<b>C10—C9</b>	1.381 (4)	1.3852
<b>C10—C5</b>	1.390 (4)	1.0806
<b>C10—H10</b>	0.93	1.3833
<b>C8—C7</b>	1.382 (4)	1.3809
<b>C8—C9</b>	1.387 (4)	1.3873
<b>C5—C6</b>	1.386 (4)	1.3836
<b>C6—C7</b>	1.388 (4)	1.081
<b>C6—H6</b>	0.93	1.0819
<b>C7—H7</b>	0.93	1.4747
<b>C1—C2</b>	1.478 (4)	1.0906
<b>C1—H1A</b>	0.96	1.0909
<b>C1—H1B</b>	0.96	1.0869
<b>C1—H1C</b>	0.96	1.3567
<b>C3—C2</b>	1.344 (4)	1.4131
<b>C3—C4</b>	1.402 (4)	1.0737
<b>C3—H3</b>	0.93	1.0821
<b>C9—H9</b>	0.93	2.1257

---

**Les angles de liaisons (°) :**

---

<b>N1—Zn1—Cl1A</b>	100.75 (9)	100.5072
<b>N1—Zn1—Cl3</b>	106.31 (9)	107.0799
<b>Cl1A—Zn1—Cl3</b>	114.39 (8)	111.5912
<b>N1—Zn1—Cl2</b>	105.54 (8)	103.7754
<b>Cl1A—Zn1—Cl2</b>	114.64 (10)	115.6022
<b>Cl3—Zn1—Cl2</b>	113.53 (4)	116.2499
<b>O3—S1—O2</b>	120.41 (12)	121.6498
<b>O3—S1—N2</b>	108.25 (12)	107.2878

<b>O2—S1—N2</b>	104.11 (12)	104.1085
<b>O3—S1—C5</b>	107.41 (12)	108.0582
<b>O2—S1—C5</b>	109.40 (12)	108.4124
<b>N2—S1—C5</b>	106.46 (12)	106.347
<b>C2—O1—N1</b>	108.2 (2)	108.7856
<b>C8—N3—H3A</b>	109.5	111.7301
<b>C8—N3—H3B</b>	109.5	111.6578
<b>H3A—N3—H3B</b>	109.5	106.9181
<b>C8—N3—H3C</b>	109.5	111.6333
<b>H3A—N3—H3C</b>	109.5	107.3836
<b>H3B—N3—H3C</b>	109.5	107.2432
<b>C4—N2—S1</b>	123.14 (19)	122.9994
<b>C4—N2—H2</b>	118.4	114.7883
<b>S1—N2—H2</b>	118.4	112.4865
<b>C4—N1—O1</b>	105.9 (2)	106.5229
<b>C4—N1—Zn1</b>	139.5 (2)	137.1279
<b>O1—N1—Zn1</b>	114.30 (17)	116.308
<b>C9—C10—C5</b>	119.0 (3)	118.8984
<b>C9—C10—H10</b>	120.5	120.2823
<b>C5—C10—H10</b>	120.5	120.8169
<b>C7—C8—C9</b>	122.0 (2)	122.6839
<b>C7—C8—N3</b>	120.4 (2)	118.584
<b>C9—C8—N3</b>	117.6 (2)	118.7211
<b>C6—C5—C10</b>	122.0 (2)	122.1193
<b>C6—C5—S1</b>	119.8 (2)	118.761
<b>C10—C5—S1</b>	118.2 (2)	119.1145
<b>C5—C6—C7</b>	118.8 (2)	118.9537
<b>C5—C6—H6</b>	120.6	120.8918
<b>C7—C6—H6</b>	120.6	120.1543
<b>C8—C7—C6</b>	119.2 (2)	118.649
<b>C8—C7—H7</b>	120.4	121.3485
<b>C6—C7—H7</b>	120.4	120.0023
<b>C2—C1—H1A</b>	109.5	110.5325
<b>C2—C1—H1B</b>	109.5	110.4401
<b>H1A—C1—H1B</b>	109.5	108.0548
<b>C2—C1—H1C</b>	109.5	109.8502

<b>H1A—C1—H1C</b>	109.5	109.0016
<b>H1B—C1—H1C</b>	109.5	108.9149
<b>C2—C3—C4</b>	104.8 (2)	103.9241
<b>C2—C3—H3</b>	127.6	128.2243
<b>C4—C3—H3</b>	127.6	127.8402
<b>C10—C9—C8</b>	119.1 (2)	118.6901
<b>C10—C9—H9</b>	120.5	120.0153
<b>C8—C9—H9</b>	120.5	121.2945
<b>N1—C4—N2</b>	119.0 (2)	119.5016
<b>N1—C4—C3</b>	111.3 (2)	110.8205
<b>N2—C4—C3</b>	129.7 (2)	129.5961
<b>C3—C2—O1</b>	109.8 (2)	109.9381
<b>C3—C2—C1</b>	133.8 (3)	133.2166
<b>O1—C2—C1</b>	116.5 (3)	116.8435

---

**Les angles de torsion (°) :**

---

<b>O3—S1—N2—C4</b>	-50.9 (3)	-46.7103
<b>O2—S1—N2—C4</b>	179.9 (2)	-176.8663
<b>C5—S1—N2—C4</b>	64.3 (2)	68.7328
<b>C2—O1—N1—C4</b>	0.2 (4)	-0.9672
<b>C2—O1—N1—Zn1</b>	-174.9 (2)	177.0995
<b>C9—C10—C5—C6</b>	0.5 (4)	-0.5455
<b>C9—C10—C5—S1</b>	-179.1 (2)	178.6081
<b>O3—S1—C5—C6</b>	-163.8 (2)	-162.4738
<b>O2—S1—C5—C6</b>	-31.5 (3)	-28.8256
<b>N2—S1—C5—C6</b>	80.5 (2)	82.6052
<b>O3—S1—C5—C10</b>	15.8 (2)	18.3439
<b>O2—S1—C5—C10</b>	148.1 (2)	151.9922
<b>N2—S1—C5—C10</b>	-99.9 (2)	-96.577
<b>C10—C5—C6—C7</b>	-0.9 (4)	0.4755
<b>S1—C5—C6—C7</b>	178.65 (19)	-178.6809
<b>C9—C8—C7—C6</b>	0.7 (4)	-0.7303
<b>N3—C8—C7—C6</b>	-178.0 (2)	-179.5146
<b>C5—C6—C7—C8</b>	0.3 (4)	0.1551
<b>C5—C10—C9—C8</b>	0.6 (4)	-0.0178
<b>C7—C8—C9—C10</b>	-1.2 (4)	0.6605
<b>N3—C8—C9—C10</b>	177.6 (2)	179.4432

<b>O1—N1—C4—N2</b>	179.7 (2)	-176.2331
<b>Zn1—N1—C4—N2</b>	-7.1 (5)	6.3145
<b>O1—N1—C4—C3</b>	-0.2 (3)	0.7867
<b>Zn1—N1—C4—C3</b>	172.9 (3)	-176.6657
<b>S1—N2—C4—N1</b>	-164.3 (2)	-145.5241
<b>S1—N2—C4—C3</b>	15.6 (4)	38.0917
<b>C2—C3—C4—N1</b>	0.2 (3)	-0.3186
<b>C2—C3—C4—N2</b>	-179.8 (3)	176.3149
<b>C4—C3—C2—O1</b>	0.0 (4)	-0.3015
<b>C4—C3—C2—C1</b>	-179.8 (4)	-179.793
<b>N1—O1—C2—C3</b>	-0.1 (4)	0.7917
<b>N1—O1—C2—C1</b>	179.8 (3)	-179.6236

**Tableau 4.** Les charges Mulliken et NBO calculés par la méthode DFT/mPW1PW91/TZVP :

<b>Atome</b>	<b>NBO</b>	<b>Mulliken</b>	<b>Atome</b>	<b>NBO</b>	<b>Mulliken</b>
<b>Zn1</b>	0.98774	0.743331	<b>C24</b>	-0.67037	-0.438983
<b>S2</b>	2.22001	0.698818	<b>C28</b>	-0.37116	0.019808
<b>Cl3</b>	-0.70301	-0.636375	<b>C30</b>	-0.19847	-0.084635
<b>Cl4</b>	-0.70487	-0.639590	<b>C32</b>	0.33320	-0.165002
<b>Cl5</b>	-0.68939	-0.593871	<b>C33</b>	0.36201	0.060998
<b>O6</b>	-0.90405	-0.384908	<b>H10</b>	0.46574	0.339258
<b>O7</b>	-0.89735	-0.381686	<b>H11</b>	0.46450	0.334768
<b>O8</b>	-0.23259	-0.050612	<b>H12</b>	0.46618	0.348993
<b>N9</b>	-0.65557	-0.181722	<b>H14</b>	0.45487	0.257543
<b>N13</b>	-0.83117	-0.206387	<b>H17</b>	0.26316	0.172431
<b>N15</b>	-0.24539	-0.067971	<b>H21</b>	0.26242	0.168403
<b>C16</b>	-0.16299	-0.025310	<b>H23</b>	0.25768	0.177343
<b>C18</b>	0.12127	0.023734	<b>H25</b>	0.25190	0.167662
<b>C19</b>	-0.32121	-0.254779	<b>H26</b>	0.25015	0.170136
<b>C20</b>	-0.15912	-0.033772	<b>H27</b>	0.25181	0.168531
<b>C22</b>	-0.19858	-0.103561	<b>H29</b>	0.27644	0.216290
			<b>H31</b>	0.25620	0.181116

**Annexe B :****Tableau 1.** Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes :

Atome	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Zn1	0.62581 (3)	0.2500	0.32537 (13)	0.0364 (3)
S1	0.66021 (5)	0.13425 (7)	0.6723 (2)	0.0409 (4)
O2	0.64846 (17)	0.1352 (2)	0.9184 (6)	0.0525 (10)
O3	0.70758 (15)	0.1696 (2)	0.6019 (7)	0.0565 (11)
N2	0.61275 (15)	0.1656 (2)	0.5199 (7)	0.0376 (9)
O2W	0.6984 (3)	0.2500	0.1805 (10)	0.0654 (18)
H2W	0.697 (3)	0.222 (3)	0.063 (8)	0.098*
O1W	0.5710 (3)	0.2500	0.0707 (12)	0.0617 (16)
H1W	0.548 (3)	0.216 (3)	0.073 (14)	0.092*
O1	0.48447 (17)	0.1054 (3)	0.4407 (8)	0.0767 (16)
C5	0.66806 (18)	0.0494 (3)	0.5949 (8)	0.0377 (11)
C4	0.5636 (2)	0.1353 (3)	0.5432 (9)	0.0387 (11)
N1	0.5317 (2)	0.1383 (3)	0.3661 (8)	0.0623 (16)
C10	0.69055 (19)	0.0325 (3)	0.3835 (9)	0.0417 (12)
H10	0.6987	0.0661	0.2766	0.050*
N3	0.6964 (2)	-0.1529 (3)	0.4313 (11)	0.0714 (16)
H3A	0.7103	-0.1634	0.2998	0.086*
H3B	0.6881	-0.1841	0.5285	0.086*
C6	0.6542 (2)	-0.0016 (3)	0.7502 (9)	0.0441 (12)
H6	0.6388	0.0095	0.8916	0.053*
C1	0.4465 (3)	0.0486 (5)	0.7745 (14)	0.076 (2)
H1A	0.4177	0.0452	0.6666	0.114*
H1B	0.4574	0.0041	0.8208	0.114*
H1C	0.4353	0.0736	0.9085	0.114*
C3	0.5401 (2)	0.1014 (3)	0.7339 (9)	0.0489 (14)
H3	0.5552	0.0931	0.8783	0.059*
C7	0.6632 (2)	-0.0678 (3)	0.6954 (10)	0.0510 (14)
H7	0.6530	-0.1015	0.7985	0.061*
C9	0.7007 (2)	-0.0342 (3)	0.3321 (9)	0.0472 (14)
H9	0.7167	-0.0451	0.1917	0.057*
C8	0.6875 (2)	-0.0854 (3)	0.4870 (10)	0.0471 (13)
C2	0.4917 (2)	0.0840 (4)	0.6622 (10)	0.0532 (15)

**Tableau 2.** Les facteurs d'agitation thermique anisotropes :

Atome	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Zn1</b>	0.0351 (5)	0.0356 (5)	0.0384 (5)	0.000	0.0008 (3)	0.000
<b>S1</b>	0.0435 (7)	0.0377 (8)	0.0416 (7)	-0.0030 (6)	-0.0098 (5)	0.0050 (5)
<b>O2</b>	0.074 (3)	0.048 (3)	0.0350 (19)	0.005 (2)	-0.0115 (18)	-0.0043 (17)
<b>O3</b>	0.042 (2)	0.055 (3)	0.072 (2)	-0.0146 (19)	-0.0170 (18)	0.016 (2)
<b>N2</b>	0.0356 (19)	0.036 (2)	0.041 (2)	-0.0022 (18)	-0.0041 (16)	0.0058 (19)
<b>O2W</b>	0.065 (4)	0.072 (5)	0.059 (4)	0.000	0.009 (3)	0.000
<b>O1W</b>	0.065 (4)	0.058 (4)	0.061 (4)	0.000	-0.005 (3)	0.000
<b>O1</b>	0.056 (3)	0.103 (4)	0.072 (3)	-0.039 (3)	-0.015 (2)	0.033 (3)
<b>C5</b>	0.031 (2)	0.045 (3)	0.037 (2)	-0.001 (2)	-0.0043 (18)	0.008 (2)
<b>C4</b>	0.041 (3)	0.034 (3)	0.042 (3)	0.001 (2)	0.001 (2)	0.005 (2)
<b>N1</b>	0.050 (3)	0.086 (4)	0.051 (3)	-0.028 (3)	-0.008 (2)	0.020 (3)
<b>C10</b>	0.035 (2)	0.049 (3)	0.041 (2)	0.002 (2)	0.0010 (19)	0.012 (2)
<b>N3</b>	0.074 (4)	0.048 (3)	0.092 (4)	0.019 (3)	0.026 (3)	0.002 (3)
<b>C6</b>	0.047 (3)	0.042 (3)	0.042 (2)	0.002 (3)	0.009 (2)	0.002 (2)
<b>C1</b>	0.054 (4)	0.088 (6)	0.085 (5)	-0.024 (4)	0.012 (3)	0.016 (4)
<b>C3</b>	0.049 (3)	0.060 (4)	0.038 (2)	-0.010 (3)	0.000 (2)	0.016 (3)
<b>C7</b>	0.058 (3)	0.039 (3)	0.057 (3)	0.000 (3)	0.008 (2)	0.009 (3)
<b>C9</b>	0.039 (3)	0.059 (4)	0.043 (3)	0.007 (3)	0.007 (2)	0.001 (3)
<b>C8</b>	0.042 (3)	0.041 (3)	0.059 (3)	0.007 (2)	0.001 (2)	-0.002 (3)
<b>C2</b>	0.047 (3)	0.056 (4)	0.056 (3)	-0.011 (3)	0.005 (2)	0.009 (3)

**Tableau 3.** Données spectroscopiques – Spectres IR expérimentales et calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

IR <sub>observé</sub>	IR <sub>calculaté</sub>	IR <sub>intensité</sub>	Assignements
3730vw	3734.67	58.7641	$\nu_{\text{asy}}\text{NH}_2$
3653vw	3730.75	55.8721	$\nu_{\text{asy}}\text{NH}_2$
3611vw	3624.28	136.9978	$\nu_{\text{sy}}\text{NH}_2$
3362mb	3371.56	1762.3080	$\nu\text{OH}$
3224w	3320.45	7.9375	$\nu\text{CH}_{\text{ring5}}$
3144vw	3319.52	10.0201	$\nu\text{CH}_{\text{ring5}}$
1685w	1667.11	278.8004	$\delta\text{NH}_2 + \nu\text{CN}_{\text{ring5}} + \nu\text{CNH}_2 + \nu\text{CC}$
1616s	1620.40	71.8581	$\delta\text{H}_2\text{O}$
1593s	1547.22	95.9848	$(\delta\text{CH} + \nu\text{CC})_{\text{ring6}} + \nu\text{CNH}_2$
1543sh	1547.12	142.0484	$(\delta\text{CH} + \nu\text{CC})_{\text{ring6}} + \nu\text{CNH}_2$
1505sh	1522.11	482.3089	$(\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}_3$

1502s	1517.05	86.4058	$(\nu\text{CN} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \nu\text{CCH}_3 + \delta\text{CH}_3$
1498s	1487.02	262.0097	$(\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \nu\text{CO} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}_3$
1471sh	1485.75	204.1006	$(\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \nu\text{CO} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}_3$
1463s	1461.08	211.2684	$(\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}_3$
1433w	1457.52	235.3235	$(\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}_3$
1375m	1351.70	175.2517	$\delta\text{CH}_{\text{ring6}} + \nu\text{CNH}_2 + \text{Ring}_6$ vibrations
1306sh	1306.50	129.7095	$\delta\text{CH}_3 + (\nu\text{CN} + \nu\text{CO} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}}$
1272vs	1245.32	402.7687	$\nu_{\text{asy}}\text{SO}_2 + (\nu\text{CO} + \delta\text{CN})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}$
1133vs	1129.32	402.8030	$\delta\text{CH}_{\text{Ring6}} + \text{Ring}_6$ vibrations + $\nu\text{SC} + \nu_{\text{sy}}\text{SO}_2$
1088vs	1097.05	234.0757	Ligand vibrations + $\gamma\text{H}_2\text{O}$
934vs	938..00	231.0366	$\nu\text{SN} + \text{Ligand vibrations} + \gamma\text{H}_2\text{O}$
	934.91	374.5726	$\nu\text{SN} + \text{Ligand vibrations} + \gamma\text{H}_2\text{O}$
889w	829.61	91.3769	$\gamma\text{CH}_{\text{ring6}} + \nu\text{ZnN} + \text{Ring}_5$ vibrations
831s	822.20	56.7161	$\gamma\text{CH}_{\text{ring6}} + \nu\text{ZnN} + \text{Ring}_5$ vibrations + $\gamma\text{H}_2\text{O}$
812m	796.38	72.9382	Ligand vibrations + $\delta\text{ZnN} + \gamma\text{H}_2\text{O}$
705m	676.77	104.9761	$\nu\text{ZnN} + \text{Ligand vibrations} + \gamma\text{H}_2\text{O}$
678 vs	676.09	124.1052	$\delta\text{H}_2\text{O} + \text{ring}_5$ vibrations
651sh	575.98	302.4245	Ligand vibrations + $\gamma\text{H}_2\text{O} + \delta\text{ZnN}$
601m	535.02	118.8120	$\delta\text{ZnN} + \text{Ligand vibrations} + \gamma\text{H}_2\text{O}$
	531.14	107.8383	Ligand vibrations + $\gamma\text{H}_2\text{O} + \delta\text{ZnN}$
	405.75	120.8015	$\gamma\text{NH}_2 + \text{Ligand vibrations}$
	402.04	498.0307	$\gamma\text{NH}_2 + \text{Ligand vibrations} + \delta\text{H}_2\text{O} + \delta\text{ZnN}$
	386.80	63.9596	$\gamma\text{NH}_2 + \text{Ligand vibrations} + \delta\text{H}_2\text{O} + \delta\text{ZnN}$
	386.08	83.8772	$\gamma\text{NH}_2 + \text{Ligand vibrations} + \delta\text{ZnN} + \nu\text{ZnO}$
	374.71	476.1481	$\gamma\text{NH}_2 + \text{Ligand vibrations}$
	372.90	119.7637	$\nu\text{ZnO} + \delta\text{H}_2\text{O} + \text{Ligand vibrations}$
	344.94	107.8383	$\nu\text{ZnO} + \delta\text{H}_2\text{O} + \text{Ligand vibrations}$

**Tableau 4.** Paramètres géométriques expérimentaux (DRX) et optimisé :

Paramètres structuraux	DRX	DFT/ LANL2DZ (d,p)
<b>Les distances interatomique (Å)</b>		
<b>Zn1—N2</b>	2.042 (4)	2.0373
<b>Zn1—O2W</b>	2.017 (7)	2.0596
<b>Zn1—O1W</b>	2.014 (6)	2.0539

<b>Zn1—N2<sup>i</sup></b>	2.042 (4)	2.0144
<b>S1—O2</b>	1.453 (4)	1.4741
<b>S1—O3</b>	1.446 (4)	1.4907
<b>S1—N2</b>	1.608 (4)	1.6387
<b>S1—C5</b>	1.749 (6)	1.7733
<b>N2—C4</b>	1.379 (6)	1.3814
<b>O2W—H2W</b>	0.87 (2)	0.9876
<b>O1W—H1W</b>	0.88 (2)	0.9861
<b>O1—N1</b>	1.428 (6)	1.3825
<b>O1—C2</b>	1.363 (7)	1.3426
<b>C4—N1</b>	1.307 (7)	1.3172
<b>C4—C3</b>	1.418 (7)	1.4241
<b>C7—H7</b>	0.9300	1.0827
<b>C6—C7</b>	1.368 (8)	1.3772
<b>N3—H3A</b>	0.8600	1.0052
<b>N3—H3B</b>	0.8600	1.0052
<b>N3—C8</b>	1.397 (8)	1.3648
<b>C9—H9</b>	0.9300	1.0816
<b>C10—C9</b>	1.379 (9)	1.3798
<b>C1—H1A</b>	0.9600	1.091
<b>C1—H1B</b>	0.9600	1.0911
<b>C1—H1C</b>	0.9600	1.0874
<b>C1—C2</b>	1.459 (8)	1.4769
<b>C3—H3</b>	0.9300	1.0744
<b>C3—C2</b>	1.344 (8)	1.3541
<b>C10—H10</b>	0.9300	1.083
<b>C6—H6</b>	0.9300	1.083
<b>S1—O2</b>	1.453 (4)	1.4741
<b>S1—O3</b>	1.446 (4)	1.4707
<b>S1—N2</b>	1.608 (4)	1.6445
<b>S1—C5</b>	1.749 (6)	1.775
<b>N2—C4</b>	1.379 (6)	1.3713
<b>O1—N1</b>	1.428 (6)	1.3854
<b>O1—C2</b>	1.363 (7)	1.3413

<b>C5—C10</b>	1.382 (7)	1.3929
<b>C5—C6</b>	1.390 (7)	1.3888
<b>N3—C8</b>	1.397 (8)	1.367
<b>C7—C8</b>	1.384 (7)	1.4028
<b>C9—H9</b>	0.9300	1.0833
<b>C9—C8</b>	1.401 (8)	1.4059

---

**Les angles de liaisons (°) :**

---

<b>O2W—Zn1—N2</b>	111.98 (14)	102.9597
<b>O1W—Zn1—N2</b>	106.77 (15)	100.1549
<b>N2—Zn1—N2<sup>i</sup></b>	110.1 (2)	130.4994
<b>O1W—Zn1—O2W</b>	109.0 (3)	113.557
<b>O2W—Zn1—N2<sup>i</sup></b>	111.98 (14)	108.3711
<b>O1W—Zn1—N2<sup>i</sup></b>	106.77 (15)	101.1579
<b>O3—S1—O2</b>	116.2 (2)	115.1449
<b>O2—S1—N2</b>	112.0 (2)	113.0941
<b>O2—S1—C5</b>	106.4 (2)	107.6673
<b>O3—S1—N2</b>	106.1 (2)	105.2926
<b>O3—S1—C5</b>	107.5 (2)	108.6803
<b>N2—S1—C5</b>	108.4 (2)	106.5886
<b>S1—N2—Zn1</b>	119.6 (2)	124.6094
<b>C4—N2—Zn1</b>	123.4 (3)	118.2343
<b>C4—N2—S1</b>	116.8 (3)	117.0901
<b>Zn1—O2W—H2W</b>	110 (6)	100.0724
<b>Zn1—O1W—H1W</b>	122 (5)	100.2303
<b>C2—O1—N1</b>	108.5 (4)	108.961
<b>N1—C4—N2</b>	117.5 (4)	118.2488
<b>N2—C4—C3</b>	131.2 (5)	131.2871
<b>N1—C4—C3</b>	111.2 (5)	110.4486
<b>C4—N1—O1</b>	105.4 (4)	106.4851
<b>C6—C7—H7</b>	119.3	119.7386
<b>H3A—N3—H3B</b>	120.0	114.7099
<b>C8—N3—H3A</b>	120.0	118.2291
<b>C8—N3—H3B</b>	120.0	118.2813

<b>C10—C9—H9</b>	119.6	120.2365
<b>H1A—C1—H1B</b>	109.5	107.9541
<b>H1A—C1—H1C</b>	109.5	108.7944
<b>C2—C1—H1A</b>	109.5	110.695
<b>H1B—C1—H1C</b>	109.5	108.7735
<b>C2—C1—H1B</b>	109.5	110.7098
<b>C2—C1—H1C</b>	109.5	109.8541
<b>C4—C3—H3</b>	126.9	127.9244
<b>C2—C3—C4</b>	106.2 (5)	104.209
<b>C2—C3—H3</b>	126.9	127.8425
<b>C9—C10—H10</b>	120.1	119.7173
<b>C10—C9—C8</b>	120.8 (5)	120.7284
<b>C7—C6—H6</b>	120.1	119.7443
<b>O1—C2—C1</b>	117.2 (6)	116.9698
<b>C3—C2—O1</b>	108.7 (5)	109.8778
<b>C10—C5—S1</b>	119.8 (4)	119.2247
<b>C6—C5—S1</b>	120.2 (4)	120.4042
<b>C10—C5—C6</b>	119.9 (5)	120.3438
<b>C5—C10—H10</b>	120.1	120.1777
<b>C9—C10—C5</b>	119.7 (5)	119.8008
<b>C5—C6—H6</b>	120.1	119.9312
<b>C7—C6—C5</b>	119.9 (5)	119.8769
<b>C6—C7—C8</b>	121.4 (5)	120.7132
<b>C8—C7—H7</b>	119.3	119.5602
<b>C8—C9—H9</b>	119.6	119.5088
<b>C7—C8—N3</b>	121.3 (6)	120.8342
<b>N3—C8—C9</b>	120.5 (5)	120.6257
<b>C7—C8—C9</b>	118.2 (5)	118.4945
<b>C3—C2—C1</b>	134.1 (6)	133.0695

---

**Les angles de torsion (°) :**

---

<b>O2—S1—N2—Zn1</b>	117.9 (3)	117.4153
<b>O2—S1—N2—C4</b>	-57.5 (4)	-59.5657
<b>O3—S1—N2—Zn1</b>	-9.9 (3)	-9.1314

<b>O3—S1—N2—C4</b>	174.7 (4)	173.8877
<b>C5—S1—N2—Zn1</b>	-125.0 (3)	-124.4669
<b>C5—S1—N2—C4</b>	59.5 (4)	58.5521
<b>Zn1—N2—C4—N1</b>	32.4 (7)	28.0894
<b>Zn1—N2—C4—C3</b>	-145.2 (5)	-150.323
<b>S1—N2—C4—N1</b>	-152.3 (5)	-154.7308
<b>S1—N2—C4—C3</b>	30.1 (8)	26.8568
<b>C2—O1—N1—C4</b>	0.4 (7)	-1.3405
<b>N1—O1—C2—C1</b>	178.9 (6)	-179.6283
<b>N1—O1—C2—C3</b>	-0.1 (8)	0.827
<b>N2—C4—N1—O1</b>	-178.6 (5)	-177.3873
<b>C3—C4—N1—O1</b>	-0.5 (7)	1.3396
<b>C10—C9—C8—N3</b>	177.5 (5)	-177.5956
<b>C10—C9—C8—C7</b>	0.9 (8)	-0.0339
<b>N2—C4—C3—C2</b>	178.2 (6)	177.6564
<b>N1—C4—C3—C2</b>	0.5 (8)	-0.851
<b>C4—C3—C2—O1</b>	-0.2 (8)	-0.0145
<b>C4—C3—C2—C1</b>	-179.0 (8)	-179.2925
<b>O2—S1—C5—C10</b>	-166.4 (4)	179.3634
<b>O2—S1—C5—C6</b>	10.4 (5)	1.2588
<b>O3—S1—C5—C10</b>	-41.2 (4)	50.967
<b>O3—S1—C5—C6</b>	135.5 (4)	-127.1375
<b>S1—C5—C10—C9</b>	174.4 (4)	-178.9027
<b>S1—C5—C6—C7</b>	-175.82(4)	178.8564
<b>C6—C5—C10—C9</b>	-2.4 (7)	-0.797
<b>C10—C5—C6—C7</b>	0.9 (8)	0.7731
<b>C5—C10—C9—C8</b>	1.5 (8)	0.4253
<b>C5—C6—C7—C8</b>	1.5 (9)	-0.3777
<b>C6—C7—C8—N3</b>	-178.9 (6)	177.5656
<b>C6—C7—C8—C9</b>	-2.4 (8)	0.0092
<b>N2—S1—C5—C10</b>	73.1 (4)	-59.7682
<b>N2—S1—C5—C6</b>	-110.2 (4)	122.1272

*Code de symétrie : (i) x, -y+1/2, z.*

**Tableau 5.** Les charges Mulliken et NBO calculés par la méthode DFT/mPW1PW91/TZVP :

<b>Atome</b>	<b>NBO</b>	<b>Mulliken</b>	<b>Atome</b>	<b>NBO</b>	<b>Mulliken</b>
<b>Zn1</b>	1.34575	0.989797	<b>H1W</b>	0.50736	0.322898
<b>S1</b>	2.24121	0.701111	<b>H2W</b>	0.51184	0.342311
<b>O2</b>	-0.94231	-0.422661	<b>S1</b>	2.23055	0.658477
<b>O3</b>	-0.98220	-0.506486	<b>O2</b>	-0.94961	-0.430913
<b>N2</b>	-1.00170	-0.422297	<b>O3</b>	-0.95372	-0.454196
<b>O2W</b>	-0.94738	-0.553856	<b>N2</b>	-0.99249	-0.387819
<b>H2W</b>	0.52402	0.346146	<b>O1</b>	-0.26155	-0.091065
<b>O1W</b>	-0.98430	-0.533330	<b>C5</b>	-0.40388	-0.358308
<b>H1W</b>	0.51064	0.332970	<b>C4</b>	0.31420	-0.072832
<b>O1</b>	-0.25912	-0.092999	<b>N1</b>	-0.28177	-0.178735
<b>C5</b>	-0.40430	-0.289197	<b>C10</b>	-0.17172	-0.013529
<b>C4</b>	0.30690	-0.085309	<b>H10</b>	0.25097	0.174258
<b>N1</b>	-0.26947	-0.165181	<b>N3</b>	-0.76203	-0.328002
<b>C7</b>	-0.16708	-0.037476	<b>H3A</b>	0.39903	0.257804
<b>H7</b>	0.23947	0.131385	<b>H3B</b>	0.39894	0.257529
<b>N3</b>	-0.75921	-0.327242	<b>C6</b>	-0.16825	-0.005651
<b>H3A</b>	0.40038	0.259339	<b>H6</b>	0.24566	0.150366
<b>H3B</b>	0.40034	0.259176	<b>C1</b>	-0.66740	-0.443955
<b>C9</b>	-0.16422	-0.033870	<b>H1A</b>	0.24417	0.159817
<b>H9</b>	0.24692	0.151219	<b>H1B</b>	0.24418	0.160575
<b>C1</b>	-0.66782	-0.442284	<b>H1C</b>	0.24441	0.163943
<b>H1A</b>	0.24470	0.160148	<b>C3</b>	-0.39534	-0.040277
<b>H1B</b>	0.24468	0.160980	<b>H3</b>	0.26213	0.201790
<b>H1C</b>	0.24496	0.164670	<b>C7</b>	-0.27548	-0.241969
<b>C3</b>	-0.39238	-0.035252	<b>H7</b>	0.22957	0.141767
<b>H3</b>	0.26491	0.202063	<b>C9</b>	-0.26845	-0.252791
<b>C10</b>	-0.27338	-0.235366	<b>H9</b>	0.22922	0.140082
<b>H10</b>	0.23061	0.143118	<b>C8</b>	0.18213	0.174936

<b>C6</b>	-0.26730	-0.230972	<b>C2</b>	0.33913	0.037266
<b>H6</b>	0.23109	0.144296			
<b>C8</b>	0.18455	0.174242			
<b>C2</b>	0.33927	0.049340			

---

**Annexe C :**

**Tableau 1.** Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes :

<b>Atome</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>U_{iso}^*/U_{eq}</math></b>
<b>C1A</b>	-0.1892 (6)	0.3682 (3)	0.2984 (3)	0.0324 (11)
<b>H1A1</b>	-0.1487	0.3417	0.3417	0.049*
<b>H1A2</b>	-0.2954	0.3861	0.3101	0.049*
<b>H1A3</b>	-0.1974	0.3398	0.2529	0.049*
<b>C1B</b>	0.9285 (6)	0.6182 (3)	0.4478 (3)	0.0274 (9)
<b>H1B1</b>	1.0029	0.6220	0.4917	0.041*
<b>H1B2</b>	0.8718	0.6607	0.4404	0.041*
<b>H1B3</b>	0.9887	0.6076	0.4020	0.041*
<b>C1C</b>	1.4334 (6)	0.3756 (3)	0.8112 (3)	0.0301 (10)
<b>H1C1</b>	1.5044	0.3707	0.7677	0.045*
<b>H1C2</b>	1.3694	0.3349	0.8166	0.045*
<b>H1C3</b>	1.4979	0.3830	0.8578	0.045*
<b>C1D</b>	0.3336 (6)	0.6271 (3)	0.9516 (3)	0.0351 (11)
<b>H1D1</b>	0.2787	0.6245	0.9017	0.053*
<b>H1D2</b>	0.3970	0.6683	0.9545	0.053*
<b>H1D3</b>	0.2541	0.6272	0.9920	0.053*
<b>C2A</b>	-0.0755 (5)	0.4254 (2)	0.2838 (2)	0.0232 (9)
<b>C2B</b>	0.8090 (5)	0.5634 (2)	0.4624 (2)	0.0213 (8)
<b>C2C</b>	1.3227 (5)	0.4350 (2)	0.7977 (2)	0.0246 (9)
<b>C2D</b>	0.4435 (5)	0.5672 (2)	0.9619 (2)	0.0240 (9)
<b>C3A</b>	-0.0691 (5)	0.4771 (2)	0.2328 (2)	0.0224 (9)
<b>H3A</b>	-0.1436	0.4862	0.1924	0.027*
<b>C3B</b>	0.7987 (5)	0.5142 (2)	0.5169 (2)	0.0203 (8)
<b>H3B</b>	0.8712	0.5063	0.5585	0.024*
<b>C3C</b>	1.3178 (5)	0.4866 (2)	0.7469 (2)	0.0207 (8)
<b>H3C</b>	1.3895	0.4950	0.7067	0.025*
<b>C3D</b>	0.4452 (5)	0.5124 (3)	1.0086 (2)	0.0258 (9)
<b>H3D</b>	0.3697	0.5018	1.0466	0.031*
<b>C4A</b>	0.0738 (5)	0.5153 (2)	0.2526 (2)	0.0196 (8)

<b>C4B</b>	0.6536 (5)	0.4767 (2)	0.4977 (2)	0.0179 (8)
<b>C4C</b>	1.1782 (5)	0.5265 (2)	0.7678 (2)	0.0202 (8)
<b>C4D</b>	0.5869 (5)	0.4733 (2)	0.9885 (2)	0.0197 (8)
<b>C5A</b>	-0.1383 (5)	0.6396 (3)	0.1823 (2)	0.0176 (8)
<b>C5B</b>	0.8645 (5)	0.3583 (2)	0.5748 (2)	0.0190 (9)
<b>C5C</b>	1.3821 (5)	0.6506 (3)	0.6846 (2)	0.0199 (9)
<b>C5D</b>	0.3630 (5)	0.2999 (3)	1.0021 (2)	0.0217 (9)
<b>H5D</b>	0.4539	0.2879	0.9734	0.026*
<b>C6A</b>	-0.1478 (5)	0.6807 (3)	0.2483 (2)	0.0229 (10)
<b>H6A</b>	-0.0532	0.6916	0.2767	0.027*
<b>C6B</b>	1.0046 (5)	0.3737 (2)	0.6182 (2)	0.0230 (9)
<b>H6B</b>	0.9973	0.4012	0.6622	0.028*
<b>C6C</b>	1.5159 (5)	0.6331 (2)	0.6413 (2)	0.0214 (9)
<b>H6C</b>	1.5050	0.6011	0.6014	0.026*
<b>C6D</b>	0.2135 (6)	0.2719 (3)	0.9841 (3)	0.0284 (10)
<b>H6D</b>	0.2033	0.2420	0.9422	0.034*
<b>C7A</b>	-0.2971 (5)	0.7052 (2)	0.2716 (2)	0.0237 (9)
<b>H7A</b>	-0.3021	0.7325	0.3157	0.028*
<b>C7B</b>	1.1548 (5)	0.3485 (3)	0.5967 (2)	0.0228 (9)
<b>H7B</b>	1.2479	0.3589	0.6265	0.027*
<b>C7C</b>	1.6660 (6)	0.6629 (3)	0.6571 (3)	0.0239 (9)
<b>H7C</b>	1.7560	0.6510	0.6279	0.029*
<b>C7D</b>	0.0757 (5)	0.2875 (2)	1.0276 (2)	0.0254 (9)
<b>C8A</b>	-0.4423 (5)	0.6894 (2)	0.2295 (2)	0.0196 (8)
<b>C8B</b>	1.1675 (5)	0.3074 (2)	0.5301 (2)	0.0206 (8)
<b>C8C</b>	1.6832 (6)	0.7110 (3)	0.7170 (3)	0.0292 (10)
<b>C8D</b>	0.0941 (5)	0.3335 (2)	1.0893 (2)	0.0213 (9)
<b>H8D</b>	0.0041	0.3443	1.1192	0.026*
<b>C9A</b>	-0.4298 (5)	0.6485 (2)	0.1625 (2)	0.0204 (9)
<b>H9A</b>	-0.5236	0.6385	0.1330	0.025*
<b>C9B</b>	1.0245 (6)	0.2929 (2)	0.4867 (2)	0.0250 (9)
<b>H9B</b>	1.0306	0.2665	0.4418	0.030*

<b>C9C</b>	1.5460 (6)	0.7267 (3)	0.7619 (3)	0.0333 (11)
<b>H9C</b>	1.5561	0.7576	0.8030	0.040*
<b>C9D</b>	0.2428 (5)	0.3632 (2)	1.1066 (2)	0.0198 (8)
<b>H9D</b>	0.2521	0.3944	1.1473	0.024*
<b>C10A</b>	-0.2804 (5)	0.6229 (2)	0.1397 (2)	0.0208 (9)
<b>H10A</b>	-0.2747	0.5946	0.0963	0.025*
<b>C10B</b>	0.8770 (5)	0.3170 (3)	0.5092 (2)	0.0224 (9)
<b>H10B</b>	0.7832	0.3058	0.4804	0.027*
<b>C10C</b>	1.3979 (6)	0.6968 (3)	0.7455 (3)	0.0275 (10)
<b>H10C</b>	1.3076	0.7075	0.7752	0.033*
<b>C10D</b>	0.3795 (5)	0.3466 (3)	1.0636 (2)	0.0173 (9)
<b>O4A</b>	0.3075 (4)	0.61590 (18)	0.38248 (17)	0.0313 (7)
<b>O4C</b>	0.8380 (7)	0.3936 (4)	0.8213 (5)	0.127 (3)
<b>Cu1</b>	0.36455 (6)	0.49529 (6)	0.37405 (3)	0.01837 (11)
<b>Cu2</b>	0.88248 (6)	0.49969 (6)	0.87809 (3)	0.02125 (12)
<b>N1A</b>	0.1501 (4)	0.4859 (2)	0.31322 (19)	0.0237 (8)
<b>N1B</b>	0.5814 (4)	0.5036 (2)	0.43428 (19)	0.0218 (7)
<b>N1C</b>	1.1055 (5)	0.4979 (2)	0.8278 (2)	0.0274 (8)
<b>N1D</b>	0.6654 (5)	0.5060 (2)	0.9325 (2)	0.0263 (8)
<b>N2A</b>	0.1420 (4)	0.5732 (2)	0.22309 (19)	0.0214 (7)
<b>N2B</b>	0.5829 (4)	0.4204 (2)	0.5299 (2)	0.0228 (7)
<b>N2C</b>	1.1122 (5)	0.5859 (2)	0.7388 (2)	0.0236 (8)
<b>N2D</b>	0.6488 (4)	0.4129 (2)	1.0139 (2)	0.0219 (7)
<b>N3A</b>	-0.5923 (5)	0.7104 (2)	0.2551 (2)	0.0257 (8)
<b>H3A1</b>	-0.6801	0.6985	0.2301	0.031*
<b>H3A2</b>	-0.5984	0.7354	0.2961	0.031*
<b>N3B</b>	1.3165 (5)	0.2830 (2)	0.5079 (3)	0.0369 (10)
<b>H3B1</b>	1.3235	0.2584	0.4667	0.044*
<b>H3B2</b>	1.4030	0.2924	0.5353	0.044*
<b>N3C</b>	1.8293 (6)	0.7444 (3)	0.7313 (3)	0.0523 (14)
<b>H3C1</b>	1.9126	0.7358	0.7032	0.063*
<b>H3C2</b>	1.8370	0.7738	0.7685	0.063*

<b>N3D</b>	-0.0722 (6)	0.2569 (3)	1.0126 (3)	0.0540 (15)
<b>H3D1</b>	-0.1544	0.2660	1.0413	0.065*
<b>H3D2</b>	-0.0829	0.2286	0.9746	0.065*
<b>C11</b>	0.3649 (7)	0.6602 (3)	0.4418 (3)	0.0384 (12)
<b>H11A</b>	0.3250	0.7056	0.4317	0.058*
<b>H11B</b>	0.3262	0.6448	0.4912	0.058*
<b>H11C</b>	0.4824	0.6605	0.4428	0.058*
<b>C12</b>	0.8841 (11)	0.3320 (5)	0.8241 (6)	0.086 (3)
<b>H12A</b>	0.8239	0.3060	0.7857	0.128*
<b>H12B</b>	0.9988	0.3295	0.8137	0.128*
<b>H12C</b>	0.8644	0.3138	0.8749	0.128*
<b>S1A</b>	0.05387 (12)	0.60990 (7)	0.15249 (5)	0.0197 (2)
<b>S1B</b>	0.67098 (11)	0.38741 (6)	0.60305 (5)	0.0191 (2)
<b>S1C</b>	1.18657 (12)	0.61677 (7)	0.66198 (5)	0.0215 (2)
<b>S1D</b>	0.57466 (12)	0.37848 (6)	1.08801 (5)	0.0195 (2)
<b>O1A</b>	0.0559 (4)	0.42855 (17)	0.33393 (16)	0.0252 (7)
<b>O1B</b>	0.6811 (3)	0.55900 (17)	0.41112 (16)	0.0230 (6)
<b>O1C</b>	1.1977 (4)	0.43880 (18)	0.84752 (17)	0.0279 (7)
<b>O1D</b>	0.5736 (4)	0.56588 (17)	0.91474 (17)	0.0282 (7)
<b>O2A</b>	0.1515 (4)	0.67015 (19)	0.13561 (18)	0.0260 (7)
<b>O2B</b>	0.7010 (4)	0.43499 (18)	0.66720 (16)	0.0257 (7)
<b>O2C</b>	1.0822 (4)	0.6747 (2)	0.64110 (19)	0.0319 (8)
<b>O2D</b>	0.5512 (4)	0.42576 (19)	1.15167 (17)	0.0291 (7)
<b>O3A</b>	0.0226 (4)	0.56612 (19)	0.08587 (16)	0.0289 (7)
<b>O3B</b>	0.5740 (4)	0.32815 (18)	0.62342 (18)	0.0262 (7)
<b>O3C</b>	1.2091 (4)	0.56660 (19)	0.60075 (17)	0.0304 (7)
<b>O3D</b>	0.6771 (4)	0.32012 (19)	1.10577 (18)	0.0270 (7)
<b>O1W</b>	0.4773 (5)	0.5202 (2)	0.27637 (19)	0.0378 (8)
<b>H1W</b>	0.409 (7)	0.548 (2)	0.253 (3)	0.057*
<b>H2W</b>	0.499 (8)	0.484 (2)	0.249 (3)	0.057*
<b>O2W</b>	0.2533 (5)	0.4719 (2)	0.47234 (19)	0.0381 (8)
<b>H3W</b>	0.309 (6)	0.450 (3)	0.509 (3)	0.057*

<b>H4W</b>	0.163 (5)	0.450 (3)	0.459 (3)	0.057*
<b>O3W</b>	0.4018 (8)	0.3732 (3)	0.3578 (3)	0.0731 (15)
<b>H5W</b>	0.414 (12)	0.360 (4)	0.4075 (17)	0.110*
<b>H6W</b>	0.375 (13)	0.337 (3)	0.330 (4)	0.110*
<b>O4W</b>	0.7812 (6)	0.5435 (3)	0.7834 (2)	0.0576 (12)
<b>H7W</b>	0.840 (7)	0.566 (3)	0.750 (4)	0.086*
<b>H8W</b>	0.698 (7)	0.568 (3)	0.799 (4)	0.086*
<b>O5W</b>	0.9785 (5)	0.4577 (2)	0.9728 (2)	0.0438 (9)
<b>H9W</b>	1.064 (6)	0.430 (3)	0.966 (3)	0.066*
<b>H10W</b>	1.002 (8)	0.483 (3)	1.015 (3)	0.066*

**Tableau 1.** Les facteurs d'agitation thermique anisotropes :

<b>Atome</b>	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>C1A</b>	0.033 (2)	0.032 (3)	0.032 (2)	-0.014 (2)	-0.0123 (18)	0.0088 (19)
<b>C1B</b>	0.026 (2)	0.026 (2)	0.030 (2)	-0.0025 (19)	-0.0028 (16)	0.0037 (18)
<b>C1C</b>	0.036 (2)	0.023 (2)	0.031 (2)	0.007 (2)	0.0059 (18)	0.0008 (18)
<b>C1D</b>	0.035 (3)	0.032 (3)	0.039 (3)	0.010 (2)	0.008 (2)	0.004 (2)
<b>C2A</b>	0.023 (2)	0.023 (2)	0.0229 (19)	-0.0038 (17)	-0.0058 (15)	-0.0010 (16)
<b>C2B</b>	0.0171 (19)	0.024 (2)	0.0230 (18)	0.0029 (17)	-0.0021 (14)	-0.0024 (16)
<b>C2C</b>	0.024 (2)	0.024 (2)	0.027 (2)	0.0029 (18)	0.0023 (15)	-0.0016 (17)
<b>C2D</b>	0.024 (2)	0.025 (2)	0.0225 (18)	0.0002 (18)	0.0067 (15)	-0.0046 (17)
<b>C3A</b>	0.024 (2)	0.024 (2)	0.0184 (18)	-0.0015 (17)	-0.0070 (15)	0.0012 (15)
<b>C3B</b>	0.0178 (18)	0.022 (2)	0.0213 (18)	-0.0018 (16)	-0.0020 (14)	0.0019 (15)
<b>C3C</b>	0.0206 (18)	0.022 (2)	0.0194 (17)	-0.0012 (17)	0.0040 (14)	0.0028 (15)
<b>C3D</b>	0.0187 (19)	0.030 (2)	0.028 (2)	-0.0026 (18)	0.0050 (15)	-0.0040 (17)
<b>C4A</b>	0.0213 (19)	0.021 (2)	0.0166 (17)	0.0018 (16)	-0.0002 (14)	-0.0004 (14)
<b>C4B</b>	0.0129 (17)	0.020 (2)	0.0208 (18)	0.0011 (15)	-0.0007 (13)	0.0015 (14)
<b>C4C</b>	0.0212 (19)	0.023 (2)	0.0169 (17)	-0.0029 (16)	0.0006 (14)	0.0029 (15)
<b>C4D</b>	0.0162 (18)	0.023 (2)	0.0198 (18)	-0.0035 (16)	0.0013 (14)	-0.0038 (15)
<b>C5A</b>	0.0177 (19)	0.018 (2)	0.0172 (18)	-0.0009 (17)	0.0006 (14)	0.0054 (15)
<b>C5B</b>	0.0198 (19)	0.018 (2)	0.0189 (18)	-0.0011 (17)	-0.0032 (15)	0.0063 (16)

<b>C5C</b>	0.018 (2)	0.017 (2)	0.024 (2)	0.0004 (17)	-0.0004 (15)	0.0035 (16)
<b>C5D</b>	0.022 (2)	0.025 (3)	0.0181 (18)	0.0029 (18)	0.0032 (15)	-0.0048 (16)
<b>C6A</b>	0.019 (2)	0.029 (3)	0.0210 (19)	-0.0043 (18)	-0.0053 (15)	-0.0014 (17)
<b>C6B</b>	0.0207 (19)	0.029 (2)	0.0195 (18)	-0.0005 (18)	-0.0038 (14)	0.0012 (17)
<b>C6C</b>	0.023 (2)	0.025 (2)	0.0165 (18)	0.0025 (18)	0.0001 (15)	-0.0006 (15)
<b>C6D</b>	0.027 (2)	0.027 (3)	0.032 (2)	-0.0029 (19)	0.0056 (17)	-0.0129 (18)
<b>C7A</b>	0.023 (2)	0.027 (2)	0.0208 (18)	-0.0020 (18)	-0.0027 (15)	-0.0057 (16)
<b>C7B</b>	0.021 (2)	0.025 (2)	0.023 (2)	-0.0021 (18)	-0.0055 (15)	0.0016 (17)
<b>C7C</b>	0.024 (2)	0.022 (2)	0.026 (2)	-0.0001 (18)	0.0067 (17)	0.0005 (17)
<b>C7D</b>	0.020 (2)	0.024 (2)	0.032 (2)	-0.0043 (18)	0.0024 (16)	-0.0079 (18)
<b>C8A</b>	0.0208 (19)	0.016 (2)	0.0223 (18)	-0.0015 (16)	0.0006 (14)	0.0038 (15)
<b>C8B</b>	0.0188 (19)	0.017 (2)	0.0257 (19)	0.0007 (16)	0.0000 (14)	0.0018 (15)
<b>C8C</b>	0.027 (2)	0.027 (3)	0.034 (2)	-0.0048 (19)	0.0066 (18)	-0.0056 (18)
<b>C8D</b>	0.0179 (18)	0.024 (2)	0.022 (2)	0.0035 (17)	0.0031 (15)	-0.0029 (16)
<b>C9A</b>	0.0151 (18)	0.023 (2)	0.0227 (19)	-0.0023 (17)	-0.0020 (14)	0.0033 (16)
<b>C9B</b>	0.034 (2)	0.022 (2)	0.0189 (19)	-0.0034 (19)	-0.0029 (16)	-0.0010 (16)
<b>C9C</b>	0.030 (2)	0.033 (3)	0.037 (2)	0.000 (2)	0.0079 (19)	-0.016 (2)
<b>C9D</b>	0.020 (2)	0.020 (2)	0.0195 (18)	0.0007 (17)	0.0026 (14)	-0.0016 (15)
<b>C10A</b>	0.0201 (19)	0.021 (2)	0.0211 (18)	-0.0014 (17)	-0.0020 (14)	0.0021 (16)
<b>C10B</b>	0.022 (2)	0.023 (2)	0.0220 (19)	-0.0051 (17)	-0.0050 (15)	0.0030 (17)
<b>C10C</b>	0.024 (2)	0.028 (3)	0.031 (2)	0.002 (2)	0.0084 (17)	-0.0059 (19)
<b>C10D</b>	0.0163 (19)	0.019 (2)	0.0165 (18)	-0.0013 (17)	-0.0001 (14)	0.0016 (16)
<b>O4A</b>	0.0401 (18)	0.0261 (17)	0.0278 (15)	0.0024 (15)	0.0005 (12)	0.0019 (13)
<b>O4C</b>	0.053 (3)	0.080 (5)	0.248 (9)	0.013 (3)	-0.031 (4)	-0.096 (5)
<b>Cu1</b>	0.0149 (2)	0.0246 (3)	0.01552 (19)	0.0004 (2)	-0.00199 (14)	0.00394 (16)
<b>Cu2</b>	0.0177 (2)	0.0291 (3)	0.0171 (2)	-0.0029 (2)	0.00290 (15)	0.00265 (18)
<b>N1A</b>	0.0246 (17)	0.021 (2)	0.0249 (17)	-0.0074 (15)	-0.0086 (13)	0.0064 (14)
<b>N1B</b>	0.0156 (15)	0.025 (2)	0.0244 (16)	-0.0063 (15)	-0.0025 (12)	0.0091 (15)
<b>N1C</b>	0.0276 (18)	0.028 (2)	0.0272 (17)	0.0079 (17)	0.0089 (13)	0.0090 (16)
<b>N1D</b>	0.0282 (18)	0.022 (2)	0.0293 (17)	0.0061 (16)	0.0099 (14)	0.0045 (15)
<b>N2A</b>	0.0163 (16)	0.0220 (19)	0.0259 (16)	-0.0016 (14)	-0.0036 (13)	0.0065 (14)
<b>N2B</b>	0.0145 (15)	0.026 (2)	0.0277 (17)	0.0020 (14)	-0.0038 (13)	0.0106 (14)

<b>N2C</b>	0.0222 (18)	0.025 (2)	0.0242 (17)	0.0020 (15)	0.0043 (13)	0.0064 (14)
<b>N2D</b>	0.0194 (17)	0.0227 (19)	0.0239 (16)	-0.0031 (14)	0.0059 (13)	0.0030 (14)
<b>N3A</b>	0.0210 (18)	0.028 (2)	0.0279 (17)	-0.0002 (15)	0.0007 (14)	-0.0058 (15)
<b>N3B</b>	0.023 (2)	0.041 (3)	0.047 (2)	0.0073 (19)	-0.0039 (16)	-0.014 (2)
<b>N3C</b>	0.038 (3)	0.063 (4)	0.057 (3)	-0.022 (3)	0.014 (2)	-0.028 (3)
<b>N3D</b>	0.026 (2)	0.069 (4)	0.067 (3)	-0.021 (2)	0.013 (2)	-0.045 (3)
<b>C11</b>	0.048 (3)	0.028 (3)	0.040 (3)	-0.007 (2)	0.010 (2)	-0.012 (2)
<b>C12</b>	0.072 (5)	0.062 (5)	0.121 (7)	0.000 (4)	-0.041 (5)	0.008 (5)
<b>S1A</b>	0.0163 (4)	0.0241 (6)	0.0186 (4)	-0.0006 (4)	-0.0021 (3)	0.0052 (4)
<b>S1B</b>	0.0155 (4)	0.0228 (5)	0.0188 (4)	0.0000 (4)	-0.0015 (3)	0.0063 (4)
<b>S1C</b>	0.0182 (4)	0.0273 (6)	0.0190 (4)	-0.0001 (4)	0.0006 (3)	0.0051 (4)
<b>S1D</b>	0.0143 (4)	0.0256 (6)	0.0185 (4)	-0.0021 (4)	0.0006 (3)	-0.0005 (4)
<b>O1A</b>	0.0287 (16)	0.0236 (16)	0.0229 (14)	-0.0106 (13)	-0.0096 (11)	0.0076 (12)
<b>O1B</b>	0.0189 (14)	0.0254 (17)	0.0247 (13)	-0.0068 (12)	-0.0027 (11)	0.0092 (12)
<b>O1C</b>	0.0290 (16)	0.0257 (17)	0.0295 (15)	0.0084 (13)	0.0109 (12)	0.0089 (12)
<b>O1D</b>	0.0310 (17)	0.0236 (17)	0.0305 (15)	0.0087 (13)	0.0110 (12)	0.0045 (12)
<b>O2A</b>	0.0186 (15)	0.032 (2)	0.0268 (15)	-0.0041 (13)	-0.0009 (12)	0.0129 (13)
<b>O2B</b>	0.0249 (15)	0.0309 (18)	0.0213 (14)	0.0034 (13)	0.0015 (11)	-0.0030 (12)
<b>O2C</b>	0.0226 (16)	0.039 (2)	0.0341 (17)	0.0059 (15)	0.0017 (13)	0.0145 (15)
<b>O2D</b>	0.0243 (15)	0.039 (2)	0.0243 (15)	-0.0049 (14)	-0.0038 (12)	-0.0094 (13)
<b>O3A</b>	0.0253 (16)	0.041 (2)	0.0205 (14)	0.0025 (15)	-0.0002 (11)	-0.0008 (13)
<b>O3B</b>	0.0220 (15)	0.0269 (18)	0.0297 (17)	-0.0025 (14)	0.0013 (12)	0.0134 (13)
<b>O3C</b>	0.0300 (17)	0.037 (2)	0.0242 (14)	-0.0060 (15)	-0.0004 (12)	-0.0025 (13)
<b>O3D</b>	0.0190 (15)	0.035 (2)	0.0274 (15)	0.0018 (14)	0.0015 (12)	0.0070 (14)
<b>O1W</b>	0.039 (2)	0.046 (2)	0.0289 (17)	0.0023 (17)	0.0026 (14)	0.0036 (15)
<b>O2W</b>	0.0338 (19)	0.047 (2)	0.0332 (18)	-0.0055 (17)	-0.0033 (14)	0.0069 (16)
<b>O3W</b>	0.083 (4)	0.050 (3)	0.087 (3)	0.013 (3)	0.022 (3)	0.003 (3)
<b>O4W</b>	0.048 (3)	0.077 (3)	0.048 (2)	0.025 (2)	0.0158 (19)	0.021 (2)
<b>O5W</b>	0.040 (2)	0.060 (3)	0.0322 (18)	0.0073 (19)	0.0072 (15)	0.0111 (17)

**Tableau 2.** Les distances interatomique (Å) :

<b>Atome1-Atome2</b>	<b>Distances</b>	<b>Atome1-Atome2</b>	<b>Distances</b>
<b>C1A—C2A</b>	1.481 (6)	<b>C8B—C9B</b>	1.402 (6)
<b>C1A—H1A1</b>	0.9600	<b>C8C—N3C</b>	1.378 (6)
<b>C1A—H1A2</b>	0.9600	<b>C8C—C9C</b>	1.410 (6)
<b>C1A—H1A3</b>	0.9600	<b>C8D—C9D</b>	1.373 (6)
<b>C1B—C2B</b>	1.476 (6)	<b>C8D—H8D</b>	0.9300
<b>C1B—H1B1</b>	0.9600	<b>C9A—C10A</b>	1.384 (6)
<b>C1B—H1B2</b>	0.9600	<b>C9A—H9A</b>	0.9300
<b>C1B—H1B3</b>	0.9600	<b>C9B—C10B</b>	1.358 (7)
<b>C1C—C2C</b>	1.488 (6)	<b>C9B—H9B</b>	0.9300
<b>C1C—H1C1</b>	0.9600	<b>C9C—C10C</b>	1.369 (7)
<b>C1C—H1C2</b>	0.9600	<b>C9C—H9C</b>	0.9300
<b>C1C—H1C3</b>	0.9600	<b>C9D—C10D</b>	1.391 (6)
<b>C1D—C2D</b>	1.486 (7)	<b>C9D—H9D</b>	0.9300
<b>C1D—H1D1</b>	0.9600	<b>C10A—H10A</b>	0.9300
<b>C1D—H1D2</b>	0.9600	<b>C10B—H10B</b>	0.9300
<b>C1D—H1D3</b>	0.9600	<b>C10C—H10C</b>	0.9300
<b>C2A—C3A</b>	1.339 (6)	<b>C10D—S1D</b>	1.755 (4)
<b>C2A—O1A</b>	1.363 (5)	<b>O4A—C11</b>	1.411 (6)
<b>C2B—C3B</b>	1.348 (6)	<b>O4A—Cu1</b>	2.413 (4)
<b>C2B—O1B</b>	1.354 (5)	<b>O4C—C12</b>	1.263 (10)
<b>C2C—C3C</b>	1.336 (6)	<b>O4C—Cu2</b>	2.321 (6)
<b>C2C—O1C</b>	1.348 (5)	<b>Cu1—O2W</b>	1.987 (3)
<b>C2D—C3D</b>	1.340 (7)	<b>Cu1—O1W</b>	1.991 (3)
<b>C2D—O1D</b>	1.350 (5)	<b>Cu1—N1A</b>	2.029 (3)
<b>C3A—C4A</b>	1.422 (6)	<b>Cu1—N1B</b>	2.038 (3)
<b>C3A—H3A</b>	0.9300	<b>Cu1—O3W</b>	2.427 (6)
<b>C3B—C4B</b>	1.427 (5)	<b>Cu2—O5W</b>	1.969 (4)
<b>C3B—H3B</b>	0.9300	<b>Cu2—O4W</b>	2.001 (4)

<b>C3C—C4C</b>	1.434 (6)	<b>Cu2—N1D</b>	2.026 (4)
<b>C3C—H3C</b>	0.9300	<b>Cu2—N1C</b>	2.034 (4)
<b>C3D—C4D</b>	1.437 (6)	<b>N1A—O1A</b>	1.411 (5)
<b>C3D—H3D</b>	0.9300	<b>N1B—O1B</b>	1.419 (4)
<b>C4A—N1A</b>	1.332 (5)	<b>N1C—O1C</b>	1.419 (5)
<b>C4A—N2A</b>	1.366 (6)	<b>N1D—O1D</b>	1.421 (5)
<b>C4B—N1B</b>	1.336 (5)	<b>N2A—S1A</b>	1.570 (3)
<b>C4B—N2B</b>	1.367 (5)	<b>N2B—S1B</b>	1.573 (3)
<b>C4C—N1C</b>	1.324 (5)	<b>N2C—S1C</b>	1.583 (4)
<b>C4C—N2C</b>	1.371 (6)	<b>N2D—S1D</b>	1.573 (3)
<b>C4D—N1D</b>	1.332 (5)	<b>N3A—H3A1</b>	0.8600
<b>C4D—N2D</b>	1.355 (6)	<b>N3A—H3A2</b>	0.8600
<b>C5A—C6A</b>	1.394 (6)	<b>N3B—H3B1</b>	0.8600
<b>C5A—C10A</b>	1.397 (6)	<b>N3B—H3B2</b>	0.8600
<b>C5A—S1A</b>	1.760 (4)	<b>N3C—H3C1</b>	0.8600
<b>C5B—C6B</b>	1.385 (5)	<b>N3C—H3C2</b>	0.8600
<b>C5B—C10B</b>	1.393 (6)	<b>N3D—H3D1</b>	0.8600
<b>C5B—S1B</b>	1.760 (4)	<b>N3D—H3D2</b>	0.8600
<b>C5C—C6C</b>	1.379 (6)	<b>C11—H11A</b>	0.9600
<b>C5C—C10C</b>	1.385 (7)	<b>C11—H11B</b>	0.9600
<b>C5C—S1C</b>	1.765 (4)	<b>C11—H11C</b>	0.9600
<b>C5D—C6D</b>	1.369 (6)	<b>C12—H12A</b>	0.9600
<b>C5D—C10D</b>	1.401 (6)	<b>C12—H12B</b>	0.9600
<b>C5D—H5D</b>	0.9300	<b>C12—H12C</b>	0.9600
<b>C6A—C7A</b>	1.378 (6)	<b>S1A—O3A</b>	1.447 (3)
<b>C6A—H6A</b>	0.9300	<b>S1A—O2A</b>	1.457 (4)
<b>C6B—C7B</b>	1.380 (6)	<b>S1B—O3B</b>	1.452 (3)
<b>C6B—H6B</b>	0.9300	<b>S1B—O2B</b>	1.459 (3)
<b>C6C—C7C</b>	1.380 (6)	<b>S1C—O3C</b>	1.453 (3)
<b>C6C—H6C</b>	0.9300	<b>S1C—O2C</b>	1.460 (4)

<b>C6D—C7D</b>	1.398 (6)	<b>S1D—O3D</b>	1.445 (4)
<b>C6D—H6D</b>	0.9300	<b>S1D—O2D</b>	1.448 (3)
<b>C7A—C8A</b>	1.410 (6)	<b>O1W—H1W</b>	0.871 (19)
<b>C7A—H7A</b>	0.9300	<b>O1W—H2W</b>	0.87 (2)
<b>C7B—C8B</b>	1.405 (6)	<b>O2W—H3W</b>	0.88 (2)
<b>C7B—H7B</b>	0.9300	<b>O2W—H4W</b>	0.88 (2)
<b>C7C—C8C</b>	1.398 (6)	<b>O3W—H5W</b>	0.89 (2)
<b>C7C—H7C</b>	0.9300	<b>O3W—H6W</b>	0.88 (2)
<b>C7D—N3D</b>	1.368 (6)	<b>O4W—H7W</b>	0.87 (2)
<b>C7D—C8D</b>	1.397 (6)	<b>O4W—H8W</b>	0.88 (2)
<b>C8A—N3A</b>	1.375 (6)	<b>O5W—H9W</b>	0.89 (2)
<b>C8A—C9A</b>	1.407 (6)	<b>O5W—H10W</b>	0.89 (2)
<b>C8B—N3B</b>	1.369 (6)		

**Tableau 3.** Les angles de liaisons (°) :

<b>Atome1-Atome2-Atome3</b>	<b>Angles</b>	<b>Atome1-Atome2-Atome3</b>	<b>Angles</b>
<b>C2A—C1A—H1A1</b>	109.5	<b>C9A—C10A—H10A</b>	120.1
<b>C2A—C1A—H1A2</b>	109.5	<b>C5A—C10A—H10A</b>	120.1
<b>H1A1—C1A—H1A2</b>	109.5	<b>C9B—C10B—C5B</b>	120.8 (4)
<b>C2A—C1A—H1A3</b>	109.5	<b>C9B—C10B—H10B</b>	119.6
<b>H1A1—C1A—H1A3</b>	109.5	<b>C5B—C10B—H10B</b>	119.6
<b>H1A2—C1A—H1A3</b>	109.5	<b>C9C—C10C—C5C</b>	120.2 (4)
<b>C2B—C1B—H1B1</b>	109.5	<b>C9C—C10C—H10C</b>	119.9
<b>C2B—C1B—H1B2</b>	109.5	<b>C5C—C10C—H10C</b>	119.9
<b>H1B1—C1B—H1B2</b>	109.5	<b>C9D—C10D—C5D</b>	119.1 (4)
<b>C2B—C1B—H1B3</b>	109.5	<b>C9D—C10D—S1D</b>	121.8 (3)
<b>H1B1—C1B—H1B3</b>	109.5	<b>C5D—C10D—S1D</b>	119.0 (3)
<b>H1B2—C1B—H1B3</b>	109.5	<b>C11—O4A—Cu1</b>	125.8 (3)
<b>C2C—C1C—H1C1</b>	109.5	<b>C12—O4C—Cu2</b>	142.6 (7)
<b>C2C—C1C—H1C2</b>	109.5	<b>O2W—Cu1—O1W</b>	179.0 (2)

H1C1—C1C—H1C2	109.5	O2W—Cu1—N1A	90.56 (15)
C2C—C1C—H1C3	109.5	O1W—Cu1—N1A	89.95 (15)
H1C1—C1C—H1C3	109.5	O2W—Cu1—N1B	89.81 (14)
H1C2—C1C—H1C3	109.5	O1W—Cu1—N1B	89.68 (14)
C2D—C1D—H1D1	109.5	N1A—Cu1—N1B	179.2 (2)
C2D—C1D—H1D2	109.5	O2W—Cu1—O4A	94.71 (15)
H1D1—C1D—H1D2	109.5	O1W—Cu1—O4A	84.49 (16)
C2D—C1D—H1D3	109.5	N1A—Cu1—O4A	87.36 (15)
H1D1—C1D—H1D3	109.5	N1B—Cu1—O4A	93.33 (15)
H1D2—C1D—H1D3	109.5	O2W—Cu1—O3W	86.06 (19)
C3A—C2A—O1A	109.7 (4)	O1W—Cu1—O3W	94.79 (19)
C3A—C2A—C1A	135.7 (4)	N1A—Cu1—O3W	87.7 (2)
O1A—C2A—C1A	114.6 (4)	N1B—Cu1—O3W	91.6 (2)
C3B—C2B—O1B	110.3 (4)	O4A—Cu1—O3W	175.04 (17)
C3B—C2B—C1B	133.5 (4)	O5W—Cu2—O4W	178.7 (2)
O1B—C2B—C1B	116.2 (4)	O5W—Cu2—N1D	89.02 (15)
C3C—C2C—O1C	111.1 (4)	O4W—Cu2—N1D	89.82 (16)
C3C—C2C—C1C	134.6 (4)	O5W—Cu2—N1C	89.91 (16)
O1C—C2C—C1C	114.3 (4)	O4W—Cu2—N1C	91.21 (16)
C3D—C2D—O1D	110.2 (4)	N1D—Cu2—N1C	176.5 (2)
C3D—C2D—C1D	134.6 (4)	O5W—Cu2—O4C	91.6 (3)
O1D—C2D—C1D	115.2 (4)	O4W—Cu2—O4C	89.1 (3)
C2A—C3A—C4A	106.6 (3)	N1D—Cu2—O4C	96.7 (2)
C2A—C3A—H3A	126.7	N1C—Cu2—O4C	86.6 (2)
C4A—C3A—H3A	126.7	C4A—N1A—O1A	107.0 (3)
C2B—C3B—C4B	105.8 (3)	C4A—N1A—Cu1	138.3 (3)
C2B—C3B—H3B	127.1	O1A—N1A—Cu1	114.4 (2)
C4B—C3B—H3B	127.1	C4B—N1B—O1B	106.5 (3)
C2C—C3C—C4C	105.2 (4)	C4B—N1B—Cu1	138.2 (3)
C2C—C3C—H3C	127.4	O1B—N1B—Cu1	114.7 (2)

<b>C4C—C3C—H3C</b>	127.4	<b>C4C—N1C—O1C</b>	106.6 (3)
<b>C2D—C3D—C4D</b>	106.3 (4)	<b>C4C—N1C—Cu2</b>	138.1 (3)
<b>C2D—C3D—H3D</b>	126.8	<b>O1C—N1C—Cu2</b>	112.9 (2)
<b>C4D—C3D—H3D</b>	126.8	<b>C4D—N1D—O1D</b>	106.9 (3)
<b>N1A—C4A—N2A</b>	117.4 (4)	<b>C4D—N1D—Cu2</b>	138.0 (3)
<b>N1A—C4A—C3A</b>	109.1 (4)	<b>O1D—N1D—Cu2</b>	114.6 (2)
<b>N2A—C4A—C3A</b>	133.5 (4)	<b>C4A—N2A—S1A</b>	118.8 (3)
<b>N1B—C4B—N2B</b>	117.6 (3)	<b>C4B—N2B—S1B</b>	117.6 (3)
<b>N1B—C4B—C3B</b>	109.6 (4)	<b>C4C—N2C—S1C</b>	118.1 (3)
<b>N2B—C4B—C3B</b>	132.8 (4)	<b>C4D—N2D—S1D</b>	119.1 (3)
<b>N1C—C4C—N2C</b>	117.5 (4)	<b>C8A—N3A—H3A1</b>	120.0
<b>N1C—C4C—C3C</b>	109.7 (4)	<b>C8A—N3A—H3A2</b>	120.0
<b>N2C—C4C—C3C</b>	132.8 (4)	<b>H3A1—N3A—H3A2</b>	120.0
<b>N1D—C4D—N2D</b>	118.0 (4)	<b>C8B—N3B—H3B1</b>	120.0
<b>N1D—C4D—C3D</b>	108.7 (4)	<b>C8B—N3B—H3B2</b>	120.0
<b>N2D—C4D—C3D</b>	133.3 (4)	<b>H3B1—N3B—H3B2</b>	120.0
<b>C6A—C5A—C10A</b>	120.0 (4)	<b>C8C—N3C—H3C1</b>	120.0
<b>C6A—C5A—S1A</b>	119.5 (3)	<b>C8C—N3C—H3C2</b>	120.0
<b>C10A—C5A—S1A</b>	120.5 (3)	<b>H3C1—N3C—H3C2</b>	120.0
<b>C6B—C5B—C10B</b>	119.2 (4)	<b>C7D—N3D—H3D1</b>	120.0
<b>C6B—C5B—S1B</b>	121.2 (3)	<b>C7D—N3D—H3D2</b>	120.0
<b>C10B—C5B—S1B</b>	119.6 (3)	<b>H3D1—N3D—H3D2</b>	120.0
<b>C6C—C5C—C10C</b>	120.5 (4)	<b>O4A—C11—H11A</b>	109.5
<b>C6C—C5C—S1C</b>	120.8 (4)	<b>O4A—C11—H11B</b>	109.5
<b>C10C—C5C—S1C</b>	118.7 (3)	<b>H11A—C11—H11B</b>	109.5
<b>C6D—C5D—C10D</b>	120.2 (4)	<b>O4A—C11—H11C</b>	109.5
<b>C6D—C5D—H5D</b>	119.9	<b>H11A—C11—H11C</b>	109.5
<b>C10D—C5D—H5D</b>	119.9	<b>H11B—C11—H11C</b>	109.5
<b>C7A—C6A—C5A</b>	120.1 (4)	<b>O4C—C12—H12A</b>	109.5
<b>C7A—C6A—H6A</b>	119.9	<b>O4C—C12—H12B</b>	109.5

<b>C5A—C6A—H6A</b>	119.9	<b>H12A—C12—H12B</b>	109.5
<b>C7B—C6B—C5B</b>	120.5 (4)	<b>O4C—C12—H12C</b>	109.5
<b>C7B—C6B—H6B</b>	119.8	<b>H12A—C12—H12C</b>	109.5
<b>C5B—C6B—H6B</b>	119.8	<b>H12B—C12—H12C</b>	109.5
<b>C5C—C6C—C7C</b>	120.0 (4)	<b>O3A—S1A—O2A</b>	114.3 (2)
<b>C5C—C6C—H6C</b>	120.0	<b>O3A—S1A—N2A</b>	114.1 (2)
<b>C7C—C6C—H6C</b>	120.0	<b>O2A—S1A—N2A</b>	106.26 (19)
<b>C5D—C6D—C7D</b>	121.2 (4)	<b>O3A—S1A—C5A</b>	106.3 (2)
<b>C5D—C6D—H6D</b>	119.4	<b>O2A—S1A—C5A</b>	106.6 (2)
<b>C7D—C6D—H6D</b>	119.4	<b>N2A—S1A—C5A</b>	108.92 (19)
<b>C6A—C7A—C8A</b>	121.1 (4)	<b>O3B—S1B—O2B</b>	114.37 (19)
<b>C6A—C7A—H7A</b>	119.5	<b>O3B—S1B—N2B</b>	106.14 (19)
<b>C8A—C7A—H7A</b>	119.5	<b>O2B—S1B—N2B</b>	114.0 (2)
<b>C6B—C7B—C8B</b>	120.3 (4)	<b>O3B—S1B—C5B</b>	107.8 (2)
<b>C6B—C7B—H7B</b>	119.8	<b>O2B—S1B—C5B</b>	106.11 (19)
<b>C8B—C7B—H7B</b>	119.8	<b>N2B—S1B—C5B</b>	108.20 (19)
<b>C6C—C7C—C8C</b>	120.3 (4)	<b>O3C—S1C—O2C</b>	115.5 (2)
<b>C6C—C7C—H7C</b>	119.8	<b>O3C—S1C—N2C</b>	113.6 (2)
<b>C8C—C7C—H7C</b>	119.8	<b>O2C—S1C—N2C</b>	105.6 (2)
<b>N3D—C7D—C8D</b>	120.3 (4)	<b>O3C—S1C—C5C</b>	106.5 (2)
<b>N3D—C7D—C6D</b>	121.5 (4)	<b>O2C—S1C—C5C</b>	106.5 (2)
<b>C8D—C7D—C6D</b>	118.1 (4)	<b>N2C—S1C—C5C</b>	108.8 (2)
<b>N3A—C8A—C9A</b>	120.8 (4)	<b>O3D—S1D—O2D</b>	115.60 (19)
<b>N3A—C8A—C7A</b>	121.2 (4)	<b>O3D—S1D—N2D</b>	106.14 (19)
<b>C9A—C8A—C7A</b>	117.9 (4)	<b>O2D—S1D—N2D</b>	113.3 (2)
<b>N3B—C8B—C9B</b>	121.3 (4)	<b>O3D—S1D—C10D</b>	106.8 (2)
<b>N3B—C8B—C7B</b>	120.5 (4)	<b>O2D—S1D—C10D</b>	105.86 (19)
<b>C9B—C8B—C7B</b>	118.2 (4)	<b>N2D—S1D—C10D</b>	108.86 (19)
<b>N3C—C8C—C7C</b>	121.6 (4)	<b>C2A—O1A—N1A</b>	107.7 (3)
<b>N3C—C8C—C9C</b>	119.6 (4)	<b>C2B—O1B—N1B</b>	107.9 (3)

<b>C7C—C8C—C9C</b>	118.7 (4)	<b>C2C—O1C—N1C</b>	107.5 (3)
<b>C9D—C8D—C7D</b>	121.1 (4)	<b>C2D—O1D—N1D</b>	107.8 (3)
<b>C9D—C8D—H8D</b>	119.4	<b>Cu1—O1W—H1W</b>	103 (4)
<b>C7D—C8D—H8D</b>	119.4	<b>Cu1—O1W—H2W</b>	111 (4)
<b>C10A—C9A—C8A</b>	121.1 (4)	<b>H1W—O1W—H2W</b>	114 (3)
<b>C10A—C9A—H9A</b>	119.5	<b>Cu1—O2W—H3W</b>	118 (4)
<b>C8A—C9A—H9A</b>	119.5	<b>Cu1—O2W—H4W</b>	106 (4)
<b>C10B—C9B—C8B</b>	120.9 (4)	<b>H3W—O2W—H4W</b>	112 (3)
<b>C10B—C9B—H9B</b>	119.5	<b>Cu1—O3W—H5W</b>	100 (5)
<b>C8B—C9B—H9B</b>	119.5	<b>Cu1—O3W—H6W</b>	145 (6)
<b>C10C—C9C—C8C</b>	120.2 (4)	<b>H5W—O3W—H6W</b>	108 (3)
<b>C10C—C9C—H9C</b>	119.9	<b>Cu2—O4W—H7W</b>	122 (5)
<b>C8C—C9C—H9C</b>	119.9	<b>Cu2—O4W—H8W</b>	107 (5)
<b>C8D—C9D—C10D</b>	120.3 (4)	<b>H7W—O4W—H8W</b>	112 (3)
<b>C8D—C9D—H9D</b>	119.9	<b>Cu2—O5W—H9W</b>	117 (4)
<b>C10D—C9D—H9D</b>	119.9	<b>Cu2—O5W—H10W</b>	120 (4)
<b>C9A—C10A—C5A</b>	119.8 (4)	<b>H9W—O5W—H10W</b>	106 (3)

**Tableau 4.** Les angles de torsion (°) :

<b>Atome1-Atome2-Atome3- Atome4</b>	<b>Angles</b>	<b>Atome1-Atome2-Atome3- Atome4</b>	<b>Angles</b>
<b>O1A—C2A—C3A—C4A</b>	-0.6 (5)	<b>N2C—C4C—N1C—Cu2</b>	21.1 (7)
<b>C1A—C2A—C3A—C4A</b>	178.5 (5)	<b>C3C—C4C—N1C—Cu2</b>	-159.6 (4)
<b>O1B—C2B—C3B—C4B</b>	0.0 (5)	<b>N2D—C4D—N1D—O1D</b>	178.0 (3)
<b>C1B—C2B—C3B—C4B</b>	-179.1 (5)	<b>C3D—C4D—N1D—O1D</b>	-1.1 (4)
<b>O1C—C2C—C3C—C4C</b>	0.7 (5)	<b>N2D—C4D—N1D—Cu2</b>	-11.2 (7)
<b>C1C—C2C—C3C—C4C</b>	-179.1 (5)	<b>C3D—C4D—N1D—Cu2</b>	169.7 (4)
<b>O1D—C2D—C3D—C4D</b>	-0.7 (5)	<b>N1A—C4A—N2A—S1A</b>	-179.1 (3)
<b>C1D—C2D—C3D—C4D</b>	179.8 (5)	<b>C3A—C4A—N2A—S1A</b>	0.4 (6)

<b>C2A—C3A—C4A—N1A</b>	0.8 (5)	<b>N1B—C4B—N2B—S1B</b>	178.1 (3)
<b>C2A—C3A—C4A—N2A</b>	-178.7 (4)	<b>C3B—C4B—N2B—S1B</b>	0.2 (6)
<b>C2B—C3B—C4B—N1B</b>	-0.4 (5)	<b>N1C—C4C—N2C—S1C</b>	-174.0 (3)
<b>C2B—C3B—C4B—N2B</b>	177.6 (4)	<b>C3C—C4C—N2C—S1C</b>	6.9 (6)
<b>C2C—C3C—C4C—N1C</b>	-0.7 (5)	<b>N1D—C4D—N2D—S1D</b>	171.0 (3)
<b>C2C—C3C—C4C—N2C</b>	178.5 (4)	<b>C3D—C4D—N2D—S1D</b>	-10.2 (6)
<b>C2D—C3D—C4D—N1D</b>	1.2 (5)	<b>C4A—N2A—S1A—O3A</b>	-54.7 (4)
<b>C2D—C3D—C4D—N2D</b>	-177.8 (4)	<b>C4A—N2A—S1A—O2A</b>	178.5 (3)
<b>C10A—C5A—C6A—C7A</b>	-0.3 (7)	<b>C4A—N2A—S1A—C5A</b>	64.0 (4)
<b>S1A—C5A—C6A—C7A</b>	179.0 (4)	<b>C6A—C5A—S1A—O3A</b>	176.9 (4)
<b>C10B—C5B—C6B—C7B</b>	0.1 (7)	<b>C10A—C5A—S1A—O3A</b>	-3.9 (4)
<b>S1B—C5B—C6B—C7B</b>	177.8 (4)	<b>C6A—C5A—S1A—O2A</b>	-60.8 (4)
<b>C10C—C5C—C6C—C7C</b>	-1.7 (7)	<b>C10A—C5A—S1A—O2A</b>	118.4 (4)
<b>S1C—C5C—C6C—C7C</b>	176.4 (4)	<b>C6A—C5A—S1A—N2A</b>	53.5 (4)
<b>C10D—C5D—C6D—C7D</b>	-1.8 (7)	<b>C10A—C5A—S1A—N2A</b>	-127.3 (4)
<b>C5A—C6A—C7A—C8A</b>	-0.1 (7)	<b>C4B—N2B—S1B—O3B</b>	-178.2 (3)
<b>C5B—C6B—C7B—C8B</b>	0.5 (7)	<b>C4B—N2B—S1B—O2B</b>	55.0 (4)
<b>C5C—C6C—C7C—C8C</b>	-0.1 (7)	<b>C4B—N2B—S1B—C5B</b>	-62.8 (4)
<b>C5D—C6D—C7D—N3D</b>	-176.4 (5)	<b>C6B—C5B—S1B—O3B</b>	-114.3 (4)
<b>C5D—C6D—C7D—C8D</b>	1.1 (7)	<b>C10B—C5B—S1B—O3B</b>	63.5 (4)
<b>C6A—C7A—C8A—N3A</b>	176.1 (4)	<b>C6B—C5B—S1B—O2B</b>	8.6 (4)
<b>C6A—C7A—C8A—C9A</b>	-0.6 (7)	<b>C10B—C5B—S1B—O2B</b>	-173.6 (4)
<b>C6B—C7B—C8B—N3B</b>	179.2 (4)	<b>C6B—C5B—S1B—N2B</b>	131.3 (4)
<b>C6B—C7B—C8B—C9B</b>	0.0 (7)	<b>C10B—C5B—S1B—N2B</b>	-50.9 (4)
<b>C6C—C7C—C8C—N3C</b>	-176.4 (5)	<b>C4C—N2C—S1C—O3C</b>	46.7 (4)
<b>C6C—C7C—C8C—C9C</b>	1.8 (7)	<b>C4C—N2C—S1C—O2C</b>	174.3 (3)
<b>N3D—C7D—C8D—C9D</b>	178.0 (5)	<b>C4C—N2C—S1C—C5C</b>	-71.8 (4)
<b>C6D—C7D—C8D—C9D</b>	0.5 (7)	<b>C6C—C5C—S1C—O3C</b>	6.2 (4)
<b>N3A—C8A—C9A—C10A</b>	-175.0 (4)	<b>C10C—C5C—S1C—O3C</b>	-175.7 (4)
<b>C7A—C8A—C9A—C10A</b>	1.8 (6)	<b>C6C—C5C—S1C—O2C</b>	-117.6 (4)

<b>N3B—C8B—C9B—C10B</b>	179.7 (4)	<b>C10C—C5C—S1C—O2C</b>	60.5 (4)
<b>C7B—C8B—C9B—C10B</b>	-1.2 (7)	<b>C6C—C5C—S1C—N2C</b>	129.0 (4)
<b>N3C—C8C—C9C—C10C</b>	176.3 (5)	<b>C10C—C5C—S1C—N2C</b>	-52.9 (5)
<b>C7C—C8C—C9C—C10C</b>	-1.9 (8)	<b>C4D—N2D—S1D—O3D</b>	-173.3 (3)
<b>C7D—C8D—C9D—C10D</b>	-1.3 (7)	<b>C4D—N2D—S1D—O2D</b>	-45.4 (4)
<b>C8A—C9A—C10A—C5A</b>	-2.2 (7)	<b>C4D—N2D—S1D—C10D</b>	72.1 (4)
<b>C6A—C5A—C10A—C9A</b>	1.4 (7)	<b>C9D—C10D—S1D—O3D</b>	118.5 (4)
<b>S1A—C5A—C10A—C9A</b>	-177.8 (3)	<b>C5D—C10D—S1D—O3D</b>	-57.4 (4)
<b>C8B—C9B—C10B—C5B</b>	1.8 (7)	<b>C9D—C10D—S1D—O2D</b>	-5.1 (4)
<b>C6B—C5B—C10B—C9B</b>	-1.2 (7)	<b>C5D—C10D—S1D—O2D</b>	178.9 (4)
<b>S1B—C5B—C10B—C9B</b>	-179.0 (4)	<b>C9D—C10D—S1D—N2D</b>	-127.3 (4)
<b>C8C—C9C—C10C—C5C</b>	0.3 (8)	<b>C5D—C10D—S1D—N2D</b>	56.7 (4)
<b>C6C—C5C—C10C—C9C</b>	1.6 (8)	<b>C3A—C2A—O1A—N1A</b>	0.2 (5)
<b>S1C—C5C—C10C—C9C</b>	-176.6 (4)	<b>C1A—C2A—O1A—N1A</b>	-179.1 (4)
<b>C8D—C9D—C10D—C5D</b>	0.6 (7)	<b>C4A—N1A—O1A—C2A</b>	0.3 (5)
<b>C8D—C9D—C10D—S1D</b>	-175.4 (3)	<b>Cu1—N1A—O1A—C2A</b>	-174.4 (3)
<b>C6D—C5D—C10D—C9D</b>	1.0 (7)	<b>C3B—C2B—O1B—N1B</b>	0.3 (5)
<b>C6D—C5D—C10D—S1D</b>	177.1 (4)	<b>C1B—C2B—O1B—N1B</b>	179.6 (4)
<b>N2A—C4A—N1A—O1A</b>	178.9 (3)	<b>C4B—N1B—O1B—C2B</b>	-0.6 (4)
<b>C3A—C4A—N1A—O1A</b>	-0.7 (5)	<b>Cu1—N1B—O1B—C2B</b>	172.1 (3)
<b>N2A—C4A—N1A—Cu1</b>	-8.3 (7)	<b>C3C—C2C—O1C—N1C</b>	-0.5 (5)
<b>C3A—C4A—N1A—Cu1</b>	172.1 (4)	<b>C1C—C2C—O1C—N1C</b>	179.4 (4)
<b>N2B—C4B—N1B—O1B</b>	-177.8 (3)	<b>C4C—N1C—O1C—C2C</b>	0.0 (5)
<b>C3B—C4B—N1B—O1B</b>	0.6 (4)	<b>Cu2—N1C—O1C—C2C</b>	165.7 (3)
<b>N2B—C4B—N1B—Cu1</b>	12.3 (7)	<b>C3D—C2D—O1D—N1D</b>	0.0 (5)
<b>C3B—C4B—N1B—Cu1</b>	-169.3 (4)	<b>C1D—C2D—O1D—N1D</b>	179.6 (4)
<b>N2C—C4C—N1C—O1C</b>	-178.9 (3)	<b>C4D—N1D—O1D—C2D</b>	0.7 (4)
<b>C3C—C4C—N1C—O1C</b>	0.4 (5)	<b>Cu2—N1D—O1D—C2D</b>	-172.6 (3)

**Annexe D :****Tableau 1.** Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes :

<b>Atome</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b><math>U_{iso}^*/U_{eq}</math></b>
<b>C1</b>	0.1469 (5)	0.61415 (16)	0.7745 (2)	0.0341 (6)
<b>H1A</b>	0.0089	0.5856	0.7527	0.051*
<b>H1B</b>	0.2129	0.6352	0.7266	0.051*
<b>H1C</b>	0.1023	0.6527	0.8112	0.051*
<b>C2</b>	0.3264 (4)	0.56625 (13)	0.82547 (16)	0.0223 (4)
<b>C3</b>	0.3312 (4)	0.49380 (12)	0.84406 (14)	0.0198 (4)
<b>H3</b>	0.2125	0.4593	0.8275	0.024*
<b>C4</b>	0.5588 (4)	0.48166 (12)	0.89477 (13)	0.0167 (3)
<b>C5</b>	0.5723 (3)	0.31576 (11)	0.80599 (13)	0.0153 (3)
<b>C6</b>	0.3899 (4)	0.32532 (13)	0.73625 (14)	0.0205 (4)
<b>H6</b>	0.2475	0.3470	0.7456	0.025*
<b>C7</b>	0.4192 (4)	0.30275 (14)	0.65337 (14)	0.0236 (4)
<b>H7</b>	0.2960	0.3089	0.6075	0.028*
<b>C8</b>	0.6332 (4)	0.27065 (14)	0.63808 (14)	0.0224 (4)
<b>C10</b>	0.7857 (4)	0.28456 (16)	0.79079 (15)	0.0261 (5)
<b>H10</b>	0.9095	0.2787	0.8365	0.031*
<b>Ag1</b>	0.99251 (3)	0.57949 (2)	0.98850 (2)	0.02698 (7)
<b>N1</b>	0.6800 (3)	0.54417 (11)	0.90349 (13)	0.0212 (3)
<b>N2</b>	0.6626 (3)	0.41960 (10)	0.93258 (12)	0.0172 (3)
<b>N3</b>	0.6602 (5)	0.24582 (19)	0.55688 (16)	0.0464 (7)
<b>H3A</b>	0.7904	0.2247	0.5485	0.056*
<b>H3B</b>	0.5470	0.2514	0.5142	0.056*
<b>O1</b>	0.5329 (3)	0.59883 (10)	0.86073 (13)	0.0255 (3)
<b>O2</b>	0.2784 (2)	0.34744 (9)	0.91210 (10)	0.0186 (3)
<b>O3</b>	0.6601 (3)	0.29014 (10)	0.97175 (11)	0.0244 (3)
<b>S1</b>	0.53286 (8)	0.34189 (3)	0.91150 (3)	0.01518 (9)
<b>C9</b>	0.8145 (4)	0.26210 (15)	0.70776 (16)	0.0271 (5)
<b>H9</b>	0.9577	0.2409	0.6984	0.033*

**Tableau 5.** Les facteurs d'agitation thermique anisotropes :

Atome	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>C1</b>	0.0305 (12)	0.0261 (13)	0.0442 (15)	0.0076 (10)	0.0000 (10)	0.0067 (11)
<b>C2</b>	0.0225 (9)	0.0216 (11)	0.0227 (9)	0.0013 (8)	0.0030 (7)	-0.0024 (7)
<b>C3</b>	0.0169 (8)	0.0209 (10)	0.0207 (9)	-0.0012 (7)	-0.0007 (7)	-0.0034 (7)
<b>C4</b>	0.0166 (7)	0.0190 (9)	0.0148 (7)	-0.0011 (7)	0.0028 (6)	-0.0046 (6)
<b>C5</b>	0.0140 (7)	0.0147 (8)	0.0168 (8)	-0.0009 (6)	0.0011 (6)	-0.0030 (6)
<b>C6</b>	0.0201 (8)	0.0235 (10)	0.0175 (8)	0.0045 (7)	0.0012 (6)	-0.0027 (7)
<b>C7</b>	0.0244 (9)	0.0304 (12)	0.0155 (8)	0.0070 (8)	0.0009 (7)	-0.0027 (7)
<b>C8</b>	0.0220 (8)	0.0269 (11)	0.0190 (9)	-0.0022 (8)	0.0053 (7)	-0.0068 (8)
<b>C10</b>	0.0149 (8)	0.0402 (14)	0.0221 (10)	0.0030 (8)	-0.0013 (7)	-0.0114 (9)
<b>Ag1</b>	0.01765 (8)	0.03893 (13)	0.02352 (9)	-0.00756 (6)	0.00008 (6)	-0.01082 (7)
<b>N1</b>	0.0199 (7)	0.0172 (9)	0.0255 (9)	-0.0022 (6)	-0.0004 (6)	-0.0038 (7)
<b>N2</b>	0.0156 (7)	0.0182 (8)	0.0170 (7)	-0.0004 (6)	-0.0007 (5)	-0.0052 (6)
<b>N3</b>	0.0331 (11)	0.083 (2)	0.0238 (10)	0.0095 (13)	0.0071 (9)	-0.0224 (12)
<b>O1</b>	0.0249 (7)	0.0174 (8)	0.0329 (9)	-0.0011 (6)	0.0003 (6)	-0.0010 (6)
<b>O2</b>	0.0171 (6)	0.0217 (8)	0.0182 (6)	-0.0045 (5)	0.0061 (5)	-0.0032 (5)
<b>O3</b>	0.0297 (8)	0.0232 (8)	0.0189 (7)	0.0024 (6)	-0.0017 (6)	0.0031 (6)
<b>S1</b>	0.01590 (18)	0.0163 (2)	0.01293 (18)	-0.00144 (16)	0.00076 (14)	-0.00131 (15)
<b>C9</b>	0.0142 (8)	0.0377 (14)	0.0294 (11)	0.0001 (8)	0.0029 (7)	-0.0172 (10)

**Tableau 6.** Les distances interatomique (Å) :

Atome1-Atome2	Distances	Atome1-Atome2	Distances
<b>C1—C2</b>	1.481 (3)	<b>C7—H7</b>	0.9300
<b>C1—H1A</b>	0.9600	<b>C8—N3</b>	1.368 (3)
<b>C1—H1B</b>	0.9600	<b>C8—C9</b>	1.390 (3)
<b>C1—H1C</b>	0.9600	<b>C10—C9</b>	1.384 (3)
<b>C2—C3</b>	1.350 (3)	<b>C10—H10</b>	0.9300
<b>C2—O1</b>	1.357 (3)	<b>Ag1—N1</b>	2.1512 (18)
<b>C3—C4</b>	1.430 (3)	<b>Ag1—N2<sup>i</sup></b>	2.1549 (18)
<b>C3—H3</b>	0.9300	<b>Ag1—Ag1<sup>i</sup></b>	2.9169 (5)
<b>C4—N1</b>	1.327 (3)	<b>N1—O1</b>	1.403 (3)

C4—N2	1.367 (3)	N2—S1	1.6073 (18)
C5—C10	1.389 (3)	N2—Ag1 <sup>i</sup>	2.1549 (18)
C5—C6	1.397 (3)	N3—H3A	0.8600
C5—S1	1.750 (2)	N3—H3B	0.8600
C6—C7	1.383 (3)	O2—S1	1.4500 (15)
C6—H6	0.9300	O3—S1	1.4454 (17)
C7—C8	1.399 (3)	C9—H9	0.9300

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

**Tableau 7.** Les angles de liaisons (°) :

Atome1-Atome2-Atome3	Angles	Atome1-Atome2-Atome3	Angles
C2—C1—H1A	109.5	C9—C8—C7	118.6 (2)
C2—C1—H1B	109.5	C9—C10—C5	120.1 (2)
H1A—C1—H1B	109.5	C9—C10—H10	119.9
C2—C1—H1C	109.5	C5—C10—H10	119.9
H1A—C1—H1C	109.5	N1—Ag1—N2 <sup>i</sup>	162.27 (7)
H1B—C1—H1C	109.5	N1—Ag1—Ag1 <sup>i</sup>	77.59 (6)
C3—C2—O1	110.6 (2)	N2 <sup>i</sup> —Ag1—Ag1 <sup>i</sup>	85.99 (5)
C3—C2—C1	132.9 (2)	C4—N1—O1	107.19 (17)
O1—C2—C1	116.5 (2)	C4—N1—Ag1	133.54 (16)
C2—C3—C4	104.92 (19)	O1—N1—Ag1	117.39 (13)
C2—C3—H3	127.5	C4—N2—S1	118.95 (15)
C4—C3—H3	127.5	C4—N2—Ag1 <sup>i</sup>	122.53 (14)
N1—C4—N2	118.69 (18)	S1—N2—Ag1 <sup>i</sup>	118.34 (10)
N1—C4—C3	109.7 (2)	C8—N3—H3A	120.0
N2—C4—C3	131.6 (2)	C8—N3—H3B	120.0
C10—C5—C6	119.16 (19)	H3A—N3—H3B	120.0
C10—C5—S1	120.16 (15)	C2—O1—N1	107.53 (18)
C6—C5—S1	120.69 (15)	O3—S1—O2	116.55 (10)
C7—C6—C5	120.5 (2)	O3—S1—N2	105.72 (10)
C7—C6—H6	119.7	O2—S1—N2	111.42 (10)

C5—C6—H6	119.7	O3—S1—C5	107.96 (10)
C6—C7—C8	120.4 (2)	O2—S1—C5	106.67 (9)
C6—C7—H7	119.8	N2—S1—C5	108.25 (10)
C8—C7—H7	119.8	C10—C9—C8	121.2 (2)
N3—C8—C9	120.7 (2)	C10—C9—H9	119.4
N3—C8—C7	120.6 (2)	C8—C9—H9	119.4

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

**Tableau 5.** Les angles de torsion (°) :

Atome1-Atome2-Atome3- Atome4	Angles	Atome1-Atome2-Atome3- Atome4	Angles
O1—C2—C3—C4	0.1 (3)	C3—C2—O1—N1	0.8 (3)
C1—C2—C3—C4	178.8 (3)	C1—C2—O1—N1	-178.2 (2)
C2—C3—C4—N1	-1.0 (2)	C4—N1—O1—C2	-1.4 (2)
C2—C3—C4—N2	179.2 (2)	Ag1—N1—O1—C2	-167.91 (15)
C10—C5—C6—C7	1.3 (4)	C4—N2—S1—O3	-170.08 (16)
S1—C5—C6—C7	-178.20 (19)	Ag1 <sup>i</sup> —N2—S1—O3	14.67 (14)
C5—C6—C7—C8	-0.6 (4)	C4—N2—S1—O2	-42.55 (19)
C6—C7—C8—N3	177.6 (3)	Ag1 <sup>i</sup> —N2—S1—O2	142.20 (10)
C6—C7—C8—C9	0.0 (4)	C4—N2—S1—C5	74.44 (18)
C6—C5—C10—C9	-1.2 (4)	Ag1 <sup>i</sup> —N2—S1—C5	-100.81 (12)
S1—C5—C10—C9	178.3 (2)	C10—C5—S1—O3	-34.4 (2)
N2—C4—N1—O1	-178.75 (18)	C6—C5—S1—O3	145.06 (18)
C3—C4—N1—O1	1.5 (2)	C10—C5—S1—O2	-160.37 (19)
N2—C4—N1—Ag1	-15.3 (3)	C6—C5—S1—O2	19.1 (2)
C3—C4—N1—Ag1	164.88 (16)	C10—C5—S1—N2	79.6 (2)
N1—C4—N2—S1	-171.66 (16)	C6—C5—S1—N2	-100.93 (19)
C3—C4—N2—S1	8.1 (3)	C5—C10—C9—C8	0.5 (4)
N1—C4—N2—Ag1 <sup>i</sup>	3.4 (3)	N3—C8—C9—C10	-177.6 (3)
C3—C4—N2—Ag1 <sup>i</sup>	-176.89 (18)	C7—C8—C9—C10	0.1 (4)

*Symmetry code: (i)  $-x+2, -y+1, -z+2$ .*

**Annexe E :**

**Tableau 8.** Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes :

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
<b>Co1</b>	0.5000	0.0000	0.5000	0.02124 (10)
<b>S1</b>	0.90794 (5)	-0.32775 (4)	0.23417 (4)	0.02544 (11)
<b>O1</b>	0.56831 (18)	0.10100 (13)	0.19094 (13)	0.0316 (3)
<b>C5</b>	0.7299 (2)	-0.40027 (16)	0.22807 (16)	0.0243 (3)
<b>O3</b>	1.01639 (18)	-0.30402 (16)	0.09798 (15)	0.0375 (3)
<b>C4</b>	0.7479 (2)	-0.08605 (15)	0.22158 (15)	0.0228 (3)
<b>N2</b>	0.83290 (19)	-0.19538 (14)	0.29406 (14)	0.0259 (3)
<b>O2</b>	0.9906 (2)	-0.42057 (15)	0.33208 (17)	0.0388 (3)
<b>N3</b>	0.3220 (2)	-0.59666 (17)	0.22833 (18)	0.0317 (3)
<b>O1W</b>	0.6465 (2)	-0.18597 (14)	0.55220 (14)	0.0349 (3)
<b>N1</b>	0.6285 (2)	-0.00299 (15)	0.28855 (14)	0.0276 (3)
<b>N4</b>	0.6994 (2)	0.10004 (16)	0.50985 (16)	0.0287 (3)
<b>C7</b>	0.4362 (2)	-0.45019 (19)	0.31921 (19)	0.0303 (3)
<b>H7</b>	0.3296	-0.4402	0.3814	0.036*
<b>C8</b>	0.4578 (2)	-0.52814 (16)	0.22422 (16)	0.0249 (3)
<b>C12</b>	0.9016 (2)	0.1572 (2)	0.5782 (2)	0.0314 (3)
<b>H12</b>	0.9803	0.1537	0.6279	0.038*
<b>C10</b>	0.7524 (2)	-0.47760 (18)	0.13267 (18)	0.0294 (3)
<b>H10</b>	0.8585	-0.4864	0.0697	0.035*
<b>C11</b>	0.7508 (3)	0.2200 (2)	0.4297 (2)	0.0372 (4)
<b>H11</b>	0.7064	0.2690	0.3577	0.045*
<b>C9</b>	0.6181 (2)	-0.54154 (18)	0.13062 (18)	0.0293 (3)
<b>H9</b>	0.6346	-0.5936	0.0668	0.035*
<b>C2</b>	0.6536 (3)	0.07495 (18)	0.06889 (17)	0.0298 (3)
<b>N5</b>	0.8757 (3)	0.2566 (2)	0.4707 (2)	0.0493 (5)
<b>H5</b>	0.9278	0.3276	0.4362	0.059*
<b>C6</b>	0.5708 (2)	-0.38724 (19)	0.32264 (18)	0.0303 (3)
<b>H6</b>	0.5552	-0.3366	0.3876	0.036*
<b>C13</b>	0.7936 (3)	0.0656 (2)	0.5994 (2)	0.0342 (4)
<b>H13</b>	0.7857	-0.0116	0.6676	0.041*

<b>C1</b>	0.6073 (3)	0.1728 (2)	-0.0488 (2)	0.0421 (5)
<b>H1A</b>	0.5191	0.2431	-0.0183	0.063*
<b>H1B</b>	0.7085	0.2121	-0.1056	0.063*
<b>H1C</b>	0.5646	0.1261	-0.0983	0.063*
<b>C3</b>	0.7670 (3)	-0.0387 (2)	0.08082 (18)	0.0336 (4)
<b>H3</b>	0.8420	-0.0782	0.0120	0.040*
<b>H3A</b>	0.224 (3)	-0.553 (3)	0.253 (3)	0.040*
<b>H3B</b>	0.325 (4)	-0.640 (3)	0.168 (2)	0.040*
<b>H2W</b>	0.656 (4)	-0.244 (3)	0.626 (2)	0.050*
<b>H1W</b>	0.711 (4)	-0.209 (3)	0.482 (2)	0.050*

**Tableau 9.** Les facteurs d'agitation thermique anisotropes :

<b>Atome</b>	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Co1</b>	0.02239 (15)	0.02058 (15)	0.02082 (15)	-0.00141 (10)	-0.00710 (10)	-0.00357 (10)
<b>S1</b>	0.02075 (18)	0.02633 (19)	0.0301 (2)	0.00080 (13)	-0.00731 (14)	-0.00928 (14)
<b>O1</b>	0.0380 (7)	0.0274 (6)	0.0251 (5)	0.0040 (5)	-0.0090 (5)	-0.0031 (4)
<b>C5</b>	0.0223 (6)	0.0254 (6)	0.0248 (6)	-0.0006 (5)	-0.0057 (5)	-0.0067 (5)
<b>O3</b>	0.0282 (6)	0.0445 (8)	0.0382 (7)	-0.0082 (5)	0.0035 (5)	-0.0168 (6)
<b>C4</b>	0.0238 (6)	0.0234 (6)	0.0229 (6)	-0.0043 (5)	-0.0066 (5)	-0.0058 (5)
<b>N2</b>	0.0279 (6)	0.0252 (6)	0.0264 (6)	0.0002 (5)	-0.0101 (5)	-0.0075 (5)
<b>O2</b>	0.0359 (7)	0.0333 (6)	0.0519 (8)	0.0074 (5)	-0.0250 (6)	-0.0102 (6)
<b>N3</b>	0.0285 (7)	0.0310 (7)	0.0380 (8)	-0.0048 (5)	-0.0126 (6)	-0.0058 (6)
<b>O1W</b>	0.0393 (7)	0.0288 (6)	0.0268 (6)	0.0075 (5)	-0.0052 (5)	-0.0010 (5)
<b>N1</b>	0.0312 (7)	0.0260 (6)	0.0219 (6)	0.0023 (5)	-0.0068 (5)	-0.0029 (5)
<b>N4</b>	0.0285 (7)	0.0306 (7)	0.0290 (6)	-0.0062 (5)	-0.0100 (5)	-0.0049 (5)
<b>C7</b>	0.0240 (7)	0.0335 (8)	0.0320 (8)	-0.0027 (6)	-0.0019 (6)	-0.0109 (6)
<b>C8</b>	0.0255 (7)	0.0217 (6)	0.0266 (7)	-0.0022 (5)	-0.0093 (5)	-0.0008 (5)
<b>C12</b>	0.0268 (7)	0.0392 (9)	0.0357 (8)	-0.0072 (6)	-0.0120 (6)	-0.0142 (7)
<b>C10</b>	0.0264 (7)	0.0327 (8)	0.0285 (7)	-0.0026 (6)	-0.0017 (6)	-0.0127 (6)
<b>C11</b>	0.0349 (9)	0.0373 (9)	0.0384 (9)	-0.0104 (7)	-0.0119 (7)	0.0014 (7)
<b>C9</b>	0.0302 (8)	0.0313 (8)	0.0273 (7)	-0.0034 (6)	-0.0056 (6)	-0.0104 (6)
<b>C2</b>	0.0379 (8)	0.0287 (7)	0.0230 (7)	-0.0058 (6)	-0.0094 (6)	-0.0023 (6)

<b>N5</b>	0.0423 (10)	0.0491 (11)	0.0584 (12)	-0.0169 (8)	-0.0074 (9)	-0.0121 (9)
<b>C6</b>	0.0265 (7)	0.0341 (8)	0.0309 (8)	-0.0025 (6)	-0.0027 (6)	-0.0143 (6)
<b>C13</b>	0.0360 (9)	0.0374 (9)	0.0339 (8)	-0.0080 (7)	-0.0142 (7)	-0.0070 (7)
<b>C1</b>	0.0597 (13)	0.0366 (9)	0.0303 (8)	-0.0045 (9)	-0.0199 (9)	0.0012 (7)
<b>C3</b>	0.0411 (9)	0.0348 (8)	0.0221 (7)	0.0010 (7)	-0.0064 (6)	-0.0071 (6)

**Tableau 10.** Les distances interatomique (Å) :

<b>Atome1-Atome2</b>	<b>Distances</b>	<b>Atome1-Atome2</b>	<b>Distances</b>
<b>Co1—O1W<sup>i</sup></b>	2.0825 (13)	<b>N4—C11</b>	1.373 (2)
<b>Co1—O1W</b>	2.0825 (13)	<b>C7—C6</b>	1.385 (3)
<b>Co1—N4<sup>i</sup></b>	2.1150 (15)	<b>C7—C8</b>	1.392 (2)
<b>Co1—N4</b>	2.1150 (15)	<b>C7—H7</b>	0.9300
<b>Co1—N1<sup>i</sup></b>	2.1935 (14)	<b>C8—C9</b>	1.397 (2)
<b>Co1—N1</b>	2.1936 (14)	<b>C12—C13</b>	1.342 (3)
<b>S1—O2</b>	1.4497 (14)	<b>C12—N5</b>	1.365 (3)
<b>S1—O3</b>	1.4498 (15)	<b>C12—H12</b>	0.9300
<b>S1—N2</b>	1.5837 (14)	<b>C10—C9</b>	1.383 (2)
<b>S1—C5</b>	1.7707 (17)	<b>C10—H10</b>	0.9300
<b>O1—C2</b>	1.348 (2)	<b>C11—N5</b>	1.357 (3)
<b>O1—N1</b>	1.4118 (18)	<b>C11—H11</b>	0.9300
<b>C5—C10</b>	1.389 (2)	<b>C9—H9</b>	0.9300
<b>C5—C6</b>	1.395 (2)	<b>C2—C3</b>	1.342 (3)
<b>C4—N1</b>	1.326 (2)	<b>C2—C1</b>	1.488 (3)
<b>C4—N2</b>	1.380 (2)	<b>N5—H5</b>	0.8600
<b>C4—C3</b>	1.426 (2)	<b>C6—H6</b>	0.9300
<b>N3—C8</b>	1.401 (2)	<b>C13—H13</b>	0.9300
<b>N3—H3A</b>	0.839 (17)	<b>C1—H1A</b>	0.9600
<b>N3—H3B</b>	0.860 (17)	<b>C1—H1B</b>	0.9600
<b>O1W—H2W</b>	0.871 (17)	<b>C1—H1C</b>	0.9600
<b>O1W—H1W</b>	0.836 (17)	<b>C3—H3</b>	0.9300
<b>N4—C13</b>	1.327 (2)		

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

**Tableau 11.** Les angles de liaisons (°) :

Atome1-Atome2-Atome3	Angles	Atome1-Atome2-Atome3	Angles
O1W <sup>i</sup> —Co1—O1W	180.0	C11—N4—Co1	126.90 (13)
O1W <sup>i</sup> —Co1—N4 <sup>i</sup>	89.39 (6)	C6—C7—C8	121.08 (16)
O1W—Co1—N4 <sup>i</sup>	90.61 (6)	C6—C7—H7	119.5
O1W <sup>i</sup> —Co1—N4	90.61 (6)	C8—C7—H7	119.5
O1W—Co1—N4	89.39 (6)	C7—C8—C9	118.94 (15)
N4 <sup>i</sup> —Co1—N4	180.00 (8)	C7—C8—N3	119.58 (16)
O1W <sup>i</sup> —Co1—N1 <sup>i</sup>	88.53 (5)	C9—C8—N3	121.40 (15)
O1W—Co1—N1 <sup>i</sup>	91.47 (5)	C13—C12—N5	108.03 (17)
N4 <sup>i</sup> —Co1—N1 <sup>i</sup>	89.72 (6)	C13—C12—H12	126.0
N4—Co1—N1 <sup>i</sup>	90.28 (6)	N5—C12—H12	126.0
O1W <sup>i</sup> —Co1—N1	91.47 (5)	C9—C10—C5	120.50 (15)
O1W—Co1—N1	88.53 (5)	C9—C10—H10	119.8
N4 <sup>i</sup> —Co1—N1	90.28 (6)	C5—C10—H10	119.8
N4—Co1—N1	89.72 (6)	N5—C11—N4	110.10 (18)
N1 <sup>i</sup> —Co1—N1	180.0	N5—C11—H11	124.9
O2—S1—O3	115.04 (10)	N4—C11—H11	124.9
O2—S1—N2	105.38 (8)	C10—C9—C8	120.20 (15)
O3—S1—N2	114.70 (9)	C10—C9—H9	119.9
O2—S1—C5	107.70 (8)	C8—C9—H9	119.9
O3—S1—C5	105.84 (8)	C3—C2—O1	110.36 (15)
N2—S1—C5	107.82 (8)	C3—C2—C1	133.01 (18)
C2—O1—N1	108.11 (13)	O1—C2—C1	116.63 (17)
C10—C5—C6	119.72 (15)	C11—N5—C12	105.67 (17)
C10—C5—S1	119.40 (12)	C11—N5—H5	127.2
C6—C5—S1	120.77 (13)	C12—N5—H5	127.2
N1—C4—N2	118.07 (14)	C7—C6—C5	119.55 (16)
N1—C4—C3	110.05 (14)	C7—C6—H6	120.2

N2—C4—C3	131.85 (15)	C5—C6—H6	120.2
C4—N2—S1	119.18 (11)	N4—C13—C12	110.86 (18)
C8—N3—H3A	112.5 (19)	N4—C13—H13	124.6
C8—N3—H3B	122.9 (19)	C12—C13—H13	124.6
H3A—N3—H3B	112 (3)	C2—C1—H1A	109.5
Co1—O1W—H2W	137 (2)	C2—C1—H1B	109.5
Co1—O1W—H1W	109 (2)	H1A—C1—H1B	109.5
H2W—O1W—H1W	114 (3)	C2—C1—H1C	109.5
C4—N1—O1	106.19 (13)	H1A—C1—H1C	109.5
C4—N1—Co1	136.22 (11)	H1B—C1—H1C	109.5
O1—N1—Co1	117.40 (10)	C2—C3—C4	105.28 (15)
C13—N4—C11	105.34 (15)	C2—C3—H3	127.4
C13—N4—Co1	127.63 (13)	C4—C3—H3	127.4

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

**Tableau 12.** Les angles de torsion (°) :

Atome1-Atome2-Atome3- Atome4	Angles	Atome1-Atome2-Atome3- Atome4	Angles
O2—S1—C5—C10	-94.13 (15)	S1—C5—C10—C9	176.39 (14)
O3—S1—C5—C10	29.41 (16)	C13—N4—C11—N5	0.3 (2)
N2—S1—C5—C10	152.60 (14)	Co1—N4—C11—N5	176.46 (15)
O2—S1—C5—C6	82.10 (16)	C5—C10—C9—C8	0.4 (3)
O3—S1—C5—C6	-154.36 (15)	C7—C8—C9—C10	-0.2 (3)
N2—S1—C5—C6	-31.17 (16)	N3—C8—C9—C10	-177.09 (16)
N1—C4—N2—S1	152.71 (13)	N1—O1—C2—C3	-0.7 (2)
C3—C4—N2—S1	-29.7 (2)	N1—O1—C2—C1	179.37 (16)
O2—S1—N2—C4	178.97 (13)	N4—C11—N5—C12	0.0 (3)
O3—S1—N2—C4	51.40 (16)	C13—C12—N5—C11	-0.3 (2)
C5—S1—N2—C4	-66.21 (14)	C8—C7—C6—C5	1.0 (3)

<b>N2—C4—N1—O1</b>	177.80 (13)	<b>C10—C5—C6—C7</b>	-0.8 (3)
<b>C3—C4—N1—O1</b>	-0.30 (19)	<b>S1—C5—C6—C7</b>	-177.07 (14)
<b>N2—C4—N1—Co1</b>	-7.7 (3)	<b>C11—N4—C13—C12</b>	-0.5 (2)
<b>C3—C4—N1—Co1</b>	174.24 (14)	<b>Co1—N4—C13—C12</b>	-176.63 (13)
<b>C2—O1—N1—C4</b>	0.59 (19)	<b>N5—C12—C13—N4</b>	0.6 (3)
<b>C2—O1—N1—Co1</b>	-175.16 (12)	<b>O1—C2—C3—C4</b>	0.5 (2)
<b>C6—C7—C8—C9</b>	-0.5 (3)	<b>C1—C2—C3—C4</b>	-179.6 (2)
<b>C6—C7—C8—N3</b>	176.41 (17)	<b>N1—C4—C3—C2</b>	-0.1 (2)
<b>C6—C5—C10—C9</b>	0.1 (3)	<b>N2—C4—C3—C2</b>	-177.84 (17)

---

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

---

**Annexe F :****Tableau I.** Les coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes :

Atome	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
<b>C1</b>	1.3589 (2)	0.09339 (15)	0.93600 (16)	0.0272 (4)
<b>H1A</b>	1.3678	0.1561	0.9594	0.041*
<b>H1B</b>	1.4360	0.0797	0.9008	0.041*
<b>H1C</b>	1.3751	0.0553	1.0032	0.041*
<b>C2</b>	1.20076 (19)	0.07648 (12)	0.85033 (15)	0.0195 (3)
<b>C3</b>	1.0561 (2)	0.07594 (12)	0.85693 (15)	0.0204 (3)
<b>H3</b>	1.0284	0.0853	0.9229	0.024*
<b>C4</b>	0.95422 (18)	0.05790 (11)	0.74078 (14)	0.0159 (3)
<b>C5</b>	0.70927 (18)	0.17752 (11)	0.82167 (14)	0.0170 (3)
<b>C6</b>	0.77320 (19)	0.19549 (12)	0.94090 (15)	0.0189 (3)
<b>H6</b>	0.8054	0.1478	0.9938	0.023*
<b>C7</b>	0.78876 (19)	0.28438 (11)	0.98054 (14)	0.0177 (3)
<b>H7</b>	0.8320	0.2962	1.0601	0.021*
<b>C8</b>	0.74010 (17)	0.35636 (11)	0.90203 (14)	0.0151 (3)
<b>C9</b>	0.67553 (19)	0.33837 (12)	0.78286 (15)	0.0193 (3)
<b>H9</b>	0.6428	0.3861	0.7300	0.023*
<b>C10</b>	0.6601 (2)	0.24925 (12)	0.74305 (15)	0.0201 (3)
<b>H10</b>	0.6168	0.2374	0.6635	0.024*
<b>C11</b>	0.8996 (2)	-0.15199 (14)	0.62833 (18)	0.0267 (4)
<b>H11</b>	0.9987	-0.1614	0.6824	0.032*
<b>C12</b>	0.6227 (2)	-0.15526 (16)	0.5806 (2)	0.0357 (5)
<b>H12A</b>	0.5879	-0.0989	0.6031	0.054*
<b>H12B</b>	0.5537	-0.2033	0.5851	0.054*
<b>H12C</b>	0.6230	-0.1505	0.5021	0.054*
<b>C13</b>	0.7980 (3)	-0.20744 (16)	0.7754 (2)	0.0398 (5)
<b>H13A</b>	0.9053	-0.2225	0.8161	0.060*
<b>H13B</b>	0.7345	-0.2605	0.7698	0.060*
<b>H13C</b>	0.7656	-0.1607	0.8173	0.060*
<b>N1</b>	1.03746 (15)	0.04705 (10)	0.67044 (13)	0.0191 (3)
<b>N2</b>	0.79561 (16)	0.05303 (10)	0.69058 (12)	0.0175 (3)

<b>N3</b>	0.76008 (16)	0.44663 (10)	0.94477 (13)	0.0156 (3)
<b>N4</b>	0.78081 (17)	-0.17523 (10)	0.65939 (14)	0.0222 (3)
<b>O1</b>	1.19541 (13)	0.05912 (9)	0.74042 (11)	0.0211 (3)
<b>O2</b>	0.53163 (14)	0.05327 (10)	0.69390 (13)	0.0276 (3)
<b>O3</b>	0.74086 (18)	0.00713 (9)	0.87325 (12)	0.0267 (3)
<b>O4</b>	0.89156 (15)	-0.11870 (9)	0.53369 (12)	0.0243 (3)
<b>S1</b>	0.69091 (5)	0.06399 (3)	0.77011 (4)	0.01776 (10)
<b>Co1</b>	1.0000	0.0000	0.5000	0.01400 (8)
<b>H3A</b>	0.746 (3)	0.4483 (15)	1.010 (2)	0.025 (6)*
<b>H3B</b>	0.707 (3)	0.4842 (15)	0.897 (2)	0.020 (5)*

**Tableau 13.** Les facteurs d'agitation thermique anisotropes :

<b>Atome</b>	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>C1</b>	0.0195 (7)	0.0358 (11)	0.0235 (8)	-0.0011 (7)	0.0038 (7)	0.0057 (7)
<b>C2</b>	0.0197 (7)	0.0203 (8)	0.0186 (7)	-0.0007 (6)	0.0065 (6)	0.0026 (6)
<b>C3</b>	0.0206 (7)	0.0241 (9)	0.0175 (7)	-0.0013 (6)	0.0078 (6)	-0.0007 (6)
<b>C4</b>	0.0171 (6)	0.0144 (7)	0.0185 (7)	0.0004 (6)	0.0091 (6)	0.0007 (6)
<b>C5</b>	0.0161 (6)	0.0172 (8)	0.0198 (7)	-0.0019 (6)	0.0088 (6)	-0.0042 (6)
<b>C6</b>	0.0209 (7)	0.0176 (8)	0.0187 (7)	0.0002 (6)	0.0075 (6)	0.0001 (6)
<b>C7</b>	0.0188 (7)	0.0185 (8)	0.0156 (7)	0.0002 (6)	0.0057 (6)	-0.0011 (6)
<b>C8</b>	0.0116 (6)	0.0151 (7)	0.0202 (7)	-0.0013 (5)	0.0076 (5)	-0.0021 (6)
<b>C9</b>	0.0197 (7)	0.0179 (8)	0.0200 (8)	-0.0007 (6)	0.0062 (6)	0.0005 (6)
<b>C10</b>	0.0204 (7)	0.0232 (9)	0.0161 (7)	-0.0031 (6)	0.0052 (6)	-0.0022 (6)
<b>C11</b>	0.0205 (8)	0.0246 (9)	0.0346 (10)	0.0008 (7)	0.0087 (7)	0.0039 (8)
<b>C12</b>	0.0220 (8)	0.0338 (11)	0.0523 (14)	-0.0038 (8)	0.0139 (9)	-0.0034 (10)
<b>C13</b>	0.0561 (14)	0.0345 (12)	0.0380 (12)	0.0014 (10)	0.0279 (11)	0.0058 (9)
<b>N1</b>	0.0123 (5)	0.0254 (8)	0.0202 (7)	-0.0009 (5)	0.0062 (5)	-0.0031 (6)
<b>N2</b>	0.0162 (6)	0.0204 (7)	0.0189 (6)	-0.0012 (5)	0.0096 (5)	-0.0033 (5)
<b>N3</b>	0.0147 (6)	0.0149 (7)	0.0187 (6)	0.0006 (5)	0.0077 (5)	-0.0008 (5)
<b>N4</b>	0.0221 (7)	0.0177 (7)	0.0304 (8)	0.0010 (6)	0.0137 (6)	0.0026 (6)
<b>O1</b>	0.0141 (5)	0.0291 (7)	0.0207 (6)	-0.0009 (5)	0.0065 (5)	-0.0011 (5)
<b>O2</b>	0.0167 (5)	0.0311 (7)	0.0369 (8)	-0.0085 (5)	0.0116 (5)	-0.0139 (6)

<b>O3</b>	0.0420 (8)	0.0186 (6)	0.0278 (7)	-0.0028 (5)	0.0226 (6)	0.0007 (5)
<b>O4</b>	0.0251 (6)	0.0201 (6)	0.0318 (7)	-0.0014 (5)	0.0149 (5)	0.0039 (5)
<b>S1</b>	0.01824 (18)	0.0171 (2)	0.0220 (2)	-0.00466 (14)	0.01210 (15)	-0.00493 (14)
<b>Co1</b>	0.01373 (13)	0.01390 (15)	0.01665 (15)	0.00067 (11)	0.00812 (11)	0.00074 (11)

**Tableau 14.** Les distances interatomique (Å) :

<b>Atome1-Atome2</b>	<b>Distances</b>	<b>Atome1-Atome2</b>	<b>Distances</b>
<b>C1—C2</b>	1.486 (2)	<b>C11—N4</b>	1.307 (2)
<b>C1—H1A</b>	0.9600	<b>C11—H11</b>	0.9300
<b>C1—H1B</b>	0.9600	<b>C12—N4</b>	1.464 (3)
<b>C1—H1C</b>	0.9600	<b>C12—H12A</b>	0.9600
<b>C2—O1</b>	1.347 (2)	<b>C12—H12B</b>	0.9600
<b>C2—C3</b>	1.348 (2)	<b>C12—H12C</b>	0.9600
<b>C3—C4</b>	1.429 (2)	<b>C13—N4</b>	1.447 (3)
<b>C3—H3</b>	0.9300	<b>C13—H13A</b>	0.9600
<b>C4—N1</b>	1.332 (2)	<b>C13—H13B</b>	0.9600
<b>C4—N2</b>	1.367 (2)	<b>C13—H13C</b>	0.9600
<b>C5—C10</b>	1.392 (2)	<b>N1—O1</b>	1.4135 (17)
<b>C5—C6</b>	1.394 (2)	<b>N1—Co1</b>	2.1027 (14)
<b>C5—S1</b>	1.7714 (17)	<b>N2—S1</b>	1.5809 (13)
<b>C6—C7</b>	1.384 (2)	<b>N3—Co1<sup>i</sup></b>	2.2025 (13)
<b>C6—H6</b>	0.9300	<b>N3—H3A</b>	0.84 (2)
<b>C7—C8</b>	1.394 (2)	<b>N3—H3B</b>	0.83 (2)
<b>C7—H7</b>	0.9300	<b>O2—S1</b>	1.4421 (13)
<b>C8—C9</b>	1.394 (2)	<b>O3—S1</b>	1.4477 (14)
<b>C8—N3</b>	1.415 (2)	<b>O4—Co1</b>	2.1132 (13)
<b>C9—C10</b>	1.388 (2)	<b>Co1—N1<sup>ii</sup></b>	2.1027 (14)
<b>C9—H9</b>	0.9300	<b>Co1—O4<sup>iii</sup></b>	2.1131 (13)
<b>C10—H10</b>	0.9300	<b>Co1—N3<sup>iii</sup></b>	2.2025 (13)
<b>C11—O4</b>	1.231 (2)	<b>Co1—N3<sup>iv</sup></b>	2.2025 (13)

*Code de symétrie : (i)  $-x+2, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (iii)  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $x, -y+1/2, z-1/2$ .*

**Tableau 15.** Les angles de liaisons (°) :

Atome1-Atome2-Atome3	Angles	Atome1-Atome2-Atome3	Angles
C2—C1—H1A	109.5	N4—C13—H13A	109.5
C2—C1—H1B	109.5	N4—C13—H13B	109.5
H1A—C1—H1B	109.5	H13A—C13—H13B	109.5
C2—C1—H1C	109.5	N4—C13—H13C	109.5
H1A—C1—H1C	109.5	H13A—C13—H13C	109.5
H1B—C1—H1C	109.5	H13B—C13—H13C	109.5
O1—C2—C3	110.56 (15)	C4—N1—O1	106.41 (13)
O1—C2—C1	115.43 (14)	C4—N1—Co1	137.43 (11)
C3—C2—C1	134.00 (16)	O1—N1—Co1	115.34 (9)
C2—C3—C4	105.22 (15)	C4—N2—S1	119.12 (11)
C2—C3—H3	127.4	C8—N3—Co1 <sup>i</sup>	115.94 (10)
C4—C3—H3	127.4	C8—N3—H3A	109.3 (15)
N1—C4—N2	116.88 (14)	Co1 <sup>i</sup> —N3—H3A	98.7 (16)
N1—C4—C3	109.77 (14)	C8—N3—H3B	113.1 (15)
N2—C4—C3	133.31 (14)	Co1 <sup>i</sup> —N3—H3B	105.1 (16)
C10—C5—C6	119.73 (15)	H3A—N3—H3B	114 (2)
C10—C5—S1	120.03 (13)	C11—N4—C13	122.78 (18)
C6—C5—S1	120.24 (13)	C11—N4—C12	119.03 (17)
C7—C6—C5	119.96 (16)	C13—N4—C12	117.52 (17)
C7—C6—H6	120.0	C2—O1—N1	108.03 (12)
C5—C6—H6	120.0	C11—O4—Co1	128.80 (13)
C6—C7—C8	120.45 (15)	O2—S1—O3	116.56 (9)
C6—C7—H7	119.8	O2—S1—N2	106.22 (8)
C8—C7—H7	119.8	O3—S1—N2	113.25 (8)
C9—C8—C7	119.59 (15)	O2—S1—C5	106.54 (8)
C9—C8—N3	121.15 (15)	O3—S1—C5	105.82 (8)
C7—C8—N3	119.25 (14)	N2—S1—C5	108.00 (8)

<b>C10—C9—C8</b>	119.99 (16)	<b>N1<sup>ii</sup>—Co1—N1</b>	180.0
<b>C10—C9—H9</b>	120.0	<b>N1<sup>ii</sup>—Co1—O4<sup>ii</sup></b>	90.60 (6)
<b>C8—C9—H9</b>	120.0	<b>N1—Co1—O4<sup>ii</sup></b>	89.40 (6)
<b>C9—C10—C5</b>	120.28 (15)	<b>N1<sup>ii</sup>—Co1—O4</b>	89.40 (6)
<b>C9—C10—H10</b>	119.9	<b>N1—Co1—O4</b>	90.60 (6)
<b>C5—C10—H10</b>	119.9	<b>O4<sup>ii</sup>—Co1—O4</b>	180.0
<b>O4—C11—N4</b>	125.60 (18)	<b>N1<sup>ii</sup>—Co1—N3<sup>iii</sup></b>	89.81 (5)
<b>O4—C11—H11</b>	117.2	<b>N1—Co1—N3<sup>iii</sup></b>	90.19 (5)
<b>N4—C11—H11</b>	117.2	<b>O4<sup>ii</sup>—Co1—N3<sup>iii</sup></b>	82.68 (5)
<b>N4—C12—H12A</b>	109.5	<b>O4—Co1—N3<sup>iii</sup></b>	97.32 (5)
<b>N4—C12—H12B</b>	109.5	<b>N1<sup>ii</sup>—Co1—N3<sup>iv</sup></b>	90.19 (5)
<b>H12A—C12—H12B</b>	109.5	<b>N1—Co1—N3<sup>iv</sup></b>	89.81 (5)
<b>N4—C12—H12C</b>	109.5	<b>O4<sup>ii</sup>—Co1—N3<sup>iv</sup></b>	97.32 (5)
<b>H12A—C12—H12C</b>	109.5	<b>O4—Co1—N3<sup>iv</sup></b>	82.68 (5)
<b>H12B—C12—H12C</b>	109.5	<b>N3<sup>iii</sup>—Co1—N3<sup>iv</sup></b>	180.0

*Code de symétrie : (i)  $-x+2, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (iii)  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $x, -y+1/2, z-1/2$ .*

**Tableau 16.** Les angles de torsion (°) :

<b>Atome1-Atome2-Atome3- Atome4</b>	<b>Angles</b>	<b>Atome1-Atome2-Atome3- Atome4</b>	<b>Angles</b>
<b>O1—C2—C3—C4</b>	-0.8 (2)	<b>C3—C4—N2—S1</b>	-3.5 (3)
<b>C1—C2—C3—C4</b>	177.9 (2)	<b>C9—C8—N3—Co1<sup>i</sup></b>	-103.88 (15)
<b>C2—C3—C4—N1</b>	0.9 (2)	<b>C7—C8—N3—Co1<sup>i</sup></b>	74.87 (16)
<b>C2—C3—C4—N2</b>	-176.57 (18)	<b>O4—C11—N4—C13</b>	-175.0 (2)
<b>C10—C5—C6—C7</b>	-0.5 (2)	<b>O4—C11—N4—C12</b>	-4.6 (3)
<b>S1—C5—C6—C7</b>	179.31 (12)	<b>C3—C2—O1—N1</b>	0.42 (19)
<b>C5—C6—C7—C8</b>	0.4 (2)	<b>C1—C2—O1—N1</b>	-178.54 (15)
<b>C6—C7—C8—C9</b>	-0.1 (2)	<b>C4—N1—O1—C2</b>	0.19 (18)

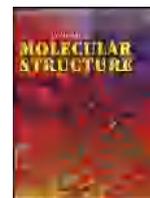
<b>C6—C7—C8—N3</b>	-178.83 (14)	<b>Co1—N1—O1—C2</b>	-171.31 (11)
<b>C7—C8—C9—C10</b>	-0.1 (2)	<b>N4—C11—O4—Co1</b>	128.53 (18)
<b>N3—C8—C9—C10</b>	178.69 (14)	<b>C4—N2—S1—O2</b>	-178.45 (13)
<b>C8—C9—C10—C5</b>	-0.1 (2)	<b>C4—N2—S1—O3</b>	-49.26 (15)
<b>C6—C5—C10—C9</b>	0.4 (2)	<b>C4—N2—S1—C5</b>	67.59 (15)
<b>S1—C5—C10—C9</b>	-179.42 (13)	<b>C10—C5—S1—O2</b>	-51.10 (15)
<b>N2—C4—N1—O1</b>	177.28 (13)	<b>C6—C5—S1—O2</b>	129.05 (14)
<b>C3—C4—N1—O1</b>	-0.69 (18)	<b>C10—C5—S1—O3</b>	-175.78 (13)
<b>N2—C4—N1—Co1</b>	-14.1 (3)	<b>C6—C5—S1—O3</b>	4.37 (15)
<b>C3—C4—N1—Co1</b>	167.92 (14)	<b>C10—C5—S1—N2</b>	62.66 (15)
<b>N1—C4—N2—S1</b>	179.13 (12)	<b>C6—C5—S1—N2</b>	-117.20 (13)

---

*Code de symétrie : (i)  $-x+2, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (iii)  $-x+2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $x, -y+1/2, z-1/2$ .*

---

# Publication



# A new complex of Zinc (II) with sulfamethoxazole ligand: Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, thermal properties, DFT calculations and antibacterial/antifungal activities

Imane Habila<sup>a</sup>, Mouna Saoudi<sup>b</sup>, Fadila Berrah<sup>c,d</sup>, Belkacem Benmerad<sup>e</sup>, Mhamed Boudraa<sup>a</sup>, Hocine Merazig<sup>a</sup>, Sofiane Bouacida<sup>c,a,\*</sup>

<sup>a</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Université Constantine 1, 25000, Algeria

<sup>b</sup>Laboratory of molecular and cellular biology, University Frères Mentouri, Route Ain el Bey, Constantine 25017, Algeria

<sup>c</sup>Département Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Université Oum El Bouaghi, Algeria.

<sup>d</sup>Laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux LCATM, Université Larbi Ben M'Hidi, 04000, Oum El Bouaghi, Algeria

<sup>e</sup>Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 March 2021

Revised 10 June 2021

Accepted 11 June 2021

Available online 16 June 2021

### Keywords:

Sulfamethoxazole-Zn

Single crystal

NMR, UV-visible and FT-IR spectroscopies

Hirshfeld surface analysis

TGA curve

DFT/mPW1PW91/TZVP method

Antibacterial/antifungal activities

## ABSTRACT

A new complex of Zinc (II), with sulfamethoxazole ligand (SMX) has been obtained at room temperature by the reaction of Zinc chloride with sulfamethoxazole in ethanol solution: (5-methyl-3-isoxazol-2-yl sulfanilamido)-trichloridozinc (II),  $C_{10}H_{12}N_3O_3S_2ZnCl_3$ , (**1**). Synthesized compound has been fully characterized by single-crystal X-ray diffraction (XRD), FT-IR, UV-visible absorption and NMR spectroscopy techniques and TGA analyses. The XRD analysis suggests that the crystal structure of (**1**) exhibits a double layers parallel to (100) plane creating cross tunnels, which are connected together via the intermolecular N-H...O and N-H...Cl hydrogen bonds to form a three-dimensional network. The intermolecular interactions were investigated using Hirshfeld surface analysis. The thermal behavior of (**1**) was also discussed using TGA which indicates that the compound is stable up to 235°C. The DFT calculations have been performed by using the mPW1PW91 basis set at the TZVP level of theory and the calculated results show that the optimized geometry can well reproduce the crystal structure. Microbiological studies of this new complex with emphasis on its possible application as a novel antifungal and antibacterial agent are also performed using the well-diffusion method in DMSO.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

It is well known that sulfonamide derivatives, through exchanges of different functional groups without modification of the structural  $-S(O)_2N(H)-$  features, can reveal a wide variety of pharmacological activities [1].

Sulfonamides are the oldest class of antimicrobials and are still chosen to cure many diseases such as cancer and tuberculosis [2,3], they represent an important class of medicinally important compounds which are extensively used as an antibacterial agent. They interfere with PABA (p-aminobenzoic acid) in the biosynthesis of tetrahydrofolic acid, which is a basic growth factor essential for the metabolic process of bacteria [4].

The sulfa drugs, which are derivatives of sulfanilamide, had attracted special attention from their therapeutic importance. They

were the first effective chemotherapeutic agents to be widely prescribed for the treatment of bacterial infectious diseases [5–11]. The Sulfamethoxazole is a well-known sulfa drug used for bacterial infections such as urinary tract infections, bronchitis and prostatitis. It prevents the formation of di-hydrofolic acid, a compound that bacteria must be able to make in order to survive. The sulfonamide functional groups present in sulfamethoxazole might be responsible for the antimicrobial activities of these types of drugs [12].

However, it has also been established that most of the coordination compounds of sulfanilamide derivatives have shown desirable properties which are more effective than the free ligand [13,14]. Study of the interaction between sulfonamides and transition metals is an important and active research area in bioinorganic chemistry [15, 16]. Following this approach, new metal sulfanilamide compounds have been synthesized and described in the literature, Julia Helena Bormio Nunes [17] investigated the synthesis and antimicrobial activities of Silver (I) complexes with

\* Corresponding author.

E-mail address: [bouacida.sofiane@univ-oeb.dz](mailto:bouacida.sofiane@univ-oeb.dz) (S. Bouacida).

the sulfonamides, sulfamethoxazole and sulfathiazole, these complexes have shown antibacterial activities in vitro on *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Salmonella enterica* bacterial strains.

The literature mentions also the existence of some structural characteristics of transition metal based sulfamethoxazole complexes. Garcia-Raso et al. [18] reported the synthesis and crystal structure of sulfamethoxazole with three transition metals of (IIB) column: [Zn(sulfamethoxazolato)<sub>2</sub>-(pyridine)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], [Cd(sulfadimidinato)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O).2H<sub>2</sub>O] and [Hg(sulfamethoxy-pyridazinato)<sub>2</sub>]. Lourenc et al. [19] reported the synthesis and characterization of [Hg(sulfamethoxazolato)<sub>2</sub>].2DMSO and [Cu<sub>2</sub>(μ-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (sulfamethoxazole)<sub>2</sub>]. Marques et al. [20] described the synthesis, X-ray structural characterization and microbiological activities of tri-phenyl-phosphine (sulfamethoxazolato-N<sub>2</sub>) gold(I) and (sulfamethoxazolato) silver(I). Tailor and Patel [21] reported the synthesis, spectroscopic characterization, antimicrobial activity and crystal structure of [Ag<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>3</sub>]. Other sulfamethoxazole derivatives are also mentioned in literature Cu(SMX-N=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(p-Me)-O)<sub>2</sub>n [22] and [{Zn(STZ)<sub>2</sub>(HSTZ) (H<sub>2</sub>O)} {Zn(STZ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>.12H<sub>2</sub>O [23].

The title compound was successfully synthesized using conventional soft chemistry based route. The present work is focused on preparation and structural interpretation of this new Zn (II) complex. We report here the synthesis, structure, Hirshfeld surface, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR measurement, UV-visible and FT-IR spectroscopy study, thermal analysis and biological activities of (5-methyl-3-isoxazol-2-yl sulfanilamido)-trichloridozinc (II), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SZnCl<sub>3</sub>, (I). Density functional theory (DFT) calculations were carried out in order to optimize the geometry of the zinc complex. Theoretical results were correlated with experimental data to confirm the proposed coordination mode in the zinc complex. The in-vitro antimicrobial activities of the free ligand and its zinc complex were evaluated using the well-diffusion method. The microbial strains investigated include one Gram-positive, five Gram-negative bacteria and three fungi using the standard antibiotics "Cotrimoxale" as positive control.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and general methods

All reagents were commercial products and were used without further purification. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded, at ambient temperature (298 K), on a Bruker spectrometer at 400 MHz and were obtained in DMSO-d<sub>6</sub>. FT-IR spectrum was carried out with a Jasco FT/IR-4700 Spectrometer and UV/Vis spectrum using a SHIMADZU UV-1650PC spectrophotometer. A Rigaku Mini flex-II diffractometer at room temperature using CuKα X-rays (λ = 0.15406 nm) in θ/2θ mode was used to get powder X-ray diffraction (PXRD) pattern in a 2θ interval of 5–80° and with a step size of 0.03°.

Thermal analysis of decomposition process of presented compound was carried out on a "SETARAM Lab- SysEvo1600" thermobalance under nitrogen atmosphere (20mL/min) with a heating rate of 5°C/min in a temperature range of 25°C to 1000°C.

### 2.2. Computational details

The entire calculations presented in this study were performed using the density functional theory DFT with the mPW1PW91 basis [24] at the TZVP level of theory [25]. Gaussian 03W [26] and Gauss View 5.0.8 programs [27] were utilized to achieve calculations and for structural and spectroscopic illustrations, respectively. The harmonic frequencies and infrared intensities were calculated. Atomic charges and natural bonding orbital calculations [28] were

**Table 1**

Calculated thermodynamic parameters of the complex (I).

Thermodynamic parameters (298K)	mPW1PW91/TZVP
SCF Energy (Hartree)	-4336.842282
Total Energy (thermal), E <sub>total</sub> (Kcal mol <sup>-1</sup> )	159.874
Heat Capacity at const.volume, C <sub>v</sub> (cal mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	81.298
Entropy, S (cal mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	174.612
Vibrational Energy, E <sub>vib</sub> (Kcal mol <sup>-1</sup> )	158.097
Zero-point vibrational Energy, E <sub>0</sub> (Kcal mol <sup>-1</sup> )	144.92028
Rotational Constants (GHz)	
A	0.24203
B	0.13393
C	0.12356
Dipole moment (Debye)	
μ <sub>x</sub>	37.0696
μ <sub>y</sub>	-1.9443
μ <sub>z</sub>	17.1219
μ <sub>Total</sub>	40.8790
Total electron density (TD)	±0.130

performed using NBO 3.1 program. UV-visible absorption spectra have been simulated using TD-DFT method in DMSO (ε=46.8260) and methanol (ε=32.6130); the polarizable continuum model with the integral equation formalism (IEF-PCM) was used [29].

Some thermodynamic parameters (such as heat capacity, entropy, thermal energy and vibrational energy) have also been calculated with the same method (Table 1).

### 2.3. Sample preparation

ZnCl<sub>2</sub> (0.02g, 0.2 mmol) were added with stirring to a solution of sulfamethoxazole (0.01g, 0.04 mmol) in 8 mL of EtOH (azeotrope with ca. 4.5% water). The reaction mixture was heated with constant stirring until complete dissolution of the compounds and the resulting solution was left to stand at room temperature. Brown crystals suitable for X ray diffraction were obtained after several days. The yield was 80%.

### 2.4. Single crystal X-ray diffraction and refinement

Single crystal X-ray diffraction experiment was carried out at 295K on a Bruker Apex II diffractometer using MoKα radiation (λ = 0.71073 Å). The structure was solved by direct methods using SHELXS97 [30] and refined on F<sup>2</sup> by full-matrix least squares using the SHELXL-97 crystallographic software [30]. Anisotropic thermal parameters refined for all of the non-hydrogen atoms. Approximate positions for all H atoms were first obtained from the difference electron density map. However, the H atoms were placed into idealized positions and refined using the riding-atom approximation. The applied constraints were: C–H = 0.93 and 0.96 Å for -CH and -CH<sub>3</sub> groups, respectively and N–H = 0.89 Å, Uiso (H) = 1.5Ueq (C) for CH<sub>3</sub> groups and 1.2Ueq (N) for NH groups. Fig. 1 gives the ORTEP diagram with atomic labeling scheme of the complex; H atoms are represented as small spheres of arbitrary radii. The structure was refined with disordered chlorine atom (Cl1a-Cl1b) over two sets of sites with 70-30 ratio. Molecular graphics: Mercury [31], Diamond [32], ORTEP-3[33] and Platon [34]. Software used to prepare material for publication: WINGX [35].

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2.

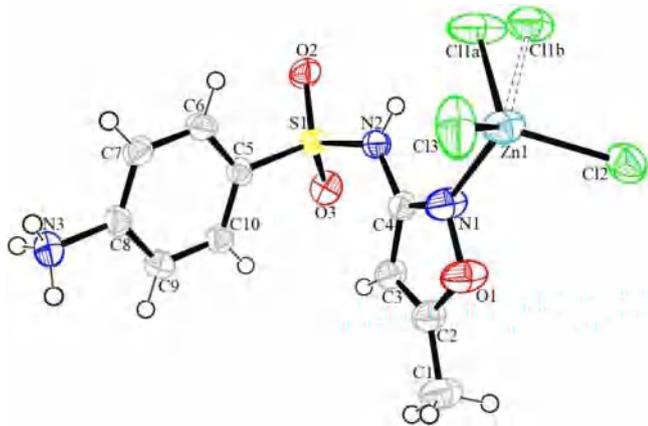
## 3. Results and discussion

### 3.1. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy analysis

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of zinc complex are recorded using DMSO-d<sub>6</sub>. The spectra of the complex (I) are examined in compar-

**Table 2**  
Crystal data and structure refinement parameters of (I).

Chemical formula	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SZnCl <sub>3</sub>
Formula weight	426.01
Crystal habit, Color	Block, Brown
Temperature (K)	295
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
space group	P2 <sub>1</sub> /c
a(Å)	12.3728 (10)
b(Å)	15.5077 (2)
c(Å)	10.1850 (10)
β(°)	123.8040 (10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1623.86(3)
Z	4
Density (calculated, g.cm <sup>-3</sup> )	1.743
F(000)	856
Absorption coefficient μ(mm <sup>-1</sup> )	2.144
No. of measured, independent and observed [I > 2σ(I)] reflections	7683, 3876, 3013
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.881, 0.907
Rint	0.025
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> ), wR(F <sup>2</sup> )	0.041, 0.133
Goodness-of-fit (GOF) on F <sup>2</sup>	1.047
No. of parameters	198
Δρmax, Δρmin (e Å <sup>-3</sup> )	1.52, -0.560
CCDC deposition no.	CCDC 2051873

**Fig. 1.** The ORTEP view of the complex (I). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.**Table 3**  
<sup>1</sup>H-NMR spectral data (ppm) of free SMX and Zn(II) complex.

Assignments	δ(ppm)	
	SMX	(I)
-NH (s, H <sub>2</sub> )	10.95	10.11
Aromatic protons (dd, H <sub>6</sub> , H <sub>10</sub> )	7.485	7.5
Aromatic protons (dd, H <sub>7</sub> , H <sub>9</sub> )	6.589	6.7
Isoxazole proton (s, H <sub>3</sub> )	6.107	6.10
NH <sub>3</sub> protons (s, H <sub>3A</sub> )	4.13-4.15	3.7-4.3
CH <sub>3</sub> protons (s, H <sub>1A</sub> )	2.290	2.32

ison with the spectra of free ligand given in the literature [36–38]. The chemical shifts are assigned in Tables 3 and 4 and atom positions were numbered according to the Fig. 1.

#### <sup>1</sup>H-NMR spectra:

The <sup>1</sup>H NMR spectrum of the ligand [38], demonstrated a band at 10.95 ppm assigned to NH proton. The multiplet that appeared at 7.485 and 6.589 ppm is attributed to aromatic protons while the single band at 6.107 ppm is matched to the CH proton of isoxazole ring. The band in the range 4.13–4.15 ppm is relevant to NH<sub>3</sub> pro-

**Table 4**  
<sup>13</sup>C-NMR spectral data (ppm) of free SMX and Zn(II) complex.

Atom position	δ(ppm)	
	SMX	(I)
C <sub>2</sub>	171.86	170.231
C <sub>4</sub>	159.58	158.073
C <sub>8</sub>	154.75	152.336
Aromatic carbons (C <sub>7</sub> , C <sub>9</sub> )	114.33	113.597
Aromatic carbons (C <sub>6</sub> , C <sub>10</sub> )	130.31	129.042
C <sub>3</sub>	96.42	95.467
C <sub>1</sub>	12.33	12.267

tons [36]. The signal at 2.290 ppm corresponded to protons of the CH<sub>3</sub> group.

In the <sup>1</sup>H NMR spectrum of this new zinc complex, a singlet band at 10.11 ppm is appropriated for NH proton. Furthermore, a multiplet peak at 6.7 and 7.5 ppm is attributed to aromatic protons and the signal due to isoxazole ring CH proton appeared at 6.100 ppm. The peak in the range 3.7–4.3 ppm is applicable for NH<sub>3</sub> protons and the value at 2.32 ppm is suitable for CH<sub>3</sub> protons.

#### <sup>13</sup>C-NMR spectra:

Aromatic carbons give signals in overlapped areas of the spectrum with chemical shift values from 100 to 150 ppm [36]. In our present examination, the experimental chemical shift values of C8 bonded is observed at 152.336 ppm, while the values of aromatic carbons are in the range 113.597–129.042 ppm.

The <sup>13</sup>C NMR spectrum of complex (I) showed a band at 170.231 ppm assigned to C2 carbon; this band is similar to that found in the literature [36, 37]. Therefore, the values at 158.073 and 95.467 ppm are appropriated to C4 and C3, respectively. The value at 12.267 ppm corresponded to C1 carbon of CH<sub>3</sub> group [37].

#### 3.2. Crystal structure analysis

Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that the complex (5-methyl-3-isoxazol-2-yl sulfanilamido)-trichloridozinc (II) (I) crystallizes in the monoclinic system with the space group P2<sub>1</sub>/c. The title compound is a mononuclear zinc (II) complex in which the coordination occurs through the nitrogen atom of isoxazole group and the Zn<sup>II</sup> ion is in a slightly distorted tetrahedral geom-

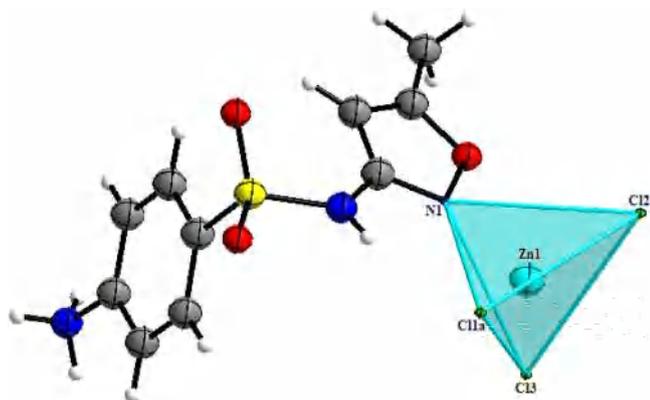


Fig. 2. Environment of Zn atom in the complex (I).

Table 5  
Hydrogen bonds geometries of (I).

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Symmetry
N3–H3A...Cl2	0.89	2.35	3.237(3)	174	-x, y-1/2, 3/2-z
N3–H3B...Cl2	0.89	2.33	3.216(4)	171	-x, -y, 2-z
N3–H3C...O3	0.89	2.40	2.909(4)	117	1-x, y-1/2, 5/2-z
N3–H3C...O2	0.89	2.24	2.926(5)	134	1-x, -y, 2-z

etry including three Cl atoms and one N atom from the isoxazol ring of the sulfamethoxazole molecule (Fig. 2).

The Zn–Cl bond are in the range 2.2196 (13) and 2.344 (4) Å, the angles involving the Zn atom range from 91.09 (13)° to 126.07 (11)° and are similar to those found in the literature [39, 40]. The two rings of the molecule are planar and the dihedral angle of the two plane is 89.26 (11)° [41].

The crystal packing can be described as double layers parallel to (100) plane creating cross tunnels in  $b = 0$  and  $b = \frac{1}{2}$ . These layers are connected together via the intermolecular N–H...O and N–H...Cl to generate a three-dimensional network in which two different sizes of hydrogen-bonded rings [42] i.e.  $R_2^2(16)$  and  $R_2^2(24)$  are observed (Fig. 3).

Moreover, two different types of infinite chains [40] i.e.  $C_1^1(12)$  are formed along the  $b$  axis (Fig. 3). These interactions link the layers together and reinforce the cohesion of the structure (Table 5).

The structure is also consolidated via intermolecular Cg...Cg ( $\pi$ - $\pi$  stacking) interactions between phenyl-phenyl rings ( $Cg_1...Cg_1 = 4.121(2)$  Å) and isoxazol-isoxazol rings ( $Cg_2...Cg_2 = 4.3766(18)$  Å) (Fig. 4).

### 3.3. Hirshfeld surface analysis

The program Crystal Explorer 3.1 [43] was used to generate the Hirshfeld surface analysis [44] which has been undertaken in order to have a better understanding of the intermolecular interactions in the crystal structure.

The  $d_{\text{norm}}$  (normalized contact distance) representation mode was used; red spots on the surface indicate the presence of atoms in very close proximity to the outside of the Hirshfeld surface, the white surface means that the atoms are in medium proximity, whilst the blue surface shows little proximity of outside atoms.

The Hirshfeld surface (Fig. 5a)) shows red spots corresponding to H...Cl and H...O/O...H close contacts, which are due to the N–H...Cl and N–H...O hydrogen bonds.

The presence of the adjacent red and blue triangles in Fig. 5b demonstrates the presence of  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions in the Hirshfeld surface mapped over shape-index.

The corresponding two-dimensional fingerprint plots [45] were used for decoding and quantifying the intermolecular interactions

in the crystal lattice are shown in Fig. 6a and the relative contributions of the various intermolecular contacts are illustrated in Fig. 6b.

The Cl...H contact dominate the complex structure, its relative contribution to the total surface is 43.4%. The H...O/O...H contacts represent also significant contribution to the total surface with 16%, furthermore, the H...H and the C...H/H...C contacts display notable proportions with 11.6% and 10.1% respectively. (Fig. 6b).

### 3.4. Thermal analysis

The thermal properties of the material were studied by TGA measurement. The TG curve of complex (I) is presented in Fig. 7.

It can be seen that the products (I) is stable up to 235°C which indicates the absence of water molecules in the crystal lattice. The complex decomposition occurs as consecutive three step mass-loss process. In the first step, within the temperature range of 235–320°C the weight loss of 20.86% can be attributed to the elimination of one Cl<sub>2</sub> molecule and one NH<sub>3</sub> molecule (calculated mass =20.63%) [38,46,47]. The second step occurs between 320 and 600°C with a weight loss of 24.61% which can be attributed the removal of isoxazole [48] and the release of half Cl<sub>2</sub> molecule arising from an intermolecular elimination reaction (calculated mass =27.57%) [47]. The third step, between 600 and 1000°C, may correspond to the loss of one sulfur dioxide molecule and half nitrogen molecule with weight loss of 17.61% (cal. 18.32%).

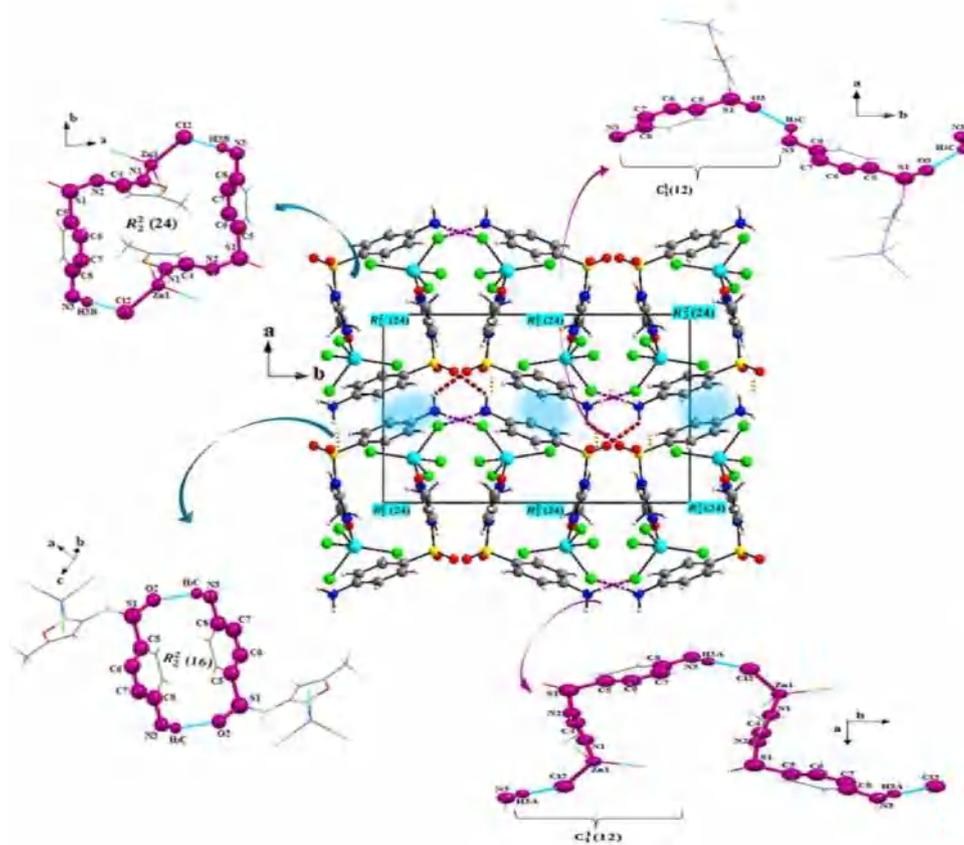
### 3.5. Powder X-ray diffraction (PXRD)

In order to assess the phase purity of the complex (I) and to confirm that the presented crystal structure is truly representative of the bulk material, PXRD experiment was performed at room temperature. As shown in Fig. 8, the major peak positions of the experimental pattern are in good agreement with those of the corresponding simulated one obtained from the single-crystal data, indicating the presence of one main crystalline phase and that the synthesized bulk material is identical with the reported single crystal structure.

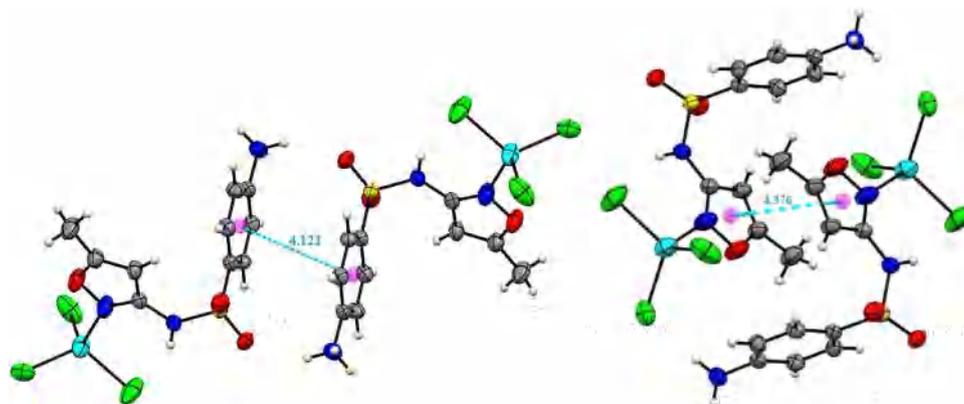
### 3.6. UV/Vis electronic spectra

The experimental electronic absorption spectra of the studied complex in DMSO and methanol (Fig. 9) exhibit two intense bands around 275 nm (4.51eV) and 270 nm (4.59eV), respectively. To understand the origin of these electronic transitions TD-DFT/mPW1PW91/TZVP calculation was carried out for this complex in the two solvents. The values of the calculated absorption wavelengths ( $\lambda$ ), oscillator strengths ( $f$ ) and the molecular orbitals (MOs) involved in the main transition in the two solvents are reported in Table 6; surfaces of some important MOs are illustrated by Fig. 10.

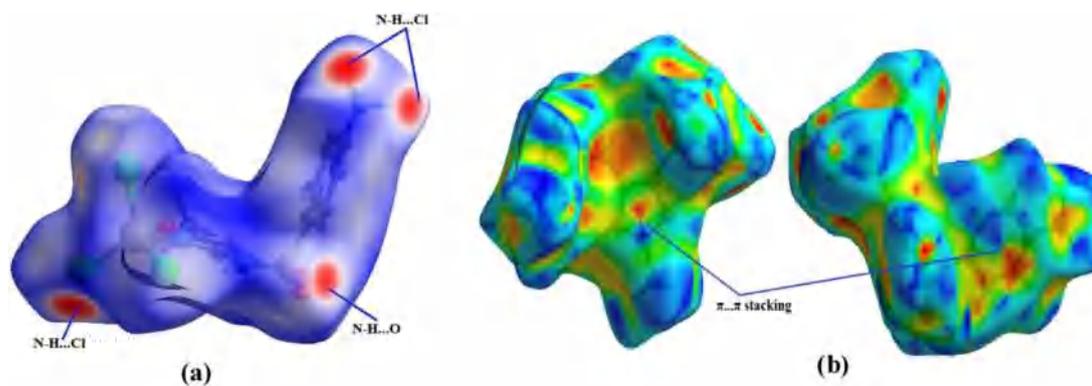
The shift between calculated and experimental energies is about 0.58 and 0.51eV for DMSO and MeOH, respectively. As shown in Table 6, the main transition in the two solvents is from H-3 molecular orbital to LUMO with  $n$ - $\pi^*$  and  $\pi$ - $\pi^*$  characters; its contributions are 46% (DMSO) and 44% (MeOH). HOMO→LUMO transition represents 38% in DMSO and 11% in MeOH. The HOMO orbital, as depicted in Fig. 10, is localized over the chlorine atoms while the LUMO is distributed on the ligand mainly on the phenyl ring; consequently,  $n$ - $\pi^*$  character can be attributed to the HOMO→LUMO transition. In the case of methanol solvent, the contribution of the H-1→LUMO transition, with its  $n$ - $\pi^*$  character, is rather significant (20%).



**Fig. 3.** View of the crystal structure of (I) showing double layers parallel to (100) plane with motif  $R_2^2(16)$  and  $R_2^2(24)$  graph set motifs through c axis.  $C_1^1(12)$  motifs along the b axis.



**Fig. 4.**  $\pi$ - $\pi$  stacking in (I).



**Fig. 5.** Views of the 3D Hirshfeld surface mapped over  $dnorm$  (a), the Hirshfeld surface mapped over shape-index(b).

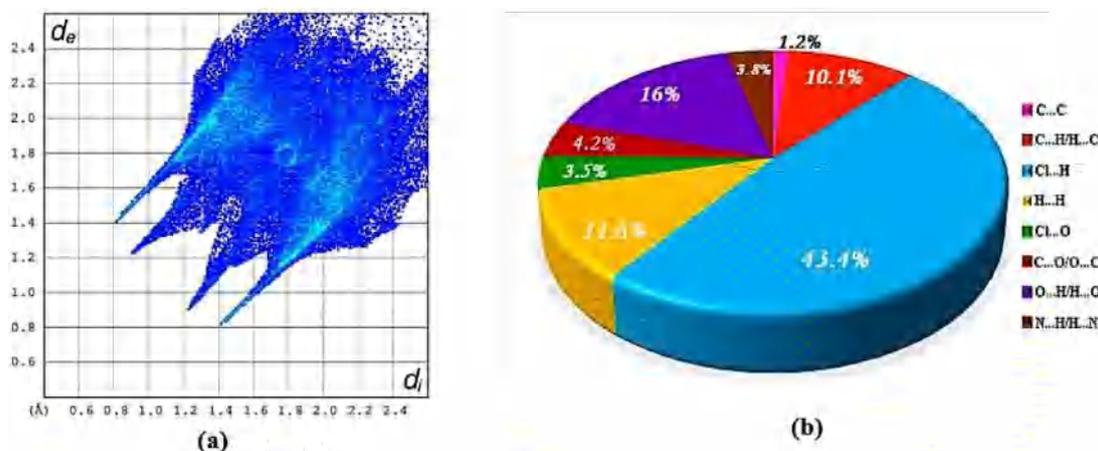


Fig. 6. The 2D fingerprint plot (a) and relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts (b) in the title compound.

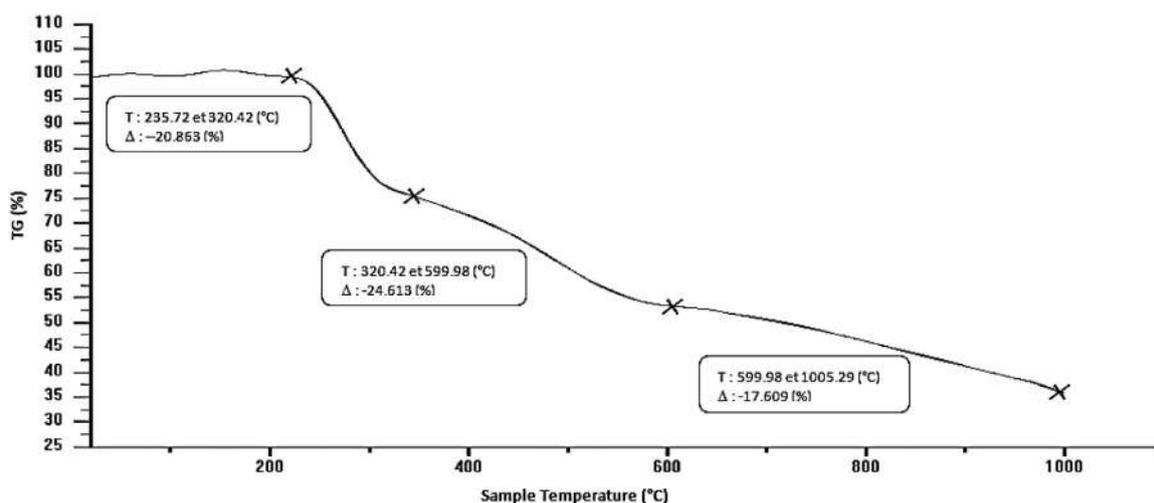


Fig. 7. TGA curve of (I).

Table 6

Experimental and calculated electronic transitions characteristics (wavelengths ( $\lambda$ ), oscillator strengths ( $f$ ), excitation energies and major contribution) and their assignments for the molecule (I).

Solvent	$\lambda$ (nm)	$f$	Transition energy (eV)	Electronic transition	TD-DFT/ mPW1PW91/ TZVP /IEF-PCM			Experimental	
					Major Contribution (%)	Assignment	$\lambda$ (nm)	Absorbance	
DMSO	243.34	0.091	5.0951	H-3→LUMO	46	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$	275	1.003	
				HOMO→LUMO	38	$n \rightarrow \pi^*$			
				H-5→LUMO	11	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$			
MeOH	243.23	0.093	5.0974	H-3→LUMO	44	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$	270	1.243	
				H-1→LUMO	20	$n \rightarrow \pi^*$			
				H-5→LUMO	13	$n \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow \pi^*$			
				HOMO→LUMO	11	$n \rightarrow \pi^*$			
				H-2→LUMO	7	$n \rightarrow \pi^*$			

### 3.7. Vibrational analysis

The IR spectrum of the studied complex was recorded in the range 4000–500  $\text{cm}^{-1}$ . The theoretical IR spectrum calculated with DFT/mPW1PW91/TZVP method and the experimental spectrum depicted in Fig. 11 show a good agreement. Significant IR measured and calculated bands along with their assignments are listed in Table 7. The attribution of the different bands has been made on the basis of literature and Gauss View visualization program.

In the SMX free ligand, the bands at 3469  $\text{cm}^{-1}$  and 3379  $\text{cm}^{-1}$  are attributed, respectively, to asymmetric and symmetric stretch-

ing vibrations of  $\text{NH}_2$  [49]; in the title zinc complex, the bands identified at 3467  $\text{cm}^{-1}$  and 3394  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to  $\nu_{\text{asy}}\text{NH}_3$  and  $\nu_{\text{sy}}\text{NH}_3$  vibrations, respectively. Their calculated counterparts are observed at 3530  $\text{cm}^{-1}$ , 3509  $\text{cm}^{-1}$  and 3441  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The bands at 3305 and 3216  $\text{cm}^{-1}$ , due to the  $\nu_{\text{NH}}$  and  $\nu_{\text{CH}}$  of the phenyl ring (ring<sub>6</sub>) vibrations, are observed as weak, broad bands in the IR spectrum. The calculated bands are identified at 3251 and 3247  $\text{cm}^{-1}$ . The bands observed for the free ligand and at the region 1700–1400  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to a combination of  $\nu_{\text{CN}}$  of the isoxazole ring (ring<sub>5</sub>),  $\nu_{\text{CC}}$  (ring<sub>5</sub> and ring<sub>6</sub>) and  $\delta_{\text{NH}}$  vibrations [50, 51]; in the current spectrum, they appear in the region 1656–1427  $\text{cm}^{-1}$  and correspond well with the calculated values (see Table 7). In the spectrum of the complex (I), the strong

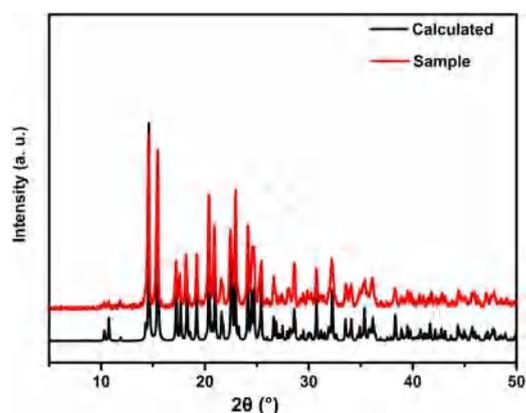


Fig. 8. Experimental and simulated X-ray diffraction patterns for compound (I).

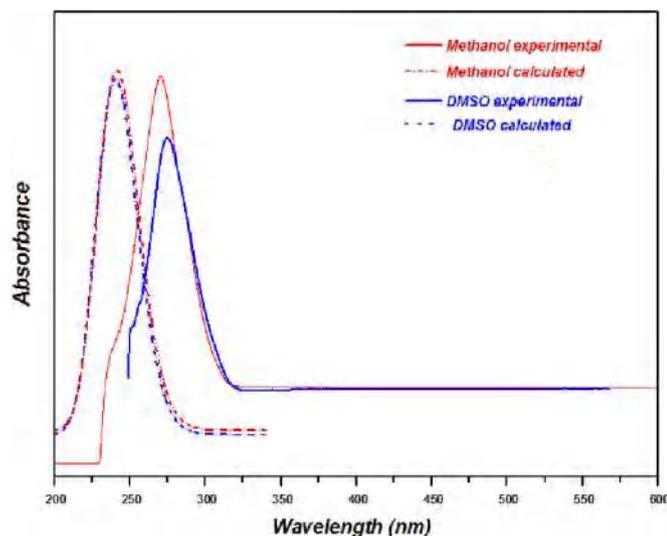


Fig. 9. Experimental and calculated electronic spectra of the molecule (I).

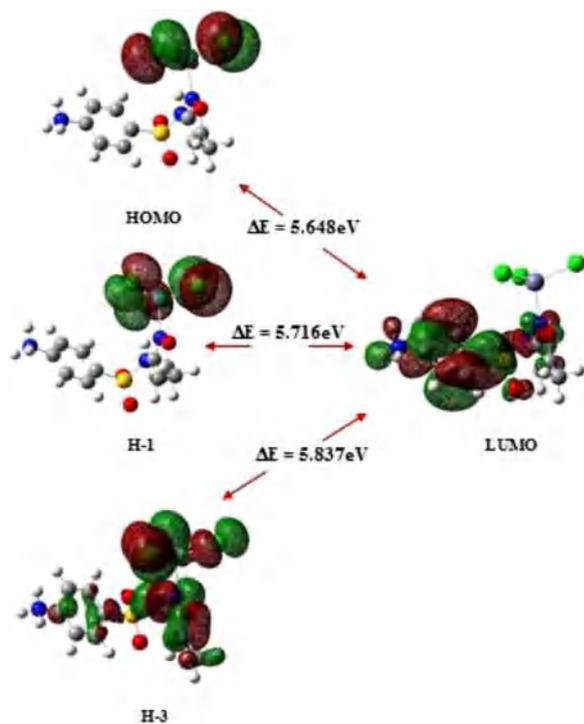


Fig. 10. Major MOs involved in the electronic transitions in the complex (I).

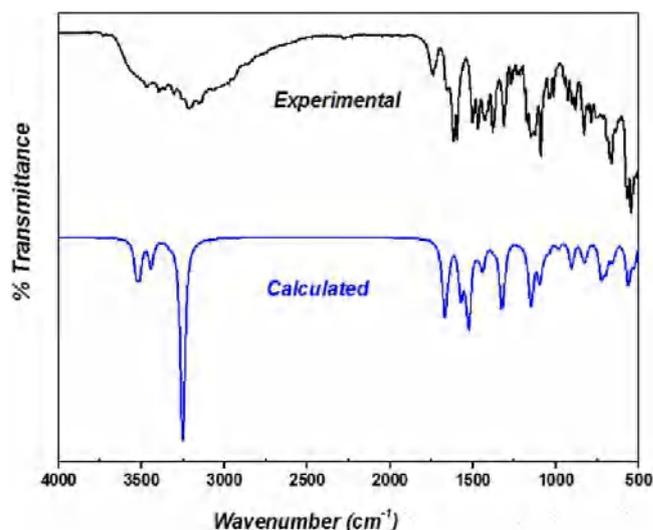


Fig. 11. Experimental and calculated FT-IR spectra of the molecule.

Table 7

Selected FT-IR observed and calculated frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) along with their relative intensities and probable assignments of the compound (I).

IR <sub>observed</sub>	IR <sub>calculated</sub>	IR <sub>intensity</sub>	Assignment
	3530	150.6784	$\nu_{\text{asy}}\text{NH}_3$
3467wb	3509	167.7718	$\nu_{\text{asy}}\text{NH}_3$
3394w	3441	152.1640	$\nu_{\text{sy}}\text{NH}_3$
3305wb	3251	945.9122	$\nu\text{NH} + \nu\text{CH}_{\text{ring6}}$
3216wb	3247	173.5081	$\nu\text{NH} + \nu\text{CH}_{\text{ring6}}$
1737mb	1673	83.4048	$\gamma\text{NH}_3$
1656mb	1668	301.2192	$\delta\text{NH} + (\nu\text{CN} + \nu\text{CC})_{\text{ring5}}$
1620vs	1644	69.8603	$\delta\text{NH}_3 + \nu\text{CC}_{\text{ring6}}$
1593vs	1573	160.1948	$\delta\text{NH} + (\nu\text{CN} + \nu\text{CC})_{\text{ring5}}$
1575sh	1570	123.8188	$\delta\text{NH}_3 + \delta\text{CH}_{\text{ring6}}$
1510s	1540	85.8879	$\delta\text{NH}_3 + (\delta\text{CH} + \nu\text{CC} + \nu\text{NC})_{\text{ring6}}$
1504m	1523	416.7838	$\delta\text{NH} + (\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}_3$
1427m	1440	142.5849	$\delta\text{NH} + (\nu\text{CN} + \nu\text{CC} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \gamma\text{CH}_3$
1380s	1325	339.8741	$\nu_{\text{asy}}\text{SO}_2 + \delta\text{NH} + (\nu\text{CO} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}} + \delta\text{CH}_3$
1311s	1308	81.0812	$\delta\text{CH}_3 + (\nu\text{CN} + \nu\text{CO} + \delta\text{CH})_{\text{ring5}}$
1147mb	1148	326.2950	$\nu_{\text{sy}}\text{SO}_2 + \nu\text{SC} + \delta\text{CH}$
1091vs	1096	164.5854	$\nu\text{ON} + \text{Ligand vibrations}$
900vw	904	150.9166	$\gamma\text{NH} + \nu\text{SN} + \text{Ligand vibrations}$
831vs	822	83.0909	$\gamma\text{CH}_{\text{ring5}} + \gamma\text{NH}$
781s	724	183.9845	$\gamma\text{NH} + (\gamma\text{CN} + \gamma\text{CC} + \gamma\text{CH})_{\text{ring5}}$
692vw	696	138.6942	$\gamma\text{NH} + (\gamma\text{CN} + \gamma\text{CC} + \gamma\text{CH})_{\text{ring5}}$
665s	656	93.4198	Ligand vibrations
570s	562	234.0470	Ligand vibrations
547s	526	122.2123	Ligand vibrations
	307	134.7442	$\nu_{\text{asy}}\text{ZnCl}_2$
	290	119.9582	$\nu_{\text{asy}}\text{ZnCl}_2 + \delta\text{SO}_2$
	263	39.4387	$\nu_{\text{sy}}\text{ZnCl}_2$

**Abbreviations:** s, strong; w, weak; v, very; m, medium; b, broad; sh, shoulder;  $\nu$ , stretching;  $\delta$ , in-plan bending;  $\gamma$ , out-of-plan bending; sy, symmetric; asy, asymmetric.

band exhibited at  $1380\text{ cm}^{-1}$  and the medium broad band at  $1147\text{ cm}^{-1}$  are due to asymmetric and symmetric stretching frequencies of sulfonyl group  $\nu_{\text{asy}}(\text{SO}_2)$  and  $\nu_{\text{sy}}(\text{SO}_2)$ , respectively; whilst for the free ligand, the literature mentioned these vibrations at  $1320\text{ cm}^{-1}$  and  $1155\text{ cm}^{-1}$ , respectively [51, 52]. In the calculated spectrum they appear at  $1325$  and  $1148\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The  $\nu\text{SN}$  stretching vibration is expected in the region about  $905\text{ cm}^{-1}$  [53], for the title compound, this vibration is detected at  $900\text{ cm}^{-1}$ . Its calculated equivalent is observed at  $904\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.8. DFT studies

Geometry optimization of the molecular structure of the Zn (II) complex initially obtained from X-ray diffraction data (Fig. 1) was

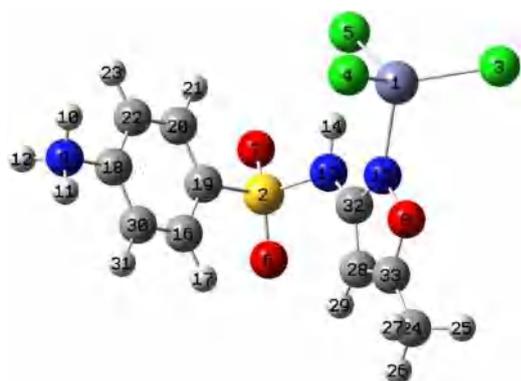


Fig. 12. Molecular geometry of the molecule optimized at mPW1PW91/ TZVP level.

carried out without any constraint using DFT/mPW1PW91/TZVP method. Calculated frequencies are all positive (no imaginary frequencies) which confirms that a true minimum on the potential energy surface is reached. Structural parameters (bond lengths, bond angles and dihedral angles) of the optimized molecule (Fig. 12) and their experimental counterparts are listed in Table S1. Comparison of the two molecules shows their close similitude; the largest difference between the experimental and computed bond lengths and bond angles are 0.1036Å and 2.7988° for the Zn1-Cl1A bond and Cl1A-Zn1-Cl3 angle, respectively. Correlation between the geometric data leads to  $R^2$  (linear correlation coefficient) of 0.998 for bond lengths and 0.991 for bond angles.

Mulliken and NBO analyses have been investigated by DFT/mPW1PW91/TZVP method to evaluate the atomic charges in the studied complex (Table S2, Fig. 13). Atomic charges distribution influences several physical and chemical properties of molecular systems. From Fig. 13, it is clearly noticed that natural charges obtained for Zn, S and all hydrogen atoms are higher than Mulliken charges; in particular, in the case of the sulfur atom where natural charge is significantly higher than its Mulliken charge (2.22001 vs. 0.698818). However, for the majority of the remaining atoms i.e. N, C and O atoms Mulliken charges are higher or nearly equal to their natural charges.

NBO analysis allows also examination of various second order interactions between filled (donor) and vacant (acceptor) orbitals of subsystems present in the studied molecule, which is a measure of the intermolecular delocalization or hyperconjugation. Donor-acceptor NBO analysis of complex I (Table 8), shows an intra-molecular hydrogen bond formed between the hydrogen atom H14 and the chlorine atom Cl5 ( $n_{Cl5} \rightarrow \sigma^*_{N13-H14}$  interaction) with a stabilization energy of about 14.41 kcal/mol, this H-bond has been determined also by XRD as reported in Table 5. The large  $E^{(2)}$  values of the  $n_{N15} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (86.38 kcal/mol),  $n_{Cl3} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (147.75 kcal/mol),  $n_{Cl4} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (134.21 Kcal/mol) and  $n_{Cl5} \rightarrow n^*_{Zn1}$  (121.76 kcal/mol) are indicators of a four coordinated Zn(II) center. Within the SMX ligand important hyperconjugative interactions displaying  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  and  $n \rightarrow \sigma^*$  characters are observed; for example in the phenyl ring the strongest  $\pi \rightarrow \pi^*$  interactions are these identified between C16-C30/C18-C22 and C19-C20/C16-C30 bonds with a total stabilization energy of 25.07 and 22.87 kcal/mol, respectively. In the isoxazole ring,  $n_{O8} \rightarrow \pi^*_{C28-C33}$  (37.6 kcal/mol),  $\pi_{C28-C33} \rightarrow \pi^*_{N15-C32}$  (34.36 kcal/mol) and  $n_{O8} \rightarrow \pi^*_{N15-C32}$  (16.04 kcal/mol) are the most significant observed interactions.

The molecular electrostatic potential surface (MEP) of the investigated molecule is shown in Fig. 14. The region around chlorine atoms (colored in red) corresponds to a partial negative charge i.e. the electron-rich part of the molecule; in contrast, the blue colored region surrounding the  $-NH_3^+$  group is its electron-deficient part.

Table 8

Second order perturbation theory analysis of the Fock matrix in NBO basis for compound (I).

Type	Donor	Type	Acceptor	$E^{(2)}$ (Kcal/mol)
LP (3)	Cl5	$\sigma^*$	N13 - H14	14.41
LP (4)	Cl3	$LP^*(6)$	Zn1	73.97
LP (4)	Cl3	$LP^*(7)$	Zn1	46.13
LP (4)	Cl3	$LP^*(8)$	Zn1	27.65
LP (4)	Cl4	$LP^*(6)$	Zn1	70.11
LP (4)	Cl4	$LP^*(7)$	Zn1	64.10
LP (4)	Cl5	$LP^*(6)$	Zn1	58.53
LP (4)	Cl5	$LP^*(7)$	Zn1	2.15
LP (4)	Cl5	$LP^*(8)$	Zn1	61.08
LP (1)	N15	$LP^*(6)$	Zn1	32.46
LP (1)	N15	$LP^*(9)$	Zn1	53.92
$\pi$	C16 - C30	$\pi^*$	C18 - C22	25.07
$\pi$	C19 - C20	$\pi^*$	C18 - C22	19.33
$\pi$	C16 - C30	$\pi^*$	C19 - C20	21.76
$\pi$	C18 - C22	$\pi^*$	C19 - C20	22.21
$\pi$	C18 - C22	$\pi^*$	C16 - C30	20.35
$\pi$	C19 - C20	$\pi^*$	C16 - C30	22.87
LP (2)	O6	$\sigma^*$	S2 - N13	10.73
LP (2)	O6	$\sigma^*$	S2 - C19	21.28
LP (3)	O6	$\sigma^*$	S2 - O7	19.92
LP (3)	O6	$\sigma^*$	S2 - N13	18.92
LP (2)	O7	$\sigma^*$	S2 - N13	10.21
LP (2)	O7	$\sigma^*$	S2 - C19	21.38
LP (3)	O7	$\sigma^*$	S2 - O6	20.62
LP (3)	O7	$\sigma^*$	S2 - N13	17.40
LP (2)	O8	$\pi^*$	N15 - C32	16.04
LP (2)	O8	$\pi^*$	C28 - C33	37.60
LP (1)	N13	$\pi^*$	N15 - C32	32.15
$\pi$	C28 - C33	$\pi^*$	N15 - C32	34.36

Table 9

FMOs energies and molecular descriptor of the complex (I) calculated at the mPW1PW91/TZVP level.

Parameter	MeOH	DMSO
$E_{HOMO}$ (eV)	-7.693	-7.722
$E_{LUMO}$ (eV)	-2.045	-2.031
Energy gap ( $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ ) (eV)	5.648	5.691
Ionization potential ( $IE = -E_{HOMO}$ )	7.693	7.722
Electron affinity ( $AE = -E_{LUMO}$ )	2.045	2.031
Chemical hardness ( $\eta = \frac{IE-AE}{2}$ )	2.824	2.846
Chemical softness ( $S = \frac{1}{\eta}$ )	0.354	0.351
Chemical potential ( $\mu = -\frac{IE+AE}{2}$ )	-4.869	-4.8765
Electronegativity ( $\chi = \frac{IE+AE}{2}$ )	4.869	4.8765

MEP is helpful in predicting reactive sites for electrophilic and nucleophilic attack in molecular systems.

Frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) and their energy gap ( $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ ) are very useful parameters in investigating chemical stability of a molecule. Various quantum chemical molecular descriptors ( $\eta$ ,  $S$ ,  $\mu$ , etc.) are calculated from the energies of the HOMO and LUMO. The values of these quantum parameters, evaluated for the title Zn(II) complex in methanol and DMSO, are summarized in Table 9.

### 3.9. Biological essay: antibacterial and antifungal activities

The in-vitro antibacterial and antifungal activities of the free ligand (SMX) and its complex were evaluated using the well-diffusion method [54] in DMSO (dimethyl sulfoxide) (35mg/ml for bacteria and 100 mg/ml for fungi).

The microbial strains investigated include one Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus* ATCC 43300), five Gram-negative bacteria (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Citrobacter freundii* ATCC 8090, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Morganella morganii* ATCC 25830, *Proteus vulgaris* ATCC 29905 and three fungi viz. *Fusar-*

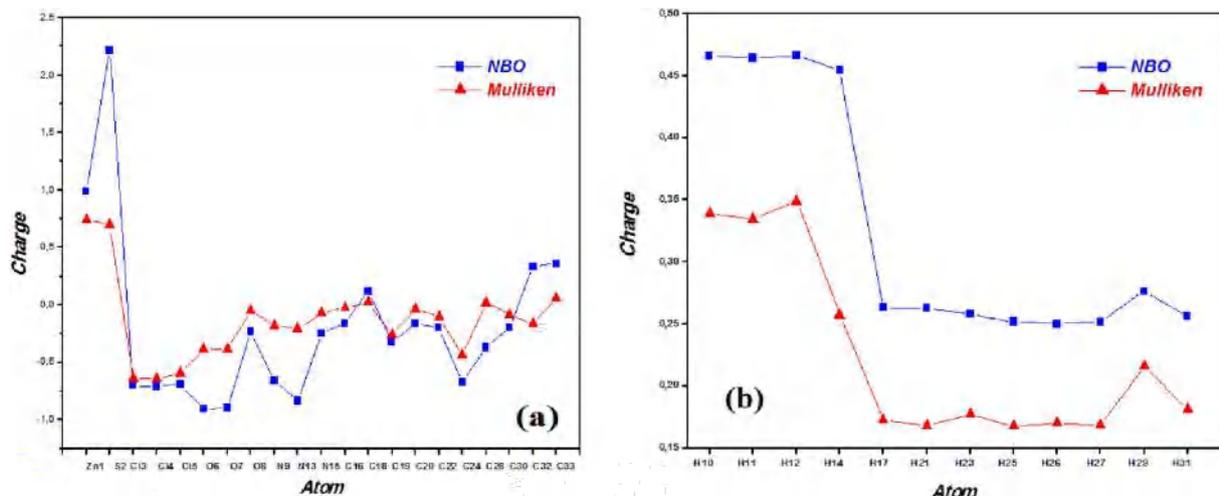


Fig. 13. Mulliken and natural atomic charges of the molecule: (a) for non-hydrogen atoms, (b) for hydrogen atoms.

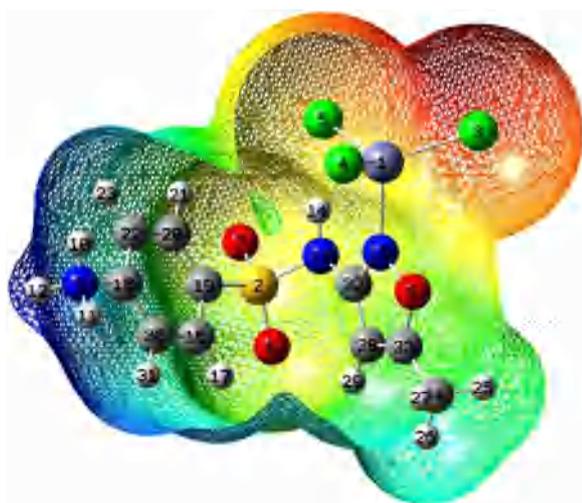


Fig. 14. Total density mapped with electrostatic potential surface of the molecule (I).

*ium culmorum* KP726896, *Fusarium pseudograminearum* KP726902 and *Alternaria graminicola* KP726906.

To make meaningful comparison, *Cotrimoxale* is used as positive control. Each test was carried out two times to minimize the error. In order to clarify any effect of DMSO in the biological screening, solvent control test was carried out; the DMSO effect on the bacterial and fungal growth was studied. The Petri dishes were incubated at 37°C during 24 hours (for bacteria) and for 120 hours (for fungi) after which inhibitory zones (in mm) were taken as a measure.

The antibacterial screening of the free ligand and its Zn(II) complex revealed significant difference in their inhibition activity profile (Table 10 and Fig. 15), the most significant results were obtained for antimicrobial activities of the complex against *Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* and *Fusarium pseudograminearum*. The DMSO alone did not inhibit the growth of these species.

For the bacterium, *S. aureus*, the antibacterial activity of the complex was strong with a diameter of inhibition zone (33 mm), significantly larger than the one of *Cotrimoxale* (19 mm).

Concerning the bacterium, *E. Coli*, the Zn(II) complex indicated a moderate activity compared to the free ligand (29 mm vs 28mm) whilst no inhibitory activity for *Cotrimoxale* was observed.

Table 10

Antibacterial activity of the studied chemicals as diameter of inhibition zone (mm).

	SMX	Complex (I)	Cotrimoxale	DMSO
<i>E.colie</i>	28	29	None	None
<i>Citrobacter freundii</i>	23	21	None	None
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	23	25	18	None
<i>Morganella morganii</i>	35	18	23	None
<i>Proteus vulgaris</i>	31	22	16	None
<i>Staphylococcus aureus</i>	31	33	19	None

Table 11

Antifungal activity of the studied chemicals as diameter of inhibition zone (mm).

	SMX	Complex (I)	Cotrimoxale	DMSO
<i>Fusarium culmorum</i>	10	None	10	None
<i>Fusarium pseudograminearum</i>	10	20	None	None
<i>Alternaria graminicola</i>	14	16	13	None

The new complex demonstrated a remarkable activity against *Citrobacter freundii* with a diameter of inhibition zone (21mm), significantly larger than the one of *Cotrimoxale* which showed no inhibitory activity. Also, the complex (I) exhibited more efficiency than *Cotrimoxale* against *Pseudomonas aeruginosa* (25mm vs 18 mm).

Relating to the bacterium, *Morganella morganii* and *Proteus vulgaris*, the free ligand gave a remarkable activity compared to the zinc complex and the antibiotic.

In regards to the antifungal tests, the present zinc complex revealed better antifungal activity against *Fusarium pseudograminearum* compared to SMX ligand and the reference drug which was inactive. However, this complex has a moderate activity against *Alternaria graminicola*, whereas, no inhibitory activity was observed for the *Fusarium culmorum* (Table 11 and Fig. 16). Knowing that *Alternaria* is a ubiquitous fungal genus that includes saprobic, endophytic and pathogenic species. It is associated with a wide variety of substrates including seeds, plants, agricultural products, animals, soil and the atmosphere. Species of *Alternaria* are known as serious plant pathogens, causing major losses on a wide range of crops [55].

Generally, the metal(II) complexes were mostly more effective than the metal free drugs and Sulfamethoxazole, due to chelation which increases lipophilic character, favoring its permeation through lipid layers of the bacterial membrane [56].

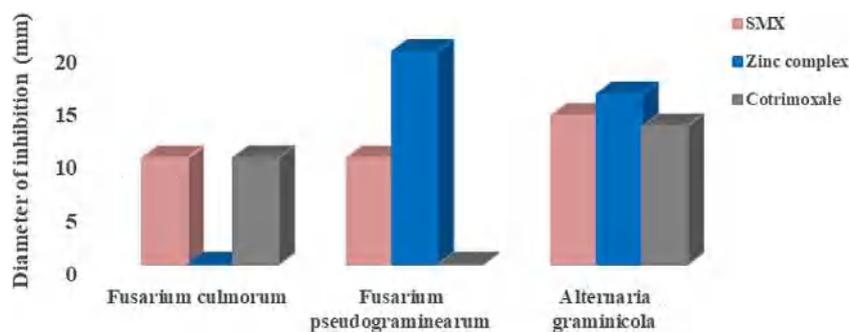


Fig. 15. Antimicrobial activity profile of the title compound.

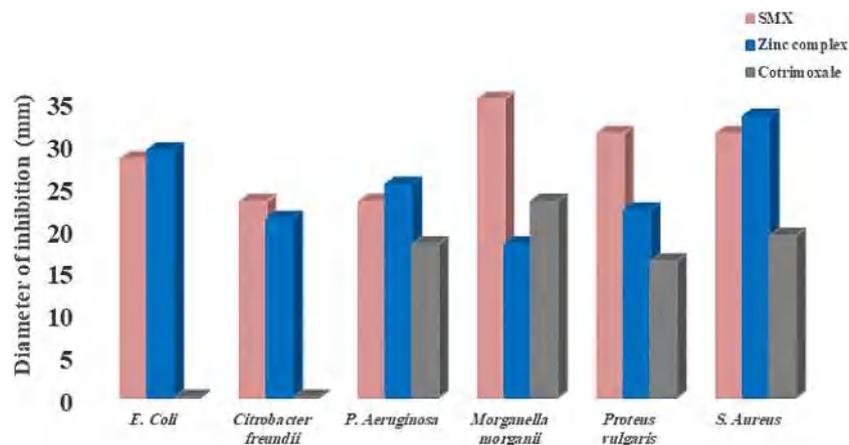


Fig. 16. Antifungal activity profile of the title compound.

Worth paying attention that different complexes of Zn (II) have been studied as drug agents in a variety of areas. Also it is worth mentioning that zinc is a common, inexpensive and ecological metal which could pose antibacterial properties in sulfonamide complexes compared with expensive and uncommon metals like Au (I) and Ag (I) [57].

#### 4. Conclusion

View the important role of sulfamethoxazole, a new complex based on zinc (II) metal ion was elaborated. This complex has been synthesized and characterized by single-crystal and powder XRD, spectroscopic methods, TGA, Hirshfeld analysis and tested as antibacterial and antifungal agents. The title compound is a mononuclear complex in which the Zn ion is in a slightly distorted tetrahedral geometry. Optimization of the geometric parameters of the studied molecule has been performed at DFT/mPW1PW91/TZVP level of theory. Moreover, many other parameters such as MEP, FMOs energies and related quantum chemical descriptors, NBO and Mulliken charges have been calculated. Experimental and theoretical IR and UV-vis spectra have been reported and the theoretical vibrational frequency values show good agreement with experimental ones. Biological study of the complex was evaluated for its in vitro antimicrobial activity against one Gram-positive, five Gram-negative bacteria and three fungi. In most cases, the complex showed moderate to strong antimicrobial activity against *Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* and *Fusarium pseudograminearum*.

#### 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.

#### Acknowledgments

The authors are grateful to the Algerian MESRS ([Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique](#)) and ATRST (Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie) for the Financial support. SB acknowledge the help of Dr Rafika BOUCHENE from Oum El Bouaghi University for reading and correcting the text.

#### Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.molstruc.2021.130903](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130903).

#### References

- [1] J.E. Toth, G.B. Grindey, W.J. Ehlhardt, J.E. Ray, G.B. Boder, J.R. Bewley, K.K. Klingerman, S.B. Gates, S.M. Rinzal, R.M. Schultz, L.C. Weir, J.F. Worzalla, *J. Med. Chem.* 40 (1997) 1018, doi:[10.1021/jm960673i](https://doi.org/10.1021/jm960673i).
- [2] J.E.F. Reynolds (Ed.), *Martindale. The Extra Pharmacopoeia Royal Pharmaceutical Society, London, 1996*.
- [3] H.C. Zahid, M.H. Youssoufi, A. Jarrahpour, T. Ben Hadda, *Europ. J. Med. Chem.* 45 (2010) 1189–1199, doi:[10.1016/j.ejmech.2009.11.029](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.11.029).
- [4] N.H. Georgopapadaku, T.J. Walsh, *Antimicrob. Agents Chemother.* 40 (1996) 279–291, doi:[10.1128/AAC.40.2.279](https://doi.org/10.1128/AAC.40.2.279).
- [5] M. Wruble, *J. Am. Pharm. Assoc.* 32 (1943) 80, doi:[10.1002/jps.3030320305](https://doi.org/10.1002/jps.3030320305).
- [6] I. Mellan, U.S. Patent 2,507,537, 1950.
- [7] S. Rosenzweig, W.M. Fuchs, U.S. Patent 2,536,095, 1951.

- [8] C.J. Linter, U.S. Patent 2,776,970, 1957. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00419-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00419-4).
- [9] T.D. Luckey, B. Venugopal, *Metal Toxicity in Mammals*, vol. 1, Plenum Press, New York, 1977, doi:10.1042/bst0060819.
- [10] M.A. El-Nawawy, R.S. Farag, I.A. Sabbah, A.M. Abu-Yamin, *Int. J. Pharmaceut. Sci. Res.* 2 (12) (2011) 3143, doi:10.13040/IJPSR.0975-8232.2(12).3143-48.
- [11] A.A. Soliman, *Spectrochimica Acta Part A* 65 (5) (2006) 1180, doi:10.1016/j.saa.2006.01.035.
- [12] Z. Chuang, K.P. Rakesh, L. Ravidar, F. Wan-Yin, Q. Hua-Li, *Pharmaceutical and medicinal significance of sulfur (Svi)-Containing motifs for drug discover: a critical review*, *Eur. J. Med. Chem.* 162 (2019) 679–734, doi:10.1016/j.ejmech.2018.11.017.
- [13] A.M. Abu-Dief, I.M.A. Mohamed, a review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases, Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci. 4 (2) (2015) 119–133, doi:10.1016/j.bjbas.2015.05.004.
- [14] A.S. Fawaz, Elaborate molecular docking and DFT/B3LYP studies for novel sulfa drug complexes, spectral and antitumor investigations, *J. Therm. Anal. Calorim.* 129 (2017) 425–440, doi:10.1007/s10973-016-6017-2.
- [15] E. Kremer, G. Facchin, E. Estevez, P. Albores, E.J. Baran, J. Ellena, M.H. Torre, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1167–1175, doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.01.042.
- [16] M. Mondelli, V. Brune, G. Borthagaray, J. Ellena, O.R. Nascimento, C.Q. Leite, A.A. Batista, M.H. Torre, *J. Inorg. Biochem.* 102 (2008) 285–292, doi:10.1016/j.jinorgbio.2007.09.001.
- [17] Julia J.Helena H.Bormio B. Nunes, Raphael R.Enoque E. Ferraz de Paiva, Alexandre A. Cuin, Wilton W.Rogério R. Lustrri, Pedro P.Paulo P. Corbi, *Polyhedron* 85 (2015) 437–444, doi:10.1016/j.poly.2014.09.010.
- [18] A. García-Raso, J.J. Fiol, S. Rigo, A. López-López, E. Molins, E. Espinosa, E. Borrás, G. Alzuet, J. Borrás, A. Castineiras, *Polyhedron* 19 (2000) 991–1004, doi:10.1016/S0277-5387(00)00355-7.
- [19] L. de Lourenco Marques, E. Schulz Lang, H. Fenner, E.E. Castellano and, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 745–748, doi:10.1002/zaac.200400443.
- [20] L.L. Marques, G.M. de Oliveira, E. Schulz Lang, M.M. Anraku de Campos, L.R. Soccol Gris, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 1083–1087, doi:10.1016/j.inoche.2007.06.005.
- [21] S.M. Tailor, U.H. Patel, *J. Mol. Struct.* 1088 (2015) 161–168, doi:10.1016/j.molstruc.2015.02.014.
- [22] C. Sinha, N. Sahu, D. Das, S. Mondal, S. Roy, P. Dutta, N. Sepay, S. Gupta, E. Lopez-Torres, *New J. Chem.* (2016), doi:10.1039/C5NJ02983J.
- [23] G. Manzoni de Oliveira, A. Baraldi, L. de Lourenco Marques, E. Schulz Lang, M.A. Viletti, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 132–136, doi:10.1016/j.ica.2007.06.040.
- [24] C. Adamo, V. Barone, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: the mPW and mPW1PW models, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 664e675, doi:10.1063/1.475428.
- [25] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussianbasis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 5829e5835, doi:10.1063/1.467146.
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02* (2004).
- [27] R.D. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *GaussView 5.0*, 8, Inc., 2008.
- [28] J.B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
- [29] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3032–3041, doi:10.1063/1.474659.
- [30] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112, doi:10.1107/S0108767307043930.
- [31] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* 39 (2006) 453, doi:10.1107/S002188980600731X.
- [32] K. Brandenburg, *Diamond, Version 4.0.3, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*, 2015.
- [33] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565, doi:10.1107/S0021889897003117.
- [34] A.L. Spek, *Acta Cryst. D* 65 (2009) 148–155, doi:10.1107/S090744490804362X.
- [35] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837–838, doi:10.1107/S0021889899006020.
- [36] S.P. Vijayachamundeshwari, E. James Jebaseelan Samuel, N. Sundaraganesan, *Spectrochimica Acta Part A* (2013), doi:10.1016/j.saa.2013.07.063.
- [37] A. Garcia-Raso, et al., *Polyhedron* 19 (2000) 991–1004, doi:10.1016/S0277-5387(00)00355-7.
- [38] F.A.I. Al-Khodir, Ca(II), Zn(II) and Au(III) sulfamethoxazole sulfa-drug complexes: synthesis, spectroscopic and anticancer evaluation studies, *Orient. J. Chem.* 31 (3) (2015) 1277–1285, doi:10.13005/ojc/310304.
- [39] S. Benmebarek, M. Boudraa, S. Bouacida & H. Merazig, *Acta Cryst. E* 69, o432. (2013), doi:10.1107/S160053681303417X.
- [40] M. Bouchouit, S.Mohamed M. Elhadi, M.Kara K. Ali, S. Bouacida, H. Merazig, N. Kacem Chaouche, A. Chibani, B. Zouchoune, A. Belfaitah, A. Bouraiou, *Polyhedron* (2016), doi:10.1016/j.poly.2016.08.045.
- [41] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* (1995) 28. 659 – Release Nov. 1999, doi:10.1107/S0021889895007138.
- [42] M.C. Etter, J.C. MacDonald, J. Bernstein, Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals, *Acta Cryst. B* 46 (1990) 256–262, doi:10.1107/S0108768189012929.
- [43] S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Crystal Explorer 3.1, University of Western Australia*, 2013.
- [44] C. Jelsch, K. Ejsmont, L. Huder, *IUCr* 1 (2014) 119–128, doi:10.1107/S2052252514003327.
- [45] J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *Chem. Commun.* (2007) 3814–3816, doi:10.1039/b704980c.
- [46] Z. Basdouri, B. Trojette, L.R. Falvello, M. Graia, M. Tomás, Synthesis, crystal structure, infrared spectroscopy, thermal analysis and Hirshfeld surface analysis of a new hemihydrate of  $[Zn(H_2O)_6] \{[(CH_2)_6N_4]ZnCl_3\}_2 \cdot 0.5H_2O$ , *J. Mol. Struct.* 1176 (2018) 165–180 Vol., doi:10.1016/j.molstruc.2018.08.054.
- [47] R. Kefia, C. Ben Nasra, F. Lefebvre, A. Durif, Hydrothermal synthesis and characterization of a new inorganic–organic hybrid compound  $AMP[ZnCl_3]$  ( $AMP = 2$ -aminomethylpyridinium), *Inorganica Chimica Acta* 358 (2005) 4075–4080, doi:10.1016/j.ica.2005.06.042.
- [48] M.A. El-Nawawy, R.S. Farag, I.A. Sabbah, A.M. Abu-Yamin, Synthesis, spectroscopic, thermal studies and biological activity of a new sulfamethoxazole schiff base and its copper complexes, *IJPSR* 2 (12) (2011) 3143–3148, doi:10.13040/IJPSR.0975-8232.2(12).3143-48.
- [49] M. Mondelli, F. Pavan, P. C.de Souza, C. Q.Leite, J. Ellena, O.R. Nascimento, G. Facchin, M. H.Torre, *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 180–187, doi:10.1016/j.molstruc.2012.09.064.
- [50] Abdel-Nasser M. A. Alaghaz, Rabie S. Farag, Mohammed A. Elnawawy and Ahmed D. A. Ekawy, *J. Chem. & Chem. Sci.* Vol.6(1), 52–64 (2016).
- [51] G. Kanagaraj, G.N. Rao, *Synth. React. Inor. Met. Org. Chem.* 22 (5) (1992) 559, doi:10.1080/15533179208020229.
- [52] M. Massacesi, R. Pinna, G. Ponticelli, G. Puggioni, *J. Inorg. Biochem.* 292 (1987) 95–100, doi:10.1016/j.jtemb.2012.12.001.
- [53] S.P. Vijayachamundeshwari, E. James Jebaseelan Samuel, N. Sundaraganesan, *Spectrochim. Acta Part A* (2013), doi:10.1016/j.saa.2013.07.063.
- [54] (a) N.G. Heatley, *Biochem. J.* 38 (1944) 61–65; (b) CLSI, Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests, approved standards, 7th ed., CLSI document M02-A11. Clinical and laboratory standards institute, 950 west valley road, suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012..
- [55] J.H.C. Woudenberg, J.Z. Groenewald, M. Binder, P.W. Crous, *Alternaria* redefined, *Stud. Mycol.* 75 (2013) 171–212, doi:10.3114/sim0015.
- [56] B.A. Oluwatoosin, Agbaje, M. Sherifat. Wakil, A. Aderoju, Osowole, *J. Res. Dev. Chem.* (2014), doi:10.5171/2014.400324.
- [57] S. Rostamizadeh, Z. Daneshfar, H. Moghimi, *Eur. J. Med. Chem.* 171 (2019) 364–371, doi:10.1016/j.ejmech.2019.03.002.

# Résumés

## Résumé

Au cours de ce travail de recherche réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS) de l'Université de Constantine 1, nous avons synthétisé six nouveaux composés originaux à base de ligand sulfaméthoxazole : quatre complexes mononucléaire à base de zinc, de cuivre et de cobalt et deux polymères à base de cobalt et d'argent ;

Les structures cristallines de ces derniers ont été déterminées à partir des données de diffraction des rayons X à basse température, ils sont caractérisés par des analyses préliminaires en utilisant IR et UV-Vis, accomplis par l'analyse thermique, l'étude des réseaux des liaisons hydrogène, ainsi, l'analyse des surfaces d'Hirshfeld et finalisés par des calculs DFT.

Le pouvoir inhibiteur des composés à base de zinc et de cuivre, comparant avec celui d'un antibiotique approuvé tels que : *le Cotrimoxale*, a été examiné avec la méthode de diffusion en milieu gélosé.

**Mots clés :** Diffraction des rayons X, Sulfaméthoxazole, Métaux de transitions, Analyse de surface d'Hirshfeld, Activités antibactériennes/antifongiques, DFT.

## Abstract

During this research work carried out at the Environmental and Structural Molecular Chemistry Research Unit of the University Constantine 1, we have synthesized six new original compounds based on sulfamethoxazole ligand: four mononuclear complexes with zinc, copper and cobalt, also, two polymers based on cobalt and silver metals;

The crystal structures of the latter were determined from low temperature x-ray diffraction data, they are characterized by preliminary analysis and by means of IR plus UV-Vis, accomplished by thermal analysis, studying hydrogen bond networks, also, Hirshfeld surface analysis and finalized by an entire calculation performed using the density functional theory DFT.

The in-vitro antibacterial/antifungal activities of the free ligand (SMX) and its zinc and copper complexes were evaluated using the well- diffusion method in DMSO (dimethyl sulfoxide). *Cotrimoxale* is used as positive control to make meaningful comparison.

***Key words:*** X-rays diffraction, Sulfamethoxazole, Transition metals, Hirshfeld surface analysis, Antibacterial/antifungal activities, DFT.

## ملخص

خلال هذا البحث الذي تم إجراؤه في وحدة البحث للكيمياء الجزيئية والبيئية لجامعة قسنطينة 1، قمنا بتصنيع ستة مركبات جديدة مبنية على قاعدة السند السلفاميثوكسازول: أربع معقدات أحادية النواة تستند على الزنك، النحاس والكوبالت، بالإضافة إلى معقدان بوليمار يستندان على الفضة والكوبالت؛

تم تحديد بنية المركبات البلورية انطلاقاً من المعطيات المحصل عليها عن طريق الأشعة السينية التي أجريت في درجة حرارة جد منخفضة، وتم تشخيصها باستعمال الطرائق المطيافية (الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية) مرفوقة بدراسة التحليلات الحرارية، روابط الهيدروجين، تحليل مساحة هارشفلد ومكاملة بعملية حسابية كاملة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية.

تحديد قدرة تثبيط مركبات الزنك والنحاس تمت باستعمال طريقة الأنتشار بالحفر على وسط مولر-هنتون، واستخدم المضاد الحيوي: كوتريموكسازول كعنصر تحكم إيجابي لإجراء مقارنة ذات مغزى.

**الكلمات المفتاحية:** حيود الأشعة السينية، السلفاميثوكسازول، المعادن الانتقالية، تحليل مساحة

هارشفلد، الأنشطة المضادة للبكتيريا / المضادة للفطريات، نظرية الكثافة الوظيفية.

## RÉFÉRENCES :

### Introduction générale

- [1] Persicani, D. (1995). Analysis of leaching behaviour of sludge-applied metals in two field soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 83(1), 1-20.
- [2] McBride, M., Sauve, S., & Hendershot, W. (1997). *European Journal of Soil Science*, 48(2), 337-346.
- [3] COMMEREUC, D. (2003). Catalyse de coordination-Partie 1.
- [4] Cuenot, F., Meyer, M., Espinosa, E., & Guillard, R. (2005). *Inorganic chemistry*, 44(22), 7895-7910.
- [5] Hierso, J. C., Amardeil, R., Bentabet, E., Broussier, R., Gautheron, B., Meunier, P., & Kalck, P. (2003). *Coordination chemistry reviews*, 236(1-2), 143-206.
- [6] Massacesi, M., Devoto, G., Micera, G., Erre, L. S., & Savarino, P. (1986). *Transition Metal Chemistry*, 11(3), 102-106.
- [7] MacDougall, C., & Polk, R. E. (2005). *Clinical microbiology reviews*, 18(4), 638-656.
- [8] Özbek, N., Özdemir, Ü. Ö., Altun, A. F., & Şahin, E. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1196, 707-719.
- [9] Chohan, Z. H., & Supuran, C. T. (2008). *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23(2), 240-251.
- [10] Pontoriero, A., Mosconi, N., Monti, L., Bellú, S., Williams, P. A., Raimondi, M., ... & Rizzotto, M. (2017). *Chemico-biological interactions*, 278, 152-161.

### Chapitre I

- [1] Karthikeyan, G., Mohanraj, K., Elango, K. P., & Girishkumar, K. (2006). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(5), 380-385.
- [2] Gräfe, U. (1990). Jean-Paul Larpent et Jean-Jacques Sanglier, Biotechnologie des Antibiotiques. XII+ 481 S. Paris-Milan-Barcelone-Mexico 1989. Masson Editeur. 380 F. ISBN: 2-225-81657-3.
- [3] Varghese, H. T., Panicker, C. Y., & Philip, D. (2006). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(1), 155-158.
- [4] Blasco, F., Perelló, L., Latorre, J., Borrás, J., & Garcíá-Granda, S. (1996). *Journal of inorganic biochemistry*, 61(2), 143-154.
- [5] Ferrer, S., Borrás, J., & Garcia-Espana, E. (1990). *Journal of inorganic biochemistry*, 39(4), 297-306.
- [6] Supuran, C. T., Mincione, F., Scozzafava, A., Briganti, F., Mincione, G., & Ilies, M. A. (1998). *European journal of medicinal chemistry*, 33(4), 247-254.
- [7] Isik, S., Kockar, F., Aydin, M., Arslan, O., Guler, O. O., Innocenti, A. & Supuran, C. T. (2009). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 17(3), 1158-1163.
- [8] Gawin, R., De Clercq, E., Naesens, L., & Koszytkowska-Stawińska, M. (2008). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 16(18), 8379-8389.
- [9] Bouissane, L., El Kazzouli, S., Léonce, S., Pfeiffer, B., Rakib, E. M., Khouili, M., & Guillaumet, G. (2006). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 14(4), 1078-1088.
- [10] Weber, A., Casini, A., Heine, A., Kuhn, D., Supuran, C. T., Scozzafava, A., & Klebe, G. (2004). *Journal of medicinal chemistry*, 47(3), 550-557.
- [11] Remko, M. (2003). *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(5), 720-725.
- [12] Wang, J., & Wang, S. (2018). *Applied microbiology and biotechnology*, 102(8), 3573-3582.
- [13] Kettle, S. F. (1999). *Physico-chimie inorganique : Une approche basée sur la chimie de coordination*. De Boeck Supérieur.

- [14] Chebout, O., Bouchene, R., Bouacida, S., Boudraa, M. H., Mazouz, W., Merzougui, M., ... & Merazig, H. (2022). *Journal of Molecular Structure*, 1247, 131346.
- [15] Chebout, O., Trifa, C., Bouacida, S., Boudraa, M., Imane, H., Merzougui, M., ... & Merazig, H. (2022). *Journal of Molecular Structure*, 1248, 131446.
- [16] Volatron, F., & Chaquin, P. (2018). Décomptes électroniques dans les complexes de métaux de transition (2). *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*.
- [17] Majumder, A., Rosair, G. M., Mallick, A., Chattopadhyay, N., & Mitra, S. (2006). *Polyhedron*, 25(8), 1753-1762.
- [18] Bouchouit, M., Said, M. E., Ali, M. K., Bouacida, S., Merazig, H., Chaouche, N. K., ... & Bouraiou, A. (2016). *Polyhedron*, 119, 248-259.
- [19] Mishra, A., Kaushik, N. K., Verma, A. K., & Gupta, R. (2008). *European journal of medicinal chemistry*, 43(10), 2189-2196.
- [20] Bendjellal, N., Trifa, C., Bouacida, S., Boudaren, C., Boudraa, M., & Merazig, H. (2018). *Acta Crystallographica Section C : Structural Chemistry*, 74(2), 240-247.
- [21] Anana, H., Trifa, C., Bouacida, S., Boudaren, C., & Merazig, H. (2015). *Acta Crystallographica Section E : Crystallographic Communications*, 71(5), m114-m115.
- [22] Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2010). *Chimie inorganique*. De Boeck Supérieur.
- [23] Astruc, D. (2017). Développement de l'enseignement de l'enseignement de la chimie moléculaire des éléments de transition. *L'actualité chimique*, (415).
- [24] Tommasino, J. B., Renaud, F. N., Luneau, D., & Pilet, G. (2011). *Polyhedron*, 30(10), 1663-1670.
- [25] Cabaleiro, S., Castro, J., García-Vázquez, J. A., Romero, J., & Sousa, A. (2000). *Polyhedron*, 19(13), 1607-1614.
- [26] Beloso, I., Borrás, J., Castro, J., García-Vázquez, J. A., Pérez-Lourido, P., Romero, J., & Sousa, A. (2004). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(3), 635-645.
- [27] Boughoual, A, *Synthèse et caractérisation de composés de coordination antimicrobiens*, Doctoral dissertation, (2018), Université de Lyon ; Université Abbès Laghrour Khenchela (Algérie).
- [28] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., & Schulz Lang, E. (2006). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(14), 2310-2314.
- [29] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., Lang, E. S., de Campos, M. M. A., & Gris, L. R. S. (2007). *Inorganic Chemistry Communications*, 10(9), 1083-1087.
- [30] García-Raso, Á., Fiol, J. J., Rigo, S., López-López, A., Molins, E., Espinosa, E., ... & Castiñeiras, A. (2000). *Polyhedron*, 19(8), 991-1004.
- [31] Sahu, N., Das, D., Mondal, S., Roy, S., Dutta, P., Sepay, N. & Sinha, C. (2016). *New Journal of Chemistry*, 40(6), 5019-5031.
- [32] Tailor, S. M., & Patel, U. H. (2015). *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [33] Ghorab, M. M., Ismail, Z. H., Abdel-Gawad, S. M., & Aziem, A. A. (2004). *Heteroatom Chemistry: An International Journal of Main Group Elements*, 15(1), 57-62.
- [34] Cook, D. S., & Turner, M. F. (1975). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (10), 1021-1025.
- [35] Baenziger, N. C., & Struss, A. W. (1976). *Inorganic Chemistry*, 15(8), 1807-1809.
- [36] de Oliveira, G. M., Soccol Gris, L. R., de Lourenço Marques, L., & Schulz Lang, E. (2007). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 633(4), 610-614.
- [37] de Lourenço Marques, L., Schulz Lang, E., Fenner, H., & Castellano, E. E. (2005). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 631(4), 745-748.
- [38] Toth, J. E., Grindey, G. B., Ehlhardt, W. J., Ray, J. E., Boder, G. B., Bewley, J. R., ... & Worzalla, J. F. (1997). *Journal of medicinal chemistry*, 40(6), 1018-1025.
- [39] Medina, J. C., Roche, D., Shan, B., Learned, R. M., Frankmoelle, W. P., Clark, D. L. & Jaen, J. C. (1999). *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 9(13), 1843-1846.

- [40] Yoshino, H., Ueda, N., Nijima, J., Sugumi, H., Kotake, Y., Koyanagi, N. & Kitoh, K. (1992). *Journal of medicinal chemistry*, 35(13), 2496-2497.
- [41] Owa, T., Yoshino, H., Okauchi, T., Yoshimatsu, K., Ozawa, Y., Sugi, N. H., & Kitoh, K. (1999). *Journal of medicinal chemistry*, 42(19), 3789-3799.
- [42] Baenziger, N. C., & Struss, A. W. (1976). *Inorganic Chemistry*, 15(8), 1807-1809.
- [43] Yuan, R. X., Xiong, R. G., Chen, Z. F., Zhang, P., Ju, H. X., Dai, Z. & You, X. Z. (2001). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (6), 774-776.
- [44] Baenziger, N. C., Modak, S. L., & Fox, C. L. (1983). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 39(12), 1620-1623.
- [45] Benmebarek, S, *Synthèse et étude structurale des complexes à base des métaux de transition et des dérivés de la sulfanilamide*, Doctoral dissertation (2017), Université des frères Mentouri-Constantine.
- [46] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2015). *Polyhedron*, 85, 437-444.
- [47] Marques, L. L., Oliveira, G. M., Lang, E. S., & Burrow, R. A. (2005). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60(3), 318-321.
- [48] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., & Schulz Lang, E. (2006). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(14), 2310-2314.
- [49] Lang, E. S., Marques, L. L., & de Oliveira, G. M. (2005). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 60(12), 1264-1268.
- [50] de Oliveira, G. M., Baraldi, A., de Lourenço Marques, L., Lang, E. S., & Villetti, M. A. (2008). *Inorganica Chimica Acta*, 361(1), 132-136.
- [51] Sahai, Harvinder K.\*, Sekhon, BS\*\* & Randhawa, H. (1999). *South African Journal of Chemistry*, 52(1), 20-23.
- [52] Palenik, G. J., Sullivan, D. A., & Naik, D. V. (1976). *Journal of the American Chemical Society*, 98(5), 1177-1182.
- [53] Coropceanu, É. B., Rija, A. P., Shafranskii, V. N., Bologa, O. A., Gdaniec, M., & Malinovskii, S. T. (2007). *Journal of Structural Chemistry*, 48(6), 1110-1117.
- [54] Kremer, E., Facchin, G., Estévez, E., Alborés, P., Baran, E. J., Ellena, J., & Torre, M. H. (2006). *Journal of inorganic biochemistry*, 100 (7), 1167-1175.
- [55] Martindale, W., Reynolds, J. E. F., & Royal Pharmaceutical Society of Great Britain. Council. (1996). *The extra pharmacopoeia (31st ed.)*. London: Royal Pharmaceutical Society.
- [56] Blasco, F., Ortiz, R., Perello, L., Borrás, J., Amigo, J., & Debaerdemaeker, T. (1994). *Journal of inorganic biochemistry*, 53(2), 117-126.
- [57] Chohan, Z. H., Mahmood-ul-Hassan, Khan, K. M., & Supuran, C. T. (2005). *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 20(2), 183-188.
- [58] Randhawa, H. S., Sekhon, B. S., Sahai, H. K., & Lakhani, R. (1999). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 57(2), 551-558.
- [59] Tailor, S. M., & Patel, U. H. (2015). *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [60] Aronica, C., & Jeanneau, E. (2009). *Ressources Scientifiques Pour L'enseignement De La Physique. Cours. École Normale Supérieure de Lyon*.
- [61] Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [62] Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G., & Spagna, R. (2003). SIR2002: the program. *Journal of Applied Crystallography*, 36(4), 1103-1103.
- [63] Sheldrick, G. M. (2008). SHELXTL, v. 2008/4. Bruker Analytical X-ray, Madison, WI.
- [64] Spek, A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65(2), 148-155.

- [65] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [66] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [67] Brandenburg, K. (2015). Diamond Version 4.0. 3. *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [68] Serna, F., LAGNEAU, J., & CARPENTIER, J. M. (2014). La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 1-12.
- [69] Chetioui, S. *Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse*. Mémoire de Magister (2010), Université des frères Mentouri-Constantine.
- [70] Keirsse, J. (2003). *Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique* (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [71] Canet, D., Boubel, J. C., & Canet-Soulas, E. (2020). La RMN concepts, méthodes et applications.
- [72] Gratien, A. (2008). *Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques* (Doctoral dissertation, Université Paris-Est).
- [73] LE PARLOUËR, P., & Legendre, B. (2005). Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques. *Revue française de métrologie*, 1, 19-26.
- [74] Etter, M. C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Accounts of Chemical Research*, 23(4), 120-126.
- [75] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [76] Etter, M. C. (1991). Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(12), 4601-4610.
- [77] Bernstein, J. O. E. L. (1991). Polymorphism of l-glutamic acid: decoding the  $\alpha$ - $\beta$  phase relationship via graph-set analysis. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(6), 1004-1010.
- [78] Moussa Slimane, N. *Etude de l'influence de la géométrie de la protonation de l'anion sur le réseau et le graphe des liaisons hydrogène dans les composés hybrides*, Mémoire de Magister (2008), Université des frères Mentouri-Constantine.
- [79] Krichen, F., Walha, S., Lhoste, J., Bulou, A., Kabadou, A., & Goutenoire, F. (2017). *Journal of Molecular Structure*, 1146, 409-416.
- [80] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2007). Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chemical Communications*, (37), 3814-3816.
- [81] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.
- [82] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. *Crystal Explorer 3.1* (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [83] MIDOUNE, A. *Etude physico-chimique des conducteurs moléculaires à base d'accepteur de TCNQ*, Doctoral dissertation, (2015), Université Mohamed Khider-Biskra.
- [84] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). On the quantum theory of molecules.
- [85] Adamo, C., & Barone, V. (1998). *The Journal of chemical physics*, 108(2), 664-675.
- [86] Schäfer, A., Huber, C., & Ahlrichs, R. (1994). Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 100(8), 5829-5835.
- [87] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Pople, J. A. (2004). Gaussian 03, Revision C. 02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc. [Google Scholar].
- [88] Dennington, R. D., Keith, T. A., & Millam, J. M. GaussView 5.0. 8. 2008. *Gaussian Inc*.
- [89] Foresman, J., & Frish, E. (1996). Exploring chemistry. *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*.

[90] Tomasi, J. (1997). THEOCHEM 1999, 464, 211–226. (b) Cances, MT ; Mennucci, B. ; Tomasi. *J. Chem. Phys.*, 107, 3032-3041.

## Chapitre II

- [1] Mondelli, M., Pavan, F., De Souza, P. C., Leite, C. Q., Ellena, J., Nascimento, O. R., ... & Torre, M. H. (2013). *Journal of Molecular Structure*, 1036, 180-187.
- [2] Alaghaz, A. N. M., Farag, R. S., Elnawawy, M. A., & Ekawy, A. D (2016). *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*, 6(1), 52-64.
- [3] Kanagaraj, G., & Rao, G. N. (1992). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 22(5), 559-574.
- [4] Massacesi, M., Pinna, R., Ponticelli, G., & Puggioni, G. (1987). *Journal of inorganic biochemistry*, 29(2), 95-100.
- [5] Chamundeeswari, S. V., Samuel, E. J. J., & Sundaraganesan, N. (2014). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 1-10.
- [6] García-Raso, Á., Fiol, J. J., Rigo, S., López-López, A., Molins, E., Espinosa, E., ... & Castiñeiras, A. (2000). *Polyhedron*, 19(8), 991-1004.
- [7] Al-Khodir, F. A. (2015). *Oriental journal of chemistry*, 31(3), 1277-1285.
- [8] Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [9] Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- [10] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [11] Brandenburg, K. (2015). Diamond Version 4.0. 3. *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [12] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [13] Benmebarek, S., Boudraa, M., Bouacida, S., Merazig, H., & Dénès, G. (2014). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 70(1), m28-m29.
- [14] Bouchouit, M., Said, M. E., Ali, M. K., Bouacida, S., Merazig, H., Chaouche, N. K., ... & Bouraiou, A. (2016). *Polyhedron*, 119, 248-259.
- [15] Nardelli, M. (1995). *Journal of Applied Crystallography*, 28(5), 659-659.
- [16] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [17] Jelsch, C., Ejsmont, K., & Huder, L. (2014). *IUCrJ*, 1(2), 119-128.
- [18] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. Crystal Explorer 3.1 (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [19] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(6), 627-668.
- [20] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.
- [21] McKinnon, J. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2007). *Chemical Communications*, (37), 3814-3816.
- [22] Kefi, R., Nasr, C. B., Lefebvre, F., & Durif, A. (2005). *Inorganica chimica acta*, 358(13), 4075-4080.
- [23] El-Nawawy, M. A., Farag, R. S., Sabbah, I. A., & Abu-Yamin, A. M. (2011). *Int J Pharm Sci Res*, 2(12), 3143-3148.
- [24] Kanagaraj, G., & Rao, G. N. (1992). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 22(5), 559-574.

- [25] de Oliveira, G. M., Baraldi, A., de Lourenço Marques, L., Lang, E. S., & Villetti, M. A. (2008). *Inorganica Chimica Acta*, 361(1), 132-136.
- [26] Basdouri, Z., Trojette, B., Falvello, L. R., Graia, M., & Tomás, M. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1176, 165-180.
- [27] Black, CI Pigment. "Noir de carbone." *Transport* 40: 1361.

### Chapitre III

- [1] Mondelli, M., Pavan, F., De Souza, P. C., Leite, C. Q., Ellena, J., Nascimento, O. R., ... & Torre, M. H. (2013). *Journal of Molecular Structure*, 1036, 180-187.
- [2] Kanagaraj, G., & Rao, G. N. (1992). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 22(5), 559-574.
- [3] Chamundeeswari, S. V., Samuel, E. J. J., & Sundaraganesan, N. (2014). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 1-10.
- [4] Tailor, S. M., & Patel, U. H. (2015). *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [5] Bouchoucha, A., Zaater, S., Bouacida, S., Merazig, H., & Djabbar, S. (2018). *Journal of Molecular Structure*, 1161, 345-355.
- [6] Bouchoucha, A. *Contribution de la complexation à l'activité biologique d'une série de ligands hétérocycliques d'intérêt pharmaceutique*, Doctoral dissertation (2015), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene –Alger.
- [7] Farrugia, L. J. (1999). *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [8] Sheldrick, G. M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- [9] Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows-a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [10] Brandenburg, K. (2015). *Diamond Version 4.0.3. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [11] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [12] Rama, I., & Selvameena, R. (2015). *Journal of Chemical Sciences*, 127(4), 671-678.
- [13] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., da Costa Ferreira, A. M., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2016). *Journal of Molecular Structure*, 1112, 14-20.
- [14] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [15] Jelsch, C., Ejsmont, K., & Huder, L. (2014). *IUCrJ*, 1(2), 119-128.
- [16] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. *Crystal Explorer 3.1* (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [17] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(6), 627-668.
- [18] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.
- [19] Basdouri, Z., Trojette, B., Falvello, L. R., Graia, M., & Tomás, M. (2019). *Journal of Molecular Structure*, 1176, 165-180 ;
- [20] El-Nawawy, M. A., Farag, R. S., Sabbah, I. A., & Abu-Yamin, A. M. (2011). *Int J Pharm Sci Res*, 2(12), 3143-3148 ;
- [21] Black, CI Pigment. "Noir de carbone." *Transport* 40 : 1361.
- [22] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2015). *Polyhedron*, 85, 437-444.
- [23] Zheng, Y., Li, J. R., Du, M., Zou, R. Q., & Bu, X. H. (2005). *Crystal growth & design*, 5(1), 215-222.

- [24] Bouhidel, Z., Cherouana, A., Durand, P., Doudouh, A., Morini, F., Guillot, B., & Dahaoui, S. (2018). *Inorganica Chimica Acta*, 482, 34-47.
- [25] Marques, L. L., de Oliveira, G. M., Lang, E. S., de Campos, M. M. A., & Gris, L. R. S. (2007). *Inorganic Chemistry Communications*, 10(9), 1083-1087.
- [26] Nardelli, M. (1995). *Journal of Applied Crystallography*, 28(5), 659-659.

#### Chapitre IV

- [1] Farrugia, L. J. (1999). *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838.
- [2] Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 64(1), 112-122.
- [3] Farrugia, L. J. (1997). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565.
- [4] Brandenburg, K. (2015). *Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*.
- [5] Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., ... & Streek, J. V. D. (2006). *Journal of Applied Crystallography*, 39(3), 453-457.
- [6] Bellú, S., Hure, E., Trapé, M., Trossero, C., Molina, G., Drogo, C., ... & Rizzotto, M. (2005). *Polyhedron*, 24(4), 501-509.
- [7] Melnic, E., Bourosh, P., Rija, A., Lipkowski, J., Bologa, O. A., Bulhac, I., ... & Shafranski, V. N. (2012). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 38(9), 623-633.
- [8] Nardelli, M. (1995). *Journal of Applied Crystallography*, 28(5), 659-659.
- [9] Etter, M. C., MacDonald, J. C., & Bernstein, J. (1990). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 46(2), 256-262.
- [10] Jelsch, C., Ejsmont, K., & Huder, L. (2014). *IUCrJ*, 1(2), 119-128.
- [11] Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. Crystal Explorer 3.1 (2013), University of Western Australia, Crawley, Western Australia, 2005–2013.
- [12] McKinnon, J. J., Spackman, M. A., & Mitchell, A. S. (2004). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 60(6), 627-668.
- [13] Spackman, M. A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1), 19-32.

#### Chapitre V

- [1] Foucaud-scheunemann, C., & Helinck, S. (2009). Les micro-organismes au coeur des biotechnologies.
- [2] Yamazaki, K., Kaneko, Y., Suwa, K., Ebara, S., Nakazawa, K., & Yasuno, K. (2005). *Bioorganic & medicinal chemistry*, 13(7), 2509-2522.
- [3] Hutchinson, I., Bradshaw, T. D., Matthews, C. S., Stevens, M. F., & Westwell, A. D. (2003). *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 13(3), 471-474.
- [4] Pratt, J., Rataud, J., Bardot, F., Roux, M., Blanchard, J. C., Laduron, P. M., & Stutzmann, J. M. (1992). *Neuroscience letters*, 140(2), 225-230.
- [5] Howe, R. A., & Spencer, R. C. (1996). Cotrimoxazole. Drug safety, 14(4), 213-218.
- [6] Nunes, J. H. B., de Paiva, R. E. F., Cuin, A., Lustri, W. R., & Corbi, P. P. (2015). *Polyhedron*, 85, 437-444.
- [7] Tailor, S. M., & Patel, U. H. (2015). Synthesis, *Journal of Molecular Structure*, 1088, 161-168.
- [8] Karthikeyan, G., Mohanraj, K., Elango, K. P., & Girishkumar, K. (2006). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32(5), 380-385.
- [9] Michel, C., & Bassalart, J. F. (1982). Influence de la température sur les résultats de l'antibiogramme pratiqué par la méthode de diffusion en ichtyopathologie. In *Annales de Recherches Vétérinaires* (Vol. 13, No. 3, pp. 245-250).

- [10] Yahiaoui. B, Cours de Microbiologie générale, (2014-2015), Université Ferhat Abbas Setif 1
- [11] Bastide, A., De Méo, M., Andriantsoa, M., Laget, M., & Duménil, G. (1986). *MIRCEN journal of applied microbiology and biotechnology*, 2(4), 453-466.
- [12] Zhao, C., Rakesh, K. P., Ravidar, L., Fang, W. Y., & Qin, H. L. (2019). *European journal of medicinal chemistry*, 162, 679-734.
- [13] Abu-dief, A. M., & Mohamed, I. M. (2015). *Beni-suef university journal of basic and applied sciences*, 4(2), 119-133.
- [14] Azzi, H., Cherif, Y., Drissi, K., Bennabi, F., & Bendahou, K. Etude de l'activité antibactérienne des matériaux à base de cuivre.
- [15] Jaafar, A. *Synthèse, Caractérisation et Activité biologique des complexes à base de thiosemicarbazone*, Doctoral dissertation (2017), Angers).