



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

N° de série .....

## Mémoire de fin d'études

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie Analytique*

Intitulé

*Etude structurale et analyse des interactions  
intermoléculaires dans les complexes de cobalt(II) à base  
de dérivés pyrazoliques*

Réalisé par :  
*KELLIL Soufiane*

Dirigé par :  
*Dr. DIREM Amani*

Membres de jury :

- *Pr. BOUMAZA Abdecharif*
- *Dr. BOUTTOBA Zina*

*Présenté le : 26.06.2022*

# Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau du Laboratoire des Structures, Propriétés et Interactions Interatomiques LASPI<sup>2</sup>A, Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Abbes Laghrour Khenchela. Je commence à remercier notre dieu qui m'a donné la volonté pour réaliser ce modeste mémoire.

Je remercie beaucoup Mme. DIREM Amani, à qui j'exprime toute ma reconnaissance et mes vifs remerciements pour avoir accepté de superviser ce travail.

Je tiens à remercier Prof. BOUMAZA Abdecharif et Dr. BOUTOBBA Zina pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Mr. LAHOUEL Khemissi et Mr. GUERROUI Abdenour et tous mes amis pour leur aimable collaboration avec moi.

Je tiens à remercier tous les enseignants du département des sciences de la matière.

# Table Des Matières

---

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
----------------------------	---

## *Chapitre I* *Généralité*

I.1. Introduction.....	6
I.2. Généralités.....	6
I.3. Molécule de pyrazole et ses dérivés.....	10
I.4.Synthèse des pyrazoles .....	12
I.4.1. À partir de 1,3-dicétones .....	12
I.4.2. À partir de cétones acétyléniques.....	14
I.5. Synthèse des pyrazolines.....	15
I.6. Propriétés pharmacologiques des dérivés pyrazoliques.....	18
I.6.1. Effet antalgique.....	18
I.6.2. Effet anti-inflammatoire.....	18
I.6.3. Effet antiagrégant plaquettaire.....	18
I.6.4. Effets digestifs.....	19
I.6.5. Effets rénaux.....	19
I.6.6. Effets foëto-maternels.....	19
I.6.7. Effets broncho-pulmonaires.....	19
I.6.8. Effets immuno-allergiques.....	20

I.7. Intérêt des pyrazolines.....	20
-----------------------------------	----

## **Chapitre II**

### ***Étude Structurale de dichloro-tetrakis(1H-pyrazole)-cobalt(II):***

II.1. Introduction.....	26
II.2. Partie expérimentale.....	26
II.2.1. Synthèse.....	27
II.2.2. Collecte des données et conditions d'enregistrement.....	27
II.2.3. Résolution et Affinement de la Structure.....	28
II.3. Structure cristalline.....	29
II.3.1. Unité asymétrique.....	29
II.3.2. Empilement cristallin.....	29
II.3.3. Les éléments de symétrie.....	31
II.3.4. Description de la structure cristalline.....	32
II.3.5. Liaisons hydrogène.....	34
II.3.5.1. Généralités.....	34
II.3.5.2. Liaisons hydrogène dans le complexe.....	35

## **Chapitre III**

### ***Etude structurale de (N,N-bis((3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-N'-phenylethane-1,2-diamine)-bis(isothiocyanato)-cobalt(ii)***

III-1-Introduction.....	42
III-2-Partie expérimentale.....	42
III 2.1. Synthèse du ligand.....	42
III 2.2. Synthèse du complexe [Co(bdpab)(NCS) <sub>2</sub> ] .....	43

III 2.3. Spectroscopie IR.....	43
III.2.5. Résolution et Affinement de la Structure.....	43
III. 3. Etude structurale du complexe (III) .....	45
III. 3. 1. Unité asymétrique.....	45
III. 3. 2. Éléments de symétrie.....	45
III. 3. 3. Description de la structure.....	46
III. 3. 4. Paramètres géométriques.....	48
III-3.5. Liaisons hydrogène.....	48
III.4. Etude spectroscopique IR.....	51
Conclusion générale.....	53
Annexes .....	55

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction générale

L'importance des hétérocycles dans les processus biologiques a été reconnue il y a plus de 200 ans lors de l'isolement des premiers alcaloïdes, tels que la morphine, la quinine ou la strychnine. De nos jours, les hétérocycles sont retrouvés dans plus de 90% des nouvelles molécules bioactives de provenance synthétique [1].

La valeur des hétérocycles pour les industries pharmaceutiques et agrochimiques trouve son origine dans les propriétés physico-chimiques et bio-isostériques de ces composés [2]. Ainsi, l'introduction d'un motif hétérocycle dans une molécule bioactive permet de moduler sa solubilité et sa lipophilie, et donc ses propriétés pharmacocinétiques. D'autre part, les hétérocycles possèdent généralement une structure rigide dans laquelle sont inclus de nombreux sites d'interactions potentiels avec des récepteurs biologiques, ce qui peut modifier les propriétés pharmacodynamiques des molécules dans lesquelles ces hétérocycles sont introduits [2].

Il est donc peu surprenant de constater que la chimie des hétérocycles est dotée d'une histoire particulièrement ancienne et riche, et représente l'un des domaines les plus vastes de la chimie organique. Un observateur non averti pourrait en conclure qu'effectuer des recherches dans ce domaine n'a plus guère d'intérêt de nos jours. Rien ne saurait être plus faux. En effet, les industries pharmaceutiques et agrochimiques sont soumises à des pressions croissantes d'ordre économique et scientifique, et le développement de molécules bioactives qui soient à la fois efficaces, sûres, et économiquement accessibles représente un défi en perpétuelle évolution. Une manière de répondre à ce défi est de proposer des méthodes de synthèse permettant d'accéder à des hétérocycles originaux, et dans des conditions compatibles avec la recherche industrielle, notamment des méthodes flexibles, non dangereuses et opérationnellement simples [2].

L'objectif du présent travail est l'étude structurale de deux complexes de coordination à base de ligands contenant le noyau pyrazole. De plus, les structures de ces derniers ont été analysées vis-à-vis des liaisons hydrogène intermoléculaires. Par conséquent, ce manuscrit sera organisé en deux parties, une partie bibliographique, et une deuxième partie expérimentale, repartie sur trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique sur la synthèse et les applications biologiques de quelques dérivés de pyrazole.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude structurale et l'analyse des liaisons hydrogène du complexe de cobalt nommé dichlorotetrakis(1*H*-pyrazole) cobalt(II) [3], ou composé **(I)**.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la préparation du ligand N,N-bis(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)méthyl-N2-phényléthane-1,2-diamine (**bdpab**), ou composé **(II)**, ainsi que sa caractérisation par spectroscopie FTIR et l'attribution de ses modes de vibration. De plus, nous discutons la caractérisation par spectroscopie FTIR et l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristaux du complexe (N,N-bis((3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)méthyl)-N'-phényléthane-1,2-diamine)-bis(isothiocyanato)-cobalt(ii) [4], ou composé **(III)**.

En fin, nous clôturons notre mémoire par une conclusion générale.

## Références

[1] Bioactive Heterocyclic Compound Classes: Pharmaceuticals and Agrochemicals; Lamberth, C.; Dinges, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.

[2] M. Gaël TRAN thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie spécialité chimie organique (ed406) 2015.

[3] A Direm, B El Bali, K Sayin, M S.M. Abdelbaky, S García-Granda. Journal of Molecular Structure 1235 (2021) 130266.

[4] M H. Sadhu, A Solanki, S Baran Kumar. Polyhedron 100 (2015) 206–214.

## I.1. Introduction

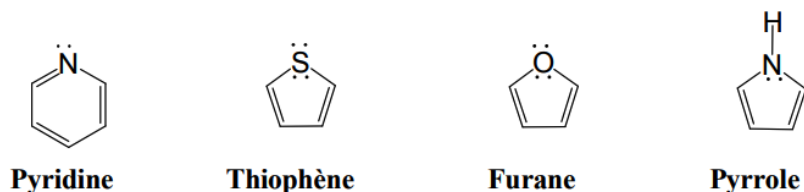
La chimie des hétérocycles est un domaine très vaste, vu le nombre de composés hétérocycliques répertoriés et qui ne cesse de s'étendre. Parmi les différentes classes de composés hétérocycliques, les structures principalement azotées sont présentes dans de nombreux composés naturels d'origine végétale, animale ou produites par voie de synthèse. Ces structures sont parfois associées entre elles mais dans la plupart des cas, elles sont liées à des motifs structuraux très diversifiés. Un certain nombre de composés comportant principalement des hétérocycles contenant les atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène, a montré une activité pharmacologique remarquable [1]. Le noyau pyrazole représente une source efficace et prolifique pour la synthèse d'un grand nombre d'agents actifs dans divers domaines tel que le domaine médical et/ou thérapeutique comme des inhibiteurs de la glycation des protéines, des antibactériens [2-4], des antifongiques [5], des antidépresseurs, des anti-inflammatoires [6], des antituberculeux [7], des antioxydants ainsi que des agents antiviraux [3-4]. Les dérivés pyrazoliques sont également considérés en tant qu'agents anticancéreux, [8], antihistaminiques [9], anti-hypertensifs [10] et agents antiparasitaires [11], etc. Ils ont de plus des applications dans le secteur de l'agrochimie [12] et dans celui de l'industrie en tant que catalyseurs, retardateurs de flammes, inhibiteurs de corrosion des aciers, etc. [13]. Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu bibliographique sur le pyrazole et ses dérivés.

## I.2. Généralités

Les composés hétérocycliques présentent en fait une classe de composés cycliques dans lesquels un atome de carbone ou plus est remplacé par un atome hétérogène comme l'oxygène, l'azote, le phosphore, le soufre, ...etc. Les hétérocycles les plus courants contiennent de l'azote ou de l'oxygène [14]. Un très grand nombre de substances naturelles biologiquement actives sont des composés hétérocycliques. Ces composés hétérocycliques peuvent être classés en deux grandes catégories : les hétérocycles aromatiques et les hétérocycles saturés.

### I.2.a. Hétérocycles aromatiques

Il existe de nombreux hétérocycles aromatiques mais les plus simples sont donnés la Figure I.1.



**Figure I.1. Hétérocycles aromatiques**

Cependant, certains d'autres sont présents dans les composés naturels complexes ; dans les bases de l'ADN et de l'ARN tels que l'adénine, la cytosine, la guanine, la thymine et l'uracile.

### **I.2.b. Hétérocycles saturés**

Dans le cas des hétérocycles saturés, l'hétéroatome n'est pas compris dans un cycle aromatique. Les principaux composés sont les sucres. Cependant, il existe d'autres composés comme : la morphine ou la cocaïne.

Les hétérocycles les plus importants sont en fait les hétérocycles azotés, notamment les pentagonaux et les hexagonaux [15]

- ❖ Des exemples de dérivés azotés comportant des hétérocycles à six chaînons sont illustrés dans la Figure I.2.

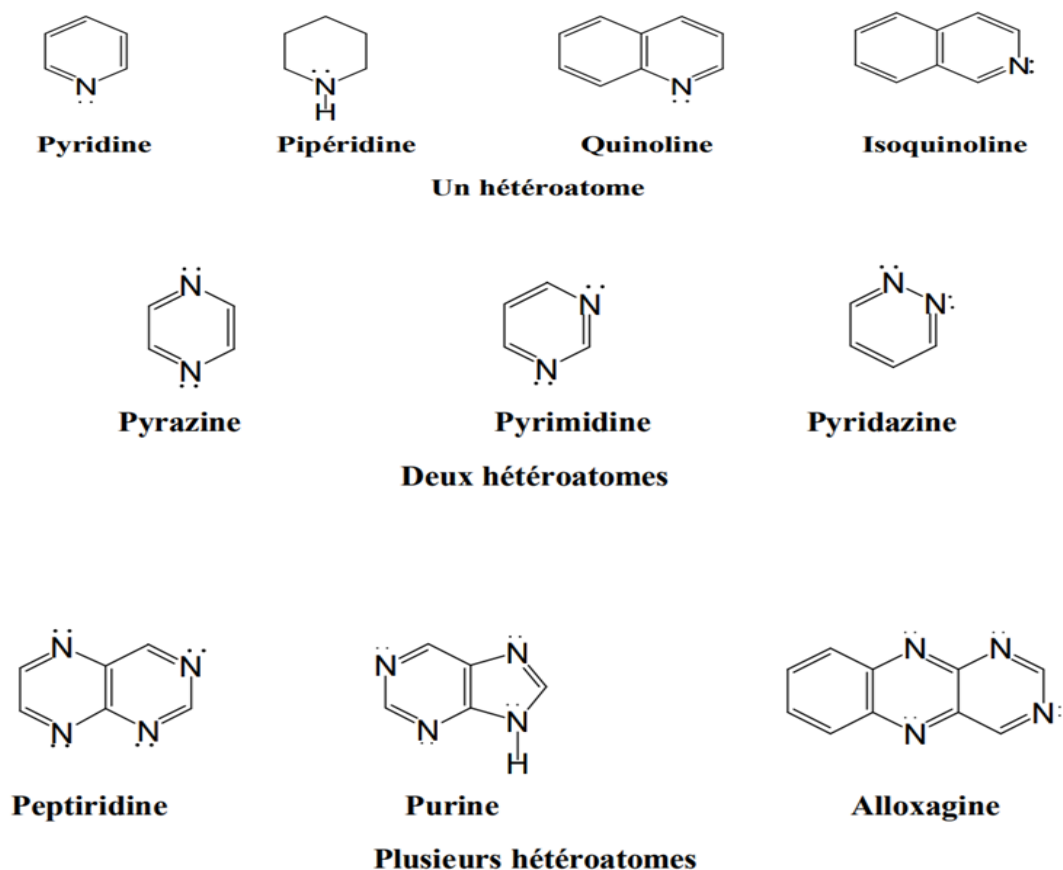


Figure I.2. Les hétérocycles a six chainons

- ❖ Les hétérocyclespenta-atomiques sont caractérisés par la présence dans leur molécule de deux doubles liaisons conjuguées et d'un ou plusieurs hétéroatomes [16]. Leur aromaticité provient de la délocalisation du doublet libre électronique de l'hétéroatome [15]. Les principaux hétérocycles à cinq atomes sont insaturés, il en existe une grande diversité dont les composés suivants offrent quelques exemples [17] (Figure I.3).

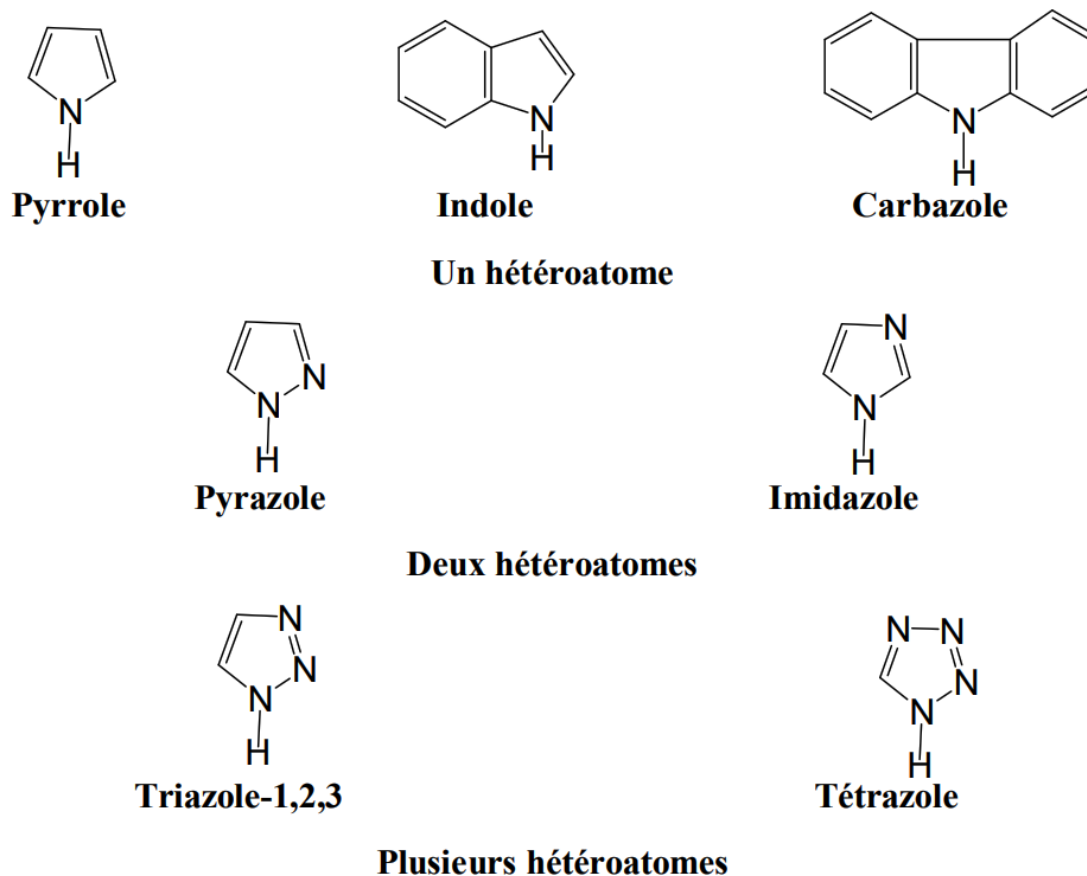


Figure I.3. Les hétérocycles à cinq chaînons

Une grande stabilité et une plus grande aptitude aux réactions de substitution qu'aux réactions d'addition confèrent à ces hétérocycles une ressemblance chimique certaine avec le benzène et un véritable caractère aromatique [18]. Leur structure moléculaire justifie cette analogie, qui résulte du fait que les électrons non-appariés présents sur l'azote participent avec les électrons  $\pi$  des doubles liaisons, à une structure mésomère sur l'azote comportant au total six électrons délocalisé [18]. Cette propriété est montrée avec l'exemple du pyrrole [17] illustré dans la Figure I.4.

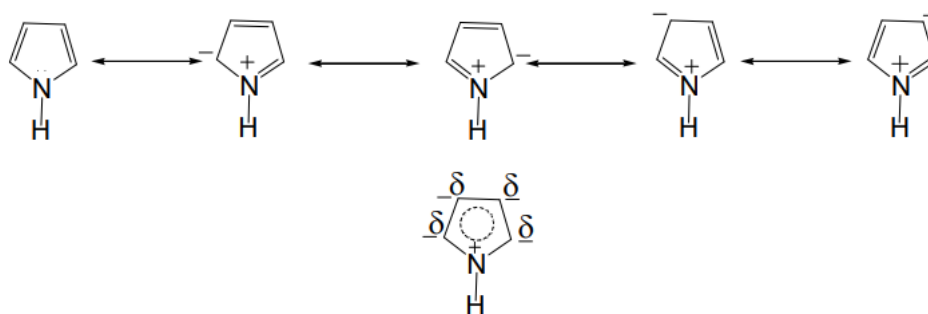


Figure I.4. Formes mésomères du pyrrole.

### I.3. Molécule de pyrazole et ses dérivés

Le mot pyrazole (**2**) est un nom masculin, qui présente tout composé hétérocyclique aromatique pentagonal avec deux azotes voisins dans le cycle et trois carbones, dont la structure générale est donnée par le schéma suivant [19] (figure I.5). Dans certaines nomenclatures, la numérotation est différente ; elle débute par l'atome porteur du méthyle.

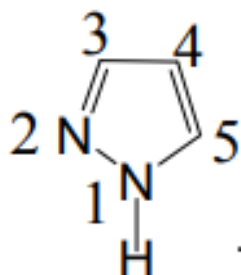


Figure I.5. Molécule de pyrazole.

Parmi les composés hétérocycles polycycliques on trouve la quinine qui fut le premier médicament contre la malaria (figure I.6).

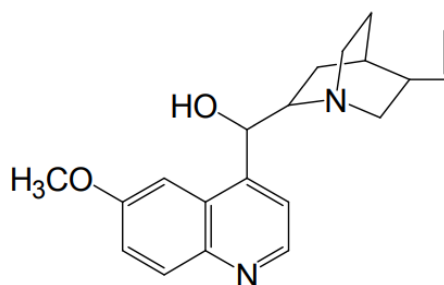
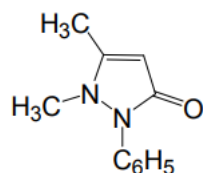


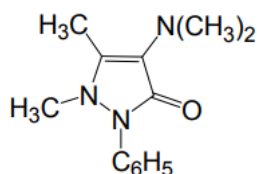
Figure I.6. Molécule de quinine.

Par la ressemblance entre le phénylhydrazine et l'aniline, leur condensation avec les sources aldéhydiques et cétoniques donne de nouveaux composés dont l'activité est évidente. L'étude de l'action de ces composés sur l'ester acétylacétique devait donc en résulter fatalement [20]. C'est ce qui réalisa Knorr en préparant de l'antipyrine Figure I.7 qui est considérée comme une découverte extrêmement importante. La thérapeutique par les produits chimiques de synthèse se bornait alors à quelques dérivés, d'ailleurs assez simples, et l'action de l'antipyrine sur la fièvre était véritablement spectaculaire. L'action analgésique qui l'accompagne est largement dépassée par l'un de ses dérivés : le pyramidon ou l'amidopyrine Figure I.8 [21]. Le pharmacologiste Filehne a remarqué que la morphine possédait un atome d'azote tertiaire, et il pensa que l'activité analgésique pourrait être rapportée à cette particularité. Il demanda alors aux chimistes de lui préparer un dérivé de l'antipyrine qui posséderait un atome d'azote tertiaire sur le noyau benzénique. Or, dans les collections de cette firme, il existait un produit possédant un groupement aminé tertiaire supplémentaire sur le noyau pyrazole. Ce composé fut essayé et se montra supérieur à l'antipyrine, il fit brillante carrière sous le nom de pyramidon. [22]. L'antipyrine Figure I.7 et le pyramidon

Figure I.8 dérivent d'une 5-pyrazolone [23].



**Figure I.7. Molécule d'antipyrine.**



**Figure I.8. Molécule de pyramidon**

Parmi les dérivés de pyrazolone synthétisée, il y a le phénazone, l'aminophénazone, le noraminophénazone ou le noramidopyrine Figure I.9. Seul ce dernier demeure assez largement utilisé sous forme de méthane sulfonate seule (Novalgine) ou associé à

d'autres produits. Son emploi est réservé au traitement des syndromes douloureux non calmés par les autres antalgiques non morphiniques [24].

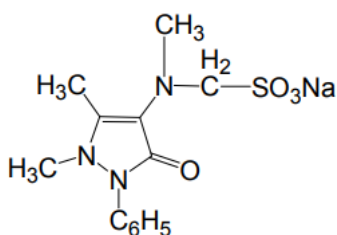
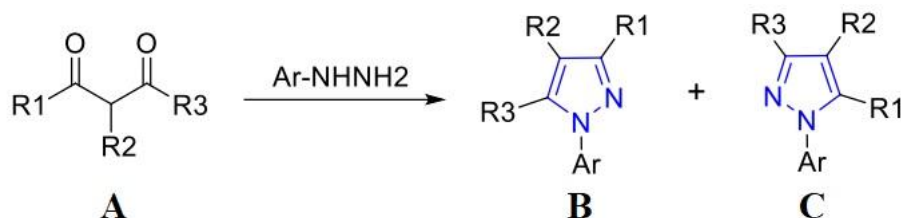


Figure I.9. Molécule de noramidopyrine Méthylméubrine

## I.4.Synthèse des pyrazoles

### I.4.1. À partir de 1,3-dicétones

La cyclo-condensation des composés 1,3-dicarbonylés avec les dérivés d'hydrazine est une approche simple et rapide pour obtenir des pyrazoles poly-substitués. La première synthèse des pyrazoles substitués a été réalisée en 1883 par Knorr *et al.* [25] qui a fait réagir la  $\beta$ -dicétone (A) avec des dérivés d'hydrazine pour donner deux régio-isomères (B) et (C) selon le schéma réactionnel suivant :



### Schéma I.1. Synthèse de pyrazoles polysubstitués à partir de composés 1,3-dicarbonylés

Girishet *al.* [17] ont décrit un protocole vert efficace catalysé par nano-ZnO pour la synthèse de dérivés de pyrazoles 1,3,5-substitués (C) par condensation de phénylhydrazine (B) avec de l'acétoacétate d'éthyle (A) (Schéma 2). Le principal avantage de ce protocole est l'excellent rendement (95 %) obtenu, le temps de réaction court et la procédure de traitement facile.



l'éthanol, à température ambiante, donnent des mélanges équimolaires de régi-o-isomères. Néanmoins, une perte de contrôle de la régi-sélectivité est observée lorsque le groupe  $\text{CF}_3$  est remplacé par un  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CHF}_2$ . Enfin, les condensations d'arylhyaazines avec les 1,3-dicétones (**E**) substituées en 2 par un groupement alkyle donnent les pyrazolestribstitués (**G**) et (**H**) avec des rendements de 79 et 89%, ainsi qu'une régi-sélectivité supérieure à 99,8:0,2 en faveur de l'isomère (**B**) dans tous les cas Schéma I.4 [26].

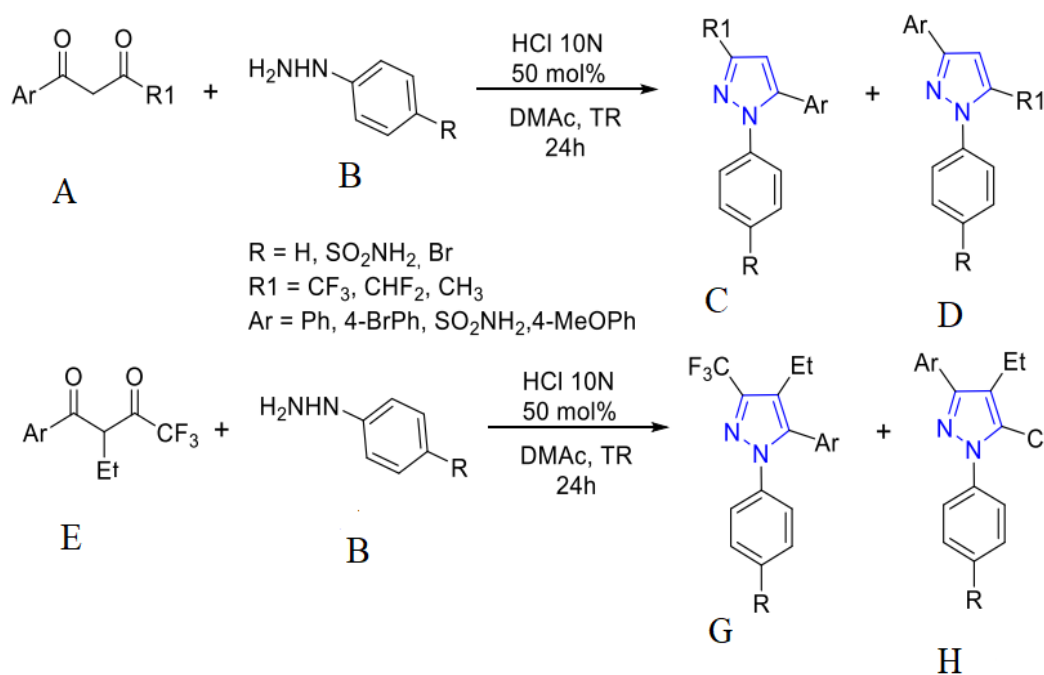


Schéma I.4. Synthèse de pyrazole poly-substitués suivant Gosselin *et al.*

#### I.4.2. À partir de cétones acétyléniques

La réaction de cyclo-condensation des dérivés de l'hydrazine (**B**) sur les cétones acétyléniques (**A**) pour former des pyrazoles est connue depuis plus de 100 ans [27]. Cependant, la réaction aboutit à un mélange de deux régi-oisomères (**C**) et (**E**) Schéma I.5.

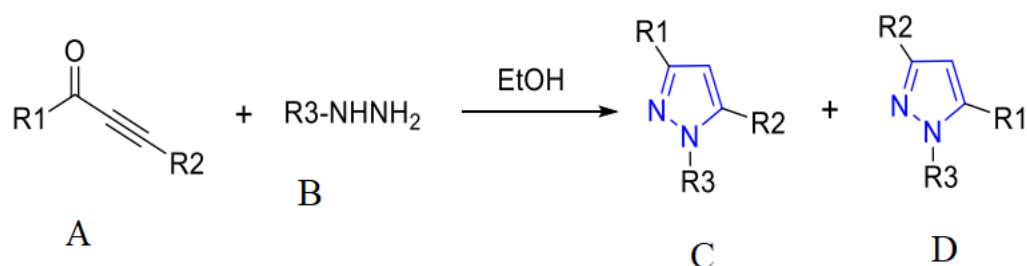


Schéma I.5. Synthèse de pyrazolepolysubstitués à partir de cétones acétyléniques

## I.5. Synthèse des pyrazolines

Il existe plusieurs systèmes hétérocycliques, comportant deux ou plusieurs hétéroatomes dans le même cycle. Les hétérocycles existent dans beaucoup de produits naturels, dans certains médicaments et divers colorants synthétiques [27] d'où vient leur importance. Parmi les hétérocycles les plus importants, on cite les pyrazolines, des dérivés de pyrazole, qui font partie surtout des médicaments, les plus puissants notamment pour le traitement de la tuberculose, le diabète, les tumeurs, etc [28].

Les 2-pyrazolines paraissent être fréquemment les plus connues dans ce groupe de composés. En conséquence, plusieurs méthodes ont été utilisées pour leur synthèse. Une procédure particulièrement populaire est basée sur la réaction des cétones insaturées avec les hydrazines pour offrir les 2-pyrazolines.

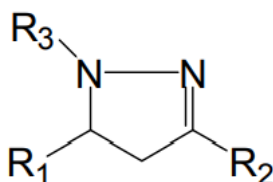


Figure I.10. Molécule de pyrazoline

La méthode la plus utilisée pour la synthèse des pyrazolines est la condensation des différents chalcones avec l'hydrazine et la phénylhydrazine [29, 30]. La synthèse des 2-pyrazolines est facile par le traitement des composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -insaturés avec l'hydrazine, en milieu basique ou acide, notant la formation de l'hydrazone comme composé intermédiaire, suivie d'une cyclisation en 2-pyrazolines en présence d'un réactif de cyclisation, comme l'éthanol ou l'acide acétique [28]. Le simple exemple est la réaction du prop-2-ène-al, avec la phénylhydrazine comme suit (Schéma I.6):

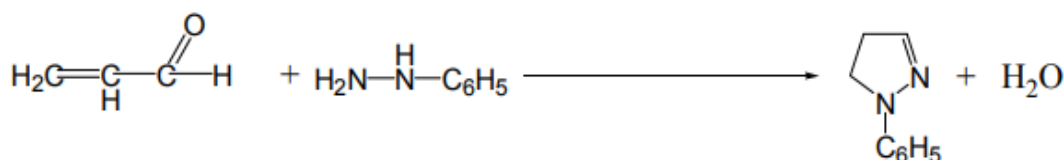
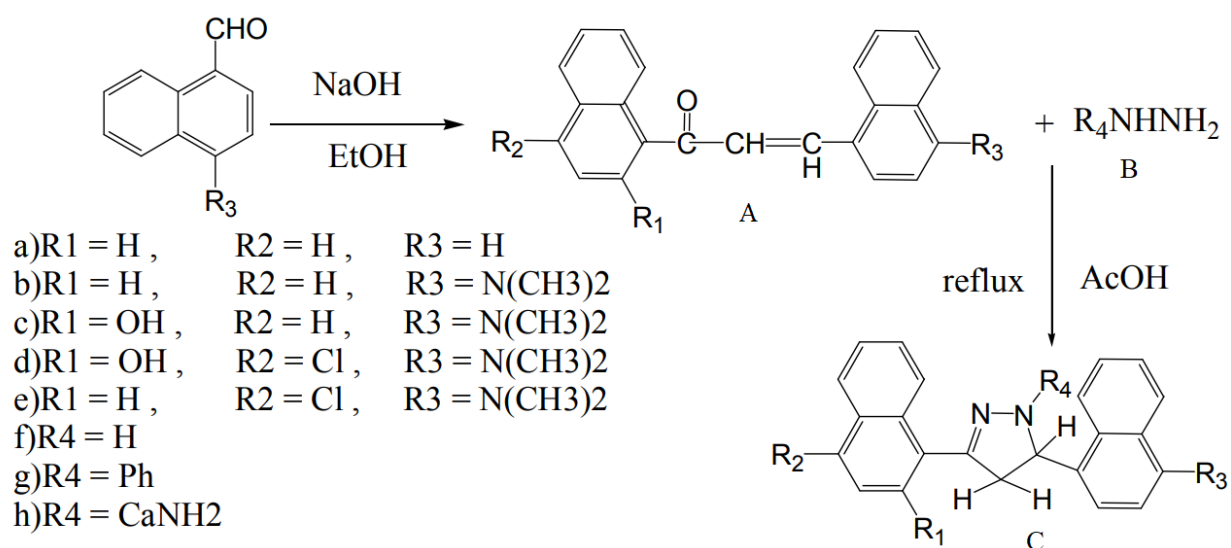


Schéma I.6. Synthèse de 2-pyrazolines

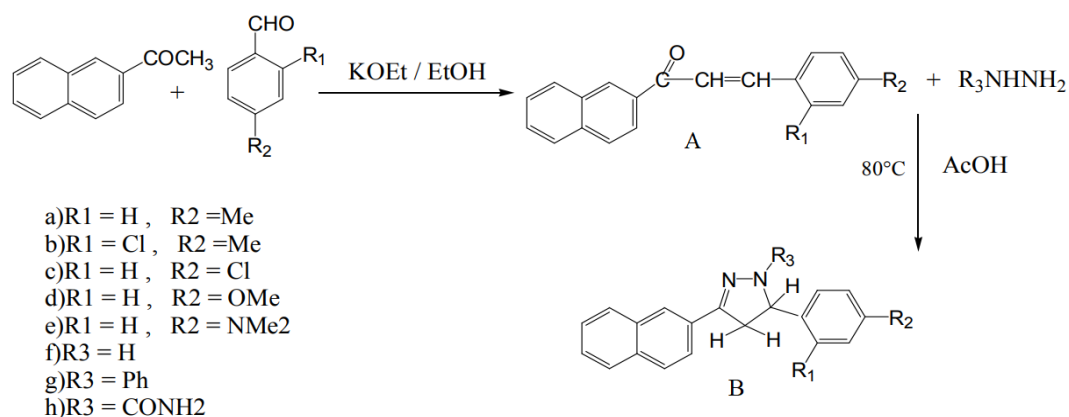
Baker [28] a préparé la 1-phényl-5(2-hydroxy-4-méthoxy phényl)-3-méthyl pyrazoline, à partir de 2-hydroxy-4-méthylcétone en présence du phénylhydrazine. Borkhade et Marathey [28] ont quant à eux synthétisé la 3,5-diaryl-1-phényl pyrazoline par l'action du phénylhydrazinehydrochloride sur les 2-hydroxychalcones et les flavnones dans la pyridine. De plus, Dashi et Kadu [28] ont rapporté la synthèse et l'activité antimicrobienne de certains substituant comme le naphtyl-2-pyrazoline.

La condensation aldolique de 1-acétylnaphtalène avec le 1-naphtaldéhyde en présence de l'éthanol et une solution de NaOH donne la chalcone (A) qui réagit avec l'hydrazine (B) pour donner la 3,5-dinaphtalène-1-yl 2-pyrazoline (C) Schéma I.7.



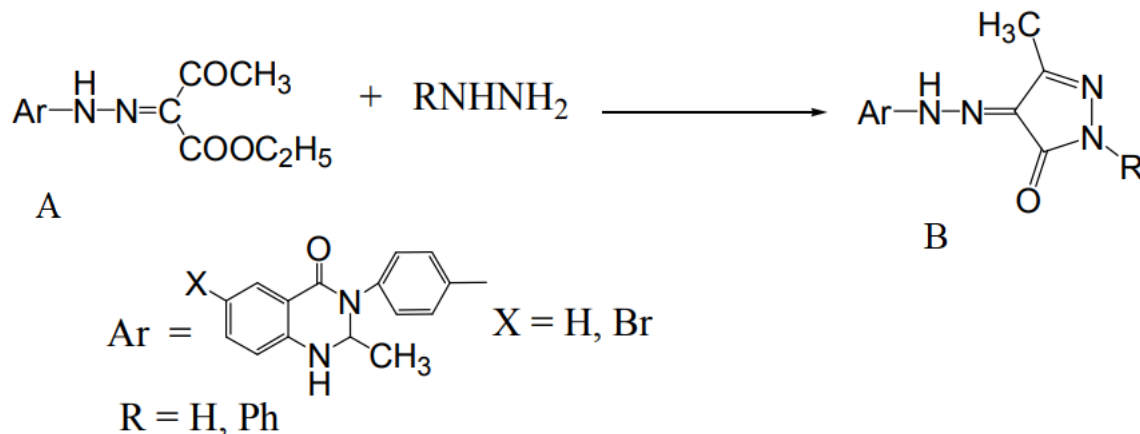
**Schéma I.7. Réaction de préparation de 2-pyrazolines polysubstitués**

Le 2-acétylnaphtalène réagit avec le benzaldéhyde en présence de KOEt / EtOH pour donner la chalcone (A) qui réagit à son tour avec l'hydrazine pour donner la 2-pyrazoline (B) (SchémaI.8) [29].



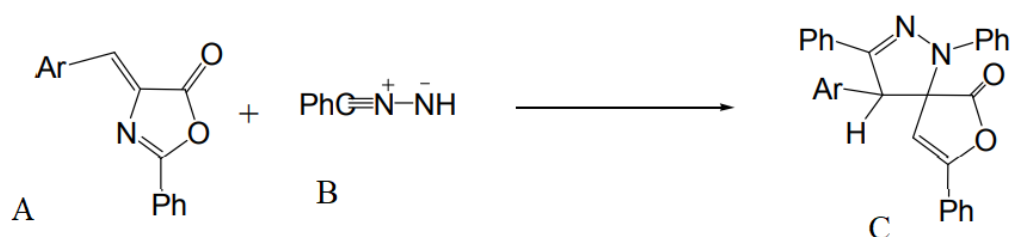
### Schéma I.8. Synthèse 2-pyrazoline

De plus, la cyclisation des dérivés de l'hydrazone (**A**) avec l'hydrazine ou le phénylhydrazine dans l'éthanol à ébullition conduit à la formation de quinazoline 4-one (**B**) Schéma I.9 [30].



### Schéma I.9. Synthèse de quinazoline 4-one

La synthèse du 4-aryl, 1, 3,7-triphényl, 8-oxa, 1,2, 6-triaza spiro [4,4] nona-2,6- diène, 9-ones (**C**) se fait par la cyclo-condensation du 4-arylidène, 2-phényloxazol-5-one (**A**) et le diazaméthylbenzène (**B**) Schéma I.10 [31].



- a: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- b: 2-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>
- c: 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>
- d: 3,4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

**Schéma I.10. Synthèse du 4-aryl, 1, 3,7-triphényl, 8-oxa, 1,2, 6-triaza spiro [4,4] nona-2,6- diène, 9-ones**

## I.6. Propriétés pharmacologiques des dérivés pyrazoliques

### I.6.1. Effet antalgique

Les dérivés du pyrazole sont de bons antalgiques calmant les douleurs d'intensité modérée, surtout si celles-ci sont d'origine inflammatoire ; leur action sur les algies profondes est modeste [32].

### I.6.2. Effet anti-inflammatoire

Les dérivés du pyrazole sont des anti-inflammatoires, leur rapport entre les doses anti-inflammatoires et les doses antalgiques est proche de l'unité, ils ne doivent donc pas être prescrits pour la seule activité antalgique [33]. Ils s'opposent aux signes cardinaux de l'inflammation : douleur, rougeur et œdème ainsi qu'au déficit fonctionnel. La non sélectivité de leur action est illustrée par leur efficacité dans des pathologies aussi diverses que la goutte, les coliques néphrétiques, les affections rhumatismales telles que l'arthrose, la polyarthrite rhumatoïde,...etc. Au cours de celles-ci, l'effet des dérivés du pyrazole est symptomatique et ne permet que l'amélioration fonctionnelle [33].

### **I.6.3. Effet antiagrégant plaquettaire**

Les dérivés du pyrazole empêchent l'agrégation plaquettaire, par inhibition de la production de tromboxane A<sub>2</sub> plaquettaire. La durée de l'effet est à rapprocher de la durée de vie de ces médicaments dans l'organisme [34].

### **I.6.4. Effets digestifs**

Les effets digestifs des dérivés du pyrazole sont à prédominance gastrique et comprennent des signes fonctionnels (brûlures, douleurs, nausées, ...), des lésions de la muqueuse (pétéchies, ulcérations) et des saignements de volume et de gravité variable. La toxicité digestive par les dérivés du pyrazole est cible de leur puissance anti-inflammatoire [35].

### **I.6.5. Effets rénaux**

Chez les sujets ayant une fonction rénale normale, les dérivés du pyrazole sont bien tolérés. En revanche, chez ceux qui ont une fonction rénale précaire ou déjà altérée, les dérivés du pyrazole peuvent entraîner une insuffisance rénale oligurique, d'apparition rapide et généralement réversible. Cet effet rénal peut être mis en relation avec l'inhibition de la production des prostaglandines vasodilatatrices [36].

### **I.6.6. Effets fœto-maternels**

Ils doivent être évités de préférence au cours du dernier trimestre de la grossesse (gestation). En effet leur administration prolongée peut entraîner un allongement dans la période de grossesse et peut induire chez les fœtus des troubles pulmonaires en rapport avec la fermeture intertro du canal artériel. Une diminution du poids moyen des nouveau-nés a été signalée. En fin, la prise épisodique de ces médicaments même à faibles doses, peut entraîner des troubles de l'hémostase [33, 36].

### **I.6.7. Effets broncho-pulmonaires**

Les dérivés du pyrazole sont susceptibles d'induire un pseudo-asthme et le pourcentage d'asthmatiques intolérants aux dérivés du pyrazole est élevé. Cette propriété n'a pas un substrat immuno-allergique et serait en relation avec l'inhibition des cyclooxygénases qui entraînait secondairement une augmentation des métabolites de la voie de la lipooxygénase [37].

### I.6.8. Effets immuno-allergiques

Les dérivés du pyrazole peuvent être à l'origine de manifestations immuno-allergiques, principalement cutanées, de gravité variable [38]. En particulier, la phénylbutazone et l'oxyphénylbutazone sont des anti-inflammatoires très efficaces, en particulier dans la spondylarthrie ankylosante. Leur demi-vie est longue, soit trois jours moyenne. Ils sont désormais moins prescrits que leurs congénères en raison de la gravité ou de la fréquence de leurs effets indésirable ; Agranulocytose et pancytopenie par hypersensibilité d'une part et toxicité digestive, intolérance d'autre part. Les pyrazoles potentialisent les effets des anti-vitamine K et plus particulièrement ceux de la warfarine par compétition pour la fixation sur l'albumine plasmatique et ralentissement du catabolisme de l'anticoagulant [39].

### I.7. Intérêt des pyrazolines

La majorité des dérivés pyrazoliniques ont une activité importante surtout dans le domaine biologique et pharmaceutique [40-41]. Les pyrazolines peuvent être utilisés comme anti-tumoraux [40-41] antibactériens [40-41] comme le 3,5- naphthylate 2-pyrazoline, antifongiques [40-41], antiviraux [40-41] antiparasitaires [40-41], antituberculeux [40-41], comme agents anti-inflammatoires [40-41], antidiabétiques [40-41], anesthésiques [40-41], analgésiques [38-39] et insecticides [40-41] ...De plus, les pyrazolines interviennent dans une phase cruciale dans le développement de la théorie de la chimie hétérocyclique et dans la synthèse organique[40] [41]

Les pyrazolines ont été testés pour l'activité antimicrobienne dans le cas de certains microorganismes (*Escherichia-coli*, *staphylococcus aureus*, *Klebsiella Pneumonie*, *Proteus mirabilis*, *Shigelladysentry* et *salmonella typhi*). Les composés contenant les groupements chloro, hydroxy et diméthylamino (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) comme substituant sur la position N-1 du cycle pyrazolinique sont des agents antimicrobiens très efficaces [40-41].

## Références

- [1]; (a) Budavan, S. M.; Rahway, N. J. “The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, Biologicals”, 11th ed. Eds.; Merck & Co. 1989; (b) Wright, C. W.; Jaddac-Kyereme, J.; Breen, A. G.; Brown, J. E.; Cox, M. F.; Croft, S. L.; Gokcek, Y.; Kendrick, H.; Phillips, R. M.; Pollet, P. L. *J. Med. Chem.* 2001, 44, 3187-3194; (c) Sahu, N. S.; Pal, C.; Mandal, N. B.; Banerjee, S.; Raha, M.; Kundu, A. P.; Basu, A.; Ghosh, M.; Roy, K.; Bandyopadhyay, S. A. *Bioorg. Med. Chem.* 2002, 10, 1687-1693; (d) Gaudernak, E.; Seipelt, j.; Triendl, A.; Grassauer, A.; Kuechler, E. *J. Virol.* 2002, 76, 6004-6015; (e) Inda, A.; Nishino, H.; Kuchide, M.; Takayasu, J.; Mukainaka, T.; Nobukuni, Y.; Okuda, M.; Tokuda, H. *Biol. Pharm. Bull.* 2001, 24, 1282-1285.
- [2]; Gupta, P.; Hameed, S.; Jain, R. *Eur. J. Med. Chem.* 2004, 39, 805-814
- [3]; Fustero, S.; Sánchez-Roselló, M.; Barrio, P.; Simón-Fuentes, A. From 2000 to Mid-2010: A fruitful decade for the synthesis of pyrazoles. *Chem. Rev.* 2011, 111, 6984–7034, doi:10.1021/cr2000459.
- [4]; Ansari, A.; Ali, A.; Asif, M. biologically active pyrazole derivatives. *New J. Chem.* 2017, 41, 16– 41, doi:10.1039/C6NJ03181A.
- [5]; Zampieri, D.; Mamolo, M. G.; Vio, L.; Banfi, E.; Scialino, G.; Fermeglia, M.; Ferrone, M.; Pricl, S. *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 15, 7444-7458.
- [6]; Wang, T. T.; Zeng, G. C.; Zeng, H. P.; Liu, P. Y.; Wang, R. X.; Zhang, Z. J.; Xiong, Y. L. *Tetrahedron*, 2009, 65, 6325-6329.
- [7]; Stover, C. K.; Warren, P.; van Devante, D. R.; Sherman, D. R.; Arain, T. M.; Langhorne, M. H.; Anderson, S. W.; Towell, J. A.; Yuan, Y.; McMurray, D. N.; Kreiswirth, B. N.; Barry, C. E.; Baker, W. R. *Nature*, 2000, 405, 962-966.
- [8]; (a) Refaat, H. M. *Eur. J. Med. Chem.* 2010, 45, 2949-2956; (b) Aleksandrova, E. V.; Kochergin, P. M. *Pharma. Chem. J.* 2010, 44, 381-386.
- [9]; Lakshamanan, B.; Mazumder, P. M.; Sasmal, D.; Ganguly, S. J. *Pharm. Sci. Res.* 2011, 3, 961-965.
- [10]; (a) Faber, K. “Bio-transformations in Organic Chemistry”; Eds.; Springer Verlag: Berlin, 1992; (b) Yan, Y.; Liu, Z.; Zhang, J.; Xu, R.; Hu, X.; Liu, G. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*

2011, 21, 4189; (c) Srikanth, L.; Varun-Raj, V.; Raghumandan.N.; Venkateshwerlu, L. Der Pharma. Chem. 2011, 3, 172–193; (d) Lipscomb, W. N.; Sträte, N. Chem. Rev. 1996, 96, 2375-2433.

[11]; (a) Beaman, A. G.; Tautz, W.; Gabriel, T.; Duschinsky, R. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 389-390; (b) Develoux, M.; Faurant, C.; Alarou, B.; Maazou, A. Médecine d'Afrique Noire, 1990, 37, 412-413.

[12]; (a) Katritzky, R. A.; Rees, W. C.; Scriven, E. F. V. "Comprehensive Hetrocyclic Chemistry II", 1st ed. Eds.; Elsevier sciences Ltd, Oxford, 1996, Vol. 5, pp. 277-295; (b) Reis, D. C.; RecioDespaigne, A. A.; Da Silva, J. G.; Silva, N. F.; Vilela, C. F.; Mendes, I. C.; Takahashi, J. A.; Beraldo, H. Molécules, 2013, 18, 12645-12662.

[13]; (a) Seddon, K. R. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997, 68, 351-356; (b) Muralidharane, S.; Lyervenkatakrihna, S. Anticorros.Met.& Mat. 1997, 44, 100-106; (c) Bentiss, F.; Traisnel, M.; Lagrenée, M. J. Appl. Electrochem. 2001, 31(1), 41-48; (c) Lee, S. H; Dang, D. T.; Ha, S. H.; Chang, W. J.; Koo, Y. M. Biotechnol. Bioeng.2007, 99, 1-8.

[14];J.Renaul, Chimie Organique series Cyclique et Hétérocylique, 2ème édition revu et corrigé

[15]; D.Davies, Chimie des hétérocycles aromatiques, (c) Boeck Université, s.a,Paris,(1997).

[16]; V.Loppinet, G.Germain, R.Mari, D.Burnel, chimie organique avec exercices et test, 4e édition révisée Masson, Paris Milan Barcelone, (1975), (1996).

[17]; Ohtsuka, Y. ; Uraguchi, D.; Yamamoto, K.; Tokuhisa, K.; Yamakawa, T. Synthèses de composés 2-(trifluorométhyl)-I, 3-dicarbonyle par trifluorométhylation directe avec CFal et leur application aux synthèses de pyrazoles fluorés. Tetrahedron2012, 68, 2636-2649, doi:10.1016/j.tet.2012.01.075.

[18];P.Arnaud, Gausthiers, Villars, Cours de chimie organique, © Bordas, Paris, (1985).

[19]; Lechat, Dénominations communes des médicaments, édition Doin, (1972).

[20];P.Burger, Medical and veterinary chemicals, Vol.1, Pergamon, (1983).

[21]; E.BlokmHeteroqto; chemistry, New York, (1980).

[22]; A.O. Fitton, R. K. Smalley, Practical heterocyclic chemistry, Academic press, London and New York, (1975).

[23];P.Burger, Medical and veterinary chemicals, Vol.1, Pergamon, (1983)

[24]; H.P. Kanfmann, Médicaments de synthèse, Trad : Winternitz, Office international de librairie, Bruxelles, (1988).

[25]; Knorr, L. Effet de l'ester acétoacétique sur la phénylhydrazine. Eur.J.Inorg. Chem.1883, 16, 2597-2599, doi : 10.1002/cber.188301602194.

[26]; Gosselin, F. ; O'Shea, P.D. ; Webster, R.A. ; Alésoir, R.A. ; Tillyer, R.D. ; Grabowski, E.J.J. Synthèse hautement régiosélective de pyrazoles 1-aryl-3,4,5-substitués. Synlett 2006, 19, 3267-3270, doi : 10.1055/s-2006-956487.

[27]; Azarifar, D ; Shaebenzadeh, M.Molécules, (2002).

[28]; thèse de doctorat universitelarbi ben m'hidioum el bouaghisynthese et caracterisation d'une serie de cetones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturees issues de la condensation de 1 et 2- acetonaphtone et des derrives de benzaldehyde. essai de cyclisation présentée par : djemmalnadia 2013

[29];Eljazel ; Al-Afalek ; Samar. A. Abuasheit, Heterocyclic. O-Aminotriles. Preparation of pyrazolo [3, 4-d] – pyrimidines with modification of the substituents at the 1-position, molecules, (2001).

[30];M. A. Saleh ; M. F. Abd-el-megeed, Synthesis of novel 3 H quinazoline-4- ones containing pyrazolinonepyrazol and pyrimidinone, Molecules, (2003).

[31]; Nicolas cheymol, Michael hoff, la microchimie technique et experiences de Boeck &larcierS.a (1989

[32]; Impact internat en pharmacologie, N°=7, (1998).

[33];S.S.Adams et al, J, Pharm.Science, (1987).

[34];Lespagnol, Bar. Bull. Soc. Pharmacol, (1969).

[35]; A.Baizer ; M. Chabrier ; P. Ann, Pharm. Fses, (1976).

[36];A.Baizer ; M. Chabrier ; P. Ann, Pharm. Fses, (1976).

[37];P.Lechat, Dénominations communes des médicaments, édition Doin, (1972).

[38];Lespagnol, Bar. Bull. Soc. Pharmacol, (1969).

[39]; H.Thurillier et coll, Chem. Ther, (1983).

[40];Klimova, E.I.Marcos.Mklimova, T.B.Cecilio, A.T, Ruben, A.T.Lena, R.R.J.Organomet. chem, (1999).

[41];C.Heusghe ; G. Lagier ; P.Lechat. Abrégé des risques et maladies lies aux médicaments, 2ème édition, Masson, (1978).

## CHAPITRE II

Étude Structurale de dichloro-  
tetrakis(1H-pyrazole)-  
cobalt(II)

## II.1. Introduction

Les composés à base de pyrazole sont appliqués dans les domaines pharmaceutique et agrochimique [1]. Le ligand pyrazolate peut présenter trois modes de coordination. Il peut agir comme ligand monodenté (pyrazole-N), exo-bidenté (pyrazole N,N) ou endo-bidenté [2,3]. Dans la plupart des cas, le ligand pyrazolate se coordonne dans un mode exo-bidentate, reliant ainsi deux centres métalliques qui peuvent être identiques ou différents. Des études récentes ont décrit l'activité catalytique des complexes de pyrazolates [3,4] dans des conditions douces, encourageant ainsi l'exploration de ces ligands. En effet, depuis la première revue des ligands dérivés du pyrazole parue en 1972 [5], la chimie de coordination du Pyrazole (Pz) et de ses dérivés a fortement évolué au cours des deux dernières décennies [6].

Les dérivés de Pz ont de nombreuses autres applications telles que des activités antalgiques [7], antibactériennes [8], anti-hyperglycémiques [9], anti-inflammatoires [10], antipyrétiques [11], hypoglycémiantes [12] et hypnotiques sédatives [13]. Ceux tels que le célécoxib, le rimonabant, le fomépizole et le sildénafil ont été établis comme médicaments sélectifs [14]. En fait, le célécoxib a démontré un effet anti-inflammatoire en inhibant la cox-2 [15], tandis que le rimonabant est un récepteur cannabixioïde et est utilisé pour le traitement de l'obésité. Le bindénafil et le fomépizole inhibent respectivement la phosphodiesterase et l'alcool déshydrogénase [16]. Certains dérivés de Pz ont également des activités inhibitrices non nucléosidiques de la transcriptase inverse du VIH-1 [16–19].

Les complexes de métaux de transition Pz sont également des métallobiomolécules actives. Les dérivés acides et amido des composés pyrazoliquessont des hétérocycles importants pour la synthèse de métallobiomolécules [20]. Les complexes de cuivre et de cobalt à base de Pz ont montré d'excellentes activités antibactériennes et antifongiques [21–23]. En particulier, des complexes de Cu ont été synthétisés pour cribler les activités biologiques et certains d'entre eux étaient actifs à la fois *in vivo* et *in vitro* [15,23].

Dans ce chapitre, nous décrivons la préparation d'un nouveau complexe de Co(II) à base de pyrazole, à savoir le dichlorotetrakis(1H-pyrazole)cobalt(II). Ce complexe a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal. Sa structure cristalline a montré qu'il

cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$  avec des unités discrètes de  $[CoPz_4Cl_2]$  maintenues ensemble par des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires.

## II.2. Partie expérimentale

### II.2.1. Synthèse

A des quantités équimolaires de pyrazole (0,136 g, 2 mmol) et de  $CoCl_2$  (0,260 g, 2 mmol), dissous séparément dans un mélange de méthanol (10 mL) et d'eau (10 mL) et agités ensemble à 60 °C pendant une heure, 5 ml d'acide chlorhydrique ont été ajoutés goutte à goutte. La solution résultante a ensuite été filtrée et laissée à température ambiante pendant plusieurs jours, ce qui a conduit à des cristaux de dichlorotetrakis(1H-pyrazole)cobalt(II) (I) [24].

### II.2.2. Collecte des données et conditions d'enregistrement

L'enregistrement des données a été réalisé à 293 K sur un diffractomètre AgilentXcalibur Gemini S muni d'une caméra CCD et utilisant la radiation  $K\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de 3.4 à 31.4°. Le monocristal en question est de couleur jaune sous forme de block de dimension  $0.15 \times 0.15 \times 0.25 \text{ mm}^3$ . La détermination de la maille a été faite sur 9782 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h = -19 \rightarrow 19$ ,  $k = -13 \rightarrow 12$ ,  $l = -21 \rightarrow 21$ ). 2996 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$  ont été utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont représentées respectivement dans les tableaux II.1 et II.2

**Tableau II.1. Données cristallographiques du composé (I)**

conditions d'enregistrement	
Formule Chimique	$C_{12}H_{16}Cl_2CoN_8$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	402.16
Système cristallin	Monoclinique,
Groupe d'espace	$C2/c$
Température (K)	293(2)
$a$ (Å)	13.6170(1)
$b$ (Å)	9.2934(5)

$c$ (Å)	14.9550(1)
$\beta$ (°)	117.920(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1672.2(3)
$Z$	4
Dimension du cristal (mm)	0.15 × 0.15 × 0.25

Tableau II.2. Conditions d'enregistrement

Diffractomètre	AgilentXcalibur
Réflexions mesurées	9782
Réflexions indépendantes	2744
Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	1969

### II.2.3. Résolution et Affinement de la Structure

L'ensemble des données de diffraction de cette molécule ont été traitées à l'aide du programme WinGX [24]. Le modèle structural du composé a été proposé à l'aide des méthodes directes par le programme SHELXS-97. L'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme SHELXL97 [25] en utilisant la méthode des moindres carrées sur  $F^2$ . Ce dernier a conduit aux facteurs de reliabilité non pondéré  $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$  ( $F^2$ ) = 0.0424 et pondéré  $wR(F^2) = 0.0952$  avec une estimation de la variance (goodness of fit) de 1.04. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le tableau II-3.

Tableau II.3. Résultats d'affinement du composé (I)

Affinement en $F^2$	
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.0424
$wR(F^2)$	0.0952
S	1.04
Nombre de réflexions	2744
$\Delta\rho_{\max}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	0.36
$\Delta\rho_{\min}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	-0.30

## II.3. Structure cristalline

Nous avons obtenu un complexe de cobalt à base de pyrazole cristallisant dans le groupe d'espace  $C2/c$  du système monoclinique.

### II.3.1. Unité asymétrique

La détermination structurale du complexe étudié (**I**) a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est formée par un centre métallique Co(II) lié à deux ligands pyrazole (Pz) non protonés et un contre-ion  $Cl^-$  Figure II-1.

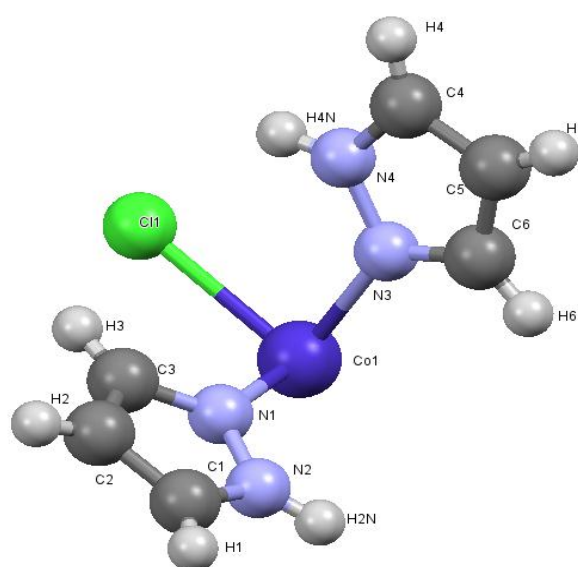


Figure II.1. Unité asymétrique de la molécule (**I**)

### II.3.2. Empilement cristallin

La représentation structurale de la molécule étudiée a été réalisée à l'aide du programme Mercury 3.3 [7]. Une vue en perspective de sa maille est donnée dans la figure suivante.

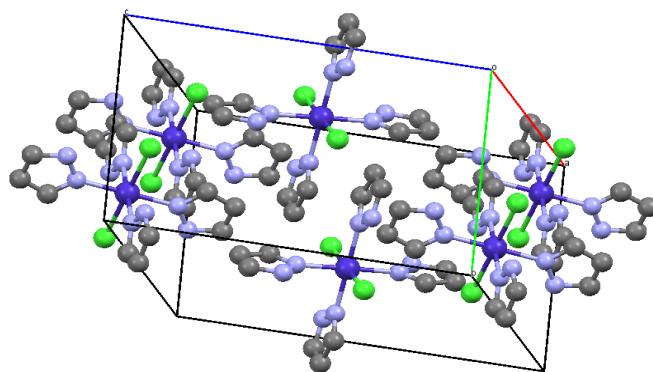


Figure II.2. Vue en perspective de la structure cristalline du complexe (I)

Les projections de la molécule suivant les plans  $(bc)$ ,  $(ac)$  et  $(ab)$  représentées respectivement dans les Figures II-3, II-4 et II-5 ont permis de décrire son empilement cristallin. La Figure II-3 montre que l'empilement de la structure cristalline de (I) dans le plan  $(bc)$  est formé par une répétition de doubles couches parallèlement à l'axe  $b$ . Celles-ci sont issues de paires de molécules de (I) reliées avec un centre d'inversion.

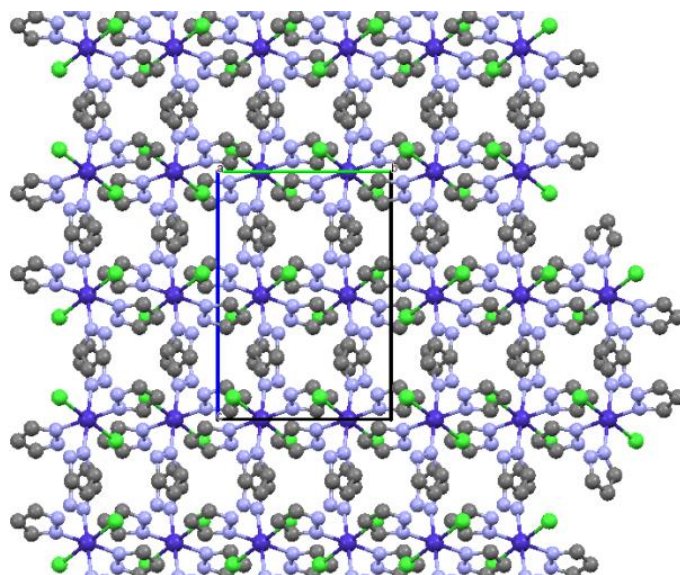
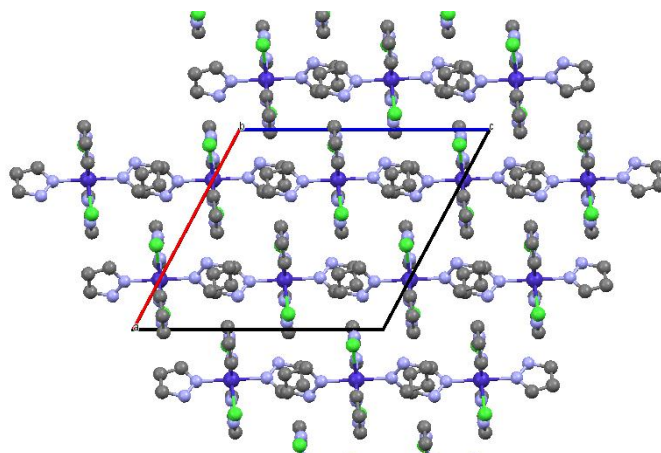


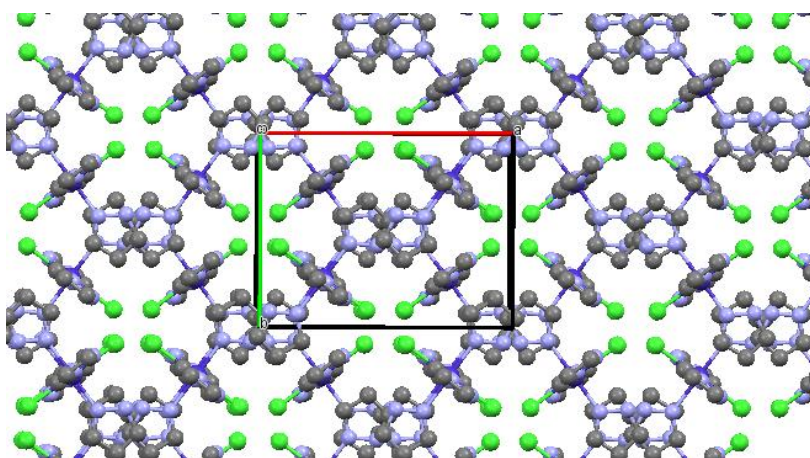
Figure II.3. Projection de la structure sur le plan  $(bc)$

La projection de la structure dans le plan ( $ac$ ) montre que ces doubles couches se répètent parallèlement à la direction  $[100]$  **Figure II.4.**



**Figure II.4. Projection de la structure sur le plan ( $ac$ )**

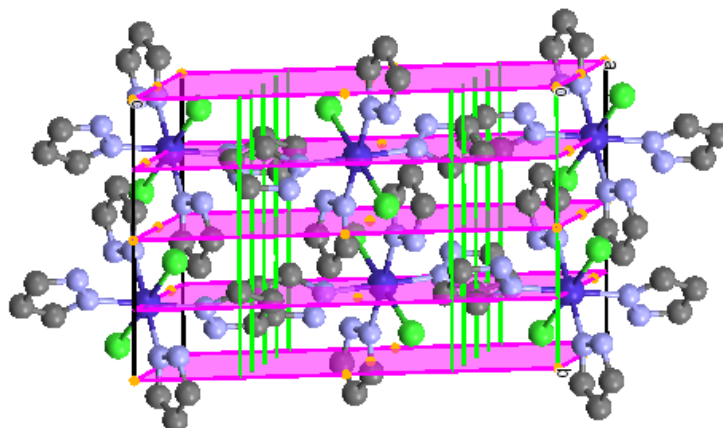
Les paires de molécules discrètes formant les doubles couches s'empilent parallèlement au plan ( $ab$ ) comme le montre la projection de la structure illustrée à la Figure II.5.



**Figure II.5. Projection de la structure sur le plan ( $ab$ )**

### II.3.3. Les éléments de symétrie

La **Figure II-6** représente une projection des éléments de symétrie générant la structure cristalline du composé (**1**) tel que les points orange représentent les positions des centres d'inversion dans la maille. Les lignes dessinées en vert sont les axes de d'ordre 2 et les rectangles en violet sont les plans de glissement de type  $c$ .



**Figure II.6.** Les éléments de symétrie présents dans la structure de (1)

### II.3.4. Description de la structure cristalline

Le complexe de coordination (1) est isostructural aux composés isoformulaires, notamment les complexes de Mn, Ni et Cu [27-39]. Ils cristallisent tous dans le groupe d'espace  $C2/c$  du monoclinique, avec l'ion 3d ( $M^{2+}$ ) occupant un centre d'inversion. De plus, dans chacun de ces cas le réseau tridimensionnel est construit d'unités discrètes de  $[MPz_4Cl_2]$ , comme indiqué sur la **Figure II.1**. Les quatre ligands Pz coordonnés sont disposés autour du centre  $Co^{2+}$  dans une configuration plan-carré avec les deux ions chlorure occupant les positions apicales, selon une hybridation  $d^2sp^3$  de l'ion  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) dans une sphère de coordination octaédrique déformée à une distance moyenne de 2.15 Å **Figure II.1**. (**Tableau II.4**). Les distances  $d(Co-N)$  varient entre 2.1052(17) et 2.1253(18) Å, qui sont typiques aux distances  $M(II) - N$ , ayant une valeur moyenne de 2.01045 Å et 2.008 Å observée respectivement dans [37] et [38]. Quant aux distances  $M(II) - Cl$ , elles semblent être légèrement plus longues, de valeur moyenne de 2.5700(6) Å ; ce qui pourrait provenir des électrons de la paire libre sur  $Cl^-$  et également de la liaison hydrogène entre les ions  $Cl^-$  et les groupements  $N-H$  des deux ligands Pz [39]. Ces distances sont cependant plus courtes que celles observées dans le complexe homologue de Cu précédemment rapporté : 2.8226(4) Å [35]. Les distances et les angles de liaison les plus pertinents autour de (1) sont donnés dans le **Tableau II.4** et **Tableau II.5**.

Une étude bibliographique a montré que douze structures avec des ligands Pz contenant du  $\text{Co}^{2+}$  ont été rapportées dans la littérature. La coordination la plus courante pour les cations  $\text{Co(II)}$  dans ces structures est tétraédrique, sauf dans quatre cas, où la coordination est [41–44]. Les distances de liaison  $\text{Co-N}$  dans (1) sont similaires à celle trouvée dans ces structures. D'après la formule  $\text{oct} = 1/6 * [(di-dm)/dm]^2$  [45,46], la distorsion de longueur de liaison pour l'octaèdre  $\text{Co}^{2+}$  est de  $1,03 \cdot 10^{-2}$ , ce qui indique une légère distorsion, avec  $\text{N1-Co-N1i}$  et  $\text{N3-Co-N3i}$  angles presque plans **Tableau II.5**, Cette structure est stabilisée par de faibles inter- et intramoléculaires liaisons hydrogène (tableau 5). Les ligands Pz opposés sont coplanaires avec les uns des autres mais inversés par  $\text{Co}^{2+}$ , sans inclinaison significative du ligand par rapport à l'axe  $\text{Cl-Co(II)-Cl}$ .

**Tableau II.4. Principaux distances interatomiques (Å) des liaisons (Å, °) autour de (I)**

Distance de liaison	Valeur (Å, °)
Co1—N3	2.1052(17)
Co1—N1	2.1253(18)
Co1—Cl1	2.5700(6)
N3—C6	1.323(3)
N3—N4	1.337(3)
N1—N2	1.334(3)
N1—C3	1.337(3)
N2—C1	1.362(4)
N4—C4	1.333(3)
C3—C2	1.366(4)
C6—C5	1.380(3)
C5—C4	1.355(5)
C5—C4	1.357(4)

**Tableau II.5. Les angles des liaisons en (°) autour de (I)**

Angles de liaison	Valeur (°)
$\text{N3-Co1-N3i}$	180

N3—Co1—N1	87.51(7)
N3i —Co1—N1 <sup>i</sup>	87.51(7)
N3i —Co1—N1	92.49(7)
N3—Co1—N1 <sup>i</sup>	92.49(7)
N1—Co1—N1 <sup>i</sup>	180
N3—Co1—Cl1	89.57(5)
N3i —Co1—Cl1	90.43(5)
N3i —Co1—Cl1i	89.57(5)
N3—Co1—Cl1i	90.43(5)
N1—Co1—Cl1	90.96(5)
N1i —Co1—Cl1i	90.96(5)
N1i —Co1—Cl1	89.04(5)
N1—Co1—Cl1i	89.04(5)
Cl1—Co1—Cl1i	180

### II.3.5. Liaisons hydrogène

#### II.3.5.1. Généralités

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur D et accepteur A impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette interaction est notée D—H...A ; où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Elle est formée quand l'électronégativité définie par Pauling (Pauling, 1939), de D relativement à H dans la liaison covalente D—H est de telle sorte que l'électron de H est déplacé vers D de façon à ce que l'atome d'hydrogène soit partiellement chargé. Pour qu'un atome A soit accepteur il doit avoir un doublet libre ou des électrons  $\pi$  polarisables. La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van der Waals. On définit la liaison hydrogène par trois variables :

La distance donneur-hydrogène : D—H

L'interaction hydrogène-accepteur : H...A

L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D—H...A

Il existe une relation entre l'interaction H... A et l'angle est A...H—D ; plus l'interaction A...H

Suivant les valeurs de ces trois variables, on peut classer les liaisons hydrogène dans trois catégories différentes: liaisons fortes, liaisons modérées liaisons faibles. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires quand ils font partie de deux molécules différentes. Quand D et A sont identiques les liaisons hydrogène sont dites hétéro nucléaires comme le montre le tableau **Tableau 6** [47].

**Tableau II.6. Les types des liaisons hydrogène**

	Liaison fortes	Liaisons modérées	Liaison faibles
Energie de la liaison (Kcal/mol). Exemples :	15 – 40 [F...H...F ] [F+...H...F] O=P...OH-P	4– 15 O=C...H-O O=C...H-N H-O...H-O	<4 O...H-C C-F...H-N P...H-O
Distance : H...A(A) D... A(A) D-H...A	A-H-H-D 1.2-1.5~ 2.2-2.5 175-180	H-D<A...H 1.5-2.2~ 2.5-3.5 130-180	H-D<<A...<H 2.2-3.2 3.2-4.0 90-150

### II.3.5.2. Liaisons hydrogène dans le complexe (I)

L'étude structurale du complexe (I) par diffraction des rayons X a révélé que la cohésion de sa structure cristalline est assurée principalement par des liaisons hydrogène intermoléculaires tableau II.5. Sa structure présente trois liaisons d'hydrogène intermoléculaires de type N-H...Cl et C-H...Cl **Figure II-7**.

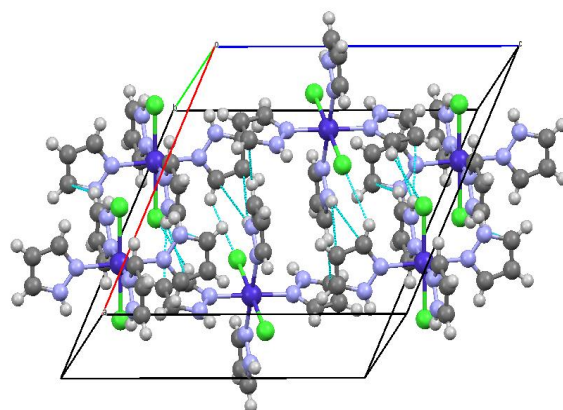


Figure II.7 Liaisons hydrogène entourant chaque molécule de (I).

Tableau II.7. Géométrie des liaisons hydrogène au sein de la structure cristalline du composé (A)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N—H2N...Cl1 <sup>ii</sup>	0.86	3.05	3.739 (3)	139
H4—N...Cl1	0.86	2,53	3,138 (2)	129
C3—H3...Cl1	0,93	2,74	3,324 (2)	121

Code de symétrie(ii):  $x + 1/2, y - 1/2, z$ .

## Références

- [1]; B. Kupcewicz, M. Ciolkowski, B.T. Karwowski, M. Rozalski, U. Krajewska, I.P. Lorenz, P. Mayer, E. Budzisz, *J. Mol. Struct.* 1052 (2013) 32.
- [2]; S. Trofimenko, *Prog. Inorg.Chem.* 34 (1986) 115.
- [3]; S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943.
- [4]; G.L. Monica, G.A. Ardizzoia, *Prog. Inorg.Chem.* 46 (1997) 151.
- [5]; [S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 72 (1972) 497.
- [6]; S. Trofimenko, in: *Progress in Inorganic Chemistry*, 34, Wiley-Interscience, New York, 1986, p. 115.
- [7]; A. Almasirad, M. Tajik, D. Bakhtiari, A. Shafiee, M. Abdollahi, M.J. Zamani, R. Khorasani, H. Esmaily, *J. Pharmacy Pharmaceut. Sci.* 8 (2005) 419.
- [8]; G. Mondal, H. Jana, M. Acharjya, A. Santra, P. Bera, A. Jana, A. Panja, P. Bera, *Med. Chem. Res.* 26 (2017) 3046.
- [9]; R. Kenchappa, Y.D. Bodke, A. Chandrashekar, S.K. M. ArunaSindhe, Peethambar. *Arabian J. Chem.* 10 (2017) S3895.
- [10]; O. Rosati, M. Curini, M.C. Marcotullio, A. Macchiarulo, M. Perfumi, L. Mattioli, F. Rismondo, G. Cravotto, *Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 3463.
- [11]; A.A.M. Eissa, N.A.H. Farag, G.A.H. Soliman, *Bioorg. Med. Chem.* 17 (2009) 5059.
- [12]; P.A. Datar, S.R. Jadhav, *Int. J. Med. Chem.* 10 (2015) 2015Article ID 670181, 10 pages, 2015, doi:10.1155/2015/670181.
- [13]; S.K. Kashaw, V. Gupta, V. Kashaw, P. Mishra, J.P. Stables, N.K. Jain, *Med. Chem. Res.* 19 (2010) 250.
- [14]; A. Ansari, A. Ali, M. Asif, Shamsuzzaman, *New J. Chem.* 41 (2017) 16.
- [15]; M.A.-A. El-Sayed, N.I. Abdel-Aziz, A.A.-M. Abdel-Aziz, A.S. El-Azab, Y.A. Asiri, K.E.H. Eltahir, *Bioorg.Med.Chem.* 19 (2011) 3416.

- [16]; S. Mert, R. Kasimogullari, T. Ica, F. Colak, A. Altun, S. Ok, *Eur. J. Med. Chem.* 78 (2014) 86.
- [17]; K. Senga, T. Novinson, R.H. Springer, R.P. Rao, D.E. O'Brian, R.K. Robins, H.R. Wilson, *J. Med. Chem.* 18 (1975) 312.
- [18]; S.P. Singh, D. Kumar, *Heterocycles* 31 (1990) 855.
- [19]; F. Karçı, N. Sener, M. Yamaç, I. Sener, A. Demirçalı, *Dyes Pigm.* 80 (2009) 47.
- [20]; M. Sobiesiak, T. Muzioł, M. Rozalski, U. Krajewska, E. Budzisz, *New J. Chem.* 38 (2014) 5349.
- [21]; J. Liu, H. Zhang, C. Chen, H. Deng, T. Lu, L. Ji, *Dalton Trans.* 1 (2003) 114.
- [22]; R. Nagane, M. Chikira, M. Oumi, H. Shindo, W.E. Antholine, *J. Inorg. Biochem.* 78 (2000) 243.
- [23]; F. Arjmand, B. Mohani, S. Ahmad, *Eur. J. Med. Chem.* 40 (2005) 1103.
- [24]; Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [25]; Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. University of Gottingen, Germany.
- [26]; J.G. Malecki (2015) dichloro-tetrakis(1H-pyrazole)-cobalt(ii), CSD Communication (Private Communication), CSD-Reference: PYRZC001.
- [27]; P.O. Lumme, E. Lindell, I. Mutikainen, trans-Dichloro-tetrakis(pyrazole-N) manganese(ii), *Acta Crystallogr., Sect. C* 44 (1988) 967 GEXJOI.
- [28]; W. Lerner, M. Bolte (2005) Dichloro-tetrakis(pyrazole)-manganese(ii), CSD Communication (Private Communication) GEXJOI01
- [29]; C.W. Reimann, A.D. Mighell, F.A. Mauer, Dichloro-tetrakis(pyrazole-N<sub>2</sub>) nickel(ii), *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 135.
- [30]; R.B. Helmholtz, W. Hinrichs, J. Reedijk, Dichloro-tetrakis(pyrazole-N<sub>2</sub>) nickel(ii), *Acta Crystallogr., Sect. C* 43 (1987) 226 NIPYRA01 and NIPYRA02.

- [31]; A. Mighell, A. Santoro, E. Prince, C. Reimann, Dichloro-tetrakis(pyrazole-N)-copper(II), *Acta Crystallogr., Sect. B* 31 (1975) 2479 CIPZCU.
- [32]; U. Casellato, R. Ettore, R. Graziani, Dichloro-tetrakis(pyrazol-2-yl)-copper(II), *Z. Kristallogr.-New CrystStruct.* 215 (2000) 287 CIPZCU02
- [33]; A.M. Mills, K. Flinzner, A.F. Stassen, J.G. Haasnoot, A.L. Spek (2002) Dichlorotetrakis(pyrazole-N)-copper(II). CSD Communication (Private Communication) CTPZCU03
- [34]; Y.-J. Sun, P. Cheng, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, P.-W. Shen, Dichloro-tetrakis(pyrazol-2-yl)-copper(II), *J.Mol.Struct.* 597 (2001) 191 CTPZCU04
- [35]; J. Han, B.-L. Zhang, X.-J. Zhang, Y.-H. Zhang, G.-R. Zhou, Dichlorotetrakis(1H-pyrazole-N2)copper(II). *Acta Crystallogr. SectE* 62 (2006) m3354 CTPZCU05
- [36]; E. Mutsenek, M. Bolte, Dichloro-tetrakis(1H-pyrazole)-copper(II), CSD Communication, 2011  
(Private Communication) CTPZCU06.
- [37]; A. Direm, M. Tursun, C. Parlak, N. Benali-Cherif, trans-Dichloro-tetrakis(1H-pyrazole-N2)-copper(II), *J. Mol. Struct.* 1093 (2015) 208 CTPZCU07.
- [38]; I.D. Giles, J.C. DePriest, J.R. Deschamps, dichloro-tetrakis(1H-pyrazole)-copper(II), *J.Coord.Chem.* 68 (2015) 3661 CTPZCU08.
- [39]; J.G. Malecki, dichloro-tetrakis(1H-pyrazole)-copper(II), CSD Communication (Private Communication) CTPZCU09, 2015.
- [40]; C.W. Reimann, *Chem. Commun.* (1969) 145–146
- [41]; G. Hanggi, H. Schmalle, E. Dubler, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3131.
- [42]; G. Hanggi, H. Schmalle, E. Dubler, *Acta Crystallogr., Sect. C* 44 (1988) 1560.
- [43]; G. Hanggi, H. Schmalle, E. Dubler, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 6095.
- [44]; C. Bergquist, G. Parkin, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 422.

[45]; K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe, *Science* 172 (1971) 567.

[46]; M.E. Fleet, *Miner. Mag.* 40 (1976) 531

[47]; S. Scheiner, *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*. Oxford University Press, Oxford, (1997).

## CHAPITRE III

Étude Structurale de (N,N-bis((3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-N'-phenylethane-1,2-diamine)-bis(isothiocyanato)-cobalt(ii)

### III-1-Introduction

Les ligands tripodaux avec des atomes d'azote issus de pyrazole ou d'imidazole représentent d'importantes molécules en chimie de coordination en raison de leurs flexibilités structurales ainsi que leurs denticités variées lorsqu'ils se relient avec des ions métalliques [1-5]. Les complexes métalliques à base de ligands tripodaux ont été utilisés pour modéliser les sites actifs des molécules biologiquement intéressantes comme les métalloprotéines et les métallo-enzymes [6-14]. Ils ont également joué un rôle important dans la chimie de coordination, y compris la biochimie inorganique, le magnétisme, etc. [15-17]. Différents types de ligands tripodaux à amine aromatique ou aliphatique et leurs complexes métalliques ont été synthétisés, caractérisés et rapportés dans la littérature [18-21]. Le thiocyanate peut se coordonner avec des ions métalliques comme ligand terminal ou ligand pontant pour donner des complexes monomères, dimères et polymères [22-31]. Il a un grand potentiel de constitution de réseaux de coordination de dimensionnalités variées lorsqu'il agit comme ligand pontant [32-34]. Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale d'un complexe de cobalt à base du ligand tripode tétradenté N,N-bis(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthyl-N2-phényléthane-1,2-diamine (**bdpab**) [35].

### III-2-Partie expérimentale

#### III 2.1. Synthèse du ligand

Pour préparer le ligand N,N-bis(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthyl-N2-phényléthane-1,2-diamine, **bdpab** (appelé composé **(II)** dans ce manuscrit), une solution de N-(3,5-diméthyl-1H-pyrazole-1-yl)méthanol (0,252 g, 2 mmol) dans de l'acétonitrile (20 ml) a été ajoutée à une solution agitée de N-(2-aminoéthyl)benzénamine (0,136 g, 1 mmol) dans de l'acétonitrile (20 ml) sous agitation à température ambiante pendant trois jours. La solution résultante a ensuite été séchée sur du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre et le solvant a été éliminé avec un évaporateur rotatif sous vide. Ensuite, un liquide visqueux jaune clair a été obtenu. La pureté du composé a été vérifiée par plaque CCM et son rendement était de 82% (0,290g).

### III 2.2. Synthèse du complexe [Co(bdpab)(NCS)<sub>2</sub>]

Le complexe (N,N-bis((3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-N'-phenylethane-1,2-diamine)-bis(isothiocyanato)-cobalt(ii), [Co(bdpab)(NCS)<sub>2</sub>] ou composé (III), a été préparé en ajoutant lentement à une solution de Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,183 g, 0,5 mmol) dans du méthanol (10 ml), le ligand (II) (0,176 g, 0,5 mmol) dans du méthanol (10 ml) sous agitation. Ensuite, après 10 min quand la couleur de la solution tourne en rose clair, du KNCS (0,050 g, 0,5 mmol) dans du méthanol aqueux (10 ml) a été ajouté et la solution résultante a été agitée pendant 4h à température ambiante, filtrée et laissée évaporer lentement. Après 6 jours, des cristaux de couleur rose ont été obtenus à partir du filtrat avec un rendement de 43% (0.110 g).

### III 2.3. Spectroscopie IR

Les spectres FTIR du ligand (II) et du complexe (III) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer en utilisant des pastilles de KBr.

### III 2.4. Collecte des données

L'enregistrement des données a été réalisé à 298 K sur un diffractomètre Oxford X-CALIBUR-S utilisant la radiation K $\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire en  $\theta$  allant de 2.5 à 27.3°. Le monocristal en question est de couleur jaune sous forme de block et de dimension 0.12 x 0.17 x 0.25 mm<sup>3</sup>. La détermination de la maille a été faite sur 15143 réflexions enregistrées dans le domaine ( $h = -10 \rightarrow 11$ ,  $k = -16 \rightarrow 16$ ,  $l = -17 \rightarrow 24$ ). 4999 réflexions avec  $I > 2\sigma(I)$  sont utilisées pour la résolution structurale. Les données cristallographiques sont représentées dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe (III).**

Formule Chimique	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Co
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	527.57
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c
Température (K)	293
a (Å)	9.3763(3)

b (Å)	13.3292(5)
c (Å)	19.9912(6)
$\beta$ (°)	92.187(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2496.65(14)
Z	4
Dimension du cristal (mm)	0.12 x 0.17 x 0.25
Diffractomètre	Oxford X-CALIBUR-S
Réflexions mesurées	15143
Réflexions indépendantes	4999

### III.2.5. Résolution et Affinement de la Structure

L'ensemble des données de diffraction de cette molécule ont été traitées à l'aide du programme WinGX [37], Le modèle structural du composé (III) a été proposé à l'aide des méthodes directes par le programme SHELXS-97 [38]. L'affinement final du modèle structural a été effectué au moyen du programme SHELXL97 [39] en utilisant la méthode des moindres carrées sur  $F^2$ . Ce dernier a conduit aux facteurs de réalisabilité non pondéré  $R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.061$  et pondéré  $wR (F^2) = 0.136$  avec une estimation de la variance (goodness of fit) de 1.016. Les résultats de l'affinement sont consignés dans le Tableau III-2.

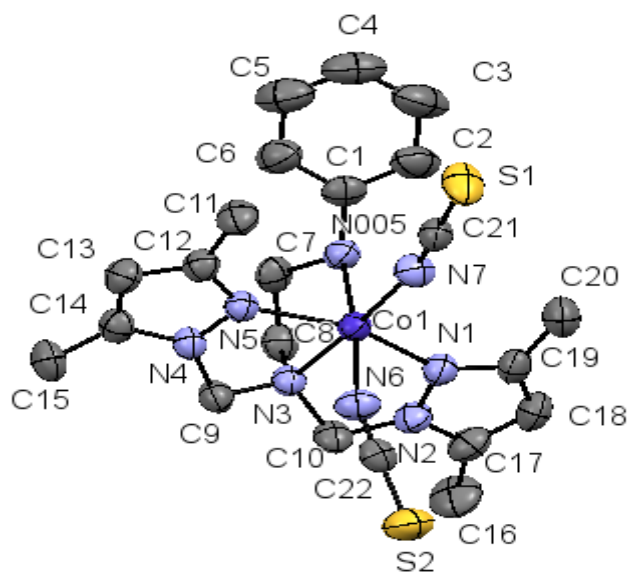
**Tableau III-2: Résultats d'affinement du composé (III).**

Affinement en $F^2$	
R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.0615
wR ( $F^2$ )	0.1360
S	1.016
$\Delta\rho_{\min}$	-0.344 e.Å <sup>-3</sup>
$\Delta\rho_{\max}$	0.327 e.Å <sup>-3</sup>
Nombre de réflexions	4999

### III. 3. Etude structurale du complexe (III)

#### III. 3. 1. Unité asymétrique

La détermination structurale du composé (III) par diffraction des RX sur monocristal a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée d'une seule molécule discrète du complexe (**Figure III-1**).



**Figure III-1. Unité asymétrique de la molécule (III).**

#### III. 3. 2. Éléments de symétrie

La Figure III-2 représente une projection des éléments de symétrie générant la structure cristalline du composé (III), tel que les points orange représentent les positions des centres d'inversion dans la maille. Les lignes dessinées en vert quant à elles, elles illustrent les axes hélicoïdaux d'ordre 2 et les rectangles en violet sont les plans de glissement de type *c*.

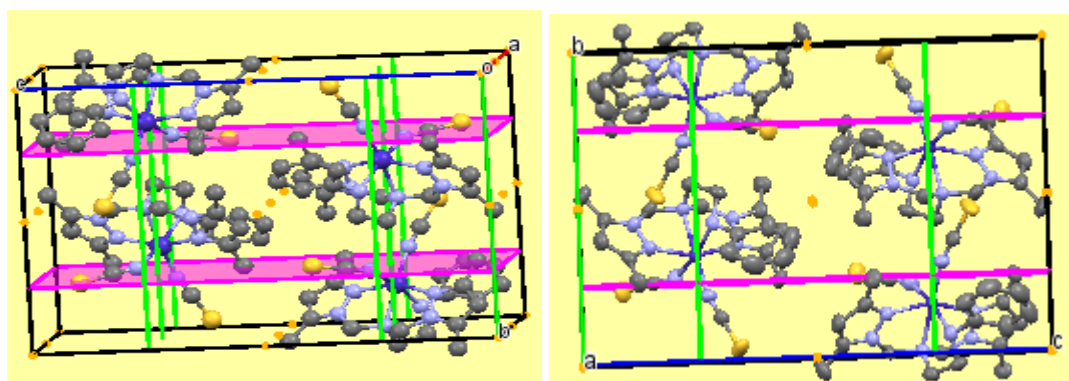


Figure III-2. Éléments de symétrie présents dans la structure de (III) visualisés en perspective et suivant le plan (*bc*).

### III. 3. 3. Description de la structure

La projection de la structure cristalline du complexe (III) dans le plan (*ac*) se présente sous forme de doubles chaînes composées de molécules discrètes reliées par un axe hélicoïdal d'ordre 2. Ces dernières se répètent suivant la direction [010] comme le montre la Figure III.3.

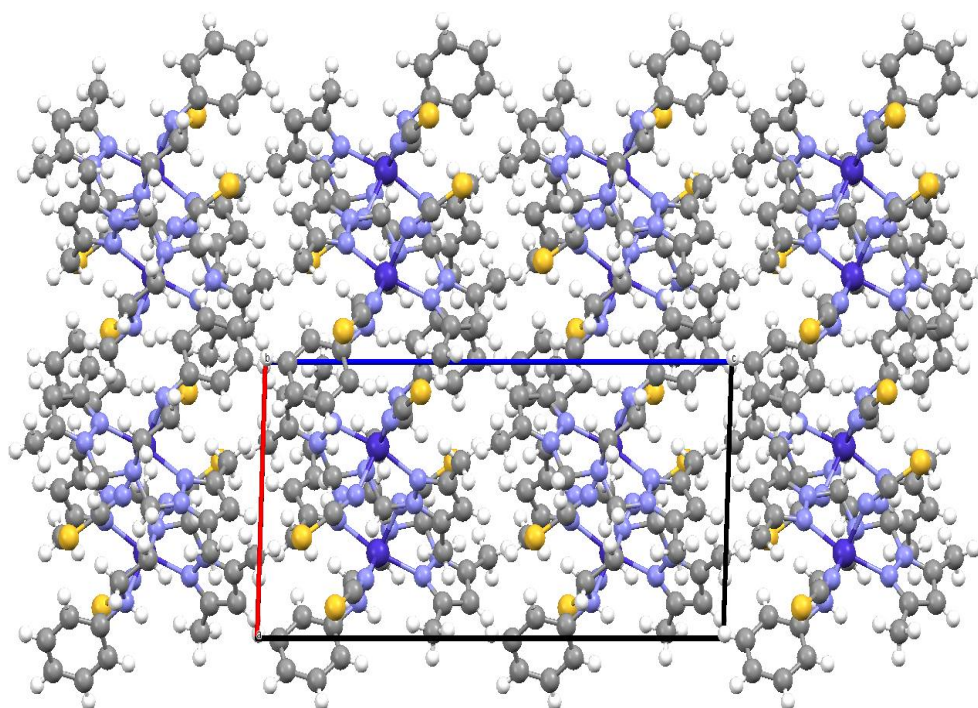
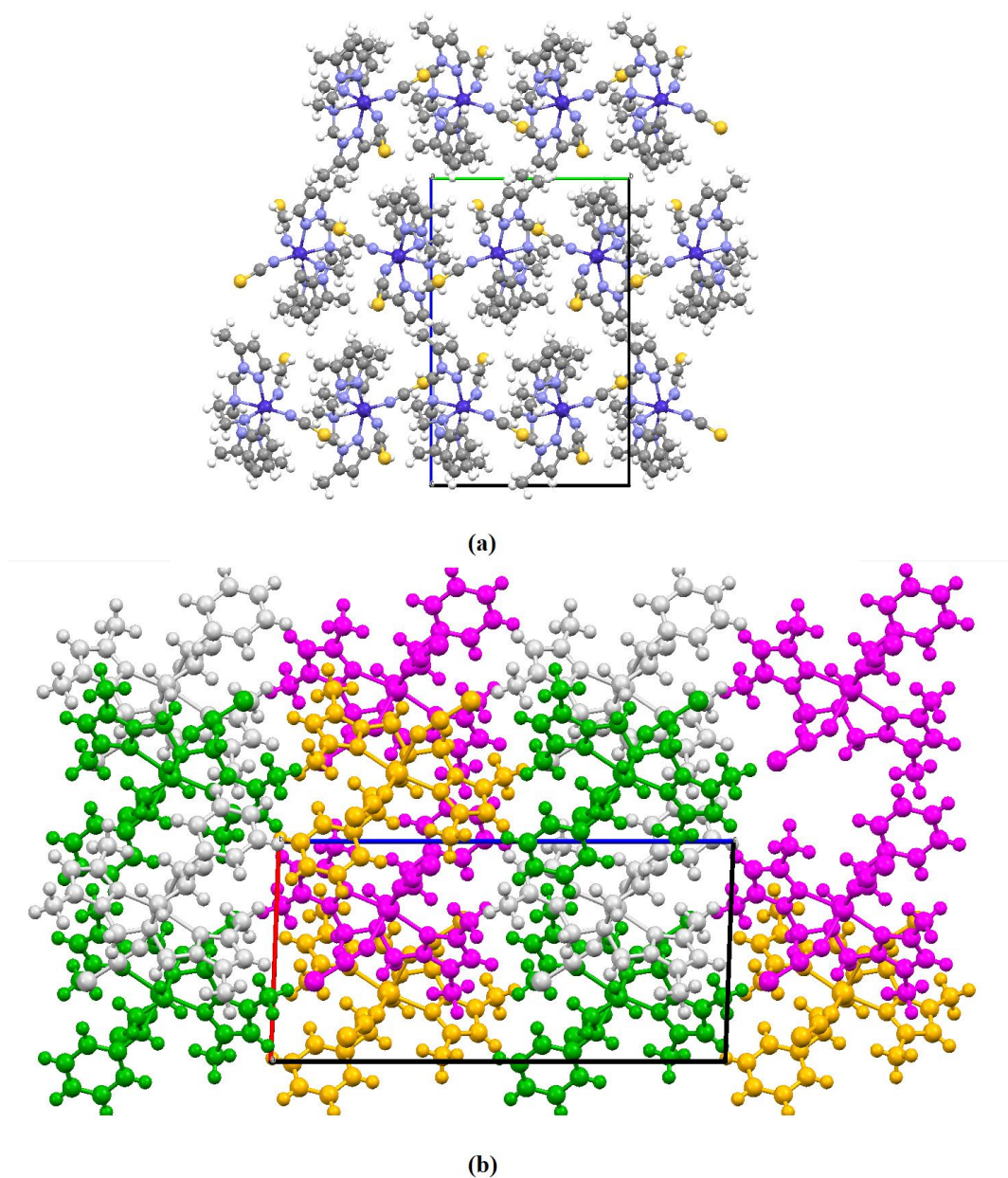


Figure III.3. Projection de la structure de (III) dans le plan (*ac*).

De plus, la projection de (III) suivant l'axe  $a$  (Figure III.4) se présente comme une superposition de deux doubles couches (la première et représentée en magenta et vert, et la deuxième dessinée en gris et jaune) le long de la direction  $[100]$ . Ces deux doubles couches alternées et reliées entre elles par l'action de l'axe  $2_1$  se succèdent parallèlement à l'axe  $a$  et se répètent périodiquement suivant l'axe  $c$ .



**Figure III. 4. Projection de (III) dans plan a) ( $bc$ ) et b) ( $ac$ ).**

La projection de l'empilement cristallin dans le plan (*ab*) montre que les molécules de (III), reliées par l'axe hélicoïdal  $2_1$ , s'alternent en zigzag le long de l'axe *b*, en formant des chaînes infinies suivant l'axe *a* (Figure III.5).

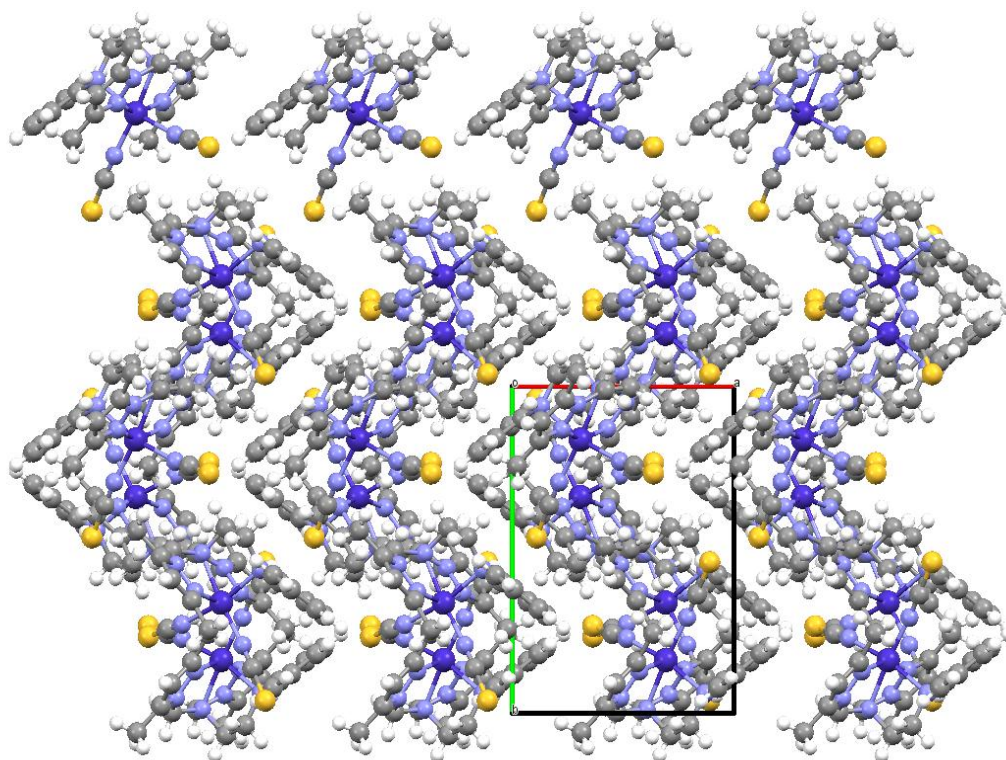


Figure III. 5. Projection de l'empilement cristallin dans le plan (*ab*).

### III. 3. 4. Paramètres géométriques

Dans le complexe (III), les centres métalliques présentent des chromophores  $MN_6$  à géométrie octaédrique déformée. Chaque centre métallique est coordonné par quatre atomes d'azote N(1), N(3), N(5) et N(8) du ligand (II) dans les positions équatoriales. Les deux sites axiaux sont occupés par deux atomes d'azote N(6) et N(7) de deux anions thiocyanate  $NCS^-$ . L'octaèdre  $CoN_6$  est légèrement déformé avec des distances allant de 2.023(4) à 2.302(4) Å (Tableau III-3) et des angles compris entre  $75.79(14)^\circ$  et  $174.43(15)^\circ$  (Tableau III-4). Par ailleurs, les distances des quatre liaisons équatoriales sont de : Co-N(1) [2.123(4) Å], Co-N(5) [2.103(3) Å], Co-N(3) [2.233(4) Å] et Co-N(7) [2.023(4) Å]. D'un autre côté, la liaison axiale Co-N(8) [2.302(4) Å] est plus longue que Co-N(6) [2.104(4) Å]. Les anions  $NCS^-$  sont presque linéaires ( $178.37^\circ$ ) et présentent les angles de liaison suivant avec le centre métallique :  $167.58^\circ$  [Co-N(7)-C(21)] et  $148.87^\circ$  [Co-N(6)-C(22)].

**Tableau III-3. Distances de liaisons autour du centre métallique dans le composé (III).**

<b>Liaison</b>	<b>Distance (Å)</b>
Co(1)-N(7)	2.023(4)
Co(1)-N(5)	2.103(3)
Co(1)-N(6)	2.104(4)
Co(1)-N(1)	2.123(4)
Co(1)-N(3)	2.233(4)
Co(1)-N(8)	2.302(4)

**Tableau III-4. Angles de liaisons autour du métal dans le composé (III).**

<b>Angle de liaison</b>	<b>Valeur (°)</b>
N(7)-Co(1)-N(5)	101.72(15)
N(7)-Co(1)-N(6)	96.17(17)
N(5)-Co(1)-N(6)	92.15(15)
N(7)-Co(1)-N(1)	104.11(16)
N(5)-Co(1)-N(1)	154.00(16)
N(6)-Co(1)-N(1)	88.01(15)
N(7)-Co(1)-N(3)	174.43(15)
N(5)-Co(1)-N(3)	78.21(14)
N(6)-Co(1)-N(3)	89.40(15)
N(1)-Co(1)-N(3)	75.79(14)
N(7)-Co(1)-N(8)	95.36(15)
N(5)-Co(1)-N(8)	87.43(14)
N(6)-Co(1)-N(8)	168.31(16)
N(1)-Co(1)-N(8)	87.28(14)
N(3)-Co(1)-N(8)	79.07(14)

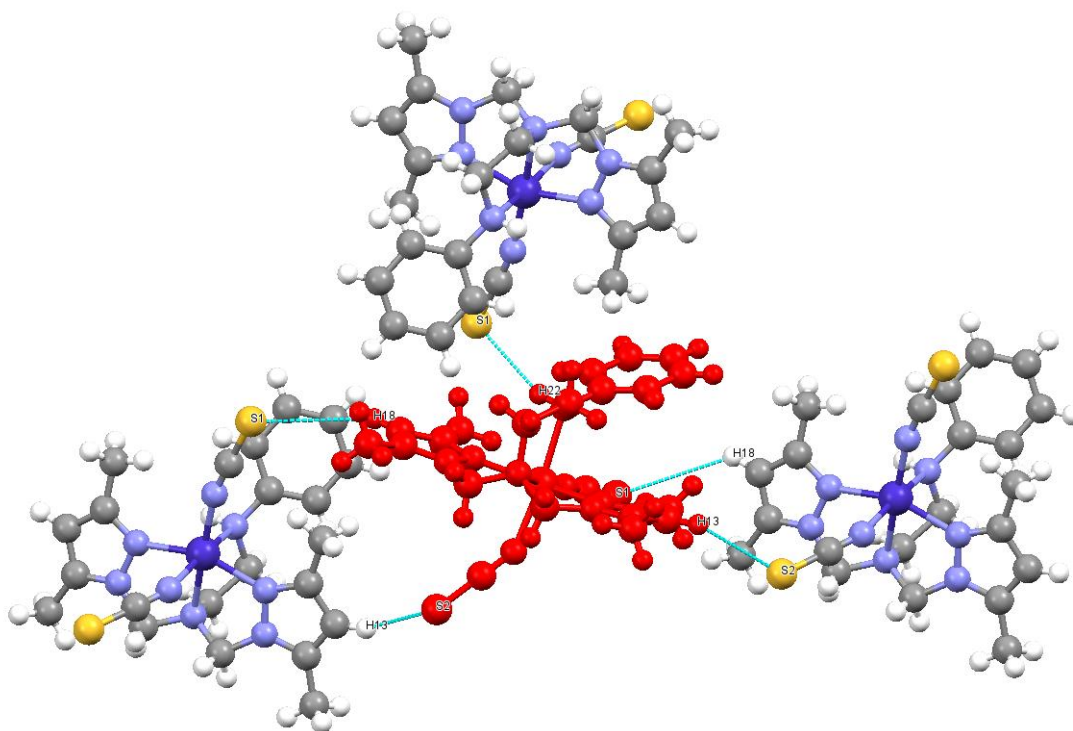
### III-3.5. Liaisons hydrogène

L'étude structurale du composé (III) par diffraction des rayons X sur monocristaux a révélé que la cohésion de sa structure cristalline est assurée principalement par des liaisons hydrogène intermoléculaires modérées formées principalement entre les contre-

anions thiocyanate en tant qu'accepteurs, les carbones des pyrazoles et l'azote de l'amine secondaire lié au cycle benzénique en tant que donneurs. Par conséquent, sa structure présente une liaison hydrogène de type N—H...S [N8-H21...S2, 2.715 Å] et également deux liaisons hydrogène de type C—H...S [(C13-H13...S2, 2.992 Å) et (C18-H18...S1, 2.275 Å)], comme illustré à la Figure III-6 rapporte les valeurs des paramètres géométriques correspondant à ces liaisons.

**Tableau III-5: Paramètres géométriques (Å, °) des liaisons hydrogène dans le composé (III).**

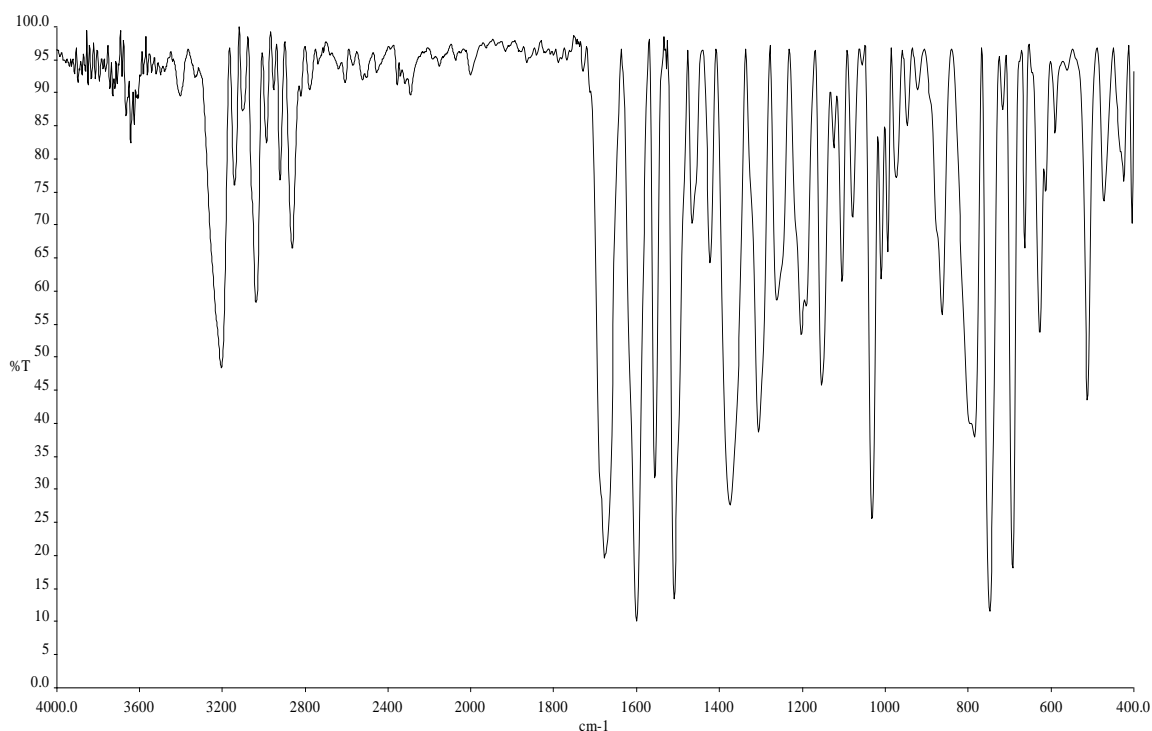
Liaisons hydrogène	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C13—H13...S2	0.930	2.992	3.922	142.16
C18—H18...S1	0.929	2.275	3.204	134.00
N8—H21...S2	0.839	2.715	3.554	155.79



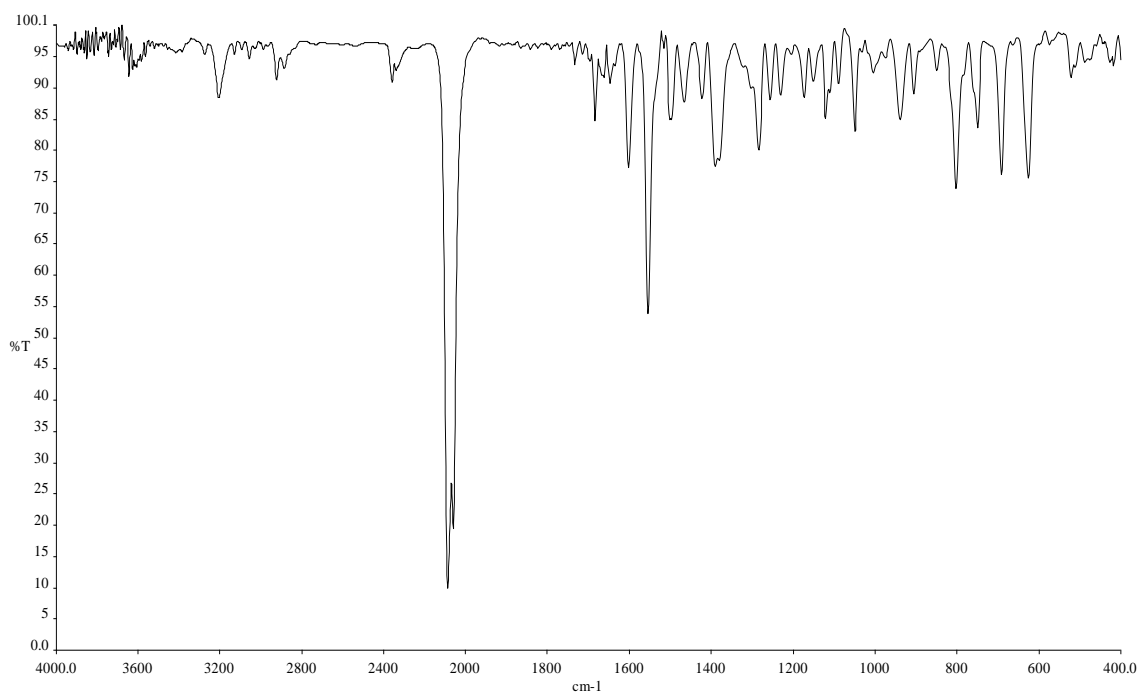
**Figure III. 6. Liaisons hydrogène dans le composé (III).**

### III.4. Etude spectroscopique IR

Le spectre IR du ligand (**II**) illustré à la Figure III.7 a présente principalement une bande d'intensité moyenne à  $3200\text{ cm}^{-1}$  due à l'élongation de la fonction amine  $\nu(-\text{NH})$ . De plus, les deux bandes fortes situées à  $1615$  et  $1553\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au mode de vibration d'élongation des liaisons  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et celle à  $1467\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation  $\nu(\text{C}=\text{N})$  du pyrazole. Ces deux modes de vibrations sont observés dans le complexe (**III**) en tant que bandes intenses à environ  $\sim 1603$ ,  $\sim 1554$  et  $\sim 1462\text{ cm}^{-1}$  respectivement. De plus, l'élongation  $\nu(-\text{NH})$  est associée à la bande moyenne observée à  $\sim 3202\text{ cm}^{-1}$  (Figure III. 7.b). Il est à noter que ces différences de fréquences observées dans le complexe (**III**) résultent de la coordination du ligand avec les ions métalliques. Le mode de vibration des liaisons des contre-anions  $\text{NCS}^-$  apparaissant en tant que deux bandes fortes à  $2087$  et  $2057\text{ cm}^{-1}$  confirme leur coordination aux ions métalliques.



(a)



(b)

Figure III. 7. Spectres IR a) du ligand (II) et b) de son complexe de cobalt (III).

Le tableau suivant rassemble les fréquences ainsi que leurs modes de vibration associés dans le ligand (II) et son complexe (III).

Tableau III.3. Nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) et modes de vibration attribués dans (II) et (III).

Nombre d'onde		Mode de vibration
Composé (II)	Composé (III)	
3200 <i>m</i>	3202 <i>m</i>	$\nu(-\text{NH})$ , $\nu(-\text{CH})$
/	2087, 2057 <i>s</i>	$\nu(\text{NCS}^-)$
1615 <i>s</i> , 1553 <i>s</i>	1603 <i>s</i> , 1554 <i>s</i>	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1467 <i>s</i>	1462 <i>s</i>	$\nu(\text{C}=\text{N})$

Avec: *s* et *m* représentent les bandes fortes et moyennes, respectivement.

## Référence

- [1] R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 151.
- [2] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 72 (1971) 497.
- [3] S. Trofimenko, *Journal of Chemical Education.* 82 (2005) 1715.
- [4] S. R. Batten, M. B. Duriska, P. Jensen, J. Lua, *Aust. J. Chem.* 60 (2007) 72
- [5] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943.
- [6] K.D. Karlin, Z. Tyeklar, *Bioinorganic Chemistry of Copper*, Chapman & Hall, New York, (1993).
- [7] S. Friedle, E. Reisner, S.J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 2768.
- [8] G. Parkin, *Chem. Rev.* 104 (2004) 699.
- [9] L. Zhou, D. Powell, K.M. Nicholas, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 3840.
- [10] B. Barszcz, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2259.
- [11] A. Espinosa, M. Sohail, M. Habib, K. Naveed, M. Saleem, H. Rehman, I. Hussain, A. Munawar, S. Ahmad, *Polyhedron.* 90 (2015) 252.
- [12] R. Garcia, L. Gano, L. Maria, A. Paulo, I. Santos, H. Spies, *J. Biol. Inorg. Chem.* 11 (2006) 769.
- [13] L. Zhou, D. Powell, K.M. Nicholas, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2316
- [14] A. K. Singh, S. Mehtab, U. P. Singh, V. Aggarwal, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1867.
- [15] D. Schweinfurth, S. Demeshko, M.M. Khusniyarov, S. Dechert, V. Gurram, M.R. Buchmeiser, F. Meyer, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 7592.
- [16] C. Rajnak, J. Titis, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boca, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8200.
- [17] W. Zhao, Y. Song, O. Taka-aki, J. Fan, S. Wei-Yin, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3330.
- [18] M. Zala, S.B. Kumar, E. Suresh, J. Ribas, *Trans. Met. Chem.* 35 (2010) 757.
- [19] U. Mukhopadhyay, I. Bernal, S.S. Massoud, F.A. Mautner, *Inorg. Chim. Acta.* 357 (2004) 3673.
- [20] B. Chakraborty, T. K. Paine, *Inorg. Chim. Acta.* 378 (2011) 231.
- [21] F.A. Mautner, F.R. Louka, T. LeGuet, S.S. Massoud, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 196. [22] A.M. Goulb, H. Kohler, V.V. Skopenko (Eds). *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, (1986).
- [23] A. Solanki, M. H. Sadhu, S.B. Kumar, P. Mitra, *J. Mol. Struct.* 1076 (2014) 475.
- [24] A. Solanki, M. Monfort, S.B. Kumar, *J. Mol. Struct.* 1050 (2013) 197.

- [25] J.C. Liu, G.C. Guo, J. S. Huang, X.Z. You, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 235.
- [26] F. A. Mautner, F. R. Louka, T. LeGuet, S.S. Massoud, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 196.
- [27] B. Machura, A. Switlicka, I. Nawrot, J. Mrozinski, R. Kruszynski, *Polyhedron.* 30 (2011) 832.
- [28] B. Machura, A. Switlicka, J. Mrozinski, B. Kalinska, R. Kruszynski, *Polyhedron.* 52 (2013) 1276.
- [29] A.A. Khandar, V. T. Yilmaz, F. Costantino, S. Gumus , S.A. Hosseini-Yazdi, G. Mahmoudi, *Inorg. Chim. Acta.* 394 (2013) 36.
- [30] P. Bhowmik, K. Harms, S. Chattopadhyay, *Polyhedron.* 49 (2013) 113. [31] P. Dhal, M. Nandy, D. Sadhukhan, E. Zangrando, G. Pilet, C.J. Gomez-Garciad, S. Mitra, *Dalton Trans.* 42 (2013) 14545.
- [32] A. Beheshti, A. Lalegani, A. Noshadian, G. Bruno , H.A. Rudbari, *Polyhedron.* 85 (2015) 690.
- [33] M. Gotzone Barandika, M.L. Hernandez-Pino, M.K. Urtiaga, R. Cortes, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) ) 1469.
- [34] Z.M. Hao, X.M. Zhang, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 64
- [35] M H. Sadhu, A Solanki, S Baran Kumar. *Polyhedron* 100 (2015) 206–214
- [36] Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [37] Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97 and SHELXL97*. University of Gottingen, Germany.

Conclusion  
GÉNÉRALE

## Conclusion Générale

La réalisation de ce travail nous a permis d'apprendre et de maîtriser des techniques de la synthèse organique ainsi que celles de la caractérisation des composés résultants en mettant en œuvre les techniques d'analyses spectroscopiques habituelles telles la spectroscopie infrarouge ainsi que la diffraction des rayons X sur monocristaux à travers une étude de deux complexes de coordination à base de cobalt et de dérivés pyrazoliques :

Le premier complexe est le dichlorotetrakis(1*H*-pyrazole) cobalt(II). Sa structure cristalline étudiée aux rayons X a montré la présence d'unités discrètes de [MPz<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] reliées entre elles par de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires de type N-H...Cl et C-H...Cl.

Le deuxième complexe est le (N,N-bis((3,5-diméthyl-1*H*-pyrazol-1-yl)méthyl)-N'-phénylthane-1,2-diamine)-bis(isothiocyanato)-cobalt(ii) cristallisant dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c du système cristallin monoclinique.

# Annexes

## ANNEXE 01

## Complexe (I)

## Crystal data

$C_{12}H_{16}Cl_2CoN_8$	$F(000) = 820$
$M_r = 402.16$	$D_x = 1.597 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $C2/c$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$a = 13.6165 (10) \text{ \AA}$	Cell parameters from 1969 reflections
$b = 9.2934 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 3.4\text{--}31.4^\circ$
$c = 14.9552 (13) \text{ \AA}$	$\mu = 1.36 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 117.922 (10)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 1672.2 (3) \text{ \AA}^3$	Block-like, purple
$Z = 4$	$0.25 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}$

## Data collection

Enraf–Nonius Kappa CCD diffractometer	$R_{\text{int}} = 0.034$
Radiation source: X-rays	$\theta_{\text{max}} = 31.4^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 3.4^\circ$
9782 measured reflections	$h = -19 \rightarrow 18$
2744 independent reflections	$k = -13 \rightarrow 12$
1969 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -21 \rightarrow 21$

## Refinement

Refinement on $F^2$	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.106$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0436P)^2 + 1.4957P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.04$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
2744 reflections	$\Delta_{\text{max}} = 0.36 \text{ e \AA}^{-3}$
106 parameters	$\Delta_{\text{min}} = -0.30 \text{ e \AA}^{-3}$

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.750000	0.750000	0.500000	0.03419 (13)
Cl1	0.57765 (5)	0.91175 (6)	0.41221 (5)	0.04762 (17)
N3	0.64617 (15)	0.5677 (2)	0.45649 (14)	0.0378 (4)
N1	0.75915 (16)	0.72740 (19)	0.36268 (14)	0.0378 (4)
N2	0.83199 (18)	0.6499 (2)	0.34679 (18)	0.0535 (5)
H2N	0.884899	0.599916	0.392397	0.064*
N4	0.53595 (17)	0.5786 (2)	0.40045 (17)	0.0510 (5)
H4N	0.500688	0.659102	0.384286	0.061*
C3	0.6916 (2)	0.7878 (3)	0.27357 (17)	0.0411 (5)
H3	0.632399	0.848233	0.261956	0.049*
C6	0.6659 (2)	0.4276 (3)	0.46316 (19)	0.0459 (5)
H6	0.736127	0.386605	0.497902	0.055*
C1	0.8114 (3)	0.6604 (3)	0.2487 (2)	0.0636 (8)
H1	0.850761	0.616286	0.219536	0.076*
C2	0.7220 (3)	0.7479 (3)	0.2020 (2)	0.0649 (8)
H2	0.687870	0.775608	0.134400	0.078*
C5	0.5687 (2)	0.3501 (3)	0.4120 (2)	0.0546 (7)
H5	0.561005	0.250664	0.405805	0.065*
C4	0.4870 (2)	0.4505 (3)	0.3725 (2)	0.0601 (7)
H4	0.411344	0.433134	0.333501	0.072*

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co1	0.0319 (2)	0.0319 (2)	0.0355 (2)	-0.00465 (16)	0.01309 (17)	-0.00145 (16)
Cl1	0.0388 (3)	0.0406 (3)	0.0540 (4)	0.0027 (2)	0.0139 (3)	0.0020 (2)
N3	0.0336 (9)	0.0350 (9)	0.0423 (10)	-0.0047 (7)	0.0158 (8)	-0.0017 (8)
N1	0.0376 (9)	0.0360 (9)	0.0387 (10)	-0.0051 (7)	0.0170 (8)	-0.0045 (7)
N2	0.0514 (12)	0.0439 (12)	0.0683 (15)	-0.0024 (10)	0.0305 (11)	-0.0033 (10)
N4	0.0353 (10)	0.0385 (11)	0.0679 (14)	-0.0040 (8)	0.0148 (9)	-0.0031 (10)
C3	0.0408 (12)	0.0412 (12)	0.0364 (12)	-0.0037 (9)	0.0141 (10)	-0.0006 (9)
C6	0.0423 (12)	0.0364 (12)	0.0561 (14)	-0.0027 (10)	0.0207 (11)	-0.0007 (10)
C1	0.086 (2)	0.0582 (17)	0.0722 (19)	-0.0203 (17)	0.0582 (19)	-0.0212 (15)
C2	0.080 (2)	0.070 (2)	0.0400 (14)	-0.0222 (17)	0.0242 (15)	-0.0043 (13)
C5	0.0512 (15)	0.0360 (13)	0.0740 (19)	-0.0097 (11)	0.0273 (14)	-0.0074 (12)
C4	0.0384 (13)	0.0460 (14)	0.081 (2)	-0.0124 (11)	0.0157 (13)	-0.0091 (13)

## Geometric parameters (Å, °)

Co1—N3	2.1052 (17)	N4—C4	1.333 (3)
Co1—N3 <sup>i</sup>	2.1052 (17)	N4—H4N	0.8600
Co1—N1	2.1253 (18)	C3—C2	1.366 (4)
Co1—N1 <sup>i</sup>	2.1253 (18)	C3—H3	0.9300
Co1—Cl1	2.5700 (6)	C6—C5	1.380 (3)
Co1—Cl1 <sup>i</sup>	2.5701 (6)	C6—H6	0.9300
N3—C6	1.323 (3)	C1—C2	1.355 (5)
N3—N4	1.337 (3)	C1—H1	0.9300
N1—N2	1.334 (3)	C2—H2	0.9300
N1—C3	1.337 (3)	C5—C4	1.357 (4)
N2—C1	1.362 (4)	C5—H5	0.9300
N2—H2N	0.8600	C4—H4	0.9300
N3—Co1—N3 <sup>i</sup>	180.0	C1—N2—H2N	124.5
N3—Co1—N1	87.51 (7)	C4—N4—N3	112.2 (2)
N3 <sup>i</sup> —Co1—N1	92.49 (7)	C4—N4—H4N	123.9
N3—Co1—N1 <sup>i</sup>	92.49 (7)	N3—N4—H4N	123.9
N3 <sup>i</sup> —Co1—N1 <sup>i</sup>	87.51 (7)	N1—C3—C2	110.3 (2)
N1—Co1—N1 <sup>i</sup>	180.0	N1—C3—H3	124.8
N3—Co1—Cl1	89.57 (5)	C2—C3—H3	124.8
N3 <sup>i</sup> —Co1—Cl1	90.43 (5)	N3—C6—C5	111.3 (2)
N1—Co1—Cl1	90.96 (5)	N3—C6—H6	124.3
N1 <sup>i</sup> —Co1—Cl1	89.04 (5)	C5—C6—H6	124.3
N3—Co1—Cl1 <sup>i</sup>	90.43 (5)	C2—C1—N2	106.3 (2)
N3 <sup>i</sup> —Co1—Cl1 <sup>i</sup>	89.57 (5)	C2—C1—H1	126.9
N1—Co1—Cl1 <sup>i</sup>	89.04 (5)	N2—C1—H1	126.9
N1 <sup>i</sup> —Co1—Cl1 <sup>i</sup>	90.96 (5)	C1—C2—C3	106.7 (3)
Cl1—Co1—Cl1 <sup>i</sup>	180.0	C1—C2—H2	126.6
C6—N3—N4	104.51 (19)	C3—C2—H2	126.6
C6—N3—Co1	133.27 (16)	C4—C5—C6	105.1 (2)
N4—N3—Co1	121.78 (15)	C4—C5—H5	127.5
N2—N1—C3	105.71 (19)	C6—C5—H5	127.5
N2—N1—Co1	127.61 (16)	N4—C4—C5	106.9 (2)
C3—N1—Co1	126.68 (16)	N4—C4—H4	126.6
N1—N2—C1	110.9 (2)	C5—C4—H4	126.6
N1—N2—H2N	124.5		

C3—N1—N2—C1	0.0 (3)	Co1—N3—C6—C5	-172.42 (17)
Co1—N1—N2—C1	179.44 (16)	N1—N2—C1—C2	-0.1 (3)
C6—N3—N4—C4	0.1 (3)	N2—C1—C2—C3	0.1 (3)
Co1—N3—N4—C4	173.47 (18)	N1—C3—C2—C1	-0.1 (3)
N2—N1—C3—C2	0.1 (3)	N3—C6—C5—C4	0.2 (3)
Co1—N1—C3—C2	-179.37 (16)	N3—N4—C4—C5	0.0 (3)
N4—N3—C6—C5	-0.2 (3)	C6—C5—C4—N4	-0.1 (3)

Symmetry code: (i)  $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$ .

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N2—H2 <i>N</i> ...C11 <sup>ii</sup>	0.86	3.05	3.739 (3)	139
N4—H4 <i>N</i> ...C11	0.86	2.53	3.138 (2)	129
C3—H3...C11	0.93	2.74	3.324 (2)	121

Symmetry code: (ii)  $x+1/2, y-1/2, z$ .

## ANNEXE 02

## Complexe (III)

## Crystal data

$C_{22}H_{27}CoN_8S_2$	$F(000) = 1104$
$M_r = 527.57$	$D_x = 1.419 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic, $P2_1/c$	Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$a = 9.3763 (3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 3700 reflections
$b = 13.3292 (5) \text{ \AA}$	$\theta = 4.0\text{--}72.8^\circ$
$c = 19.9912 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 7.17 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 92.187 (3)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$
$V = 2496.65 (14) \text{ \AA}^3$	Block, light pink
$Z = 4$	$0.25 \times 0.17 \times 0.12 \text{ mm}$

## Data collection

Xcalibur, Eos, Gemini diffractometer	3007 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Radiation source: fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.075$
graphite	$\theta_{\text{max}} = 73.3^\circ$ , $\theta_{\text{min}} = 4.0^\circ$
Absorption correction: multi-scan <i>CrysAlis PRO</i> , Agilent Technologies, Version 1.171.36.28 (release 01-02-2013 CrysAlis171.NET) (compiled Feb 1 2013, 16:14:44) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$h = -10 \rightarrow 11$
$T_{\text{min}} = 0.200$ , $T_{\text{max}} = 1.000$	$k = -16 \rightarrow 16$
15143 measured reflections	$l = -17 \rightarrow 24$
4999 independent reflections	

## Refinement

Refinement on $F^2$	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Least-squares matrix: full	Secondary atom site location: difference Fourier map
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.062$	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$wR(F^2) = 0.158$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$S = 1.02$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.068P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4999 reflections	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
302 parameters	$\Delta)_{\max} = 0.33 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
0 restraints	$\Delta)_{\min} = -0.34 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.30765 (7)	0.16230 (6)	0.74654 (3)	0.04078 (19)
S1	0.11037 (18)	0.46216 (12)	0.83495 (7)	0.0789 (5)
S2	0.63646 (16)	0.26626 (14)	0.58925 (7)	0.0795 (5)
N5	0.4272 (4)	0.1285 (3)	0.83486 (17)	0.0443 (9)
N005	0.1312 (4)	0.0601 (3)	0.78562 (18)	0.0476 (9)
N3	0.3948 (4)	0.0110 (3)	0.72303 (17)	0.0437 (8)
N2	0.2941 (4)	0.0556 (3)	0.61731 (17)	0.0527 (10)
N4	0.5127 (4)	0.0461 (3)	0.82825 (17)	0.0459 (9)
N7	0.2122 (4)	0.2925 (3)	0.77151 (19)	0.0526 (10)
N1	0.2240 (4)	0.1312 (3)	0.64855 (18)	0.0488 (9)
N6	0.4849 (4)	0.2285 (3)	0.7025 (2)	0.0573 (11)
C12	0.4400 (5)	0.1554 (4)	0.8988 (2)	0.0491 (11)
C21	0.1680 (5)	0.3630 (4)	0.7972 (2)	0.0496 (11)
C9	0.5303 (5)	0.0029 (4)	0.7620 (2)	0.0505 (11)
H9A	0.5581	-0.0670	0.7662	0.061*
H9B	0.6048	0.0384	0.7394	0.061*
C13	0.5338 (5)	0.0892 (4)	0.9326 (2)	0.0562 (12)
H13	0.5602	0.0912	0.9779	0.067*
C22	0.5490 (5)	0.2427 (4)	0.6554 (2)	0.0482 (11)
C1	0.0459 (5)	0.0979 (4)	0.8376 (2)	0.0527 (12)
C14	0.5793 (5)	0.0215 (4)	0.8873 (2)	0.0509 (12)
C7	0.2011 (5)	-0.0379 (4)	0.7991 (2)	0.0540 (12)
H7A	0.1294	-0.0887	0.8067	0.065*
H7B	0.2631	-0.0332	0.8389	0.065*
C19	0.1237 (5)	0.1629 (4)	0.6044 (2)	0.0532 (12)
C10	0.4197 (5)	0.0100 (4)	0.6511 (2)	0.0520 (12)
H10A	0.5048	0.0481	0.6417	0.062*
H10B	0.4322	-0.0582	0.6356	0.062*
C8	0.2873 (5)	-0.0671 (4)	0.7398 (2)	0.0549 (12)
H8A	0.3362	-0.1298	0.7496	0.066*

H8B	0.2232	-0.0779	0.7013	0.066*
C15	0.6871 (5)	-0.0602 (4)	0.8937 (3)	0.0637 (14)
H15A	0.6928	-0.0945	0.8517	0.096*
H15B	0.6595	-0.1068	0.9275	0.096*
H15C	0.7786	-0.0320	0.9061	0.096*
C17	0.2387 (6)	0.0384 (4)	0.5547 (2)	0.0603 (13)
C11	0.3653 (6)	0.2440 (4)	0.9254 (2)	0.0638 (14)
H11A	0.3082	0.2746	0.8901	0.096*
H11B	0.4342	0.2915	0.9427	0.096*
H11C	0.3049	0.2232	0.9606	0.096*
C6	0.0751 (6)	0.0774 (5)	0.9043 (3)	0.0719 (17)
H6	0.1500	0.0348	0.9168	0.086*
C18	0.1296 (6)	0.1062 (4)	0.5462 (2)	0.0613 (14)
H18	0.0700	0.1131	0.5082	0.074*
C2	-0.0707 (6)	0.1578 (5)	0.8198 (3)	0.0755 (17)
H2	-0.0940	0.1699	0.7749	0.091*
C20	0.0234 (6)	0.2424 (5)	0.6230 (3)	0.0726 (16)
H20A	0.0493	0.2668	0.6670	0.109*
H20B	-0.0717	0.2157	0.6227	0.109*
H20C	0.0273	0.2965	0.5914	0.109*
C4	-0.1183 (7)	0.1807 (5)	0.9358 (3)	0.089 (2)
H4	-0.1716	0.2095	0.9691	0.106*
C5	-0.0072 (7)	0.1203 (6)	0.9525 (3)	0.090 (2)
H5	0.0144	0.1072	0.9974	0.108*
C3	-0.1529 (7)	0.1999 (5)	0.8695 (4)	0.095 (2)
H3	-0.2305	0.2405	0.8578	0.114*
C16	0.2921 (7)	-0.0411 (5)	0.5102 (3)	0.089 (2)
H16A	0.3709	-0.0751	0.5323	0.133*
H16B	0.3228	-0.0114	0.4695	0.133*
H16C	0.2170	-0.0883	0.5001	0.133*
H22	0.082 (5)	0.053 (4)	0.750 (2)	0.050 (14)*

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Co1	0.0473 (4)	0.0371 (4)	0.0379 (3)	0.0035 (3)	0.0010 (2)	-0.0002 (3)
S1	0.1005 (11)	0.0671 (10)	0.0674 (9)	0.0351 (9)	-0.0172 (8)	-0.0230 (8)
S2	0.0771 (9)	0.1007 (14)	0.0620 (8)	0.0011 (9)	0.0216 (7)	0.0002 (8)
N5	0.0457 (19)	0.046 (2)	0.0408 (19)	0.0011 (17)	-0.0036 (15)	0.0002 (17)

N005	0.045 (2)	0.055 (3)	0.042 (2)	-0.0021 (19)	0.0006 (16)	0.0028 (19)
N3	0.0459 (19)	0.044 (2)	0.0413 (18)	0.0046 (17)	-0.0031 (14)	-0.0015 (16)
N2	0.063 (2)	0.055 (3)	0.0404 (19)	0.007 (2)	0.0000 (17)	-0.0039 (19)
N4	0.0467 (19)	0.045 (2)	0.045 (2)	0.0035 (18)	-0.0061 (15)	-0.0007 (18)
N7	0.062 (2)	0.036 (2)	0.060 (2)	0.004 (2)	0.0068 (19)	-0.0006 (19)
N1	0.054 (2)	0.049 (3)	0.0429 (19)	0.0035 (18)	-0.0027 (16)	0.0020 (17)
N6	0.058 (2)	0.056 (3)	0.058 (2)	-0.008 (2)	0.0104 (19)	-0.004 (2)
C12	0.049 (2)	0.054 (3)	0.045 (2)	-0.003 (2)	-0.0042 (18)	-0.003 (2)
C21	0.053 (3)	0.051 (3)	0.045 (2)	0.004 (2)	-0.0058 (19)	0.005 (2)
C9	0.050 (2)	0.051 (3)	0.050 (3)	0.010 (2)	-0.0052 (19)	-0.004 (2)
C13	0.061 (3)	0.061 (3)	0.046 (3)	-0.003 (3)	-0.008 (2)	-0.002 (2)
C22	0.049 (2)	0.038 (3)	0.058 (3)	0.001 (2)	-0.004 (2)	-0.005 (2)
C1	0.053 (3)	0.048 (3)	0.058 (3)	-0.012 (2)	0.011 (2)	0.000 (2)
C14	0.044 (2)	0.056 (3)	0.052 (3)	-0.006 (2)	-0.008 (2)	0.003 (2)
C7	0.060 (3)	0.040 (3)	0.062 (3)	-0.002 (2)	0.000 (2)	0.015 (2)
C19	0.054 (3)	0.055 (3)	0.049 (3)	-0.004 (2)	-0.006 (2)	0.014 (2)
C10	0.059 (3)	0.048 (3)	0.048 (2)	0.011 (2)	-0.003 (2)	-0.013 (2)
C8	0.061 (3)	0.042 (3)	0.061 (3)	0.003 (2)	-0.007 (2)	0.000 (2)
C15	0.055 (3)	0.064 (4)	0.070 (3)	0.006 (3)	-0.020 (2)	0.002 (3)
C17	0.077 (3)	0.061 (4)	0.042 (3)	-0.009 (3)	-0.001 (2)	-0.005 (2)
C11	0.074 (3)	0.067 (4)	0.050 (3)	0.009 (3)	-0.004 (2)	-0.012 (3)
C6	0.063 (3)	0.098 (5)	0.055 (3)	-0.006 (3)	0.003 (2)	-0.002 (3)
C18	0.068 (3)	0.068 (4)	0.047 (3)	-0.002 (3)	-0.014 (2)	0.007 (3)
C2	0.074 (3)	0.069 (4)	0.085 (4)	0.007 (3)	0.031 (3)	0.017 (3)
C20	0.069 (3)	0.081 (5)	0.068 (3)	0.015 (3)	-0.011 (3)	0.011 (3)
C4	0.099 (5)	0.082 (5)	0.089 (5)	-0.014 (4)	0.046 (4)	-0.018 (4)
C5	0.087 (4)	0.118 (6)	0.067 (4)	-0.019 (4)	0.020 (3)	-0.020 (4)
C3	0.088 (4)	0.076 (5)	0.124 (6)	0.021 (4)	0.050 (4)	0.017 (4)
C16	0.114 (5)	0.093 (5)	0.058 (3)	0.004 (4)	-0.010 (3)	-0.031 (3)

## Geometric parameters (Å, °)

Co1—N7	2.023 (4)	C7—C8	1.511 (6)
Co1—N5	2.103 (3)	C7—H7A	0.9700
Co1—N6	2.104 (4)	C7—H7B	0.9700
Co1—N1	2.123 (4)	C19—C18	1.390 (7)
Co1—N3	2.233 (4)	C19—C20	1.474 (7)
Co1—N005	2.302 (4)	C10—H10A	0.9700
S1—C21	1.626 (5)	C10—H10B	0.9700

S2—C22	1.613 (5)	C8—H8A	0.9700
N5—C12	1.330 (5)	C8—H8B	0.9700
N5—N4	1.370 (5)	C15—H15A	0.9600
N005—C1	1.426 (6)	C15—H15B	0.9600
N005—C7	1.482 (6)	C15—H15C	0.9600
N005—H22	0.85 (4)	C17—C18	1.372 (7)
N3—C10	1.466 (5)	C17—C16	1.483 (7)
N3—C9	1.469 (5)	C11—H11A	0.9600
N3—C8	1.496 (6)	C11—H11B	0.9600
N2—C17	1.356 (6)	C11—H11C	0.9600
N2—N1	1.367 (5)	C6—C5	1.382 (8)
N2—C10	1.466 (5)	C6—H6	0.9300
N4—C14	1.354 (5)	C18—H18	0.9300
N4—C9	1.459 (5)	C2—C3	1.398 (8)
N7—C21	1.155 (6)	C2—H2	0.9300
N1—C19	1.334 (5)	C20—H20A	0.9600
N6—C22	1.152 (6)	C20—H20B	0.9600
C12—C13	1.400 (7)	C20—H20C	0.9600
C12—C11	1.482 (6)	C4—C5	1.348 (9)
C9—H9A	0.9700	C4—C3	1.376 (9)
C9—H9B	0.9700	C4—H4	0.9300
C13—C14	1.359 (7)	C5—H5	0.9300
C13—H13	0.9300	C3—H3	0.9300
C1—C6	1.378 (7)	C16—H16A	0.9600
C1—C2	1.389 (7)	C16—H16B	0.9600
C14—C15	1.488 (7)	C16—H16C	0.9600
N7—Co1—N5	101.72 (15)	N005—C7—H7B	109.8
N7—Co1—N6	96.17 (17)	C8—C7—H7B	109.8
N5—Co1—N6	92.15 (15)	H7A—C7—H7B	108.3
N7—Co1—N1	104.11 (16)	N1—C19—C18	109.4 (5)
N5—Co1—N1	154.00 (16)	N1—C19—C20	120.1 (4)
N6—Co1—N1	88.01 (15)	C18—C19—C20	130.4 (4)
N7—Co1—N3	174.43 (15)	N2—C10—N3	107.0 (3)
N5—Co1—N3	78.21 (14)	N2—C10—H10A	110.3
N6—Co1—N3	89.40 (15)	N3—C10—H10A	110.3
N1—Co1—N3	75.79 (14)	N2—C10—H10B	110.3
N7—Co1—N005	95.36 (15)	N3—C10—H10B	110.3

N5—Co1—N005	87.43 (14)	H10A—C10—H10B	108.6
N6—Co1—N005	168.31 (16)	N3—C8—C7	112.4 (4)
N1—Co1—N005	87.28 (14)	N3—C8—H8A	109.1
N3—Co1—N005	79.07 (14)	C7—C8—H8A	109.1
C12—N5—N4	106.1 (4)	N3—C8—H8B	109.1
C12—N5—Co1	140.9 (3)	C7—C8—H8B	109.1
N4—N5—Co1	112.7 (2)	H8A—C8—H8B	107.8
C1—N005—C7	115.8 (4)	C14—C15—H15A	109.5
C1—N005—Co1	117.9 (3)	C14—C15—H15B	109.5
C7—N005—Co1	105.4 (3)	H15A—C15—H15B	109.5
C1—N005—H22	111 (3)	C14—C15—H15C	109.5
C7—N005—H22	106 (3)	H15A—C15—H15C	109.5
Co1—N005—H22	99 (3)	H15B—C15—H15C	109.5
C10—N3—C9	110.7 (3)	N2—C17—C18	105.1 (5)
C10—N3—C8	110.3 (4)	N2—C17—C16	123.3 (5)
C9—N3—C8	114.0 (4)	C18—C17—C16	131.6 (5)
C10—N3—Co1	106.7 (3)	C12—C11—H11A	109.5
C9—N3—Co1	105.7 (3)	C12—C11—H11B	109.5
C8—N3—Co1	109.0 (3)	H11A—C11—H11B	109.5
C17—N2—N1	111.9 (4)	C12—C11—H11C	109.5
C17—N2—C10	128.8 (4)	H11A—C11—H11C	109.5
N1—N2—C10	119.1 (3)	H11B—C11—H11C	109.5
C14—N4—N5	111.2 (4)	C1—C6—C5	119.9 (6)
C14—N4—C9	129.1 (4)	C1—C6—H6	120.1
N5—N4—C9	119.4 (3)	C5—C6—H6	120.1
C21—N7—Co1	167.6 (4)	C17—C18—C19	107.9 (4)
C19—N1—N2	105.7 (4)	C17—C18—H18	126.0
C19—N1—Co1	140.8 (4)	C19—C18—H18	126.0
N2—N1—Co1	113.5 (3)	C1—C2—C3	119.9 (6)
C22—N6—Co1	148.9 (4)	C1—C2—H2	120.0
N5—C12—C13	109.0 (4)	C3—C2—H2	120.0
N5—C12—C11	122.2 (4)	C19—C20—H20A	109.5
C13—C12—C11	128.8 (4)	C19—C20—H20B	109.5
N7—C21—S1	178.1 (5)	H20A—C20—H20B	109.5
N4—C9—N3	109.1 (3)	C19—C20—H20C	109.5
N4—C9—H9A	109.9	H20A—C20—H20C	109.5
N3—C9—H9A	109.9	H20B—C20—H20C	109.5
N4—C9—H9B	109.9	C5—C4—C3	120.1 (6)

N3—C9—H9B	109.9	C5—C4—H4	120.0
H9A—C9—H9B	108.3	C3—C4—H4	120.0
C14—C13—C12	107.7 (4)	C4—C5—C6	121.4 (6)
C14—C13—H13	126.1	C4—C5—H5	119.3
C12—C13—H13	126.1	C6—C5—H5	119.3
N6—C22—S2	178.1 (5)	C4—C3—C2	119.6 (6)
C6—C1—C2	119.1 (5)	C4—C3—H3	120.2
C6—C1—N005	122.6 (5)	C2—C3—H3	120.2
C2—C1—N005	118.3 (5)	C17—C16—H16A	109.5
N4—C14—C13	105.9 (4)	C17—C16—H16B	109.5
N4—C14—C15	122.8 (4)	H16A—C16—H16B	109.5
C13—C14—C15	131.2 (4)	C17—C16—H16C	109.5
N005—C7—C8	109.3 (4)	H16A—C16—H16C	109.5
N005—C7—H7A	109.8	H16B—C16—H16C	109.5
C8—C7—H7A	109.8		
N7—Co1—N5—C12	13.3 (5)	N5—Co1—N6—C22	142.8 (8)
N6—Co1—N5—C12	110.1 (5)	N1—Co1—N6—C22	-11.2 (8)
N1—Co1—N5—C12	-160.1 (5)	N3—Co1—N6—C22	64.6 (8)
N3—Co1—N5—C12	-161.0 (5)	N005—Co1—N6—C22	55.1 (13)
N005—Co1—N5—C12	-81.6 (5)	N4—N5—C12—C13	-0.2 (5)
N7—Co1—N5—N4	-174.7 (3)	Co1—N5—C12—C13	172.1 (4)
N6—Co1—N5—N4	-77.9 (3)	N4—N5—C12—C11	178.6 (4)
N1—Co1—N5—N4	11.9 (5)	Co1—N5—C12—C11	-9.1 (8)
N3—Co1—N5—N4	11.0 (3)	Co1—N7—C21—S1	31 (16)
N005—Co1—N5—N4	90.4 (3)	C14—N4—C9—N3	150.0 (4)
N7—Co1—N005—C1	-25.9 (4)	N5—N4—C9—N3	-36.0 (6)
N5—Co1—N005—C1	75.6 (3)	C10—N3—C9—N4	155.8 (4)
N6—Co1—N005—C1	163.8 (7)	C8—N3—C9—N4	-79.1 (5)
N1—Co1—N005—C1	-129.8 (4)	Co1—N3—C9—N4	40.6 (4)
N3—Co1—N005—C1	154.1 (4)	N5—C12—C13—C14	0.6 (6)
N7—Co1—N005—C7	-156.9 (3)	C11—C12—C13—C14	-178.1 (5)
N5—Co1—N005—C7	-55.4 (3)	Co1—N6—C22—S2	100 (14)
N6—Co1—N005—C7	32.8 (9)	C7—N005—C1—C6	30.3 (7)
N1—Co1—N005—C7	99.1 (3)	Co1—N005—C1—C6	-95.8 (5)
N3—Co1—N005—C7	23.1 (3)	C7—N005—C1—C2	-149.8 (5)
N7—Co1—N3—C10	123.8 (15)	Co1—N005—C1—C2	84.1 (5)
N5—Co1—N3—C10	-146.4 (3)	N5—N4—C14—C13	0.7 (5)

N6—Co1—N3—C10	-54.1 (3)	C9—N4—C14—C13	175.1 (4)
N1—Co1—N3—C10	34.0 (3)	N5—N4—C14—C15	-175.2 (4)
N005—Co1—N3—C10	124.0 (3)	C9—N4—C14—C15	-0.8 (8)
N7—Co1—N3—C9	-118.4 (15)	C12—C13—C14—N4	-0.8 (6)
N5—Co1—N3—C9	-28.5 (3)	C12—C13—C14—C15	174.6 (5)
N6—Co1—N3—C9	63.8 (3)	C1—N005—C7—C8	-179.8 (4)
N1—Co1—N3—C9	151.9 (3)	Co1—N005—C7—C8	-47.5 (4)
N005—Co1—N3—C9	-118.2 (3)	N2—N1—C19—C18	1.0 (5)
N7—Co1—N3—C8	4.6 (16)	Co1—N1—C19—C18	179.1 (4)
N5—Co1—N3—C8	94.4 (3)	N2—N1—C19—C20	177.5 (4)
N6—Co1—N3—C8	-173.3 (3)	Co1—N1—C19—C20	-4.3 (8)
N1—Co1—N3—C8	-85.2 (3)	C17—N2—C10—N3	-151.3 (5)
N005—Co1—N3—C8	4.8 (3)	N1—N2—C10—N3	33.7 (6)
C12—N5—N4—C14	-0.3 (5)	C9—N3—C10—N2	-158.8 (4)
Co1—N5—N4—C14	-175.0 (3)	C8—N3—C10—N2	74.0 (5)
C12—N5—N4—C9	-175.3 (4)	Co1—N3—C10—N2	-44.3 (4)
Co1—N5—N4—C9	9.9 (5)	C10—N3—C8—C7	-149.8 (4)
N5—Co1—N7—C21	-8.0 (19)	C9—N3—C8—C7	84.9 (5)
N6—Co1—N7—C21	-101.5 (19)	Co1—N3—C8—C7	-32.9 (4)
N1—Co1—N7—C21	169.0 (19)	N005—C7—C8—N3	56.3 (5)
N3—Co1—N7—C21	81 (3)	N1—N2—C17—C18	0.2 (6)
N005—Co1—N7—C21	80.5 (19)	C10—N2—C17—C18	-175.0 (5)
C17—N2—N1—C19	-0.7 (5)	N1—N2—C17—C16	-178.5 (5)
C10—N2—N1—C19	175.0 (4)	C10—N2—C17—C16	6.3 (9)
C17—N2—N1—Co1	-179.5 (3)	C2—C1—C6—C5	-3.1 (9)
C10—N2—N1—Co1	-3.7 (5)	N005—C1—C6—C5	176.8 (5)
N7—Co1—N1—C19	-9.3 (6)	N2—C17—C18—C19	0.4 (6)
N5—Co1—N1—C19	164.0 (5)	C16—C17—C18—C19	178.9 (6)
N6—Co1—N1—C19	-105.1 (5)	N1—C19—C18—C17	-0.8 (6)
N3—Co1—N1—C19	165.0 (5)	C20—C19—C18—C17	-177.0 (5)
N005—Co1—N1—C19	85.6 (5)	C6—C1—C2—C3	2.7 (9)
N7—Co1—N1—N2	168.8 (3)	N005—C1—C2—C3	-177.1 (5)
N5—Co1—N1—N2	-17.9 (5)	C3—C4—C5—C6	0.8 (11)
N6—Co1—N1—N2	72.9 (3)	C1—C6—C5—C4	1.3 (10)
N3—Co1—N1—N2	-17.0 (3)	C5—C4—C3—C2	-1.2 (11)
N005—Co1—N1—N2	-96.4 (3)	C1—C2—C3—C4	-0.6 (10)
N7—Co1—N6—C22	-115.1 (8)		