

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des frères Mentouri - Constantine.
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre : / / 2016

Série : / / 2016

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Spécialité : Chimie

Option : Chimie inorganique

Thème

Synthèse et propriétés d'organo-chélates tinctoriaux

Présentée par : M^{lle} **Souheyla Chetioui**

Devant le jury composé de

Professeur. A.E. MOUSSER	Université des frères Mentouri. Constantine	Président
Professeur. D.A. ROUAG	Université des frères Mentouri. Constantine	Rapporteur
Professeur. M. BOUDRAA	Université des frères Mentouri. Constantine	Examineur
Professeur. S.E. BOUAOUD	Université Larbi ben M'hidi. Oum El Bouaghi	Examineur
Professeur. B. ZOUCOUNE	Université Larbi ben M'hidi. Oum El Bouaghi	Examineur
Professeur. M.E.MOKHTARI	Université Larbi ben M'hidi. Oum El Bouaghi	Examineur

Soutenue le : 27 / 10 / 2016

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicaces

A Dieu le tout puissant qui m'éclaire le bon chemin

A ma mère en témoignage de tout ce que je la dois

A ma nièce, mon neveu, mes frères et mes sœurs

A la mémoire de mon cher défunt père

A la mémoire de mon défunt encadreur

A tous mes professeurs

A tous mes collègues et amis

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de mon affection

Je leur dédie ce modeste travail

Souheyla

Remerciements

Dieu merci pour m'avoir donnée la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé. Mes remerciements les plus vifs s'adressent en premier lieu à celui qui m'a appris la patience, à être endurante et à garder la persévérance dans la voie du savoir et de la science, mon cher défunt papa qui m'a quittée sans voir le fruit de son éducation. Lui qui m'a transmis l'amour de vivre, l'amour de sacrifice et celui de continuer à donner sans limite.

Ce travail intitulé « Synthèse et propriétés d'organo-chélates tinctoriaux » à été réalisé au sein de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (UR-CHEMS) dirigé par Monsieur le Professeur Hocine MERAZIG à l'université des frères Mentouri de Constantine.

Le suivi permanent, sous la direction éclairée et fructueuse, de mon cher défunt encadreur monsieur le professeur Abdelkader BOUCHOUL, a permis à ce travail de se concrétiser grâce aux précieux conseils toujours encourageants, à l'entière disponibilité et à la facilité de consultation qu'il a toujours prodiguée, que dieu le tout puissant lui accorde sa sainte miséricorde et l'accueille dans son vaste paradis.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à monsieur le professeur Djamil-Azzeddine ROUAG d'avoir accepté de suivre et diriger ce travail après le décès de mon encadreur en me prodiguant, conseils et encouragements dans les moments difficiles. Veuillez trouver monsieur dans ce modeste manuscrit le témoignage de ma grande reconnaissance, l'expression de ma haute considération et mon profond respect.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur Abdelhamid MOUSSER, professeur à l'université de Constantine de m'avoir accordé de son temps et de ses compétences et accepter de présider le jury de cette thèse.

Je remercie chaleureusement monsieur le professeur S.E BOUAOUD d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail, pour le suivi constant et fructueux qu'il a toujours manifesté à l'égard de tous les chercheurs de son Laboratoire en essayant sans cesse d'instaurer une atmosphère de travail agréable et pour son soutien sur le plan humain qui a été important pour l'aboutissement de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur M.E. MOKHTARI, Professeur au centre universitaire de Oum El Bouaghi pour l'honneur qu'il m'a fait et l'intérêt qu'il a manifesté en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement monsieur B. ZOUCOUNE, Professeur au centre universitaire de Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de juger ce travail.

Toute ma gratitude revient à monsieur M. BOUDRAA, Professeur à l'Université de Constantine, qui a accepté de faire partie du jury.

Aux portes de ce travail, il convient de remercier les personnes sans lesquelles ce travail n'aurait pu être mené à terme:

J'adresse mes remerciements les plus vifs à monsieur Jean-Pierre DJUKIC Chargé de Recherche au CNRS. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression sincère et permanente de mes vifs remerciements, ma profonde reconnaissance et l'expression distinguée de ma haute considération pour m'avoir accueillie dans son laboratoire où j'ai trouvé au sein de son équipe un cadre particulièrement propice à la recherche et d'excellentes conditions d'accueil et de travail.

En particulier, Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à monsieur C. Bochet, Professeur à l'université de Fribourg en Suisse pour m'avoir si aimablement accueillie pour la toute première fois dans son laboratoire sans aucun préalable et de m'avoir fait confiance dès le début.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements particuliers à madame R. Assabaa professeur à l'université de Constantine pour sa grande gentillesse, ses conseils avisés son soutien et sa constante bonne humeur tout au long de ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur A. Benboudiaf et d'exprimer cordialement à l'ensemble des chercheurs de L'unité de recherche CHEMS et du Personnel du Département de Chimie de l'Université des frères Mentouri de Constantine ma haute et sincère gratitude pour leur soutien moral et leur constante sympathie.

Je tiens à remercier Aurélien Crochet, Corinne Bailly, Lydia Karmazin, Lahcen Ouahab, Mohamed Boudraa, Sofiane Bouacida, Hocine Merazig pour leur aide aux DRX et à la résolution structurale.

Les mots me manquent pour remercier mes amies et collègues pour leur soutien amical et chaleureux durant ce parcours de doctorat: Ahlem, Assia, Amel, Hasna, Samia, Wafa, Fouzia, Zeineb, Maroua, Souad, Dallila, Mehdi, Amine, Hassiba, Issam, Mustapha, Anaëlle, Milan, Sébastien, Andréas, Alexandra..... Merci à vous tous.

Je n'oublie pas tous ceux qui de près ou le loin, ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail je tiens à les remercier.

Sommaire

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

Chapitre I

Généralités et techniques expérimentales

I. Généralités sur les colorants et leurs complexes organométalliques.....	5
I. 1. Aperçu historique sur les colorants.....	5
I. 2. Les substances responsables de la couleur.....	6
I. 3. Applications Industrielles:.....	8
I. 4. Colorants métallifères.....	9
I.4.1. Généralités.....	9
I.4.2. Historique des colorants à complexes métalliques	9
I.4.3 Applicabilité.....	10
I.4.4. Propriétés.....	10
I.4.5. Caractéristiques chimiques et conditions générales d'application.....	10
I.5 Composés de coordination.....	12
I.5.1. Les métaux.....	13
I.5.2. Les ligands.....	13
I.5.3. Types de ligands.....	14
I.5.4. Règle des 18 électrons.....	14
I.6. Les différentes géométries des complexes.....	15
I.6.1. Nombre de coordination.....	16
I.6.2. Complexes de coordinences 1, 2 ou 3.....	16
I.6.3. Complexes de coordenance quatre.....	17
I.6.4. Complexes de coordenance cinq.....	18
I.6.5. Complexes de coordenance six.....	20
I.6.6. Complexes de coordenance sept.....	20
I.6.7. Complexes de coordenance huit.....	21
I.6.8. Complexes de coordenance neuf.....	22
I.6.9. Complexes de coordenance plus grande.....	23
I.7 Interactions métal - ligand.....	24
II- Méthodes de caractérisation et techniques utilisées.....	24

II-1- Généralités sur les méthodes spectroscopiques.....	24
1. Analyse par spectroscopie infrarouge IR.....	25
2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	25
3. UV visible.....	26
4. microanalyse élémentaire.....	27
II-2- Diffraction des rayons X sur monocristal.....	28
1. Introduction	28
2. Principe de l'appareil	30
3. Sélection et montage d'un monocristal	33
4. Etudes préliminaires	33
5. Collecte et réduction des données	34
6. Affinement de la structure.....	37
7. Les moindres carrés.....	40
8. Les facteurs d'accord ou de fiabilité.....	40
9. Analyse, interprétation et présentation des résultats.....	41
Bibliographie.....	42

Chapitre II

Synthèse, caractérisations et étude structurale de nouveaux ligands azoïques

Introduction.....	45
II.1. Colorants azoïques.....	45
1. Colorants mono-azoïques.....	45
2- Colorants diazoïques.....	47
3- Colorants poly-azoïques.....	49
II.2. Synthèse des composés azoïques.....	49
II.3. Produits préparés.....	51
II.4. Analyse spectroscopique.....	53
1. Analyse et interprétation des spectres des composés préparés.....	53
2. Structure et réactivité des azoïques.....	57
II.5. Principales propriétés.....	59
II.6. Spectroscopie UV-Visible.....	60
1. Loi de l'absorption.....	61
2. Validité de la loi de Beer-Lambert.....	61

3. Applications.....	61
4. Les différents types de transitions et chromophores.....	62
II.7. Spectroscopie UV-Visible.....	62
II.8. Analyse élémentaire	66
II.9. Etude cristallographique du composé	
(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol	67
1. Enregistrement des intensités.....	67
2. Résolution et affinement de la structure.....	68
3. Description de la structure et discussion	69
4. Enchaînement et réseau de liaisons hydrogène.....	72
5. Les interactions π - π dans le cristal.....	72
II.10. Etude cristallographique du (E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.....	75
1. Enregistrement des intensités.....	76
2. Résolution et affinement de la structure.....	77
3. Description de la structure et discussion	77
4. Enchaînement et réseau de liaisons hydrogène.....	80
5. Les interactions π - π dans le cristal.....	81
II.11. Etude cristallographique du composé 1-[(E)-2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)	
-diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate.....	84
1. Enregistrement des intensités.....	84
2. Résolution et affinement de la structure.....	86
3. Description de la structure et discussion	86
4. Enchaînement et réseau de liaisons hydrogène.....	89
5. Les interactions π - π dans le cristal.....	91
II.12. Etude cristallographique du composé (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen	
-1-yl) diazenyl)benzoate.....	94
1. Enregistrement des intensités.....	94
2. Résolution et affinement de la structure.....	95
3. Description de la structure et discussion	96
4. Enchaînement et réseau de liaisons hydrogène.....	98
5. Les interactions π - π dans le cristal.....	100
Conclusion.....	105
Bibliographie.....	106

Chapitre III

Synthèse, caractérisations et étude structurale de nouveaux complexes de cuivre (II), palladium (II) et nickel (II)

Introduction.....	110
III Synthèse d'organo-chélates tinctoriaux.....	111
III.1 Procédure générale de synthèse.....	111
III.2 Synthèse des complexes du (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]- naphthalen-2-ol avec Cu (II), Pd (II), Ni (II).....	112
III.2. 1 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper(II)'.....	112
III.2. 2 Caractérisation préliminaire.....	112
1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	112
2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ¹ H).....	113
3. Microanalyse élémentaire.....	114
4. Spectroscopie UV-Visible.....	115
III.2.3 Etude cristallographique.....	115
1. Enregistrement des intensités.....	116
2. Résolution et affinement de la structure.....	117
3. Description de la structure et discussion	118
4. Environnement de l'atome de Cuivre	119
III.2.4 La géométrie plan carré et l'effet Jahn-Teller.....	120
III.2.5 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène.....	122
III.2.6 Complexe du 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl) naphthalen-2-olate}Palladium (II) '.....	126
III.2.7 Caractérisation préliminaire.....	126
1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ¹ H).....	126
2. Microanalyse élémentaire.....	127
3. Spectroscopie UV-Visible.....	128
III.2.8 Etude cristallographique.....	128
1. Enregistrement des intensités.....	129
2. Résolution et affinement de la structure.....	130
3. Description de la structure et discussion.....	130
4. Environnement de l'atome de Palladium.....	132
III.2.9 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène.....	135

III.2.10 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)'	141
III.2.11 Caractérisation préliminaire	141
1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ¹ H)	141
2. Microanalyse élémentaire	142
3. Spectroscopie UV-Visible	142
III.2.12 Etude cristallographique	143
1. Enregistrement des intensités	143
2. Résolution et affinement de la structure	145
3. Description de la structure et discussion	145
III.2.13 Environnement de l'atome de Nickel	147
III.2.14 Etude comparative	152
III.3. Synthèse des complexes du (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol avec Cu (II), Pd (II)	158
III.3.1 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper (II)'	158
III.3.2 Caractérisation préliminaire	158
1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ¹ H)	158
2. Microanalyse élémentaire	159
3. Spectroscopie UV-Visible	159
III.3.3 Etude cristallographique	160
1. Enregistrement des intensités	160
2. Résolution et affinement de la structure	162
3. Description de la structure et discussion	162
III.3.4 Distances et angles du polyèdre de coordination	165
III.3.5 Déformation de l'octaèdre	168
III.3.6 Enchaînement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène	171
III.3.7 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'	174
III.3.8 Caractérisation préliminaire	174
1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ¹ H)	174
2. Microanalyse élémentaire	175
3. Spectroscopie UV-Visible	175
III.3.9 Etude cristallographique	176
1. Enregistrement des intensités	177
2. Résolution et affinement de la structure	178
3. Description de la structure et discussion	178

III.3.10 Environnement de l'atome de Palladium.....	181
III.3.11 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène.....	183
III.3.12 Etude comparative.....	186
III. 4 Synthèse des complexes du (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol avec Cu (II), Pd (II).....	190
III.4.1 'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper'.....	190
III.4.2 Caractérisation préliminaire.....	190
1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ¹ H).....	190
2. Microanalyse élémentaire.....	191
3. Spectroscopie UV-Visible.....	191
III.4.3 Etude cristallographique.....	192
1. Enregistrement des intensités.....	192
2. Résolution et affinement de la structure.....	194
3. Description de la structure et discussion.....	194
III.4.4 Environnement de l'atome de Cuivre ; Distances et angles.....	197
III.4.5 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène.....	200
III.4.6 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'.....	203
III.4.7 Caractérisation préliminaire.....	203
1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ¹ H).....	203
2. Microanalyse élémentaire.....	204
3. Spectroscopie UV-Visible.....	204
III.4.8 Etude cristallographique.....	205
1. Enregistrement des intensités.....	206
2. Résolution et affinement de la structure.....	207
3. Description de la structure et discussion.....	207
III.4.9 Environnement de l'atome de Palladium.....	208
III.4.10 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène.....	212
III.4.11 Etude comparative.....	214
Conclusion.....	218
Bibliographie.....	220
Conclusion générale.....	222
Publications.....	
Annexes.....	
Résumés.....	

Introduction générale

La chimie joue un rôle primordial dans notre compréhension des phénomènes matériels, dans notre capacité d'agir sur eux, les modifier, les contrôler et d'en inventer de nouvelles manifestations. Elle est aussi science de transfert, nœud de communication et relais entre le simple et le complexe, entre les lois de la physique et celles du vivant, entre le fondamental et l'appliqué (Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987).

La chimie organique d'hier s'étend aujourd'hui aux molécules biologiques, aux molécules inorganiques et aux macromolécules. Elle crée des édifices plus ou moins complexes jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur des interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés. L'essor de la chimie fine est considérable. Elle concerne les produits à forte valeur ajoutée (colorants, cosmétiques, arômes, produits pharmaceutiques, phytosanitaires...).

Depuis déjà plus d'un siècle environ, plusieurs dizaines de milliers de publications scientifiques et de brevets ont été consacrés à la chimie et aux applications de substances tinctoriales et de leurs dérivés.

Dans le cadre de ce manuscrit, il serait ambitieux et vain de vouloir dresser un aperçu complet des bases expérimentales et théoriques multiples d'un domaine aussi vaste, aussi ancien, aussi varié et aussi difficile et complexe à traiter dans son ensemble. Ainsi, nous nous contenterons tout simplement de présenter une modeste vue d'ensemble sur les substances organiques et organométalliques chromogènes en insistant particulièrement sur les azo-composés et leurs complexes qui constituent la partie essentielle de notre travail tout en essayant de mettre en relief les relations entre la couleur et les états électroniques des molécules puis de juxtaposer conjointement de manière succincte des méthodes utilisées lors des expérimentations. Une attention particulière sera portée à la résolution structurale par diffraction RX et l'étude cristallographiques des nouvelles substances synthétisées.

Les composés azoïques appartiennent à une classe très importante de produits chimiques recevant l'attention par les médias scientifiques, ils sont très colorés et peuvent être utilisés comme colorants et pigments, y compris dans l'industrie alimentaire ^[1]. Les structures des colorants azoïques sont d'un intérêt particulier pour les colorants et industries des pigments, comme la plupart des matériaux ayant des

propriétés commercialement importantes (solubilité, stabilité et même les couleurs) [2]. Récemment, les chélates métalliques des azoïques ont également attiré une attention croissante en raison de leur intérêt caractéristique électronique et géométrique dans le cadre de leur application au mémoire moléculaire de stockage, éléments optiques non linéaires et systèmes d'impression [3,4,5]. Un autre avantage des complexes de colorants azoïques avec des métaux de transition est la possibilité d'obtenir de nouveaux composés avec une activité biologique [6,7].

Les métaux de transition ont également été utilisés dans le traitement de plusieurs maladies, en tant que métal des complexes qui sont capables de cliver l'ADN sous les conditions physiologiques, ils sont d'un grand intérêt dans le développement des agents anticancéreux à base de métaux [8,9].

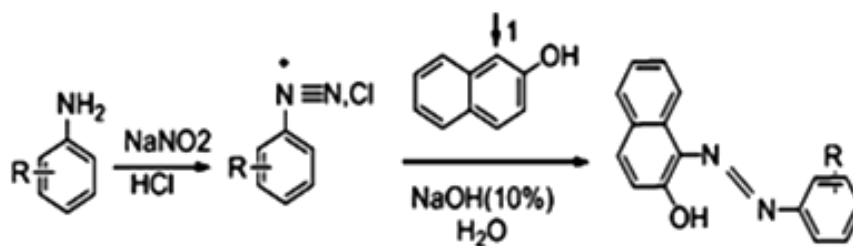
On s'intéressera particulièrement aux structures renfermant le chromophore azoïque $-N=N-$ et leur utilisation comme ligands dans la synthèse de complexes organométalliques à base de cuivre (II), palladium (II) et nickel (II), puis aux études analytiques de caractérisations spectrométriques ainsi que la résolution structurale par diffraction RX.

Ce manuscrit comprend trois chapitres. Après une introduction générale, permettant de positionner l'intérêt du sujet. Dans le premier chapitre, nous introduisons des notions sur la couleur, les colorants naturels et synthétiques, colorants à complexes métalliques, leurs propriétés et applications ainsi qu' un aperçu sur les composés de coordination et les différentes géométries des complexes puis nous présentons les méthodes de caractérisation et techniques expérimentales relatives à la collecte et au traitement des données de diffraction des rayons X sur monocristal. Nous introduisons ensuite des notions sur la détermination des structures cristallines.

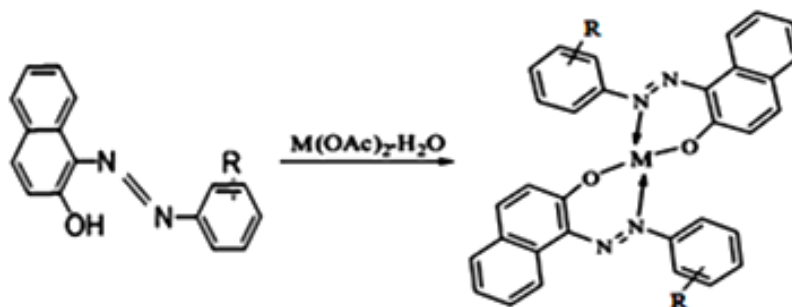
Notre contribution consiste à synthétiser des nouveaux composés azoïques et leurs complexes organométalliques en utilisant des métaux de transitions: le cuivre (II), palladium (II) et nickel (II). Le travail expérimental réalisé au laboratoire dans le cadre de cette thèse est représenté en deux chapitres distincts :

Le deuxième chapitre portera sur la synthèse d'une série des colorants azoïques suivie d'une étude caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN ^{13}C , RMN 1H , UV-Visible, microanalyse

élémentaire ainsi qu'une résolution structurale et étude cristallographique par diffraction RX des nouveaux composés azoïques synthétisés, selon le schéma général suivant :



Au cours du troisième chapitre de ce manuscrit on s'intéressera à la synthèse d'une série des nouveaux complexes organométalliques avec différents métaux de transition : Cu(II), Pd(II), Ni(II) en utilisant les nouveaux composés azoïques chromogènes synthétisés comme ligands:



Une étude analytique caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN ^{13}C , RMN ^1H , UV-Visible, microanalyse élémentaire est envisagée ainsi qu'une étude cristallographique par DRX pour une détermination précise et rigoureuse des structures de nouveaux complexes synthétisés.

Dans la conclusion générale, on résumera l'ensemble des résultats obtenus en soulignant les caractéristiques générales de composés azoïques et leurs complexes organométalliques. Enfin, quelques perspectives prometteuses à ce travail seront tracées.

Les résultats des caractérisations physicochimiques et tables cristallographiques ont été regroupés à la fin de ce manuscrit.

Cette thèse a fait l'objet de six publications internationales et de plusieurs communications nationales et internationales.

Références

- [1]: Almeida, M.R.; Stephani, R.; Dos Santos, H.F.; de Oliveira, L.F.C. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 526–534.
- [2]: Kennedy, A.R.; Kirkhouse, J.B.A.; McCarney, K.M.; Puissegur, O.; Smith, W.E.; Staunton, E.; Teat, S.J.; Cherryman, J.C.; James, R. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 4606–4615.
- [3]: Dharmalingam, V.; Ramasamy, A.K.; Balasuramanian, V. *E-J. Chem.* 2011, 8, S211–S224.
- [4]: Khedr, A.M.; Gaber, M.; Abd El-Zaher, E.H. *Chin. J. Chem.* 2011, 29, 1124.
- [5]: Kirkan, B.; Gup, R. *Turk. J. Chem.* 2008, 32, 9–17.
- [6]: Thomas, A.M.; Nethaji, M.; Chakravarty, A.R. *J. Inorg. Biochem.* 2004, 98, 1087–1097.
- [7]: Reed, J.E.; Arnal, A.A.; Neidle, S.; Vilar, R. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5992–5993.
- [8]: Selvakumar, B.; Rajendiran, V.; Uma Maheswari, P.; Stoeckli-Evans, H.; Palaniandavar, M. *J. Inorg. Biochem.* 2006, 100, 316–330.
- [9]: Patra, A.K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A.R. *J. Inorg. Biochem.* 2007, 101, 233–244.

Chapitre I

Généralités et techniques expérimentales

I. Généralités sur les colorants :

I. 1. Aperçu historique:

« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière »..... Goethe, La théorie des lumières, 1810. Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur.

Auparavant, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus ont été utilisés par les hommes préhistoriques pour leurs peintures rupestres que l'on a découvertes entre autres dans les grottes de Lascaux, en Dordogne, datant de 15 000 ans avant Jésus-Christ et dans celles d'Altamira en Espagne datant du Magdalénien (12^{ème} et 13^{ème} siècles avant Jésus-Christ). Ces colorants étaient des pigments minéraux dont les oxydes de fer qui sont particulièrement intéressants ici car à l'origine des teintes rouges. Dès 3000 ans avant notre ère, les chinois se servaient déjà du cinabre (ou sulfure de mercure) pour la préparation du rouge vermillon tandis que les égyptiens utilisaient, entre autre, de la garance fournissant un colorant rouge permettant de teindre les étoffes. Dès lors, les colorants employés n'étaient plus seulement minéraux mais également d'origine organique. ^[1]

Le premier écrit relatant l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans av J.C. mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). L'industrie des colorants synthétiques était née. Par la suite un autre chimiste anglais JOHAN GRIESS procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862, ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H.CARO et ces connaissances ont permis au vingtième siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui a donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques.

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance ^[2].

On peut résumer l'historique des colorants comme suit :

- Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge) , de l'indigo et de la pourpre.
- Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.
- 16ème siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)
- 19 ème siècle : les colorants sont systématiquement étudiés.
- 1834 : F.F. Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (l'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).
- invention de la chromatographie sur papier.
- 1834: isolement de l'aniline et le phénol (acide carbonique) du goudron de houille.
- 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1ère grande usine de colorants synthétiques.
- 1862 : P. Griess synthétise les premiers colorants azotés. (par diazotation)
- 1869 : synthèse de l'alizarine (colorant rouge) par G. Graebe et G. Liebermann.
- 1869 : Première vraie synthèse d'un colorant naturel extrait de la garance
- 1876 : H.Karo obtient le premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène).
- 1878 : Synthèse totale de l'indigo par A. De Bayer.

I. 2. Les substances responsables de la couleur

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre sur laquelle il est appliqué. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'après Witt (1876), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore ^[3], la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore: ce sont les groupes auxochromes.

Les groupes auxochromes peuvent être acides ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}\dots$) ou basiques ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2\dots$) [4].

Le chromophore est en quelque sorte la partie responsable de la couleur du composé ; l'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration, il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi , il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux.

Les colorants se diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc) [5]

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang, 2000).

On peut classer les colorants en fonction de la nature de leur groupe chromophore, on distingue ainsi plusieurs familles de colorants [6] :

- Nitrosés : sont synthétisés par action de l'acide nitreux HNO_2 sur les phénols.
- Nitrés : sont formés par l'action de l'acide nitrique HNO_3 sur les phénols. Ils sont de couleur jaune ou orange
- Stilbéniques : sont des dérivés du stilbène (1,2-diphényléthylène) ils sont également jaunes ou orangés.
- Azoïques : constituent la plus importante famille des colorants de synthèse. Ils possèdent le groupe azoïque et forment une gamme étendue de nuances tinctoriales (jaune, bleu, vert et noir).
- Quinoléniques : possèdent le noyau de la quinoléine et développent une couleur jaune

- Thiaziniques : sont fabriqués par oxydation de diamines aromatiques en présence de H₂S et vont du jaune au rouge ^[7].
- Indophénoliques : sont également une structure quinoïde, ils résultent de l'oxydation de paradiamines et d'une amine aromatique primaire. Ils présentent une coloration très dense.

Le tableau suivant présente les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante :

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
-N = N : groupe azoïque	-NH ₂ : Amino
-N = O : groupe nitroso	-NHCH ₃ : Methylamino
-C = O : groupe cétonique ou carbonyle	-N(CH ₃) ₂ : Dimethylamino
-C=C : groupe vinyl	-OH: Hydroxyle
-NO ₂ : groupe nitro	-OR: Alkoxy
-C=S : thiocarbonyle	Groupes donneurs d'électrons

Tableau I.1:

Les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

I. 3. Applications Industrielles

Notre environnement ne peut plus se passer de matières colorantes, leur industrie constitue un marché économique considérable car des nombreux produits industriels peuvent être colorés ^[8 - 9].

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mis sur le marché. Ils ont plusieurs applications, on peut citer entre autres la coloration dans :

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale.....) ^[10].
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'imprimerie (encre, papier).
- L'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- Diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), les enduits (plâtre, colle, ciment), matériaux de construction céramiques.

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits, les légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments) ^[11].

I.4. Colorants métallifères

I.4.1. Généralités

Les matériaux hybrides (composés d'intercalation, matériaux mésoporeux...) couvrent une large gamme de composés dont les applications potentielles peuvent être très diverses (catalyse, magnétisme, optique...). En effet, ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir combiner les propriétés provenant du composé organique et du composé inorganique, tout en pouvant laisser espérer une synergie entre ces deux propriétés.

Nous développerons dans ce manuscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques- inorganiques en utilisant des différents métaux de sels d'acétate de type $M(OAc)_2 \cdot H_2O$ (où $M = Cu^{2+}, Pd^{2+}, Ni^{2+}$) entre lesquels des chromophores organiques cationiques (colorant azoïque) se trouvent rassemblés et agrégés pour obtenir ces nanoparticules, La présence d'anions acétates, facilement échangeables, permet le greffage de molécules organiques présentant des propriétés optiques (ONL, luminescence), telles que des colorants azoïques ou bien des complexes à ligand de type base de Schiff.

I.4.2. Historique des colorants à complexes métalliques:

En 1913 R. Bohn a trouvé un composé chromique de matière colorante azoïque qui est soluble dans l'eau. C'est l'origine des colorants complexes qui jouent aujourd'hui un rôle important dans la teinture de laine. Pendant la grande guerre, les

compagnies Ciba (suisse) et I.G. (Allemand) ont réussi à fabriquer ces composés et une autre série des nouvelles matières colorantes, donnés par la marque «néolane» pour la première et « palatinecht » pour la seconde.

Beaucoup de brevets sont déjà exposés depuis 1913, mais peu de recherches scientifiques ont été publiées sur ces corps complexes. Quand aux produits insolubles, on a plusieurs comptes rendus exposés. A. Werner a déjà discuté sur la constitution chimique de ces composés ^[12].

M. Elkins et L. Hunter ont réussi à préparer quelques dérivés métalliques des corps o-oxyazoïques, et ils ont encore montré les constitutions de leurs substances obtenues ^[13].

I.4.3. Applicabilité :

Les colorants à complexes métalliques peuvent être retenus sur les fibres en présence de mordants (sels métalliques). Ils sont essentiellement à base de chrome, cuivre, cobalt, nickel. Ils sont généralement utilisés pour la coloration du coton, de la laine, du polyamide, du cuir ^[14].

Les colorants métallifères (également appelées pré-métallisés) ont une grande affinité pour les fibres protéiniques.

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants à base de chrome ou de colorants à complexes métallifères (Figure I.1) et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères (Figure I.2) qui conviennent également pour les fibres polyamides.

I.4.4. Propriétés

La solidité à la lumière est excellente, tandis que celle du lavage n'est pas aussi bonne qu'avec les colorants à base de chrome (surtout pour les nuances foncées).

I.4.5. Caractéristiques chimiques et conditions d'application :

Les colorants métallifères se divisent globalement en deux classes : les complexes métallifères (Figure I.1), dans lesquels une molécule de colorant est associée à un atome de métal et les complexes métallifères (Figure I.2), dans lesquels un atome de métal est associé à deux molécules de colorant. La molécule de colorant est généralement une structure monoazoïque contenant des groupes supplémentaires tels qu'hydroxyle, carboxyle ou groupes aminés qui ont la capacité de former des complexes forts avec des ions métalliques, généralement de chrome, cobalt, nickel et cuivre. On notera que les colorants phtalocyanine ne peuvent pas être classés parmi les colorants métallifères.

Les figures 1 et 2 montrent des exemples de colorants pré-métallisés.

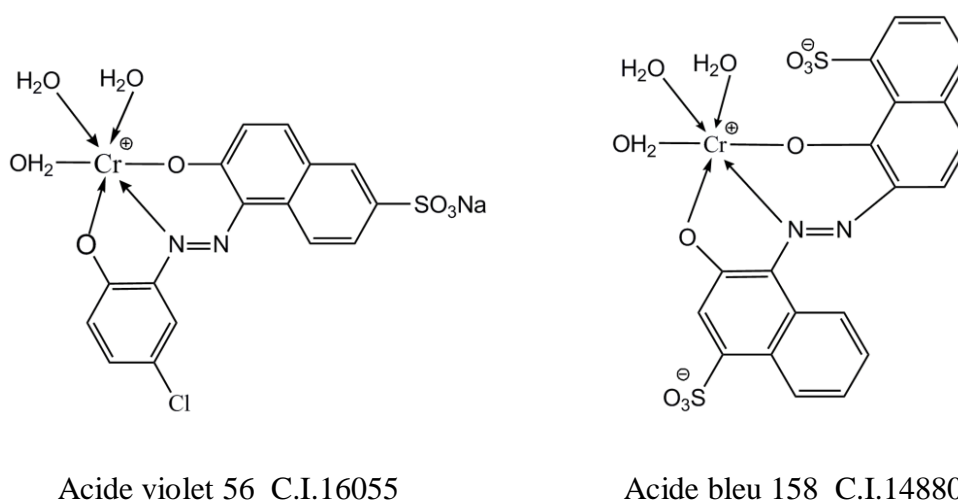


Figure I.1 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères.

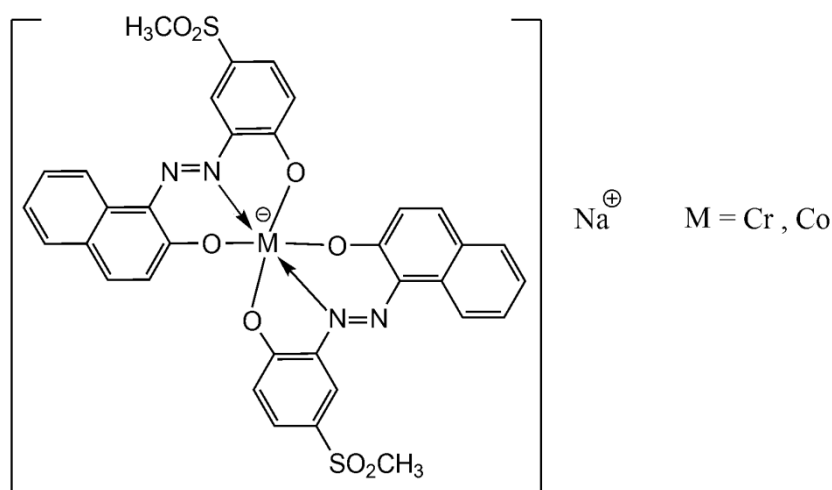


Figure I.2 : Structures moléculaires de colorants à complexes métallifères.

Les colorants métallifères ne s'appliquent pas de la même manière. Ils se rattachent à plusieurs classes de colorants (c'est à dire qu'on peut les trouver par exemple, parmi les colorants acides, directs et réactifs). Dans le procédé de teinture, les colorants à complexes métallifères sont appliqués dans les conditions de pH imposées par la classe du colorant utilisé et le type de fibre (laine, polyamide, etc.). Les niveaux de pH pour la laine vont de très acide (1,8 à 4 pour les colorants à complexes métallifères (Figure I.2)) à modérément acide/neutre 4 à 7 pour les colorants à complexes métallifères ; (Figure I.2). Pour les fibres de polyamide, des conditions de pH plus élevé sont de plus en plus courantes.

Les colorants à complexes métallifères (Figure I.1) présentent d'excellentes caractéristiques de teinture d'unisson et de pénétration et possèdent la capacité de couvrir les irrégularités du support. Ils ont de bonnes propriétés de solidité à la lumière et au lavage même pour les nuances foncées. Ils sont particulièrement adaptés pour la teinture de fils et de pièces de laine carbonisée.

Les colorants à complexes métallifères (Figure I.2) s'utilisent à la fois pour la laine et le polyamide. Ils forment le groupe le plus important dans cette classe, qui elle-même peut être divisé en deux sous-groupes :

- Les complexes (Figure I.1) fortement polaires, solubilisés par un ou plusieurs résidus d'acide sulfonique ou carboxylique, ces colorants possèdent un pouvoir d'unisson plus faible que les colorants faiblement polaires mentionnés ci-dessus, mais des propriétés de solidité au mouillé supérieures et ils conviennent généralement pour les applications où on utilise des colorants à mordant. Ce second groupe se prête également mieux à la teinture des fibres de polyamide.
- Les complexes (Figure I.2) faiblement polaires, solubilisés par l'anion inhérent au complexe, ou contenant des substituants non-ioniques et hydrophiles tels que méthylsulfone (SO_2CH_3). Ces colorants possèdent une excellente solidité à la lumière et au frottement humide et d'excellentes propriétés de pénétration des fibres.

Il peut être nécessaire d'utiliser les produits chimiques et auxiliaires suivants pour la teinture en colorants métallifères :

- Des régulateurs de pH : acide sulfurique, formique, acétique,
- Des électrolytes : sulfate de sodium, acétate et sulfate d'ammonium,
- Des agents d'unisson : des mélanges de tensioactifs anioniques et non-ioniques (ces produits auxiliaires ne sont pas nécessaires lorsqu'on utilise des techniques de teinture par adsorption et pH contrôlé).

I.5 Composés de coordination ^[15,16]

Il est commode mais pas toujours très juste de considérer qu'un composé de coordination est constitué d'un donneur d'électrons (*ligand ou base de Lewis*) et d'un accepteur d'électrons (*atome métallique, cation ou acide de Lewis*). Le donneur est en général un atome ou une molécule qui possède des doublets électroniques libres relativement électronégatifs et l'accepteur est soit un métal, soit un métalloïde.

Un composé de coordination ^[17,18] (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. Suivant la nature et la charge de chacun des composants du complexe, celui-ci peut être neutre, chargé positivement ou négativement. Le plus souvent, le métal est chargé positivement (oxydé). Les ligands qui peuvent être soit des ions, des atomes ou des molécules, sont soit neutres, soit chargés (négativement ou positivement).

Le père de la chimie de coordination moderne est *Alfred Werner*, sa contribution à la chimie de coordination est venue d'un éclair d'inspiration (en 1893 à deux heures du matin), quand il s'est aperçu que le nombre de groupements fixés à un atome (qu'il a appelé *valence secondaire*) n'est pas forcément égal à son nombre d'oxydation (qu'il a nommé *valence primaire*) ^[19].

Il a de plus émit l'hypothèse que, quel que soit l'élément, ses valences primaires et secondaires pouvaient varier indépendamment.

Le terme de valence secondaire a maintenant été remplacé par *coordinence* et celui de valence primaire par *degré d'oxydation*, mais à part cela l'idée de Werner reste essentiellement inchangée, son œuvre lui a valu le prix Nobel de chimie en 1913.

I.5.1. Les métaux ^[15,16]

La chimie particulière des métaux de transition tient au nombre élevé de leurs orbitales de valence. Celles-ci impliquent, outre les orbitales $n d$ et $(n+1) s$, totalement ou partiellement occupées les orbitales $(n+1) p$ qui peuvent contribuer de manière importante à l'énergie de liaison.

I.5.2. Les ligands ^[20]

Les ligands interagissent avec le métal par leurs OM frontières. Ils peuvent être divisés en deux catégories selon le type de liaison formée :

Liaison bicentrique : certains ligands peuvent établir une liaison bicentrique de type M-L, provenant essentiellement de l'interaction entre le métal et une paire libre du ligand formant ainsi une liaison σ . Les ligands concernés par ce type de liaison sont des bases de Lewis. Lorsque cette interaction est seule présente, ces ligands sont *purement* σ *donneurs* (NR_3 , PR_3 , ...). Les liaisons M-H et M-R (R=Alkyle) peuvent être décrites selon M^+H^- et M^+R^- , ce qui revient à attribuer les deux électrons de la liaison à l'élément le plus électronégatif.

Les ligands tels que H_2O , H_2S , OH^- , SR^- , Cl^- , Br^- et I^- ont une ou deux orbitales de symétrie π occupées. Ce sont des paires libres appartenant à des atomes électro-négatifs qui présentent avec les orbitales d des différences d'énergie assez grandes et un recouvrement latéral assez faible. Ces ligands sont σ *donneurs* et π *donneurs*.

Enfin, certains ligands présentent des orbitales de symétrie π vacantes à basse énergie : c'est le cas de : CH_2 (carbène), CO , CN^- et NO (ou NO^+ , isolélectronique de CO et CN^-). Ces trois derniers possèdent également des orbitales π occupées à basse énergie, ces ligands sont σ *donneurs* et π *accepteurs*.

Liaisons polycentriques : d'autres ligands interagissent par des orbitales (souvent π) délocalisées sur deux ou plusieurs atomes, dans ce cas la liaison métal-ligand est polycentrique, plusieurs atomes du ligand étant liés au métal : le nombre n de ces atomes est appelé hapticité de l'interaction symbolisé par η^n . Ici encore ce sont les orbitales frontières du ligand qui assurent l'essentiel de l'interaction, les principaux ligands de ce type sont l'éthylène, l'anion allyle, le butadiène, le cyclopentadiényle et le benzène.

I.5.3. Types de ligands ^[15,16]

La majorité des ligands sont des anions ou des molécules neutres qu'on peut considérer comme donneurs d'une paire d'électron. Les ligands les plus courants de cette catégorie sont : F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , NH_3 , H_2O , CH_3OH et OH^- . Quand des ligands de ce type donnent une paire d'électrons à un atome métallique ils sont appelés *monodentate*.

Les ligands ayant deux atomes ou plus, donneur de deux électrons au même ion métallique, sont appelés *bidentate*. Ils sont également dits « *chélate* ».

La plupart des ligands polydentates sont bidentates, ils ont deux points possibles d'attachement au métal. Les ligands bidentates neutres incluent les diamines, diphosphines et diethers, tous forment des cycles de cinq atomes avec le métal. Les ligands tridentates les plus importants sont les triamines.

I.5.4. Règle des 18 électrons ^[15, 16, 21]

La plupart des complexes organométalliques stables ou isolables possèdent dans la couche de valence 18 électrons apportés par le métal et les ligands, ce qui correspond

à la structure d'un gaz rare. La règle des 18 électrons est une extension de l'idée de la règle de l'octet, qui est appliquée aux atomes qui ont uniquement des orbitales s et p.

La concordance avec une saturation à 18 é dépend de la nature et de l'énergie des orbitales du métal, de nombreux intermédiaires réactionnels à 16 é et même à 14 é ont été proposés ou caractérisés. Si l'on considère la première période des éléments de transition quand les orbitales 3d, 4s et 4p ont des énergies voisines, toutes ces orbitales peuvent conduire à des liaisons entre le métal et les ligands. C'est le cas pour les éléments V, Cr, Mn, Fe, Co qui conduiront en général à des complexes où l'atome métallique est entouré de 18 électrons dans la couche de valence.

Par contre, à gauche du tableau périodique, pour le Sc et le Ti, les orbitales 3d sont d'énergie plus élevée que celle des orbitales 4s et 4p et pour les éléments à l'autre extrémité de la période : Ni, Cu et Zn, les orbitales 3d sont d'énergie trop faible pour que leur électrons soient des électrons de valence. La contribution des orbitales 3d à la liaison métal-ligand sera peu importante pour ces deux groupes d'éléments et le maximum de recouvrement pour les liaisons métal-ligand ne correspondra pas nécessairement à un environnement à 18 électrons. Aussi bon nombre de complexes sont à 16 électrons dans la colonne du Ti, du Co ou du Ni et même à 14 électrons dans la colonne du Cu.

On peut mettre en évidence les caractéristiques d'un composé de coordination (nombre d'électrons du complexe, nombre d'électrons de valence, nombre de coordination du métal et le nombre d'électrons de valence inutilisable) par le formalisme de MLH Green : $MZ_Z X_X L_L$. Le nombre d'électrons N est égal au nombre d'électrons de la couche de valence du complexe :

$$N = m + x + 2l$$

m : nombre d'électrons du métal à l'état d'oxydation (0)

x : nombre de ligands de type X (donneur d'un seul électron au métal)

l : nombre de ligands de type L (donneur de deux électrons au métal)

I.6. Les différentes géométries des complexes ^[15,16]

Werner a été le premier à montrer que l'une des caractéristiques d'un composé de coordination est le nombre de ligands qui sont directement liés à l'atome central. Il a appelé ce nombre valence secondaire de l'atome central, qu'on appelle maintenant coordinence. Celle ci n'a pas de valeur unique pour un ion métallique particulier, elle peut prendre plusieurs valeurs par exemple : 2, 4, 6 pour le platine.

Le nombre de coordination (NC) indique le nombre de liaisons auquel participe le métal d'un complexe. Ce nombre peut varier de 2 à 12.

I.6.1. Nombre de coordination

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par des nombres de coordination et des géométries associées très variables. La stéréochimie des complexes est donc dictée essentiellement par les répulsions stérique et électrostatique des ligands ^[22,23]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre de petits ligands (8-9) de façon à satisfaire leur demande électronique. D'un autre côté, les contraintes stériques vont avoir une grande influence sur la sphère de coordination et un ligand multidentate donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion. A l'état solide, des nombres de coordination de 3 à 14 sont observés, les plus fréquents se situant entre 7 et 12 ^[24]. Les polyèdres associés sont le plus souvent très déformés par rapport aux polyèdres modèles.

Pour une coordination de 8, les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre à face triangulaire ^[25, 26], et pour une coordination de 9, le prisme trigonal trichapeauté et l'antiprisme carré chapeauté. En solution, des nombres de coordination élevés sont généralement observés mais les coordinations de 8 et 9 sont les plus communes.

I.6.2. Complexes de coordinences 1, 2 ou 3 ^[27]

Les complexes de coordinnence 1, 2 ou 3 sont rares. Deux complexes organométalliques de cuivre et d'argent (2,4,6-triphénylphénylcuivre et argent) (figure I.3) ont été décrits comme composés de coordinnence un.

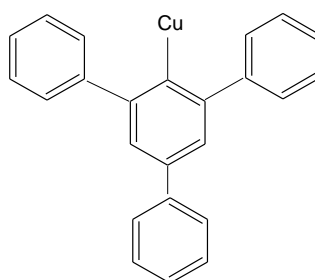


Figure I.3 : composés de coordinnence un

L'exemple le plus connu de coordinnence deux est l'ion du complexe formé par la dissolution d'un sel d'argent dans une solution aqueuse d'ammoniac et comme tous les exemples de cette coordinnence, ce complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est linéaire $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$.

Les composés $[\text{CuCl}_2]^-$ et $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ sont d'autres complexes de cette coordinence, celle-ci est pratiquement entièrement réservée aux composés de cuivre (I), argent (I), or (I) et mercure (II).

Pour diminuer la coordinence en dessous de la valeur normale pour un métal donné on peut choisir des ligands encombrants, qui empêchent l'approche d'autres ligands, ainsi le ligand PPh_3 force le platine zérovalent qui possède en général une coordinence de 3 ou 4 à être de coordinence deux dans $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$, où la séquence P-Pt-P est linéaire. Les exemples de coordinence trois ne sont pas nombreux, l'anion $[\text{HgI}_3]^-$ (Figure I.4) étant peut-être le plus caractéristique, dans ce dernier les ions iodures sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral légèrement déformé où l'atome de mercure se trouve au centre. Dans l'anion $[\text{Sn}_2\text{F}_5]^-$, deux unités SnF_2 sont pontées par le cinquième atome de fluor, conduisant à une structure déformée de coordinence trois autour de chaque atome d'étain.

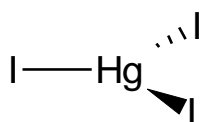


Figure I. 4 : composé de coordinence trois

D'autres exemples de coordinence trois sont le complexe de fer (III) $[\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]$, le complexe de chrome qui lui est similaire et le complexe $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3]$, bien que ceux-ci possèdent une coordination plane autour du métal, dans quelques exemples ce dernier se trouve légèrement en dehors du plan.

I.6.3. Complexes de coordinence quatre ^[28]

Une disposition tétraédrique de ligands est fréquente dans les complexes de coordinence quatre, elle correspond à l'état d'hybridation sp^3 . On la trouve à la fois pour les métaux de transition et les autres éléments. Les complexes de métaux de transition dans leur plus haut degré d'oxydation sont souvent tétraédriques, on retrouve aussi cette même géométrie pour d'autres états de valence. Les chlorures des métaux de transition, par exemple donnent souvent des espèces anioniques tétraédriques lorsqu'ils sont dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré, le chlorure fer(II) donne l'ion jaune $[\text{FeCl}_4]^-$ (Figure I.5) et le chlorure de cobalt (II) donne l'ion bleu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

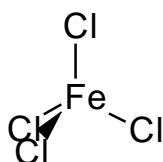


Figure I.5 : composé de coordinence quatre –tétraédrique-

L'arrangement tétracoordiné dans lequel les ligands se trouvent sur les arêtes d'un carré (complexes plan-carrés), se retrouve généralement dans les complexes de métaux de transition. Cet arrangement correspondant à l'état d'hybridation dsp^2 , il est fréquent et dominant pour les ions de la deuxième et de la troisième série possédant une configuration d^8 : rhodium(I), iridium(I), palladium(II), platine(II) et or(III). Nous pouvons citer en exemple les anions $[PtCl_4]^{2-}$ (Figure I.6), $[PdCl_4]^{2-}$ et $[AuF_4]^{2-}$. Le nickel(II), qui est aussi un ion d^8 intéressant par le fait qu'il forme à la fois des complexes tétraédriques et des complexes plan-carrés.

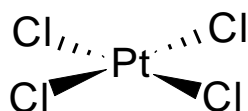


Figure I.6 : composé de coordinence quatre ; plan carré

On trouve une structure apparentée, mais différente pour certains composés des groupes principaux, par exemple $[SbCl_4]^-$ et $[AsCl_4]^-$, on peut décrire leur géométrie comme dérivant de la structure pentacoordinée d'une bipyramide trigonale, en enlevant un des trois ligands en position équatoriale. La position de coordination vide de la bipyramide trigonale n'est pas réellement vacante, elle est occupée par un doublet libre de l'atome central (Sb, As).

Une géométrie monopyramide trigonale existe lorsqu'elle est imposée par un ligand encombrant.

I.6.4. Complexes de coordinence cinq ^[29]

De nombreux exemples de coordinence cinq ont été mis en évidence et il est clair à présent que cette coordinence est beaucoup plus fréquente qu'on ne le pensait. Il existe deux structures pentacoordinées idéales, la bipyramide trigonale (Figure I. 7-a) et la pyramide à base carrée (Figure I. 7-b).



Figure I.7 : composés de coordination cinq

(a) bipyramide trigonale

(b) pyramide à base carrée

Ces structures sont énergétiquement similaires et il semble qu'il n'y ait aucune méthode générale pour prévoir laquelle sera adoptée par un complexe donné. En fait la structure est probablement déterminée par des forces intermoléculaires dans le cristal (presque toutes les structures ont été déterminées à l'état solide). Pour certains composés pentacoordinés, on a pu montrer que les ligands s'échangent facilement entre les sites non équivalents de chacune des deux structures. Des déplacements angulaires relativement faibles sont suffisants pour inter-convertir les structures pyramide à base carrée et bipyramide trigonale.

L'alternance entre les deux pourrait être responsable des échanges des positions des ligands observés. La faible différence d'énergie entre les deux géométries de coordination cinq a été démontré dans la structure cristalline du complexe $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, où il existe deux types d'anions $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ distincts, l'un en pyramide à base carrée, et l'autre approximativement en bipyramide trigonale.

Les cations $[\text{Co}(\text{NCCH}_3)_5]^+$ et $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{I}]^+$ sont des exemples de structures bipyramides trigonales, de même que les anions $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{SnCl}_5]^-$ et $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$. Quelques halogénures des groupes principaux ont des structures bipyramides trigonales, mais ces derniers peuvent être très différents dans les différentes phases. Les composés PF_5 et SbCl_5 gardent la même structure en phase gazeuse et en solution.

Un des exemples les plus connus de pyramide à base carrée est le bisacétylacétonatovanadyle, $[\text{VO}(\text{acac})_2]$. Dans l'un des sels de l'anion $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, les ponts entre les anions adjacents conduisent à une configuration en pyramide à base carrée pour chaque atome de cuivre.

Une des caractéristiques des structures pyramides à base carrée est la possibilité d'obtenir un complexe hexacoordiné en ajoutant un ligand supplémentaire sur le site

axial vacant, on a montré que les solvants bons donneurs introduisent parfois un atome en position cis par rapport à l'oxygène du vanadyle.

I.6.5. Complexes de coordination six ^[30]

La majorité des composés de coordination que l'on rencontre sont hexacoordinés, la structure adoptée étant celle d'un octaèdre régulier ou légèrement déformé (Figure I.8).

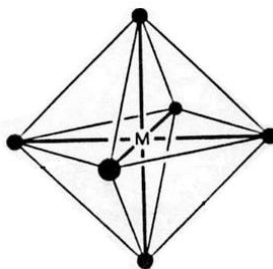


Figure I.8 : composé de coordination six-octaèdre

Il est important de remarquer qu'on trouve la géométrie octaédrique aussi bien dans les complexes de métaux de transition que dans ceux des éléments des groupes principaux. Cette coordination est moins fréquente pour les lanthanides et les actinides, $[\text{Al}(\text{acac})_3]$, $[\text{InCl}_6]^{3-}$ et $[\text{PCl}_6]^{3-}$ sont des exemples de complexes octaédriques des éléments des groupes principaux.

Une autre forme géométrique, mais rare, de coordination six est la configuration trigonale prismatique que l'on trouve dans quelques complexes possédant des ligands soufrés comme $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_3]$. L'exemple le plus caractéristique de cette forme de coordination six est le complexe $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$.

On obtient une autre géométrie hexacoordinée en plaçant six ligands aux sommets d'un hexagone régulier dont le métal occupe le centre. Cette disposition n'existe que lorsque la géométrie est imposée par la structure du ligand, tel le 2-dibenzo-18-couronne-6 avec K^+ , qui se place au centre de l'hexagone.

I.6.6. Complexes de coordination sept ^[31]

Trois structures principales sont adoptées par les complexes de coordination sept. Comme c'est souvent le cas avec les coordinences élevées, il y a peu de différence d'énergie entre elles. Dans le sel $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$, l'anion a une structure bipyramidale pentagonale (Figure I.9-a), alors que celle de $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$, est une structure dans

laquelle un septième ligand occupe une face rectangulaire de ce qui serait approximativement un prisme trigonal pour un complexe hexacoordiné (Figure I.9-b).

L'anion $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ adopte le troisième mode de coordination sept (Figure I.9-c), qui correspond à un arrangement hexacoordiné approximativement octaédrique où un ligand supplémentaire occupe une face.

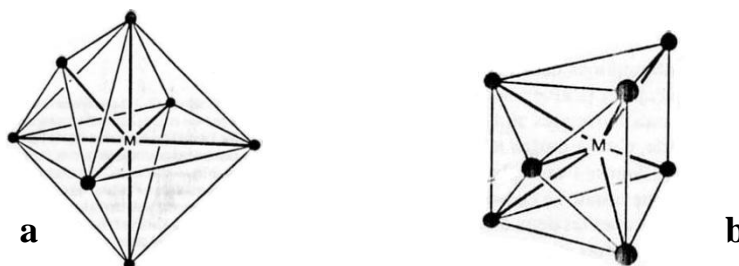
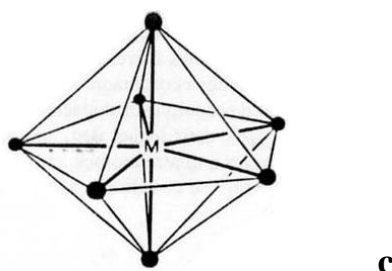


Figure I.9 : composé de coordinnce sept

(a) octaèdre à face centrée

(b) trigonal prismatique a une face centrée



(c) bipyramide pentagonale

I.6.7. Complexes de coordinnce huit ^[32]

Pour ce type de coordinnce il existe deux configurations habituelles de huit ligands autour d'un atome central, l'antiprisme carré (Figure I.10-a) et le dodécaèdre (Figure I.10-b). La disposition de huit ligands aux coins d'une boîte à base carrée n'est pas cubique. Si les ligands du haut de la boîte sont tournés de 45° par rapport à l'axe de rotation 4, il en résulte un anti-prisme carré.

La coordinnce dodécaédrique est plus difficile à décrire ; les huit ligands sont disposés sur les huit sommets du dodécaèdre qui possède douze faces. Il existe peu de différence d'énergie entre ces deux types de structures, bien que $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ est un antiprisme carré, $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ est un dodécaèdre, alors que l'anion $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ peut avoir l'une ou l'autre de ces configurations dans le cristal.

Le dodécaèdre et l'anti-prisme carré peuvent être considérés comme des déformations d'une configuration cubique des ligands. Ils sont favorisés car une configuration cubique impliquerait des interactions stériques inter-ligands beaucoup plus importantes.

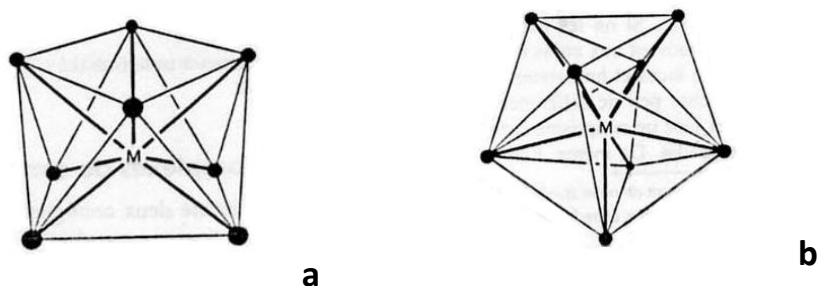
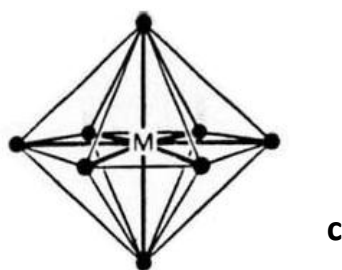


Figure I. 10 : composé de coordinence huit

(a) antiprisme carré

(b) dodécaèdre

Une autre forme de coordination huit, pratiquement limitée à la série des actinides, est la bipyramide hexagonale (Figure I.10-c), sa géométrie idéale n'a pas encore été observée.



(c) bipyramide hexagonale

I.6.8. Complexes de coordinence neuf ^[33]

Un exemple spectaculaire de coordinence neuf est celui de l'anion $[\text{ReH}_9]^{2-}$. Il possède une structure fréquente pour la coordinence neuf, un arrangement trigonal prismatique de six ligands (Figure I.11), chacune des trois faces rectangulaires du prisme étant occupée par un ligand supplémentaire. De nombreux sels hydratés de lanthanides (par exemple $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$) adoptent cette coordinence. On la trouve également dans les réseaux cristallins des sels tels que PbCl_2 et UCl_4 .

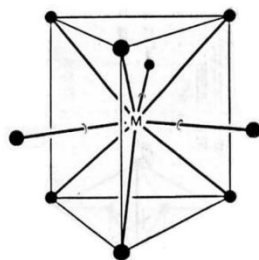


Figure I.11 : composé de coordinence neuf; prisme trigonal à trois faces centrées-

I.6.9. Complexes de coordinence plus grande ^[34,35]

Bien que des exemples existent, les coordinences 10 et plus sont relativement rares, de plus, il semble que le concept de géométrie de ce type de coordination devienne alors moins applicable. En effet, même si des géométries idéales peuvent être identifiées, la plupart des structures réelles présentent des déformations. Dans ce cas il serait quelque peu arbitraire d'affirmer que de telles structures dérivent d'un modèle idéal.

Pour le mode de coordinence dix dont la géométrie idéale est l'antiprisme carré bicoiffé (Figure I.12), à ce jour on ne connaît aucun complexe contenant dix ligands monodentates.

La coordinence onze est très rare, un des modes de coordination possibles pour ce modèle est le prisme trigonal toutes faces coiffées (Figure I.13).

Il existe sept modes de coordinence douze, toutes de symétrie élevée, bien qu'on ne connaisse à ce jour, aucun complexe contenant les douze ligands monodentates nécessaires pour donner ces symétries. La structure cuboctaèdre (Figure I.14) est plus connue sous le nom d'empilement cubique compact dans les métaux.

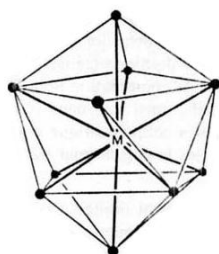


Figure I.12 : composé de coordinence dix; Antiprisme carré bicoiffé

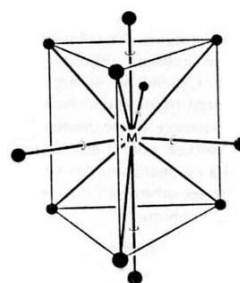


Figure I.13 : composé de coordinence onze; prisme trigonal toutes faces coiffées

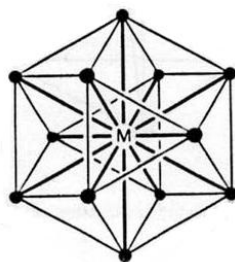


Figure I.14 : composé de coordination douze -cuboctaèdre-

I.7. Interactions métal - ligand

La capacité des ions à interagir ou à former des liaisons de coordination avec d'autres ions ou avec des ligands dépend de la disponibilité de leurs électrons de valence et d'orbitales moléculaires vides ^[36]. Cette caractéristique, plus importante que tout effet électrostatique dû à des interactions ion-ion, ion-dipôle et ion-multipôle (principalement gouvernées par la charge et la taille des ions) peut être décrite grâce aux paramètres de dureté / mollesse et aux paramètres d'acidité / basicité de Lewis des espèces.

II- Méthodes de caractérisation et techniques expérimentales.

II-1-Généralités sur les méthodes spectroscopiques :

Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées en chimie portent les noms de spectroscopie infrarouge (IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) ou encore spectroscopie de masse (SM) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)...Ce sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome, un groupe d'atomes ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par la molécule qui se retrouve alors dans un état excité. Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent être engagés. La mécanique quantique nous a appris que les différentes particules du monde microscopique suivent des règles très précises ; les sauts d'énergie sont quantifiés ^[37].

Des techniques de plus en plus performantes et puissantes sont utilisées pour l'étude et la caractérisation des molécules. Selon les expériences que l'on doit réaliser, on s'orientera vers une technique bien précise, l'objet de cette partie n'est pas de discuter la nature du choix mais de décrire ces différentes techniques. La diffraction des rayons X et la spectroscopie sont les outils les plus appropriés pour l'étude structurale de ce type de molécules. Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont : la

spectroscopie Infrarouge, la diffraction des rayons X, la Résonance Magnétique Nucléaire, la spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible, microanalyses C, H, N.

1- Analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF) :

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendant fortement du reste de la molécule, chacune produit un spectre d'absorption qui lui est caractéristique, véritable empreinte digitale de la molécule, elle se base essentiellement sur l'absorption de photons peu énergétiques par des composés, ce qui va entraîner des mouvements de vibration et de rotation parmi les atomes de ces substances, donc à chaque groupe d'atomes pouvant subir ces vibrations et rotations, il lui correspondra une bande d'absorption ou pic à un nombre d'onde ($\bar{\nu} = 1 / \lambda$ en cm^{-1}) bien déterminé, son domaine spectrale qui est exploitée s'étend de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont présentées sous forme de tableau dans la littérature.^[38]

De ce fait, cette méthode spectrale qui s'occupe de la région infrarouge électromagnétique, sert à identifier des composés ou enquêter sur la composition de promotion, elle est largement utilisée tant dans la recherche que dans l'industrie comme une technique simple et fiable pour la mesure, le contrôle de qualité ou analyse qualitative et la mesure dynamique.^[39,40]

Nous avons utilisé la spectroscopie Infra-rouge pour identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristique^[41].

La spectroscopie infrarouge a été réalisée avec un spectromètre Bruker Tensor 27 équipé d'un système de réflexion ATR GoldenGate unique ou avec un Mattson Galaxy Series 500 FT-IR en tant que film, et avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (ALPHA) FTIR de la marque BRUKER pilotée par un logiciel Opus 6.5 et muni d'un accessoire de Réflectance totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste qui est conçue pour faciliter de façon significative les analyses quotidiennes. Quelques spectres d'IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'état solide sous forme de pastille dans le KBr.

2- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dont les premiers travaux, vers 1945, sont dus aux physiciens Bloch et Purcell, est très vite devenue une méthode

spectroscopique polyvalente irremplaçable dans divers secteurs de la chimie. La RMN permet en particulier l'étude de l'environnement de noyaux possédant un moment magnétique non nul : ^1H , ^{13}C , etc. Placé dans un champ magnétique, un noyau d'hydrogène peut occuper deux niveaux d'énergie entre lesquels des transitions peuvent être induites par irradiation. L'absorption de cette énergie par le proton se traduit par un signal de résonance dont la position (le déplacement chimique, exprimé en ppm) est caractéristique de l'environnement du proton en question. [42,43]

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré CDCl_3 et DMSO deutéré à dilution infinie à hauts champs sur différents spectrophotomètres de type Brücker Avance DPX (250 MHz, 300 MHz, 400 MHz, 500 MHz, 600 MHz) pour RMN ^1H et RMN ^{13}C , TMS comme référence interne, déplacement chimique en ppm...

3- UV visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} ($A = \epsilon lC$). La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur (ϵ) permet de savoir si la transition est permise ou interdite.

Les spectres UV ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-VIS Agilent 8453 (système de spectroscopie) avec G1120A transports multicellulaire et un ordinateur avec ChemStation (G Visible Ultra Violet 1120 A). Le spectrophotomètre Agilent 8453 a un faisceau unique, contrôlé par microprocesseur, spectrophotomètre UV-visible avec une optique de collimation.

4- Microanalyse élémentaire :

La microanalyse ou analyse de microéchantillons, se caractérise essentiellement par le faible ordre de grandeur des volumes de solutions (inférieurs à 1 ml), des masses de substances (inférieures à 10 mg) ou des surfaces de matériaux (inférieurs à 1 cm^2) soumis à une analyse. Les préfixes micro-, ultramicro – et submicro-, souvent accolés au terme analyse pour mieux spécifier l'ordre de grandeur de l'échantillon, ne sont pas d'une utilisation recommandée, par manque de normalisation à l'intérieur d'un pays, au niveau international ou même au sein d'une même communauté scientifique.

La création de la microanalyse date de 1899 ; elle est attribuée à Friedrich Emich. Son œuvre et celle de ses successeurs portent sur ce qui fut appelé la *microanalyse minérale*, c'est-à-dire l'identification de cations, d'anions, d'éléments métalliques et d'autres hétéroéléments. Fritz Pregl est le fondateur de la *microanalyse organique*, c'est-à-dire du dosage des principaux constituants de la matière organique : carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre. Certains éléments, tels les halogènes, le soufre, le phosphore et même le bore ont été dosés sous l'une ou l'autre des appellations. Le développement de la chimie des composés organométalliques a contribué à la banalisation du terme microanalyse élémentaire, sans distinction entre les branches minérale et organique. De plus, le terme de microanalyse n'est plus exclusivement réservé au microdosage d'éléments ; il est également utilisé pour le dosage de substances composant un microéchantillon.

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination d'une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme (analyse C, H, N et O) ou quelques mg (analyse S). Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons. Les microanalyseurs organiques employés pour le dosage C, H, N et O utilisant des températures de minéralisation de 1000-1100 °C sont conçus et réalisés par le Service Central d'Analyse.

Deux appareils ont été utilisés :

Appareil "Vario EL III" de Elementar pour l'analyse simultanée des éléments C, H et N sur environ 2 mg (prise typique) d'échantillons solides ou liquides. Précision absolue des analyses : 0.5 %

Appareil "Flash 2000" de ThermoFisher Scientific pour l'analyse simultanée des éléments C, H et N sur environ 1 mg (prise typique) d'échantillons solides ou liquide. Précision absolue des analyses : 0.3 %

II-2- Diffraction des rayons X sur monocristal :

1- Introduction :

La diffraction des rayons X est la technique la plus puissante pour étudier la structure des composés. Elle permet de localiser avec une grande précision la position de chacun des atomes constituant la molécule.

La cristallographie moderne est née avec la découverte des rayons X en 1895 par W.Röntgen et l'innovation de la loi de Bragg en 1912 et elle est devenue par la suite une science pluridisciplinaire, qui concerne l'étude des solides cristallisés à l'aide des rayons-X. Lorsque ce rayonnement rencontre un cristal, il y a diffusion de rayons X dans toutes les directions de l'espace sans changement de longueur d'onde. Dans certaines directions privilégiées, les ondes vont être en accord de phase et donnent lieu à une diffraction, l'étude des directions de diffraction permet le calcul des paramètres du réseau (dimensions de la maille, symétrie, ... etc.). Alors le phénomène de diffraction de la lumière par un réseau est bien connu. Pour que ce phénomène soit important, il faut que la longueur d'onde du rayonnement et le pas du réseau soient du même ordre de grandeur. La propriété caractéristique de la matière cristallisée est d'être la répétition d'un motif atomique par les translations d'un réseau triplement périodique. Elle doit donc pouvoir diffracter les rayonnements dont la longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques dans la matière.

La résolution structurale consiste à déterminer les coordonnées fractionnaires x, y, z de chaque atome dans la maille d'où l'on déduira les distances inter-atomiques, les angles de liaison, la géométrie ...etc. La diffraction des rayons X permet d'atteindre non seulement les dimensions de la maille, mais encore la nature des liaisons chimiques et la forme des molécules. Toutes ces informations sont d'une importance fondamentale pour l'étude des propriétés des matériaux qui dépendent soit de leur structure atomique soit des défauts de cette structure.

Un diffractomètre à quatre cercles est dédié à l'étude de matériaux monocristallins. Il permet de mesurer l'intensité diffractée par les différents plans réticulaires d'un cristal. Il est constitué d'un goniomètre, dont la fonction est d'amener chaque plan en position de diffraction d'une source de rayons X fixe et d'un détecteur (ponctuel ou bidimensionnel) pouvant se déplacer dans le plan horizontal autour de l'axe vertical afin de recueillir l'intensité diffractée. Deux géométries différentes de goniomètres ont été développées : la géométrie Eulerienne, par la société Philips, et la géométrie Kappa, par la société Nonius. Cette dernière réduit considérablement l'encombrement autour de l'échantillon et permet de modifier plus aisément son environnement via l'installation de fours, de cryostats ou d'enclumes-diamants. Dès lors, la géométrie Kappa a été adoptée dans la majorité des laboratoires. ^[44]

Une étude par diffraction des rayons x sur un monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille convenable (de dimensions suffisantes pour diffracter). Différents types de diffractomètres ont été utilisés en France, Suisse et en Algérie pour effectuer une diffraction par rayons X d'un monocristal, ceux sont:

- Diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel CCD Bruker Kappa APEX II DUO $I\mu S$ équipé de deux sources (tube scellé Mo et micro-source Cu) ainsi que d'un système cryogénique Oxford Cryosystems 700 pour enregistrements à basse température.
- Diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel Nonius KappaCCD équipé d'une source Mo (tube scellé) et d'un système cryogénique Oxford Cryosystems 600 pour enregistrements à basse température.
- Le diffractomètre IPDS 2T utilise un rayonnement Cu, Le diffractomètre IPDS 2 utilise un rayonnement Mo, les deux sont équipées avec un goniomètre 2-cercle et

une plaque d'imagerie active. Le système est également équipé d'un Oxford Cryosystems, avec une gamme de température de 80-500 K.

- Diffractomètre quatre cercles Kappa CCD (Charge Coupled Device) à détecteur bidimensionnel de la société Bruker équipé d'un goniomètre kappa, d'une source de rayons X (anode au Mo), d'un monochromateur à lame de graphite et d'un détecteur CCD bidimensionnel (Figure I.15).

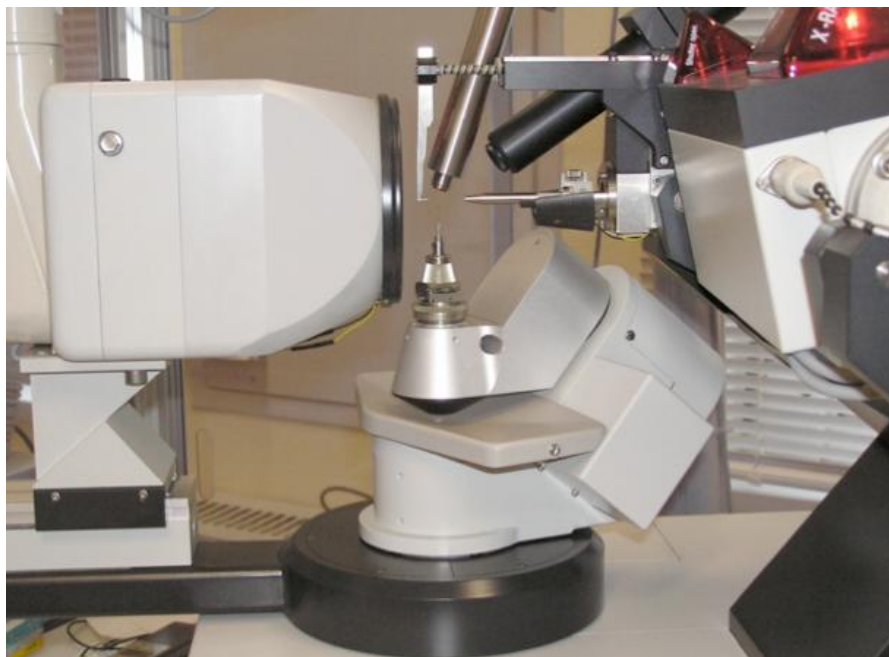


Figure I.15. Photographie d'un diffractomètre automatique à 4 cercles

2- Principe de l'appareil :

a)-Le goniomètre

Le cristal se trouve au centre optique de trois axes de rotation, ϕ , ω et χ . La position respective de ces trois axes est indiquée sur la figure I.4. Grâce à la combinaison des rotations autour de ces axes, il est possible de donner n'importe quelle orientation au cristal. Nous pouvons aussi faire intervenir le paramètre de translation D_x du détecteur et ce, pour améliorer la résolution structurale ^[45].

b)-La source de rayons X

Un tube de rayons X équipé d'une anticathode d'Ag, de Mo ou de Cu génère un faisceau de RX qui est monochromaté au moyen d'une lame de graphite puis collimaté. Le faisceau a une section de l'ordre du mm^2 . Cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés ; Le cristal doit être intégralement insolé par les rayons X ^[45].

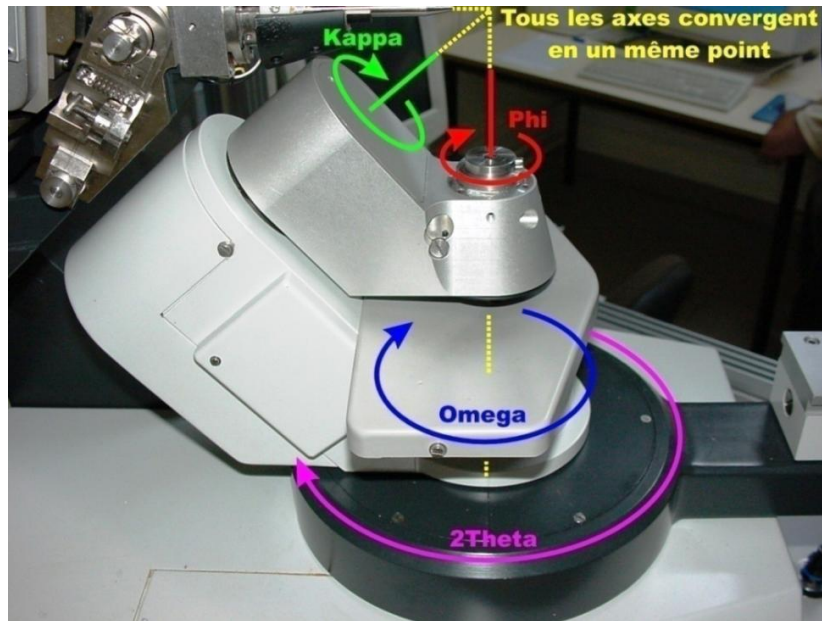


Figure I.16 : Les axes de rotation du goniomètre du KAPPA CCD

c)-Le détecteur

Les détecteurs ponctuels ont peu à peu laissé la place aux détecteurs bidimensionnels qui permettent d'enregistrer des portions entières de l'espace réciproque. Cette nouvelle génération de détecteur dont fait partie le compteur CCD (abréviation de "Charges Coupled Device", dispositif à charges couplées) relèguent les instruments à chambre photographique, jusqu'alors indispensables à la compréhension de réseaux de diffraction complexes (macles, modulations) au rang de pièces de musée. Notons que sur le Kappa CCD, le détecteur CCD est motorisé : Il est possible de le rapprocher ou de l'éloigner du cristal en fonction notamment de la résolution souhaitée ($25 \text{ mm} < D_x < 165 \text{ mm}$).

La cristallographie est par excellence la méthode d'analyse la plus adaptée, dans la mesure où elle procure des informations précises sur l'arrangement et la disposition des atomes dans l'espace. Pour remonter à la structure tridimensionnelle à partir des intensités diffractées, ces dernières sont traitées, corrigées des facteurs physiques et soumises à des transformées de Fourier et des itérations d'affinement par moindres carrés jusqu'à ce que le modèle calculé de la molécule coïncide avec le modèle observé. Lorsqu'un cristal est soumis à un flux de rayons X, un phénomène de diffraction a lieu aboutissant à la création de nouveaux faisceaux de rayons X sous des angles et d'intensités bien spécifiques :

Ces angles de diffraction sont reliés par la loi de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ et reflètent la géométrie du réseau direct (système cristallin, paramètres de maille). Les

taches de diffraction forment le réseau réciproque et sont donc nommées par leurs indices de Miller (hkl).

Les intensités des faisceaux diffractés portent l'information sur le contenu atomique de la maille qui compose le cristal, qui est défini comme la convolution de cette maille (forme et contenu atomique) par le réseau direct.

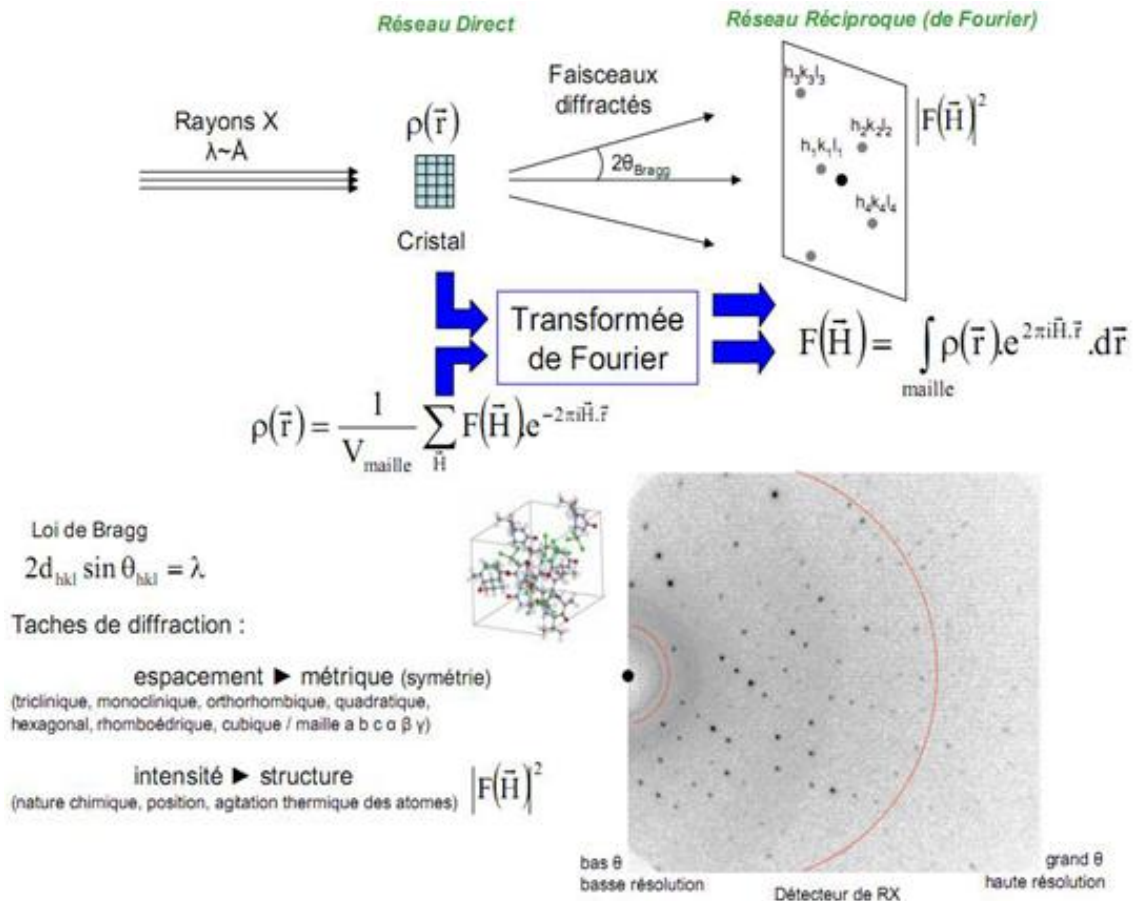


Figure I.17 : Principe de la diffraction des RX sur monocristal

L'analyse structurale peut se diviser en différentes étapes dont chaque étape est importante et conditionne la suivante :

1. Sélection et montage d'un monocristal.
2. Etude préliminaires.
3. Collecte et réduction des données.
4. Solution de la structure.
5. Affinement de la structure.
6. Analyse, interprétation et présentation des résultats.

3- Sélection et montage d'un monocristal

Le choix du cristal est primordial, l'utilisation d'un bon microscope, si possible polarisant, est nécessaire. La première exigence, qui est capitale, est de disposer d'un bon monocristal. Il n'est pas nécessaire qu'il ait des faces parfaites bien que cela soit souvent un critère de qualité. La situation idéale serait une sphère, forme qui fait disparaître les effets de l'absorption; cependant ce n'est pas indispensable car il existe maintenant d'excellentes méthodes de correction d'absorption, transparentes pour l'utilisateur, même si elles reposent sur un principe empirique comme le programme de calcul DIFABS par exemple.

Il est absolument indispensable que l'échantillon soit un cristal unique (exempt de macles) dont la présence peut être souvent détectée à l'observation microscopique qui révèle les angles rentrants. Il existe des cas où la cristallisation ne conduit qu'à des cristaux maclés.

Le cristal choisi ne doit être ni trop gros, ni trop petit, et de forme aussi régulière que possible. Trop petit, il ne diffracte pas assez ; trop gros, il ne baigne plus totalement dans le faisceau et l'homogénéité des mesures n'est plus assurée, sans compter les effets de l'absorption qui deviennent d'autant plus gênants et difficiles à corriger que les atomes contenus dans le cristal comportent davantage d'électrons. Avec un peu d'habileté, il est possible de « tailler » un cristal sous microscope avec une lame de rasoir ou une pointe métallique acérée. Une dimension de l'ordre du demi-millimètre est souvent satisfaisante.

Si le cristal est sensible, le montage en boîte à gants sous tube de Lindemann peut s'avérer nécessaire. Si vous avez la chance d'avoir sur votre diffractomètre, un système basse température azote, vous pouvez monter des cristaux très sensibles dans une huile perfluorée qui d'une part protège le cristal et d'autre part permet de le fixer sous l'effet du jet gazeux froid. En dehors du tube de Lindemann, le support peut être une baguette de verre.

4- Etudes préliminaires

Les premières étapes consistent donc à placer le cristal sur une tête goniométrique, à positionner cette dernière sur le diffractomètre et à centrer le cristal afin qu'il tourne bien sur lui-même et en coïncidence avec le centre du diffractomètre.

Une fois ce centrage réalisé, il faut définir ce que l'on appelle la matrice d'orientation c'est-à-dire la matrice qui permet de passer du système d'axe du cristal à celui du diffractomètre et réciproquement.



Figure I.18

La tête goniométrique

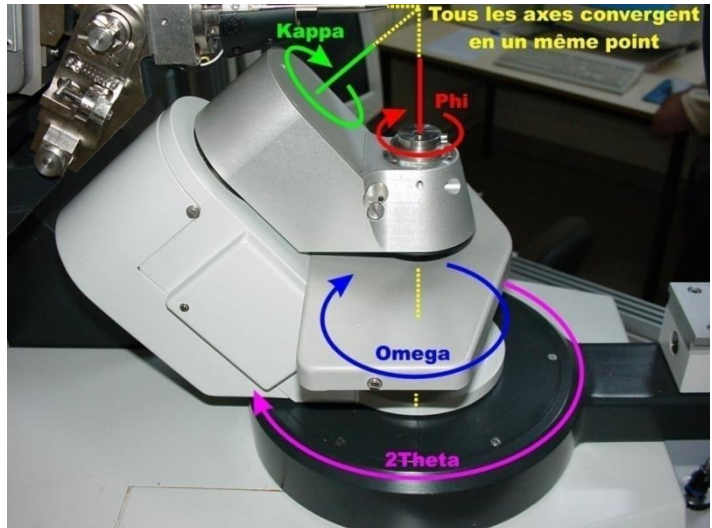


Figure I.19

Les axes de rotation du goniomètre du KAPPA CCD

Après avoir centré le cristal sur le diffractomètre, il faut donc rechercher un certain nombre de réflexion, puis les indexer pour déterminer la matrice d'orientation et accéder aux paramètres de maille et au système cristallin.

5- Collecte et réduction des données

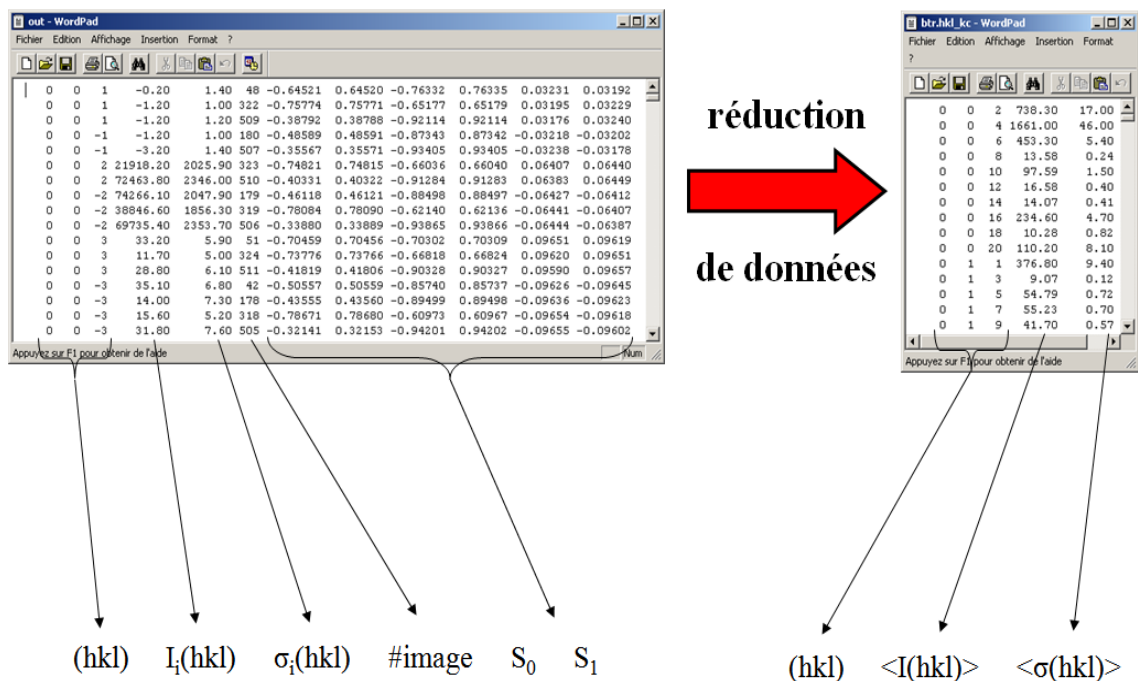
1. Collecte des données

Une fois déterminés les paramètres de maille et la matrice d'orientation, il faut définir les conditions d'enregistrements pour enregistrer les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps en évitant au maximum les causes d'erreur. Il est clair que le choix sera guidé par la qualité du cristal (sa forme, ses dimensions, son pouvoir diffractant, le profil des réflexions, la décroissance d'intensité en fonction de θ , sa stabilité). La qualité des mesures dépendra aussi de l'appareillage (Stabilité de tube RX, précision du positionnement, stabilité et reproductibilité du détecteur et de l'électronique). Enfin l'approche sera différente suivant le type de détecteur utilisé, détecteur ponctuel ou détecteur plan.

2. Réduction des données

A partir des enregistrements, on obtient un ensemble le plus complet possible d'intensités de Bragg $I(hkl)$ desquels sont extraits les valeurs des modules des facteurs

de structure $|F(hkl)|$ correspondants. Pour obtenir $|F(hkl)|$, il est nécessaire de corriger les intensités mesurées des erreurs symétriques, ainsi que de moyennner cet ensemble de données. C'est cette procédure que l'on appelle « réduction des données ». Après intégration des pics de diffraction, les intensités collectées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation dépendant tous de la géométrie de la mesure. Ces corrections sont réalisées automatiquement et ne demande pas d'intervention de l'opérateur. On obtient un jeu de données contenant les indices, le facteur de structure et l'écart type(σ) pour chaque réflexion.



S_0 et S_1 : Directions des vecteurs incidents et diffractés par rapport au réseau réciproque

Figure I.19 : Réduction de données

3. Résolution de la structure :

La résolution d'une structure cristalline est de façon générale le résultat d'approximations successives basées sur le fait que la réception du motif structural et l'image de diffraction sont liées l'une à l'autre par des sommations de Fourier. Une structure est supposée résolue lorsque la plupart des atomes ont été localisés dans la maille.

Au début d'une résolution structurale, voici ce qui est connu et ce qui ne l'est pas :

a)- Structure :

- Le contenu de la maille est supposé connu.
- Les positions des atomes sont inconnus.

b)- Image de diffraction :

- Les modules des Facteur de structure sont connus.
- Les phases sont inconnues.

La localisation de quelques atomes permettra un premier calcul des phases et l'accès à une carte de densité électronique plus précise à partir de laquelle on pourra positionner d'autres atomes et donc calculer de meilleures phases et ainsi de suite. Il faut donc pouvoir localiser quelques atomes pour commencer le processus. Les deux importantes méthodes de détermination structurale, 'Patterson' et 'méthodes directes' diffèrent par le fait que la première va donner quelques informations sur les positions atomiques, alors que la seconde fournira des informations sur les phases et permettra de calculer une série de Fourier.

4. Patterson

Le principe de cette méthode est très simple, on ignore simplement le problème de la phase. La densité électronique (ρ) pour un point quelconque de la maille peut être calculée grâce à une série de Fourier. ^[46]

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{ |F(hkl)| \cos [2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)] \}$$

Où V est le volume de la maille et la sommation est réalisée sur l'ensemble des données. Le problème c'est que les phases ne sont pas connues. Toutefois, il existe une sommation que l'on peut réaliser à partir des données connues :

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{ |F(hkl)|^2 \cos [2\pi(hu + kv + lw)] \}$$

Cette fonction est connue sous le nom de « Fonction de Patterson » ^[47,48] du nom de son inventeur, A.L.Patterson. Sa signification peut être visualisée en se rappelant que l'amplitude de chaque facteur de structure contient l'information sur la nature et la position des atomes dans une famille de plan diffractant.

$$F(h) = \sum_m f_m \exp(2\pi i h x_m) \quad F(-h) = \sum_n f_n \exp(-2\pi i h x_n)$$

$$|F(h)|^2 = F(h) \times F(-h) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(2\pi i h (x_m - x_n))$$

Il ressort de ces équations que l'ensemble des valeurs de $|F(h)|^2$ contient les facteurs de structures d'une structure contenant des objets dont les intensités sont les produits des différentes paires d'atomes dans la structure fm et fn et dont les positions sont les vecteurs entre les positions atomiques ($xm-xn$). La même démonstration s'applique pour un espace à 3 dimensions.

L'utilisation des uvw à la place de xyz est là pour bien souligner que l'espace dans lequel la sommation de Patterson est effectuée n'est pas l'espace ordinaire.

5. Les méthodes directes

Les deux programmes utilisés sont SHELXS-86 et Sir qui existent sous différentes versions.

- Les programmes SHELX :

La plus ancienne version est SHELXS-86 qui permet d'obtenir la structure soit par méthodes directes, soit par Patterson. SHELXS-97^[49] est une version plus récente qui fournit les mêmes informations que SHELXS-86 à savoir un jeu de pics qu'il faut interpréter en fonction de la nature chimique du composé. Le dernier programme de George Sheldrick est SHELXD qui lui est plus orienté vers les grosses molécules et les petites protéines.

- Les programmes Sir :

Les deux versions pour les petites molécules sont Sir92 et Sir97^[50], La différence avec les programmes SHELXS^[51,52] est que les programmes tentent une interprétation du motif et vont donc affecter des atomes aux pics. Les programmes Sir92 et Sir97 sont sensibles au contenu de la maille et peuvent ne pas trouver la structure si le contenu est loin de la vérité (présence d'un atome lourd non prévu, solvant tels que CH_2Cl_2 , CHCl_3, \dots).

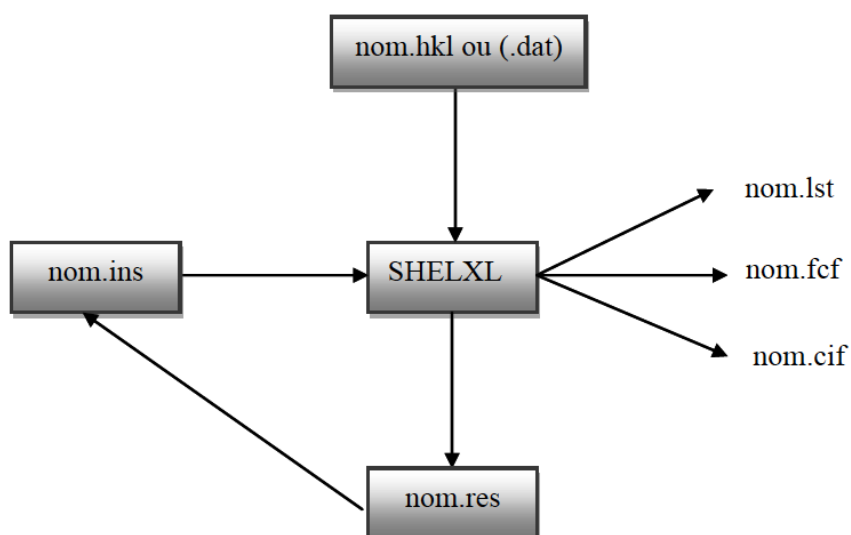
Le programme Sir2004 est une version plus récente, orienté vers les grosses molécules et les petites protéines. L'ensemble de ces programmes possède une sortie au **.res** au format SHELXL-97^[53] qui peut être éditée et transformée en un fichier d'instruction **.ins**. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX^[54].

6. Affinement de la structure

A la fin des quatre étapes précédentes, on obtient les coordonnées atomiques soit de la totalité du motif hors hydrogène, soit seulement d'une partie de la structure.

Fréquemment, en particulier lorsque le modèle est trouvé grâce aux méthodes directes, l'assignation des atomes peut être correcte et certains atomes n'ont même pas d'assignation (pics). De plus, les coordonnées sont très souvent approximatives et de nombreux détails de la structure restent à déterminer : atomes légers, hydrogènes, solvants, désordres, etc. Le chemin qui mène du modèle initial à la structure finale et publiable est appelé 'Affinement de la structure'. Dans la plupart des cas, ce chemin est une autoroute qui conduit très rapidement à la structure, mais ce chemin peut être parfois très difficile et demande beaucoup de temps et d'effort.

Le programme le plus utilisé dans l'affinement est le SHELXL. Le principe de ce programme est résumé dans l'organigramme ci-dessous :



Seulement deux fichiers sont nécessaires, le fichier **hkl** qui contient les réflexions sous la forme $h, k, l, F_2, \sigma(F_2)$ et le fichier **ins** qui contient à la fois les différentes instructions pour l'affinement et les coordonnées atomiques. Durant l'affinement, un résumé des opérations apparaît sur l'écran et une sortie plus complète est donnée dans le fichier **lst**. Après plusieurs cycles d'affinement, un fichier **res** est généré. Les fichiers **cif** et **fcf** sont utilisés à la fin de l'affinement lorsque la structure est totalement résolue pour préparer la publication des résultats.

Voici un exemple de fichier **.ins** :

```

TITL La in space group P 21/a
CELL 0.71073 13.6940 6.8880 16.9290 90.000 112.417 90.000
ZERR 4.00 0.0130 0.0060 0.0160 0.016 0.012 0.012
LATT 1
  
```

```

SYMM 1/2- X, 1/2 + Y, - Z
SFAC C H N
UNIT 68 72 16
MERG 2
FMAP 2
PLAN 20
L.S. 4
FVAR 0.99688
N1 3 0.675327 0.552871 0.585887 11.00000 0.02599
N2 3 0.758975 0.790509 0.505354 11.00000 0.06036
N3 3 1.025041 0.384352 0.631808 11.00000 0.03861
N4 3 0.484109 0.623010 0.476009 11.00000 0.03500
C1 1 0.606974 0.565968 0.785146 11.00000 0.03503
C2 1 0.699771 0.431402 0.640958 11.00000 0.03936
HKLF 4
END

```

Toutes les instructions sont basées sur un maximum de 4 caractères comme TITL, CELL, ZERR (Z nombre de motifs dans la maille, ERR écart types sur les paramètres de la maille), LATT, SFAC, UNIT, MERG, etc.... Les atomes doivent être placés entre l’instruction UNIT et la dernière instruction HKLF.

Le programme SHELXL rejette automatiquement les réflexions systématiquement absentes. Le classement et le conditionnement des réflexions équivalentes (*merging*) sont contrôlés par l’instruction MERG: les réflexions équivalentes sont alors moyennées, toutefois, par défaut, les paires de Friedel ne sont pas moyennées dans le cas des groupes non-centrosymétriques. Les facteurs R_{int} et R_{sigma} sont calculés grâce aux formules suivantes :

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2} \quad R_{sigma} = \frac{\sum \sigma(F_0^2)}{\sum F_0^2}$$

Dans la première équation, les deux sommations impliquent toutes les réflexions pour lesquelles une moyenne a été calculée. $\langle F_0^2 \rangle$ est la valeur moyenne de toutes les réflexions équivalentes mesurées. Dans la deuxième équation, la sommation est faite sur

l'ensemble des réflexions qui sont dans la liste après avoir été moyennées et le σF_0^2 est la déviation standard estimée pour une réflexion moyennée.

7. Les moindres carrés

Le modèle initial n'est pas le résultat direct d'une expérience de diffraction mais une interprétation de la densité électronique calculée à partir des intensités mesurées et de phases obtenues d'une certaine façon. De nouvelles phases plus précises peuvent être calculées à partir des positions atomiques ce qui permet de recalculer plus précisément la densité électronique. A partir de cette nouvelle carte de densités, il est possible de mieux préciser la position des atomes déjà en place mais aussi de localiser d'autres atomes. Une fois que le modèle apparaît correct, il est alors possible de mieux décrire les atomes en leur affectant des facteurs d'agitations thermiques anisotropiques (ellipsoïdes) plutôt qu'isotropes (sphères). A ce stade de l'affinement, il est alors possible de localiser les atomes d'hydrogène ou de calculer leurs positions.

L'ensemble de la procédure pour obtenir le modèle le plus proche de la réalité est ce que l'on appelle l'affinement. Tout au long de cette procédure, il est impératif d'évaluer le modèle que l'ont construit. Il existe de nombreuses approches mathématiques pour définir une fonction qui est supposé avoir un minimum pour le meilleur modèle possible. Dans le cas des petites molécules, la méthode de choix est l'affinement par moindres carrés : à partir d'une transformée de Fourier, un jeu complet de facteur de structure est calculé pour le modèle. Les valeurs calculées sont alors comparées aux valeurs mesurées. Le meilleur modèle est celui qui minimise la fonction M :

$$M = \sum (F_o^2 - F_c^2)^2 \quad \text{ou} \quad M = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$$

Dans ces deux fonctions, F est le facteur de structure et les indices o et c se réfèrent aux valeurs observées et calculées. Chaque opération dans ces sommations est multipliée par un poids individuel w qui reflète la confiance que l'on a dans l'observation et qui est calculée à partir de la déviation standard σ de la mesure.

8. Les facteurs d'accord ou de reliabilité :

La validité du modèle est estimée à l'aide de différents facteurs d'accord R . Ces facteurs doivent converger vers un minimum et doivent être fournis lorsque la structure est publiée. Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- Le facteur pondéré basé sur les F^2 : wR (ou wR^2 dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

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

- Le deuxième facteur non pondéré, est basé sur les F : R (ou R^1 dans SHELXL).

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

- Le dernier facteur est connu sous le nom de « goodness of fit » : **Goof**, **Gof**, ou simplement **S**.

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

Dans cette équation, NR est le nombre de réflexions indépendantes et NP le nombre de paramètres affinés (nombre de variable). Théoriquement, si le schéma de pondération est bien choisi, la valeur de **S** doit être voisine de 1.

9. Analyse, interprétation et présentation des résultats

A la fin de l'affinement réussi d'une structure, on obtient un modèle contenant les positions atomiques de l'ensemble des atomes de la molécule ce qui permet de générer des vues de cette molécule mais aussi de calculer différentes valeurs qui caractérisent le composé étudié. Mais avant de présenter et d'interpréter les résultats, il faut être sûr que le modèle est correct et que l'affinement est réussi. Il existe de nombreux critères pour juger de la validité d'une structure ^[55].

- Valeurs des facteurs d'accords R et wR^2 .
- Examen des facteurs de température anisotropes.
- Vérifier de la bonne convergence de l'affinement, la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type doit être le plus petit possible (mean shift/esd).
- Le GOF (goodness of fit) doit être voisin de 1.
- La structure doit être chimiquement correcte.

La présentation des structures sous forme d'illustrations graphiques par différents programmes de dessin tels que : Ortep3 ^[56], Mercury, Platon ^[57], Diamand ^[58], et POV-Ray sont utilisés pour dessiner les différentes vues en perspective des molécules.

Bibliographie

- [1]: Historique des colorants, consulté le 16/12/2003. Disponible sur :
<http://membres.lycos.fr/pmdcolorants/historique%20des%20colorants.htm>
- [2]: Site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations : <http://www.dotapea.com>
- [3]: R.DEFOSSE, « colorants et pigments » Techniques d'ingénieur A3233 P : 2-3
- [4]: R. Perrin et J.P. Scharff, « chimie industrielle », 1997, Masson, Paris.
- [5]: (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004
Origine : <http://pelleas.univ-mlv.fr> - URL:
<http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004-000269-PDF>.
- [6]: K. Venkataraman, « The Chemistry of Synthetic Dyes », 1952 et 1971, Academic Press, New York, vol.1.
- [7]: K. Venkataraman, « The Chemistry of Synthetic Dyes », 1952 et 1971, Academic Press, New York, vol.2 et 4.
- [8]: BELGAUD J –Les colorants industriels. Encyclopédie medico-chirurgicale Pathologie du travail Intoxication Maladies par agents physiques 16082 A10 Paris: Edition technique ; 1987: p. 5
- [9]: GEER J-leather and shoes. In Kanerva L (ed), Elsener P (ed). Wahlberg JE (ed), Mmaibach HI (ed). Hdbook of Occupational Dermatology heidelberg:Springer-Verlag; 2000: 637-43, p 1300.
- [10]: J.-A Ghautier ,J.-G. Kiger et F. Pellerin,« Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson, 1964
- [11]: Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., 1948, p. 1441.
- [12]: A. Werner, Ber. , 41 (1908), 1062.
- [13]: M. Elkin et L.Hunter, J.Chem.Soc., 1935, 1598.
- [14]: H. Breuer, « atlas de la chimie », 2000, Librairie Générale Française.
- [15]: F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1995
- [16]: S.F.A.Kettle, Physico-chimie inorganique. Ed. DeBoek 1999
- [17]: A.A.Grinberg An introduction to the chemistry of complex compounds Pergamon press Oxford 1962.
- [18]: G.Wilkinson, R.D.Gillard, J.A.McCleaveerty. Comprehensive coordination

chemistry.

- [19]: P. Chaquin, Manuel de chimie théorique, Ed ; .Ellipse 2000.
- [20]: S. Komiya, Synthesis of organometallic compounds. Ed, John Wiley 1997.
- [21]: M.C.Favas, D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem vol 27, p 325.
- [22]: Choppin, G. R. J. (1984). Less.-Common Met. 100, 141-151.
- [23]: Bünzli, J.-C. G., Choppin, G. R. (1989). Chemical Properties of the Rare Earth Elements; Elsevier. Amsterdam. P.1-40.
- [24]: Bünzli, J.-C. G.; André, N.; Elhabiri, M.; Muller, G.; Piguet, C. (2000). J. All. Comp. 303-304, 66-74.
- [25]: Lawrence, R. G., Jones, C. J., Kresinski, R. A. (1996). J. Chem. Soc., Dalton Trans. 501- 507.
- [26]: Clark, R. J. H., Liu, S. Y., Maunder, G. H., Stella, A., Elsegood, M. R. J. (1997). J.Chem. Soc., Dalton Trans. 2241-2247.
- [27]: R.P.Holmes, Prog.Inorg.Chem vol 32, p 119.
- [28]: J.S.Wood, Prog.Inorg.Chem vol 16, p 227.
- [29]: D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem vol 23, p 1.
- [30]: M.G.B.Drew, Prog.Inorg.Chem vol 23, p 67.
- [31]: D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem vol 25, p 41
- [32]: S.J.Lippard, Prog.Inorg.Chem vol 21, p91
- [33]: D.L.Kepert, Prog.Inorg.Chem vol 24, p 179
- [34]: S.J.Lippard, Prog.Inorg.Chem vol 8, p 109
- [35]: W.O.Milligan, D.F.Mullika, H.O.Perkins, D.A.Grossie, C.K.C.Lok, Inorg .Chim. Acta 86 (1984) 33.
- [36]: Marcus, Y. (1997). Ion Properties; Marcel Dekker: New York.
- [37]: L. Duberthet, « Le Soleil et la Peau , Pour la Science », 1996, pp. 44-50.
- [38]: G. Socrates, « Infrared characteristic group frequency », 1980, Ed., Wiley Interscience, P. 17, 73.
- [39]: Luypaert, J.; Zhang, M.H. & Massart, D.L. (2003), vol. 478 (2), Elsevier, le pp 303-312
- [40]: Lau, W.S.(1999).Caractérisation infrarouge pour la microélectronique. Monde Scientifique. Lau, W.S.(1999).Infrared characterization for microelectronics.
- [41]: G. Socrates, « Infrared characteristic group frequency », 1980, Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.
- [42]: D.L.Pavia, G.M.Lampan, G.S.kriz, « Introduction to spectroscopy », Third ed.

- [43]: M.L. Martin and G.J. Martin, « Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire», 1971, Ed., A. Zoulay, 40.
- [44]: <http://www-crismat.ensicaen.fr/cristallo/4cmonocristal.html> (1 sur 4).
- [45]: Sur le web : CRISMAT UMR 6508 : Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux de Caen, article 476. Perez Olivier, 2008.
- [46]: G. M. Sheldrick, Phase Annealing in SHELXS , Acta Cryst., 1990, Sect A 46, pp. 467- 473.
- [47]: A. L. Patterson, A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distance in crystals. Phys. Rev., 1934, 46, 372
- [48]: A. L. Patterson, A direct method for the determination of the components of intratomic distances in crystals. Z. Cryst. A, 1935, 90, 517
- [49]: G. M. Sheldrick Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England. 1976.
- [50]: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, J. Appl. Cryst., 1999, 32, 115
- [51]: XCAD4- CAD4 Data Reduction. K Harms and S. Wocadlo, University of Marburg, Marburg, Germany, 1995.
- [52]: Phase Annealing in SHELXS - G.M. Sheldrick. Acta Cryst., Sect A 1990, 46, pp. 467-473.
- [53]: G. M. Sheldrick, SHELXL-97: Programs for Crystal Solution. University of Göttingen, Germany (1997).
- [54]: L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. , 32 (1999) 837.
- [55]: Analyse structurale: du montage de Cristal à la publication. Jean-claude daran.
- [56]: Farrugia, L. J. (1997). J. Appl. Cryst. 30, 565.
- [57]: Spek, A. L. (2009). Acta Cryst. D65, 148–155.
- [58]: Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact, Bonn, Germany.



Chapitre II

*Synthèse, caractérisations et
étude structurale de nouveaux
ligands azoïques*

Introduction:

La chimie des composés azotés est depuis longtemps la source privilégiée de nombreux sujets d'étude. L'atome d'azote est présent dans de nombreuses molécules naturelles ou d'intérêt pharmacologique et de très nombreuses méthodes ont été mises au point pour accéder à ces composés. Quelques-unes d'entre elles ont été explorées dans notre laboratoire et à travers la chimie des hydrazones, nous avons tenté d'étudier d'autres. En effet, les hydrazones et leurs dérivés constituent une classe de composés versatiles en chimie organique car ils possèdent non seulement des propriétés biologiques intéressantes: anti-inflammatoires, anti VIH, analgésiques, anticonvulsifs, antituberculeux, anti-tumoral, et antimicrobiens ^[1-6], mais ils représentent aussi des ligands très prisés pour la préparation des complexes métalliques, en catalyse et en synthèse, de composés hétérocycliques, cependant beaucoup de leurs propriétés restent encore méconnues ^[7-15].

La structure des hydrazones contient deux azotes liés de façon différente et une double liaison C=N conjuguée avec la paire libre d'électron de l'azote terminal ; ce fragment structural donne à l'hydrazone des propriétés physiques et chimiques caractéristiques. Les atomes d'azote sont nucléophiles aussi bien que le groupement hydrazone, cependant l'azote de type amine est plus réactif. Le carbone du groupement hydrazone est à la fois électrophile par la polarisation de la liaison double, mais aussi nucléophile par la participation à la conjugaison du doublet non liant de l'azote terminal et suivant les conditions réactionnelles et les hydrazones choisies, c'est l'une ou l'autre des propriétés qui s'exprimera.

II.1. Colorants azoïques

- **Définition des colorants azoïques**

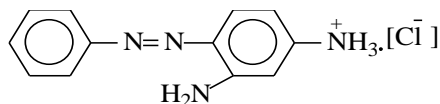
Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyles ou aryles, identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les diazoïques et les polyazoïques.

1. Colorants mono-azoïques :

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale :
 $X-N=N-Y$.

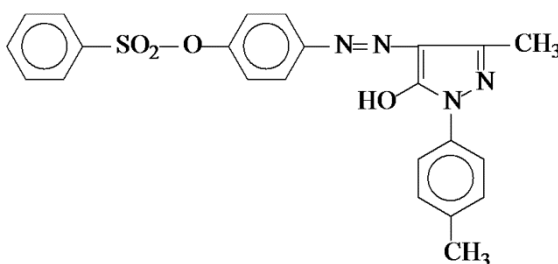
1-a- X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques :

Un exemple de cette famille est donné par la chrysoïdine qui teint le coton tanné en orange :



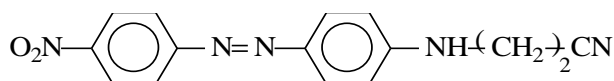
Chrysoïdine

Un autre exemple récent, est le colorant basique jaune utilisé pour la coloration de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage :

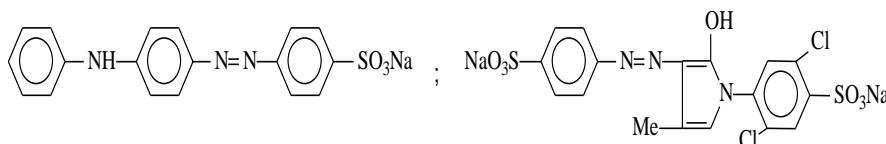


Colorant jaune

Parmi les colorants monoazoïques dispersés utilisés pour la teinture de l'acétate de cellulose, des polyamides, des polyesters et du polycrylonitrile, on peut citer le colorant orangé ci-dessous :



Les colorants acides de cette série sont très nombreux, parmi eux on peut retenir l'orangé IV qui n'est plus guère utilisé et le colorant jaune employé pour teindre la laine et le nylon.

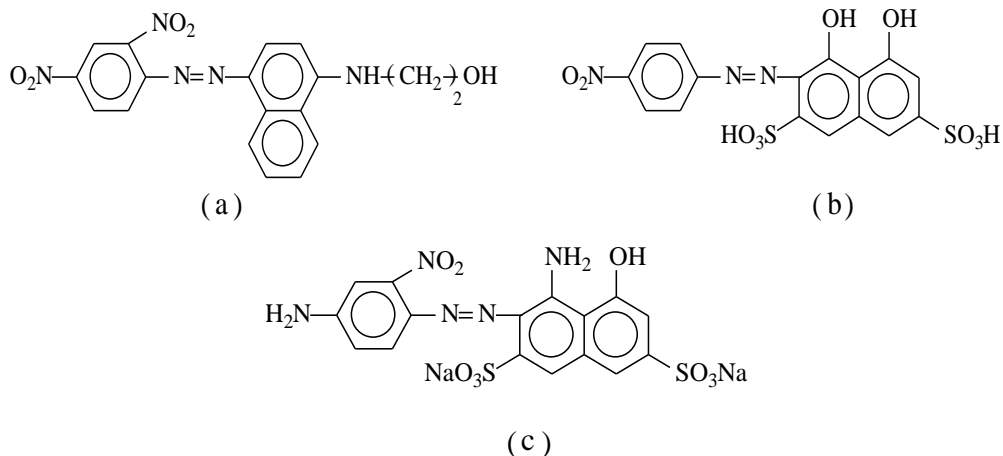


Orange IV

Colorant jaune

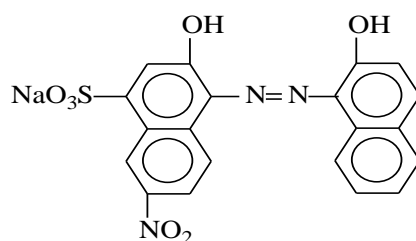
1-b- X est benzénique, Y est naphthalénique :

Dans ce groupe on peut retenir par exemple le colorant bleu(a), ainsi que le colorant rouge (b) à mordant et le colorant bleu (c) pour la laine dérivé de l'acide H.



1-c- X et Y sont naphthalénique :

Ils sont très nombreux et très employés, un exemple de cette famille est le colorant noir à mordant qui donne aussi un complexe de chrome teignant les polyamides en noir.



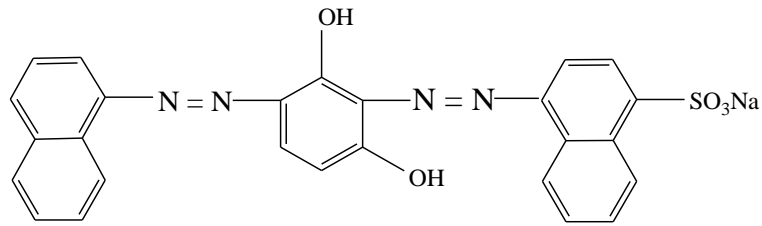
2- Colorants diazoïques :

Parmi les colorants diazoïques, il existe quelques classes référencées dans l'index de couleur. Chacun peut être assigné une formule générale en utilisant les symboles présentés par Winther. Les colorants diazoïques contiennent deux groupes $-N=N-$, ils sont obtenus en général par trois méthodes.

2-a- Diazoïques primaires : $A \longrightarrow Z \longleftarrow A'$

Ce sont les colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même terme copulant ($A \rightarrow Z \leftarrow A'$). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la m.phénylènediamine ; la plupart du temps ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs.

Exemple: le citron le colorant brun qui est un colorant pour laine



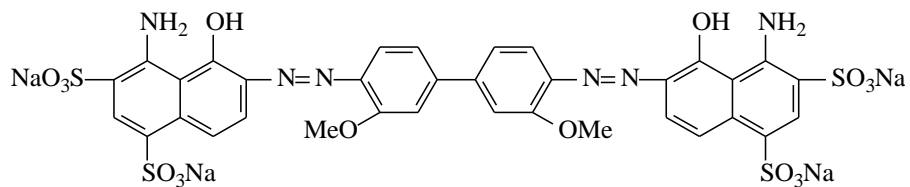
Le colorant Brun

2-b- Diazoïques secondaires symétriques : E ← D → E'

Ce groupe qui constitue la plus grande division de la série de diazoïque, apporte des contributions importantes dans le domaine de colorant et fournit un grand nombre de colorants directs ainsi qu'un plus petit nombre de colorants d'acide et de mordant. Contrairement au type précédent, c'est le composant D de tétrazoïque qui détermine habituellement si un colorant appartient à l'acide ou aux séries directes. Ainsi il est commode de considérer les divers exemples sous la rubrique de la diamine.

Ils dérivent d'une diamine qui est diazotée deux fois et copulée avec des termes identiques ou différents.

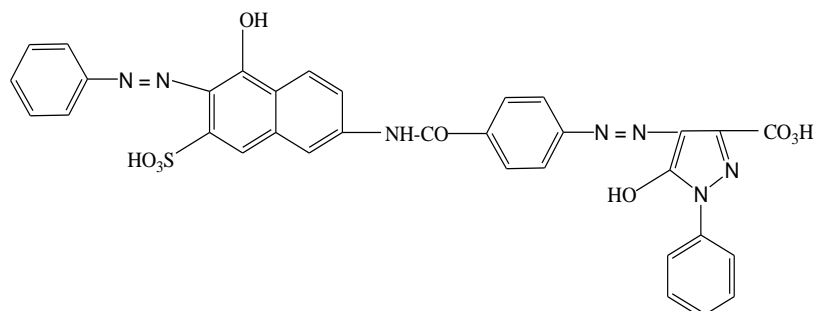
Par exemple : On obtient le colorant direct bleu :



Benzidine substituée

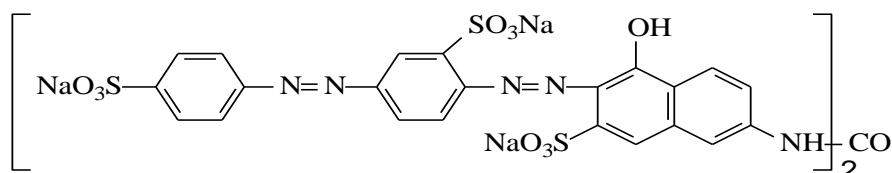
2-c- Diazoïques secondaires asymétriques : E → D → E'

Ils résultent de la copulation d'un aminoazoïque sur un copulant phénolique on peut citer comme exemple le colorant direct orangé.



3- Colorants poly-azoïques.

Dans ce type des colorants le groupe azo -N=N- est répété trois fois ou plus dans la molécule. Leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct.



Obtenu par la phosgénéation du colorant approprié de disazoïque. Ce dernier est obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3,4'-azodibenzènesulphonique et l'accouplement à de l'acide de N-acetyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénéation.

II.2. Synthèse des composés azoïques

Les colorants azoïques constituent une famille importante de colorants dont la synthèse a commencé vers 1860 en Angleterre et en Allemagne. Le composé intermédiaire générateur de base est généralement l'aniline ou l'un de ses dérivés [16].

La méthode de préparation comporte deux étapes successives :

- diazotation d'une amine primaire
- copulation du diazonium obtenu avec un substrat généralement aromatique présentant des sites à densité électronique appréciable.

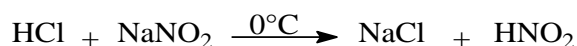
- **Principe**

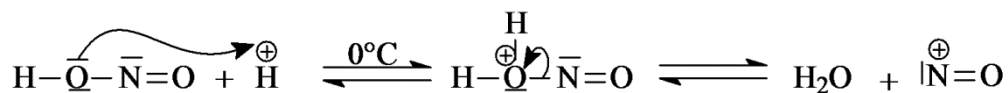
Il s'agit de créer un groupement azo -N=N-, chromophore puissant qui est relié de part et d'autre à deux noyaux aromatiques conduit à la formation d'un colorant dit azoïque. La réaction de copulation du sel de diazonium a été effectuée sur le 2-naphtol.

- **Schéma réactionnel détaillé.**

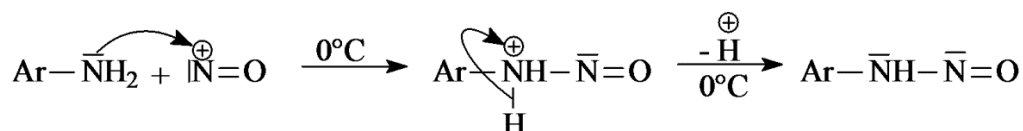
a)- Diazotation

L'action de l'acide chlorhydrique concentré HCl sur le nitrite de sodium NaNO₂, produit l'acide nitreux HNO₂ qui génère in-situ l'ion nitronium (NO⁺) selon le schéma suivant [17]:

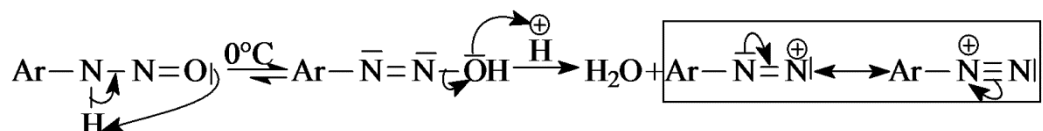




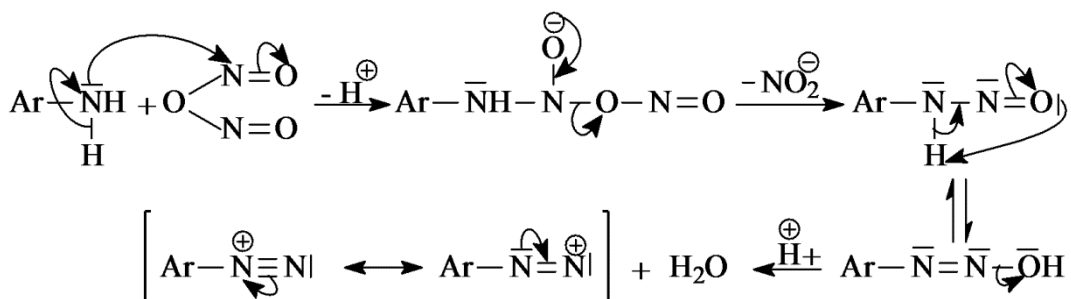
Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^+ sur l'amine aromatique primaire qui conduit dans un premier temps à la N-nitrosoamine, puis par réarrangement interne acido-basique (milieu acide) conduit enfin au cation diazonium aromatique correspondant :



Une tautomérie se produit alors par réarrangement interne acido-basique :



- En milieu faiblement acide, on obtient le véritable agent nitroso N_2O_3 (sous forme anhydride) selon la réaction :

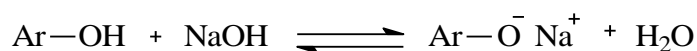


Ion diazonium

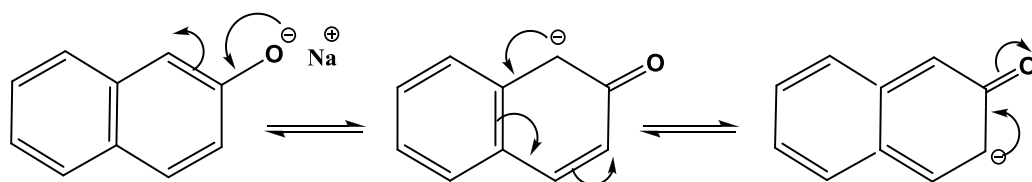
La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température compris entre $0-5^\circ\text{C}$ (bain de glace)

b)- Copulation

La copulation du sel de diazonium obtenu avec les dérivés de naphтол est réalisée en milieu basique. L'hydroxyde de sodium NaOH permet la transformation du dérivé naphтол en naphтолate de sodium ^[18] :

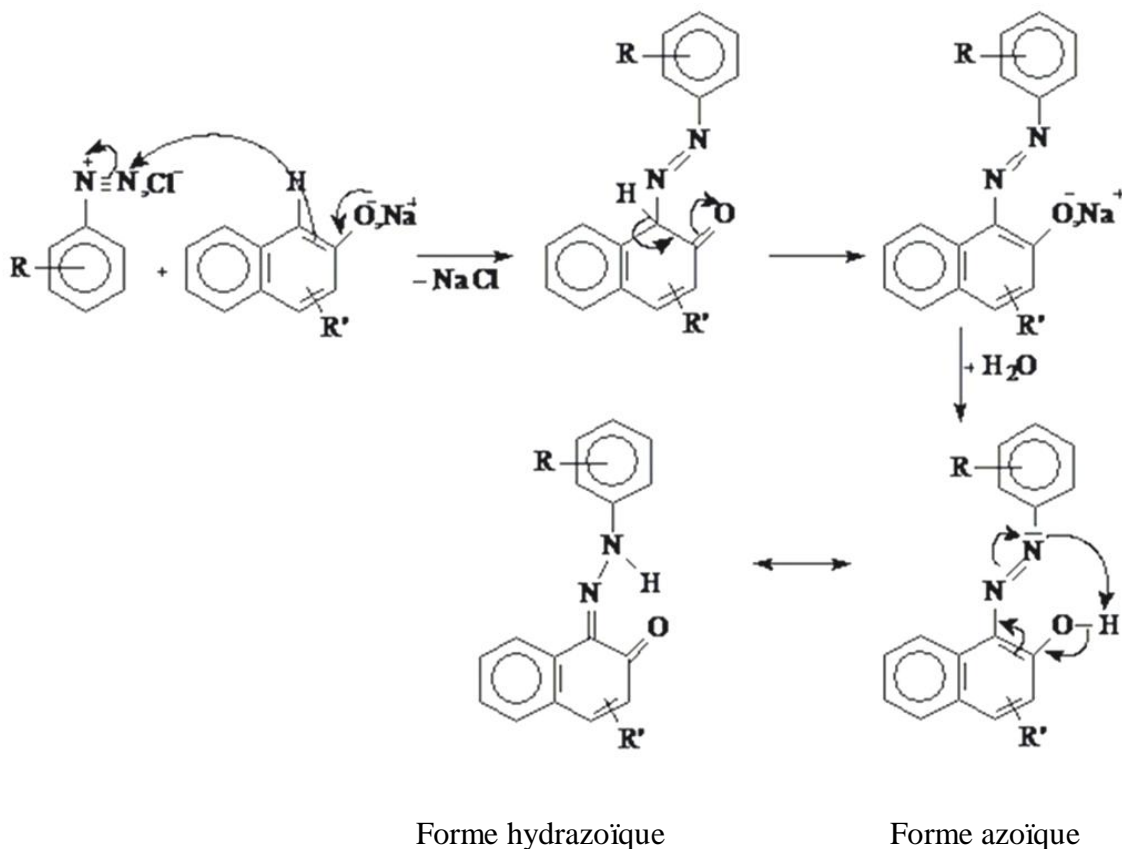


En effet l'anion obtenu donne par résonance, naissance à des hybrides réactifs en créant sur le cycle aromatique des centres nucléophiles plus actifs en position ortho.



La copulation a été réalisée sur le β -Naphтол.

Le schéma réactionnel général de synthèse est :



II.3. Produits préparés.

Une série de composés azoïques a été synthétisée en utilisant comme substrats des matières premières commerciales sans purification ultérieure et comme générateur de diazonium l'aniline préalablement distillé [19].

- **Protocole expérimental utilisé**

L'expérience a été réalisée sous hotte.

Dans une solution de 6 ml d'acide chlorhydrique HCl et 6 ml d'eau distillée portée à une température comprise entre 0 et 5°C, on dissout 0,02 mole d'une amine aromatique primaire. Le mélange réactionnel est placé dans un bécher, renfermant un barreau magnétique pour permettre l'agitation. On ajoute 0,0214 mole de nitrite de sodium [NaNO₂ (M = 69 g/mole)] préalablement dissout dans 8 ml d'eau glacée. Une agitation modérée pendant 30 minutes permet la formation du sel de diazonium.

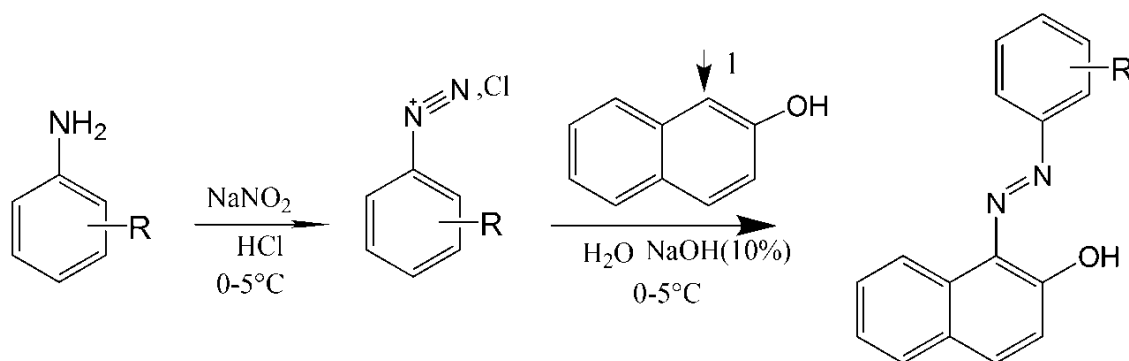
On ajoute cette solution goutte à goutte à une solution de 0,02 mole du β-naphtol M = 144.18 g/mol dissout dans 16 ml d'hydroxyde de sodium (10 %) (NaOH) et 100 ml d'eau distillée, en maintenant la même température et l'agitation pendant une heure.

Le changement de la couleur est le premier indicateur que notre sel de diazonium s'est transformé par fixation sur le copulant en colorant azoïque.

La fin de la réaction est repérée par la persistance non évolutive de la couleur du produit formé. Le produit obtenu est filtré sous vide et lavé avec l'eau glacée puis laissé sécher à l'air libre pendant une nuit ou plus.

Il est ensuite recristallisé.

Tous nos ligands azoïques ont été synthétisés par la réaction classique de diazotation d'un dérivé d'aniline suivie d'une copulation sur le β-Naphtol, selon le schéma réactionnel suivant :



Les différents composés synthétisés sont rassemblés dans le tableau suivant :

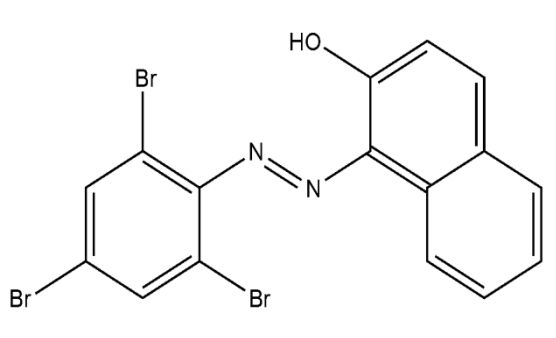
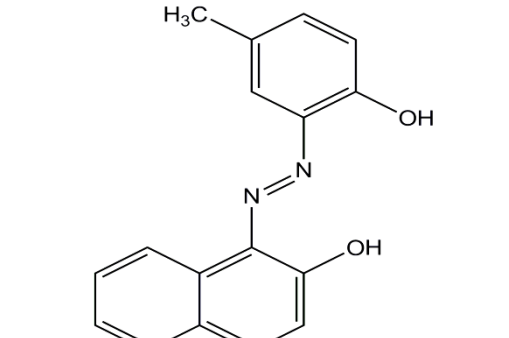
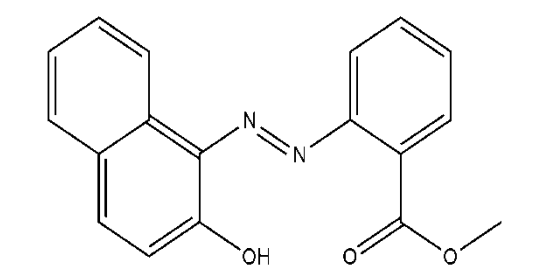
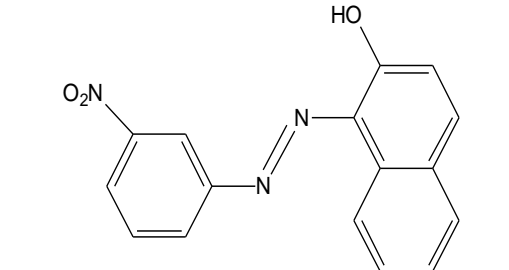
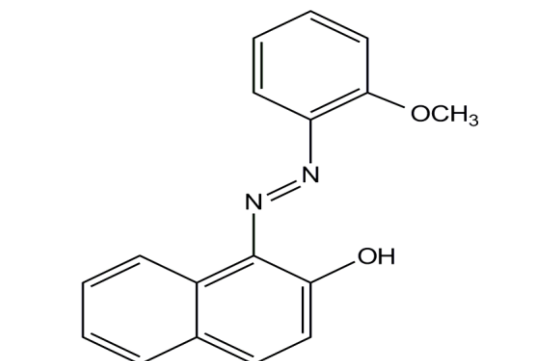
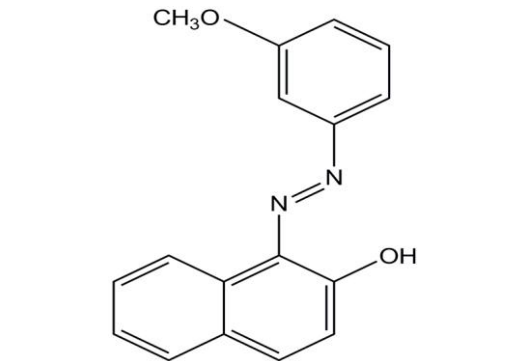
 <p>(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl) naphthalen-2-ol Azo 1</p>	 <p>(E)-1-((2-hydroxy-5-methylphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol Azo 2</p>
 <p>(E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate Azo 3</p>	 <p>(E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol Azo 4</p>
 <p>(E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol Azo 5</p>	 <p>(E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol Azo 6</p>

Tableau II .1 Ligands azoïques synthétisés.

II.4. Analyse spectroscopiques.

1. Analyse et interprétation des spectres des composés préparés

- **Analyse infrarouge**

La spectroscopie IR a été utilisée pour identifier les groupements fonctionnels, ainsi que certaines bandes caractéristiques ^[20].

Les spectres IR des colorants synthétisés présentent des bandes de vibration du groupe (C=O) se situent entre 1600 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹, avec une bande large généralement observée entre 3200 cm⁻¹ et 3400 cm⁻¹ caractéristique de la vibration de la fonction (O-H), l'existence répétée de ces deux bandes dans tous les colorants synthétisés permettent d'affirmer que ces colorants sont globalement formés de deux formes tautomères en équilibre :



La bande de vibration du groupement (C=N) est située autour de 1550 cm⁻¹, pour les bandes de vibration aromatique, le groupement (C=C) donne une bande vers 1600 cm⁻¹ et (C-C) présente un bande entre 1475 cm⁻¹ et 1500 cm⁻¹, la bande de vibration des H aromatiques est observée vers 3050 cm⁻¹.

On peut distinguer une bande de vibration entre 3300 cm⁻¹ et 3500 cm⁻¹, cette bande caractérise la vibration du groupement (N-H).

Le composé qui contient l'atome de brome donne une bande de vibration autour de 739 cm⁻¹ correspond au groupement (C-Br), le spectre du composé Azo 4 montre une bande de vibration vers 1543 cm⁻¹ correspond au groupement (C-NO₂).

Tableau II. 2.

Bandes IR caractéristiques des principaux groupements fonctionnels des ligands azoïques synthétisés (ν en cm⁻¹).

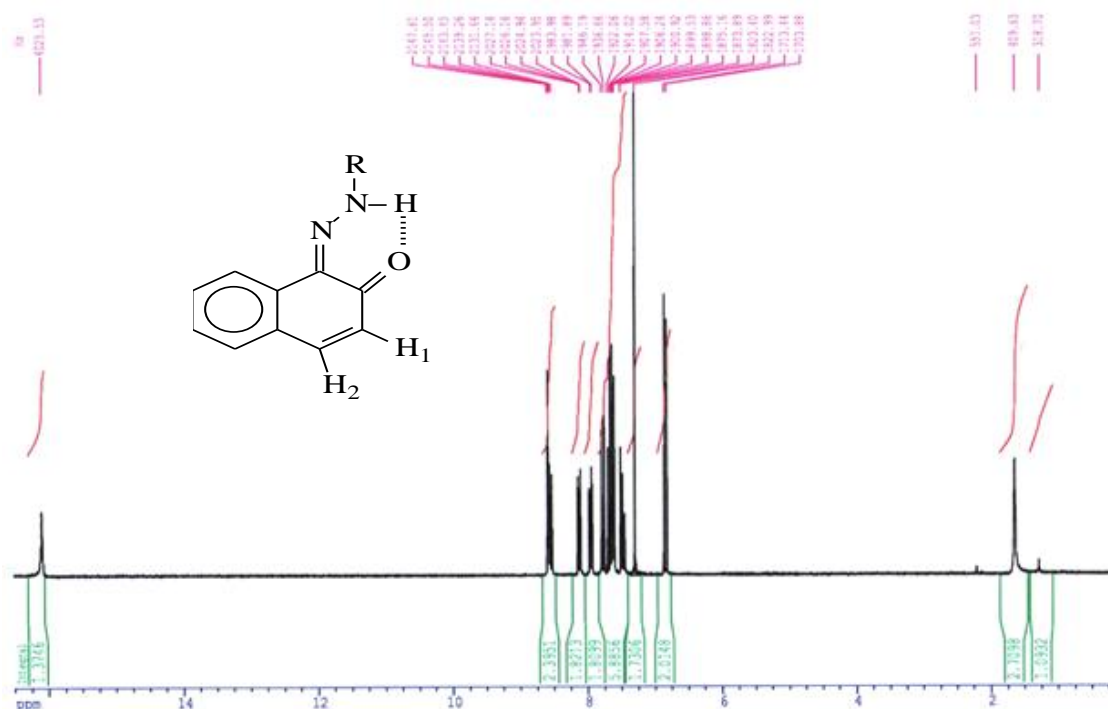
	C=O	C=C	C-C	C-H	N-H	C=N	C-NO ₂	O-CH ₃
Azo 1	1612	1598	1474	3072	3411	1559	/	/
Azo 2	1613	1600	1499	3038	3454	1545	/	/
Azo 3	1617	1591	1483	3052	3307	1551	/	2853
Azo 4	1637	1613	1460	3049	3432	1574	1543	/
Azo 5	1613	1600	1467	3038	3374	1545	/	2841
Azo 6	1600	1598	1491	3058	3470	1558	/	2838

• **Analyse RMN**

RMN ¹H

Les différents spectres R.M.N ¹H des composés synthétisés montrent la présence d'un singulet autour de 15 et 16 ppm correspondant au proton (Ar-OH) ; liaison H intramoléculaire (N-H...O) [21-24] et deux doublet l'un apparaît vers 7.9 ppm

correspondant au proton H₂ et l'autre vers 8.1 ppm pour le proton H₁, avec une constante de couplage J = 9.5 Hz. Ainsi qu'un multiplet autour de 7 ppm correspondant aux protons aromatiques.



On peut aussi identifier un singulet situé autour de 3.95 ppm correspond aux protons de groupement (O-CH₃) pour les composés Azo 3, Azo 5 et Azo 6.

Tableau II. 3.
Principaux signaux en RMN ¹H caractéristiques des colorants synthétisés.

composés	δ (ppm) – J (Hz)				
	O-H	Ar	H ₁	H ₂	O-CH ₃
Azo 1	15.50	7.45 – 8.60	7.65 (J=8.48)	7.00 (J=8.48)	/
Azo 2	15.00	7.00 – 8.50	7.40 (J=9.21)	6.80 (J=9.21)	/
Azo 3	/	6.00 - 7.25	7.18 (J=9.40)	7.10 (J=9.40)	2.90
Azo 4	16.08	7.25 - 7.80	8.10 (J=9.56)	7.90 (J=9.56)	/
Azo 5	/	6.80 - 8.50	8.50 (J=9.48)	8.10 (J=9.48)	4.00
Azo 6	16.20	6.80 – 8.60	8.60 (J=9.7)	7.80 (J=9.7)	3.95

- **RMN ¹³C**

En RMN ¹³C, les spectres des composés azoïques synthétisés donnent des pics correspondants aux carbones des groupements fonctionnels suivants :

C=O autour de 172 ppm.

C=N autour de 112 ppm.

C-N autour de 142 ppm.

C-Ar autour de 125 ppm.

Sur les spectres des composés Azo 3, Azo 5 et Azo 6 on observe un pic à 56.08 ppm caractérise le carbone du groupement (O-CH₃) et un autre à 156.29 ppm correspond au carbone du groupement carbonyle (C=O).

On distingue également un pic autour 120.06 ppm correspondant au carbone du groupement (C-Br), pour le composé Azo 1.

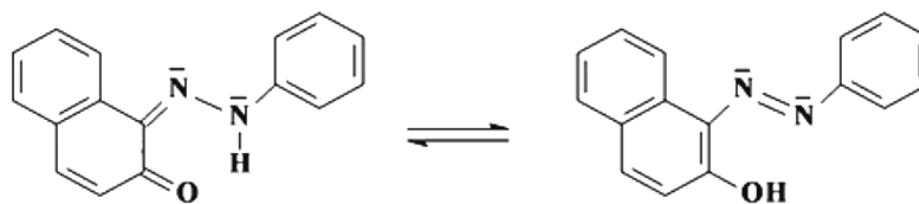
Tableau II. 4.

δ en ppm des différents pics caractéristiques en RMN ¹³C correspondants aux colorants synthétisés

Composés	δ (ppm)				
	C=O	C=N	C-N	Ar	O-CH ₃
Azo 1	169.8	109.80	141.20	122.04 - 136.50	/
Azo 2	159.2	110.01	145.00	119.15 - 137.59	/
Azo 3	179.04	108.89	143.22	122.30 - 135.02	56.08
Azo 4	175.02	112.03	145.10	121.08 - 134.06	/
Azo 5	178.8	110.80	141.20	122.04 - 134.60	56.08
Azo 6	179.02	112.91	140.06	122.34 - 135.50	56.08

Remarque:

L'existence répétée des pics correspondant aux fonctions (C-N) et (C=N) dans tous les spectres RMN ¹³C peut affirmer l'existence de deux formes tautomères en équilibre ; la forme azoïque et la forme quinonehydrazone.

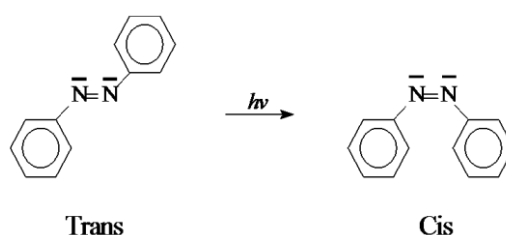


La forme quinonehydrazone

La forme azoïque

2. Structure et réactivité des azoïques

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis, l'isomère cis instable s'obtient à partir de la forme trans par photoisomérisation [25-26].



Trans

Cis

Dans l'isomère trans, la forme de la molécule est très dépliée, tandis que dans l'isomère cis elle est bien repliée sur elle-même. Il en résulte que l'intensité d'absorption électronique, qui est très sensible aux dimensions du système conjugué, varie considérablement quand on passe d'une forme à l'autre.

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

	λ_{\max}	ϵ
Trans azobenzène	319	22000
Cis azobenzène	280	5260

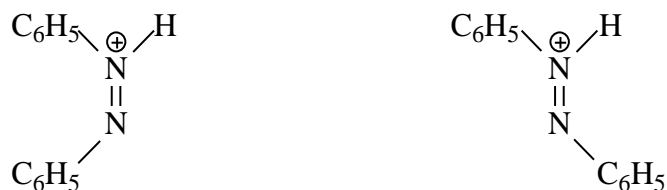
L'introduction d'un groupe hydroxy en position ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique :



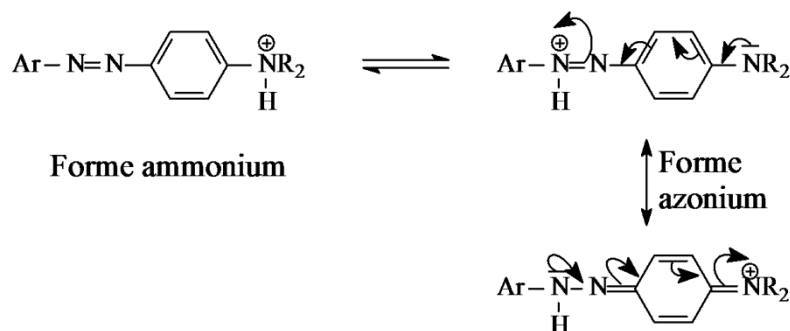
Azophénol

Quinonehydrazone

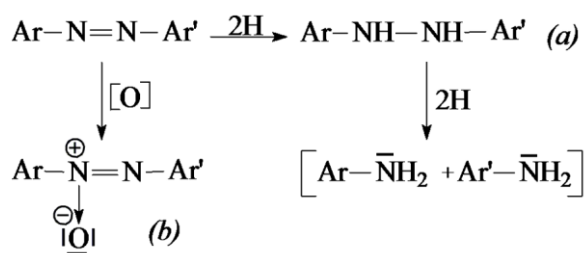
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



Dans les mêmes conditions, la protonation des amino-azobenzènes donne lieu, dans la plupart des cas, à une tautomérie ammonium-azonium, ce dernier étant stabilisé par résonance.



Parmi les réactions d'addition sur la double liaison N=N, on peut signaler d'une part l'hydrogénation conduisant à l'hydrazobenzène (a) et d'autre part, l'oxydation par l'eau oxygénée et les peracides donnant naissance aux composés azoxyques correspondants (b) :



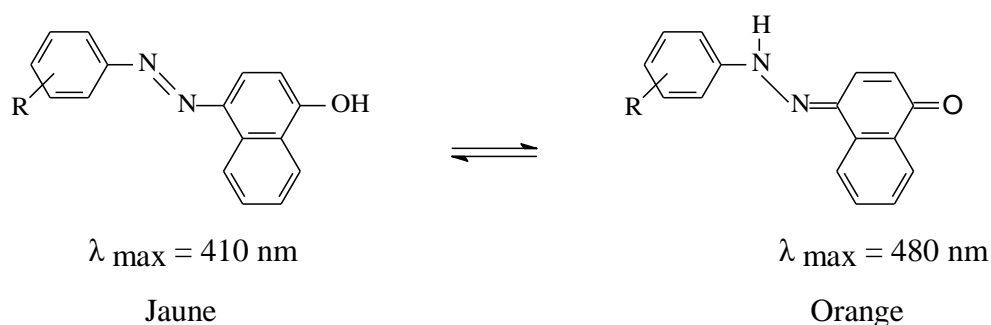
Les caractéristiques spectroscopiques dans l'infrarouge dues à la liaison -N=N- ne sont pas établies avec certitude notamment dans le cas où des groupes C=N sont aussi présents. La fréquence de vibration de la liaison N=N se situe dans quelques composés azoïques entre 1630-1575 cm⁻¹ mais elle est souvent absente dans d'autres cas comme ceux des dérivés azoïques symétriques.

II.5. Principales propriétés.

Tautomérie:

Les colorants azoïques peuvent théoriquement présenter le phénomène de tautomérie de type : - azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; - azo/imino pour les colorants aminoazo ; - azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques [27].

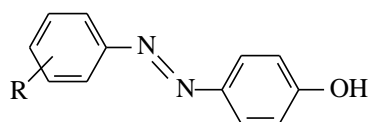
La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et ses collaborateurs [28]. L'étude a été réalisée sur un colorant orange obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphthoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R = H et l'hydrazone avec R = H. On a alors supposé à juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie :



Cette découverte a incité les chercheurs à s'investir dans l'étude des phénomènes de tautomérie : azo/hydrazone ; un phénomène qui non seulement est intéressant mais aussi présentant une extrême importance pour les colorants azoïques commerciaux parce que les tautomères développent différentes couleurs, différentes propriétés (par exemple, solidité à la lumière), différents profils toxicologique et une puissance tinctoriale variable.

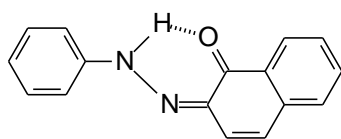
Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux doivent exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone.

Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences de proportions de tautomères d'azo et d'hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors les colorants d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux [29].

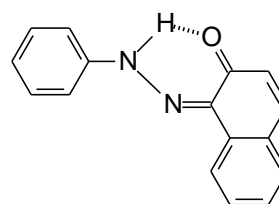


Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

Les isomères du 2-phénylazo-1-naphtol (a) et du 1-phénylazo-2-naphtol (b) existent préférentiellement sous la forme hydrazone comme le montre leurs spectres UV. Avec une valeur de λ_{\max} de 500 nm pour chacune des formes.



(a)



(b)

II.6. Spectroscopie UV-Visible :

On sait depuis longtemps que certains groupes d'une molécule donnent naissance à des bandes d'absorption dans des régions données du spectre électromagnétique plus ou moins indépendantes du reste de la molécule ^[30-31].

Plusieurs groupements chromophores d'une molécule peuvent, s'ils sont isolés, se comporter de façon indépendante ; autrement dit, les électrons impliqués par les transitions sont localisés sur chaque groupement.

La bande d'absorption se déplace progressivement vers les grandes longueurs d'onde pour les grosses molécules présentant une conjugaison accentuée.

Il s'ensuit que les électrons π mise en jeu dans les transitions concernent la molécule tout entière. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de conjugaison ou de résonance, s'explique par le fait que les électrons non localisés sont bien plus éloignés des noyaux atomiques et sont plus faiblement liés dans les grosses molécules; les niveau d'énergie sont de ce fait plus rapprochés et les bandes spectrales se situent à des longueurs d'onde plus grandes ^[32].

1. Loi de l'absorption.

Les lois de l'absorption ont d'abord été formulées vers 1730 par Lambert puis Bouguer et sont ensuite étendues aux solutions de concentrations variables par Beer aux environs de 1850. Nous allons dans ce qui suit discuter la loi de *Beer-Lambert* ^[33].

Soit t la fraction de l'intensité d'une radiation monochromatique transmise à travers un milieu homogène absorbant d'épaisseur l et de concentration c . la loi de *Beer* peut s'écrire :

$$D = \log_{10}(1/t) = \varepsilon c l \quad \text{ou} \quad t = I/I_0$$

La fonction D , appelée capacité d'absorption ou densité optique, présente un intérêt évident puisqu'elle est liée directement à l'épaisseur (l) et à la concentration (c).

On l'appelle coefficient d'extinction moléculaire ou molaire, ou encore capacité d'absorption molaire (ε ou ε_{mol}) lorsque les concentrations et épaisseur sont exprimées respectivement en *mole/l* et *cm*. Sa valeur varie avec la longueur d'onde de la lumière utilisée.

t : transmittance.

I_0 : intensité incidente.

I : intensité transmise.

l : épaisseur du porte échantillon (cellule)

Dans le cas d'un mélange comprenant plusieurs substances absorbantes, la loi de *Beer Lambert* devient additive soit :

$$D = \varepsilon_1 c_1 l_1 + \varepsilon_2 c_2 l_2 + \dots$$

2. Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).

3. Applications

- **Application qualitative :**

-Les spectres UV fournissent généralement moins de renseignements sur la structure moléculaire de composés comparés aux spectres RMN ou IR.

-Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce à des règles empiriques et à la comparaison avec des spectres-références.

- **Application quantitative :**

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

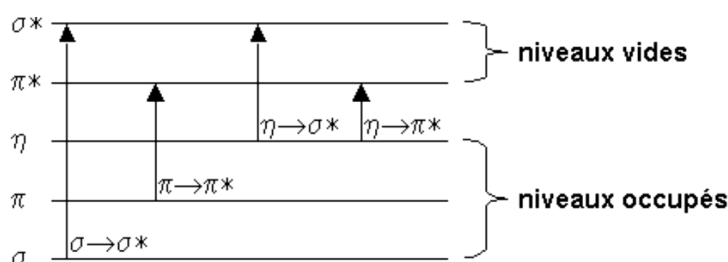
- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique
- Dosage du benzène dans le cyclohexane.

- **Autres applications**

D'autres applications sont connues pour le contrôle de qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires...

4. Les différents types de transitions et chromophores

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n :



L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N...$). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

II .7. Spectroscopie UV-Visible :

Une série de solutions 10^{-5} M des composés [Azo 1, Azo 2, Azo 3, Azo 4, Azo 5, Azo 6] sont préparées à température ambiante ($25^\circ C$), dans une solution de CH_2Cl_2 .

Les intervalles d'absorptions caractéristiques des deux formes tautomères en équilibre, donnés par la littérature, se situent respectivement dans les zones U.V-Visible suivantes ^[34] :

Forme	Zone de λ_{\max}
Azo	350 – 450 nm
Quinonehydrazone	470 – 500 nm

Ces zones de λ_{\max} sont utilisées comme repères analytiques pour l'identification des bandes d'absorption des deux principales entités en équilibre.

On constate que pour l'ensemble des composés azoïque considérés à l'exception du composé Azo1, la forme quinonehydrazone est toujours majoritaire par rapport à la forme azo correspondante. En effet, cette constatation est justifiée par le fait que cette forme est thermodynamiquement plus favorable par suite de l'étendue de la conjugaison et de la chélation par liaison hydrogène conduisant à une structure cyclique à six chaînons décompressée de stabilité plus grande.

Les spectres UV-Visible ont été effectués en solution de CH_2Cl_2 , ils montrent pour tous les ligands deux bandes d'absorptions vers 300 nm appartenant à la forme trans azobenzène et l'autre vers 470 nm correspond à la forme quinonehydrazone qui est toujours majoritaire par rapport à la forme azo, le spectre du composé Azo 1 montre une bande vers 446 nm attribuée à la forme azoïque sous laquelle se présente ce dernier à cause de l'encombrement stérique dans sa structure.

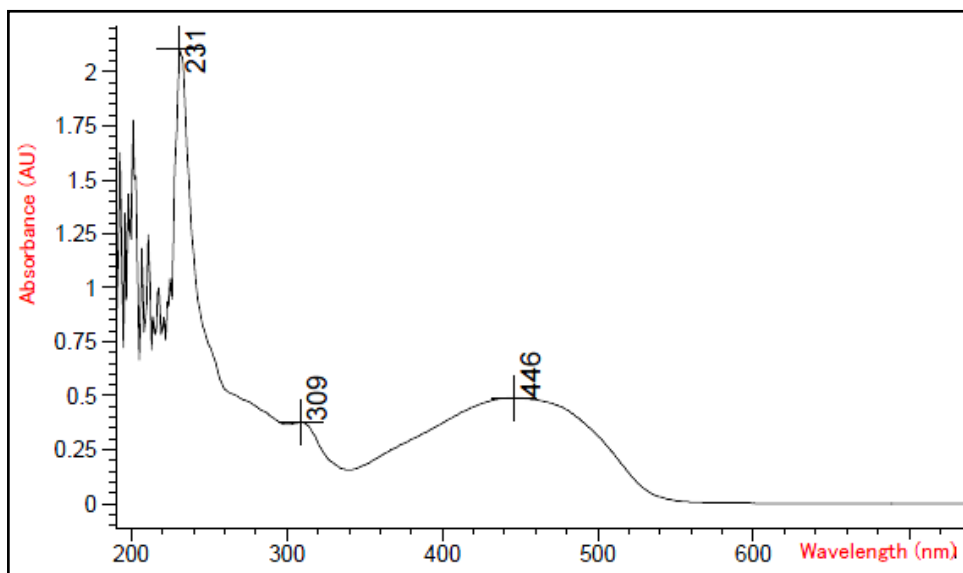


Figure II. 1 : Spectre UV-Visible du composé $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$ (Azo 1).

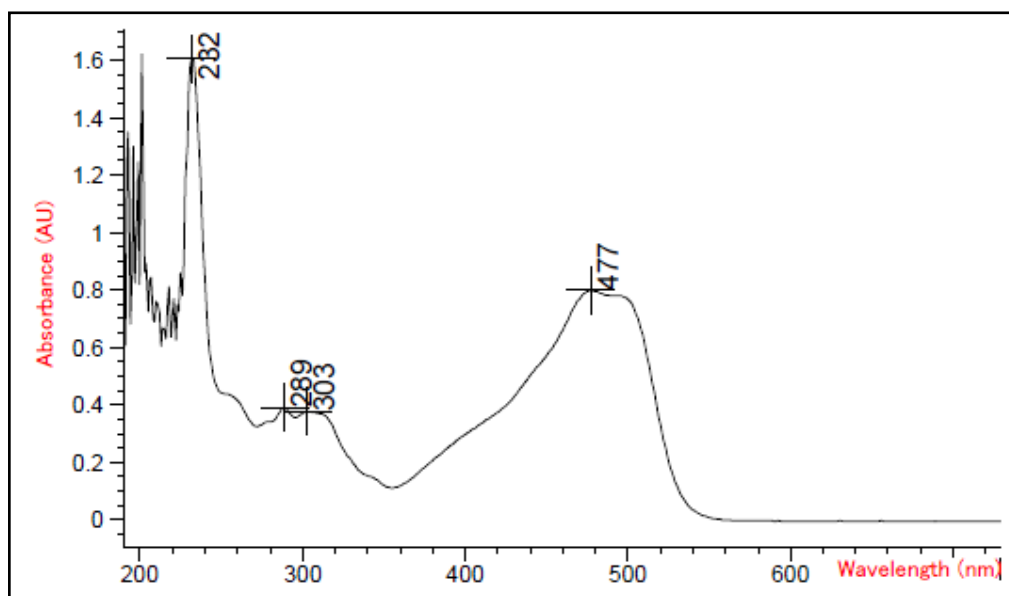


Figure II. 3 : Spectre UV-Visible du composé $C_{18}H_{14}N_2O_3$ (Azo 3).

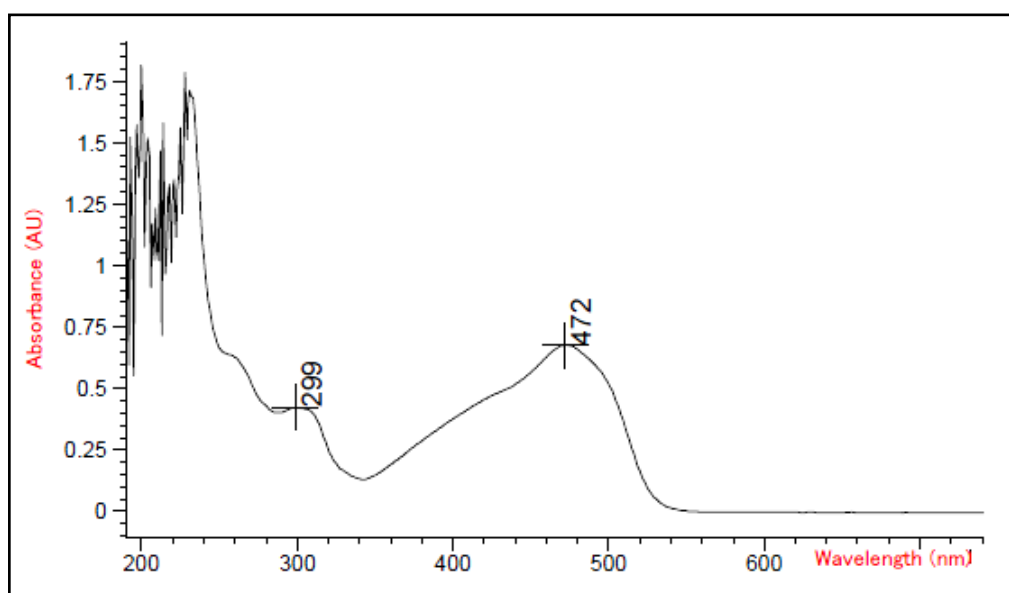
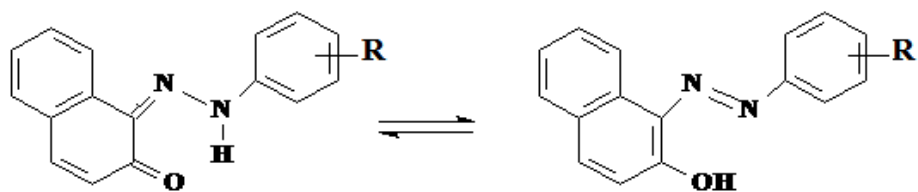


Figure II. 2 : Spectre UV-Visible du composé $C_{16}H_{11}N_3O_3$ (Azo 4).

On constate que la forme quinonehydrazone est favorisée par rapport à la forme azo dans les solvants apolaires. La polarité du solvant reste un facteur d'influence déterminant de l'équilibre :

On peut ainsi conclure que les spectres UV-Visible fournissent peu d'information sur la structure des composés, mais donne une indication sur l'équilibre Azo-quinonehydrazone.

La forme quinonehydrazone est influencée par la nature du solvant et la nature structurale du groupement R.



On peut distinguer que ces deux composés $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (Azo 5) et $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (Azo 6) qui sont isomères de position donnent presque les mêmes valeurs des bandes d'absorptions sur le spectre UV-Vis.

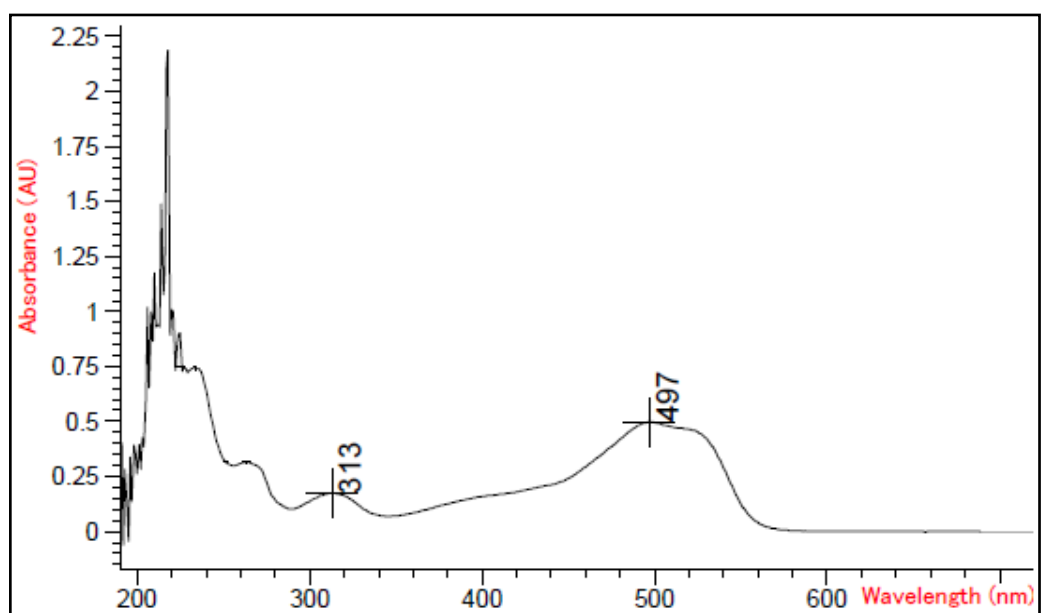


Figure II. 4: Spectre UV-Visible du composé $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (Azo 5).

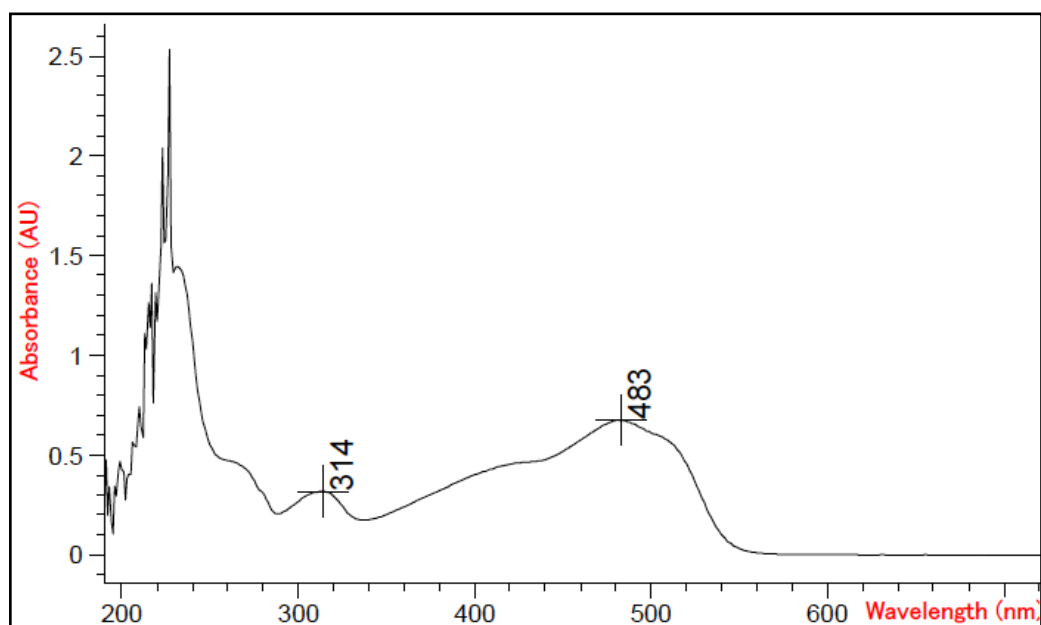


Figure II. 5: Spectre UV-Visible du composé $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (Azo 6).

II.8. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une activité de chimie permettant la détermination des éléments chimiques constituant un composé au moyen d'une analyse chimique, d'une analyse organique, d'une spectroscopie ou d'une spectrométrie d'absorption atomique entre autres. Les analyses élémentaires des composés synthétisés permettent de confirmer les structures des composés étudiés.

Référence produit : Azo 1	N%	C%	H%
Valeur mesurée moyenne	4.73	36.13	1.88
Valeur théorique calculée	5.87	39.63	1.87

(Tableau II. 5) : Analyse élémentaire du composé [$C_{16}H_9Br_3N_2O$]

Référence produit : Azo 2	N%	C%	H%
Valeur mesurée moyenne	9.44	73.71	5.08
Valeur théorique calculée	10.07	73.37	5.07

(Tableau II. 6) : Analyse élémentaire du composé [$C_{17}H_{14}N_2O_2$]

Référence produit : Azo 3	N%	C%	H%
Valeur mesurée moyenne	8.92	68.12	4.64
Valeur théorique calculée	9.15	70.58	4.61

(Tableau II. 7) : Analyse élémentaire du composé [$C_{18}H_{14}N_2O_3$]

Référence produit : Azo 4	N%	C%	H%
Valeur mesurée moyenne	13.56	58.45	3.40
Valeur théorique calculée	14.33	65.53	3.78

(Tableau II. 8) : Analyse élémentaire du composé [$C_{16}H_{11}N_3O_3$]

Référence produit : Azo 5	N%	C%	H%
Valeur mesurée moyenne	10.31	72.27	5.07
Valeur théorique calculée	10.07	73.37	5.07

(Tableau II. 9) : Analyse élémentaire du composé [$C_{17}H_{14}N_2O_2$]

Référence produit : Azo 6	N%	C%	H%
Valeur mesurée moyenne	10.29	72.52	5.06
Valeur théorique attendue	10.07	73.37	5.07

(Tableau II. 10) : Analyse élémentaire du composé [$C_{17}H_{14}N_2O_2$]

II.9. Etude cristallographique du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol :

Après une caractérisation préliminaire du produit synthétisé par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), (RMN ^{13}C) et l'analyse infrarouge IR, des cristaux ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel au laboratoire UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France).

La première étape de l'enregistrement des données de diffraction consiste à sélectionner un bon cristal, d'une taille convenable et possédant une morphologie la plus isotrope possible. Des cristaux sous forme de prisme rouge ont été choisis pour l'étude par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$ cristallise dans groupe d'espace $P 2_12_12_1$ du système orthorhombique, avec un volume de $1538.8(7) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 3.9904(11) \text{ \AA}, b = 15.689(4) \text{ \AA}, c = 24.580(7) \text{ \AA}.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été mesurés avec un diffractomètre Kappa CCD en utilisant un cristal de dimensions $(0.03 \times 0.02 \times 0.02) \text{ mm}^3$, dans un domaine angulaire θ allant de 3.1° à 28.6° . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le Tableau II.11.

Tableau II.11 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques	
Formule chimique	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$
Masse molaire (g/mole)	273.29
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P 2_12_12_1$
a (\AA)	3.9904(11)
b (\AA)	15.689(4)
c (\AA)	24.580(7)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	90
γ ($^\circ$)	90
V (\AA^3)	1538.8 (7)
Z	4

d cal (g/cm ³)	2.093
Radiation	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	928
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.09
Température (K)	293(2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.0 3 x 0.02 x 0.02
Forme	prisme
Couleur	rouge
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en θ (°)	3.1° - 28.6°
Limites h, k, l	-5: 5 ; -20: 20 ; -32: 32
Réflexions mesurées	13143
Réflexions indépendantes	3841
Réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	2910
Affinement: Affinement en F ²	
R	0.034
Rw	0.066
GOF	0.96
Nombre de paramètres	199

2. Résolution et affinement de la structure

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX ^[35], les premières solutions ont été proposées par le programme SIR92 ^[36]. L'affinement final de la structure à l'aide du programme SHELXL97 ^[37] a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : R = 0.034 et Rw = 0.066 avec une estimée de la variance : GOF=0.96.

Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93 Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep ^[38], Mercury ^[39] et Diamond ^[40], POV-Ray inclus dans le Platon ^[41].

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe II).

Les 3841 réflexions indépendantes parmi les 13143 enregistrées dans le domaine ($h : -5 \rightarrow 5 / k : -20 \rightarrow 20 / l : -32 \rightarrow 32$) est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 2910 réflexions les plus intenses répondant au critère $I \geq 2\sigma(I)$ pour la résolution et l'affinement de la structure (dont l'intensité est supérieure ou égale à $I \geq 2\sigma(I)$).

3. Description de la structure et discussion :

a. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé synthétisé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-ol (Figure II.6) est représentée sous sa forme azoïque.

Le groupe azo adopte une configuration E et la molécule a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal.

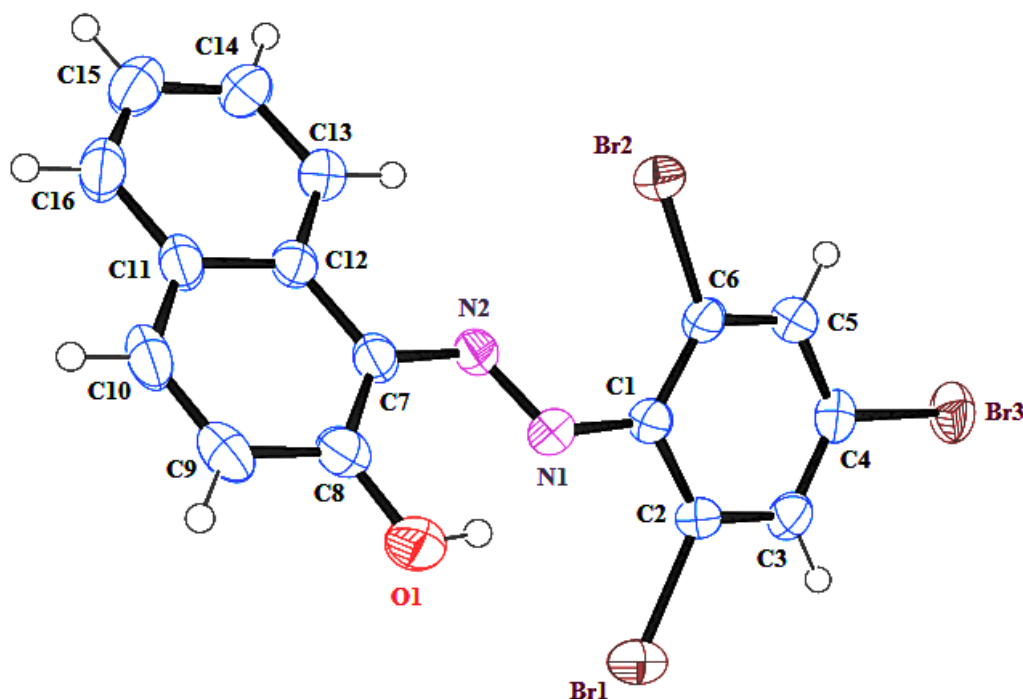


Figure II. 6: Unité asymétrique du composé Azo 1.

Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique et deux cycles aromatiques du noyau β -naphthol liés entre eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote. L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène a une valeur de 33.80° . Cette déviation implique la non planéité de la molécule ^[42,43] (Figure II. 7).

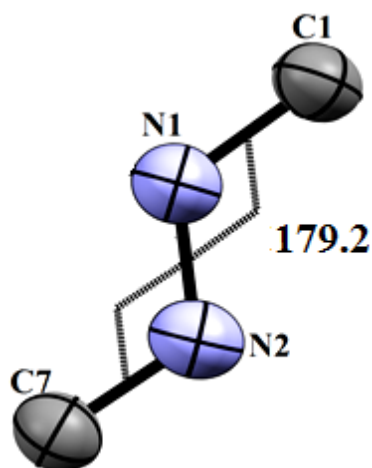


Figure II. 7 : La configuration E du composé

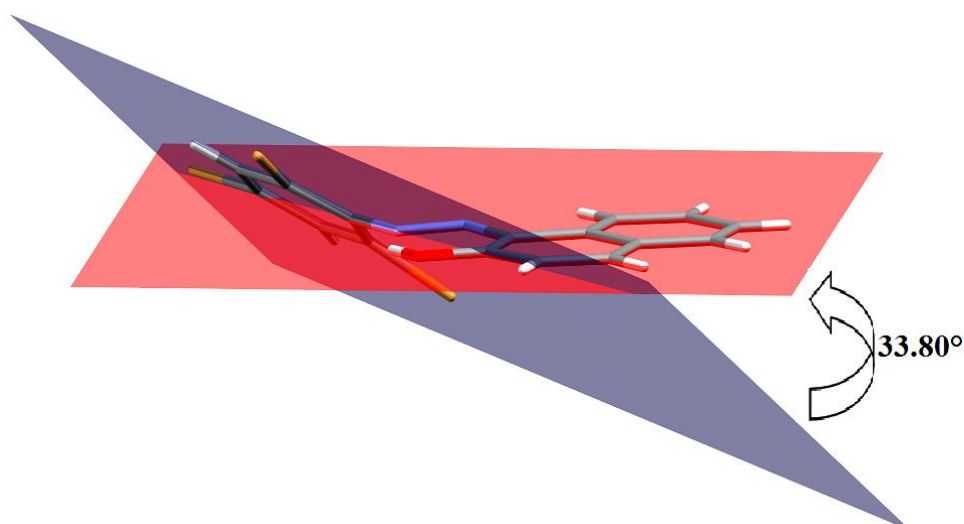


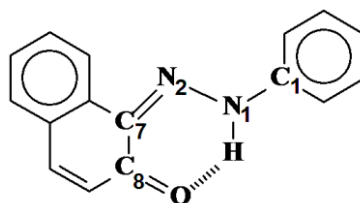
Figure II. 8 : Angle entre les cycles.

b. Discussion :

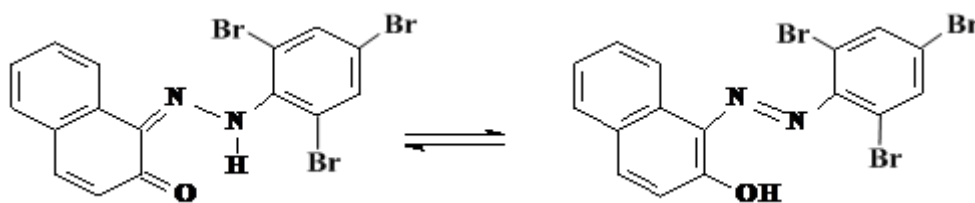
La molécule est constituée d'un cycle benzénique et deux cycles aromatiques du noyau β -naphtol liés chacun à un atome d'azote du chromophore N=N. L'atome d'azote du groupement nitrile se fixe en position α par rapport à ce groupement.

Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varient entre 1.406 Å et 1.389 Å autour d'une valeur moyenne de 1.397 Å. Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de 120.2°. Ils correspondent bien à ce qui a été constaté dans la littérature ^[44- 50].

Pour le premier cycle du noyau β -naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C qui sont : [C(7)-C(8), C(8)-C(9), C(10)-C(11), C(12)-C(7)] avec une longueur de valeur moyenne de 1.440 Å .



Ces distances caractérisent la forme quinonehydrazone qui laisse en effet apparaître des liaisons « σ » C-C intervenant conjuguées avec le cycle de β -naphtol en créant une résonance qui permet l'équilibre avec la forme azoïque comme le montre le schéma suivant :



Forme quinonehydrazone

Forme azoïque

La distance N(2)-C(7) [1.369 (5) Å] correspondant à une simple liaison est plus petite que la valeur d'une simple liaison, la distances N(1)-N(2) [1.292(4)Å] correspond à une double liaison est un peu plus grande que la valeur de distance d'une double liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples. Pour la liaison N(1)-C(1) [1.414 (5) Å] qui correspond à une simple liaison, elle est légèrement plus courte qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique. La structure de la molécule $C_{16}H_9Br_3N_2O$ se présente sous la forme azoïque et pas la forme quinonehydrazone qui constitue le tautomère thermodynamiquement favorisé. Cela est dû à l'encombrement stérique dans sa structure. L'angle de torsion C1-N1-N2-C7 dans la molécule à une valeur de 179.2 (3)°, ce qui confirme la configuration E de l'atome du carbone C par rapport à l'atome de l'hydrazine N ^[51].

4. Enchaînement et réseau de liaisons hydrogène

Dans le cristal du composé Azo 1, chacune des molécules a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O. La longueur de cette interaction apparaît dans le Tableau II.12.

$D-H\cdots A$ (Å)	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1...N1	0.8200	1.8500	2.561 (4)	144.00

Tableau II.12 : Les liaisons hydrogène (Å) :

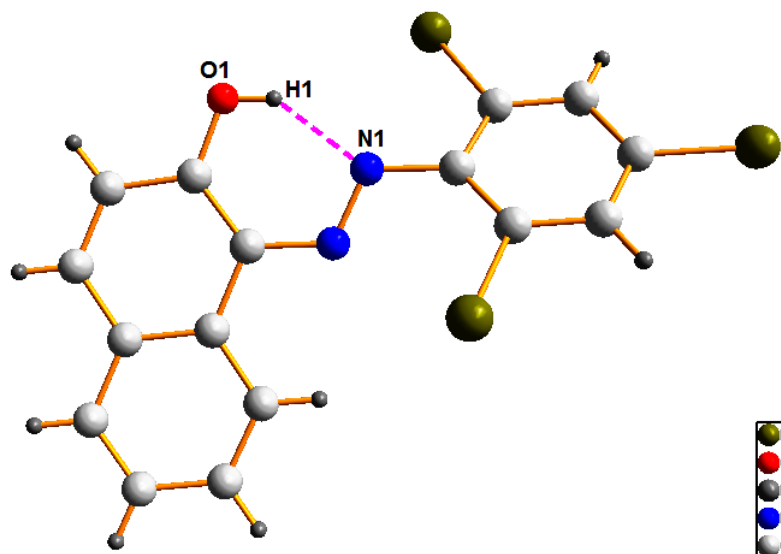


Figure II. 9: Liaison hydrogène intramoléculaire $N-H\cdots O$ dans la structure du composé $C_{16}H_9Br_3N_2O$.

L'édifice cristallin de la structure du composé (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-ol est caractérisé par un enchaînement ordonné des entités $C_{16}H_9Br_3N_2O$. L'organisation géométrique de la structure, peut être décrite par la juxtaposition des molécules $C_{16}H_9Br_3N_2O$, qui se déduisent l'une de l'autre en filament le long de l'axe a. Dans le cristal, les molécules forment des rubans propageant. Les rubans sont reliés par l'intermédiaire des interactions $\pi-\pi$ entre les cycles du benzène pour la formation d'une structure tridimensionnelle.

5. Les interactions $\pi-\pi$ dans le cristal

Dans le cristal, les molécules sont empilées en colonnes le long de l'axe a par les interactions $\pi-\pi$ entre les molécules adjacentes avec l'approche la plus étroite entre les centres de gravité des cycles aromatiques [distance Cg--Cg: 3,815 (3) Å] (Figure II.10).

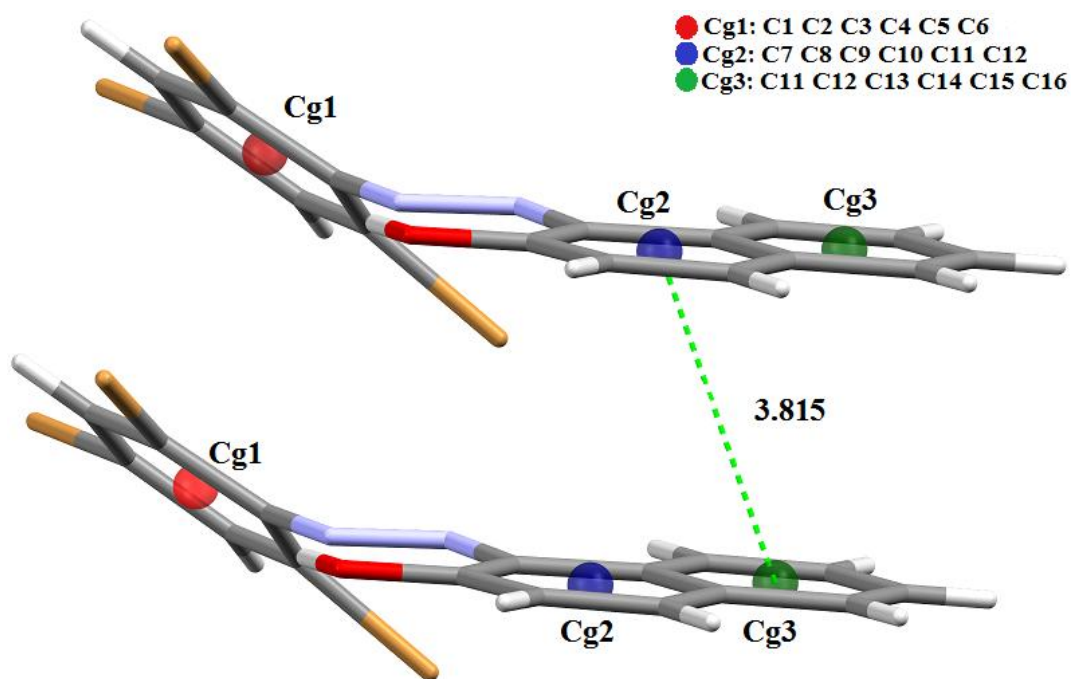


Figure II. 10 : Les interactions π - π dans le (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol; (Cg--Cg : [Å])

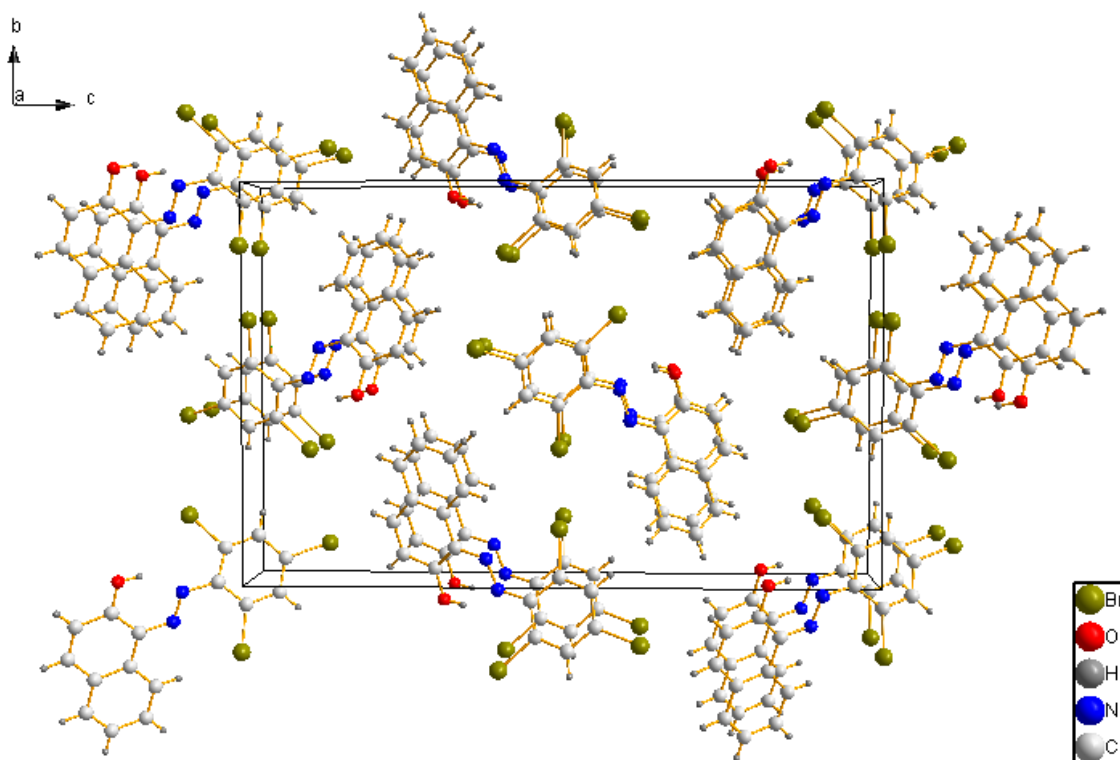


Figure II. 11: Enchainement des molécules $C_{16}H_9Br_3N_2O$ dans la maille.

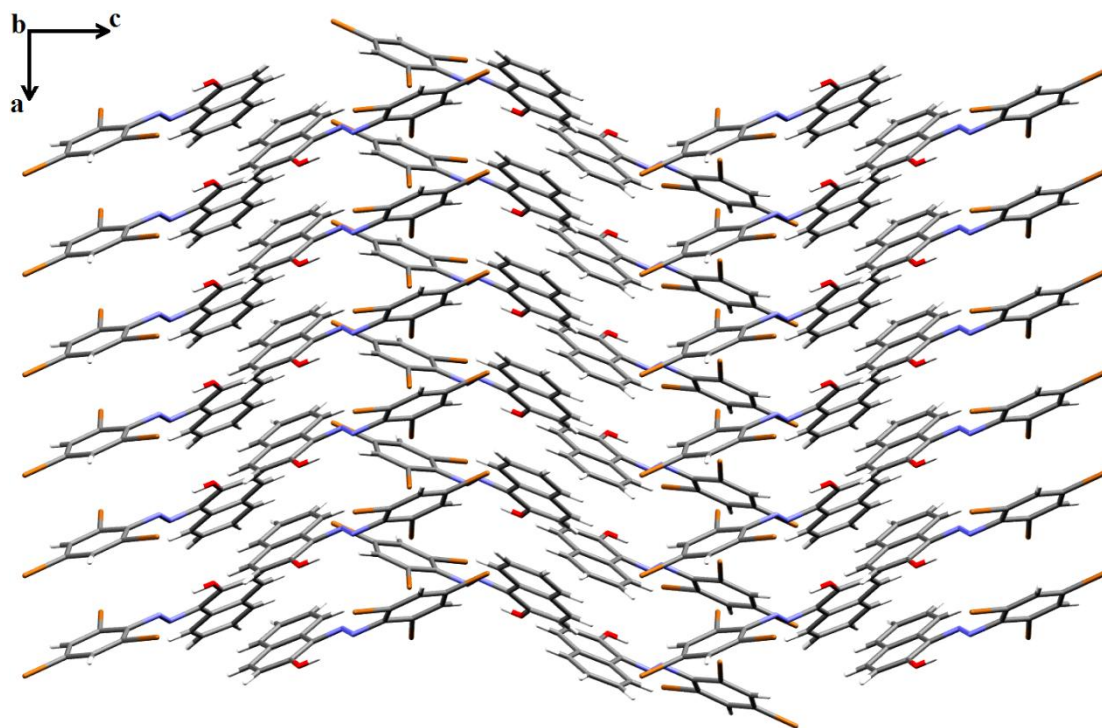


Figure II. 12: Enchainement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchainent en zigzag le long de l'axe c formant des chaînes parallèles qui se développent périodiquement le long de l'axe a (Figure II. 12).

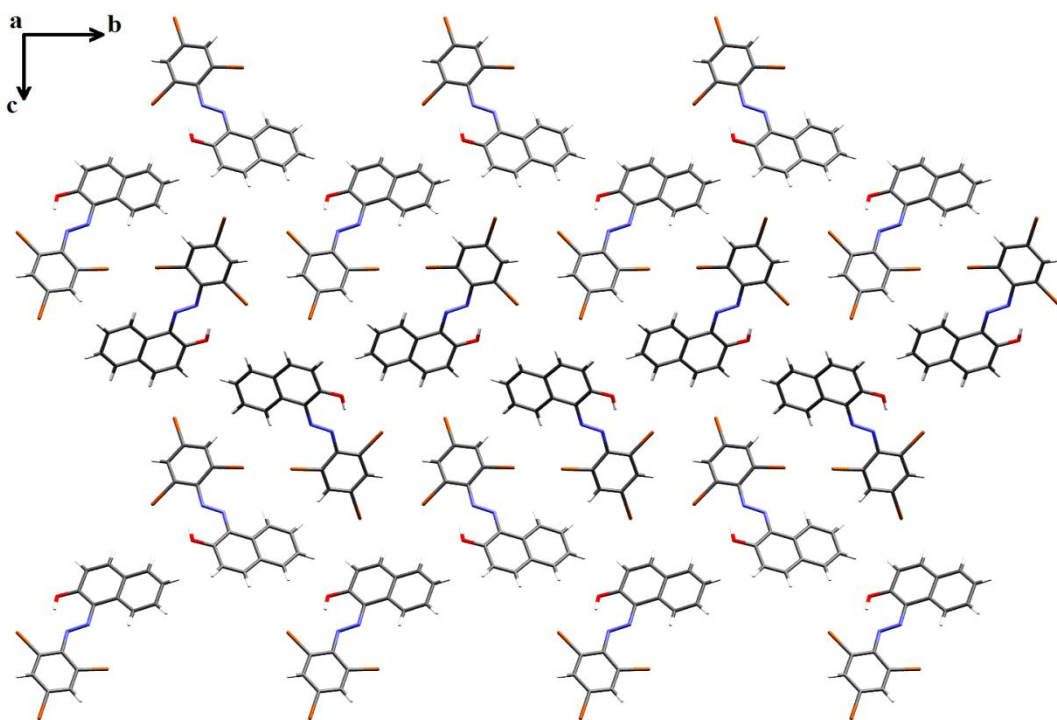


Figure II. 13 : Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchainent en zigzag le long de l'axe c formant des rubans qui se développent périodiquement en parallèle le long de l'axe b (Figure II. 13).

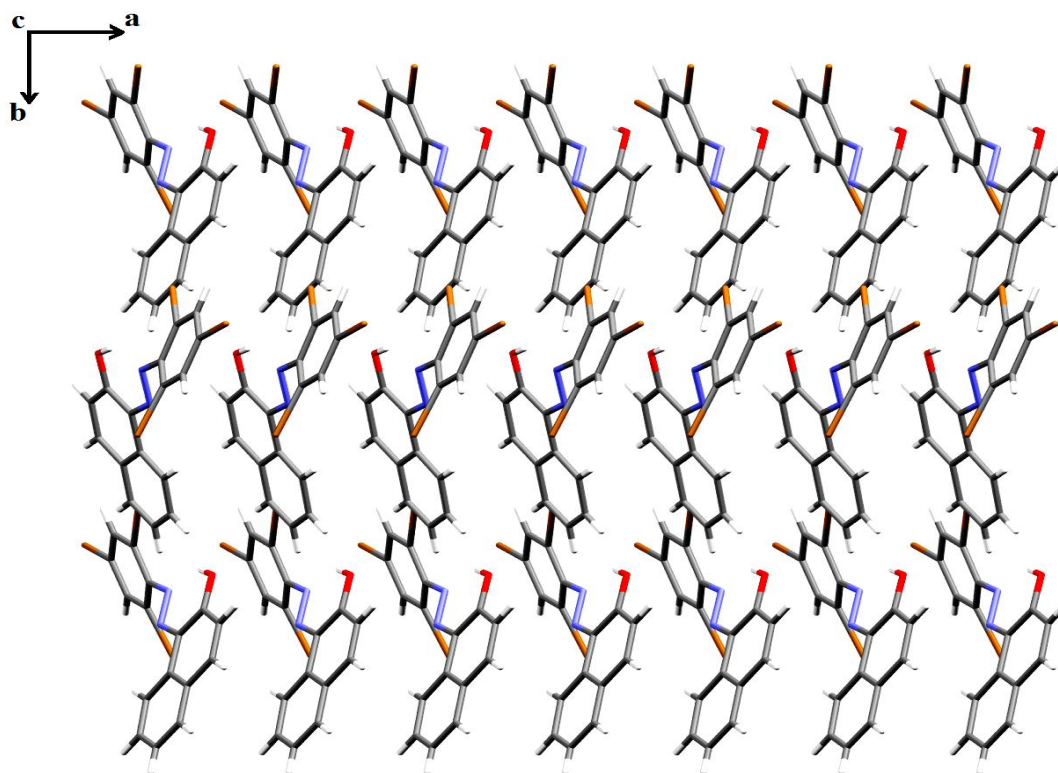


Figure II. 14: Enchainement de la structure selon le plan (a b).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a b), montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long de l'axe a et en zigzag le long de l'axe b (Figure II. 14).

II.10. Etude cristallographique du (E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

L'étude cristallographique et la détermination structurale du composé $C_{16}H_{11}N_3O_3$ a été effectuée à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel au laboratoire UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France).

Des cristaux sous forme d'aiguille orange ont été choisis pour l'étude par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $C_{16}H_{11}N_3O_3$ cristallise dans groupe d'espace $P2_12_12_1$ du système orthorhombique, avec un volume de $1359.3(2) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 6.0981(9) \text{ \AA}, b = 14.4850(2) \text{ \AA}, c = 15.3890(2) \text{ \AA}.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été mesurés avec un diffractomètre Kappa CCD en utilisant un cristal de dimensions (0.04 x 0.01 x 0.01) mm³ dans un domaine angulaire θ allant de 1.0° à 26.4°.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le Tableau II. 13.

Tableau II. 13: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₃
Masse molaire (g/mole)	293.28
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	6.0981 (9)
b (Å)	14.4850 (2)
c (Å)	15.3890 (2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	1359.3 (2)
Z	4
d cal (g/cm ³)	1.433
Radiation	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	608
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.10
Température (K)	293(2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.04 x 0.01 x 0.01
Forme	aiguille
Couleur	orange
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en θ (°)	1.0° - 26.4°
Limites h, k, l	-7: 7 ; -18: 18 ; -19: 19
Réflexions mesurées	12482
Réflexions indépendantes	2806
Réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	1342

Affinement: Affinement en F ²	
R	0.041
Rw	0.088
GOF	0.81
Nombre de paramètres	204

2. Résolution et affinement de la structure

L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : R = 0.041 et Rw = 0.088 avec une estimée de la variance : GOF= 0.81.

Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93 Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C) , puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97, mis à part l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote N1, a été placé sur une carte de Fourier différence et affiné avec contrainte de distance N-H fixée à 0.88 Å et Uiso (H)=1.2Ueq (N). Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep, Mercury et Diamond.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe I). Les 2806 réflexions indépendantes parmi les 12482 enregistrées dans le domaine (h : -7→7 / k: -18 →18 / l : -19→19) est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 1342 réflexions vérifiant la condition $I/\sigma(I) \geq 2$ pour la résolution et l'affinement de la structure.

3. Description de la structure et discussion :

a. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé synthétisé (E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl) naphthalen-2-ol (Figure. 15) est représentée sous sa forme quinonehydrazone. Le groupe azo adopte une configuration E et chacune des molécules contient une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal.

Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique est d'un cycle β-naphtol liés entre eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote.

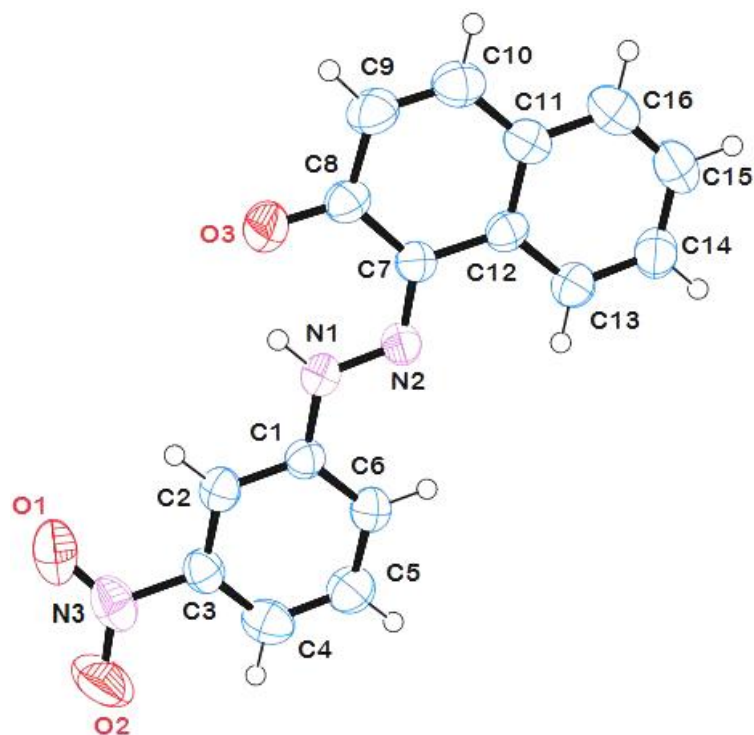


Figure II. 15 : Unité asymétrique du composé $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

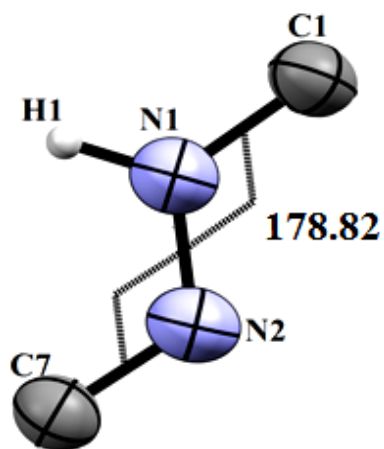


Figure II. 16 : La configuration E du composé

L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphtalène a une valeur de 2.65° . Avec cette faible valeur de déviation la molécule peut être considérée plane (Figure II.16).



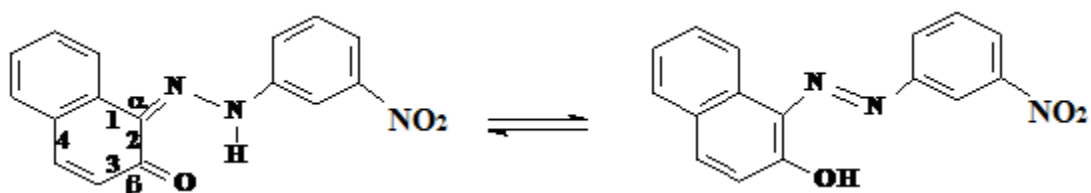
Figure II. 17 : Angle entre les cycles.

b. Discussion :

Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varient entre 1.406 Å et 1.389 Å autour d'une valeur moyenne de 1.397 Å. Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de 120.2°. Ils correspondent bien à ce qui a été constaté dans la littérature.

Pour le premier cycle du noyau β -naphtol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C qui sont : [C(7)-C(8), C(8)-C(9), C(10)-C(11), C(12)-C(7)] avec une longueur de valeur moyenne de 1.440 Å .

Ces distances caractérisent la forme quinonehydrazone qui laisse en effet apparaître des liaisons « σ » C-C intervenant conjuguées avec le cycle de β -naphtol en créant une résonance qui permet l'équilibre avec la forme azo comme le montre le schéma suivant :



La distance N(2)-C(7) [1.331 (3)Å] correspondant à une double liaison est un peu plus grande que la valeur d'une double liaison ^[52], la distance N(1)-N(2) [1.312 (3)Å] qui correspond à une simple liaison est plus courte qu'une valeur d'une simple liaison. Ceci est dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples. Pour la liaison N(1)-C(1) [1.394 (4) Å] qui correspond à une simple liaison, elle est légèrement plus courte qu'une liaison simple N-C isolée ^[52], ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique.

La structure de la molécule C₁₆H₁₁N₃O₃ se présente sous sa forme quinonehydrazone qui constitue le tautomère thermodynamiquement favorisé. Cela est due à l'encombrement stérique dans sa structure. L'angle de torsion C1-N1-N2-C7 dans la molécule a une valeur de 178.82 (3)°, ce qui confirme la configuration E de l'atome du carbone C par rapport à l'atome de l'hydrazine N .

4. Enchaînement et liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du composé, il y a deux types de liaisons hydrogène; une liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O et une faible interaction intermoléculaire de type C-H...O. Ces liaisons assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont groupés dans le Tableau II. 14

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1...O3	0.881 (19)	1.83 (2)	2.551 (3)	138.1 (19)
C2—H2...O3 ^{iv}	0.93	2.44	3.312 (3)	157

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

Tableau II. 14 : Liaisons hydrogène dans le composé $C_{16}H_{11}N_3O_3$ (Å)

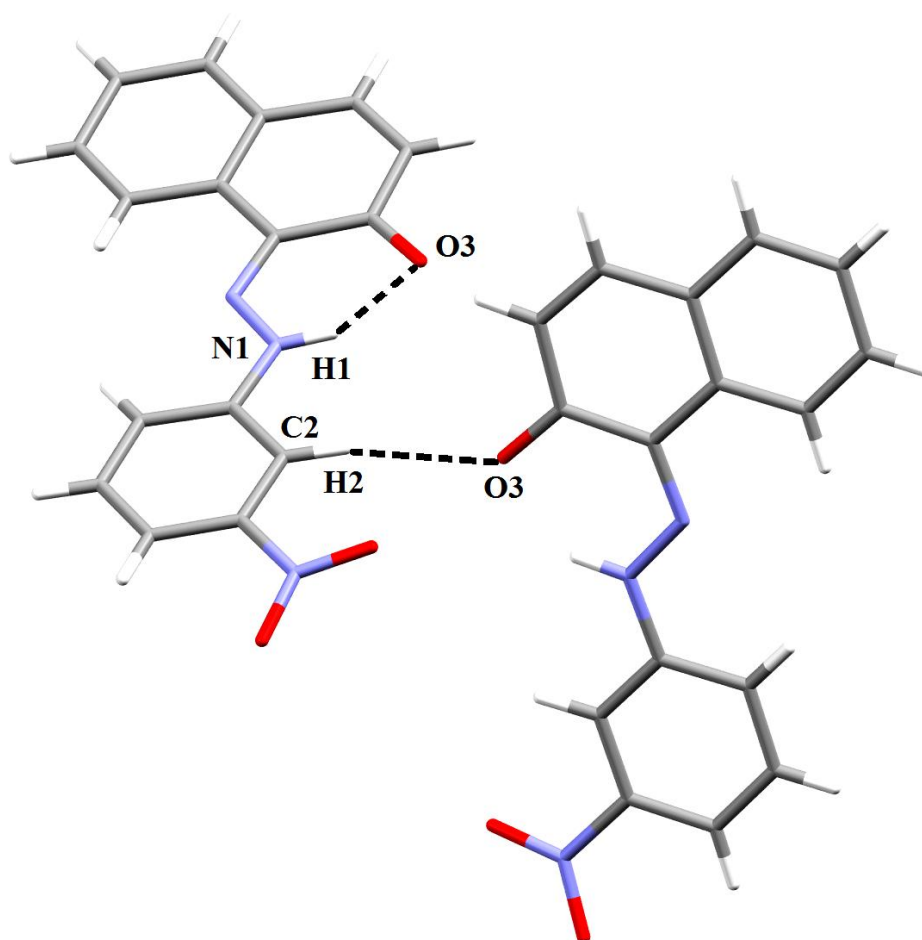


Figure II. 18 : Différentes liaisons hydrogène dans la molécule du composé $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

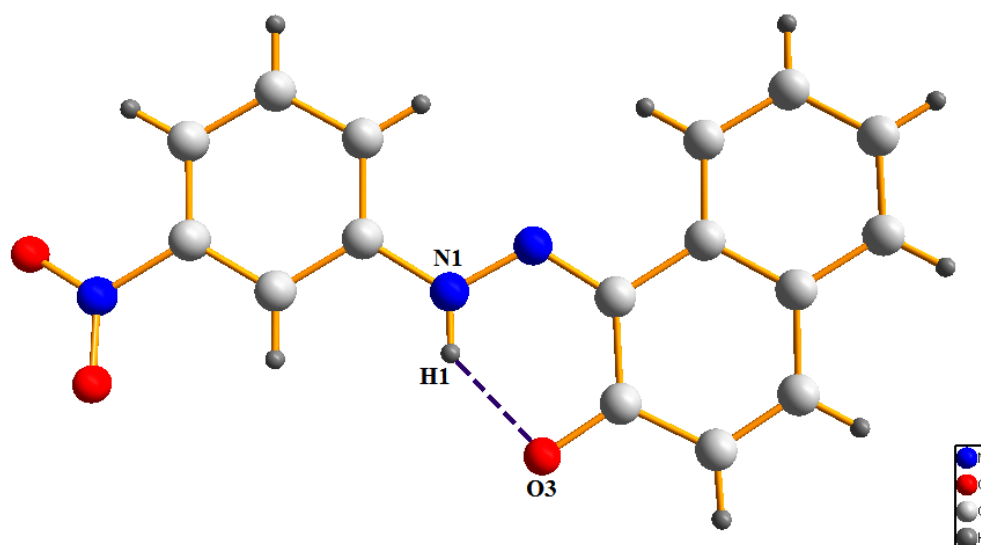


Figure II. 19: Liaison hydrogène intramoléculaire $N-H\dots O$ dans la structure du composé $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène $C-H\dots O$ et $C-H\dots N$, formant des rubans reliés par l'intermédiaire des interactions $\pi-\pi$ entre les molécules adjacentes pour la formation d'une structure tridimensionnelle.

5. Les interactions $\pi-\pi$ dans le cristal

Dans le cristal, les entités $C_{16}H_{11}N_3O_3$ s'alternent en parallèle le long de l'axe a par les interactions $\pi-\pi$ entre les molécules adjacentes avec la distance la plus étroite entre les centres de gravité des cycles aromatiques [$Cg--Cg$: 3,607 Å] (Figure II. 20).

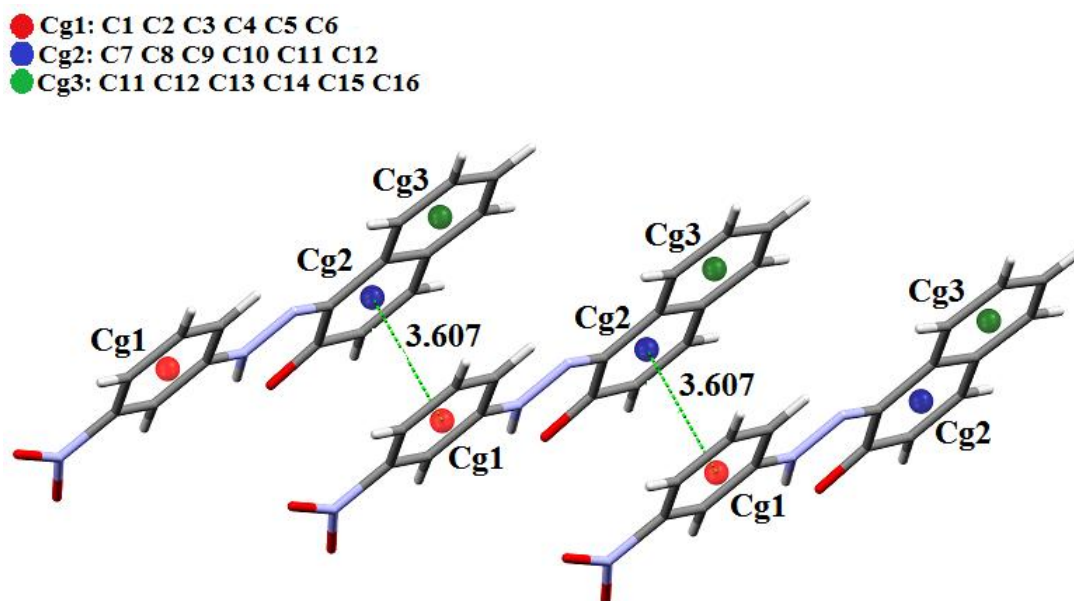


Figure II. 20 : Les interactions $\pi-\pi$ dans le composé $C_{16}H_{11}N_3O_3$; ($Cg--Cg$: [Å])

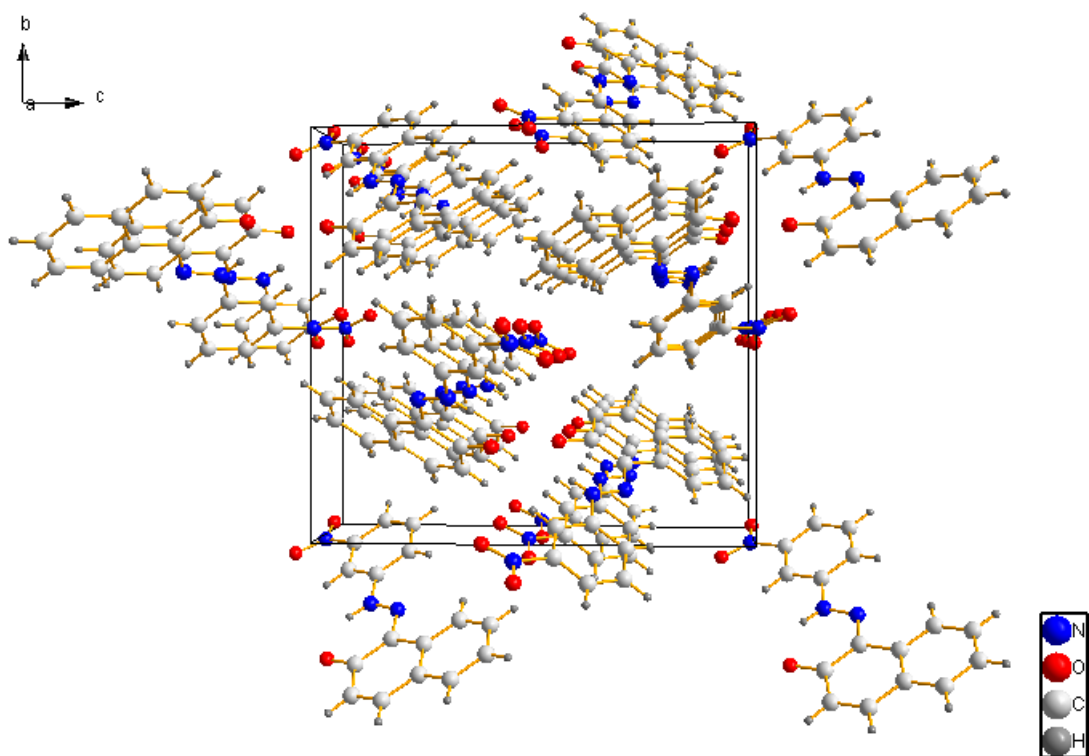


Figure II. 21: Enchainement des molécules $C_{16}H_{11}N_3O_3$ dans la maille.

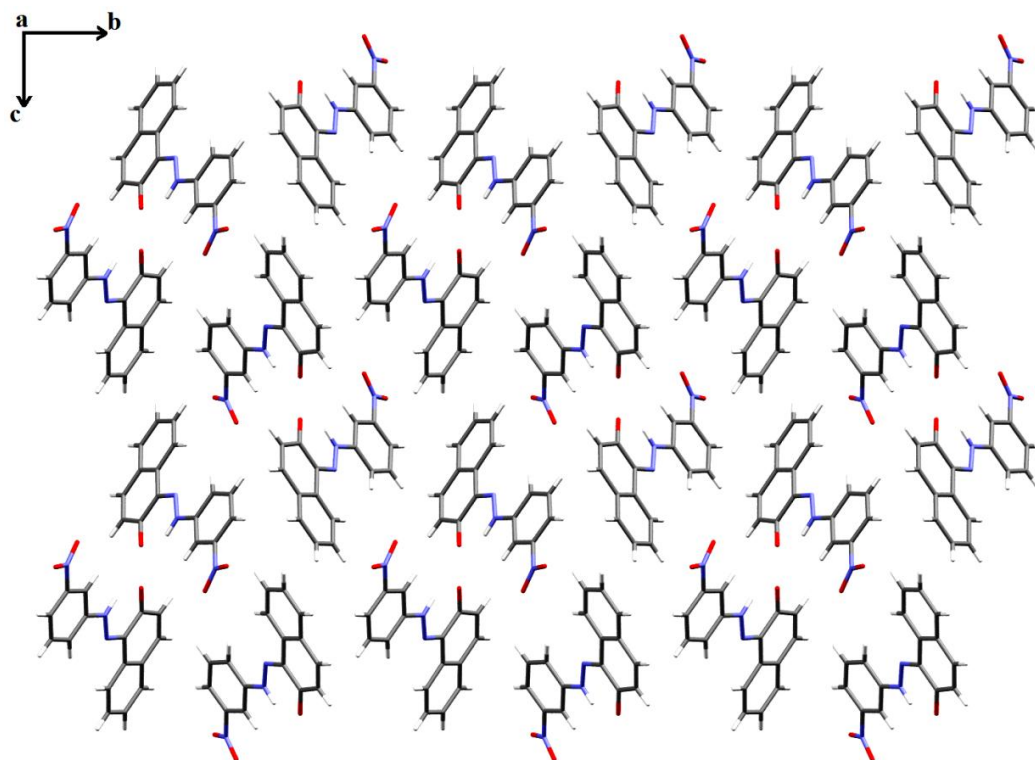


Figure II. 22: Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchainent en zigzag le long des axes b et c (Figure II. 22).

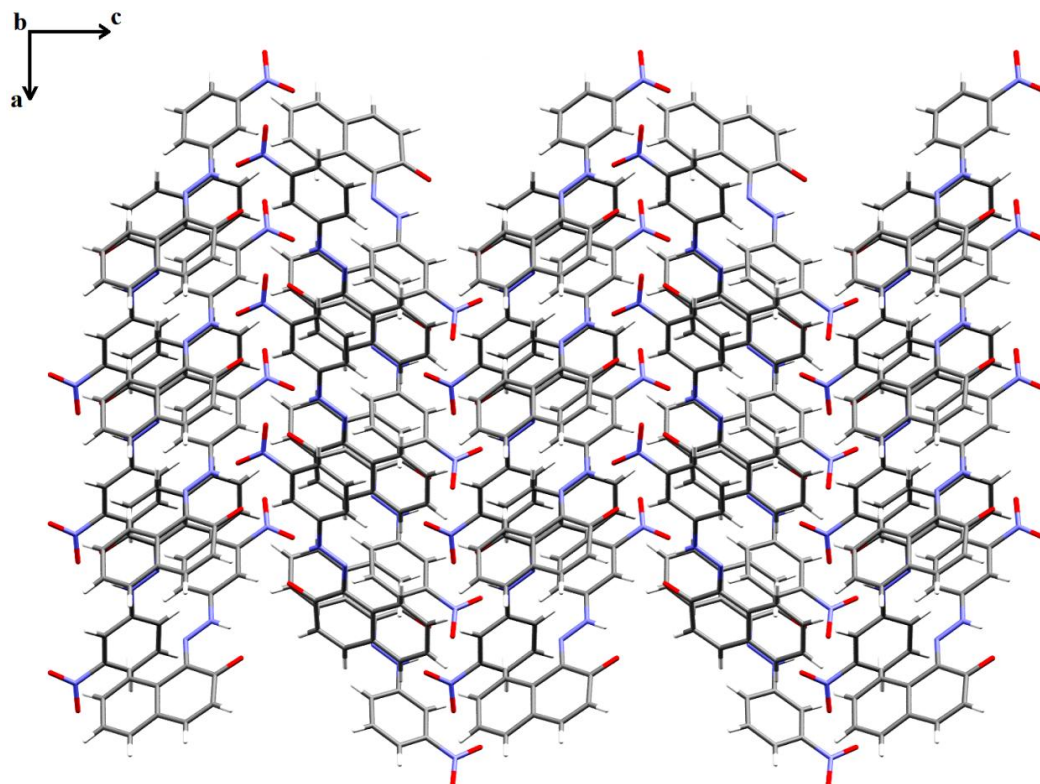


Figure II. 23 : Enchainement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long de l'axe a formant des chaînes en zigzag le long de l'axe c (Figure II. 23).

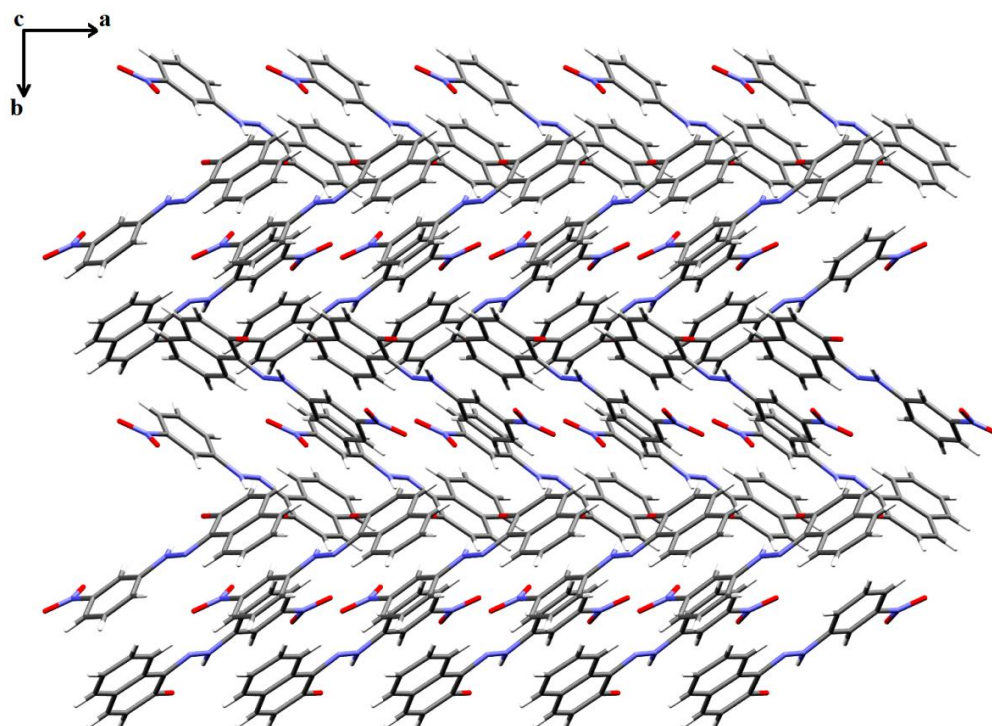


Figure II. 24 : Enchainement de la structure selon le plan (a b).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a b), montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long de l'axe a et en zigzag le long de l'axe b (Figure II. 24).

II.11. Etude cristallographique du composé 1-[(E)-2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate :

L'étude cristallographique et la détermination structurale ont été effectuées à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel au laboratoire UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France).

Des cristaux sous forme de prisme rouge ont été choisis pour l'étude structurale par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $C_{17}H_{14}N_2O_2$ cristallise dans groupe d'espace $P2_1/a$ du système monoclinique, avec un volume de $2810 (3) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 14.541 (5) \text{ \AA}, b = 6.052 (5) \text{ \AA}, c = 32.633 (5) \text{ \AA}, \beta = 101.871 (5)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été mesurées avec un diffractomètre Kappa CCD en utilisant un cristal de dimensions $(0.03 \times 0.02 \times 0.02) \text{ mm}^3$ dans un domaine angulaire θ allant de 3.1° à 28.6° . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le Tableau II. 15.

Tableau II. 15: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_{17}H_{14}N_2O_2$
Masse molaire (g/mole)	278.31
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
a (Å)	14.541 (5)
b (Å)	6.052 (5)
c (Å)	32.633 (5)
α (°)	90
β (°)	101.871 (5)
γ (°)	90
V(Å ³)	2810 (3)
Z	8

d cal (g/cm ³)	1.316
Radiation	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	1168
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.09
Température (K)	150 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.03 x 0.02 x 0.02
Forme	prisme
Couleur	rouge
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en θ (°)	3.1° - 28.6°
Limites h, k, l	-15: 18 ; -7: 7 ; -42: 42
Réflexions mesurées	20440
Réflexions indépendantes	6447
Réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	3301
Affinement: Affinement en F^2	
R	0.068
Rw	0.202
GOF	1.05
Nombre de paramètres	386

2. Résolution et affinement de la structure

L'étude structurale et la présentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans le WinGX.

Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotropes. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ont été placés dans des positions géométriques idéales et affinés avec C-H = 0,93 (aromatique), 0,96 Å (méthyle), et Uiso (H) = 1,2 Ueq (C) ou Ueq 1,5 (méthyl C). Les atomes H de l'hydroxyle ont été introduits dans des positions calculées et traités sur les atomes d'oxygène avec H = 0,82 Å (hydroxyle) et Uiso (H) = 1,5 Ueq (O). Les atomes d'hydrogène restants des amino-groupes étaient situés dans une carte de différence de Fourier et affinés librement avec N-H = 0,88 Å et Uiso (H) = 1,2 Ueq (N).

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe I). Nous avons utilisé les 3301

réflexions les plus intenses qui répondent au critère $I \geq 2\sigma(I)$ (dont l'intensité est supérieure ou égale à $I \geq 2\sigma(I)$) pour la résolution et l'affinement de la structure.

L'affinement final de la structure par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL 97 a conduit aux facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré suivants : $R = 0.068$ et $R_w = 0.202$ avec une estimée de la variance : $GOF = 1.05$.

Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep3, POV-Ray inclus dans le Platon, Diamand et Mercury.

3. Description de la structure et discussion :

a. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé synthétisé 1-[(E)-2-(2-Hydroxy-5-méthyl phenyl)-diazén-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate (Figure II.25) est représentée avec deux molécules indépendantes, dont les deux sont approximativement planes, chaque molécule se présente sous sa forme quinonehydrazone.

Le groupe azo adopte une configuration E et chacune des molécules a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal.

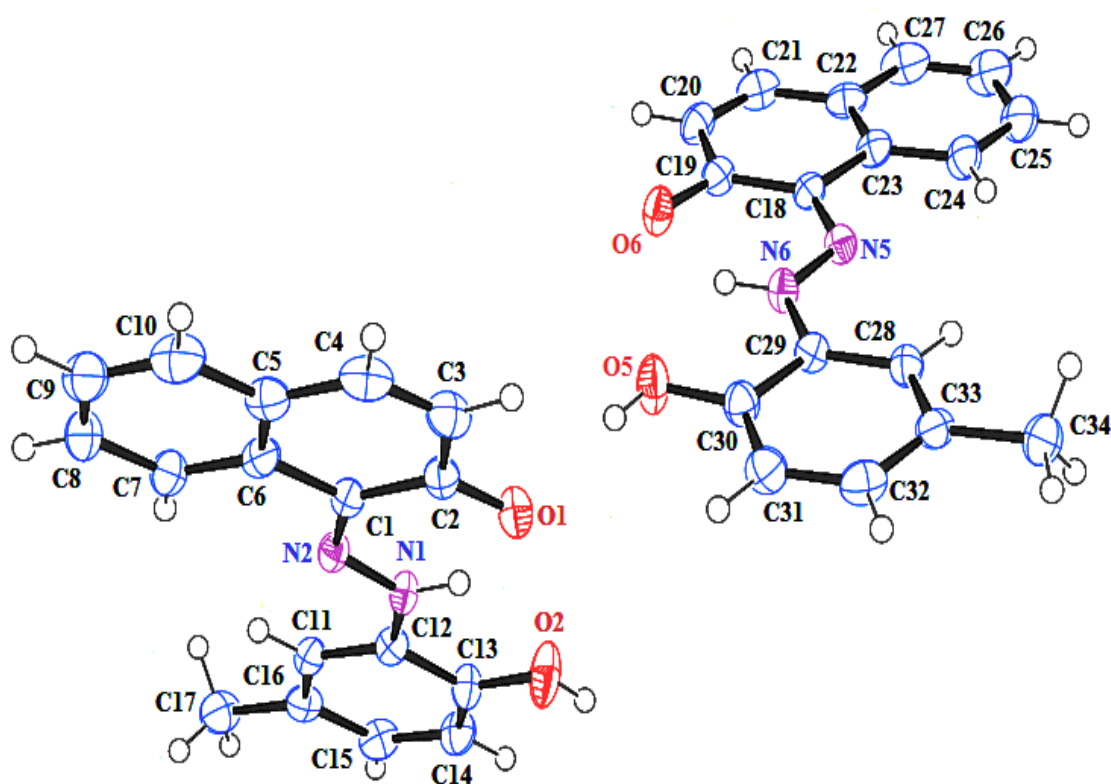


Figure II. 25 : Unité asymétrique du composé $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

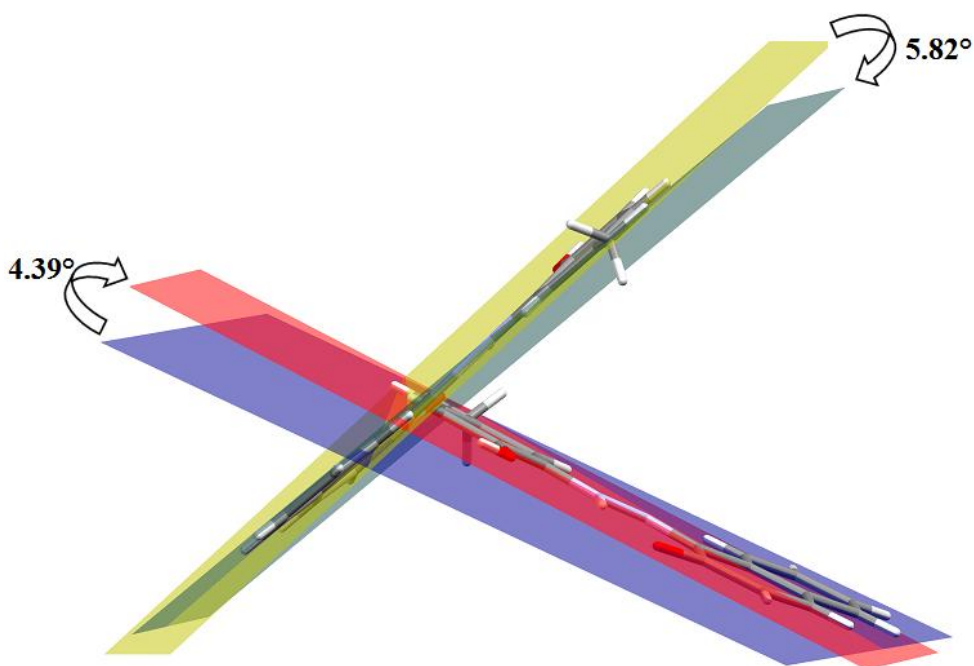


Figure II. 26 : L'écart entre les cycles dans le composé $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

Les angles dièdres formés entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène dans les molécules représentées ont une valeur de 5.82° dans la première molécule contre près de 4.39 dans la deuxième. Ces faibles déviations peuvent nous affirmer que les deux molécules sont approximativement planes. (Figure II. 26)

b . Discussion :

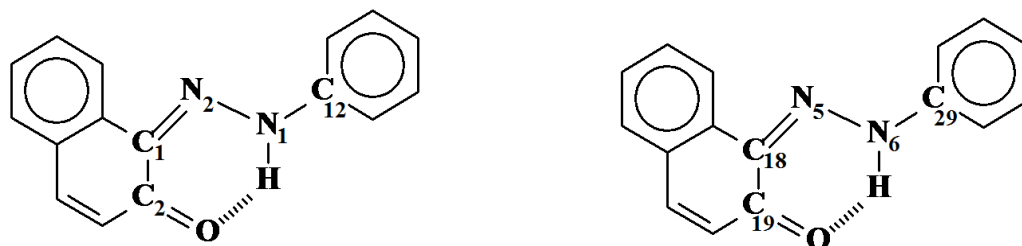
La détermination structurale du composé 1-[(E)-2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-diazén-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de deux molécules indépendantes de formule brute $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (Figure II. 24), chacune est représentée sous sa forme quinonehydrazone qui constitue en effet le tautomère thermodynamiquement favorisé en raison de son énergie plus basse.

Chacune des deux molécules est constituée d'un cycle benzénique lié au premier atome d'azote du chromophore $N=N$ et deux cycles aromatiques du noyau β -naphthol. L'autre atome d'azote du chromophore $N=N$ se fixe en position α au noyau naphthalénique. La molécule a une conformation E par rapport au pont $-N=N-$.

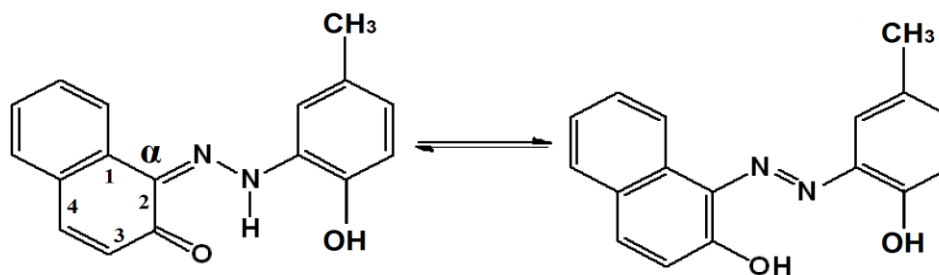
Les distances C-C au sein du cycle benzénique dans les deux molécules varient autour d'une valeur moyenne de 1.390 \AA et les angles formés par les différents atomes

de carbone du cycle C-C varie autour de la valeur moyenne de 120°. Les distances et les valeurs des angles précédentes ne sont pas très loin de celles trouvées dans le deuxième cycle du β -naphthol qui sont respectivement de 1.40 Å et 120°.

Pour le premier cycle du noyau β -naphthol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C qui sont : [C(1)-C(2), C(2)-C(3), C(4)-C(5), C(6)-C(1)] et [C(18)-C(19), C(19)-C(20), C(21)-C(22), C(23)-C(18)] dans les deux molécules avec une longueur de valeur moyenne de 1.440 Å.



Ces distances caractérisent la forme quinonehydrazone qui laisse en effet apparaître des liaisons « σ » C-C intervenant conjuguées avec le cycle de β -naphthol en créant une résonance qui permet l'équilibre avec la forme azo comme le montre le schéma suivant :



Forme quinonehydrazone

Forme azoïque

Les distances N(2)-C(1) [1.324 (3) Å], O(1)-C(2) [1.250 (3) Å] et N(5)-C(18) [1.325 (3) Å], O(6)-C(19) [1.247 (3) Å] qui correspondent à une double liaison respectivement dans les deux molécules sont un peu plus grandes que la valeur d'une double liaison, les deux distances N(1)-N(2) [1.308 (3) Å] et N(5)-N(6) [1.305 (3) Å] dans les deux molécules qui correspondent à une simple liaison sont un peu plus courtes que la longueur d'une simple liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et

diminue les longueurs de liaison simples. Pour les liaisons N(1)-C(12) [1.385 (4)Å] et N(5)-C(18) [1.328 (4)Å] qui correspondent à une simple liaison dans les deux molécules sont légèrement plus courtes qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient du caractère électro-attracteur du cycle benzénique.

4. Enchaînement et liaisons hydrogène

Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène intermoléculaires O-H...O et chacune des molécules indépendantes contient une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal (Figure II. 28).

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le Tableau II. 16.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1...O1	0.88 (2)	1.82 (3)	2.536 (4)	138 (2)
O2—H2...O6	0.8200	1.8500	2.631 (3)	159.00
O5—H5...O1 ⁱⁱ	0.8200	1.8100	2.622 (3)	159.00
N6—H6...O6	0.88 (2)	1.82 (3)	2.546 (4)	138 (2)

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

Tableau II.16 : Liaisons hydrogène dans le composé C₁₇H₁₄N₂O₂

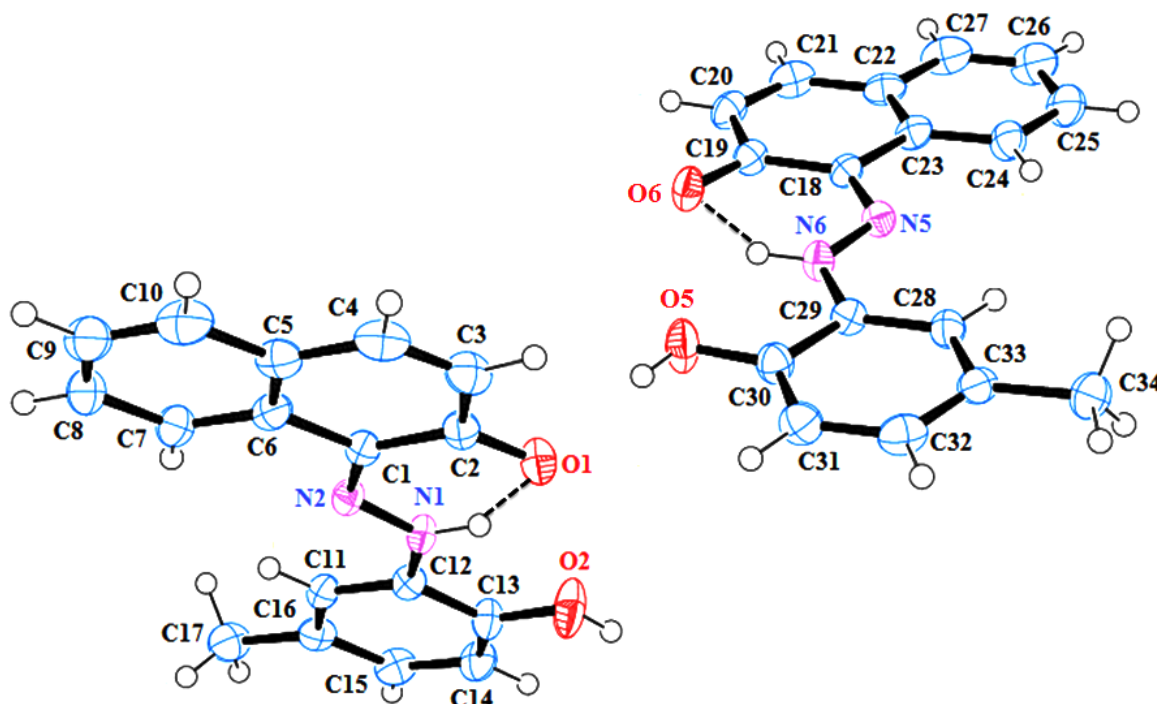


Figure II. 27: Liaisons hydrogène intramoléculaires N—H...O dans la structure du composé C₁₇H₁₄N₂O₂.

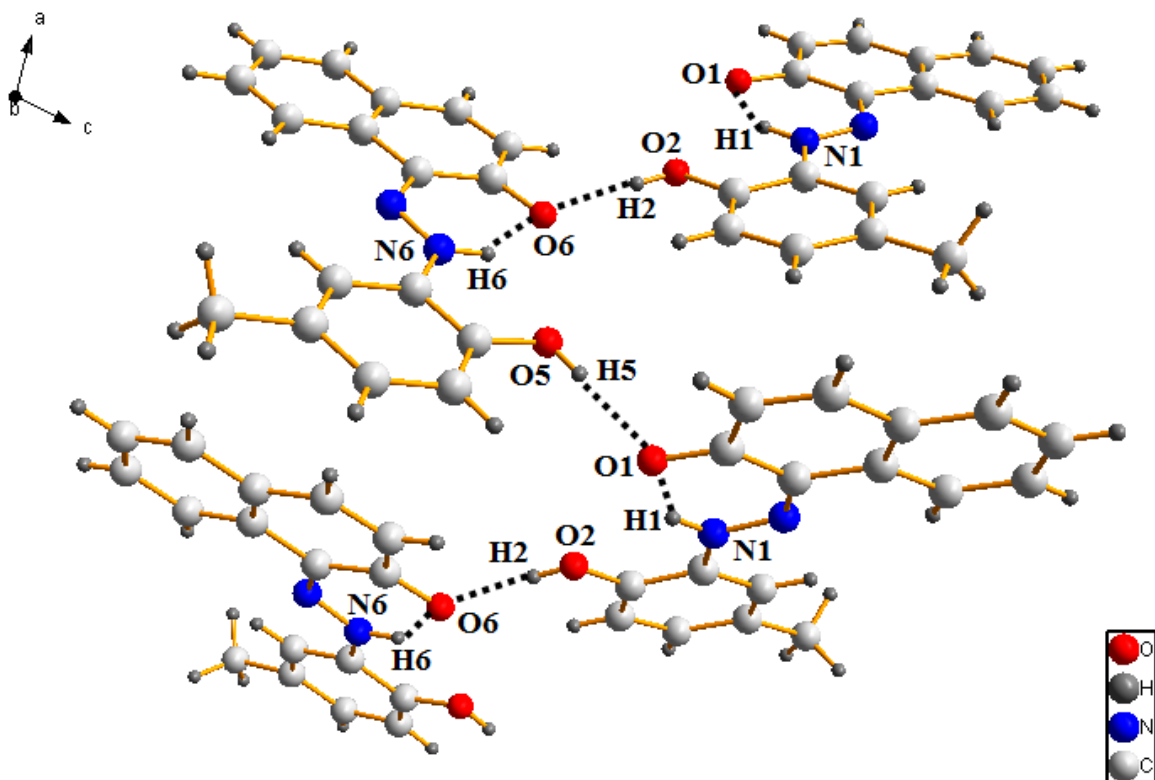


Figure II. 28: Réseau de liaisons hydrogène dans la structure du composé $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

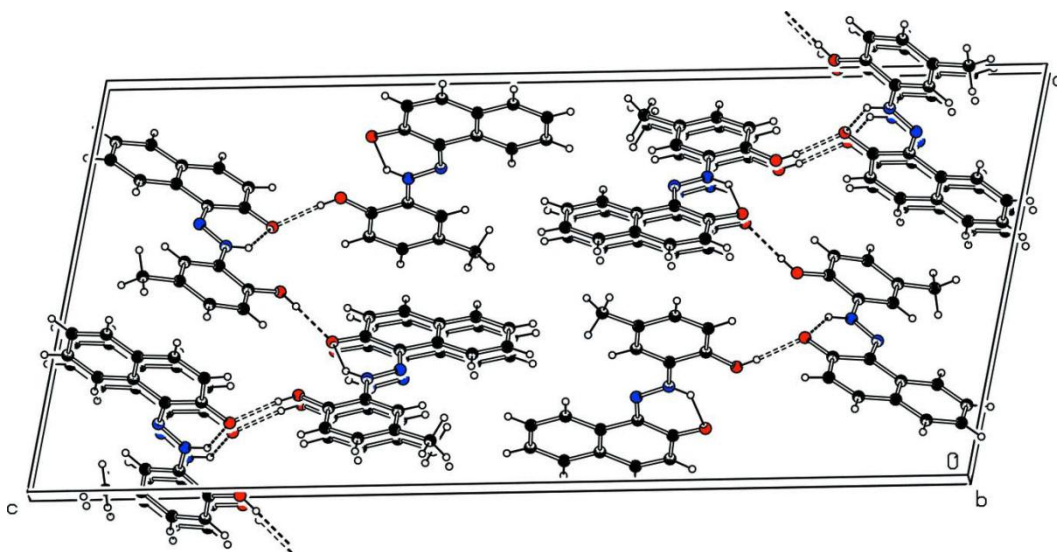


Figure II. 29: Enchaînement des molécules $C_{17}H_{14}N_2O_2$ dans la maille.

5. Les interactions π - π dans le cristal

Dans le cristal, les molécules sont empilées en colonnes le long de l'axe a par les interactions π - π entre les molécules adjacentes avec l'approche la plus étroite entre les centres de gravité des cycles aromatiques [Cg5.....Cg7 : 3,823 Å] (Figure II.30).

Les interactions les plus courtes entre un centre de gravité et un atome hydrogène sont : Cg3...H4 avec une distance de 2.764 Å, Cg2...H17A avec une distance de 2.786 Å, Cg1...H15 avec une distance de 2.802 Å et Cg5...H32 avec une distance de 2.873 Å, Cg6...H34A avec une distance de 2.784 Å, Cg7...H21 avec une distance de 2.704 Å (Figure II. 31).

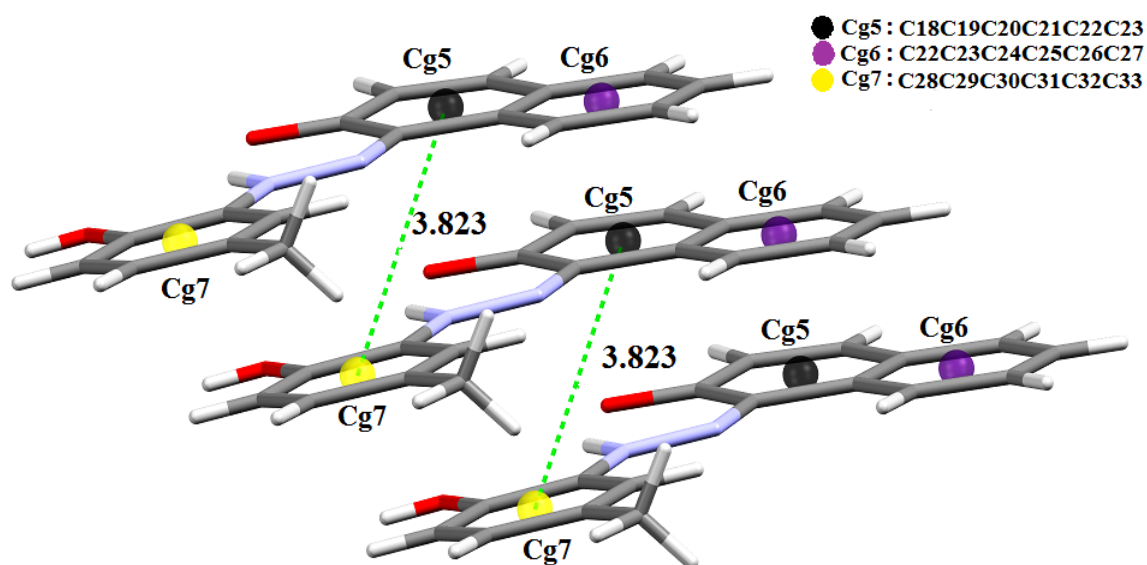


Figure II. 30 : Les interactions π - π dans $C_{17}H_{14}N_2O_2$; (Cg--Cg : [Å])

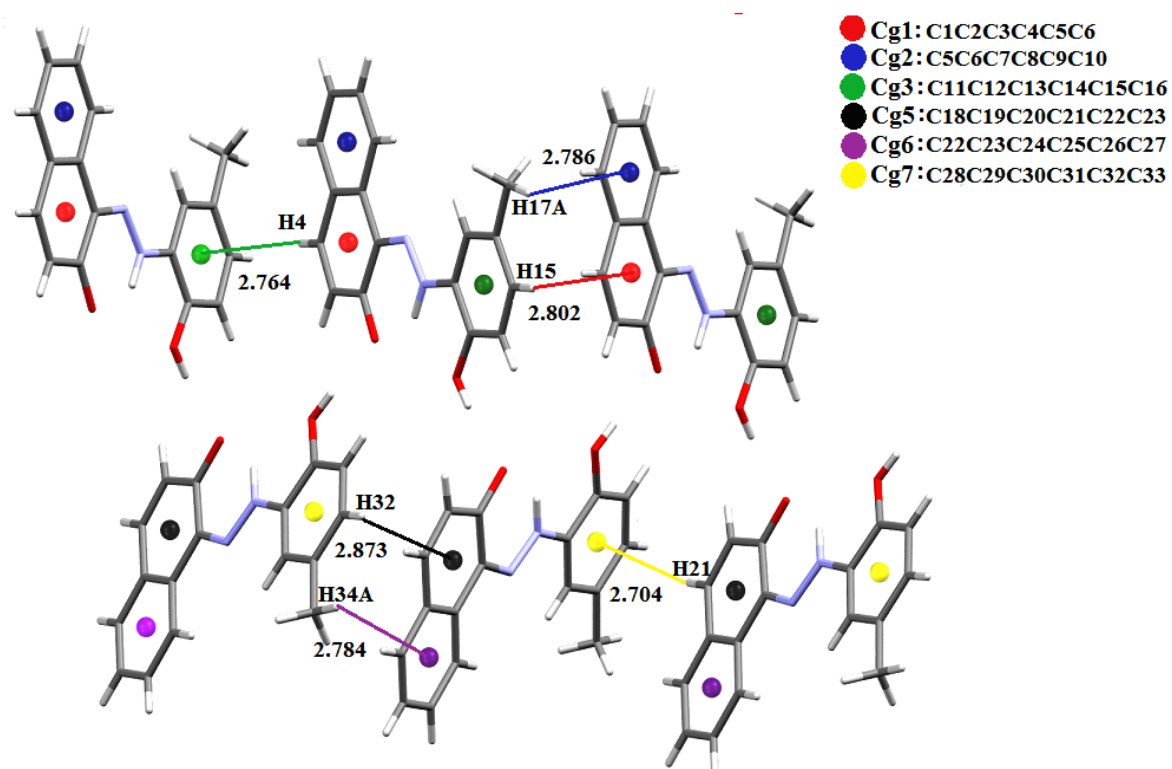


Figure II. 31 : Les interactions π -H dans $C_{17}H_{14}N_2O_2$; (Cg--H : [Å])

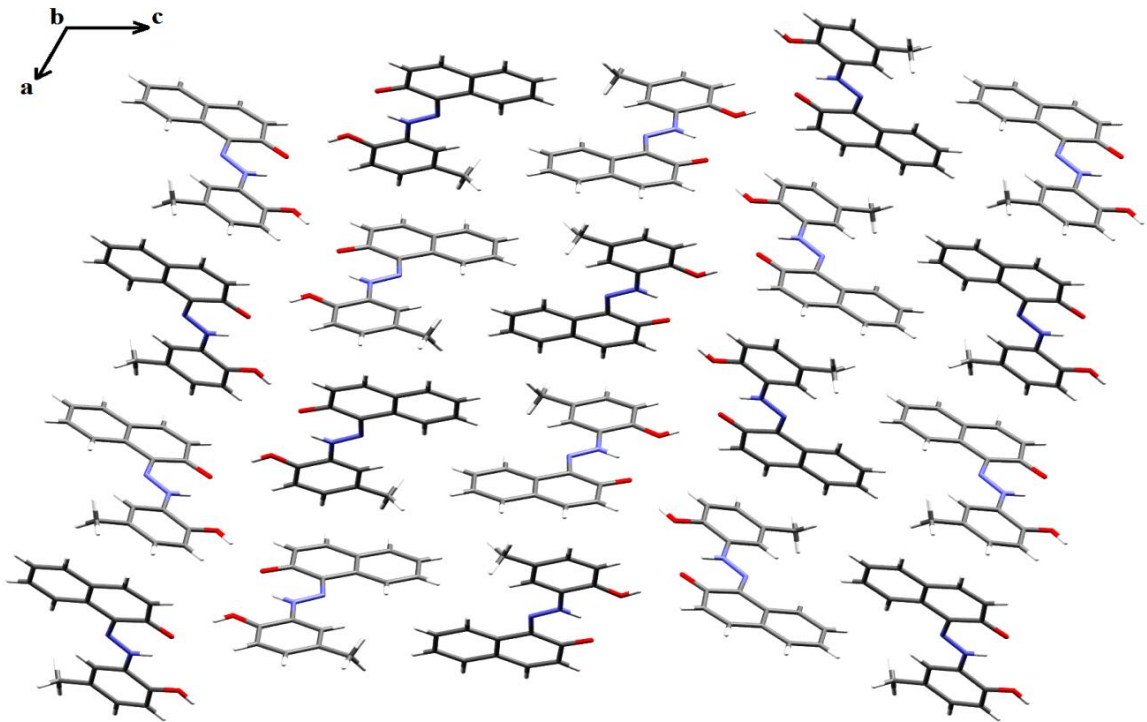


Figure II. 32: Enchainement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchainent en filament le long de l'axe a formant des rubans qui se développent périodiquement le long de l'axe c (Figure II. 32)

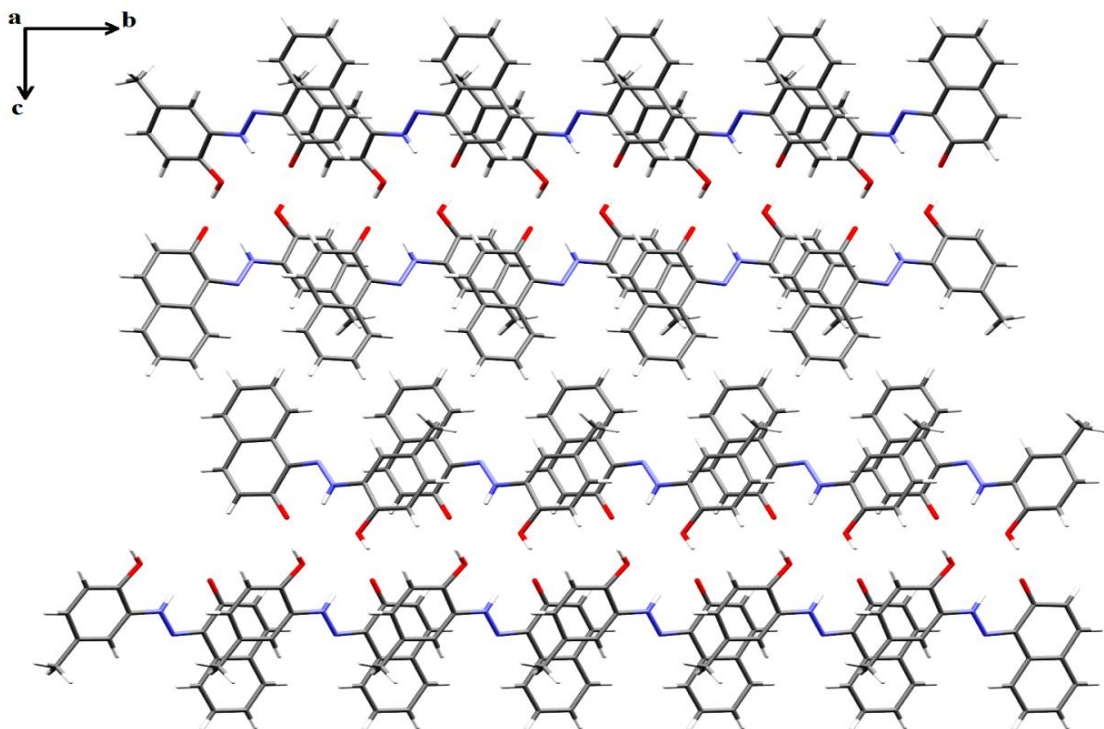


Figure II. 33: Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchainent tête à queue le long de l'axe b formant des rubans qui se développent périodiquement le long de l'axe c (Figure II. 33).

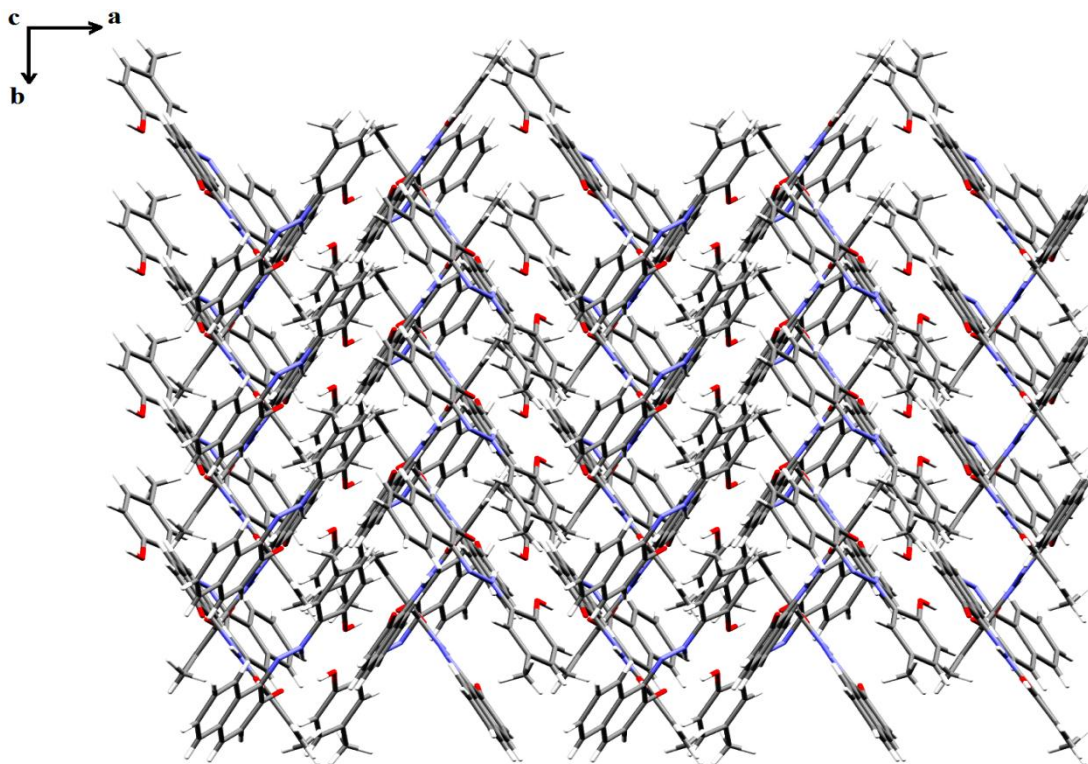


Figure II. 34: Enchainement de la structure selon le plan (a b).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a b), montre que les molécules se croisent le long de l'axe a formant des chaînes croisées le long de l'axe b (Figure II. 34).

II.12. Etude cristallographique du composé (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate:

L'étude cristallographique et la détermination structurale a été effectuée à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel au laboratoire (LCSOM) UMR 7177, CNRS, Strasbourg (France).

Des cristaux sous forme de bloc orange ont été choisis pour l'étude structurale par la diffraction des rayons X. Cette étude nous a révélé que l'unité asymétrique de notre produit de formule générale $C_{18}H_{14}N_2O_3$ cristallise dans groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec un volume de $1463.8 (15) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 11.200 (6) \text{ \AA}, b = 16.244 (10) \text{ \AA}, c = 8.058 (5) \text{ \AA}, \beta = 93.138 (19)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été mesurées avec un diffractomètre Kappa CCD en utilisant un cristal de dimensions (0.04 x 0.03 x 0.02) mm³ dans un domaine angulaire θ allant de 2.51° à 27.85°. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le Tableau II. 17.

Tableau II. 17: Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₃
Masse molaire (g/mole)	306.31
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a (Å)	11.200 (6)
b (Å)	16.244 (10)
c (Å)	8.058 (5)
α (°)	90
β (°)	93.138 (19)
γ (°)	90
V(Å ³)	1463.8 (15)
Z	4
d cal (g/cm ³)	1.390
Radiation	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	640
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.10
Température (K)	173 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.04 x 0.03 x 0.02
Forme	bloc
Couleur	orange
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en θ (°)	2.51° - 27.85°
Limites h, k, l	-14: 14 ; -21: 21 ; -10: 9
Réflexions mesurées	11103
Réflexions indépendantes	3491
Réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	2135
Affinement: Affinement en F ²	
R	0.056

Rw	0.159
GOF	1.03
Nombre de paramètres	212

2. Résolution et affinement de la structure

L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de reliabilité suivants : $R = 0.056$ et $R_w = 0.159$ avec une estimée de la variance : $GOF=1.03$.

Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93 Å et $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ et C-H (méthyle) = 0,96 Å et $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C \text{ méthyle})$, puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep, Mercury et Diamond.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe I). Les 3491 réflexions indépendantes parmi les 11103 enregistrées dans le domaine ($h : -14 \rightarrow 14 / k : -21 \rightarrow 21 / l : -10 \rightarrow 9$) est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 2135 réflexions les plus intenses qui répondent au critère $I \geq 2\sigma(I)$ pour la résolution et l'affinement de la structure.

3. Description de la structure et discussion :

a. Unité asymétrique :

L'unité asymétrique du composé synthétisé (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate (Figure II. 35) est représentée sous sa forme hydrazoïque.

Cette figure montre que la molécule est constituée d'un cycle benzénique est d'un cycle β -naphtol liés entre eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote.

Le groupe azo adopte une configuration E et chacune des molécules a une liaison hydrogène intramoléculaire N-H...O dans le cristal.

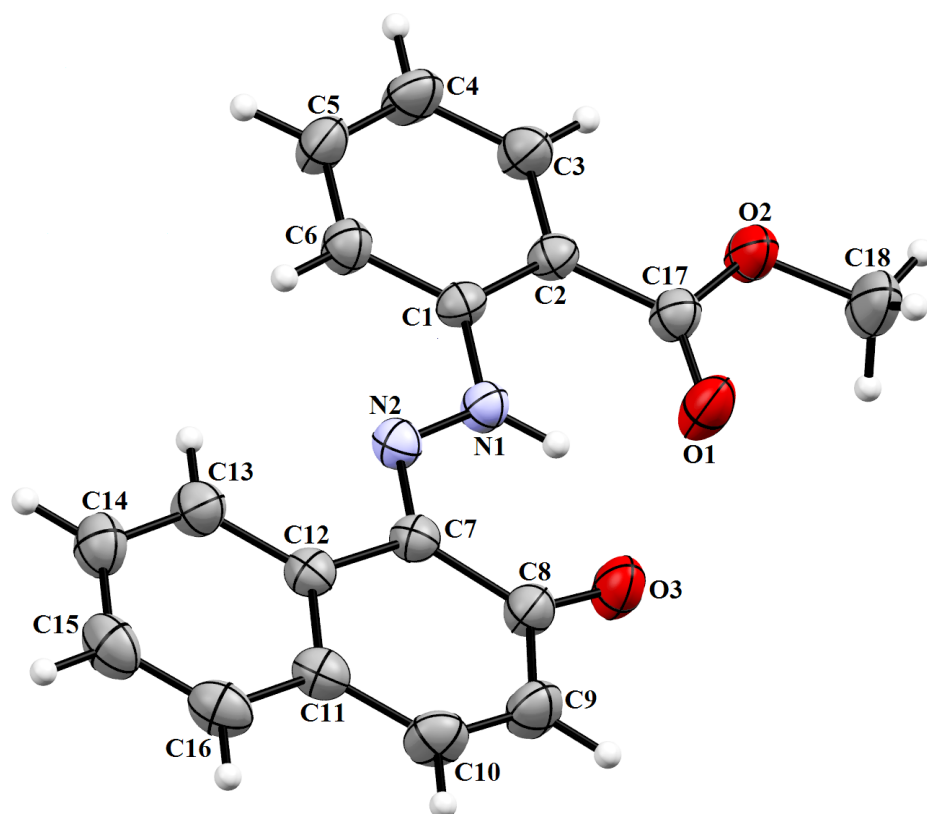


Figure II. 35: Unité asymétrique du composé $C_{18}H_{14}N_2O_3$.

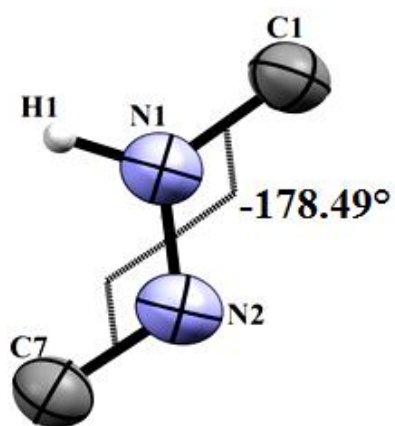


Figure II. 36 : La configuration E du composé



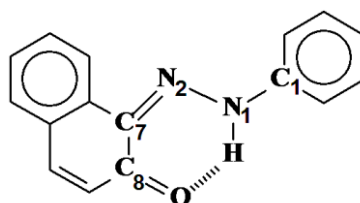
Figure II. 37 : Angle entre les cycles.

L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène a une valeur de 1.73° . Cette faible valeur de déviation révèle que la molécule est approximativement plane (Figure II. 37).

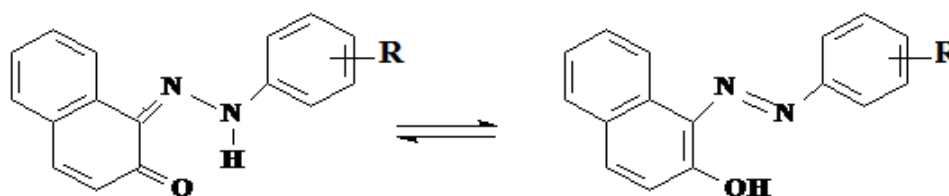
b. Discussion :

Les longueurs de liaisons C-C dans le cycle phénylique varient autour d'une valeur moyenne de 1.390 \AA . Les angles internes de ce cycle ont une valeur moyenne de 120° . Ils correspondent bien à ce qui a été constaté dans la littérature.

Pour le premier cycle du noyau β -naphthol lié à l'atome d'azote il y a quatre liaisons C-C qui sont : [C(7)-C(8), C(8)-C(9), C(10)-C(11), C(12)-C(7)] avec une longueur de valeur moyenne de 1.442 \AA .



Ces distances caractérisent la forme quinonehydrazone qui laisse en effet apparaître des liaisons « σ » C-C intervenant conjuguées avec le cycle de β -naphthol en créant une résonance qui permet l'équilibre avec la forme azo comme le montre le schéma suivant :



La distance N(2)-C(7) [$1.324 (2) \text{ \AA}$] correspondant à une double est un peu plus grande que la valeur d'une double liaison, la distance N(1)-N(2) [$1.320 (2) \text{ \AA}$] correspond à une simple liaison est plus courte que la distance d'une simple liaison. Ceci est probablement dû à la résonance entre les doublets libres de l'oxygène avec le cycle et les deux doublets des atomes d'azote et on peut dire que la résonance augmente les longueurs des liaisons à caractère double et diminue les longueurs de liaison simples. Pour la liaison N(1)-C(1) [$1.401 (2) \text{ \AA}$] qui correspond à une simple liaison, elle est légèrement plus courte qu'une liaison simple N-C isolée, ce rétrécissement provient probablement du caractère électro-attracteur du cycle benzénique.

La structure de la molécule $C_{18}H_{14}N_2O_3$ se présente sous la forme quinonehydrazone qui constitue le tautomère thermodynamiquement favorisé. Cela est dû à l'encombrement stérique dans sa structure. L'angle de torsion C1-N1-N2-C7 dans la molécule a une valeur de $178.49 (16)^\circ$, ce qui confirme la configuration trans de l'atome du carbone C par rapport à l'atome de l'hydrazine N.

4. Enchaînement et liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du composé, il y a deux types de liaisons hydrogène; une liaison hydrogène intramoléculaire de type N-H...O et des faibles interactions intermoléculaires de type C-H...O. Ces liaisons assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le Tableau II. 18

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1...O1	0.881 (5)	2.047 (19)	2.698 (3)	129.9 (18)
N1—H1...O3	0.881 (5)	1.960 (16)	2.622 (3)	131 (2)
C3—H3...O2	0.95	2.36	2.704 (3)	101
C5—H5...O1 ⁱ	0.95	2.57	3.419 (3)	149
C18—H18C...O1	0.98	2.57	3.517 (4)	163

Codes de symétrie: (i) $x-1, y, z-1$.

Tableau II. 18 : Liaisons hydrogène dans le composé $C_{18}H_{14}N_2O_3$ (Å)

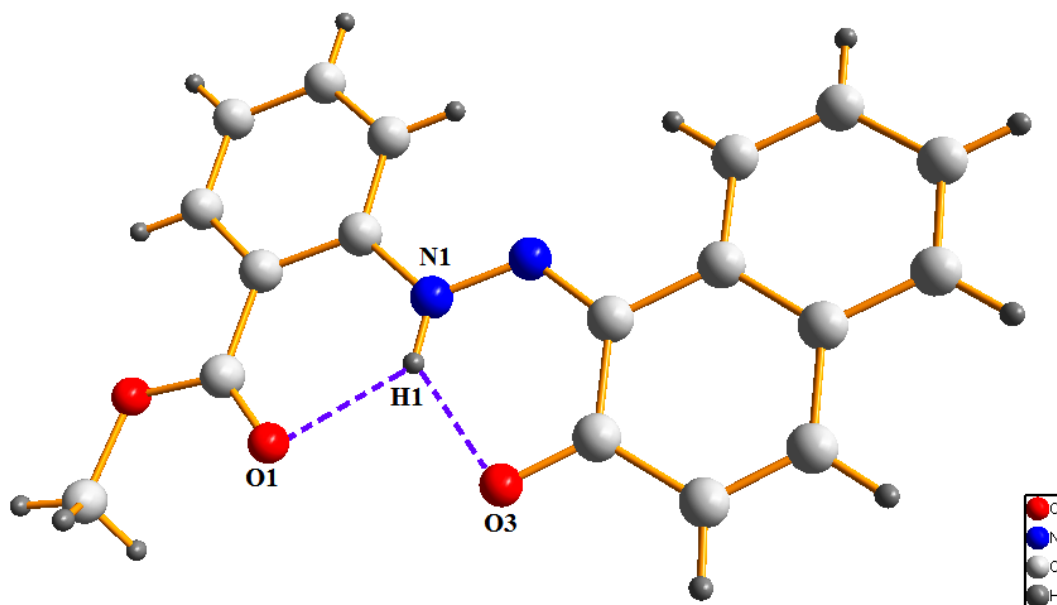


Figure II. 38: Liaisons hydrogène intramoléculaires $N-H\dots O$ dans la structure du composé $C_{18}H_{14}N_2O_3$.

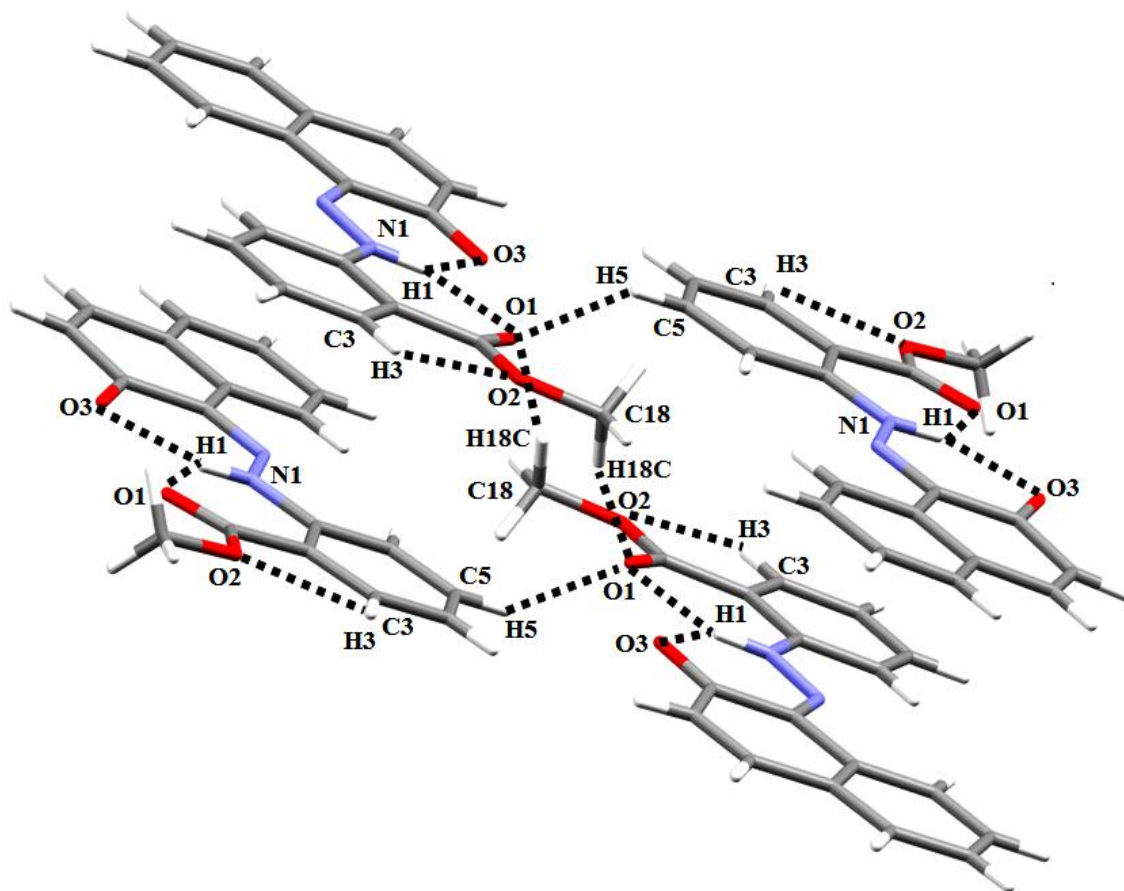


Figure II. 39: Réseau de liaisons hydrogène dans la structure du composé $C_{18}H_{14}N_2O_3$.

5. Les interactions π - π dans le cristal

Dans le cristal, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène C-H...O et C-H...N, formant des rubans reliés par l'intermédiaire des interactions π - π entre les molécules adjacentes avec l'approche la plus étroite entre les centres de gravité des cycles aromatiques [distances Cg--Cg : 3,688 Å] (Figure II. 40) pour la formation d'une structure tridimensionnelle caractérisée par un enchaînement ordonné des entités $C_{18}H_{14}N_2O_3$ qui s'alternent en parallèle le long de l'axe c.

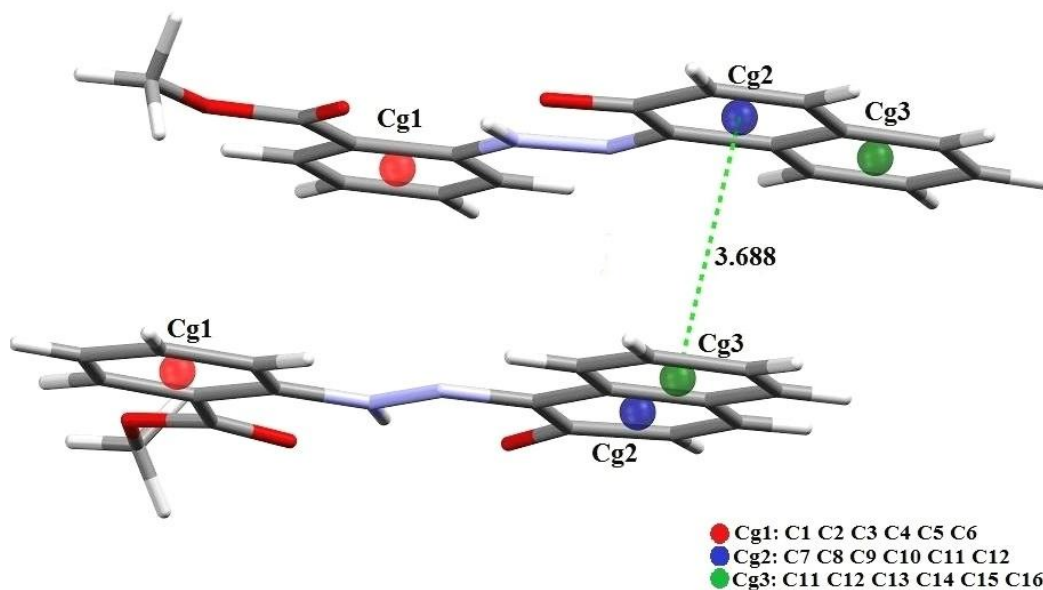


Figure II. 40 : Les interactions π - π dans le composé $C_{18}H_{14}N_2O_3$; (Cg--Cg : [Å])

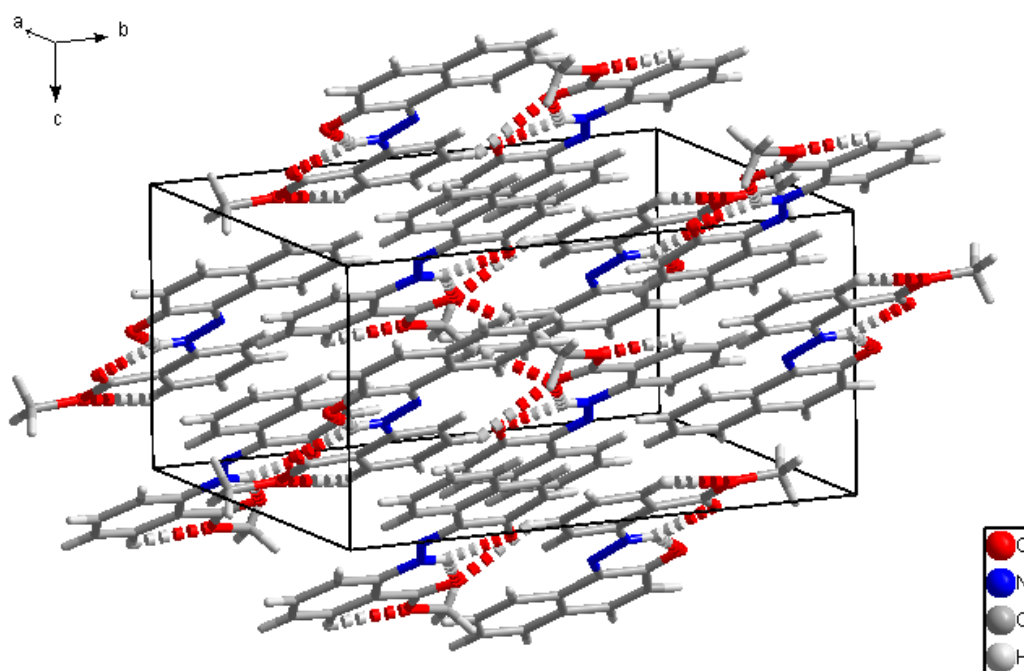


Figure II. 41: Enchaînement des molécules $C_{18}H_{14}N_2O_3$ dans la maille.

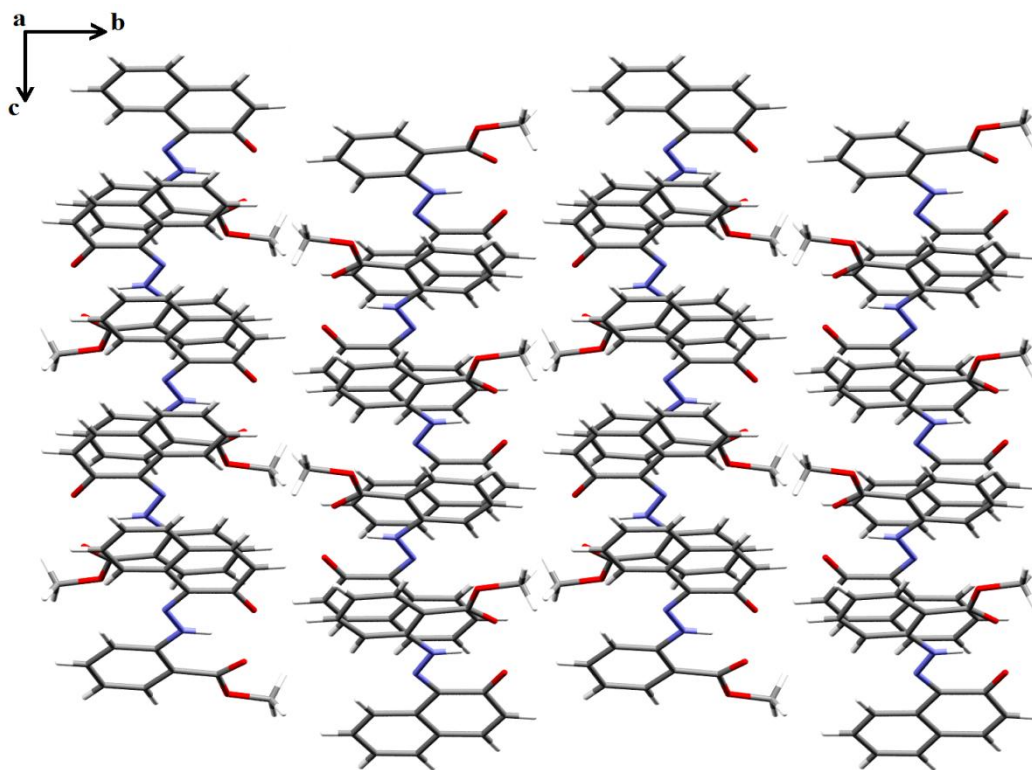


Figure II. 42 : Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules se croisent tête à queue le long de l'axe c formant des rubans qui se développent périodiquement le long de l'axe b (Figure II. 42).

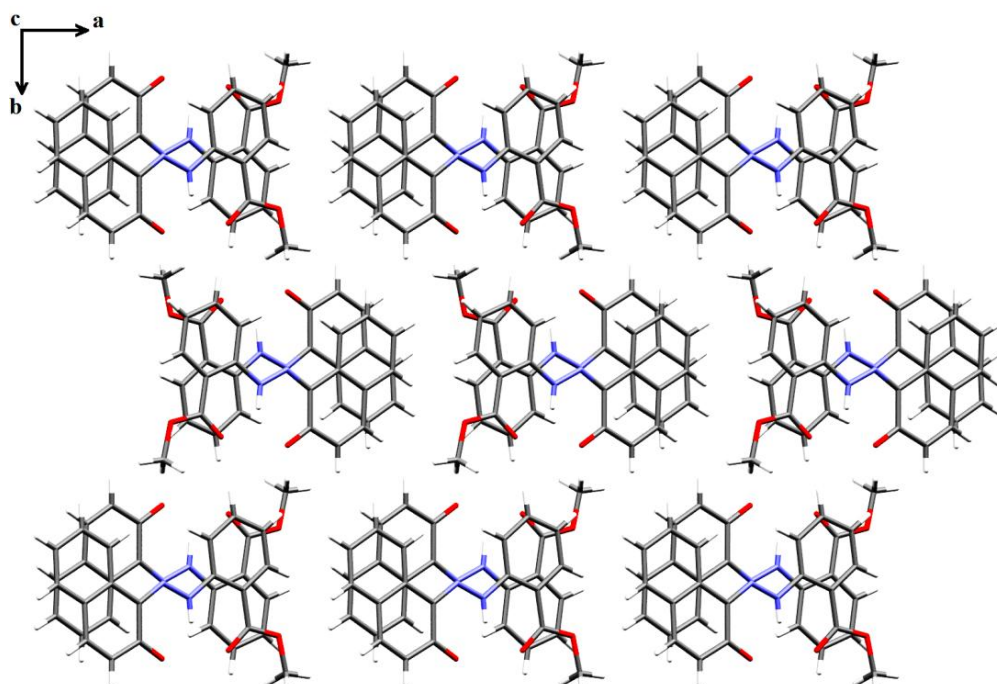


Figure II. 43 : Enchainement de la structure selon le plan (a b).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a b), montre que les molécules s'enchainent en superposition l'une sur l'autre le long de l'axe a et se développent en zigzag le long de l'axe b (Figure II. 43)

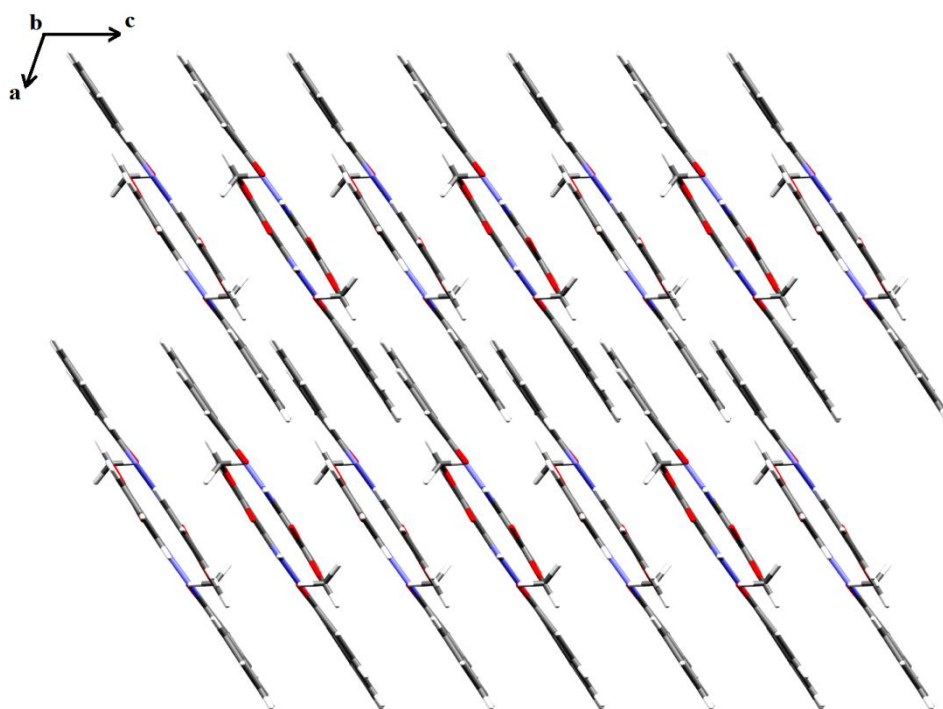


Figure II. 44 : Enchainement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long des axes a et c formant des rubans qui se propagent le long de ces axes (Figure II. 44)

Deux autres ligands qui ne sont pas originaux ont été synthétisés afin de les utiliser pour synthétiser des nouveaux complexes organométalliques, il s'agit de deux isomères de position de fonction: (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol et (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol , on se contente de mettre leurs structures de l'unité asymétrique respectivement (Figure II. 45) et (Figure II. 47) et de calculer l'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphthalène (Figure II. 46) et (Figure II. 48).

Chacune des molécules est constituée d'un cycle benzénique et deux cycles aromatiques du noyau β -naphthol liés entre eux à l'aide d'un pont formé par deux atomes d'azote.

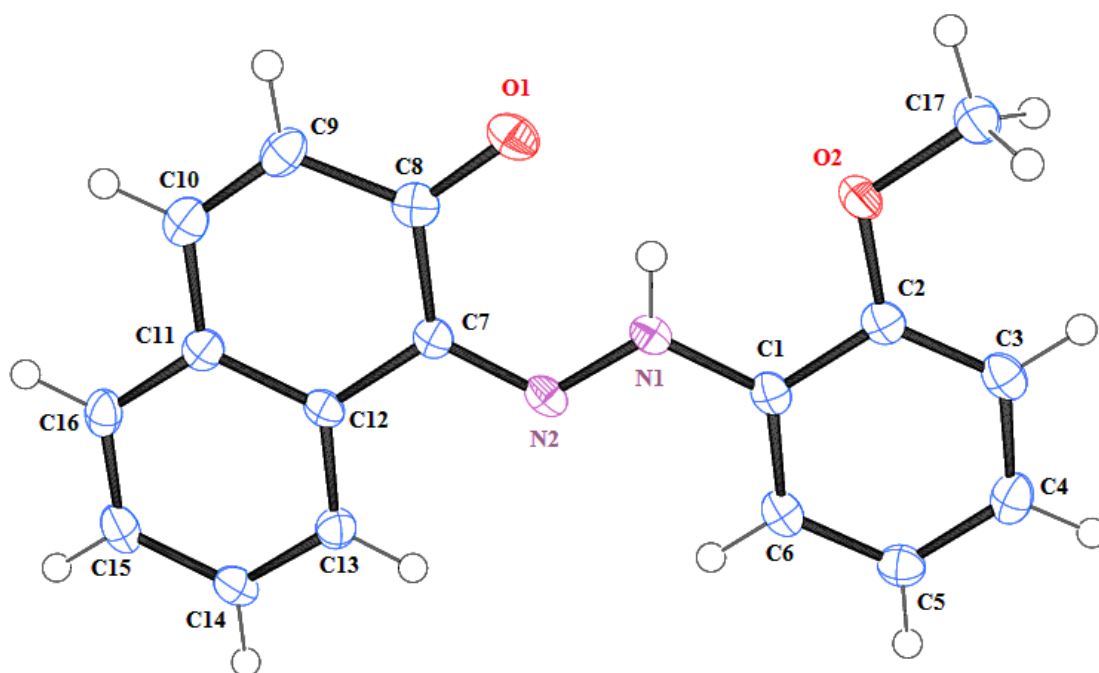


Figure II. 45 : Unité asymétrique du composé
(E)-1-((2-méthoxyphényl)diazényl)naphthalen-2-ol.

L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphtalène a une valeur de 2.95° . Cette faible valeur de déviation montre que la molécule est approximativement plane (Figure II. 46).

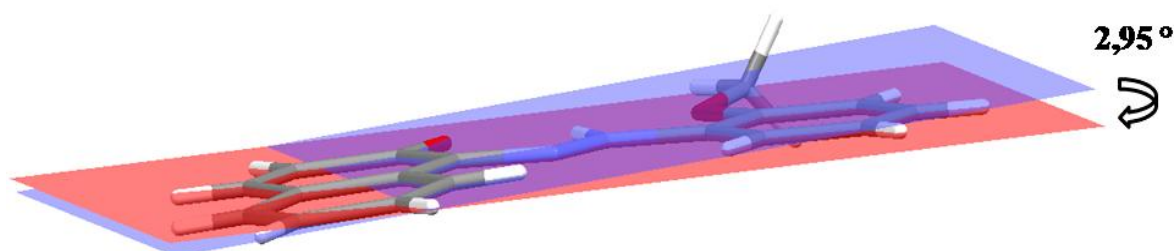


Figure II. 46 : Angle entre les cycles.

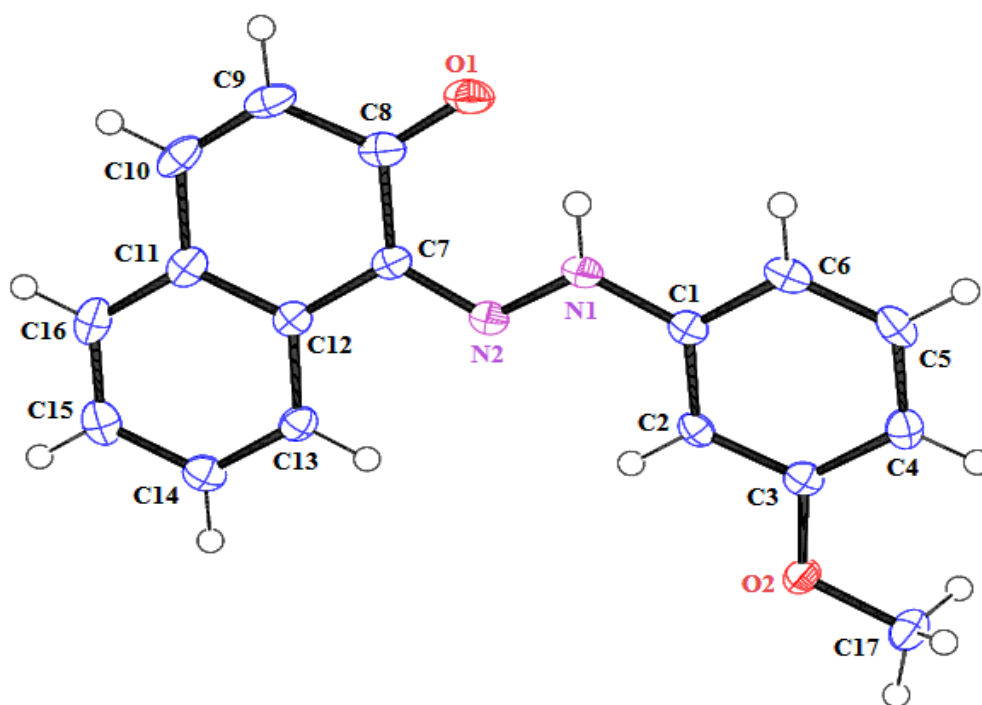


Figure II. 47 : Unité asymétrique du composé
(E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.

L'angle dièdre entre le cycle benzénique et le système du cycle naphtalène a une valeur de 7.38° . Cette déviation implique la non planéité parfaite de la molécule (Figure II. 48).

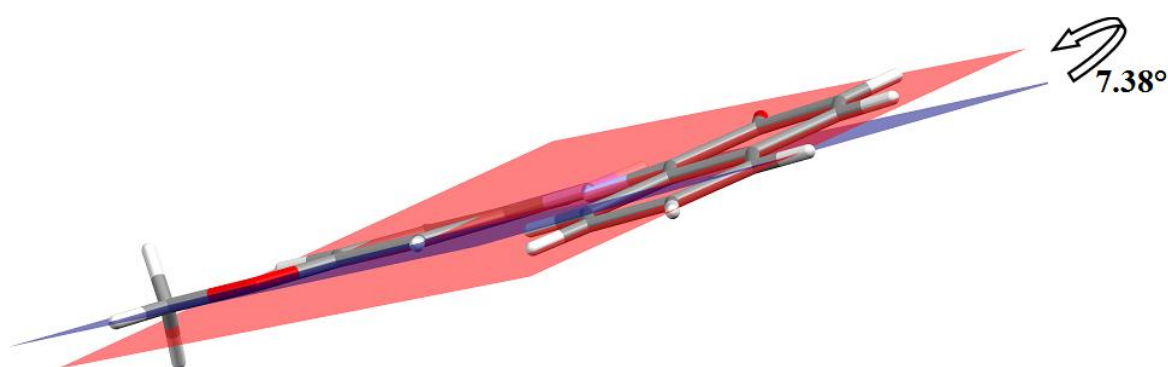


Figure II. 48 : Angle entre les cycles.

Conclusion.

Il en découle de ce qui vient d'être présenté que les structures organiques chromogènes constituent un domaine d'investigation et d'intérêt stratégiques étant donné les multiples applications agro-sanito-industrielles potentielles possibles ^[53-56].

Les colorants sont définis comme étant des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en générale organiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. On utilise ces composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires,...etc. les propriétés colorantes des composées organiques dépendent de leur structure. Tout colorant est généralement considéré comme composé organique insaturé et aromatique, en présence de groupes chimiques appelés chromophores qui produit la couleur intrinsèque. Donc une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant. Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi , il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux.

Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-N=N-$). Ils sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation suivie d'une copulation diazoïque, c'est une réaction entre le composé azoïque et les composées aromatiques qui se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupement azoïque.

L'étude cristallographique montre et confirme que la forme la plus stable est sous une configuration trans et que l'équilibre potentiel existant entre la forme azo et hydrazo est plutôt déplacé vers la forme hydrazo sous laquelle nos composés sont cristallisés.

L'objectif du travail qui va suivre s'articule autour des points essentiels suivant :

- Synthèse et caractérisation de nouveaux composés organométalliques. tinctoriaux.
- Analyse et interprétation des études spectroscopiques.
- Résolution des structures organométalliques cristallines par diffraction RX.

Bibliographie

- [1]: Rollas, S., Kucukguzel, S. G., *Molecules*. 2007, 12, 1910.
- [2]: Chimenti, F., Maccioni, E., Secci, D., Bolasco, A., Chimenti, P., Granese, A., Befani, O., Turini, P., Alcaro, S., Ortuso, F., Cardia, M. C., Distinto, S. J., *Med. Chem.* 2007, 50, 707.
- [3]: Mao, J., Wang, Y., Wan, B., Kozikowski, A. P., Franzblau, S. G., *Chem. Med. Chem.* 2007, 2, 1624.
- [4]: Andreani, A., Burnelli, S., Granaiola, M., Leoni, A., Locatelli, A., Morigi, R., Rambaldi, M., Varoli, L., Calonghi, N., Cappadone, C., Farruggia, G., Zini, M., Stefanelli, C., Masotti, L., Radin, N.S., Shoemaker, R. H., *J. Med. Chem.* 2008, 51, 809.
- [5]: Noulisri, E., Richardson, R., Lerdwana, S., Fucharoen, S., Yamagishi, T., Kalinowski, D.S., Pattanapanyasat, K., *Am. J. Hematology* 2009, 84, 170.
- [6]: Vicini, P., Incerti, M., Doytchinova, I. A., Colla, P., Busonera, B., Loddo, R., *Eur. J. Med. Chem.* 2006, 41, 624.
- [7]: Barbazan, P., Carballo, R., Covelo, B., Lodeiro C., Lima, J. C., Vazquez-Lopez, E. M., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 2713.
- [8]: Banerjee, S., Mondal, S., Chakraborty, W., Sen, S., Gachhui, R., Butcher, R. J., Slawin, A. M. Z., Mandal, C., Mitra, S., *Polyhedron*. 2009, 28, 2785.
- [9]: Ghavtadze, N., Frohlich, R., Wurthwein, E.-U., *Eur. J. Org. Chem.* 2008, 3656.
- [10]: Inamoto, K., Katsuno, M., Yoshino, T., Arai, Y., Hiroya, K., Sakamoto, T., *Tetrahedron*. 2007, 63, 2695.
- [11]: Dang, T. T., Dang, T. T., Langer, P., *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 3591. Chapitre III. Synthèse et caractérisation de nouveaux ligands ferrocéniques bidentés 132
- [12]: Sridharan, V., Perumal, P. T., Avendano, C., Menendez, J. C., *Org. Biomol. Chem.* 2007, 5, 1351.
- [13]: Colotta, V.; Catarzi, D.; Varano, F.; Capelli, F.; Lenzi, O.; Filacchioni, G.; Martini, C.; Trincavelli, L.; Ciampi, O.; Pugliese, A. M.; Pedata, F.; Schiesaro, A.; Morizzo, E.; Moro, S. *J. Med. Chem.* 2007, 50, 4061.
- [14]: Filak, L.; Rokob, T. A.; Vasko, G. A.; Egyed, O.; Gomory, A.; Riedl, Z.; Hajos, G. *J. Org. Chem.* 2008, 73, 3900.
- [15]: El-Gendy, A.A.; Said, M. M.; Ghareb, N.; Mostafa, Y. M.; El-Ashry, E. S. H. *Arch. Pharm. Chem. Life.Sci.* 2008, 341, 294.

- [16]: M. Ravaille, « Chimie Générale », 1968, Ed., Baillière, Paris,.
- [17]: P. Grecias, « Chimie Organique : cours et exercices d'application », Technique et documentaire , Lavoisier , p.358 , pp.456-457.
- [18]: C. Ouahes, « Chimie Organique », 1988, O.P.U, p. 296.
- [19]: K.L. Williamson, Macroscale and Microscale, « Synthesis of the dye Sudan I: additio of benzene diazonium ion to 2-naphthol ». 1994, 2nd Ed., From Organic Experiments, Houghton Mifflin, Boston Revised 3/21/01.
- [20]: G. Socrates, « Infrared characteristic group frequency », 1980, Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.
- [21]: Mark J. Alder, Wendy I. Cross, Kevin R. Flower and Robin G. Pritchard J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 2563–2573
- [22]: Bülent KIRKAN and Ramazan GUP Turk J Chem 32 (2008) , 9 – 17.
- [23]: Martin U. Schmidt, Jürgen Brüning, Daniela Wirth and Michael Bolte Acta Cryst. (2008). C64, o474–o477
- [24]: Jens Abildgaard, Poul Erik Hansen, Jens Josephsen, and Antonin Lyčka, *Inorg. Chem.* 1994, vol 33, No. 23, 5271-5277.
- [25]: M. Hedayatullah, Oxydation des amines aromatiques primaires, Bull. Soc.Chem. fr., 1972, p. 2957-2974.
- [26]: H. Zollinger, « Azo and diazo chemistry, Aliphatic and aromatic compounds», 1961, Interscience, New York.
- [27]: P.F. Gordon and P. Gregory, « Organic Chemistry in Colour », 1983, Springer-Verlag , Berlin, pp.96-115.
- [28]: T. Zincke and H. Binderwald, Chem. Ber., 1884, 17, 3026.
- [29]: P.F. Gordon and P. Gregory, « Organic Chemistry in Colour », 1983, Springer-Verlag , Berlin, pp.104-108.
- [30]: R.P. Bauman, « Absorption Spectroscopy », 1962, Wiley, New York et Londres, p.316.
- [31]: A.E. GILLAM and E.S. STERN, « Electronic Absorption Spectroscopy », 1958, Arnold, Londres.
- [32]: W. West, « Chemical Absorption of Spectroscopy: Technique of Organic Chemistry », 1956, Vol.9, Ed., A. Weissberger, Interscience, Londre, p.644.
- [33]: J.R. Dyer, « Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques », 1967, Dunod , Paris.
- [34]: M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima and M. Matsuoka, « A Handbook of Data of

- Selected Dyes for Electro-optical Applications », 1988, Kodansha Ltd., Tokyo,114.
- [35]: Farrugia L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [36]: Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C.,Guagliardi,A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 115–119.
- [37]: Sheldrick G. M. (1997).SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen,Göttingen.
- [38]: Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [39]: Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M.& Van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457.
- [40]: Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact, Bonn Germany.
- [41]: Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* D65, 148–155.
- [42]: *Acta Cryst.*(1969).B25,1962 C.T.Grainger And J.F.McConnell
- [43]: Greig Chisholm, Alan R.Kennedy, Sharon Wilson and Simon J. Teat, *Acta Cryst.* (2000).B56, 1046±1053
- [44]: *Acta Cryst.*(1969).B25,1962 C.T.GRAINGER AND J.F.MCCONNELL,
- [45]: Allen, F. H. & Kennard, O. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, 8, 31.
- [46]: Alpaslan, G., Özdamar, Ö., Odabaşoglu, M., Ersanl, C. C., Erdönmez, A. & Ocak Ískeleli, N. (2005). *Acta Cryst.* E61, o3442–o3444.
- [47]: Lima, G. M. de, Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L. & Wardell, S. M. S. V. (2009). *Acta Cryst.* E65, o3241.
- [48]: Souza, M. V. N. de, Howie, R. A., Tiekink, E. R. T., Wardell, J. L., Wardell, S. M. S.V.& Kaiser, C. R. (2010). *Acta Cryst.* E66, o698–o699.
- [49]: Özbey, S., Temel, A., Özgün, B. H. & Ertan, N. (1997). *Acta Cryst.* C53, 113–116.
- [50]: Naki Çolak, Didem Aksakal, Ömer Andaç and Orhan Büyükgüngör,*Acta Cryst.* (2010). E66, o1165–o1166
- [51]: Hartley, G. S. *Nature* **1937**, 140, 281.
- [52]: G.M. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2),1998, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany.

- [53]: A.M.Z. Slawin, M. Wainwright and J. D. Wollins, *J.Chem.Dalton Trans.*, N°4, 2002, pp. 513 – 519.
- [54]: A.L. Gavrilova, C. Jinkin, R.D. Sommer, A.L. Rheingold and B. Bosnich, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol. 124 , N°8, 2002, pp. 1714 – 1722.
- [55]: *Encyclopedia Universalis Collection*, Vol. 6, 1989, Paris, pp. 125 – 130.
- [56]: A. Townshend : « *Encyclopedia of Analytical Sciences* », Academic Press Inc., NewYork, 1995, pp. 794 – 803.



Chapitre III

Synthèse, caractérisations

et étude structurale de

nouveaux complexes de

cuivre (II), palladium (II)

et nickel (II)

Introduction

La chimie inorganique ^[1] se situe entre la chimie organique traditionnelle et la chimie physique, qui est l'étude des propriétés de la matière. La chimie inorganique s'intéresse, en plus des substances moléculaires similaires à celles rencontrées en chimie organique, à une plus large variété de substances incluant les gaz atomiques, les solides non moléculaires, les composés sensibles à l'air et les composés qui sont solubles dans l'eau et dans les solvants polaires et apolaires.

Au début de la chimie de coordination ^[2], on tentait d'expliquer la structure et la formation de substances chimiques qui aujourd'hui sont extrêmement simples, mais qu'on appelait auparavant « composés complexes » à cause de la consternation que leur existence générait dans l'esprit des chimistes au début du 20^{ème} siècle car ces substances sont stables et en même temps ce sont des combinaisons de composés chimiques indépendamment stables. Les travaux de Werner ^[3], publiés dès 1905 dans son premier livre, ont donné une première explication à ce phénomène et établit les concepts de base de la chimie de coordination, ce qui a permis l'évolution de ce domaine et engendré de nos jours un vaste champ de recherche.

Dans le présent chapitre, nous nous intéressons à la synthèse et l'étude structurale des complexes organométalliques synthétisés à partir des composés azoïques qui sont très colorés et ont été utilisés comme colorants et des pigments pour une longue période. Ils ont reçu beaucoup d'attention et ont été largement utilisés dans de nombreuses applications pratiques telles que les fibres de coloration ^[4,5], les applications photo-électroniques ^[6], les systèmes d'impression ^[7,8], les technologies de stockage optique ^[9,10], les colorants textiles ^[11-13] ainsi que dans de nombreuses réactions biologiques ^[14-16] et en chimie analytique ^[17,18]. Récemment, les colorants complexes métalliques ont également attiré une attention croissante en raison de leurs caractéristiques électroniques et géométriques intéressantes dans le cadre de leur demande de stockages moléculaires de la mémoire, des éléments optiques non linéaires, système d'impression, etc ^[7,9,19]. Par conséquent, plusieurs études ont été publiées sur la synthèse et les propriétés spectrales de plusieurs barbituriques azoïques et aminoquinoléine, ainsi que leurs complexes de métaux de transition ^[20-27]. Dans ce travail, on s'intéresse à la synthèse de nouveaux complexes organométalliques en utilisant des nouveaux ligands azoïques synthétisés avec différents métaux de transition: Cu(II), Pd(II), Ni(II). Nous développerons dans cette partie, la méthode de synthèse, les caractérisations spectroscopiques et l'étude structurale par DRX de ces complexes.

III. Synthèse d'organo-chélates tinctoriaux

Les complexes des métaux de transition sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centre(s) métallique(s) (Cu, Pd, Ti, Fe, Ni,... etc.) lié(s) à un certain nombre de « ligands ». Ceux-ci peuvent être des atomes (H, O, Cl, etc.), des fragments moléculaires (CR_3 , NR_2 , SH, etc.) ou des molécules par ailleurs stables en dehors de toute interaction avec un métal (NR_3 , PR_3 , $R_2C=CR_2$, benzène,... etc.).

Nous aborderons enfin la synthèse de ce type de composés obtenus à l'échelle du massif par la réaction de la complexation de molécules organiques avec des sels métalliques de type $M(OAc)_2 \cdot H_2O$ (où $M = Cu^{2+}$, Pd^{2+} , Ni^{2+}). La présence d'anions acétates, facilement échangeables, permet la complexation de molécules organiques présentant des propriétés optiques (ONL, luminescence), telles que des colorants azoïques ou bien des ligands de type base de Schiff. Nous présenterons ainsi les résultats obtenus par la réaction de complexation de ces composés.

III.1 Procédure générale de synthèse

Les complexes ont été synthétisés par les procédures suivantes :

En ajoutant 2,0 mmol du ligand à 1,0 mmol du $M(OAc)_2 \cdot H_2O$ dans un mélange de THF / MeOH (10/10 ml). Le mélange réactionnel a resté sous agitation pendant 24 h à une température ambiante.

Les matières volatiles ont été éliminées sous vide et le résidu a été lavé deux fois avec une solution d'hexane pour donner une poudre foncée. Les substances solides résultantes ont été cristallisées dans une solution de CH_2Cl_2 / hexane (1: 5) pour conduire enfin à la formation des cristaux foncés.

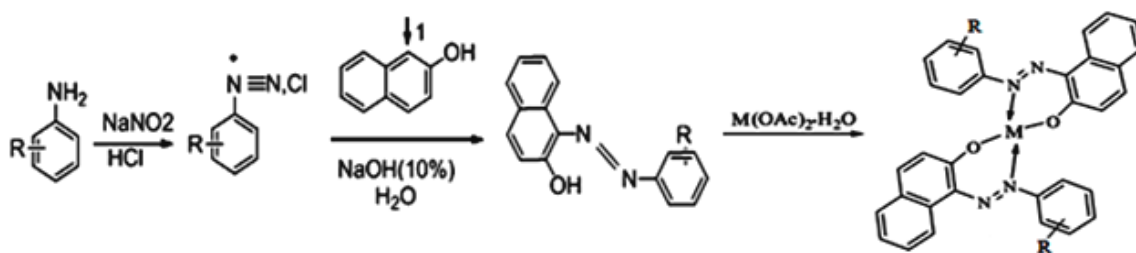


Figure III.1: Schéma réactionnel montre les étapes de la synthèse des complexes

On a réussi à synthétiser une série de complexes à partir des différents ligands et en utilisant différents métaux de transition: Cu(II), Pd(II), Ni(II), ces complexes vont être présentés dans les parties suivantes.

III.2 Synthèse des complexes du ligand (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol avec Cu (II), Pd (II), Ni (II)

III.2.1 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'

Ce complexe de cuivre (II) (Figure III.2) a été synthétisé selon la méthode citée précédemment partant du ligand (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol en utilisant le $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec un rendement de 86 % .

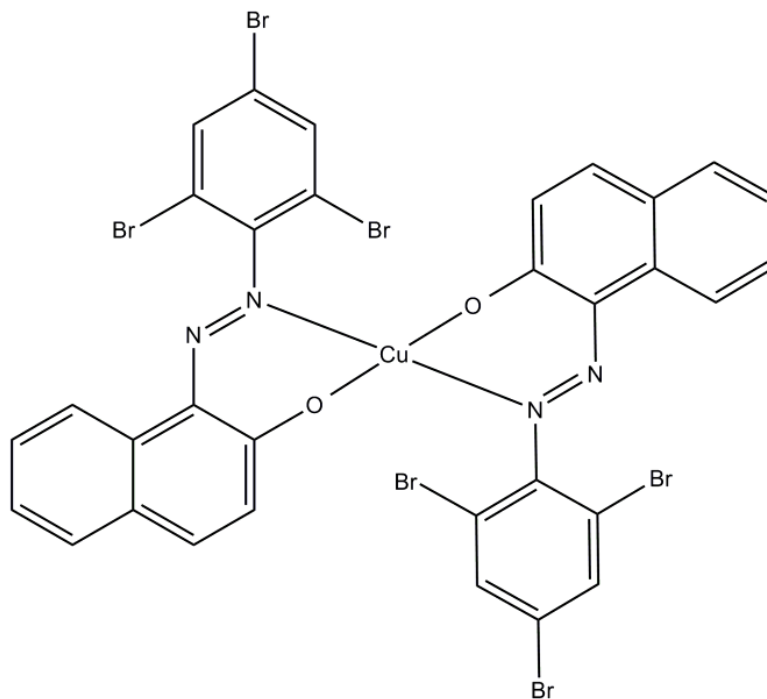


Figure III.2 : Complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II) '.

III.2 .2 Caractérisation préliminaire

On a réalisé une caractérisation préliminaire de ce complexe par les méthodes spectroscopiques usuelles : IR ^[28], RMN ¹H ^[29], RMN ¹³C, spectroscopie UV-visible et la microanalyse élémentaire.

1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :

Le spectre IR du complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II) montre une bande de vibration située à 1360 cm^{-1} qui est attribuée à la fonction N=N, une absorption se situe autour de 1149 cm^{-1} est due au vibration de la liaison C-N, une autre bande de vibration apparait vers 645 cm^{-1} correspondant au groupement C-Br, une bande située vers 1207 cm^{-1} est attribuée au

mode de vibration de la liaison C-O (aromatique). Les bandes qui se situent vers 1498 cm^{-1} et 2945 cm^{-1} indiquent la présence de la fonction C=C et C-H (aromatique),

Une bande de vibration située vers 417 cm^{-1} est attribuée au groupement (Cu-N) et une autre observée vers 558 cm^{-1} est attribuée au groupement (Cu-O).

On peut également noter la disparition de la bande large située entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} dans le ligand caractéristique de la vibration de la fonction (O-H), ça est due à la création d'une liaison entre le métal et l'oxygène de type M-X.

Cela se répète pour tous les spectres IR des complexes synthétisés, et qui sont regroupés dans les annexes.

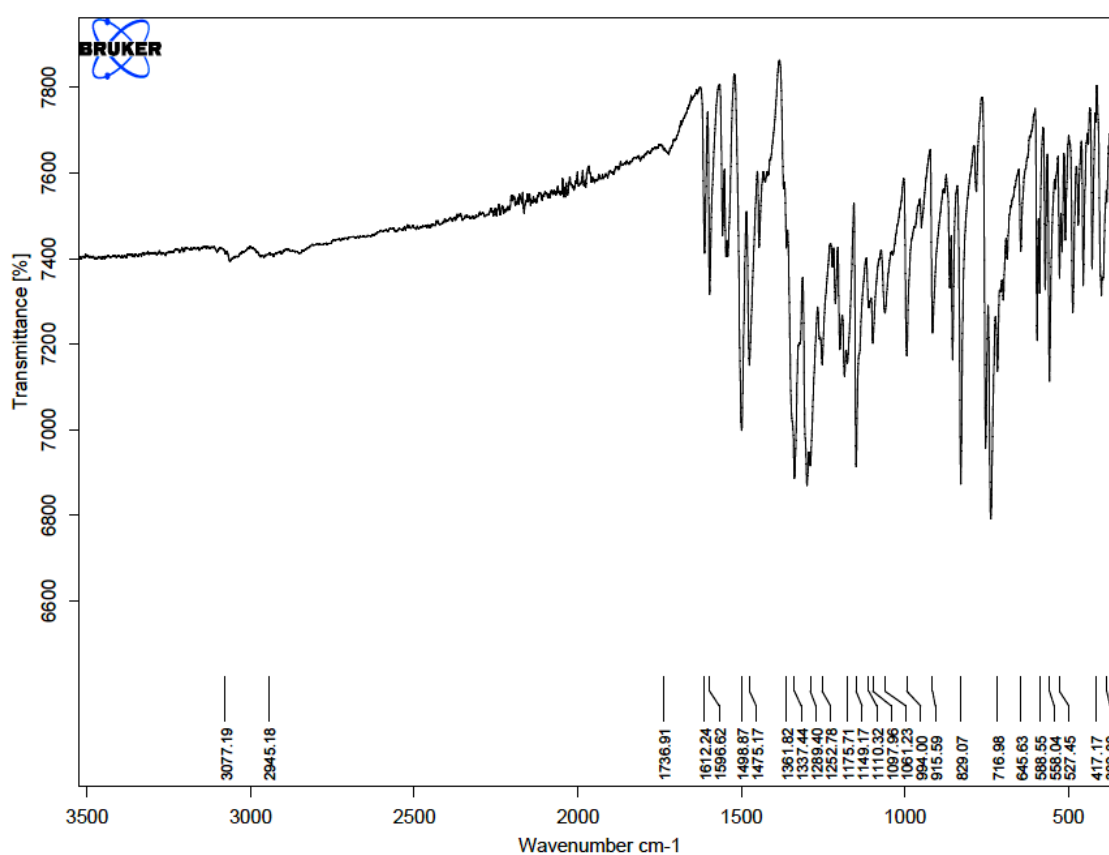


Figure III. 3: Bandes (Cu-O) et (Cu-N) dans le spectre IR du complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'.

2. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)

L'analyse RMN H^1 paramagnétique effectuée sur ce complexe, nous a permis de localiser l'ensemble des protons. (Figure III.4).

Le spectre présente les déplacements chimiques des différents protons du complexe étudié.

Un multiplet apparait autour de 7 et 8 ppm est attribué aux protons aromatiques. La disparition du signal vers 16 ppm caractérisant le proton labile de l'hydroxyle (O-H...N) du ligand confirme la formation de la coordination M-O.

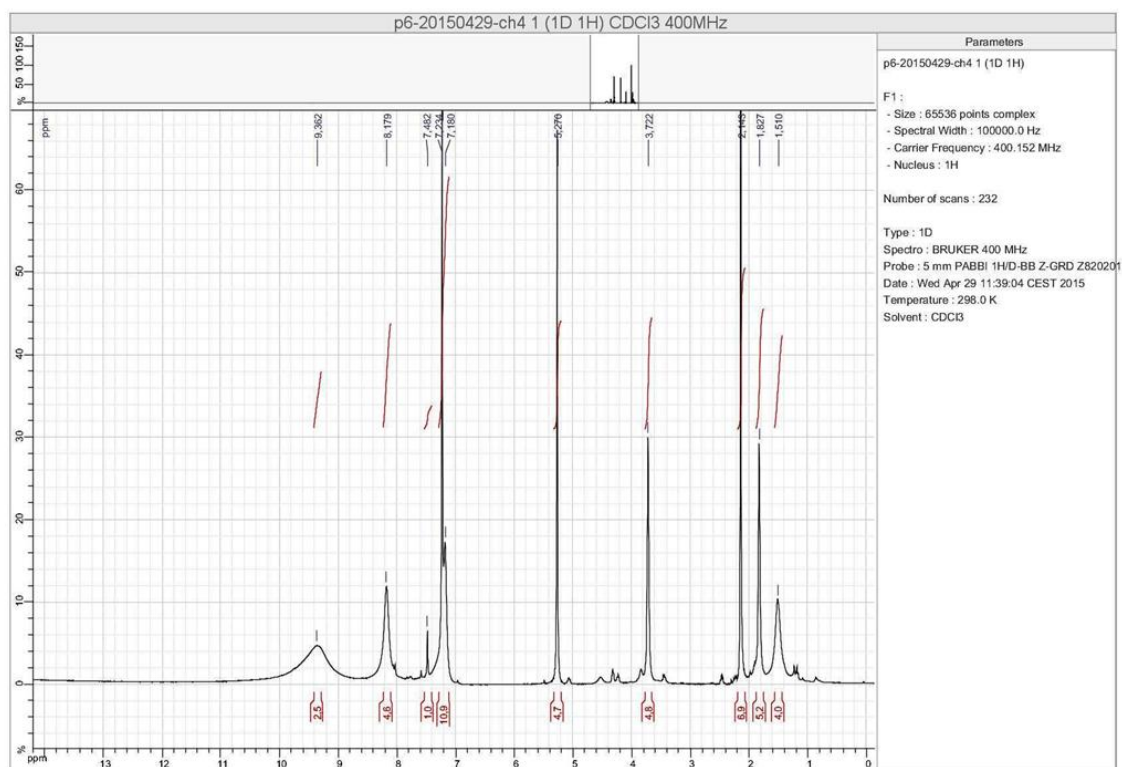


Figure III.4: Spectre RMN ^1H paramagnétique du complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'

3. Microanalyse élémentaire :

Pour confirmer la formule de notre complexe; Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper(II), une analyse élémentaire a été effectuée, les résultats obtenus expérimentalement sont en accord avec nos calculs théoriques, avec une légère différence est probablement due à la présence du solvant (Tableau III.1).

Référence Produit	N%	C%	H%
Cp1	4.81	36.27	1.92
Valeur Théorique Attendue	5.43	37.26	1.56

(Tableau III.1) : Analyse élémentaire du complexe $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Br}_6\text{CuN}_4\text{O}_2$

4. Spectroscopie UV-Visible :

Le spectre UV-Visible fait en solution de CH_2Cl_2 , montre pour le complexe de Cuivre (II) Cp1 trois bandes d'absorption ; La bande intense observée dans la gamme de 268 nm est due à une transition de transfert de charge intra-ligand, la bande caractéristique observée vers 382 nm est habituellement associée à la forme azoïque du ligand, une autre bande est observée vers 462 nm attribuée au transfert de charge du complexe métal-ligand.

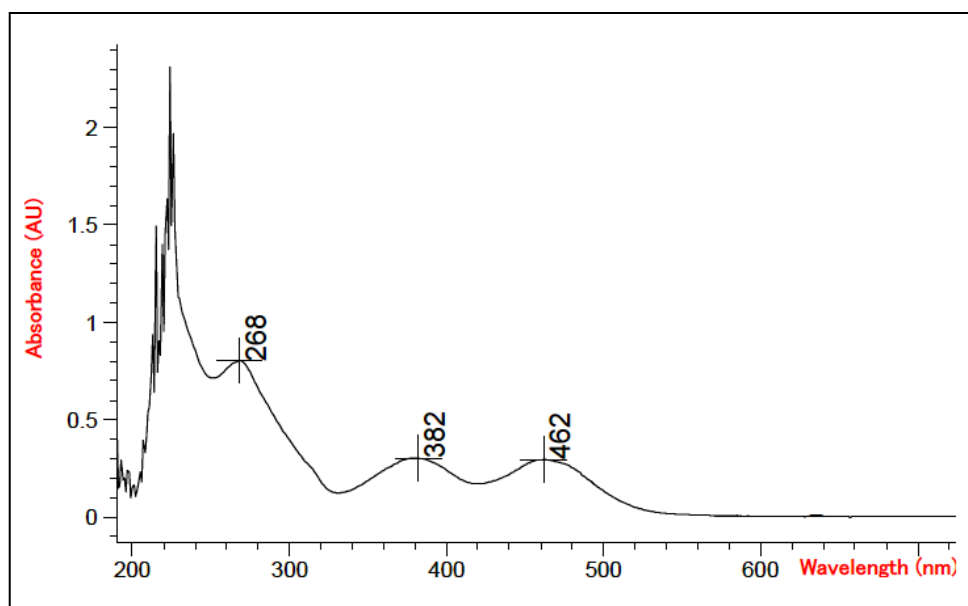


Figure III.5: Spectre UV-Visible du complexe

'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'

III.2.3 Etude cristallographique

La diffraction des rayons X est la technique la plus puissante pour étudier la structure des composés. Elle permet de localiser avec une grande précision la position de chacun des atomes constituant la molécule.

Des cristaux sous forme de bloc rouge ont été sélectionnés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Nonius Kappa CCD, à détecteur bidimensionnel au laboratoire (LCSOM) UMR 7177, CNRS, Strasbourg (France).

Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Br}_6\text{CuN}_4\text{O}_2$ cristallise dans le groupe d'espace P2_1 du système monoclinique, avec un volume de $1786.6(2) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 11.9423(7) \text{ \AA}, b = 12.1314(10) \text{ \AA}, c = 12.8974(10) \text{ \AA}, \beta = 107.032(4)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.20 × 0.15 × 0.06) mm³ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K α de Mo. ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 3.2° à 27.5°.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₃₂ H ₁₆ Br ₆ CuN ₄ O ₂
Masse molaire (g/mole)	1031.49
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁
a (Å)	11.9423 (7)
b (Å)	12.1314 (10)
c (Å)	12.8974 (10)
α (°)	90
β (°)	107.032(4)
γ (°)	90
V(Å ³)	1786.6 (2)
Z	2
d cal (g/cm ³)	1.917
Radiation	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	982
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	7.36
Température (K)	173 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.20 × 0.15 × 0.06
Forme	bloc
Couleur	rouge
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Nonius KappaCCD
Limites en θ (°)	3.2 - 27.5
Limites h, k, l	-15: 15 ; -15: 15 ; -16: 16
Réflexions mesurées	14971
Réflexions indépendantes	7813
Réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	4844

Affinement: Affinement en F ²	
R	0.064
Rw	0.126
GOF	0.96
Nombre de paramètres	407

2. Résolution et affinement de la structure

La structure du nouveau complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazényl)naphthalen-2-olate}Copper (II)' a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX^[30] où nous avons utilisé le programme SIR97^[31] pour déterminer le modèle structural, ainsi que les positions des atomes de C, N, O et Cu. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[32].

L'affinement final du modèle cristallin par le programme SHELXL nous a conduit aux facteurs de reliabilité R = 6.4% et Rw = 12.6 % avec une estimée de la variance GOF = 0.96. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep^[33], Mercury^[34] et Diamond^[35].

Le désordre important des molécules du solvant CH₂Cl₂ génère des facteurs d'agitation thermiques très élevés. La fonction SQUEEZE du PLATON^[36] nous a permis d'éliminer la contribution de la densité électronique du solvant dans la structure cristalline.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés dans les tableaux (Annexe II).

3. Description de la structure et discussion :

La détermination structurale du complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazényl)naphthalen-2-olate}Copper (II)' a permis d'établir le modèle structural de l'unité asymétrique brute C₃₂H₁₆Br₆CuN₄O₂ (Figure III. 6).

La molécule du complexe de cuivre monoatomique obtenu est constituée de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de cuivre. Chaque ligand se coordine par l'atome d'azote en α du noyau benzénique et par l'oxygène du naphthol, on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont -N=N-.

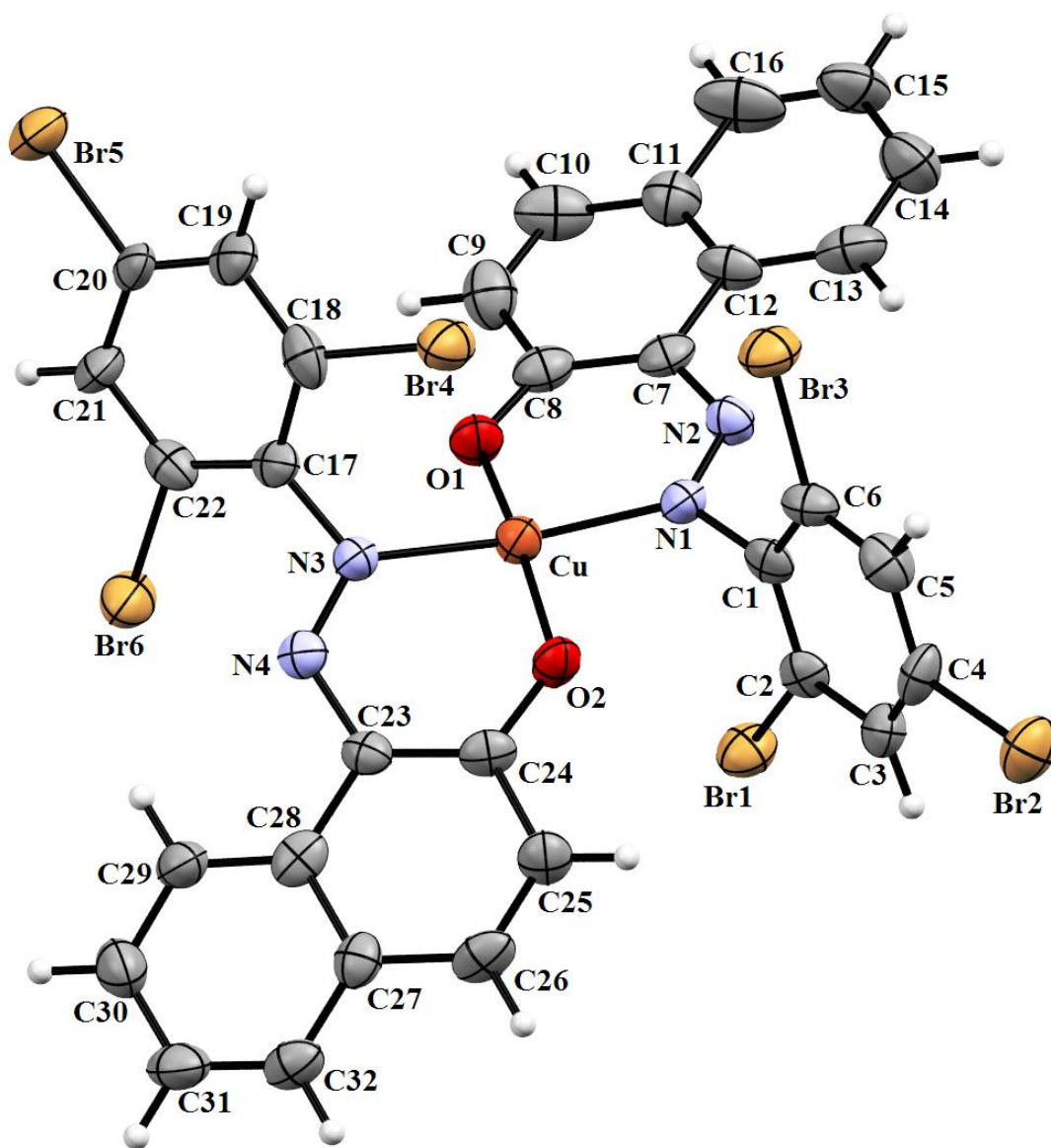


Figure III. 6: Unité asymétrique du complexe

' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'

4. Environnement de l'atome de Cuivre

L'atome de cuivre est entouré par deux atomes d'oxygène en position trans de la fonction C=O avec les distances ; 1.8223 Å, 1.8906 Å et deux atomes d'azote en position trans de la fonction N=N avec les distances ; 1.9655 Å, 1.9570 Å. Les valeurs des angles entre le cuivre et les deux atomes de l'oxygène et l'azote sont respectivement 87.678° et 90.749°, 92.239°, 91.429°.

Ces valeurs indiquent que la géométrie de la sphère de coordination est un plan carré (Figure III. 7).

Tableau III-3. Principaux distances (Å) et angles (°) du Complexe de cuivre.

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Cu—O1	1.891 (9)	O1—Cu—O2	169.0 (4)
Cu—O2	1.882 (9)	O1—Cu—N1	90.8 (4)
Cu—N1	1.957 (11)	O1—Cu—N3	92.2 (4)
Cu—N3	1.966 (10)	O2—Cu—N1	91.4 (4)
/	/	O2—Cu—N3	87.7 (4)
/	/	N1—Cu—N3	168.8 (4)

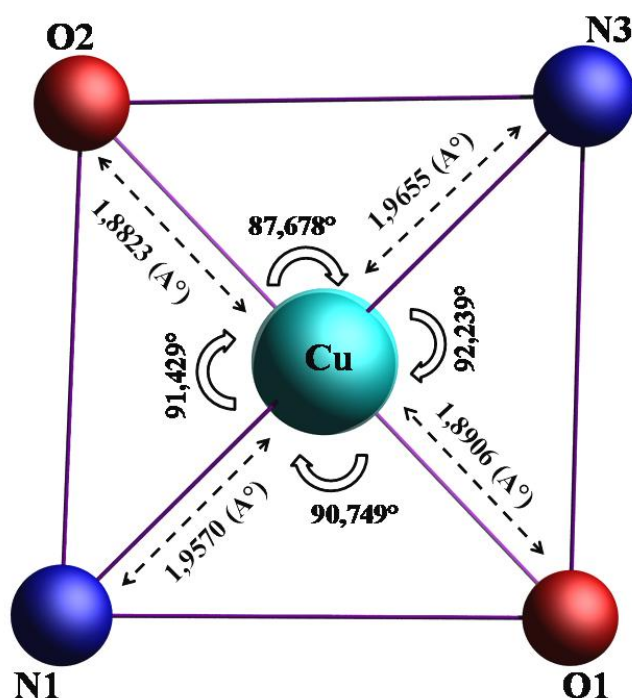


Figure III. 7: Environnement de l'atome de Cuivre (II): angles et distances de liaisons.

La déviation d'un atome par rapport aux trois autres atomes qui font la sphère de coordination plan carré égale à $5,479^\circ$, ce qui implique la déformation ou la non planéité parfaite du plan carré (Figure III. 8) et ça est dû à l'effet Jahn-Teller.

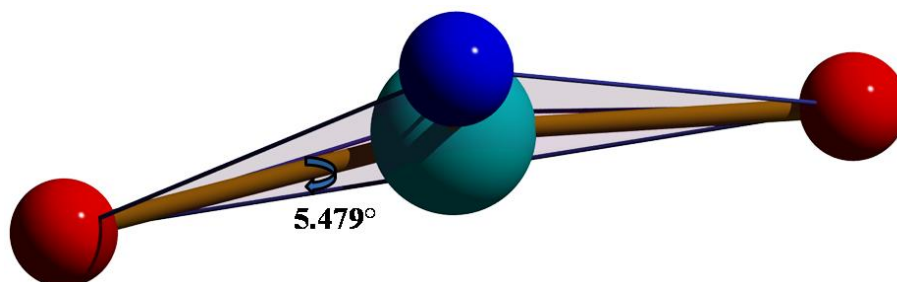
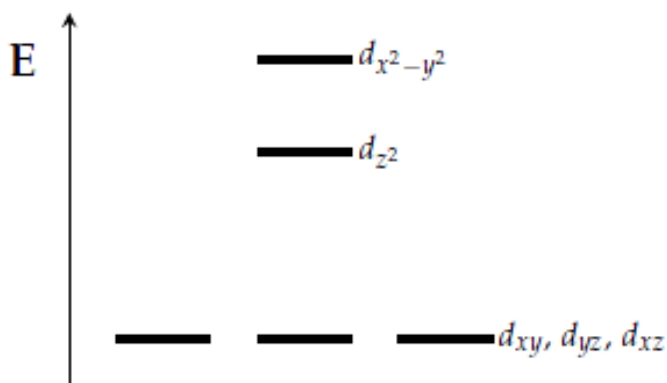


Figure III. 8: Angle entre le plan et l'atome impliquant la déviation du plan carré.

III.2.4 La géométrie plan carré et l'effet Jahn -Teller

Cette géométrie est l'une des plus rencontrées après la géométrie octaédrique. On passe de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré en allongeant ou en comprimant la liaison métal-ligand sur l'axe z. Comme pour le cyclobutadiène, l'effet Jahn-Teller permet d'abaisser l'énergie du système avec un abaissement de symétrie.

La levée de dégénérescence permet non seulement de diminuer l'énergie mais aussi d'augmenter le nombre de transitions possibles. La théorie du champ cristallin permet de comprendre simplement l'effet de cette distorsion. En partant de la situation octaédrique et en éloignant les ligands sur l'axe z on va stabiliser l'orbitale d_{z^2} . On obtiendra donc le diagramme suivant :



Levée de dégénérescence en géométrie plan carré.

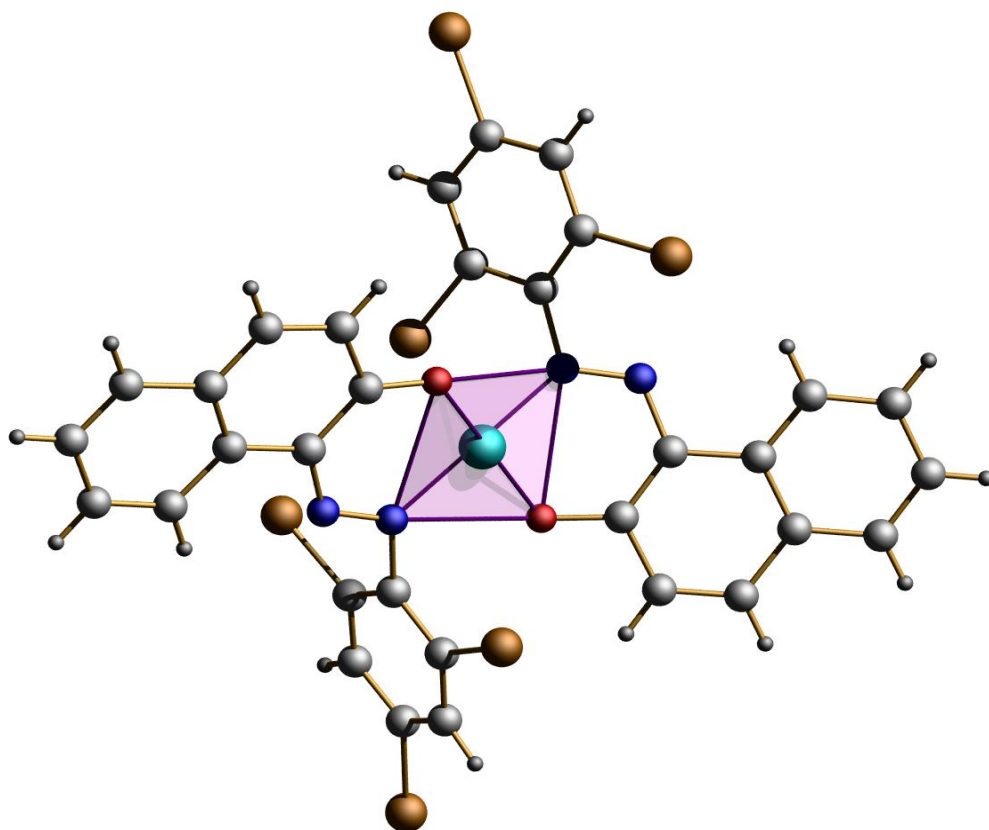


Figure III. 9 : Sphère de coordination de la l'atome de cuivre dans le complexe

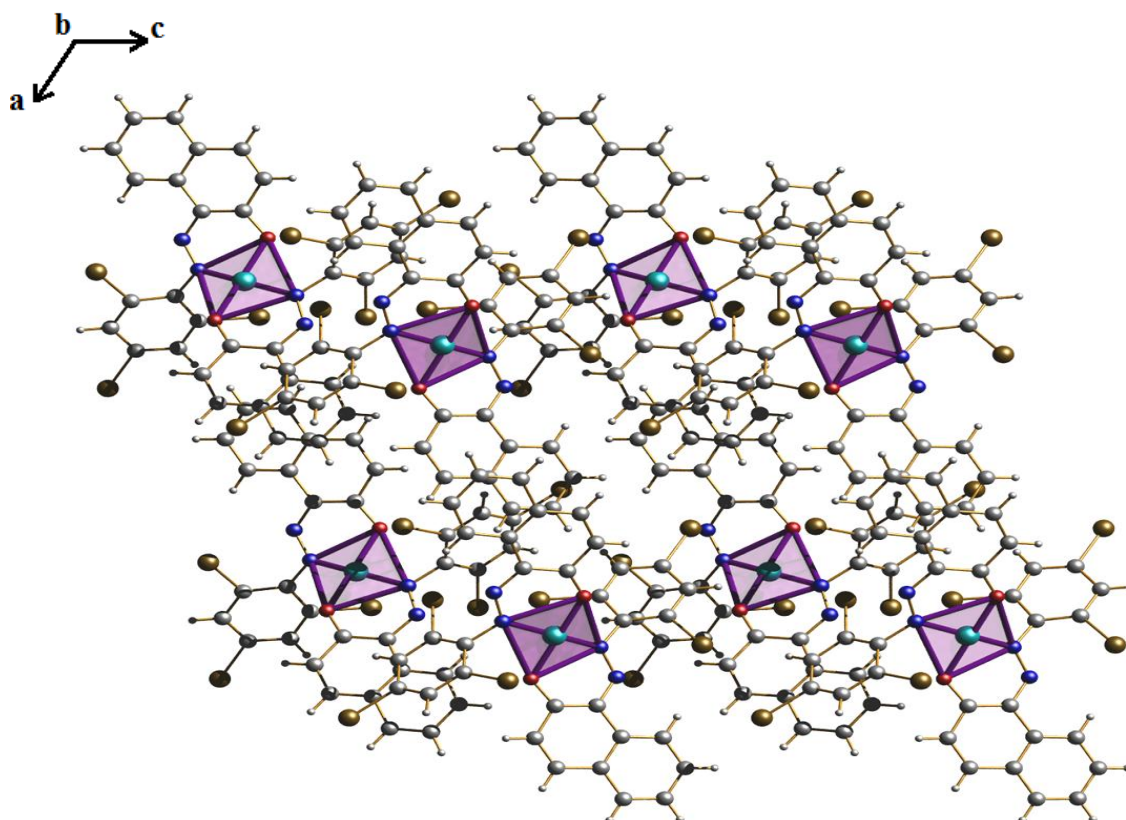


Figure III. 10 : Enchaînement des polyèdres selon le plan (ac)

Les plans carrés s'enchainent en zigzag selon l'axe c, formant des rubans qui se développent périodiquement le long de l'axe a (Figure III. 10)

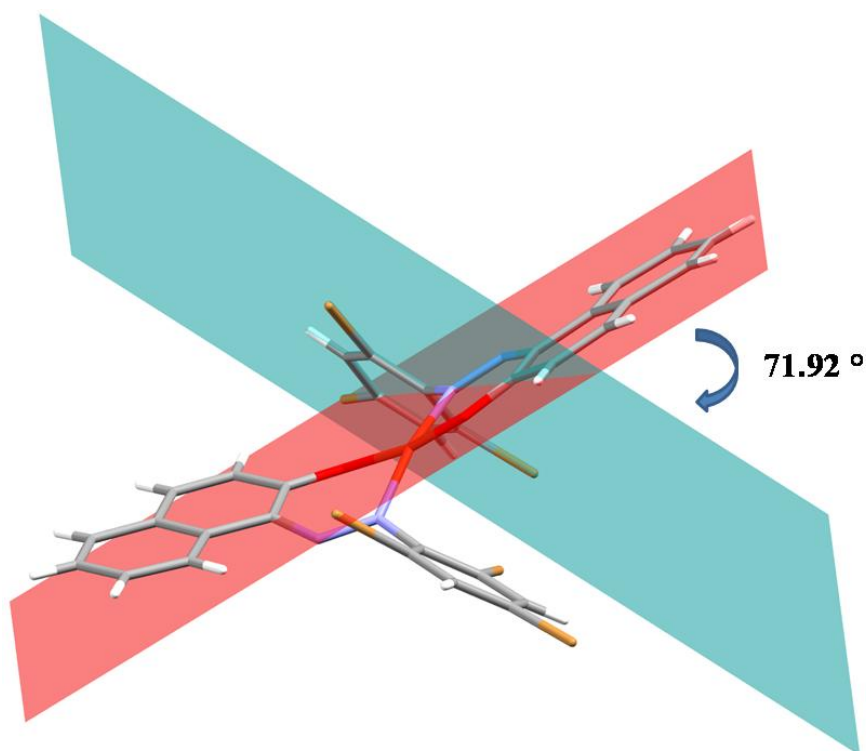


Figure III. 11: L'écart entre les cycles du ligand dans le complexe $C_{32}H_{16}Br_6CuN_4O_2$.

La valeur de l'angle α entre le système du naphthol et le noyau benzénique du ligand augmente de 33.80° à 71.92° , l'écart très élevé de cet angle après la complexation est dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction du métal Cu (Figure III. 11).

III.2.5 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du complexe, il y a un seul type de liaisons hydrogène intermoléculaire C—H...Br (Figure III. 12), qui assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin. Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont groupés dans le Tableau III.3

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C5—H5...Br6 ⁱ	0.95	2.76	3.564 (15)	143

Codes de symétrie: (i) $-x+2, y-1, -z$.

Tableau III.3 : Liaisons hydrogène dans le complexe
'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)'

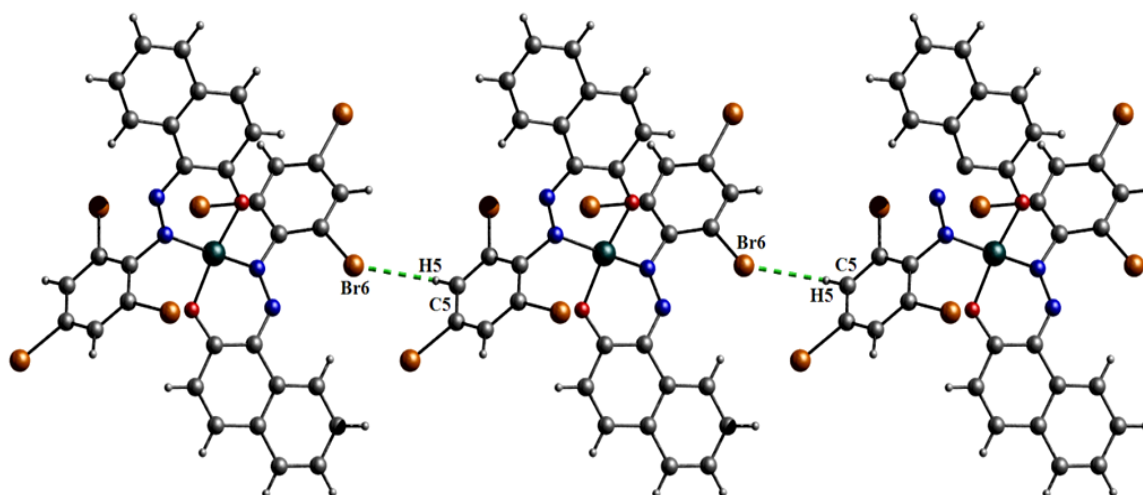


Figure III. 12: Liaisons hydrogène de type C—H···Br dans le complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II)' .

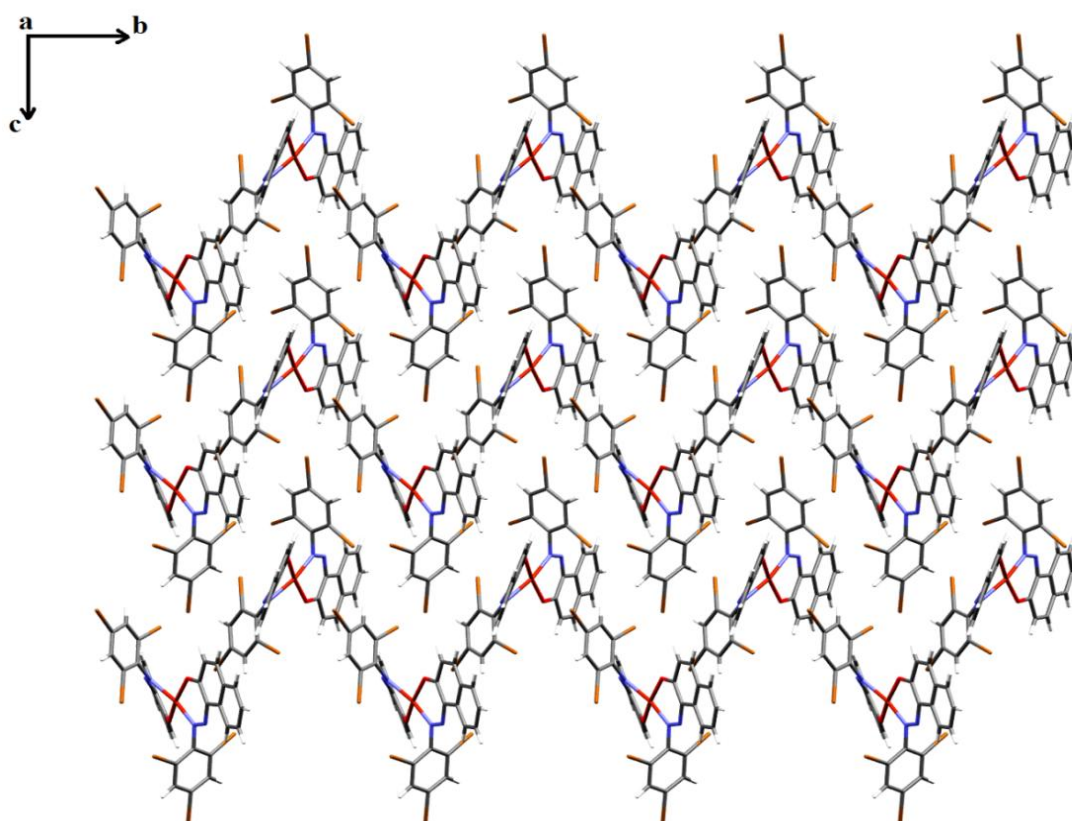


Figure III. 13: Enchaînement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchaînent en zigzag le long de l'axe b formant des rubans qui se développent en parallèle le long de l'axe c (Figure III. 13).

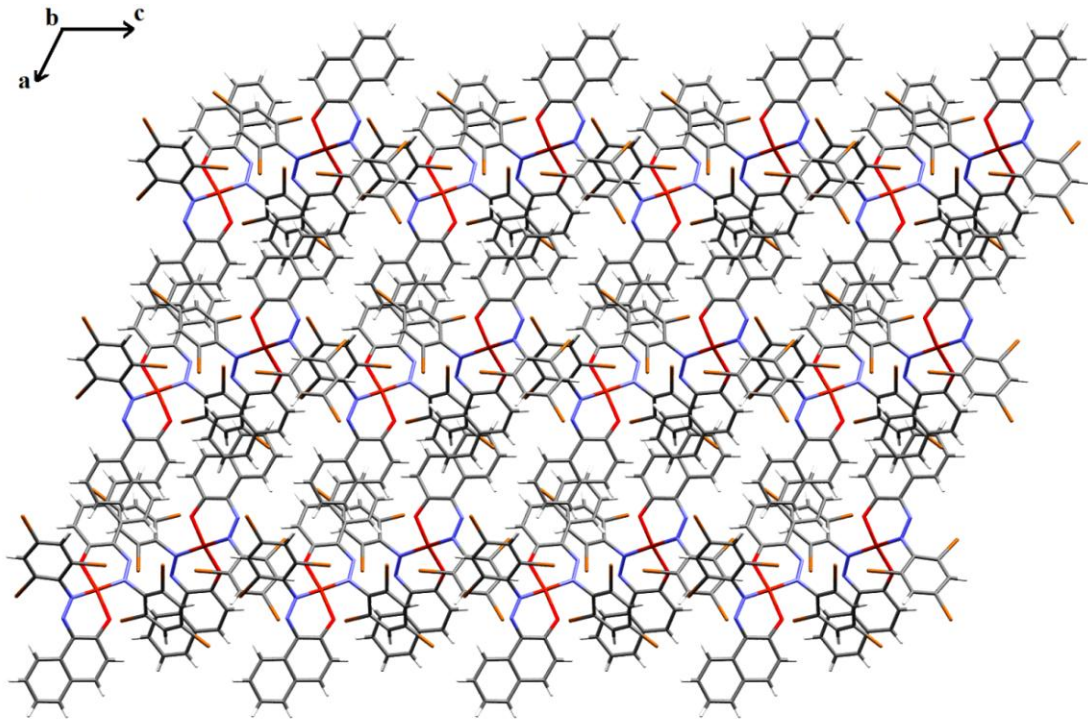


Figure III. 14: Enchainement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'alternent en filament le long de l'axe a formant des chaînes qui se propagent en parallèle le long de l'axe c (Figure III. 14).

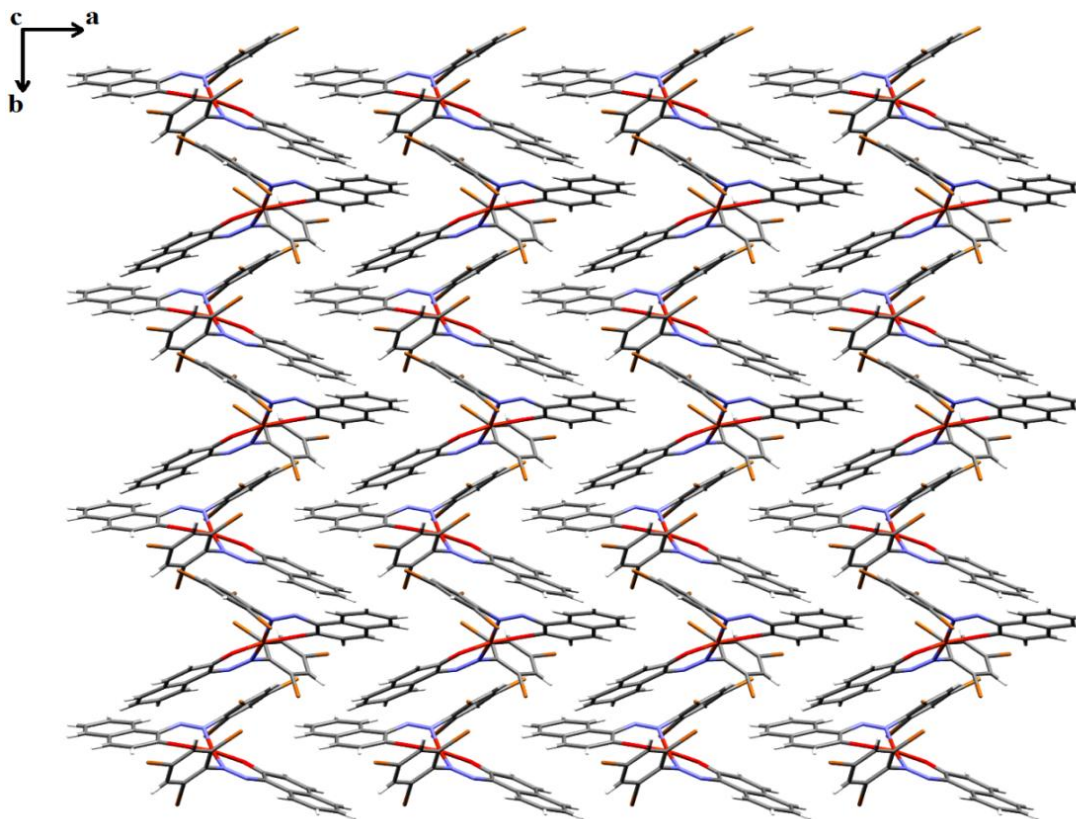


Figure III.15 : Enchainement de la structure selon le plan (a b).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a b), montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long de l'axe a et en zigzag le long de l'axe b (Figure III.15).

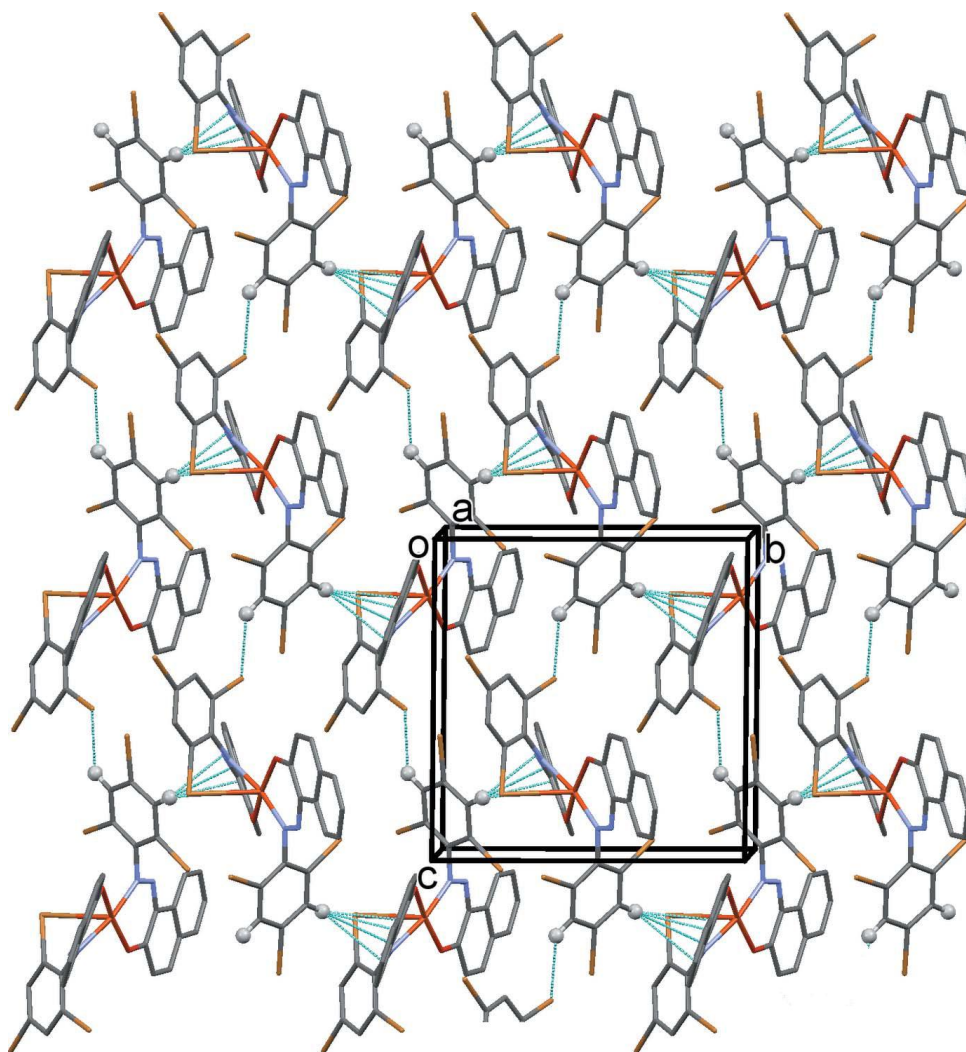


Figure III. 16: Vue en perspective le long de l'axe a dans la maille.

Une vue en perspective dans la maille montre que l'édifice cristallin est assuré par l'alternance des molécules de complexes qui se propagent le long de l'axe c, reliées par des liaisons hydrogène C-H...Br, formant des chaînes reliées par l'intermédiaire des interactions de type C-H... π , en créant des couches qui se déploient parallèlement au plan (bc), (Figure III. 16).

III.2.6 Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)

Ce complexe monoatomique de Palladium (II) (Figure III. 17) a été synthétisé selon la méthode précédente partant du ligand (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol en utilisant le $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec un rendement de 82 %.

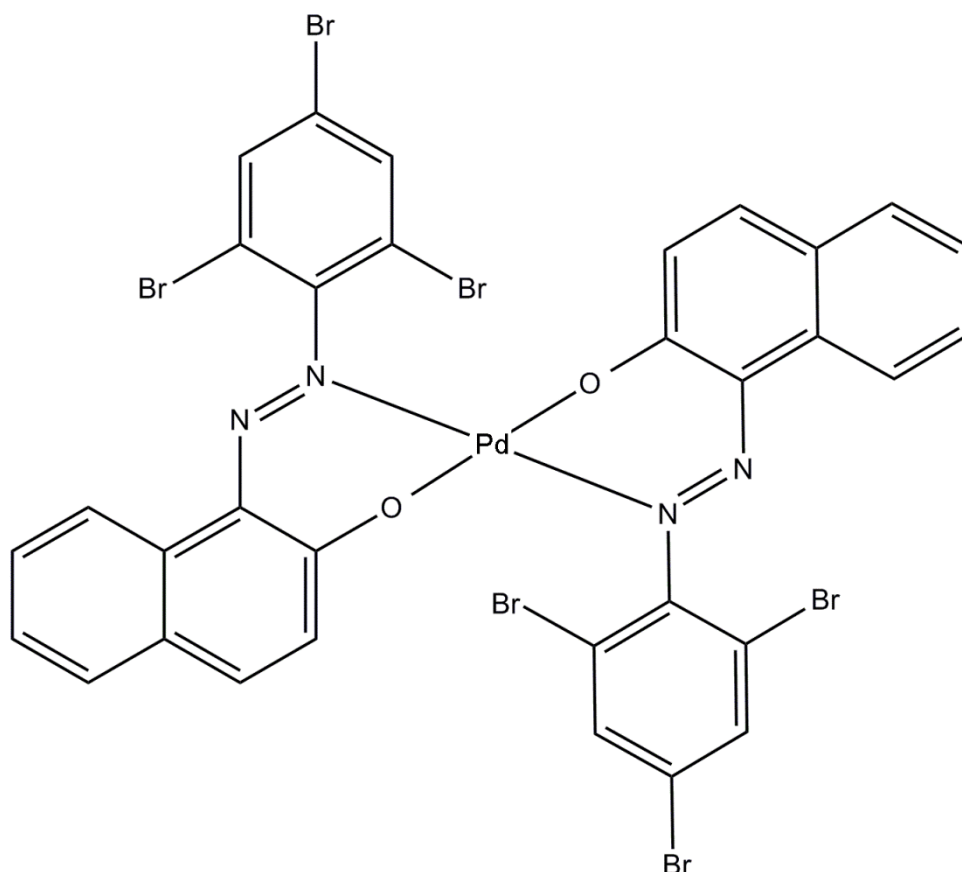


Figure III. 17 : 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)'

III.2.7 Caractérisation préliminaire

La caractérisation préliminaire de ce complexe a été réalisée par les méthodes spectroscopiques ; infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton, résonance magnétique nucléaire du carbone ^{13}C , spectroscopie UV visible et confirmé par une analyse élémentaire.

1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)

L'analyse RMN H^1 paramagnétique effectuée sur ce complexe, nous a permis de localiser l'ensemble des protons (Figure III. 18), le spectre présente les déplacements chimiques des différents protons du complexe étudié.

Un multiplet apparait autour de 7 et 8 ppm est attribué aux protons aromatiques. La disparition du signal situé vers 16 ppm qui caractérisait le proton labile de l'hydroxyle (O-H...N) du ligand confirme la formation de la coordination M-O.

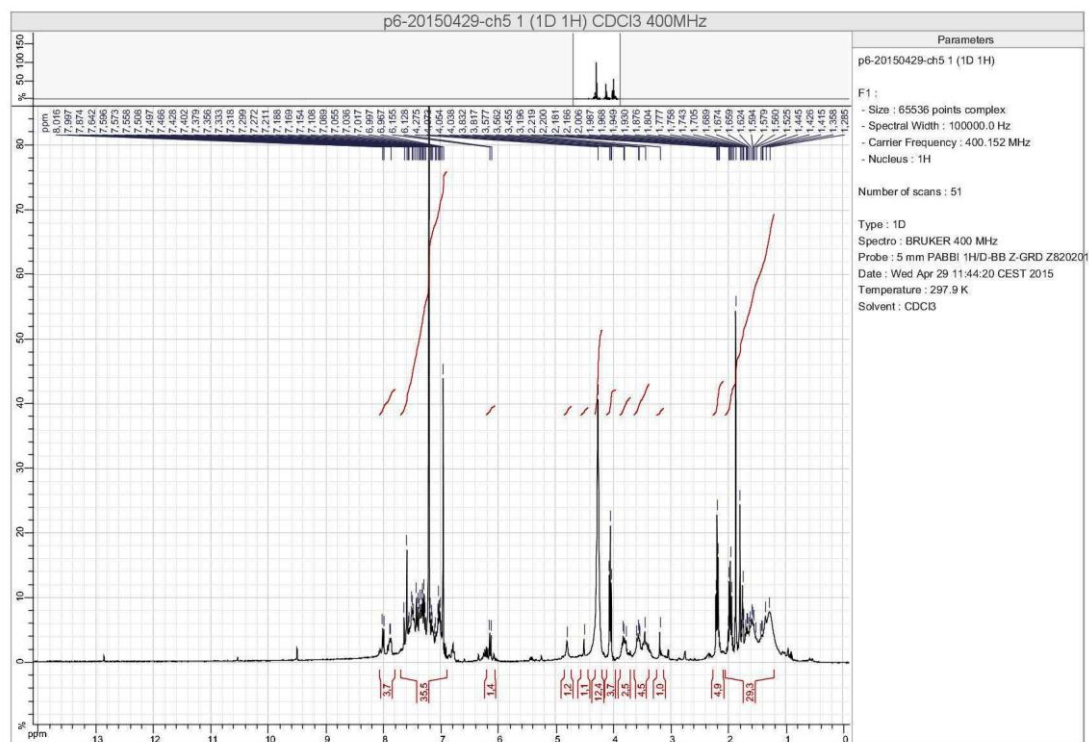


Figure III. 18: Spectre RMN du proton paramagnétique du complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)'

2. Microanalyse élémentaire

Pour confirmer la formule de notre complexe synthétisé 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)', on a réalisé une analyse élémentaire, les résultats obtenus expérimentalement sont en accord avec nos calculs théoriques (Tableau III.4) .

Référence Produit	N%	C%	H%
Cp2	4.78	35.43	1.60
Valeur Théorique Attendue	5.21	35.78	1.50

(Tableau III.4) : Analyse élémentaire du complexe $C_{32}H_{16}Br_6PdN_4O_2$

3. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible fait en solution de CH_2Cl_2 , montre pour le complexe de Palladium (II) Cp2 une bande intense observée dans la gamme de 257 nm est due à une transition de transfert de charge intra-ligand, la bande d'absorption observée vers 308 nm appartenant à la forme trans azobenzène, la bande caractéristique observée vers 385 nm est habituellement associée à la forme azoïque du ligand, une autre bande est observée vers 510 nm associée au transfert de charge du complexe métal-ligand.

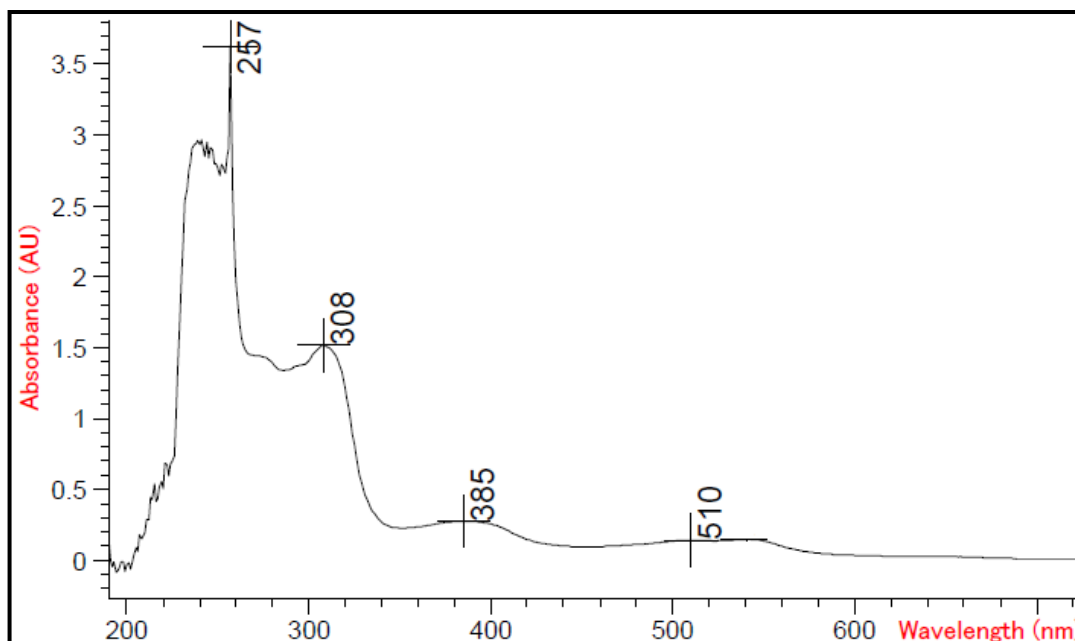


Figure III. 19 : Spectre UV-Vis du complexe

Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)'.

III.2.8 Etude cristallographique

Des beaux cristaux sous forme de plaque carrée rouge foncée ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Genix-Cu,3D, STOE IPDS 2T au laboratoire de nanomatériaux (FriMat), Fribourg, Suisse.

Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Br}_6\text{PdN}_4\text{O}_2$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$ du système monoclinique, avec un volume de $1665.8 (2) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 11.1896 (8) \text{ \AA}, b = 12.4540 (8) \text{ \AA}, c = 12.5511 (9) \text{ \AA}, \beta = 107.749(5)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.12 × 0.09 × 0.03) mm³ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre IPDS 2T utilisant un rayonnement K α de Cu ($\lambda = 1.54186\text{\AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire de θ allant de 5.5° à 67.6°.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₃₂ H ₁₆ Br ₆ N ₄ O ₂ Pd
Masse molaire (g/mole)	1074.29
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a (Å)	11.1896 (8)
b (Å)	12.4540 (8)
c (Å)	12.5511 (9)
α (°)	90
β (°)	107.749(5)
γ (°)	90
V(Å ³)	1665.8 (2)
Z	2
d cal (g/cm ³)	2.142
Radiation	Cu K α
Longueur d'onde (Å)	1.54186
F(000)	1016
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	18.4
Température (K)	293
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.12 × 0.09 × 0.03
Forme	plaque carrée
Couleur	rouge foncée
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Genix-Cu,3D, STOE IPDS 2T
Limites en θ (°)	5.5 - 67.6
Limites h, k, l	-13: 12 ; -14: 14 ; -14: 15
Réflexions mesurées	12986
Réflexions indépendantes	2885
Réflexions I $\geq 2\sigma$ (I)	2362

Affinement: Affinement en F ²	
R	0.066
Rw	0.182
GOF	1.06
Nombre de paramètres	206

2. Résolution et affinement de la structure

La structure de Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate} Palladium(II)' a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX^[30] où nous avons utilisé le programme SIR97^[31] pour déterminer le modèle structural, ainsi que les positions des atomes de C, N, O et Pd. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[32].

Sur les 2885 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -13→12 / k: -14 →14 / l : -14→15), 2362 avec $I \geq 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution structurale. Après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité R = 6.6 % et Rw = 18.2 % avec une estimée de variance égale à 1.06. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep^[33], Mercury^[34] et Diamond^[35]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe III).

3. Description de la structure et discussion

La détermination structurale du complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)' a permis d'établir le modèle structural de l'unité asymétrique brute C₁₆H₈Br₃PdN₂O (Figure III. 20).

La molécule du complexe de Palladium monoatomique obtenu est constituée de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de palladium. Chaque ligand se coordine par l'atome d'azote en α du noyau benzénique et par l'oxygène du naphthol, on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont -N=N-. (Figure III. 21)

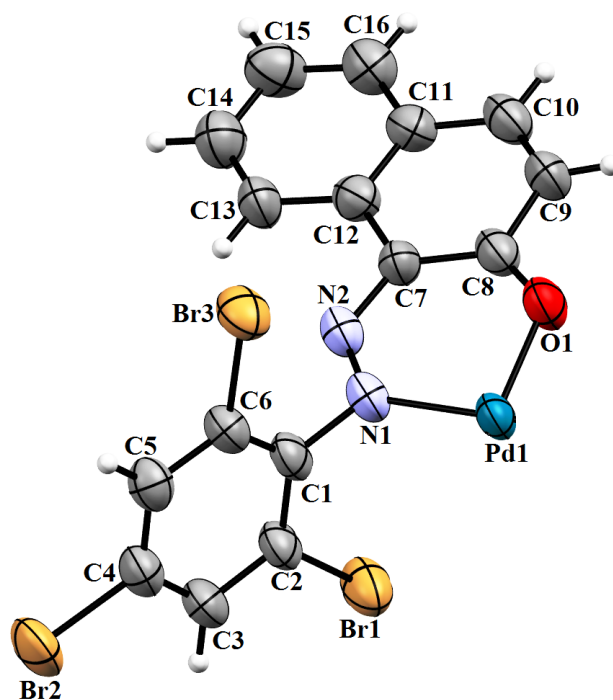


Figure III. 20: Unité asymétrique du complexe
' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazényl)naphthalen-2-olate} Palladium(II)'

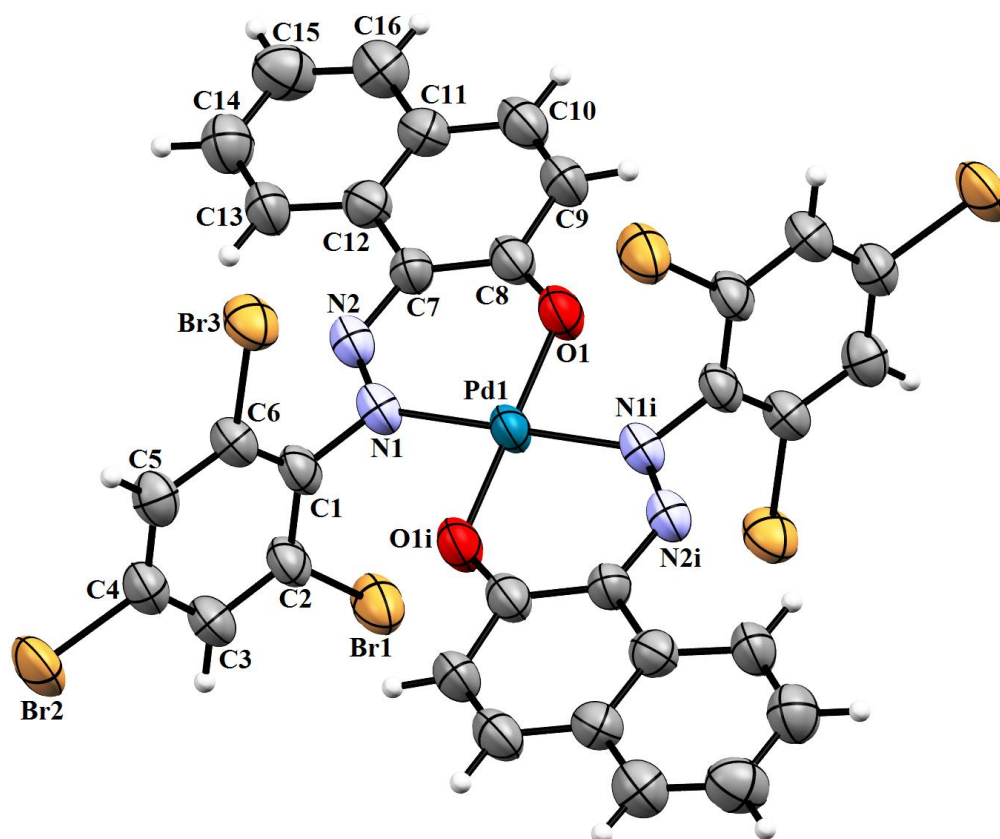


Figure III. 21: Complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazényl)
naphthalen-2-olate} Palladium(II)'

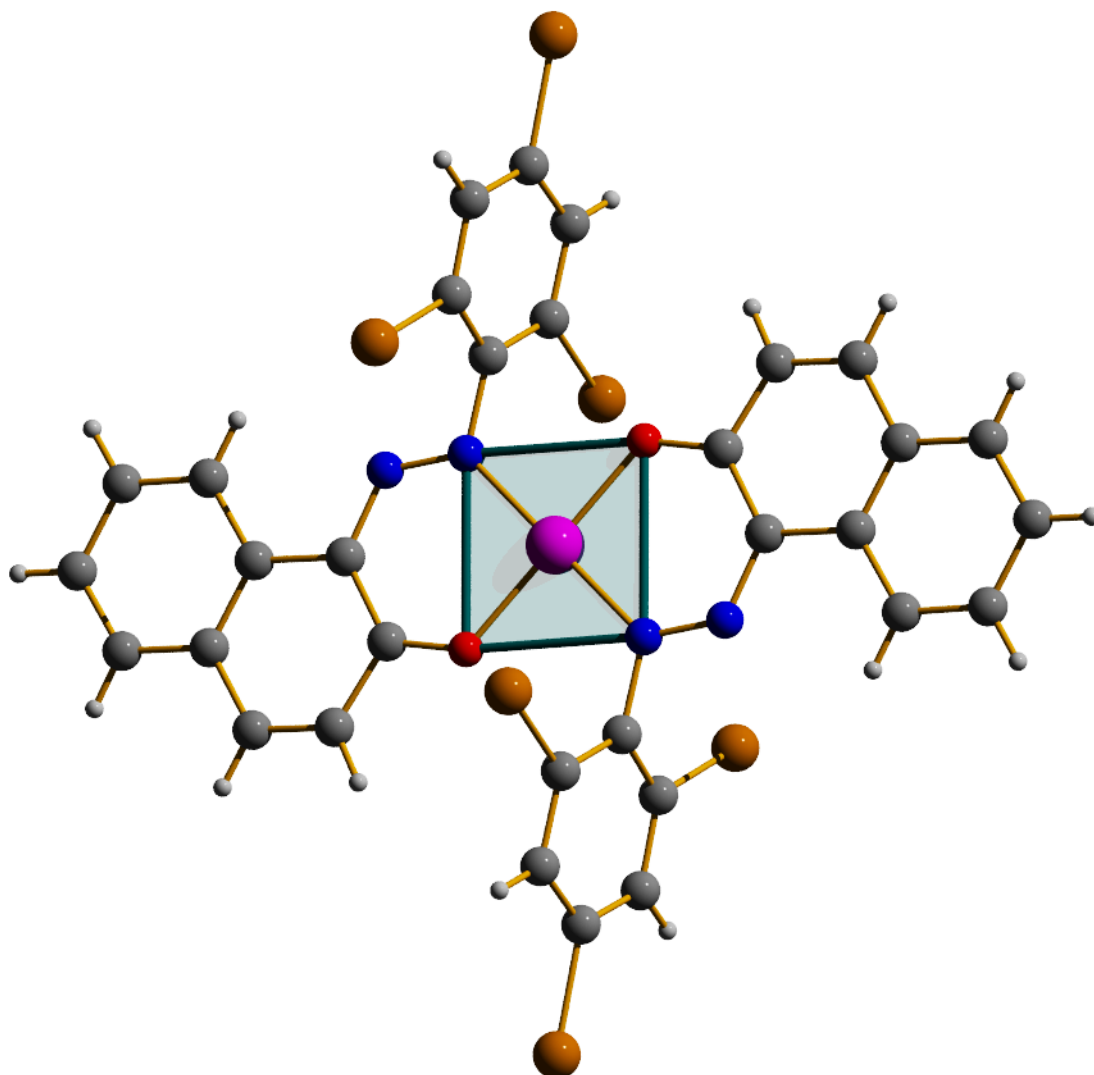


Figure III. 22 : Sphère de coordination du métal dans le complexe
 Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)'

4. Environnement de l'atome de Palladium

L'atome de Palladium est entouré par deux atomes d'oxygène de la fonction C=O avec la distance de 1,9773 Å et deux atomes d'azote de la fonction N=N avec la distance de 2,0046 Å, sous une configuration trans. Les valeurs des angles entre le cuivre et les deux atomes de l'oxygène et l'azote sont respectivement 88,728° et 91,2721°. Ces valeurs indiquent que la géométrie de la sphère de coordination est un plan carré presque parfait (Figure III. 23).

Tableau III-6. Principaux distances (Å) et angles (°) du Complexe de Palladium.

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Pd1—O1	1.978 (5)	O1—Pd1—N1	91.3 (2)
Pd1—N1	2.005 (6)	O1—Pd1—O1 ⁱ	180.00
Pd1—O1 ⁱ	1.978 (5)	O1—Pd1—N1 ⁱ	88.7 (2)
Pd1—N1 ⁱ	2.005 (6)	O1 ⁱ —Pd1—N1	88.7 (2)
/	/	N1—Pd1—N1 ⁱ	180.00
/	/	O1 ⁱ —Pd1—N1 ⁱ	91.3 (2)

Avec: (i) $-x, -y, -z$.

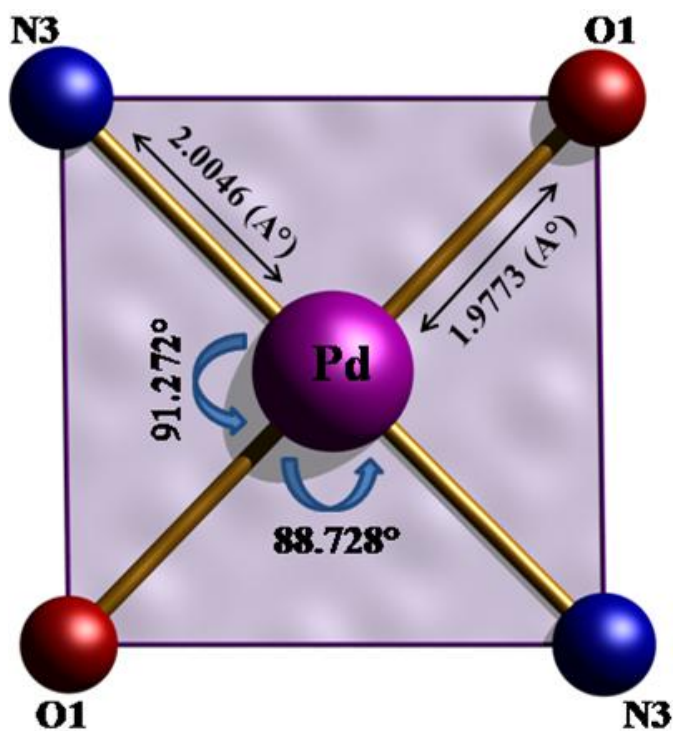


Figure III. 23 : Environnement de l'atome de Palladium (II).

L'atome de Palladium et les quatre atomes qui l'entourent formant la sphère de coordination se situent sur le même plan, ce qui implique la planéité parfaite de la sphère de coordination plan carrée (Figure III. 24).

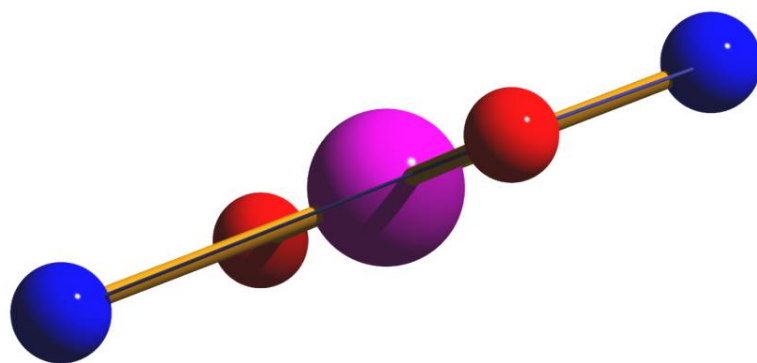


Figure III. 24 : Planéité parfaite du plan carré de la sphère de coordination

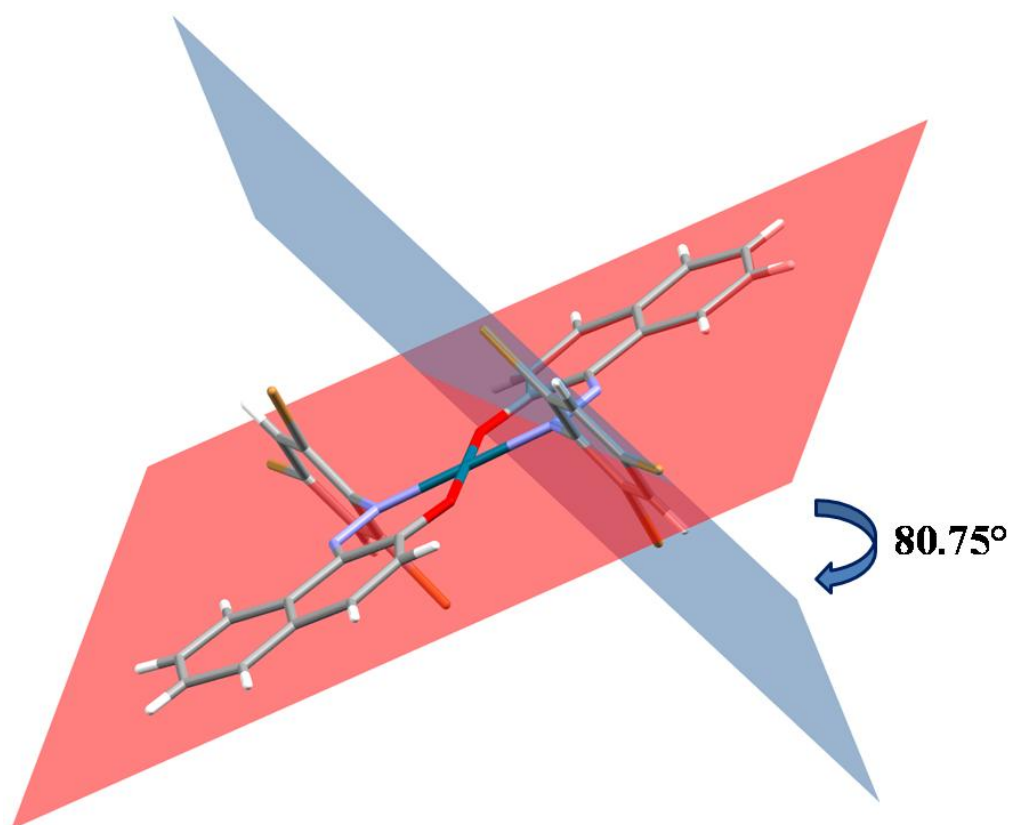


Figure III. 25 : Angle entre les plans benzène naphtol du ligand

La valeur de l'angle α entre le système du naphtol et le noyau benzénique du ligand augmente de 33.80° à 80.75° , l'écart très élevé de cet angle après la complexation est dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction du métal Pd, chaque ligand conserve sa configuration E mais perd sa conjugaison au niveau du chromophore $-N=N-$, siège de la conjugaison (Figure III. 25).

III.2.9 Enchaînement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du composé, il y a un seul type de liaisons hydrogène intramoléculaire, C—H...N, (Figure III. 26). Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont groupés dans le Tableau III.7

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C13—H13... N2	0.9300	2.4400	2.759(9)	100.00

Codes de symétrie: (i) $-x+2, y-1, -z$.

Tableau III.7: Liaisons hydrogène dans le complexe Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)'

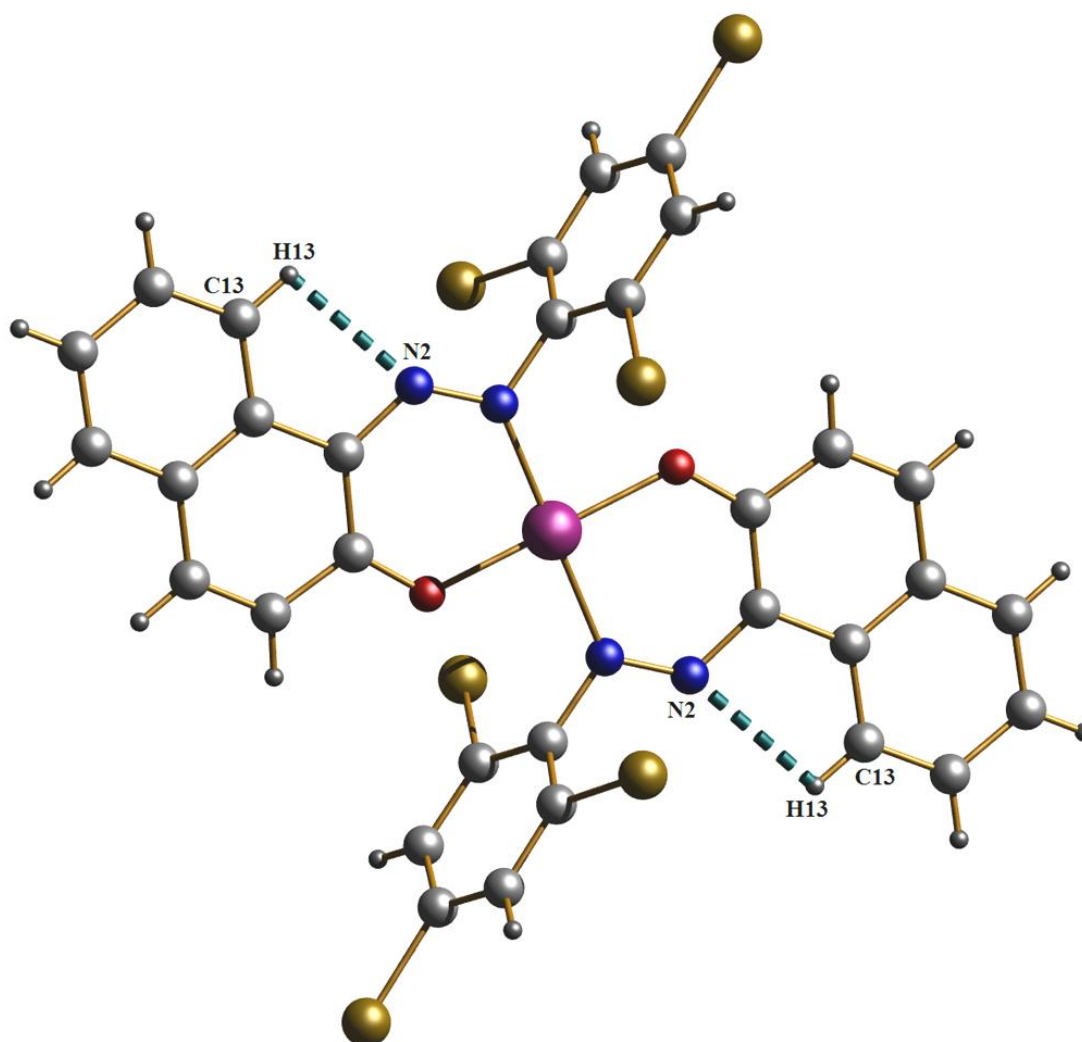


Figure III. 26 : Liaisons hydrogène de type C—H...N dans le complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II)'

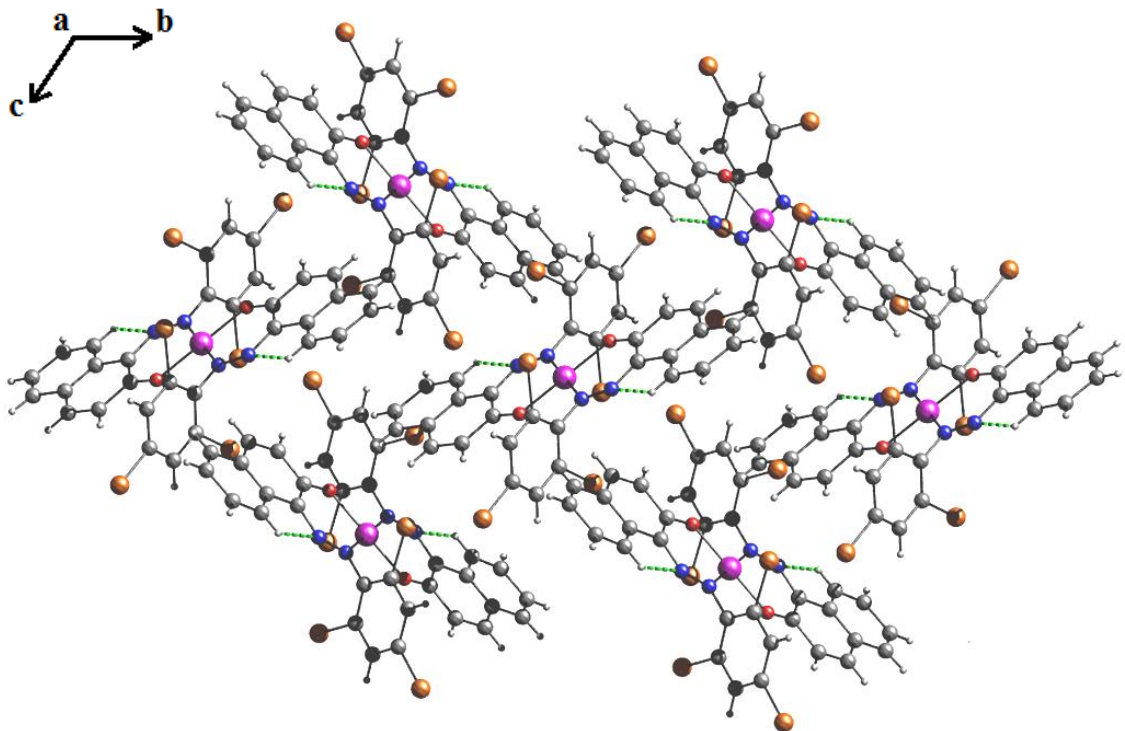


Figure III. 27 : Liaisons hydrogène et enchainement des molécules

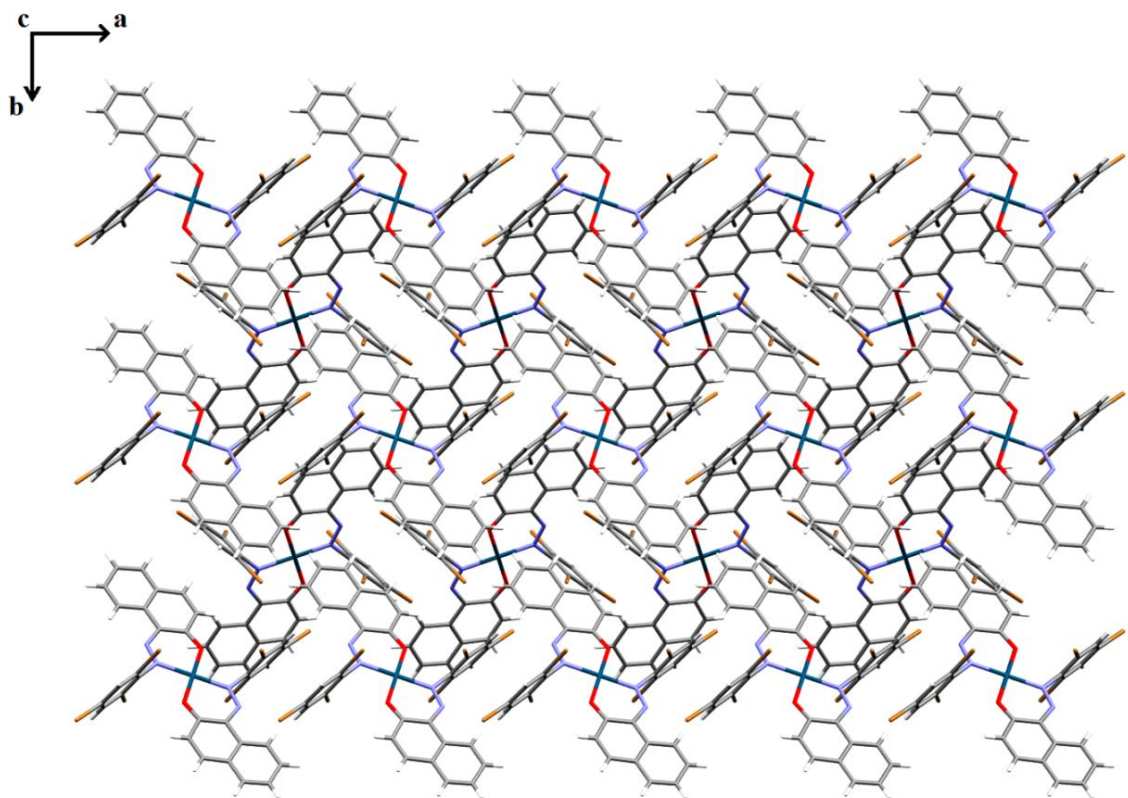


Figure III. 28 : Enchainement de la structure selon le plan (a b).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a b), montre que les molécules s'enchangent en filaments le long de l'axe a et en zigzag le long de l'axe b (Figure III. 28).

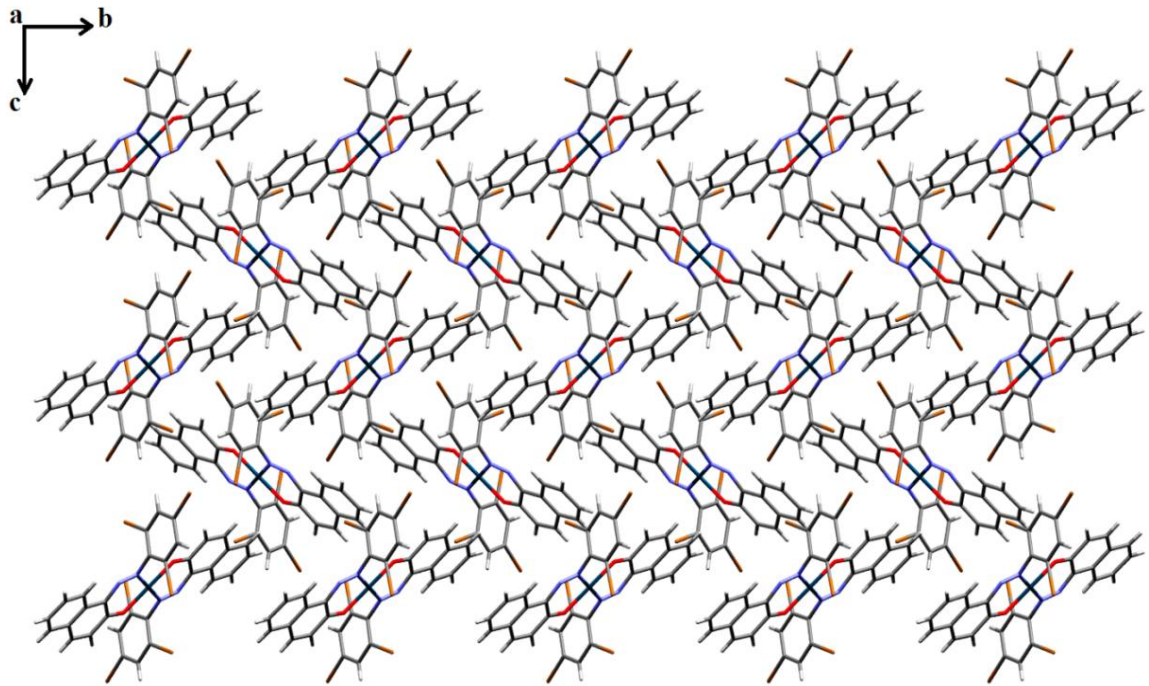


Figure III. 29 : Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchainent parallèlement le long de l'axe b, et en zigzag le long de l'axe c (Figure III. 29).

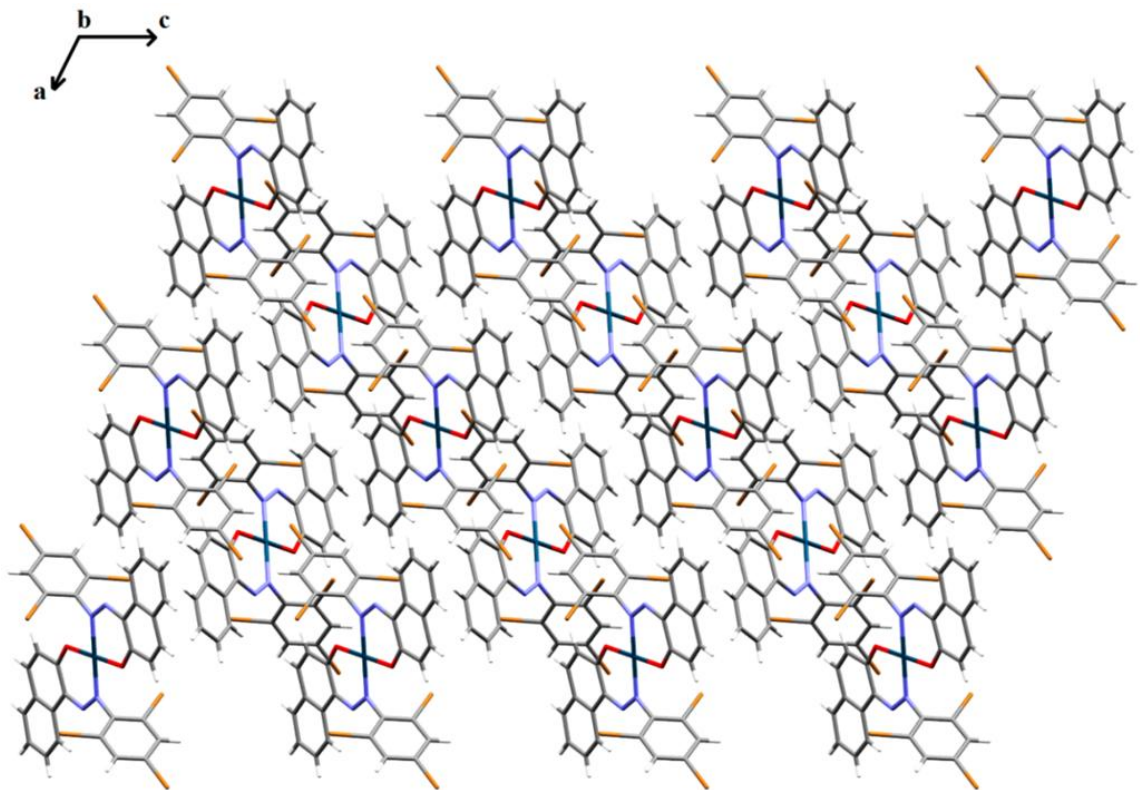


Figure III. 30 : Enchainement des molécules selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchainent en filament le long de l'axe a formant des rubans qui se propagent en parallèle le long de l'axe c (Figure III. 30).

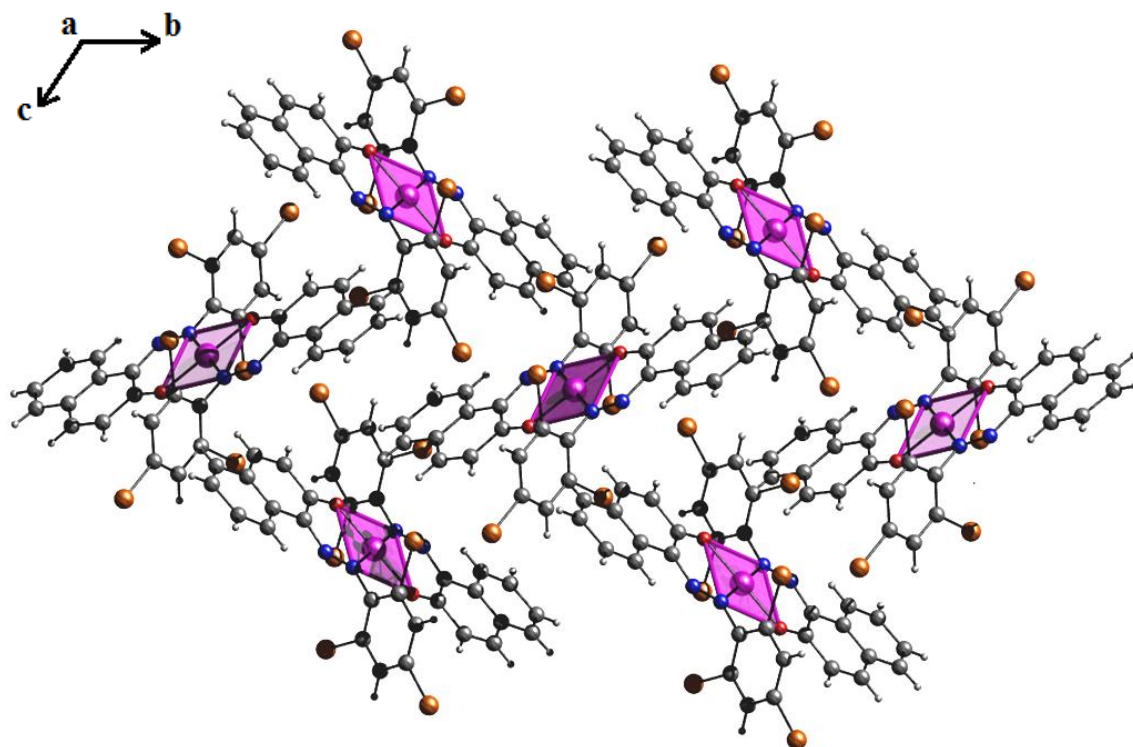


Figure III. 31 : Enchainement des plans carrés selon le plan (bc)

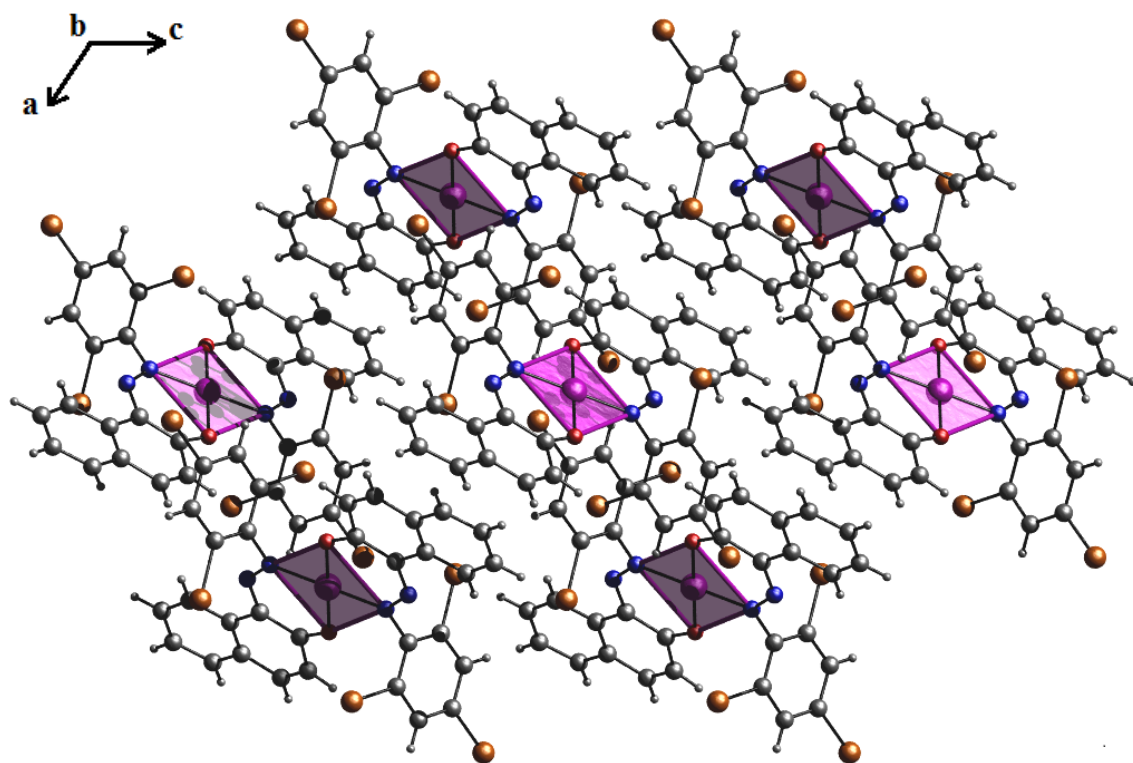


Figure III. 32: Enchainement des plans carrés selon le plan (ac)

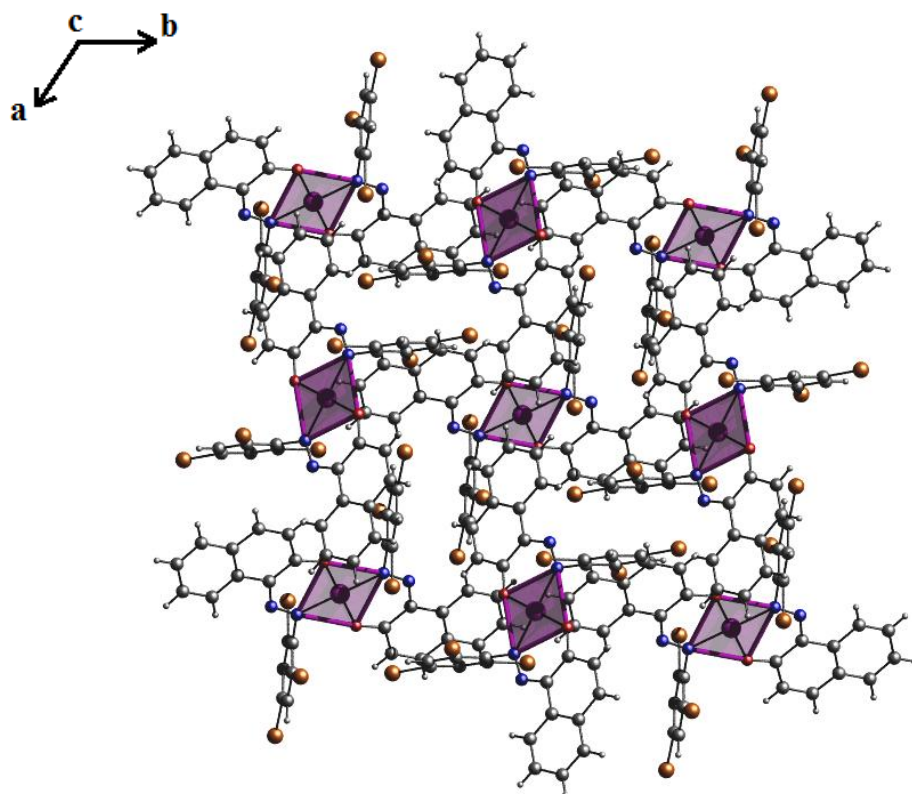


Figure III. 33 : Enchainement des plans carrés selon le plan (ab)

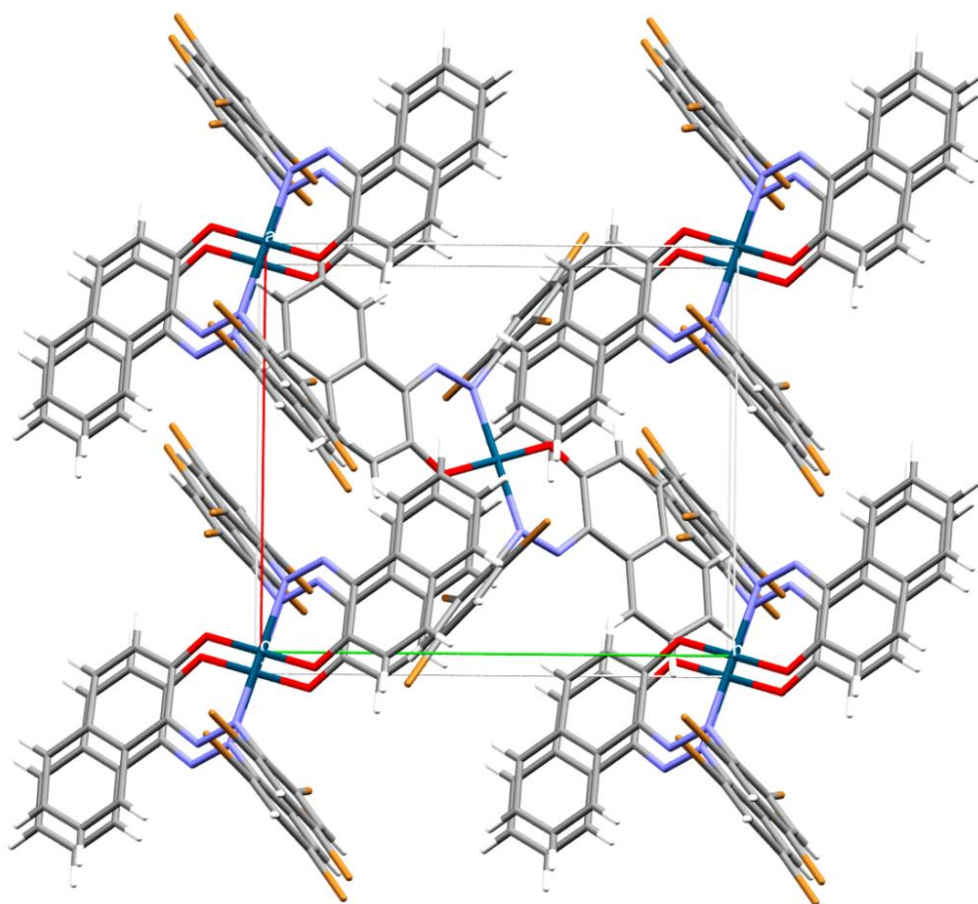


Figure III. 34 : Enchainement des molécules dans la maille.

L'enchainement des molécules dans la maille montre que les atomes du métal se mettent aux sommets et au centre de la maille, sur les centres d'inversion et les molécules du complexe s'enchainent en parallèle le long de l'axe a (Figure III. 34).

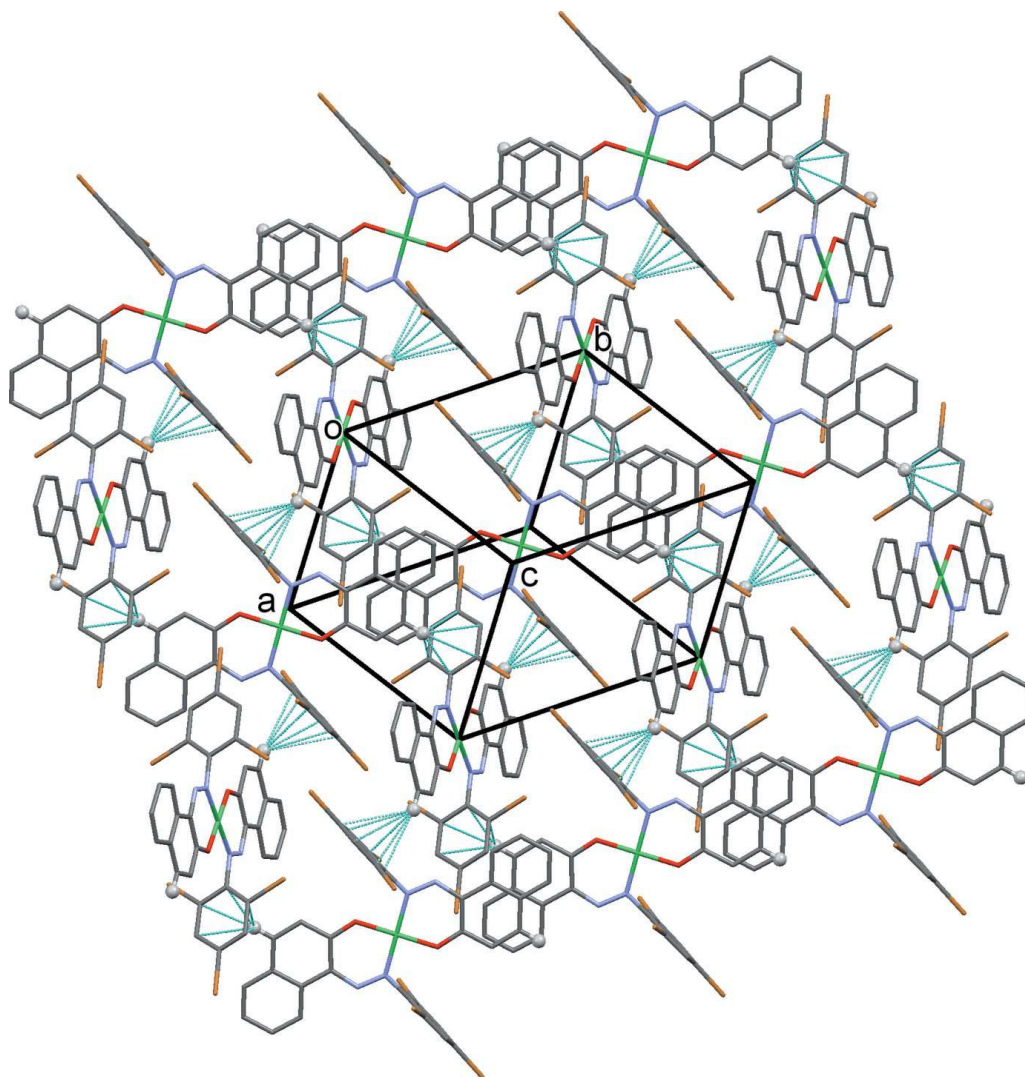


Figure III. 35 : Les interactions π -H dans le complexe du palladium et son complexe iso-typique du nickel

L'édifice cristallin du complexe de palladium et son iso-typique complexe se nickel est assuré par la juxtaposition des molécules qui se relient par l'intermédiaire des interactions $C-H \cdots \pi$, formant des plaques parallèles au plan (101), (Figure III. 35).

III.2.10 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)'

Ce complexe de Nickel (II) (Figure III. 36) a été synthétisé selon la méthode précédente partant du ligand (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol en utilisant le $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec un rendement de 89 %.

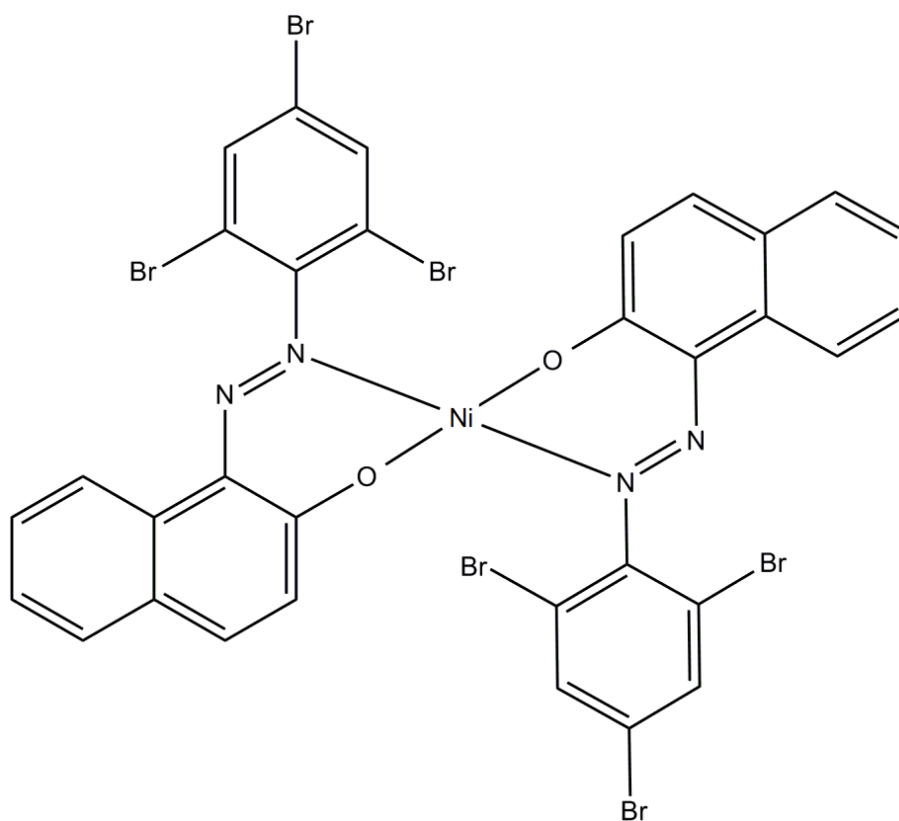


Figure III. 36: 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)'

III.2.11 Caractérisation préliminaire

La caractérisation de ce complexe a été réalisée par les méthodes spectroscopiques ; infrarouge, RMN du proton, RMN du carbone ^{13}C , spectroscopie UV visible et par analyse élémentaire.

1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)

L'analyse RMN H^1 paramagnétique effectuée sur ce complexe, nous a permis de localiser l'ensemble des protons. Le spectre (Figure III.37), présente les déplacements chimiques des différents protons du complexe étudié. Un multiplet apparaît autour de 7 et 8 ppm est attribué aux protons aromatiques.

La disparition du signal vers 16 ppm appartient au proton labile de la liaison intramoléculaire ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$) du ligand confirme la formation de la coordination $\text{M}-\text{O}$.

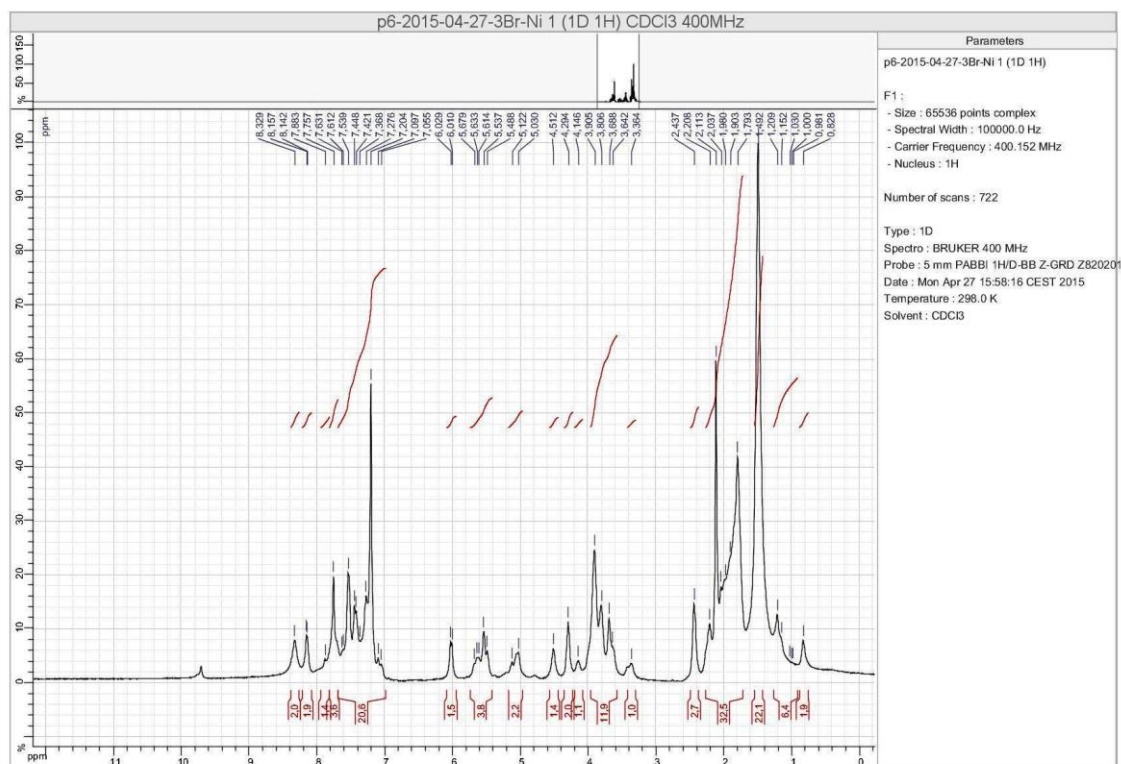


Figure III. 37 : Spectre RMN H^1 paramagnétique du complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)'

2. Microanalyse élémentaire

Pour confirmer la formule de notre complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)', on a réalisé une analyse élémentaire, les résultats obtenus expérimentalement sont proches à nos calculs théoriques, avec une légère différence peut être due à la présence du solvant dans le produit qui n'était pas complètement sec (Tableau III.8).

Référence Produit	N%	C%	H%
Cp3	5.81	37.23	2.11
Valeur Théorique Attendue	5.46	37.44	1.57

(Tableau III.8) : Analyse élémentaire du complexe $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Br}_6\text{NiN}_4\text{O}_2$

3. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible fait en solution de CH_2Cl_2 , montre pour le complexe de Nickel (II) Cp3 trois bandes d'absorptions ; La bande intense observée dans la gamme de 245 nm est due à une transition de transfert de charge intra-ligand, la bande

d'absorption caractéristique observée autour de 314 nm appartient à la forme trans azobenzène, la bande caractéristique observée vers 373 nm est habituellement associée à la forme azoïque du ligand, une faible bande est observée vers 460 nm associée au transfert de charge du complexe métal-ligand.

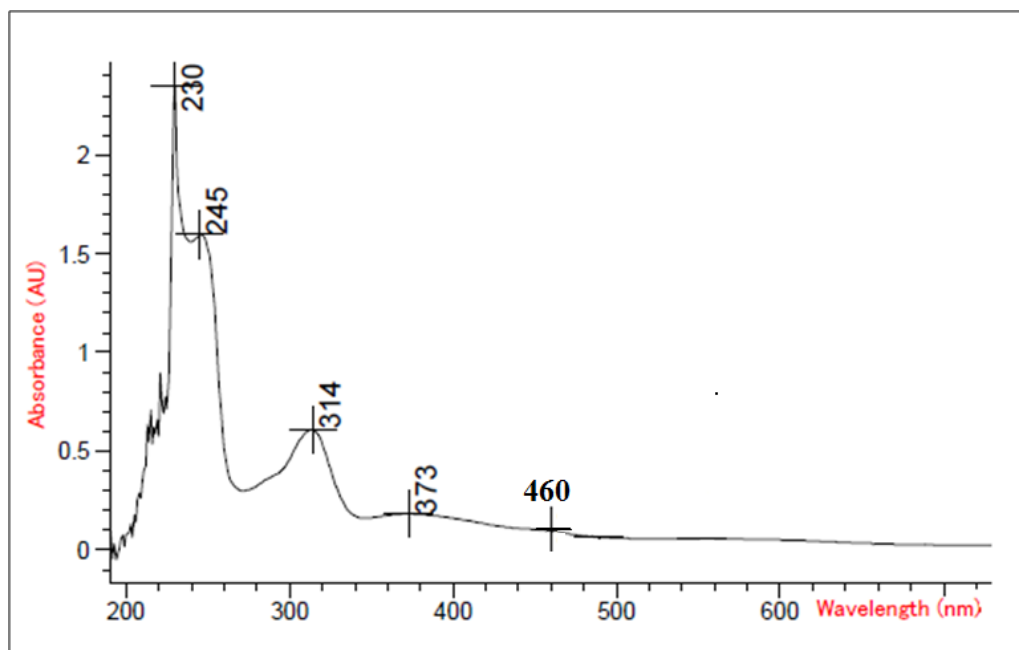


Figure III. 38 : Spectre UV- Visible du ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)'

III.2.12 Etude cristallographique

Des cristaux noirs sous forme de prisme ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel Nonius Kappa CCD au laboratoire (LCSOM) UMR 7177, CNRS, Strasbourg (France).

Notre produit de formule générale $C_{32}H_{16}Br_6NiN_4O_2$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique, avec un volume de $1649.17 (15) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 11.0909 (6) \text{ \AA}, b = 12.4571 (6) \text{ \AA}, c = 12.5382 (7) \text{ \AA}, \beta = 107.820^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions $(0.30 \times 0.22 \times 0.06) \text{ mm}^3$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel Nonius Kappa CCD équipé d'une source $K\alpha$ de Mo. ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 2.9° à 27.5° .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₃₂ H ₁₆ Br ₆ NiN ₄ O ₂
Masse molaire (g/mole)	1026.58
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a (Å)	11.0909 (6)
b (Å)	12.4571 (6)
c (Å)	12.5382 (7)
α(°)	90
β(°)	107.820
γ(°)	90
V(Å ³)	1649.17 (15)
Z	2
d cal (g/cm ³)	2.067
Radiation	Mo Kα
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	980
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	7.89
Température (K)	173 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.30 × 0.22 × 0.06
Forme	prisme
Couleur	noir
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Limites en θ (°)	2.9 - 27.5
Limites h, k, l	-13: 14 ; -13: 16 ; -16: 16
Réflexions mesurées	11360
Réflexions indépendantes	3745
Réflexions I ≥ 2σ(I)	2214
Affinement: Affinement en F ²	
R	0.062
Rw	0.168
GOF	0.96
Nombre de paramètres	205

2. Résolution et affinement de la structure

La structure du nouveau complexe 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate} Nickel(II)' a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX^[30] où nous avons utilisé le programme SIR97^[31] pour déterminer le modèle structural, ainsi que les positions des atomes de C, N, O et Ni. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[32].

Les 3745 réflexions indépendantes parmi les 11360 enregistrées dans le domaine (h : -13→14 /k: -13 →16 /l : -16→16), est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 2214 réflexions les plus intenses, répondant au critère $I \geq 2\sigma(I)$ pour la résolution et l'affinement de la structure.

Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité suivants: R = 6.2% et Rw = 16.8 % avec une estimée de la variance GOF de 0.96. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep^[33], Mercury^[34] et Diamond^[35]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe II).

3. Description de la structure et discussion

La détermination structurale du complexe monoatomique ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)' a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de la molécule du ligand azoïque bidentate lié à l'atome du métal Nickel (II).

Le complexe est constitué de deux ligands coordonnés au métal (Figure III. 39), chaque ligand est bidentate et se coordine par l'atome d'oxygène et l'atome d'azote en α du noyau benzénique.

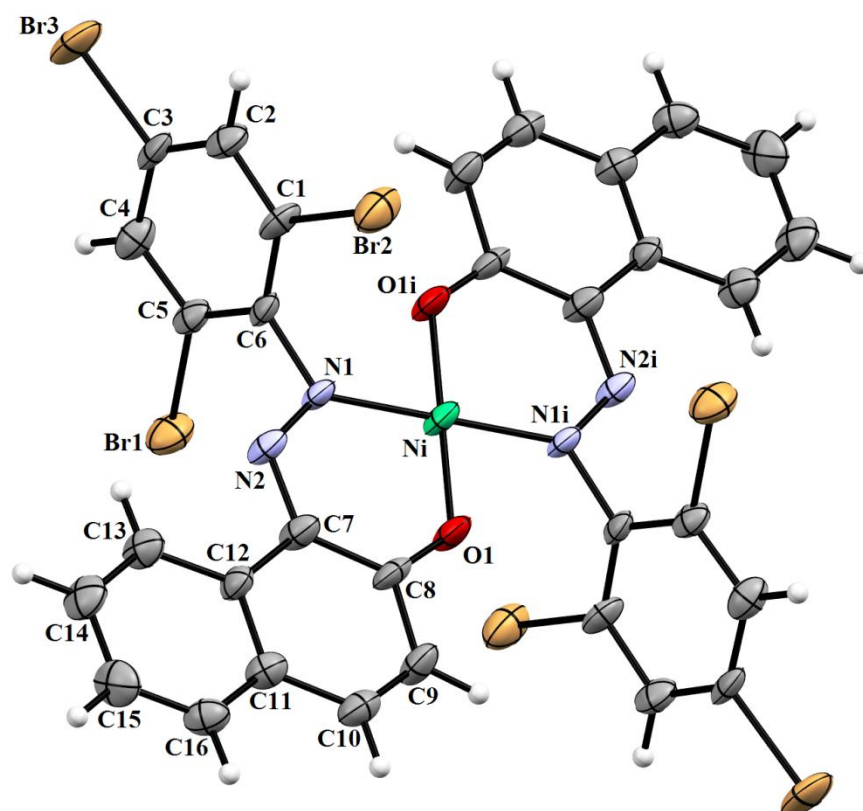


Figure III. 39 : Unité asymétrique du complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II)'

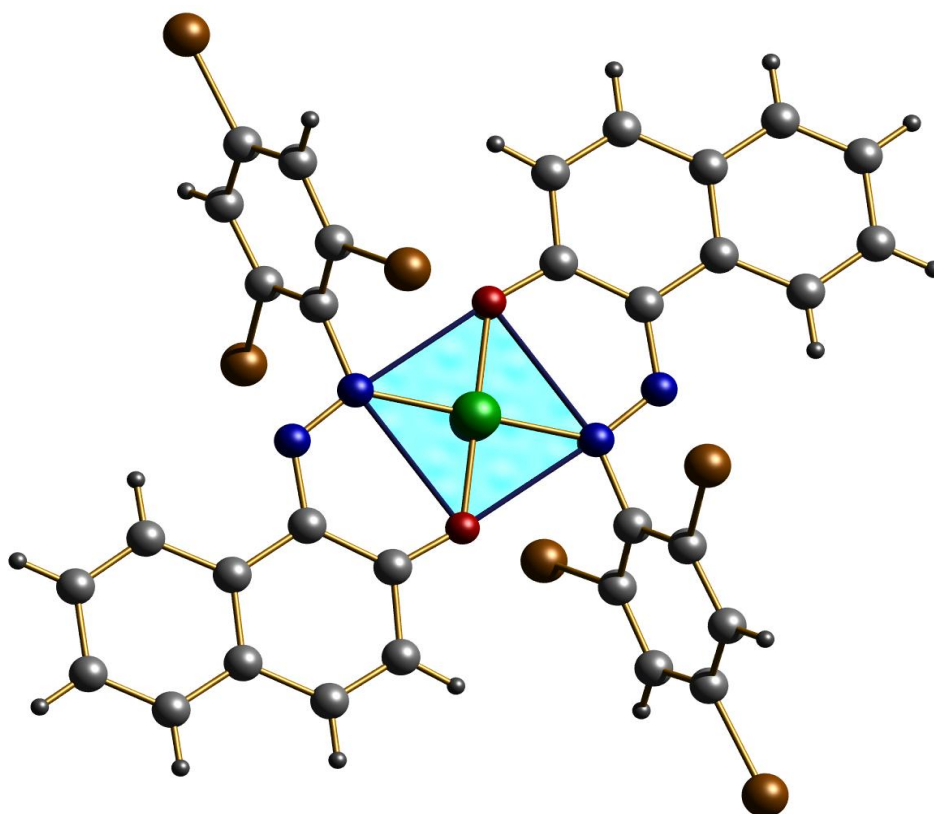


Figure III. 40 : Sphère de coordination dans le complexe ' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl) diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel (II) '

III.2.13 Environnement de l'atome de Nickel

L'atome de Nickel est entouré par les deux atomes d'oxygène avec une distance de 1,8184 Å et deux atomes d'azote en position α du noyau benzénique avec une distance de 1,8746 Å. Les valeurs des angles entre le cuivre et les deux atomes de l'oxygène et l'azote sont respectivement 87,389° et 92,611°. Ces valeurs indiquent que la géométrie de la sphère de coordination est un plan carré (Figure III. 41).

Tableau III-10. Principaux distances (Å) et angles (°) du Complexe de Nickel.

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Ni—O1	1.818 (4)	O1—Ni—N1	92.6 (2)
Ni—N1	1.875 (6)	O1—Ni—O1 ⁱ	180.00
Ni—O1 ⁱ	1.818 (4)	O1—Ni—N1 ⁱ	87.4 (2)
Ni—N1 ⁱ	1.875 (6)	O1 ⁱ —Ni—N1	87.4 (2)
/	/	N1—Ni—N1 ⁱ	180.00
/	/	O1 ⁱ —Ni—N1 ⁱ	92.6 (2)

Avec: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$

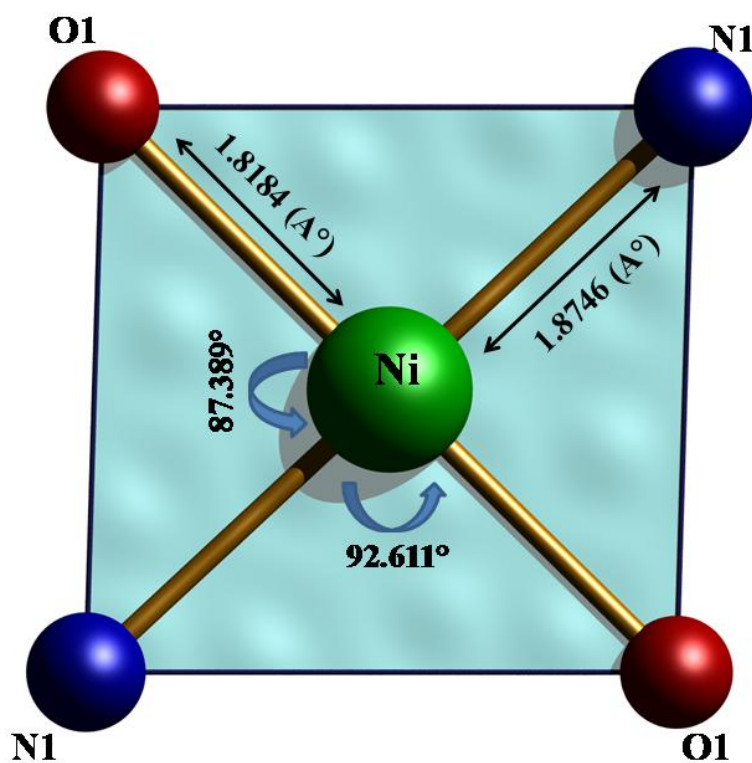


Figure III. 41 : Environnement du Nickel (II)

L'atome de Nickel et les quatre atomes d'oxygène et azote qui l'entourent formant la sphère de coordination se situent sur le même plan, ce qui engendre la planéité parfaite du plan carré (Figure III. 42).

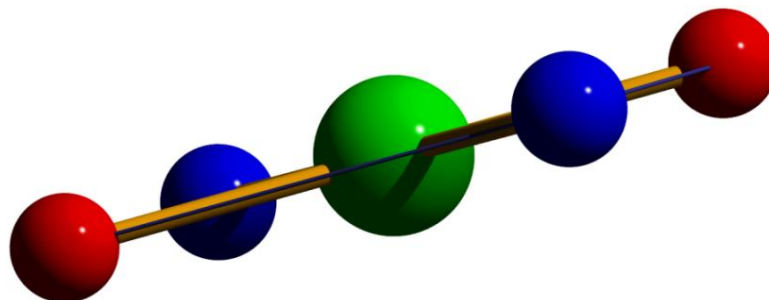


Figure III. 42 : Planéité parfaite du polyèdre de coordination plan carré

La projection sur le plan (ac) montre que les polyèdres de coordination s'enchaînent en parallèle le long des axes a et c (Figure III. 43).

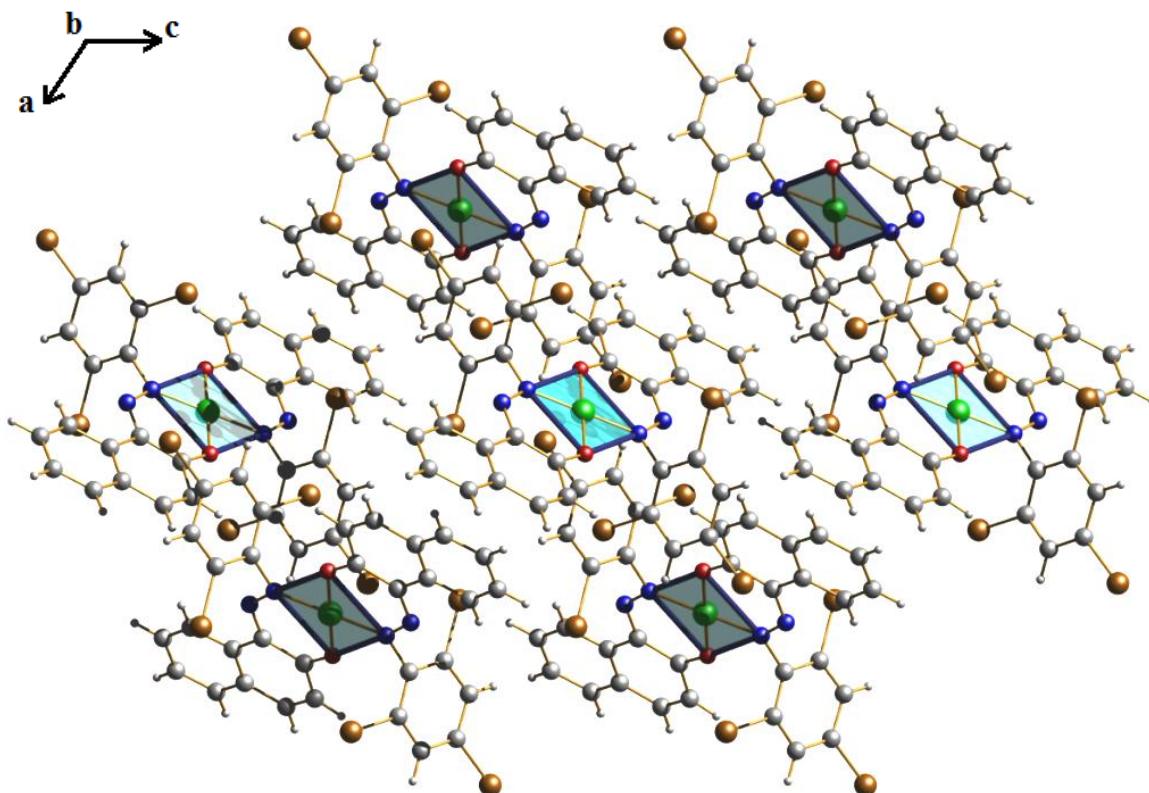


Figure III. 43 : Enchaînement des polyèdres selon le plan (ac)

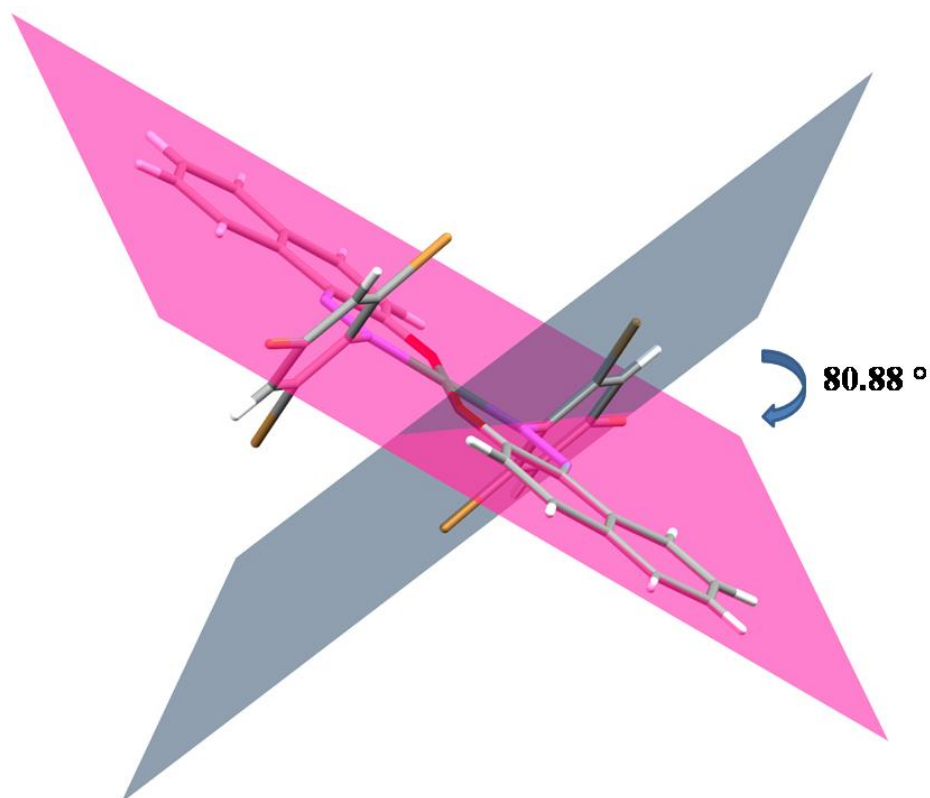


Figure III. 44 : Ecart entre le système du naphthol et le cycle aromatique

On constate que l'écart très élevé de l'angle α entre le système du naphthol et le cycle aromatique du ligand qui augmente de 33.80° avant la complexation à 80.88° après la complexation est dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction du métal Ni sur le chromophore $-N=N-$ et l'atome de l'oxygène, les deux ligands conservent leur configuration E autour du pont azoïque $-N=N-$ (Figure III. 44).

L'enchaînement des molécules selon les trois directions montre que les molécules du complexe s'enchaînent en parallèle le long de l'axe a et en zigzag le long de l'axe b, de telle sorte que les atomes du métal soient sur les sommets et au centre de la maille, sur les centres d'inversion (Figure III. 45- 46- 47- 48).

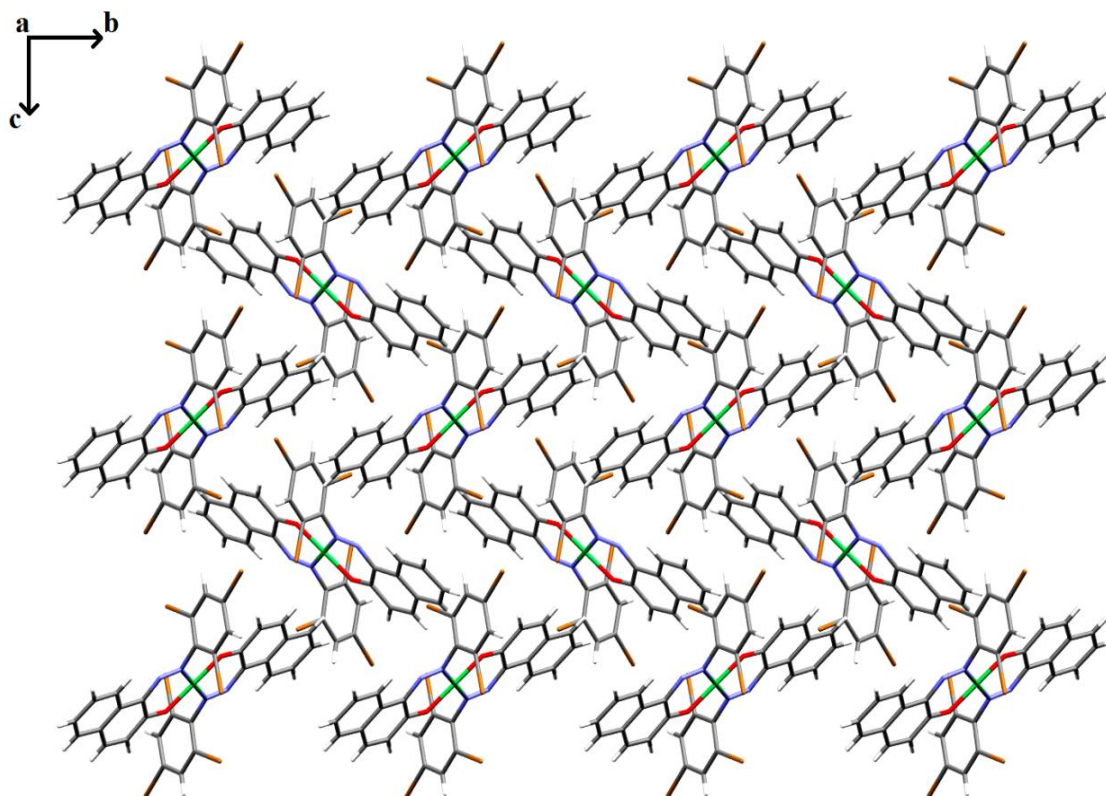


Figure III. 45 : Enchaînement des molécules selon le plan (b c).

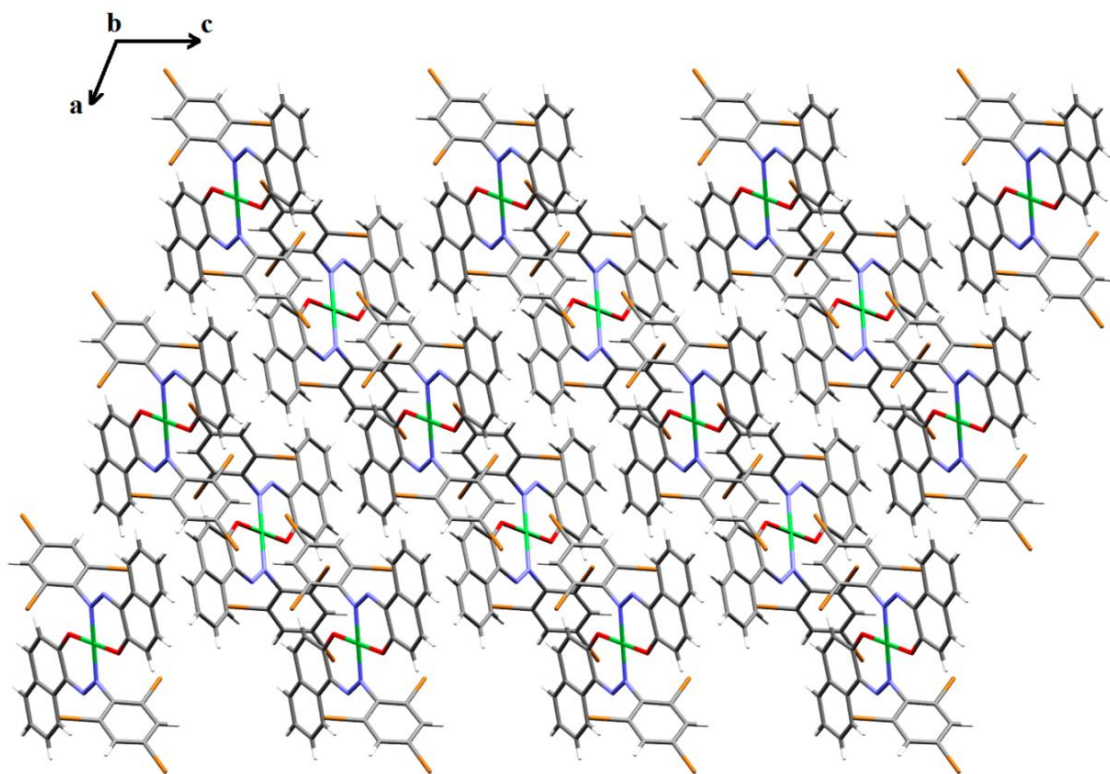


Figure III. 46 : Enchaînement des molécules selon le plan (a c).

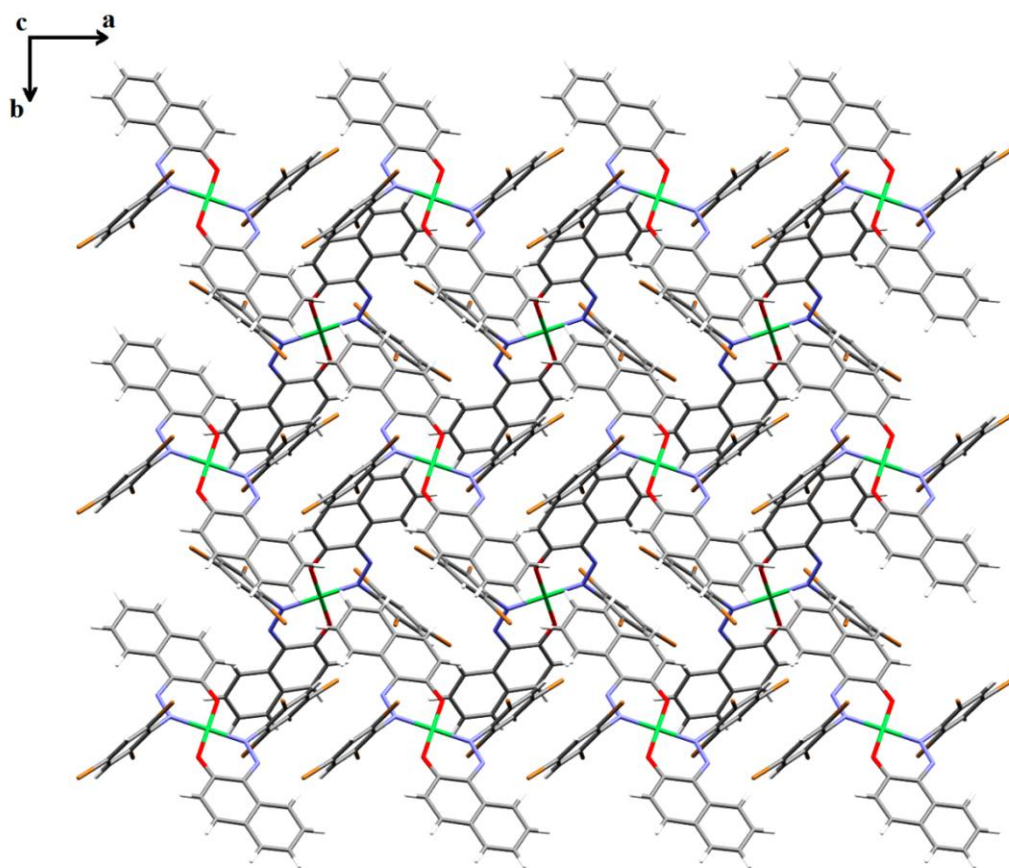


Figure III. 47 : Enchainement des molécules selon le plan (a b).

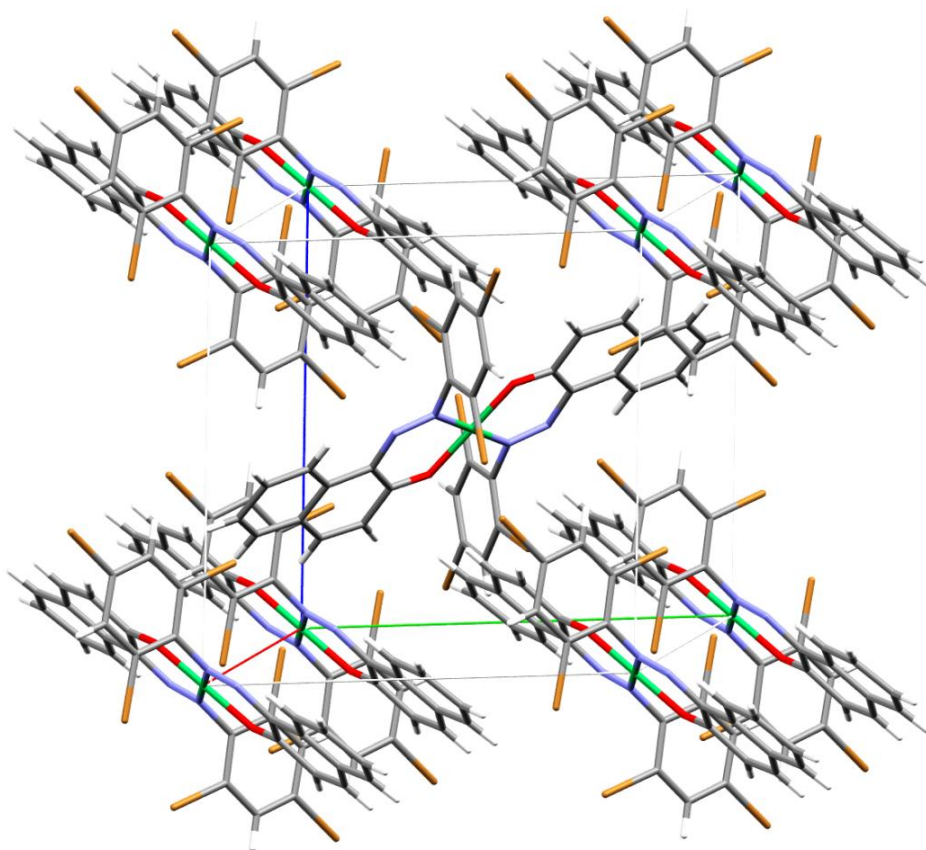


Figure III. 48 : Enchainement des molécules dans la maille

III.2.14 Etude comparative

- **UV-Visible**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 240 à 750 nm).

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d. En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, en solutions les complexes de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide, on parle de transition d-d.

Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand. On peut distinguer que les bandes d'absorption dans les spectres des complexes organométalliques sont plus intenses dans la gamme de 260-340 nm due à une transition de transfert de charge intra-ligand que celles du ligand et ça peut confirmer l'intensité de la couleur des complexes par rapport aux ligands.

On peut ainsi conclure que les spectres UV-Vis fournissent peu d'information sur la structure des complexes.

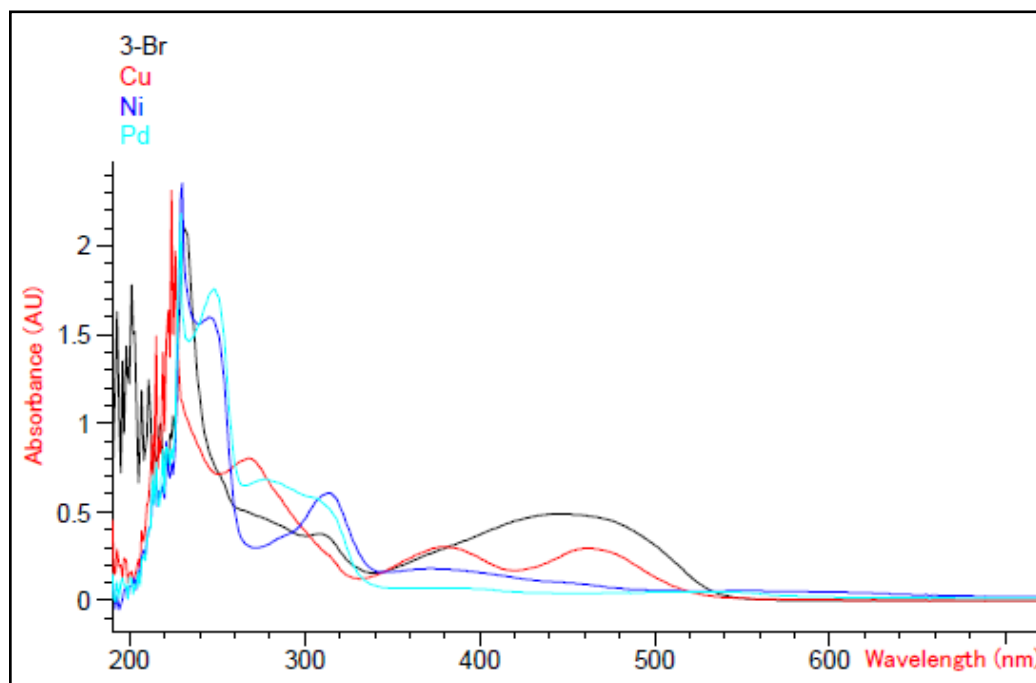


Figure III. 49 : Spectre UV-Vis du Azo-1 et ses trois complexes de :
Cu (II), Pd (II), Ni (II).

- **Angle entre les plans et déplacement chimique du H labile**

On peut constater que la valeur de l'angle α entre les deux systèmes conjugués celui de naphthol et le cycle benzoïque augmente dans les trois complexes du : Cu(II), Pd(II), Ni(II) par rapport au ligand (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol, ceci est dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction du métal.

On remarque aussi l'absence du signal vers 16 ppm au spectre RMN ^1H , dans les trois complexes du : Cu (II), Pd (II), Ni (II) et ça est dû à la formation d'une liaison entre le métal et l'oxygène qui porte ce proton labile.

La valeur de α° (angle entre plan) varie selon l'influence stérique du métal utilisé pour la complexation, elle est plus élevée dans les complexes du Palladium et Nickel par rapport au complexe du Cuivre.

Les valeurs de α° (angle entre plan) et $\delta \text{O}\dots\text{H}$ (ppm) sont regroupées dans le tableau (Tableau III.11).

Composés	Azo-1	Cp 1	Cp 2	Cp 3
$\delta \text{O}\dots\text{H}$ (ppm)	15.50	/	/	/
α° (angle entre plan)	33.80	71.92	80.75	80.88

(Tableau III.11) : Angle entre les plans et déplacement chimique du H labile pour le ligand Azo-1 et ses complexes.

- **Coordination des complexes synthétisés**

Il existe essentiellement deux types de ligands :

- Ceux qui apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal, c-a-d les ligands "pairs" notés **L** ou **Ln**, n étant le nombre de paires d'électrons données au métal.

- Ceux qui apporte un électron ou un nombre impair d'électron au métal, c-a-d les ligands radicalaires noté **X** (un électron) ou **LnX** (nombre impair d'électrons). Alors qu'un ligand L ou Ln ne prend formellement aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur.

Le ligand X ou LnX partage la liaison avec le métal en lui demandant un électron comme dans une liaison covalente en chimie organique.

Les ligands X_2 , peuvent devenir ligands LX_2 quand le métal est déficitaire en électrons, c-à-d possède moins de 18 électrons de valence.

- **Caractéristique du métal de transition**

Les 4 principales caractéristiques du métal de transition dans un complexe permettant de bien définir formellement ce complexe sont le Nombre d'Electrons de Valence (NEV), le Nombre d'Electrons Non Liants (NENL), le Degré d'Oxydation (DO) et la Coordinence (C).

Le Nombre d'Electrons de Valence (NEV). C'est le nombre d'électrons dans l'ensemble des sous couches ns, (n-1)d, np. Il comprend les électrons initialement présents dans la couche de valence du métal et les électrons apportés par les ligands

$$NEV = nM + 2nL + nX - q$$

nL = nombre de ligand L.

nX = nombre de ligands X.

q = charge de complexe.

nM = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal, c-à-d 2 électrons de la sous-couche ns et les électrons présents dans la sous-couche (n-1)d suivant la nature du métal.

nM = 2+y pour un élément de transition ayant la structure électronique ns² (n-1)d^y np⁰
y : le nombre d'électrons dans la sous couche d (dy)

- **Hybridation**

Il est en théorie possible de prévoir la géométrie du complexe selon l'hybridation du cation. Ainsi on a :

Hybridation	Géométrie
sp	Linéaire
sp ³	Tétraédrique
dsp ²	Plan carré
d ² sp ³	Octaédrique

La configuration plan-carrée est rencontrée essentiellement pour les éléments d⁸ (Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺).

y :	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nM :	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag

Complexe Cp1 : Cu (C₁₆H₈Br₃N₂O)₂

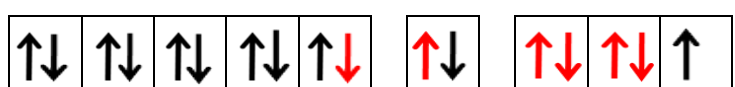
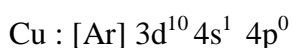
C₁₆H₈Br₃N₂O est un ligand LX, le complexe peut donc se mettre sous la forme :

M L₂X₂ avec n Cu = 11

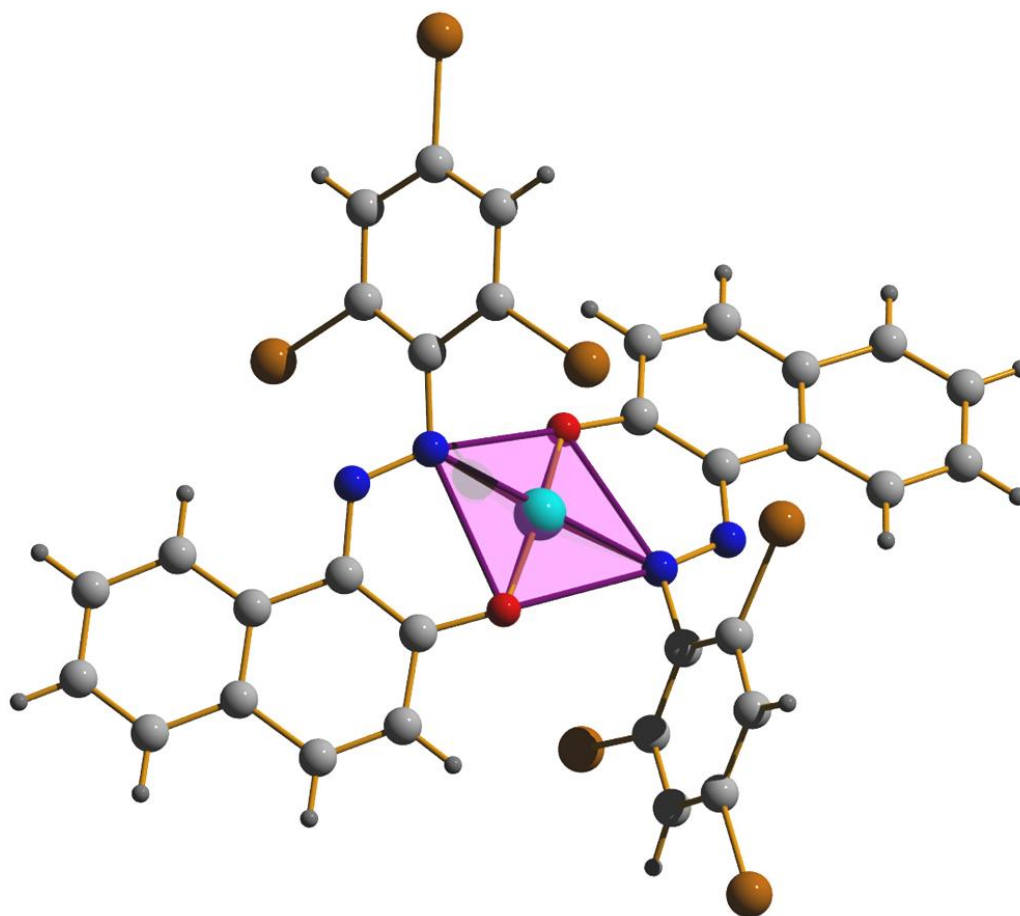
$$NEV = n Cu + 2nL + nx - q = 11 + (2 \times 2) + 2 - (0) = 17$$

Le NEV est très souvent égal à 18, ce qui correspond, pour le métal de transition, à la structure électronique ns² (n-1)d¹⁰ np⁶ du gaz rare qui le suit sur la même ligne du tableau périodique.

Configuration électronique :



On obtient l'hybridation **dsp²** appartenant à la géométrie plan carré et ça confirme la géométrie de la sphère de coordination de notre complexe synthétisé 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper(II)'.



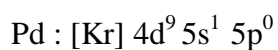
Complexe Cp2 : Pd(C₁₆H₈Br₃N₂O)₂

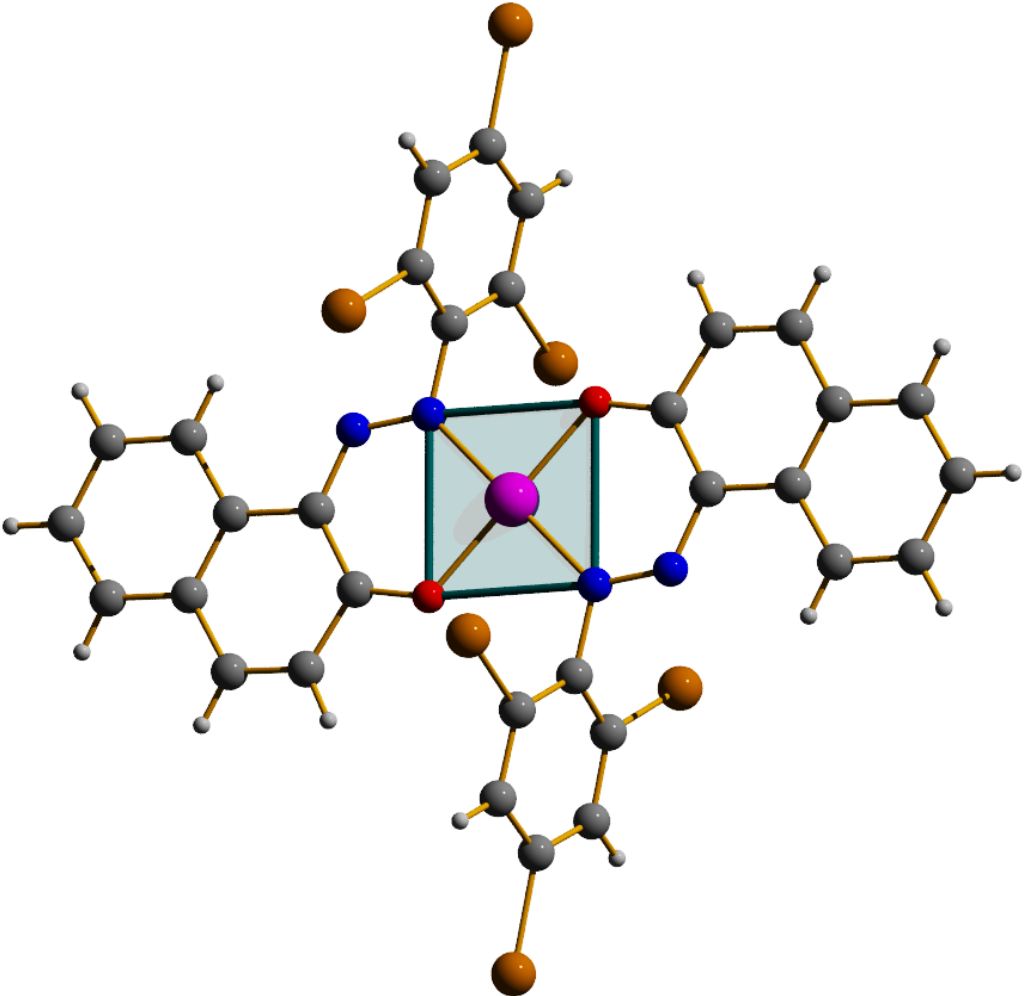
C₁₆H₈Br₃N₂O est un ligand LX, le complexe peut donc se mettre sous la forme :

M L₂X₂ avec n Pd = 10

$$NEV = n Pd + 2nL + nx - q = 10 + (2 \times 2) + 2 - (0) = 16$$

Configuration électronique :



On obtient l'hybridation **dsp²** appartenant à la géométrie plan carré et ça confirme la géométrie de la sphère de coordination de notre complexe synthétisé 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophényl)diazenyl)naphthalen-2-olate} Palladium(II)'.


Complexe Cp3 : Ni(C₁₆H₈Br₃N₂O)₂

C₁₆H₈Br₃N₂O est un ligand LX, le complexe peut donc se mettre sous la forme :

M L₂X₂ avec n Ni = 10

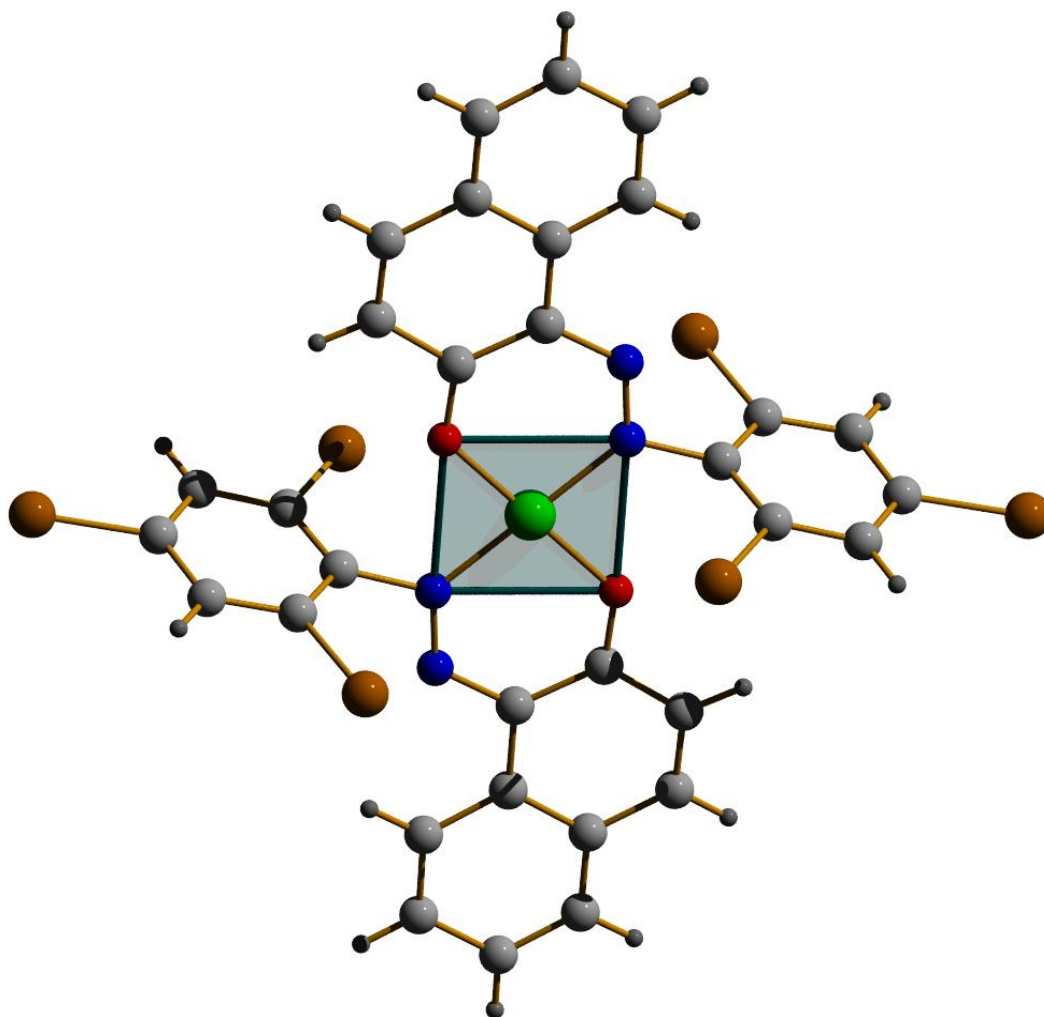
$$NEV = n Ni + 2nL + nx - q = 10 + (2 \times 2) + 2 - (0) = 16$$

Configuration électronique :

Ni : [Ar] 3d⁹ 4s¹ 4p⁰



On obtient l'hybridation **dsp²** appartenant à la géométrie plan carré et ça confirme la géométrie de la sphère de coordination de notre complexe synthétisé 'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel (II)'.



III.3 Synthèse des complexes du (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol avec Cu (II), Pd (II)

III.3.1 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper (II)'

Ce complexe de cuivre (II) (Figure III.50) a été synthétisé selon la méthode citée précédemment partant du ligand (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol et en utilisant le $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le complexe est obtenu avec un bon rendement de 91 % .

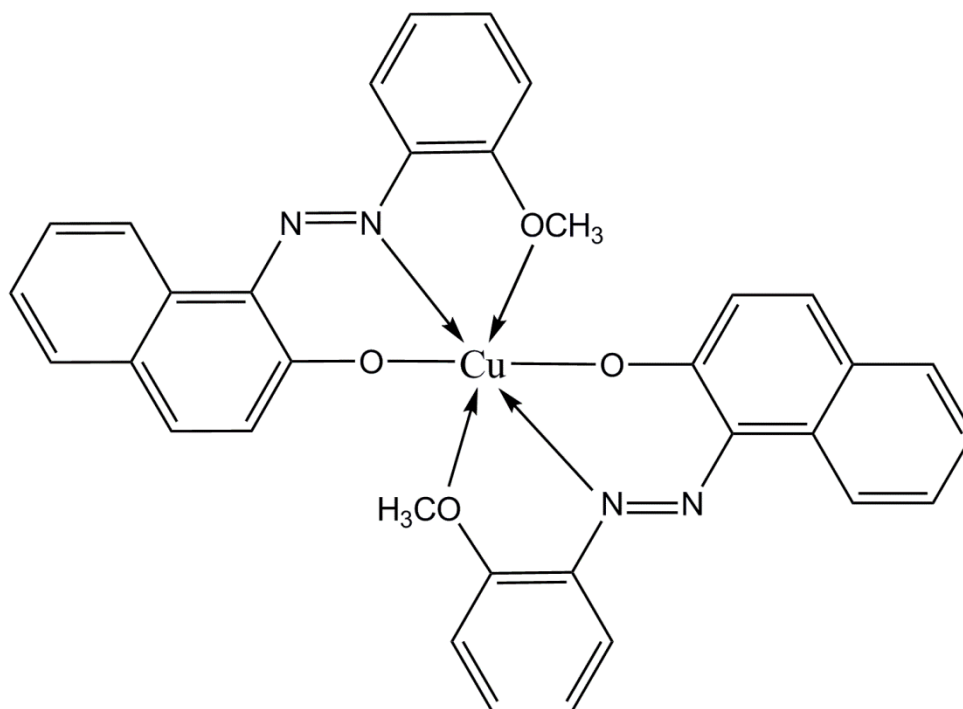


Figure III. 50: 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper(II)'.

III.3.2 Caractérisation préliminaire

La caractérisation de ce complexe a été réalisée par les méthodes spectroscopiques ; infrarouge IR, RMN du proton, RMN du carbone ^{13}C , spectroscopie UV visible et analyse élémentaire.

1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)

L'analyse RMN H^1 paramagnétique effectuée sur ce complexe, nous a permis de localiser l'ensemble des protons. (Figure III. 51), le spectre présente les déplacements chimiques des différents protons du complexe étudié. Le signal vers 4 ppm correspondant aux protons du groupement $\text{O}-\text{CH}_3$.

Un multiplet apparaît autour de 7 et 8 ppm est attribué aux protons aromatiques.

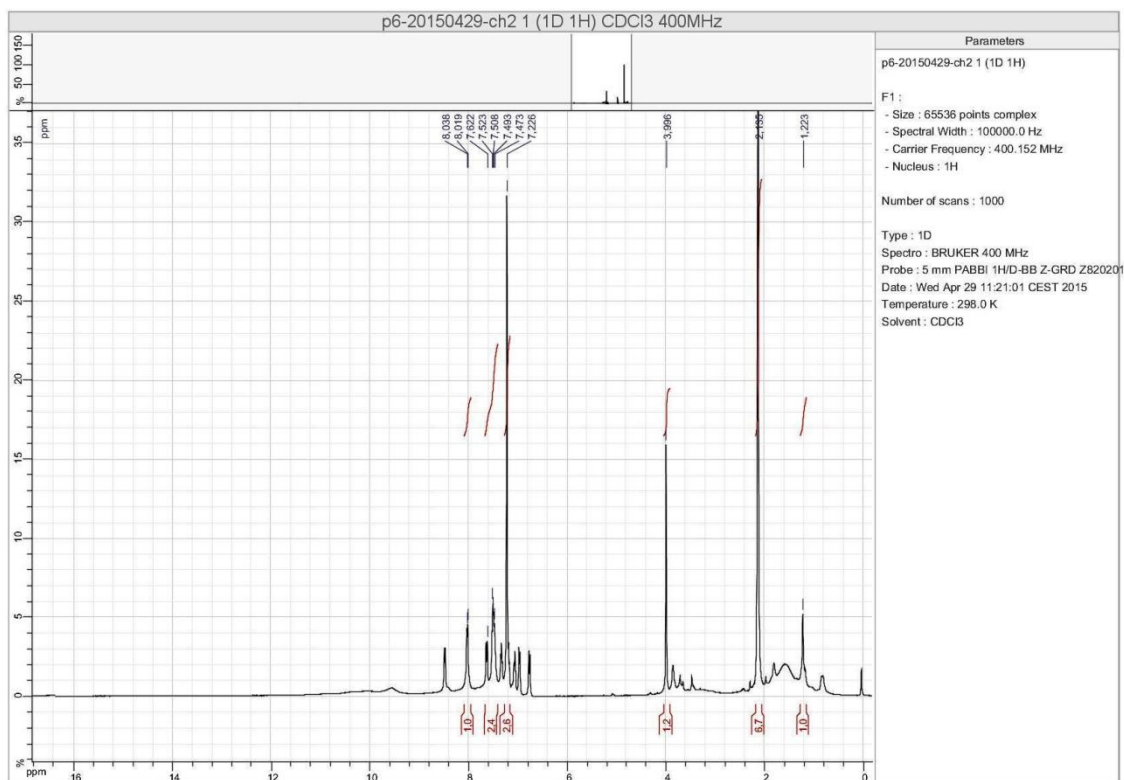


Figure III. 51: Spectre RMN ^1H de proton du complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Copper (II)'

2. Microanalyse élémentaire :

Pour confirmer la formule de notre complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Copper (II)' on a réalisé une microanalyse élémentaire, les résultats obtenus expérimentalement sont en accord avec nos calculs théoriques, (Tableau III.12).

Référence Produit	N%	C%	H%
Cp 4	8.89	65.11	4.04
Valeur Théorique Attendue	9.06	66.06	4.24

(Tableau III.12) : Analyse élémentaire du complexe $[2(\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_4)]$

3. Spectroscopie UV-Visible :

Le spectre UV-Visible fait en solution de CH_2Cl_2 , montre pour le complexe de Cuivre (II) Cp 4 trois bandes d'absorptions, la bande intense observée dans la gamme de 260 nm est due à une transition de transfert de charge intra-ligand, la bande caractéristique observée vers 374 nm est habituellement attribuée à la forme azoïque du ligand.

Une autre bande est observée vers 502 nm, elle est associée au transfert de charge du complexe métal-ligand [37].

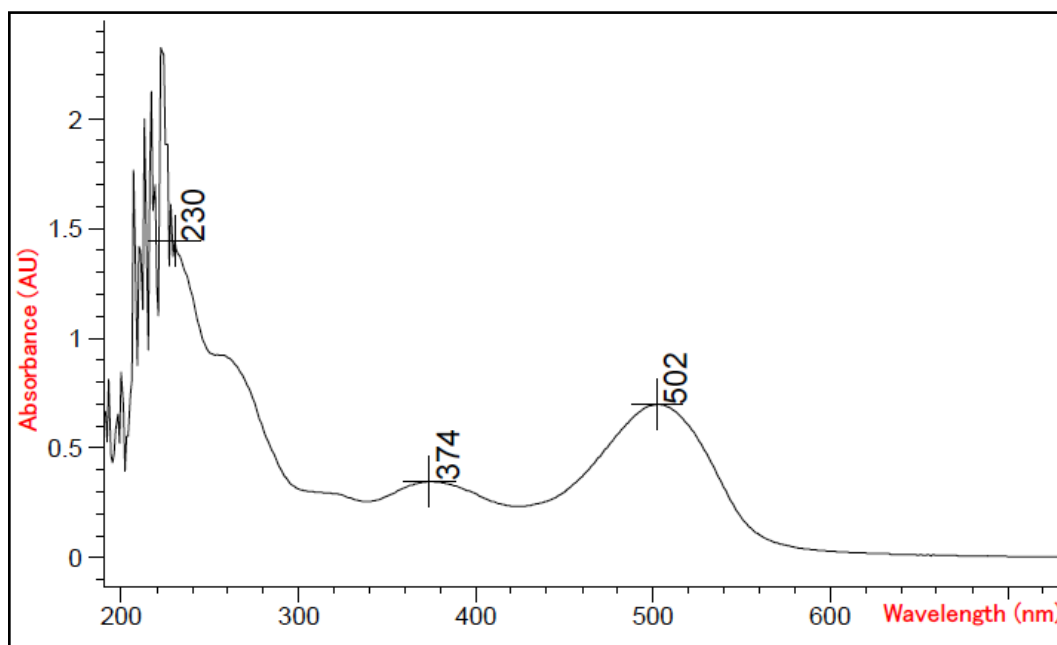


Figure III. 52: Spectre UV-Visible du complexe
'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper (II)'

III.3.3 Etude cristallographique

Après des essais de recristallisation du complexe, nous avons pu obtenir de beaux cristaux sous forme de bloc noire qui ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel au laboratoire de l'unité de recherche (CHEMS), Constantine (Algérie).

Cette étude nous a révélé que notre complexe de formule générale $[2(C_{34}H_{26}Cu_1N_4O_4)]$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec un volume de $5710.7(8) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 29.749(2) \text{ \AA}, b = 12.1314(10) \text{ \AA}, c = 15.3565(12) \text{ \AA}, \beta = 92.969(5)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions $(0.20 \times 0.05 \times 0.01) \text{ mm}^3$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ de Mo. ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 2.2° à 32.3° .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau III.13).

Tableau III.13 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	[2(C ₃₄ H ₂₆ Cu ₁ N ₄ O ₄)]
Masse molaire (g/mole)	1236.26
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a (Å)	29.749 (2)
b (Å)	12.1314 (10)
c (Å)	15.3565 (12)
α(°)	90
β(°)	92.969(5)
γ(°)	90
V(Å ³)	5710.7 (8)
Z	4
d cal (g/cm ³)	1.438
Radiation	Mo Kα
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	2552
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.81
Température (K)	173 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.20 × 0.05 × 0.01
Forme	bloc
Couleur	noire
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en θ (°)	2.2 - 32.3
Limites h, k, l	- 44: 44 ; -16: 18 ; -21: 23
Réflexions mesurées	76488
Réflexions indépendantes	20125
Réflexions I ≥ 2σ(I)	9009
Affinement: Affinement en F ²	
R	0.074
Rw	0.168
GOF	1.01
Nombre de paramètres	775

2. Résolution et affinement de la structure

La structure du 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Copper (II)' a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX^[30] où nous avons utilisé le programme SIR97^[31] pour déterminer le modèle structural, ainsi que les positions des atomes de C, N, O et Cu. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C) pour les H aromatiques, C-H = 0.96 Å et (H) = 1.5Ueq(C) pour les H du groupement methyl, puis ils ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[32]. Sur les 76488 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -44→44 / k: -16 →18 / l : -21→23), 9009 réflexions avec $I \geq 2 \sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution structurale.

Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité R = 7.4% et Rw = 16.8 % avec une estimée de variance de 1.01. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep^[33], Mercury^[34] et Diamond^[35]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe II).

Le désordre important des molécules du solvant MeOH génère des facteurs d'agitation thermiques élevés. La fonction SQUEEZE du PLATON^[36] nous a permis d'éliminer la contribution de la densité électronique du solvant dans la structure cristalline.

3. Description de la structure et discussion :

La détermination structurale de notre complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Copper (II)' a permis d'établir le modèle structural dont l'unité asymétrique est constituée de deux molécules indépendantes de formule brute $C_{34}H_{26}CuN_4O_4$ (Figure III. 53).

Chacune des molécules du complexe de cuivre est constituée de deux ligands azoïques tridentates liés à l'atome de cuivre. Chaque ligand se coordine par l'atome d'azote en α du noyau benzénique, par l'atome d'oxygène du naphthol ainsi que l'atome d'oxygène du groupement methoxy, on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont -N=N-.

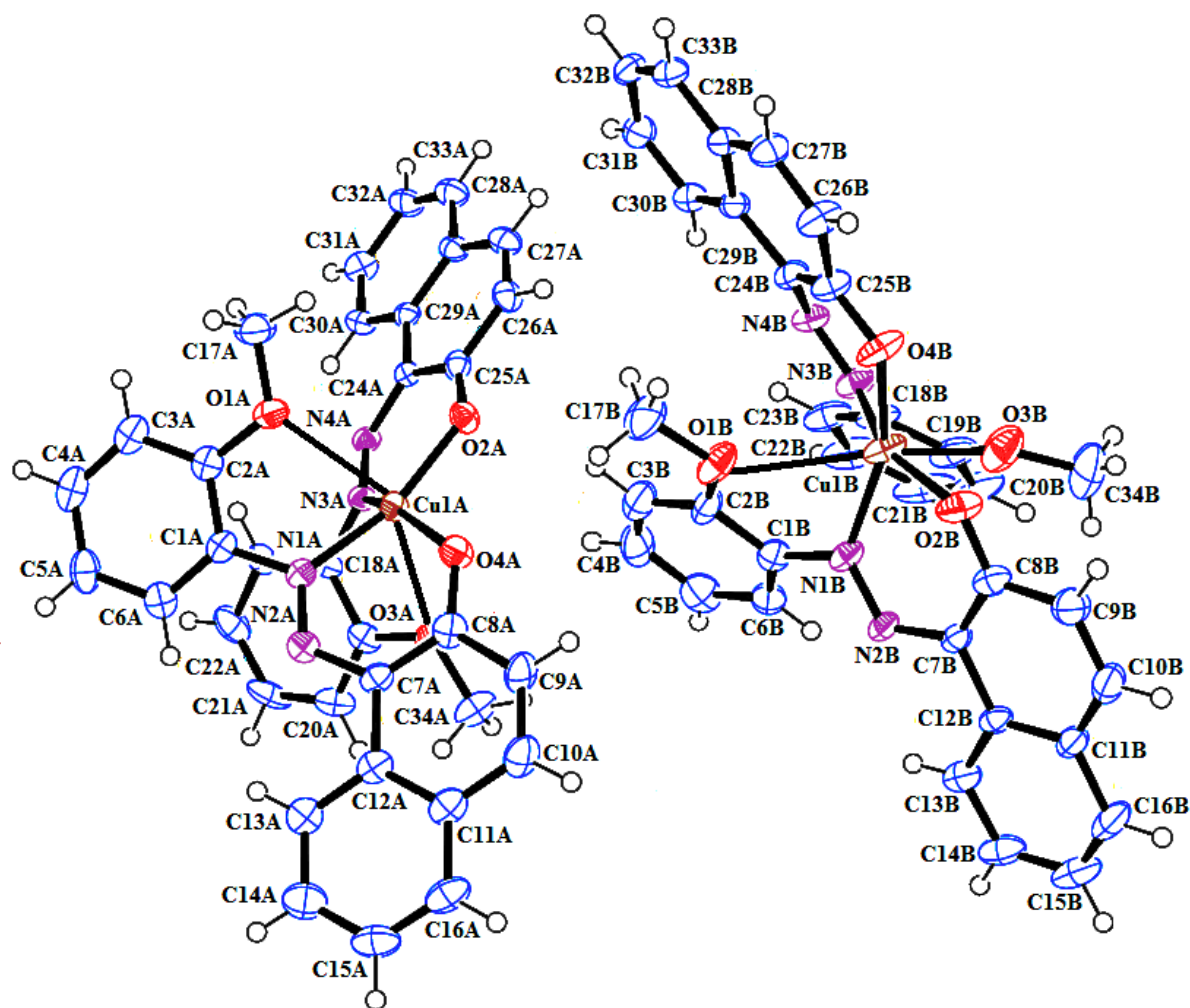


Figure III. 53: Unité asymétrique du complexe

'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Copper (II)'

L'environnement du Cu^{II} est distordu (Figure III. 54), avec toutefois une forte déformation supplémentaire du site octaédrique autour de Cu^{II} est due à l'effet Jahn-Teller [38], [39,40].

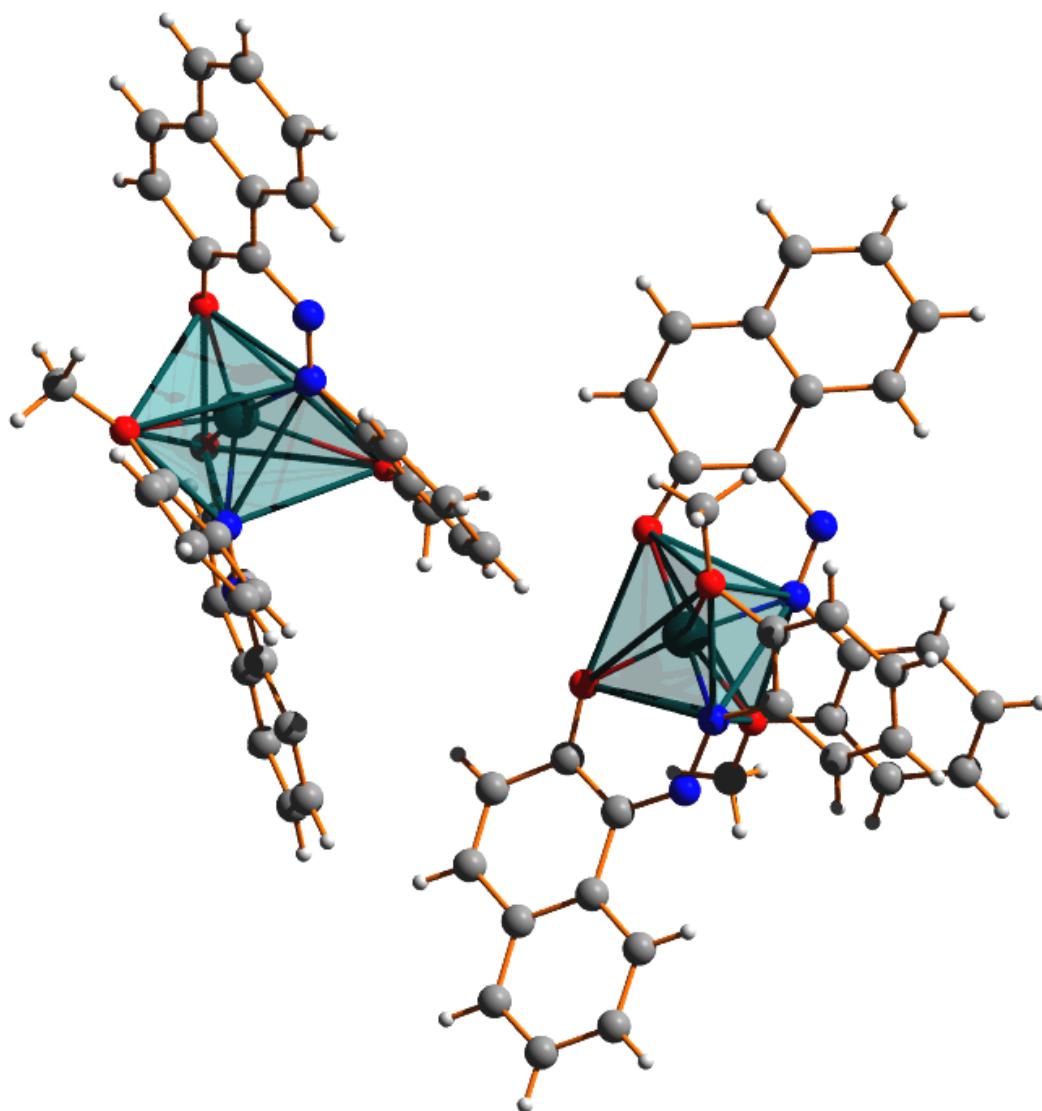


Figure III. 54 : Environnement de la l'atome de cuivre dans le complexe



Figure III. 55: Sphère de coordination de l'atome de Cuivre

III.3.4 Distances et angles du polyèdre de coordination :

Pour chacune des molécules de l'unité asymétrique, dans le plan équatorial, le Cu^{II} est entouré par quatre atomes ; deux atomes d'oxygène de la fonction C=O et deux atomes d'azote de la fonction N=N et deux autres atomes d'oxygène axiaux forment un octaèdre très étiré selon un axe, avec les distances et les valeurs des angles apparues dans les figures ; (Figure III.56, III.57, III.58, III.59). L'environnement du Cu^{II} est distordu, avec toutefois une forte déformation supplémentaire du site octaédrique autour de Cu^{II} due à l'effet Jahn-Teller.

Tableau III. 14 : Principaux distances (Å) du Complexe de cuivre

Atomes	Distances	Atomes	Distances
Cu1A—O1A	2.577 (3)	Cu1B—N3B	1.951 (3)
Cu1A—O2A	1.923 (2)	Cu1B—O3B	2.625 (3)
Cu1A—O3A	2.761 (3)	Cu1B—O1B	2.679 (3)
Cu1A—O4A	1.900 (2)	Cu1B—O2B	1.915 (2)
Cu1A—N1A	1.952 (3)	Cu1B—O4B	1.905 (3)
Cu1A—N3A	1.962 (3)	Cu1B—N1B	1.957 (3)

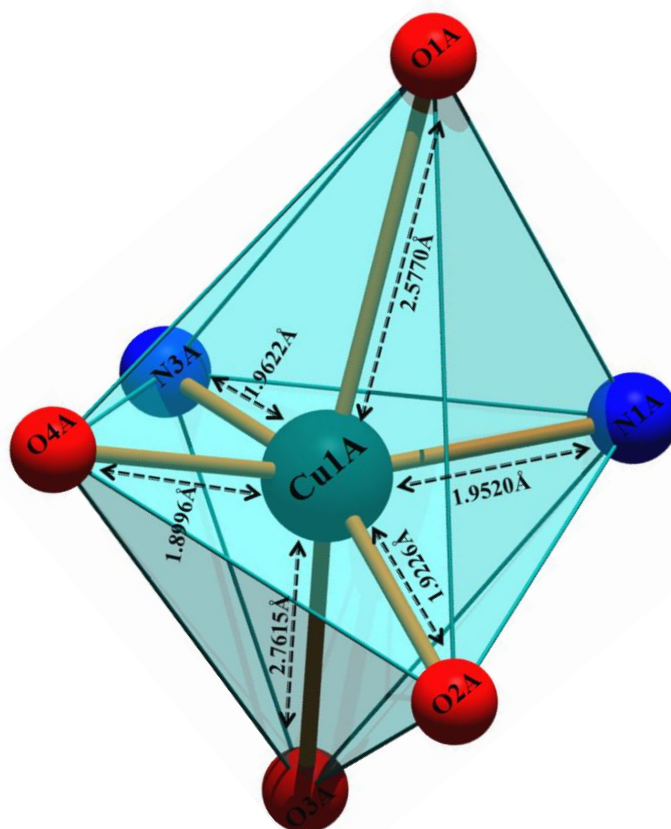


Figure III. 56 : Environnement de l'atome de Cuivre (II): distances de liaisons.

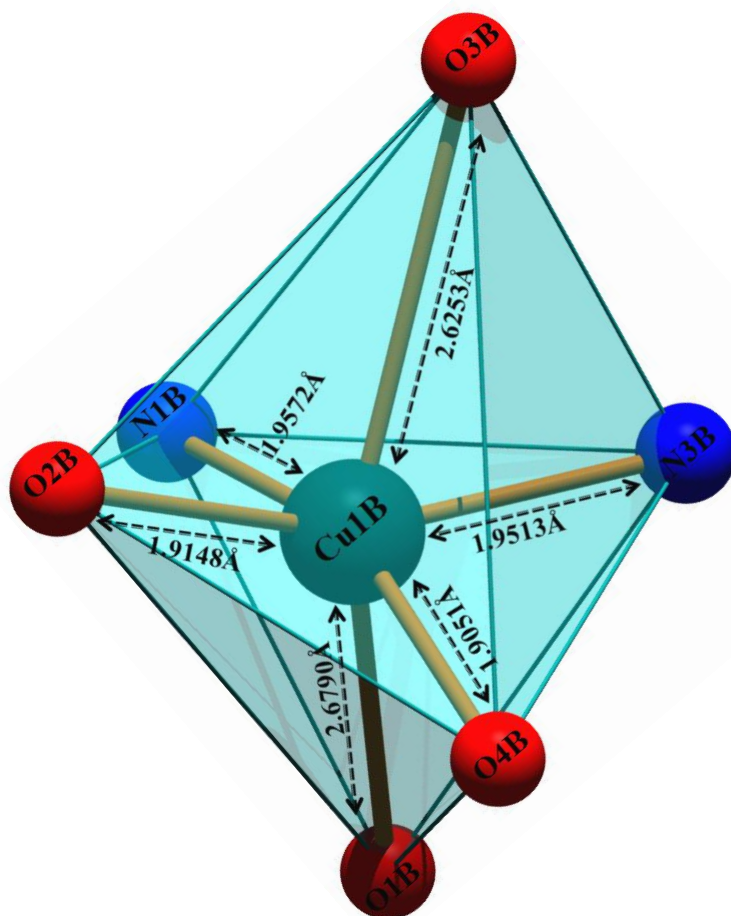


Figure III. 57: Environnement de l'atome de Cuivre (II): distances de liaisons.

Tableau III. 15 : Principaux angles (°) du Complexe de cuivre

Atomes	Angles (°)	Atomes	Angles (°)
O1A—Cu1A—O2A	118.06 (10)	O1B—Cu1B—N1B	67.72 (10)
O1A—Cu1A—O3A	140.16 (8)	O1B—Cu1B—N3B	80.02 (11)
O1A—Cu1A—O4A	92.50 (9)	O2B—Cu1B—O3B	89.74 (10)
O1A—Cu1A—N1A	70.52 (10)	O2B—Cu1B—O4B	92.83 (11)
O1A—Cu1A—N3A	87.04 (10)	O2B—Cu1B—N1B	90.23 (11)
O2A—Cu1A—O3A	90.46 (9)	O2B—Cu1B—N3B	156.69 (12)
O2A—Cu1A—O4A	93.91 (10)	O3B—Cu1B—O4B	114.58 (11)
O2A—Cu1A—N1A	88.34 (11)	O3B—Cu1B—N1B	88.92 (11)
O2A—Cu1A—N3A	154.40 (11)	O3B—Cu1B—N3B	68.29 (10)
O3A—Cu1A—O4A	114.01 (9)	O4B—Cu1B—N1B	156.30 (12)
O3A—Cu1A—N1A	84.17 (10)	O4B—Cu1B—N3B	89.61 (12)
O3A—Cu1A—N3A	65.09 (9)	N1B—Cu1B—N3B	96.78 (12)

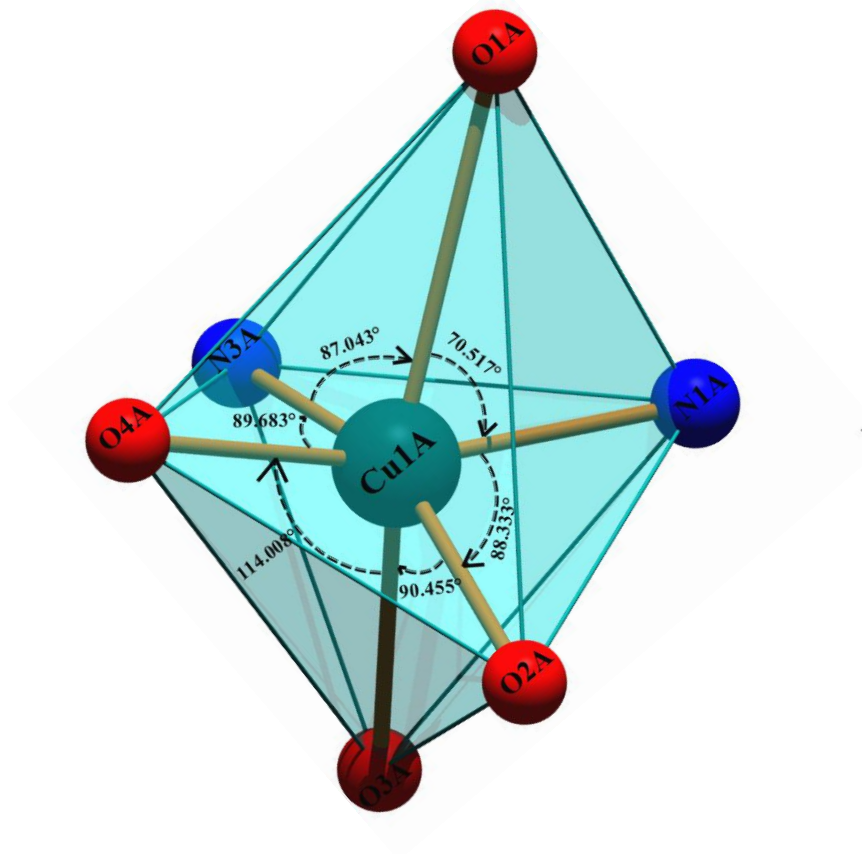


Figure III. 58 : Environnement de l'atome de Cuivre (II): Angles.

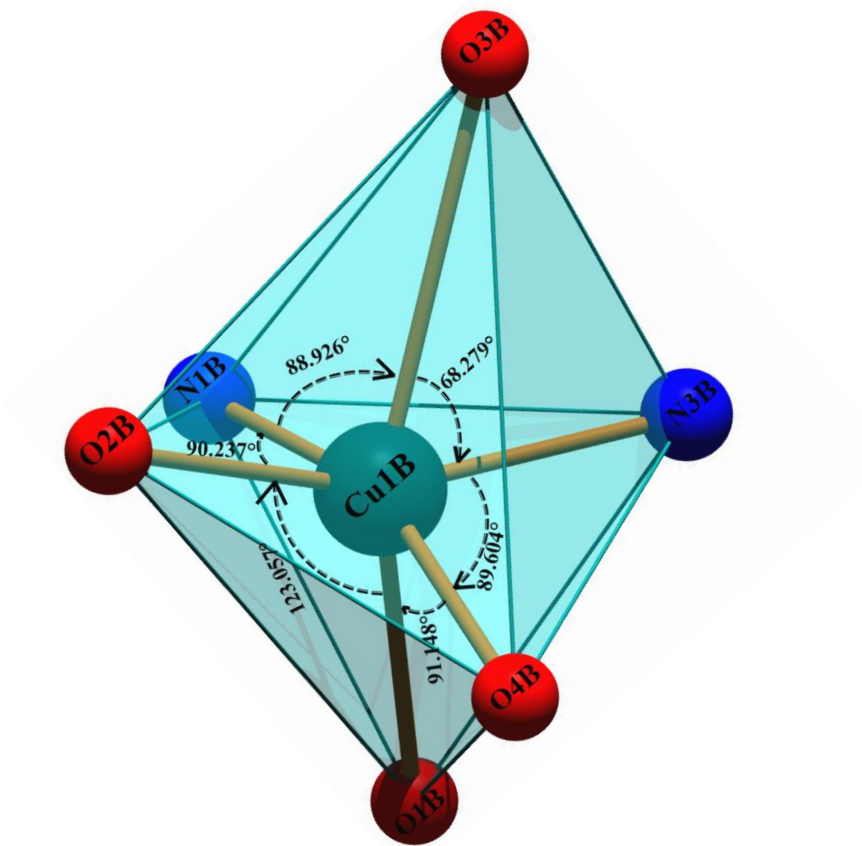
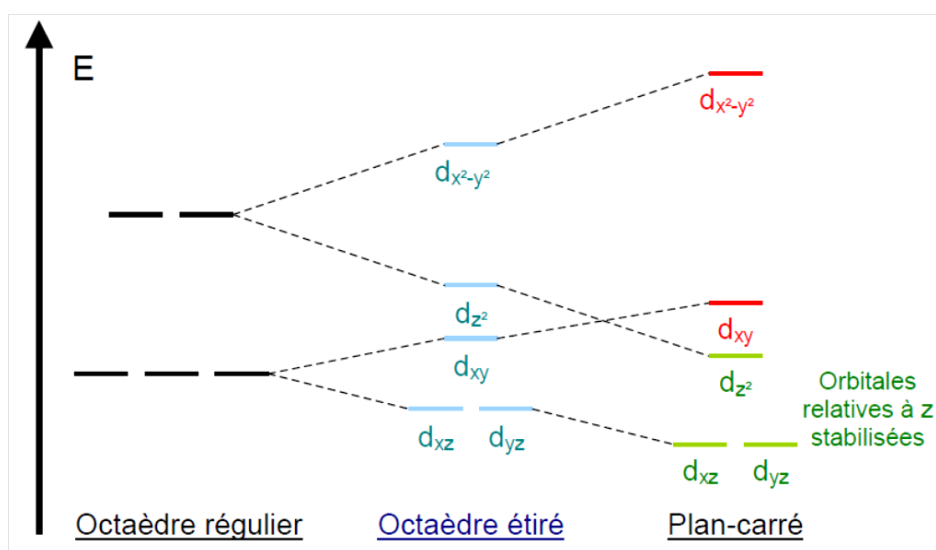


Figure III. 59 : Environnement de l'atome de Cuivre (II): Angles

III.3.5 Déformation de l'octaèdre

On rencontre souvent cette déformation avec les éléments d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}).

Le complexe a une forme intermédiaire entre un octaèdre et un plan-carré. C'est en fait un octaèdre avec deux sommets étirés. Les niveaux d'énergie s'en trouvent modifiés ; les orbitales relatives à z sont stabilisées. Si l'énergie de stabilisation du champ cristallin est plus faible lorsque l'octaèdre est déformé, le complexe adopte cette configuration. C'est l'effet Jahn-Teller.



L'énergie de stabilisation du champ cristallin s'en trouve alors modifiée, et ce type de complexe se comporte différemment, vis-à-vis de la configuration de spin par exemple.

L'Effet Jahn-Teller, connu aussi en tant que « Distorsion Jahn-Teller », décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations. Historiquement, cet effet a été proposé dans un théorème publié en 1937 par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller, dans lequel ils démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule. Cet effet est observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordonnés. En particulier, le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III).

La configuration électronique d^n d'un ion placé dans un champ cristallin octaédrique devrait se subdiviser en 2 niveaux, T_{2g} et E_g , respectivement triplement et doublement dégénérés. L'ion Cu^{2+} étant de configuration d^9 , le niveau E_g contiendrait

donc 3 électrons, dont l'un ne sera pas apparié. Les deux orbitales du niveau E_g étant dégénérées, l'électron célibataire devrait pouvoir se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales, conduisant à l'existence d'un niveau fondamental dégénéré, ce qui est le cas du théorème de Jahn et Teller. Ce type de complexe va donc subir une distorsion le long d'un des axes de symétrie quaternaire (que l'on désigne comme étant l'axe « z »), ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitalaire et de diminuer l'énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances métal-ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison (le théorème de Jahn-Teller ne prédit pas la direction de la distorsion, mais l'existence de géométries instables).

Lorsque ce type de distorsion se produit, cela a pour effet de diminuer la répulsion électrostatique entre le doublet électronique du ligand, qui est une base de Lewis, et les électrons du métal central possédant une composante selon l'axe z, diminuant ainsi l'énergie du complexe. Dans les complexes octaédriques, l'effet Jahn-Teller est principalement observable lorsqu'un nombre impair d'électrons occupe le niveau E_g .

Cette condition est vérifiée lorsque le métal possède une configuration d^9 , ou d^4 spin fort (appelé aussi « champ faible »), ou d^7 spin faible (appelé aussi « champ fort ») pour lesquels l'état fondamental du complexe octaédrique théorique est dégénéré (E_g^3 ou E_g^1). On devrait observer un effet Jahn-Teller pour les configurations électroniques d^1 , d^2 , d^6 d^7 spin fort et d^4 , d^5 , d^7 spin faible, états pour lesquels la couche T_{2g} est incomplète, ce qui entraîne l'existence d'un état fondamental triplement dégénéré. Mais les orbitales E_g , contrairement aux orbitales T_{2g} , pointent vers les ligands, ce qui rend la distorsion beaucoup plus forte dans le premier cas que dans l'autre.

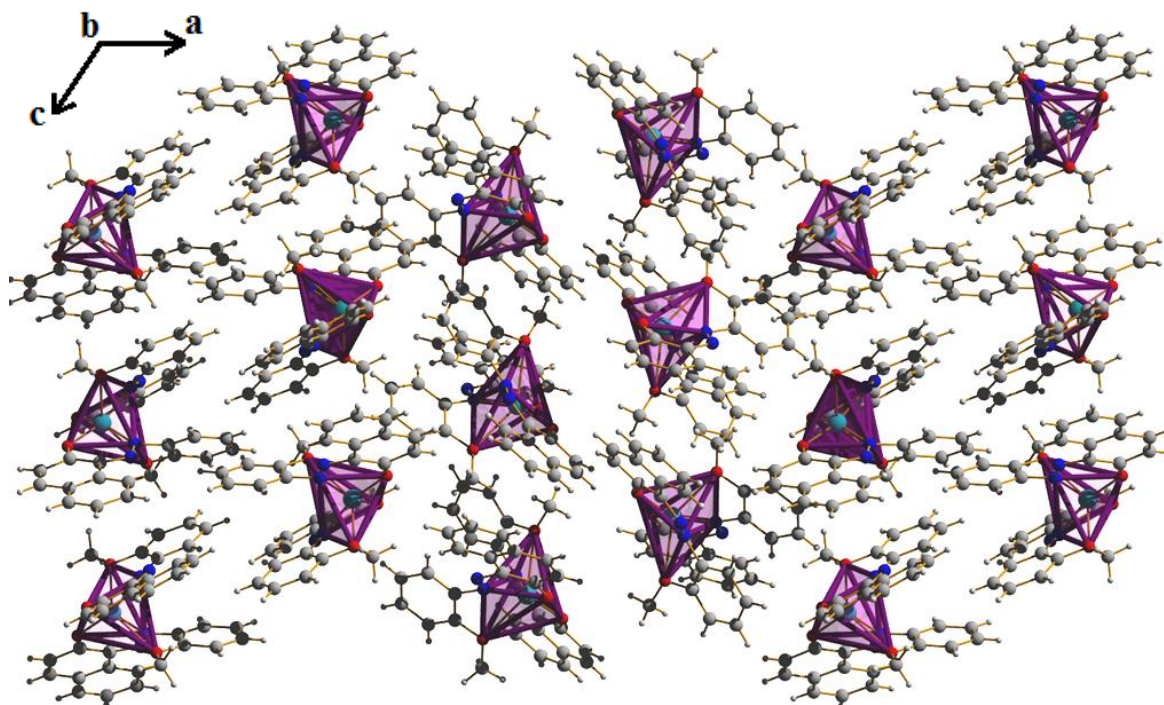


Figure III. 60 : Enchaînement des polyèdres selon le plan (ac)

Les polyèdres de coordination s'enchaînent en filament le long de l'axe c formant des rubans qui se développent en parallèle le long de l'axe a (Figure III. 60).

L'écart de l'angle α entre le système du naphthol et le noyau benzénique après la complexation augmente de 2.95° à 14.57° , ce qui est sûrement dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction de l'atome du métal Cu(II) (Figure III. 61).

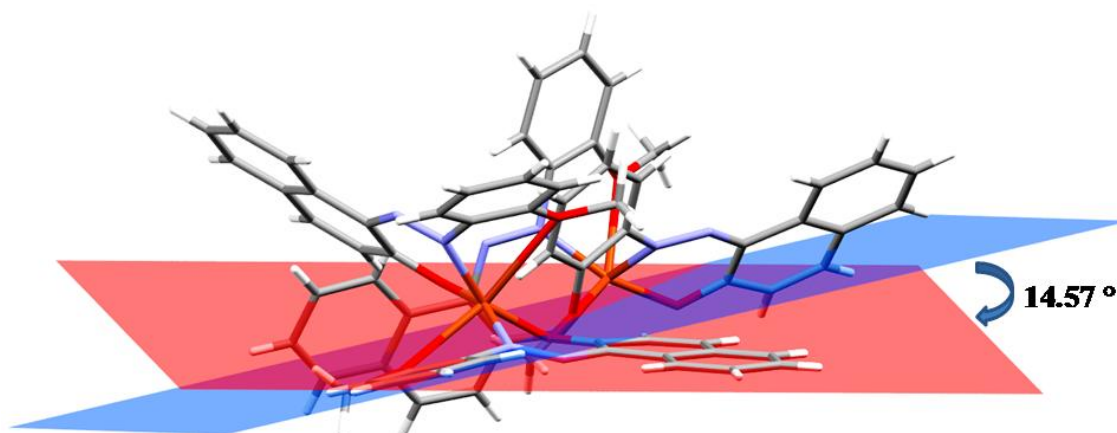


Figure III. 61 : L'écart entre les cycles dans le complexe $[2(C_{34}H_{26}Cu_1N_4O_4)]$.

III.3.6 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du composé, il y a deux types de liaisons hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire: C—H...O et C—H...N (Figure III. 62), qui assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le Tableau III.16

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C3B—H3B...O4A	0.93	2.48	3.270 (5)	143
C13A—H13A...N2A	0.93	2.45	2.773 (5)	100
C13B—H13B...N2B	0.93	2.44	2.760 (4)	100
C30A—H30A...N4A	0.93	2.45	2.767 (4)	100
C30B—H30B...N4B	0.93	2.45	2.796 (4)	100

Tableau III.16 : Liaisons hydrogène dans le complexe
'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Copper (II) '

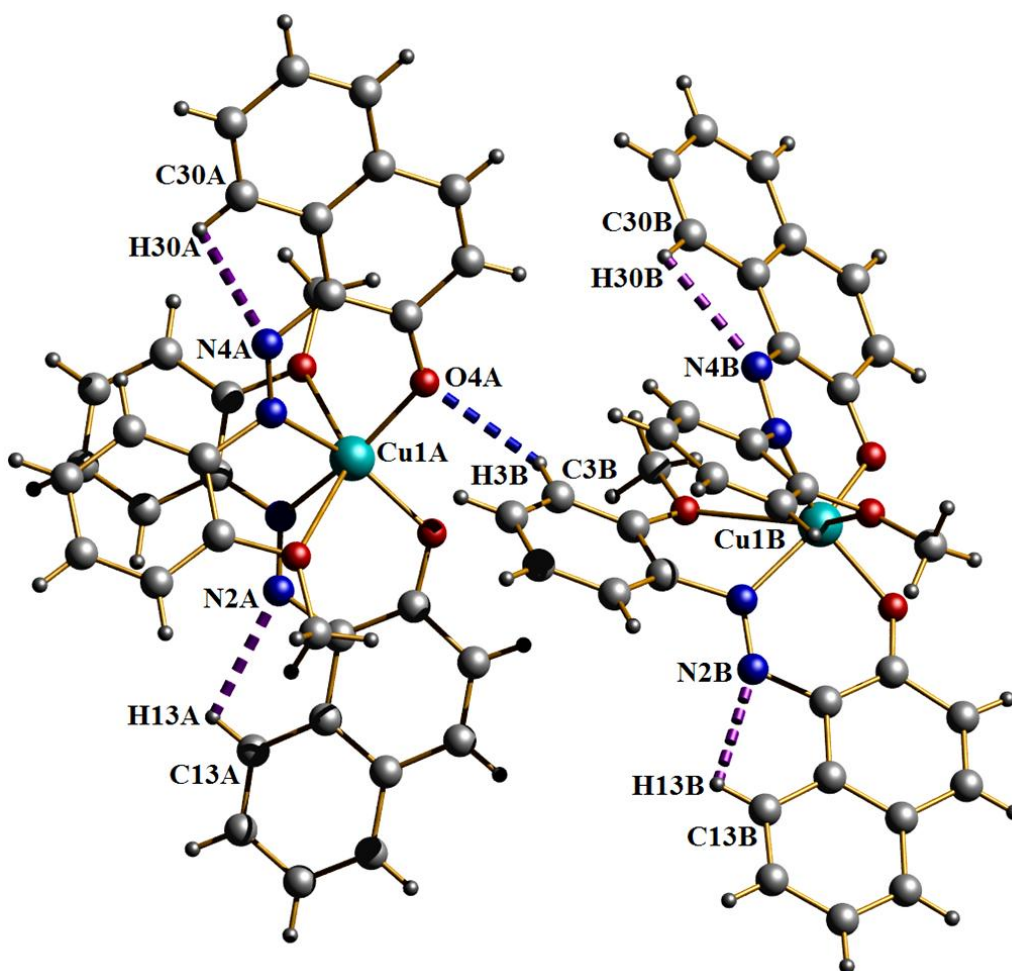


Figure III. 62: Liaisons hydrogène dans le complexe $[2(C_{34}H_{26}Cu_1N_4O_4)]$

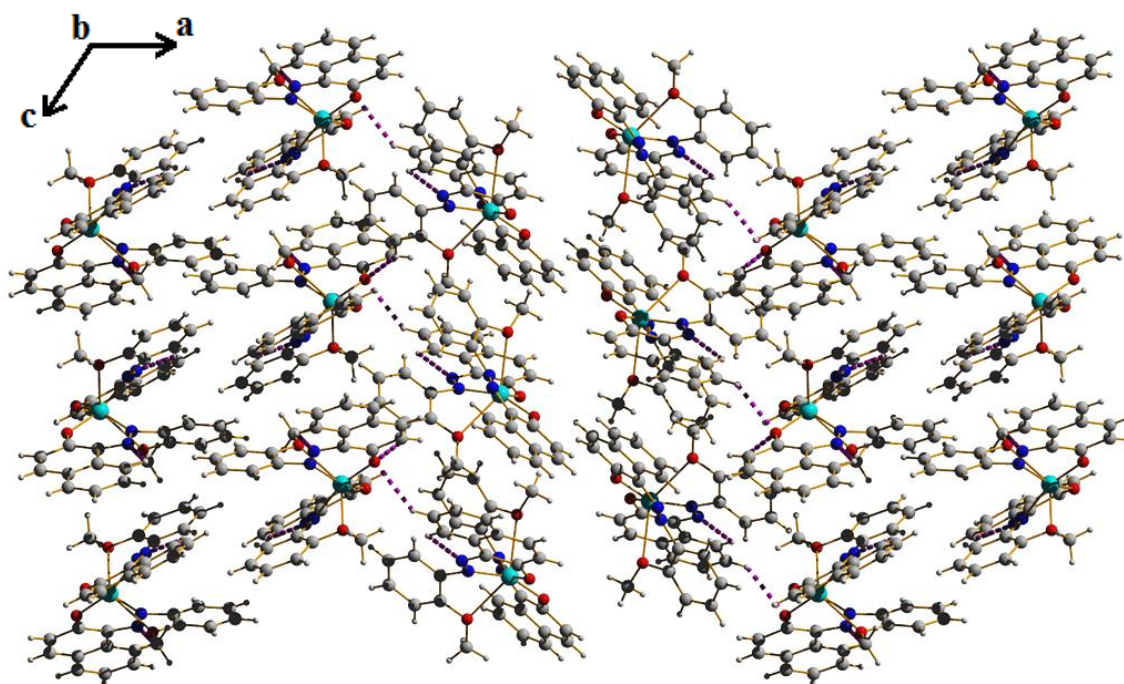


Figure III. 63 : L'édifice cristallin du complexe $[2(\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cu}_1\text{N}_4\text{O}_4)]$

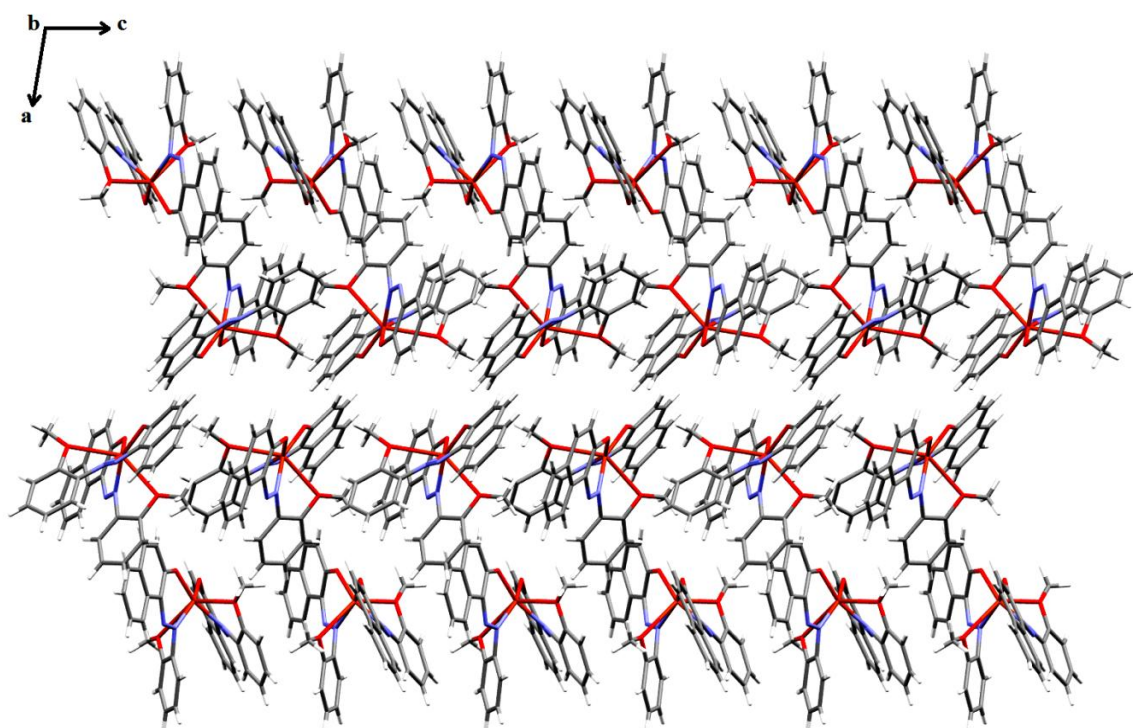


Figure III. 64 : Enchaînement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchaînent en filament le long de l'axe c et en zigzag le long de l'axe a (Figure III.64).

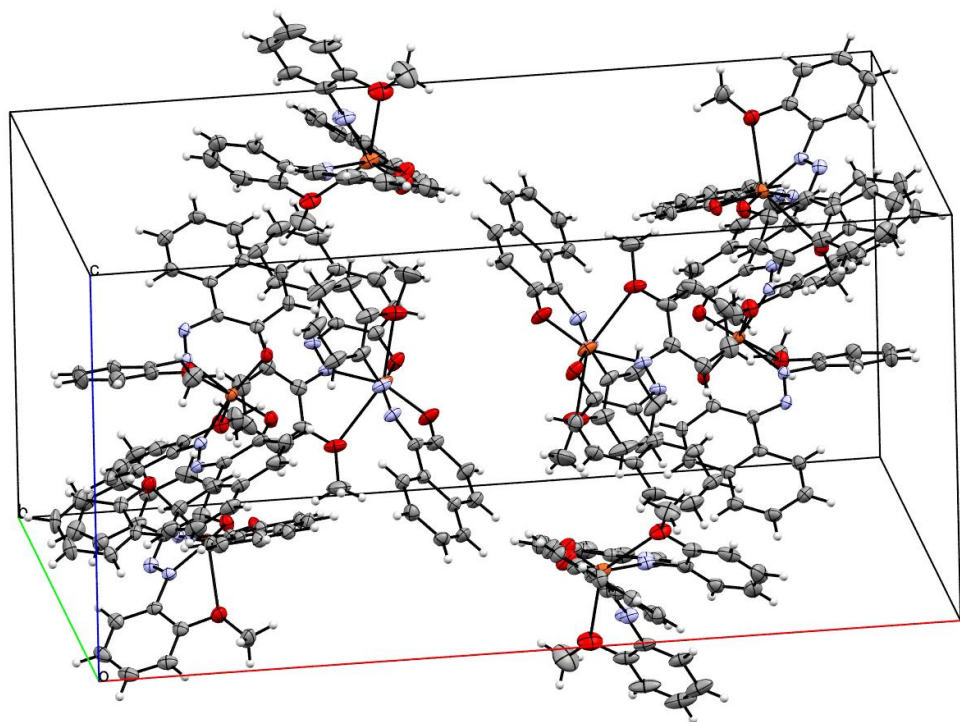


Figure III. 65: Vue en perspective le long de l'axe b dans la maille.

III.3.7 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'

Ce complexe de Palladium (II) (Figure III.66) a été synthétisé selon la méthode citée précédemment partant du ligand (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol en utilisant le $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec un rendement de 88 % .

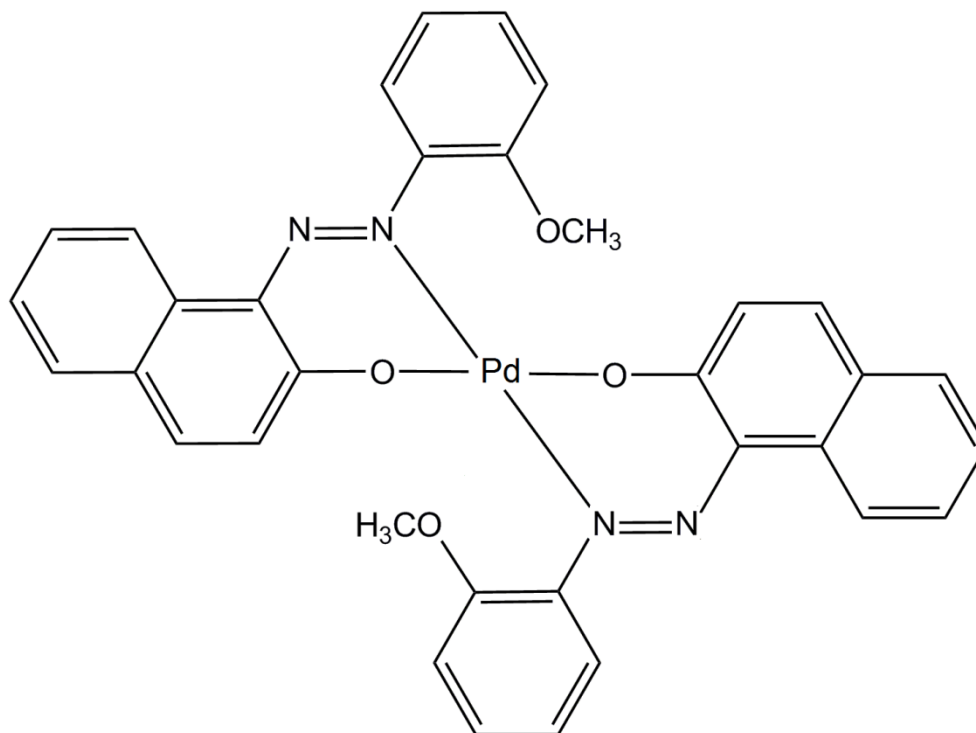


Figure III. 66: 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II) '.

III.3.8 Caractérisation préliminaire

La caractérisation de ce complexe synthétisé a été réalisée par les méthodes spectroscopiques; infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton, résonance magnétique nucléaire du carbone ^{13}C , spectroscopie UV visible et analyse élémentaire.

1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)

L'analyse RMN H^1 paramagnétique effectuée sur ce complexe, nous a permis de localiser l'ensemble des protons. (Figure III.67), le spectre présente les déplacements chimiques des différents protons du complexe étudié.

Le signal vers 3.9 ppm correspondant aux protons du groupement $\text{O}-\text{CH}_3$.

Un multiplet apparaît autour de 7 et 8 ppm est attribué aux protons aromatiques.

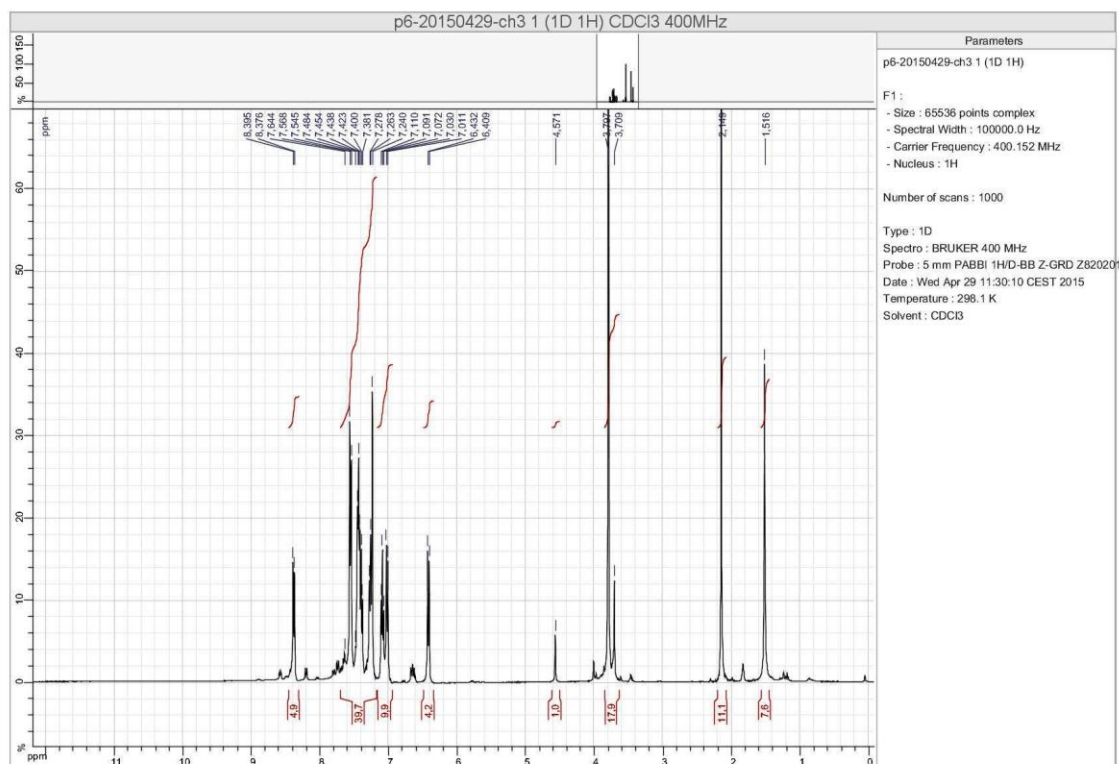


Figure III. 67: Spectre RMN ^1H de proton du complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazanyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'

2. Microanalyse élémentaire :

Pour confirmer la formule de notre complexe le 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazanyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II)', on a réalisé une analyse élémentaire, les résultats obtenus expérimentalement sont en accord avec nos calculs théoriques, (Tableau III.17).

Référence Produit	N%	C%	H%
Cp 5	7.76	62.03	3.77
Valeur Théorique Attendue	8.48	61.78	3.96

(Tableau III.17) : Analyse élémentaire du complexe $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$.

3. Spectroscopie UV-Visible :

Le spectre UV-Visible fait en solution de CH_2Cl_2 , montre pour le complexe de Palladium(II) Cp 4 les bandes d'absorptions suivantes : La bande intense observée dans la gamme de 268 nm est due à une transition de transfert de charge intra-ligand, la bande caractéristique observée vers 381 nm est habituellement attribuée à la forme

azoïque du ligand. Une autre bande est observée vers 535 nm associée au transfert de charge du complexe métal-ligand.

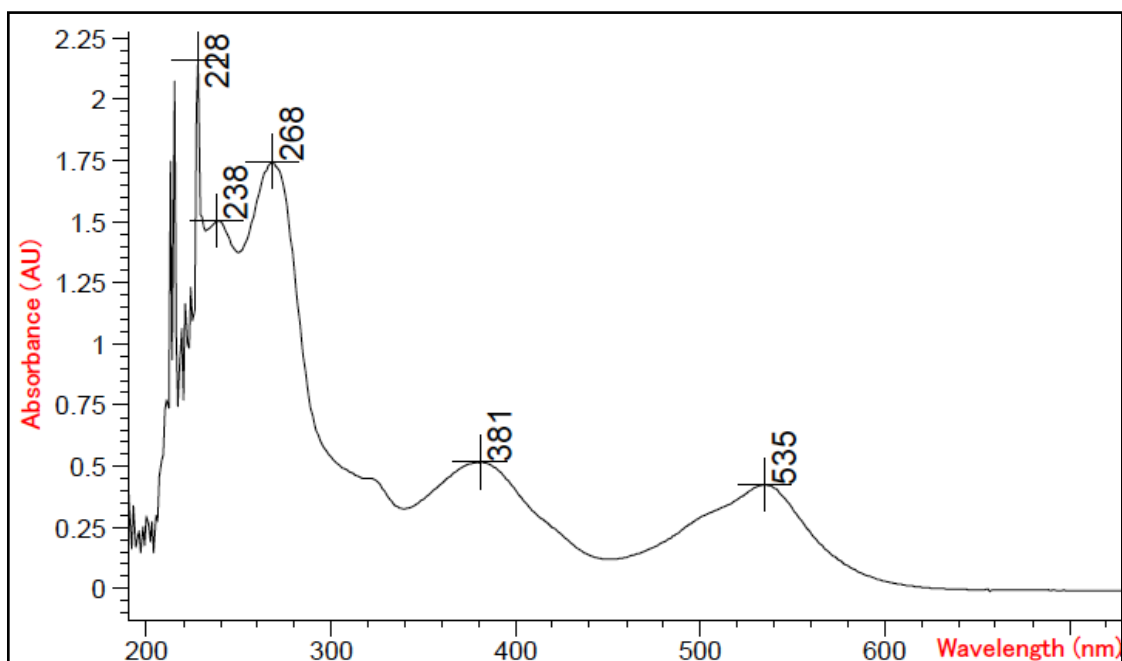


Figure III.68 : Spectre UV-Visible du complexe

'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'.
'

III.3.9 Etude cristallographique

La diffraction des rayons X est la technique la plus puissante pour étudier la structure des composés. Elle permet de localiser avec une grande précision la position de chacun des atomes constituant la molécule.

Après des essais de recristallisation du complexe obtenu, nous avons pu obtenir de beaux cristaux rouges sous forme de prisme qui ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise sur un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel au laboratoire (LCSOM) UMR 7177, CNRS, Strasbourg (France).

Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $C_{34}H_{26}N_4O_4Pd$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique, avec un volume de $1422.31(14) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille:

$$a = 10.6200(6) \text{ \AA}, b = 10.3850(7) \text{ \AA}, c = 12.8980(6) \text{ \AA}, \beta = 90.947(3)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0.32 × 0.20 × 0.05) mm³ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à Kappa CCD utilisant la radiation monochromatique K α de Mo. ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 2.5° à 27.5°.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau III.18).

Tableau III.18 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₄ Pd
Masse molaire (g/mole)	660.99
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a (Å)	10.6200 (6)
b (Å)	10.3850 (7)
c (Å)	12.8980 (6)
α (°)	90
β (°)	90.947(3)
γ (°)	90
V(Å ³)	1422.31 (14)
Z	2
d cal (g/cm ³)	1.543
Radiation	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	672
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.70
Température (K)	173 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.32 × 0.20 × 0.05
Forme	prisme
Couleur	rouge
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Limites en θ (°)	2.5 - 27.5
Limites h, k, l	-13: 13 ; -9: 13 ; -16: 16
Réflexions mesurées	10652
Réflexions indépendantes	3255
Réflexions I $\geq 2\sigma(I)$	2167

Affinement: Affinement en F ²	
R	0.061
Rw	0.209
GOF	1.13
Nombre de paramètres	196

2. Résolution et affinement de la structure

La structure du complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)' a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX^[30] où nous avons utilisé le programme SIR97^[31] pour la détermination du modèle structural, ainsi que les positions des atomes de C, N, O et Pd. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C) pour les H aromatiques, C-H = 0.96 Å et (H) = 1.5Ueq(C) pour les H du groupement CH₃, puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[32]. Sur les 10652 réflexions enregistrées dans le domaine (h : -13→13 /k: -9 →13 / l : -16→16), 2167 réflexions les plus intenses avec I > 2 σ(I) ont été utilisées pour l'affinement de la structure. Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité R = 6.1% et Rw = 20.9 % avec un GOF = 1.13.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe II). Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep^[33], Mercury^[34] et Diamond^[35].

3. Description de la structure et discussion :

La détermination structurale du complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II)' a permis d'établir le modèle structural de l'unité asymétrique de formule brute C₁₇H₁₃N₂O₂Pd (Figure III. 69).

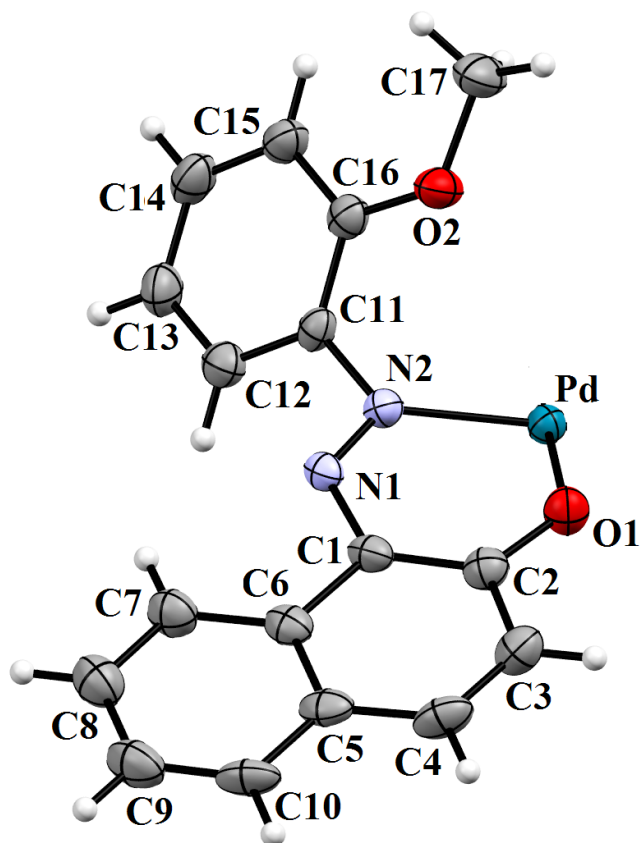


Figure III. 69: Unité asymétrique du complexe
'Bis(1-((E)-(2-methoxyphényl) diazényl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II)'

La molécule du complexe de Palladium (II) monoatomique obtenu est constituée de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de Palladium (Figure III.70). Chaque ligand se coordine par l'atome d'azote en α du noyau benzénique et par l'oxygène du naphtol, on constate le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont azoïque -N=N-.

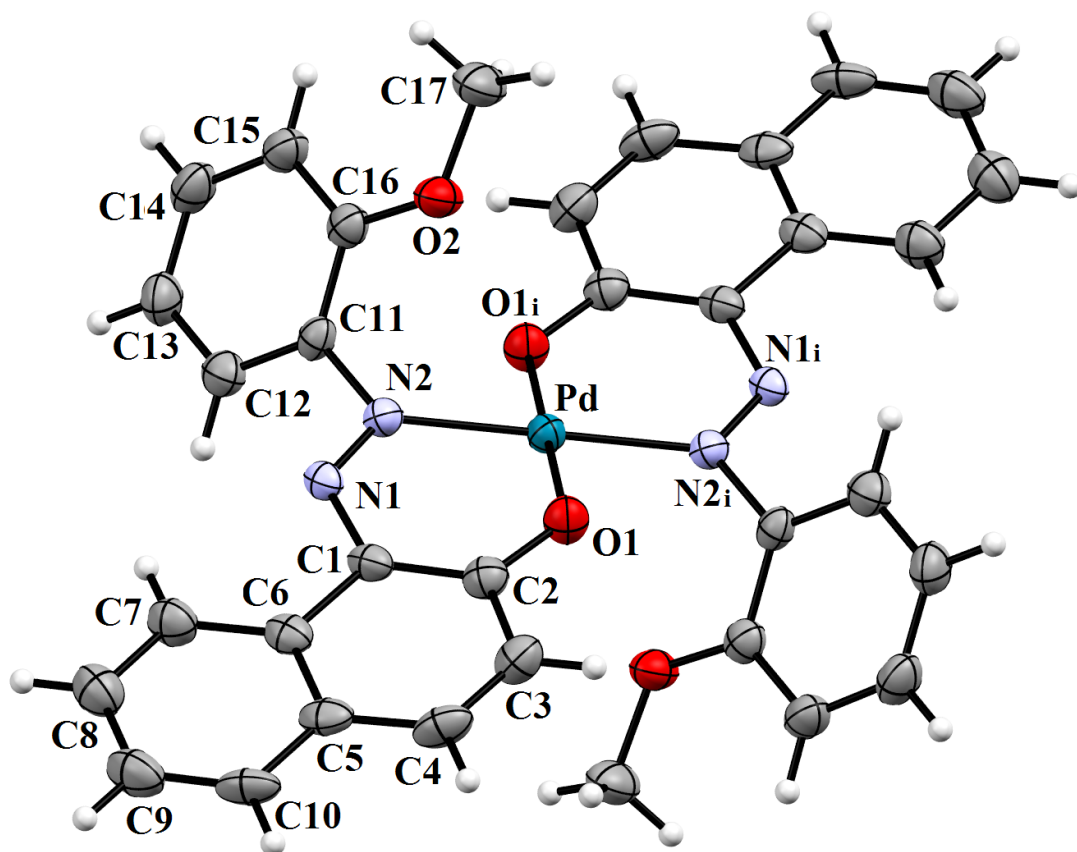


Figure III. 70: Complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II)'

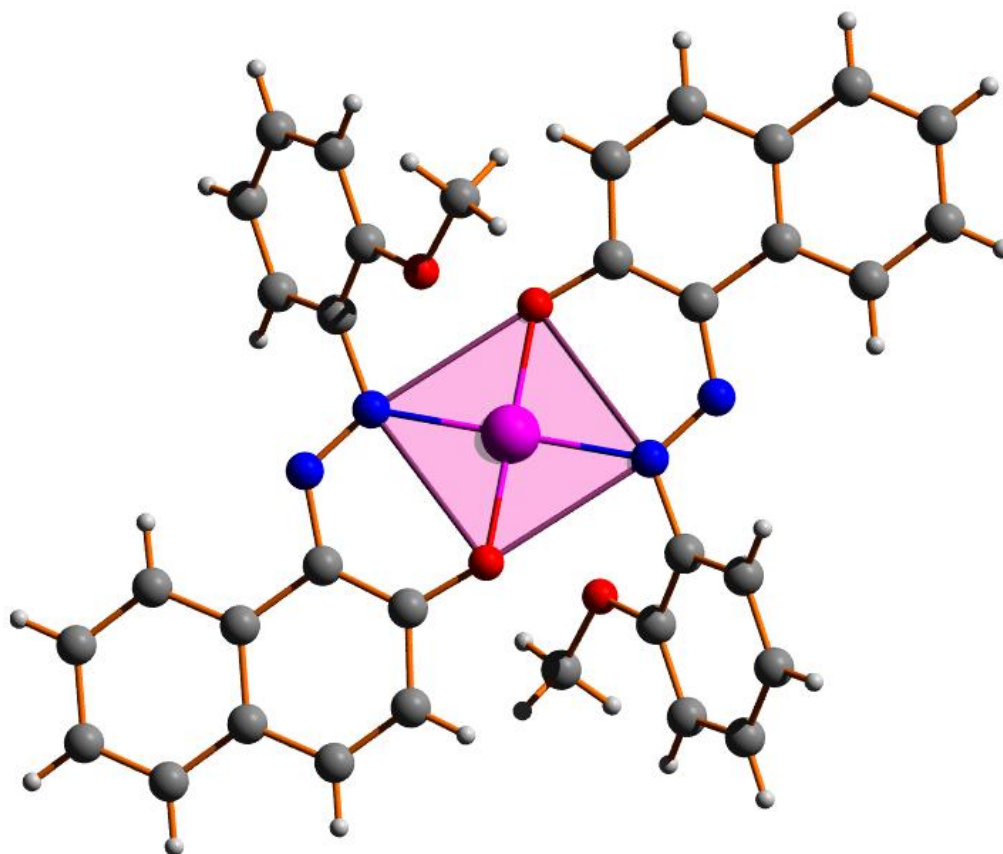


Figure III. 71: Sphère de coordination de la l'atome de Palladium

La déviation d'un atome par rapport aux trois autres atomes qui font la sphère de coordination plan carré égale à 0° ce qui implique la planéité parfaite du plan carré (Figure III. 72).

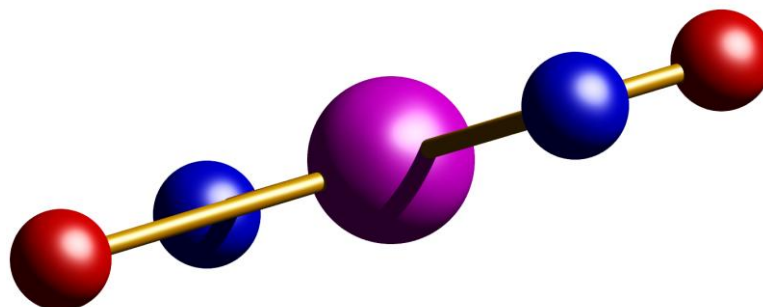


Figure III. 72 : Planéité parfaite de la sphère de coordination plan carré.

III.3.10 Environnement de l'atome de Palladium

L'atome de Palladium est entouré par deux atomes d'oxygène de la fonction C=O avec la distance de 2,0038 Å et deux atomes d'azote de la fonction N=N avec la distance de 1,9758 Å. Les valeurs des angles entre le cuivre et les deux atomes de l'oxygène et l'azote sont respectivement $89,689^\circ$ et $90,311^\circ$. Ces valeurs indiquent que la géométrie de la sphère de coordination est un plan carré parfait (Figure III. 73).

Tableau III.19 : Principaux distances (Å) et angles ($^\circ$) du complexe de Palladium.

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Pd—O1	1.976 (3)	O1—Pd—N2	89.69 (14)
Pd—N2	2.004 (4)	O1—Pd—O1 ⁱ	180.00
Pd—O1 ⁱ	1.976 (3)	O1—Pd—N2 ⁱ	90.31 (14)
Pd—N2 ⁱ	2.004 (4)	O1 ⁱ —Pd—N2	90.31 (14)
/	/	N2—Pd—N2 ⁱ	180.00
/	/	O1 ⁱ —Pd—N2 ⁱ	89.69 (14)

Avec : (i) $-x+2, -y, -z+1$

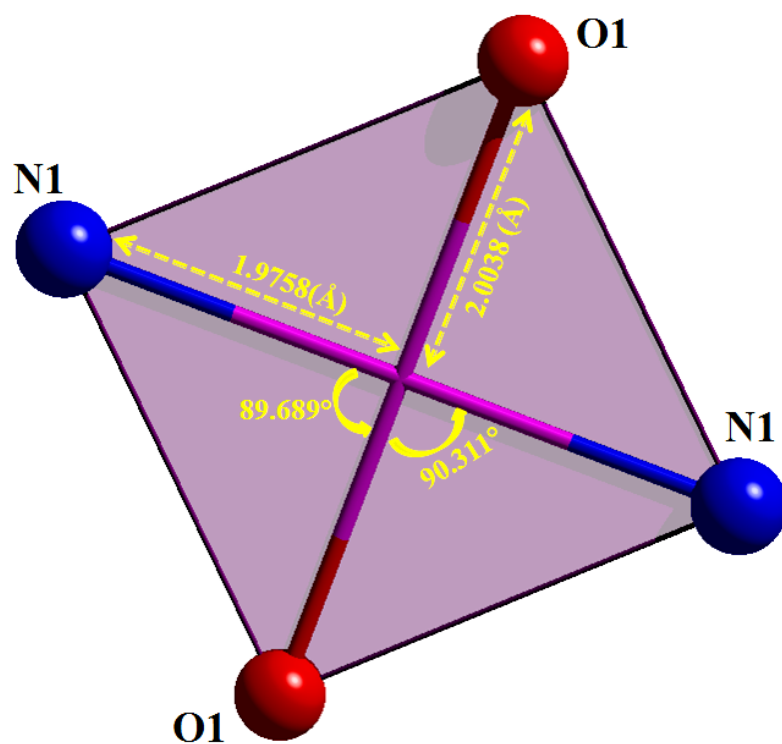


Figure III. 73 : Environnement du Palladium (II): angles et distances de liaisons.

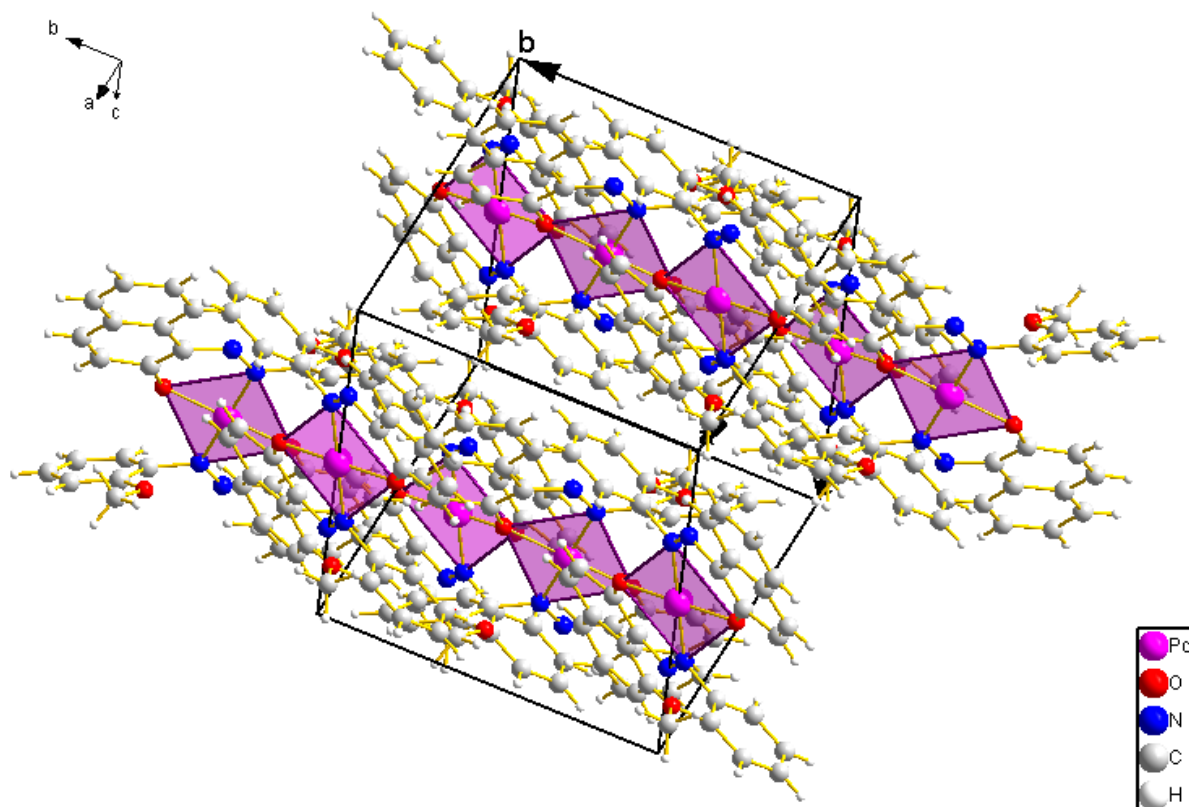


Figure III. 74 : Vue en perspective de la structure selon l'axe b.

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal, montre que les polyèdres de coordination s'enchainent en filament le long de l'axe b formant des rubans qui se déploient en parallèle le long de l'axe c (Figure III. 74).

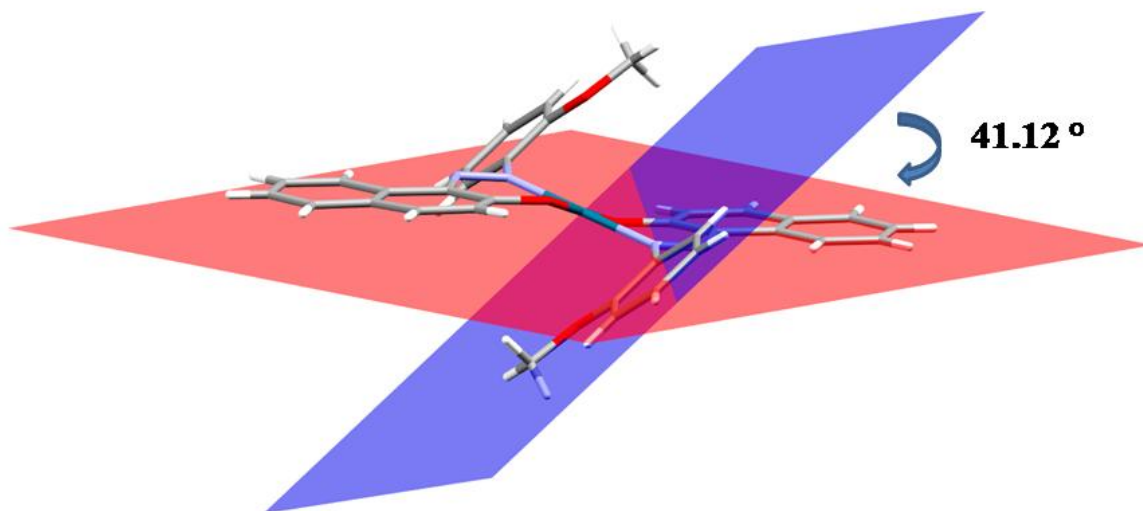


Figure III. 75 : L'écart entre les cycles dans le complexe $C_{34}H_{26}N_4O_4Pd$.

L'écart de l'angle α entre le système du naphtol et le noyau benzénique augmente après la complexation de 2.95° jusqu'à 41.12° , ceci est sûrement dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques engendré par l'introduction de l'atome du métal Pd (II) (Figure III. 75).

III.3.11 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du complexe, il y a un seul type de liaisons hydrogène intramoléculaire C—H...N (Figure III. 76).

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le Tableau III. 20

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C7—H7...N1	0.93	2.45	2.770 (6)	100

Tableau III.20 : Liaisons hydrogène dans le complexe
'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazényl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II) '

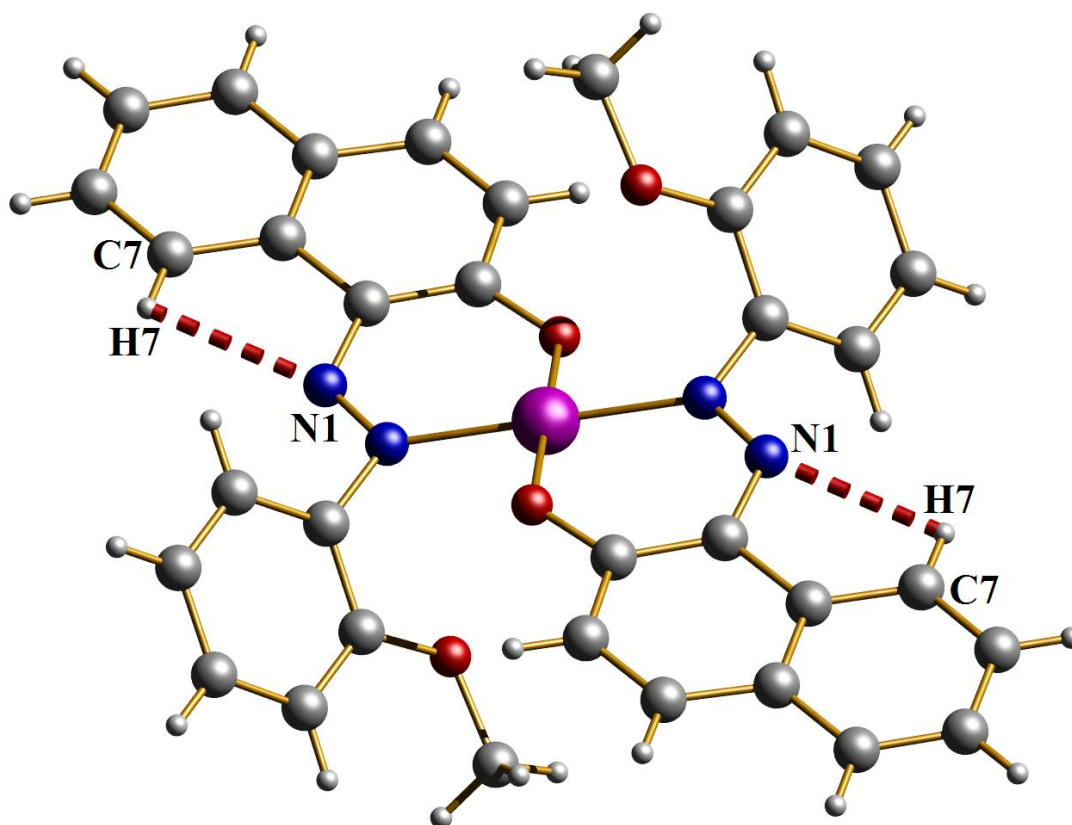


Figure III. 76: Liaisons hydrogène dans le complexe 'Bis-1-((E)-(2-méthoxyphényl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II) '.

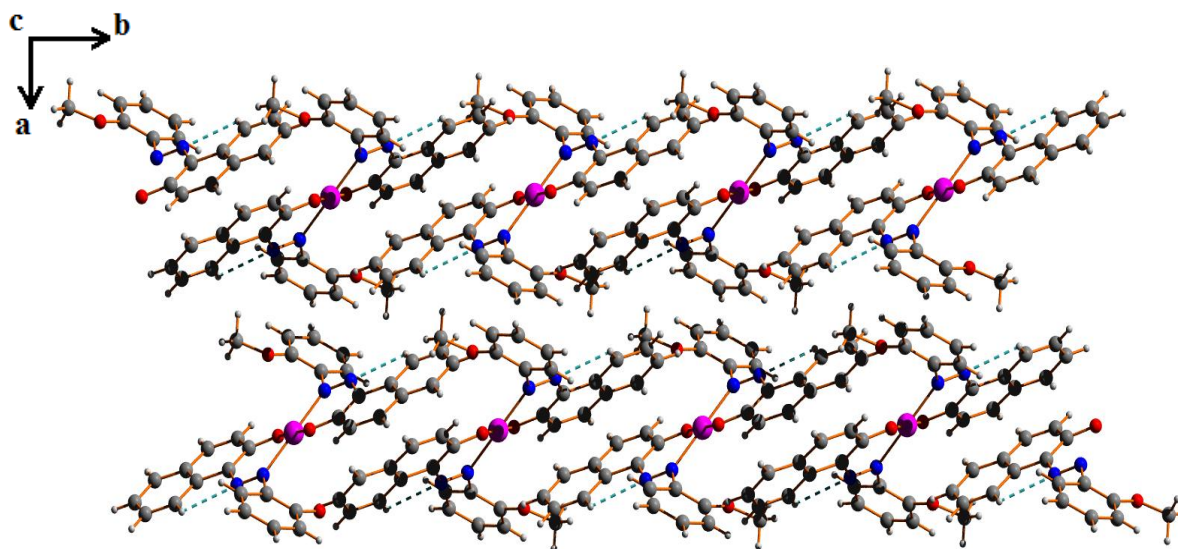


Figure III. 77 : Enchaînement des molécules selon le plan (ac)

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules s'enchaînent en parallèle le long des axes a et c formant des rubans qui se développent périodiquement le long de l'axe a (Figure III.77).

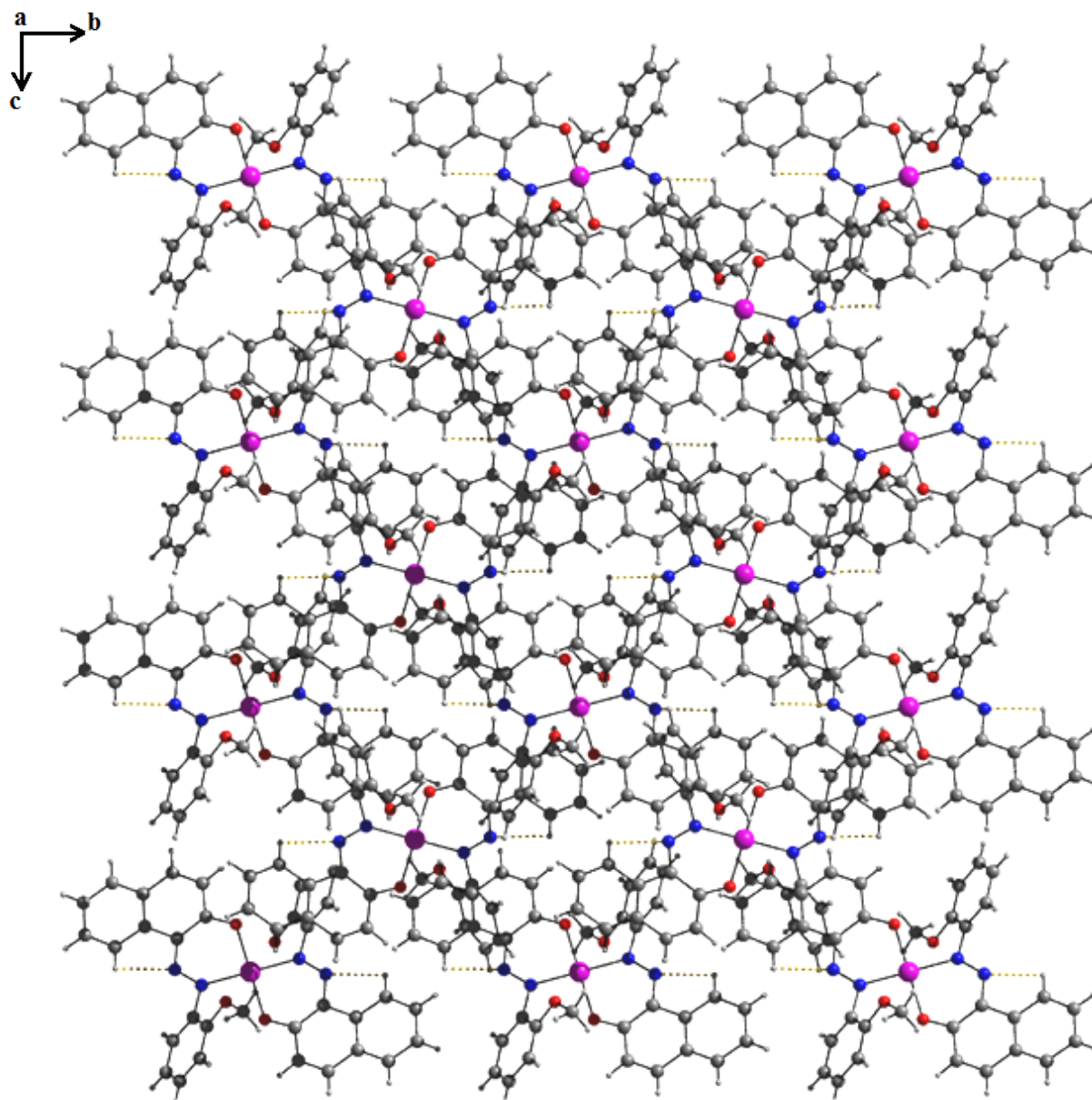


Figure III. 78: Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (b c), montre que les molécules du complexe s'alternent en filament le long des axes b et c (Figure III. 78).

Une vue en perspective tridimensionnelle dans la maille montre que les atomes du métal Palladium (II) se fixent au milieu des arêtes c et au centre des faces (ab), (Figure III. 79).

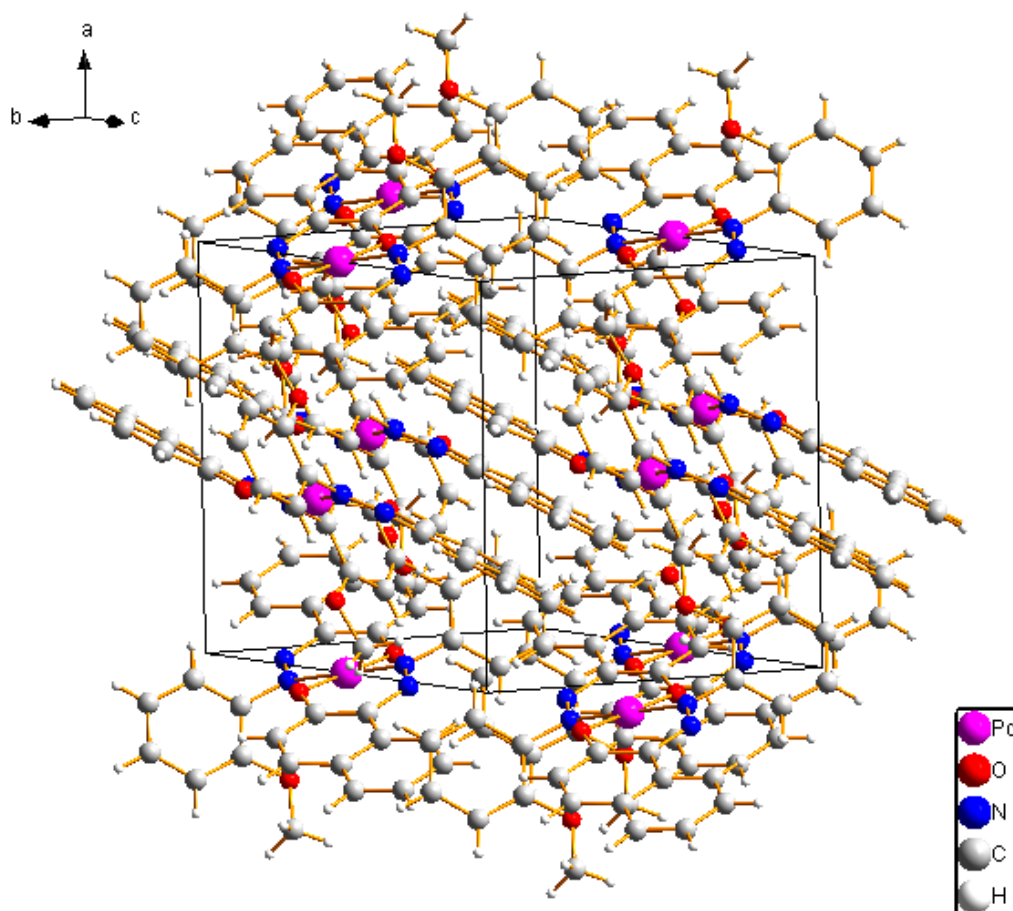


Figure III. 79 : Vue en perspective tridimensionnelle dans la maille.

III.3.12 Etude comparative

- **UV-Visible :**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 240 à 750 nm).

On peut distinguer que les bandes d'absorption dans les spectres des complexes organométalliques sont plus intenses que celles du ligand dans la gamme de 260-340 nm, cela est dû à la transition de transfert de charge intra-ligand et ça peut confirmer l'intensité de la couleur des complexes par rapport aux ligands.

On peut ainsi conclure que les spectres UV-Vis fournissent peu d'information sur la structure des complexes.

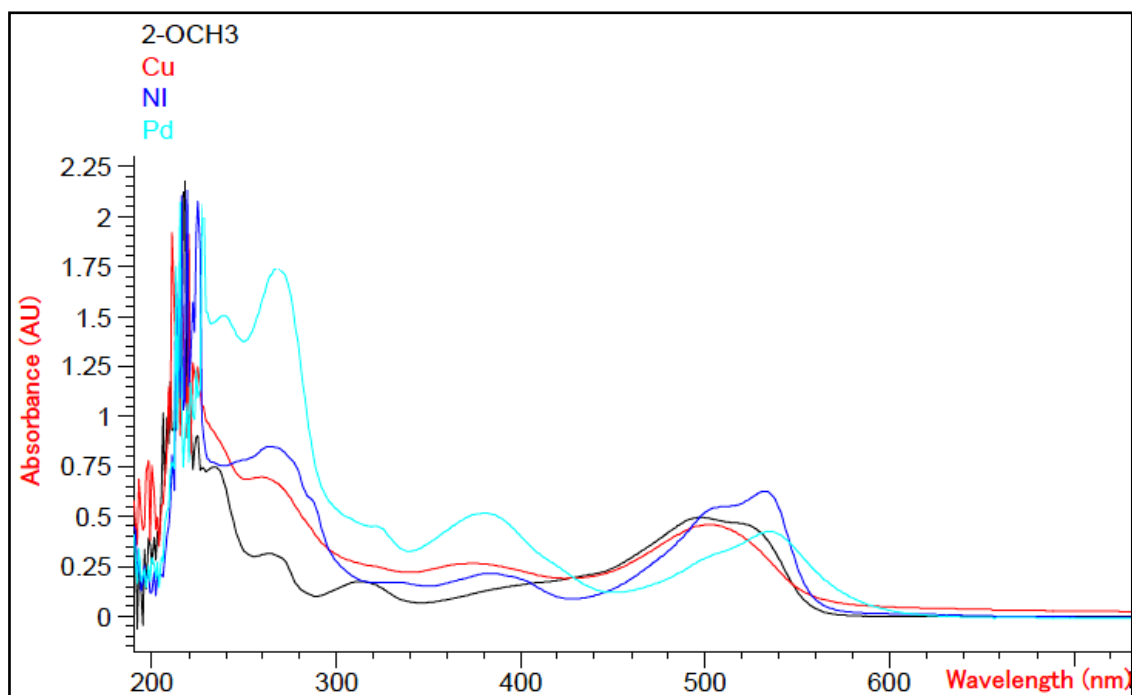


Figure III. 80 : Spectre UV-Vis du ligand Azo-5 et ses trois complexes de :
Cu (II), Pd (II), Ni (II).

- **Angle entre les plans :**

On déduit que la complexation implique l'encombrement stérique entre les deux systèmes conjugués celui du naphтол et le cycle benzoïque en introduisant le métal entre eux, la raison pour laquelle la valeur de l'angle α augmente dans les complexes du : Cu (II), Pd (II) par rapport au ligand (E)-1-((2-méthoxyphényl)diazenyl)naphthalen-2-ol.

La valeur de α° (angle entre plan) varie selon l'influence stérique du métal utilisé pour la complexation, elle est plus élevée dans le complexe du palladium par rapport le complexe du cuivre.

Les valeurs de α° (angle entre plans) sont regroupées dans le tableau (Tableau III. 21).

Composés	Azo-5	Cp 4	Cp 5
α° (angle entre plan)	2.95	14.57	41.12

(Tableau III. 21) : Angle entre les plans du ligand Azo-5 et ses complexes.

- **Coordination des complexes synthétisés**

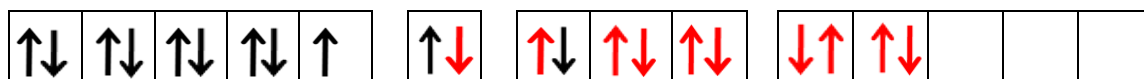
Complexe Cp 4 : [Cu(C₁₇H₁₃N₂O₂)₂]

C₁₇H₁₄N₂O₂ est un ligand L₂X, le complexe peut donc se mettre sous la forme :

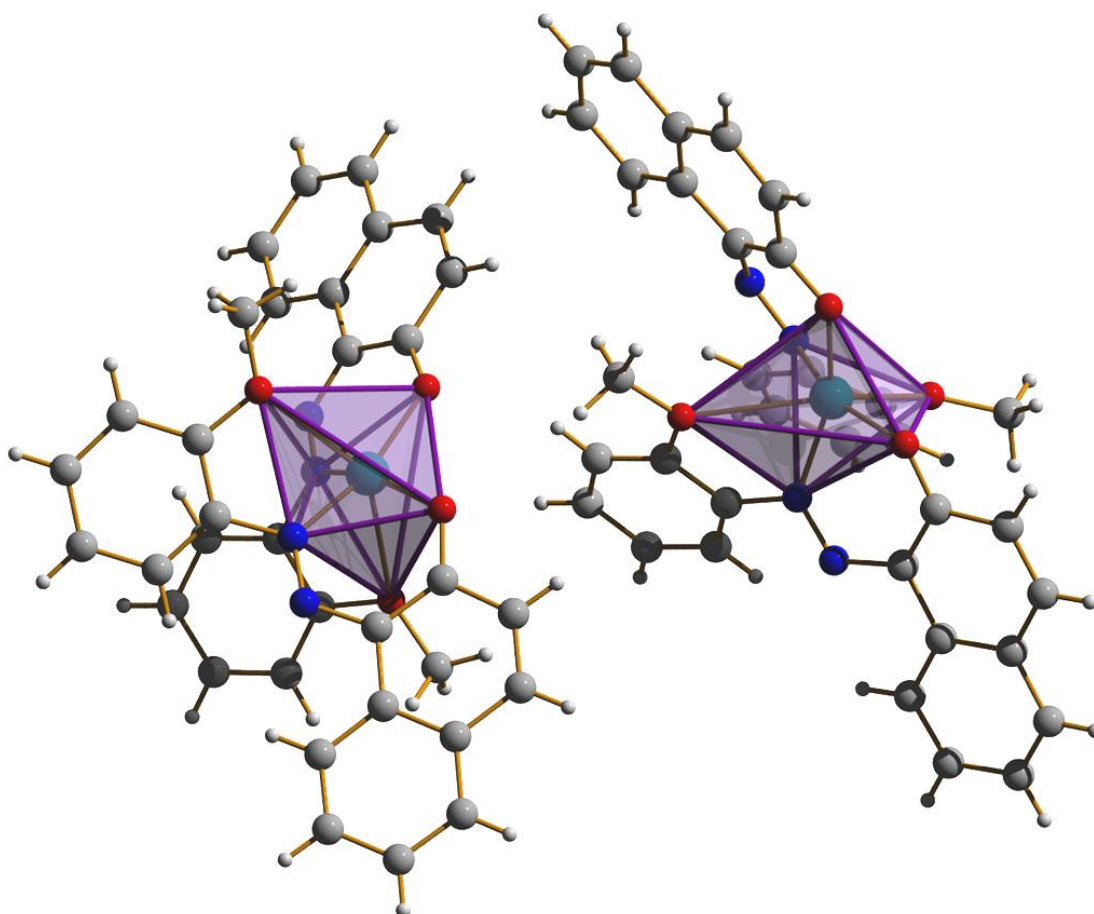
M L₄X₂ avec n Cu = 11

Configuration électronique :

Cu : [Ar] 3d⁹ 4s² 4p⁰



On obtient l'hybridation **sp³d²** appartenant à la géométrie octaédrique et ça confirme la géométrie de la sphère de coordination de notre complexe synthétisé : 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper (II) '



III. 4 Synthèse des complexes à partir du (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol avec Cu (II), Pd (II)

III.4.1 'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper'

Ce complexe de cuivre (II) (Figure III. 81) a été synthétisé selon la méthode précédente partant du ligand (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol en utilisant le $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce produit est obtenu avec un bon rendement de 86 %.

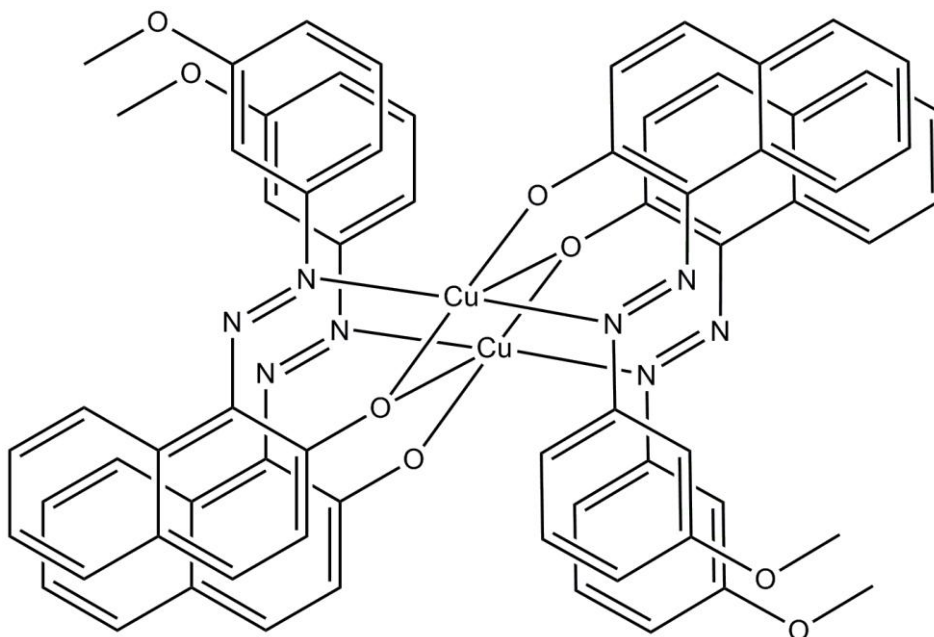


Figure III. 81: Bis{ Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)} di-copper.

III.4.2 Caractérisation préliminaire

La caractérisation de ce complexe a été réalisée par les méthodes spectroscopiques : infrarouges, résonance magnétique nucléaire du proton, résonance magnétique nucléaire du ^{13}C , spectroscopie UV visible, microanalyse élémentaire et confirmée par une étude structurale DRX.

1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)

L'analyse RMN H^1 paramagnétique effectuée sur ce complexe, nous a permis de localiser l'ensemble des protons. (Figure III.82), le spectre présente les déplacements chimiques des différents protons du complexe étudié.

Un multiplet apparaît autour de 7 et 8 ppm est attribué aux protons aromatiques. Le signal vers 3.9 ppm correspondant aux protons du groupement $\text{O}-\text{CH}_3$.

La disparition du signal vers 16 ppm caractérisait le proton labile de l'hydroxyle (O-H...N) du ligand confirme la formation de la coordination M-O.

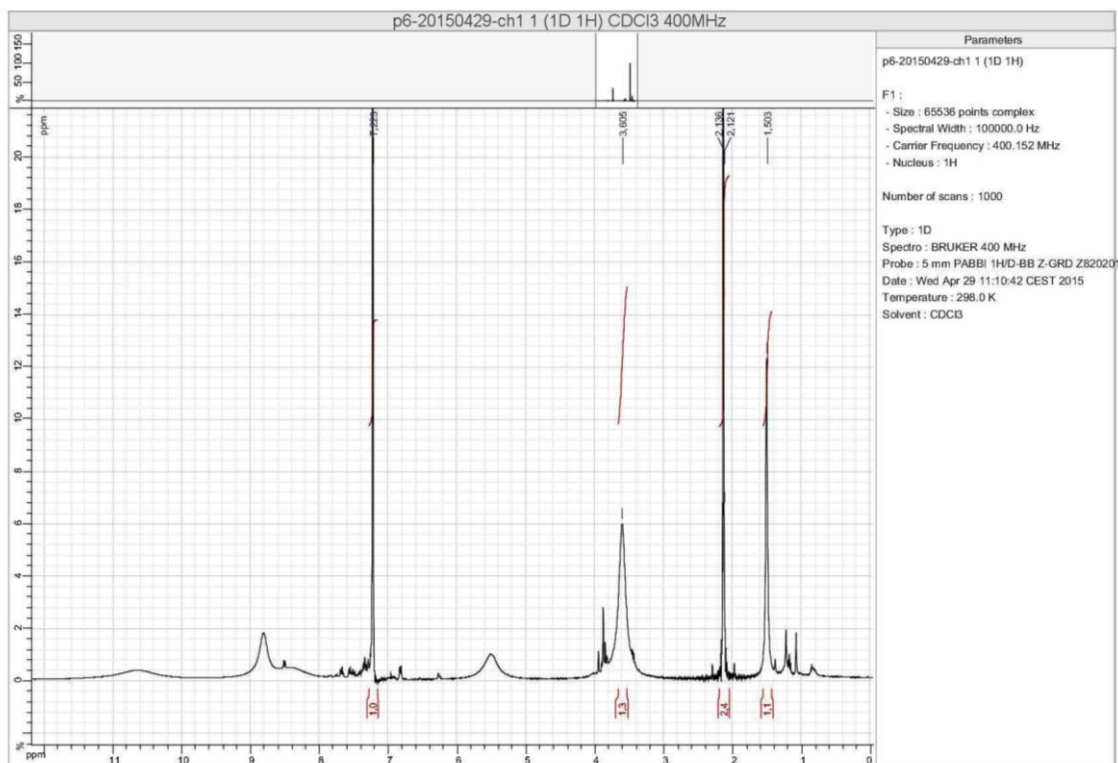


Figure III. 82: Spectre RMN ^1H du complexe 'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper'.

2. Microanalyse élémentaire

Pour confirmer la formule de notre nouveau complexe 'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper' on a réalisé une analyse élémentaire, les résultats obtenus expérimentalement sont en accord avec nos calculs théoriques (Tableau III.22).

Référence Produit	N%	C%	H%
Cp 6	8.83	64.04	4.23
Valeur Théorique Attendue	9.06	64.06	4.24

(Tableau III.22) : Analyse élémentaire du complexe $[\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_4]$

3. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible, montre que le complexe de Cuivre (II) Cp 6 présente trois bandes d'absorptions, la bande intense observée dans la gamme de 272 nm est due

à une transition de transfert de charge intra-ligand, la bande caractéristique observée vers 376 nm est habituellement attribuée la forme azoïque du ligand. Une autre bande est observée vers 491 nm associée au transfert de charge du complexe métal-ligand.

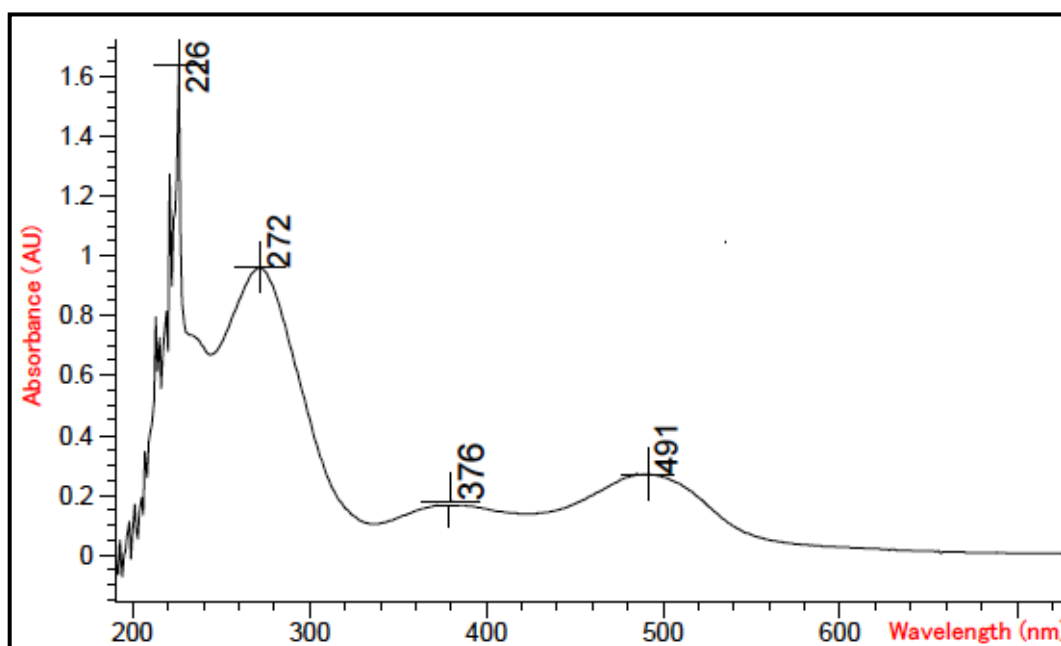


Figure III. 83: Spectre UV-Visible du complexe
'Bis{ Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) } di-copper'

III.4.3 Etude cristallographique

Après des essais de recristallisation du composé, on a obtenu de beaux cristaux rouges sous forme de plaques qui ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII à détecteur bidimensionnel au laboratoire (LCSOM) UMR 7177, CNRS, Strasbourg (France).

Cette étude nous a révélé que notre complexe de formule générale $[Cu_2(C_{17}H_{13}N_2O_2)_4]$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique, avec un volume de $2711(2) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 16.260(5) \text{ \AA}, b = 7.707(5) \text{ \AA}, c = 22.325(5) \text{ \AA}, \beta = 104.268(5)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions $(0.45 \times 0.10 \times 0.04) \text{ mm}^3$ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à Kappa CCD en utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ de Mo. ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 1.8° à 28.0° .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau III.23).

Tableau III.23 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	[Cu ₂ (C ₁₇ H ₁₃ N ₂ O ₂) ₄]
Masse molaire (g/mole)	618.13
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
a (Å)	16.260 (5)
b (Å)	7.707 (5)
c (Å)	22.325 (5)
α(°)	90
β(°)	104.268 (5)
γ(°)	90
V(Å ³)	2711 (2)
Z	4
d cal (g/cm ³)	1.514
Radiation	Mo Kα
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	1276
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.86
Température (K)	173 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.45 × 0.10 × 0.04
Forme	plaque
Couleur	rouge
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Kappa CCD, Bruker-AXS, APEXII
Limites en θ (°)	1.8 - 28.0
Limites h, k, l	-21: 21 ; -4: 10 ; -28: 29
Réflexions mesurées	25289
Réflexions indépendantes	6516
Réflexions I ≥ 2σ(I)	4941
Affinement: Affinement en F ²	
R	0.040
Rw	0.091
GOF	1.02
Nombre de paramètres	388

2. Résolution et affinement de la structure

La structure de notre complexe 'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazényl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper' a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX^[30] où nous avons utilisé le programme SIR97^[31] pour déterminer le modèle structural, ainsi que les positions des atomes de C, N, O et Cu. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97^[32].

Après plusieurs cycles d'affinement jusqu'à convergence, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité R = 4% et Rw = 9.1 % avec une estimée de la variance de 1.02. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep^[33], Mercury^[34] et Diamond^[35]. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe III).

Les 6516 réflexions indépendantes parmi les 25289 enregistrées dans le domaine (h : -21→21 /k: -4 →10 /l : -28→29), est un nombre très grand pour résoudre de façon convenable la structure, ce qui nous a conduit à utiliser les 4941 réflexions les plus intenses, répondant au critère $I \geq 2\sigma$ pour la résolution et l'affinement de la structure.

3. Description de la structure et discussion

La détermination structurale du complexe 'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazényl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper' a permis d'établir le modèle structural de l'unité asymétrique avec une formule brute $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ (Figure III. 84).

Le complexe dimer de Cu (II), $[\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_4]$ est situé sur un centre d'inversion. Chaque atome Cu (II) est cinq coordonné dans une géométrie pyramide à base carrée déformé par deux atomes d'azote en α du noyau benzénique et deux atomes d'oxygène du naphthol de deux ligands bidentés et un atome d'oxygène d'un autre ligand, on peut toujours constater le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont azoïque -N=N-.

Les unités asymétriques sont reliées par un pont d'atome d'oxygène [O2i; Code de symétrie: (i) -x + 1, -y, -z + 2].

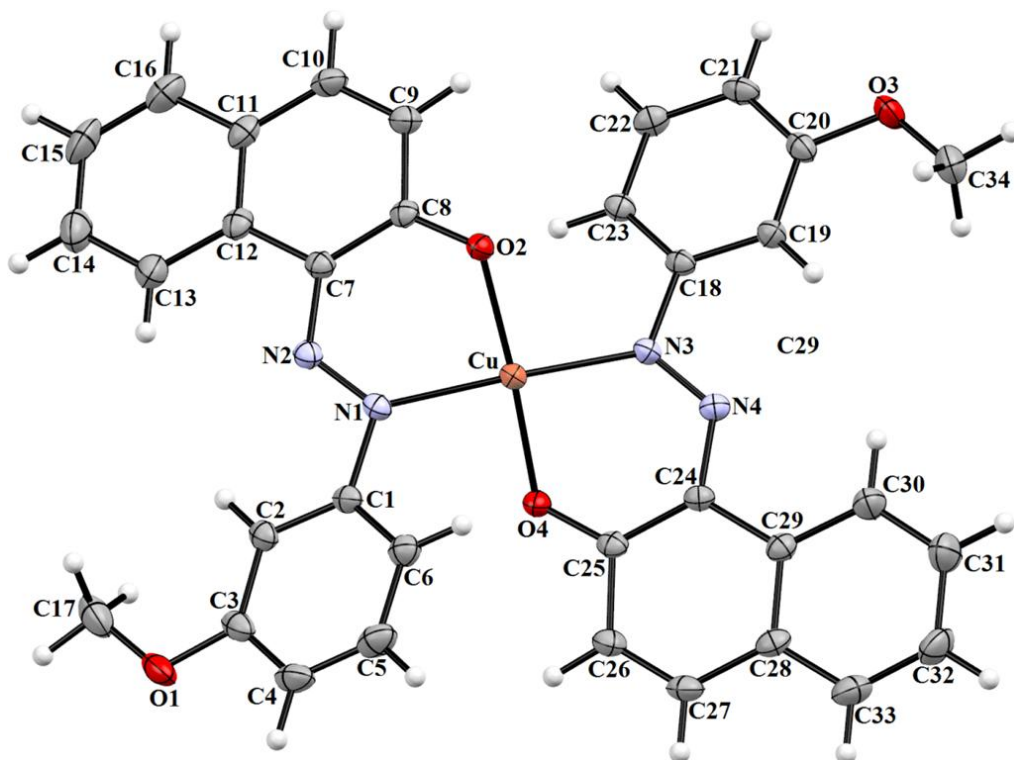


Figure III. 84: Unité asymétrique du complexe

'Bis{Bis(1-((E)-3-methoxyphenyl)diazanyl)naphthalen-2-yloxy}di-copper'

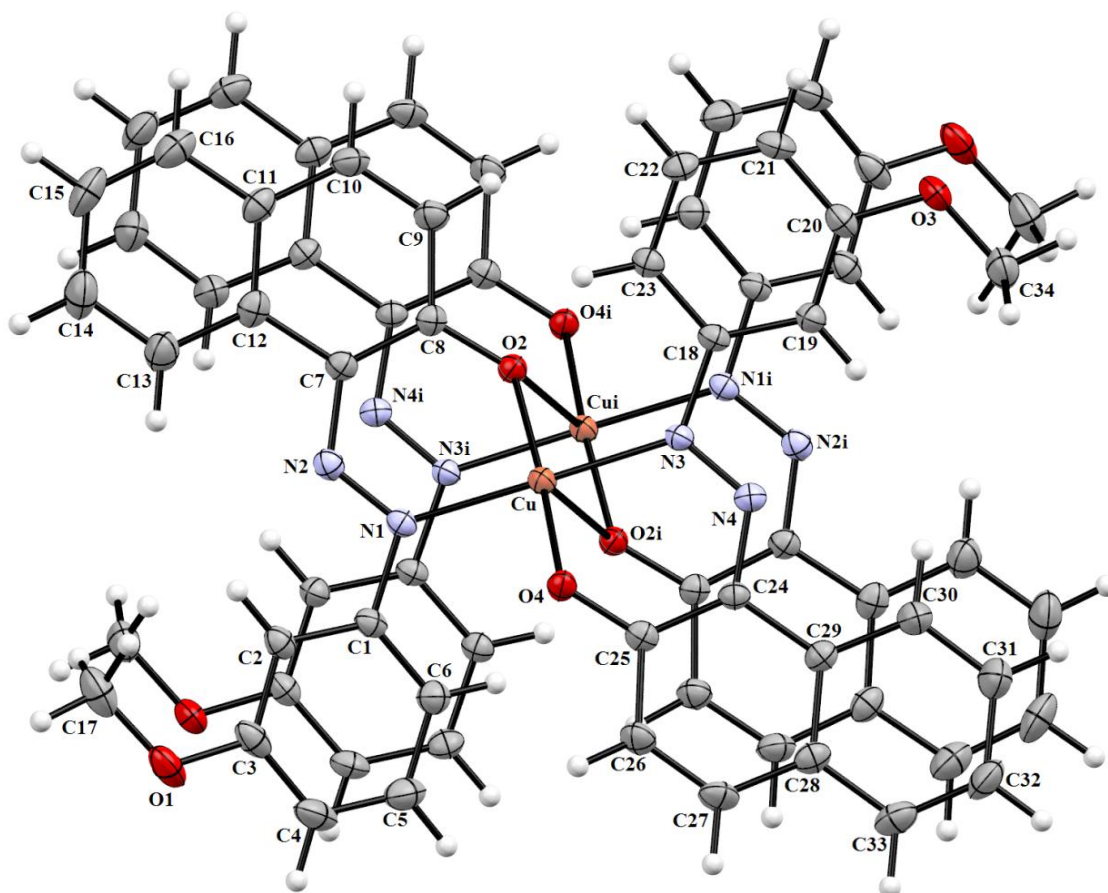


Figure III. 85: Complexe 'Bis{Bis(1-((E)-3-methoxyphenyl)diazanyl)naphthalen-2-yloxy}di-copper'

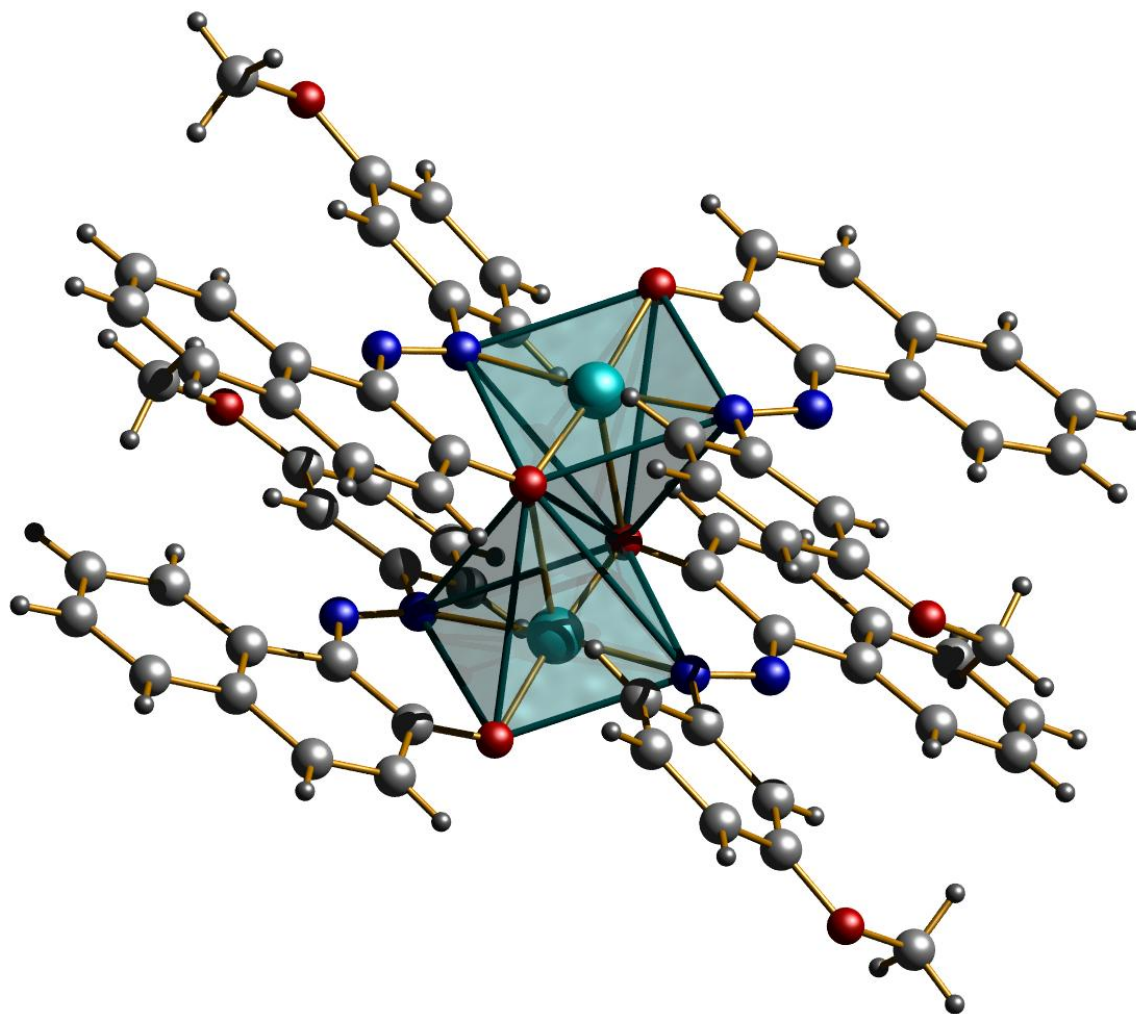


Figure III. 86 : Sphère de coordination de la l'atome de cuivre dans le complexe

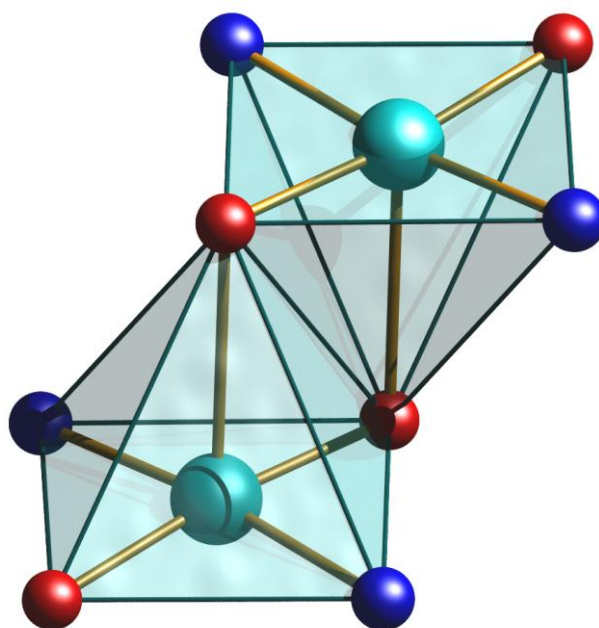


Figure III. 87: Environnement de l'atome de Cuivre (II)

III.4.4 Environnement de l'atome de Cuivre, distances et angles

Chaque atome Cu (II) est cinq coordonné dans une géométrie pyramide à base carrée déformée par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène du naphthol de deux ligands bidentés et un atome d'oxygène d'un autre ligand, avec les distances et les valeurs des angles apparues dans les figures ; (Figure III. 88) (Figure III. 89).

Tableau III. 24: Principaux distances (Å) du Complexe de cuivre

Atomes	Distances
Cu—O2	1.929 (2)
Cu—O4	1.908 (2)
Cu—N1	2.026 (2)
Cu—N3	2.033 (2)
Cu—O2 ⁱ	2.494 (2)
Cu—O2	1.929 (2)

Avec : (i) $-x+1, -y, -z+2$

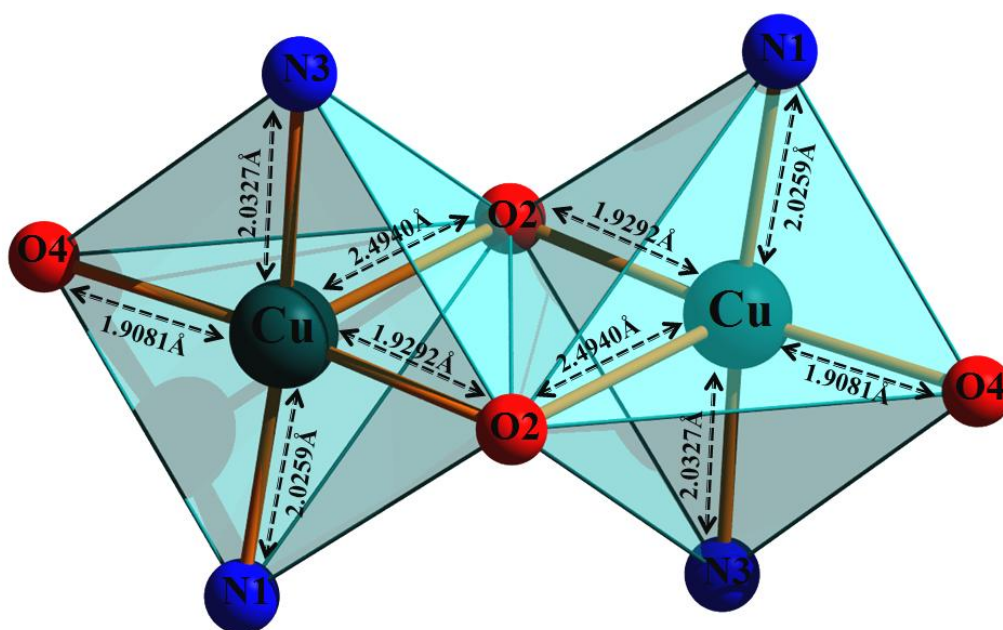


Figure III. 88: Environnement de l'atome de Cuivre (II): distances de liaisons.

Tableau III.25: Principaux angles (°) du complexe de cuivre

Atomes	Angles	Atomes	Angles
O2—Cu—O4	173.62 (6)	O4—Cu—N3	85.87 (7)
O2—Cu—N1	86.83 (7)	O2 ⁱ —Cu—O4	104.51 (6)
O2—Cu—N3	96.06 (7)	N1—Cu—N3	173.71 (6)
O2—Cu—O2 ⁱ	81.69 (5)	O2 ⁱ —Cu—N1	98.82 (6)
O4—Cu—N1	90.67 (7)	O2 ⁱ —Cu—N3	87.14 (6)

Avec : (i) $-x+1, -y, -z+2$

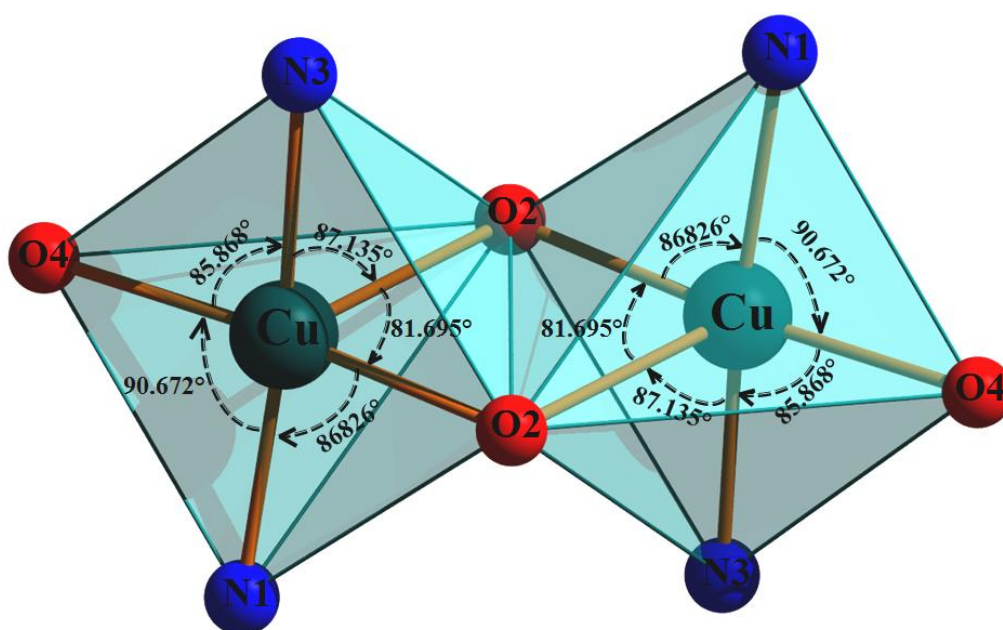


Figure III. 89 : Environnement de l'atome de Cuivre (II): valeurs des angles.

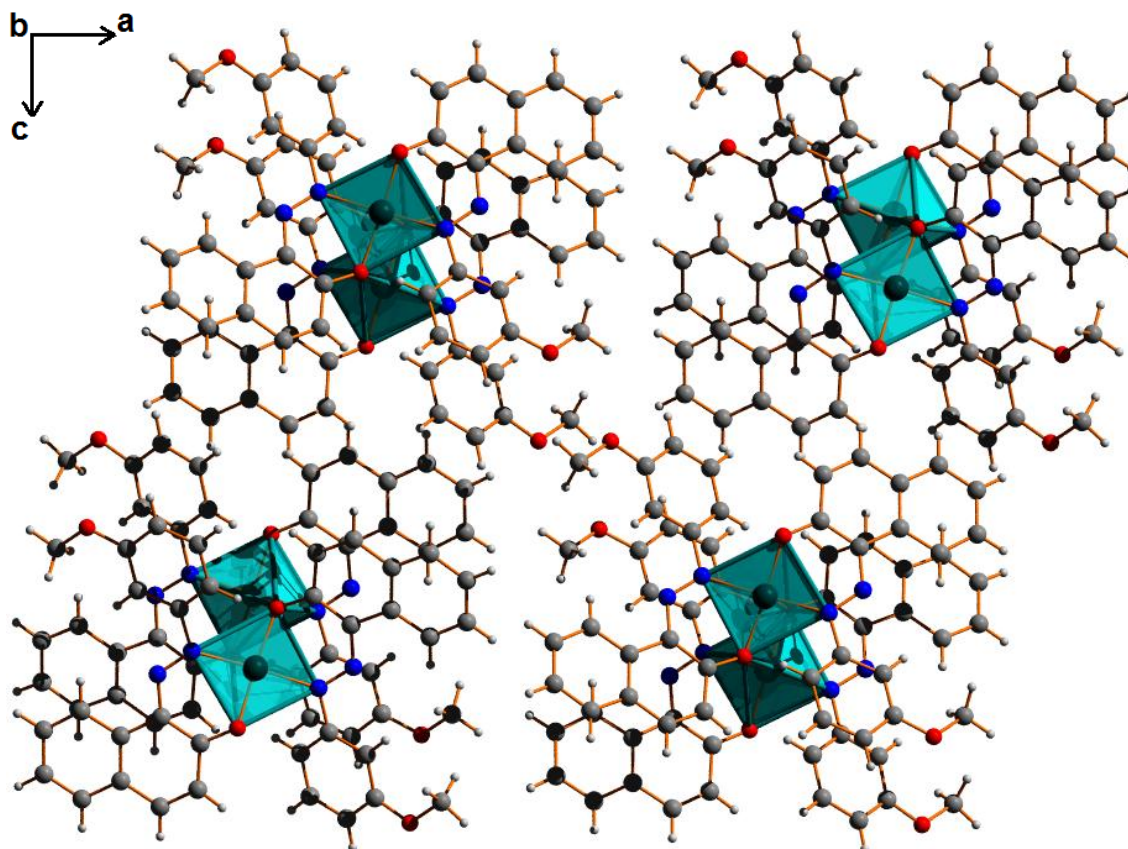


Figure III. 90 : Enchaînement des polyèdres selon le plan (ac)

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les polyèdres de coordination se déploient en filament le long de l'axe c formant des rubans qui se propagent en parallèle le long de l'axe a (Figure III. 90).

L'écart de l'angle entre le système du naphthol et le cycle aromatique après la complexation augmente de 7.38° à 11.76° à cause de l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques en mettant un atome du métal entre eux (Figure III. 91).

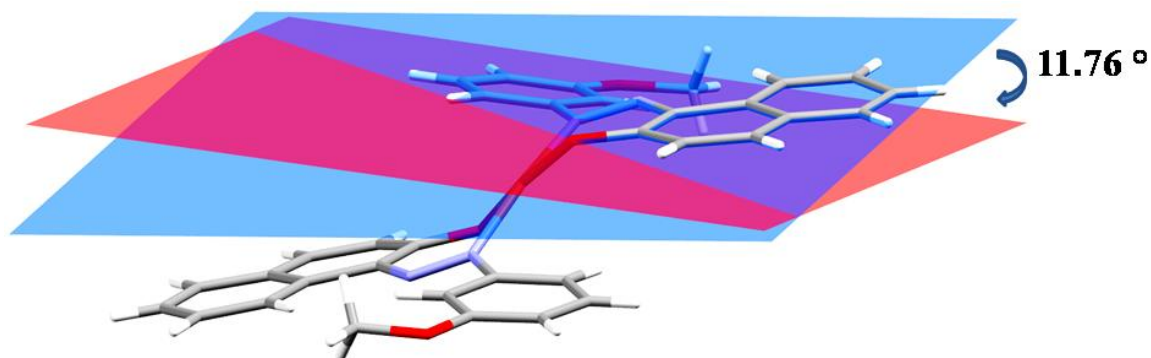


Figure III. 91: L'écart entre les cycles dans le complexe $[\text{Cu}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_4]$.

III.4.5 Enchainement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du complexe, il y a deux types de liaisons hydrogène intermoléculaire C—H...O et intramoléculaire C—H...N (Figure III. 92), qui assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le Tableau III.26

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C22—H22...O4 ⁱⁱ	0.9300	2.4500	3.267 (3)	146.00
C23—H23...O2	0.9300	2.5800	2.962 (3)	105.00
C30—H30...N4	0.9300	2.4800	2.788 (3)	100.00
C32—H32...O1 ^{viii}	0.9300	2.5100	3.394 (4)	158.00

Codes de symétrie: (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

Tableau III.26 : Liaisons hydrogène dans le complexe

'Bis{ Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) }di-copper'

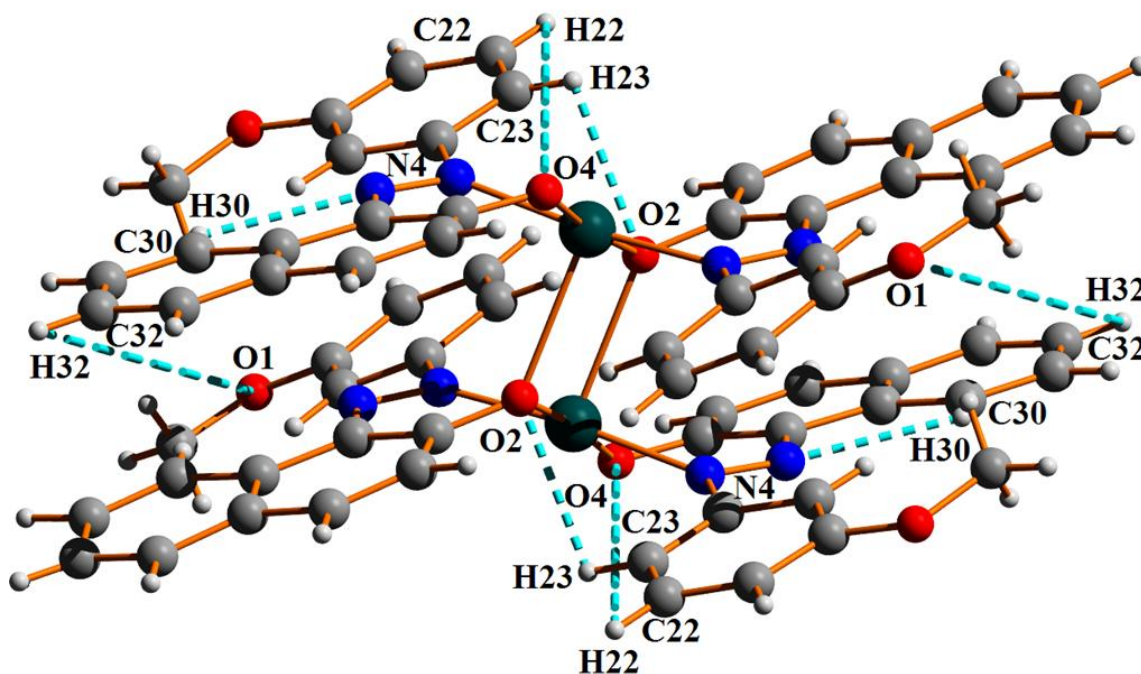


Figure III. 92: Liaisons hydrogène de type C—H...O et C—H...N dans le complexe

'Bis{ Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) }di-copper'

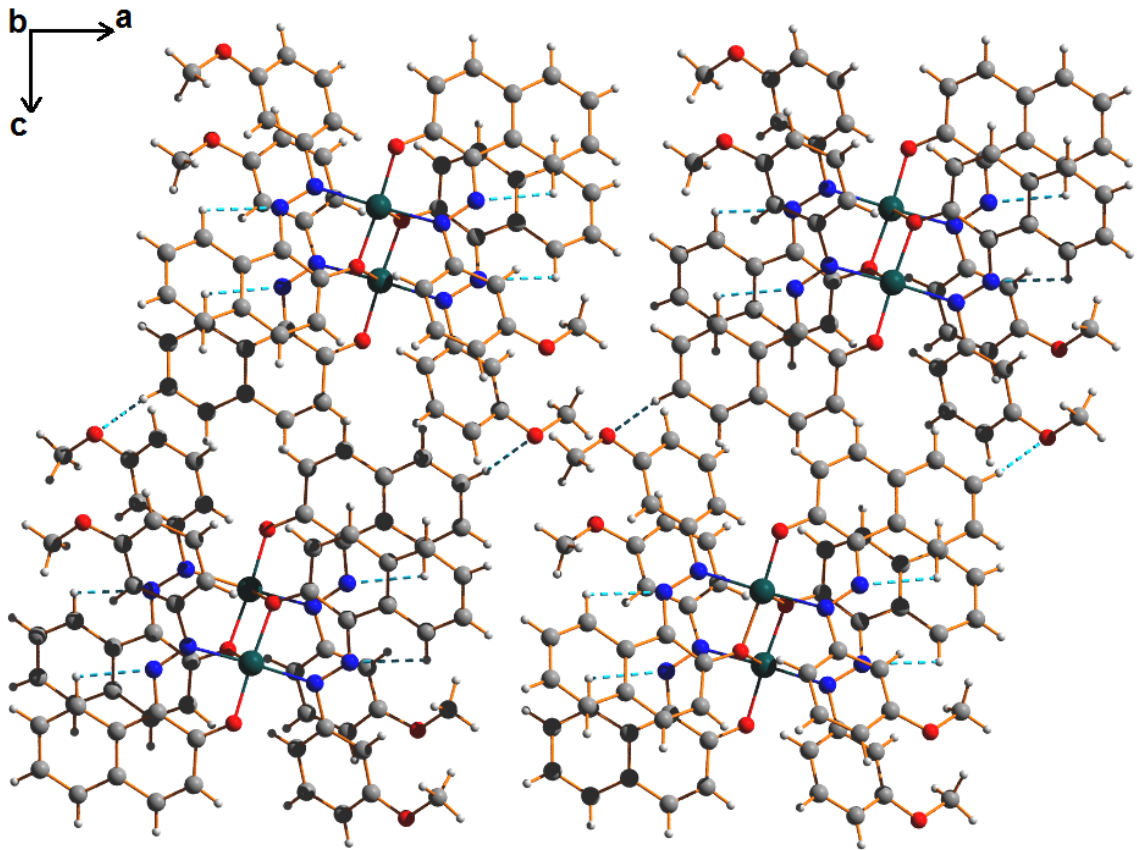


Figure III. 93 : Enchainement et liaisons hydrogène selon le plan (a c)

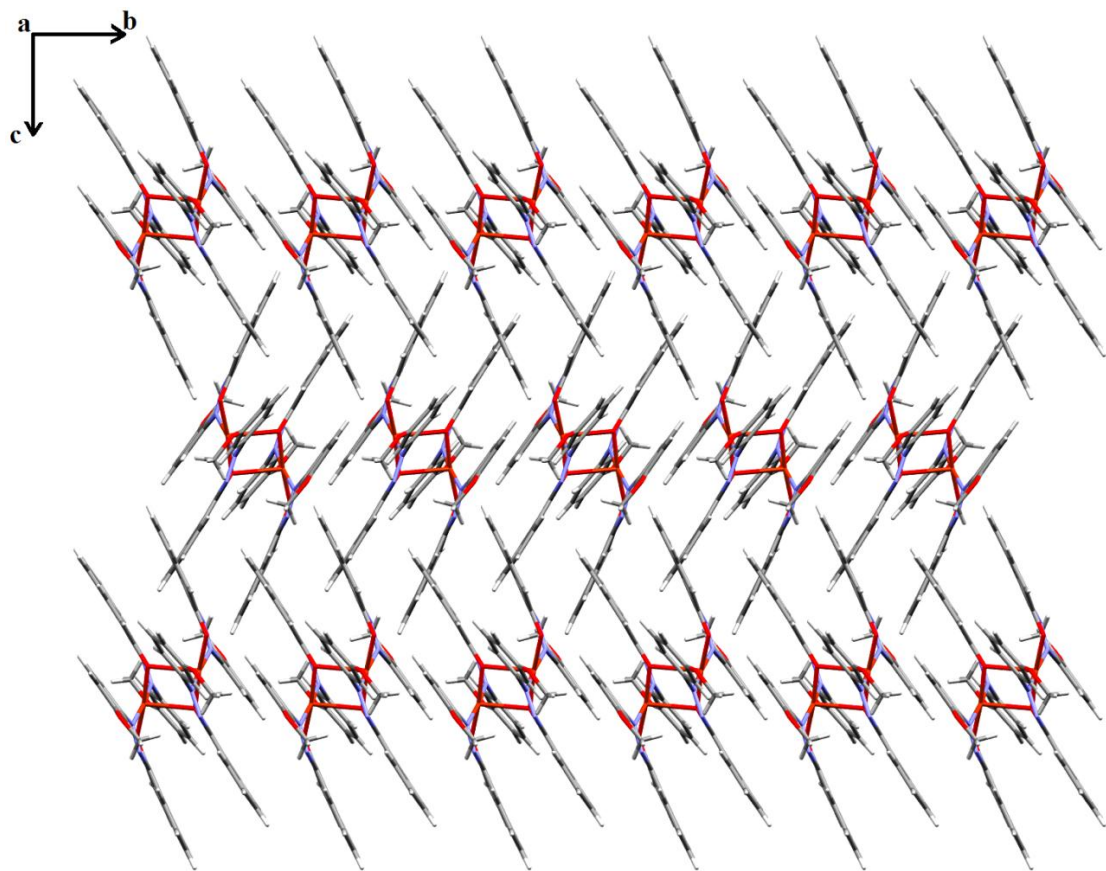


Figure III.94 : Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire sur les plans (b c) et (a c) montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long des axes a et b et en zigzag le long de l'axe c (Figure III.94).

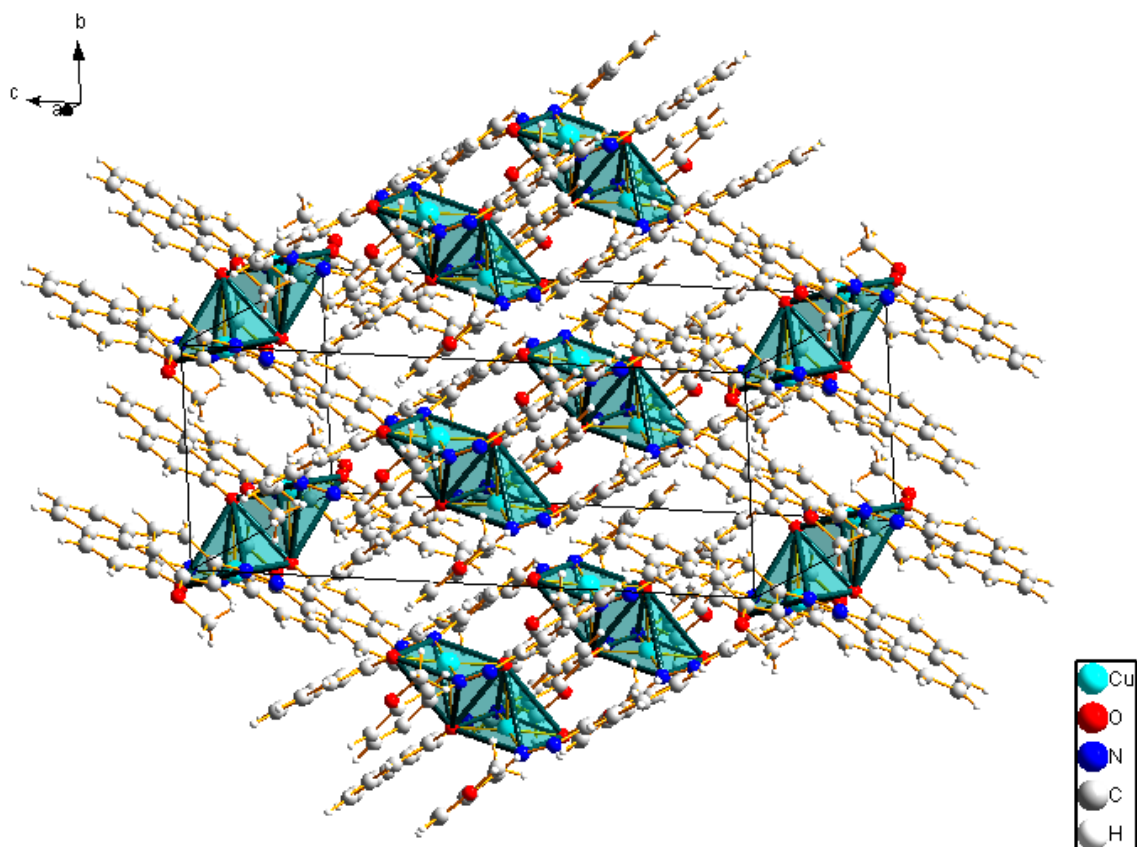


Figure III. 95: Vue en perspective le long de l'axe a dans la maille.

Une vue en perspective dans la maille montre que les polyèdres de coordination dans le complexe 'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl) naphthalen-2-yloxy)}di-copper' se déploient en parallèle le long de l'axe a (Figure III. 95).

III.4.6 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II)'

Ce complexe de Palladium (II) (Figure III.96) a été synthétisé selon la méthode précédente partant du ligand (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol et du $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le produit est obtenu avec un rendement de 81 %.

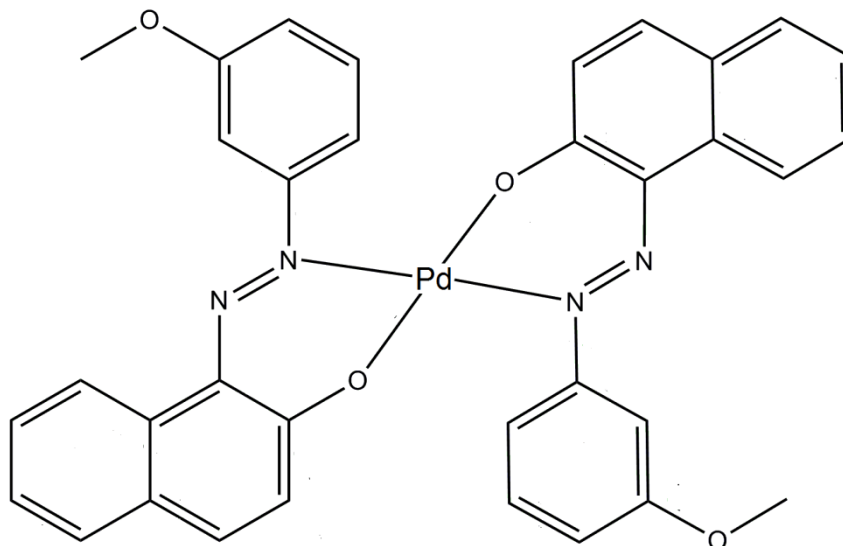


Figure III. 96: 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II) '.

III.4.7 Caractérisation préliminaire

La caractérisation de ce complexe a été réalisée par les méthodes spectroscopiques usuelles : infrarouge IR, RMN du proton ^1H , RMN du carbone ^{13}C , spectroscopie UV visible, microanalyse élémentaire et confirmée par DRX.

1. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN- ^1H)

L'analyse RMN H^1 paramagnétique effectuée sur ce composé, nous a permis de localiser l'ensemble des protons. (Figure III.97), le spectre présente les déplacements chimiques des différents protons du complexe étudié.

Un multiplet apparaît autour de 7 et 8 ppm est attribué aux protons aromatiques.

Le signal vers 3.9 ppm correspond aux protons du groupement $\text{O}-\text{CH}_3$.

La disparition du signal vers 16 ppm appartient au proton labile de l'hydroxyle ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$) du ligand confirme la formation de la coordination $\text{M}-\text{O}$.

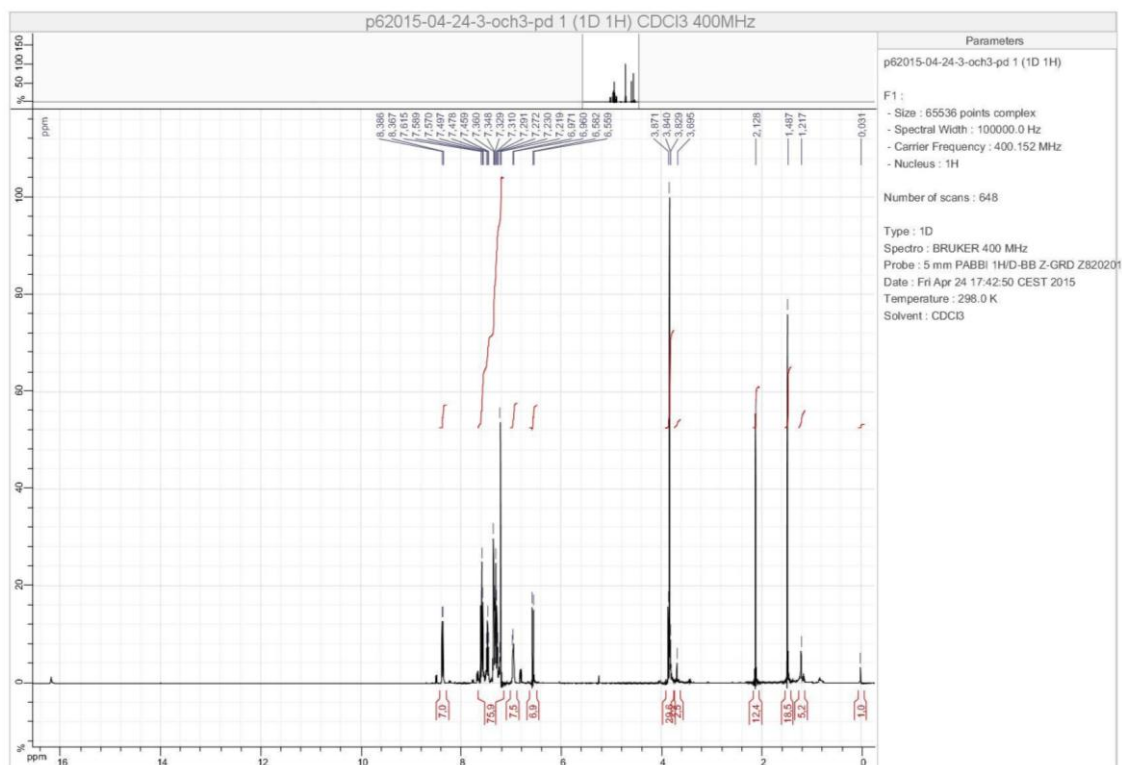


Figure III. 97: Spectre RMN ^1H de proton du complexe 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'.

2. Microanalyse élémentaire

Pour confirmer la formule de notre complexe le 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II) '. On a réalisé une analyse élémentaire, les résultats obtenus expérimentalement sont en accord avec nos calculs théoriques, (Tableau III.27).

Référence Produit	N%	C%	H%
Cp 7	8.45	62.08	3.99
Valeur Théorique Attendue	8.48	61.78	3.96

(Tableau III.27) : Analyse élémentaire du complexe $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Pd}$

3. Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible fait en solution de CH_2Cl_2 , montre pour le complexe de Palladium (II) Cp7 une bande intense observée dans la gamme de 267 nm, cette dernière est due à une transition de transfert de charge intra-ligand, la bande d'absorptions observée vers 321 nm caractérise la forme trans azobenzène, la bande caractéristique observée vers 382 nm est habituellement associée à la forme azoïque du

ligand, une autre bande est observée vers 547 nm associée au transfert de charge du complexe métal-ligand.

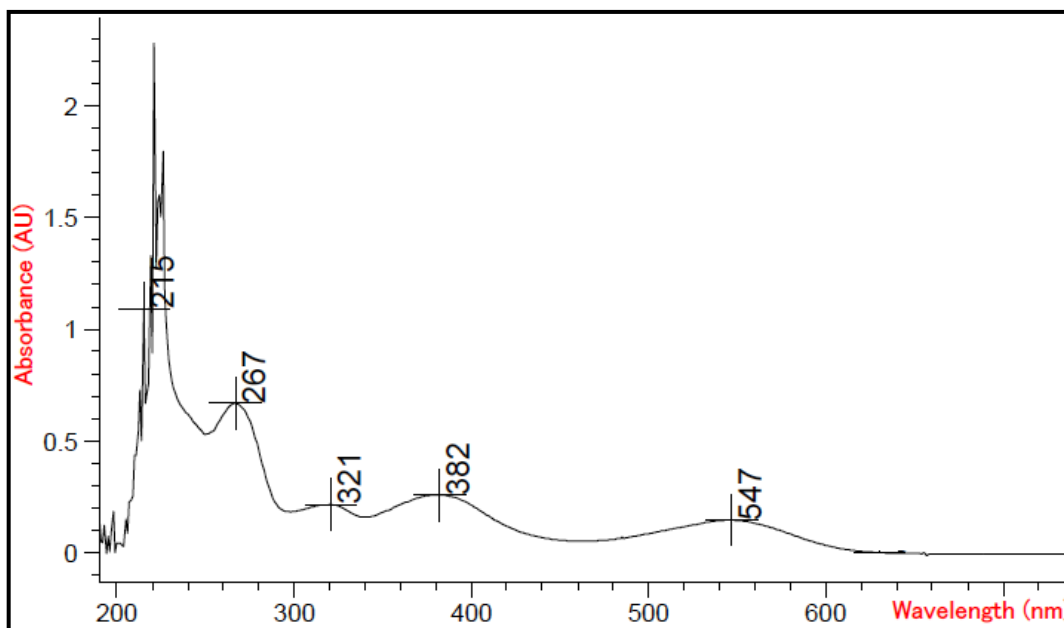


Figure III.98 : Spectre UV-Visible du complexe
'Palladium(II) Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)'.

III.4.8 Etude cristallographique

La diffraction des rayons X est la technique la plus puissante pour étudier la structure des composés. Elle permet de localiser avec une grande précision la position des atomes constituant la molécule.

Après des essais de recristallisation du complexe obtenu, nous avons pu obtenir de beaux cristaux rouges sous forme de plaques qui ont été utilisés pour l'étude cristallographique et la détermination structurale, à l'aide de données de diffraction acquise avec un diffractomètre, Nonius Kappa CCD à détecteur bidimensionnel au laboratoire (LCSOM) UMR 7177, CNRS, Strasbourg (France).

Cette étude nous a révélé que notre produit de formule générale $C_{34}H_{26}N_4O_4Pd$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique, avec un volume de $1337.34 (13) \text{ \AA}^3$ et les paramètres de maille :

$$a = 15.9063 (10) \text{ \AA}, b = 5.2680 (2) \text{ \AA}, c = 17.5646 (11) \text{ \AA}, \beta = 114.683(2)^\circ.$$

1. Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions $(0.20 \times 0.14 \times 0.05)$ mm³ ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à Kappa CCD en utilisant la radiation monochromatique K α de Mo. ($\lambda = 0.71073$ Å). Les mesures ont été effectuées dans un domaine de θ allant de 2.8° à 27.4°.

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le (Tableau III.28).

Tableau III.28 : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement.

Données cristallographiques	
Formule chimique	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O ₄ Pd
Masse molaire (g/mole)	660.99
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a (Å)	15.9063 (10)
b (Å)	5.2680 (2)
c (Å)	17.5646 (11)
β (°)	114.683 (2)
α (°)	90
β (°)	114.683(2)
γ (°)	90
V(Å ³)	1337.34 (13)
Z	2
d cal (g/cm ³)	1.641
Radiation	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0.71073
F(000)	672
Facteur d'adsorption (mm ⁻¹)	0.74
Température (K)	293 (2)
Dimensions du monocristal (mm ³)	0.20 \times 0.14 \times 0.05
Forme	plaque
Couleur	rouge
Conditions d'enregistrement :	
Diffractomètre	Nonius Kappa CCD
Limites en θ (°)	2.8 - 27.4
Limites h, k, l	-20: 18 ; -6: 6 ; 0: 22
Réflexions mesurées	5311
Réflexions indépendantes	3041

Réflexions $I \geq 2\sigma(I)$	1982
Affinement: Affinement en F^2	
R	0.042
Rw	0.095
GOF	0.90
Nombre de paramètre	196

2. Résolution et affinement de la structure

La structure de 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II)' a été déterminée, après traitement de l'ensemble des données de diffraction à l'aide du logiciel WinGX ^[30] où nous avons utilisé le programme SIR97 ^[31] pour déterminer le modèle structural, ainsi que les positions des atomes de C, N, O et Cu. Tous les atomes d'hydrogène ont été inclus dans des positions calculées et traités avec une distance C-H = 0,93Å et Uiso (H) = 1.2Ueq (C), puis affinés par la méthode des moindres carrés, à l'aide du programme SHELXL97 ^[32].

Les 1982 réflexions les plus intenses répondant au critère $I \geq 2\sigma(I)$ ont été utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux (Annexe III).

Après plusieurs cycles d'affinement, nous avons obtenu les facteurs de reliabilité $R = 4.2\%$ et $R_w = 9.5\%$ avec un GOF de 0.9. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes Ortep ^[33], Mercury ^[34] et Diamond ^[35].

3. Description de la structure et discussion :

La détermination structurale du complexe 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)' a permis d'établir le modèle structural de l'unité asymétrique de formule brute $C_{17}H_{13}N_2O_2Pd$, la molécule du complexe est formée de deux unités asymétriques.

La molécule du complexe monoatomique obtenu est constituée de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de Palladium (Figure III. 99). Chaque ligand se coordonne par l'atome d'azote en α du noyau benzénique et par l'oxygène du naphthol, on constate toujours le maintien de la configuration E des ligands par rapport au pont azoïque -N=N-.

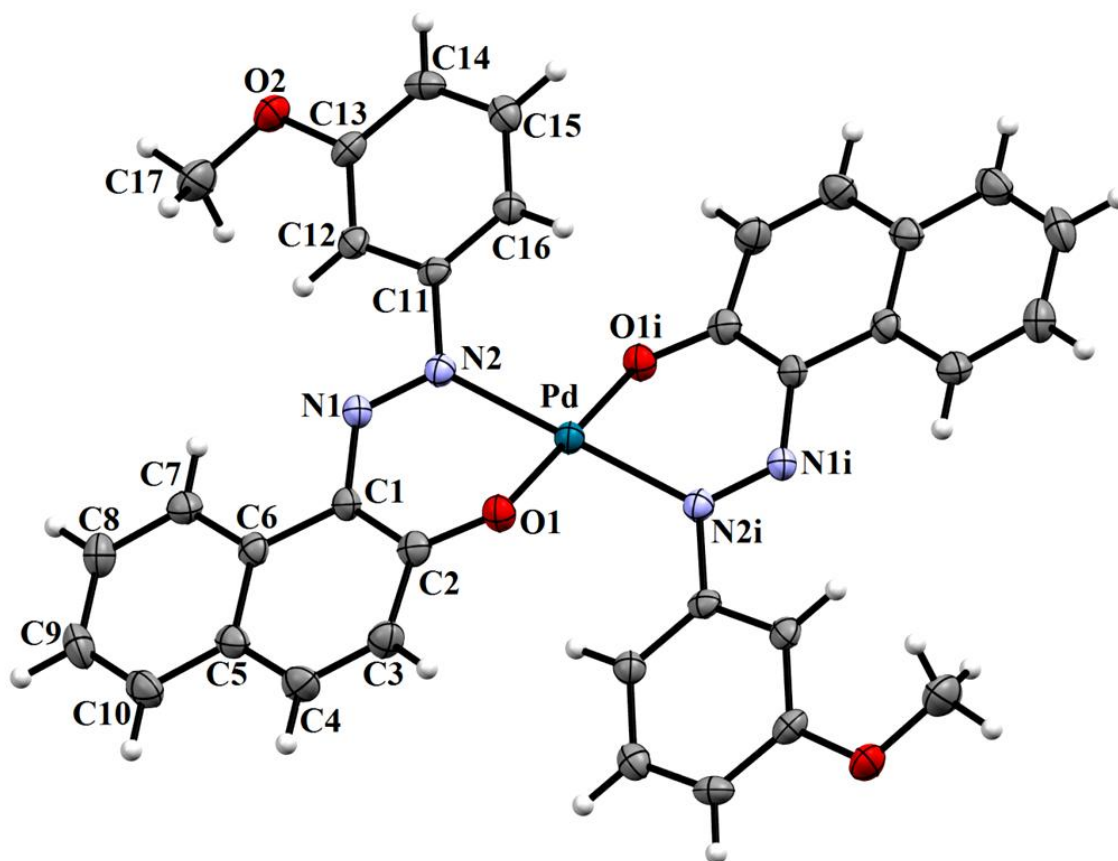


Figure III. 99: Unité asymétrique du complexe
'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'

III.4.9 Environnement de l'atome de Palladium

L'atome de Palladium est entouré par deux atomes d'oxygène de la fonction C=O avec la distance de 2,0004 Å et deux atomes d'azote de la fonction N=N avec la distance de 2,1310 Å. Les valeurs des angles entre le cuivre et les deux atomes de l'oxygène et l'azote sont respectivement 86,411° et 93,589°. Ces valeurs indiquent que la géométrie de la sphère de coordination est un plan carré (Figure III. 100), ce qui est confirmé par le nombre d'électron de la sphère de coordination qui est de 16, en effet le complexe est du type ML_2X_2 .

Tableau III.29 : Principaux distances (Å) et angles (°) du complexe de Palladium.

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Pd—O1	2.000 (2)	O1—Pd—N2	86.41 (12)
Pd—N2	2.031 (3)	O1—Pd—O1 ⁱ	180.00
Pd—O1 ⁱ	2.000 (2)	O1—Pd—N2 ⁱ	93.59 (12)
Pd—N2 ⁱ	2.031 (3)	O1 ⁱ —Pd—N2	93.59 (12)
/	/	N2—Pd—N2 ⁱ	180.00
/	/	O1 ⁱ —Pd—N2 ⁱ	86.41 (12)

Avec : (i) $-x+2, -y, -z+2$

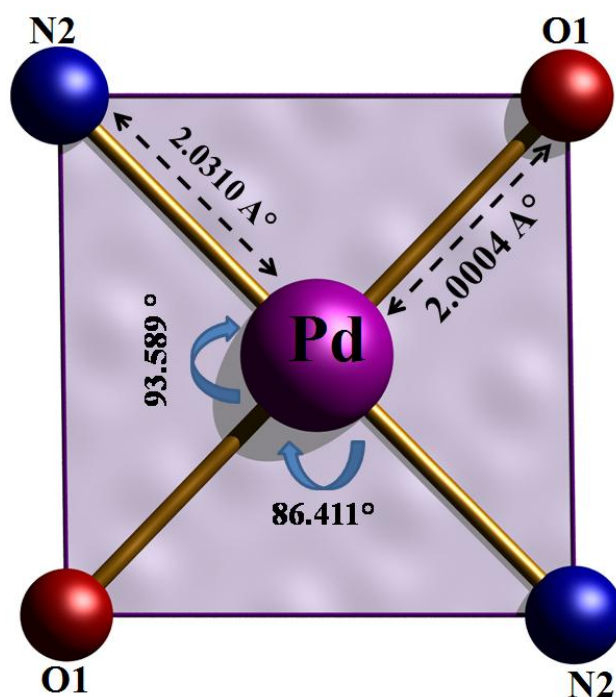


Figure III. 100: Environnement de l'atome de Palladium (II):
Angles et distances de liaisons.

La déviation d'un atome par rapport aux trois autres atomes qui entourent l'atome de palladium formant la sphère de coordination égale à 0°, ce qui implique la planéité parfaite du plan carré (Figure III. 101).

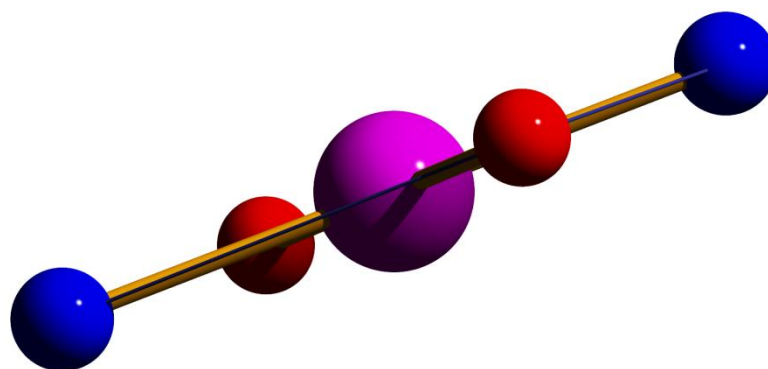


Figure III. 101: Angle entre le plan et l'atome impliquant la déviation du plan carré.

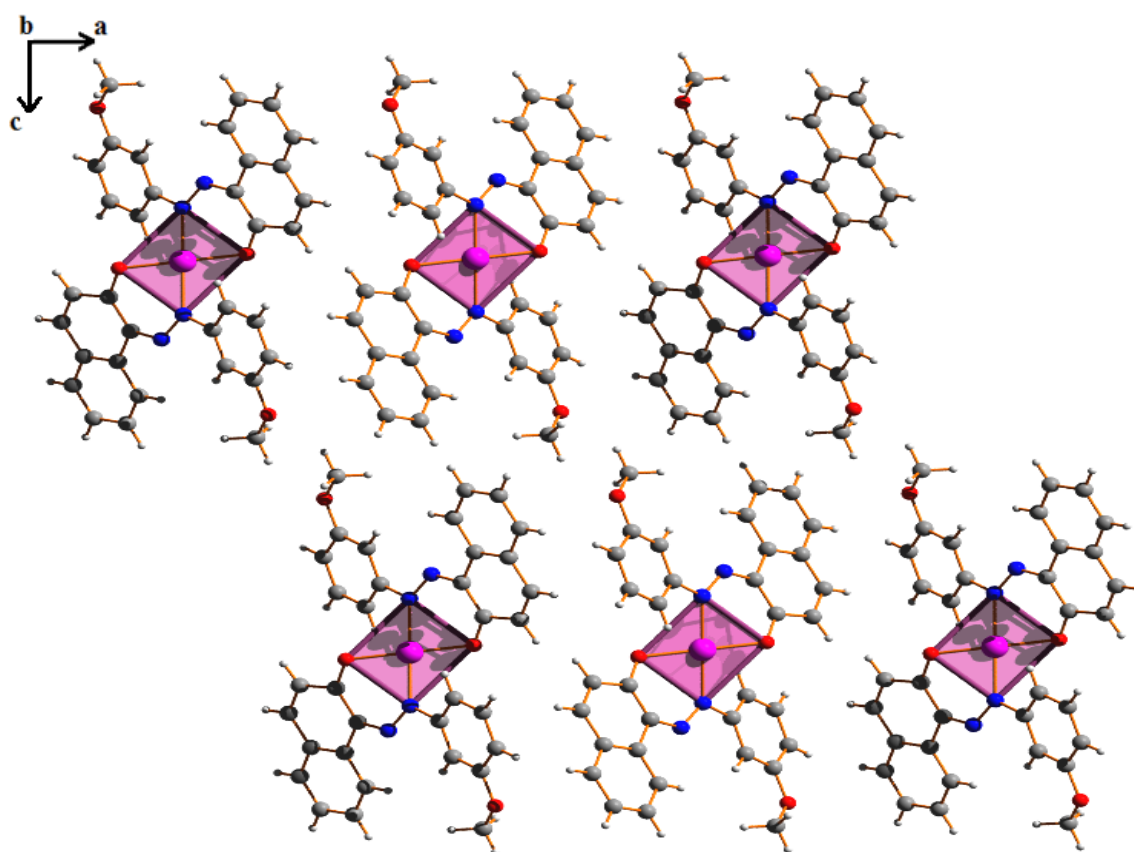


Figure III. 102 : Enchaînement des polyèdres selon le plan (ab)

La projection de l'empilement moléculaire sur le plan (a b), montre que les molécules s'enchaînent en filament le long des axes a et b (Figure III. 102).

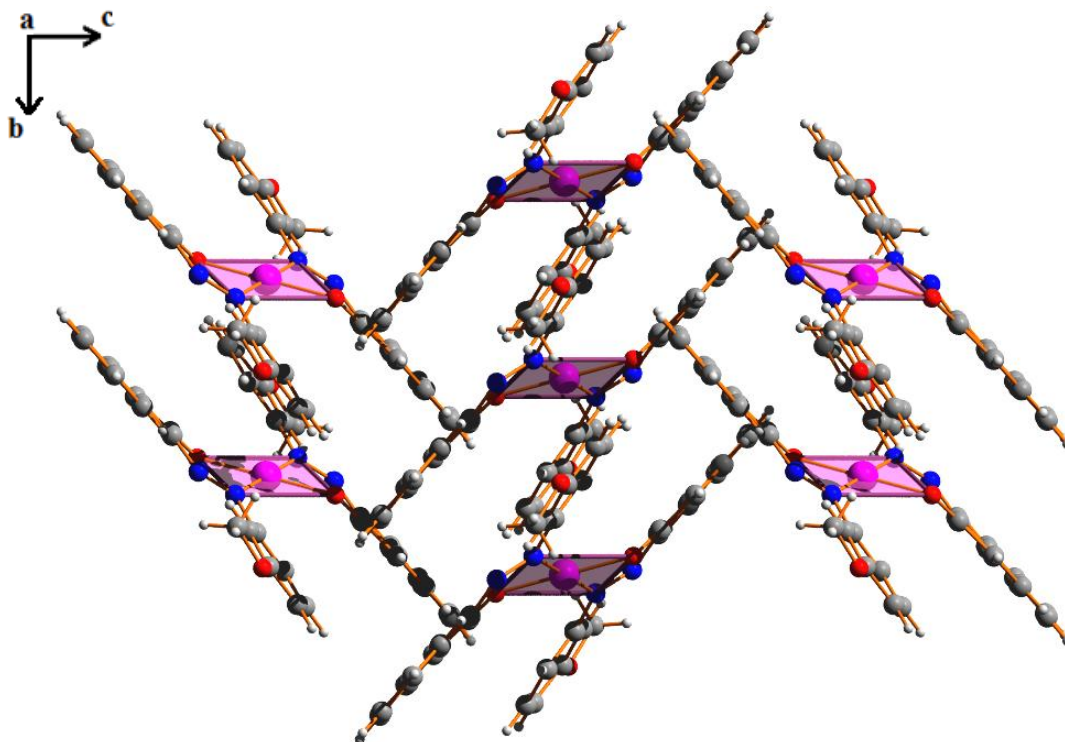


Figure III. 103: Enchainement de la structure selon le plan (b c).

La projection de l'empilement moléculaire sur le plan (b c), montre que les molécules s'enchainent en parallèle le long d'un axe et en zigzag le long de l'autre (Figure III. 103).

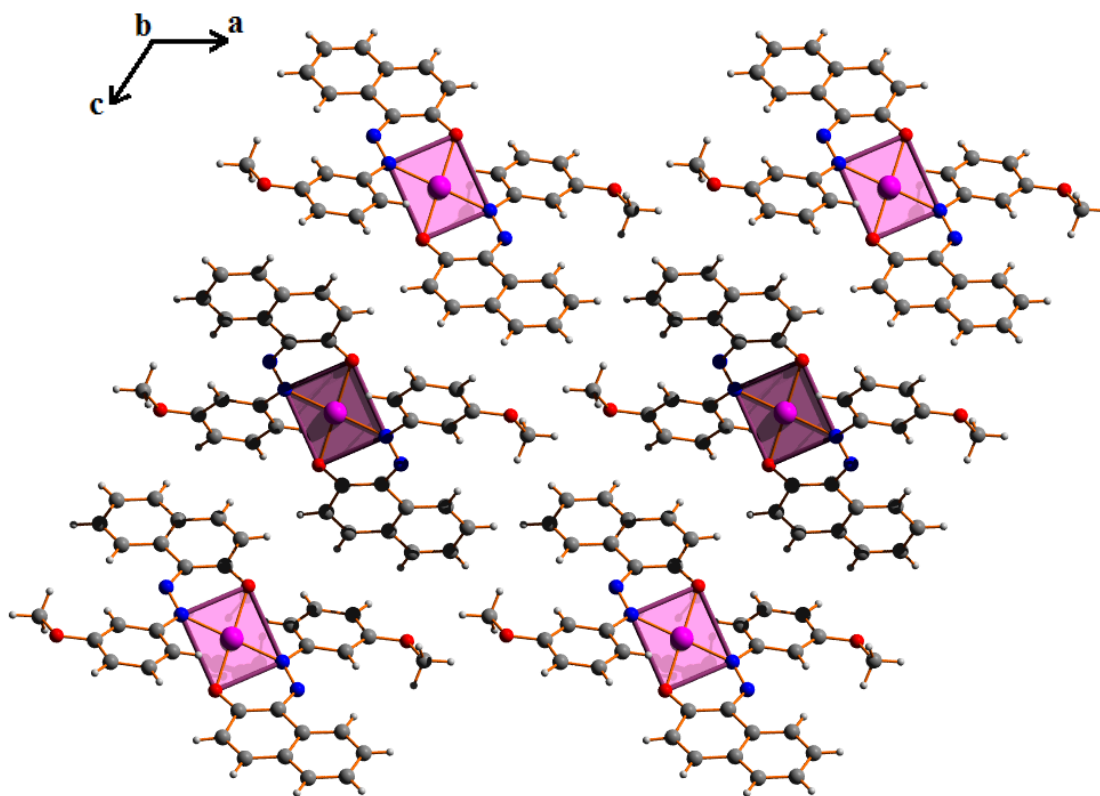


Figure III. 104: Enchainement de la structure selon le plan (a c).

La projection de l'empilement moléculaire dans le cristal sur le plan (a c), montre que les molécules forment des rubans le long des axes a et c (Figure III. 104).

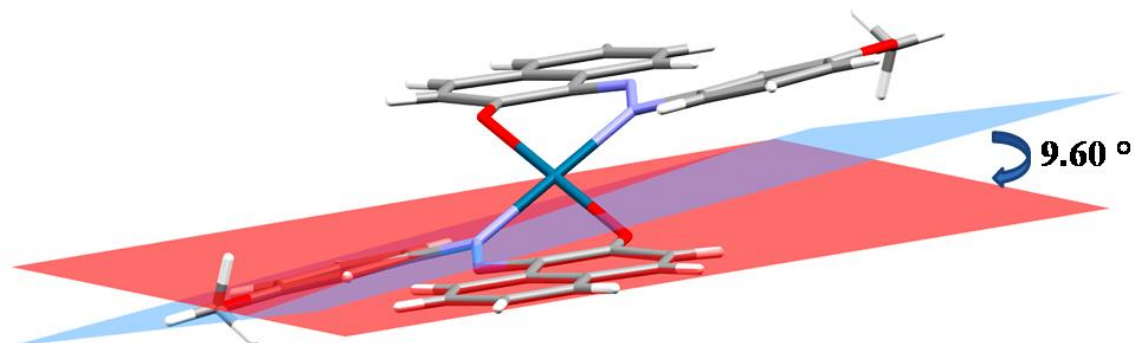


Figure III. 105: L'écart entre les cycles dans le complexe $C_{34}H_{26}N_4O_4Pd$.

L'écart de l'angle α entre le système du naphthol et le noyau benzénique après la complexation passe de 7.38° à 9.60° , ça est dû à l'encombrement stérique entre ces deux cycles aromatiques impliqué par le métal Pd (II) (Figure III. 105).

III.4.10 Enchaînement tridimensionnel et réseau de liaisons hydrogène

Dans la structure cristalline du complexe, il existe deux types de liaisons hydrogène, intramoléculaire C—H...N et intermoléculaire C—H...O (Figure III.106), qui assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le Tableau III.30

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C7—H7...N1	0.93	2.48	2.789 (5)	100
C15—H15...O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.55	3.364 (5)	146
C16—H16...O1 ⁱ	0.93	2.50	2.885 (4)	105
C17—H17A...O2 ^v	0.96	2.54	3.374 (6)	145

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

Tableau III.30 : Liaisons hydrogène dans le complexe
'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazényl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'

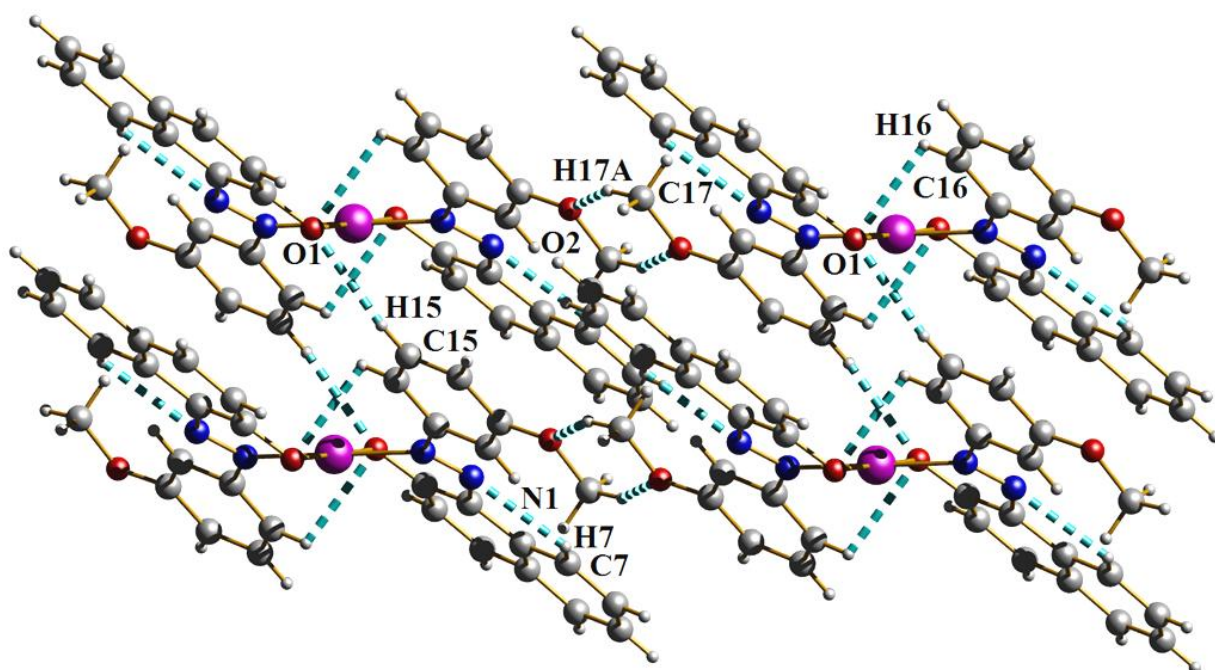


Figure III. 106: Liaisons hydrogène de type C—H···N et C—H···O dans le complexe.

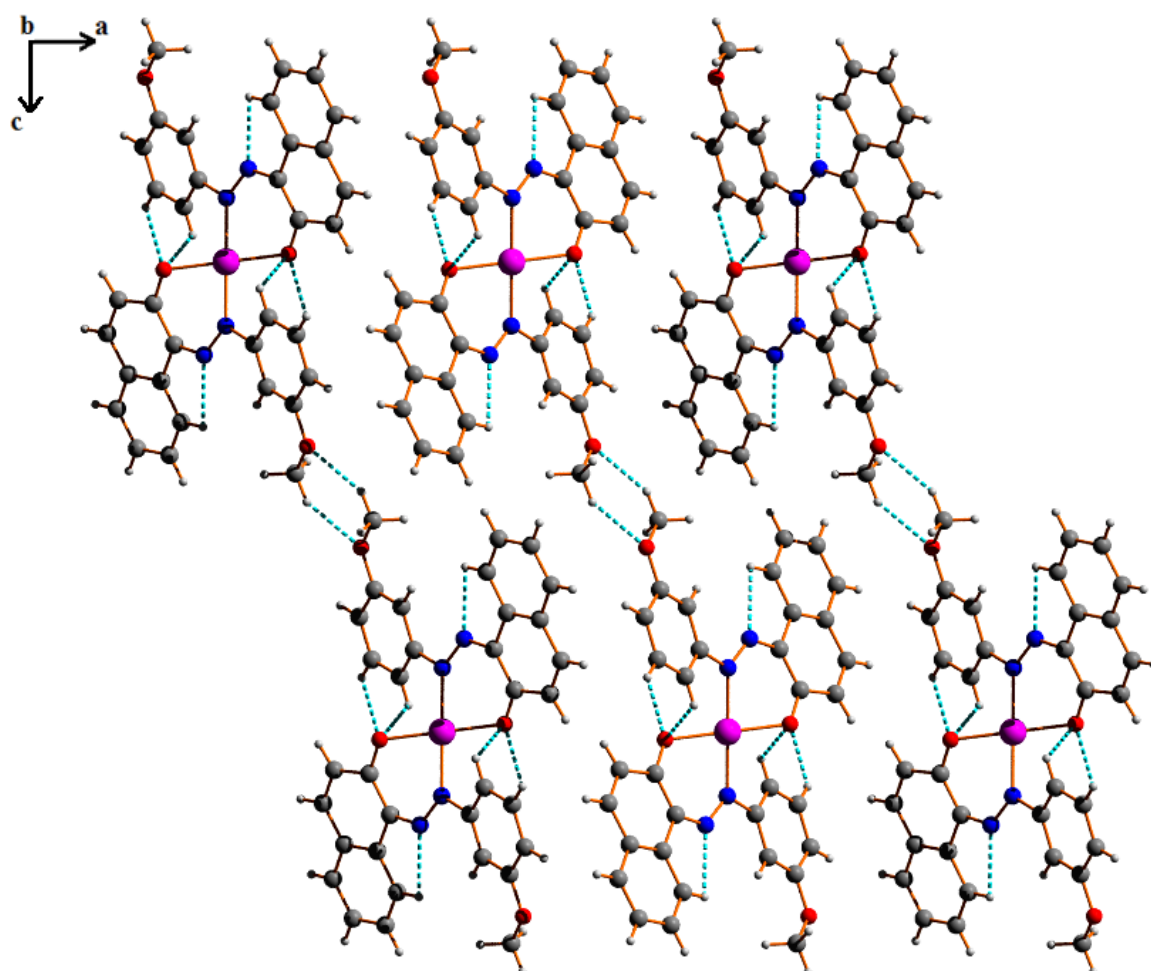


Figure III. 107: Enchaînement de liaisons hydrogène dans le complexe 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazényl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'.
 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazényl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)'.

Une vue en perspective dans la maille montre que l'édifice cristallin est assuré par des molécules de complexe qui se mettent aux sommets de la maille et aux centres des faces (b c) et s'alternent en parallèle le long de l'axe a (Figure III. 108).

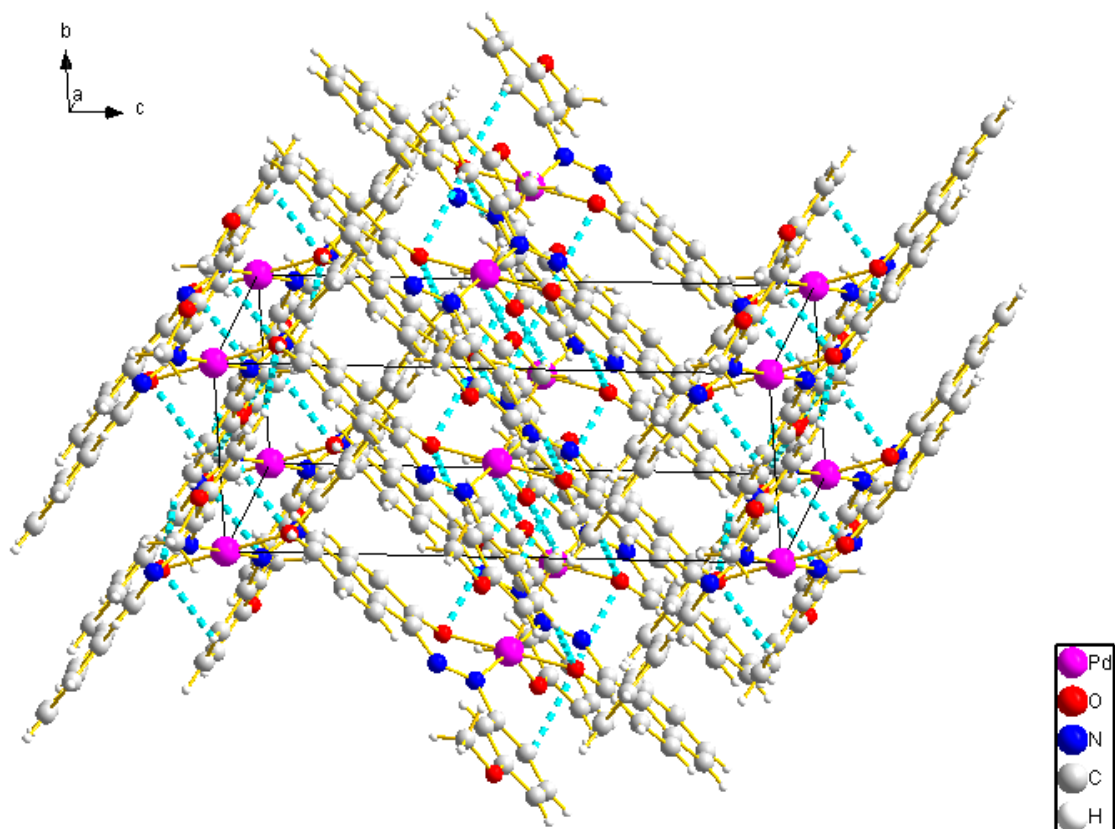


Figure III. 108: Vue en perspective le long de l'axe a dans la maille.

III.4.11 Etude comparative:

- **UV-Visible :**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 240 à 750 nm).

On peut distinguer que les bandes d'absorption dans les spectres des complexes organométalliques sont plus intenses dans la gamme de 260-340 nm que celles du ligand, due à une transition de transfert de charge intra-ligand et ça confirme l'intensité de la couleur des complexes par rapport au ligand.

Enfin on peut conclure que les spectres UV-Vis fournissent peu d'information sur la structure des complexes.

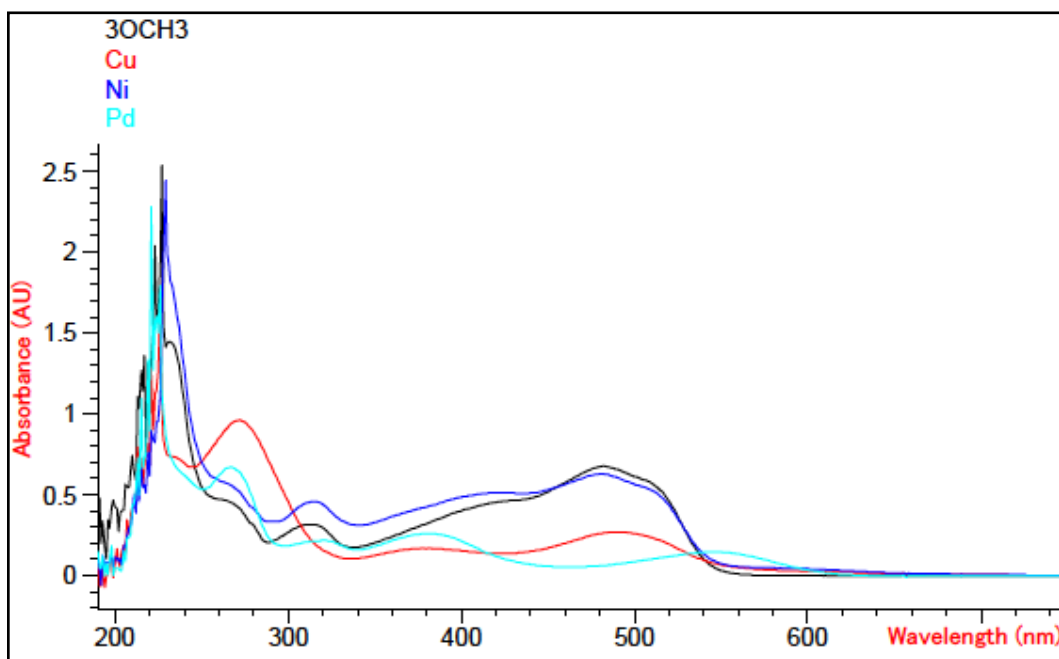


Figure III. 109 : Spectre UV-Vis du Azo-5 et ses trois complexes de :
Cu (II), Pd (II), Ni (II).

- **Angle entre les plans et déplacement chimique du H labile :**

La valeur de l'angle α augmente dans les complexes du : Cu (II), Pd (II) par rapport au ligand utilisé (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazényl)naphthalen-2-ol suite à l'encombrement stérique engendré par ces métaux.

On remarque aussi l'absence du signal vers 16 ppm au spectre RMN ^1H dans les complexes du : Cu (II), Pd (II) et ça est dû à la formation d'une liaison entre le métal et l'oxygène qui porte ce proton labile.

La valeur de α° (angle entre plan) varie selon l'influence stérique du métal utilisé pour la complexation, elle est plus élevée dans le complexe du cuivre par rapport le complexe du palladium grâce à la taille du métal dans le complexe et la géométrie de la sphère de coordination.

Les valeurs de α° (angle entre plan) et $\delta \text{O}\dots\text{H}$ (ppm) sont regroupées dans le (Tableau III.31).

Composés	Azo-6	Cp 6	Cp 7
$\delta \text{O}\dots\text{H}$ (ppm)	16.20	/	/
α° (angle entre plan)	7.38	11.76	9.60

(Tableau III.31) : Angle entre les plans et déplacement chimique du H labile pour le ligand Azo-6 et ses complexes.

• Coordination des complexes synthétisés :

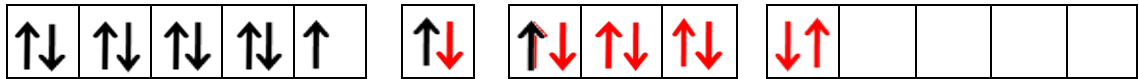
Complexe Cp 6 : [Cu₂(C₁₇H₁₃N₂O₂)₄]

C₁₇H₁₄N₂O₂ est un ligand LX, le complexe peut donc se mettre sous la forme :

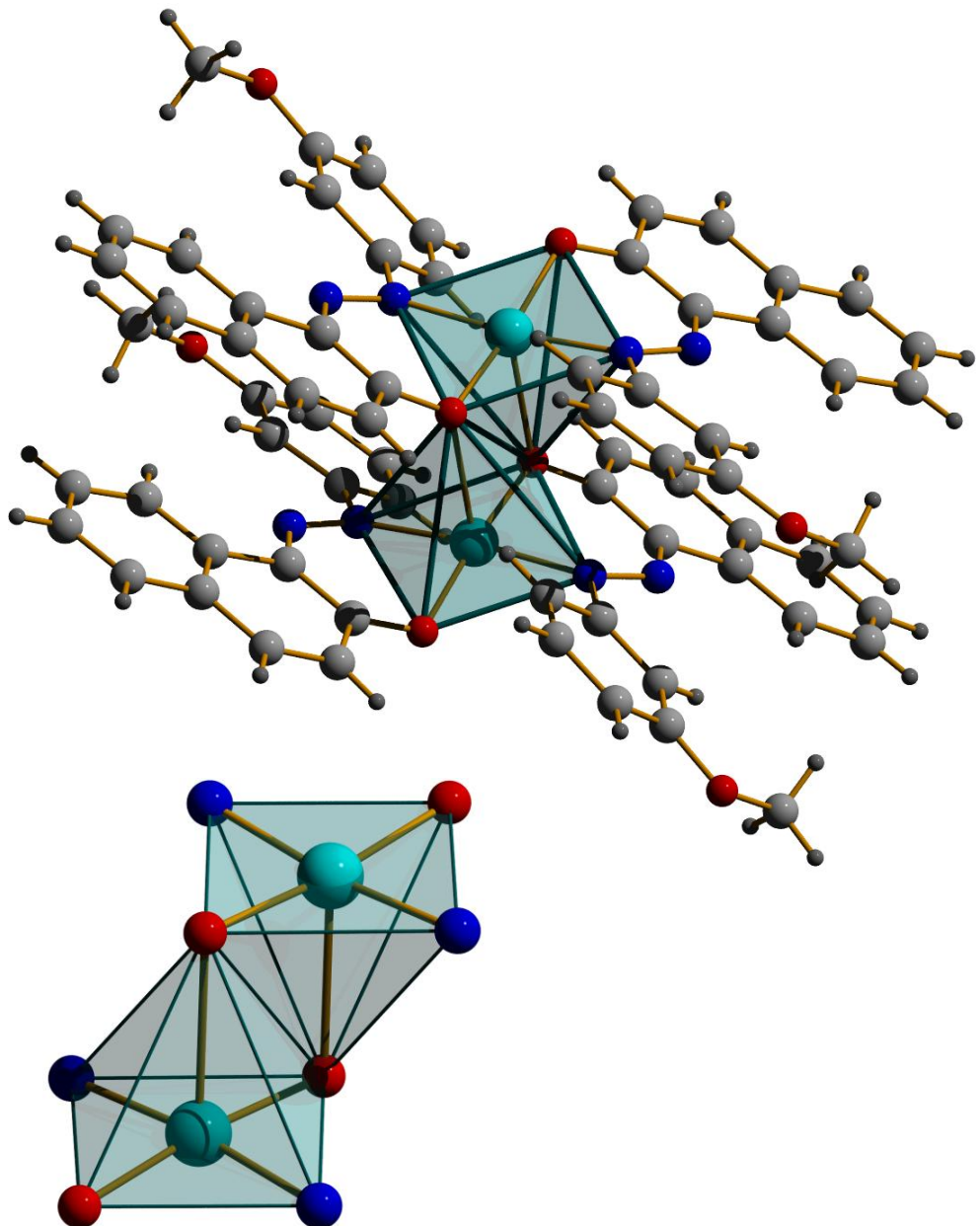
M L₃X₂ avec n Cu = 11

Configuration électronique :

Cu : [Ar] 3d⁹ 4s² 4p⁰



On obtient l'hybridation **sp³d** appartenant à la géométrie pyramide à base carrée et ça confirme la géométrie de la sphère de coordination de notre complexe synthétisé 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper (II) '



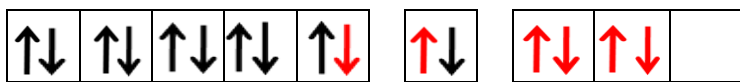
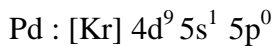
Complexe Cp 7 : $[\text{Pd}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$ est un ligand LX, le complexe peut donc se mettre sous la forme :

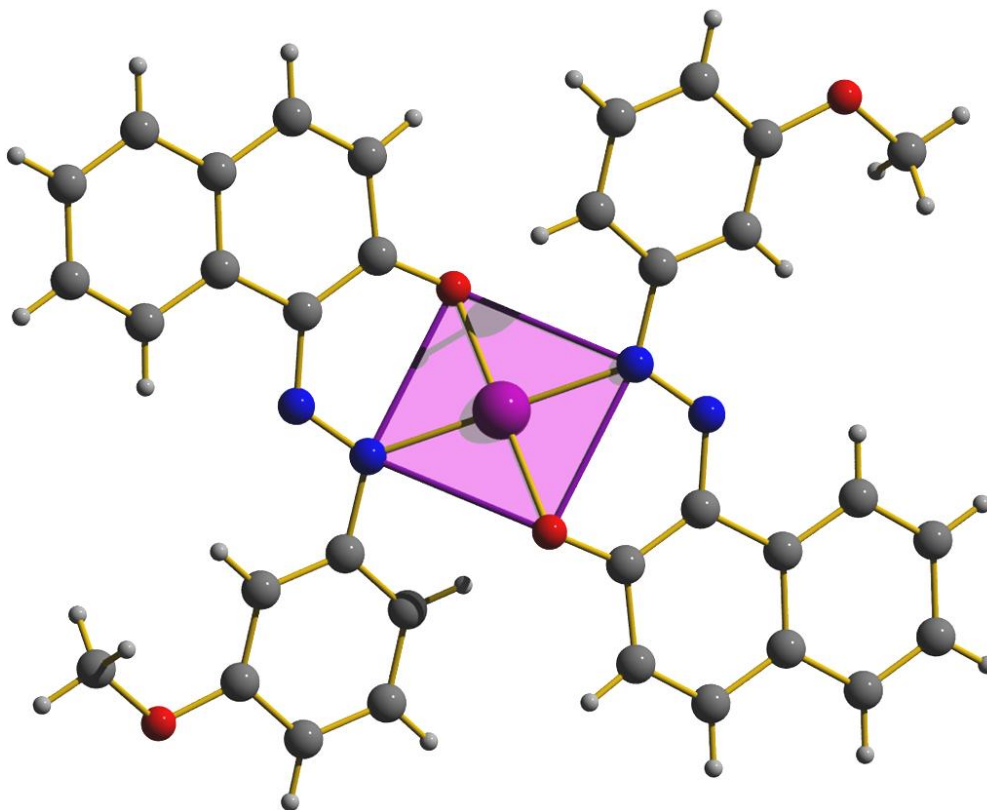
$\text{M L}_2\text{X}_2$ avec $n_{\text{Pd}} = 10$

$$\text{NEV} = n_{\text{Pd}} + 2n_{\text{L}} + n_{\text{X}} - q = 10 + (2 \times 2) + 2 - (0) = 16$$

Configuration électronique :



On obtient l'hybridation dsp^2 appartenant à la géométrie plan carré et ça confirme la géométrie de la sphère de coordination de notre complexe synthétisé : 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium (II) '



Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence une nouvelle série de complexes de métaux de transition M(II), qui ont été synthétisés et caractérisés structuralement, leurs synthèse et structures ont été décrites.

A partir du ligand (E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol, nous avons pu synthétiser les complexes de Cu(II), Pd(II), Ni(II) :

'Copper (II) bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2 olate}',

'Palladium (II) bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2 olate}'

'Nickel(II) bis{(E)-1-((2,4,6 tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2 olate}'.

Ces complexes sont constitués de deux ligands bidentates coordonnés au métal et se mettent sous la forme: ML_2X_2 conduisant à l'hybridation dsp^2 qui appartient à la géométrie plan carré qui confirme la géométrie de la sphère de coordination de ces complexes.

A partir du ligand (E)-1-((2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol, nous avons pu synthétiser les complexes de Cu(II), Pd(II).

Le complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper(II)' est constitué de deux ligands azoïques tridentates liés à l'atome de cuivre, et se met sous la forme : ML_4X_2 conduisant à l'hybridation sp^3d^2 appartenant à la géométrie octaédrique qui est la géométrie du polyèdre de coordination de ce complexe, ce dernier se distingue par une forte déformation de la sphère de coordination autour du Cu(II) due à l'effet Jahn-Teller.

Le complexe 'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)' est constitué de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de palladium, et se met sous la forme : ML_2X_2 conduisant à l'hybridation dsp^2 qui appartient à la géométrie plan carré et confirme la géométrie de la sphère de coordination de ce complexe.

A partir du ligand (E)-1-((3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol, nous avons pu synthétiser les complexes de Cu(II), Pd(II).

Le complexe cuivrique Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)} di-copper' est un dimer de Cu (II) constitué de deux ligands bidentés, le complexe est de type ML_3X_2 , $[Cu_2(C_{17}H_{13}N_2O_2)_4]$ est situé sur un centre d'inversion. Chaque atome Cu(II) est cinq coordonné dans une géométrie pyramide à base carrée déformée engendrée par l'hybridation sp^3d .

Le complexe 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II)' est constitué de deux ligands azoïques bidentates liés à l'atome de palladium, il est de type ML_2X_2 avec une hybridation dsp^2 appartenant à la géométrie plan carré qui confirme la géométrie de la sphère de coordination de ce complexe.

Bibliographie

- [1]: F. A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic inorganic chemistry, Ed. John Wiley 1995
- [2]: D.H.Busch, Chem Rev 93 (1993) 847-860
- [3]: A.Z.Werner, Anorg Chem 3 (1893) 267
- [4]: Koh J, Greaves AJ. Dyes Pigments 2001;50:13.
- [5]: Sekar N. Colourage 1999;46:63.
- [6]: Katz HE, Singer KD, Sohn JE, Dirk CW, King LA, Gordon HM. J Am Chem Soc 1987; 109(21):6561.
- [7]: Abe T, Mano S, Yamada Y, Tomotake A. J Imag Sci Technol 1999;43:339.
- [8]: Chino T, Yamada M. JP 2001220519; 2002.
- [9]: Wang S, Shen S, Xu H. Dyes Pigments 2000;44:195.
- [10]: Maho K, Shintaro T, Yutaka K, Kazuo W, Toshiyuki N, Mosahiko T, et al. Jpn J Appl Phys 2003;42:1068.
- [11]: Rangnekar DW, Kanetkar VR, Malanker JV, Shankarling GS. Indian J Fibre Text Res 1999;24:142.
- [12]: Hallas G, Choi JH. Dyes Pigments 1999;40:119.
- [13]: Gregory P, Waring DR, Hallos G, editors. The chemistry and application of dyes. London: Plenum Press; 1990. p. 18.
- [14]: Kondil SS. Transition Met Chem 1998;23:461.
- [15]: Daniel JW. Toxicol Appl Pharmacol 1962;4:572.
- [16]: Woisetsclager OE, Su'nnkel K, Weigand W, Beck W. J Organomet Chem 1999;584:122.
- [17]: Broekaert JAC. Anal Chim Acta 1981;124:421.
- [18]: Amin AL, Mohammed TY. Talanta 2001;54:611.
- [19]: Wu S, Qian W, Xia Z, Zou Y, Wang S, Shen S, et al. Chem Phys Lett 2000;330:535.
- [20]: Quanli Ma, Huimin Ma, Meihong Su, Zhihca W, Lhua N, Shuchuan L. Anal Chim Acta 2001;439:73.
- [21]: Amin AS, Mohammed TY, Mousa AA. Spectrochim Acta Part A 2003;59:2577.
- [22]: Song H, Chen K, Tian H. Dyes Pigments 2002;53:257.
- [23]: Song H, Chen K, Wu D, Tian H. Dyes Pigments 2004;60:111.
- [24]: Adachi M, Bredow T, Jug K. Dyes Pigments 2004;63:225.

- [25]: Chandra R, Ghosh NN. *Thermochim Acta* 1991;189:83.
- [26]: Masoud MS, Soayed AA, Ali AE, Sharsherh OK. *J Coord Chem* 2003;56(8):725.
- [27]: Masoud MS, Mohamed GB, Abdul-Razek YH, Ali AE, Khairy FN. *J Korean Chem Soc* 2002;46(2):99.
- [28]: G. Socrates, « *Infrared Characteristic Group Frequency*». 1980. Ed., Wiley Interscience, Pub, 17, 73.
- [29]: C. Ouahes, « *Chimie Organique* », 1988, O.P.U, p. 296.
- [30]: Farrugia L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 837–838.
- [31]: Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* 32, 115–119.
- [32]: Sheldrick G. M. (1997). *SHELXL-97: Programs for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Göttingen.
- [33]: Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* 30, 565.
- [34]: Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & Van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* 39, 453-457.
- [35]: Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND. Version 3.1e*. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [36]: Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* D65, 148–155.
- [37]: Sarkar S and Dey K, Synthesis and spectroscopic characterization of some transition metal complexes of a new hexadentate N₂S₂O₂ Schiff base ligand. *Spectrochim Acta A* 62:383–393 (2005).
- [38]: Bora, S. J., Sarmah, P., Phukan, P & Das, B. K. (2007). *Acta Cryst.* C63, m392-m394.
- [39]: Feng, X.-J. , Dong, H.-Z & Huang, W. (2007). *Acta Cryst.* E63, m1105-m1106.
- [40]: Cui, Y.-M., Dai ,X.-B., Zha , R.-H & Zeng, Q.-F. (2009). *Acta Cryst.* E65, m1163.



Conclusion générale

Nous nous sommes fixés comme but de synthétiser et caractériser des complexes de coordination avec différents ligands comportant des groupes azo -N=N- et différents métaux de transition : Cu(II), Pd(II), Ni(II). Pour cela, plusieurs méthodes d'analyses physico-chimiques ont été utilisées à savoir la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton, spectroscopie UV visible, microanalyse élémentaire et la diffraction des rayons X sur monocristal.

Nous nous sommes intéressés au départ à plusieurs ligands azoïques, une série des nouveaux composés azoïques a été synthétisée et suivie d'une étude analytique caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN ^{13}C , RMN ^1H , UV-Visible, microanalyse élémentaire ainsi qu'une résolution structurale et étude cristallographique par diffraction RX qui nous a permis d'établir leurs structures. Ces ligands à géométrie presque plane présentent plusieurs degrés de coordination. Ils reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, ils sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo -N=N- obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation, suivie d'une copulation diazoïque. Il s'agit des nouveaux ligands suivants:

- 1- (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl) naphthalen-2-ol.
- 2- (E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.
- 3- 1-[(E)-2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate.
- 4- (E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate.

Ces azo-composés obtenus ont été utilisés comme ligands pour subir une complexation avec différents métaux de transition : Cu(II), Pd(II), Ni(II) et conduire à des nouveaux complexes organométalliques tinctoriaux ou colorants métallifères.

Les structures des complexes synthétisés montrent que ces ligands peuvent être de type L_2X , LX_2 , LX ...

Notre travail de thèse nous a permis de synthétiser et caractériser sept nouveaux complexes de Cu(II), Pd(II), Ni(II), il s'agit de:

- 5- Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Copper (II).
- 6- Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Palladium(II).
- 7- Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}Nickel(II).

- 8- Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Copper (II).
- 9- Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II).
- 10- Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper.
- 11- Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy)Palladium(II).

Une étude spectroscopique UV visible montre que les bandes d'absorption dans les spectres des complexes organométalliques sont plus intenses que celles du ligand et ça peut confirmer l'intensité de la couleur des complexes par rapport au ligand.

Des analyses élémentaires ont été réalisées pour confirmer les formules de nos complexes synthétisés. L'étude structurale par DRX sur monocristal nous a permis d'établir et confirmer les structures des complexes synthétisés.

Les matériaux hybrides présentent l'avantage de pouvoir combiner les propriétés provenant du composé organique et du composé inorganique. Une étude de propriétés magnétiques est envisagée afin d'étudier les différents comportements magnétiques des complexes synthétisés selon le métal utilisé ainsi qu'une étude de propriétés optiques et luminescence.

Enfin, la préparation des composés à usage tinctorial et l'étude de l'amélioration de leurs propriétés et de leur qualité demeure toujours un vaste domaine d'investigation qui ne cesse de se développer et les résultats obtenus à l'issue de ce travail offrent des perspectives prometteuses pour la réalisation de nouveaux travaux dans le cadre des recherches effectuées en cours.

Publications

XRD Crystal Data Analysis of (E)-1-((3-Nitrophenyl) Diazenyl) Naphtalen-2-ol

Souheyla Chetoui¹, Malika Chikhi², Med Amine Benaouida¹, Hassiba Bouguerria¹ and Abdelkader Bouchoul^{1*}

¹Unité de Recherche CHEMS, Faculté des Sciences Exactes, Université de Constantine 1, Algérie

²Laboratoire MAM, Faculté des Sciences Exactes, Université de Constantine 1, Algérie

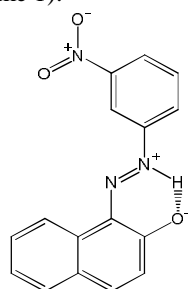
ABSTRACT

XRD data analysis of (E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol shows that that the crystal compound of formula $C_{16}H_{11}N_3O_3$ crystallizes in space group P 2_12_1 , orthorhombic system with: $a = 6.0981\text{Å}$, $b = 14.4850\text{Å}$, $c = 15.3890$; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$.

Keywords: Modeling, Computing, SHELXL97, SHELXTL, Dyes, XRD study.

INTRODUCTION

X-ray diffraction (XRD) is a powerful method for the study of mono crystal materials¹⁻⁷. The present paper reports the XRD data analysis of the (E)-1-((3-nitrophenyl) diazenyl) naphthalen-2-ol obtained through the diazotization of 3-nitroaniline followed by a coupling reaction with 2-naphthol. This gives an orange powder which was recrystallized from ethanol leading to crystals in the form of orange needles, stable in air (scheme 1).



Scheme-1: (E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

RESULTS AND DISCUSSION

Traditionally, azo dyes are the most important class of commercial dyes, occupying more than half of the dye chemistry, which contain phenols as intermediates. They have attracted special interest due to their chemical, biological and therapeutic properties⁸⁻¹⁰.

This work present and elucidate the structure of an azo compound of empirical formula $C_{16}H_{11}N_3O_3$.

XRD Crystal Data of (E)-1-((3-nitrophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol

$C_{16}H_{11}N_3O_3$

$M_r = 293.28$

Orthorhombic, $P2_12_12_1$

$\lambda = 0.71073\text{Å}$

Hall symbol: P $2ac\ 2ab$

$a = 6.0981(9)\text{Å}$

$b = 14.4850(2)\text{Å}$

$c = 15.3890(2)\text{Å}$

$V = 1359.3(2)\text{Å}^3$

$Z = 4$

$F_{000} = 608$

$D_x = 1.433\text{ Mg m}^{-3}$

Melting point: ? K

Mo $K\alpha$ radiation

Cell parameters from 2818 reflections

$\theta = 1.0\text{--}26.4^\circ$

$\mu = 0.10\text{ mm}^{-1}$

$T = 293(2)\text{ K}$

Cell measurement pressure: ? kPa

Needle, orange

$0.04 \times 0.01 \times 0.01\text{ mm}$

Data collection

KappaCCD diffractometer	2806 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	1342 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Monochromator: graphite	$R_{\text{int}} = 0.114$
Detector resolution: ? Pixels mm^{-1}	$\theta_{\text{max}} = 26.4^\circ$
$T = 293(2)$ K	$\theta_{\text{min}} = 2.7^\circ$
$P = ?$ kPa	$h = -7 \quad 7$
φ scans	$k = -18 \quad 18$
Absorption correction: none	$l = -19 \quad 19$
12482 measured reflections	

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: ?
Least-squares matrix: full	H atoms treated by a mixture of
independent and constrained refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.023P)^2]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$wR(F^2) = 0.088$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
$S = 0.81$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.12 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
2806 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.13 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
204 parameters	Extinction correction: SHELXL
14 restraints	Extinction coefficient: 0.0097 (14)
? Constraints	Absolute structure: Flack H D (1983), Acta Cryst. A39,
876-881	
Primary atom site location: ?	Flack parameter: 5.0 (18)
Secondary atom site location: ?	

Table 1. Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.5462 (4)	0.45098 (17)	0.57209 (15)	0.0808 (10)
O2	0.2914 (4)	0.51867 (19)	0.49866 (16)	0.0967 (11)
O3	1.3561 (3)	0.24989 (15)	0.43560 (14)	0.0628 (8)
N1	1.1062 (4)	0.36329 (17)	0.35640 (17)	0.0462 (9)
N2	1.2336 (4)	0.35830 (15)	0.28788 (15)	0.0428 (8)
N3	0.4731 (5)	0.48343 (19)	0.5056 (2)	0.0626 (11)
C1	0.9260 (4)	0.42252 (19)	0.35480 (18)	0.0406 (10)
C2	0.7946 (4)	0.42510 (18)	0.42803 (18)	0.0441 (10)
C3	0.6130 (5)	0.4819 (2)	0.4275 (2)	0.0455 (10)
C4	0.5580 (5)	0.5354 (2)	0.3571 (2)	0.0600 (12)
C5	0.6929 (5)	0.5323 (2)	0.2849 (2)	0.0603 (12)
C6	0.8757 (4)	0.47581 (19)	0.2827 (2)	0.0491 (11)
C7	1.4070 (4)	0.30264 (19)	0.2909 (2)	0.0397 (10)
C8	1.4698 (5)	0.2481 (2)	0.3660 (2)	0.0481 (11)
C9	1.6635 (5)	0.1936 (2)	0.3605 (2)	0.0585 (11)
C10	1.7879 (5)	0.1941 (2)	0.2884 (2)	0.0567 (11)
C11	1.7362 (5)	0.2478 (2)	0.2131 (2)	0.0470 (10)
C12	1.5426 (4)	0.30122 (19)	0.21296 (19)	0.0418 (10)
C13	1.4918 (5)	0.35283 (19)	0.13891 (19)	0.0504 (11)
C14	1.6283 (5)	0.3526 (2)	0.0679 (2)	0.0580 (12)
C15	1.8181 (5)	0.3011 (2)	0.0688 (2)	0.0627 (12)
C16	1.8733 (5)	0.2490 (2)	0.1402 (2)	0.0623 (12)
H1	1.145 (4)	0.3325 (17)	0.4033 (10)	0.067 (11)*
H2	0.82794	0.38939	0.47648	0.0529*
H4	0.43368	0.57252	0.35795	0.0719*
H5	0.66006	0.56888	0.23696	0.0723*

H6	0.96381	0.47360	0.23340	0.0589*
H9	1.70467	0.15705	0.40741	0.0700*
H10	1.91360	0.15777	0.28737	0.0681*
H13	1.36382	0.38776	0.13768	0.0604*
H14	1.59249	0.38738	0.01912	0.0700*
H15	1.90995	0.30165	0.02059	0.0755*
H16	2.00183	0.21444	0.13996	0.0750*

Table 2. Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0931 (18)	0.0948 (18)	0.0545 (14)	-0.0136 (16)	0.0195 (15)	-0.0021 (16)
O2	0.0591 (16)	0.125 (2)	0.106 (2)	0.0227 (17)	0.0214 (16)	-0.0223 (18)
O3	0.0707 (14)	0.0685 (14)	0.0493 (13)	0.0119 (12)	0.0058 (12)	0.0122 (13)
N1	0.0471 (16)	0.0537 (17)	0.0379 (15)	0.0036 (13)	-0.0001 (14)	0.0047 (14)
N2	0.0432 (14)	0.0453 (14)	0.0400 (14)	0.0001 (12)	0.0031 (13)	-0.0004 (13)
N3	0.062 (2)	0.065 (2)	0.0607 (19)	-0.0118 (17)	0.0159 (19)	-0.0180 (17)
C1	0.0395 (17)	0.0431 (18)	0.0391 (17)	-0.0021 (14)	-0.0018 (15)	-0.0002 (15)
C2	0.0477 (17)	0.0422 (17)	0.0424 (17)	-0.0065 (15)	0.0000 (16)	0.0021 (15)
C3	0.0458 (17)	0.0461 (18)	0.0447 (18)	-0.0036 (15)	0.0041 (17)	-0.0062 (16)
C4	0.053 (2)	0.053 (2)	0.074 (2)	0.0063 (18)	0.003 (2)	0.000 (2)
C5	0.064 (2)	0.054 (2)	0.063 (2)	0.0087 (18)	0.002 (2)	0.0187 (19)
C6	0.0510 (18)	0.0530 (19)	0.0434 (18)	0.0002 (17)	0.0036 (16)	0.0045 (17)
C7	0.0408 (17)	0.0371 (16)	0.0411 (18)	0.0003 (15)	-0.0013 (15)	-0.0037 (15)
C8	0.0506 (19)	0.0447 (18)	0.049 (2)	0.0046 (17)	-0.0042 (18)	0.0045 (17)
C9	0.064 (2)	0.0494 (19)	0.062 (2)	0.0116 (18)	-0.0058 (19)	0.0080 (18)
C10	0.057 (2)	0.0472 (19)	0.066 (2)	0.0071 (17)	-0.005 (2)	-0.0038 (19)
C11	0.0432 (17)	0.0428 (17)	0.055 (2)	-0.0034 (17)	-0.0009 (17)	-0.0094 (19)
C12	0.0423 (17)	0.0421 (16)	0.0411 (17)	-0.0030 (15)	-0.0079 (16)	-0.0042 (15)
C13	0.0500 (19)	0.055 (2)	0.0462 (18)	0.0001 (17)	-0.0019 (18)	-0.0034 (17)
C14	0.062 (2)	0.067 (2)	0.045 (2)	-0.0007 (19)	0.0031 (18)	-0.0016 (19)
C15	0.058 (2)	0.071 (2)	0.059 (2)	-0.0007 (19)	0.016 (2)	-0.010 (2)
C16	0.057 (2)	0.058 (2)	0.072 (2)	0.0054 (19)	0.010 (2)	-0.010 (2)

Table 3. Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

O1—N3	1.211 (4)	C10—C11	1.431 (4)
O2—N3	1.225 (4)	C11—C16	1.399 (4)
O3—C8	1.276 (4)	C11—C12	1.412 (4)
N1—N2	1.312 (3)	C12—C13	1.398 (4)
N1—C1	1.394 (4)	C13—C14	1.374 (4)
N2—C7	1.331 (3)	C14—C15	1.377 (4)
N3—C3	1.474 (4)	C15—C16	1.375 (4)
N1—H1	0.881 (19)	C2—H2	0.9300
C1—C2	1.383 (4)	C4—H4	0.9300
C1—C6	1.386 (4)	C5—H5	0.9300
C2—C3	1.380 (4)	C6—H6	0.9300
C3—C4	1.374 (4)	C9—H9	0.9300
C4—C5	1.383 (4)	C10—H10	0.9300
C5—C6	1.383 (4)	C13—H13	0.9300
C7—C8	1.451 (4)	C14—H14	0.9300
C7—C12	1.457 (4)	C15—H15	0.9300
C8—C9	1.423 (4)	C16—H16	0.9300
C9—C10	1.344 (4)		
O1...C10 ⁱ	3.392 (4)	C10...N1 ^{vi}	3.297 (4)
O1...C9 ⁱ	3.303 (4)	C10...C1 ^{vi}	3.564 (4)
O2...C14 ⁱⁱ	3.341 (4)	C10...O1 ^{viii}	3.392 (4)
O2...C13 ⁱⁱ	3.333 (4)	C11...C6 ^{vi}	3.575 (4)

O3...N1	2.551 (3)	C11...C1 ^{vi}	3.536 (4)
O3...N2	2.862 (3)	C12...C6 ^{vi}	3.417 (4)
O3...C2 ⁱⁱⁱ	3.312 (3)	C13...O2 ^{ix}	3.333 (4)
O1...H10 ⁱ	2.8000	C14...O2 ^{ix}	3.341 (4)
O1...H6 ⁱⁱ	2.7100	C14...C3 ^x	3.592 (4)
O1...H9 ⁱ	2.6200	C3...H14 ^{vii}	2.9700
O1...H2	2.4300	C8...H1	2.40 (2)
O2...H4	2.4600	C9...H5 ^{xi}	3.0700
O2...H14 ⁱⁱ	2.7300	C11...H4 ^{xi}	2.9500
O2...H13 ⁱⁱ	2.7000	C14...H15 ^{xiii}	2.9400
O3...H1	1.83 (2)	H1...O3	1.83 (2)
O3...H2 ⁱⁱⁱ	2.4400	H1...C8	2.40 (2)
O3...H9 ^{iv}	2.9200	H1...H2	2.3800
N1...O3	2.551 (3)	H2...O1	2.4300
N1...C10 ^v	3.297 (4)	H2...H1	2.3800
N2...O3	2.862 (3)	H2...O3 ^{iv}	2.4400
N2...C4 ^{vi}	3.410 (4)	H4...O2	2.4600
N2...H6	2.4900	H4...C1 ^{xiii}	2.9500
N2...H13	2.4800	H5...C9 ^{xiii}	3.0700
N3...H9 ⁱ	2.9300	H6...N2	2.4900
C1...C10 ^v	3.564 (4)	H6...O1 ^{ix}	2.7100
C1...C11 ^v	3.536 (4)	H9...O1 ^{viii}	2.6200
C2...C8 ^v	3.378 (4)	H9...O3 ⁱⁱⁱ	2.9200
C2...O3 ^{iv}	3.312 (3)	H9...N3 ^{viii}	2.9300
C3...C7 ^v	3.569 (4)	H10...H16	2.4700
C3...C14 ^{vii}	3.592 (4)	H10...O1 ^{viii}	2.8000
C4...N2 ^v	3.410 (4)	H13...N2	2.4800
C6...C12 ^v	3.417 (4)	H13...O2 ^{ix}	2.7000
C6...C11 ^v	3.575 (4)	H14...O2 ^{ix}	2.7300
C7...C3 ^{vi}	3.569 (4)	H14...C3 ^x	2.9700
C8...C2 ^{vi}	3.378 (4)	H15...C14 ^{xiv}	2.9400
C9...O1 ^{viii}	3.303 (4)	H16...H10	2.4700
N2—N1—C1	119.1 (2)	C11—C12—C13	118.7 (3)
N1—N2—C7	118.4 (2)	C7—C12—C11	118.8 (3)
O1—N3—O2	124.7 (3)	C7—C12—C13	122.5 (2)
O1—N3—C3	118.0 (3)	C12—C13—C14	120.9 (3)
O2—N3—C3	117.3 (3)	C13—C14—C15	120.2 (3)
C1—N1—H1	122.5 (15)	C14—C15—C16	120.7 (3)
N2—N1—H1	118.1 (15)	C11—C16—C15	120.1 (3)
N1—C1—C6	122.1 (2)	C1—C2—H2	121.00
C2—C1—C6	120.6 (2)	C3—C2—H2	121.00
N1—C1—C2	117.3 (2)	C3—C4—H4	121.00
C1—C2—C3	118.4 (3)	C5—C4—H4	121.00
N3—C3—C4	119.6 (3)	C4—C5—H5	119.00
N3—C3—C2	118.0 (3)	C6—C5—H5	119.00
C2—C3—C4	122.5 (3)	C1—C6—H6	120.00
C3—C4—C5	118.0 (3)	C5—C6—H6	120.00
C4—C5—C6	121.2 (3)	C8—C9—H9	120.00
C1—C6—C5	119.2 (3)	C10—C9—H9	119.00
C8—C7—C12	119.9 (2)	C9—C10—H10	118.00
N2—C7—C8	124.6 (3)	C11—C10—H10	118.00
N2—C7—C12	115.5 (3)	C12—C13—H13	120.00
C7—C8—C9	118.3 (3)	C14—C13—H13	120.00
O3—C8—C9	120.8 (3)	C13—C14—H14	120.00
O3—C8—C7	120.9 (3)	C15—C14—H14	120.00
C8—C9—C10	121.0 (3)	C14—C15—H15	120.00
C9—C10—C11	123.2 (3)	C16—C15—H15	120.00
C12—C11—C16	119.5 (3)	C11—C16—H16	120.00
C10—C11—C12	118.9 (3)	C15—C16—H16	120.00
C10—C11—C16	121.6 (3)		

C1—N1—N2—C7	178.9 (2)	C12—C7—C8—C9	-0.6 (4)
N2—N1—C1—C2	179.4 (2)	N2—C7—C12—C11	176.5 (3)
N2—N1—C1—C6	0.6 (4)	N2—C7—C12—C13	-1.6 (4)
N1—N2—C7—C8	-1.7 (4)	C8—C7—C12—C11	-1.3 (4)
N1—N2—C7—C12	-179.4 (2)	C8—C7—C12—C13	-179.4 (3)
O1—N3—C3—C2	15.3 (4)	O3—C8—C9—C10	-177.6 (3)
O1—N3—C3—C4	-165.5 (3)	C7—C8—C9—C10	1.5 (4)
O2—N3—C3—C2	-165.6 (3)	C8—C9—C10—C11	-0.3 (5)
O2—N3—C3—C4	13.6 (4)	C9—C10—C11—C12	-1.7 (5)
N1—C1—C2—C3	-178.9 (3)	C9—C10—C11—C16	177.9 (3)
C6—C1—C2—C3	-0.1 (4)	C10—C11—C12—C7	2.5 (4)
N1—C1—C6—C5	179.2 (3)	C10—C11—C12—C13	-179.4 (3)
C2—C1—C6—C5	0.4 (4)	C16—C11—C12—C7	-177.1 (3)
C1—C2—C3—N3	179.5 (3)	C16—C11—C12—C13	1.0 (4)
C1—C2—C3—C4	0.2 (4)	C10—C11—C16—C15	179.7 (3)
N3—C3—C4—C5	180.0 (3)	C12—C11—C16—C15	-0.7 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.8 (4)	C7—C12—C13—C14	177.4 (3)
C3—C4—C5—C6	1.2 (4)	C11—C12—C13—C14	-0.7 (4)
C4—C5—C6—C1	-1.0 (4)	C12—C13—C14—C15	0.1 (4)
N2—C7—C8—O3	0.8 (4)	C13—C14—C15—C16	0.3 (5)
N2—C7—C8—C9	-178.2 (3)	C14—C15—C16—C11	0.0 (5)
C12—C7—C8—O3	178.5 (3)		

Symmetry codes: (i) $x-3/2, -y+1/2, -z+1$; (ii) $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $-x+5/2, -y+1, z+1/2$; (viii) $x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (ix) $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; (x) $-x+5/2, -y+1, z-1/2$; (xi) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (xii) $x-1/2, -y+1/2, -z$; (xiii) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (xiv) $x+1/2, -y+1/2, -z$.

Table 4. 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>
N1—H1...O3	0.881 (19)	1.83 (2)	2.551 (3)	138.1 (19)
C2—H2...O3 ^{iv}	0.9300	2.4400	3.312 (3)	157.00

Symmetry codes: (iv) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$.

Bond distances, angles etc. have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell esds are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles.

Analysis of data provided by the X-ray diffraction confirms that the crystal structure of our compound is as represented below (**Figure1**).

Refinement: XRD resolution¹¹⁻¹³ of our structure shows that the compound of formula $C_{16}H_{11}N_3O_3$ crystallizes in space group P_{212121} , orthorhombic system. All H atoms, attached to carbon atoms have been placed in geometrically idealized positions and refined as riding, with C—H = 0.93Å, and refined in a riding model with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$. The H atom of amino-group was refined freely. This molecule consists of a benzene ring linked to the first nitrogen atom of the N = N chromophore and two aromatic rings of the core β -naphthol. H atoms are presented as small spheres.

Geometry: All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes. Crystal Data of (E)-1-((3-nitrophenyl)diazanyl)naphthalen-2-ol is given in Tables.

Refinement of F2 against ALL reflections: The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F2, conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F2. The threshold expression of $F2 > \sigma(F2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F2 are

statistically about twice as large as those based on F, and R- factors based on ALL data will be even larger.

Computing details.

Data collection: Bruker *APEX2*; cell refinement: Bruker *SAINT*; data reduction: Bruker *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997)¹⁴; program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: Bruker *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: Bruker *SHELXTL*.

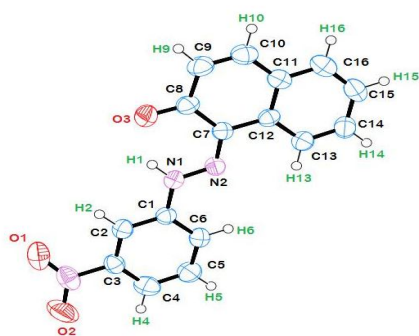


Figure1: Structure of the compound in the crystal.

CONCLUSION

In the molecule of the title compound 1-(3-nitrophenylazo)-2-naphthol, the bond lengths¹⁵ and angles are within normal ranges. Rings **A** (C1-C6), **B** (C7-C11/C12) and **C** (C11-C16) are, of course, planar. The naphthalene ring system is planar and oriented at a dihedral angle of 2.63° with respect to the benzene ring (**Fig.2**). So, rings A, B, C are almost coplanar.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank warmly Mr. L. OUAHAB University of Rennes France for his constant help in the recording and the interpretation of XRD data.

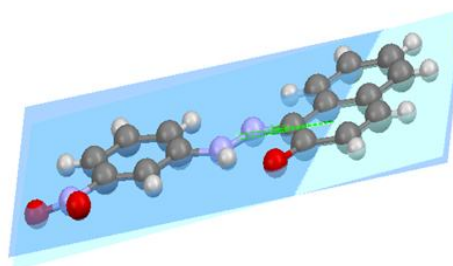


Figure2: Angle between naphthalene ring system and the benzene ring

REFERENCES

- Ozawa Y, Yazami R, and Fultz B, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005; 8 (1): 38 – 41.
- Massa W, « *Crystal Structure Determination* », Berlin: Springer. ISBN. 3-540-20644-2. (2004)
- Keeffe M O, Hyde B G, 1996, *Crystal Structures: I. Patterns and Symmetry*. Washington, DC: Mineralogical Society of America, Monograph Series. ISBN 0-939950-40-5
- Song H, Chen K, Tian H, *Dyes and Pigments*, 2002; 53: 257-262
- Wang C, Wang Y, Wang X, Wang X, Wang H, *J. Chem. Educ.*, 2000 ; 77 : 903
- Bouchoul A, Thèse Doctorat d'Etat, 2002, Université de Constantine, Algérie
- Zollinger H, "Color chemistry: synthesis, properties and application of organic dyes and pigments", 3rd ed. Weinheim, Wiley VCH, 2003, chapters 12-14, 413-537
- Naik R D, .Desai C K, Desai K R, *Orient.J.Chem.*, 2000; 16:159
- Dixit B C, Patel H M, Desai D J, *J.Serb.Chem.Soc.*, 2007; 72:119
- Dixit B C, Patel H M, Desai D J, R.B.Dixit R B, *E-.J. Chem.*, 2009; 6: 315
- Sheldrick G M, *Acta Cryst.* , 2008; A64: 112–122
- Gervasio G, Marabello D and Bertolotti F, *Acta Cryst.*, 2011, E67, 231
- Xu J, Li J, Pi M, C.M. Jin. , *Acta Cryst.* , 2010 ; E66 : 1752
- G.M. Sheldrick G M, *SHELXS97 - SHELXL97*. University of Göttingen; Germany: 1997
- Benosmane A, Bougueria H, Bouchoul A, Bouaoud S, *J. Chem.Bio.Phys.Sc.*, 2012;2 (1) : 114-122.



1-[(*E*)-2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate

Souheyla Chetioui, Issam Boudraa, Sofiane Bouacida, Abdelkader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

Acta Cryst. (2013). **E69**, o1322–o1323



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



1-[(*E*)-2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-diazen-2-ium-1-yl]naphthalen-2-olate

Souheyla Chetioui, Issam Boudraa,* Sofiane Bouacida, Abdelkader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria
Correspondence e-mail: issam.boudraa@gmail.com

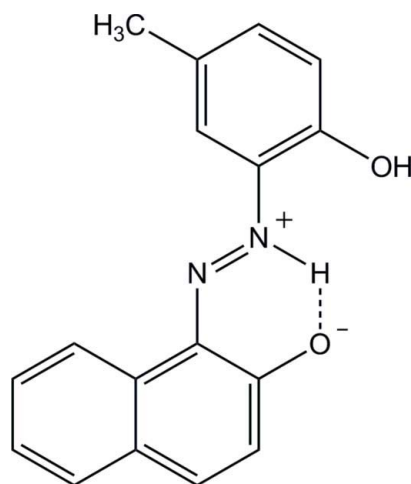
Received 8 July 2013; accepted 21 July 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.004$ Å; R factor = 0.068; wR factor = 0.202; data-to-parameter ratio = 16.7.

The title zwitterion, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, crystallizes with two independent molecules in the asymmetric unit, both of which are approximately planar, the dihedral angles between the benzene ring and the naphthalene ring system being 4.39 (12°) in one molecule and 5.83 (12°) in the other, and show an *E* conformation with respect to the azo double bond. An intramolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bond in each molecule helps to establish their near planar conformation. In the crystal, molecules are linked through $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds into infinite chains running along the *a*-axis direction. In addition, the chains are stacked along the *b* axis via $\pi-\pi$ interactions between the benzene and the naphthalene rings of adjacent molecules, the centroid-centroid distances being 3.722 (3) and 3.823 (4) Å.

Related literature

For general background to the use of azo compounds as dyes, pigments and advanced materials, see: Lee *et al.* (2004). For details of azo pigments, see: Herbst & Hunger (2004). For related structures of hydrazone derivatives, see: Olivieri *et al.* (1989); Oakes (2002). For bond-length data, see: Yazıcı *et al.* (2010); Karadayı *et al.* (2006). Many azo compounds have been synthesized by diazotization and diazo coupling reactions, see: Wang *et al.* (2003).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
 $M_r = 278.31$
Monoclinic, $P2_1/a$
 $a = 14.541$ (5) Å
 $b = 6.052$ (5) Å
 $c = 32.633$ (5) Å
 $\beta = 101.871$ (5°)

$V = 2810$ (3) Å³
 $Z = 8$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.09$ mm⁻¹
 $T = 150$ K
 $0.03 \times 0.02 \times 0.02$ mm

Data collection

Bruker APEXII diffractometer
Absorption correction: multi-scan
(SADABS; Sheldrick, 2002)
 $T_{\min} = 0.853$, $T_{\max} = 0.995$

20440 measured reflections
6447 independent reflections
3301 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.078$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.068$
 $wR(F^2) = 0.202$
 $S = 1.05$
6447 reflections
386 parameters

2 restraints
All H-atom parameters refined
 $\Delta\rho_{\max} = 0.44$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min} = -0.40$ e Å⁻³

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N1}-\text{H1}\cdots\text{O1}$	0.88 (2)	1.82 (3)	2.536 (4)	138 (2)
$\text{O2}-\text{H2}\cdots\text{O6}$	0.82	1.85	2.631 (3)	159
$\text{O5}-\text{H5}\cdots\text{O1}^i$	0.82	1.81	2.622 (3)	168
$\text{N6}-\text{H6}\cdots\text{O6}$	0.88 (2)	1.82 (3)	2.546 (4)	138 (2)

Symmetry code: (i) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$.

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR97 (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012).

We thank all researchers of the CHEMS Research Unit, University of Constantine, Algeria, for their valuable assistance. Thanks are due to the MESRS (Ministère de l'En-

seignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Algérie) for financial support. We also express our gratitude to Professor L. Ouahab, Director of Research at the Laboratory UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France), for recording the diffraction data and help with the structure determination.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: LR2112).

References

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Herbst, W. & Hunger, K. (2004). *Industrial Organic Pigments*, pp. 183–419. Weinheim: VCH.
- Karadayı, N., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M. & Büyükgüngör, O. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, o3695–o3696.
- Lee, S. H., Kim, J. Y., Ko, J., Lee, J. Y. & Kim, J. S. (2004). *J. Org. Chem.* **69**, 2902–2905.
- Oakes, J. (2002). *Rev. Prog. Color.* pp. 32–63.
- Olivieri, A. C., Wilson, R. B., Paul, I. C. & Curtin, D. Y. (1989). *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5525–5532.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigments*, **57**, 77–86.
- Yazıcı, S., Albayrak, Ç., Gümrükçüoğlu, İ., Şenel, İ. & Büyükgüngör, O. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, o559–o560.



(*E*)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol

Souheyla Chetioui, Issam Boudraa, Sofiane Bouacida, Abdelkader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

Acta Cryst. (2013). **E69**, o1250



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.



Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

(E)-1-[(2,4,6-Tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol

Souheyla Chetioui, Issam Boudraa,* Sofiane Bouacida, Abdelkader Bouchoul and Salah Eddine Bouaoud

Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria
Correspondence e-mail: issam.boudraa@gmail.com

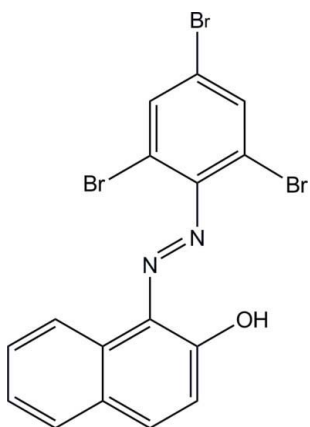
Received 3 July 2013; accepted 9 July 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 293$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.006$ Å; R factor = 0.034; wR factor = 0.066; data-to-parameter ratio = 19.3.

The title azo molecule, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$, adopts a *trans* conformation with respect to the azo $\text{N}=\text{N}$ double bond. An intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bond forms an $S(6)$ ring motif. The dihedral angle between the naphthalene ring system and the benzene ring is $33.80(16)^\circ$. In the crystal, molecules are stacked in columns along the a axis by $\pi-\pi$ interactions [centroid-centroid distances = $3.815(3)$ and $3.990(3)$ Å].

Related literature

For applications of azo compounds, see: Gale *et al.* (1998). For the synthesis of similar compounds, see: Wang *et al.* (2003); Heinrich *et al.* (2007). For bond lengths and angles in related azo compounds, see: Deveci *et al.* (2005); El-Ghamry *et al.* (2008).



Experimental

Crystal data

 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}$ $M_r = 484.98$

Orthorhombic, $P2_12_12_1$
 $a = 3.9904(11)$ Å
 $b = 15.689(4)$ Å
 $c = 24.580(7)$ Å
 $V = 1538.8(7)$ Å³

$Z = 4$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 7.87$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.03 \times 0.02 \times 0.02$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2004)
 $T_{\min} = 0.244$, $T_{\max} = 0.332$

13143 measured reflections
3841 independent reflections
2910 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.046$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.034$
 $wR(F^2) = 0.066$
 $S = 0.96$
3841 reflections
199 parameters
H-atom parameters constrained

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.44$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.44$ e Å⁻³
Absolute structure: Flack (1983), 1553 Friedel pairs
Flack parameter: 0.004 (13)

Table 1

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{N1}$	0.82	1.85	2.561 (4)	144

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012).

We thank all researchers of the CHEMS Research Unit, University of Constantine, Algeria, for their valuable assistance. Thanks are due to the MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique – Algérie) for financial support. We also express our gratitude to Professor L. Ouahab, Director of Research at the Laboratory UMR LCSIM 6511, CNRS, Rennes I (France), for recording the diffraction data and help with the structure determination.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: IS5290).

References

- Bruker (2006). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Deveci, O., Işık, S., Albayrak, C. & Açar, E. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, o3226–o3227.
El-Ghamry, H., Issa, R., El-Baradie, K., Isagai, K., Masaoka, S. & Sakai, K. (2008). *Acta Cryst.* **E64**, o1673–o1674.
Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
Gale, P. A., Chen, Z., Drew, M. G. B., Heath, J. A. & Beer, P. D. (1998). *Polyhedron*, **4**, 405–412.
Heinrich, M. R., Blank, O. & Wetzel, A. (2007). *J. Org. Chem.* **72**, 476–484.
Sheldrick, G. M. (2004). SADABS. University of Göttingen, Germany.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
Wang, M., Funabiki, K. & Matsui, M. (2003). *Dyes Pigm.* **57**, 77–86.



Crystal structure of bis{1-[(*E*)-(2-methoxyphenyl)diaz-enyl]naphthalen-2-olato- κ^3 O,*N*²,*O*'}copper(II) containing an unknown solvate

Souheyla Chetioui, Noudjoud Hamdouni, Djamil-Azzeddine Rouag, Salah Eddine Bouaoud and Hocine Merazig

Acta Cryst. (2015). E71, m207–m208



IUCr Journals
CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.





Crystal structure of bis{1-[(*E*)-(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato- $\kappa^3\text{O},\text{N}^2,\text{O}'$ }copper(II) containing an unknown solvate

Souheyla Chetoui,^{a*} Noudjoud Hamdouni,^b
Djamil-Azzeddine Rouag,^a Salah Eddine Bouaoud^a and
Hocine Merazig^a

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria, and ^bLaboratoire de Cristallographie, Département de Physique, Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria.

*Correspondence e-mail: souheilachetoui@yahoo.fr

Received 20 September 2015; accepted 20 October 2015

Edited by A. M. Chippindale, University of Reading, England

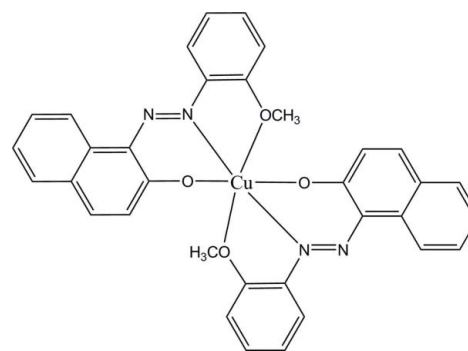
The title complex, $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$, crystallizes with two independent molecules in the asymmetric unit. Each Cu^{II} atom has a distorted octahedral coordination environment defined by two N atoms and four O atoms from two tridentate 1-[(*E*)-(2-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate ligands. In the crystal, the two molecules are linked *via* weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds which in turn stack parallel to [010]. A region of disordered electron density, most probably disordered methanol solvent molecules, was corrected for using the SQUEEZE routine in *PLATON* [Spek (2015)]. *Acta Cryst.* **C71**, 9–18]. Their formula mass and unit-cell characteristics were not taken into account during refinement.

Keywords: crystal structure; naphthalen-2-olate; copper(II) complex; octahedral coordination; azo compounds.

CCDC reference: 1432227

1. Related literature

For applications of azo compounds, see: Millington *et al.* (2007); Hallas & Choi (1999); Ho *et al.* (1995); Sharma *et al.* (2008). For related structures, see: Tai *et al.* (2010); Lin *et al.* (2010).



2. Experimental

2.1. Crystal data

$[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2]$
 $M_r = 618.13$
Monoclinic $P2_1/c$
 $a = 29.749$ (2) Å
 $b = 12.5171$ (9) Å
 $c = 15.3565$ (12) Å
 $\beta = 92.969$ (5)°

$V = 5710.7$ (8) Å³
 $Z = 8$
Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.81$ mm⁻¹
 $T = 100$ K
 $0.02 \times 0.01 \times 0.01$ mm

2.2. Data collection

Bruker APEXII diffractometer
76488 measured reflections
20125 independent reflections

9009 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.122$

2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.074$
 $wR(F^2) = 0.168$
 $S = 1.01$
20125 reflections

775 parameters
H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.55$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.01$ e Å⁻³

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{C3B}-\text{H3B}\cdots\text{O4A}$	0.93	2.48	3.270 (5)	143

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *APEX2*; data reduction: *APEX2*; program(s) used to solve structure: *SIR92* (Giacovazzo *et al.*, 1992); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *SQUEEZE* in *PLATON* (Spek, 2015).

Acknowledgements

We thank all researchers of the CHEMS Research Unit, University of Constantine, Algeria, for their valuable assistance. Thanks are due to the MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, Algérie) for financial support.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: CQ2017).

References

- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Giacovazzo, C., Burla, M. C. & Cascarano, G. (1992). *Acta Cryst.* **A48**, 901–906.
- Hallas, G. & Choi, J. H. (1999). *Dyes Pigm.* **40**, 119–129.
- Ho, M. S., Natansohn, A. & Rochon, P. (1995). *Macromolecules*, **28**, 6124–6127.
- Lin, M.-L., Tsai, C.-Y., Li, C.-Y., Huang, B.-H. & Ko, B.-T. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m1022.
- Millington, K. R., Fincher, K. W. & King, A. L. (2007). *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 1618–1630.
- Sharma, G. D., Suresh, P., Sharma, S. K. & Roy, M. S. (2008). *Synth. Met.* **158**, 509–515.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Spek, A. L. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 9–18.
- Tai, W.-J., Li, C.-H., Li, C.-Y. & Ko, B.-T. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m1315.



Crystal structure of bis{ μ -1-[(*E*)-(3-methoxyphenyl)diaz-enyl]naphthalen-2-olato- κ^3 N²,O:O}bis({1-[(*E*)-(3-methoxy-phenyl)diaz-enyl]naphthalen-2-olato- κ^2 N²,O}copper(II))

Souheyla Chetioui, Noudjoud Hamdouni, Christian G. Bochet, Jean-Pierre Djukic and Corinne Bailly

Acta Cryst. (2015). E71, m211–m212



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.





Crystal structure of bis[μ -1-[(*E*)-(3-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato- $\kappa^3 N^2, O:O$]bis[1-[(*E*)-(3-methoxyphenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato- $\kappa^2 N^2, O$]copper(II)]

Souheyla Chetioui,^{a*} Noudjoud Hamdouni,^b Christian G. Bochet,^c Jean-Pierre Djukic^d and Corinne Bailly^e

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria, ^bLaboratoire de Cristallographie, Département de Physique, Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria, ^cChemistry Department, University of Fribourg, Chemin du Musée 9, CH-1700 Fribourg, Switzerland, ^dLaboratoire de Chimie et Systémique Organométallique (LCSOM), Institut de Chimie, Université de Strasbourg, UMR 7177, F-67070 Strasbourg Cedex, France, and ^eService de Radiocristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, UMR 7177, 67008 Strasbourg Cedex, France. *Correspondence e-mail: souheilchetioui@yahoo.fr

Received 21 September 2015; accepted 3 November 2015

Edited by H. Ishida, Okayama University, Japan

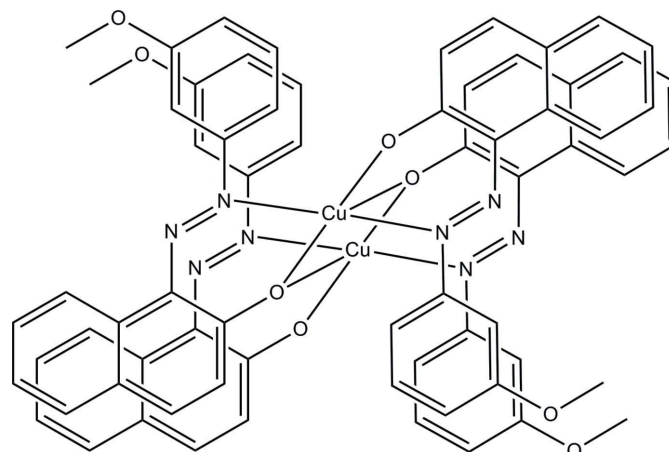
The title dinuclear Cu^{II} complex, [Cu₂(C₁₇H₁₃N₂O₂)₄], is located on an inversion centre. The Cu^{II} atoms are each five-coordinated in a distorted square-pyramidal geometry by two N atoms and two O atoms from two bidentate ligands and one bridging O atom from another ligand. In the dinuclear complex, the Cu...Cu separation is 3.366 (3) Å. In the crystal, complex molecules are linked *via* weak C—H...O hydrogen bonds, forming a layer parallel to (101).

Keywords: crystal structure; dinuclear Cu complex; azo dyes; hydrogen bonding.

CCDC reference: 1434923

1. Related literature

For general background to azo compounds and their use in dyes, pigments and advanced materials, see: Lee *et al.* (2004). For background to metal–azo complexes, see: Carella *et al.* (2007); Kulikovska *et al.* (2007); Patnaik *et al.* (2007); Leng *et al.* (2001). For related structures of azo compounds, see: Chetioui *et al.* (2013*a,b*).



2. Experimental

2.1. Crystal data

[Cu₂(C₁₇H₁₃N₂O₂)₄]
M_r = 1236.26
 Monoclinic, *P*2₁/*n*
a = 16.260 (5) Å
b = 7.707 (5) Å
c = 22.325 (5) Å
 β = 104.268 (5)°

V = 2711 (2) Å³
Z = 2
 Mo *K*α radiation
 μ = 0.86 mm⁻¹
T = 173 K
 0.45 × 0.10 × 0.04 mm

2.2. Data collection

Bruker APEXII CCD
 diffractometer
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Bruker, 2006)
*T*_{min} = 0.855, *T*_{max} = 0.966

25289 measured reflections
 6516 independent reflections
 4941 reflections with *I* > 2σ(*I*)
*R*_{int} = 0.041

2.3. Refinement

R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.040
wR(*F*²) = 0.091
S = 1.02
 6516 reflections

388 parameters
 H-atom parameters constrained
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.46 e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\min}$ = -0.33 e Å⁻³

Table 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>
C22—H22...O4 ⁱ	0.93	2.45	3.267 (3)	146
C32—H32...O1 ⁱⁱ	0.93	2.51	3.394 (4)	158

Symmetry codes: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (ii) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$.

Data collection: APEX2 (Bruker, 2006); cell refinement: SAINT (Bruker, 2006); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SIR92 (Altomare *et al.*, 1993); program(s) used to refine structure: SHELXL2014 (Sheldrick, 2015); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: WinGX (Farrugia, 2012).

Acknowledgements

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the Algerian Directorate General for Scientific Research and Technological Development and the University of Constantine for financial support.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: IS5425).

References

Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 343–350.

- Bruker (2006). *APEX2, SAINT and SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Carella, A., Casalboni, M., Centore, R., Fusco, S., Noce, C., Quatela, A., Peluso, A. & Sirigu, A. (2007). *Opt. Mater.* **30**, 473–477.
- Chetioui, S., Boudraa, I., Bouacida, S., Bouchoul, A. & Bouaoud, S. E. (2013a). *Acta Cryst. E* **69**, o1250.
- Chetioui, S., Boudraa, I., Bouacida, S., Bouchoul, A. & Bouaoud, S. E. (2013b). *Acta Cryst. E* **69**, o1322–o1323.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Kulikowska, O., Goldenberg, L. M. & Stumpe, J. (2007). *Chem. Mater.* **19**, 3343–3348.
- Lee, S. H., Kim, J. Y., Ko, J., Lee, J. Y. & Kim, J. S. (2004). *J. Org. Chem.* **69**, 2902–2905.
- Leng, W. N., Zhou, Y. M., Xu, Q. H. & Liu, J. Z. (2001). *Polymer*, **42**, 9253–9259.
- Patnaik, S., Sharma, A. K., Garg, B. S., Gandhi, R. P. & Gupta, K. C. (2007). *Int. J. Pharm.* **342**, 184–193.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst. C* **71**, 3–8.



Crystal structures of a copper(II) and the isotopic nickel(II) and palladium(II) complexes of the ligand (*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol

Souheyla Chetioui, Djamil-Azzeddine Rouag, Jean-Pierre Djukic, Christian G. Bochet, Rachid Touzani, Corinne Bailly, Aurélien Crochet and Katharina M. Fromm

Acta Cryst. (2016). E72, 1093–1098



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.





Crystal structures of a copper(II) and the isotopic nickel(II) and palladium(II) complexes of the ligand (*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol

Souheyla Chetioui,^{a,*} Djamil-Azeddine Rouag,^a Jean-Pierre Djukic,^b Christian G. Bochet,^c Rachid Touzani,^{d,e*} Corinne Bailly,^f Aurélien Crochet^g and Katharina M. Fromm^c

Received 7 May 2016

Accepted 4 July 2016

Edited by H. Stoeckli-Evans, University of Neuchâtel, Switzerland

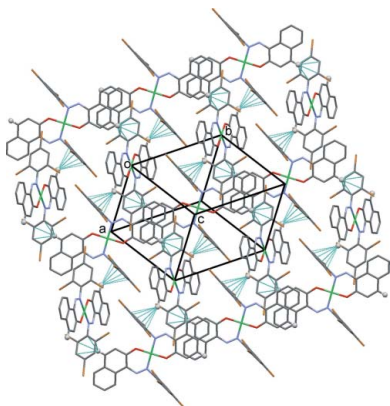
Keywords: crystal structures; copper(II); nickel(II); palladium(II); isotopic complexes; Cu···Br short contact; C—H···Br hydrogen bonds; C—H···π interactions.

CCDC references: 1490056; 1490055; 1490054

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Faculté des Sciences Exactes, Département de Chimie, Université des Frères Mentouri Constantine, Constantine 25000, Algeria, ^bLaboratoire de Chimie et Systémique Organométallique (LCSOM), Institut de Chimie, Université de Strasbourg, UMR 7177., 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex, France, ^cChemistry Department, University of Fribourg, Chemin du Musée 9, CH-1700 Fribourg, Switzerland, ^dLaboratoire de Chimie Appliquée et Environnement, LCAE-URAC18, COSTE, Faculté des Sciences, Université Mohamed Premier, BP524, 60000 Oujda, Morocco, ^eFaculté Pluridisciplinaire Nador BP 300, Selouane 62702, Nador, Morocco, ^fService de Radiocristallographie, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, UMR 7177, 67008 Strasbourg Cedex, France, and ^gFribourg Center for Nanomaterials, FriMat, University of Fribourg, Chemin du Musée 9, CH-1700 Fribourg, Switzerland. *Correspondence e-mail: souheilachetioui@yahoo.fr, touzanir@yahoo.fr

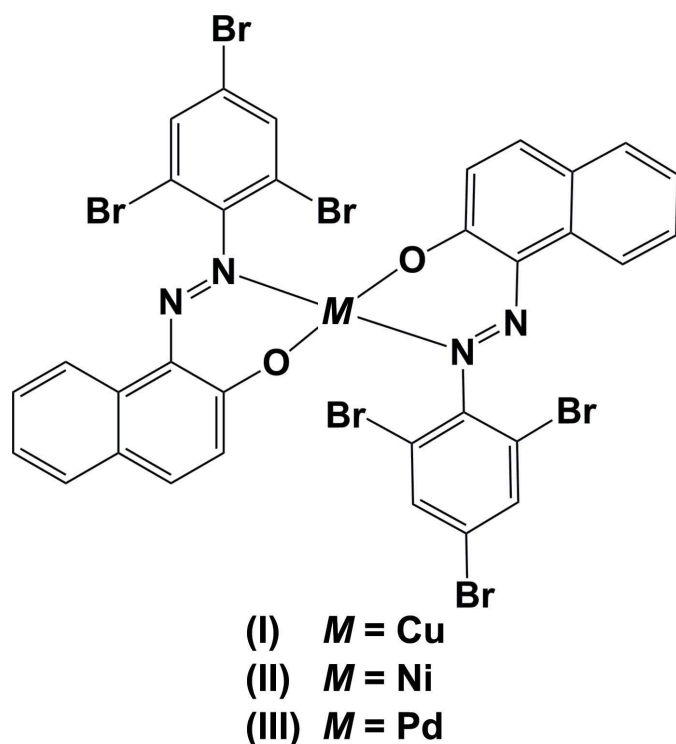
In the copper(II) complex, bis{(*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato}copper(II), [Cu(C₁₆H₈Br₃N₂O)₂], (I), the metal cation is coordinated by two N atoms and two O atoms from two bidentate (*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olate ligands, forming a slightly distorted square-planar environment. In one of the ligands, the tribromobenzene ring is inclined to the naphthalene ring system by 37.4 (5)°, creating a weak intramolecular Cu···Br interaction [3.134 (2) Å], while in the other ligand, the tribromobenzene ring is inclined to the naphthalene ring system by 72.1 (6)°. In the isotopic nickel(II) and palladium(II) complexes, namely bis{(*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato}nickel(II), [Ni(C₁₆H₈Br₃N₂O)₂], (II), and bis{(*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato}palladium(II), [Pd(C₁₆H₈Br₃N₂O)₂], (III), respectively, the metal atoms are located on centres of inversion, hence the metal coordination spheres have perfect square-planar geometries. The tribromobenzene rings are inclined to the naphthalene ring systems by 80.79 (18)° in (II) and by 80.8 (3)° in (III). In the crystal of (I), molecules are linked by C—H···Br hydrogen bonds, forming chains along [010]. The chains are linked by C—H···π interactions, forming sheets parallel to (011). In the crystals of (II) and (III), molecules are linked by C—H···π interactions, forming slabs parallel to (10 $\bar{1}$). For the copper(II) complex (I), a region of disordered electron density was corrected for using the SQUEEZE routine in PLATON [Spek (2015)]. *Acta Cryst.* **C71**, 9–18]. The formula mass and unit-cell characteristics of the disordered solvent molecules were not taken into account during refinement.



1. Chemical context

Recently, 1-phenylazo-2-naphthol derivatives have attracted attention because the phenylazo-naphtholate group can provide *N,O*-bidentate chelation to stabilize transition or main group metal complexes. Azo-metal chelates have also attracted increasing attention due to their interesting electronic and geometrical features in connection with their applications in molecular memory storage, non-linear optical elements and printing systems. Another advantage of

complexes involving azo DNO's (dyes and pigments) and transition metal ions is the possibility to obtain new compounds with biological activity (Thomas *et al.*, 2004; Reed *et al.*, 2006). Transition metals have also been used in the treatment of several diseases, as metal complexes which are capable of cleaving DNA under physiological conditions are of interest in the development of metal-based anticancer agents. This is an impetus for chemists to develop innovative strategies for the preparation of more effective, target-specific and preferably non-covalently bound anticancer drugs (Chen *et al.*, 2010; Cvek *et al.*, 2008).



Being interested in the synthesis and preparation of metal complexes bearing such ligands, we have successfully synthesized and structurally characterized Cu^{II} complexes with *N,O*-bidentate phenylazo-naphtholate ligands (Chetioui *et al.*, 2015*a,b*). In this work we are involved in the colour-generation mechanism of azo pigments typically characterized by the chromophore of the azo group ($-\text{N}=\text{N}-$) (Chetioui *et al.*, 2013*c,d*) in order to synthesize new complexes with $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. We report herein on the synthesis and crystal structures of the title complexes, (I)–(III), of the ligand (*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol, whose crystal structure has been described previously (Chetioui *et al.*, 2013*c*).

2. Structural commentary

In all three compounds the ligand (*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol (Chetioui *et al.*, 2013*c*) coordinates in a *N,O*-bidentate manner. The metal atoms are coordinated by two oxygen atoms in a *trans* position of the

Table 1
Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (I).

Cu1—Br4	3.134 (2)	Cu1—O1	1.892 (9)
Cu1—N1	1.947 (12)	Cu1—O2	1.888 (8)
Cu1—N3	1.970 (11)		
O2—Cu1—O1	169.4 (4)	O2—Cu1—N3	87.6 (4)
O2—Cu1—N1	91.3 (4)	O1—Cu1—N3	92.1 (4)
O1—Cu1—N1	90.9 (4)	N1—Cu1—N3	169.3 (5)

$\text{C}-\text{O}^-$ function and two nitrogen atoms in a *trans* position of the $\text{N}=\text{N}$ function. In compound (I), Fig. 1, the values of the angles involving the copper and the two oxygen and two nitrogen atoms (Table 1) indicate that the geometry of the coordination polyhedron is distorted square-planar. It has a τ_4 value of 0.15 [Yang *et al.*, 2007; extreme configurations: 0.00 for square-pyramidal (SQP) and 1.00 for tetrahedral (TET); 0.85 for trigonal-pyramidal (TRP)]. In one of the ligands, the tribromobenzene ring (C17–C22) is inclined to the naphthalene ring system (C23–C32) by $37.4 (5)^\circ$, creating a weak intramolecular $\text{Cu} \cdots \text{Br}$ interaction [$\text{Cu1} \cdots \text{Br4} = 3.134 (2) \text{\AA}$]. In the other ligand, the tribromobenzene ring (C1–C6) is almost normal to the naphthalene ring system (C7–C16), making a dihedral angle of $72.1 (6)^\circ$. A similar short intramolecular metal–halogen contact has been observed in the centrosymmetric complex bis(1-[(*E*)-(2-chlorophenyl)diazenyl]naphthalen-2-olato)copper(II), *viz.* $\text{Cu} \cdots \text{Cl} = 3.153 (1) \text{\AA}$ (Benaouida *et al.*, 2013), and the chlorobenzene ring is inclined to the naphthalene ring system by $32.72 (12)^\circ$.

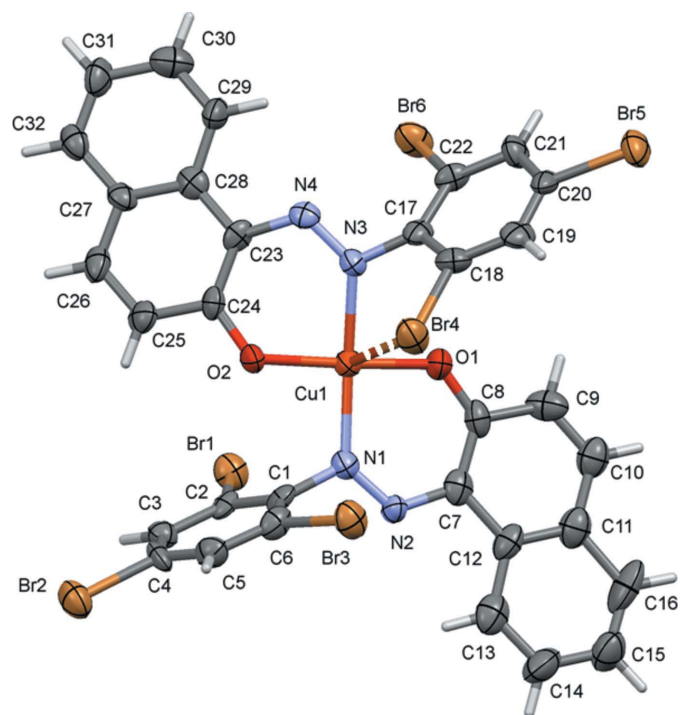


Figure 1
The molecular structure of compound (I), with atom labelling and 50% probability displacement ellipsoids. The intramolecular $\text{Cu} \cdots \text{Br}$ contact is shown as a dashed line (details are given in Table 1).

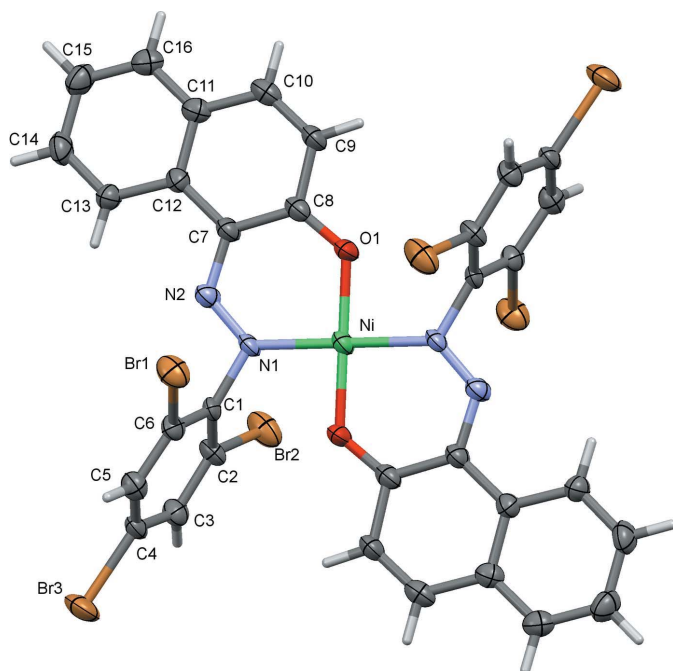


Figure 2
The molecular structure of compound (II), with atom labelling and 50% probability displacement ellipsoids. The unlabelled atoms are related to the labelled atoms by the symmetry operation $(-x + 1, -y + 1, -z + 1)$.

Compounds (II) and (III), the nickel(II) (Fig. 2, Table 2) and palladium(II) (Fig. 3, Table 3) complexes, respectively, are isotopic. The metal atoms are each located on inversion centres, coordinating in a bidentate fashion to the N and O

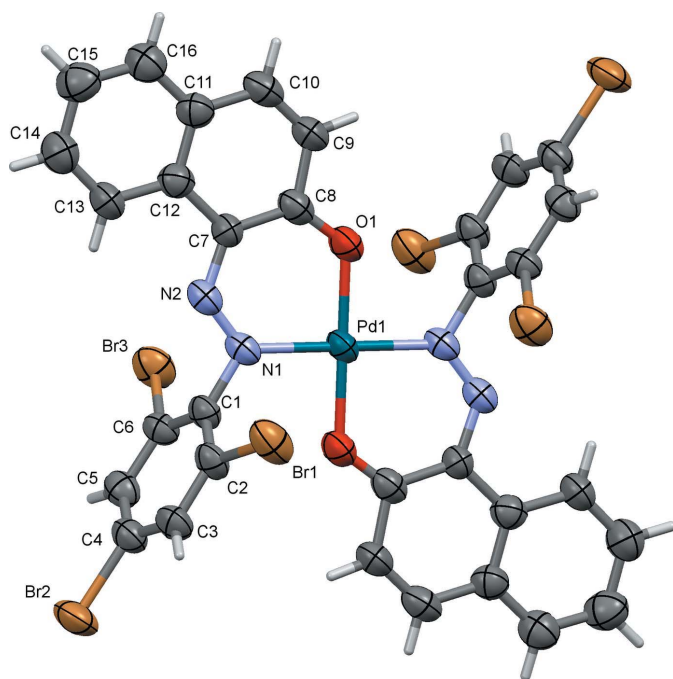


Figure 3
The molecular structure of compound (III), with atom labelling and 50% probability displacement ellipsoids. The unlabelled atoms are related to the labelled atoms by the symmetry operation $(-x, -y, -z)$.

Table 2
Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (II).

Ni—N1	1.876 (3)	Ni—O1	1.821 (3)
O1—Ni—O1 ⁱ	180	O1 ⁱ —Ni—N1	87.41 (14)
O1—Ni—N1	92.59 (14)	N1—Ni—N1 ⁱ	180

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

Table 3
Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (III).

Pd1—N1	2.004 (5)	Pd1—O1	1.972 (5)
O1—Pd1—O1 ⁱ	180	O1 ⁱ —Pd1—N1	88.7 (2)
O1—Pd1—N1	91.3 (2)	N1—Pd1—N1 ⁱ	180

Symmetry code: (i) $-x, -y, -z$.

atoms of the ligand, hence the metal coordination spheres have perfect square-planar geometry. The tribromobenzene rings (C1–C6) are almost normal to the naphthalene ring systems (C7–C16) with a dihedral angle of $80.79 (18)^\circ$ in (II) and $80.8 (3)^\circ$ in (III).

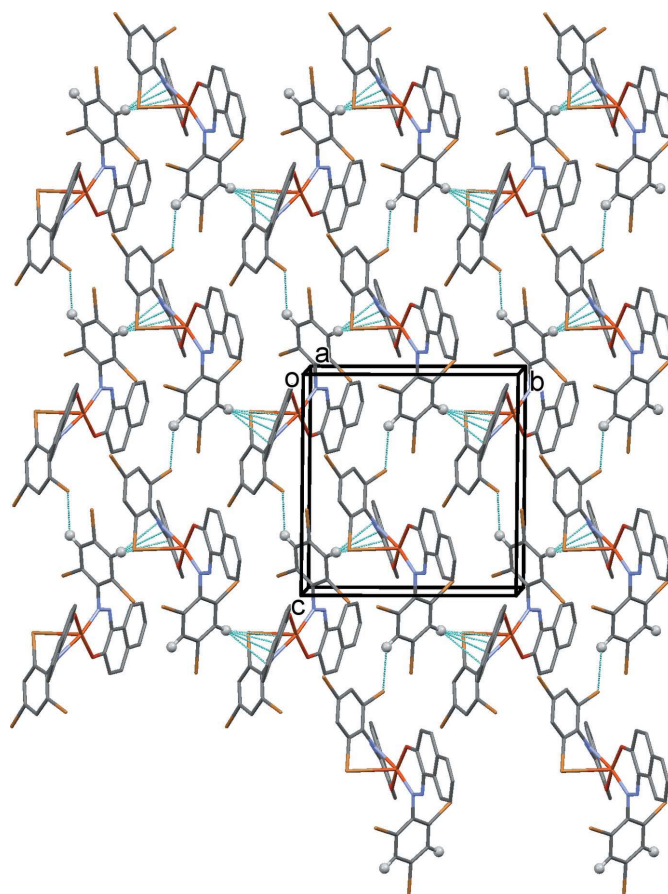


Figure 4
The crystal packing of compound (I), viewed along the *a* axis. The intermolecular interactions are shown as dashed lines (see Table 4 for details), and for clarity only the H atoms involved in these interactions have been included.

Table 4
Hydrogen-bond geometry (Å, °) for (I).

Cg1 is the centroid of the C27–C32 ring.

<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>
C5–H5···Br6 ⁱ	0.95	2.75	3.546 (15)	142
C3–H3···Cg1 ⁱⁱ	0.95	2.99	3.729 (15)	136

Symmetry codes: (i) $x, y, z - 1$; (ii) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z$.

3. Supramolecular features

As shown in Fig. 4, in the crystal of compound (I), molecules are linked by C–H···Br hydrogen bonds, forming chains along [001]. The chains are linked by C–H··· π interactions, forming sheets lying parallel to (011). Details of these interactions are given in Table 4.

The crystal packing in compound (II) [and isotypic compound (III)] is illustrated in Fig. 5. Molecules are linked by C–H··· π interactions, forming slabs lying parallel to (10 $\bar{1}$). Details of the intermolecular interactions are given in Table 5 for (II) and Table 6 for (III).

Table 5
Hydrogen-bond geometry (Å, °) for (II).

Cg2 is the centroid of the C1–C6 ring.

<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>
C10–H10···Cg2 ⁱⁱ	0.95	2.71	3.391 (5)	130

Symmetry code: (ii) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$.

Table 6
Hydrogen-bond geometry (Å, °) for (III).

Cg2 is the centroid of the C1–C6 ring.

<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>
C10–H10···Cg2 ⁱⁱ	0.93	2.70	3.371 (8)	129

Symmetry code: (ii) $x + \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$.

4. Database survey

In the title ligand (*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol (CSD refcode AFOFIM; Chetioui *et al.*,

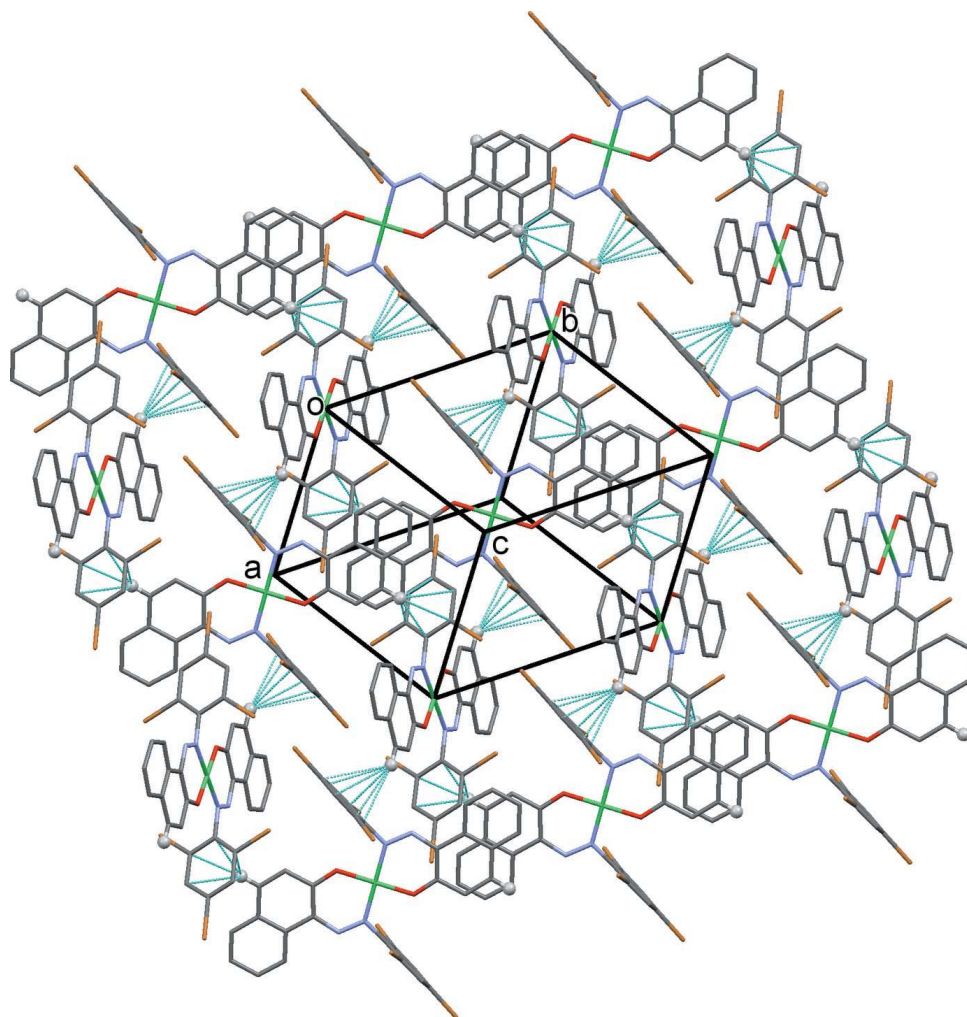
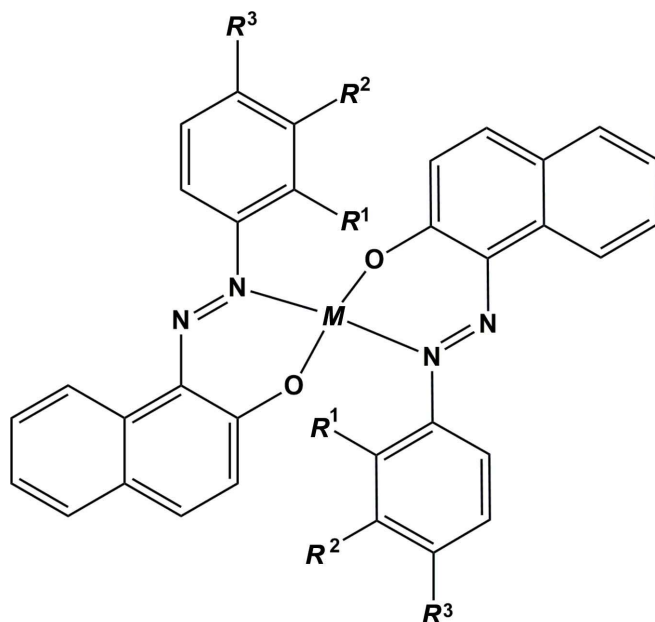


Figure 5

The crystal packing of compound (II), viewed along the normal to (10 $\bar{1}$). The intermolecular interactions are shown as dashed lines (see Table 5 for details), and for clarity only the H atoms involved in these interactions have been included.



LUQQIZ: $M = \text{Zn}$, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$

CBANAP: $M = \text{Cu}$, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$

NOTNUH: $M = \text{Ni}$, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$

AFATIM: $M = \text{Cu}$, $R^1 = \text{Cl}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$

DURRIS: $M = \text{Pd}$, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = R^3 = \text{H}$

TOAZNI: $M = \text{Ni}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$

NOTNOB: $M = \text{Cu}$, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{CH}_3$

Figure 6

The results of the database search (CSD; Groom *et al.*, 2016) for four-coordinate metal complexes of the ligand (*E*)-1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ol and its derivatives.

2013c) the benzene ring is inclined to the naphthalene ring system by 33.80 (16)°. A search of the Cambridge Structural Database (Version 5.37, update February 2016; Groom *et al.*, 2016) for square-planar metal complexes of (*E*)-1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ol and its derivatives gave seven hits (Fig. 6). They include a zinc(II) complex of the ligand (*E*)-1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ol (LUQQIZ; Gallegos *et al.*, 2015), where the zinc atom has a distorted trigonal–pyramidal configuration with a τ_4 parameter of 0.77. In the two ligands, the phenyl rings are inclined to the naphthalene ring systems by 11.4 (2) and 9.2 (3)°. Among the other six complexes, in which the metal atoms are all located on inversion centres, there are three copper(II) complexes with the ligands (*E*)-1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ol (refcode CBANAP; Jarvis, 1961), (*E*)-1-(2-chlorophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol (AFATIM; Benaouida *et al.*, 2013) and (*E*)-1-(2,4-dimethylphenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol (NOTNOB; Ferreira *et al.*, 2015); two nickel complexes with the ligands (*E*)-1-(phenyldiazenyl)naphthalen-2-ol (NOTNUH; Ferreira *et al.*, 2015) and (*E*)-1-(3-methylphenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol (TOAZNI; Alcock *et al.*, 1968); and one palladium complex

with the ligand [(*E*)-1-(2-methylphenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol (DURRIS; Lin *et al.*, 2010). The orientation of the phenyl/benzene ring with respect to the naphthalene ring system varies quite considerably. In the palladium complex (DURRIS) and the copper complex (NOTNOB), where the benzene ring has a methyl group in the *ortho* position, the benzene ring is inclined to the naphthalene ring system by 74.41 (4) and 83.87 (6)°, respectively. In the other four complexes, the corresponding dihedral angles are 19.12 and 32.72 (12)° for the copper complexes CBANAP and AFATIM, respectively, and 24.06 (15) and *ca* 35.56 ° for the nickel complexes NOTNUH and TOAZNI, respectively.

5. Synthesis and crystallization

The title compounds were synthesized by the following procedure: (*E*)-1-[(2,4,6-tribromophenyl)diazenyl]naphthalen-2-ol (2.0 mmol) and $M(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol; where $M = \text{Cu}$, Ni , Pd) was stirred at 298 K in a mixture of THF/MeOH (10/10 ml) for 24 h. The solvents were removed under vacuum and the residue was washed twice with hexane to give dark solids. The resulting solids were crystallized from CH_2Cl_2 to yield red block-like crystals for (I), black prismatic crystals for (II) and dark-red plate-like crystals for (III).

6. Refinement details

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 7. For all three compounds the C-bound H atoms were included in calculated positions and refined as riding: $\text{C}–\text{H} = 0.95$ Å for (I) and (II) and 0.93 Å for (III), with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. For the copper(II) complex (I), a region of disordered electron density was corrected for using the SQUEEZE routine in PLATON (Spek, 2015). The formula mass and unit-cell characteristics of the disordered solvent molecules were not taken into account during refinement. This complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$, with the Flack parameter = -0.006 (14).

Acknowledgements

The authors are grateful to the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the Algerian Directorate General for Scientific Research and Technological Development, and the University of Constantine for financial support.

References

- Alcock, N. W., Spencer, R. C., Prince, R. H. & Kennard, O. (1968). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2382–2388.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Casciarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
- Benaouida, M. A., Benosmane, A., Bouguerria, H., Bouaoud, S. E. & Merazig, H. (2013). *Acta Cryst.* **E69**, m405.
- Chen, G. J., Qiao, X., Qiao, P. Q., Xu, G. J., Xu, J. Y., Tian, J. L., Gu, W., Liu, X. & Yan, S. P. (2010). *J. Inorg. Biochem.* **105**, 119–126.
- Chetoui, S., Boudraa, I., Bouacida, S., Bouchoul, A. & Bouaoud, S. E. (2013c). *Acta Cryst.* **E69**, o1250.

Table 7
Experimental details.

	(I)	(II)	(III)
Crystal data			
Chemical formula	[Cu(C ₁₆ H ₈ Br ₃ N ₂ O) ₂]	[Ni(C ₁₆ H ₈ Br ₃ N ₂ O) ₂]	[Pd(C ₁₆ H ₈ Br ₃ N ₂ O) ₂]
<i>M_r</i>	1031.49	1026.66	1074.35
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> ₂ ₁	Monoclinic, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	Monoclinic, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
Temperature (K)	173	173	200
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	11.9423 (7), 12.1314 (10), 12.8974 (10)	11.0909 (6), 12.4571 (6), 12.5382 (7)	11.1896 (8), 12.4540 (8), 12.5511 (9)
β (°)	107.032 (4)	107.820 (2)	107.749 (5)
<i>V</i> (Å ³)	1786.6 (2)	1649.17 (15)	1665.8 (2)
<i>Z</i>	2	2	2
Radiation type	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Cu <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	7.36	7.89	13.23
Crystal size (mm)	0.20 × 0.15 × 0.06	0.30 × 0.22 × 0.06	0.12 × 0.09 × 0.03
Data collection			
Diffractionmeter	Nonius KappaCCD	Nonius KappaCCD	STOE <i>IPDS</i> 2T
Absorption correction	Multi-scan (<i>MULABS</i> ; Spek, 2009)	Multi-scan (<i>MULABS</i> ; Spek, 2009)	Multi-scan (<i>MULABS</i> ; Spek, 2009)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.311, 0.386	0.151, 0.317	0.360, 1.000
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	14985, 7819, 4785	11360, 3745, 2214	13003, 2895, 2371
<i>R_{int}</i> (sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.077 0.650	0.094 0.649	0.142 0.600
Refinement			
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.064, 0.140, 0.96	0.043, 0.096, 0.95	0.057, 0.170, 1.11
No. of reflections	7819	3745	2895
No. of parameters	388	205	206
No. of restraints	2	0	0
H-atom treatment	H-atom parameters constrained	H-atom parameters constrained	H-atom parameters constrained
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.59, -0.58	0.57, -0.66	0.88, -1.10
Absolute structure	Flack <i>x</i> determined using 1648 quotients [(<i>I</i> ⁺ - <i>I</i> ⁻)/(<i>I</i> ⁺ + <i>I</i> ⁻)] (Parsons <i>et al.</i> , 2013)	–	–
Absolute structure parameter	-0.006 (14)	–	–

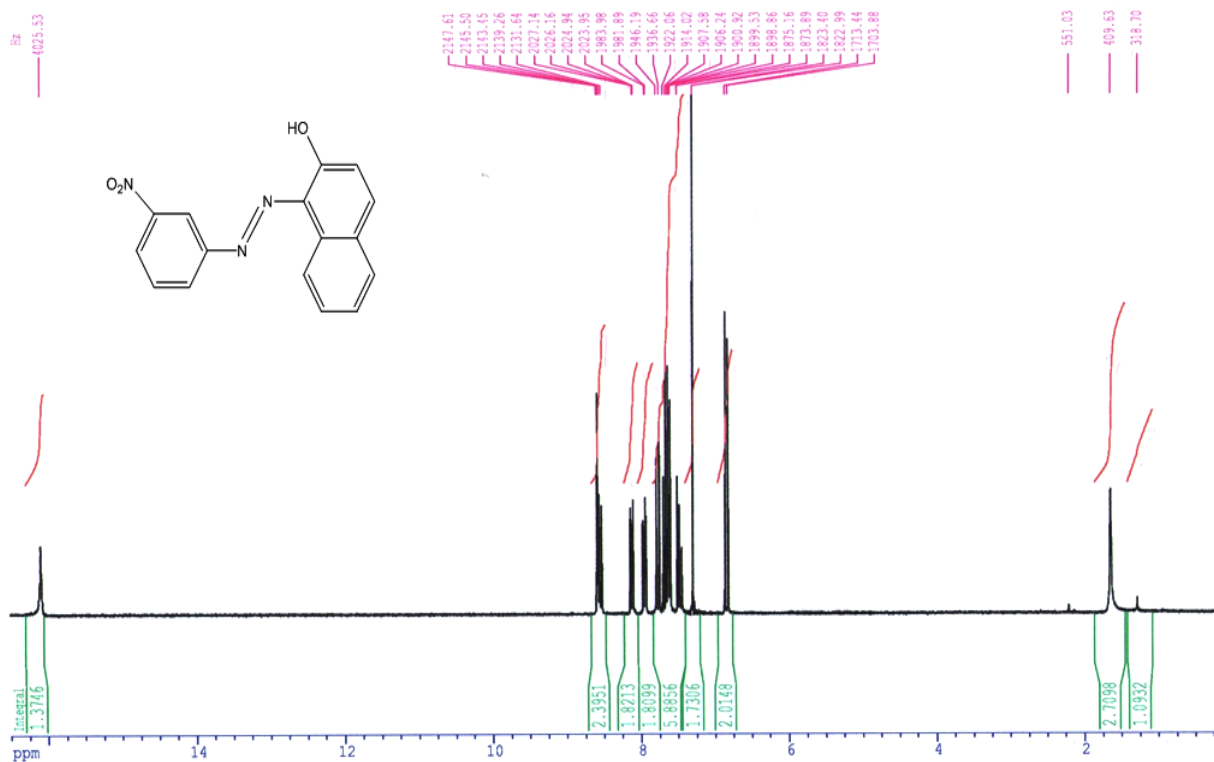
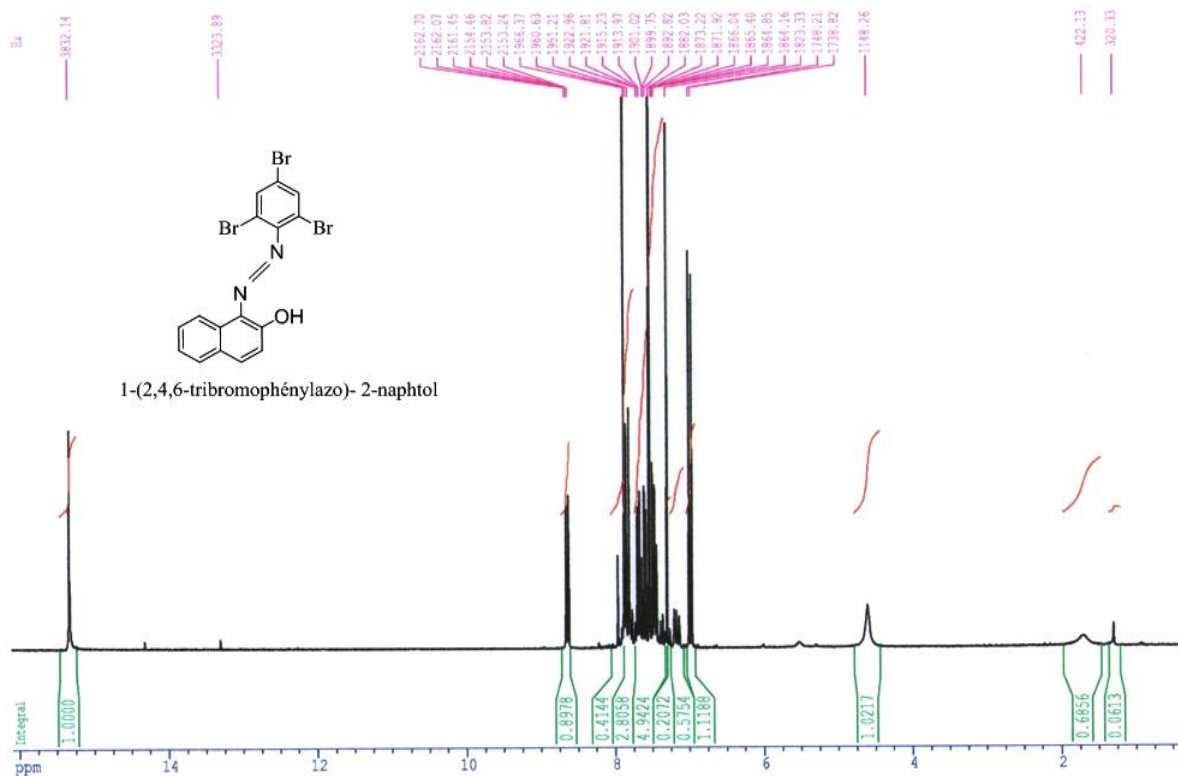
Computer programs: *COLLECT* (Nonius, 1998), *X-AREA* and *X-RED32* (Stoe & Cie, 2002), *DENZO* (Otwinowski & Minor, 1997), *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999), *SHELXS2014* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008) and *PLATON* (Spek, 2009).

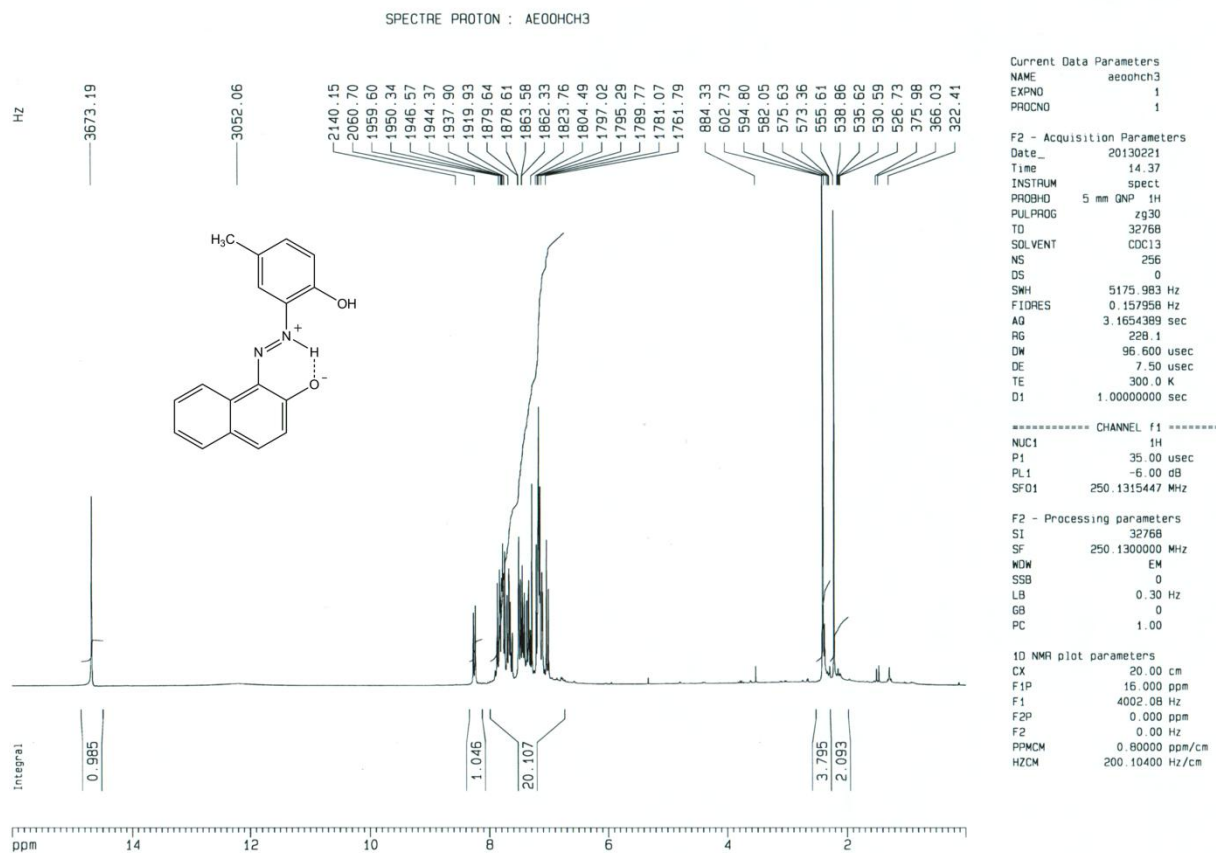
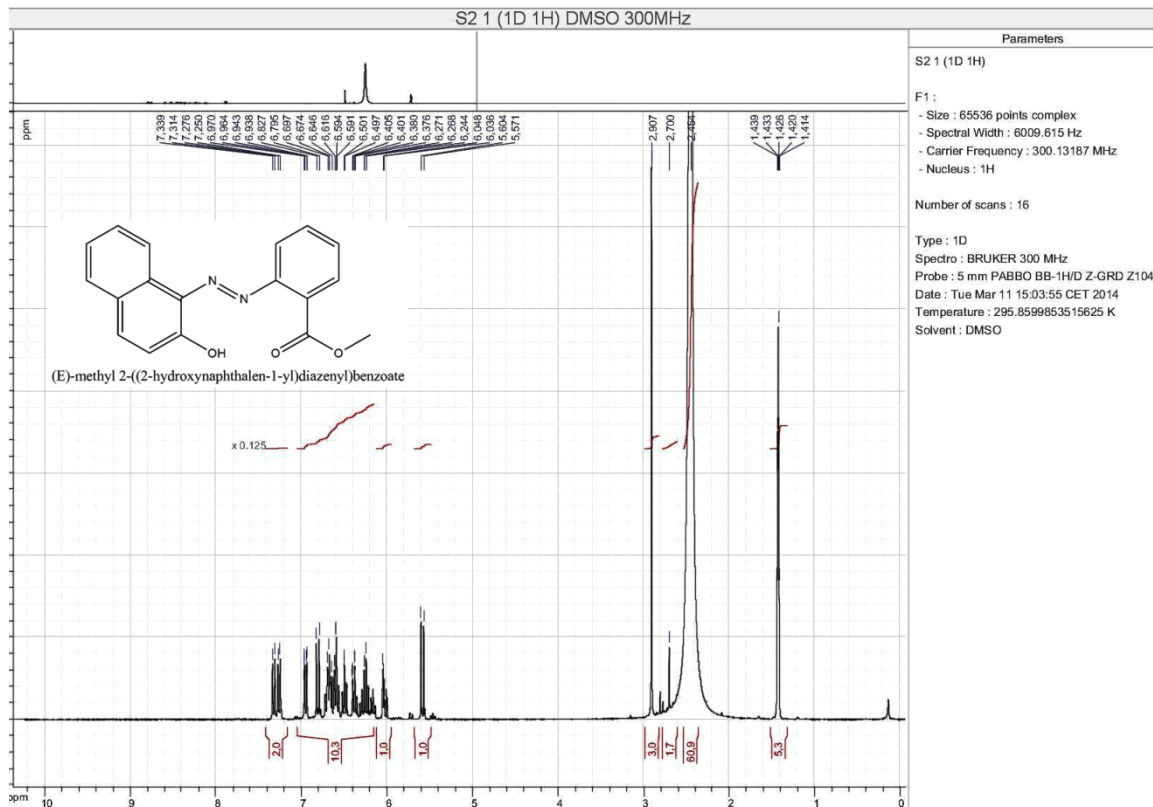
Chetioui, S., Boudraa, I., Bouacida, S., Bouchoul, A. & Bouaoud, S. E. (2013*d*). *Acta Cryst.* **E69**, o1322–o1323.
 Chetioui, S., Hamdouni, N., Bochet, C. G., Djukic, J.-P. & Bailly, C. (2015*a*). *Acta Cryst.* **E71**, m211–m212.
 Chetioui, S., Hamdouni, N., Rouag, D.-A., Bouaoud, S. E. & Merazig, H. (2015*b*). *Acta Cryst.* **E71**, m207–m208.
 Cvek, B., Milacic, V., Taraba, J. & Dou, Q. P. (2008). *J. Med. Chem.* **51**, 6256–6258.
 Ferreira, G. R., Marcial, B. L., Garcia, H. C., Faulstich, F. R. L., Dos Santos, H. F. & de Oliveira, L. F. C. (2015). *Supramol. Chem.* **27**, 13–20.
 Gallegos, C., Taberero, V., Mosquera, M. E. G., Cuenca, T. & Cano, J. (2015). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 5124–5132.
 Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
 Jarvis, J. A. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 961–964.
 Lin, M.-L., Tsai, C.-Y., Li, C.-Y., Huang, B.-H. & Ko, B.-T. (2010). *Acta Cryst.* **E66**, m1022.
 Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466–470.

Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
 Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
 Parsons, S., Flack, H. D. & Wagner, T. (2013). *Acta Cryst.* **B69**, 249–259.
 Reed, J. E., Arnal, A. A., Neidle, S. & Vilar, R. (2006). *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5992–5993.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
 Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
 Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
 Spek, A. L. (2015). *Acta Cryst.* **C71**, 9–18.
 Stoe & Cie (2002). *X-AREA*, *X-RED32* and *X-SHAPE*. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
 Thomas, A. M., Nethaji, M. & Chakravarty, A. R. J. (2004). *J. Inorg. Biochem.* **98**, 1087–1094.
 Yang, L., Powell, D. R. & Houser, R. P. (2007). *Dalton Trans.* pp. 955–964.

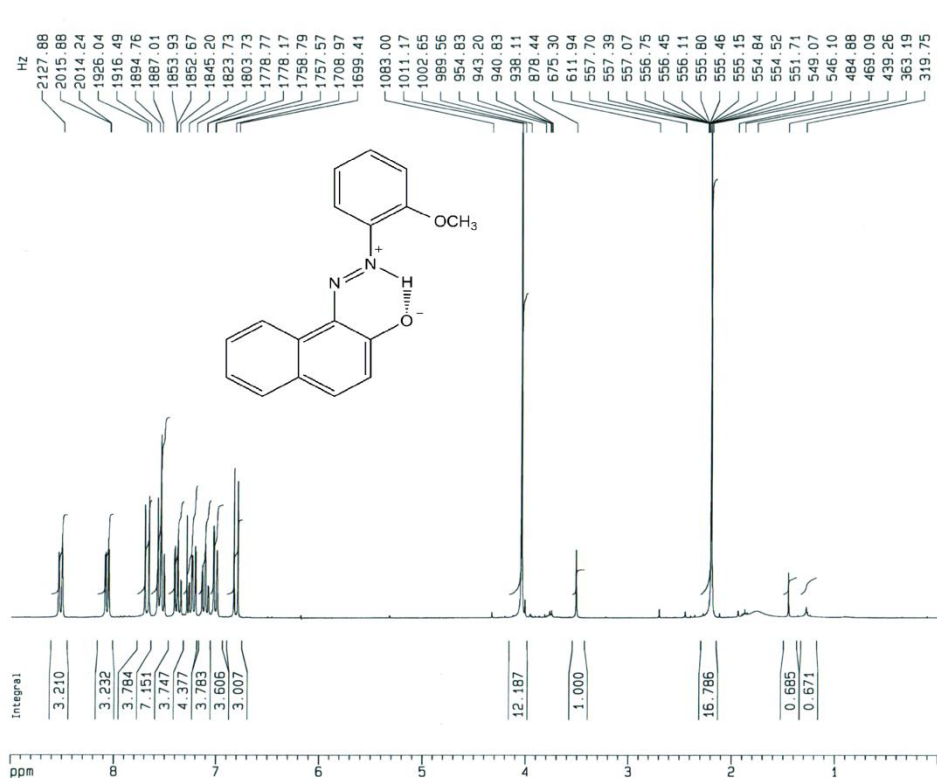
Annexes I

Spectres RMN ¹H des composés azoïques synthétisés :





Spectre Proton : BSNA2A



Current Data Parameters
 NAME bsna2a
 EXPNO 1
 PROCNO 1

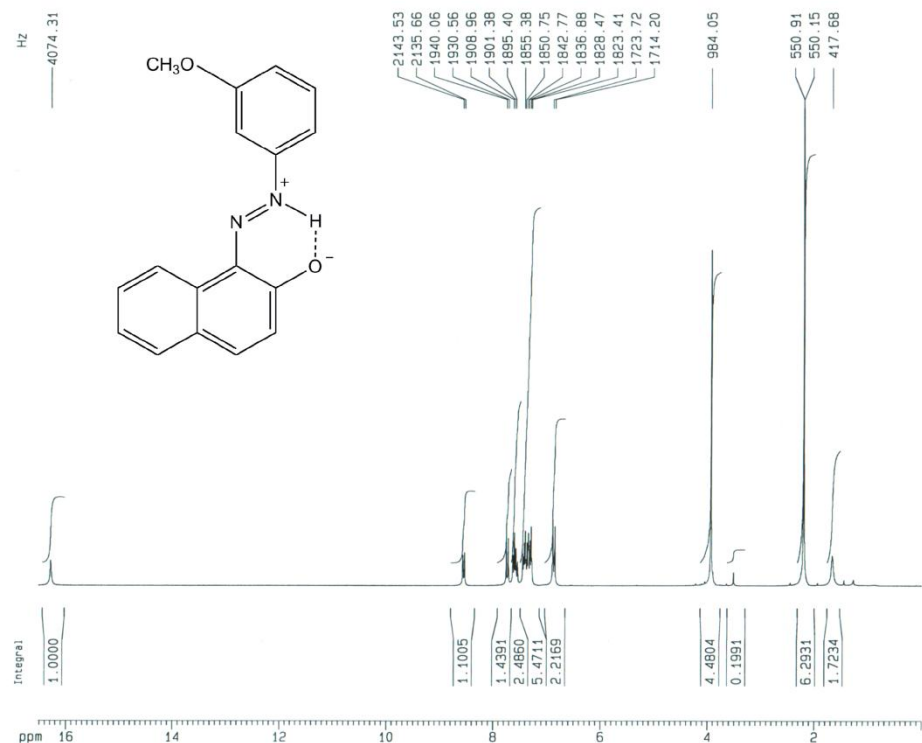
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130415
 Time 13.24
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TO 32768
 SOLVENT CDC13
 NS 65
 DS 0
 SWH 5175.983 Hz
 FIDRES 0.157958 Hz
 AQ 3.1654369 sec
 RG 161.3
 DW 96.600 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 1H
 P1 35.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 9.000 ppm
 F1 2251.17 Hz
 F2P 0.000 ppm
 F2 0.00 Hz
 PPMCM 0.45000 ppm/cm
 HZCM 112.55850 Hz/cm

Spectre Proton : SBSCHM-a



Current Data Parameters
 NAME sbschm-a
 EXPNO 1
 PROCNO 1

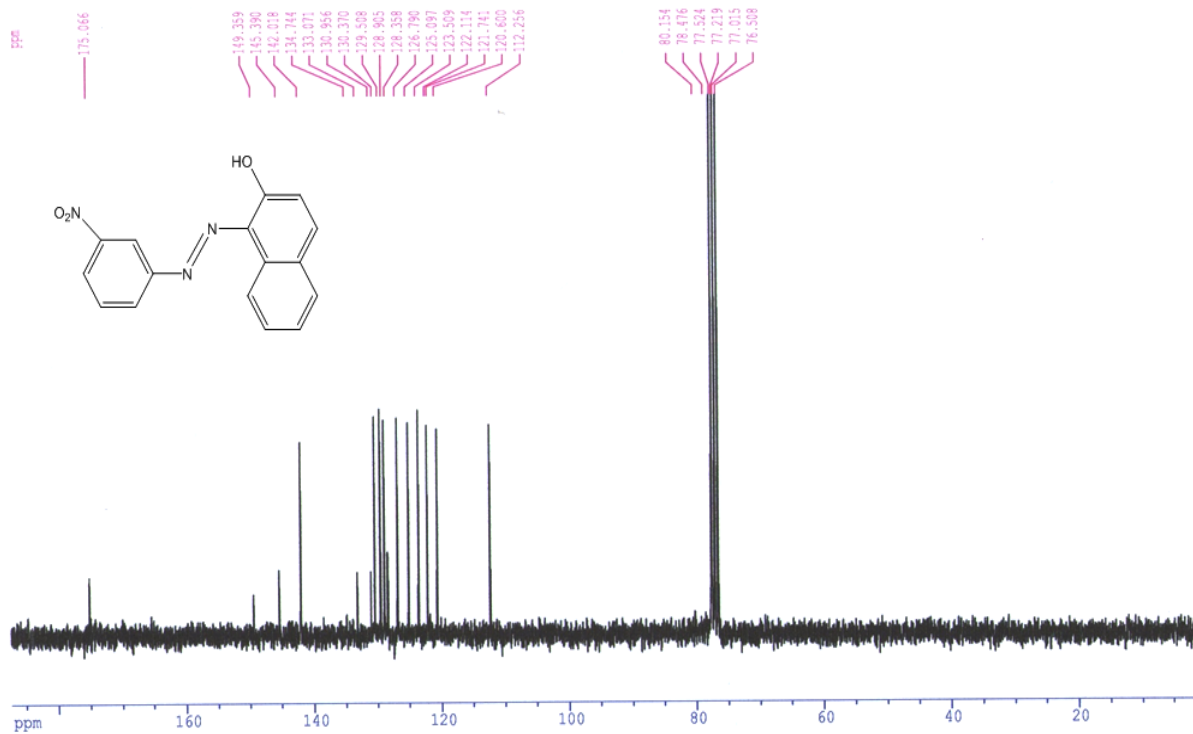
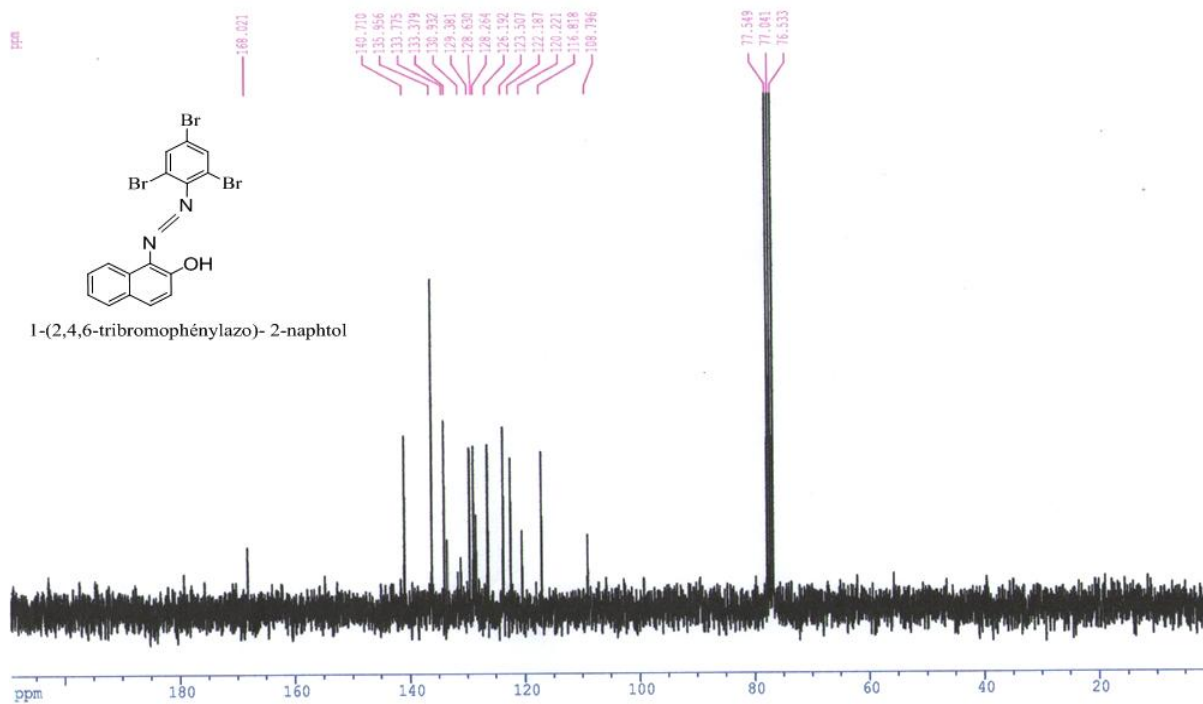
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130415
 Time 11.44
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TO 32768
 SOLVENT CDC13
 NS 129
 DS 0
 SWH 5175.983 Hz
 FIDRES 0.157958 Hz
 AQ 3.1654369 sec
 RG 322.5
 DW 96.600 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 1H
 P1 35.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 250.1315447 MHz

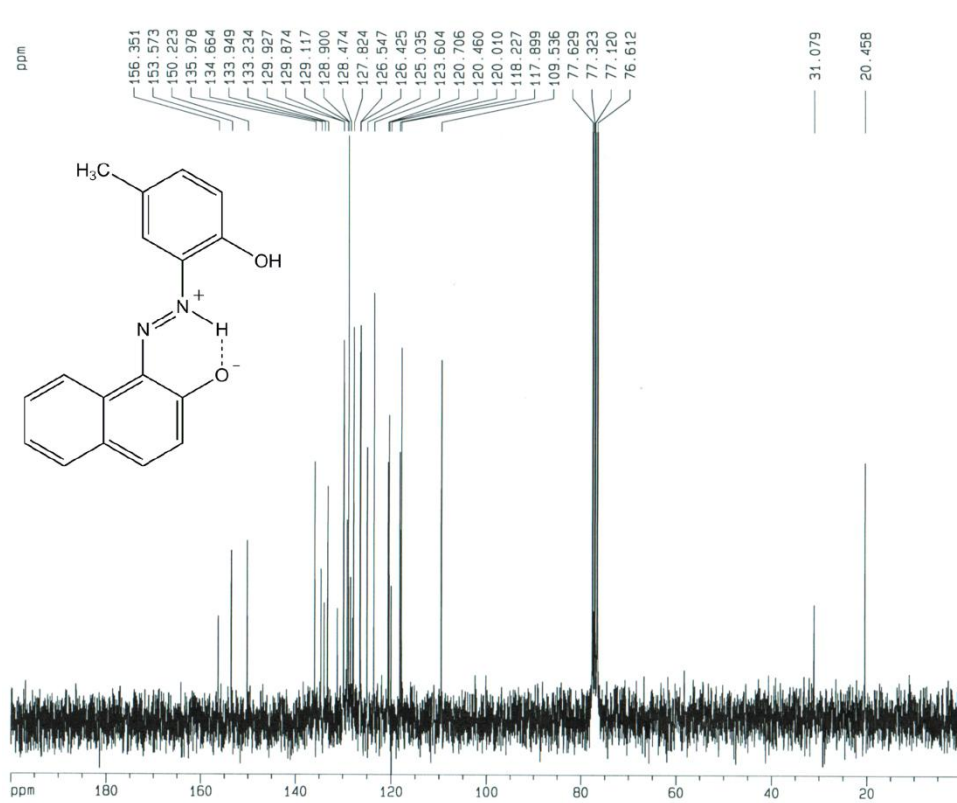
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 17.000 ppm
 F1 4252.21 Hz
 F2P 0.000 ppm
 F2 0.00 Hz
 PPMCM 0.85000 ppm/cm
 HZCM 212.61050 Hz/cm

Spectres RMN ¹³C des composés azoïques synthétisés :



SPECTRE PROTON : AE00HCH3



Current Data Parameters
 NAME ae00hch3
 EXPNO 2
 PROCNO 1

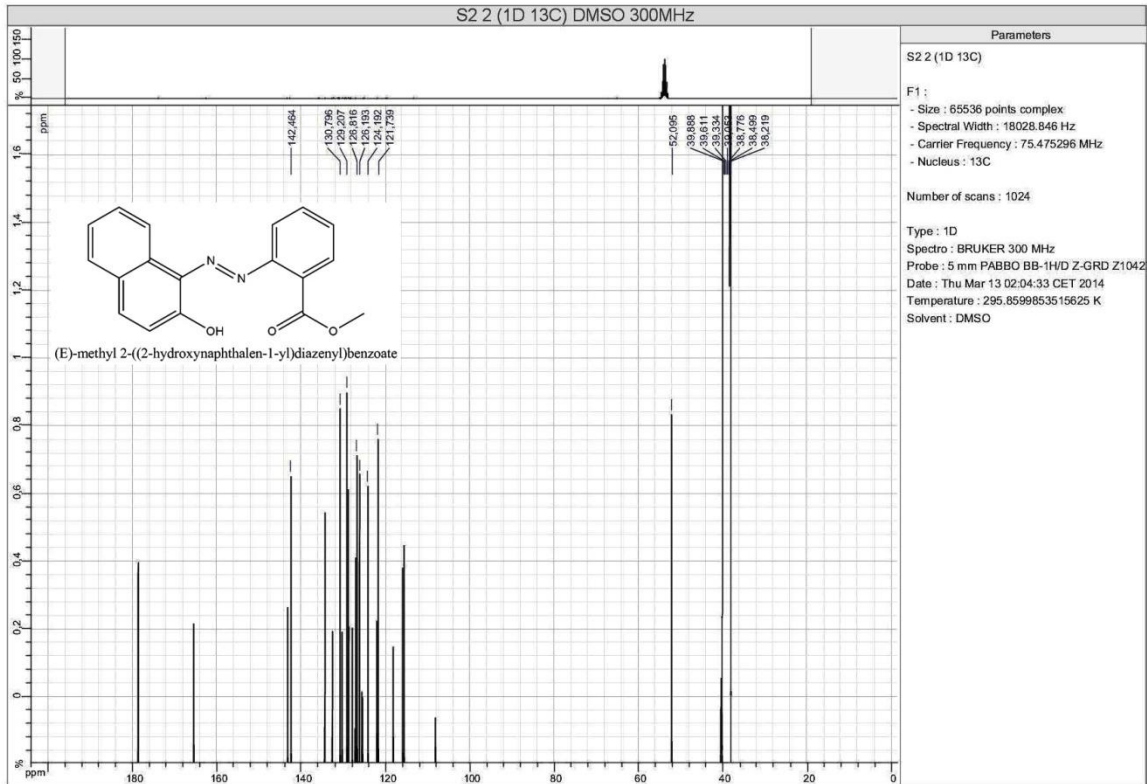
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130221
 Time 15:23
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 539
 DS 4
 SWH 15723.271 Hz
 FIDRES 0.239916 Hz
 AQ 2.0840946 sec
 RG 4096
 DM 31.800 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 d12 0.00002000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 7.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 62.9021320 MHz

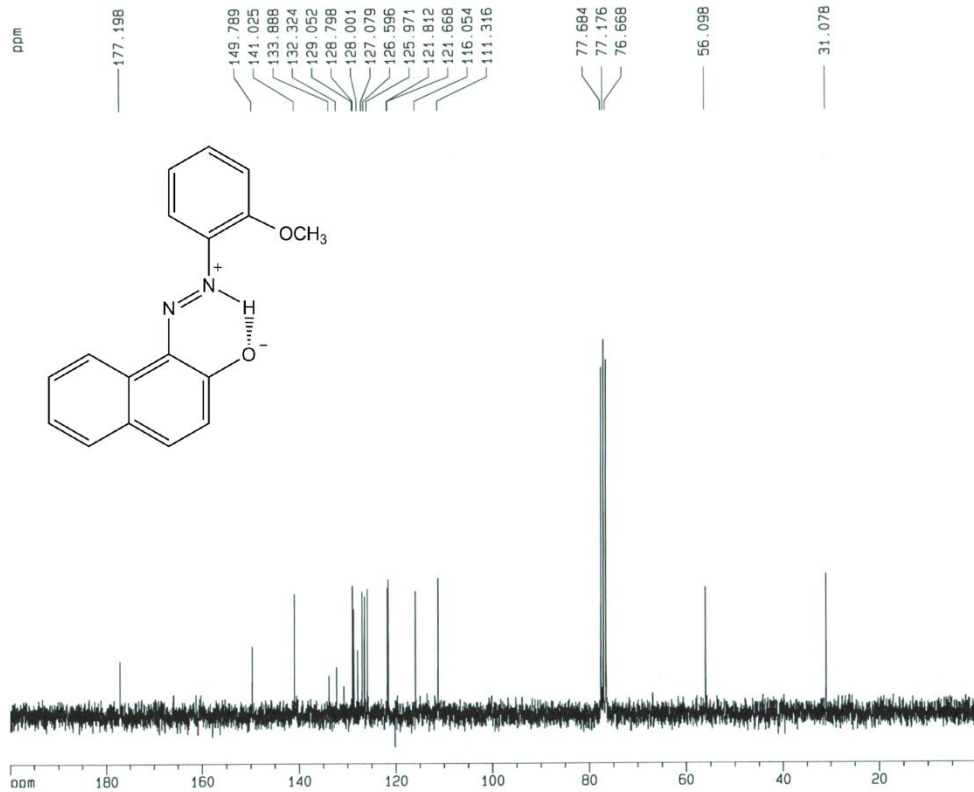
***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 100.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 16.00 dB
 PL13 16.00 dB
 SF02 250.1310005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 62.8952355 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 200.000 ppm
 F1 12579.05 Hz
 F2P 0.000 ppm
 F2 0.00 Hz
 PPMCM 10.00000 ppm/cm
 HZCM 628.95233 Hz/cm



Spectre Proton : BSNA2A



Current Data Parameters
 NAME bsna2a
 EXPNO 2
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130415
 Time 13.35
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 129
 DS 4
 SWH 15723.271 Hz
 FIDRES 0.239918 Hz
 AQ 2.0840948 sec
 RG 8192
 DW 31.800 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 d12 0.0000200 sec

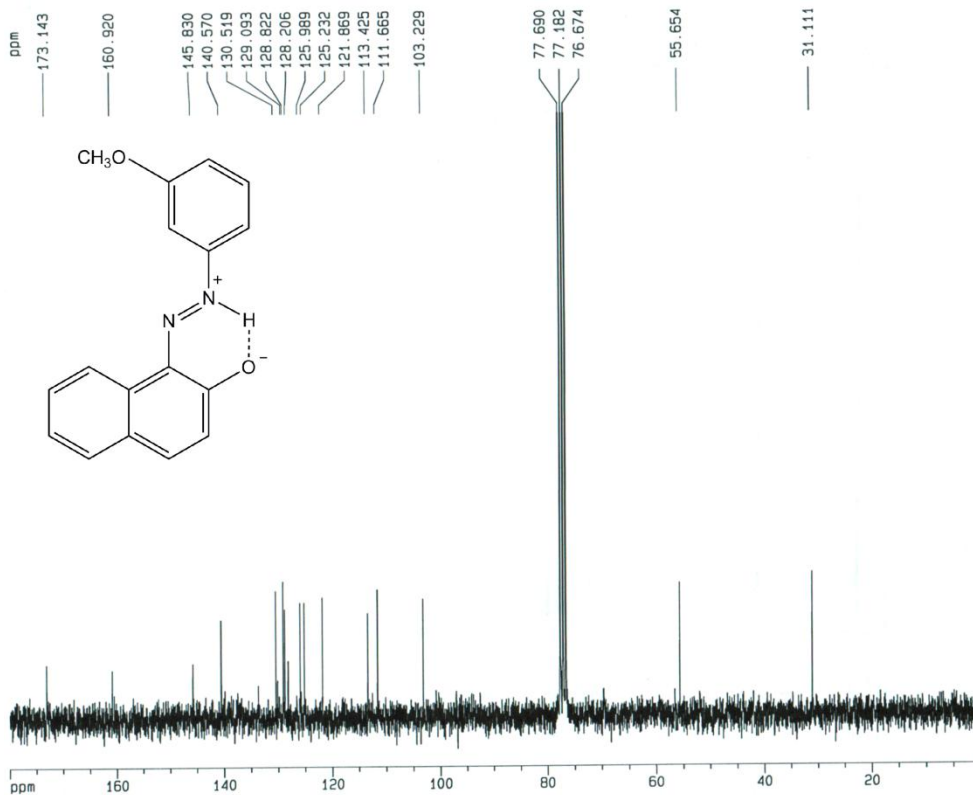
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 7.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 62.9021320 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 100.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 16.00 dB
 PL13 16.00 dB
 SF02 250.1310005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 62.8952320 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 200.000 ppm
 F1 12579.05 Hz
 F2P 0.000 ppm
 F2 0.00 Hz
 PPMCM 10.00000 ppm/cm
 HZCM 628.95227 Hz/cm

Spectre Carbone : SBSCHM-a



Current Data Parameters
 NAME sbschm-a
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20130415
 Time 12.05
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 263
 DS 4
 SWH 15723.271 Hz
 FIDRES 0.239918 Hz
 AQ 2.0840948 sec
 RG 8192
 DW 31.800 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 d11 0.0300000 sec
 d12 0.0000200 sec

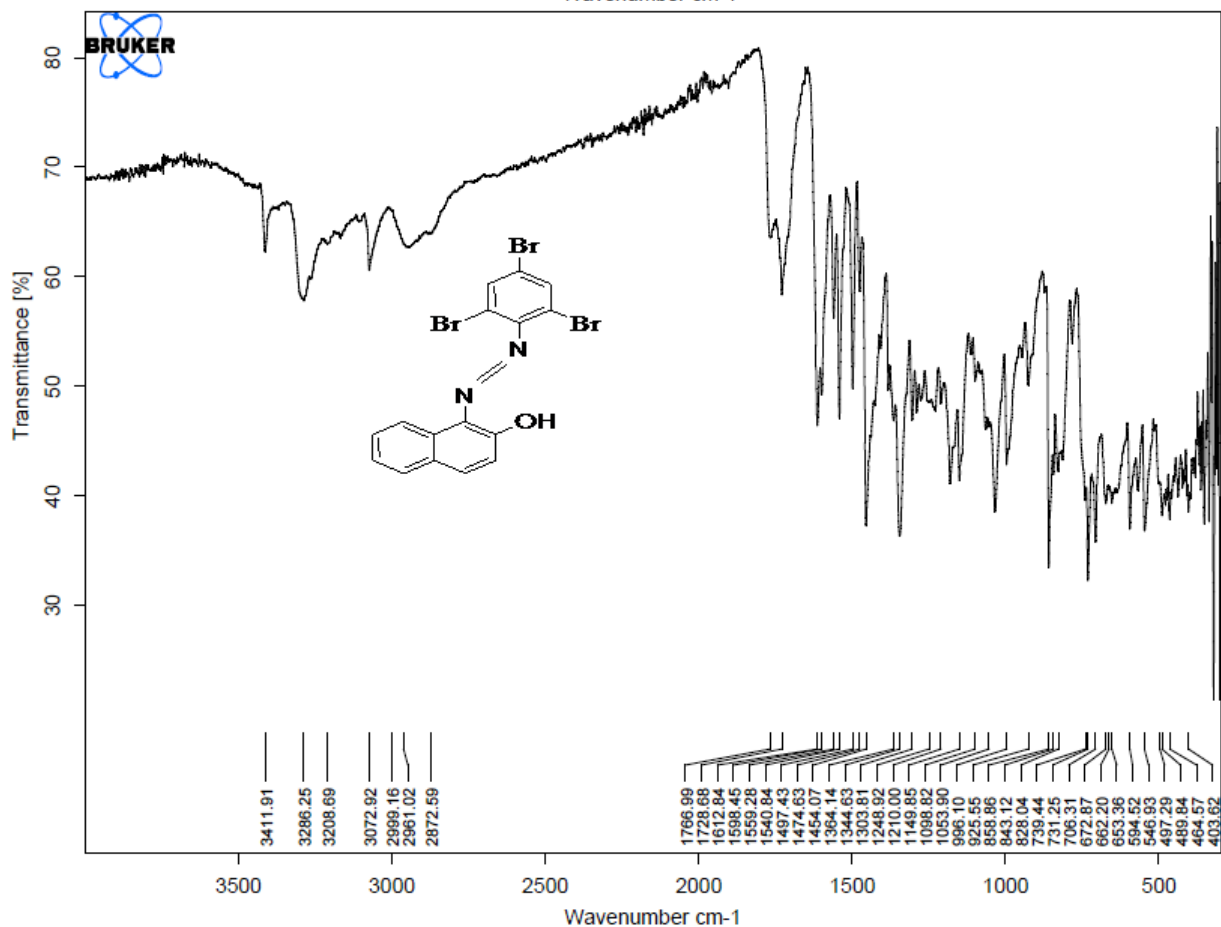
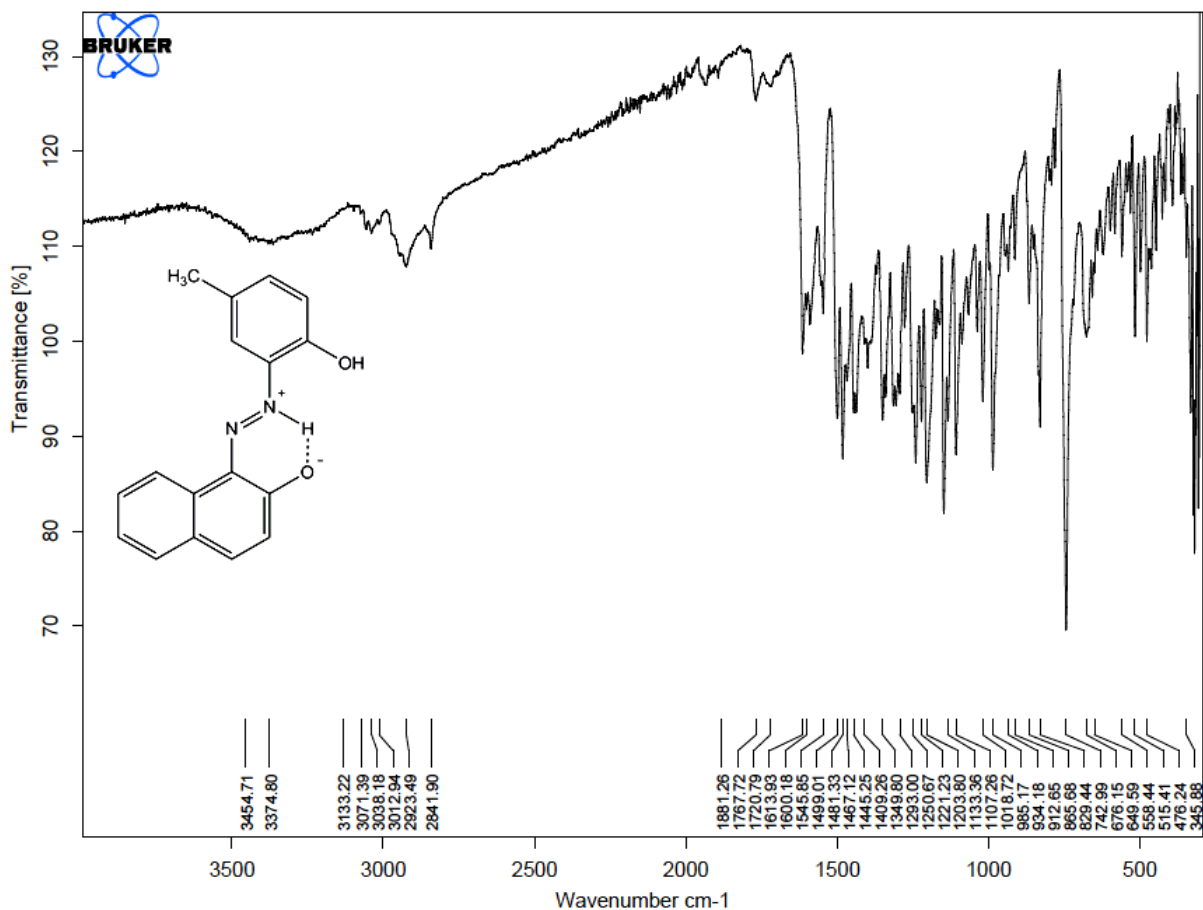
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 7.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 62.9021320 MHz

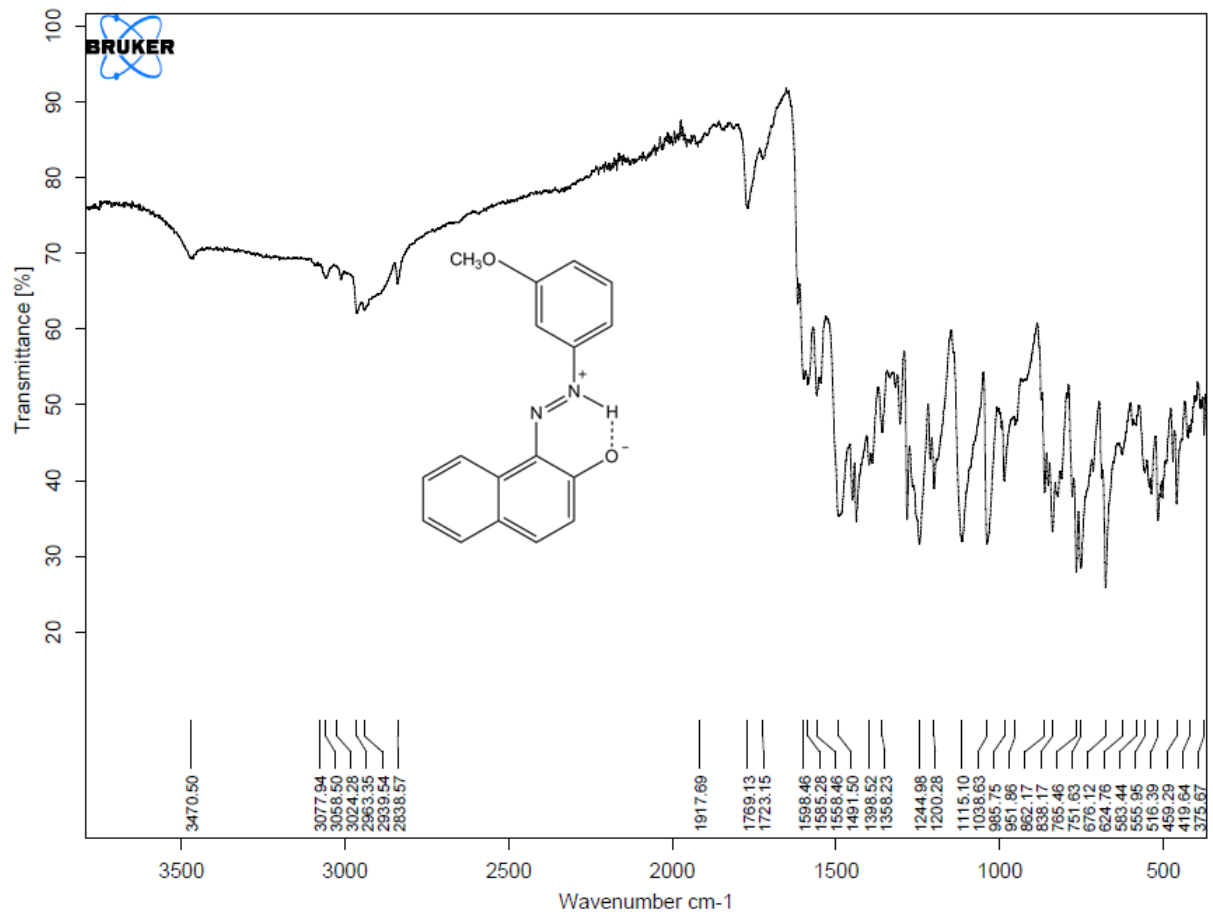
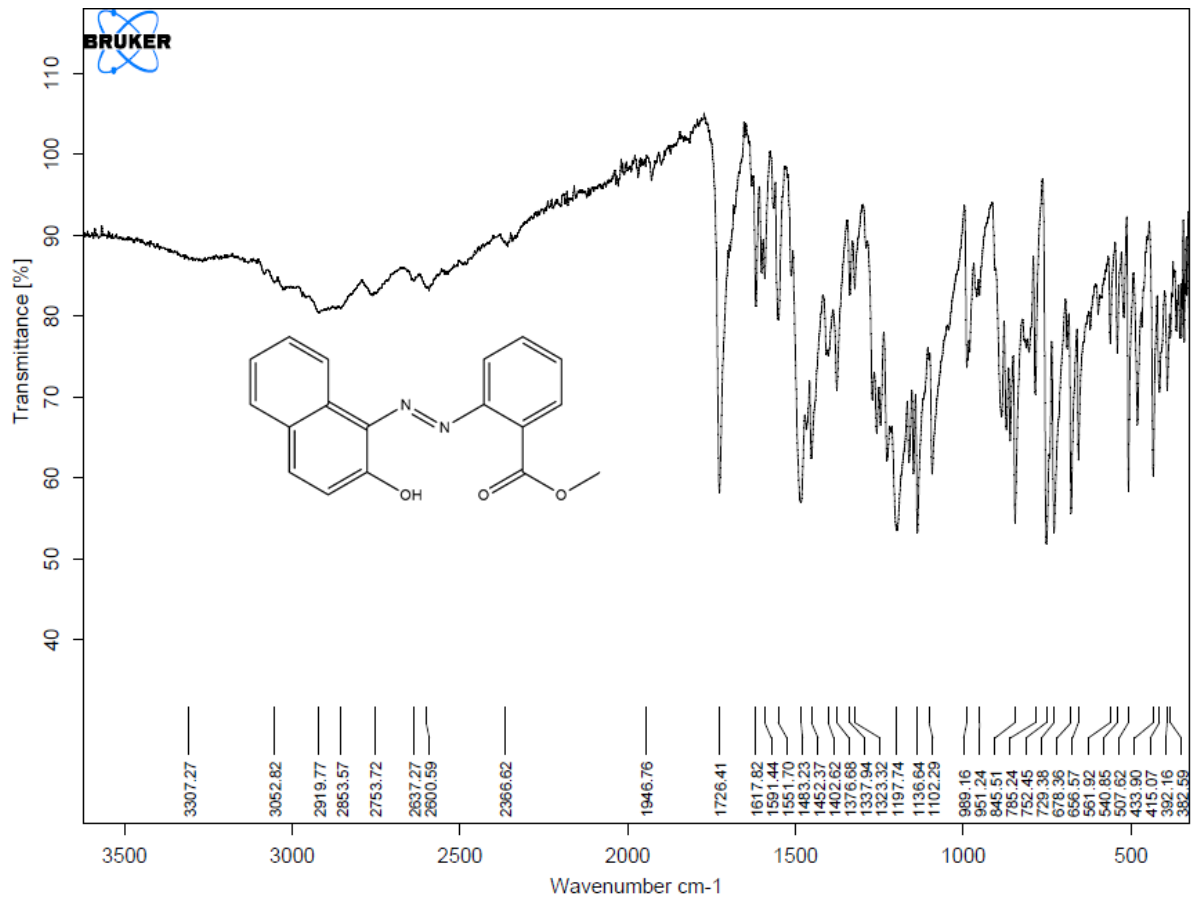
===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 100.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 16.00 dB
 PL13 16.00 dB
 SF02 250.1310005 MHz

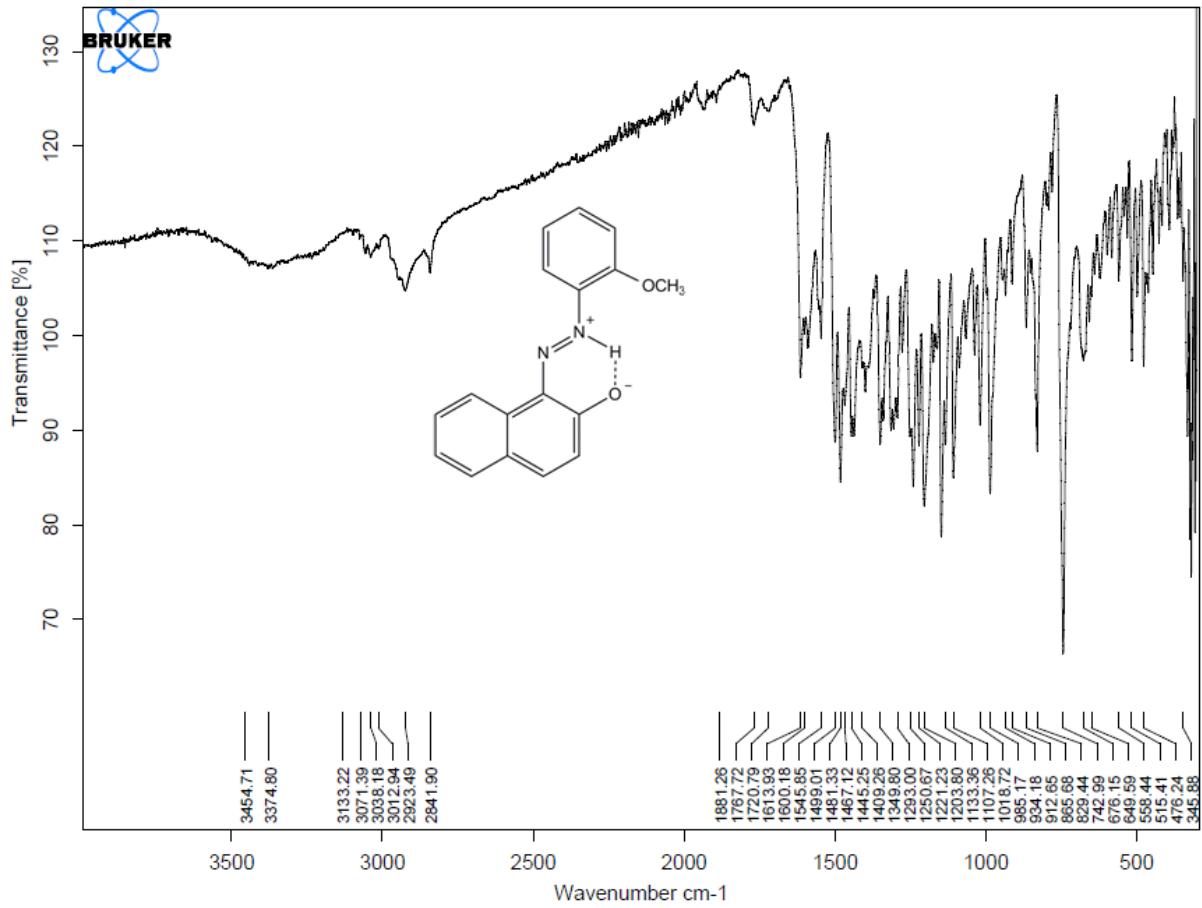
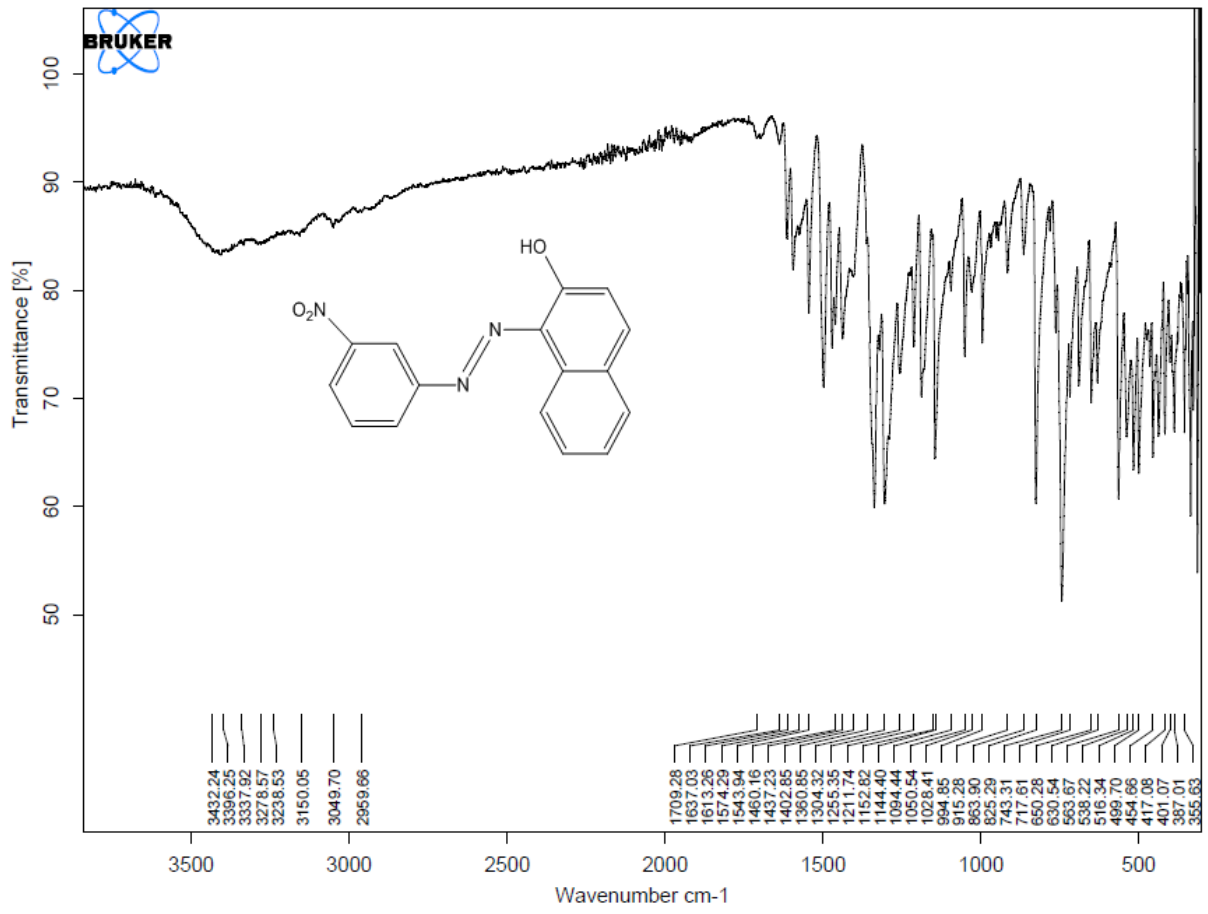
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 62.8952306 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 180.000 ppm
 F1 11321.14 Hz
 F2P 0.000 ppm
 F2 0.00 Hz
 PPMCM 9.00000 ppm/cm
 HZCM 566.05701 Hz/cm

Spectres IR des composés azoïques synthétisés :







(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-ol.Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Br1	-0.12633 (11)	-0.15833 (2)	0.00161 (2)	0.0379 (1)
Br2	0.51026 (12)	0.09227 (3)	0.12476 (2)	0.0481 (2)
Br3	0.12463 (15)	0.17248 (3)	-0.08940 (2)	0.0557 (2)
O1	-0.4121 (9)	0.02557 (17)	-0.18018 (11)	0.0512 (10)
N1	-0.0964 (9)	-0.01183 (18)	-0.09266 (12)	0.0352 (10)
N2	-0.0368 (8)	-0.08820 (18)	-0.10973 (11)	0.0317 (10)
C1	0.0433 (10)	0.0081 (2)	-0.04134 (14)	0.0304 (11)
C2	0.0607 (9)	-0.0479 (2)	0.00323 (14)	0.0304 (11)
C3	0.2004 (11)	-0.0226 (2)	0.05163 (14)	0.0333 (12)
C4	0.3199 (11)	0.0592 (2)	0.05766 (15)	0.0342 (11)
C5	0.2983 (11)	0.1171 (2)	0.01563 (15)	0.0373 (14)
C6	0.1572 (11)	0.0906 (2)	-0.03316 (14)	0.0337 (11)
C7	-0.1725 (10)	-0.1097 (2)	-0.15902 (14)	0.0307 (11)
C8	-0.3485 (12)	-0.0537 (3)	-0.19353 (15)	0.0387 (14)
C9	-0.4639 (11)	-0.0836 (3)	-0.24475 (15)	0.0432 (15)
C10	-0.4111 (11)	-0.1653 (3)	-0.25976 (14)	0.0437 (15)
C11	-0.2321 (11)	-0.2247 (3)	-0.22725 (14)	0.0355 (11)
C12	-0.1079 (10)	-0.1969 (2)	-0.17622 (14)	0.0299 (11)
C13	0.0637 (11)	-0.2558 (2)	-0.14376 (15)	0.0360 (14)
C14	0.1125 (12)	-0.3377 (2)	-0.16128 (16)	0.0443 (14)
C15	-0.0059 (13)	-0.3643 (3)	-0.21170 (17)	0.0487 (16)
C16	-0.1756 (13)	-0.3094 (3)	-0.24383 (16)	0.0470 (16)
H1	-0.33456	0.03546	-0.14993	0.0768*
H3	0.21435	-0.06078	0.08045	0.0402*
H5	0.37633	0.17259	0.01985	0.0449*
H9	-0.57652	-0.04673	-0.26807	0.0520*
H10	-0.49596	-0.18353	-0.29301	0.0524*
H13	0.14544	-0.23913	-0.10996	0.0432*
H14	0.22647	-0.37609	-0.13916	0.0531*
H15	0.03174	-0.41991	-0.22331	0.0588*
H16	-0.25621	-0.32774	-0.27734	0.0563*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0.0446 (2)	0.0286 (2)	0.0405 (2)	-0.0047 (2)	0.0045 (2)	0.0003 (2)
Br2	0.0505 (3)	0.0582 (3)	0.0356 (2)	-0.0074 (2)	-0.0023 (2)	-0.0136 (2)
Br3	0.0867 (4)	0.0324 (2)	0.0481 (2)	-0.0006 (3)	0.0002 (3)	0.0081 (2)
O1	0.072 (2)	0.0408 (16)	0.0409 (16)	0.0086 (18)	-0.0086 (17)	0.0069 (13)

N1	0.045 (2)	0.0281 (16)	0.0324 (16)	-0.0006 (16)	0.0006 (17)	-0.0034 (13)
N2	0.035 (2)	0.0328 (16)	0.0273 (14)	-0.0046 (16)	0.0039 (14)	-0.0007 (13)
C1	0.031 (2)	0.0277 (18)	0.0324 (19)	0.0023 (18)	0.0052 (18)	-0.0024 (15)
C2	0.031 (2)	0.0263 (17)	0.0339 (18)	0.0023 (16)	0.0058 (19)	-0.0031 (16)
C3	0.036 (2)	0.033 (2)	0.031 (2)	0.0011 (19)	0.0048 (18)	0.0007 (16)
C4	0.031 (2)	0.041 (2)	0.0306 (19)	0.000 (2)	0.0028 (19)	-0.0106 (17)
C5	0.047 (3)	0.028 (2)	0.037 (2)	-0.0053 (19)	0.0080 (19)	-0.0072 (16)
C6	0.042 (2)	0.0272 (18)	0.0318 (19)	0.001 (2)	0.0068 (19)	0.0040 (16)
C7	0.033 (2)	0.035 (2)	0.0241 (18)	-0.0030 (19)	0.0019 (17)	0.0007 (16)
C8	0.045 (3)	0.036 (2)	0.035 (2)	-0.002 (2)	0.001 (2)	0.0053 (17)
C9	0.044 (3)	0.056 (3)	0.0297 (19)	-0.002 (2)	-0.005 (2)	0.0108 (19)
C10	0.048 (3)	0.059 (3)	0.0240 (18)	-0.013 (3)	0.0018 (18)	-0.0022 (19)
C11	0.037 (2)	0.045 (2)	0.0245 (19)	-0.011 (2)	0.0032 (18)	-0.0023 (18)
C12	0.028 (2)	0.0331 (19)	0.0286 (18)	-0.0085 (19)	0.0068 (17)	-0.0003 (15)
C13	0.040 (3)	0.038 (2)	0.0301 (19)	-0.002 (2)	0.0008 (18)	-0.0044 (16)
C14	0.052 (3)	0.036 (2)	0.045 (2)	0.005 (2)	0.006 (2)	-0.0030 (19)
C15	0.048 (3)	0.041 (2)	0.057 (3)	-0.004 (2)	0.013 (3)	-0.015 (2)
C16	0.054 (3)	0.053 (3)	0.034 (2)	-0.014 (2)	0.006 (2)	-0.016 (2)

Geometric parameters (Å, °)

Br1—C2	1.887 (3)	C9—C10	1.350 (7)
Br2—C4	1.889 (4)	C10—C11	1.420 (6)
Br3—C6	1.892 (3)	C11—C16	1.408 (7)
O1—C8	1.311 (5)	C11—C12	1.418 (5)
O1—H1	0.8200	C12—C13	1.400 (5)
N1—N2	1.292 (4)	C13—C14	1.369 (5)
N1—C1	1.414 (5)	C14—C15	1.390 (6)
N2—C7	1.369 (5)	C15—C16	1.351 (7)
C1—C2	1.406 (5)	C3—H3	0.9300
C1—C6	1.387 (5)	C5—H5	0.9300
C2—C3	1.373 (5)	C9—H9	0.9300
C3—C4	1.377 (5)	C10—H10	0.9300
C4—C5	1.378 (5)	C13—H13	0.9300
C5—C6	1.389 (5)	C14—H14	0.9300
C7—C8	1.409 (6)	C15—H15	0.9300
C7—C12	1.455 (5)	C16—H16	0.9300
C8—C9	1.420 (6)		
Br1...N1	3.266 (3)	C9...C7 ⁱ	3.550 (6)
Br1...N2	2.971 (3)	C9...C12 ⁱ	3.550 (6)
Br1...C2 ⁱ	3.678 (4)	C9...Br2 ^x	3.686 (4)

Br1...C3 ⁱ	3.642 (4)	C10...C11 ⁱ	3.499 (6)
Br1...Br1 ⁱⁱ	3.5016 (11)	C10...C12 ⁱ	3.492 (6)
Br1...Br1 ⁱⁱⁱ	3.5016 (11)	C10...Br2 ^x	3.454 (4)
Br2...Br3 ^{iv}	3.8192 (13)	C11...C14 ⁱ	3.551 (6)
Br2...C10 ^v	3.454 (4)	C11...C10 ^{vi}	3.499 (6)
Br2...C4 ^{vi}	3.664 (4)	C11...C13 ⁱ	3.514 (6)
Br2...C9 ^v	3.686 (4)	C12...C13 ⁱ	3.524 (6)
Br3...Br2 ^{vii}	3.8192 (13)	C12...C9 ^{vi}	3.550 (6)
Br3...N1	3.024 (3)	C12...C10 ^{vi}	3.492 (6)
Br1...H13	3.2100	C13...C11 ^{vi}	3.514 (6)
Br1...H13 ⁱⁱ	3.2400	C13...C12 ^{vi}	3.524 (6)
Br2...H10 ^v	3.1500	C14...C16 ^{vi}	3.519 (7)
Br2...H10 ^{viii}	3.2200	C14...C11 ^{vi}	3.551 (6)
Br2...H9 ^{viii}	3.2300	C15...C16 ^{vi}	3.513 (7)
Br3...H1	3.1900	C16...C14 ⁱ	3.519 (7)
Br3...H5 ^{vii}	3.1300	C16...C15 ⁱ	3.513 (7)
O1...N1	2.561 (4)	C1...H1	3.1000
O1...N2	2.903 (4)	C14...H3 ⁱⁱ	3.0000
O1...H16 ^{ix}	2.8500	H1...Br3	3.1900
N1...Br1	3.266 (3)	H1...N1	1.8500
N1...Br3	3.024 (3)	H1...N2	2.4800
N1...O1	2.561 (4)	H1...C1	3.1000
N2...Br1	2.971 (3)	H3...C14 ⁱⁱⁱ	3.0000
N2...O1	2.903 (4)	H5...Br3 ^{iv}	3.1300
N1...H1	1.8500	H9...Br2 ^{xi}	3.2300
N2...H1	2.4800	H10...H16	2.4900
N2...H13	2.4800	H10...Br2 ^{xi}	3.2200
C2...Br1 ^{vi}	3.678 (4)	H10...Br2 ^x	3.1500
C3...Br1 ^{vi}	3.642 (4)	H13...Br1	3.2100
C4...Br2 ⁱ	3.664 (4)	H13...N2	2.4800
C7...C8 ^{vi}	3.508 (6)	H13...Br1 ⁱⁱⁱ	3.2400
C7...C9 ^{vi}	3.550 (6)	H16...H10	2.4900
C8...C7 ⁱ	3.508 (6)	H16...O1 ^{xii}	2.8500
C8—O1—H1	109.00	C12—C11—C16	119.4 (4)
N2—N1—C1	115.0 (3)	C10—C11—C12	118.2 (4)
N1—N2—C7	116.3 (3)	C7—C12—C13	122.8 (3)
N1—C1—C2	125.2 (3)	C11—C12—C13	118.2 (3)
C2—C1—C6	117.0 (3)	C7—C12—C11	119.0 (3)

N1—C1—C6	117.7 (3)	C12—C13—C14	120.7 (3)
Br1—C2—C3	116.4 (2)	C13—C14—C15	120.9 (4)
C1—C2—C3	121.0 (3)	C14—C15—C16	120.0 (4)
Br1—C2—C1	122.5 (3)	C11—C16—C15	120.9 (4)
C2—C3—C4	120.2 (3)	C2—C3—H3	120.00
Br2—C4—C5	119.9 (3)	C4—C3—H3	120.00
C3—C4—C5	120.8 (3)	C4—C5—H5	121.00
Br2—C4—C3	119.3 (3)	C6—C5—H5	121.00
C4—C5—C6	118.4 (3)	C8—C9—H9	120.00
Br3—C6—C5	117.1 (2)	C10—C9—H9	120.00
C1—C6—C5	122.5 (3)	C9—C10—H10	118.00
Br3—C6—C1	120.4 (3)	C11—C10—H10	118.00
N2—C7—C12	114.8 (3)	C12—C13—H13	120.00
C8—C7—C12	120.0 (3)	C14—C13—H13	120.00
N2—C7—C8	125.2 (3)	C13—C14—H14	120.00
O1—C8—C9	118.2 (4)	C15—C14—H14	120.00
C7—C8—C9	119.3 (4)	C14—C15—H15	120.00
O1—C8—C7	122.5 (3)	C16—C15—H15	120.00
C8—C9—C10	120.3 (4)	C11—C16—H16	120.00
C9—C10—C11	123.2 (4)	C15—C16—H16	120.00
C10—C11—C16	122.5 (4)		
C1—N1—N2—C7	179.2 (3)	C12—C7—C8—O1	-179.7 (4)
N2—N1—C1—C2	-38.6 (5)	C12—C7—C8—C9	0.6 (6)
N2—N1—C1—C6	144.9 (4)	N2—C7—C12—C11	-178.7 (3)
N1—N2—C7—C8	4.8 (6)	N2—C7—C12—C13	3.3 (6)
N1—N2—C7—C12	-178.4 (3)	C8—C7—C12—C11	-1.6 (6)
N1—C1—C2—Br1	-3.5 (5)	C8—C7—C12—C13	-179.6 (4)
N1—C1—C2—C3	-179.8 (4)	O1—C8—C9—C10	-178.5 (4)
C6—C1—C2—Br1	173.1 (3)	C7—C8—C9—C10	1.3 (7)
C6—C1—C2—C3	-3.2 (6)	C8—C9—C10—C11	-2.1 (7)
N1—C1—C6—Br3	-0.1 (5)	C9—C10—C11—C12	1.0 (6)
N1—C1—C6—C5	179.9 (4)	C9—C10—C11—C16	-179.2 (4)
C2—C1—C6—Br3	-176.9 (3)	C10—C11—C12—C7	0.9 (6)
C2—C1—C6—C5	3.1 (6)	C10—C11—C12—C13	179.0 (4)
Br1—C2—C3—C4	-175.1 (3)	C16—C11—C12—C7	-179.0 (4)
C1—C2—C3—C4	1.4 (6)	C16—C11—C12—C13	-0.9 (6)
C2—C3—C4—Br2	179.9 (3)	C10—C11—C16—C15	-179.6 (4)

C2—C3—C4—C5	0.7 (6)	C12—C11—C16—C15	0.2 (7)
Br2—C4—C5—C6	179.9 (3)	C7—C12—C13—C14	178.7 (4)
C3—C4—C5—C6	-0.8 (6)	C11—C12—C13—C14	0.7 (6)
C4—C5—C6—Br3	178.9 (3)	C12—C13—C14—C15	0.2 (7)
C4—C5—C6—C1	-1.1 (6)	C13—C14—C15—C16	-0.9 (7)
N2—C7—C8—O1	-3.0 (7)	C14—C15—C16—C11	0.7 (7)
N2—C7—C8—C9	177.3 (4)		

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x-1/2, -y-1/2, -z$; (iii) $x+1/2, -y-1/2, -z$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, -z$; (v) $-x+1/2, -y, z+1/2$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $x-1/2, -y+1/2, -z$; (viii) $-x-1/2, -y, z+1/2$; (ix) $-x-1, y+1/2, -z-1/2$; (x) $-x+1/2, -y, z-1/2$; (xi) $-x-1/2, -y, z-1/2$; (xii) $-x-1, y-1/2, -z-1/2$.

(E)-1-((2-hydroxy-5-methylphenyl)diazanyl)naphthalen-2-ol.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.85799 (14)	0.2548 (4)	0.70663 (5)	0.0333 (7)
O2	0.71941 (15)	0.6953 (4)	0.72953 (5)	0.0412 (8)
N1	0.76040 (16)	0.5426 (4)	0.66053 (6)	0.0258 (8)
N2	0.78287 (15)	0.4506 (4)	0.62766 (6)	0.0242 (8)
C1	0.83515 (19)	0.2673 (5)	0.63285 (7)	0.0231 (9)
C2	0.87195 (19)	0.1652 (5)	0.67294 (8)	0.0266 (9)
C3	0.9241 (2)	-0.0362 (5)	0.67367 (9)	0.0313 (10)
C4	0.9385 (2)	-0.1299 (6)	0.63794 (9)	0.0353 (10)
C5	0.9043 (2)	-0.0319 (5)	0.59751 (9)	0.0314 (10)
C6	0.85416 (19)	0.1681 (5)	0.59467 (8)	0.0269 (9)
C7	0.8225 (2)	0.2665 (6)	0.55501 (8)	0.0323 (10)
C8	0.8408 (2)	0.1641 (7)	0.51963 (9)	0.0405 (13)
C9	0.8902 (2)	-0.0332 (7)	0.52232 (9)	0.0460 (13)
C10	0.9220 (2)	-0.1313 (6)	0.56069 (10)	0.0417 (11)
C11	0.67371 (18)	0.8433 (5)	0.61950 (8)	0.0260 (9)
C12	0.70569 (19)	0.7317 (5)	0.65715 (7)	0.0239 (9)
C13	0.6843 (2)	0.8137 (5)	0.69426 (8)	0.0294 (10)
C14	0.6314 (2)	1.0036 (6)	0.69274 (9)	0.0329 (10)
C15	0.6020 (2)	1.1148 (5)	0.65539 (9)	0.0329 (10)
C16	0.62311 (19)	1.0343 (5)	0.61810 (8)	0.0290 (9)
C17	0.5923 (2)	1.1604 (6)	0.57752 (8)	0.0381 (11)
O5	0.48488 (15)	0.3516 (4)	0.77309 (5)	0.0463 (8)
O6	0.65278 (14)	0.7820 (4)	0.79689 (5)	0.0320 (7)
N5	0.65874 (15)	0.5554 (4)	0.87388 (6)	0.0237 (7)
N6	0.60151 (16)	0.4768 (4)	0.84100 (6)	0.0242 (7)
C18	0.70644 (18)	0.7387 (5)	0.87009 (7)	0.0221 (9)
C19	0.70315 (19)	0.8573 (5)	0.83094 (8)	0.0258 (9)
C20	0.7571 (2)	1.0531 (5)	0.83189 (9)	0.0328 (10)
C21	0.8074 (2)	1.1348 (5)	0.86792 (9)	0.0334 (10)

C22	0.81280 (19)	1.0263 (5)	0.90750 (8)	0.0296 (10)
C23	0.76401 (18)	0.8269 (5)	0.90856 (8)	0.0271 (9)
C24	0.7715 (2)	0.7172 (6)	0.94742 (8)	0.0318 (10)
C25	0.8247 (2)	0.8060 (7)	0.98344 (9)	0.0409 (13)
C26	0.8725 (2)	1.0028 (7)	0.98229 (9)	0.0445 (13)
C27	0.8668 (2)	1.1131 (6)	0.94502 (10)	0.0398 (11)
C28	0.55747 (18)	0.1612 (5)	0.88028 (8)	0.0253 (9)
C29	0.54976 (19)	0.2860 (5)	0.84352 (8)	0.0241 (9)
C30	0.4884 (2)	0.2180 (5)	0.80699 (8)	0.0290 (9)
C31	0.4377 (2)	0.0253 (5)	0.80731 (8)	0.0328 (10)
C32	0.4475 (2)	-0.0984 (5)	0.84354 (8)	0.0313 (10)
C33	0.5071 (2)	-0.0301 (5)	0.88087 (8)	0.0274 (9)
C34	0.5164 (2)	-0.1643 (6)	0.92034 (8)	0.0367 (10)
H1	0.781 (2)	0.481 (5)	0.6851 (5)	0.0489*
H2	0.70371	0.75370	0.74970	0.0619*
H3	0.94842	-0.10365	0.69920	0.0376*
H4	0.97170	-0.26203	0.63954	0.0423*
H7	0.78964	0.39927	0.55271	0.0386*
H8	0.81957	0.22875	0.49355	0.0487*
H9	0.90187	-0.09938	0.49818	0.0552*
H10	0.95517	-0.26348	0.56240	0.0499*
H11	0.68711	0.78663	0.59490	0.0311*
H14	0.61529	1.05717	0.71705	0.0396*
H15	0.56774	1.24489	0.65496	0.0396*
H17A	0.55759	1.28918	0.58247	0.0573*
H17B	0.55310	1.06748	0.55729	0.0573*
H17C	0.64657	1.20441	0.56707	0.0573*
H5	0.44769	0.30035	0.75300	0.0694*
H6	0.598 (2)	0.545 (5)	0.8168 (5)	0.0489*
H20	0.75780	1.12678	0.80695	0.0393*
H21	0.83982	1.26671	0.86719	0.0401*
H24	0.74025	0.58398	0.94863	0.0381*
H25	0.82845	0.73308	1.00881	0.0489*
H26	0.90867	1.06058	1.00680	0.0532*
H27	0.89877	1.24589	0.94449	0.0476*
H28	0.59739	0.20899	0.90469	0.0303*
H31	0.39691	-0.02143	0.78307	0.0393*
H32	0.41389	-0.22936	0.84320	0.0375*
H34A	0.47613	-0.29120	0.91504	0.0551*
H34B	0.49865	-0.07553	0.94183	0.0551*
H34C	0.58041	-0.21161	0.92933	0.0551*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0407 (12)	0.0334 (14)	0.0234 (10)	0.0083 (11)	0.0008 (8)	0.0036 (9)
O2	0.0582 (14)	0.0441 (16)	0.0211 (10)	0.0199 (12)	0.0074 (9)	0.0021 (9)
N1	0.0326 (14)	0.0233 (15)	0.0205 (11)	0.0021 (12)	0.0034 (10)	0.0014 (10)
N2	0.0271 (13)	0.0227 (15)	0.0225 (11)	-0.0016 (11)	0.0046 (9)	-0.0026 (10)
C1	0.0230 (14)	0.0216 (17)	0.0234 (13)	-0.0017 (13)	0.0017 (10)	-0.0033 (11)
C2	0.0272 (15)	0.0227 (18)	0.0289 (14)	-0.0002 (13)	0.0036 (11)	0.0022 (12)
C3	0.0305 (16)	0.0249 (19)	0.0352 (15)	0.0003 (14)	-0.0011 (12)	0.0072 (13)
C4	0.0309 (17)	0.0232 (19)	0.0505 (18)	0.0022 (15)	0.0055 (14)	-0.0014 (14)
C5	0.0243 (15)	0.028 (2)	0.0412 (16)	-0.0043 (14)	0.0054 (12)	-0.0087 (14)
C6	0.0255 (15)	0.0253 (19)	0.0278 (14)	-0.0042 (13)	0.0007 (11)	-0.0077 (12)
C7	0.0341 (16)	0.035 (2)	0.0264 (14)	-0.0017 (15)	0.0028 (12)	-0.0045 (13)
C8	0.0388 (18)	0.053 (3)	0.0277 (15)	-0.0015 (18)	0.0021 (13)	-0.0096 (15)
C9	0.0393 (19)	0.058 (3)	0.0396 (18)	-0.0005 (19)	0.0056 (15)	-0.0256 (17)
C10	0.0335 (18)	0.036 (2)	0.055 (2)	0.0026 (16)	0.0075 (15)	-0.0217 (16)
C11	0.0275 (15)	0.0258 (18)	0.0242 (13)	-0.0018 (14)	0.0045 (11)	0.0009 (12)
C12	0.0259 (14)	0.0203 (17)	0.0254 (13)	0.0013 (13)	0.0052 (11)	-0.0005 (11)
C13	0.0329 (16)	0.028 (2)	0.0274 (14)	0.0023 (15)	0.0065 (12)	0.0018 (12)
C14	0.0348 (17)	0.031 (2)	0.0335 (15)	0.0025 (15)	0.0087 (13)	-0.0045 (13)
C15	0.0305 (16)	0.0223 (19)	0.0460 (17)	0.0037 (14)	0.0078 (13)	0.0015 (14)
C16	0.0237 (15)	0.0267 (19)	0.0362 (15)	-0.0006 (14)	0.0052 (12)	0.0091 (13)
C17	0.0390 (18)	0.034 (2)	0.0411 (17)	0.0098 (16)	0.0079 (14)	0.0145 (14)
O5	0.0615 (15)	0.0451 (16)	0.0242 (10)	-0.0219 (13)	-0.0100 (10)	0.0046 (10)
O6	0.0402 (12)	0.0312 (14)	0.0244 (10)	-0.0030 (10)	0.0061 (8)	0.0013 (9)
N5	0.0246 (12)	0.0242 (15)	0.0209 (10)	-0.0002 (11)	0.0018 (9)	-0.0020 (10)
N6	0.0290 (13)	0.0226 (15)	0.0188 (10)	-0.0024 (11)	-0.0002 (10)	-0.0003 (10)
C18	0.0240 (14)	0.0196 (17)	0.0225 (13)	0.0014 (13)	0.0044 (10)	-0.0018 (11)
C19	0.0286 (15)	0.0236 (18)	0.0258 (14)	0.0041 (14)	0.0067 (11)	-0.0002 (12)
C20	0.0340 (17)	0.0259 (19)	0.0403 (16)	-0.0018 (15)	0.0121 (14)	0.0067 (14)
C21	0.0298 (16)	0.0188 (18)	0.0541 (18)	-0.0031 (14)	0.0144 (14)	-0.0020 (14)
C22	0.0276 (16)	0.0257 (19)	0.0364 (15)	0.0008 (14)	0.0085 (12)	-0.0077 (13)
C23	0.0231 (15)	0.0278 (19)	0.0293 (14)	0.0016 (13)	0.0028 (11)	-0.0093 (12)
C24	0.0301 (16)	0.037 (2)	0.0271 (14)	-0.0033 (15)	0.0034 (12)	-0.0060 (13)
C25	0.0365 (18)	0.059 (3)	0.0262 (15)	-0.0017 (18)	0.0040 (12)	-0.0110 (15)
C26	0.0336 (18)	0.063 (3)	0.0361 (17)	-0.0065 (18)	0.0055 (14)	-0.0266 (17)
C27	0.0325 (17)	0.033 (2)	0.0536 (19)	-0.0080 (16)	0.0085 (14)	-0.0188 (16)
C28	0.0251 (15)	0.0258 (18)	0.0237 (13)	0.0019 (13)	0.0022 (11)	0.0017 (12)
C29	0.0250 (14)	0.0210 (17)	0.0254 (13)	0.0002 (13)	0.0030 (11)	-0.0023 (11)
C30	0.0345 (16)	0.0289 (19)	0.0217 (13)	-0.0034 (15)	0.0013 (11)	-0.0002 (12)
C31	0.0326 (17)	0.032 (2)	0.0313 (15)	-0.0076 (15)	0.0006 (12)	-0.0062 (13)

C32	0.0290 (16)	0.0216 (18)	0.0426 (16)	-0.0057 (14)	0.0060 (13)	0.0007 (13)
C33	0.0269 (15)	0.0209 (18)	0.0356 (15)	0.0038 (14)	0.0090 (12)	0.0042 (12)
C34	0.0333 (17)	0.033 (2)	0.0441 (17)	-0.0015 (16)	0.0088 (13)	0.0099 (14)

Geometric parameters (Å, °)

O1—C2	1.279 (3)	C10—H10	0.9300
O2—C13	1.363 (3)	C11—H11	0.9300
O2—H2	0.8200	C14—H14	0.9300
O5—C30	1.363 (4)	C15—H15	0.9300
O6—C19	1.282 (3)	C17—H17B	0.9600
O5—H5	0.8200	C17—H17A	0.9600
N1—C12	1.385 (4)	C17—H17C	0.9600
N1—N2	1.308 (3)	C18—C19	1.458 (4)
N2—C1	1.336 (4)	C18—C23	1.459 (4)
N1—H1	0.88 (2)	C19—C20	1.418 (4)
N5—C18	1.328 (4)	C20—C21	1.345 (4)
N5—N6	1.305 (3)	C21—C22	1.437 (4)
N6—C29	1.390 (4)	C22—C27	1.413 (4)
N6—H6	0.88 (2)	C22—C23	1.404 (4)
C1—C2	1.446 (4)	C23—C24	1.416 (4)
C1—C6	1.460 (4)	C24—C25	1.377 (4)
C2—C3	1.433 (4)	C25—C26	1.383 (6)
C3—C4	1.351 (4)	C26—C27	1.375 (5)
C4—C5	1.439 (4)	C28—C33	1.372 (4)
C5—C10	1.414 (5)	C28—C29	1.402 (4)
C5—C6	1.406 (4)	C29—C30	1.396 (4)
C6—C7	1.413 (4)	C30—C31	1.381 (4)
C7—C8	1.384 (4)	C31—C32	1.382 (4)
C8—C9	1.387 (6)	C32—C33	1.404 (4)
C9—C10	1.377 (5)	C33—C34	1.505 (4)
C11—C12	1.395 (4)	C20—H20	0.9300
C11—C16	1.366 (4)	C21—H21	0.9300
C12—C13	1.402 (4)	C24—H24	0.9300
C13—C14	1.378 (5)	C25—H25	0.9300
C14—C15	1.381 (4)	C26—H26	0.9300
C15—C16	1.402 (4)	C27—H27	0.9300
C16—C17	1.514 (4)	C28—H28	0.9300
C3—H3	0.9300	C31—H31	0.9300

C4—H4	0.9300	C32—H32	0.9300
C7—H7	0.9300	C34—H34A	0.9600
C8—H8	0.9300	C34—H34B	0.9600
C9—H9	0.9300	C34—H34C	0.9600
O1…N1	2.536 (4)	C17…H9 ^{vi}	2.8800
O1…N2	2.843 (4)	C18…H34C ^{iv}	2.9400
O1…O5 ⁱ	2.622 (3)	C19…H2	2.7300
O2…O6	2.631 (3)	C19…H6	2.42 (3)
O2…N1	2.614 (4)	C20…H32 ⁱ	2.9700
O5…C3 ⁱⁱ	3.373 (4)	C21…H32 ⁱ	3.1000
O5…O1 ⁱⁱ	2.622 (3)	C22…H34A ⁱ	2.7400
O5…N6	2.611 (4)	C23…H34C ^{iv}	2.9000
O5…C2 ⁱⁱ	3.344 (4)	C23…H34A ⁱ	3.0600
O6…N6	2.546 (4)	C24…H34C ^{iv}	2.7500
O6…N5	2.848 (4)	C25…H24 ^{vii}	3.0800
O6…O2	2.631 (3)	C26…H24 ^{vii}	3.0900
O1…H1	1.82 (3)	C27…H34A ⁱ	2.8100
O1…H5 ^t	1.8100	C31…H21 ^{viii}	2.9300
O2…H1	2.26 (3)	C32…H21 ^{viii}	2.7500
O5…H3 ⁱⁱ	2.8100	C33…H21 ^{viii}	2.8700
O5…H6	2.27 (3)	C34…H26 ^{ix}	2.9200
O6…H6	1.82 (3)	H1…O2	2.26 (3)
O6…H2	1.8500	H1…C2	2.40 (3)
N1…C15 ⁱⁱⁱ	3.446 (5)	H1…O1	1.82 (3)
N1…O1	2.536 (4)	H2…H14	2.3700
N1…O2	2.614 (4)	H2…O6	1.8500
N2…O1	2.843 (4)	H2…C19	2.7300
N2…C4 ^{iv}	3.372 (5)	H3…O5 ⁱ	2.8100
N2…C16 ⁱⁱⁱ	3.398 (5)	H3…H5 ⁱ	2.5400
N2…C17 ⁱⁱⁱ	3.402 (5)	H4…C15 ⁱ	2.8300
N5…O6	2.848 (4)	H4…H10	2.4800
N5…C33 ^{iv}	3.378 (5)	H4…C14 ⁱ	2.9800
N5…C34 ^{iv}	3.279 (5)	H4…C16 ⁱ	2.9500
N5…C21 ⁱⁱⁱ	3.371 (5)	H5…C2 ⁱⁱ	2.6300
N6…O5	2.611 (4)	H5…C3 ⁱⁱ	2.9100
N6…O6	2.546 (4)	H5…H3 ⁱⁱ	2.5400
N6…C32 ^{iv}	3.422 (5)	H5…H31	2.3700
N2…H7	2.4900	H5…O1 ⁱⁱ	1.8100

N2...H11	2.5700	H6...C19	2.42 (3)
N2...H17C ⁱⁱⁱ	2.9100	H6...O5	2.27 (3)
N5...H34C ^{iv}	2.7200	H6...O6	1.82 (3)
N5...H24	2.4900	H7...N2	2.4900
N5...H28	2.5600	H7...H17C ⁱⁱⁱ	2.5200
C1...C11 ⁱⁱⁱ	3.445 (5)	H9...C17 ^x	2.8800
C1...C16 ⁱⁱⁱ	3.334 (5)	H9...H17C ^x	2.4100
C2...C12 ⁱⁱⁱ	3.533 (5)	H10...H4	2.4800
C2...O5 ⁱ	3.344 (4)	H10...C17 ⁱ	3.1000
C3...O5 ⁱ	3.373 (4)	H10...H17B ⁱ	2.3500
C3...C12 ⁱⁱⁱ	3.413 (5)	H11...N2	2.5700
C4...N2 ⁱⁱⁱ	3.372 (5)	H14...H2	2.3700
C6...C11 ⁱⁱⁱ	3.504 (5)	H15...H17A	2.3500
C11...C6 ^{iv}	3.504 (5)	H15...C2 ^{viii}	3.0700
C11...C1 ^{iv}	3.445 (5)	H15...C3 ^{viii}	2.8900
C12...C3 ^{iv}	3.413 (5)	H15...C4 ^{viii}	2.9700
C12...C2 ^{iv}	3.533 (5)	H17A...H15	2.3500
C15...N1 ^{iv}	3.446 (5)	H17A...C5 ^{viii}	2.8000
C16...C1 ^{iv}	3.334 (5)	H17A...C6 ^{viii}	3.0800
C16...N2 ^{iv}	3.398 (5)	H17A...C10 ^{viii}	2.8500
C17...N2 ^{iv}	3.402 (5)	H17B...H10 ⁱⁱ	2.3500
C18...C33 ^{iv}	3.302 (5)	H17C...N2 ^{iv}	2.9100
C18...C28 ^{iv}	3.411 (5)	H17C...C6 ^{iv}	2.9800
C18...C34 ^{iv}	3.540 (5)	H17C...C7 ^{iv}	2.6900
C19...C28 ^{iv}	3.445 (5)	H17C...H7 ^{iv}	2.5200
C19...C29 ^{iv}	3.500 (5)	H17C...H9 ^{vi}	2.4100
C20...C29 ^{iv}	3.419 (5)	H21...H27	2.4900
C21...N5 ^{iv}	3.371 (5)	H21...C31 ^v	2.9300
C23...C28 ^{iv}	3.581 (5)	H21...C32 ^v	2.7500
C28...C19 ⁱⁱⁱ	3.445 (5)	H21...C33 ^v	2.8700
C28...C18 ⁱⁱⁱ	3.411 (5)	H24...N5	2.4900
C28...C23 ⁱⁱⁱ	3.581 (5)	H24...H34C ^{iv}	2.5900
C29...C19 ⁱⁱⁱ	3.500 (5)	H24...C25 ^{xi}	3.0800
C29...C20 ⁱⁱⁱ	3.419 (5)	H24...C26 ^{xi}	3.0900
C32...N6 ⁱⁱⁱ	3.422 (5)	H26...C34 ^{xii}	2.9200
C33...C18 ⁱⁱⁱ	3.302 (5)	H26...H34C ^{xii}	2.4800
C33...N5 ⁱⁱⁱ	3.378 (5)	H27...H21	2.4900
C34...N5 ⁱⁱⁱ	3.279 (5)	H27...H34B ^v	2.4800

C34...C18 ⁱⁱⁱ	3.540 (5)	H28...N5	2.5600
C2...H15 ^v	3.0700	H31...H5	2.3700
C2...H1	2.40 (3)	H32...H34A	2.3600
C2...H5 ⁱ	2.6300	H32...C20 ⁱⁱ	2.9700
C3...H15 ^v	2.8900	H32...C21 ⁱⁱ	3.1000
C3...H5 ⁱ	2.9100	H34A...H32	2.3600
C4...H15 ^v	2.9700	H34A...C22 ⁱⁱ	2.7400
C5...H17A ^v	2.8000	H34A...C23 ⁱⁱ	3.0600
C6...H17A ^v	3.0800	H34A...C27 ⁱⁱ	2.8100
C6...H17C ⁱⁱⁱ	2.9800	H34B...H27 ^{viii}	2.4800
C7...H17C ⁱⁱⁱ	2.6900	H34C...N5 ⁱⁱⁱ	2.7200
C10...H17A ^v	2.8500	H34C...C18 ⁱⁱⁱ	2.9400
C14...H4 ⁱⁱ	2.9800	H34C...C23 ⁱⁱⁱ	2.9000
C15...H4 ⁱⁱ	2.8300	H34C...C24 ⁱⁱⁱ	2.7500
C16...H4 ⁱⁱ	2.9500	H34C...H24 ⁱⁱⁱ	2.5900
C17...H10 ⁱⁱ	3.1000	H34C...H26 ^{ix}	2.4800
C13—O2—H2	109.00	H17B—C17—H17C	109.00
C30—O5—H5	109.00	C16—C17—H17A	109.00
N2—N1—C12	121.5 (2)	C16—C17—H17B	109.00
N1—N2—C1	118.8 (2)	H17A—C17—H17B	109.00
N2—N1—H1	118.1 (18)	C16—C17—H17C	109.00
C12—N1—H1	120.4 (18)	N5—C18—C23	116.4 (2)
N6—N5—C18	119.0 (2)	C19—C18—C23	118.9 (3)
N5—N6—C29	121.0 (2)	N5—C18—C19	124.7 (2)
N5—N6—H6	118.3 (18)	O6—C19—C20	122.1 (3)
C29—N6—H6	120.6 (18)	O6—C19—C18	119.6 (3)
N2—C1—C6	115.9 (2)	C18—C19—C20	118.3 (2)
C2—C1—C6	119.8 (3)	C19—C20—C21	121.7 (3)
N2—C1—C2	124.4 (2)	C20—C21—C22	122.5 (3)
O1—C2—C3	121.6 (2)	C23—C22—C27	119.5 (3)
C1—C2—C3	118.3 (2)	C21—C22—C23	118.7 (2)
O1—C2—C1	120.1 (3)	C21—C22—C27	121.8 (3)
C2—C3—C4	121.2 (3)	C18—C23—C22	119.8 (2)
C3—C4—C5	122.2 (3)	C18—C23—C24	121.6 (3)
C4—C5—C6	119.5 (3)	C22—C23—C24	118.6 (3)
C4—C5—C10	121.0 (3)	C23—C24—C25	120.5 (3)
C6—C5—C10	119.5 (3)	C24—C25—C26	120.7 (3)
C1—C6—C7	121.7 (3)	C25—C26—C27	120.2 (3)
C1—C6—C5	119.0 (2)	C22—C27—C26	120.5 (3)

C5—C6—C7	119.3 (3)	C29—C28—C33	121.2 (2)
C6—C7—C8	119.6 (3)	N6—C29—C28	123.3 (2)
C7—C8—C9	121.3 (3)	N6—C29—C30	116.9 (2)
C8—C9—C10	120.1 (3)	C28—C29—C30	119.8 (3)
C5—C10—C9	120.2 (3)	O5—C30—C29	115.4 (3)
C12—C11—C16	121.3 (2)	O5—C30—C31	125.2 (2)
N1—C12—C11	123.5 (2)	C29—C30—C31	119.4 (3)
N1—C12—C13	116.7 (2)	C30—C31—C32	120.2 (3)
C11—C12—C13	119.8 (3)	C31—C32—C33	121.3 (3)
O2—C13—C14	125.3 (2)	C28—C33—C32	118.2 (2)
C12—C13—C14	119.1 (3)	C28—C33—C34	120.9 (2)
O2—C13—C12	115.6 (3)	C32—C33—C34	121.0 (3)
C13—C14—C15	120.5 (3)	C19—C20—H20	119.00
C14—C15—C16	120.9 (3)	C21—C20—H20	119.00
C15—C16—C17	120.4 (3)	C20—C21—H21	119.00
C11—C16—C15	118.5 (3)	C22—C21—H21	119.00
C11—C16—C17	121.1 (2)	C23—C24—H24	120.00
C4—C3—H3	119.00	C25—C24—H24	120.00
C2—C3—H3	119.00	C24—C25—H25	120.00
C5—C4—H4	119.00	C26—C25—H25	120.00
C3—C4—H4	119.00	C25—C26—H26	120.00
C6—C7—H7	120.00	C27—C26—H26	120.00
C8—C7—H7	120.00	C22—C27—H27	120.00
C7—C8—H8	119.00	C26—C27—H27	120.00
C9—C8—H8	119.00	C29—C28—H28	119.00
C8—C9—H9	120.00	C33—C28—H28	119.00
C10—C9—H9	120.00	C30—C31—H31	120.00
C5—C10—H10	120.00	C32—C31—H31	120.00
C9—C10—H10	120.00	C31—C32—H32	119.00
C16—C11—H11	119.00	C33—C32—H32	119.00
C12—C11—H11	119.00	C33—C34—H34A	109.00
C13—C14—H14	120.00	C33—C34—H34B	109.00
C15—C14—H14	120.00	C33—C34—H34C	109.00
C14—C15—H15	120.00	H34A—C34—H34B	109.00
C16—C15—H15	120.00	H34A—C34—H34C	109.00
H17A—C17—H17C	109.00	H34B—C34—H34C	109.00
C12—N1—N2—C1	-179.4 (3)	O2—C13—C14—C15	177.8 (3)
N2—N1—C12—C11	-2.7 (4)	C12—C13—C14—C15	-1.7 (5)
N2—N1—C12—C13	178.8 (3)	C13—C14—C15—C16	1.7 (5)

N1—N2—C1—C2	-2.1 (4)	C14—C15—C16—C17	-178.7 (3)
N1—N2—C1—C6	177.4 (2)	C14—C15—C16—C11	-0.2 (4)
N6—N5—C18—C19	-2.8 (4)	N5—C18—C19—O6	-1.4 (4)
N6—N5—C18—C23	175.7 (2)	N5—C18—C19—C20	179.1 (3)
C18—N5—N6—C29	-179.7 (3)	C23—C18—C19—O6	-179.9 (3)
N5—N6—C29—C28	-2.5 (4)	C23—C18—C19—C20	0.6 (4)
N5—N6—C29—C30	178.2 (3)	N5—C18—C23—C22	-176.8 (3)
N2—C1—C6—C5	-176.5 (3)	N5—C18—C23—C24	2.6 (4)
N2—C1—C6—C7	2.7 (4)	C19—C18—C23—C22	1.8 (4)
N2—C1—C2—O1	-2.6 (4)	C19—C18—C23—C24	-178.8 (3)
N2—C1—C2—C3	177.7 (3)	O6—C19—C20—C21	177.9 (3)
C6—C1—C2—O1	177.9 (3)	C18—C19—C20—C21	-2.7 (4)
C6—C1—C2—C3	-1.9 (4)	C19—C20—C21—C22	2.3 (5)
C2—C1—C6—C5	3.1 (4)	C20—C21—C22—C23	0.3 (4)
C2—C1—C6—C7	-177.7 (3)	C20—C21—C22—C27	179.3 (3)
C1—C2—C3—C4	-0.3 (4)	C21—C22—C23—C18	-2.3 (4)
O1—C2—C3—C4	180.0 (3)	C21—C22—C23—C24	178.3 (3)
C2—C3—C4—C5	1.2 (5)	C27—C22—C23—C18	178.7 (3)
C3—C4—C5—C6	0.0 (5)	C27—C22—C23—C24	-0.8 (4)
C3—C4—C5—C10	178.7 (3)	C21—C22—C27—C26	-178.4 (3)
C4—C5—C6—C7	178.6 (3)	C23—C22—C27—C26	0.6 (5)
C4—C5—C6—C1	-2.2 (4)	C18—C23—C24—C25	-178.7 (3)
C10—C5—C6—C7	-0.1 (4)	C22—C23—C24—C25	0.8 (4)
C4—C5—C10—C9	-178.8 (3)	C23—C24—C25—C26	-0.6 (5)
C10—C5—C6—C1	179.1 (3)	C24—C25—C26—C27	0.5 (5)
C6—C5—C10—C9	-0.1 (5)	C25—C26—C27—C22	-0.5 (5)
C5—C6—C7—C8	0.4 (4)	C33—C28—C29—N6	-177.9 (3)
C1—C6—C7—C8	-178.8 (3)	C33—C28—C29—C30	1.4 (4)
C6—C7—C8—C9	-0.4 (5)	C29—C28—C33—C32	0.1 (4)
C7—C8—C9—C10	0.1 (5)	C29—C28—C33—C34	179.4 (3)
C8—C9—C10—C5	0.2 (5)	N6—C29—C30—O5	-1.6 (4)
C16—C11—C12—N1	-177.3 (3)	N6—C29—C30—C31	177.7 (3)
C12—C11—C16—C17	177.2 (3)	C28—C29—C30—O5	179.1 (3)
C12—C11—C16—C15	-1.3 (4)	C28—C29—C30—C31	-1.6 (4)
C16—C11—C12—C13	1.2 (4)	O5—C30—C31—C32	179.4 (3)
N1—C12—C13—C14	178.9 (3)	C29—C30—C31—C32	0.2 (4)
N1—C12—C13—O2	-0.6 (4)	C30—C31—C32—C33	1.4 (5)
C11—C12—C13—C14	0.3 (4)	C31—C32—C33—C28	-1.5 (4)

C11—C12—C13—O2	-179.3 (3)	C31—C32—C33—C34	179.2 (3)
Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+1/2, z$; (ii) $x-1/2, -y+1/2, z$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $x+1/2, -y+3/2, z$; (vi) $-x+3/2, y+3/2, -z+1$; (vii) $-x+3/2, y+1/2, -z+2$; (viii) $x-1/2, -y+3/2, z$; (ix) $-x+3/2, y-3/2, -z+2$; (x) $-x+3/2, y-3/2, -z+1$; (xi) $-x+3/2, y-1/2, -z+2$; (xii) $-x+3/2, y+3/2, -z+2$.			

(E)-1-((3-nitrophenyl)diazanyl)naphthalen-2-ol

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O1	0.5462 (4)	0.45098 (17)	0.57209 (15)	0.0808 (10)
O2	0.2914 (4)	0.51867 (19)	0.49866 (16)	0.0967 (11)
O3	1.3561 (3)	0.24989 (15)	0.43560 (14)	0.0628 (8)
N1	1.1062 (4)	0.36329 (17)	0.35640 (17)	0.0462 (9)
N2	1.2336 (4)	0.35830 (15)	0.28788 (15)	0.0428 (8)
N3	0.4731 (5)	0.48343 (19)	0.5056 (2)	0.0626 (11)
C1	0.9260 (4)	0.42252 (19)	0.35480 (18)	0.0406 (10)
C2	0.7946 (4)	0.42510 (18)	0.42803 (18)	0.0441 (10)
C3	0.6130 (5)	0.4819 (2)	0.4275 (2)	0.0455 (10)
C4	0.5580 (5)	0.5354 (2)	0.3571 (2)	0.0600 (12)
C5	0.6929 (5)	0.5323 (2)	0.2849 (2)	0.0603 (12)
C6	0.8757 (4)	0.47581 (19)	0.2827 (2)	0.0491 (11)
C7	1.4070 (4)	0.30264 (19)	0.2909 (2)	0.0397 (10)
C8	1.4698 (5)	0.2481 (2)	0.3660 (2)	0.0481 (11)
C9	1.6635 (5)	0.1936 (2)	0.3605 (2)	0.0585 (11)
C10	1.7879 (5)	0.1941 (2)	0.2884 (2)	0.0567 (11)
C11	1.7362 (5)	0.2478 (2)	0.2131 (2)	0.0470 (10)
C12	1.5426 (4)	0.30122 (19)	0.21296 (19)	0.0418 (10)
C13	1.4918 (5)	0.35283 (19)	0.13891 (19)	0.0504 (11)
C14	1.6283 (5)	0.3526 (2)	0.0679 (2)	0.0580 (12)
C15	1.8181 (5)	0.3011 (2)	0.0688 (2)	0.0627 (12)
C16	1.8733 (5)	0.2490 (2)	0.1402 (2)	0.0623 (12)
H1	1.145 (4)	0.3325 (17)	0.4033 (10)	0.067 (11)*
H2	0.82794	0.38939	0.47648	0.0529*
H4	0.43368	0.57252	0.35795	0.0719*
H5	0.66006	0.56888	0.23696	0.0723*
H6	0.96381	0.47360	0.23340	0.0589*
H9	1.70467	0.15705	0.40741	0.0700*
H10	1.91360	0.15777	0.28737	0.0681*
H13	1.36382	0.38776	0.13768	0.0604*
H14	1.59249	0.38738	0.01912	0.0700*
H15	1.90995	0.30165	0.02059	0.0755*
H16	2.00183	0.21444	0.13996	0.0750*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O1	0.0931 (18)	0.0948 (18)	0.0545 (14)	-0.0136 (16)	0.0195 (15)	-0.0021 (16)
O2	0.0591 (16)	0.125 (2)	0.106 (2)	0.0227 (17)	0.0214 (16)	-0.0223 (18)
O3	0.0707 (14)	0.0685 (14)	0.0493 (13)	0.0119 (12)	0.0058 (12)	0.0122 (13)
N1	0.0471 (16)	0.0537 (17)	0.0379 (15)	0.0036 (13)	-0.0001 (14)	0.0047 (14)
N2	0.0432 (14)	0.0453 (14)	0.0400 (14)	0.0001 (12)	0.0031 (13)	-0.0004 (13)
N3	0.062 (2)	0.065 (2)	0.0607 (19)	-0.0118 (17)	0.0159 (19)	-0.0180 (17)
C1	0.0395 (17)	0.0431 (18)	0.0391 (17)	-0.0021 (14)	-0.0018 (15)	-0.0002 (15)
C2	0.0477 (17)	0.0422 (17)	0.0424 (17)	-0.0065 (15)	0.0000 (16)	0.0021 (15)
C3	0.0458 (17)	0.0461 (18)	0.0447 (18)	-0.0036 (15)	0.0041 (17)	-0.0062 (16)
C4	0.053 (2)	0.053 (2)	0.074 (2)	0.0063 (18)	0.003 (2)	0.000 (2)
C5	0.064 (2)	0.054 (2)	0.063 (2)	0.0087 (18)	0.002 (2)	0.0187 (19)
C6	0.0510 (18)	0.0530 (19)	0.0434 (18)	0.0002 (17)	0.0036 (16)	0.0045 (17)
C7	0.0408 (17)	0.0371 (16)	0.0411 (18)	0.0003 (15)	-0.0013 (15)	-0.0037 (15)
C8	0.0506 (19)	0.0447 (18)	0.049 (2)	0.0046 (17)	-0.0042 (18)	0.0045 (17)
C9	0.064 (2)	0.0494 (19)	0.062 (2)	0.0116 (18)	-0.0058 (19)	0.0080 (18)
C10	0.057 (2)	0.0472 (19)	0.066 (2)	0.0071 (17)	-0.005 (2)	-0.0038 (19)
C11	0.0432 (17)	0.0428 (17)	0.055 (2)	-0.0034 (17)	-0.0009 (17)	-0.0094 (19)
C12	0.0423 (17)	0.0421 (16)	0.0411 (17)	-0.0030 (15)	-0.0079 (16)	-0.0042 (15)
C13	0.0500 (19)	0.055 (2)	0.0462 (18)	0.0001 (17)	-0.0019 (18)	-0.0034 (17)
C14	0.062 (2)	0.067 (2)	0.045 (2)	-0.0007 (19)	0.0031 (18)	-0.0016 (19)
C15	0.058 (2)	0.071 (2)	0.059 (2)	-0.0007 (19)	0.016 (2)	-0.010 (2)
C16	0.057 (2)	0.058 (2)	0.072 (2)	0.0054 (19)	0.010 (2)	-0.010 (2)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

O1—N3	1.211 (4)	C10—C11	1.431 (4)
O2—N3	1.225 (4)	C11—C16	1.399 (4)
O3—C8	1.276 (4)	C11—C12	1.412 (4)
N1—N2	1.312 (3)	C12—C13	1.398 (4)
N1—C1	1.394 (4)	C13—C14	1.374 (4)
N2—C7	1.331 (3)	C14—C15	1.377 (4)
N3—C3	1.474 (4)	C15—C16	1.375 (4)
N1—H1	0.881 (19)	C2—H2	0.9300
C1—C2	1.383 (4)	C4—H4	0.9300
C1—C6	1.386 (4)	C5—H5	0.9300
C2—C3	1.380 (4)	C6—H6	0.9300
C3—C4	1.374 (4)	C9—H9	0.9300
C4—C5	1.383 (4)	C10—H10	0.9300
C5—C6	1.383 (4)	C13—H13	0.9300

C7—C8	1.451 (4)	C14—H14	0.9300
C7—C12	1.457 (4)	C15—H15	0.9300
C8—C9	1.423 (4)	C16—H16	0.9300
C9—C10	1.344 (4)		
O1...C10 ⁱ	3.392 (4)	C10...N1 ^{vi}	3.297 (4)
O1...C9 ⁱ	3.303 (4)	C10...C1 ^{vi}	3.564 (4)
O2...C14 ⁱⁱ	3.341 (4)	C10...O1 ^{viii}	3.392 (4)
O2...C13 ⁱⁱ	3.333 (4)	C11...C6 ^{vi}	3.575 (4)
O3...N1	2.551 (3)	C11...C1 ^{vi}	3.536 (4)
O3...N2	2.862 (3)	C12...C6 ^{vi}	3.417 (4)
O3...C2 ⁱⁱⁱ	3.312 (3)	C13...O2 ^{ix}	3.333 (4)
O1...H10 ⁱ	2.8000	C14...O2 ^{ix}	3.341 (4)
O1...H6 ⁱⁱ	2.7100	C14...C3 ^x	3.592 (4)
O1...H9 ⁱ	2.6200	C3...H14 ^{vii}	2.9700
O1...H2	2.4300	C8...H1	2.40 (2)
O2...H4	2.4600	C9...H5 ^{xi}	3.0700
O2...H14 ⁱⁱ	2.7300	C11...H4 ^{xi}	2.9500
O2...H13 ⁱⁱ	2.7000	C14...H15 ^{xii}	2.9400
O3...H1	1.83 (2)	H1...O3	1.83 (2)
O3...H2 ⁱⁱⁱ	2.4400	H1...C8	2.40 (2)
O3...H9 ^{iv}	2.9200	H1...H2	2.3800
N1...O3	2.551 (3)	H2...O1	2.4300
N1...C10 ^v	3.297 (4)	H2...H1	2.3800
N2...O3	2.862 (3)	H2...O3 ^{iv}	2.4400
N2...C4 ^{vi}	3.410 (4)	H4...O2	2.4600
N2...H6	2.4900	H4...C11 ^{xiii}	2.9500
N2...H13	2.4800	H5...C9 ^{xiii}	3.0700
N3...H9 ⁱ	2.9300	H6...N2	2.4900
C1...C10 ^v	3.564 (4)	H6...O1 ^{ix}	2.7100
C1...C11 ^v	3.536 (4)	H9...O1 ^{viii}	2.6200
C2...C8 ^v	3.378 (4)	H9...O3 ⁱⁱⁱ	2.9200
C2...O3 ^{iv}	3.312 (3)	H9...N3 ^{viii}	2.9300
C3...C7 ^v	3.569 (4)	H10...H16	2.4700
C3...C14 ^{vii}	3.592 (4)	H10...O1 ^{viii}	2.8000
C4...N2 ^v	3.410 (4)	H13...N2	2.4800
C6...C12 ^v	3.417 (4)	H13...O2 ^{ix}	2.7000
C6...C11 ^v	3.575 (4)	H14...O2 ^{ix}	2.7300
C7...C3 ^{vi}	3.569 (4)	H14...C3 ^x	2.9700
C8...C2 ^{vi}	3.378 (4)	H15...C14 ^{xiv}	2.9400

C9...O1 ^{viii}	3.303 (4)	H16...H10	2.4700
N2—N1—C1	119.1 (2)	C11—C12—C13	118.7 (3)
N1—N2—C7	118.4 (2)	C7—C12—C11	118.8 (3)
O1—N3—O2	124.7 (3)	C7—C12—C13	122.5 (2)
O1—N3—C3	118.0 (3)	C12—C13—C14	120.9 (3)
O2—N3—C3	117.3 (3)	C13—C14—C15	120.2 (3)
C1—N1—H1	122.5 (15)	C14—C15—C16	120.7 (3)
N2—N1—H1	118.1 (15)	C11—C16—C15	120.1 (3)
N1—C1—C6	122.1 (2)	C1—C2—H2	121.00
C2—C1—C6	120.6 (2)	C3—C2—H2	121.00
N1—C1—C2	117.3 (2)	C3—C4—H4	121.00
C1—C2—C3	118.4 (3)	C5—C4—H4	121.00
N3—C3—C4	119.6 (3)	C4—C5—H5	119.00
N3—C3—C2	118.0 (3)	C6—C5—H5	119.00
C2—C3—C4	122.5 (3)	C1—C6—H6	120.00
C3—C4—C5	118.0 (3)	C5—C6—H6	120.00
C4—C5—C6	121.2 (3)	C8—C9—H9	120.00
C1—C6—C5	119.2 (3)	C10—C9—H9	119.00
C8—C7—C12	119.9 (2)	C9—C10—H10	118.00
N2—C7—C8	124.6 (3)	C11—C10—H10	118.00
N2—C7—C12	115.5 (3)	C12—C13—H13	120.00
C7—C8—C9	118.3 (3)	C14—C13—H13	120.00
O3—C8—C9	120.8 (3)	C13—C14—H14	120.00
O3—C8—C7	120.9 (3)	C15—C14—H14	120.00
C8—C9—C10	121.0 (3)	C14—C15—H15	120.00
C9—C10—C11	123.2 (3)	C16—C15—H15	120.00
C12—C11—C16	119.5 (3)	C11—C16—H16	120.00
C10—C11—C12	118.9 (3)	C15—C16—H16	120.00
C10—C11—C16	121.6 (3)		
C1—N1—N2—C7	178.9 (2)	C12—C7—C8—C9	-0.6 (4)
N2—N1—C1—C2	179.4 (2)	N2—C7—C12—C11	176.5 (3)
N2—N1—C1—C6	0.6 (4)	N2—C7—C12—C13	-1.6 (4)
N1—N2—C7—C8	-1.7 (4)	C8—C7—C12—C11	-1.3 (4)
N1—N2—C7—C12	-179.4 (2)	C8—C7—C12—C13	-179.4 (3)
O1—N3—C3—C2	15.3 (4)	O3—C8—C9—C10	-177.6 (3)
O1—N3—C3—C4	-165.5 (3)	C7—C8—C9—C10	1.5 (4)
O2—N3—C3—C2	-165.6 (3)	C8—C9—C10—C11	-0.3 (5)
O2—N3—C3—C4	13.6 (4)	C9—C10—C11—C12	-1.7 (5)

N1—C1—C2—C3	-178.9 (3)	C9—C10—C11—C16	177.9 (3)
C6—C1—C2—C3	-0.1 (4)	C10—C11—C12—C7	2.5 (4)
N1—C1—C6—C5	179.2 (3)	C10—C11—C12—C13	-179.4 (3)
C2—C1—C6—C5	0.4 (4)	C16—C11—C12—C7	-177.1 (3)
C1—C2—C3—N3	179.5 (3)	C16—C11—C12—C13	1.0 (4)
C1—C2—C3—C4	0.2 (4)	C10—C11—C16—C15	179.7 (3)
N3—C3—C4—C5	180.0 (3)	C12—C11—C16—C15	-0.7 (4)
C2—C3—C4—C5	-0.8 (4)	C7—C12—C13—C14	177.4 (3)
C3—C4—C5—C6	1.2 (4)	C11—C12—C13—C14	-0.7 (4)
C4—C5—C6—C1	-1.0 (4)	C12—C13—C14—C15	0.1 (4)
N2—C7—C8—O3	0.8 (4)	C13—C14—C15—C16	0.3 (5)
N2—C7—C8—C9	-178.2 (3)	C14—C15—C16—C11	0.0 (5)
C12—C7—C8—O3	178.5 (3)		

Symmetry codes: (i) $x-3/2, -y+1/2, -z+1$; (ii) $-x+3/2, -y+1, z+1/2$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $-x+5/2, -y+1, z+1/2$; (viii) $x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (ix) $-x+3/2, -y+1, z-1/2$; (x) $-x+5/2, -y+1, z-1/2$; (xi) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (xii) $x-1/2, -y+1/2, -z$; (xiii) $-x+2, y+1/2, -z+1/2$; (xiv) $x+1/2, -y+1/2, -z$.

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1 \cdots O3	0.881 (19)	1.83 (2)	2.551 (3)	138.1 (19)
C2—H2 \cdots O3 ^{iv}	0.9300	2.4400	3.312 (3)	157.00

Symmetry codes: (iv) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$.

(E)-methyl 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl)benzoate

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
O3	0.28608 (13)	0.42937 (9)	0.1141 (2)	0.0483 (4)
O1	0.51282 (14)	0.40969 (9)	0.3384 (2)	0.0517 (5)
O2	0.68326 (12)	0.37617 (9)	0.4787 (2)	0.0481 (4)
N2	0.29013 (13)	0.25222 (10)	0.11209 (19)	0.0305 (4)
N1	0.37863 (14)	0.28661 (10)	0.2021 (2)	0.0318 (4)
C2	0.56297 (17)	0.26734 (11)	0.3756 (2)	0.0298 (4)
C1	0.46288 (16)	0.23445 (11)	0.2827 (2)	0.0290 (4)
C7	0.20947 (16)	0.29851 (11)	0.0302 (2)	0.0291 (4)
C17	0.58086 (17)	0.35720 (12)	0.3933 (2)	0.0342 (4)
C8	0.20984 (18)	0.38906 (12)	0.0304 (3)	0.0353 (5)
C12	0.11408 (16)	0.25341 (12)	-0.0625 (2)	0.0304 (4)
C18	0.7080 (2)	0.46329 (14)	0.5022 (4)	0.0599 (7)
H18A	0.7845	0.4701	0.5657	0.090*
H18B	0.7122	0.4900	0.3936	0.090*
H18C	0.6441	0.4885	0.5631	0.090*
C11	0.02346 (17)	0.29818 (13)	-0.1521 (2)	0.0340 (5)

C6	0.44941 (18)	0.14889 (12)	0.2722 (3)	0.0362 (5)
H6	0.3824	0.1265	0.2104	0.043*
C5	0.53176 (19)	0.09663 (13)	0.3498 (3)	0.0422 (5)
H5	0.5208	0.0387	0.3419	0.051*
C3	0.64539 (18)	0.21221 (13)	0.4520 (3)	0.0389 (5)
H3	0.7132	0.2334	0.5139	0.047*
C9	0.11576 (19)	0.42980 (13)	-0.0707 (3)	0.0446 (5)
H9	0.1155	0.4882	-0.0781	0.053*
C4	0.63078 (19)	0.12843 (13)	0.4396 (3)	0.0452 (5)
H4	0.6880	0.0924	0.4922	0.054*
C13	0.10815 (18)	0.16710 (13)	-0.0639 (3)	0.0386 (5)
H13	0.1687	0.1360	-0.0053	0.046*
C10	0.02922 (19)	0.38680 (13)	-0.1537 (3)	0.0435 (5)
H10	-0.0311	0.4162	-0.2165	0.052*
C14	0.01516 (19)	0.12677 (14)	-0.1495 (3)	0.0446 (5)
H14	0.0125	0.0683	-0.1498	0.054*
C16	-0.07001 (18)	0.25578 (14)	-0.2376 (3)	0.0436 (5)
H16	-0.1308	0.2859	-0.2977	0.052*
C15	-0.07491 (19)	0.17142 (15)	-0.2357 (3)	0.0468 (6)
H15	-0.1394	0.1435	-0.2928	0.056*
H1	0.386 (2)	0.34046 (19)	0.210 (3)	0.048 (7)*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
O3	0.0478 (9)	0.0325 (8)	0.0625 (10)	-0.0026 (6)	-0.0144 (7)	-0.0043 (7)
O1	0.0564 (10)	0.0295 (8)	0.0663 (11)	0.0030 (7)	-0.0231 (8)	-0.0030 (7)
O2	0.0379 (8)	0.0330 (8)	0.0717 (11)	-0.0003 (6)	-0.0129 (7)	-0.0116 (7)
N2	0.0298 (8)	0.0330 (9)	0.0285 (8)	-0.0012 (7)	-0.0003 (6)	-0.0031 (6)
N1	0.0320 (9)	0.0280 (9)	0.0346 (9)	0.0005 (7)	-0.0046 (7)	-0.0019 (7)
C2	0.0319 (9)	0.0285 (10)	0.0289 (10)	0.0023 (8)	0.0010 (7)	-0.0023 (7)
C1	0.0310 (9)	0.0286 (10)	0.0274 (9)	0.0033 (8)	0.0029 (7)	-0.0006 (7)
C7	0.0294 (9)	0.0315 (10)	0.0266 (10)	0.0007 (8)	0.0016 (7)	-0.0017 (7)
C17	0.0354 (10)	0.0318 (11)	0.0348 (10)	0.0002 (8)	-0.0029 (8)	-0.0048 (8)
C8	0.0376 (10)	0.0311 (11)	0.0371 (11)	0.0008 (8)	-0.0002 (8)	-0.0006 (8)
C12	0.0304 (9)	0.0348 (10)	0.0260 (9)	-0.0005 (8)	0.0021 (7)	-0.0034 (8)
C18	0.0520 (14)	0.0369 (13)	0.0887 (19)	-0.0054 (11)	-0.0146 (13)	-0.0141 (12)
C11	0.0312 (10)	0.0436 (12)	0.0271 (10)	0.0012 (8)	0.0003 (8)	-0.0018 (8)
C6	0.0371 (10)	0.0323 (11)	0.0388 (11)	-0.0020 (8)	-0.0026 (8)	-0.0028 (8)
C5	0.0496 (13)	0.0266 (10)	0.0496 (13)	0.0024 (9)	-0.0055 (10)	-0.0005 (9)
C3	0.0365 (11)	0.0364 (11)	0.0427 (12)	0.0028 (9)	-0.0087 (9)	-0.0044 (9)
C9	0.0471 (13)	0.0333 (11)	0.0523 (13)	0.0052 (9)	-0.0065 (10)	0.0049 (9)
C4	0.0462 (12)	0.0358 (11)	0.0522 (13)	0.0106 (10)	-0.0104 (10)	0.0013 (10)

C13	0.0382 (11)	0.0379 (11)	0.0389 (11)	0.0011 (9)	-0.0033 (9)	-0.0035 (9)
C10	0.0430 (12)	0.0442 (13)	0.0424 (12)	0.0086 (10)	-0.0079 (9)	0.0059 (10)
C14	0.0462 (12)	0.0406 (12)	0.0466 (13)	-0.0081 (10)	-0.0016 (10)	-0.0070 (10)
C16	0.0346 (11)	0.0579 (15)	0.0374 (12)	0.0014 (10)	-0.0057 (9)	-0.0020 (10)
C15	0.0374 (12)	0.0581 (15)	0.0439 (13)	-0.0110 (10)	-0.0062 (9)	-0.0090 (10)

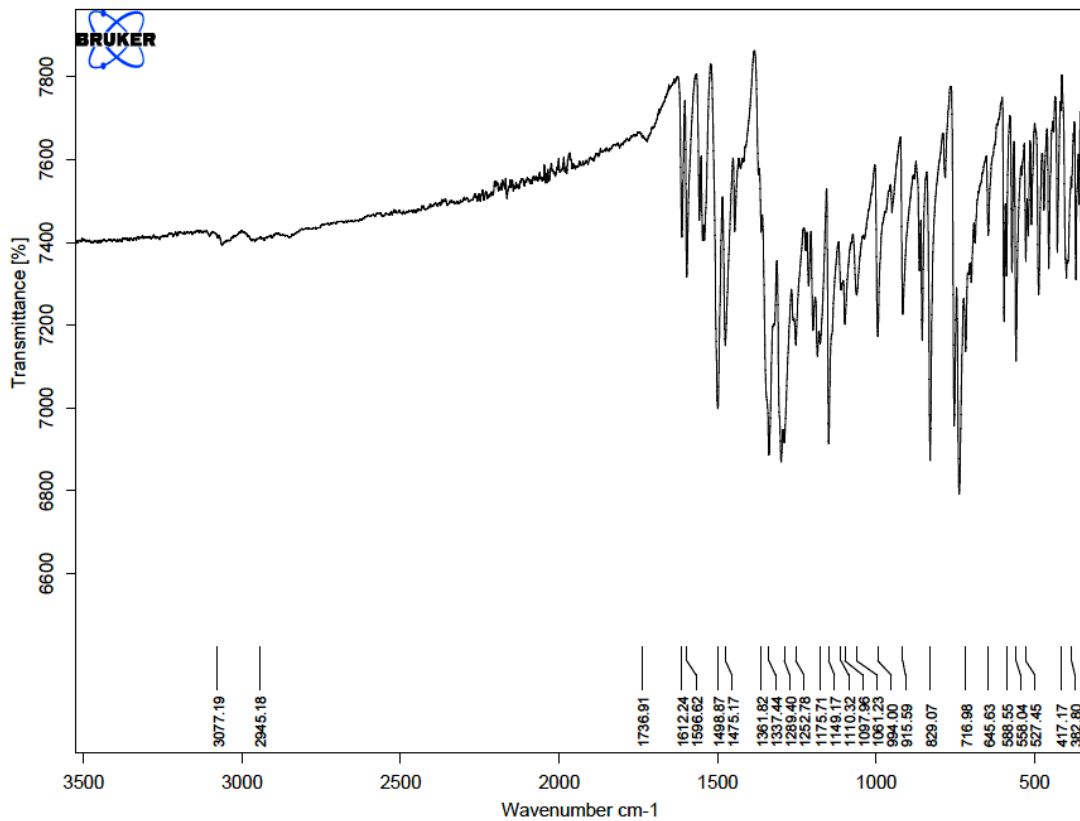
Geometric parameters (Å, °)

O3—C8	1.245 (2)	C11—C16	1.402 (3)
O1—C17	1.211 (2)	C11—C10	1.441 (3)
O2—C17	1.341 (2)	C6—C5	1.378 (3)
O2—C18	1.453 (3)	C6—H6	0.9500
N2—N1	1.320 (2)	C5—C4	1.390 (3)
N2—C7	1.324 (2)	C5—H5	0.9500
N1—C1	1.401 (2)	C3—C4	1.374 (3)
N1—H1	0.8802 (12)	C3—H3	0.9500
C2—C3	1.404 (3)	C9—C10	1.343 (3)
C2—C1	1.418 (3)	C9—H9	0.9500
C2—C17	1.479 (3)	C4—H4	0.9500
C1—C6	1.400 (3)	C13—C14	1.383 (3)
C7—C12	1.466 (2)	C13—H13	0.9500
C7—C8	1.471 (3)	C10—H10	0.9500
C8—C9	1.455 (3)	C14—C15	1.396 (3)
C12—C13	1.404 (3)	C14—H14	0.9500
C12—C11	1.415 (3)	C16—C15	1.372 (3)
C18—H18A	0.9800	C16—H16	0.9500
C18—H18B	0.9800	C15—H15	0.9500
C18—H18C	0.9800		
C17—O2—C18	116.28 (16)	C12—C11—C10	119.14 (17)
N1—N2—C7	120.34 (16)	C5—C6—C1	121.11 (18)
N2—N1—C1	117.73 (16)	C5—C6—H6	119.4
N2—N1—H1	121.4 (15)	C1—C6—H6	119.4
C1—N1—H1	120.8 (15)	C6—C5—C4	120.16 (19)
C3—C2—C1	118.22 (17)	C6—C5—H5	119.9
C3—C2—C17	120.34 (17)	C4—C5—H5	119.9
C1—C2—C17	121.44 (16)	C4—C3—C2	121.83 (18)
C6—C1—N1	120.30 (16)	C4—C3—H3	119.1
C6—C1—C2	119.05 (16)	C2—C3—H3	119.1
N1—C1—C2	120.66 (17)	C10—C9—C8	121.5 (2)
N2—C7—C12	115.38 (17)	C10—C9—H9	119.2

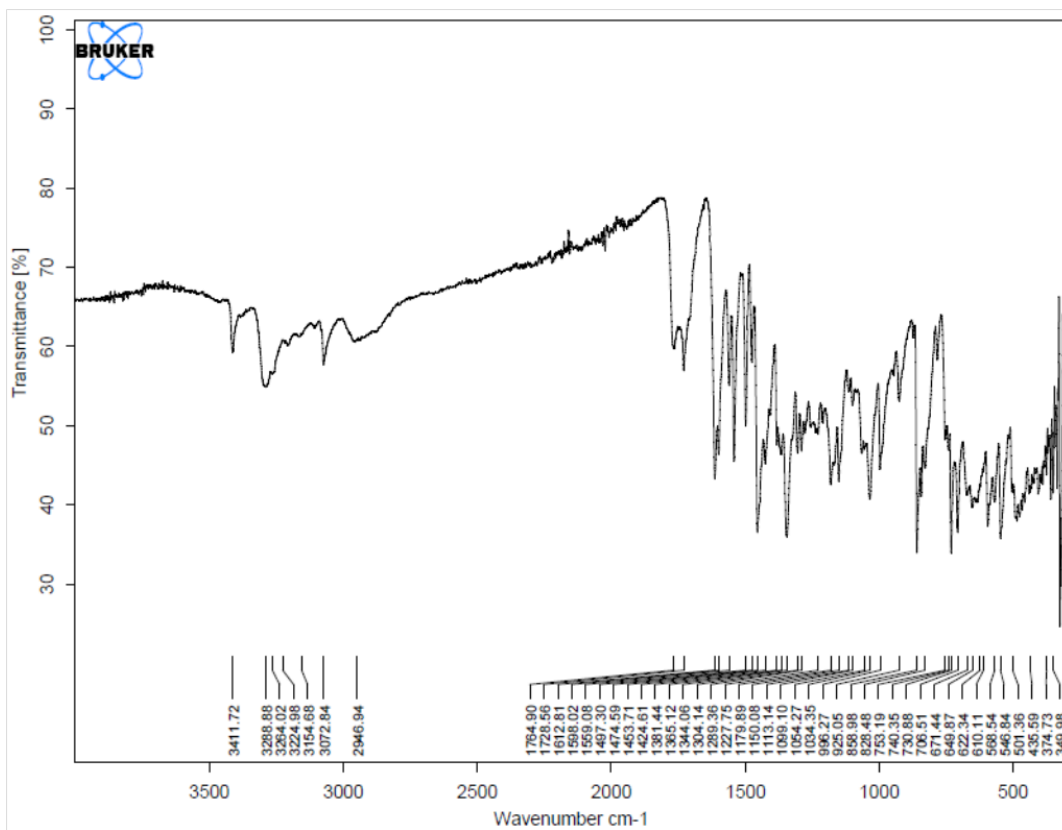
N2—C7—C8	124.45 (17)	C8—C9—H9	119.2
C12—C7—C8	120.15 (16)	C3—C4—C5	119.63 (18)
O1—C17—O2	121.95 (18)	C3—C4—H4	120.2
O1—C17—C2	125.48 (17)	C5—C4—H4	120.2
O2—C17—C2	112.57 (16)	C14—C13—C12	120.75 (19)
O3—C8—C9	121.21 (18)	C14—C13—H13	119.6
O3—C8—C7	121.89 (17)	C12—C13—H13	119.6
C9—C8—C7	116.89 (17)	C9—C10—C11	123.13 (18)
C13—C12—C11	118.50 (17)	C9—C10—H10	118.4
C13—C12—C7	122.43 (17)	C11—C10—H10	118.4
C11—C12—C7	119.07 (18)	C13—C14—C15	120.4 (2)
O2—C18—H18A	109.5	C13—C14—H14	119.8
O2—C18—H18B	109.5	C15—C14—H14	119.8
H18A—C18—H18B	109.5	C15—C16—C11	120.97 (19)
O2—C18—H18C	109.5	C15—C16—H16	119.5
H18A—C18—H18C	109.5	C11—C16—H16	119.5
H18B—C18—H18C	109.5	C16—C15—C14	119.77 (19)
C16—C11—C12	119.60 (19)	C16—C15—H15	120.1
C16—C11—C10	121.27 (18)	C14—C15—H15	120.1
C7—N2—N1—C1	-178.49 (16)	C13—C12—C11—C16	0.8 (3)
N2—N1—C1—C6	-2.5 (3)	C7—C12—C11—C16	-178.31 (18)
N2—N1—C1—C2	177.33 (17)	C13—C12—C11—C10	-179.17 (18)
C3—C2—C1—C6	0.7 (3)	C7—C12—C11—C10	1.7 (3)
C17—C2—C1—C6	-179.05 (18)	N1—C1—C6—C5	179.59 (18)
C3—C2—C1—N1	-179.15 (17)	C2—C1—C6—C5	-0.2 (3)
C17—C2—C1—N1	1.1 (3)	C1—C6—C5—C4	-0.4 (3)
N1—N2—C7—C12	-178.74 (16)	C1—C2—C3—C4	-0.5 (3)
N1—N2—C7—C8	0.1 (3)	C17—C2—C3—C4	179.3 (2)
C18—O2—C17—O1	0.2 (3)	O3—C8—C9—C10	-176.1 (2)
C18—O2—C17—C2	-179.92 (19)	C7—C8—C9—C10	3.2 (3)
C3—C2—C17—O1	-176.8 (2)	C2—C3—C4—C5	-0.2 (3)
C1—C2—C17—O1	2.9 (3)	C6—C5—C4—C3	0.7 (3)
C3—C2—C17—O2	3.3 (3)	C11—C12—C13—C14	-0.7 (3)
C1—C2—C17—O2	-176.97 (17)	C7—C12—C13—C14	178.44 (19)
N2—C7—C8—O3	-2.4 (3)	C8—C9—C10—C11	-1.1 (3)
C12—C7—C8—O3	176.43 (18)	C16—C11—C10—C9	178.5 (2)
N2—C7—C8—C9	178.38 (18)	C12—C11—C10—C9	-1.5 (3)
C12—C7—C8—C9	-2.8 (3)	C12—C13—C14—C15	-0.3 (3)

N2—C7—C12—C13	0.3 (3)	C12—C11—C16—C15	0.0 (3)
C8—C7—C12—C13	-178.63 (18)	C10—C11—C16—C15	180.0 (2)
N2—C7—C12—C11	179.37 (16)	C11—C16—C15—C14	-0.9 (3)
C8—C7—C12—C11	0.5 (3)	C13—C14—C15—C16	1.1 (3)

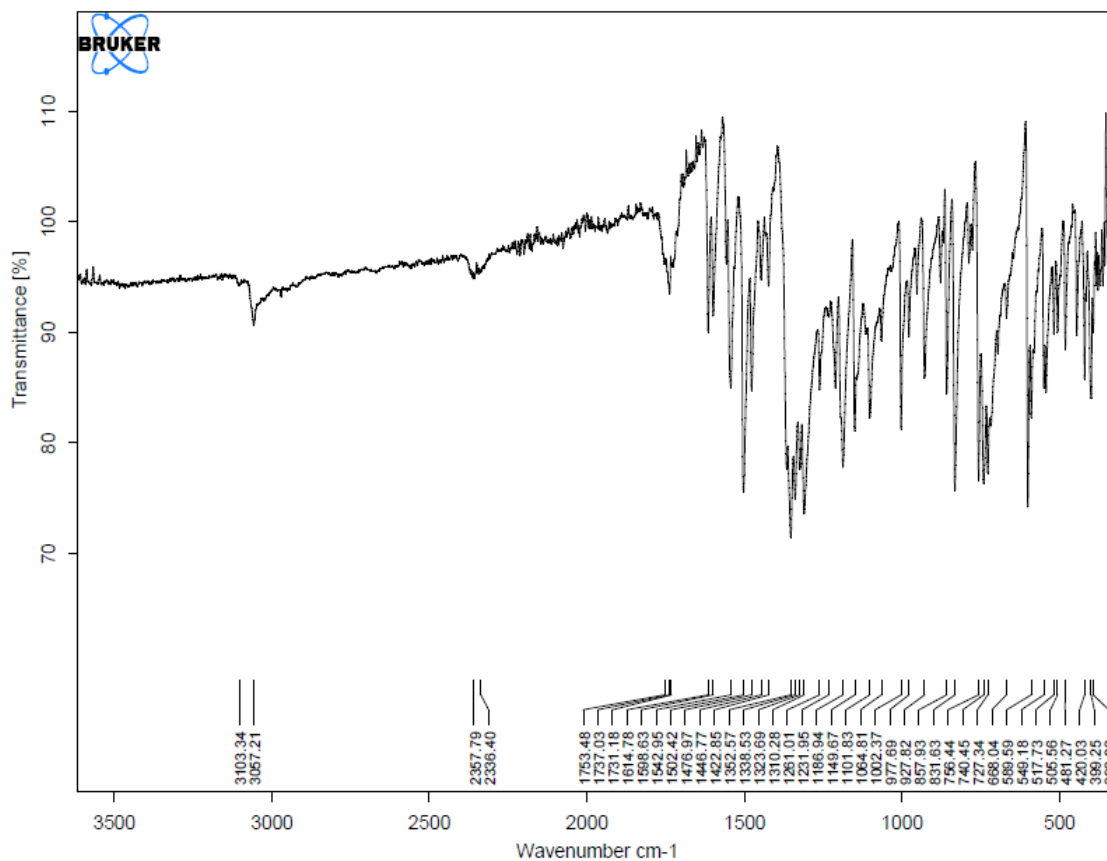
Annexes II



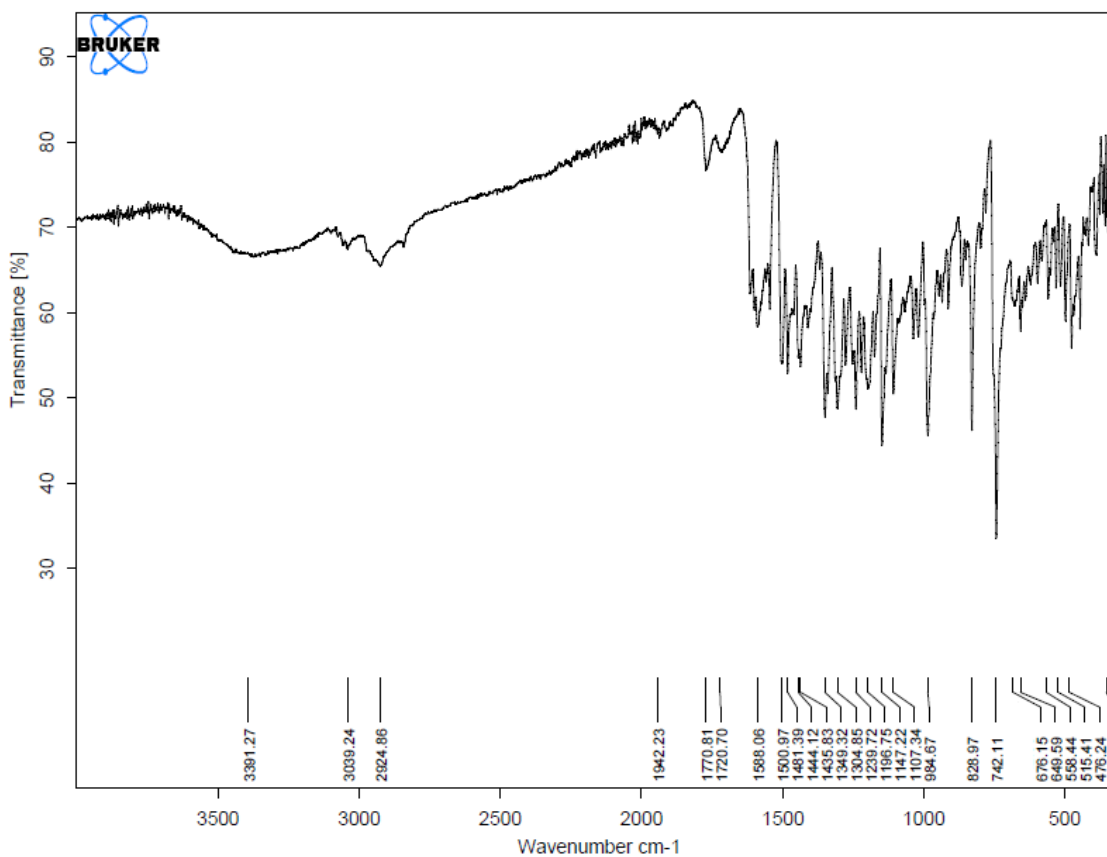
Le spectre IR du complexe
'Copper (II) bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}'.



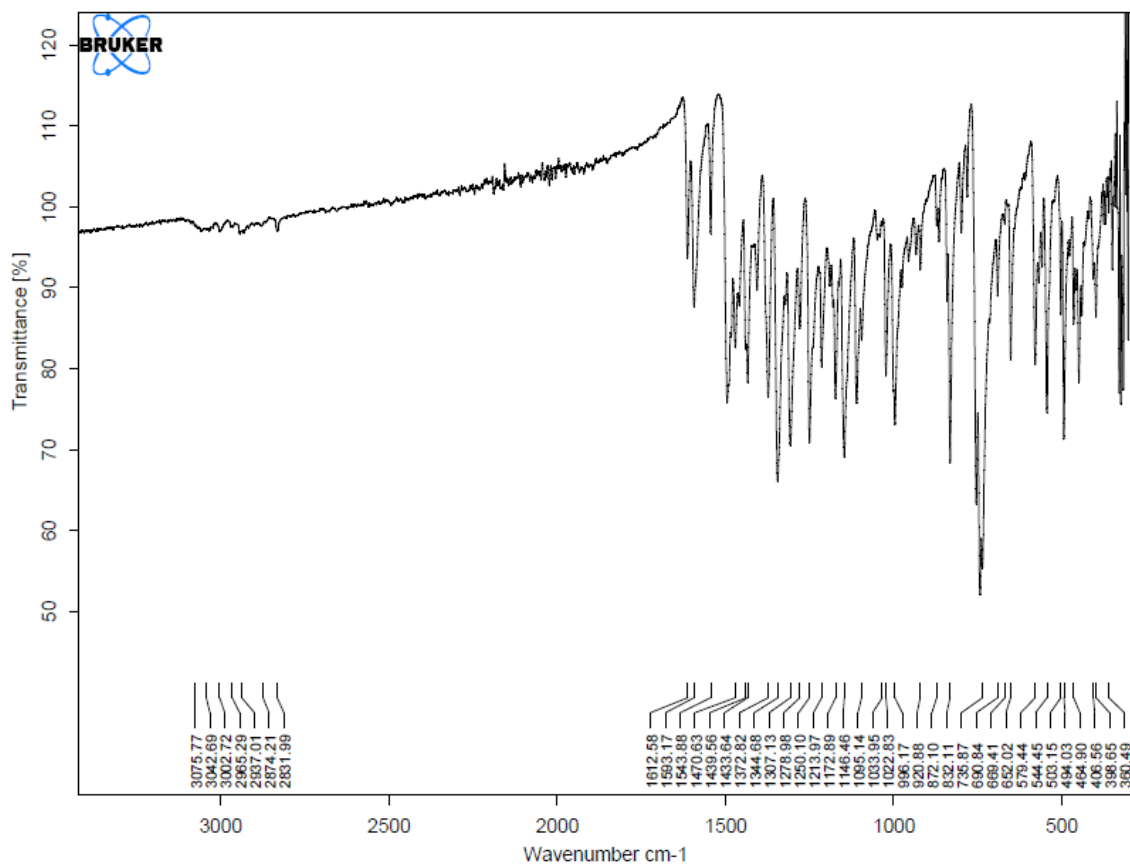
Le spectre IR du complexe
'Palladium ((II) bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate}'.



Le spectre IR du complexe
'Nickel (II) bis{ (E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate }'

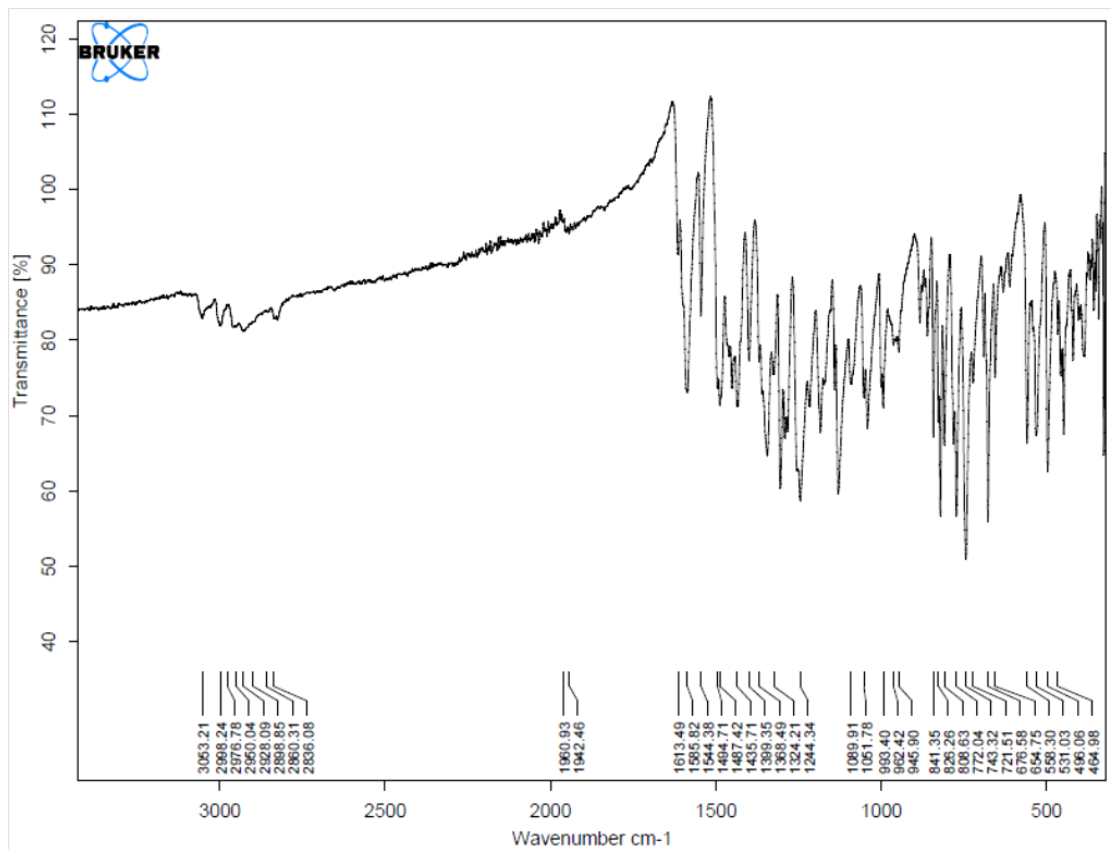


Le spectre IR du complexe
'Copper (II) Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)'



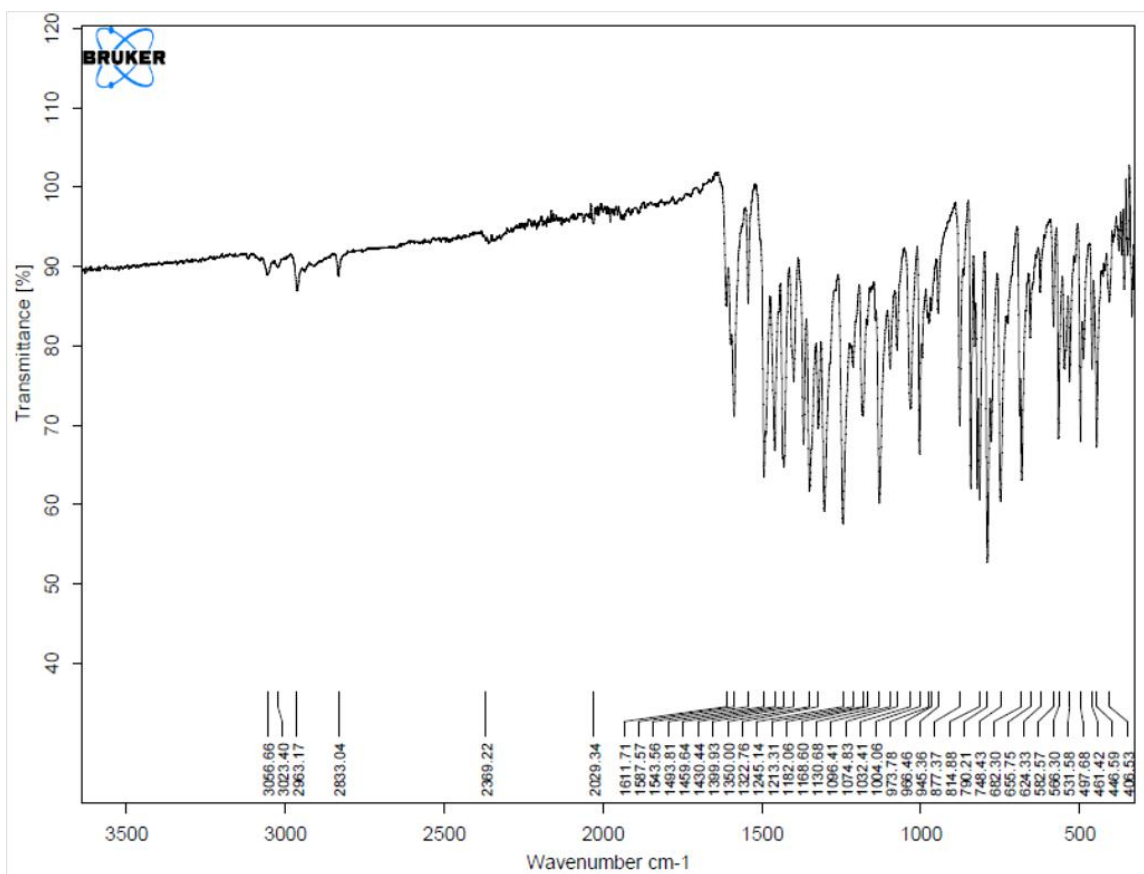
Le spectre IR du complexe

'Palladium(II) Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)'.



Le spectre IR du complexe

'Bis{Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy)}di-copper'



Le spectre IR du complexe
 'Bis(1-((E)-(3-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II)'

' Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate} Copper (II)'Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Br1	0.7341 (1)	0.1954 (1)	0.0552 (1)	0.0450 (5)
Br2	0.6069 (1)	0.0016 (1)	-0.3639 (1)	0.0534 (6)
Br3	1.0131 (1)	-0.1417 (1)	-0.0512 (1)	0.0474 (5)
Br4	1.0132 (1)	-0.2783 (1)	0.2069 (1)	0.0480 (5)
Br5	1.2592 (1)	-0.3826 (1)	0.6402 (1)	0.0482 (5)
Br6	0.8580 (1)	-0.1195 (1)	0.5595 (1)	0.0507 (6)
Cu	0.8898 (1)	-0.0508 (1)	0.2100 (1)	0.0324 (5)
O1	1.0247 (7)	-0.0015 (8)	0.3178 (7)	0.042 (3)
O2	0.7408 (7)	-0.0784 (7)	0.1128 (7)	0.037 (3)
N1	0.9388 (9)	0.0281 (8)	0.0982 (9)	0.034 (4)
N2	1.0380 (9)	0.0740 (8)	0.1037 (9)	0.033 (4)
N3	0.8503 (8)	-0.1558 (8)	0.3099 (8)	0.031 (4)
N4	0.7469 (8)	-0.1765 (8)	0.3213 (9)	0.032 (4)
C1	0.8605 (10)	0.0251 (10)	-0.0139 (11)	0.031 (4)
C2	0.7632 (10)	0.0952 (10)	-0.0440 (11)	0.029 (4)
C3	0.6885 (12)	0.090 (1)	-0.1488 (12)	0.037 (5)
C4	0.7098 (12)	0.0129 (11)	-0.2173 (11)	0.038 (5)
C5	0.8054 (12)	-0.0555 (11)	-0.1891 (12)	0.041 (5)
C6	0.8821 (11)	-0.0500 (11)	-0.0862 (12)	0.035 (5)
C7	1.1224 (11)	0.0829 (10)	0.1980 (12)	0.037 (5)
C8	1.1126 (12)	0.0497 (11)	0.3023 (12)	0.039 (5)
C9	1.2104 (14)	0.0728 (12)	0.3975 (13)	0.050 (6)
C10	1.3094 (12)	0.1221 (12)	0.3873 (14)	0.051 (6)
C11	1.3193 (12)	0.1522 (12)	0.2868 (14)	0.045 (6)
C12	1.2286 (11)	0.1352 (10)	0.1923 (13)	0.038 (5)
C13	1.2436 (12)	0.1693 (12)	0.0916 (14)	0.052 (6)
C14	1.3462 (13)	0.2139 (14)	0.0853 (15)	0.062 (7)
C15	1.4414 (13)	0.2276 (14)	0.1782 (15)	0.058 (6)
C16	1.4296 (13)	0.2001 (14)	0.2754 (17)	0.068 (7)
C17	0.9413 (11)	-0.2106 (10)	0.3905 (12)	0.034 (5)
C18	1.0263 (12)	-0.2699 (11)	0.3578 (12)	0.041 (5)
C19	1.1203 (12)	-0.3222 (10)	0.4320 (13)	0.042 (5)
C20	1.1289 (11)	-0.3167 (11)	0.5370 (12)	0.037 (5)
C21	1.0497 (11)	-0.2600 (11)	0.5766 (12)	0.039 (5)
C22	0.9582 (11)	-0.207 (1)	0.5026 (12)	0.035 (5)
C23	0.6495 (10)	-0.1341 (10)	0.2481 (11)	0.030 (4)
C24	0.6479 (10)	-0.0936 (10)	0.1461 (11)	0.031 (4)
C25	0.5370 (11)	-0.0689 (11)	0.0671 (12)	0.038 (5)

C26	0.4353 (12)	-0.0818 (10)	0.0916 (12)	0.042 (5)
C27	0.4344 (11)	-0.1201 (11)	0.1991 (11)	0.036 (5)
C28	0.5418 (11)	-0.1462 (10)	0.2775 (11)	0.034 (4)
C29	0.5390 (11)	-0.1801 (11)	0.3782 (12)	0.039 (5)
C30	0.4340 (13)	-0.1889 (12)	0.4032 (13)	0.049 (6)
C31	0.3295 (12)	-0.1653 (11)	0.3254 (14)	0.048 (6)
C32	0.3275 (11)	-0.1328 (11)	0.2249 (12)	0.041 (5)
H3	0.6240	0.1391	-0.1723	0.04400*
H5	0.8186	-0.1064	-0.2403	0.04900*
H9	1.2055	0.0533	0.4674	0.06000*
H10	1.3727	0.1362	0.4504	0.06100*
H13	1.1805	0.1607	0.0272	0.06200*
H14	1.3531	0.2360	0.0168	0.07400*
H15	1.5136	0.2560	0.1726	0.07000*
H16	1.4935	0.2117	0.3386	0.08200*
H19	1.1771	-0.3611	0.4079	0.05000*
H21	1.0580	-0.2576	0.6521	0.04800*
H25	0.5357	-0.0433	-0.0029	0.04600*
H26	0.3633	-0.0659	0.0384	0.05000*
H29	0.6102	-0.1978	0.4317	0.04700*
H30	0.4338	-0.2111	0.4738	0.05900*
H31	0.2580	-0.1722	0.3430	0.05800*
H32	0.2550	-0.1186	0.1717	0.04900*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0.0480 (9)	0.0378 (8)	0.0474 (10)	0.0079 (7)	0.0113 (7)	-0.0021 (7)
Br2	0.0561 (9)	0.0573 (10)	0.0375 (10)	-0.0013 (8)	-0.0006 (7)	0.0014 (8)
Br3	0.0455 (8)	0.0475 (9)	0.0478 (10)	0.0149 (7)	0.0117 (7)	-0.0013 (8)
Br4	0.0448 (8)	0.0603 (10)	0.0394 (9)	0.0134 (7)	0.0132 (7)	-0.0004 (8)
Br5	0.0396 (8)	0.0455 (9)	0.0503 (10)	0.0066 (7)	-0.0011 (7)	0.0103 (8)
Br6	0.0583 (9)	0.0557 (10)	0.0406 (10)	0.0178 (8)	0.0186 (7)	0.0021 (8)
Cu	0.0301 (8)	0.0324 (9)	0.0332 (10)	-0.0030 (7)	0.0069 (7)	0.0027 (8)
O1	0.029 (5)	0.055 (6)	0.038 (6)	-0.006 (5)	0.003 (4)	0.005 (5)
O2	0.028 (5)	0.042 (6)	0.034 (6)	-0.006 (4)	0.000 (4)	0.007 (4)
N1	0.028 (6)	0.037 (7)	0.036 (7)	0.004 (5)	0.007 (5)	0.010 (5)
N2	0.028 (6)	0.036 (6)	0.035 (7)	-0.007 (5)	0.010 (5)	-0.001 (5)
N3	0.027 (6)	0.033 (6)	0.031 (7)	0.001 (5)	0.007 (5)	0.005 (5)
N4	0.031 (6)	0.024 (6)	0.039 (7)	-0.002 (5)	0.009 (5)	0.001 (5)
C1	0.025 (6)	0.030 (7)	0.039 (9)	-0.010 (6)	0.012 (6)	-0.001 (6)
C2	0.024 (7)	0.024 (7)	0.039 (9)	-0.011 (6)	0.008 (6)	-0.001 (6)
C3	0.040 (8)	0.034 (8)	0.036 (9)	0.001 (6)	0.012 (7)	0.007 (7)

C4	0.045 (8)	0.035 (8)	0.025 (8)	-0.004 (7)	-0.004 (6)	0.006 (7)
C5	0.048 (9)	0.039 (8)	0.039 (9)	-0.006 (7)	0.018 (7)	-0.011 (7)
C6	0.029 (7)	0.031 (7)	0.048 (10)	0.002 (6)	0.014 (7)	-0.004 (7)
C7	0.034 (8)	0.029 (7)	0.044 (10)	0.011 (6)	0.007 (7)	0.001 (7)
C8	0.035 (8)	0.033 (7)	0.044 (10)	0.006 (7)	0.005 (7)	-0.006 (7)
C9	0.067 (11)	0.041 (8)	0.046 (11)	-0.005 (8)	0.022 (8)	-0.002 (8)
C10	0.039 (9)	0.045 (9)	0.063 (12)	-0.004 (8)	0.006 (8)	-0.027 (9)
C11	0.044 (9)	0.043 (9)	0.047 (11)	0.000 (7)	0.014 (8)	-0.002 (7)
C12	0.026 (7)	0.031 (8)	0.058 (11)	-0.008 (6)	0.013 (7)	-0.010 (7)
C13	0.033 (8)	0.048 (10)	0.067 (13)	0.005 (7)	0.004 (8)	-0.002 (8)
C14	0.048 (10)	0.068 (11)	0.077 (13)	-0.007 (9)	0.029 (9)	0.015 (11)
C15	0.029 (8)	0.074 (12)	0.068 (13)	-0.008 (8)	0.011 (8)	-0.007 (10)
C16	0.033 (9)	0.061 (11)	0.106 (17)	-0.017 (8)	0.015 (9)	-0.024 (12)
C17	0.032 (7)	0.022 (7)	0.049 (10)	0.002 (6)	0.015 (7)	0.011 (6)
C18	0.056 (9)	0.033 (8)	0.042 (9)	-0.011 (7)	0.025 (8)	0.001 (7)
C19	0.042 (8)	0.027 (8)	0.056 (11)	0.003 (6)	0.015 (8)	0.019 (7)
C20	0.029 (7)	0.037 (8)	0.042 (9)	0.000 (6)	0.006 (6)	0.021 (7)
C21	0.039 (8)	0.039 (8)	0.037 (9)	0.013 (7)	0.006 (7)	0.012 (7)
C22	0.041 (8)	0.025 (7)	0.046 (10)	-0.003 (6)	0.024 (7)	-0.005 (7)
C23	0.029 (7)	0.023 (6)	0.039 (8)	0.000 (6)	0.012 (6)	-0.002 (6)
C24	0.026 (7)	0.028 (7)	0.034 (9)	-0.005 (6)	0.001 (6)	-0.011 (6)
C25	0.034 (8)	0.041 (8)	0.036 (9)	-0.009 (7)	0.004 (6)	-0.004 (7)
C26	0.030 (8)	0.033 (8)	0.05 (1)	-0.009 (6)	-0.006 (6)	0.000 (7)
C27	0.046 (8)	0.026 (7)	0.036 (9)	0.001 (7)	0.011 (6)	0.002 (7)
C28	0.042 (8)	0.018 (6)	0.034 (8)	-0.002 (6)	0.001 (6)	-0.009 (6)
C29	0.032 (7)	0.040 (8)	0.042 (10)	0.004 (6)	0.007 (6)	0.008 (7)
C30	0.054 (10)	0.049 (9)	0.051 (11)	0.003 (8)	0.026 (8)	0.010 (8)
C31	0.034 (8)	0.046 (10)	0.064 (12)	0.010 (7)	0.014 (8)	0.006 (8)
C32	0.031 (7)	0.032 (8)	0.052 (10)	-0.004 (7)	0.001 (7)	0.003 (8)

Geometric parameters (Å, °)

Br1—C2	1.869 (13)	C15—C16	1.34 (3)
Br2—C4	1.935 (14)	C17—C18	1.41 (2)
Br3—C6	1.865 (14)	C17—C22	1.40 (2)
Br4—C18	1.909 (15)	C18—C19	1.40 (2)
Br5—C20	1.902 (14)	C19—C20	1.33 (2)
Br6—C22	1.901 (14)	C20—C21	1.38 (2)
Cu—O1	1.891 (9)	C21—C22	1.38 (2)
Cu—O2	1.882 (9)	C23—C24	1.399 (19)
Cu—N1	1.957 (11)	C23—C28	1.451 (19)

Cu—N3	1.966 (10)	C24—C25	1.446 (19)
O1—C8	1.285 (17)	C25—C26	1.35 (2)
O2—C24	1.315 (15)	C26—C27	1.47 (2)
N1—N2	1.292 (16)	C27—C28	1.417 (19)
N1—C1	1.475 (17)	C27—C32	1.42 (2)
N2—C7	1.337 (18)	C28—C29	1.37 (2)
N3—N4	1.310 (14)	C29—C30	1.39 (2)
N3—C17	1.429 (17)	C30—C31	1.38 (2)
N4—C23	1.366 (17)	C31—C32	1.35 (2)
C1—C2	1.400 (18)	C3—H3	0.9500
C1—C6	1.381 (19)	C5—H5	0.9500
C2—C3	1.39 (2)	C9—H9	0.9500
C3—C4	1.361 (19)	C10—H10	0.9500
C4—C5	1.37 (2)	C13—H13	0.9500
C5—C6	1.38 (2)	C14—H14	0.9500
C7—C8	1.44 (2)	C15—H15	0.9500
C7—C12	1.439 (19)	C16—H16	0.9500
C8—C9	1.45 (2)	C19—H19	0.9500
C9—C10	1.37 (2)	C21—H21	0.9500
C10—C11	1.39 (2)	C25—H25	0.9500
C11—C12	1.39 (2)	C26—H26	0.9500
C11—C16	1.49 (2)	C29—H29	0.9500
C12—C13	1.42 (2)	C30—H30	0.9500
C13—C14	1.36 (2)	C31—H31	0.9500
C14—C15	1.40 (3)	C32—H32	0.9500
O1—Cu—O2	169.0 (4)	C20—C21—C22	117.7 (13)
O1—Cu—N1	90.8 (4)	Br6—C22—C17	120.(1)
O1—Cu—N3	92.2 (4)	Br6—C22—C21	117.0 (11)
O2—Cu—N1	91.4 (4)	C17—C22—C21	123.0 (13)
O2—Cu—N3	87.7 (4)	N4—C23—C24	123.8 (12)
N1—Cu—N3	168.8 (4)	N4—C23—C28	115.0 (11)
Cu—O1—C8	126.7 (9)	C24—C23—C28	120.8 (12)
Cu—O2—C24	122.1 (8)	O2—C24—C23	125.2 (12)
Cu—N1—N2	129.6 (9)	O2—C24—C25	115.3 (12)
Cu—N1—C1	118.0 (8)	C23—C24—C25	119.5 (12)
N2—N1—C1	111.9 (10)	C24—C25—C26	120.8 (13)
N1—N2—C7	121.3 (11)	C25—C26—C27	121.0 (13)
Cu—N3—N4	127.8 (8)	C26—C27—C28	119.4 (12)
Cu—N3—C17	120.1 (8)	C26—C27—C32	120.9 (13)

N4—N3—C17	111.7 (10)	C28—C27—C32	119.8 (12)
N3—N4—C23	119.4 (10)	C23—C28—C27	118.5 (12)
N1—C1—C2	119.6 (11)	C23—C28—C29	123.2 (13)
N1—C1—C6	119.2 (11)	C27—C28—C29	118.3 (13)
C2—C1—C6	121.2 (13)	C28—C29—C30	121.2 (14)
Br1—C2—C1	120.7 (10)	C29—C30—C31	120.0 (15)
Br1—C2—C3	120.1 (10)	C30—C31—C32	121.1 (14)
C1—C2—C3	119.2 (12)	C27—C32—C31	119.6 (13)
C2—C3—C4	118.4 (13)	C2—C3—H3	121.00
Br2—C4—C3	119.8 (11)	C4—C3—H3	121.00
Br2—C4—C5	117.2 (10)	C4—C5—H5	120.00
C3—C4—C5	122.9 (13)	C6—C5—H5	120.00
C4—C5—C6	119.6 (13)	C8—C9—H9	120.00
Br3—C6—C1	122.7 (11)	C10—C9—H9	120.00
Br3—C6—C5	118.6 (11)	C9—C10—H10	119.00
C1—C6—C5	118.7 (13)	C11—C10—H10	119.00
N2—C7—C8	125.5 (13)	C12—C13—H13	119.00
N2—C7—C12	115.5 (13)	C14—C13—H13	119.00
C8—C7—C12	119.0 (13)	C13—C14—H14	119.00
O1—C8—C7	125.0 (13)	C15—C14—H14	120.00
O1—C8—C9	116.9 (13)	C14—C15—H15	120.00
C7—C8—C9	118.0 (13)	C16—C15—H15	120.00
C8—C9—C10	120.5 (15)	C11—C16—H16	119.00
C9—C10—C11	121.3 (15)	C15—C16—H16	119.00
C10—C11—C12	121.6 (14)	C18—C19—H19	121.00
C10—C11—C16	121.1 (15)	C20—C19—H19	121.00
C12—C11—C16	117.2 (15)	C20—C21—H21	121.00
C7—C12—C11	119.6 (14)	C22—C21—H21	121.00
C7—C12—C13	121.5 (14)	C24—C25—H25	120.00
C11—C12—C13	118.9 (13)	C26—C25—H25	120.00
C12—C13—C14	121.7 (15)	C25—C26—H26	120.00
C13—C14—C15	121.0 (17)	C27—C26—H26	119.00
C14—C15—C16	119.2 (16)	C28—C29—H29	119.00
C11—C16—C15	121.8 (17)	C30—C29—H29	119.00
N3—C17—C18	118.8 (12)	C29—C30—H30	120.00
N3—C17—C22	125.8 (12)	C31—C30—H30	120.00
C18—C17—C22	115.3 (13)	C30—C31—H31	119.00
Br4—C18—C17	118.8 (11)	C32—C31—H31	119.00
Br4—C18—C19	118.9 (11)	C27—C32—H32	120.00

C17—C18—C19	122.2 (14)	C31—C32—H32	120.00
C18—C19—C20	118.8 (14)	O2—O1—N3	45.15 (28)
Br5—C20—C19	119.7 (11)	Cu—O2—N3	47.45 (29)
Br5—C20—C21	117.3 (11)	Cu—O1—O2	5.48 (19)
C19—C20—C21	123.0 (14)		
N1—Cu—O1—C8	-8.6 (11)	O1—C8—C9—C10	176.8 (13)
N3—Cu—O1—C8	160.7 (11)	C7—C8—C9—C10	-2.(2)
N1—Cu—O2—C24	-153.6 (9)	C8—C9—C10—C11	1.(2)
N3—Cu—O2—C24	37.5 (9)	C9—C10—C11—C12	1.(2)
O1—Cu—N1—N2	11.5 (11)	C9—C10—C11—C16	-176.6 (15)
O1—Cu—N1—C1	-177.6 (9)	C10—C11—C12—C7	-1.(2)
O2—Cu—N1—N2	-179.3 (10)	C10—C11—C12—C13	179.2 (14)
O2—Cu—N1—C1	-8.3 (9)	C16—C11—C12—C7	176.3 (13)
O1—Cu—N3—N4	137.5 (10)	C16—C11—C12—C13	-3.(2)
O1—Cu—N3—C17	-34.8 (9)	C10—C11—C16—C15	178.6 (16)
O2—Cu—N3—N4	-31.5 (10)	C12—C11—C16—C15	1.(2)
O2—Cu—N3—C17	156.2 (9)	C7—C12—C13—C14	-176.7 (14)
Cu—O1—C8—C7	2.4 (19)	C11—C12—C13—C14	3.(2)
Cu—O1—C8—C9	-175.8 (9)	C12—C13—C14—C15	0.(2)
Cu—O2—C24—C23	-26.6 (16)	C13—C14—C15—C16	-3.(3)
Cu—O2—C24—C25	155.6 (9)	C14—C15—C16—C11	2.(3)
Cu—N1—N2—C7	-7.3 (17)	N3—C17—C18—Br4	-2.0 (17)
C1—N1—N2—C7	-178.6 (11)	N3—C17—C18—C19	177.6 (12)
Cu—N1—C1—C2	80.0 (13)	C22—C17—C18—Br4	-179.1 (9)
Cu—N1—C1—C6	-97.5 (13)	C22—C17—C18—C19	0.5 (19)
N2—N1—C1—C2	-107.5 (13)	N3—C17—C22—Br6	-2.2 (18)
N2—N1—C1—C6	75.0 (14)	N3—C17—C22—C21	-178.5 (12)
N1—N2—C7—C8	-3.5 (19)	C18—C17—C22—Br6	174.7 (10)
N1—N2—C7—C12	179.7 (11)	C18—C17—C22—C21	-1.7 (19)
Cu—N3—N4—C23	9.8 (16)	Br4—C18—C19—C20	-179.6 (10)
C17—N3—N4—C23	-177.4 (11)	C17—C18—C19—C20	1.(2)
Cu—N3—C17—C18	-54.6 (14)	C18—C19—C20—Br5	-177.7 (10)
Cu—N3—C17—C22	122.2 (12)	C18—C19—C20—C21	-1.(2)
N4—N3—C17—C18	132.0 (12)	Br5—C20—C21—C22	176.7 (10)
N4—N3—C17—C22	-51.3 (16)	C19—C20—C21—C22	0.(2)
N3—N4—C23—C24	17.2 (18)	C20—C21—C22—Br6	-174.9 (10)
N3—N4—C23—C28	-170.3 (10)	C20—C21—C22—C17	2.(2)
N1—C1—C2—Br1	1.8 (16)	N4—C23—C24—O2	-9.(2)
N1—C1—C2—C3	-178.5 (11)	N4—C23—C24—C25	168.9 (12)

C6—C1—C2—Br1	179.3 (10)	C28—C23—C24—O2	179.0 (11)
C6—C1—C2—C3	-1.0 (19)	C28—C23—C24—C25	-3.2 (18)
N1—C1—C6—Br3	-4.6 (17)	N4—C23—C28—C27	-170.4 (11)
N1—C1—C6—C5	177.1 (12)	N4—C23—C28—C29	10.6 (18)
C2—C1—C6—Br3	177.9 (10)	C24—C23—C28—C27	2.4 (18)
C2—C1—C6—C5	0.(2)	C24—C23—C28—C29	-176.6 (12)
Br1—C2—C3—C4	-177.3 (10)	O2—C24—C25—C26	179.7 (12)
C1—C2—C3—C4	3.0 (19)	C23—C24—C25—C26	1.7 (19)
C2—C3—C4—Br2	179.4 (10)	C24—C25—C26—C27	1.(2)
C2—C3—C4—C5	-4.(2)	C25—C26—C27—C28	-1.4 (19)
Br2—C4—C5—C6	179.3 (11)	C25—C26—C27—C32	179.5 (13)
C3—C4—C5—C6	2.(2)	C26—C27—C28—C23	-0.1 (18)
C4—C5—C6—Br3	-178.6 (11)	C26—C27—C28—C29	178.9 (12)
C4—C5—C6—C1	0.(2)	C32—C27—C28—C23	179.0 (12)
N2—C7—C8—O1	6.(2)	C32—C27—C28—C29	-2.0 (19)
N2—C7—C8—C9	-175.6 (12)	C26—C27—C32—C31	-178.2 (13)
C12—C7—C8—O1	-177.1 (12)	C28—C27—C32—C31	3.(2)
C12—C7—C8—C9	1.2 (19)	C23—C28—C29—C30	179.0 (13)
N2—C7—C12—C11	177.4 (12)	C27—C28—C29—C30	0.(2)
N2—C7—C12—C13	-3.2 (18)	C28—C29—C30—C31	1.(2)
C8—C7—C12—C11	0.3 (19)	C29—C30—C31—C32	-1.(2)
C8—C7—C12—C13	179.7 (12)	C30—C31—C32—C27	-2.(2)

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>
C5—H5...Br6 ⁱ	0.95	2.76	3.564 (15)	143

Symmetry codes: (i) $-x+2, y-1, -z$.

'Bis(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate} Palladium (II) '

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Pd1	0.00000	0.00000	0.00000	0.0463 (3)
Br1	-0.16601 (8)	-0.10484 (8)	-0.29368 (7)	0.0743 (3)
Br2	-0.57040 (8)	0.18703 (8)	-0.42431 (7)	0.0762 (4)
Br3	-0.33684 (8)	0.10505 (7)	0.03263 (6)	0.0665 (3)
O1	0.0429 (4)	-0.1135 (4)	0.1157 (4)	0.0580 (17)
N1	-0.1777 (5)	-0.0521 (5)	-0.0568 (4)	0.0487 (17)
N2	-0.2270 (5)	-0.1310 (4)	-0.0204 (4)	0.0490 (17)
C1	-0.2683 (6)	0.0058 (5)	-0.1427 (5)	0.0477 (19)
C2	-0.2751 (6)	-0.0079 (5)	-0.2552 (5)	0.051 (2)
C3	-0.3640 (6)	0.0467 (6)	-0.3396 (5)	0.055 (2)

C4	-0.4457 (6)	0.1152 (6)	-0.3105 (6)	0.054 (2)
C5	-0.4401 (6)	0.1318 (5)	-0.2004 (6)	0.051 (2)
C6	-0.3494 (6)	0.0773 (5)	-0.1185 (5)	0.0471 (17)
C7	-0.1633 (6)	-0.1959 (5)	0.0648 (5)	0.0469 (17)
C8	-0.0327 (6)	-0.1849 (6)	0.1281 (5)	0.052 (2)
C9	0.0190 (7)	-0.2633 (6)	0.2143 (6)	0.059 (3)
C10	-0.0485 (7)	-0.3467 (6)	0.2324 (6)	0.060 (2)
C11	-0.1776 (7)	-0.3605 (6)	0.1710 (6)	0.055 (2)
C12	-0.2363 (7)	-0.2837 (6)	0.0894 (5)	0.051 (2)
C13	-0.3661 (7)	-0.2927 (6)	0.0347 (6)	0.059 (2)
C14	-0.4328 (8)	-0.3749 (7)	0.0610 (7)	0.069 (3)
C15	-0.3743 (9)	-0.4540 (7)	0.1410 (7)	0.073 (3)
C16	-0.2483 (8)	-0.4467 (7)	0.1927 (7)	0.065 (3)
H3	-0.36820	0.03730	-0.41420	0.0670*
H5	-0.49560	0.17840	-0.18180	0.0610*
H9	0.10190	-0.25590	0.25890	0.0700*
H10	-0.00970	-0.39690	0.28670	0.0720*
H13	-0.40630	-0.24270	-0.01930	0.0700*
H14	-0.51870	-0.37910	0.02550	0.0830*
H15	-0.42080	-0.50980	0.15790	0.0880*
H16	-0.20820	-0.49960	0.24330	0.0780*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd1	0.0373 (4)	0.0543 (5)	0.0389 (4)	0.0016 (2)	-0.0007 (3)	0.0037 (2)
Br1	0.0637 (6)	0.0985 (7)	0.0554 (5)	0.0264 (4)	0.0101 (4)	-0.0069 (4)
Br2	0.0670 (6)	0.0821 (7)	0.0627 (6)	0.0173 (4)	-0.0050 (4)	0.0222 (4)
Br3	0.0671 (6)	0.0808 (6)	0.0459 (5)	0.0079 (4)	0.0088 (4)	-0.0094 (3)
O1	0.044 (3)	0.065 (3)	0.053 (3)	-0.002 (2)	-0.003 (2)	0.009 (2)
N1	0.043 (3)	0.053 (3)	0.042 (3)	0.006 (2)	0.001 (2)	0.004 (2)
N2	0.042 (3)	0.053 (3)	0.045 (3)	0.006 (2)	0.003 (2)	0.001 (2)
C1	0.039 (3)	0.055 (4)	0.039 (3)	-0.006 (3)	-0.003 (3)	0.001 (2)
C2	0.042 (4)	0.063 (4)	0.038 (3)	0.000 (3)	-0.002 (3)	-0.003 (3)
C3	0.048 (4)	0.070 (4)	0.040 (3)	0.001 (3)	0.001 (3)	0.003 (3)
C4	0.046 (4)	0.058 (4)	0.050 (4)	0.004 (3)	0.002 (3)	0.005 (3)
C5	0.048 (4)	0.045 (3)	0.054 (4)	0.001 (3)	0.006 (3)	-0.003 (3)
C6	0.047 (3)	0.048 (3)	0.040 (3)	0.002 (3)	0.004 (3)	0.001 (2)
C7	0.039 (3)	0.054 (3)	0.044 (3)	-0.003 (3)	0.007 (3)	0.005 (3)
C8	0.048 (4)	0.063 (4)	0.041 (3)	0.010 (3)	0.006 (3)	0.002 (3)
C9	0.047 (4)	0.071 (5)	0.050 (4)	0.006 (3)	0.003 (3)	0.014 (3)
C10	0.059 (4)	0.067 (4)	0.046 (4)	0.014 (3)	0.004 (3)	0.007 (3)
C11	0.055 (4)	0.064 (4)	0.045 (4)	0.002 (3)	0.013 (3)	0.004 (3)

C12	0.053 (4)	0.055 (4)	0.046 (3)	0.005 (3)	0.015 (3)	0.004 (3)
C13	0.044 (4)	0.070 (4)	0.053 (4)	0.001 (3)	0.002 (3)	0.008 (3)
C14	0.057 (5)	0.079 (5)	0.065 (5)	-0.006 (4)	0.008 (4)	0.001 (4)
C15	0.082 (6)	0.068 (5)	0.065 (5)	-0.014 (4)	0.017 (4)	0.003 (4)
C16	0.064 (5)	0.066 (5)	0.061 (4)	0.002 (4)	0.012 (4)	0.001 (3)

Geometric parameters (Å, °)

Pd1—O1	1.978 (5)	C7—C12	1.453 (10)
Pd1—N1	2.005 (6)	C8—C9	1.441 (10)
Pd1—O1 ⁱ	1.978 (5)	C9—C10	1.344 (11)
Pd1—N1 ⁱ	2.005 (6)	C10—C11	1.425 (11)
Br1—C2	1.882 (7)	C11—C12	1.409 (10)
Br2—C4	1.890 (7)	C11—C16	1.409 (12)
Br3—C6	1.891 (6)	C12—C13	1.409 (11)
O1—C8	1.269 (9)	C13—C14	1.365 (12)
N1—N2	1.278 (8)	C14—C15	1.417 (12)
N1—C1	1.430 (8)	C15—C16	1.364 (14)
N2—C7	1.357 (8)	C3—H3	0.9300
C1—C2	1.401 (9)	C5—H5	0.9300
C1—C6	1.370 (9)	C9—H9	0.9300
C2—C3	1.390 (9)	C10—H10	0.9300
C3—C4	1.379 (10)	C13—H13	0.9300
C4—C5	1.380 (10)	C14—H14	0.9300
C5—C6	1.383 (9)	C15—H15	0.9300
C7—C8	1.441 (10)	C16—H16	0.9300
O1—Pd1—N1	91.3 (2)	C7—C8—C9	117.2 (6)
O1—Pd1—O1 ⁱ	180.00	C8—C9—C10	122.2 (7)
O1—Pd1—N1 ⁱ	88.7 (2)	C9—C10—C11	122.1 (7)
O1 ⁱ —Pd1—N1	88.7 (2)	C10—C11—C12	118.8 (7)
N1—Pd1—N1 ⁱ	180.00	C10—C11—C16	121.6 (7)
O1 ⁱ —Pd1—N1 ⁱ	91.3 (2)	C12—C11—C16	119.6 (7)
Pd1—O1—C8	124.7 (4)	C7—C12—C11	119.8 (7)
Pd1—N1—N2	127.7 (4)	C7—C12—C13	121.3 (6)
Pd1—N1—C1	120.2 (4)	C11—C12—C13	118.9 (7)
N2—N1—C1	111.9 (5)	C12—C13—C14	120.0 (7)
N1—N2—C7	124.0 (6)	C13—C14—C15	121.6 (8)
N1—C1—C2	120.5 (6)	C14—C15—C16	118.6 (8)
N1—C1—C6	121.7 (5)	C11—C16—C15	121.3 (8)
C2—C1—C6	117.8 (6)	C2—C3—H3	121.00
Br1—C2—C1	119.8 (5)	C4—C3—H3	121.00

Br1—C2—C3	119.2 (5)	C4—C5—H5	121.00
C1—C2—C3	121.0 (6)	C6—C5—H5	121.00
C2—C3—C4	118.6 (6)	C8—C9—H9	119.00
Br2—C4—C3	119.3 (5)	C10—C9—H9	119.00
Br2—C4—C5	118.9 (5)	C9—C10—H10	119.00
C3—C4—C5	121.8 (6)	C11—C10—H10	119.00
C4—C5—C6	118.0 (6)	C12—C13—H13	120.00
Br3—C6—C1	119.3 (5)	C14—C13—H13	120.00
Br3—C6—C5	118.0 (5)	C13—C14—H14	119.00
C1—C6—C5	122.7 (6)	C15—C14—H14	119.00
N2—C7—C8	125.4 (6)	C14—C15—H15	121.00
N2—C7—C12	114.9 (6)	C16—C15—H15	121.00
C8—C7—C12	119.7 (6)	C11—C16—H16	119.00
O1—C8—C7	126.9 (6)	C15—C16—H16	119.00
O1—C8—C9	115.9 (6)		
N1—Pd1—O1—C8	1.7 (5)	Br2—C4—C5—C6	179.1 (5)
N1 ⁱ —Pd1—O1—C8	-178.3 (5)	C3—C4—C5—C6	-0.1 (11)
O1—Pd1—N1—N2	0.0 (5)	C4—C5—C6—C1	-2.0 (10)
O1—Pd1—N1—C1	175.0 (5)	C4—C5—C6—Br3	177.2 (5)
O1 ⁱ —Pd1—N1—N2	-180.0 (5)	N2—C7—C8—O1	0.7 (11)
O1 ⁱ —Pd1—N1—C1	-5.0 (5)	N2—C7—C8—C9	-178.8 (6)
Pd1—O1—C8—C7	-2.3 (10)	C12—C7—C8—O1	179.3 (6)
Pd1—O1—C8—C9	177.2 (5)	C12—C7—C8—C9	-0.2 (9)
Pd1—N1—N2—C7	-1.3 (9)	N2—C7—C12—C11	175.6 (6)
C1—N1—N2—C7	-176.7 (6)	N2—C7—C12—C13	-5.7 (9)
Pd1—N1—C1—C2	81.2 (7)	C8—C7—C12—C11	-3.2 (10)
N2—N1—C1—C2	-103.1 (7)	C8—C7—C12—C13	175.5 (6)
Pd1—N1—C1—C6	-97.7 (7)	O1—C8—C9—C10	-176.3 (7)
N2—N1—C1—C6	78.1 (8)	C7—C8—C9—C10	3.2 (11)
N1—N2—C7—C8	1.3 (10)	C8—C9—C10—C11	-3.0 (12)
N1—N2—C7—C12	-177.4 (6)	C9—C10—C11—C12	-0.5 (11)
N1—C1—C2—Br1	1.0 (9)	C9—C10—C11—C16	-178.3 (8)
C6—C1—C2—C3	-2.1 (10)	C10—C11—C12—C7	3.5 (10)
N1—C1—C6—Br3	2.8 (9)	C10—C11—C12—C13	-175.2 (7)
N1—C1—C6—C5	-178.1 (6)	C16—C11—C12—C7	-178.6 (7)
C2—C1—C6—Br3	-176.1 (5)	C16—C11—C12—C13	2.7 (11)
C2—C1—C6—C5	3.0 (10)	C10—C11—C16—C15	173.9 (8)
N1—C1—C2—C3	179.0 (6)	C12—C11—C16—C15	-3.9 (12)
C6—C1—C2—Br1	179.9 (5)	C7—C12—C13—C14	-178.8 (7)

Br1—C2—C3—C4	178.2 (5)	C11—C12—C13—C14	-0.1 (11)
C1—C2—C3—C4	0.2 (10)	C12—C13—C14—C15	-1.4 (12)
C2—C3—C4—C5	0.9 (11)	C13—C14—C15—C16	0.3 (13)
C2—C3—C4—Br2	-178.2 (5)	C14—C15—C16—C11	2.4 (13)

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z$.

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>
C13—H13···N2	0.93	2.44	2.759 (9)	100

'Bis{(E)-1-((2,4,6-tribromophenyl)diazenyl)naphthalen-2-olate} Nickel (II) '

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Br1	0.16674 (7)	0.39352 (6)	0.53304 (6)	0.0413 (3)
Br2	0.34271 (8)	0.60012 (6)	0.20683 (6)	0.0467 (3)
Br3	-0.07413 (8)	0.31684 (6)	0.07466 (6)	0.0507 (3)
Ni	0.50000	0.50000	0.50000	0.0266 (3)
O1	0.5426 (4)	0.6057 (3)	0.6049 (4)	0.0326 (16)
N1	0.3320 (5)	0.5477 (4)	0.4450 (4)	0.0248 (17)
N2	0.2774 (5)	0.6274 (4)	0.4774 (4)	0.0274 (17)
C1	0.2395 (6)	0.4911 (5)	0.3557 (5)	0.0233 (17)
C2	0.2297 (6)	0.5054 (5)	0.2449 (5)	0.0293 (19)
C3	0.1399 (6)	0.4532 (5)	0.1602 (5)	0.032 (2)
C4	0.0563 (6)	0.3860 (5)	0.1897 (5)	0.0287 (19)
C5	0.0612 (7)	0.3676 (5)	0.3010 (6)	0.031 (2)
C6	0.1548 (6)	0.4204 (5)	0.3829 (5)	0.0270 (19)
C7	0.3413 (7)	0.6940 (5)	0.5614 (5)	0.0304 (19)
C8	0.4735 (6)	0.6805 (5)	0.6236 (5)	0.030 (2)
C9	0.5316 (7)	0.7554 (5)	0.7108 (6)	0.035 (2)
C10	0.4631 (7)	0.8394 (6)	0.7309 (5)	0.034 (2)
C11	0.3316 (7)	0.8564 (5)	0.6718 (5)	0.0307 (19)
C12	0.2709 (6)	0.7810 (5)	0.5883 (5)	0.0273 (19)
C13	0.1401 (7)	0.7939 (5)	0.5347 (5)	0.032 (2)
C14	0.0752 (7)	0.8787 (6)	0.5606 (6)	0.039 (2)
C15	0.1380 (7)	0.9558 (6)	0.6415 (6)	0.043 (3)
C16	0.2638 (7)	0.9434 (5)	0.6940 (5)	0.033 (2)
H3	0.13570	0.46300	0.08400	0.0380*
H5	0.00290	0.32090	0.31950	0.0380*
H9	0.61760	0.74650	0.75450	0.0420*
H10	0.50470	0.88960	0.78710	0.0400*
H13	0.09630	0.74320	0.47990	0.0390*

H14	-0.01300	0.88580	0.52380	0.0470*
H15	0.09310	1.01490	0.65860	0.0510*
H16	0.30690	0.99550	0.74740	0.0400*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Br1	0.0421 (5)	0.0466 (5)	0.0285 (4)	-0.0035 (4)	0.0008 (3)	0.0068 (3)
Br2	0.0389 (5)	0.0569 (5)	0.0376 (4)	-0.0171 (4)	0.0017 (4)	0.0046 (3)
Br3	0.0426 (5)	0.0497 (5)	0.0431 (5)	-0.0128 (4)	-0.0118 (4)	-0.0173 (4)
Ni	0.0193 (6)	0.0262 (6)	0.0252 (6)	0.0000 (5)	-0.0067 (5)	-0.0038 (5)
O1	0.023 (3)	0.031 (3)	0.032 (2)	0.004 (2)	-0.009 (2)	-0.013 (2)
N1	0.019 (3)	0.027 (3)	0.021 (3)	-0.003 (2)	-0.005 (2)	-0.006 (2)
N2	0.023 (3)	0.024 (3)	0.026 (3)	0.001 (2)	-0.006 (2)	-0.002 (2)
C1	0.013 (3)	0.026 (3)	0.025 (3)	0.003 (3)	-0.003 (3)	-0.004 (3)
C2	0.027 (4)	0.025 (3)	0.027 (3)	-0.008 (3)	-0.005 (3)	-0.004 (3)
C3	0.029 (4)	0.034 (4)	0.024 (3)	0.004 (3)	-0.004 (3)	0.000 (3)
C4	0.016 (3)	0.026 (3)	0.033 (4)	0.004 (3)	-0.009 (3)	-0.009 (3)
C5	0.028 (4)	0.024 (3)	0.036 (4)	-0.002 (3)	0.001 (3)	0.003 (3)
C6	0.023 (4)	0.026 (3)	0.025 (3)	0.006 (3)	-0.003 (3)	-0.001 (3)
C7	0.028 (4)	0.026 (3)	0.028 (3)	0.003 (3)	-0.005 (3)	-0.005 (3)
C8	0.025 (4)	0.037 (4)	0.020 (3)	-0.010 (3)	-0.006 (3)	-0.002 (3)
C9	0.024 (4)	0.033 (4)	0.037 (4)	-0.004 (3)	-0.006 (3)	-0.007 (3)
C10	0.033 (4)	0.037 (4)	0.025 (3)	-0.008 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)
C11	0.032 (4)	0.029 (3)	0.027 (3)	-0.002 (3)	0.003 (3)	-0.002 (3)
C12	0.019 (3)	0.032 (4)	0.025 (3)	0.003 (3)	-0.002 (3)	-0.002 (3)
C13	0.031 (4)	0.028 (4)	0.032 (3)	0.010 (3)	0.001 (3)	0.000 (3)
C14	0.031 (4)	0.042 (4)	0.035 (4)	0.011 (3)	-0.002 (3)	0.007 (3)
C15	0.043 (5)	0.040 (4)	0.042 (4)	0.021 (4)	0.009 (4)	0.004 (4)
C16	0.040 (4)	0.027 (4)	0.029 (3)	0.003 (3)	0.005 (3)	-0.002 (3)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Br1—C6	1.876 (6)	C7—C12	1.435 (10)
Br2—C2	1.886 (7)	C8—C9	1.432 (9)
Br3—C4	1.907 (6)	C9—C10	1.361 (10)
Ni—O1	1.818 (4)	C10—C11	1.435 (11)
Ni—N1	1.875 (6)	C11—C12	1.414 (9)
Ni—O1 ⁱ	1.818 (4)	C11—C16	1.395 (10)
Ni—N1 ⁱ	1.875 (6)	C12—C13	1.409 (10)
O1—C8	1.273 (8)	C13—C14	1.372 (10)
N1—N2	1.292 (7)	C14—C15	1.416 (10)
N1—C1	1.449 (8)	C15—C16	1.357 (11)
N2—C7	1.358 (8)	C3—H3	0.9500

C1—C2	1.372 (9)	C5—H5	0.9500
C1—C6	1.404 (9)	C9—H9	0.9500
C2—C3	1.377 (9)	C10—H10	0.9500
C3—C4	1.381 (9)	C13—H13	0.9500
C4—C5	1.399 (9)	C14—H14	0.9500
C5—C6	1.383 (10)	C15—H15	0.9500
C7—C8	1.444 (10)	C16—H16	0.9500
O1—Ni—N1	92.6 (2)	C7—C8—C9	118.8 (6)
O1—Ni—O1 ⁱ	180.00	C8—C9—C10	119.7 (7)
O1—Ni—N1 ⁱ	87.4 (2)	C9—C10—C11	123.7 (6)
O1 ⁱ —Ni—N1	87.4 (2)	C10—C11—C12	117.6 (6)
N1—Ni—N1 ⁱ	180.00	C10—C11—C16	122.4 (6)
O1 ⁱ —Ni—N1 ⁱ	92.6 (2)	C12—C11—C16	120.0 (7)
Ni—O1—C8	128.7 (4)	C7—C12—C11	120.4 (6)
Ni—N1—N2	129.6 (4)	C7—C12—C13	121.9 (6)
Ni—N1—C1	121.3 (4)	C11—C12—C13	117.7 (6)
N2—N1—C1	109.1 (5)	C12—C13—C14	120.9 (6)
N1—N2—C7	122.0 (6)	C13—C14—C15	120.9 (7)
N1—C1—C2	122.5 (6)	C14—C15—C16	118.5 (7)
N1—C1—C6	119.1 (5)	C11—C16—C15	121.9 (6)
C2—C1—C6	118.4 (6)	C2—C3—H3	121.00
Br2—C2—C1	119.0 (5)	C4—C3—H3	121.00
Br2—C2—C3	118.7 (5)	C4—C5—H5	122.00
C1—C2—C3	122.3 (6)	C6—C5—H5	121.00
C2—C3—C4	117.8 (6)	C8—C9—H9	120.00
Br3—C4—C3	119.2 (4)	C10—C9—H9	120.00
Br3—C4—C5	118.0 (5)	C9—C10—H10	118.00
C3—C4—C5	122.8 (6)	C11—C10—H10	118.00
C4—C5—C6	117.0 (6)	C12—C13—H13	120.00
Br1—C6—C1	120.6 (5)	C14—C13—H13	120.00
Br1—C6—C5	117.8 (5)	C13—C14—H14	120.00
C1—C6—C5	121.6 (6)	C15—C14—H14	120.00
N2—C7—C8	123.4 (6)	C14—C15—H15	121.00
N2—C7—C12	116.8 (6)	C16—C15—H15	121.00
C8—C7—C12	119.8 (6)	C11—C16—H16	119.00
O1—C8—C7	123.7 (6)	C15—C16—H16	119.00
O1—C8—C9	117.5 (6)		
N1—Ni—O1—C8	-0.7 (5)	Br3—C4—C5—C6	-178.6 (5)
N1 ⁱ —Ni—O1—C8	179.3 (5)	C3—C4—C5—C6	0.1 (10)

O1—Ni—N1—N2	-0.4 (5)	C4—C5—C6—C1	1.3 (10)
O1—Ni—N1—C1	-177.8 (5)	C4—C5—C6—Br1	-178.0 (5)
O1 ⁱ —Ni—N1—N2	179.6 (5)	N2—C7—C8—O1	0.7 (10)
O1 ⁱ —Ni—N1—C1	2.2 (5)	C12—C7—C8—C9	-0.4 (9)
Ni—O1—C8—C7	0.7 (9)	N2—C7—C12—C11	-177.6 (6)
Ni—O1—C8—C9	-178.8 (4)	N2—C7—C12—C13	3.4 (9)
Ni—N1—N2—C7	1.6 (8)	C8—C7—C12—C11	2.9 (9)
N2—N1—C1—C2	100.4 (7)	C8—C7—C12—C13	-176.2 (6)
Ni—N1—C1—C6	99.5 (6)	N2—C7—C8—C9	-179.9 (6)
N2—N1—C1—C6	-78.4 (7)	C12—C7—C8—O1	-179.9 (6)
C1—N1—N2—C7	179.2 (5)	O1—C8—C9—C10	177.3 (6)
Ni—N1—C1—C2	-81.8 (7)	C7—C8—C9—C10	-2.2 (10)
N1—N2—C7—C8	-1.7 (9)	C8—C9—C10—C11	2.4 (11)
N1—N2—C7—C12	178.8 (5)	C9—C10—C11—C12	0.1 (10)
N1—C1—C2—Br2	1.3 (9)	C9—C10—C11—C16	-179.9 (7)
C6—C1—C2—C3	0.2 (10)	C10—C11—C12—C7	-2.8 (9)
C2—C1—C6—Br1	177.8 (5)	C10—C11—C12—C13	176.4 (6)
C2—C1—C6—C5	-1.5 (10)	C16—C11—C12—C7	177.2 (6)
N1—C1—C6—Br1	-3.4 (8)	C16—C11—C12—C13	-3.7 (9)
N1—C1—C2—C3	-178.6 (6)	C10—C11—C16—C15	-176.7 (7)
C6—C1—C2—Br2	180.0 (5)	C12—C11—C16—C15	3.4 (10)
N1—C1—C6—C5	177.3 (6)	C7—C12—C13—C14	-179.0 (6)
Br2—C2—C3—C4	-178.6 (5)	C11—C12—C13—C14	1.9 (10)
C1—C2—C3—C4	1.2 (10)	C12—C13—C14—C15	0.3 (11)
C2—C3—C4—Br3	177.4 (5)	C13—C14—C15—C16	-0.8 (11)
C2—C3—C4—C5	-1.4 (10)	C14—C15—C16—C11	-1.1 (11)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

'Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Copper (II) '

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cu1A	0.1677 (1)	0.0768 (1)	0.6496 (1)	0.0232 (1)
Cu1B	0.3984 (1)	-0.1908 (1)	0.8963 (1)	0.0326 (2)
O1A	0.1662 (1)	0.2128 (2)	0.5235 (2)	0.0337 (9)
O2A	0.2012 (1)	-0.0531 (2)	0.6367 (2)	0.0299 (8)
O3A	0.1097 (1)	-0.0267 (2)	0.7561 (2)	0.0317 (8)
O4A	0.2159 (1)	0.1485 (2)	0.7109 (2)	0.0259 (7)
N1A	0.1260 (1)	0.0277 (2)	0.5555 (2)	0.0230 (9)
N2A	0.1137 (1)	-0.0690 (2)	0.5397 (2)	0.0245 (9)

N3A	0.1247 (1)	0.1701 (2)	0.7054 (2)	0.0199 (8)
N4A	0.1309 (1)	0.2621 (2)	0.7399 (2)	0.0209 (8)
C1A	0.1013 (1)	0.1064 (3)	0.5062 (2)	0.0241 (11)
O1B	0.3350 (1)	-0.1213 (2)	0.7794 (2)	0.0401 (10)
C2A	0.1223 (1)	0.2030 (3)	0.4912 (2)	0.0273 (11)
O2B	0.4259 (1)	-0.3286 (2)	0.8898 (2)	0.0375 (9)
C3A	0.0991 (1)	0.2836 (3)	0.4443 (2)	0.0335 (12)
O3B	0.4131 (1)	-0.1922 (2)	1.0663 (2)	0.0529 (11)
C4A	0.0553 (1)	0.2654 (3)	0.4142 (2)	0.0377 (14)
O4B	0.4444 (1)	-0.1239 (2)	0.8339 (2)	0.0398 (9)
C5A	0.0342 (1)	0.1695 (3)	0.4281 (2)	0.0358 (12)
C6A	0.0576 (1)	0.0891 (3)	0.4741 (2)	0.0296 (12)
C7A	0.1368 (1)	-0.1512 (3)	0.5794 (2)	0.0245 (11)
C8A	0.1799 (1)	-0.1418 (3)	0.6235 (2)	0.0281 (11)
C9A	0.2013 (1)	-0.2385 (3)	0.6544 (3)	0.0352 (12)
C10A	0.1809 (2)	-0.3349 (3)	0.6458 (3)	0.0388 (14)
C11A	0.1379 (1)	-0.3473 (3)	0.6018 (2)	0.0323 (11)
C12A	0.1158 (1)	-0.2555 (3)	0.5668 (2)	0.0276 (11)
C13A	0.0737 (1)	-0.2685 (3)	0.5231 (2)	0.0322 (12)
C14A	0.0541 (2)	-0.3673 (3)	0.5138 (3)	0.0414 (16)
C15A	0.0752 (2)	-0.4576 (3)	0.5488 (3)	0.0437 (16)
C16A	0.1166 (2)	-0.4483 (3)	0.5921 (3)	0.0386 (14)
C17A	0.1913 (1)	0.3024 (3)	0.4981 (3)	0.0413 (14)
C18A	0.0789 (1)	0.1361 (3)	0.7077 (2)	0.0214 (10)
C19A	0.0715 (1)	0.0310 (3)	0.7350 (2)	0.0272 (11)
C20A	0.0279 (1)	-0.0053 (3)	0.7408 (3)	0.0375 (14)
C21A	-0.0077 (1)	0.0621 (3)	0.7191 (3)	0.0435 (15)
C22A	-0.0006 (1)	0.1652 (3)	0.6906 (3)	0.0385 (14)
C23A	0.0433 (1)	0.2023 (3)	0.6857 (2)	0.0281 (11)
C24A	0.1733 (1)	0.3020 (3)	0.7538 (2)	0.020 (1)
C25A	0.2138 (1)	0.2433 (3)	0.7440 (2)	0.0239 (10)
C26A	0.2552 (1)	0.2914 (3)	0.7758 (2)	0.0263 (11)
C27A	0.2563 (1)	0.3900 (3)	0.8121 (2)	0.0287 (11)
C28A	0.2169 (1)	0.4523 (3)	0.8219 (2)	0.0241 (10)
C29A	0.1751 (1)	0.4079 (3)	0.7938 (2)	0.0206 (10)
C30A	0.1358 (1)	0.4678 (3)	0.8058 (2)	0.0258 (11)
C31A	0.1385 (1)	0.5680 (3)	0.8430 (2)	0.0298 (11)
C32A	0.1801 (1)	0.6118 (3)	0.8693 (2)	0.0308 (11)
C33A	0.2184 (1)	0.5555 (3)	0.8589 (2)	0.0302 (11)
C34A	0.1046 (2)	-0.1339 (3)	0.7874 (3)	0.0422 (16)
N1B	0.3399 (1)	-0.2579 (2)	0.9116 (2)	0.0262 (9)

N2B	0.3318 (1)	-0.3523 (2)	0.9396 (2)	0.0244 (9)
N3B	0.3842 (1)	-0.0532 (2)	0.9479 (2)	0.0312 (10)
N4B	0.3877 (1)	0.0405 (2)	0.9142 (2)	0.029 (1)
C1B	0.3003 (1)	-0.1936 (3)	0.8996 (2)	0.0271 (11)
C2B	0.2985 (1)	-0.1203 (3)	0.8302 (2)	0.0320 (13)
C3B	0.2621 (2)	-0.0518 (3)	0.8190 (3)	0.0426 (14)
C4B	0.2274 (2)	-0.0582 (3)	0.8740 (3)	0.0456 (16)
C5B	0.2284 (2)	-0.1309 (3)	0.9410 (3)	0.0427 (16)
C6B	0.2651 (1)	-0.1983 (3)	0.9542 (3)	0.0321 (11)
C7B	0.3660 (1)	-0.4239 (3)	0.9547 (2)	0.0237 (10)
C8B	0.4109 (1)	-0.4115 (3)	0.9292 (2)	0.0294 (11)
C9B	0.4415 (1)	-0.4989 (3)	0.9475 (3)	0.0366 (14)
C10B	0.4284 (1)	-0.5886 (3)	0.9872 (3)	0.0372 (12)
C11B	0.3839 (1)	-0.6047 (3)	1.0121 (2)	0.0296 (11)
C12B	0.3518 (1)	-0.5231 (3)	0.9956 (2)	0.025 (1)
C13B	0.3074 (1)	-0.5394 (3)	1.0198 (2)	0.0312 (11)
C14B	0.2958 (2)	-0.6325 (3)	1.0607 (2)	0.0379 (14)
C15B	0.3274 (2)	-0.7124 (3)	1.0774 (3)	0.0440 (14)
C16B	0.3701 (2)	-0.6997 (3)	1.0526 (3)	0.0418 (14)
C17B	0.3320 (2)	-0.0546 (4)	0.7037 (3)	0.0554 (18)
C18B	0.3616 (1)	-0.0562 (3)	1.0280 (2)	0.0328 (13)
C19B	0.3767 (2)	-0.1327 (3)	1.0892 (3)	0.0431 (14)
C20B	0.3548 (2)	-0.1444 (4)	1.1660 (3)	0.0578 (19)
C21B	0.3191 (2)	-0.0810 (4)	1.1818 (3)	0.064 (2)
C22B	0.3040 (2)	-0.0044 (3)	1.1220 (3)	0.0541 (18)
C23B	0.3258 (2)	0.0080 (3)	1.0446 (3)	0.0408 (14)
C24B	0.4126 (1)	0.0529 (3)	0.8422 (2)	0.0269 (11)
C25B	0.4424 (1)	-0.0247 (3)	0.8100 (2)	0.0311 (11)
C26B	0.4740 (1)	0.0098 (3)	0.7488 (3)	0.0357 (11)
C27B	0.4748 (1)	0.1117 (3)	0.7195 (2)	0.0323 (12)
C28B	0.4436 (1)	0.1905 (3)	0.7450 (2)	0.0251 (10)
C29B	0.4115 (1)	0.1612 (3)	0.8060 (2)	0.0235 (10)
C30B	0.3801 (1)	0.2379 (3)	0.8295 (2)	0.0280 (11)
C31B	0.3808 (1)	0.3392 (3)	0.7941 (3)	0.0317 (11)
C32B	0.4128 (1)	0.3679 (3)	0.7359 (2)	0.0301 (11)
C33B	0.4436 (1)	0.2955 (3)	0.7117 (2)	0.0315 (12)
C34B	0.4358 (2)	-0.2576 (5)	1.1305 (4)	0.079 (2)
H3A	0.1130	0.3484	0.4336	0.04000*
H4A	0.0396	0.3192	0.3839	0.04500*
H5A	0.0047	0.1585	0.4071	0.04300*
H6A	0.0438	0.0237	0.4832	0.03500*

H9A	0.2300	-0.2348	0.6810	0.04200*
H10A	0.1954	-0.3949	0.6694	0.04700*
H13A	0.0587	-0.2089	0.4999	0.03900*
H14A	0.0263	-0.3739	0.4837	0.05000*
H15A	0.0614	-0.5241	0.5431	0.05300*
H16A	0.1309	-0.5089	0.6153	0.04600*
H17A	0.2210	0.2990	0.5252	0.06200*
H17B	0.1931	0.3024	0.4358	0.06200*
H17C	0.1767	0.3666	0.5159	0.06200*
H20A	0.0225	-0.0747	0.7592	0.04500*
H21A	-0.0370	0.0376	0.7237	0.05200*
H22A	-0.0249	0.2092	0.6750	0.04600*
H23A	0.0485	0.2719	0.6676	0.03400*
H26A	0.2820	0.2540	0.7713	0.03200*
H27A	0.2839	0.4181	0.8315	0.03500*
H30A	0.1078	0.4396	0.7885	0.03100*
H31A	0.1124	0.6067	0.8506	0.03600*
H32A	0.1815	0.6796	0.8941	0.03700*
H33A	0.2461	0.5853	0.8764	0.03600*
H34A	0.1338	-0.1648	0.7996	0.06400*
H34B	0.0883	-0.1328	0.8397	0.06400*
H34C	0.0884	-0.1757	0.7438	0.06400*
H3B	0.2612	-0.0017	0.7743	0.05100*
H4B	0.2028	-0.0128	0.8659	0.05500*
H5B	0.2045	-0.1349	0.9775	0.05200*
H6B	0.2659	-0.2468	1.0001	0.03800*
H9B	0.4711	-0.4931	0.9315	0.04400*
H10B	0.4495	-0.6422	0.9988	0.04400*
H13B	0.2858	-0.4870	1.0082	0.03700*
H14B	0.2664	-0.6420	1.0773	0.04500*
H15B	0.3193	-0.7746	1.1057	0.05300*
H16B	0.3908	-0.7547	1.0625	0.05000*
H17D	0.3591	-0.0610	0.6728	0.08300*
H17E	0.3067	-0.0763	0.6665	0.08300*
H17F	0.3281	0.0184	0.7211	0.08300*
H20B	0.3645	-0.1955	1.2067	0.07000*
H21B	0.3045	-0.0891	1.2335	0.07600*
H22B	0.2795	0.0384	1.1335	0.06500*
H23B	0.3160	0.0596	1.0043	0.04900*
H26B	0.4945	-0.0391	0.7286	0.04300*
H27B	0.4967	0.1311	0.6813	0.03900*

H30B	0.3586	0.2205	0.8691	0.03400*
H31B	0.3595	0.3890	0.8096	0.03800*
H32B	0.4131	0.4369	0.7135	0.03600*
H33B	0.4650	0.3152	0.6726	0.03800*
H34D	0.4603	-0.2941	1.1051	0.11800*
H34E	0.4472	-0.2138	1.1780	0.11800*
H34F	0.4151	-0.3090	1.1519	0.11800*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1A	0.0208 (2)	0.0217 (2)	0.0270 (2)	0.0036 (2)	0.0015 (2)	-0.0017 (2)
Cu1B	0.0482 (3)	0.0193 (2)	0.0317 (3)	-0.0050 (2)	0.0153 (2)	0.0016 (2)
O1A	0.0329 (15)	0.0269 (14)	0.0412 (16)	-0.0035 (11)	0.0016 (13)	0.0066 (12)
O2A	0.0243 (13)	0.0241 (13)	0.0410 (16)	0.0042 (11)	-0.0008 (12)	-0.0036 (11)
O3A	0.0276 (14)	0.0257 (13)	0.0420 (16)	-0.0005 (11)	0.0050 (12)	0.0062 (12)
O4A	0.0198 (12)	0.0252 (12)	0.0323 (14)	0.0055 (10)	-0.0014 (11)	-0.0037 (11)
N1A	0.0249 (15)	0.0220 (15)	0.0221 (15)	0.0021 (12)	0.0028 (12)	0.0010 (12)
N2A	0.0259 (15)	0.0237 (15)	0.0242 (15)	0.0022 (13)	0.0040 (12)	-0.0052 (12)
N3A	0.0174 (14)	0.0203 (14)	0.0222 (15)	-0.0009 (11)	0.0027 (12)	0.0004 (11)
N4A	0.0186 (14)	0.0209 (14)	0.0236 (15)	-0.0004 (12)	0.0053 (12)	0.0023 (12)
C1A	0.0278 (19)	0.0244 (18)	0.0205 (18)	0.0045 (15)	0.0057 (15)	0.0004 (14)
O1B	0.062 (2)	0.0337 (15)	0.0253 (14)	0.0052 (14)	0.0095 (14)	0.0089 (12)
C2A	0.030 (2)	0.0293 (19)	0.0229 (19)	0.0050 (16)	0.0051 (16)	-0.0021 (15)
O2B	0.0415 (16)	0.0250 (14)	0.0476 (17)	-0.0048 (12)	0.0188 (14)	0.0020 (12)
C3A	0.047 (2)	0.028 (2)	0.026 (2)	0.0077 (18)	0.0069 (18)	0.0006 (16)
O3B	0.081 (2)	0.0451 (18)	0.0324 (17)	0.0039 (17)	0.0005 (16)	0.0106 (14)
C4A	0.047 (3)	0.040 (2)	0.026 (2)	0.018 (2)	0.0022 (19)	0.0026 (17)
O4B	0.0539 (18)	0.0217 (13)	0.0459 (17)	0.0025 (13)	0.0224 (14)	0.0108 (12)
C5A	0.032 (2)	0.046 (2)	0.029 (2)	0.0153 (19)	-0.0009 (17)	-0.0020 (18)
C6A	0.030 (2)	0.031 (2)	0.028 (2)	0.0048 (16)	0.0026 (16)	-0.0051 (16)
C7A	0.031 (2)	0.0194 (17)	0.0234 (18)	0.0014 (15)	0.0051 (15)	-0.0032 (14)
C8A	0.036 (2)	0.0242 (19)	0.0243 (19)	0.0077 (16)	0.0049 (16)	-0.0071 (15)
C9A	0.039 (2)	0.027 (2)	0.039 (2)	0.0142 (18)	-0.0026 (18)	-0.0011 (17)
C10A	0.056 (3)	0.026 (2)	0.034 (2)	0.0132 (19)	-0.002 (2)	-0.0044 (17)
C11A	0.043 (2)	0.0247 (19)	0.030 (2)	0.0051 (17)	0.0086 (18)	-0.0039 (16)
C12A	0.038 (2)	0.0255 (19)	0.0200 (18)	0.0023 (16)	0.0089 (16)	-0.0042 (14)
C13A	0.032 (2)	0.032 (2)	0.033 (2)	0.0043 (17)	0.0064 (18)	-0.0031 (17)
C14A	0.043 (3)	0.036 (2)	0.046 (3)	-0.003 (2)	0.009 (2)	-0.009 (2)
C15A	0.054 (3)	0.029 (2)	0.049 (3)	-0.012 (2)	0.011 (2)	-0.0098 (19)
C16A	0.057 (3)	0.0210 (19)	0.039 (2)	0.0036 (18)	0.014 (2)	-0.0021 (17)
C17A	0.033 (2)	0.034 (2)	0.057 (3)	-0.0068 (18)	0.004 (2)	0.009 (2)
C18A	0.0191 (17)	0.0231 (17)	0.0223 (17)	-0.0023 (14)	0.0046 (14)	-0.0065 (14)

C19A	0.0253 (19)	0.0302 (19)	0.0265 (19)	-0.0021 (16)	0.0043 (16)	-0.0079 (15)
C20A	0.033 (2)	0.033 (2)	0.047 (3)	-0.0105 (18)	0.0069 (19)	-0.0050 (19)
C21A	0.0205 (19)	0.049 (3)	0.061 (3)	-0.0148 (19)	0.0031 (19)	-0.016 (2)
C22A	0.022 (2)	0.044 (2)	0.049 (3)	0.0046 (18)	-0.0024 (18)	-0.013 (2)
C23A	0.0256 (19)	0.0271 (19)	0.031 (2)	0.0011 (16)	-0.0035 (16)	-0.0065 (16)
C24A	0.0196 (17)	0.0198 (16)	0.0207 (17)	-0.0013 (14)	0.0010 (14)	0.0018 (13)
C25A	0.0253 (18)	0.0264 (18)	0.0202 (18)	0.0013 (15)	0.0028 (15)	0.0030 (14)
C26A	0.0171 (17)	0.032 (2)	0.030 (2)	0.0020 (15)	0.0024 (15)	-0.0008 (16)
C27A	0.0215 (18)	0.033 (2)	0.032 (2)	-0.0058 (15)	0.0047 (16)	-0.0006 (16)
C28A	0.0243 (18)	0.0280 (18)	0.0204 (17)	-0.0064 (15)	0.0052 (14)	0.0011 (14)
C29A	0.0250 (17)	0.0215 (17)	0.0154 (16)	-0.0040 (14)	0.0032 (14)	0.0015 (13)
C30A	0.0234 (18)	0.0249 (18)	0.029 (2)	-0.0061 (15)	0.0013 (15)	-0.0014 (15)
C31A	0.032 (2)	0.0270 (19)	0.031 (2)	0.0040 (17)	0.0083 (16)	-0.0007 (16)
C32A	0.035 (2)	0.0274 (19)	0.030 (2)	-0.0083 (17)	0.0018 (17)	-0.0073 (16)
C33A	0.032 (2)	0.032 (2)	0.0266 (19)	-0.0077 (17)	0.0028 (16)	-0.0035 (16)
C34A	0.053 (3)	0.030 (2)	0.045 (3)	0.001 (2)	0.016 (2)	0.0089 (19)
N1B	0.0393 (18)	0.0193 (14)	0.0204 (15)	-0.0003 (13)	0.0059 (13)	0.0026 (12)
N2B	0.0352 (17)	0.0185 (14)	0.0195 (15)	-0.0012 (13)	0.0004 (13)	0.0033 (12)
N3B	0.046 (2)	0.0238 (16)	0.0246 (16)	-0.0053 (14)	0.0101 (15)	0.0012 (13)
N4B	0.0372 (18)	0.0228 (15)	0.0277 (17)	-0.0073 (13)	0.0093 (14)	0.0008 (13)
C1B	0.034 (2)	0.0208 (17)	0.0264 (19)	0.0017 (16)	-0.0001 (16)	-0.0059 (15)
C2B	0.050 (3)	0.0202 (18)	0.025 (2)	0.0039 (17)	-0.0042 (18)	0.0014 (15)
C3B	0.067 (3)	0.026 (2)	0.033 (2)	0.002 (2)	-0.016 (2)	-0.0009 (17)
C4B	0.046 (3)	0.033 (2)	0.056 (3)	0.015 (2)	-0.014 (2)	-0.007 (2)
C5B	0.041 (3)	0.038 (2)	0.049 (3)	0.003 (2)	0.001 (2)	-0.013 (2)
C6B	0.037 (2)	0.0258 (19)	0.033 (2)	-0.0012 (17)	-0.0021 (18)	-0.0051 (16)
C7B	0.0325 (19)	0.0178 (16)	0.0205 (17)	-0.0008 (15)	0.0000 (15)	0.0008 (14)
C8B	0.038 (2)	0.0217 (18)	0.029 (2)	-0.0043 (16)	0.0055 (17)	-0.0013 (15)
C9B	0.031 (2)	0.033 (2)	0.046 (3)	0.0019 (18)	0.0036 (19)	0.0016 (18)
C10B	0.042 (2)	0.030 (2)	0.039 (2)	0.0066 (18)	-0.0032 (19)	0.0049 (18)
C11B	0.044 (2)	0.0201 (18)	0.0240 (19)	-0.0012 (16)	-0.0051 (17)	0.0027 (14)
C12B	0.038 (2)	0.0179 (17)	0.0190 (17)	-0.0040 (15)	0.0020 (16)	-0.0022 (14)
C13B	0.045 (2)	0.0281 (19)	0.0208 (18)	-0.0070 (17)	0.0040 (17)	-0.0022 (15)
C14B	0.056 (3)	0.030 (2)	0.029 (2)	-0.015 (2)	0.0139 (19)	-0.0025 (17)
C15B	0.076 (3)	0.023 (2)	0.034 (2)	-0.013 (2)	0.012 (2)	-0.0007 (17)
C16B	0.069 (3)	0.023 (2)	0.033 (2)	0.003 (2)	-0.001 (2)	0.0083 (17)
C17B	0.077 (4)	0.057 (3)	0.032 (2)	-0.009 (3)	0.000 (2)	0.018 (2)
C18B	0.053 (3)	0.0209 (18)	0.0258 (19)	-0.0163 (18)	0.0133 (18)	-0.0050 (15)
C19B	0.076 (3)	0.028 (2)	0.026 (2)	-0.017 (2)	0.009 (2)	-0.0039 (17)
C20B	0.118 (5)	0.034 (2)	0.023 (2)	-0.025 (3)	0.020 (3)	-0.0029 (19)
C21B	0.115 (5)	0.039 (3)	0.040 (3)	-0.039 (3)	0.039 (3)	-0.014 (2)

C22B	0.080 (4)	0.037 (2)	0.049 (3)	-0.021 (2)	0.038 (3)	-0.015 (2)
C23B	0.068 (3)	0.0243 (19)	0.032 (2)	-0.013 (2)	0.020 (2)	-0.0066 (17)
C24B	0.034 (2)	0.0242 (18)	0.0229 (18)	-0.0057 (15)	0.0054 (16)	0.0031 (14)
C25B	0.037 (2)	0.0262 (19)	0.031 (2)	-0.0033 (17)	0.0103 (17)	0.0035 (16)
C26B	0.039 (2)	0.0267 (19)	0.043 (2)	0.0047 (17)	0.0182 (19)	0.0041 (17)
C27B	0.032 (2)	0.032 (2)	0.034 (2)	-0.0023 (17)	0.0118 (17)	0.0028 (17)
C28B	0.0255 (18)	0.0227 (17)	0.0274 (19)	-0.0033 (15)	0.0045 (15)	0.0011 (15)
C29B	0.0251 (18)	0.0215 (17)	0.0238 (18)	-0.0045 (14)	0.0016 (15)	-0.0001 (14)
C30B	0.0273 (19)	0.0269 (19)	0.030 (2)	-0.0033 (16)	0.0047 (16)	0.0015 (16)
C31B	0.029 (2)	0.0271 (19)	0.039 (2)	0.0022 (16)	0.0009 (18)	0.0012 (16)
C32B	0.037 (2)	0.0210 (18)	0.032 (2)	-0.0026 (16)	-0.0014 (17)	0.0052 (16)
C33B	0.030 (2)	0.031 (2)	0.034 (2)	-0.0062 (17)	0.0064 (17)	0.0084 (17)
C34B	0.088 (4)	0.083 (4)	0.062 (4)	0.006 (3)	-0.019 (3)	0.036 (3)

Geometric parameters (Å, °)

Cu1A—O1A	2.577 (3)	C17A—H17C	0.9600
Cu1A—O2A	1.923 (2)	C17A—H17B	0.9600
Cu1A—O3A	2.761 (3)	C17A—H17A	0.9600
Cu1A—O4A	1.900 (2)	C20A—H20A	0.9300
Cu1A—N1A	1.952 (3)	C21A—H21A	0.9300
Cu1A—N3A	1.962 (3)	C22A—H22A	0.9300
Cu1B—N3B	1.951 (3)	C23A—H23A	0.9300
Cu1B—O3B	2.625 (3)	C26A—H26A	0.9300
Cu1B—O1B	2.679 (3)	C27A—H27A	0.9300
Cu1B—O2B	1.915 (2)	C30A—H30A	0.9300
Cu1B—O4B	1.905 (3)	C31A—H31A	0.9300
Cu1B—N1B	1.957 (3)	C32A—H32A	0.9300
O1A—C17A	1.413 (5)	C33A—H33A	0.9300
O1A—C2A	1.377 (4)	C34A—H34A	0.9600
O2A—C8A	1.289 (4)	C34A—H34B	0.9600
O3A—C34A	1.436 (5)	C34A—H34C	0.9600
O3A—C19A	1.370 (4)	C1B—C2B	1.405 (5)
O4A—C25A	1.294 (4)	C1B—C6B	1.376 (5)
N1A—C1A	1.425 (4)	C2B—C3B	1.386 (6)
N1A—N2A	1.284 (4)	C3B—C4B	1.370 (7)
N2A—C7A	1.364 (4)	C4B—C5B	1.373 (6)
N3A—N4A	1.278 (4)	C5B—C6B	1.386 (6)
N3A—C18A	1.428 (4)	C7B—C8B	1.421 (5)
N4A—C24A	1.361 (4)	C7B—C12B	1.463 (5)
C1A—C6A	1.383 (5)	C8B—C9B	1.441 (5)

C1A—C2A	1.386 (5)	C9B—C10B	1.345 (6)
O1B—C2B	1.369 (5)	C10B—C11B	1.409 (6)
O1B—C17B	1.431 (5)	C11B—C12B	1.412 (5)
C2A—C3A	1.401 (5)	C11B—C16B	1.413 (5)
O2B—C8B	1.291 (4)	C12B—C13B	1.406 (5)
C3A—C4A	1.379 (6)	C13B—C14B	1.376 (5)
O3B—C19B	1.374 (6)	C14B—C15B	1.388 (6)
O3B—C34B	1.424 (7)	C15B—C16B	1.355 (7)
C4A—C5A	1.375 (5)	C18B—C19B	1.399 (6)
O4B—C25B	1.296 (4)	C18B—C23B	1.370 (6)
C5A—C6A	1.395 (5)	C19B—C20B	1.385 (7)
C7A—C8A	1.424 (5)	C20B—C21B	1.358 (8)
C7A—C12A	1.456 (5)	C21B—C22B	1.386 (7)
C8A—C9A	1.436 (5)	C22B—C23B	1.392 (7)
C9A—C10A	1.354 (5)	C24B—C25B	1.421 (5)
C10A—C11A	1.426 (6)	C24B—C29B	1.465 (5)
C11A—C16A	1.418 (5)	C25B—C26B	1.430 (5)
C11A—C12A	1.415 (5)	C26B—C27B	1.353 (5)
C12A—C13A	1.400 (5)	C27B—C28B	1.424 (5)
C13A—C14A	1.372 (5)	C28B—C29B	1.419 (5)
C14A—C15A	1.388 (6)	C28B—C33B	1.410 (5)
C15A—C16A	1.375 (6)	C29B—C30B	1.400 (5)
C18A—C23A	1.374 (5)	C30B—C31B	1.380 (5)
C18A—C19A	1.402 (5)	C31B—C32B	1.385 (5)
C19A—C20A	1.382 (5)	C32B—C33B	1.354 (5)
C20A—C21A	1.380 (5)	C3B—H3B	0.9300
C21A—C22A	1.382 (5)	C4B—H4B	0.9300
C22A—C23A	1.392 (5)	C5B—H5B	0.9300
C24A—C25A	1.427 (5)	C6B—H6B	0.9300
C24A—C29A	1.461 (5)	C9B—H9B	0.9300
C25A—C26A	1.433 (5)	C10B—H10B	0.9300
C26A—C27A	1.354 (5)	C13B—H13B	0.9300
C27A—C28A	1.422 (5)	C14B—H14B	0.9300
C28A—C29A	1.409 (5)	C15B—H15B	0.9300
C28A—C33A	1.411 (5)	C16B—H16B	0.9300
C29A—C30A	1.410 (5)	C17B—H17D	0.9600
C30A—C31A	1.379 (5)	C17B—H17E	0.9600
C31A—C32A	1.393 (5)	C17B—H17F	0.9600
C32A—C33A	1.357 (5)	C20B—H20B	0.9300

N1B—C1B	1.432 (5)	C21B—H21B	0.9300
N1B—N2B	1.285 (4)	C22B—H22B	0.9300
N2B—C7B	1.367 (5)	C23B—H23B	0.9300
C3A—H3A	0.9300	C26B—H26B	0.9300
N3B—N4B	1.288 (4)	C27B—H27B	0.9300
N3B—C18B	1.431 (5)	C30B—H30B	0.9300
C4A—H4A	0.9300	C31B—H31B	0.9300
N4B—C24B	1.371 (4)	C32B—H32B	0.9300
C5A—H5A	0.9300	C33B—H33B	0.9300
C6A—H6A	0.9300	C34B—H34D	0.9600
C9A—H9A	0.9300	C34B—H34E	0.9600
C10A—H10A	0.9300	C34B—H34F	0.9600
C13A—H13A	0.9300	N4B—H30B	2.4988 (26)
C14A—H14A	0.9300	N2B—N4B	5.2117 (36)
C15A—H15A	0.9300	N2B—H13B	2.4436 (28)
C16A—H16A	0.9300	N4B—C30B	2.7963 (45)
O1A—Cu1A—O2A	118.06 (10)	O1A—C17A—H17B	109.00
O1A—Cu1A—O3A	140.16 (8)	O1A—C17A—H17C	109.00
O1A—Cu1A—O4A	92.50 (9)	H17A—C17A—H17B	109.00
O1A—Cu1A—N1A	70.52 (10)	H17A—C17A—H17C	109.00
O1A—Cu1A—N3A	87.04 (10)	H17B—C17A—H17C	109.00
O2A—Cu1A—O3A	90.46 (9)	C19A—C20A—H20A	120.00
O2A—Cu1A—O4A	93.91 (10)	C21A—C20A—H20A	120.00
O2A—Cu1A—N1A	88.34 (11)	C20A—C21A—H21A	119.00
O2A—Cu1A—N3A	154.40 (11)	C22A—C21A—H21A	119.00
O3A—Cu1A—O4A	114.01 (9)	C21A—C22A—H22A	120.00
O3A—Cu1A—N1A	84.17 (10)	C23A—C22A—H22A	120.00
O3A—Cu1A—N3A	65.09 (9)	C18A—C23A—H23A	120.00
O4A—Cu1A—N1A	161.64 (11)	C22A—C23A—H23A	120.00
O4A—Cu1A—N3A	89.68 (11)	C25A—C26A—H26A	119.00
N1A—Cu1A—N3A	96.15 (11)	C27A—C26A—H26A	119.00
O1B—Cu1B—N1B	67.72 (10)	C26A—C27A—H27A	119.00
O1B—Cu1B—N3B	80.02 (11)	C28A—C27A—H27A	119.00
O2B—Cu1B—O3B	89.74 (10)	C29A—C30A—H30A	120.00
O2B—Cu1B—O4B	92.83 (11)	C31A—C30A—H30A	120.00
O2B—Cu1B—N1B	90.23 (11)	C30A—C31A—H31A	120.00
O2B—Cu1B—N3B	156.69 (12)	C32A—C31A—H31A	120.00
O3B—Cu1B—O4B	114.58 (11)	C31A—C32A—H32A	120.00
O3B—Cu1B—N1B	88.92 (11)	C33A—C32A—H32A	120.00

O3B—Cu1B—N3B	68.29 (10)	C28A—C33A—H33A	120.00
O4B—Cu1B—N1B	156.30 (12)	C32A—C33A—H33A	120.00
O4B—Cu1B—N3B	89.61 (12)	O3A—C34A—H34A	110.00
N1B—Cu1B—N3B	96.78 (12)	O3A—C34A—H34B	109.00
O1B—Cu1B—O2B	123.06 (10)	O3A—C34A—H34C	109.00
O1B—Cu1B—O3B	138.05 (10)	H34A—C34A—H34B	110.00
O1B—Cu1B—O4B	91.15 (11)	H34A—C34A—H34C	110.00
Cu1A—O1A—C17A	138.0 (2)	H34B—C34A—H34C	109.00
C2A—O1A—C17A	118.4 (3)	N1B—C1B—C2B	117.6 (3)
Cu1A—O1A—C2A	101.01 (19)	N1B—C1B—C6B	123.0 (3)
Cu1A—O2A—C8A	119.4 (2)	C2B—C1B—C6B	119.4 (4)
Cu1A—O3A—C19A	98.56 (19)	O1B—C2B—C1B	115.3 (3)
Cu1A—O3A—C34A	135.7 (2)	O1B—C2B—C3B	125.0 (3)
C19A—O3A—C34A	118.2 (3)	C1B—C2B—C3B	119.7 (4)
Cu1A—O4A—C25A	125.4 (2)	C2B—C3B—C4B	119.8 (4)
Cu1A—N1A—C1A	117.8 (2)	C3B—C4B—C5B	120.8 (4)
N2A—N1A—C1A	114.6 (3)	C4B—C5B—C6B	120.0 (4)
Cu1A—N1A—N2A	126.9 (2)	C1B—C6B—C5B	120.2 (4)
N1A—N2A—C7A	119.6 (3)	N2B—C7B—C8B	125.8 (3)
N4A—N3A—C18A	112.1 (3)	N2B—C7B—C12B	113.6 (3)
Cu1A—N3A—C18A	118.5 (2)	C8B—C7B—C12B	120.5 (3)
Cu1A—N3A—N4A	129.3 (2)	O2B—C8B—C7B	124.7 (3)
N3A—N4A—C24A	120.6 (3)	O2B—C8B—C9B	118.2 (3)
N1A—C1A—C2A	117.8 (3)	C7B—C8B—C9B	117.2 (3)
N1A—C1A—C6A	122.1 (3)	C8B—C9B—C10B	121.8 (4)
C2A—C1A—C6A	120.1 (3)	C9B—C10B—C11B	122.8 (4)
C2B—O1B—C17B	116.1 (3)	C10B—C11B—C12B	118.9 (3)
Cu1B—O1B—C2B	100.0 (2)	C10B—C11B—C16B	122.5 (4)
Cu1B—O1B—C17B	138.3 (3)	C12B—C11B—C16B	118.6 (4)
O1A—C2A—C1A	116.4 (3)	C7B—C12B—C11B	118.9 (3)
O1A—C2A—C3A	123.7 (3)	C7B—C12B—C13B	122.2 (3)
C1A—C2A—C3A	119.9 (3)	C11B—C12B—C13B	118.9 (3)
Cu1B—O2B—C8B	122.8 (2)	C12B—C13B—C14B	120.3 (4)
C2A—C3A—C4A	119.1 (3)	C13B—C14B—C15B	120.7 (4)
Cu1B—O3B—C19B	99.1 (2)	C14B—C15B—C16B	120.0 (4)
Cu1B—O3B—C34B	137.8 (3)	C11B—C16B—C15B	121.4 (4)
C19B—O3B—C34B	119.1 (4)	N3B—C18B—C19B	116.5 (4)
C3A—C4A—C5A	121.5 (3)	N3B—C18B—C23B	123.3 (3)
Cu1B—O4B—C25B	122.6 (2)	C19B—C18B—C23B	120.2 (4)

C4A—C5A—C6A	119.3 (3)	O3B—C19B—C18B	115.4 (4)
C1A—C6A—C5A	120.2 (3)	O3B—C19B—C20B	124.9 (4)
N2A—C7A—C8A	124.8 (3)	C18B—C19B—C20B	119.7 (4)
C8A—C7A—C12A	120.5 (3)	C19B—C20B—C21B	119.9 (4)
N2A—C7A—C12A	114.5 (3)	C20B—C21B—C22B	121.0 (5)
O2A—C8A—C7A	124.7 (3)	C21B—C22B—C23B	119.6 (4)
O2A—C8A—C9A	118.0 (3)	C18B—C23B—C22B	119.7 (4)
C7A—C8A—C9A	117.3 (3)	N4B—C24B—C25B	125.2 (3)
C8A—C9A—C10A	122.1 (4)	N4B—C24B—C29B	114.1 (3)
C9A—C10A—C11A	122.0 (4)	C25B—C24B—C29B	120.1 (3)
C12A—C11A—C16A	119.3 (4)	O4B—C25B—C24B	125.3 (3)
C10A—C11A—C12A	118.6 (3)	O4B—C25B—C26B	116.9 (3)
C10A—C11A—C16A	122.1 (4)	C24B—C25B—C26B	117.7 (3)
C7A—C12A—C11A	119.4 (3)	C25B—C26B—C27B	121.8 (4)
C7A—C12A—C13A	122.4 (3)	C26B—C27B—C28B	122.5 (3)
C11A—C12A—C13A	118.2 (3)	C27B—C28B—C29B	118.2 (3)
C12A—C13A—C14A	121.4 (4)	C27B—C28B—C33B	122.2 (3)
C13A—C14A—C15A	120.8 (4)	C29B—C28B—C33B	119.5 (3)
C14A—C15A—C16A	119.7 (4)	C24B—C29B—C28B	119.2 (3)
C11A—C16A—C15A	120.6 (4)	C24B—C29B—C30B	122.6 (3)
N3A—C18A—C19A	116.9 (3)	C28B—C29B—C30B	118.3 (3)
N3A—C18A—C23A	122.6 (3)	C29B—C30B—C31B	120.2 (3)
C19A—C18A—C23A	120.5 (3)	C30B—C31B—C32B	121.2 (4)
O3A—C19A—C18A	115.1 (3)	C31B—C32B—C33B	120.0 (3)
O3A—C19A—C20A	125.5 (3)	C28B—C33B—C32B	120.7 (3)
C18A—C19A—C20A	119.4 (3)	C2B—C3B—H3B	120.00
C19A—C20A—C21A	119.6 (4)	C4B—C3B—H3B	120.00
C20A—C21A—C22A	121.4 (4)	C3B—C4B—H4B	120.00
C21A—C22A—C23A	119.1 (4)	C5B—C4B—H4B	120.00
C18A—C23A—C22A	120.0 (3)	C4B—C5B—H5B	120.00
N4A—C24A—C29A	114.4 (3)	C6B—C5B—H5B	120.00
C25A—C24A—C29A	119.9 (3)	C1B—C6B—H6B	120.00
N4A—C24A—C25A	125.1 (3)	C5B—C6B—H6B	120.00
O4A—C25A—C24A	124.8 (3)	C8B—C9B—H9B	119.00
C24A—C25A—C26A	117.6 (3)	C10B—C9B—H9B	119.00
O4A—C25A—C26A	117.5 (3)	C9B—C10B—H10B	119.00
C25A—C26A—C27A	121.7 (3)	C11B—C10B—H10B	119.00
C26A—C27A—C28A	122.8 (3)	C12B—C13B—H13B	120.00
C27A—C28A—C29A	118.0 (3)	C14B—C13B—H13B	120.00

C27A—C28A—C33A	122.4 (3)	C13B—C14B—H14B	120.00
C29A—C28A—C33A	119.6 (3)	C15B—C14B—H14B	120.00
C28A—C29A—C30A	118.4 (3)	C14B—C15B—H15B	120.00
C24A—C29A—C30A	121.6 (3)	C16B—C15B—H15B	120.00
C24A—C29A—C28A	120.0 (3)	C11B—C16B—H16B	119.00
C29A—C30A—C31A	120.4 (3)	C15B—C16B—H16B	119.00
C30A—C31A—C32A	120.7 (3)	O1B—C17B—H17D	110.00
C31A—C32A—C33A	120.0 (3)	O1B—C17B—H17E	109.00
C28A—C33A—C32A	120.9 (3)	O1B—C17B—H17F	109.00
Cu1B—N1B—N2B	128.3 (2)	H17D—C17B—H17E	110.00
Cu1B—N1B—C1B	118.3 (2)	H17D—C17B—H17F	109.00
N2B—N1B—C1B	113.1 (3)	H17E—C17B—H17F	109.00
N1B—N2B—C7B	120.5 (3)	C19B—C20B—H20B	120.00
C2A—C3A—H3A	120.00	C21B—C20B—H20B	120.00
C4A—C3A—H3A	120.00	C20B—C21B—H21B	120.00
N4B—N3B—C18B	114.8 (3)	C22B—C21B—H21B	119.00
Cu1B—N3B—N4B	128.1 (2)	C21B—C22B—H22B	120.00
Cu1B—N3B—C18B	116.6 (2)	C23B—C22B—H22B	120.00
C5A—C4A—H4A	119.00	C18B—C23B—H23B	120.00
C3A—C4A—H4A	119.00	C22B—C23B—H23B	120.00
N3B—N4B—C24B	119.0 (3)	C25B—C26B—H26B	119.00
C4A—C5A—H5A	120.00	C27B—C26B—H26B	119.00
C6A—C5A—H5A	120.00	C26B—C27B—H27B	119.00
C1A—C6A—H6A	120.00	C28B—C27B—H27B	119.00
C5A—C6A—H6A	120.00	C29B—C30B—H30B	120.00
C10A—C9A—H9A	119.00	C31B—C30B—H30B	120.00
C8A—C9A—H9A	119.00	C30B—C31B—H31B	119.00
C9A—C10A—H10A	119.00	C32B—C31B—H31B	119.00
C11A—C10A—H10A	119.00	C31B—C32B—H32B	120.00
C14A—C13A—H13A	119.00	C33B—C32B—H32B	120.00
C12A—C13A—H13A	119.00	C28B—C33B—H33B	120.00
C13A—C14A—H14A	120.00	C32B—C33B—H33B	120.00
C15A—C14A—H14A	120.00	O3B—C34B—H34D	110.00
C16A—C15A—H15A	120.00	O3B—C34B—H34E	109.00
C14A—C15A—H15A	120.00	O3B—C34B—H34F	109.00
C15A—C16A—H16A	120.00	H34D—C34B—H34E	110.00
C11A—C16A—H16A	120.00	H34D—C34B—H34F	110.00
O1A—C17A—H17A	109.00	H34E—C34B—H34F	109.00
O2A—Cu1A—O1A—C2A	109.2 (2)	C4A—C5A—C6A—C1A	0.8 (5)
O2A—Cu1A—O1A—C17A	-90.9 (3)	C12A—C7A—C8A—O2A	179.2 (3)

O3A—Cu1A—O1A—C2A	-21.5 (2)	N2A—C7A—C8A—O2A	5.1 (5)
O3A—Cu1A—O1A—C17A	138.4 (3)	N2A—C7A—C8A—C9A	-174.1 (3)
O4A—Cu1A—O1A—C2A	-155.0 (2)	N2A—C7A—C12A—C13A	-4.7 (5)
O4A—Cu1A—O1A—C17A	4.9 (3)	C12A—C7A—C8A—C9A	-0.1 (5)
N1A—Cu1A—O1A—C2A	32.1 (2)	N2A—C7A—C12A—C11A	177.2 (3)
N1A—Cu1A—O1A—C17A	-168.0 (4)	C8A—C7A—C12A—C11A	2.5 (5)
N3A—Cu1A—O1A—C2A	-65.5 (2)	C8A—C7A—C12A—C13A	-179.4 (3)
N3A—Cu1A—O1A—C17A	94.4 (3)	C7A—C8A—C9A—C10A	-2.7 (6)
O1A—Cu1A—O2A—C8A	-107.5 (2)	O2A—C8A—C9A—C10A	178.0 (4)
O3A—Cu1A—O2A—C8A	43.5 (2)	C8A—C9A—C10A—C11A	3.1 (7)
O4A—Cu1A—O2A—C8A	157.6 (2)	C9A—C10A—C11A—C12A	-0.5 (6)
N1A—Cu1A—O2A—C8A	-40.6 (2)	C9A—C10A—C11A—C16A	179.5 (4)
N3A—Cu1A—O2A—C8A	60.2 (4)	C10A—C11A—C16A—C15A	-179.6 (4)
O1A—Cu1A—O3A—C19A	-11.0 (2)	C10A—C11A—C12A—C7A	-2.3 (5)
O1A—Cu1A—O3A—C34A	136.0 (3)	C10A—C11A—C12A—C13A	179.5 (3)
O2A—Cu1A—O3A—C19A	-149.1 (2)	C16A—C11A—C12A—C7A	177.8 (3)
O2A—Cu1A—O3A—C34A	-2.1 (3)	C16A—C11A—C12A—C13A	-0.4 (5)
O4A—Cu1A—O3A—C19A	116.43 (19)	C12A—C11A—C16A—C15A	0.3 (6)
O4A—Cu1A—O3A—C34A	-96.6 (3)	C11A—C12A—C13A—C14A	-0.2 (5)
N1A—Cu1A—O3A—C19A	-60.8 (2)	C7A—C12A—C13A—C14A	-178.4 (3)
N1A—Cu1A—O3A—C34A	86.2 (3)	C12A—C13A—C14A—C15A	1.0 (6)
N3A—Cu1A—O3A—C19A	38.77 (19)	C13A—C14A—C15A—C16A	-1.1 (7)
N3A—Cu1A—O3A—C34A	-174.2 (4)	C14A—C15A—C16A—C11A	0.4 (7)
O1A—Cu1A—O4A—C25A	65.7 (3)	C23A—C18A—C19A—O3A	-179.3 (3)
O2A—Cu1A—O4A—C25A	-176.0 (3)	N3A—C18A—C19A—O3A	-0.2 (4)
O3A—Cu1A—O4A—C25A	-83.7 (3)	N3A—C18A—C19A—C20A	178.3 (3)
N3A—Cu1A—O4A—C25A	-21.3 (3)	C19A—C18A—C23A—C22A	0.1 (5)
O1A—Cu1A—N1A—N2A	155.7 (3)	C23A—C18A—C19A—C20A	-0.9 (5)
O1A—Cu1A—N1A—C1A	-34.3 (2)	N3A—C18A—C23A—C22A	-179.0 (3)
O2A—Cu1A—N1A—N2A	35.0 (3)	O3A—C19A—C20A—C21A	178.7 (4)
O2A—Cu1A—N1A—C1A	-154.9 (2)	C18A—C19A—C20A—C21A	0.4 (6)
O3A—Cu1A—N1A—N2A	-55.6 (3)	C19A—C20A—C21A—C22A	0.8 (7)
O3A—Cu1A—N1A—C1A	114.5 (2)	C20A—C21A—C22A—C23A	-1.5 (7)
N3A—Cu1A—N1A—N2A	-119.7 (3)	C21A—C22A—C23A—C18A	1.1 (6)
N3A—Cu1A—N1A—C1A	50.4 (2)	C25A—C24A—C29A—C28A	0.6 (5)
O1A—Cu1A—N3A—N4A	-70.8 (3)	N4A—C24A—C25A—O4A	8.6 (5)
O1A—Cu1A—N3A—C18A	107.3 (2)	N4A—C24A—C25A—C26A	-169.3 (3)
O2A—Cu1A—N3A—N4A	120.1 (3)	C29A—C24A—C25A—O4A	178.8 (3)
O2A—Cu1A—N3A—C18A	-61.8 (4)	C29A—C24A—C25A—C26A	1.0 (5)

O3A—Cu1A—N3A—N4A	138.6 (3)	N4A—C24A—C29A—C28A	171.8 (3)
O3A—Cu1A—N3A—C18A	-43.4 (2)	N4A—C24A—C29A—C30A	-7.8 (4)
O4A—Cu1A—N3A—N4A	21.7 (3)	C25A—C24A—C29A—C30A	-179.1 (3)
O4A—Cu1A—N3A—C18A	-160.2 (2)	C24A—C25A—C26A—C27A	-1.5 (5)
N1A—Cu1A—N3A—N4A	-140.8 (3)	O4A—C25A—C26A—C27A	-179.5 (3)
N1A—Cu1A—N3A—C18A	37.3 (2)	C25A—C26A—C27A—C28A	0.5 (5)
N3B—Cu1B—O4B—C25B	-29.2 (3)	C26A—C27A—C28A—C33A	-179.3 (3)
O1B—Cu1B—N1B—N2B	148.5 (3)	C26A—C27A—C28A—C29A	1.2 (5)
O1B—Cu1B—N1B—C1B	-38.8 (2)	C27A—C28A—C29A—C24A	-1.6 (5)
O2B—Cu1B—N1B—N2B	22.5 (3)	C33A—C28A—C29A—C30A	-1.6 (5)
O2B—Cu1B—N1B—C1B	-164.8 (2)	C27A—C28A—C29A—C30A	178.0 (3)
O3B—Cu1B—N1B—N2B	-67.3 (3)	C33A—C28A—C29A—C24A	178.8 (3)
O3B—Cu1B—N1B—C1B	105.5 (2)	C27A—C28A—C33A—C32A	-178.4 (3)
O4B—Cu1B—N1B—N2B	120.1 (3)	C29A—C28A—C33A—C32A	1.3 (5)
O4B—Cu1B—N1B—C1B	-67.2 (4)	C28A—C29A—C30A—C31A	1.0 (5)
N3B—Cu1B—N1B—N2B	-135.2 (3)	C24A—C29A—C30A—C31A	-179.4 (3)
N3B—Cu1B—N1B—C1B	37.5 (2)	C29A—C30A—C31A—C32A	0.0 (5)
O1B—Cu1B—N3B—N4B	-59.9 (3)	C30A—C31A—C32A—C33A	-0.4 (5)
O1B—Cu1B—N3B—C18B	111.0 (3)	C31A—C32A—C33A—C28A	-0.3 (5)
O2B—Cu1B—N3B—N4B	127.6 (3)	Cu1B—N1B—N2B—C7B	-6.9 (4)
O2B—Cu1B—N3B—C18B	-61.5 (5)	C1B—N1B—N2B—C7B	-179.9 (3)
O3B—Cu1B—N3B—N4B	148.1 (3)	Cu1B—N1B—C1B—C2B	40.6 (4)
O3B—Cu1B—N3B—C18B	-41.0 (3)	Cu1B—N1B—C1B—C6B	-137.3 (3)
O4B—Cu1B—N3B—N4B	31.3 (3)	N2B—N1B—C1B—C2B	-145.6 (3)
O4B—Cu1B—N3B—C18B	-157.7 (3)	N2B—N1B—C1B—C6B	36.5 (5)
N1B—Cu1B—N3B—N4B	-125.8 (3)	N1B—N2B—C7B—C8B	-10.9 (5)
N1B—Cu1B—N3B—C18B	45.2 (3)	N1B—N2B—C7B—C12B	173.5 (3)
O2B—Cu1B—O3B—C19B	-149.0 (2)	Cu1B—N3B—N4B—C24B	-15.2 (5)
O2B—Cu1B—O3B—C34B	6.3 (5)	C18B—N3B—N4B—C24B	173.7 (3)
O4B—Cu1B—O3B—C19B	118.0 (2)	Cu1B—N3B—C18B—C19B	41.6 (4)
O4B—Cu1B—O3B—C34B	-86.7 (5)	Cu1B—N3B—C18B—C23B	-135.6 (3)
N1B—Cu1B—O3B—C19B	-58.8 (2)	N4B—N3B—C18B—C19B	-146.3 (4)
N1B—Cu1B—O3B—C34B	96.5 (5)	N4B—N3B—C18B—C23B	36.5 (5)
N3B—Cu1B—O3B—C19B	38.9 (2)	N3B—N4B—C24B—C25B	-12.8 (5)
N3B—Cu1B—O3B—C34B	-165.7 (5)	N3B—N4B—C24B—C29B	175.9 (3)
O1B—Cu1B—O4B—C25B	50.8 (3)	N1B—C1B—C2B—O1B	2.0 (5)
O2B—Cu1B—O4B—C25B	174.0 (3)	N1B—C1B—C2B—C3B	-176.2 (3)
O3B—Cu1B—O4B—C25B	-95.0 (3)	C6B—C1B—C2B—O1B	180.0 (3)
N1B—Cu1B—O4B—C25B	76.9 (4)	C6B—C1B—C2B—C3B	1.8 (6)

N1B—Cu1B—O2B—C8B	-29.3 (3)	N1B—C1B—C6B—C5B	177.5 (4)
N3B—Cu1B—O2B—C8B	78.6 (4)	C2B—C1B—C6B—C5B	-0.3 (6)
O2B—Cu1B—O1B—C2B	111.1 (2)	O1B—C2B—C3B—C4B	180.0 (4)
O2B—Cu1B—O1B—C17B	-98.9 (4)	C1B—C2B—C3B—C4B	-2.0 (6)
O3B—Cu1B—O1B—C2B	-24.7 (3)	C2B—C3B—C4B—C5B	0.8 (6)
O3B—Cu1B—O1B—C17B	125.4 (4)	C3B—C4B—C5B—C6B	0.6 (6)
O4B—Cu1B—O1B—C2B	-154.8 (2)	C4B—C5B—C6B—C1B	-0.9 (6)
O4B—Cu1B—O1B—C17B	-4.7 (4)	N2B—C7B—C8B—O2B	1.9 (5)
N1B—Cu1B—O1B—C2B	36.3 (2)	N2B—C7B—C8B—C9B	-177.0 (3)
N1B—Cu1B—O1B—C17B	-173.7 (4)	C12B—C7B—C8B—O2B	177.2 (3)
N3B—Cu1B—O1B—C2B	-65.4 (2)	C12B—C7B—C8B—C9B	-1.6 (5)
N3B—Cu1B—O1B—C17B	84.7 (4)	N2B—C7B—C12B—C11B	178.1 (3)
O1B—Cu1B—O2B—C8B	-92.6 (3)	N2B—C7B—C12B—C13B	-2.5 (4)
O3B—Cu1B—O2B—C8B	59.6 (3)	C8B—C7B—C12B—C11B	2.2 (5)
O4B—Cu1B—O2B—C8B	174.2 (3)	C8B—C7B—C12B—C13B	-178.4 (3)
O1B—Cu1B—O3B—C34B	150.5 (4)	O2B—C8B—C9B—C10B	-179.1 (4)
O1B—Cu1B—O3B—C19B	-4.8 (3)	C7B—C8B—C9B—C10B	-0.2 (6)
Cu1A—O1A—C2A—C3A	155.8 (3)	C8B—C9B—C10B—C11B	1.3 (7)
Cu1A—O1A—C2A—C1A	-25.1 (3)	C9B—C10B—C11B—C12B	-0.6 (6)
C17A—O1A—C2A—C3A	-9.1 (5)	C9B—C10B—C11B—C16B	179.0 (4)
C17A—O1A—C2A—C1A	170.0 (3)	C10B—C11B—C12B—C7B	-1.1 (5)
Cu1A—O2A—C8A—C9A	-150.7 (3)	C10B—C11B—C12B—C13B	179.5 (3)
Cu1A—O2A—C8A—C7A	30.0 (4)	C16B—C11B—C12B—C7B	179.2 (3)
Cu1A—O3A—C19A—C18A	-27.6 (3)	C16B—C11B—C12B—C13B	-0.2 (5)
C34A—O3A—C19A—C18A	177.9 (3)	C10B—C11B—C16B—C15B	178.7 (4)
C34A—O3A—C19A—C20A	-0.4 (5)	C12B—C11B—C16B—C15B	-1.6 (6)
Cu1A—O3A—C19A—C20A	154.0 (3)	C7B—C12B—C13B—C14B	-177.9 (3)
Cu1A—O4A—C25A—C26A	-170.3 (2)	C11B—C12B—C13B—C14B	1.5 (5)
Cu1A—O4A—C25A—C24A	11.9 (5)	C12B—C13B—C14B—C15B	-1.1 (5)
Cu1A—N1A—N2A—C7A	-13.4 (4)	C13B—C14B—C15B—C16B	-0.7 (6)
C1A—N1A—N2A—C7A	176.2 (3)	C14B—C15B—C16B—C11B	2.0 (7)
Cu1A—N1A—C1A—C6A	-145.0 (3)	N3B—C18B—C19B—O3B	3.2 (5)
N2A—N1A—C1A—C2A	-154.0 (3)	N3B—C18B—C19B—C20B	-176.3 (4)
Cu1A—N1A—C1A—C2A	34.7 (4)	C23B—C18B—C19B—O3B	-179.5 (4)
N2A—N1A—C1A—C6A	26.3 (4)	C23B—C18B—C19B—C20B	1.1 (6)
N1A—N2A—C7A—C8A	-14.5 (5)	N3B—C18B—C23B—C22B	176.1 (4)
N1A—N2A—C7A—C12A	171.1 (3)	C19B—C18B—C23B—C22B	-1.0 (6)
Cu1A—N3A—C18A—C23A	-133.2 (3)	O3B—C19B—C20B—C21B	-180.0 (5)
N4A—N3A—C18A—C19A	-133.9 (3)	C18B—C19B—C20B—C21B	-0.6 (7)

Cu1A—N3A—C18A—C19A	47.7 (4)	C19B—C20B—C21B—C22B	0.2 (8)
C18A—N3A—N4A—C24A	171.6 (3)	C20B—C21B—C22B—C23B	-0.2 (7)
N4A—N3A—C18A—C23A	45.2 (4)	C21B—C22B—C23B—C18B	0.6 (7)
Cu1A—N3A—N4A—C24A	-10.2 (4)	N4B—C24B—C25B—O4B	13.0 (6)
N3A—N4A—C24A—C25A	-9.3 (5)	N4B—C24B—C25B—C26B	-164.4 (3)
N3A—N4A—C24A—C29A	-180.0 (3)	C29B—C24B—C25B—O4B	-176.1 (3)
N1A—C1A—C6A—C5A	178.3 (3)	C29B—C24B—C25B—C26B	6.4 (5)
C2A—C1A—C6A—C5A	-1.3 (5)	N4B—C24B—C29B—C28B	165.5 (3)
C6A—C1A—C2A—O1A	-178.4 (3)	N4B—C24B—C29B—C30B	-14.2 (5)
N1A—C1A—C2A—O1A	2.0 (4)	C25B—C24B—C29B—C28B	-6.3 (5)
N1A—C1A—C2A—C3A	-178.9 (3)	C25B—C24B—C29B—C30B	174.1 (3)
C6A—C1A—C2A—C3A	0.7 (5)	O4B—C25B—C26B—C27B	-180.0 (4)
C17B—O1B—C2B—C1B	174.3 (3)	C24B—C25B—C26B—C27B	-2.3 (6)
Cu1B—O1B—C2B—C1B	-27.4 (3)	C25B—C26B—C27B—C28B	-2.2 (6)
Cu1B—O1B—C2B—C3B	150.7 (3)	C26B—C27B—C28B—C29B	2.4 (5)
C17B—O1B—C2B—C3B	-7.6 (5)	C26B—C27B—C28B—C33B	-177.6 (4)
O1A—C2A—C3A—C4A	179.5 (3)	C27B—C28B—C29B—C24B	1.8 (5)
C1A—C2A—C3A—C4A	0.4 (5)	C27B—C28B—C29B—C30B	-178.5 (3)
Cu1B—O2B—C8B—C7B	23.5 (5)	C33B—C28B—C29B—C24B	-178.2 (3)
Cu1B—O2B—C8B—C9B	-157.7 (3)	C33B—C28B—C29B—C30B	1.5 (5)
C2A—C3A—C4A—C5A	-1.0 (5)	C27B—C28B—C33B—C32B	178.6 (3)
C34B—O3B—C19B—C18B	168.6 (4)	C29B—C28B—C33B—C32B	-1.4 (5)
C34B—O3B—C19B—C20B	-12.1 (7)	C24B—C29B—C30B—C31B	179.3 (3)
Cu1B—O3B—C19B—C18B	-30.1 (4)	C28B—C29B—C30B—C31B	-0.4 (5)
Cu1B—O3B—C19B—C20B	149.2 (4)	C29B—C30B—C31B—C32B	-0.9 (6)
C3A—C4A—C5A—C6A	0.4 (5)	C30B—C31B—C32B—C33B	1.1 (6)
Cu1B—O4B—C25B—C24B	15.0 (5)	C31B—C32B—C33B—C28B	0.1 (5)
Cu1B—O4B—C25B—C26B	-167.5 (3)		

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>
C3B—H3B...O4A	0.93	2.48	3.270 (5)	143
C13A—H13A...N2A	0.93	2.45	2.773 (5)	100
C13B—H13B...N2B	0.93	2.44	2.760 (4)	100
C30A—H30A...N4A	0.93	2.45	2.767 (4)	100

Bis(1-((E)-(2-methoxyphenyl) diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium(II) '

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Pd	1.00000	0.00000	0.50000	0.0242 (2)
O1	1.0309 (3)	-0.1794 (3)	0.4562 (2)	0.0324 (9)

O2	0.7398 (2)	0.1128 (3)	0.4255 (2)	0.0339 (10)
N1	1.0101 (3)	-0.0084 (3)	0.2708 (3)	0.0229 (10)
N2	0.9701 (3)	0.0498 (4)	0.3515 (3)	0.0253 (10)
C1	1.0681 (3)	-0.1260 (4)	0.2775 (3)	0.0273 (14)
C2	1.0729 (4)	-0.2087 (4)	0.3647 (3)	0.0290 (12)
C3	1.1243 (4)	-0.3344 (4)	0.3543 (3)	0.0354 (14)
C4	1.1735 (4)	-0.3746 (5)	0.2637 (3)	0.0381 (16)
C5	1.1735 (3)	-0.2947 (5)	0.1738 (3)	0.0324 (14)
C6	1.1196 (3)	-0.1706 (4)	0.1791 (3)	0.0290 (14)
C7	1.1158 (4)	-0.0944 (5)	0.0885 (3)	0.0360 (14)
C8	1.1644 (4)	-0.1392 (5)	-0.0021 (3)	0.0419 (16)
C9	1.2193 (4)	-0.2616 (5)	-0.0068 (3)	0.0453 (19)
C10	1.2252 (4)	-0.3368 (5)	0.0802 (3)	0.0387 (16)
C11	0.9141 (4)	0.1722 (4)	0.3268 (3)	0.0258 (11)
C12	0.9773 (4)	0.2599 (4)	0.2649 (3)	0.0327 (14)
C13	0.9259 (4)	0.3792 (5)	0.2441 (3)	0.0377 (16)
C14	0.8110 (4)	0.4118 (5)	0.2856 (3)	0.0391 (16)
C15	0.7459 (4)	0.3260 (4)	0.3467 (3)	0.0350 (14)
C16	0.7975 (4)	0.2054 (4)	0.3679 (3)	0.0287 (14)
C17	0.6265 (4)	0.1495 (5)	0.4781 (4)	0.0452 (16)
H3	1.12410	-0.39000	0.41080	0.0420*
H4	1.20830	-0.45660	0.26000	0.0460*
H7	1.07990	-0.01280	0.09040	0.0430*
H8	1.16090	-0.08790	-0.06110	0.0500*
H9	1.25160	-0.29160	-0.06890	0.0540*
H10	1.26390	-0.41700	0.07730	0.0470*
H12	1.05480	0.23790	0.23750	0.0390*
H13	0.96820	0.43730	0.20230	0.0450*
H14	0.77700	0.49270	0.27220	0.0470*
H15	0.66820	0.34870	0.37340	0.0420*
H17A	0.59450	0.07690	0.51540	0.0680*
H17B	0.56450	0.17790	0.42810	0.0680*
H17C	0.64510	0.21820	0.52580	0.0680*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd	0.0259 (3)	0.0245 (3)	0.0222 (3)	0.0020 (2)	0.0008 (2)	0.0000 (2)
O1	0.0405 (16)	0.0268 (17)	0.0299 (15)	0.0026 (14)	0.0019 (13)	-0.0011 (14)
O2	0.0269 (15)	0.0314 (19)	0.0436 (17)	0.0028 (13)	0.0072 (12)	0.0056 (15)
N1	0.0209 (16)	0.028 (2)	0.0197 (16)	-0.0010 (14)	-0.0003 (13)	-0.0040 (14)
N2	0.0233 (16)	0.0255 (18)	0.0270 (18)	0.0024 (16)	0.0018 (13)	0.0027 (16)
C1	0.0209 (19)	0.034 (3)	0.027 (2)	0.0012 (19)	0.0014 (15)	-0.0071 (19)

C2	0.028 (2)	0.029 (2)	0.030 (2)	0.0000 (19)	-0.0018 (16)	-0.002 (2)
C3	0.038 (2)	0.032 (3)	0.036 (2)	0.005 (2)	-0.0071 (19)	-0.001 (2)
C4	0.035 (2)	0.030 (3)	0.049 (3)	0.011 (2)	-0.008 (2)	-0.011 (2)
C5	0.020 (2)	0.041 (3)	0.036 (2)	0.0036 (19)	-0.0053 (17)	-0.010 (2)
C6	0.023 (2)	0.035 (3)	0.029 (2)	-0.0036 (18)	-0.0006 (16)	-0.007 (2)
C7	0.039 (2)	0.037 (3)	0.032 (2)	0.002 (2)	0.0040 (18)	-0.006 (2)
C8	0.042 (3)	0.049 (3)	0.035 (2)	-0.003 (2)	0.0057 (19)	-0.003 (2)
C9	0.038 (3)	0.062 (4)	0.036 (3)	0.003 (3)	0.006 (2)	-0.016 (3)
C10	0.026 (2)	0.041 (3)	0.049 (3)	0.010 (2)	-0.0006 (19)	-0.021 (2)
C11	0.032 (2)	0.024 (2)	0.0213 (19)	0.0031 (18)	-0.0038 (16)	-0.0009 (18)
C12	0.031 (2)	0.038 (3)	0.029 (2)	0.000 (2)	-0.0006 (17)	0.000 (2)
C13	0.043 (3)	0.036 (3)	0.034 (2)	-0.001 (2)	0.0015 (19)	0.010 (2)
C14	0.049 (3)	0.032 (3)	0.036 (2)	0.012 (2)	-0.004 (2)	0.004 (2)
C15	0.037 (2)	0.036 (3)	0.032 (2)	0.011 (2)	-0.0005 (18)	0.000 (2)
C16	0.032 (2)	0.029 (3)	0.025 (2)	0.003 (2)	-0.0021 (16)	-0.0026 (19)
C17	0.031 (2)	0.048 (3)	0.057 (3)	0.005 (2)	0.014 (2)	0.013 (3)

Geometric parameters (Å, °)

Pd—O1	1.976 (3)	C9—C10	1.368 (6)
Pd—N2	2.004 (4)	C11—C12	1.391 (6)
Pd—O1 ⁱ	1.976 (3)	C11—C16	1.398 (6)
Pd—N2 ⁱ	2.004 (4)	C12—C13	1.379 (7)
O1—C2	1.305 (5)	C13—C14	1.383 (6)
O2—C16	1.367 (5)	C14—C15	1.382 (6)
O2—C17	1.442 (5)	C15—C16	1.392 (6)
N1—N2	1.282 (5)	C3—H3	0.9300
N1—C1	1.370 (5)	C4—H4	0.9300
N2—C11	1.437 (6)	C7—H7	0.9300
C1—C2	1.415 (6)	C8—H8	0.9300
C1—C6	1.465 (5)	C9—H9	0.9300
C2—C3	1.422 (6)	C10—H10	0.9300
C3—C4	1.354 (6)	C12—H12	0.9300
C4—C5	1.426 (6)	C13—H13	0.9300
C5—C6	1.412 (6)	C14—H14	0.9300
C5—C10	1.404 (6)	C15—H15	0.9300
C6—C7	1.411 (6)	C17—H17A	0.9600
C7—C8	1.367 (6)	C17—H17B	0.9600
C8—C9	1.400 (7)	C17—H17C	0.9600
Pd···O2	3.137 (2)	C10···H17B ^{iv}	3.0800
Pd···C9 ⁱⁱ	3.875 (5)	C10···H17A ^{vi}	2.9700

Pd...C10 ⁱⁱ	3.544 (4)	C11...H14 ^{iv}	3.0200
Pd...C9 ⁱⁱⁱ	3.875 (5)	C13...H9 ^{viii}	3.0600
Pd...C10 ⁱⁱⁱ	3.544 (4)	C15...H17C	2.8000
Pd...O2 ⁱ	3.137 (2)	C15...H17B	2.6900
Pd...H9 ⁱⁱ	3.5100	C16...H14 ^{iv}	2.9500
Pd...H10 ⁱⁱ	2.8500	C17...H15	2.5100
Pd...H9 ⁱⁱⁱ	3.5100	C17...H10 ⁱⁱⁱ	3.0900
Pd...H10 ⁱⁱⁱ	2.8500	H4...H10	2.4700
O1...N1	2.984 (5)	H4...C1 ^v	3.0000
O1...N2	2.807 (5)	H4...C6 ^v	2.9700
O1...O2 ⁱ	2.935 (4)	H4...C7 ^v	3.0400
O1...N2 ⁱ	2.822 (5)	H7...N1	2.4500
O1...C11 ⁱ	2.851 (5)	H9...Pd ^v	3.5100
O1...C16 ⁱ	2.899 (5)	H9...C13 ^{viii}	3.0600
O1...C9 ⁱⁱⁱ	3.407 (5)	H9...Pd ^{vi}	3.5100
O2...Pd	3.137 (2)	H10...H4	2.4700
O2...N2	2.720 (4)	H10...Pd ^v	2.8500
O2...O1 ⁱ	2.935 (4)	H10...Pd ^{vi}	2.8500
O2...H14 ^{iv}	2.8400	H10...O2 ^{vi}	2.8300
O2...H10 ⁱⁱⁱ	2.8300	H10...C17 ^{vi}	3.0900
N1...O1	2.984 (5)	H10...H17A ^{vi}	2.5700
N2...O2	2.720 (4)	H12...N1	2.6400
N2...C2	2.902 (6)	H13...C4 ^{ix}	3.0200
N2...O1	2.807 (5)	H14...O2 ^x	2.8400
N2...O1 ⁱ	2.822 (5)	H14...C11 ^x	3.0200
N1...H7	2.4500	H14...C16 ^x	2.9500
N1...H12	2.6400	H15...C17	2.5100
C9...Pd ^v	3.875 (5)	H15...H17B	2.2100
C9...Pd ^{vi}	3.875 (5)	H15...H17C	2.4000
C9...O1 ^{vi}	3.407 (5)	H17A...H17A ^{xi}	2.5900
C10...Pd ^v	3.544 (4)	H17A...C10 ⁱⁱⁱ	2.9700
C10...Pd ^{vi}	3.544 (4)	H17A...H10 ⁱⁱⁱ	2.5700
C16...O1 ⁱ	2.899 (5)	H17B...C15	2.6900
C1...H4 ⁱⁱ	3.0000	H17B...H15	2.2100
C4...H13 ^{vii}	3.0200	H17B...C5 ^x	2.8400
C5...H17B ^{iv}	2.8400	H17B...C6 ^x	2.8500
C6...H17B ^{iv}	2.8500	H17B...C7 ^x	3.0500
C6...H4 ⁱⁱ	2.9700	H17B...C10 ^x	3.0800
C7...H17B ^{iv}	3.0500	H17C...C15	2.8000
C7...H4 ⁱⁱ	3.0400	H17C...H15	2.4000

O1—Pd—N2	89.69 (14)	C11—C12—C13	120.5 (4)
O1—Pd—O1 ⁱ	180.00	C12—C13—C14	119.6 (4)
O1—Pd—N2 ⁱ	90.31 (14)	C13—C14—C15	121.1 (5)
O1 ⁱ —Pd—N2	90.31 (14)	C14—C15—C16	119.5 (4)
N2—Pd—N2 ⁱ	180.00	O2—C16—C11	116.1 (4)
O1 ⁱ —Pd—N2 ⁱ	89.69 (14)	O2—C16—C15	124.1 (4)
Pd—O1—C2	122.7 (3)	C11—C16—C15	119.7 (4)
C16—O2—C17	117.1 (3)	C2—C3—H3	119.00
N2—N1—C1	121.6 (4)	C4—C3—H3	119.00
Pd—N2—N1	127.2 (3)	C3—C4—H4	119.00
Pd—N2—C11	119.9 (3)	C5—C4—H4	119.00
N1—N2—C11	112.2 (3)	C6—C7—H7	120.00
N1—C1—C2	127.0 (4)	C8—C7—H7	120.00
N1—C1—C6	113.6 (3)	C7—C8—H8	120.00
C2—C1—C6	119.2 (4)	C9—C8—H8	120.00
O1—C2—C1	124.7 (4)	C8—C9—H9	120.00
O1—C2—C3	115.9 (4)	C10—C9—H9	120.00
C1—C2—C3	119.4 (4)	C5—C10—H10	120.00
C2—C3—C4	121.2 (4)	C9—C10—H10	120.00
C3—C4—C5	121.9 (4)	C11—C12—H12	120.00
C4—C5—C6	119.1 (4)	C13—C12—H12	120.00
C4—C5—C10	121.6 (4)	C12—C13—H13	120.00
C6—C5—C10	119.4 (4)	C14—C13—H13	120.00
C1—C6—C5	119.2 (4)	C13—C14—H14	119.00
C1—C6—C7	122.3 (4)	C15—C14—H14	119.00
C5—C6—C7	118.5 (4)	C14—C15—H15	120.00
C6—C7—C8	120.7 (4)	C16—C15—H15	120.00
C7—C8—C9	120.6 (4)	O2—C17—H17A	109.00
C8—C9—C10	119.8 (4)	O2—C17—H17B	109.00
C5—C10—C9	121.0 (5)	O2—C17—H17C	109.00
N2—C11—C12	120.3 (4)	H17A—C17—H17B	109.00
N2—C11—C16	120.0 (4)	H17A—C17—H17C	109.00
C12—C11—C16	119.7 (4)	H17B—C17—H17C	109.00
N2—Pd—O1—C2	27.0 (3)	C1—C2—C3—C4	2.8 (6)
N2 ⁱ —Pd—O1—C2	-153.0 (3)	C2—C3—C4—C5	-1.6 (7)
O1—Pd—N2—N1	-23.2 (3)	C3—C4—C5—C6	-0.6 (6)
O1—Pd—N2—C11	166.7 (3)	C3—C4—C5—C10	179.7 (4)
O1 ⁱ —Pd—N2—N1	156.8 (3)	C4—C5—C6—C1	1.6 (5)
O1 ⁱ —Pd—N2—C11	-13.3 (3)	C4—C5—C6—C7	-177.6 (4)

Pd—O1—C2—C1	-18.7 (6)	C10—C5—C6—C1	-178.7 (3)
Pd—O1—C2—C3	162.6 (3)	C10—C5—C6—C7	2.1 (5)
C17—O2—C16—C11	173.3 (4)	C4—C5—C10—C9	176.9 (4)
C17—O2—C16—C15	-8.4 (5)	C6—C5—C10—C9	-2.8 (6)
C1—N1—N2—Pd	8.4 (5)	C1—C6—C7—C8	-179.8 (4)
C1—N1—N2—C11	179.2 (3)	C5—C6—C7—C8	-0.7 (6)
N2—N1—C1—C2	11.9 (6)	C6—C7—C8—C9	-0.2 (7)
N2—N1—C1—C6	-173.6 (3)	C7—C8—C9—C10	-0.5 (7)
Pd—N2—C11—C12	121.9 (3)	C8—C9—C10—C5	1.9 (7)
Pd—N2—C11—C16	-55.9 (5)	N2—C11—C12—C13	-177.7 (4)
N1—N2—C11—C12	-49.6 (5)	C16—C11—C12—C13	0.2 (6)
N1—N2—C11—C16	132.6 (4)	N2—C11—C16—O2	-3.9 (6)
N1—C1—C2—O1	-6.2 (7)	N2—C11—C16—C15	177.7 (4)
N1—C1—C2—C3	172.5 (4)	C12—C11—C16—O2	178.3 (3)
C6—C1—C2—O1	179.6 (4)	C12—C11—C16—C15	-0.2 (6)
C6—C1—C2—C3	-1.7 (6)	C11—C12—C13—C14	0.3 (6)
N1—C1—C6—C5	-175.3 (3)	C12—C13—C14—C15	-0.8 (6)
N1—C1—C6—C7	3.8 (5)	C13—C14—C15—C16	0.8 (6)
C2—C1—C6—C5	-0.4 (5)	C14—C15—C16—O2	-178.6 (4)
C2—C1—C6—C7	178.7 (4)	C14—C15—C16—C11	-0.3 (6)
O1—C2—C3—C4	-178.4 (4)		

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y, -z+1$; (ii) $-x+5/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $x-3/2, -y-3/2, z-1/2$; (iv) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (v) $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$; (vi) $x-1/2, -y-3/2, z-3/2$; (vii) $x, y-1, z$; (viii) $-x+2, -y, -z$; (ix) $x, y+1, z$; (x) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (xi) $-x+1, -y, -z+1$.

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>
C7—H7...N1	0.93	2.45	2.770 (6)	100

Bis(μ -1-[(*E*)-(3-methoxyphenyl)diazanyl]naphthalen-2-olato- κ^3 N²,O:O)/bis(1-[(*E*)-(3-methoxyphenyl)diazanyl]naphthalen-2-olato- κ^2 N²,O)/copper(II)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Cu	0.43895 (2)	0.16467 (3)	0.96464 (2)	0.0168 (1)
O1	0.03530 (9)	0.1354 (2)	0.96483 (8)	0.0327 (5)
O2	0.51647 (8)	0.14161 (18)	1.04496 (7)	0.0179 (4)
O3	0.83178 (9)	0.3080 (2)	0.93754 (8)	0.0298 (5)
O4	0.35788 (9)	0.21050 (19)	0.88861 (7)	0.0197 (4)
N1	0.34448 (10)	0.1210 (2)	1.00735 (8)	0.0168 (5)
N2	0.34504 (10)	0.1706 (2)	1.06202 (8)	0.0184 (5)
N3	0.52791 (10)	0.2345 (2)	0.91924 (8)	0.0164 (5)
N4	0.52351 (11)	0.1912 (2)	0.86321 (8)	0.0177 (5)

C1	0.26175 (13)	0.0628 (3)	0.97394 (10)	0.0180 (6)
C2	0.18925 (13)	0.1284 (3)	0.98921 (10)	0.0198 (6)
C3	0.11017 (13)	0.0752 (3)	0.95503 (11)	0.0255 (7)
C4	0.10379 (15)	-0.0434 (3)	0.90725 (11)	0.0312 (8)
C5	0.17587 (16)	-0.1075 (3)	0.89314 (11)	0.0298 (7)
C6	0.25590 (14)	-0.0540 (3)	0.92616 (10)	0.0224 (7)
C7	0.41663 (13)	0.2373 (3)	1.10110 (10)	0.0181 (6)
C8	0.49944 (13)	0.2220 (3)	1.09202 (10)	0.0169 (6)
C9	0.56755 (14)	0.2969 (3)	1.13794 (10)	0.0219 (6)
C10	0.55333 (14)	0.3848 (3)	1.18703 (11)	0.0246 (7)
C11	0.47097 (14)	0.4023 (3)	1.19736 (10)	0.0227 (6)
C12	0.40167 (14)	0.3241 (3)	1.15493 (10)	0.0216 (6)
C13	0.32039 (15)	0.3378 (3)	1.16662 (11)	0.0301 (7)
C14	0.30890 (17)	0.4270 (4)	1.21729 (12)	0.0378 (9)
C15	0.37733 (18)	0.5083 (4)	1.25783 (12)	0.0382 (9)
C16	0.45651 (17)	0.4960 (3)	1.24817 (11)	0.0326 (8)
C17	0.03923 (16)	0.2459 (4)	1.01626 (13)	0.0375 (9)
C18	0.60985 (13)	0.3057 (3)	0.94875 (10)	0.0169 (6)
C19	0.68012 (13)	0.2692 (3)	0.92585 (10)	0.0191 (6)
C20	0.75860 (13)	0.3374 (3)	0.95597 (10)	0.0209 (6)
C21	0.76648 (14)	0.4400 (3)	1.00807 (11)	0.0223 (6)
C22	0.69622 (13)	0.4775 (3)	1.02969 (10)	0.0218 (6)
C23	0.61679 (13)	0.4110 (3)	1.00022 (10)	0.0185 (6)
C24	0.44976 (13)	0.1318 (2)	0.82480 (10)	0.0168 (6)
C25	0.36914 (12)	0.1495 (3)	0.83733 (10)	0.0174 (6)
C26	0.29605 (14)	0.1012 (3)	0.78953 (10)	0.0235 (7)
C27	0.30412 (14)	0.0283 (3)	0.73592 (10)	0.0245 (7)
C28	0.38469 (14)	0.0045 (3)	0.72267 (10)	0.0215 (6)
C29	0.45840 (13)	0.0612 (3)	0.76664 (10)	0.0187 (6)
C30	0.53741 (14)	0.0439 (3)	0.75208 (11)	0.0269 (7)
C31	0.54277 (16)	-0.0265 (3)	0.69672 (12)	0.0343 (8)
C32	0.47031 (16)	-0.0870 (3)	0.65411 (12)	0.0339 (8)
C33	0.39286 (16)	-0.0727 (3)	0.66692 (11)	0.0294 (7)
C34	0.82769 (15)	0.1918 (3)	0.88753 (12)	0.0325 (8)
H2	0.30450	-0.09610	0.91630	0.0270*
H3	0.17100	-0.18740	0.86120	0.0360*
H4	0.05060	-0.07980	0.88470	0.0370*
H6	0.19410	0.20630	1.02170	0.0240*
H9	0.62290	0.28490	1.13400	0.0260*
H10	0.59910	0.43550	1.21490	0.0300*
H13	0.27410	0.28580	1.13970	0.0360*

H14	0.25510	0.43340	1.22460	0.0450*
H15	0.36870	0.57080	1.29140	0.0460*
H16	0.50180	0.55010	1.27540	0.0390*
H17A	-0.01720	0.27850	1.01780	0.0560*
H17B	0.06640	0.18600	1.05360	0.0560*
H17C	0.07120	0.34810	1.01220	0.0560*
H19	0.67470	0.20030	0.89090	0.0230*
H21	0.81930	0.48350	1.02840	0.0270*
H22	0.70180	0.54800	1.06430	0.0260*
H23	0.56930	0.43680	1.01480	0.0220*
H26	0.24210	0.12030	0.79540	0.0280*
H27	0.25560	-0.00710	0.70690	0.0290*
H30	0.58650	0.08050	0.78030	0.0320*
H31	0.59530	-0.03410	0.68740	0.0410*
H32	0.47500	-0.13690	0.61720	0.0410*
H33	0.34490	-0.11420	0.63870	0.0350*
H34A	0.88270	0.18260	0.87920	0.0490*
H34B	0.80980	0.07960	0.89810	0.0490*
H34C	0.78780	0.23480	0.85150	0.0490*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu	0.0133 (1)	0.0211 (1)	0.0158 (1)	-0.0002 (1)	0.0031 (1)	-0.0003 (1)
O1	0.0145 (7)	0.0488 (11)	0.0344 (10)	-0.0003 (7)	0.0051 (7)	0.0115 (8)
O2	0.0150 (7)	0.0213 (7)	0.0169 (8)	0.0020 (6)	0.0028 (6)	-0.0012 (6)
O3	0.0157 (7)	0.0429 (10)	0.0325 (10)	-0.0056 (7)	0.0090 (7)	-0.0074 (8)
O4	0.0156 (7)	0.0272 (8)	0.0155 (8)	0.0031 (6)	0.0026 (6)	-0.0003 (6)
N1	0.0142 (8)	0.0169 (8)	0.0185 (9)	0.0008 (6)	0.0025 (7)	0.0013 (7)
N2	0.0163 (8)	0.0208 (8)	0.0178 (9)	0.0007 (7)	0.0038 (7)	0.0028 (8)
N3	0.0134 (8)	0.0183 (8)	0.0168 (9)	-0.0015 (7)	0.0026 (7)	-0.0004 (7)
N4	0.0174 (8)	0.0179 (8)	0.0168 (9)	-0.0006 (7)	0.0026 (7)	-0.0006 (7)
C1	0.0170 (10)	0.0188 (10)	0.0172 (11)	-0.0033 (8)	0.0023 (8)	0.0042 (8)
C2	0.0176 (10)	0.0217 (11)	0.0204 (11)	-0.0010 (8)	0.0051 (8)	0.0049 (8)
C3	0.0163 (10)	0.0344 (13)	0.0246 (12)	-0.0020 (9)	0.0030 (9)	0.0127 (10)
C4	0.0235 (12)	0.0421 (14)	0.0236 (13)	-0.0137 (10)	-0.0024 (10)	0.0079 (11)
C5	0.0353 (13)	0.0297 (12)	0.0221 (13)	-0.0104 (10)	0.0028 (10)	-0.0024 (10)
C6	0.0235 (11)	0.0231 (11)	0.0206 (12)	-0.0024 (9)	0.0053 (9)	0.0016 (9)
C7	0.0173 (10)	0.0184 (10)	0.0178 (11)	0.0014 (8)	0.0028 (8)	0.0015 (8)
C8	0.0189 (10)	0.0164 (9)	0.0150 (10)	0.0002 (8)	0.0033 (8)	0.0033 (8)
C9	0.0186 (10)	0.0252 (11)	0.0200 (12)	-0.0002 (8)	0.0014 (8)	0.0003 (9)
C10	0.0244 (11)	0.0270 (11)	0.0192 (12)	-0.0046 (9)	-0.0007 (9)	-0.0018 (9)
C11	0.0301 (12)	0.0215 (10)	0.0166 (11)	0.0021 (9)	0.0057 (9)	0.0018 (9)

C12	0.0248 (11)	0.0221 (10)	0.0178 (11)	0.0050 (9)	0.0053 (8)	0.0044 (9)
C13	0.0279 (12)	0.0411 (13)	0.0218 (12)	0.0042 (11)	0.0073 (9)	0.0011 (11)
C14	0.0353 (14)	0.0505 (16)	0.0321 (15)	0.0114 (12)	0.0169 (12)	0.0013 (13)
C15	0.0564 (17)	0.0413 (15)	0.0209 (13)	0.0058 (13)	0.0173 (12)	-0.0045 (11)
C16	0.0444 (15)	0.0321 (13)	0.0208 (13)	-0.0015 (11)	0.0069 (11)	-0.0040 (10)
C17	0.0221 (12)	0.0458 (15)	0.0481 (17)	0.0037 (11)	0.0155 (11)	0.0111 (14)
C18	0.0152 (9)	0.0163 (10)	0.0183 (11)	-0.0017 (7)	0.0022 (8)	0.0019 (8)
C19	0.0180 (10)	0.0204 (10)	0.0186 (11)	-0.0027 (8)	0.0042 (8)	-0.0009 (8)
C20	0.0154 (9)	0.0231 (10)	0.0247 (12)	-0.0011 (9)	0.0057 (8)	0.0040 (9)
C21	0.0182 (10)	0.0207 (10)	0.0249 (12)	-0.0056 (8)	-0.0004 (9)	0.0017 (9)
C22	0.0256 (11)	0.0165 (10)	0.0219 (12)	-0.0016 (8)	0.0033 (9)	-0.0024 (9)
C23	0.0171 (10)	0.0174 (9)	0.0201 (11)	0.0008 (8)	0.0031 (8)	0.0009 (8)
C24	0.0168 (9)	0.0158 (10)	0.0166 (10)	0.0001 (7)	0.0019 (8)	0.0004 (8)
C25	0.0169 (9)	0.0162 (9)	0.0177 (11)	0.0016 (8)	0.0018 (8)	0.0039 (8)
C26	0.0161 (10)	0.0305 (12)	0.0219 (12)	0.0017 (9)	0.0007 (9)	0.0022 (10)
C27	0.0191 (10)	0.0291 (12)	0.0209 (12)	-0.0008 (9)	-0.0037 (9)	0.0015 (9)
C28	0.0253 (11)	0.0206 (10)	0.0162 (11)	0.0013 (9)	0.0008 (9)	0.0024 (8)
C29	0.0209 (10)	0.0177 (10)	0.0170 (11)	0.0014 (8)	0.0035 (8)	0.0015 (8)
C30	0.0231 (11)	0.0330 (12)	0.0243 (13)	-0.0026 (10)	0.0054 (9)	-0.0060 (10)
C31	0.0297 (13)	0.0430 (15)	0.0323 (14)	0.0017 (11)	0.0119 (11)	-0.0098 (12)
C32	0.0402 (14)	0.0423 (14)	0.0193 (13)	0.0058 (12)	0.0073 (11)	-0.0092 (11)
C33	0.0326 (13)	0.0314 (13)	0.0197 (12)	0.0021 (10)	-0.0022 (10)	-0.0031 (10)
C34	0.0233 (12)	0.0455 (15)	0.0313 (14)	0.0008 (10)	0.0119 (10)	-0.0005 (11)

Geometric parameters (Å, °)

Cu—O2	1.929 (2)	C22—C23	1.395 (3)
Cu—O4	1.908 (2)	C24—C25	1.413 (3)
Cu—N1	2.026 (2)	C24—C29	1.446 (3)
Cu—N3	2.033 (2)	C25—C26	1.437 (3)
Cu—O2 ⁱ	2.494 (2)	C26—C27	1.358 (3)
O1—C3	1.370 (3)	C27—C28	1.424 (3)
O1—C17	1.418 (3)	C28—C29	1.418 (3)
O2—C8	1.307 (3)	C28—C33	1.415 (3)
O3—C20	1.370 (3)	C29—C30	1.407 (3)
O3—C34	1.420 (3)	C30—C31	1.372 (4)
O4—C25	1.292 (3)	C31—C32	1.399 (4)
N1—N2	1.277 (3)	C32—C33	1.363 (4)
N1—C1	1.440 (3)	C2—H6	0.9300
N2—C7	1.371 (3)	C4—H4	0.9300
N3—N4	1.280 (3)	C5—H3	0.9300

N3—C18	1.441 (3)	C6—H2	0.9300
N4—C24	1.370 (3)	C9—H9	0.9300
C1—C2	1.400 (3)	C10—H10	0.9300
C1—C6	1.381 (3)	C13—H13	0.9300
C2—C3	1.386 (3)	C14—H14	0.9300
C3—C4	1.389 (3)	C15—H15	0.9300
C4—C5	1.378 (4)	C16—H16	0.9300
C5—C6	1.391 (4)	C17—H17A	0.9600
C7—C8	1.415 (3)	C17—H17B	0.9600
C7—C12	1.447 (3)	C17—H17C	0.9600
C8—C9	1.432 (3)	C19—H19	0.9300
C9—C10	1.356 (3)	C21—H21	0.9300
C10—C11	1.420 (3)	C22—H22	0.9300
C11—C12	1.416 (3)	C23—H23	0.9300
C11—C16	1.412 (3)	C26—H26	0.9300
C12—C13	1.413 (4)	C27—H27	0.9300
C13—C14	1.375 (4)	C30—H30	0.9300
C14—C15	1.398 (4)	C31—H31	0.9300
C15—C16	1.360 (4)	C32—H32	0.9300
C18—C19	1.391 (3)	C33—H33	0.9300
C18—C23	1.388 (3)	C34—H34A	0.9600
C19—C20	1.391 (3)	C34—H34B	0.9600
C20—C21	1.386 (3)	C34—H34C	0.9600
C21—C22	1.376 (3)		
Cu...N3 ⁱ	3.973 (3)	C23...O2	2.962 (3)
Cu...C22 ⁱⁱ	3.548 (3)	C23...C7 ⁱⁱ	3.486 (4)
Cu...N1 ⁱ	4.069 (3)	C23...Cu ⁱⁱ	3.533 (3)
Cu...C23 ⁱⁱ	3.533 (3)	C23...C6 ⁱ	3.589 (4)
Cu...H2	2.9700	C23...C9	3.476 (4)
Cu...H23	3.0000	C24...C9 ⁱ	3.436 (4)
Cu...H22 ⁱⁱ	3.1400	C24...C8 ⁱ	3.288 (4)
Cu...H23 ⁱⁱ	3.1100	C25...C6	3.403 (4)
O1...C34 ⁱⁱⁱ	3.419 (4)	C25...C9 ⁱ	3.595 (4)
O1...O1 ^{iv}	3.005 (3)	C26...C6	3.485 (4)
O1...C32 ^v	3.394 (4)	C29...C9 ⁱ	3.574 (4)
O1...C17 ^{iv}	3.246 (4)	C30...C12 ⁱ	3.510 (4)

O2...C23	2.962 (3)	C30...C16 ⁱⁱ	3.547 (4)
O2...N3	2.947 (3)	C32...C3 ^{viii}	3.585 (4)
O2...N1	2.719 (3)	C32...O1 ^{viii}	3.394 (4)
O2...N2	2.913 (3)	C34...O1 ^{vi}	3.419 (4)
O2...C18	3.182 (3)	C34...C15 ^{ix}	3.545 (4)
O2...N3 ⁱ	3.138 (3)	C2...H17B	2.7700
O2...O2 ⁱ	2.924 (3)	C2...H17C	2.7000
O4...N1	2.799 (3)	C2...H34B ⁱ	2.9800
O4...N3	2.686 (3)	C2...H21 ⁱⁱ	3.0200
O4...N4	2.890 (3)	C3...H32 ^v	2.8900
O4...C6	2.880 (3)	C4...H16 ^x	3.0000
O4...C22 ⁱⁱ	3.267 (3)	C4...H17A ^{iv}	3.0400
O4...C1	2.973 (3)	C8...H23	2.8200
O1...H32 ^v	2.5100	C9...H23	2.9600
O1...H34A ⁱⁱⁱ	2.7600	C9...H2 ⁱ	3.0700
O2...H23	2.5800	C15...H34A ^{vii}	3.0700
O2...H2 ⁱ	2.8500	C17...H6	2.5100
O3...H17A ^{vi}	2.6700	C17...H32 ^v	3.0700
O4...H2	2.6400	C19...H34C	2.7100
O4...H22 ⁱⁱ	2.4500	C19...H34B	2.7600
N1...O2	2.719 (3)	C21...H6 ⁱⁱ	2.9100
N1...O4	2.799 (3)	C25...H2	2.9500
N1...C8	2.860 (3)	C28...H3 ^v	3.0200
N1...Cu ⁱ	4.069 (3)	C34...H19	2.5100
N1...C19 ⁱ	3.424 (4)	H2...Cu	2.9700
N1...C22 ⁱⁱ	3.229 (3)	H2...O4	2.6400
N2...O2	2.913 (3)	H2...C25	2.9500
N2...C22 ⁱⁱ	3.365 (4)	H2...O2 ⁱ	2.8500
N2...C19 ⁱ	3.433 (4)	H2...C9 ⁱ	3.0700
N3...O2 ⁱ	3.138 (3)	H2...H9 ⁱ	2.3300
N3...Cu ⁱ	3.973 (3)	H3...C28 ^{viii}	3.0200
N3...O2	2.947 (3)	H4...H16 ^x	2.3800
N3...O4	2.686 (3)	H6...N2	2.4100
N3...C25	2.848 (3)	H6...C17	2.5100
N4...C11 ⁱⁱ	3.422 (4)	H6...H17B	2.3600
N4...O4	2.890 (3)	H6...H17C	2.2400
N4...C8 ⁱ	3.386 (4)	H6...C21 ⁱⁱ	2.9100

N2...H13	2.4700	H9...H2 ⁱ	2.3300
N2...H6	2.4100	H10...H16	2.4800
N4...H30	2.4800	H13...N2	2.4700
N4...H19	2.3800	H16...H10	2.4800
C1...C19 ⁱ	3.377 (4)	H16...C4 ^{xi}	3.0000
C1...C20 ⁱ	3.511 (4)	H16...H4 ^{xi}	2.3800
C2...C21 ⁱⁱ	3.401 (4)	H17A...O3 ⁱⁱⁱ	2.6700
C3...C32 ^v	3.585 (4)	H17A...C4 ^{iv}	3.0400
C4...C17 ^{iv}	3.566 (4)	H17B...C2	2.7700
C5...C21 ⁱ	3.360 (4)	H17B...H6	2.3600
C6...C22 ⁱ	3.443 (4)	H17C...C2	2.7000
C6...O4	2.880 (3)	H17C...H6	2.2400
C6...C26	3.485 (4)	H17C...H21 ⁱⁱ	2.5400
C6...C21 ⁱ	3.377 (4)	H19...N4	2.3800
C6...C20 ⁱ	3.472 (4)	H19...C34	2.5100
C6...C25	3.403 (4)	H19...H34B	2.3500
C6...C23 ⁱ	3.589 (4)	H19...H34C	2.2400
C7...C23 ⁱⁱ	3.486 (4)	H21...C2 ⁱⁱ	3.0200
C8...N4 ⁱ	3.386 (4)	H21...H17C ⁱⁱ	2.5400
C8...C24 ⁱ	3.288 (4)	H21...H33 ^{xi}	2.6000
C8...C23	3.448 (4)	H22...Cu ⁱⁱ	3.1400
C9...C23	3.476 (4)	H22...O4 ⁱⁱ	2.4500
C9...C24 ⁱ	3.436 (4)	H22...H33 ^{xi}	2.5600
C9...C25 ⁱ	3.595 (4)	H23...Cu	3.0000
C9...C29 ⁱ	3.574 (4)	H23...O2	2.5800
C11...N4 ⁱⁱ	3.422 (4)	H23...C8	2.8200
C12...C30 ⁱ	3.510 (4)	H23...C9	2.9600
C15...C34 ^{vii}	3.545 (4)	H23...Cu ⁱⁱ	3.1100
C16...C30 ⁱⁱ	3.547 (4)	H23...H23 ⁱⁱ	2.3900
C17...C4 ^{iv}	3.566 (4)	H27...H33	2.4900
C17...O1 ^{iv}	3.246 (4)	H30...N4	2.4800
C19...N1 ⁱ	3.424 (4)	H32...O1 ^{viii}	2.5100
C19...N2 ⁱ	3.433 (4)	H32...C3 ^{viii}	2.8900
C19...C1 ⁱ	3.377 (4)	H32...C17 ^{viii}	3.0700
C20...C6 ⁱ	3.472 (4)	H33...H27	2.4900
C20...C1 ⁱ	3.511 (4)	H33...H21 ^x	2.6000
C21...C2 ⁱⁱ	3.401 (4)	H33...H22 ^x	2.5600

C21...C6 ⁱ	3.377 (4)	H34A...O1 ^{vi}	2.7600
C21...C5 ⁱ	3.360 (4)	H34A...C15 ^{ix}	3.0700
C22...N1 ⁱⁱ	3.229 (3)	H34B...C19	2.7600
C22...C6 ⁱ	3.443 (4)	H34B...H19	2.3500
C22...Cu ⁱⁱ	3.548 (3)	H34B...C2 ⁱ	2.9800
C22...O4 ⁱⁱ	3.267 (3)	H34C...C19	2.7100
C22...N2 ⁱⁱ	3.365 (4)	H34C...H19	2.2400
C23...C8	3.448 (4)		
O2—Cu—O4	173.62 (6)	O4—C25—C26	118.72 (19)
O2—Cu—N1	86.83 (7)	C24—C25—C26	117.77 (19)
O2—Cu—N3	96.06 (7)	C25—C26—C27	121.3 (2)
O2—Cu—O2 ⁱ	81.69 (5)	C26—C27—C28	122.0 (2)
O4—Cu—N1	90.67 (7)	C27—C28—C29	118.7 (2)
O4—Cu—N3	85.87 (7)	C27—C28—C33	121.8 (2)
O2 ⁱ —Cu—O4	104.51 (6)	C29—C28—C33	119.5 (2)
N1—Cu—N3	173.71 (6)	C24—C29—C28	119.0 (2)
O2 ⁱ —Cu—N1	98.82 (6)	C24—C29—C30	122.6 (2)
O2 ⁱ —Cu—N3	87.14 (6)	C28—C29—C30	118.4 (2)
C3—O1—C17	117.92 (19)	C29—C30—C31	120.7 (2)
Cu—O2—C8	118.96 (13)	C30—C31—C32	121.0 (2)
Cu—O2—Cu ⁱ	98.31 (6)	C31—C32—C33	119.8 (2)
Cu ⁱ —O2—C8	129.90 (13)	C28—C33—C32	120.7 (2)
C20—O3—C34	117.68 (18)	C1—C2—H6	121.00
Cu—O4—C25	120.22 (14)	C3—C2—H6	121.00
Cu—N1—N2	124.93 (13)	C3—C4—H4	120.00
Cu—N1—C1	121.87 (14)	C5—C4—H4	120.00
N2—N1—C1	111.97 (17)	C4—C5—H3	120.00
N1—N2—C7	121.70 (17)	C6—C5—H3	120.00
Cu—N3—N4	122.90 (13)	C1—C6—H2	121.00
Cu—N3—C18	124.34 (14)	C5—C6—H2	121.00
N4—N3—C18	111.64 (17)	C8—C9—H9	119.00
N3—N4—C24	121.91 (18)	C10—C9—H9	119.00
N1—C1—C2	119.78 (19)	C9—C10—H10	119.00
N1—C1—C6	118.75 (19)	C11—C10—H10	119.00
C2—C1—C6	121.5 (2)	C12—C13—H13	120.00
C1—C2—C3	118.8 (2)	C14—C13—H13	120.00

O1—C3—C2	123.5 (2)	C13—C14—H14	120.00
O1—C3—C4	116.4 (2)	C15—C14—H14	120.00
C2—C3—C4	120.1 (2)	C14—C15—H15	120.00
C3—C4—C5	120.3 (2)	C16—C15—H15	120.00
C4—C5—C6	120.7 (2)	C11—C16—H16	119.00
C1—C6—C5	118.7 (2)	C15—C16—H16	120.00
N2—C7—C8	124.5 (2)	O1—C17—H17A	109.00
N2—C7—C12	114.30 (19)	O1—C17—H17B	109.00
C8—C7—C12	121.2 (2)	O1—C17—H17C	109.00
O2—C8—C7	123.5 (2)	H17A—C17—H17B	110.00
O2—C8—C9	119.14 (19)	H17A—C17—H17C	109.00
C7—C8—C9	117.3 (2)	H17B—C17—H17C	109.00
C8—C9—C10	121.6 (2)	C18—C19—H19	120.00
C9—C10—C11	122.3 (2)	C20—C19—H19	120.00
C10—C11—C12	118.5 (2)	C20—C21—H21	120.00
C10—C11—C16	122.0 (2)	C22—C21—H21	120.00
C12—C11—C16	119.5 (2)	C21—C22—H22	120.00
C7—C12—C11	118.9 (2)	C23—C22—H22	120.00
C7—C12—C13	123.0 (2)	C18—C23—H23	121.00
C11—C12—C13	118.1 (2)	C22—C23—H23	121.00
C12—C13—C14	120.8 (2)	C25—C26—H26	119.00
C13—C14—C15	120.6 (3)	C27—C26—H26	119.00
C14—C15—C16	120.0 (3)	C26—C27—H27	119.00
C11—C16—C15	121.0 (2)	C28—C27—H27	119.00
N3—C18—C19	120.37 (19)	C29—C30—H30	120.00
N3—C18—C23	118.57 (19)	C31—C30—H30	120.00
C19—C18—C23	121.1 (2)	C30—C31—H31	120.00
C18—C19—C20	119.0 (2)	C32—C31—H31	120.00
O3—C20—C19	123.6 (2)	C31—C32—H32	120.00
O3—C20—C21	116.0 (2)	C33—C32—H32	120.00
C19—C20—C21	120.4 (2)	C28—C33—H33	120.00
C20—C21—C22	120.1 (2)	C32—C33—H33	120.00
C21—C22—C23	120.7 (2)	O3—C34—H34A	109.00
C18—C23—C22	118.8 (2)	O3—C34—H34B	109.00
N4—C24—C25	123.76 (19)	O3—C34—H34C	109.00
N4—C24—C29	115.09 (19)	H34A—C34—H34B	110.00

C25—C24—C29	120.95 (19)	H34A—C34—H34C	109.00
O4—C25—C24	123.49 (19)	H34B—C34—H34C	110.00
N1—Cu—O2—C8	-45.86 (15)	C2—C3—C4—C5	-0.7 (4)
N1—Cu—O2—Cu ⁱ	99.40 (6)	C3—C4—C5—C6	-0.4 (4)
N3—Cu—O2—C8	128.53 (15)	C4—C5—C6—C1	0.9 (3)
N3—Cu—O2—Cu ⁱ	-86.20 (6)	N2—C7—C8—O2	-0.1 (4)
O2 ⁱ —Cu—O2—C8	-145.26 (15)	N2—C7—C8—C9	-179.0 (2)
O2 ⁱ —Cu—O2—Cu ⁱ	0.00 (5)	C12—C7—C8—O2	178.4 (2)
N1—Cu—O4—C25	-137.83 (16)	C12—C7—C8—C9	-0.5 (3)
N3—Cu—O4—C25	47.43 (16)	N2—C7—C12—C11	-178.1 (2)
O2 ⁱ —Cu—O4—C25	-38.53 (16)	N2—C7—C12—C13	0.5 (3)
O2—Cu—N1—N2	34.04 (15)	C8—C7—C12—C11	3.2 (3)
O2—Cu—N1—C1	-159.66 (15)	C8—C7—C12—C13	-178.1 (2)
O4—Cu—N1—N2	-140.09 (15)	O2—C8—C9—C10	178.6 (2)
O4—Cu—N1—C1	26.21 (15)	C7—C8—C9—C10	-2.4 (3)
O2 ⁱ —Cu—N1—N2	115.12 (15)	C8—C9—C10—C11	2.6 (4)
O2 ⁱ —Cu—N1—C1	-78.58 (15)	C9—C10—C11—C12	0.4 (3)
O2—Cu—N3—N4	146.18 (15)	C9—C10—C11—C16	-179.2 (2)
O2—Cu—N3—C18	-20.73 (16)	C10—C11—C12—C7	-3.2 (3)
O4—Cu—N3—N4	-39.93 (15)	C10—C11—C12—C13	178.1 (2)
O4—Cu—N3—C18	153.17 (16)	C16—C11—C12—C7	176.4 (2)
O2 ⁱ —Cu—N3—N4	64.85 (15)	C16—C11—C12—C13	-2.3 (3)
O2 ⁱ —Cu—N3—C18	-102.06 (16)	C10—C11—C16—C15	-178.7 (2)
O2—Cu—O2 ⁱ —Cu ⁱ	0.00 (6)	C12—C11—C16—C15	1.8 (4)
O2—Cu—O2 ⁱ —C8 ⁱ	-139.47 (17)	C7—C12—C13—C14	-177.6 (2)
O4—Cu—O2 ⁱ —Cu ⁱ	-178.46 (6)	C11—C12—C13—C14	1.0 (4)
O4—Cu—O2 ⁱ —C8 ⁱ	42.07 (17)	C12—C13—C14—C15	1.0 (4)
N1—Cu—O2 ⁱ —Cu ⁱ	-85.46 (7)	C13—C14—C15—C16	-1.6 (4)
N1—Cu—O2 ⁱ —C8 ⁱ	135.08 (17)	C14—C15—C16—C11	0.2 (4)
N3—Cu—O2 ⁱ —Cu ⁱ	96.56 (7)	N3—C18—C19—C20	-178.9 (2)
N3—Cu—O2 ⁱ —C8 ⁱ	-42.91 (17)	C23—C18—C19—C20	1.1 (3)
C17—O1—C3—C2	-5.9 (3)	N3—C18—C23—C22	178.8 (2)
C17—O1—C3—C4	175.1 (2)	C19—C18—C23—C22	-1.3 (3)
Cu—O2—C8—C7	38.8 (3)	C18—C19—C20—O3	179.4 (2)
Cu—O2—C8—C9	-142.38 (17)	C18—C19—C20—C21	0.1 (3)
Cu ⁱ —O2—C8—C7	-93.9 (2)	O3—C20—C21—C22	179.5 (2)

Cu ⁱ —O2—C8—C9	84.9 (2)	C19—C20—C21—C22	-1.1 (3)
C34—O3—C20—C19	-4.5 (3)	C20—C21—C22—C23	1.0 (3)
C34—O3—C20—C21	174.8 (2)	C21—C22—C23—C18	0.2 (3)
Cu—O4—C25—C24	-35.0 (3)	N4—C24—C25—O4	-6.0 (3)
Cu—O4—C25—C26	146.85 (17)	N4—C24—C25—C26	172.24 (19)
Cu—N1—N2—C7	-10.0 (3)	C29—C24—C25—O4	179.5 (2)
C1—N1—N2—C7	-177.49 (18)	C29—C24—C25—C26	-2.3 (3)
Cu—N1—C1—C2	-141.16 (17)	N4—C24—C29—C28	-176.91 (19)
Cu—N1—C1—C6	37.2 (3)	N4—C24—C29—C30	4.1 (3)
N2—N1—C1—C2	26.8 (3)	C25—C24—C29—C28	-1.9 (3)
N2—N1—C1—C6	-154.92 (19)	C25—C24—C29—C30	179.0 (2)
N1—N2—C7—C8	-15.3 (3)	O4—C25—C26—C27	-176.6 (2)
N1—N2—C7—C12	166.09 (18)	C24—C25—C26—C27	5.1 (3)
Cu—N3—N4—C24	16.2 (2)	C25—C26—C27—C28	-3.5 (4)
C18—N3—N4—C24	-175.38 (17)	C26—C27—C28—C29	-0.9 (3)
Cu—N3—C18—C19	146.59 (17)	C26—C27—C28—C33	179.5 (2)
Cu—N3—C18—C23	-33.5 (3)	C27—C28—C29—C24	3.6 (3)
N4—N3—C18—C19	-21.6 (3)	C27—C28—C29—C30	-177.4 (2)
N4—N3—C18—C23	158.35 (19)	C33—C28—C29—C24	-176.9 (2)
N3—N4—C24—C25	15.1 (3)	C33—C28—C29—C30	2.2 (3)
N3—N4—C24—C29	-170.09 (17)	C27—C28—C33—C32	177.1 (2)
N1—C1—C2—C3	177.8 (2)	C29—C28—C33—C32	-2.5 (3)
C6—C1—C2—C3	-0.5 (3)	C24—C29—C30—C31	178.9 (2)
N1—C1—C6—C5	-178.8 (2)	C28—C29—C30—C31	-0.1 (3)
C2—C1—C6—C5	-0.5 (3)	C29—C30—C31—C32	-1.7 (4)
C1—C2—C3—O1	-177.9 (2)	C30—C31—C32—C33	1.5 (4)
C1—C2—C3—C4	1.1 (3)	C31—C32—C33—C28	0.7 (4)
O1—C3—C4—C5	178.4 (2)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y, -z+2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $-x, -y, -z+2$; (v) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (vi) $x+1, y, z$; (vii) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (ix) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (x) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (xi) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

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>
C22—H22...O4 ⁱⁱ	0.9300	2.4500	3.267 (3)	146.00
C23—H23...O2	0.9300	2.5800	2.962 (3)	105.00
C30—H30...N4	0.9300	2.4800	2.788 (3)	100.00
C32—H32...O1 ^{viii}	0.9300	2.5100	3.394 (4)	158.00

Symmetry codes: (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

'Bis(1-(E)-(3-methoxyphenyl)diazenyl)naphthalen-2-yloxy) Palladium (II)'Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Pd	1.0000	0.0000	1.0000	0.02007 (13)
O2	0.60759 (17)	0.4659 (5)	0.99368 (16)	0.0298 (6)
O1	0.98328 (17)	-0.0943 (5)	0.88422 (15)	0.0237 (6)
N1	0.80194 (19)	-0.0237 (5)	0.88648 (17)	0.0193 (6)
C4	0.8483 (3)	-0.5604 (7)	0.7340 (2)	0.0287 (10)
H4	0.8571	-0.6775	0.6984	0.034*
C6	0.7466 (3)	-0.3673 (6)	0.7905 (2)	0.0208 (8)
C8	0.5893 (3)	-0.5161 (7)	0.7455 (2)	0.0293 (8)
H8	0.5322	-0.5055	0.7481	0.035*
C16	0.8817 (2)	0.4801 (6)	1.0295 (2)	0.0219 (7)
H16	0.9432	0.4881	1.0373	0.026*
C15	0.8460 (3)	0.6626 (7)	1.0646 (2)	0.0244 (9)
H15	0.8838	0.7929	1.0965	0.029*
N2	0.8637 (2)	0.0937 (5)	0.94775 (18)	0.0203 (7)
C5	0.7605 (3)	-0.5495 (6)	0.7382 (2)	0.0239 (9)
C7	0.6592 (3)	-0.3541 (7)	0.7926 (2)	0.0251 (9)
H7	0.6487	-0.2339	0.8265	0.030*
C3	0.9189 (3)	-0.4055 (7)	0.7804 (2)	0.0269 (9)
H3	0.9741	-0.4143	0.7742	0.032*
C1	0.8238 (2)	-0.2082 (6)	0.8425 (2)	0.0201 (8)
C12	0.7333 (3)	0.2759 (6)	0.9702 (2)	0.0220 (8)
H12	0.6957	0.1444	0.9389	0.026*
C14	0.7546 (3)	0.6511 (6)	1.0523 (2)	0.0254 (9)
H14	0.7310	0.7726	1.0765	0.030*
C9	0.6032 (3)	-0.6964 (7)	0.6939 (2)	0.0330 (10)
H9	0.5552	-0.8044	0.6616	0.040*
C10	0.6876 (3)	-0.7143 (7)	0.6907 (2)	0.0313 (10)
H10	0.6969	-0.8366	0.6568	0.038*
C13	0.6979 (2)	0.4595 (6)	1.0039 (2)	0.0227 (8)
C2	0.9110 (3)	-0.2277 (6)	0.8392 (2)	0.0223 (8)
C11	0.8256 (3)	0.2873 (6)	0.9829 (2)	0.0191 (8)
C17	0.5502 (3)	0.2581 (7)	0.9512 (3)	0.0375 (11)
H17A	0.4891	0.2843	0.9480	0.056*
H17B	0.5474	0.2457	0.8957	0.056*
H17C	0.5754	0.1041	0.9813	0.056*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pd	0.0173 (2)	0.0224 (2)	0.0194 (2)	0.0000 (2)	0.00650 (16)	-0.00144 (19)
O2	0.0203 (14)	0.0350 (16)	0.0351 (15)	0.0033 (13)	0.0125 (12)	-0.0048 (13)
O1	0.0214 (15)	0.0299 (13)	0.0206 (14)	-0.0016 (12)	0.0095 (12)	-0.0025 (11)
N1	0.0172 (16)	0.0209 (15)	0.0178 (14)	-0.0002 (15)	0.0053 (12)	-0.0003 (14)
C4	0.034 (2)	0.033 (2)	0.020 (2)	0.0040 (18)	0.0113 (19)	-0.0036 (15)
C6	0.021 (2)	0.0234 (19)	0.0157 (19)	0.0019 (17)	0.0056 (17)	0.0023 (15)
C8	0.021 (2)	0.036 (2)	0.027 (2)	-0.003 (2)	0.0063 (16)	0.000 (2)
C16	0.0207 (19)	0.0225 (18)	0.0215 (18)	-0.0003 (19)	0.0077 (15)	0.0003 (17)
C15	0.027 (2)	0.024 (2)	0.021 (2)	-0.0031 (18)	0.0082 (18)	0.0009 (15)
N2	0.0178 (18)	0.0211 (14)	0.0211 (16)	-0.0002 (13)	0.0074 (15)	0.0004 (12)
C5	0.029 (2)	0.021 (2)	0.0179 (18)	0.0023 (17)	0.0059 (16)	-0.0001 (14)
C7	0.026 (2)	0.021 (2)	0.026 (2)	0.0016 (18)	0.0090 (19)	-0.0001 (16)
C3	0.025 (2)	0.034 (2)	0.024 (2)	0.0034 (18)	0.0114 (19)	-0.0015 (17)
C1	0.020 (2)	0.0212 (19)	0.0170 (19)	0.0008 (16)	0.0050 (17)	-0.0003 (15)
C12	0.021 (2)	0.0206 (19)	0.020 (2)	0.0021 (17)	0.0048 (17)	0.0028 (15)
C14	0.033 (3)	0.0184 (19)	0.027 (2)	0.0044 (18)	0.015 (2)	-0.0012 (16)
C9	0.027 (3)	0.036 (2)	0.027 (2)	-0.011 (2)	0.003 (2)	-0.0047 (18)
C10	0.038 (3)	0.030 (2)	0.020 (2)	-0.001 (2)	0.007 (2)	-0.0052 (16)
C13	0.019 (2)	0.025 (2)	0.0249 (19)	0.0060 (17)	0.0105 (16)	0.0052 (15)
C2	0.025 (2)	0.0238 (19)	0.017 (2)	0.0017 (18)	0.0081 (18)	0.0028 (15)
C11	0.023 (2)	0.0178 (18)	0.0156 (19)	0.0053 (17)	0.0074 (16)	0.0036 (14)
C17	0.025 (3)	0.041 (2)	0.048 (3)	0.003 (2)	0.016 (2)	-0.004 (2)

Geometric parameters (Å, °)

Pd—O1	2.000 (2)	C9—C10	1.370 (7)
Pd—N2	2.031 (3)	C11—C12	1.391 (7)
Pd—O1 ⁱ	2.000 (2)	C11—C16	1.374 (5)
Pd—N2 ⁱ	2.031 (3)	C12—C13	1.372 (5)
O1—C2	1.297 (5)	C13—C14	1.384 (5)
O2—C13	1.372 (5)	C14—C15	1.379 (7)
O2—C17	1.421 (5)	C15—C16	1.385 (5)
N1—N2	1.274 (4)	C3—H3	0.9300
N1—C1	1.374 (4)	C4—H4	0.9300
N2—C11	1.450 (5)	C7—H7	0.9300
C1—C2	1.416 (6)	C8—H8	0.9300
C1—C6	1.452 (5)	C9—H9	0.9300
C2—C3	1.438 (5)	C10—H10	0.9300
C3—C4	1.352 (6)	C12—H12	0.9300

C4—C5	1.430 (7)	C14—H14	0.9300
C5—C6	1.408 (5)	C15—H15	0.9300
C5—C10	1.409 (6)	C16—H16	0.9300
C6—C7	1.408 (7)	C17—H17A	0.9600
C7—C8	1.371 (6)	C17—H17B	0.9600
C8—C9	1.393 (5)	C17—H17C	0.9600
Pd...C15 ⁱⁱ	3.573 (5)	C16...Pd ^{viii}	3.482 (3)
Pd...C16 ⁱⁱ	3.482 (3)	C16...C3 ⁱ	3.538 (5)
Pd...C15 ⁱⁱⁱ	3.573 (5)	C16...O1 ⁱ	2.885 (4)
Pd...C16 ⁱⁱⁱ	3.482 (3)	C16...C2 ⁱ	3.407 (5)
Pd...H16	2.8900	C16...C1 ^{viii}	3.436 (5)
Pd...H15 ⁱⁱ	3.1800	C17...C8 ^{ix}	3.542 (6)
Pd...H16 ⁱⁱ	3.0000	C17...O2 ^v	3.374 (6)
Pd...H15 ⁱⁱⁱ	3.1800	C2...H16 ⁱ	2.7900
Pd...H16 ⁱ	2.8900	C3...H16 ⁱ	3.0600
Pd...H16 ⁱⁱⁱ	3.0000	C3...H15 ^x	3.1000
O1...N1	2.925 (4)	C4...H15 ^x	3.0500
O1...N2	2.760 (4)	C4...H14 ^x	3.0200
O1...N2 ⁱ	2.939 (4)	C5...H14 ^x	3.0500
O1...C11 ⁱ	3.130 (5)	C8...H17B ^{vi}	2.8800
O1...C15 ⁱⁱⁱ	3.364 (5)	C12...H17C	2.7500
O1...C16 ⁱ	2.885 (4)	C12...H17B	2.6900
O2...C10 ^{iv}	3.417 (4)	C13...H10 ^{iv}	2.7700
O2...C17 ^v	3.374 (6)	C14...H10 ^{iv}	2.8900
O1...H15 ⁱⁱⁱ	2.5500	C17...H9 ^{xi}	3.0500
O1...H16 ⁱ	2.5000	C17...H12	2.4900
O2...H17A ^v	2.5400	H4...H10	2.4800
O2...H10 ^{iv}	2.7000	H7...N1	2.4800
N1...O1	2.925 (4)	H9...C17 ^{xii}	3.0500
N1...C15 ⁱⁱ	3.344 (4)	H10...H4	2.4800
N2...C2	2.875 (5)	H10...O2 ^{vii}	2.7000
N2...C15 ⁱⁱ	3.152 (5)	H10...C13 ^{vii}	2.7700
N2...O1	2.760 (4)	H10...C14 ^{vii}	2.8900
N2...O1 ⁱ	2.939 (4)	H12...N1	2.4100
N1...H7	2.4800	H12...C17	2.4900
N1...H12	2.4100	H12...H17B	2.2200
C1...C16 ⁱⁱ	3.436 (5)	H12...H17C	2.3300

C2...C16 ⁱ	3.407 (5)	H14...C4 ^{xiii}	3.0200
C3...C16 ⁱ	3.538 (5)	H14...C5 ^{xiii}	3.0500
C6...C11 ⁱⁱ	3.573 (5)	H15...Pd ^{viii}	3.1800
C7...C12 ⁱⁱ	3.442 (5)	H15...Pd ⁱⁱⁱ	3.1800
C8...C17 ^{vi}	3.542 (6)	H15...O1 ⁱⁱⁱ	2.5500
C10...O2 ^{vii}	3.417 (4)	H15...C3 ^{xiii}	3.1000
C10...C13 ^{vii}	3.593 (5)	H15...C4 ^{xiii}	3.0500
C11...C6 ^{viii}	3.573 (5)	H16...Pd	2.8900
C11...C15 ⁱⁱ	3.551 (5)	H16...Pd ^{viii}	3.0000
C12...C14 ⁱⁱ	3.552 (4)	H16...Pd ⁱⁱⁱ	3.0000
C12...C7 ^{viii}	3.442 (5)	H16...O1 ⁱ	2.5000
C13...C10 ^{iv}	3.593 (5)	H16...C2 ⁱ	2.7900
C14...C12 ^{viii}	3.552 (5)	H16...C3 ⁱ	3.0600
C15...N2 ^{viii}	3.152 (5)	H17A...O2 ^v	2.5400
C15...C11 ^{viii}	3.551 (5)	H17B...C12	2.6900
C15...N1 ^{viii}	3.344 (4)	H17B...H12	2.2200
C15...O1 ⁱⁱⁱ	3.364 (5)	H17B...C8 ^{ix}	2.8800
C15...Pd ^{viii}	3.573 (5)	H17C...C12	2.7500
C15...Pd ⁱⁱⁱ	3.573 (5)	H17C...H12	2.3300
C16...Pd ⁱⁱⁱ	3.482 (3)		
O1—Pd—N2	86.41 (12)	C11—C12—C13	119.8 (3)
O1—Pd—O1 ⁱ	180.00	O2—C13—C12	123.9 (3)
O1—Pd—N2 ⁱ	93.59 (12)	O2—C13—C14	116.2 (3)
O1 ⁱ —Pd—N2	93.59 (12)	C12—C13—C14	120.0 (4)
N2—Pd—N2 ⁱ	180.00	C13—C14—C15	120.2 (3)
O1 ⁱ —Pd—N2 ⁱ	86.41 (12)	C14—C15—C16	120.1 (3)
Pd—O1—C2	117.5 (3)	C11—C16—C15	119.6 (4)
C13—O2—C17	117.2 (3)	C2—C3—H3	119.00
N2—N1—C1	122.1 (3)	C4—C3—H3	119.00
Pd—N2—N1	124.4 (2)	C3—C4—H4	119.00
Pd—N2—C11	122.4 (2)	C5—C4—H4	119.00
N1—N2—C11	112.9 (3)	C6—C7—H7	120.00
N1—C1—C2	123.8 (3)	C8—C7—H7	119.00
N1—C1—C6	114.6 (3)	C7—C8—H8	120.00
C2—C1—C6	121.2 (3)	C9—C8—H8	120.00
O1—C2—C1	124.7 (3)	C8—C9—H9	120.00

O1—C2—C3	118.0 (4)	C10—C9—H9	120.00
C1—C2—C3	117.2 (4)	C5—C10—H10	120.00
C2—C3—C4	121.8 (4)	C9—C10—H10	120.00
C3—C4—C5	121.9 (4)	C11—C12—H12	120.00
C4—C5—C6	118.9 (4)	C13—C12—H12	120.00
C4—C5—C10	121.6 (3)	C13—C14—H14	120.00
C6—C5—C10	119.4 (4)	C15—C14—H14	120.00
C1—C6—C5	118.8 (4)	C14—C15—H15	120.00
C1—C6—C7	122.7 (3)	C16—C15—H15	120.00
C5—C6—C7	118.5 (4)	C11—C16—H16	120.00
C6—C7—C8	120.9 (4)	C15—C16—H16	120.00
C7—C8—C9	120.5 (5)	O2—C17—H17A	109.00
C8—C9—C10	119.9 (4)	O2—C17—H17B	109.00
C5—C10—C9	120.8 (4)	O2—C17—H17C	109.00
N2—C11—C12	120.2 (3)	H17A—C17—H17B	110.00
N2—C11—C16	119.4 (4)	H17A—C17—H17C	109.00
C12—C11—C16	120.5 (3)	H17B—C17—H17C	109.00
N2—Pd—O1—C2	-45.3 (3)	O1—C2—C3—C4	176.8 (3)
N2 ⁱ —Pd—O1—C2	134.7 (3)	C1—C2—C3—C4	-4.3 (5)
O1—Pd—N2—N1	35.3 (3)	C2—C3—C4—C5	2.6 (5)
O1—Pd—N2—C11	-151.4 (3)	C3—C4—C5—C6	1.8 (5)
O1 ⁱ —Pd—N2—N1	-144.7 (3)	C3—C4—C5—C10	-178.9 (3)
O1 ⁱ —Pd—N2—C11	28.6 (3)	C4—C5—C6—C1	-4.0 (5)
Pd—O1—C2—C1	33.7 (4)	C4—C5—C6—C7	178.5 (3)
Pd—O1—C2—C3	-147.5 (2)	C10—C5—C6—C1	176.7 (3)
C17—O2—C13—C12	5.2 (5)	C10—C5—C6—C7	-0.8 (5)
C17—O2—C13—C14	-174.0 (3)	C4—C5—C10—C9	-178.3 (3)
C1—N1—N2—Pd	-8.4 (4)	C6—C5—C10—C9	1.0 (5)
C1—N1—N2—C11	177.7 (3)	C1—C6—C7—C8	-176.8 (3)
N2—N1—C1—C2	-22.7 (5)	C5—C6—C7—C8	0.6 (5)
N2—N1—C1—C6	164.4 (3)	C6—C7—C8—C9	-0.5 (5)
Pd—N2—C11—C12	-152.7 (3)	C7—C8—C9—C10	0.7 (5)
Pd—N2—C11—C16	26.6 (4)	C8—C9—C10—C5	-0.9 (5)
N1—N2—C11—C12	21.3 (4)	N2—C11—C12—C13	179.8 (3)
N1—N2—C11—C16	-159.4 (3)	C16—C11—C12—C13	0.5 (5)
N1—C1—C2—O1	8.3 (5)	N2—C11—C16—C15	-178.7 (3)

N1—C1—C2—C3	-170.5 (3)	C12—C11—C16—C15	0.6 (5)
C6—C1—C2—O1	-179.3 (3)	C11—C12—C13—O2	179.0 (3)
C6—C1—C2—C3	1.9 (5)	C11—C12—C13—C14	-1.8 (5)
N1—C1—C6—C5	175.3 (3)	O2—C13—C14—C15	-178.7 (3)
N1—C1—C6—C7	-7.3 (5)	C12—C13—C14—C15	2.0 (5)
C2—C1—C6—C5	2.2 (5)	C13—C14—C15—C16	-0.9 (5)
C2—C1—C6—C7	179.6 (3)	C14—C15—C16—C11	-0.4 (5)

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y, -z+2$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $-x+2, -y+1, -z+2$; (iv) $x, -y-3/2, z-1/2$; (v) $-x+1, -y+1, -z+2$; (vi) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (vii) $x, -y-3/2, z-3/2$; (viii) $x, y+1, z$; (ix) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (x) $x, -y-1/2, z-3/2$; (xi) $-x+1, y+3/2, -z+3/2$; (xii) $-x+1, y-3/2, -z+3/2$; (xiii) $x, -y-1/2, z-1/2$.

Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}, ^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C7—H7 \cdots N1	0.93	2.48	2.789 (5)	100
C15—H15 \cdots O1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.55	3.364 (5)	146
C16—H16 \cdots O1 ⁱ	0.93	2.50	2.885 (4)	105
C17—H17A \cdots O2 ^v	0.96	2.54	3.374 (6)	145

Symmetry codes: (iii) $-x+2, -y+1, -z+2$; (i) $-x+2, -y, -z+2$; (v) $-x+1, -y+1, -z+2$.

Résumé

Cette thèse de doctorat est consacrée à l'étude des colorants azoïques et leurs complexes organométalliques, qui constituent une classe particulière de la chimie dont l'importance et l'intérêt restent encore de nos jours considérables. Le contenu de cette thèse présente une contribution à l'étude de quelques substances colorantes renfermant le chromophore azoïque (-N=N-) et leurs complexes organométalliques subdivisée comme suit:

Une introduction générale, permettant de positionner l'intérêt du sujet, suivie d'un premier chapitre consacré à un aperçu bibliographique sur les colorants, les azo-composés tinctoriaux et leurs complexes métalliques : historique, généralités, applications, ensuite nous avons présenté les différentes techniques expérimentales utilisées.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse d'une série des colorants azoïques suivie d'une étude analytique caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN ^{13}C , RMN ^1H , UV-Visible, microanalyse élémentaire ainsi qu'une résolution structurale et étude cristallographique par diffraction RX des nouveaux composés synthétisés.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'une série des nouveaux complexes organométalliques en utilisant les nouveaux composés azoïques chromogènes synthétisés comme ligands avec différents métaux : Cu(II), Pd(II), Ni(II), suivie d'une étude analytique caractéristique des structures obtenues par les méthodes spectroscopiques usuelles: IR, RMN ^{13}C , RMN ^1H , UV-Visible, microanalyse élémentaire ainsi qu'une résolution structurale et étude cristallographique par diffraction RX des nouveaux complexes synthétisés.

Les ligands synthétisés reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, ils sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo -N=N-. Ils sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation, suivie d'une copulation diazoïque, ces azo-composés obtenus ont subi une complexation avec différents métaux : Cu(II), Pd(II), Ni(II) pour conduire à des complexes organométalliques tinctoriaux ou colorants métallifères.

Mots clés: complexes organométalliques, ligands azoïques, DRX, RMN, IR.

Summary

This doctoral thesis is devoted to the study of azo dyes and their organometallic complexes, which are a particular class of chemistry whose importance and interest to remain our considerable days. The dye industry is nowadays a permanent investigative sector that continues to grow.

The content of this thesis presents a contribution to the study of some coloring substances containing the chromophore azo $-N = N-$ and their organometallic complexes subdivided as follows:

A general introduction, to position the interest of the subject, followed by a first chapter a bibliographic overview of dyes, azo dye compounds and their metal complexes history, generalities, application then we presented the various techniques experimental used.

The second chapter deals with the synthesis of a series of azo dyes followed by an analytical study of characteristic structures obtained by conventional spectroscopic methods: IR, ^{13}C NMR, ^1H NMR, UV-Visible, elemental microanalysis and a structural resolution and crystal X-ray diffraction study of new synthesized compounds.

The third chapter is devoted to the synthesis of a series of new organometallic complexes using the new chromogenic azo compounds synthesized as ligands with different metals as: Cu(II), Pd(II), Ni(II), followed by an analytical study of characteristic structures obtained by conventional spectroscopic methods: IR, ^{13}C NMR, ^1H NMR, UV-Visible, elemental microanalysis and a structural resolution and crystal X-ray diffraction study of new synthesized complexes.

The synthesized ligands are usually based on the skeleton of the azobenzene, they are aromatic or pseudo-aromatic systems linked by an azoic group ($-N = N-$). They are obtained by treating primary aromatic amines with nitrous acid, in a reaction known diazotization followed by diazo-coupling, these azo compounds obtained underwent complexation reaction with different metals: Cu(II), Pd(II), Ni(II) to yield organometallic complexes or metal-dyeing dyes.

Keywords: organometallic complexes, azoic ligands, chromophores, XRD, NMR, IR.

ملخص

أطروحة الدكتوراه هذه تتطرق إلى الدراسة البنوية لأصبغ الأزويك و معقداتها المعدنية التي تحتوي على حامل اللون الأزويك -N=N- , و تنقسم على النحو التالي:

مقدمة عامة, تليها لمحة مختصرة عن البحث في مجال المواد الصابغة الذي لا ينفك عن التطور و جلب أنظار الكيميائيين و أهميتها التي ما زالت ليومنا هذا معتبرة , إذ أن المظهر المتعدد التطبيقات للبناء العضوية و العضوية - معدنية جعل استعمالها يدخل في مجالات مختلفة من الحياة اليومية ثم قدمنا تعريف لمختلف التقنيات التجريبية المستخدمة .

يتناول الفصل الثاني تصنيع سلسلة من أصباغ الأزويك الجديدة حاملة الكروموفور -N=N-, تليها دراسة تحليلية لبنية المركبات التي حصلنا عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة : ^{13}C , ^1H RMN , الأشعة فوق البنفسجية, التحليل المجهرى الأولي ودراسة بنوية للمركبات الجديدة المنتجة بالأشعة السينية.

يخصص الفصل الثالث لتصنيع سلسلة جديدة من معقدات الأصباغ المعدنية -العضوية و هي مركبات هجينة (عضوية -غير عضوية), وذلك بتفاعل مركبات الأزويك مع معادن مختلفة: Cu(II), Pd(II), Ni(II) تليها دراسة تحليلية لبنية المركبات التي حصلنا عليها بطرق التحليل الطيفي المستعملة: IR, RMN ^{13}C , ^1H RMN , الأشعة فوق البنفسجية , التحليل المجهرى الأولي ودراسة بنوية للمركبات الجديدة المنتجة بالأشعة السينية.

مركبات الأزويك المحصل عليها هي أنظمة عطرية أو شبه عطرية مرتبطة بمجموعة الأصباغ -N=N-, يتم الحصول عليها عن طريق تفاعل الأمينات العطرية الأولية مع حامض النيتريك و تسمى diazotaion وهي طريقة جد مستعملة متبوعة ب: copulation مع 2-خافتول , هذه المركبات الأزوتية التي تم الحصول عليها تخضع لتفاعل اخر مع معادن مختلفة : Cu(II), Pd(II), Ni(II) وتؤدي إلى معقدات الأصباغ المعدنية - العضوية .

الكلمات المفتاحية:

المركبات الازوتية, معقدات الأصباغ, الأشعة السينية, الأشعة تحت الحمراء, الرنين المغناطيسي النووي.