

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

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

N° d'ordre

Série

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat troisième cycle LMD
Spécialité : Chimie Inorganique

Par

Mr Imed-Eddine BOULGUEMH

Intitulée :

**« Élaboration et caractérisation structurale et
magnétique de complexes de coordination
homonucléaires 3d et hétéronucléaires 3d-4f avec
différentes bases de Schiff à propriétés
anti-oxydantes et anti-alzheimer »**

Soutenance prévue Le : 25 juin 2020
Devant le jury composé de :

Mr Adel BEGHIDJA

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Président

Mme Chahrazed BEGHIDJA

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

Melle Fatima SETIFI

Professeur. Université Ferhat Abbas Sétif 1

Examinatrice

Mme Lamia BENDJEDDOU

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Examinatrice



Dédicaces

*JE DEDIE CETTE MODESTE REALISATION A LA DOUCE MEMOIRE
DE MON CHER ET REGRETTE FRERE MONCEF, EN TEMOIGNAGE
DE MON INFINIE AFFECTION ET EN HOMMAGE AUX
MERVEILLEUX SOUVENIRS QUE TU NOUS AS LAISSE.*

REPOSE EN PAIX, CHER MONCEF

QU'ALLAH T'ACCUEILLE EN SON VASTE PARADIS



Remerciements

Le travail expérimental relatif à cette thèse a été entamé à l'Unité de Recherche CHEMS (Université Constantine 1) sous la direction éclairée de Mme. Chahrazed RIHANE-BEGHIDJA, puis complété au Laboratoire Charle Gerhardt sous la supervision, pleine de minutie et de rigueur, de Mr. Jérôme Long (Université Montpellier).

Que Madame Chahrazed Rihane-Beghidja accepte l'expression de ma profonde reconnaissance d'avoir bien voulu diriger ce travail et l'aide précieuse qu'elle m'a apportée tout au long de l'élaboration de cette thèse. Je suis absolument ravi d'avoir travaillé sous sa conduite car, outre son appui scientifique, elle a toujours été présente pour me soutenir moralement et me conseiller. Ses enseignements, nombreux et variés, constituent un véritable privilège.

J'adresse également mes plus vifs remerciements au Professeur Jérôme Long pour la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant dans son équipe, pour avoir assuré, avec perspicacité et efficacité, la conduite scientifique de la deuxième partie de cette thèse et pour son précieux soutien moral.

Je remercie tout aussi vivement Mr. Adel BEGHIDJA, de l'Université Constantine 1, pour sa pleine participation à cette thèse, son inestimable apport scientifique, ses conseils avisés et ses stimulations et enfin d'avoir accepté de présider ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je suis également très sensible à l'honneur que me font Madame Lamia BENJEDOU, Professeur à l'Université Frères Mentouri (Constantine 1) et Madame Fatima SETIFI, Professeur à l'Université Ferhat Abbas (Sétif 1) en acceptant de siéger dans le jury de soutenance et de juger ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Mr Hocine Merazig, Directeur de l'Unité de Recherche CHEMS, et Mr Yannick Guari, Directeur du Laboratoire Charle Gerhardt de m'avoir accueilli dans les structures qu'ils dirigent et de m'avoir accordé une grande liberté de travail et d'initiative.

La prise en charge financière de mon séjour à Montpellier, qui s'inscrit dans le cadre des bourses de finalisation de thèse du Programme PROFAS b+, a été assurée par le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS). Je tiens à remercier le gouvernement algérien pour le financement de cette thèse.

Il me sera très difficile de remercier nominativement toutes les nombreuses personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. Néanmoins, je les assure, que c'est grâce à leur aide que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je garderai un excellent souvenir de l'amitié que m'ont toujours témoigné mes camarades, des échanges d'idées, riches, soutenus et sources d'inspiration intarissable.

Je ne saurai, non-plus, oublier de manifester ma gratitude à l'égard de tous ceux qui m'ont, un jour, offert leur savoir-faire ou leur service technique.

Enfin, je ne peux terminer mon propos sans adresser un immense merci à mes très chers parents et à mon très cher frère aîné Lotfi pour leur patience et leur soutien indéfectibles dans tous les domaines et tout au long de mon parcours.

Table des matieres

Introduction générale.....	1
Références :	7

Chapitre I : Généralités

I. Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques.....	13
A. Grandeurs caractéristiques :	13
II. Les différents comportements magnétiques de la matière :	13
A. Diamagnétisme :	14
B. Paramagnétisme :	14
C. Paramagnétisme de Curie :	15
D. Paramagnétisme de Curie-Weiss :	17
III. Type d'interaction magnétique :	19
A. Ferromagnétisme :	19
B. Antiferromagnétisme :	21
C. Le ferrimagnétisme :	22
IV. Les molécules aimants (SMMs) :	23
V. Caractérisation magnétique des échantillons :	28
A. Le magnétomètre à échantillon vibrant – VSM.....	28
B. Superconducting Quantum Interferometer Device – SQUID :	29
VI. Les ions lanthanide dans le magnétisme moléculaire :	31
A. Considérations générales sur les lanthanides :	31
B. Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents :	32
C. Les Complexes de lanthanides sous forme de molécules aimants :	37
VII. Les bases de Schiff :	41
A. Synthèse des ligands bases de Schiff :	41
B. Classification des bases de Schiff :	41
1. Base de Schiff bidentate :	42
2. Base de Schiff tétradentate (type salen) :	42
VIII. Applications des complexes des métaux de transition bases de Schiff :	46
A. Comme matériaux électroluminescents :	46
B. Dans la chimie médicinale :	47

IX. Références :	48
------------------	----

Chapitre II : Synthèse, étude structurale, propriétés magnétiques et biologiques de nouveaux complexes de coordination à base de ligands dérivés de l'hydrazide thiophène-2-carboxylique.

I. Introduction :	51
II. Procédure générale de synthèse :	52
A. Analyse par Spectroscopie infrarouge :	52
III. Étude structurale par DRX :	53
A. Enregistrement et traitement des intensités diffractées	53
B. Description structurale du complexe 1 :	54
C. Description structurale du complexe 2 :	56
D. Les liaisons hydrogène présentes dans les composés 1 et 2	57
1. Liaisons hydrogène dans la structure du composé 1 :	57
2. Liaison hydrogène dans la structure du composé 2 :	59
E. Description structurale du complexe 3 :	61
F. Liaison hydrogène dans la structure du composé 3 :	63
IV. Propriétés magnétiques des composés 2 et 3 :	66
V. Propriétés biologiques des composés 1 et 2 :	68
A. Matériel et méthodes	68
1. Activités antioxydantes et neuro-protectrices in vitro	68
2. Activités antioxydantes	69
B. Interprétation et discussion :	70
1. Activités antioxydantes	70
2. Activité antiacétylcholinestérase:	70
VI. Conclusion :	72
VII. Références :	73

Chapitre III : Synthèse, étude structurale et propriétés magnétiques de nouveaux complexes chiraux hétéro dinucléaires 3d-4f à base de : Zn^{II} - Ln^{III} et de Ni^{II} - Ln^{III} .

I. Introduction :	77
A. Les aimants chiraux :	78
B. Cristallisation chirale :	78

1. Cristallisation en utilisant un ligand chiral :	78
II. Procédure générale de synthèse :	80
A. Analyse thermogravimétrique :	82
III. Analyse par Spectroscopie infrarouge :	82
IV. Étude structurale par DRX :	83
A. Enregistrement et traitement des intensités diffractées	83
B. Description structurale des complexes 1, 2, 4 :	86
C. Les Liaisons hydrogènes des composés 1, 2, 4 :	88
D. Description structurale du complexes 5 et 6 :	91
E. Liaison hydrogène des composés 5 et 6 :	93
F. Description structurale des complexes 3 et 7 :	95
G. Liaison hydrogène du composé 3 :	97
H. Liaisons hydrogène du composé 7 :	99
V. Propriétés magnétiques :	100
A. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) :	100
VI. Conclusion :	103
VII. Références bibliographiques	104
Conclusion générale	105

Introduction générale

Au fil des ans, les bases de Schiff ont joué un rôle particulier comme ligands chélateurs en chimie de coordination avec des métaux de transition, en raison de leur stabilité sous diverses conditions oxydantes et réductrices, et au fait que les ligands imines sont limités entre les bases de Lewis dures et molles [1-3]. De fait qu'elles soient d'excellentes molécules de coordination, elles peuvent présenter une variété dans la structure avec les complexes métalliques.^[4] La littérature révèle que les complexes de bases de Schiff ont un rôle très spécial dans le développement de la chimie inorganique [5,6].

Les Bases de Schiff issues de composés aminés et carbonylés se coordonnent aux ions métalliques à travers l'azote 'azométhine' et ont été largement étudiées [7] pour leurs propriétés chimiques et physiques attractives [8], par exemple : leur capacité à se lier de façon réversible à l'oxygène [9,10], leurs activités catalytiques dans l'hydrogénation des oléfines [11] et leur capacité de complexation avec certains métaux toxiques [12], aussi elles s'avèrent avoir un certain nombre d'applications pharmacologiques [13,14]. Il a été rapporté que certaines bases de Schiff présentent des activités antituberculeuses [15]. Ainsi, en regardant l'importance des bases de Schiff avec des métaux essentiels sous forme de composés de coordination pour leur efficacité de traiter diverses maladies [16-19].

Les bases de Schiff hétérocycliques et / ou contenant des hétéroatomes tels que N, O et S montrent une large activité biologique et présentent un intérêt particulier pour la variété des façons dont ils interagissent avec les métaux de transition [20,21]. En plus, les propriétés de ces ligands ont suscité beaucoup d'intérêt pour leurs contributions remarquables dans le magnétisme [22]. Au cours des vingt dernières années, des complexes dimériques de Cu(II) ont fait l'objet de beaucoup de recherches en raison des applications potentielles dans le domaine des matériaux magnétiques moléculaires.^[23-26] L'étude de l'interaction magnétique entre les ions centraux Cu(II) dans ces complexes restent le centre d'intérêt magnéto-structurelles. [23-26]

Une autre famille de base de Schiff est connue sous le nom Salen avec quatre hétéroatomes donneurs, a été largement étudiée dans la littérature [27], en raison de ses capacités à stabiliser de nombreux différents métaux dans divers états d'oxydation. Cette famille de ligand

est intéressante en particulier dans la conception rationnelle de molécules multifonctionnelles dont les composés ciblés peuvent présenter des caractéristiques physiques différentes lorsqu'ils sont soumis à divers stimuli externes. ^[28] Effectivement ces ligands sont d'excellents candidats dans la conception de molécules Aimants Singulières (SMMs).

Après la découverte de la première molécule-aimant, le fameux Mn12, ^[29-31] avec ($S=10$, $U_{\text{eff}} = 40 \text{ cm}^{-1}$ ce qui à ce jour reste encore l'une des meilleurs molécules aimants à base de métaux de transition d), ce domaine a pris une nouvelle ampleur en 2003 lorsque le premier complexe mononucléaire bis (phthalocyaninato) à base de lanthanide a été reporté par N. Ishikawa et coll. ^[32] montrant une relaxation lente de l'aimantation, avec une barrière d'énergie de 230 cm^{-1} , largement supérieure à toutes les barrières énergétiques observées dans des complexes de métaux de transitions.

Après cette découverte, ces complexes sont dans le collimateur des chercheurs qui sont souvent considérés comme des candidats potentiels pour la spintronique ou applications de stockage haute densité, ^[33-36] puisqu'une importante barrière anisotrope Δ , peut induire l'apparition d'une bistabilité magnétique.

Récemment, un effort important a été réalisé pour comprendre les critères de relaxation lente des SMMs afin d'optimiser leur comportement. Par conséquent, de nombreux exemples de complexes présentant de grandes barrières anisotropes et une bistabilité magnétique ont été étudiés au cours de ces dernières années ^[37-41]. Parmi ces molécules, l'observation d'une hystérèse vers 60 K ayant l'origine dans les modes de vibration localisés métal-ligand dans un complexe butyl dysprosocénium constitue une percée importante dans ce domaine et met en évidence la possibilité d'observer le comportement des SMMs à des températures relativement élevées ^[41]. Dans les SMMs à base de lanthanide, l'amplitude de la barrière anisotrope dépend principalement de la division du champ de ligand des ions lanthanides qui est générée par les ligands coordonnés ^[41-42]. En ce sens, les considérations électrostatiques pour stabiliser la densité électronique 4f de l'ion lanthanide a récemment été reconnu comme l'un des outils les plus puissants pour concevoir des SMMs intéressants. ^[43] La densité électronique des orbitales 4f est en effet fortement dépendante angulaire conduisant soit à un caractère oblat, ou prolate, selon la nature de l'ion lanthanide et les niveaux m_J considérés. De plus, la survenue de différents processus de relaxation de l'aimantation comme l'effet tunnel (QTM) ou par processus Raman ou par les processus directs diminuent les performances en créant des relaxations sous barrière, contrairement au comportement thermiquement activé (ORBACH ou QTM activé thermiquement (TA-QTM)). Le processus QTM est connu pour être dépendant de divers paramètres, tels que les interactions dipolaires et le couplage hyperfin. ^[44]

Cependant, l'écart par rapport à une symétrie hautement axiale est souvent la cause principale pour privilégier le QTM intrinsèque. [45] Toutefois, synthétiser des complexes impliquant des ions lanthanides avec un environnement fortement axial peut être assez difficile à réaliser en utilisant des ligands de chimie de coordination typiques. La chimie organométallique peut être considérée comme une alternative intéressante des complexes de coordination stables à l'air se comportant comme des SMMs [46] avec des barrières énergétiques élevées ont été récemment obtenues grâce au contrôle de l'environnement. [47-49]

Parmi les différentes stratégies pour aboutir à un champ cristallin axial, la conception de complexes 3d / 4f (l'ion 3d étant diamagnétique) basé sur des ligands base de Schiff offre un moyen simple et efficace. L'introduction d'un ion diamagnétique, tel que Zn^{2+} peut en effet induire un effet de dilution interne du paramagnétisme de l'ion lanthanide qui réduit les interactions dipolaires et donc le QTM. Par ailleurs, d'un point de vue électronique, la présence de Zn^{2+} coordonné améliore la basicité (c'est-à-dire la charge négative) des atomes pontants reliant les centres 3d à 4f, résultant un champ cristallin plus fort pour l'ion lanthanide. [50] De plus, de telles considérations électrostatiques ont été trouvées être opérationnelles sur une longue distance et étendre leur influence de la nature du ligand périphérique coordonné aux ions Zn^{2+} . [51] Par conséquent, la grande flexibilité de telle base Schiff, ses systèmes peuvent être prometteurs pour concevoir un champ cristallin axial avec des atomes d'oxygène chargés négativement favorisant la stabilisation de la densité électronique oblate des ions lanthanides, comme l'ion Dy^{3+} , et obtenir des SMMs à haute température de blocage. [43-54] Dans ce sens, de nombreux complexes dinucléaires ZnDy ont été étudiés, [55-60] certains d'entre eux affichant des barrières énergétiques relativement élevées. Moduler la nature de la base de Schiff peut évidemment affecter la SMM par une altération de l'environnement de coordination [61].

L'avantage de travailler avec les bases de schiff du type salen ne s'arrête pas là, effectivement on peut également introduire d'autres propriétés à ces ligands dans le but d'obtenir des systèmes bifonctionnels ou polyfonctionnels. Divers systèmes bifonctionnels combinant propriétés magnétiques avec des propriétés optiques, [62] propriétés optiques non linéaires, [63] porosité, [64] chiralité, [65] conductivité, [66] luminescence [67] ou la ferroélectricité [68] ont été rapportés. De telles propriétés peuvent simplement coexister dans le même réseau cristallin, mais ils peuvent avoir des effets croisés ou bien des propriétés en synergie n'ont pas à exclure.

Dans cette optique, notre travail a été focalisé sur la synthèse de nouvelles molécules pouvant présenter de telles propriétés et essayer de réunir plusieurs propriétés au sein d'un seul matériau. Pour y parvenir, nous avons choisi des ligands type base de Schiff issue d'hydrazide

condensée avec une cétone, ou de base Schiff du type Salen issue d'une double condensation entre une diamine et deux aldehydes. Le deuxième type de ligand « Salen » fait partie des ligands compartimentés, ayant la capacité de capturer différents centres métalliques afin de produire des systèmes magnétiques et englobe des atomes de carbone asymétriques (ligands chiraux) pour apporter d'autres propriétés. Ces travaux ont conduit à deux familles de complexes homonucléaires 3d pour la première famille, et hétéronucléaire 3d-4f pour la seconde famille.

La première partie de ce travail a été réalisée à l'unité de recherche CH.E.M.S. et la deuxième partie a été réalisée en grande partie en collaboration avec le laboratoire de l'ingénierie Moléculaire et Nano-Objets de l'université de Montpellier. Cette thèse est un résumé des divers résultats obtenus durant quelques années de recherche.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres ; le premier chapitre est introductif présentant les concepts théoriques du magnétisme moléculaire dans sa première partie, en exposant les différents éléments de l'approche théorique et expérimentale sur les molécules-aimants nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des comportements magnétiques observés, ainsi qu'une revue bibliographique sur les complexes d'ions lanthanides et de leurs propriétés magnétiques dans sa deuxième partie ; nous introduisant les bases de Schiff, leur types, leurs complexes et leurs intérêts dans différents domaines, notamment dans le domaine biologique.

Le reste du manuscrit est consacré à la présentation des résultats obtenus ; dans le deuxième chapitre nous présenterons la synthèse l'étude structurale par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge de trois complexes de coordination de cuivre (II) à base de ligands dérivés de l'hydrazide acide 2-thiophène carboxylique (TCH).

Les deux premiers complexes, de formules $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ (1) et $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (2), sont obtenus avec la base de Schiff bidentate N'- (propan-2-ylidène) thiophène-2-carbohydrazide (HL). Ces deux composés ont fait l'objet d'une étude de leurs propriétés biologiques antioxydantes et anti-alzheimer.

Le troisième composé est un dimère de cuivre de formule $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L}')_4(\text{L}'\text{-méthyl ester})]_3$ avec L' est l'acide thiophénecarboxylique.

Des mesures magnétiques pour les deux complexes dimériques de Cu (II) **1** et **3** ponté par di- μ -chloro (2) et pont carboxylate (3) respectivement, indiquent un couplage intra dimère de type antiferromagnétique.

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude structurale de sept nouveaux complexes hétéro dinucléaires à base de zinc(II)/nickel(II) et dysprosium (III)/ytterbium (III) avec une base de Schiff chirale type salen.

Les composés obtenus sont repartis en deux séries, La première série est composée de R,R-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂] (**1**), S,S-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂] (**2**), R,S-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂] (**3**) et le R,R-[ZnLYb(m-OAc)(NO₃)₂] (**4**)

La deuxième Série est constituée de R,R-[NiLDy(NO₃)₃] (**5**), S,S-[NiLDy(NO₃)₃] (**6**) et de R/S-[NiLDy(NO₃)₃] (**7**).

Ces études ont été complétées par des mesures magnétiques réalisées à champ statique (DC) sur les composés **1**, **2**, **5**, **6** révélant la présence d'interactions antiferromagnétiques pour les quatre composés.

Dans la conclusion générale, nous résumerons l'ensemble des résultats obtenus, en soulignant les caractéristiques générales de ces composés et nous finissons par donner quelques perspectives de ce travail.

Références :

- [1] Anacona J, Santaella J, *Spectrochim Acta A* 115 (2013). 800.
- [2] Garnovskii AD, Nivorozhkin AL, Minkin VI *Coord Chem Rev* 126 (1993) 1.
- [3] Ziessel R *Coord Chem Rev* (2001) 195-216.
- [4] P. B. Sreeja, A. Sreekanth, C. R. Nayar, M. R. P. Kurua, A. Usman, I. A. Razak, S. Chantrapromma, H. K. Fun, *Journal of Molecular Structure*, 645(2) (2003) 221-226.
- [5] N. Mathew, M. Sithambaresan, M. R. Prathapachandra Kurup, *Spectrochimica Acta Part A*, 79 (2011) 1154-1161.
- [6] P. Budhani, S. A. Iqbal, S. M. M. Bhattacharya, L. Mitu, *Journal of Saudi Chemical Society*, 14 (2010) 281-285.
- [7] Yousif E, Majeed A, Sammarrae KA, Salih N, Salimon J, et al. *Arab Journal Chemistry* (2013).
- [8] A.M.A. Alaghaz, B.A. El-Sayed, A.A. El-Henawy, R.A.A. Ammar, *J. Mol. Struct.* 83 (2013) 1035.
- [9] Mohamed GG, Omar MM, Hindy AM *Turk J Chem* 30 (2006) 361.
- [10] Jones RD, Summerville DA, Basolo F *Chem Rev* 79 (1979) 139.
- [11] Olie GH, Olive S *Springer* 152 (1984) 301.
- [12] Sawodny WJ, Riederer M *Angew Chem Int Ed Eng* 16 (1977) 859.
- [13] M. S. Nair, D. Arish, R. S. Joseyphus, *Journal of Saudi Chemical Society*, 16 (2012) 83-88.
- [14] K. S. Abou-Melha, *Spectrochimica Acta Part A*, 70 (2008) 162-170.
- [15] K. S. Patel, J. C. Patel, H. R. Dholariya, K. D. Patel, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96 (2012) 468-479.
- [16] D. Shingnapurkar, P. Dandawate, C. E. Anson, A. K. Powell, Z. Afrasiabi, E. Sinn, S. Pandit, K. Venkateswara Swamy, S. Franzblau, S. Padhye, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22 (2012) 3172-3176.
- [17] A. M. Asiri, S. A. Khan, *Molecules*, 15 (2010) 6850-6858.
- [18] I. H. Bukhari, M. Arif, J. Akbar, A. H. Khan, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 8(4) (2005) 614-617.
- [19] A. P. Singh, N. K. Kaushik, A. K. Verma, R. Gupta, *Indian Journal of Chemistry*, 50A (2011) 474-483.
- [20] L. Shi, W.-J. Mao, Y. Yang, and H.-L. Zhu, *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 21 (2009) 3471-3477,
- [21] J. Zhao, B. Zhao, J. Liu, W. Xu, and Z. Wang, *Spectrochimica Acta A*, vol. 57,1 (2001).149-154
- [22] D. Bose, J. Banerjee, S. K. H. Rahaman, G. Mostafa, H. K. Fun, W. R. D. Bailey, M. J. Zaworotko, B. K. Ghosh, *Polyhedron* 23 (2004) 2045.
- [23] (a) X. -H. Bu, M. Du, L. Zhang, Z. -L. Shang, R. -H. Zhang and M. Shionoya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5 (2001) 729; (b) W. E. Marsh, W. E. Hatfield and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2679; (c) W. E. Marsh, K. C. Patel, W. E. Hatfield and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 511; (d) H. Liu, F. Gao, D. Niu, and J. Tian, *Inorg. Chim. Acta*, 362 (2009) 4179; (e) T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve and D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2 (1987) 285; (f) X. -H. Bu, M. Du, Z. -L. Shang, L. Zhang, Q. -H. Zhao, R. -H. Zhang and M. Shionoya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 6 (2001) 1551; (g) F. B. Tamboura, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry and T. Jouini, *Inorg. Chem. Commun.*, 5 (2002) 235; (h) W. A. Alves, R. H. de Almeida Santos, A. Paduan-Filho, C. C. Becerra, A. C. Borin and A. M. Da Costa Ferreira, *Inorg. Chim. Acta*, 357 (2004) 2269; (i) S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert and F. Meyer, *Dalton Trans.*, 21, (2004) 3782; (j) S. -L. Ma, X. -X. Sun, S. Gao, C. -M. Qi, H. -B. Huang and W. -X. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 846; (k) E. Gungor, H. Kara, *Inorg. Chim. Acta*, 384 (2012) 137-142; (l) M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, A. E. Martell and J. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 2328; (m) M. Rodriguez, A. Llobet and M. Corbella, *Polyhedron*, 19 (2000) 2483; (n) A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez and E. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 41 (2002)

- 3769; (o) A. M. Schuitema, A. F. Stassen, W. L. Driessen, and J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 337 (2002) 48; (p) F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andruh, W. Plass and J.-C. Trombe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4 (1999) 539; (q) R. Kapoor, A. Kataria, P. Venugopalan and P. Kapoor, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 6699; (r) S. -L. Ma, X. -X. Sun, S. Gao, C.-M. Qi, H. -B. Huang and W. -X. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007) 846; (s) M. Du, Y. -M Guo, X. -H. Bu, J. Ribasb and M. Monfort, *New J. Chem.* 26 (2002) 645; (t) M. Du, Y. -M Guo, X. -H. Bu, J. Ribasb and M. Monfort, *New J. Chem.* 26 (2002) 939; (u) F. Yraola, F. Albericio, M. Corbella and M. Royo, *Inorg. Chim. Acta*, 361 (2008) 2455; (v) D. Žilić, B. Rakvin, D. Milić, D. Pajić, I. Đilović, M. Camettid and Z. Džolić, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 11877.
- [24] (a) R. D. Willett and C. Chow, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 207; (b) M. Textor, E. Dubler and H. R. Oswald, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 13 (1974) 1361; (c) D. J. Hodgson, P. K. Hale and W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1061; (d) M. Sundaralingam and J. A. Carrabine, *J. Mol. Biol.*, 60 (1971) 287; (e) J. P. DeCierq, M. Debbaudt and M. van Meersche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 80 (1971) 527; (f) R. B. Wilson, W. E. Hatfield and D. J. Hodgson, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 15 (1976) 1712; (g) E. Sletten and A. Apeland, *Acta Crystallogr., Sect. E*, 31, (1975) 2019; (h) D. H. Svedung, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2865; (i) V. F. Duckworth and N. C. Stephenson, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1969) 1795; (j) E. D. Estes, W. E. Estes, W. E. Hatfield, and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 106; (k) P. Singh, D. Y. Jeter, W. E. Hatfield and D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1657; (l) D. W. Phelps, W. H. Goodman, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2266; (m) A. Sasmal, S. Shit, C. Rizzoli, H. Wang, C. Desplanches and S. Mitra, *Inorg. Chem.*, 51 (2012) 10148.
- [25] S. J. Brown, X. Tao, T. A. Wark, D. W. Stephan and P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1581.
- [26] (a) A. Bernalte-Garcia, A. M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles and R. Pedrero-Marin, *Polyhedron*, 25 (2006) 1399; (b) K. Skorda, T. C. Stamatatos, A. P. Vafiadis, A. T. Lithoxidou, A. Terzis, S. P. Perlepes, J. Mrozinski, C. P. Raptopoulou, J. C. Plakatouras and E. G. Bakalbassis, *Inorg. Chim. Acta*. 358 (2005) 565; (c) M. H-Molina, J. G-Platas, C. R-Perez, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta.*, (1999) 284, 258; (d) H. Grove, J. Sletten, M. Julve and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 17 (2001) 2487; (e) R. Singh, F. Lloret and R. Mukherjee, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640 (2014) 1086.
- [27] C.-M. Che, J.-S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* 242 (2003) 97.
- [28] E. Coronado, A. Forment-Aliago, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, A. Nuez, F. Romero, *Solid State Sci.* 5 (2003) 917.
- [29] T. Lis. *Acta. Cryst. Sect B.* 36 (1980) 2042.
- [30] A. Caneschi, D. Gatteschi, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5873,
- [31] L. Thomas, L. D. Gatteschi. *Nature.* 383 (1996) 145.
- [32] N. Ishikawa, M. Sugita, *et al. J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8694.
- [33] Luzon, J.; Sessoli, R. *Dalton Trans.* 41 (2012) 13556–13567.
- [34] Woodruff, D.N.; Winpenny, R.E.P.; Layfield, R.A. *Chem. Rev.* 113 (2013) 5110–5148.
- [35] Troiani, F.; Affronte, M. *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3119–3129.
- [36] Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* 7 (2008) 179–186.
- [37] Liu, J.; Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Vieru, V.; Ungur, L.; Jia, J.-H.; Chibotaru, L.F.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Gao, S.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 5441–5450
- [38] Gupta, S.K.; Rajeshkumar, T.; Rajaraman, G.; Murugavel, R. *Chem. Sci.* 7 (2016) 5181–5191.
- [39] Ungur, L.; Chibotaru, L.F. *Inorg. Chem.* 55 (2016) 10043–10056.
- [40] Guo, F.S.; Day, B.M.; Chen, Y.C.; Tong, M.L.; Mansikkamaki, A.; Layfield, R.A.. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 56 (2017) 11445–11449.
- [41] Goodwin, C.A.P.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N.F.; Mills, D.P. *Nature* 548 (2017) 439–442.
- [42] Liddle, S.T.; van Slageren, J. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 6655–6669.
- [43] J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.* 2 (2011) 2078–2085.

- [44] F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab and O. Cador, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54 (2015) 1504–1507.
- [45] L. Ungur and L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 10043–10056.
- [46] R. A. Layfield, *Organometallics*, 33 (2014) 1084–1099.
- [47] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 5441–5450.
- [48] W.-B. Sun, P.-F. Yan, S.-D. Jiang, B.-W. Wang, Y.-Q. Zhang, H.-F. Li, P. Chen, Z.-M. Wang and S. Gao, *Chem. Sci.*, 7 (2016) 684–691.
- [49] Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 2829–2837.
- [50] A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman and M. Shanmugam, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 8838–8841.
- [51] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman and E. Colacio, *Chem. – Eur. J.*, 21 (2015) 15785–15796.
- [52] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamaki and R. A. Layfield, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 56 (2017) 11445–11449.
- [53] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 548 (2017) 439–442.
- [54] N. F. Chilton, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 2097–2099.
- [55] A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura and T. Kajiwara, *Chem. – Eur. J.*, 17 (2011) 7428–7432.
- [56] J. Long, R. Vallat, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, Y. Guari and J. Larionova, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 9974–9976.
- [57] Q.-W. Xie, S.-Q. Wu, W.-B. Shi, C.-M. Liu, A.-L. Cui and H.-Z. Kou, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 11309–11316.
- [58] M. A. Palacios, S. Titos-Padilla, J. Ruiz, J. M. Herrera, S. J. A. Pope, E. K. Brechin and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 1465–1474.
- [59] J. Long, J. Rouquette, J.-M. Thibaud, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, B. Donnadieu, V. Vieru, L. F. Chibotaru, L. Konczewicz, J. Haines, Y. Guari and J. Larionova, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54 (2015) 2236–2240.
- [60] A. Amjad, A. M. Madalan, M. Andruh, A. Caneschi and L. Sorace, *Chem. – Eur. J.*, 22 (2016) 12849–12858.
- [61] J. P. Costes, S. Titos-Padilla, I. Oyarzabal, T. Gupta, C. Duhayon, G. Rajaraman and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 4428–4440.
- [62] S. Chorazy, R. Podgany, W. Nitek, T. Fic, E. Gęrllich, M. Rams, B. Sieklucka, *Chem. Commun.* 49 (2013) 6731.
- [63] C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, S.-I. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16838.
- [64] P. Dechambenoit, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3249.
- [65] a) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Nat. Mater.* 7 (2009) 729; b) C. Train, M. Gruselle, M. Verdaguer, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3297; c) G. Novitchi, G. Pilet, L. Ungur, V. V. Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D. Luneau, A. K. Powell, *Chem. Sci.* 3 (2012) 1169.
- [66] E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5419.
- [67] a) E. Chelebaeva, J. Larionova, Y. Guari, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, A. Trifonov, C. Gu_rin, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 775 ; b) E. Chelebaeva, J. Long, J. Larionova, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, J. B. R. Gomes, A. Trifonov, C. Gu_rin, Y. Guari, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9005.
- [68] a) S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007) 46, 3238; *Angew. Chem.* 119 (2007) 3302; b) E. Pardo, C. Train, H. Liu, L.-M. Chamoreau,

B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokor, S.-I. Ohkoshi, M. Verdaguer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 8356; *Angew. Chem.* 124 (2012) 8481; c) Y. X. Wang, W. Shi, H. Li, Y. Song, L. Fang, Y. H. Lan, A. K. Powell, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. R. Shen, P. Cheng, *Chem. Sci.* 3 (2012) 3366.

Chapitre I : Généralités

I. Considérations générales sur le magnétisme et les matériaux magnétiques

A. Grandeurs caractéristiques :

En termes de magnétisme, les matériaux sont principalement caractérisés par leur susceptibilité magnétique, ^[1] c'est-à-dire leur capacité à acquérir une aimantation M (ou moment magnétique molaire) lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique homogène H , cette aimantation acquise est proportionnelle au champ appliqué ^[2-4] :

$$\chi_M = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad (1)$$

Avec χ_M , la susceptibilité magnétique molaire (décrite par un tenseur symétrique d'ordre 2), \vec{M} , l'aimantation (décrite par un vecteur) et H , un champ magnétique externe (décrit par un tenseur axial). Etant symétrique, le tenseur χ_M est diagonalisable et peut donc s'écrire :

$$\chi_M = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, où l'aimantation est invariante avec la direction dans laquelle le champ magnétique est appliqué, $\chi_{xx}=\chi_{yy}=\chi_{zz}$. La susceptibilité magnétique est alors décrite Par un scalaire.

Dans le cas d'un matériau anisotrope, l'intensité de l'aimantation dépend cette fois de la direction dans laquelle le champ magnétique est appliqué et $\chi_{xx} \neq \chi_{yy} \neq \chi_{zz}$

II. Les différents comportements magnétiques de la matière :

Les substances peuvent être classées comme diamagnétiques (ne contenant pas d'électrons non appariés) ou paramagnétique (avec des électrons non appariés). Les substances diamagnétiques sont repoussées par un champ magnétique appliqué, alors que les matériaux paramagnétiques sont attirés dans un champ magnétique appliqué de manière externe.

La susceptibilité magnétique, χ_m , est utilisée pour décrire ce comportement d'une substance, dans un champ magnétique appliqué H :

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3)$$

M constitue l'aimantation supplémentaire de l'échantillon sur champ magnétique extérieur H , où M est défini comme le moment magnétique par unité de volume. Ainsi, la susceptibilité magnétique caractérise l'interaction d'une substance avec un champ appliqué externe ^[5]. En termes de description quantique, c'est l'interaction du champ externe appliqué H_0 avec le total

des moments angulaires des états occupés. La susceptibilité moléculaire la plus couramment utilisée, χ_{mol} , est définie comme :

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{M_{\text{mol}}}{H} = \mu_0 \frac{N_A \mu_r \mu^2}{3k_B T} \quad (4)$$

Généralement χ est la somme algébrique des deux contributions :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (5)$$

Où χ^D et χ^P représentent les susceptibilités diamagnétiques et paramagnétiques, respectivement. Si une substance est paramagnétique, les lignes du champ magnétique y seront tracées et renforce le champ et M_P est positif, donnant une valeur positive pour la susceptibilité ($\chi > 0$). On constate le contraire pour les substances diamagnétiques et ($\chi < 0$).

A. Diamagnétisme :

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale de la matière qui est toujours présente, même quand elle est masquée par le paramagnétisme souvent plus fort. C'est dû à l'interaction du champ magnétique avec le mouvement des électrons dans leurs orbitales. La susceptibilité diamagnétique, χ^D , est généralement indépendante de la température et de la force du champ appliqué. Les électrons ont une tendance naturelle à se regrouper par paires aux moments magnétiques opposés. Le magnétisme global du matériau est alors nul. Mais, s'il est soumis à un champ magnétique extérieur, le matériau s'aimante légèrement. Son moment magnétique est opposé à la direction du champ extérieur qui, de fait, le repousse. Le matériau est alors qualifié de diamagnétique. Ces substances sont composés d'atomes qui n'ont pas de moments magnétiques nets parce que tous les orbitales sont remplies d'électrons, selon l'exclusion de principe de Pauli, ils doivent avoir des directions de spin différentes. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, une aimantation négative est produite et la susceptibilité est négative.

B. Paramagnétisme :

Tout atome, ion ou molécule, qui a un ou plusieurs électrons non appariés, est paramagnétique et possède donc un moment magnétique net. En appliquant un champ externe, il devient énergétiquement favorable pour avoir un moments magnétique individuel pour s'aligner parallèlement au champ magnétique externe, le renforçant ainsi. Par conséquent, ces substances sont attirées dans un champ magnétique, ce qui produit des effets positifs. Résultant une aimantation positive et une valeur positive pour la susceptibilité magnétique.

Les substances paramagnétiques ne conservent aucune magnétisation en l'absence de champ magnétique appliqué extérieurement, parce que le mouvement thermique provoque une orientation aléatoire des états de spins. Ainsi, la magnétisation totale deviendra nulle lorsque le champ appliqué est supprimé.

Les valeurs typiques pour la susceptibilité χ sont indiquées dans le **tableau 1** :

Tableau 1 : variation typique pour χ [6].

Type de magnétisme	Susceptibilité spécifique χ_{Mol}	Dépendance à la température
Diamagnétisme	$-1 \cdot 10^{-6} - -10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	aucune
Pauli-Paramagnétisme	$1 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$1/T$
Curie-Paramagnétisme	$1 \cdot 10^{-6} - 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$1/T$ ou complexe
Ferromagnétisme	$1 \cdot 10^{-2} - 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Complexe
Antiferromagnétisme	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Complexe

Cependant, l'effet diamagnétique est toujours présent pour toutes les substances, par conséquent les données mesurées pour toute substance paramagnétique doivent être corrigées tenant compte du diamagnétisme.

C. Paramagnétisme de Curie :

La dépendance de la sensibilité des substances paramagnétiques à la température a été découvert par Pierre Curie en 1895 [7]. Il a constaté que la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température, ce qui peut être montré en utilisant l'exemple suivant d'un spin isolé $S = 1/2$.

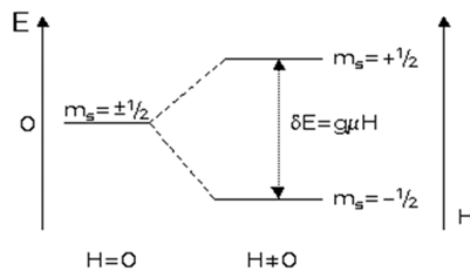


Figure 1 : Diagramme énergétique d'un spin $S = 1/2$ avec et sans champ magnétique

Pour une mole de particules $S = 1/2$ dans le champ zéro ($H = 0$), les deux niveaux $m_s = \pm 1/2$ sont dégénérés. Si un champ magnétique est appliqué, les deux niveaux se divisent en deux différents niveaux énergétiques, comme indiqué dans la (Figure 1). L'énergie de chaque niveau après est donnée par :

$$\mathbf{E} = m_s \cdot g \cdot \mu_B \cdot \mathbf{H} \quad (6)$$

Où m_s est le nombre quantique de spin, g le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr. Par conséquent, les énergies pour les niveaux supérieurs et inférieurs sont $\frac{1}{2}g\mu_B H$ et $-\frac{1}{2}g\mu_B H$, Respectivement. La différence d'énergie entre les deux niveaux est donc $\Delta E = g\mu_B H$, ce qui pour $g = 2$ correspond à environ 1 cm^{-1} à 1 Tesla.

Le moment macroscopique molaire de l'électron est additionné selon la Distribution de Boltzmann [8] qui se présente comme suit :

$$\mathbf{M} = N \sum_n \mu_n P_n = N (\mu^{1/2} P^{1/2} + \mu^{-1/2} P^{-1/2}) \quad (7)$$

$$\mu_n = -m_s g \mu_B, P_n = \frac{N_n}{N} \text{ avec } N = \sum_n N_n \quad (8)$$

$$P^{1/2} = \frac{\exp\left(\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right)} \quad (9)$$

$$P^{-1/2} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right)} \quad (10)$$

En remplaçant $P^{1/2}$ et $P^{-1/2}$, on obtient la fonction de Brillouin :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} N g \mu_B \frac{\exp\left(\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{1}{2}g\mu_B \frac{H}{k_B T}\right)} \quad (11)$$

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} N g \mu_B \tanh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right) \quad (12)$$

Pour des champs et des températures modérés, avec $\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \ll 1$, $\tanh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right) \approx \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)$, ainsi

M devient :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} N g \mu_B \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right) = \left(\frac{N g^2 \mu_B^2 H}{4k_B T}\right) = \frac{CH}{T} \quad (13)$$

Où C est la constante de Curie spécifique à la substance donnée.

Comme la susceptibilité magnétique est définie comme $\chi = \frac{M}{H}$, la susceptibilité pour le spin magnétique isolé est le suivant :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (14)$$

Cette équation est connue sous le nom de loi de Curie. Cependant, la loi de Curie ne peut être utilisée que pour les substances pour lesquelles les centres paramagnétiques sont isolés les uns des autres par des atomes diamagnétiques, tels que des atomes et des ions libres. De plus, il n'est pas valable aux champs hauts et basse température.

En 1932, Van Vleck traduit la dépendance à la température de la susceptibilité paramagnétique au langage de la mécanique quantique par la formule de Van Vleck :

$$\chi = \frac{N \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{K_B} - 2E_n^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{KT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{KT}\right)} \quad (15)$$

Où $E_n^{(0)}$ est l'énergie du niveau n dans le champ zéro, où $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ sont appelés respectivement Coefficients de Zeemann de premier et second ordre [9].

D. Paramagnétisme de Curie-Weiss :

Dans certains cas où des atomes ou des ions paramagnétiques interagissent, la loi de Curie n'est plus valide et l'échange magnétique entre les porteurs de spin doit être inclus dans le modèle. En conséquence, dans les aimants ferromagnétiques et antiferromagnétiques, La loi Curie-Weiss est applicable, à savoir :

$$\mathbf{M} = C \frac{H}{T - \theta} \text{ Avec } C = \frac{N\beta^2 g^2 a^2 S(S+1)}{3K_B} \quad (16)$$

$$\text{et } \theta = \frac{zJS(S+1)}{3K_B}$$

Et la susceptibilité magnétique devient :

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (17)$$

Où θ est la constante de Weiss ($[\theta] = T$). Cette équation est connue sous le nom de Loi de Curie-Weiss. Si $\theta > 0$, les effets ferromagnétiques prédominent et si $\theta < 0$, le comportement

ferrimagnétique ou les interactions antiferromagnétiques prédominent. Nous définissons \mathbf{J} comme le moment angulaire total, résultant du couplage de L , le moment angulaire orbital avec \mathbf{S} , le moment angulaire de spin : $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

La constante de Curie \mathbf{C} comprend également le facteur \mathbf{g} de Landé :

$$\mathbf{C} = \frac{N_A \cdot \mu^2}{3K_B} = \frac{N_A g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3K_B} \quad (18)$$

Comme il est décrit la relation entre le moment magnétique μ d'une particule et son moment angulaire total.

$$\mathbf{g} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (19)$$

Pour les systèmes isotropes et les systèmes sans couplage spin-orbite, \mathbf{g} est approximativement égale à 2. Pour les systèmes avec couplage spin-orbite, la valeur de \mathbf{g} peut être différente, car ces systèmes peuvent présenter une anisotropie magnétique. Si oui, il faut considérons un spin-hamiltonien spécifique, où \mathbf{g} est un tenseur \mathbf{g} généralisé.

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{eff}} = \mu_B \vec{\mathbf{B}} \cdot \vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{S}} \quad (20)$$

Où \mathbf{h} est la constante de Planck réduite et \mathbf{B} est défini par $B = \mu_0 H$.

Expérimentalement, on peut vérifier la présence d'une anisotropie magnétique en traçant l'aimantation réduite (M vs. H/T). Dans les systèmes isotropes, les lignes isothermes sont superposées tandis que dans les systèmes anisotropes les lignes isothermes ne sont plus superposées.

En fonction de la disposition relative des moments magnétiques, des substances peuvent être décrites comme montrant un ferromagnétisme, un antiferromagnétisme ou ferrimagnétisme (**Figure 2**). Dans les trois cas, les spins sont couplés de manière coopérative et pour les matériaux ferro et ferrimagnétiques, une aimantation spontanée peut survenir.

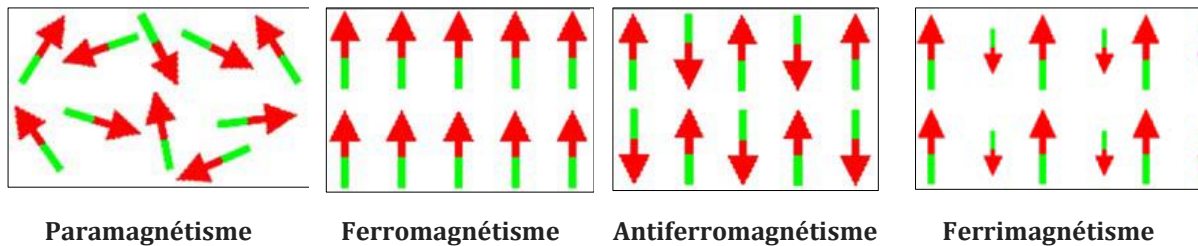


Figure 2 : *Vue d'ensemble des arrangements de spin possibles*

III. Type d'interaction magnétique :

A. Ferromagnétisme :

Dans les matériaux ferromagnétiques, dans les « domaines de Weiss », tous les spins sont alignés parallèlement, mais les domaines eux-mêmes sont disposés de telle sorte qu'ils s'annulent effectivement les uns avec les autres. Ainsi, aucune magnétisation globale n'est observée (**Figure 3**). Ces domaines sont séparés par "paroi de domaine", ce qui minimise l'énergie libre totale du système.

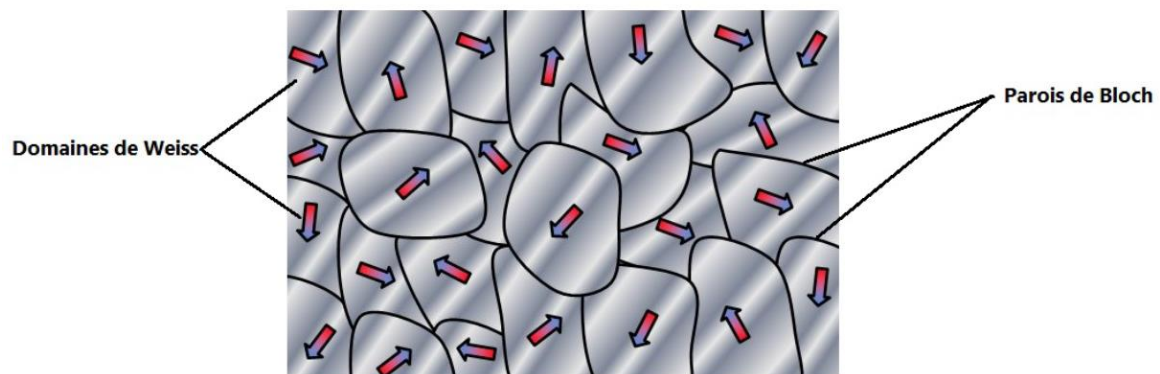


Figure 3 : *Domaines de Weiss avec des paroi de domaine*

A l'application d'un champ magnétique externe, à condition qu'il reste en dessous du seuil critique de la température, la température de Curie **TC**, les parois de domaines se déplacent pour augmenter la taille du domaine avec l'aimantation parallèle au champ appliqué et ainsi le matériau a tous les spins pointant dans la direction du champ magnétique externe, à la magnétisation de saturation. Au-dessus de **TC**, le mouvement thermique des particules augmente suffisamment pour que l'ordre de spin se décompose et que les moments magnétiques pointent à nouveau dans toutes les directions et s'annulent montrant ainsi un comportement paramagnétique (**Figure 4**).

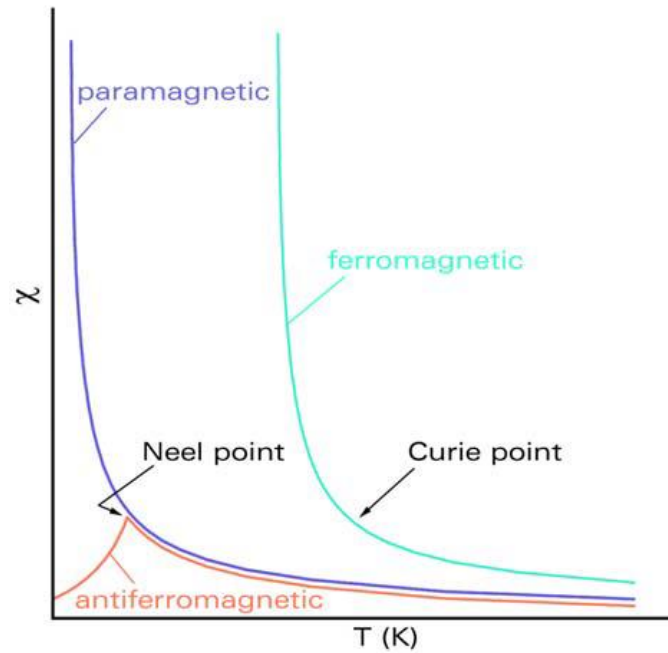


Figure 4 : Les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les matériaux paramagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

On distingue deux types d'aimants ferromagnétiques en fonction de leurs boucles d'hystérèse (**Figure 5**). Les ferromagnétiques durs possèdent une large boucle et \mathbf{M} est large lorsque le champ appliqué est réduit à zéro. Cela les rend aptes à utiliser comme aimants permanents. Les aimants ferromagnétiques, au contraire, montrent une étroite boucle, ils sont donc beaucoup plus sensibles au changement du champ appliqué. Ce comportement les rend appropriés pour une utilisation dans les transformateurs, où une réponse rapide aux champs oscillant est nécessaire ^[10].

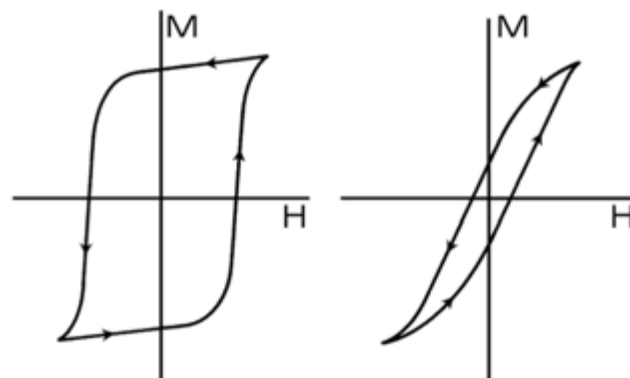


Figure 5 : Boucle d'hystérésis d'un ferromagnétique dur (à gauche) et doux (à droite) avec l'hystérèse mesurée en utilisant le même taux de balayage.

B. Antiferromagnétisme :

Cependant, les composés ne présentent pas tous des interactions ferromagnétiques. Ces interactions étant guidées par de nombreux paramètres, telles que la nature des centres métalliques, la sphère de coordination du centre métallique, la nature des ligands, etc. elles ne garantissent pas l'alignement parallèles des spins. Dans les substances antiferromagnétiques, les moments de spins s'alignent de manière antiparallèle (**Figure 6**), en dessous d'une certaine température connue sous le nom de température de Néel température (T_N).

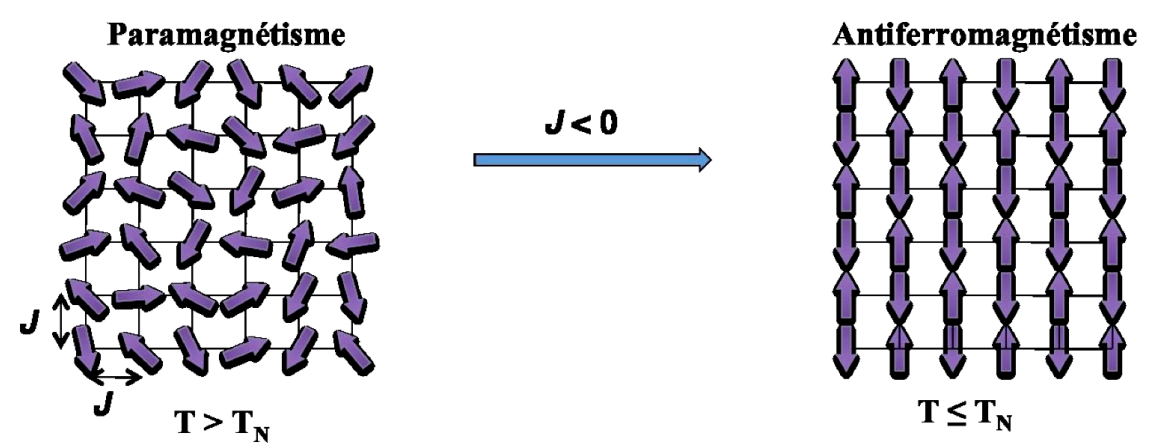


Figure 6 : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'une transition de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.

De 0 K jusqu'à cette température, la susceptibilité augmente continuellement, car l'augmentation de la température facilite la décomposition de l'alignement antiparallèle des moments dans le champ magnétique externe et en atteignant cette température, le système devient paramagnétique (**Figure 7**).

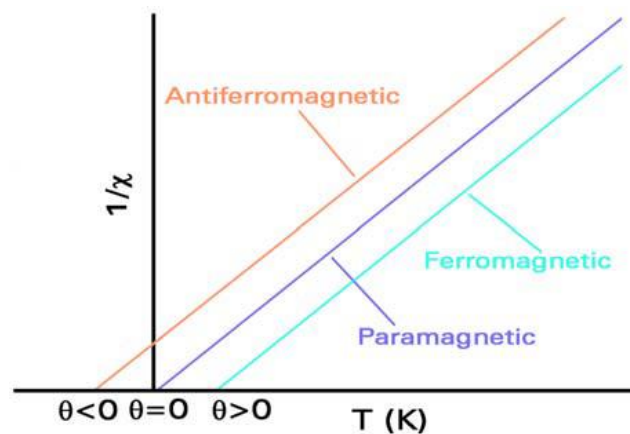


Figure 7 : Le tracé de $1/\chi$ en fonction de la température pour paramagnétique, ferromagnétique et matériaux antiferromagnétiques.

C. Le ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est un troisième type de comportement magnétique collectif (**Figure 8**). Il montre quelques similitudes avec les deux comportements magnétiques décrits précédemment. Les substances ferrimagnétiques sont divisées en domaines de Weiss et présentent un ordre magnétique en dessous T_C comme les substances ferromagnétiques. Cependant, les alignements des moments de spins sont antiparallèles.

Contrairement à l'antiferromagnétisme, les différentes magnitudes des moments individuels de spins ne s'annulent pas complètement, de sorte qu'il reste un moment magnétique non compensé et une aimantation spontanée est observée. Cette aimantation est donc nettement plus faible que dans le cas de ferromagnétisme.

Un exemple bien connu de substance ferrimagnétique est la magnétite (Fe_3O_4), qui a été à l'origine classé comme ferromagnétique avant que L. Néel découvre le phénomène de ferrimagnétisme [11]. Cependant, il existe d'autres possibilités pour l'alignement de spin en plus de ceux décrits ici, par ex. Spin frustration [12,13], spin canting [14,15] et spin hélicoïdale [16,17], et le canting de spin (faible ferromagnétisme) pour lesquels la littérature citée peut être consultée.

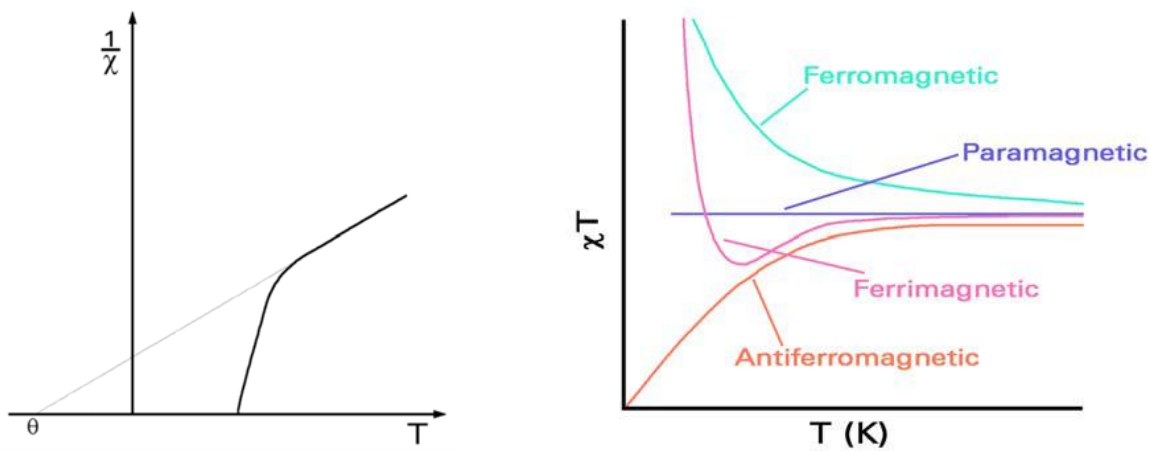


Figure 8 : *Caractéristique magnétique d'un matériaux ferrimagnétique idéal (à gauche) et de l'integration de χT en fonction de la température pour un matériau paramagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique et ferrimagnétiques (droite).*

IV. Les molécules aimants (SMMs) :

L'étude des propriétés magnétiques des matériaux a donné lieu à l'élaboration de complexes de métaux de transition avec des spécificités remarquables [18]. Telles qu'une lente relaxation de l'aimantation engendrée par l'existence d'une barrière énergétique d'inversion du spin total d'une molécule.

Une molécule aimant (SMM) est une molécule qui montre une lente relaxation de l'aimantation d'origine purement moléculaire. C'est une molécule qui peut être aimantée en dessous de la température de blocage, elle restera aimantée pendant un certain temps (variant de quelques secondes à plusieurs mois) même après l'annulation du champ magnétique externe [19]. Ceci est une propriété de la molécule elle-même. Aucune interaction entre les molécules n'est nécessaire pour permettre à ce phénomène de se produire. Cela différencie fondamentalement les SMM des aimants traditionnels. Les SMM peuvent être dissous dans un solvant ou introduits dans une autre matrice, comme un polymère, et montrera toujours cette propriété. Les prérequis pour un tel système sont :

- Un état fondamental à spin élevé (S)
- Une division D uni axiale négative à champ nul (due à une anisotropie magnétique élevée)
- Une interaction magnétique négligeable entre les molécules. La combinaison de ces propriétés peut conduire à une barrière énergétique de sorte que, à des températures suffisamment faibles, le système peut être piégé au bas de l'un des deux puits d'énergie à spin élevé (**Figure 10**). L'anisotropie conduit à une barrière d'énergie que les spins doivent surmonter lorsqu'ils passent d'un alignement « tout en haut » à un alignement « tout en bas ». Cette barrière (U) est définie comme

$$U = |D|S^2 \quad (21)$$

Où S est l'état de spin total sans dimension et D est le paramètre de division du champ nul en cm^{-1} ou K. La règle de sélection $\Delta MS = \pm 1$ pour une transition de spin autorisé [20], résulte une barrière d'énergie U qui sépare les deux niveaux d'énergie les plus bas de $MS = \pm S$. Une valeur positive de D résulte dans $M_S = 0$ un niveau étant le plus bas en énergie. Cela signifie que pour une molécule se comportant comme un SMM, il devrait avoir une valeur D négative. Théoriquement, plus la barrière est haute plus un matériau reste aimanté, et une barrière élevée est obtenue lorsque la molécule contient de nombreux électrons non appariés et aussi lorsque sa division en champ nulle a une valeur large.

Un exemple est le complexe polynucléaire $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ [20] (noté ensuite Mn12-Acetate, voir figure 1) ; à valence mixte formé par un anneau externe de huit Mn^{III} ($s=2$)

entourant un tétraèdre de $\text{Mn}^{\text{IV}}(s=3/2)$,^[21] connectés via des ligands oxo pontants, le cluster a un état de spin total $s=10$, (impliquant vingt électrons non appariés), d'après des mesures d'hystérésis (**Figure 9**).^[22] Une aimantation spontanée en dessous d'une température critique, et $D = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ entraînant une barrière de 50cm^{-1} (**Figure 10**).

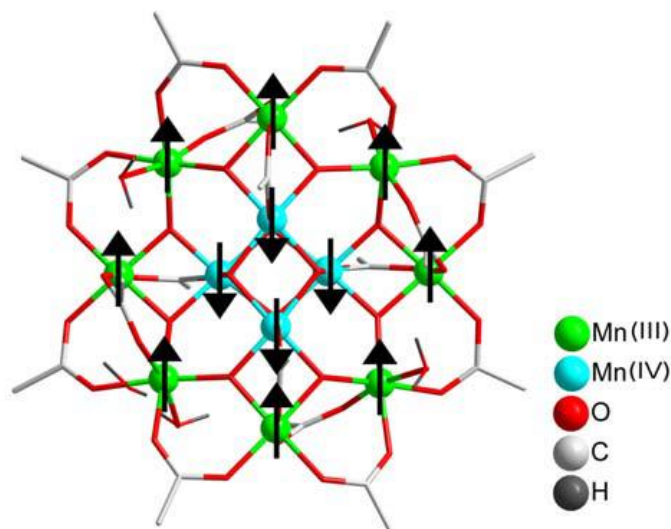


Figure 9 : *Alignement de spin dans le complexe Mn12-acetate.*

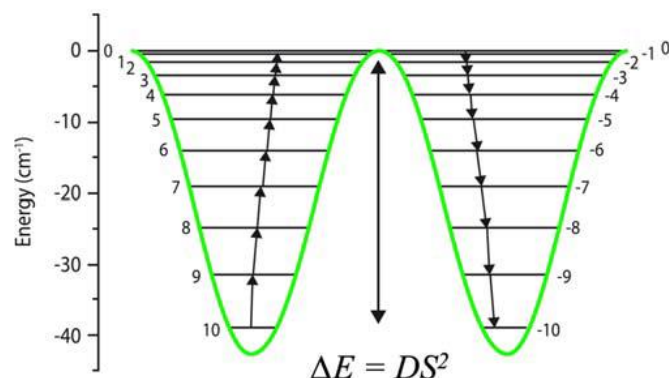


Figure 10 : *Deux diagrammes de potentiel montrant les positions relatives de la MS divisée en champ nul Niveaux d'un système $ST = 10$ et de la barrière d'énergie séparant le $MS = +10$ et le $MS = -10$ états.*

Le comportement des molécules aimants (SMM) est caractérisé par une hystérésis, qui apparaît lorsque la magnétisation est mesurée dans un balayage de champ magnétique : en abaissant la valeur du champ magnétique appliqué après avoir atteint la magnétisation maximale, la magnétisation reste à des niveaux élevés et nécessite un champ inversé pour amener la magnétisation de retour à zéro (**Figure 11**).^[25] Il a été rapporté que la barrière énergétique U est apparemment dépendante de la taille / morphologie des cristaux de $\{\text{Mn12-Ac}\}$. En plus, il

était constaté que les temps de relaxation de l'aimantation varient en fonction de la taille des particules et la taille de distribution [23]. La série d'étapes, observée à la (Figure 11), est induite par l'effet tunnel de résonance quantique [24].

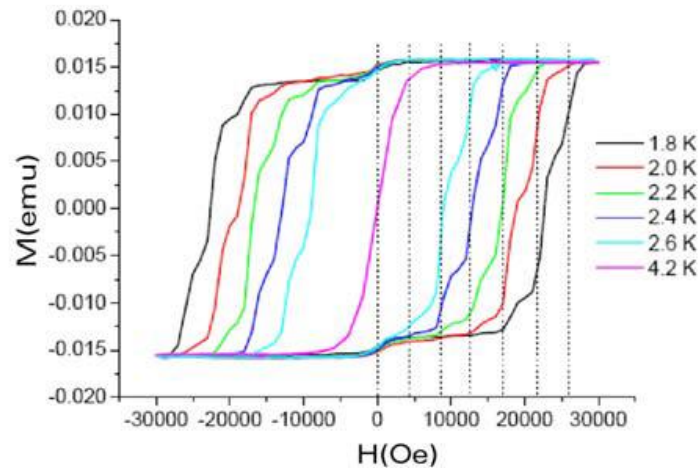


Figure 11 : Les boucles d'hystérésis magnétiques de Mn12-Ac représentées aux températures indiquées à une vitesse de balayage de 0,025 T / 10 s

L'effet du magnétisme d'une molécule aimant est facilement détecté par le biais de la technologie des mesures de la susceptibilité magnétique ac, qui fournissent un moyen direct de jauger le taux de relaxation. Ici, la susceptibilité magnétique d'un échantillon est mesurée à l'aide d'un champ magnétique faible qui change de direction à une fréquence fixe. Si la barrière de relaxation de la magnétisation est significative par rapport à l'énergie thermique, la susceptibilité mesurée appelée en-phase (réelle composante (χ')) de la susceptibilité alternative ac commence à diminuer par rapport au signal déphasé (χ''). En conséquence, la partie de la susceptibilité qui ne peut pas suivre le champ de commutation, le déphasé (composante imaginaire de la susceptibilité alternative ac, χ'') augmente et donc le signal entre les phases en-phase et le déphasé devient plus grand. Quand une barrière d'inversion de magnétisation existe, alors χ' et χ'' dépendent aussi de la fréquence. Si la magnétisation nette se relaxe assez vite pour suivre le champ alternatif oscillant ac, alors il n'y a pas de susceptibilité imaginaire (déphasé) (χ'') et la susceptibilité réelle (en phase) (χ') est égale à la susceptibilité au courant continu dc (Figure 12). [25]

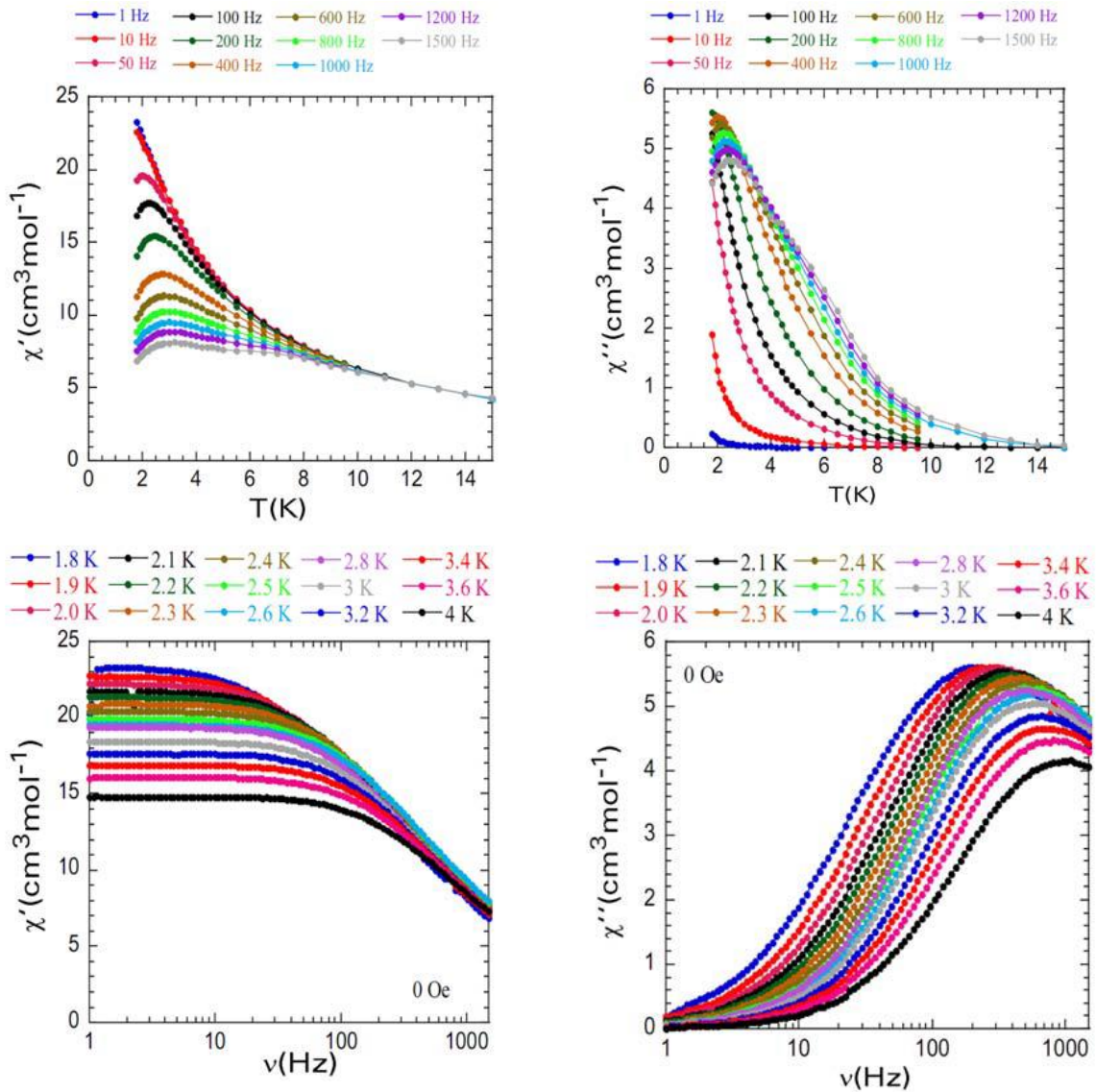


Figure 12 : *Un exemple de mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température à fréquences différentes, et en fonction de la fréquence à différentes températures : (a, c) en phase et (b, d) des signaux déphasés d'un composé de Dy_4 .*

Si un seul processus de relaxation est opérationnel, alors chaque tracé de χ'' par rapport à la fréquence à différentes températures affichera un pic à la température où la commutation du champ magnétique correspond au taux de relaxation, $1/\tau$. En outre, puisque $1/\tau$ augmente avec la température, ce pic devrait passer à un niveau de température plus élevé lorsque la fréquence de commutation est augmentée. Le temps de relaxation de l'aimantation dans les molécules aimants peut donc être exprimé par la Relation Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{(U_{eff}/kBT)} \quad (22)$$

Où τ_0 est le facteur pré-exponentiel et U_{eff} la barrière d'énergie effective. Un graphe de $\ln(\tau)$ versus $1/T$ doit être linéaire, la pente et l'interception permettant l'évaluation de U_{eff} et τ_0 respectivement (**Figure 13**).^[26]

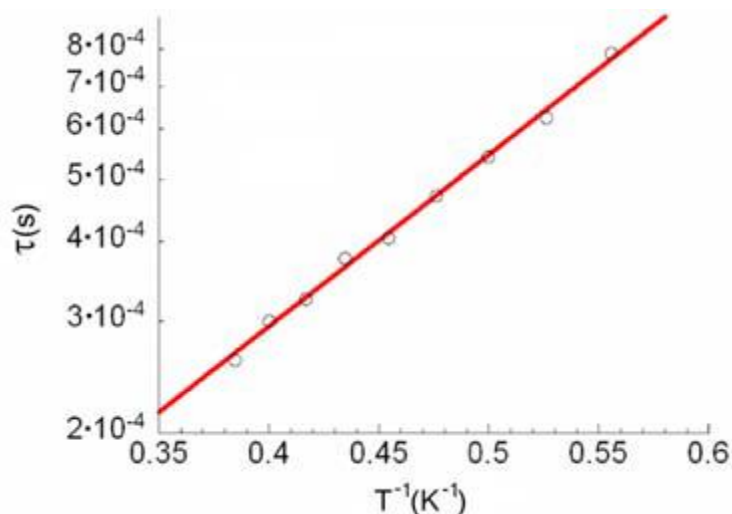


Figure 13 : *Un exemple de tracé τ versus $1/T$ obtenu de Mesures de susceptibilité dépendante à la fois à la température et au Courant alternatif ac sous un champ à courant continu dc nul d'un Composé Dy_4 .*

Il a également été reconnu qu'il pouvait y avoir des influences supplémentaires sur le Comportement des molécules aimant SMM tel que le tunnel quantique (QTM)^[24] ou les interactions magnétiques inter-complexe^[27]. En effet à température assez basse, le tunnel quantique de l'aimantation peut être expérimentalement observé il devient plus rapide que la relaxation activée thermiquement impliquant U_{eff} . Lorsque deux micro-états M_S des deux côtés de la barrière d'énergie ont des énergies similaires, alors il y a une probabilité accrue de tunnel quantique de l'aimantation. La dénomination de l'effet tunnel reflète le fait que les particules ne peuvent pas surmonter la barrière si l'énergie n'est pas supérieure à la barrière potentielle. Ainsi l'effet peut être plutôt vu comme un "tunnel" à travers la barrière.^[28-30]

Les molécules aimants semblent être des systèmes uniques pour étudier des phénomènes fondamentaux tels que le tunnel de spin quantique. Celles-ci peuvent être utilisées dans le futur en électronique moléculaire telles que l'informatique.

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température démontrent un couplage ferrimagnétique entre les manganèses de degré d'oxydation différents^[21]. Il en résulte l'apparition d'une forte anisotropie magnétique avec un axe privilégié pour l'alignement des spins dit axe facile d'aimantation.

V. Caractérisation magnétique des échantillons :

La technique qui nous a permis la caractérisation magnétique des échantillons sera décrite par la suite. Cette technique nous a permis de déterminer le comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. A l'aide du SQUID

A. Le magnétomètre à échantillon vibrant – VSM

Le principe de fonctionnement d'un magnétomètre à échantillon vibrant s'appuie sur la loi de Faraday, qui dit que la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine. Dans un VSM la variation de flux est créé par la variation de l'aimantation d'un échantillon magnétique qui vibre près des bobines de détections.

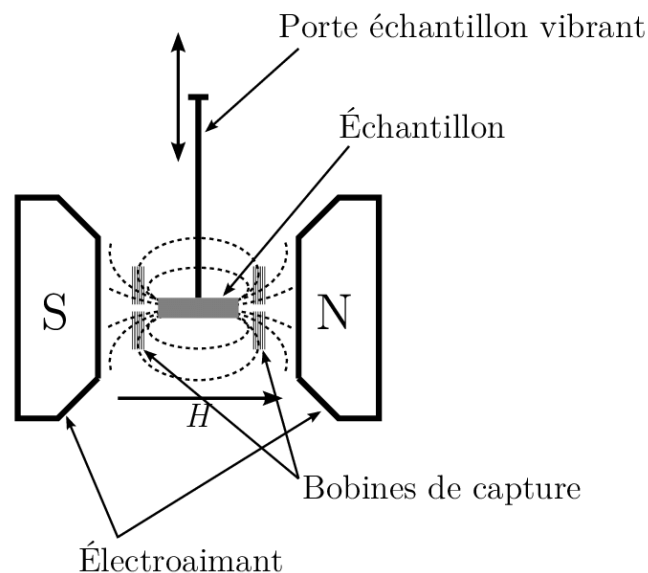


Figure 14 : Image schématique d'un magnétomètre d'échantillon vibrant (VSM)

L'échantillon est connecté par un porte-échantillon à une source de vibration et il est placé au milieu des bobines de détection. Un électroaimant entoure l'échantillon et les bobines de détection. Il est utilisé pour faire varier le champ appliqué sur l'échantillon afin de mesurer la variation de l'aimantation en fonction du champ. Le porte-échantillon dans notre cas permet la rotation de l'échantillon avec une amplitude de 360° par rapport à la direction du champ appliqué.

B. Superconducting Quantum Interferometer Device – SQUID :

Le SQUID nous permet de déterminer le moment magnétique de l'échantillon en fonction du champ externe. Par rapport au VSM il présente quelques avantages comme par exemple une sensibilité plus grande de mesure ou la possibilité de faire des mesures à basse température. Un autre avantage du SQUID est la possibilité de faire des mesures à des champs plus grands, allant jusqu'à 6T.

Les principales parties qui constituent un SQUID sont présentées dans la (Figure 15).

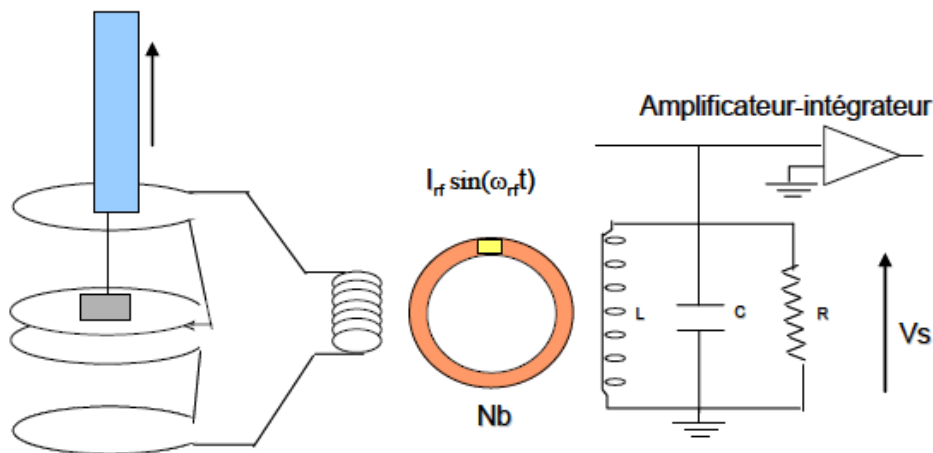


Figure 15 : Schéma de magnétomètre à SQUID

L'échantillon à mesurer est installé sur une canne qui exécute un mouvement semblable à une extraction unidirectionnelle le long de l'axe de 4 spires en série montées en opposition et bouclées sur une bobine. Les variations de flux dans la bobine sont proportionnelles à celles obtenues dans les 4 spires et donc à l'aimantation de l'échantillon. La bobine va induire à son tour une variation de flux dans un anneau SQUID supraconducteur de Nb, interrompu par une jonction Josephson (Nb/isolant/Nb). Celui-ci permet de mesurer la variation de la quantité de flux de manière très précise. Sur le principe, en injectant dans l'anneau un courant légèrement supérieur au courant critique de transition métal supraconducteur/ métal normal, la tension de sortie V_S est périodique avec l'intensité de flux qui traverse l'anneau : la période des oscillations correspond au « passage » d'un quantum de flux élémentaire ($\Phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{Wb}$). L'anneau SQUID utilisé dans cette étude est couplé d'une manière inductive à un circuit oscillant RF qui, à l'aide d'une détection synchrone, donne une tension proportionnelle au nombre intégré d'oscillations observées par V_S durant le temps d'extraction. La précision sur

la variation du flux est de quelques pourcents de Φ_0 et la sensibilité de $5 \cdot 10^{-7} \text{emu}$. L'échantillon et les spires de détection sont placés dans un cryostat à Hélium liquide ce qui permet de faire des mesures à basse température jusqu'à 4K.

Le SQUID nous permet de faire des mesures des cycles d'hystérésis à plusieurs températures et des cycles « zero field cooled –field cooled » (ZFC-FC) qu'on va détailler par la suite.

Le protocole ZFC – FC est un cycle en température. Il permet de décrire le régime magnétique suivi par l'échantillon en fonction de la température. Dans la (Figure 16) on présente un exemple des mesures d'aimantation effectuées durant le cycle ZFC-FC pour une couche mince de Co.

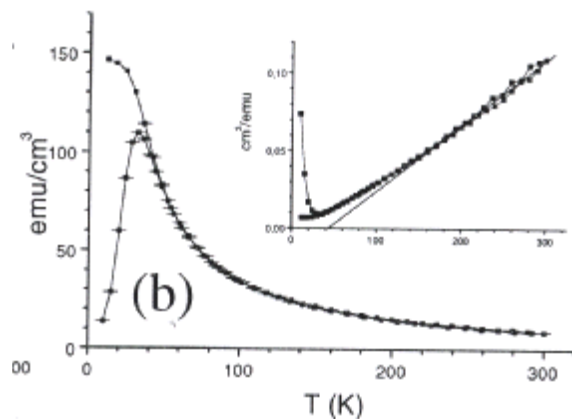


Figure 16 : *Mesure d'aimantation effectuée durant le cycle ZFC-FC sur Une couche de Co/ SiO₂ épaisseur 5.8Å*

La partie ZFC est obtenue en mesurant $M(T)$ dans un champ faible 100 Oe après le refroidissement de l'échantillon sous champ nul. Le refroidissement à la plus basse température a pour effet de geler la configuration des moments magnétiques dans un état magnétique désordonné avec une faible aimantation résultante. À ce stade, les particules sont piégées chacune suivant une direction donnée par leur axe de facile aimantation. L'application d'un petit champ de mesure à basse température modifie peu cette configuration désordonnée. Il faut donc atteindre une certaine température de mesure pour libérer les moments magnétiques (agitation thermique suffisante pour vaincre les barrières d'anisotropie) et leur permettre de s'orienter dans la direction du champ externe appliqué. Ceci correspond sur la partie ZFC à la forte remontée de l'aimantation et s'interprète en termes de déblocage progressif des moments au-dessus d'une température dite de « blocage » T_B . Au-dessus de T_B , les moments magnétiques fluctuent librement sous l'effet de l'agitation thermique et l'aimantation suit alors classiquement une loi de Curie- Weiss :

$$M(T) = \frac{\mu^2 H}{3K_B T} \cdot \mu = M_S \cdot V \quad (23)$$

TB définit donc le passage d'un régime bloqué vers un régime super paramagnétique. La valeur de TB dépend du temps caractéristique de mesure ainsi que de la statistique de population des états magnétiques. Quand le temps de mesure τ_{mes} est plus petit que le temps de fluctuation τ correspondant à la plus haute barrière d'énergie les moments magnétiques paraissent figés. On définit alors la température de blocage TB par l'égalité $\tau = \tau_{mes}$:

$$\tau_{mes} = \tau_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{K_B T_B}} \quad (24)$$

La partie FC est obtenue en mesurant $M(T)$ dans un champ faible, $H=100\text{Oe}$ après le refroidissement de l'échantillon dans un grand champ. En effet, lors du refroidissement sous champ, l'aimantation n'est pas piégée dans un état désordonné comme après le refroidissement en champ nul. Elle se gèle progressivement en gardant un composant relativement fort dans la direction du champ. Le refroidissement lent sous champ depuis la phase super paramagnétique permettant d'être plus proche de l'équilibre thermodynamique. Donc les courbes FC présentent une décroissance de M en augmentant la température. Tant que l'on reste au-dessus de TB, les parties ZFC et FC coïncident. Elles ne divergent qu'en dessous de TB avec la caractéristique FC au-dessus de la partie ZFC.

VI. Les ions lanthanide dans le magnétisme moléculaire :

A. Considérations générales sur les lanthanides :

Les lanthanides sont constitués des éléments numérotés de 57 à 70 dans le tableau périodique, qui composent la première ligne des éléments de bloc f. [31] Les lanthanides ont généralement des propriétés chimiques très similaires. En raison du comportement des orbitales 4f, donc ils peuvent être facilement considérés comme un groupe. En dehors du métal pur, les lanthanides apparaissent presque uniquement dans un degré d'oxydation +3. Bien que tous les lanthanides aient maintenant été signalés à l'état d'oxydation +2, seuls Yb^{II} , Sm^{II} et Eu^{II} sont particulièrement stables. Tm^{II} , Dy^{II} et Nd^{II} peuvent être isolés en tant que Ln^{II} , mais ils sont extrêmement réducteurs. Les autres espèces de Ln^{II} sont extrêmement instables. [32] également, Ce^{IV} est le seul ion Ln^{IV} couramment rencontré dans des composés, tels que CeO_2 ou $\text{Ce}(\text{COT})_2$ (COT : cycloocta-1,3,5,7-tétraène). [33]

La stabilité des différents états d'oxydation des Ln est parfaitement expliquée par les énergies d'ionisation des lanthanides (**figure 17**). La stabilité relative de Sm^{II} , Eu^{II} et Yb^{II} est due à la valeur élevée de la troisième énergie d'ionisation par rapport aux autres lanthanides et au cérium a une quatrième énergie d'ionisation beaucoup plus basse que n'importe lequel des

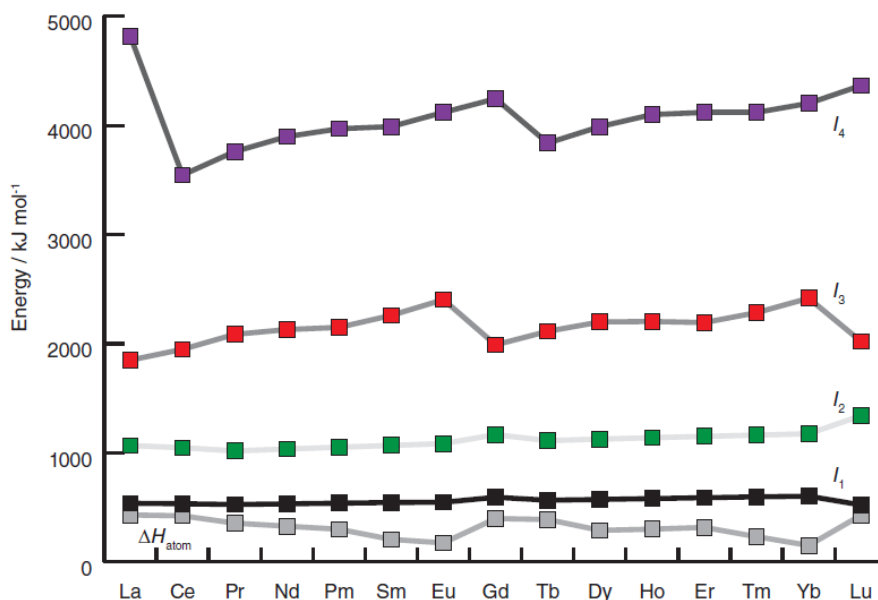


Figure 17 : Energies d'ionisation des lanthanides [34].

Ces tendances peuvent être expliquées par la structure électronique des lanthanides. Les métaux lanthanides adoptent communément la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$ avec quelques (Ce, Gd, Lu) prennent la forme $[\text{Xe}]4f^n 5d^1 6s^2$ afin de garder le nombre d'électrons f favorable ; vide (La^0 ; $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$), et à moitié rempli (Gd^0 ; $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$) les orbitales sont particulièrement stables et Lu n'a pas le choix que d'adopter cette configuration ($[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$). [33] Lors de l'ionisation, les lanthanides perdront d'abord les électrons des couches d et s, car ils se trouvent plus loin du noyau que les électrons de la couche f.

B. Propriétés magnétiques des ions lanthanide trivalents :

Le comportement magnétique des complexes à base d'ions lanthanide trivalents est directement lié à la nature (en termes d'états $|j, M_j\rangle$, par abus, aussi noté M_j) et à l'énergie des micro-états du multiplet fondamental $2S+1LJ$ de chaque ion [35,36]. En termes de propriétés, les ions lanthanide trivalents possèdent en effet un moment magnétique intense (par rapport aux métaux 3d) ainsi qu'une forte anisotropie intrinsèque (sauf pour le gadolinium (III) qui est isotrope et l'euprimum (III), dont l'état fondamental est non magnétique) pouvant conduire à des complexes avec une forte anisotropie magnétique, indispensable pour pouvoir observer un

comportement de molécule aimant. Cette anisotropie intrinsèque des ions lanthanides trivalents trouve son origine dans le couplage spin-orbite, et plus particulièrement dans le fait que cette interaction entraîne l'apparition d'un moment angulaire total \vec{J} , par couplage des moments angulaires orbital et de spin ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$), qui n'est pas colinéaire au moment magnétique qui lui est associé, $\vec{\mu}_J$ (**Figure 18**). De plus, du fait de la quantification du moment angulaire totale \vec{J} par ses projections suivant l'axe de quantification Z, chaque micro-état d'un multiplet $^{2S+1}L_J$ possède une anisotropie intrinsèque qui lui est propre. Plus la valeur de M_J (i.e. la valeur propre de l'opérateur de projection \vec{J}_Z) est grande (i.e. proche de J), plus l'anisotropie du micro-état en question est axiale. Du point de vue mathématique, pour un ion et un multiplet $^{2S+1}L_J$ donnés, l'anisotropie intrinsèque est caractérisée par le tenseur symétrique d'ordre 2 appelé tenseur g ou tenseur de Landé et qui relie entre eux le moment angulaire total et le moment magnétique, tel que :

$$\vec{\mu}_J = -g\mu_B\vec{J} \quad (25)$$

Les valeurs principales du tenseur g (i.e. g_x ; g_y et g_z) caractérisent la forme ainsi que l'amplitude de l'anisotropie : si $g_x \approx g_y > g_z \approx 0$, l'anisotropie est planaire ; si $g_x \approx g_y \approx 0 < g_z$, l'anisotropie est axiale ; enfin si $g_x \approx g_y \approx g_z$, il n'y a pas d'anisotropie (Fig 18).

Malgré la non colinéarité du moment magnétique $\vec{\mu}_J$ et du moment angulaire total \vec{J} , il est possible d'évaluer, de façon effective, l'intensité du moment magnétique en projetant ce dernier dans la direction de \vec{J} (Figure 18). Le moment magnétique effectif est ainsi donné par :

$$\vec{\mu}^{eff} = -g_J\mu_B\vec{J} \quad (26)$$

Avec :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (27)$$

Et son intensité, par :

$$\mu^{eff} \approx g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (28)$$

Le tableau 2 donne les valeurs de g_J et les intensités des moments magnétiques effectifs de l'ion cérium (III) à l'ion ytterbium (III).^[37]

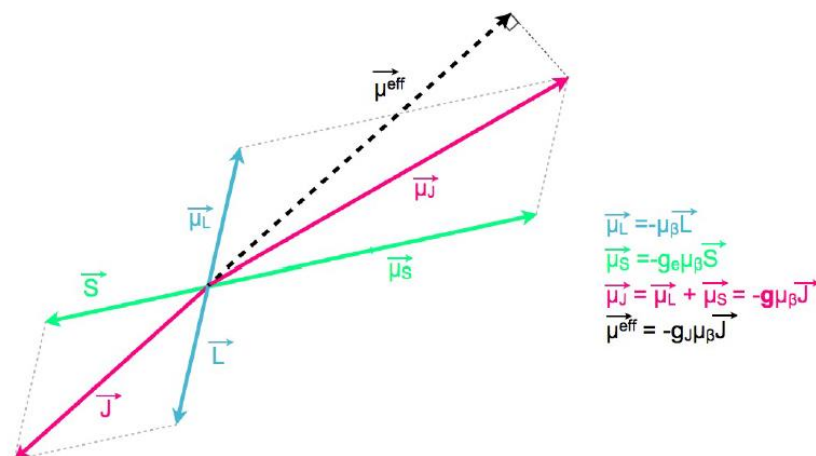


Figure 18 : Représentation schématique des moments angulaires \vec{S} , \vec{L} et \vec{J} , et des moments magnétiques associés.

A partir de l'expression (26) pour le moment magnétique effectif il est également possible de déterminer une valeur effective pour la composante g_z du tenseur d'anisotropie, telle que f :

$$g_z^{eff} \approx 2 \cdot g_J \cdot |M_J| \quad (29)$$

Plus la valeur de g_z^{eff} est importante, plus l'anisotropie est axiale. Pour les ions lanthanide trivalents, les anisotropies les plus axiales sont d'ailleurs obtenues pour le terbium (III), le dysprosium (III) et l'erbium (III), avec des valeurs de g_z^{eff} respectivement de 18, 20 et 18.

Tableau 2 : Pour chaque ion lanthanide trivalent, le terme spectroscopique du multiplet fondamental ainsi que les valeurs associées de g_J (27), du moment magnétique effectif μ_{eff} (28) et du produit χ_{MT} (35).

Symbole	Terme spectroscopique	g_J	μ^{eff} (μ_β)	χ_{MT} $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$
Ce ³⁺	² F _{5/2}	6/7	2.54	0.80
Pr ³⁺	³ H ₄	4/5	2.58	1.60
Nd ³⁺	⁴ I _{9/2}	8/11	3.62	1.64
Pm ³⁺	⁵ I ₄	3/5	2.68	0.90
Sm ³⁺	⁶ H _{5/2}	2/7	0.85	0.09
Eu ³⁺	⁷ F ₀	0	0.00	0.00
Gd ³⁺	⁸ S _{7/2}	2	7.94	7.88
Tb ³⁺	⁷ F ₆	3/2	9.72	11.82
Dy ³⁺	⁶ H _{15/2}	4/3	10.65	14.17
Ho ³⁺	⁵ I ₈	5/4	10.61	14.07
Er ³⁺	⁴ I _{15/2}	6/5	9.58	11.48
Tm ³⁺	³ H ₆	7/6	7.56	7.15
Yb ³⁺	² F _{7/2}	8/7	4.54	2.57

En plus de posséder une forte anisotropie intrinsèque, les ions lanthanide trivalents possèdent également une forte anisotropie de leur densité 4f (**Figure 19**). En fonction de sa forme ‘en obus’ ou ‘en disque’, cette dernière est caractérisée d’oblate ou de prolatae [38].

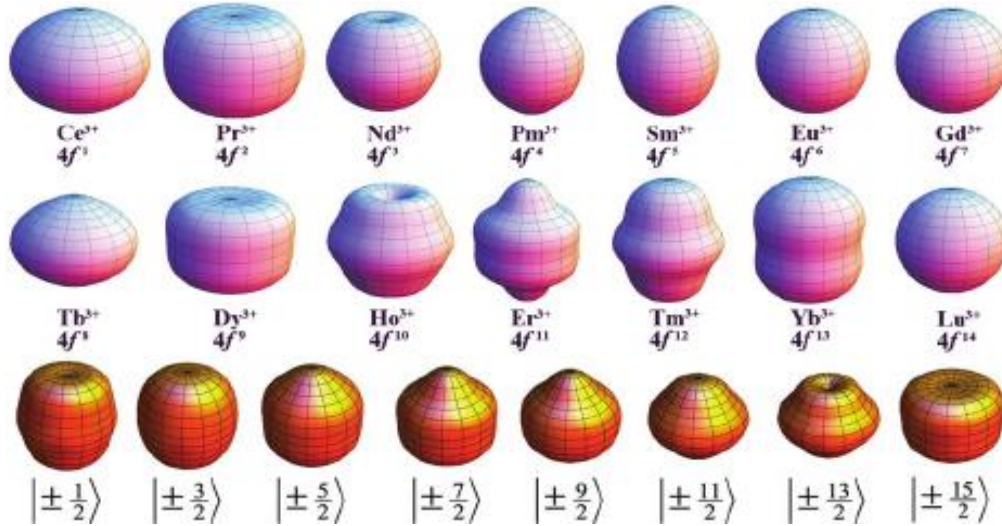


Figure19 : Représentation schématique de la densité électronique 4f des ions lanthanide trivalents. Pour les ions à gauche (CeIII et TbIII), la densité est dite oblate et pour les ions à droite (SmIII et TmIII), elle est dite prolatae. Pour le GdIII et le LuIII, la densité 4f est isotrope. Représentation tirée de la référence.

Lorsqu’un ion lanthanide trivalent se retrouve impliqué dans un complexe, sous l’effet du champ électrostatique généré par les ligands qui l’entourent, son anisotropie intrinsèque conduit à l’apparition d’une anisotropie magnétique dans le complexe. Plus précisément, en fonction de la façon dont cette densité 4f s’accommode de la perturbation provoquée par le champ des ligands, un état propre $|J; M_J\rangle$ se retrouve stabilisé d’avantage que les autres (Chaque état propre $|J; M_J\rangle$ possède une anisotropie de la densité 4f qui lui est propre car il correspond à une occupation différente des orbitales 4f), g de même que l’anisotropie qui lui est associé. L’anisotropie magnétique est donc intrinsèquement liée à une anisotropie de la densité 4f. L’anisotropie magnétique du complexe reste donc caractérisée par le tenseur g qui possède maintenant une orientation bien définie dans le repère de la molécule considérée. Comme pour l’anisotropie intrinsèque, on parle d’anisotropie axiale et planaire. D’ailleurs, dans le cas d’une anisotropie axiale (planaire), la direction associée à la composante g_z (aux composantes g_x et g_y) du tenseur est appelée axe (plan) facile d’aimantation, et correspond à la direction suivant laquelle la molécule peut le plus facilement acquérir une aimantation sous l’effet d’un champ

magnétique externe. L'orientation du tenseur d'anisotropie dans la molécule peut être déterminée expérimentalement, en effectuant des mesures de susceptibilité magnétique sur monocristal [39]. Dans le cas d'un complexe, il est finalement possible de déterminer une expression effective de la susceptibilité magnétique en utilisant l'opérateur de Zeeman pour obtenir une expression de E_n (en termes de calcul, l'approche est identique). Pour un opérateur de Zeeman tel que :

$$\hat{H}^{zeeman} = -\overline{\mu^{eff}} \cdot \vec{H} \quad (30)$$

Les valeurs propres sont de la forme :

$$E_n = \mu_\beta \cdot g_J \cdot M_J \cdot H \quad (31)$$

Conduisant ainsi à :

$$E_n^{(0)} = 0 \quad (32)$$

$$E_n^{(1)} = \mu_\beta \cdot g_J \cdot M_J \quad (33)$$

$$E_n^{(2)} = 0 \quad (34)$$

En injectant ces valeurs dans la formule de Van Vleck, et en sachant que M_J varie entre J et $-J$, la valeur moyenne de la susceptibilité magnétique pour le multiplet $^{2S+1}L_J$ est donc donnée par :

$$\langle X^{eff} \rangle = \frac{N \cdot g_J^2 \mu_\beta^2}{K_B T} J(J+1) \quad (35)$$

Cette expression ne tient cependant pas compte de l'anisotropie du tenseur g associé à chacun des micro-états du multiplet $^{2S+1}L_J$. Les valeurs ainsi calculées ne sont donc comparables à l'expérience que dans la limite où tous les micro-états sont peuplés, i.e. à relativement haute température, et dans la limite où les moments magnétiques associés à ces micro-états se compensent, i.e. pour une mesure sur poudre.

En tenant compte de l'anisotropie du tenseur g , c'est-à-dire en utilisant l'expression du moment magnétique $\vec{\mu}_J$ (25) plutôt que celle du moment magnétique effectif (26) dans l'opérateur de Zeeman (30), on obtient :

$$x_u = \frac{N \cdot g_u^2 \cdot \mu_\beta^2}{4K_B T} \quad (36)$$

Avec $u = x, y$ ou z . Sur poudre on a donc :

$$\langle x \rangle = \frac{1}{3} (x_x + x_y + x_z) \quad (37)$$

Cette formulation implique cependant de connaître l'évolution des valeurs de g_x, g_y et g_z avec la température, ce qui est loin d'être trivial. Néanmoins, à basse température, i.e. dans la limite où seul le micro-état ou le doublet de plus basse énergie est peuplé, et dans l'hypothèse d'une anisotropie fortement axiale, il est possible d'utiliser l'approximation du pseudo-spin $h \sim S = 1/2$ pour évaluer de façon efficace la valeur de la susceptibilité magnétique. Sachant que :

$$g^2 = \frac{1}{3} (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2) \quad (38)$$

Avec $g_z = g_z^{eff}$ et $g_x = g_y = 0$, on obtient en effet :

$$\langle x \rangle = \frac{N\mu_\beta^2}{4K_B T} \cdot \frac{(g_z^{eff})}{3} \quad (39)$$

Au final, les ions lanthanide trivalents constituent de bons candidats pour le magnétisme moléculaire, puisqu'ils possèdent un moment magnétique relativement intense, une forte anisotropie intrinsèque pouvant conduire à une forte anisotropie magnétique, et enfin une barrière importante pour le renversement du moment magnétique. Il existe d'ailleurs déjà un très large panel de molécule aimant à base d'ions lanthanide trivalents.

C. Les Complexes de lanthanides sous forme de molécules aimants :

Les complexes de lanthanides ont le potentiel d'être d'excellents SMM. En fonction du lanthanide, il peut y avoir de nombreux électrons non appariés dans un même centre métallique, ce qui donne le potentiel pour avoir une valeur de spin élevées. Le lanthanide le plus couramment utilisé pour viser des SMM est le Dy^{III} , qui a le symbole d'état fondamental ${}^6H_{15/2}$ et donc la valeur maximale en m_J de l'état fondamental magnétique égale à $\pm 15/2$. Le plus important toutefois est l'anisotropie des ions lanthanides, ce qui permet d'exploiter cette valeur de spin élevée.

Chaque valeur distincte de m_J de l'état fondamental d'un ion Ln^{III} a sa propre dépendance angulaire et donc sa propre distribution de densité d'électrons préférée (**Figure 20**).^[40]

Tandis que le champ cristallin n'a pas d'effet important sur la division d'États électronique du lanthanide, il peut interagir avec l'état fondamental pour provoquer la séparation de ceux-ci, autrement, dégénérer les niveaux d'énergie m_J . Ceci est extrêmement utile de le prendre en

considération lors de la conception ou l'analyse des SMM de lanthanides. Le comportement des SMM est fortement influencé par l'interaction entre la distribution électronique à l'état fondamental du lanthanide et des ligands l'entourant. Le placement correct du ligand peut grandement améliorer les propriétés de la SMM en stabilisant une seule orientation de l'état fondamental magnétique, verrouiller l'axe de magnétisation (d'anisotropie) en place et empêcher l'inversion ou la relaxation *via* une Etat M_J alternative.

Un bon exemple de ceci est $[\text{TbPc}_2]^-$,^[41] qui était la première molécule aimant à base de lanthanide signalée et qui a toujours la valeur U_{eff} connue la plus élevée (un dérivé de ce composé avec le groupe {OPh-ptBu} ajoutés à un ligand phthalocyanine a un $U_{\text{eff}} = 652 \text{ cm}^{-1}$).^[42] Comme montrer sur la (Figure 20).

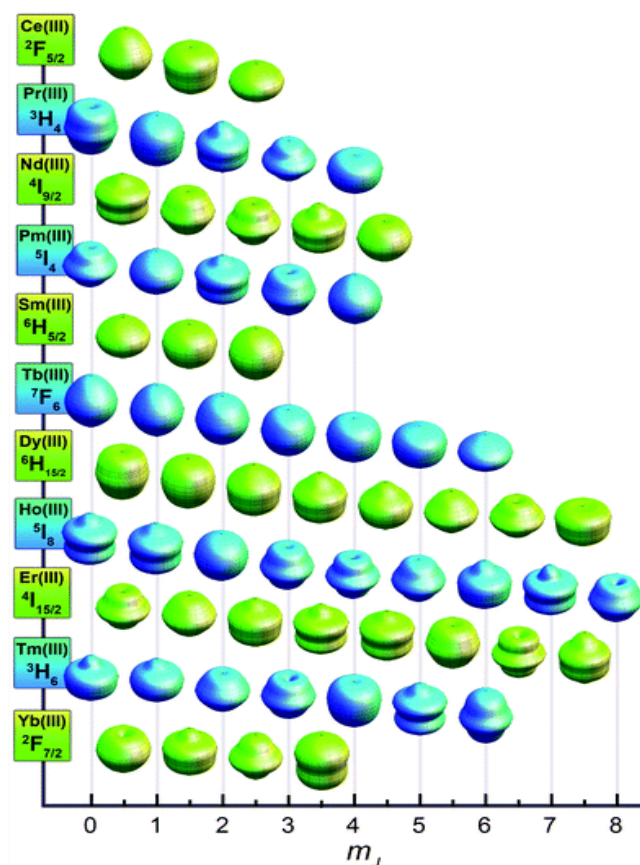


Figure 20 : Dépendance angulaire calculée approximativement de chaque état magnétique de lanthanide.

Le Tb^{III} a l'état fondamentale $m_J = \pm 6$ est oblat (en forme de disque), qui place sont aimantation selon l'axe le plus court, à travers le centre du disque. Les deux grands ligands planaires qui sont au-dessus et au-dessous du métal (Figure 21) tiennent la distribution électronique en place, en veillant à ce que l'axe d'anisotropie est incapable de se positionner

dans aucune autre direction, qui détient les états fondamentaux de magnétisation loin l'une de l'autre.

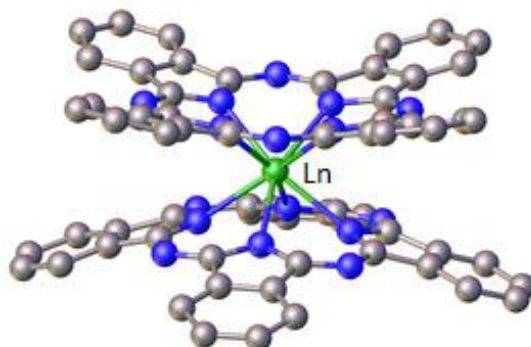


Figure 21 : Structure cristalline de $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]^-$
Ln : vert; N : bleu; C : gris . Ln = Tb, Ho

Cependant, ce n'est pas le seul moyen de provoquer un alignement magnétique stable. Un autre bon moyen pour enrichir l'anisotropie est d'induire une asymétrie dans l'environnement de coordination du métal. Un exemple de ceci est $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ (**Figure 22**), qui au moment de son rapport avait le plus haut U_{eff} pour tout SMM de dysprosium à 585 cm^{-1} pour l'espèce magnétiquement diluée $[\text{DyY}_3\text{K}_2]$.^[43] Le ligand anionique O^{2-} au centre de la cage est le principal moteur d'anisotropie dans ce système ; l'axe facile de magnétisation correspond à l'axe qui pointe directement vers l'oxyde central. Chaque Dy^{III} est entouré par quatre ligand $[\mu\text{-OtBu}]^-$ à peu près équatorial équidistant, avec un $[\text{OtBu}]^-$ terminal et le centre O^{2-} en positions axiales.

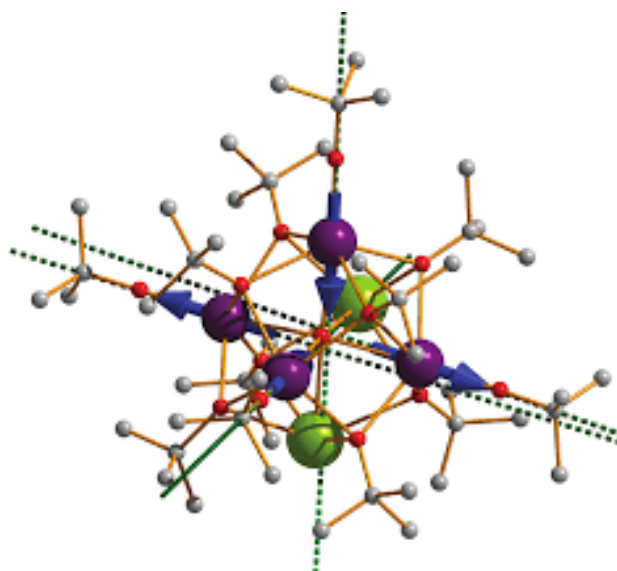


Figure 22 : Représentation du complexe asymétrique $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$

Malgré la présence d'un champ de ligand favorable, il existe plusieurs causes qui peuvent réduire le comportement des SMM des lanthanides. L'un des problèmes habituels est l'impact de l'échange magnétique dipolaire entre les centres métalliques, les centres métalliques avec des axes de magnétisation faciles dirigés dans différentes directions telles que celles de $[\text{Dy}_4\text{K}_2\text{O}(\text{OtBu})_{12}]$ (**figure 22**) peuvent appliquer leurs champs magnétiques les uns aux autres introduisant des champs transversaux locaux et permettant une relaxation magnétique à des énergies inférieures. Ces interactions doivent être éliminées pour que les propriétés SMM du composé soient renvoyées.

Il est utile de mentionner que la majorité des travaux sur les lanthanides SMM impliquent des ligands donneurs d'oxygène ou d'azote^[44]. Comme Les lanthanides ont une forte affinité pour ces ligands, la synthèse de ces composés tend à être plus facile que pour les complexes contenant des ligands donneurs mous. Cependant, cela vaut la peine de travailler avec ces matériaux plus difficiles, car ils peuvent posséder un comportement unique et propriétés non trouvées dans des composés plus facilement accessibles.

L'utilisation de métaux 3d pour éteindre le QTM dans les métaux 4f et augmenter le spin S de l'état fondamental, a conduit à la synthèse de plusieurs complexes polynucléaires 3d-4f avec des hauteurs de barrière et des températures de blocage augmentées.^[45] En outre, de manière similaire à la 4f, les ions métalliques 3d peuvent offrir une anisotropie magnétique, et un choix correct des ions métalliques peut conduire à une amélioration de l'anisotropie magnétique et à des valeurs U_{eff} plus grandes. Pour toutes ces raisons, les efforts de synthèse de nouveaux complexes hybrides 3d-4f présentent, à nos jours, un grand intérêt pour le développement de nouveaux SMM.^[46]

Les ligands les plus largement utilisés pour préparer des complexes 3d-4f sont les ligands bis-bases de Sciff de type salen qui est, dans la plupart des cas, utilisé autant que ligand pontant entre les centres métalliques afin de réaliser la nucléarité et la topologie appropriées des complexes 3d / 4f.

VII. Les bases de Schiff :

A. Synthèse des ligands bases de Schiff :

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff ^[47] en 1864 qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés. Ils sont obtenus par la condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone. Cette condensation conduit à un produit renfermant la fonction imine caractérisant la base de Schiff ^[48] comme montré sur la (schéma 1) :

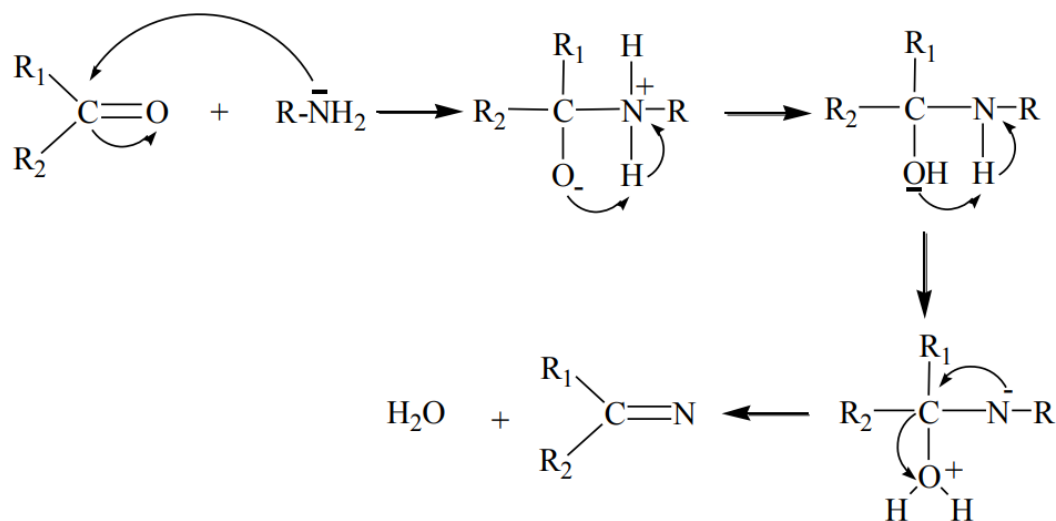


Schéma 1 : Mécanisme réactionnel des bases de Schiff.

La présence d'un agent de déshydratation favorise la formation de la base de Schiff.

La caractéristique structurale commune de ces composés est le groupe azométhine avec une formule générale $\text{CHR} = \text{N-R}'$, où R et R' sont des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle ou des groupes hétérocycliques qui peuvent être diversement substitués. La présence d'un doublet libre d'électrons dans une orbitale hybridé sp^2 de l'atome d'azote du groupement azométhine est d'une importance chimique considérable et présente une excellente aptitude à la chélation, en particulier lorsqu'il est utilisé en combinaison avec un ou plusieurs atomes donneurs proches du groupement azométhine. En plus, la facilité de leur préparation ainsi que leur flexibilité, tout cela montre l'importance que représentent les ligands bases de Schiff en chimie de coordination.

B. Classification des bases de Schiff :

On peut classer les ligands bases de Schiff selon plusieurs structures : mono, bi, tri, tétra, penta, hexa, heptadentate et polydentate comme suit :

1. Base de Schiff bidentate :

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N^[49] comme il peuvent avoir des sites donneurs N,O^[50] tels que les composés suivants (schéma 2):

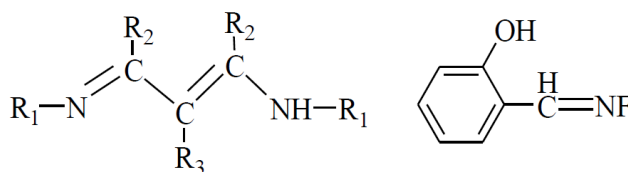


Schéma 2 : Quelques exemples de bases de Schiff bidentates.

2. Base de Schiff tétradentate (type salen) :

Quant à l'aldéhyde dérivé d'un salicylique et l'amine dérivée d'une diamine, la condensation produite est une base de Schiff N₂O₂. On appelle ces ligands Salen (schéma 3), ils sont très semblables aux porphyrines mais plus faciles à préparer, contrairement à ce dernier. Bien que le Salen soit un terme qui a été utilisé uniquement pour décrire les bases de Schiff tétradentate dérivés de l'aldéhyde salicylique et éthylènediamine, le terme de type Salen est maintenant utilisé dans la littérature pour décrire la classe de NNOO ligand tétradentate de bis-base de Schiff.^[51]

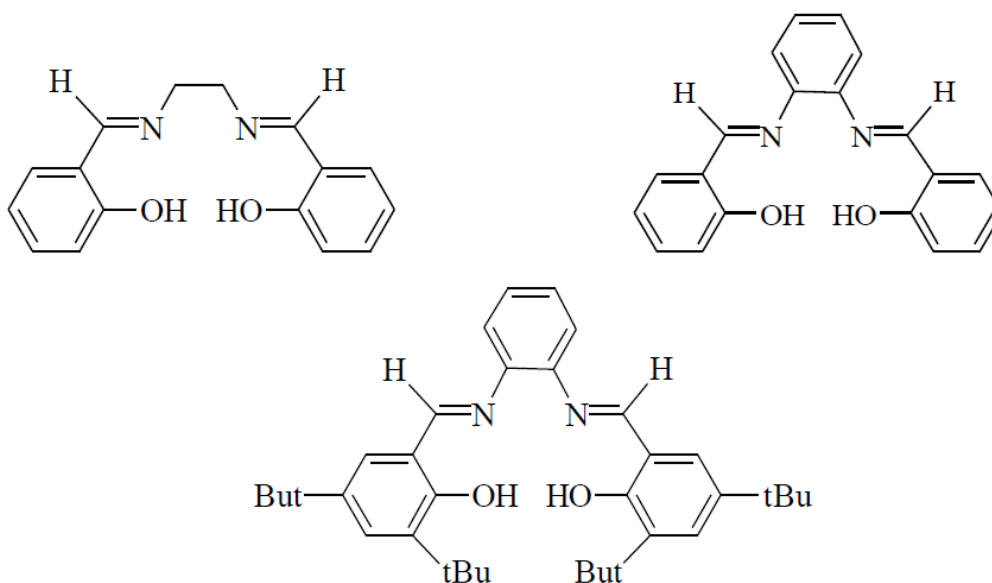


Schéma 3 : Les composés N₂O₂ base de Schiff.

Ces ligands tétradentates sont en général des molécules organiques possédant des atomes donateurs d'électrons au sens de Lewis qu'ils peuvent être OONN, OONN, ONNN, et NNNN. Les polydentates disposent d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont monos ou polynucléaires. Les complexes bases de Schiff tétradentates de structure symétrique sont les plus étudiés et la grande partie des contributions de la littérature sont focalisées essentiellement sur ces composés. Un grand nombre de bases de Schiff symétriques tétradentates dérivés du 2-hydroxyacétophénone ou du salicylaldehyde sont utilisés comme catalyseurs dans beaucoup de processus chimiques [52,53], ou bien comme modèle pour une meilleure compréhension des systèmes biologiques [54,55]. Cependant, les complexes bases de Schiff tétradentates non symétriques se présentent comme une série de complexes originaux offrant une très grande versatilité structurale ouvrant ainsi un large champ de recherche dans ce domaine. A cet effet, il nous paraît important de noter la possibilité de réguler des effets électroniques sur le centre métallique du complexe synthétisé afin de pouvoir moduler ses propriétés physicochimiques. À notre connaissance, ce n'est qu'en 1933, une étude de synthèse systématique de complexes symétriques bases de Schiff de métaux de transition, a été entreprise par P. Feiffer et coll [56]. Les premiers complexes de cette famille furent obtenus selon le schéma réactionnel suivant (**schéma 4**):

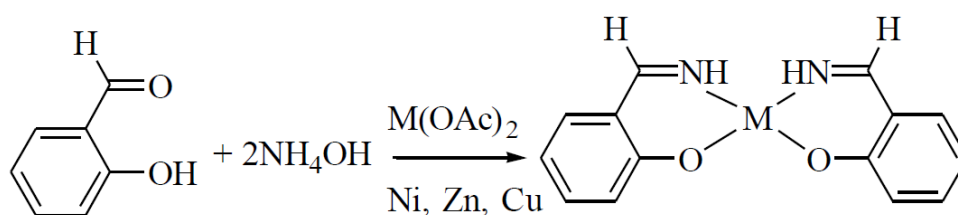


Schéma 4 : Schéma montrant la Synthèse du complexe base de Schiff symétrique entrepris par P. Feiffer et coll.

Ensuite, les premiers complexes symétriques de ligands tétradentates avec un pont ethylidène, usuellement appelé salen, ont été obtenues par P. Feiffer [56] et par Tsumaki [57].

Ces synthèses ont été réalisées selon la réaction suivante (**schéma 5**) :

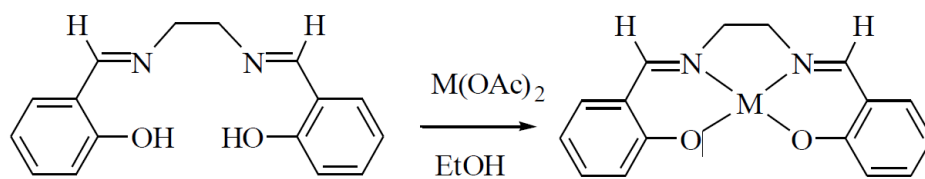


Schéma 5 : la Synthèse des complexes selon P. Feiffer et Tsumaki.

Il est à noter que les structures de ces ligands restent méconnues pendant longtemps du fait qu'ils ont suscités moins d'importance comparable à leurs complexes correspondants. Un certain nombre d'études concernant les ligands bases de Schiff symétriques a cependant été réalisé par exemple, par Diehl ^[58] qui a décrit la synthèse des ligands salen tétradentates (**schéma 6**):

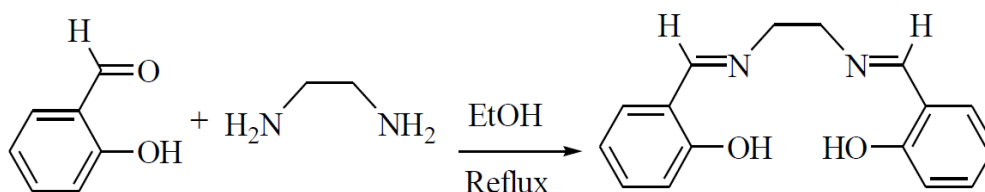


Schéma 6 : Schéma montrant le Ligand synthétisé par Diehl.

A. Abderisak et coll ^[59] ont synthétisé des ligands base de Schiff symétriques N,N'-1,2-éthylène bis-salicylidèneimine [H_2 Salen] et N,N'-1,2-phenylène bis-salicylidèneimine [H_2 Salophène], leurs réductions électrochimiques dans le DMF par la voltammétrie cyclique montrent que les bases de Schiff de substitution hydroxyde se font par des réactions de protonations. Une série de complexes de cobalt de type salen base de Schiff Co (salen) [salen: N,N'-bis (salicylidène) éthylène diamine] Co, (CH_3 salen) [N,N' bis x méthyle salicylidène) Éthylène diamine] Co, (4 salen) [N,N'4-hydroxysalicylidène) éthylène diamine] a été étudié par Kaisa Lervinen et coll ^[60]. (**schéma 7**) Ces complexes ont été étudiés comme catalyseurs pour l'activation de l'oxygène dans l'oxydation de benzylalcool 3,4-diméthoxy (alcool de veratryl) en milieu aqueux.

L'oxydation se produit relativement à une position benzylique. L'activité catalytique la plus élevée a été atteinte avec le complexe non substitué et peut être augmentée avec augmentation du rapport (catalyseur/substrat).

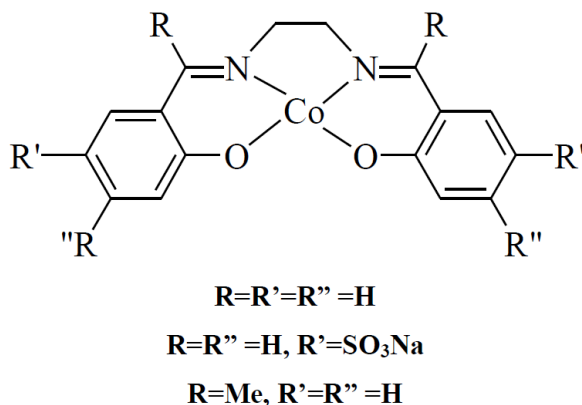


Schéma 7 : Série de complexes bases de Schiff symétriques de cobalt.

Les bases de Schiff tétradentates chirales peuvent être obtenues par des groupements alkyles du pant imine refermant des atomes de carbone asymétriques. Cette approche a été mise en œuvre par Katsuki et Coll [61], dans l'induction asymétrique des réactions d'époxydation d'oléfines. Les travaux de M. Gullotti et Coll [62] portent essentiellement sur la description d'un processus générale d'obtention des ligands à base de Schiff tétradentates et le dédoublement racémique de certains ligands présentant des stéréo-isomères (R, S) comme il est représenté sur le schéma 8.

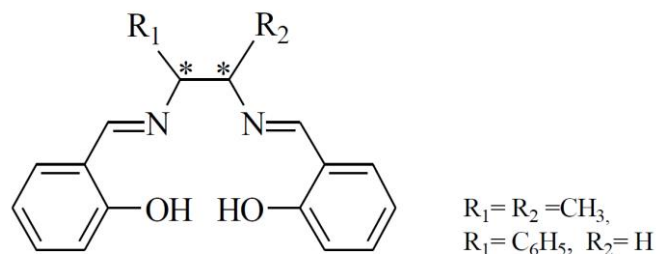


Schéma 8 : Bases de Schiff développées selon la méthode de M. Gullotti.

Une récente utilisation et application de ses ligands concerne la conception rationnelle de matériaux multifonctionnels à base de molécules dans lesquels les composés ciblés peuvent présenter des caractéristiques physiques différentes lorsqu'il est soumis à divers stimuli externes [63], cet intérêt pour ce type de matériaux est leurs susceptible applications dans divers domaines tels que le stockage d'informations, capteurs, spintronique et biologie.[64] par exemple dans le cadre des molécules matériaux magnétiques, divers systèmes bifonctionnels combinant par exemple, propriétés magnétiques avec activité optique,[65] optique non linéaire,[66] porosité,[67] chiralité,[68] conductivité,[69] luminescence,[70] ou ferroélectricité[71] ont été rapportés.

VIII. Applications des complexes des métaux de transition bases de Schiff :

Le domaine d'application des complexes base de Schiff est très vaste, on va se limiter à discuter ses applications dans le domaine médicale et luminescence.

A. Comme matériaux électroluminescents :

Les dispositifs électroluminescents organiques (EL) sont utiles dans les nouveaux types d'écran plat, Tang et Van Styke [72] ont été les premiers à réaliser des dispositifs à haute performance organique.

Leur découverte a été basée sur l'emploi d'une structure de dispositif multicouche contenant une couche électroluminescente et une couche de transport de porteurs de matériaux organiques approprié. Les colorants organiques, les complexes métalliques et les polymères chélates sont les trois catégories majoritaires de matières utilisées dans la fabrication de dispositifs électroluminescents organiques. Les complexes base de Schiff, plus particulièrement ceux de Zn(II), sont maintenant utilisés comme matériaux électroluminescents [73,74]. Le complexe de zinc avec le N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphtylidène)-3,6-dioxa-1,8-diaminooctane, émet de la lumière bleue avec un pic d'émission ayant une luminosité maximale, il est utilisé aussi comme couche électroluminescente dans le dispositif d'électroluminescence. Les étapes réactionnelles de la formation du complexe de zinc est illustré selon le schéma 9 Suivant :

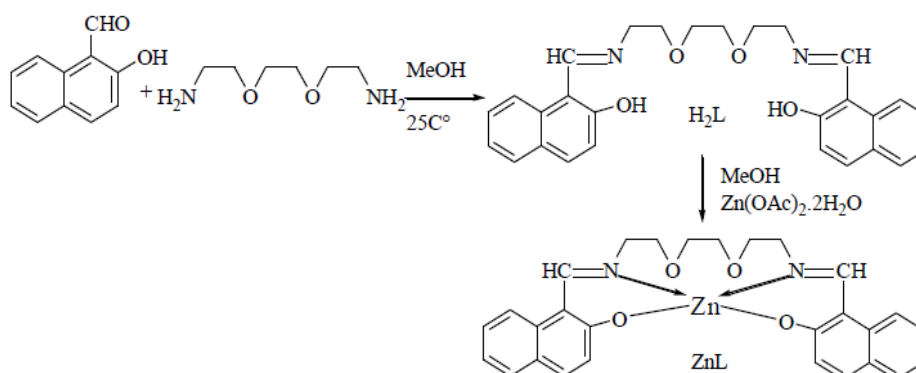


Schéma 9 : Synthèse du ligand (H₂L) et son complexe de Zinc (ZnL).

La stabilité thermique du bis[salicylidène(4-diméthylamino) aniline] zinc(II)^[75] donne au complexe une très bonne émission de lumière et de transport de charges dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED).

Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles applications éventuelles des complexes bases de Schiff comme matériaux émettant les polychromes dans les écrans plats.

B. Dans la chimie médicinale :

Vu l'importance des nombreuses propriétés des bases de Schiff et leurs complexes en médecine, Il a été observé que l'activité biologique des bases de Schiff augmente ou diminue avec la chélation des ions métalliques [76,77]. Des dérivées des complexes bases de Schiff issues de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) ont montré une activité antibactérienne puissante contre le Staphylococcus et une activité antifongique contre l'Aspergillus Niger et l'Aspergillus flavus [78]. Des complexes de Ru (II) des ligands d'oxime d'hydrazone, ont présenté une activité considérable contre les espèces bactériennes qui sont capables de se lier à l'ADN du sperme [79]. Les complexes de Cr (III), Fe (III) et Co (III) tétradentates (ONNO) des ligands 1,4- bis [3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine) propyl] pipérazine et le 1,8-bis [3-(2-hydroxy-1-naphthal dimine)-p-menthane, ont montré aussi une activité antimicrobienne modérée [80] par rapport aux antibiotiques standard [81].

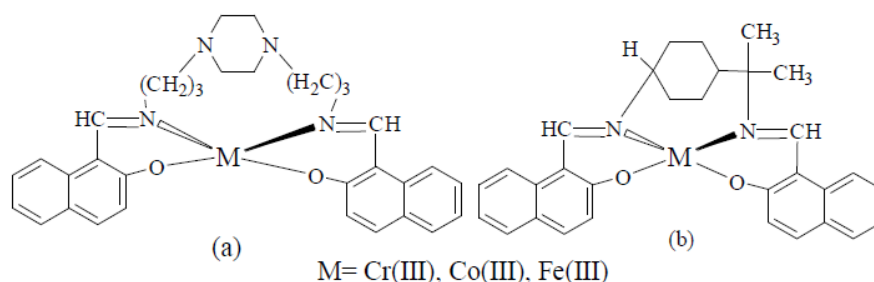


Schéma 10 : Structure des complexes : (a) le 1,4-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)propyl]pipérazine et (b) le 1,8-bis[3-(2-hydroxy-1-naphthaldimine)-pmenthane.

Sans compter l'activité antibactérienne des bases de Schiff tridentates, bidentates ainsi que les complexes mono et binucléaires de métaux de transition dérivée du phenylamino-acetohydrizide et dibenzoylméthane sont des bactéricides et des fongicides plus puissants que leurs ligands [82]. Les recherches sur les interactions de l'ADN avec des complexes de métaux de transition fournissent des pistes pour la conception rationnelle de médicaments, ainsi que des moyens pour l'élaboration des sondes chimiques sensibles à l'ADN.[83]

IX. Références :

- [1] Kahn, O. Wiley-VCH, Molecular Magnetism (1993).
- [2] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, and A. Novak, M. A. Nature. 365 (1993) 141.
- [3] Rinehart, J. D. and Long, J. R., Chem. Sci. 2 (2011) 2078.
- [4] Guo, Y.-N., Xu, G.-F., Guo, Y., and Tang, J. Dalton Trans. 40 (2011) 9953.
- [5] L. H. Gade, Wiley-VCH, Weinheim, *Koordinationschemie* (1998) 307-309.
- [6] E. Riedel, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3 (2007) 243
- [7] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3 (2003) 534-544 Auflage, de Gruyter, Berlin.
- [8] R. L. Carlin, *Magnetochemistry* Springer-Verlag, (1986).
- [9] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, (1993).
- [10] D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, F. A. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 4 (2006) 606.
- [11] L. Néel, *Annales de Physique (Paris)*. 3 (1948) 137-198.
- [12] J. L. Manson, E. Ressouche, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1135-1141.
- [13] Y.-Z. Zheng, M.-L. Tong, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Commun* (2006) 165-167.
- [14] E. F. Riedel, R. D. Wilett, *Solid State Communications*, 16 (1975) 413-416.
- [15] M. P. Morales, C. J. Serna, F. Bødker, S. Mørup, *J. Phys.: Condens. Matter*, 9 (1997) 5461-5467.
- [16] M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui, Y. Tokura, *Science*, 311 (2006) 359-361.
- [17] B. Binz, A. Vishwanath, V. Aji, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 207202.
- [18] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.*, 115 (2003) 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 268.
- [19] R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* 115 (3) (2003) 278-309.
- [20] H. Haken, H. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, (2006).
- [21] T. Lis, *Acta Cryst.* B36 (1980) 2042-2046.
- [22] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5873-5814.
- [23] M. Munto, J. Gómez-Segura, J. Campo, M. Nakano, N. Ventosa, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mat. Chem.* 16 (2006) 2612-2617.
- [24] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141-143.
- [25] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* 383 (1996) 145-147.
- [26] G. Abbas, Y. Lan, G. E. Kostakis, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 8067-8072.
- [27] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde†, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature*, 416 (2002) 406-409.
- [28] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, M. P. A. Fisher, A. Garg, W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.*, 59 (1987) 1-85.
- [29] M. Enz, R. Schilling, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 1765-1770.
- [30] E. M. Chudnovsky, L. Gunther, *Phys. Rev. Lett.* 60 (8) (1988) 661-664.
- [31] Web Elements, <http://www.webelements.com>, (accessed March 2016).
- [32] MacDonald M.R., Ziller J.W. and Evans W.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (2011) 15914-15917; MacDonald M.R., Bates J.E., Fieser M.E., Ziller J.W., Furche F. and Evans W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 8420-8423; MacDonald M.R., Bates J.E., Ziller J.W., Furche F. and Evans W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 9857-9868.
- [33] Aspinall H., *Chemistry of the f-Block Elements*, Gordon and Breach Science Publishers (2001),
- [34] Cotton S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, (2007).
- [35] Sorace, L., Benelli, C., and Gatteschi, D., *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3092.
- [36] Luzon, J. and Sessoli, R., *Dalton Trans.* 41 (2012) 13556.
- [37] Kahn, O., *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH (1993),

- [38] Rinehart, J. D and Long. J. R., Chem. Sci. 2 (2011) 2078.
- [39] Cucinotta. G, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 1606.
- [40] Rinehart J.D. and Long J.R., Chem. Science, 2 (2011) 2078-2085.
- [41] Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S. and Kaizu Y., J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 8694-8695.
- [42] Ganivet C.R., Ballesteros B., de la Torre G., Clemente-Juan J.N., Coronado E. and Torres T., Chem. Eur. J. 19 (2013) 1457-1465.
- [43] Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara Y. and Kaizu Y. J. Phys. Chem. B108 (2004) 11265-11271.
- [44] Blagg R.J., Ungur L., Tuna F., Speak J., Comar P., Collison D., Wernsdorfer W., McInnes E.J.L., Chibotaru L.F. and Winpenny R.E.P. Nature Chem 5 (2013) 673-678.
- [45] S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubaraki, B. F. Abrahams, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, Angewandte Chemie International Edition 52 (2013) 12014–12019.
- [46] T. Gupta, M. F. Beg, G. Rajaraman, Inorganic Chemistry 55 (2016) 11201–11215.
- [47] H. Schiff. Annalen, 131 (1964) 118.
- [48] S.Dyagi, Y.Degani, The chemistry of the carbone –nitrogen double band, 71 (1970).
- [49] Université de Fribourg Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS) (2005).,
- [50] S. Dutta, A. Chakratvorty, Polyhedron, 13 (1994) 1811.
- [51] P.A. Vigato, S. Tamburini, Coordination Chemistry Reviews, 248 (2004) 1717.
- [52] R.A.Sheldon and J.K.Kochi, Academic Press, New York, (1981).
- [53] T.G.Traylor, Y.S.Byun, P.S.Traylor, P.Battioni and D.Mansuy, J, Ann, Chem.Soc., 113 (1991) 7821.
- [54] J.P.Costes, G.Gros, M.H.Darieu and Y.P.Laurent, transition. Met Chem., 7 (1982) 219.
- [55] B.Halliwell and J.M.C.Gutteridge, Free Radicals in Biology and Medicine, 2nd, Clarendon Press, (1988) 583.
- [56] V.P. Pfeiffer, B. Lubbe, T.Tsumaki, Ann, science direct, 84 (1933) 503.
- [57] T. Tsumaki, Bull. Chem. Soc. 13 (1938) 252.
- [58] H.Diehl, C.C. Hach, Inorganic synthesis (Ed.by.L.F.Andreith), Mc Graw-Hill, New York, 3 (1950) 196.
- [59] K. Abderessak, A.Gennaro, E.Vianello, electrochimica. Acta, 42 (1997) 2065.
- [60] K. Kervinin, H. Korpi, M. Leskela, T.Repo, journal of molecular catalysis, A. Chemical, 203 (2003) 9-19.
- [61] T. Katsuki, N. Hosona, SynLett 261 (1993).
- [62] M. Gulloti, A. Passini., P. Fantucci., R. Ugvand.,Gazz. Chim. Hall.102 (1972) 855.
- [63] E. Coronado, A. Forment-Aliago, J. R. Galan-Mascaros, C.Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, A.Nuez, F. Romero, Solid State Sci., 5 (2003) 917.
- [64] L. Ouahab, Multifunctional Molecular Materials, Pan Stanford Publishing, Pte Ltd,Singapore (2013).
- [65] S. Chorazy, R. Podgany, W. Nitek, T. Fic, E. Gçrllich, M. Rams, B.Sieklucka, Chem. Commun. 49 (2013) 6731.
- [66] C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, S.-I. Ohkoshi, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16838.
- [67] P. Dechambenoit, J. R. Long, Chem. Soc. Rev. 40, (2011) 3249.
- [68] a) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S.Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer, Nat.Mater. 7 (2009) 729; b) C. Train, M. Gruselle, M. Verdaguer, Chem. Soc.

- Rev. 40 (2011) 3297; c) G. Novitchi, G. Pilet, L.Ungur, V. V. Moshchalkov, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, D.Luneau, A. K. Powell, Chem. Sci. 3 (2012) 1169.
- [69] E. Coronado, P. Day, Chem. Rev. 104 (2004) 5419.
- [70] a) E. Chelebaeva, J. Larionova, Y. Guari, R. A. S. Ferreira, L. D.Carlos, F. A. Almeida Paz, A. Trifonov, C. Gu_rin, Inorg. Chem. 47 (2008) 775; b) E. Chelebaeva, J. Long, J. Larionova, R. A. S.Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, J. B. R. Gomes, A.Trifonov, C. Gu_rin, Y. Guari, Inorg. Chem. 51 (2012) 9005.
- [71] a) S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, 2007, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 3238; Angew. Chem., 119 (2007) 3302; b) E. Pardo, C. Train, H. Liu, L.-M.Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H.Tokor, S.-I. Ohkoshi,M. Verdaguer, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 8356; Angew. Chem. 124 (2012) 8481; c) Y. X. Wang, W. Shi, H. Li, Y. Song, L. Fang, Y. H. Lan, A. K. Powell,W.Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. R. Shen, P. Cheng, Chem. Sci. 3 (2012) 3366.
- [72] C.W. Tang, S.A. Van Slyke. Applied Physics Letters, 51 (1987) 913.
- [73] T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua,B. Li. Thin solid Films, 515 (2007) 4080.
- [74] Y. Yi, X. Q. Wei, M.G. Xie, Z.Y. Lu. Chinese Chemical Letters, 15 (2004) 525.
- [75] J. Xie, J. Qiao, L. Wang, J. Xie, Y. Qiu. Inorganic Chemicals Acta, 358 (2005) 4451.
- [76] P.G. Kulkarni, G.B. Avaji, Bagihalli, S.A Patil, P.S. Badami, Journal of Coordination Chemistry, 62 (2009) 481.
- [77] G. Puthilibai, S. Vasudevan, S.K. Rani, G. Rajagopal, Spectrochimica Acta-Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 72 (2009) 796.
- [78] G.B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil, P. Badami. European Journal of Medicinal Chemistry 43 (2008) 2639-2649.
- [79] N. Chitrapriya, V. Mahalingam, L.C. Channels, M. Zeller, F.R. Fronczek, K. Natarajan. Inorganica Chimica Acta, 361(2008) 2841.
- [80] E. Keskioglu, A.B. Gunduzalp, S. Cete, F. Hamurcu, B. Erk, Spectrochimica Acta Part A, 70 (2008) 634.
- [81] H. Katircioglu, Y. Beyatlı, B. Aslim, Z. Yuksekdog, T. Atici, Internet Journal of Microbiology, 2(2) (2006)
- [82] A.S. El-Tabl, F.A. El-Saied, W. Plass, A.N. Al-Hakimi, Spectrochimica Acta Part A, (2008) 71-90.
- [83] C. Liu, M. Wang, T. Zhang, H. Sun, Coordination Chemistry Reviews, 248 (2004)147.

**Synthèse, étude structurale, propriétés
magnétiques et biologiques de nouveaux
complexes de coordination à base de
ligands dérivés de l'hydrazide
thiophène-2-carboxylique.**

I. Introduction :

Les bases de Schiff sont une classe intéressante de ligands qui ont joué un rôle clé dans le développement de la chimie de coordination en raison de leur souplesse synthétique, versatilité structurale, sélectivité et sensibilité envers l'ion métallique central et leur capacité à former des complexes stables. [1-4]

Les complexes métalliques des bases de Schiff ont été largement étudiés en raison de leurs applications dans différents domaines. De tels complexes jouent un rôle important dans la chimie bio-inorganique, [5-8] magnétisme moléculaire [9, 10] ou agir comme catalyseurs dans différentes réactions telles que l'insertion sélective d'oxygène dans différentes molécules organiques. [11-15] De nombreuses études ont rapporté que cette classe de composés contenant divers atomes donneurs (tels que N, O et S), ont présenté d'excellentes activités antioxydantes, antitumorales, anti-inflammatoires, antimicrobiennes et suscite un grand intérêt en raison de la variété de façons dont ils sont liés au métal de transition. [16-20] Par exemple, les complexes de Cu (II) dinucléaires à double pont chloro agissent en tant qu'agents anticancéreux. [21-23] En plus de leurs activités biologiques, les complexes polynucléaires de bases de Schiff contenant des centres paramagnétiques reliés par divers types des ponts (OH, OR, Cl, OCOR) ont suscité un intérêt considérable car ils possèdent les caractéristiques structurales essentielles pour l'étude de l'interaction magnétique entre elles. [24-29] Les complexes dimériques de Cu (II) avec un cœur $\text{Cu}-(\mu\text{-Cl})_2\text{-Cu}$ ont suscité l'intérêt des chimistes en raison des applications potentielles dans le domaine des matériaux magnétiques, [28, 30-34] cette classe des composés dinucléaires présentent une variété de structures allant de la pyramide carrée au bipyramide trigonale avec différentes distances de liaison (Cu-Cl) et angles (Cu-Cl-Cu) en fonction de la nature des ligands coordonnés. [35] une autre famille de complexes dimériques de cuivres ponté par des ponts carboxylates avec différents modes de coordination est largement reportée dans la littérature non seulement pour leur propriétés (ou comportement) magnétiques connues [36,37] ils ont aussi été reportés comme étant des catalyseurs dans le couplage croisé des acides boroniques et thiocyanates organiques ainsi que pour les autres acides boronique-thioorganique [38,39,40]

Dans ce chapitre, Nous rapportons les résultats obtenus à partir de l'hydrazide thiophène-2-carboxylique. Trois nouveaux complexes avec des ions Cu (II) ont été synthétisés et caractérisés structuralement par la diffraction des rayons X et par spectroscopie IR. Les deux premiers complexes $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ (1) et $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (2) sont obtenus avec la base de Schiff bidentate N'-(propan-2-ylidène)thiophène-2-carbohydrazide (HL).

Les activités antioxydantes et anti-alzheimer de ces deux complexes seront présentées. Le troisième complexe est un dimère de cuivre de formule $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L}')_4(\text{L}'\text{-méthyl ester})_2]$ (3) à base de ligands mixtes : l'acide thiophène carboxylique (HL') et le 2-thiophenecarboxylate de méthyle (L'-méthyle ester). Les deux complexes dinucléaires de Cu (II), pontés par di- μ -chloro pour **2** et par des carboxylates pour **3** ont fait l'objet d'une étude de leurs propriétés magnétiques.

II. Procédure générale de synthèse :

Les trois complexes ont été obtenus par voie douce, synthétisés *in-situ*, par la réaction stœchiométrique entre l'hydrazide thiophène-2-carboxylique (TCH) (0.0284g, 0.2mmol) et l'hydroxyde de sodium (0.008g, 0.2mmol) dans un mélange de solvant MeOH-Acétone (3:1), après 30 minutes d'agitation, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.0181g, 0.1mmol), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0134g, 0.01mmol) et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutés respectivement pour les complexes **1**, **2** et **3**. Les solutions finales (obtenues) ont été maintenues sous agitation pendant 30 minutes supplémentaires. Des monocristaux verts se forment après 3 jours en évaporation à l'air libre avec des rendements respectifs de (0.011g, 65%), (0.0048g, 72%) et (0.0039g, 68%). Les cristaux obtenus, ont été ensuite filtrés et lavés à l'eau distillée (20 ml) puis avec l'éthanol (20 ml), pour éliminer l'hydrazide n'ayant pas réagi.

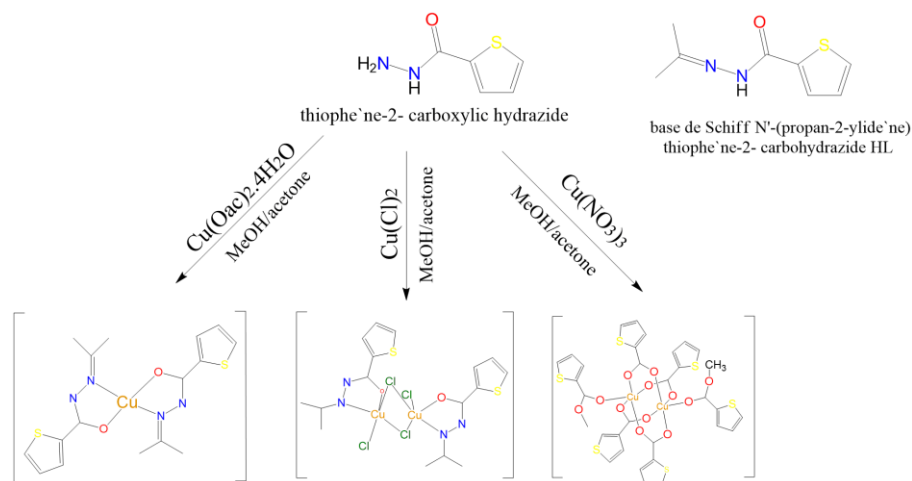


Schéma 1 : Réaction conduisant aux trois complexes.

A. Analyse par Spectroscopie infrarouge :

Une analyse par spectroscopie Infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) ^[41] a été effectuée pour les trois complexes **1**, **2** et **3** sur un spectromètre 'Spectrum two' de Perkin Elmer dans un domaine de 400-4000 cm^{-1} . (**Figure 1**)

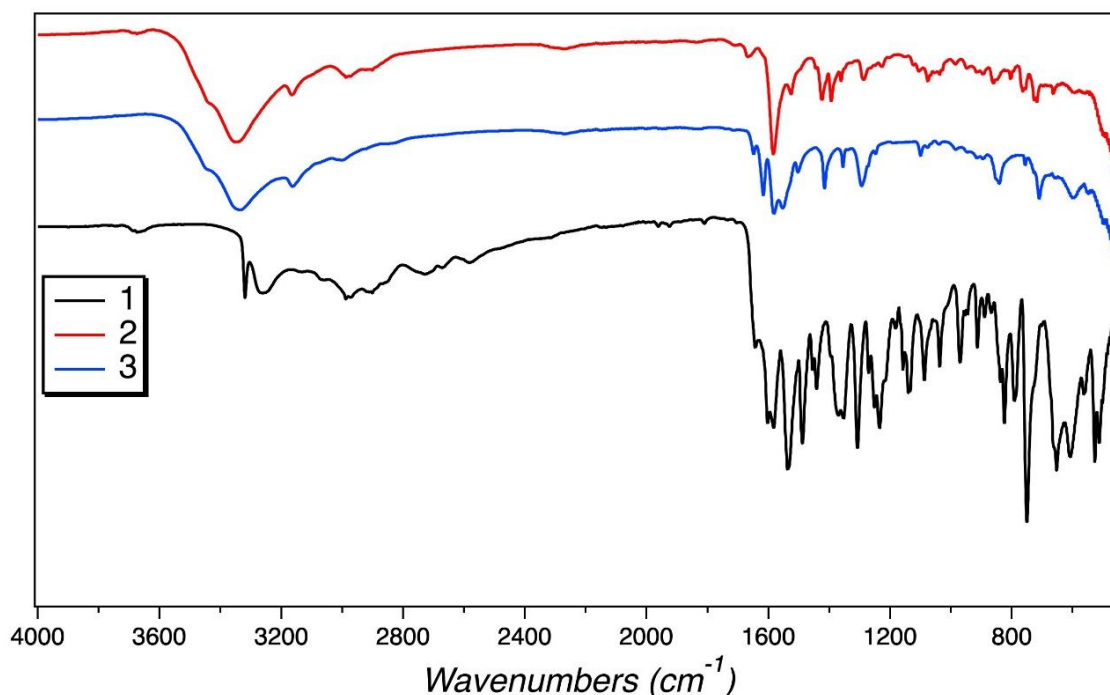


Figure 1 : Spectres IR des composés 1,2 et 3

Les bandes IR caractéristiques des deux composés sont résumés dans le **tableau 1**.

Tableau 1. Les bandes caractéristiques des complexes 1, 2 et 3

Complexes	Bandes caractéristiques					
	ν_{as} (C=N)	ν_{as} (Cl)	ν_{as} (C-S)	ν_{as} (COO- R)	ν_{as} (COO ⁻)	ν_{sym} (COO ⁻)
Produit de départ	/	/	510	/	/	/
Complexe 1	1580	/	480	/	/	/
Complexe 2	1550	500	530	/	/	/
Complexe 3	/	/	460	1800	1380	1600

III. Étude structurale par DRX :

A. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

Les mesures de diffraction des RX sur monocristal des trois composés (**1**, **2** et **3**) ont été réalisées sur un diffractomètre automatique du type Bruker APEX II (Mo K α 1 $\lambda=0.71073$ Å) de l'université Frères Mentouri Constantine 1, en utilisant des scans de $\omega - 2\theta$ à une température de 296 K, Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logiciel APEX2.

Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes *via* le programme (SHELXS-2014), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2014. ^[42] L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement.

Les calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON, [43] les illustrations graphiques ont été effectuées à l'aide des programmes de dessin : ATOMS [44] et Mercury. [45] Toutes les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportés dans le **tableau 2**.

Tableau 2. Données cristallographiques des trois composés **1**, **2** et **3**:

Code du complexe	Composé 1	Composé 2	Composé 3
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ CuN ₄ O ₂ S ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₂ S ₂	C ₁₆ H ₁₀ CuO ₆ S ₃
Masse moléculaire	426.00	633.36	457.96
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n	C 2/c	P-1
Paramètre de maille (Å)	a= 7.1221(10) b= 11.9489(16) c= 10.8718(15) α = 90° β = 101.612(3)° γ = 90°	a= 10.9490(3) b= 17.8037(5) c= 13.1661(4) α = 90° β = 109.1420(10)° γ = 90°	a = 9.3918 (4) Å b = 9.6269 (4) Å c = 10.1235 (4) Å α = 87.157 (2)° β = 83.310 (2)° γ = 86.605 (2)°
Volume	906.3(2) Å ³	2424.60(12) Å ³	906.64 (6) Å ³
Z	2	4	2
dc	1.736	1.738	1.632
Coefficient d'absorption	1.453	2.388	1.585
F (000)	446	1272	1265
Température (K)	296		
Réflexions mesurées	8842	323161	12002
Réflexions indépendantes	1782	4319	3170
réflexions I> 2s(I), Rint	1787, 0.0552	44176,0.0322	2414, 0.048
Thêta min-thêta max	2.1°, 30.0°	2.1°,40.4°	2.1°,25.0°
h,k,l	-10 /10 ; -16/16 ; -15/15 0.	-18 /18 ; -34/34 ; -33/33	-11 /11 ; -11/11 ; -11/12
R1(all data),wR2(all data)	0.0884, 0.1733	0.0493, 0.0875	0.0531, 0.0917
R1(obs data),wR2(obs data)	0.0552,0.1507	0.0322,0.0792	0.048,0.129
S(GooF)	1.04	1.051	1.03
Reflexions	2629	44176	3170
Parametres	117	943	240
Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	-1.32,0.70	-1.45,0.76	-1.11,0.67

B. Description structurale du complexe 1 :

Le composé **1** cristallise dans le groupe d'espace P2₁/n du système monoclinique, sous forme d'un monomère de formule [Cu (L)₂] où l'ion central Cu(II) adopte une géométrie plan carré, chélaté par deux ligands L⁻¹, comme montré sur la figure 2. L'unité asymétrique représente la moitié de la molécule où l'atome de cuivre se trouve sur une position spéciale avec une occupation de 0,5. La sphère de coordination est formée par deux atomes d'oxygène

O1 et O1ⁱ des groupements carbonyles et deux atomes d'azote N1 et N1ⁱ des imines appartenant aux deux ligands bidentates chélates L⁻¹.

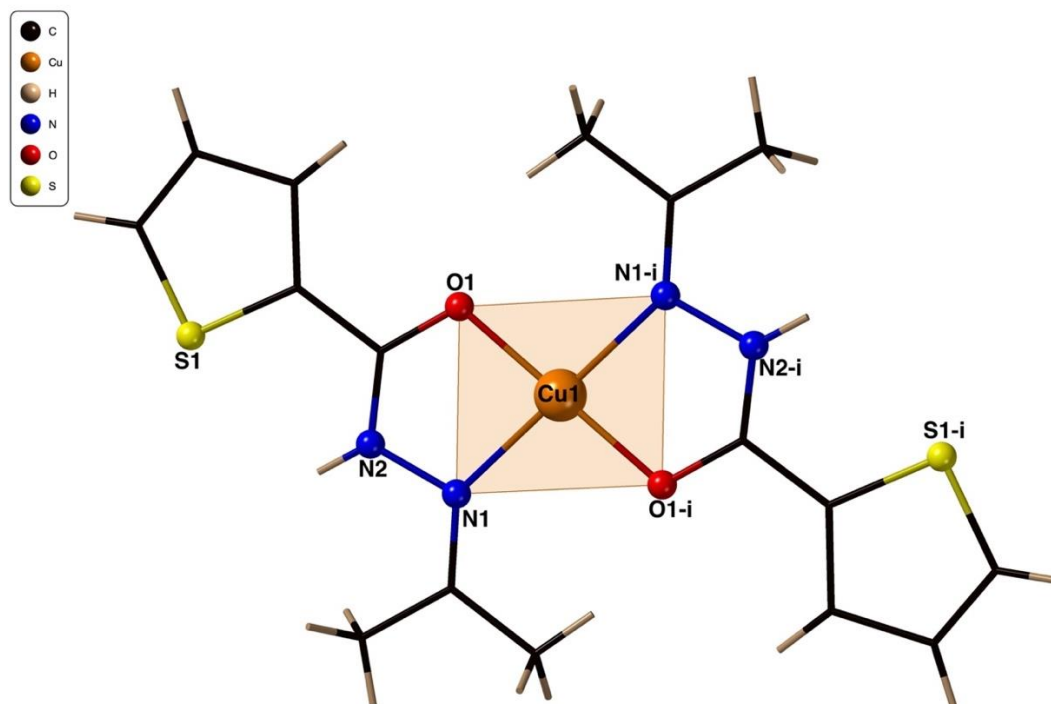


Figure 2 : Représentation de la structure du complexe 1.

Une sélection des distances et angles de la structure du composé 1 est reportée dans le tableau 3.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe 1

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Cu1—O1	1.891 (2)	O1—Cu1—O1 ⁱ	180.0
Cu1—O1 ⁱ	1.891 (2)	O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	80.93 (11)
Cu1—N1	2.050 (3)	O1—Cu1—N1 ⁱ	99.07 (11)
Cu1—N1 ⁱ	2.050 (3)	O1—Cu1—N1	80.93 (11)
S1—C2	1.712 (3)	O1 ⁱ —Cu1—N1	99.07 (11)
S1—C5	1.687 (5)	N1 ⁱ —Cu1—N1	180.0
O1—C1	1.292 (4)	C5—S1—C2	91.6 (2)
N1—N2	1.417 (4)	C1—O1—Cu1	112.4 (2)
N1—C6	1.300 (5)	N2—N1—Cu1	110.2 (2)
N2—C1	1.291 (4)	C6—N1—Cu1	135.5 (2)
C1—C2	1.473 (4)	C6—N1—N2	114.3 (3)
C3—C2	1.442 (5)	C1—N2—N1	110.2 (3)
C3—C4	1.467 (5)		
C6—C7	1.496 (6)		
C6—C8	1.493 (5)		

Code de symétrie : (i) -x, -y+1, -z+1.

C. Description structurale du complexe 2 :

Le complexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (**2**) cristallise dans le groupe d'espace $C2/c$ avec l'axe de rotation 2. L'unité asymétrique est sous la forme d'un monomère et par l'effet du centre d'inversion on obtient un dimère. Chaque ion cuivre (II) est chélaté par un ligand HL *via* l'atome d'oxygène O1 du carbonyle et l'atome d'azote N1 de l'imine avec des distances $\text{Cu1-O1} = 2.1930(14) \text{ \AA}$ et $\text{Cu1-N1} = 2.0075(17) \text{ \AA}$. La connexion entre les deux centres métalliques est assurée par deux ponts chloro asymétriques, avec des distances Cu1-Cl1 de $2.3612(6) \text{ \AA}$ et Cu1-Cl1^i de $2.2586(6) \text{ \AA}$ et un angles $\text{Cu1}^i\text{-Cl1-Cu1}$ de $93.39(2)^\circ$, conduisant à une distances $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ égale à $2.2586(6) \text{ \AA}$. Chaque ion Cu^{II} est dans un environnement pyramidal à base carrée très déformé avec un indice de trigonalité $\tau = 0.317$. Le paramètre τ a été déterminé par la relation $\tau = (\beta - \alpha)/60$ (avec β et α sont les angles de la base les plus grands avec $\beta > \alpha$), sa valeur varie entre 0 pour une géométrie pyramide à base carrée idéale, et 1 pour une géométrie bipyramide à base trigonale.^[46] La distorsion observée dans la sphère de coordination de l'ion central du composé **2** a été observée dans des composés similaires.^[47,48] Une sélection des distances et angles de la structure du composé **2** est reporté dans le tableau 4.

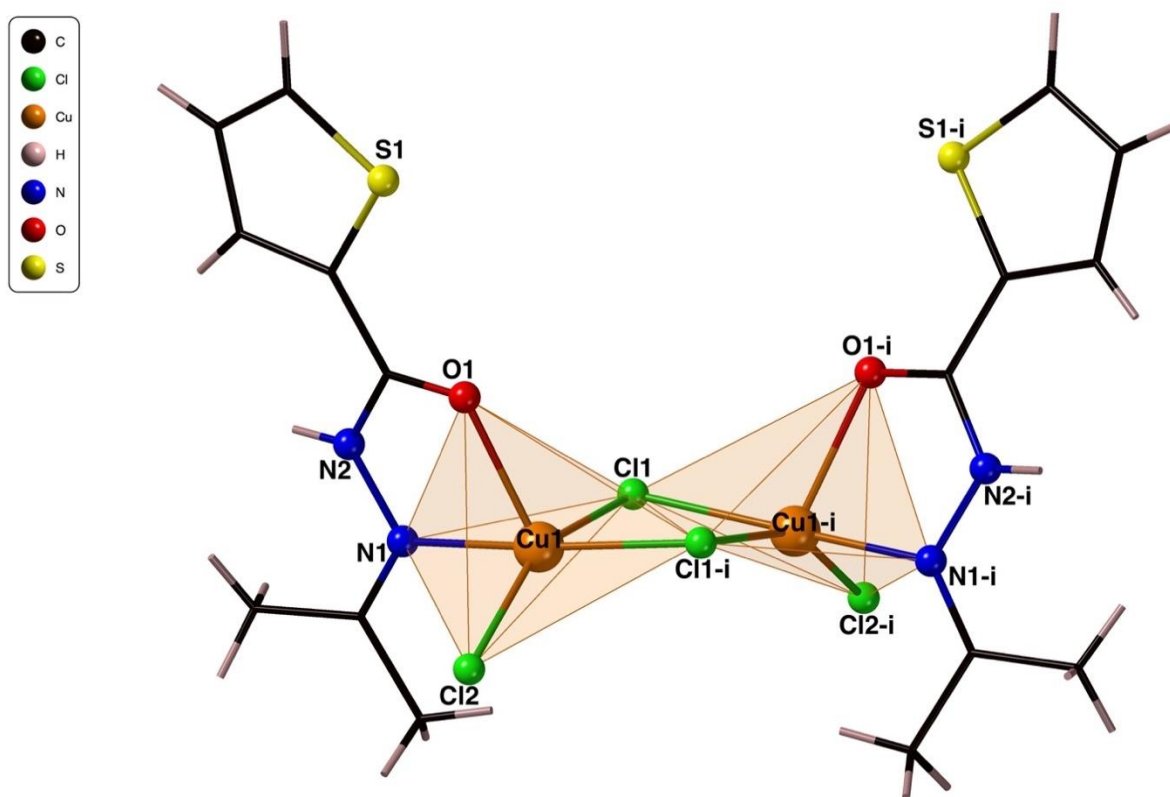


Figure 3 : Représentation de la structure du complexe 2.

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe 2

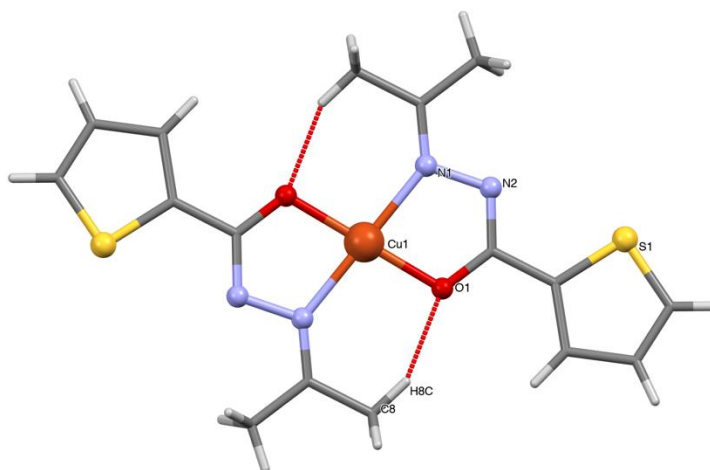
Atomes	Distances	Atomes	Angles
Cu1—Cl1 ⁱ	2.2586 (6)	Cl1 ⁱ —Cu1—Cl1	85.13 (2)
Cu1—Cl1	2.3612 (6)	Cl1 ⁱ —Cu1—Cl2	94.09 (2)
Cu1—Cl2	2.2781 (6)	Cl2—Cu1—Cl1	154.37 (2)
Cu1—O1	2.1930 (14)	O1—Cu1—Cl1 ⁱ	102.66 (4)
Cu1—N1	2.0075 (17)	O1—Cu1—Cl1	103.14 (4)
Cl1—Cu1 ⁱ	2.2585 (6)	O1—Cu1—Cl2	102.03 (4)
S1—C2	1.715 (2)	N1—Cu1—Cl1	88.49 (5)
S1—C5	1.695 (3)	N1—Cu1—Cl1 ⁱ	173.41 (5)
O1—C1	1.234 (2)	N1—Cu1—Cl2	92.36 (5)
N1—N2	1.390 (2)	N1—Cu1—O1	77.21 (6)
N1—C6	1.284 (2)	Cu1 ⁱ —Cl1—Cu1	93.39 (2)
N2—H2	0.8600(5)	C5—S1—C2	91.39 (12)
N2—C1	1.358 (2)	C1—O1—Cu1	110.42 (12)
C1—C2	1.460 (3)	N2—N1—Cu1	113.28 (12)
C2—C3	1.396 (3)	C6—N1—Cu1	127.77 (14)
C3—H3	0.9300(4)	C6—N1—N2	118.90 (17)

Code de symétrie : (i) -x, y, -z+1/2.

D. Les liaisons hydrogène présentes dans les composés 1 et 2

1. Liaisons hydrogène dans la structure du composé 1 :

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires faibles de type C-H...O, C-H...N et C-H...S. La liaison intramoléculaire est formée entre l'atome de carbone C8 du groupement méthyle et l'atome d'oxygène O1 du carbonyle du deuxième ligand coordiné, *via* l'atome d'hydrogène H8C (figure 4).

**Figure 4 :** Représentation du complexe 1 avec la liaison intramoléculaire C-H...O.

Le premier type d'interaction C-H...S permet la connexion entre les molécules formant des couches. Ces interactions sont observées entre l'atome de soufre S1 de l'hétérocycle et l'atome de carbone C4, de l'hétérocycle de la molécule adjacente, *via* les atomes d'hydrogène H4 (figure 5 A).

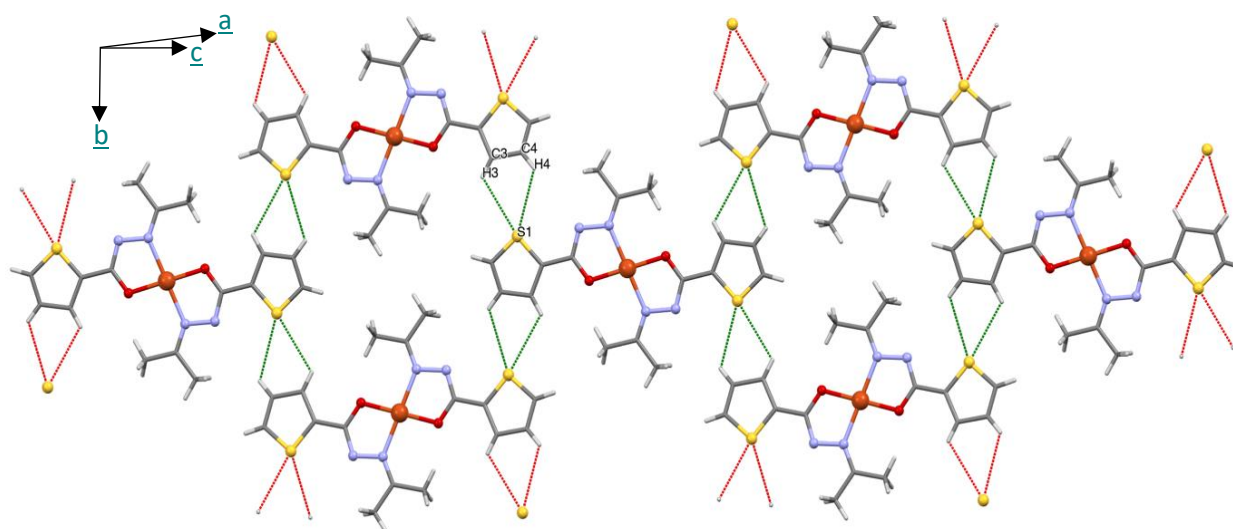


Figure 5.A : Réseau bidimensionnel formé par les liaisons hydrogène C-H...S présentes dans Le complexe 1.

La jonction entre ces couches, formant ainsi un réseau tridimensionnel, est assurée par des interactions faibles observées entre les atomes de carbone C7 et C8 des deux groupements méthyles du ligand avec les atomes accepteurs respectifs N2 et O1 *via* les atomes d'hydrogène H8A et H7A, respectivement. (figure 5 B) L'ensemble des liaisons hydrogène est résumé dans le tableau 5.

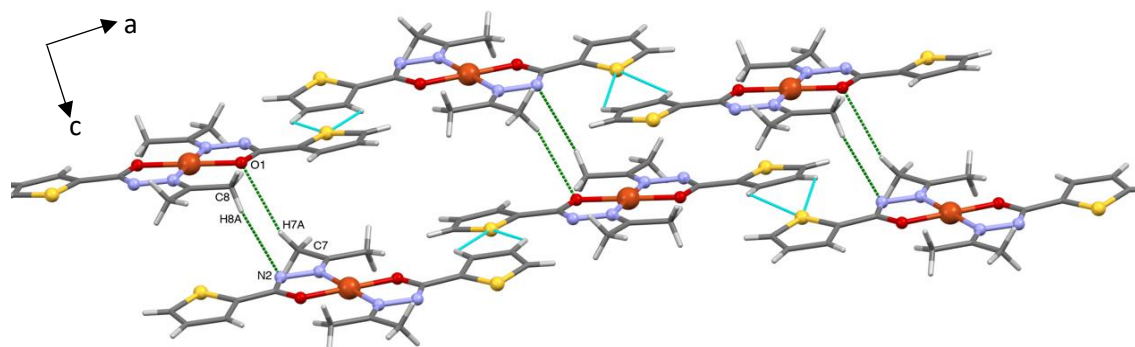


Figure 5.B : Réseau tridimensionnel formé par des liaisons hydrogène C-H...O et C-H...N présentes dans Le complexe 1.

Tableau 5. Les liaisons hydrogène dans le composé 1

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$C7-H7A\cdots O1^{ii}$	0.96	2.973	3.812 (6)	156
$C8-H8A\cdots N2$	0.96	2.898	3.829 (5)	129
$C8-H8C\cdots O1$	0.96	2.100	2.981 (5)	152
$C4-H4\cdots S1$	0.93	3.074	3.632 (5)	120

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

2. Liaison hydrogène dans la structure du composé 2 :

Du point de vue supramoléculaire, le complexe **2** se déploie sous forme de chaînes, parallèlement à l'axe c . La jonction des molécules est assurée par une double interaction, de type $C-H\cdots O$ et $N-H\cdots Cl$, de part et d'autre ; la première interaction est entre le carbone $C7$ du groupement méthyle avec l'oxygène $O1$ du carbonyle *via* l'hydrogène $H7A$ et la deuxième interaction est formée entre l'azote $N2$ de l'imine et le chlore terminal $Cl2$ de la molécule adjacente *via* l'hydrogène $H2$. (figure 6)

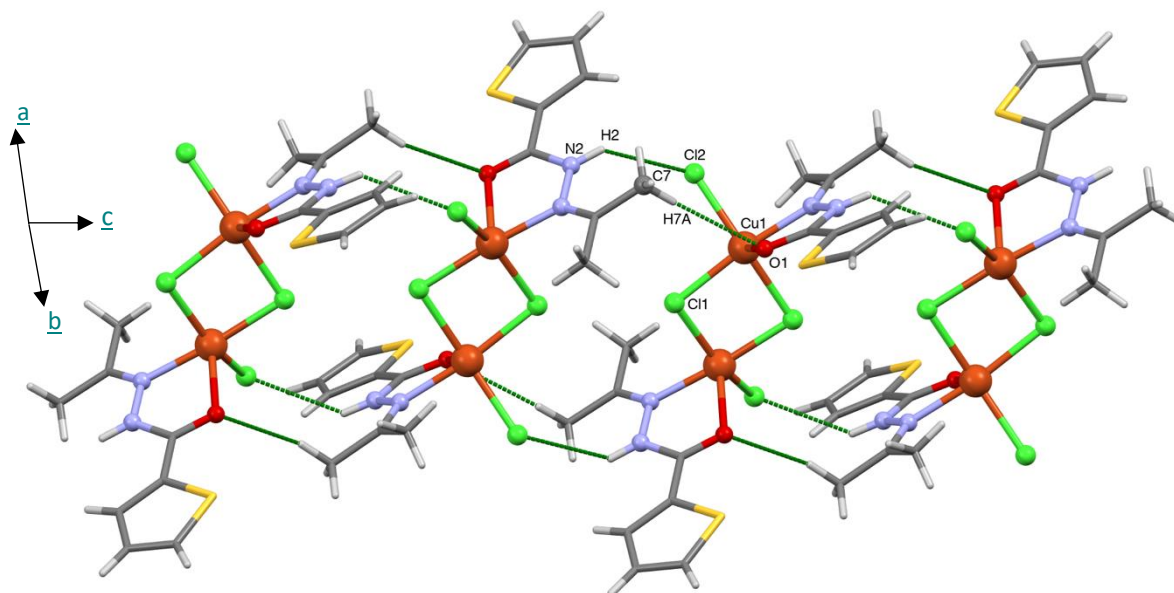


Figure 6 : Représentation des chaînes de molécules du complexe 2.

Les chaînes sont interconnectées par des liaisons hydrogène intermoléculaires faibles de type $C-H\cdots Cl$. Ces interactions sont assurées par les deux atomes de carbone $C5$ et $C3$ de

l'hétérocycle du ligand avec l'atome de chlore Cl1 pontant d'une molécule adjacente et le chlore Cl2 terminal d'une deuxième molécule *via* les atomes d'hydrogène H5 et H3 respectivement (figure 7). L'ensemble des liaisons hydrogène présentes dans cette structure est résumé dans le tableau 6.

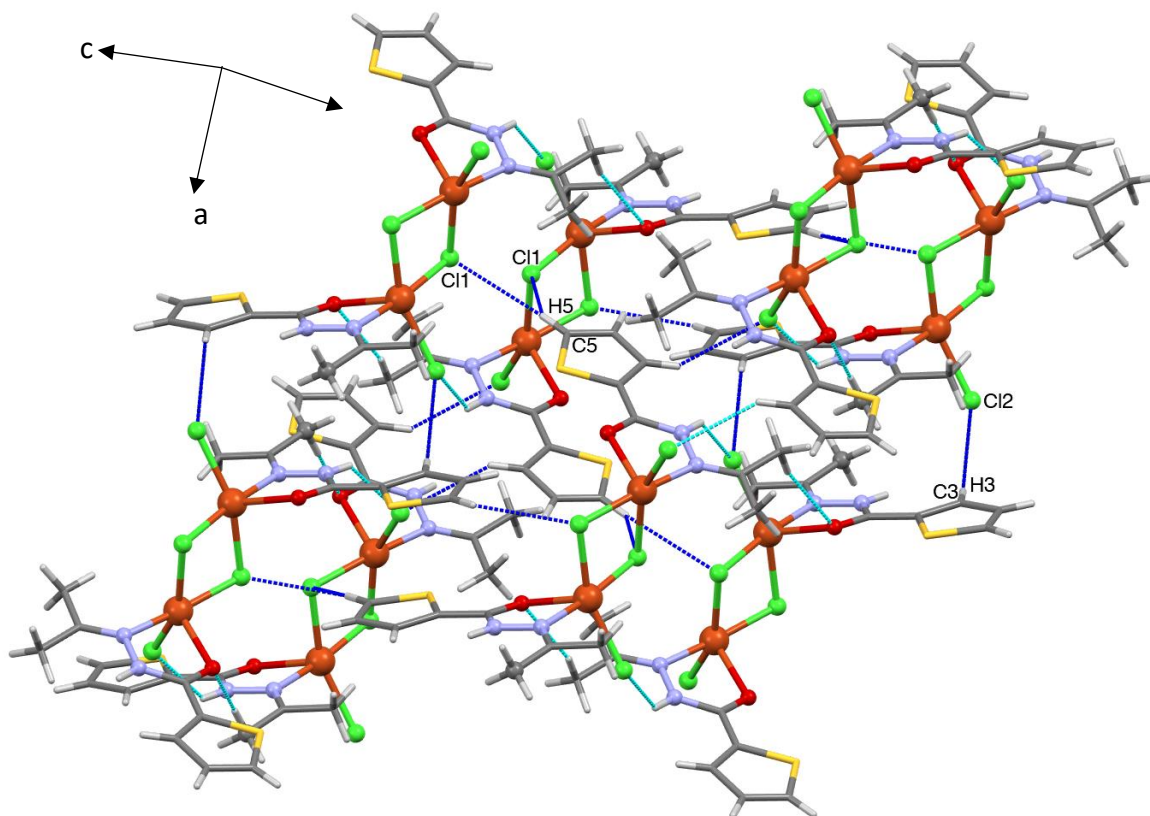


Figure 7 : Représentation du réseau tridimensionnel du complexe 2.

Tableau 6. Les liaisons hydrogène dans le composé 2

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N2—H2...Cl2 ⁱⁱ	0.86	2.704	3.3502 (18)	133
C7—H7C...O1	0.96	2.659	2.797 (3)	101
C5—H5...Cl1	0.93	3.011	3.703(3)	132
C3—H3...Cl2	0.93	2.908	3.670(2)	140

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

E. Description structurale du complexe 3 :

Le complexe **3** cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. L'unité asymétrique cristallise sous la forme d'un monomère, par l'effet du centre d'inversion, on obtient un dimère de formule : $[\text{Cu}_2(\mu\text{-acide 2-thiophèncarboxylique})_4(2\text{-thiophenecarboxylate de méthyl})]$ (**figure 8**).

La coordinance de chaque ion de cuivre est de Cinq, entouré par cinq atomes d'oxygène provenant d'une part de quatre molécules de l'acide 2-thiophèncarboxylique et d'autre part du 2-thiophenecarboxylate de méthyl. La géométrie autour de chaque ion cuivrique est pyramidale à base carrée presque parfaite avec un indice de trigonalité quasi nul $\tau = 0.002$. Les deux ions cuivre sont interconnectés par quatre ponts carboxylato de l'acide 2-thiophène-carboxylique (**figure 8**).

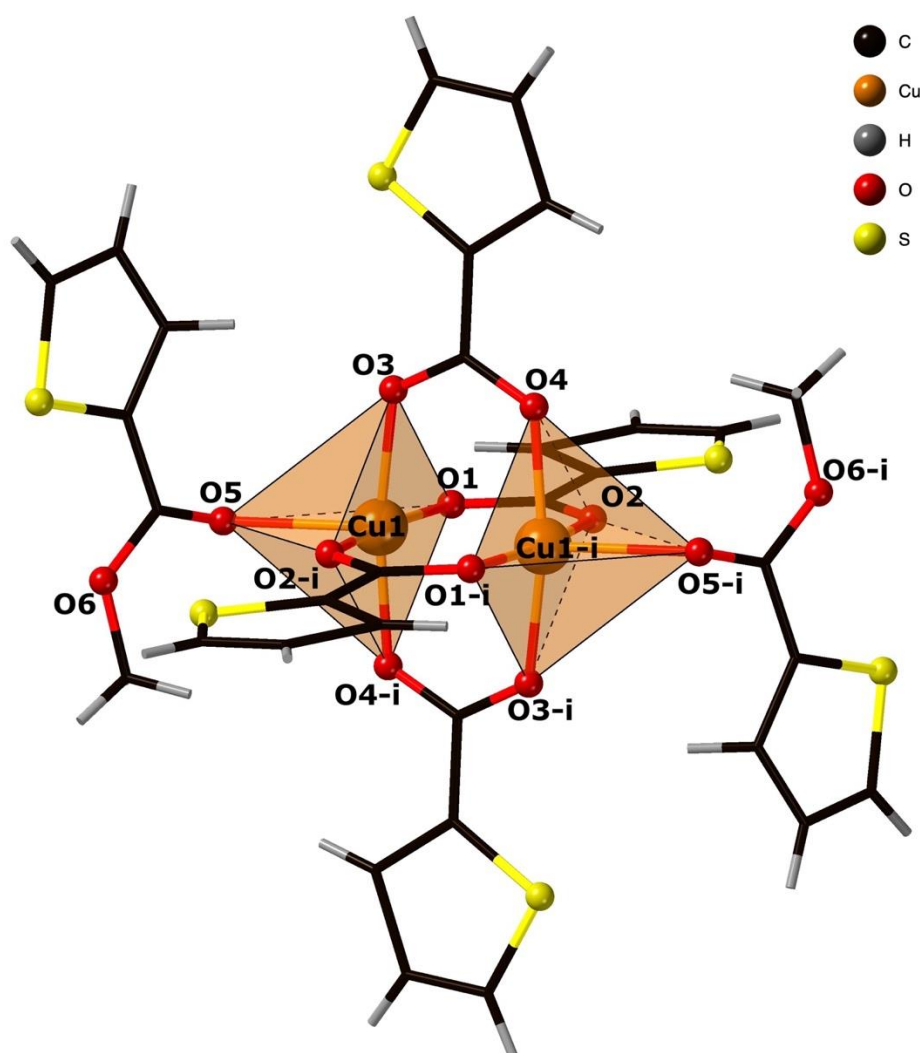


Figure 8 : Représentation de la structure du complexe 3.

Le ligand dans cette structure a subi une réaction d'hydrolyse formant ainsi l'acide 2-thiophène-carboxylique. La présence du méthanol dans le milieu réactionnel, a conduit à l'estérification de quelques molécules de l'acide formé en 2-thiophenecarboxylate de méthyl selon les réactions présentées dans les schémas 1 et 2 :

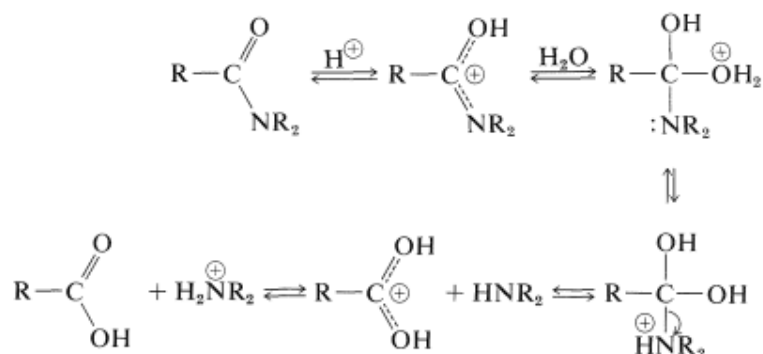


Schéma 1 : Formation de l'acide 2-thiophène-carboxylique.

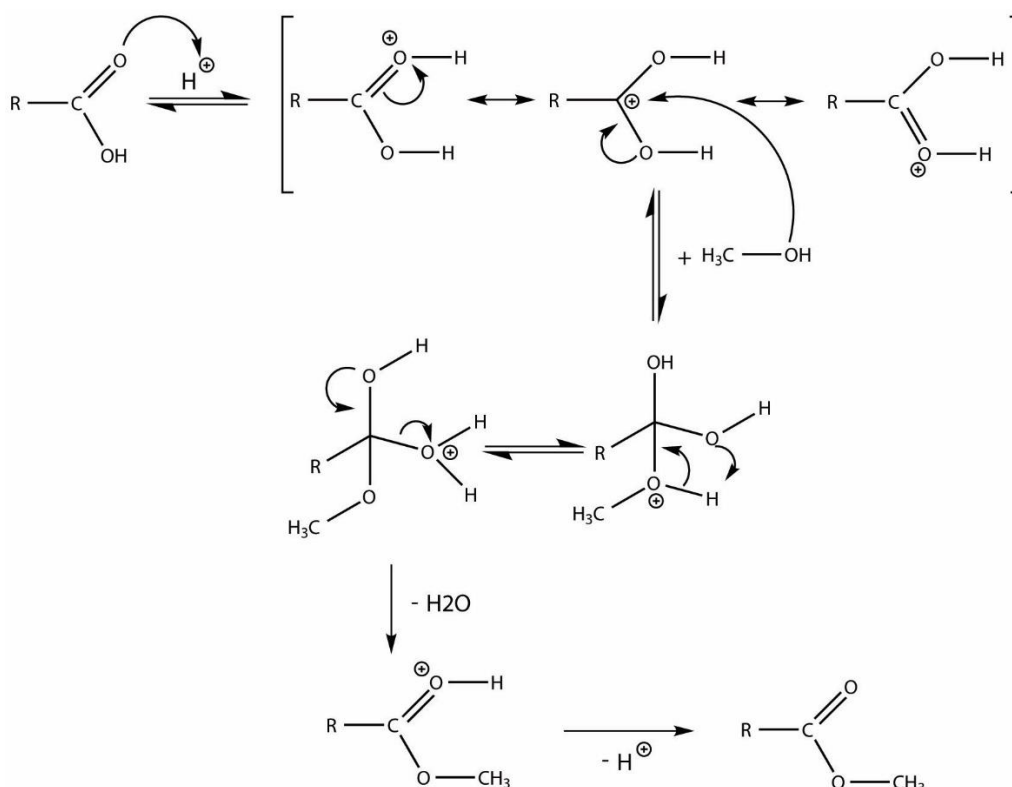


Schéma 2 : Formation du 2-thiophenecarboxylate de méthyl.

Les deux ligands formés adoptent des modes de coordinations différents : les quatre molécules de l'acide 2-thiophène-carboxylique assurent la connexion entre les deux ions métalliques avec un mode de coordination pontant, la distance directe entre les deux centres

métalliques est de 2.5928 (11)Å ; Les deux molécules de 2-thiophene-carboxylate de méthyl adoptent un mode de coordination terminal pour chaque métal.

Une sélection des distances et angles de la structure du composé **3** est reportée dans le **tableau 7**.

Tableau 7. Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le complexe **3**

Atomes	Distances	Atomes	Angles
Cu1—O1	1.953 (3)	O1—Cu1—O3	89.13 (12)
Cu1—O3	1.961 (3)	O1—Cu1—O5	104.47 (12)
Cu1—O5	2.248 (3)	O1—Cu1—O2 ⁱ	169.75 (12)
Cu1—O2 ⁱ	1.953 (3)	O1—Cu1—O4 ⁱ	89.29 (12)
Cu1—O4 ⁱ	1.957 (3)	O3—Cu1—O5	97.12 (11)
S1—C14	1.711 (5)	O2 ⁱ —Cu1—O3	90.67 (12)
S1—C17	1.678 (7)	O3—Cu1—O4 ⁱ	169.98 (12)
S1A—C8	1.696 (5)	O2 ⁱ —Cu1—O5	85.73 (12)
S1A—C11	1.652 (6)	O4 ⁱ —Cu1—O5	92.86 (11)
S1B—C10	1.519 (7)	O2 ⁱ —Cu1—O4 ⁱ	89.13 (12)
S1B—C8	1.512 (6)	C14—S1—C17	91.8 (3)
S2A—C5	1.649 (6)	C8—S1A—C11	93.0 (3)
S2A—C2	1.707 (5)	C8—S1B—C10	100.8 (4)
S2B—C2	1.620 (6)	C2—S2A—C5	90.5 (3)
S2B—C4	1.579 (6)	C2—S2B—C4	93.7 (3)
O1—C1	1.269 (5)	Cu1—O1—C1	118.1 (3)
O2—C1	1.259 (5)	Cu1 ⁱ —O2—C1	126.6 (3)
O3—C7	1.260 (6)	Cu1—O3—C7	122.7 (3)
O4—C7	1.272 (6)	Cu1 ⁱ —O4—C7	121.3 (3)
O5—C13	1.215 (6)	Cu1—O5—C13	122.8 (3)
O6—C13	1.326 (6)	C13—O6—C18	116.9 (4)
O6—C18	1.443 (8)	O1—C1—O2	125.3 (4)

F. Liaison hydrogène dans la structure du composé **3** :

Des liaisons intramoléculaires de type C-H...O sont observées dans l'unité asymétrique du complexe. Une interaction à trois centres est observée entre le carbone C16 du groupement méthyle de l'ester avec les deux oxygène O4 et O2 de deux autres ligands acides via l'hydrogène H16B. (**figure 9**).

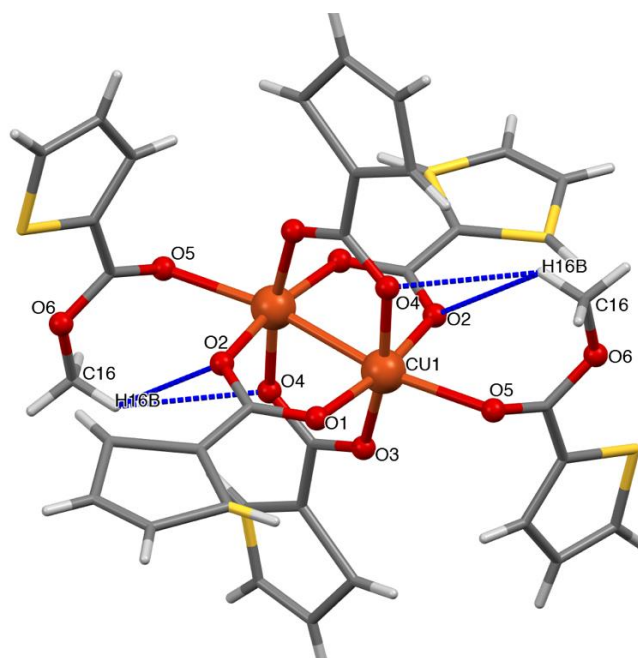


Figure 9 : Représentation du complexe 3 avec les liaisons intramoléculeaires C-H...O

Du point de vu supramoléculaire, des liaisons hydrogène intermoléculeaires du type C-H...O assurent la connexion entre les molécules formant des chaines le long de l'axe a. ces interactions sont observées entre l'hydrogène H16C porté par le carbone C16 du groupement méthyle de l'ester avec les deux oxygène O4 de l'acide et O5 de l'ester de la molécule adjacente. (figure 10).

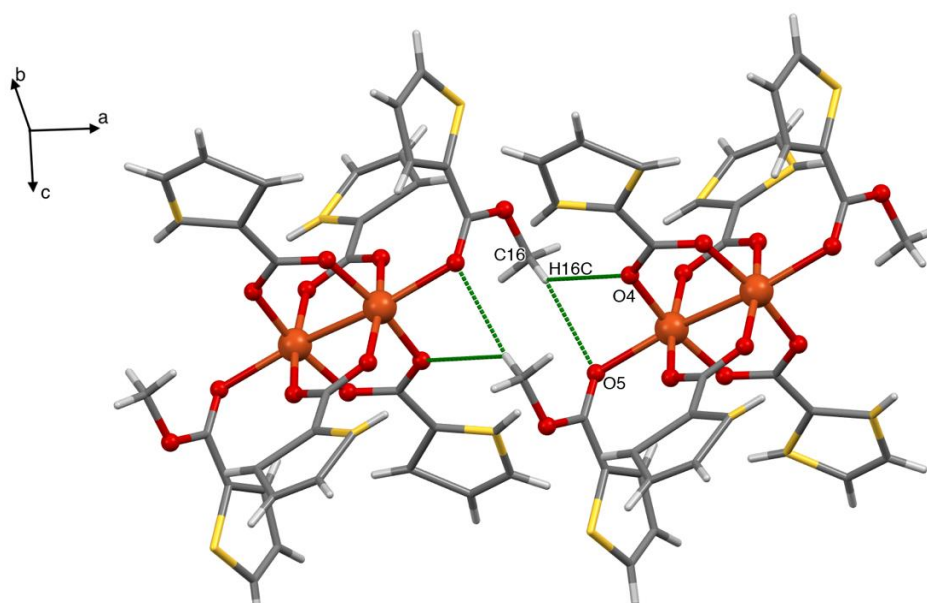


Figure 10 : Réseau unidimensionnel formé par des interactions C-H...O présentes dans Le complexe 3.

L'interaction entre le carbone C10 de l'hétérocycle et l'oxygène O1 assure la connexion entre les chaînes formant un réseau tridimensionnel de cette structure. (Figure 11).

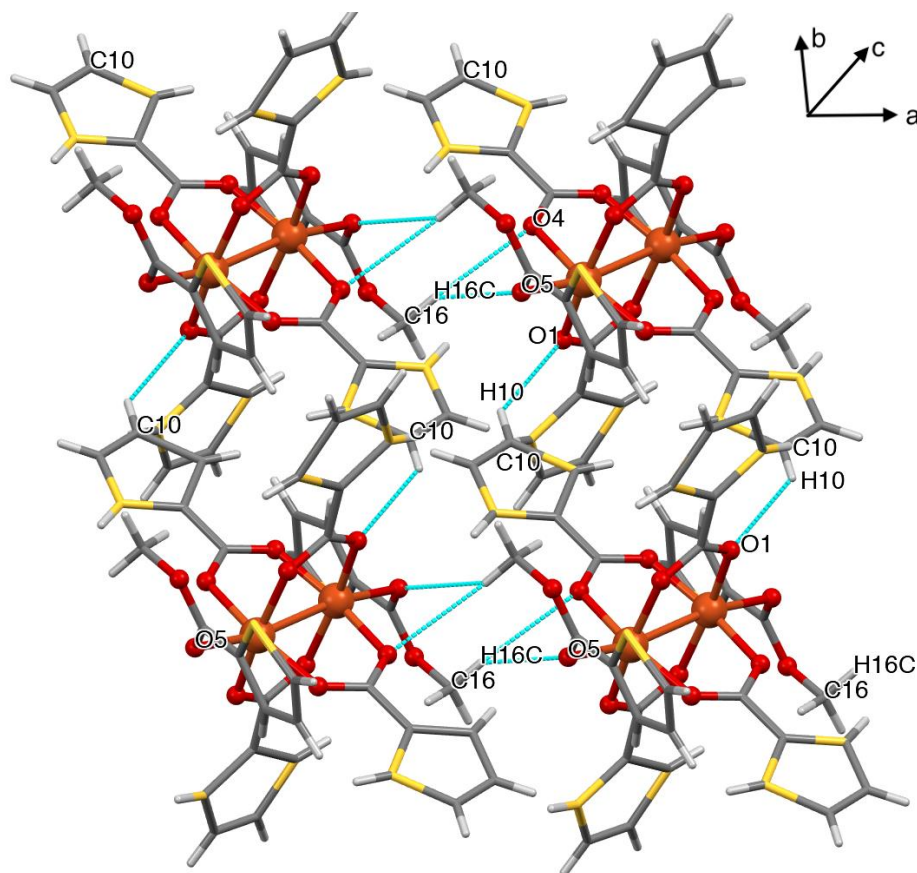


Figure 11 : Représentation du réseau tridimensionnel de la structure du complexe **3**.

L'ensemble des liaisons hydrogène présentes dans cette structure est résumé dans le tableau 8 :

Tableau 8. Les liaisons hydrogène dans le composé **3**

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C16—H16B...O2	0.96	3.014	3.640 (3)	124
C16—H16B...O4	0.96	2.901	3.656 (4)	136
C16—H16C...O4	0.96	2.981	3.781 (4)	142
C16—H16C...O5i	0.96	2.637	3.451 (4)	143
C10—H10...O1ii	0.93	2.641	3.351 (4)	134

Code de symétrie : (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $-1+x, y, z$

IV. Propriétés magnétiques des composés 2 et 3 :

Les mesures magnétiques des composés **2** et **3** (représentée sur les figures 12 et 13) ont été effectuées sur des échantillons en poudre polycristallines orientées aléatoirement, sous un champ magnétique statique $H=1000$ Oe et dans un intervalle de température compris entre 1,8 et 300 K.

Pour le composé **2**, la valeur du produit χT à température ambiante est de $0,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ est en parfait accord avec la valeur attendue pour deux ions cuivre (II) non couplés ($S = 1/2$, $g = 2,1$). Lors du refroidissement, une baisse du produit χT a pu être observée, ce qui suggère que les interactions dominantes entre les porteurs de spin sont de nature antiferromagnétique et atteint la valeur de $0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $T=1,8$ K.

Les données magnétiques expérimentales ont été ajustées en utilisant le logiciel PHI ^[49] avec une équation dérivée de l'expression de Bleaney–Bower prévue pour deux ions Cu (II) en interaction avec des spins ($S = 1/2$) dérivé de l'Hamiltonien $\mathbf{H} = -2\mathbf{J}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ^[50,51] et incluant le terme z_J qui représente l'interaction intermoléculaire (inter dimères). Les meilleurs paramètres d'ajustement ont été trouvés pour $J = -2,99 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,106 \pm 0,002$, $z_J = -0,94 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$.

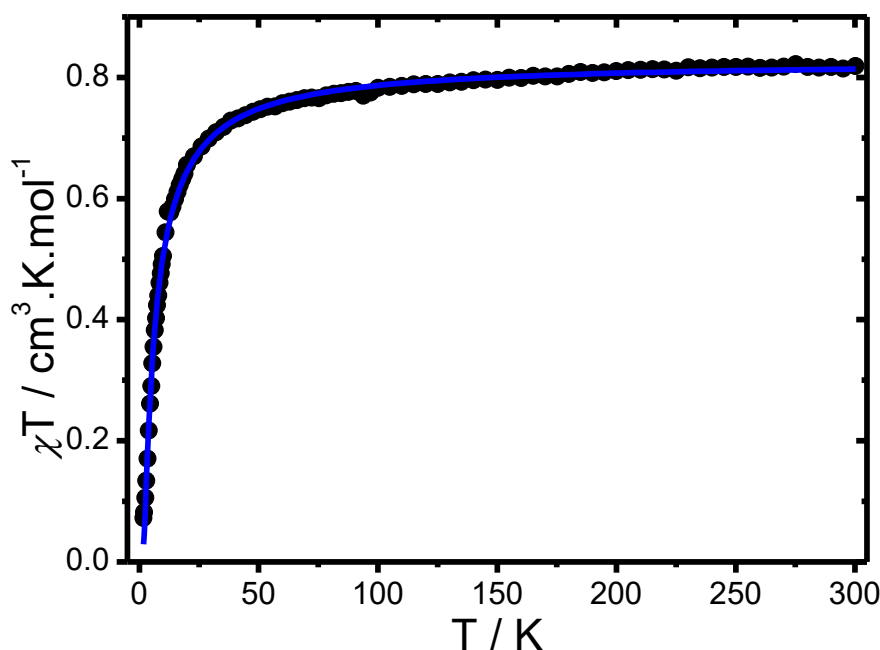


Figure 12. Le produit χT sous un champ magnétique de 1000 Oe pour le composé **2**. La ligne continue bleue correspond au fit des données.

Les corrélations magnéto-structurales dans les complexes dinucléaire de cuivre (II) ont été largement étudiées afin d'expliquer et de prédire les propriétés magnétiques dans ces composés. [52,53,54-57] Il a été démontré que l'interaction d'échange est conditionnée par plusieurs paramètres structuraux tels que la nature des ponts (X), les distances Cu – Cu', les angles de pontage Cu – X – Cu' (α) ainsi que les géométries de coordination autour des ions cuivre, et les constantes de couplage rapportées varient de -132 à 45,1 cm⁻¹. [58]

En général, le couplage magnétique entre les deux ions cuivre penta-coordinés à travers des ponts chloro devrait être plus faible que celles observés dans des systèmes analogues avec des ligands oxo ou hydroxo. Cela pourrait être attribué aux distances Cu – Cl qui sont plus grandes, ce qui réduit l'efficacité du couplage. [47,59,60]

Pour les complexes de Cu (II) doublement pontés par des ligands chloro, certains travaux ont mis en relation le couplage d'échange avec l'angle de pontage (Cu – Cl – Cu) (φ) et la distance Cu – Cl (R) exprimée notamment par le rapport φ / R . [60-63] De la même manière que pour les systèmes oxo ou hydroxo, un basculement dans le signe des interactions magnétiques a pu être observé en fonction de l'angle de pontage. Dans notre cas, la constante de couplage antiferromagnétique est relativement petite d'environ -3 cm⁻¹ avec un angle de pontage de 93,39° qui est proche de ce seuil.

D'autres travaux rapportent que le signe et l'amplitude de la constante de couplage J sont également liés à la géométrie autour des centres paramagnétiques. De plus, dans les complexes dinucléaires penta-coordinés du type Cu-(μ -Cl)₂-Cu, la distorsion de la géométrie de coordination constitue également un facteur important qui peut affecter le couplage magnétique. [64,65,66,67]

Pour le composé **3**, la valeur du χT à température ambiante est d'environ 1,15 cm³ mol⁻¹ K, cette valeur est supérieure à celle attendue pour deux ions de cuivre (II) isolés avec S = 1/2 et g = 2,00) qui est autour de 0,75 cm³ mol⁻¹ K, cette hausse de valeur est probablement due à une impureté présente dans notre échantillon mesuré. Lors du refroidissement, la valeur χT reste presque constante jusqu'à T=50 K, mais en baissant encore la température, le produit χT décroît pour atteindre la valeur de 0,15 cm³ mol⁻¹ K à T=1,8 K (**Figure 9**), ce qui suggère que les interactions dominantes entre les porteurs de spin sont de nature antiferromagnétique.

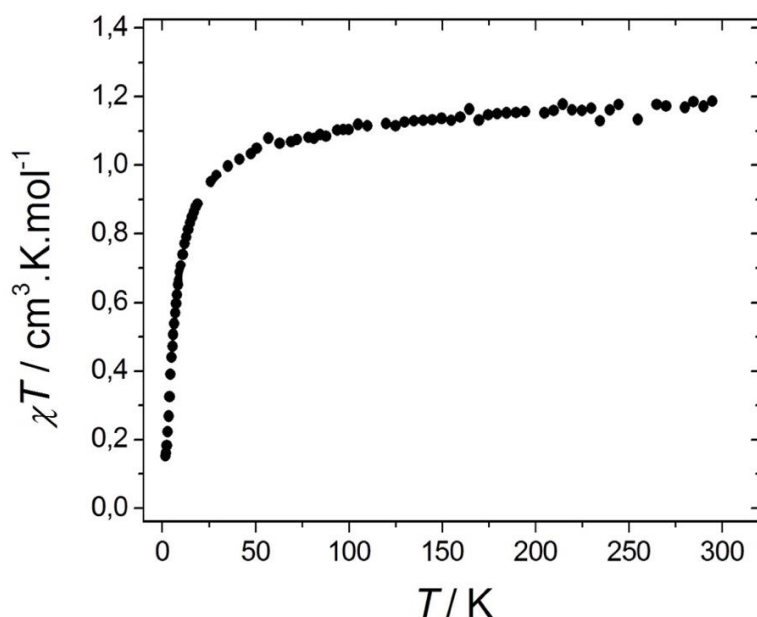


Figure 13. Le produit χT sous un champ magnétique de 1000 Oe pour le composé **3**.

V. Propriétés biologiques des composés **1** et **2** :

A. Matériel et méthodes

1. Activités antioxydantes et neuro-protectrices in vitro

Le pouvoir antioxydant des complexes **1** et **2** a été étudié par deux méthodes in vitro distinctes et le pouvoir neuroprotecteur a été étudié en procédant avec le test anti Alzheimer in vitro (activité anti-acétylcholinestérase (AChE). Les résultats ont été comparés à ceux des standards, notamment : l'hydroxyanisole butylé (BHA) ; Butylated Hydroxyl Toluene (BHT) (pour le dosage des antioxydants) et Galantamine (pour le dosage des tests anti-alzheimer).

Nous avons utilisé le lecteur de plaques multimodes EnSpire PerkinElmer pour mesurer l'absorbance. Les procédures ont été effectuées sur une microplaque à 96 puits. Les produits chimiques comprennent: le méthanol CH_3OH et l'éthanol absolu $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ont été achetés chez EMSURE, l'ABTS 2,2'-Azino-bis (acide 3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) diammonium, la néocupronine, le DTNB (6,6'-dinitro-3), Acide 3'-dithiodibenzoïque), Acétylcholinestérase provenant d'*Electrophorus electricus* (anguille électrique) AChE 500 unités, Hydroxytoluène butylé $\geq 99\%$, FCC, FG $(\text{CH}_3)_3\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, Hydroxyanisole butyle $\geq 98,5\%$ $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ OH, Phosphate de sodium monobasique et NaH_2PO_4 Phosphate de sodium dibasique Na_2HPO_4 ont tous été achetés auprès de Sigma-Aldrich, Persulfate de

Potassium $K_2S_2O_8$ auprès de Fluka, Acide chlorhydrique de Cupral, Hydrobromure de Galantamine de chez USP.

2. Activités antioxydantes

a) Test de balayage du radical ABTS ($ABTS^{\bullet+}$)

Le dosage a été effectué selon la méthode de Re et al [68] avec de légères modifications. Ça consiste à ajouter 160 μ L de solution $ABTS^{\bullet+}$ (7 mM d'ABTS dissoute dans de l'eau et 2,45 mM de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$, conservés à l'obscurité et à température ambiante pendant 16 heures. Par dilution, l'absorbance de la solution a été ajustée à $0,700 \pm 0,020$ à 734 nm) à 40 μ L de solution d'échantillon à différentes concentrations dans le méthanol, puis incubé pendant 10 min dans une chambre noire, l'absorbance du mélange a été mesurée à 734 nm. Le potentiel de balayage de $ABTS^{\bullet+}$ a été évalué en calculant le pourcentage d'inhibition (I%), selon la formule suivante : $I\% = [(A_b - A_s) \div A_b] \times 100$

A_b : Absorbance du blanc (méthanol au lieu de l'échantillon).

A_s : Absorbance de l'échantillon.

La concentration de l'échantillon (μ M) inhibant 50% de l' $ABTS^{\bullet+}$ (IC50) a été estimée à partir de la courbe de l' $ABTS^{\bullet+}$ I% corrélée aux concentrations de l'échantillon.

b) Capacité antioxydante par réduction des ions cuivriques (CUPRAC)

La capacité de réduction des ions Cu^{2+} a été évaluée selon la méthode décrite précédemment avec de légères modifications. [69] nous avons ajouté une solution de 40 μ L d'échantillon à différentes concentrations a 50 μ L de $CuCl_2$ (10 mM), 50 μ L de néocuproïne dans l'éthanol (7,5 mM) et 60 μ L et au tampon NH_4AC (1 M, pH 7,0). Le mélange a ensuite été laissé 60 min avant de lire l'absorbance à 450 nm. La concentration (μ M) donnant une absorbance de 0,5 ($A_{0,5}$) a été déterminée à partir des courbes d'absorbance.

c) Activité anti-acétylcholinestérase

L'activité anti-AChE est la méthode qui a été utilisée pour estimer l'effet anti-Alzheimer in vitro. La procédure a été suivie en suivant ces étapes avec moins de modifications par rapport à la méthode précédente [70] : plusieurs concentrations de solutions de produit de 10 μ L ont été ajoutées à 150 μ L du tampon phosphate de sodium (100 mM, pH 8,0), puis 20 μ L de solution d'AChE ($5,32 \times 10^{-3}$ U) ont été mélangés et incubés pendant 15 min à 25 ° C, après nous avons ajouté 10 μ L de DTNB 0,5 mM. La réaction a ensuite été initiée par addition de 10 μ L d'iodure d'acétylthiocholine (0,71 mM). La formation de l'anion jaune 5-thio-2-nitrobenzoate résultant de la réaction a été contrôlée par spectrophotométrie à 412 nm. Le

pourcentage d'inhibition de l'AChE a été calculé en utilisant cette équation : $I\% = \frac{E-S}{E} \times 100$, où E est l'activité de l'enzyme sans échantillon à tester et S est l'activité de l'enzyme avec l'échantillon à tester. Les valeurs de CI50 (μM) ont été déterminées des courbes du pourcentage d'inhibition en fonction de concentrations de la solution d'extrait.

B. Interprétation et discussion :

1. Activités antioxydantes

Les deux complexes **1** et **2** ont démontré un effet antioxydant modéré; ou le composé **1** s'est avéré plus efficace que le composé **2**, que ce soit pour l'inhibition de l'ABTS radicalaire ou la réduction du cuivre (II) -neocuproïne [Cu (II) -Nc] formé lors de la réaction du CUPRAC. Le tableau 9 montre que le composé **1** présente des valeurs de IC50 et A0.5 inférieures à celles présentées par le composé **2**, mais ces valeurs sont supérieures des composés de référence (BHA et BHT) ; ce qui indique une activité antioxydante modérée pour les deux composés. Le complexe **1** donne des réactions positives avec des quantités mineures comparées au complexe **2**. Les résultats des analyses ABTS et CUPRIC sont représentés dans les tableaux 9-A et 9-B respectivement,

Tableau 9. Activités Antioxydantes des composés **1** et **2**

A. Le potentiel de balayage de ABTS \cdot^+ de **1** et **2**

Le pourcentage d'inhibition %				
Produits	1	2	BHA ^b	BHT ^b
IC 50 μM	73.57 \pm 2.52	109.73 \pm 2.41	20.02 \pm 0.77	6.79 \pm 1.0

B. Capacité antioxydante réduisant les ions cuivriques (CUPRAC) pour **1** et **2**

Absorbances du CUPRAC				
Produits	1	2	BHA ^b	BHT ^b
A 0.5 μM	254.44 \pm 1.73	256.24 \pm 0.93	16.82 \pm 2.34	7.67 \pm 1.37

2. Activité antiacétylcholinestérase:

Les deux complexes **1** et **2** ont montrés une forte inhibition de l'AChE conférés par des valeurs de IC50, qui sont aussi faibles que la quantité de galantamine suffisante pour empêcher 50% de l'enzyme AChE dans la réaction. Une attention méticuleuse a été portée sur le résultat du composé **2** car il était plus efficace que le composé de référence Galentamine (IC50 du complexe **2** : 10.23 \pm 0.37 < IC50 de Galantamine: 11.33 \pm 1.01 (tableau 10). En outre,

le potentiel neuroprotecteur in vitro du complexe **2** était supérieur à celui du complexe **1** (IC50 du composé **2**: $10,23 \pm 0,37 < IC50$ du composé **1**: $22,46 \pm 0,37$ (tableau 10)).

Tableau 10 : Activité Anti-acétylcholinestérase des composés **1** et **2**

Acetylcholinesterase inhibitory activity			
Produits	1	2	Galantamine ^b
IC 50 μ M	22.46 \pm 0.37	10.23 \pm 0.37	11.33 \pm 1.01

La différence du potentiel d'inhibition des deux complexes est liée à la différence des structures moléculaires de nos produits, le complexe **2** contient deux atomes de cuivre contrairement au complexe **1** qui contient un seul atome, ainsi que l'environnement chloré autour de l'atome de cuivre dans le complexe **2**.

Des recherches alternatives affirment que le dépistage des métaux lourds montre que le chrome, le cuivre et le mercure inhibent fortement l'AChE de *P. javanicus* à moins de 50%, tandis que plusieurs combinaisons d'ions métalliques présentent des effets inhibiteurs synergiques sur l'enzyme supérieurs à exposition unique, en particulier pour le chrome, le cuivre et le mercure. [71]

D'autre part, nous supposons que la présence de l'atome de soufre dans nos deux composés a non seulement une activité antioxydante, mais elle devrait également avoir un effet considérable sur l'inhibition de l'AChE, en tenant compte du fait que l'attraction dominante de l'atome de soufre au site anionique du cholinestérase en tant que facteur majeur de l'inhibition du cholinestérase par les thioéthers carbamates. [72]

VI. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons montré la contribution des bases de Schiff à la conception et au développement de nouveaux complexes présentant des propriétés magnétiques et biologiques potentielles. Trois nouveaux complexes de Cu (II) avec des ligands, dérivés de l'hydrazide acide 2-thiophène carboxylique (TCH), ont été synthétisés et structurellement caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie IR

Les deux premiers complexes sont obtenus avec la base de Schiff bidentate : N'-(propan-2-ylidène) thiophène-2-carbohydrazide (HL). Selon le sel de cuivre utilisé dans la synthèse, acétate ou chlorure de cuivre nous avons obtenu, dans le premier cas, un monomère de formule $[Cu(L)_2]$ et dans le deuxième cas, un dimère de formule $[Cu_2(\mu-Cl)_2(HL)_2Cl_2]$.

Cependant, l'utilisation du nitrate de cuivre a conduit à un dimère de cuivre de formule $[Cu_2(\mu_2\text{-acide thiophène carboxylique})_4(2\text{-thiophène carboxylique acide méthyl ester})]$, à base de ligands mixtes thiophène carboxylique acide et 2-thiophène carboxylate de méthyl obtenus à partir de l'hydrazide de départ.

Les trois complexes **1**, **2** et **3** cristallisent dans les groupes d'espace respectifs P21/n et C2/c du système monoclinique et P-1 du système triclinique.

- Dans la première structure l'ion métallique est tétracoordiné avec une géométrie plan carré alors que pour le deuxième et troisième composé chaque ion de cuivre adopte une coordination de cinq avec une géométrie pyramidale à base carrée très déformée dans le cas du composé **2** et presque parfaite dans le composé **3**.
- Les mesures magnétiques pour les composés **2** et **3** où les ions Cu (II) sont pontés par di- μ -chloro (**2**) et des ponts carboxylato (**3**), indiquent un couplage intra dimère de nature antiferromagnétique.
- Les deux premiers complexes à base de Schiff (**1** et **2**) ont fait l'objet d'une étude de leurs propriétés biologiques antioxydantes et anti-alzheimer. La présence de -NH et de soufre dans la structure du ligand, fait que ces composés ont un effet notable sur l'inhibition des ABTS de radicaux libres ou réduction du cuivre (II) -neocuproïne $[Cu(II) -Nc]$ CUPRAC, et le composé **1** était plus actif que le **2** pour les deux méthodes. Cependant, pour l'inhibition AChE, le composé **2** avec deux ions Cu (II) pontés par di- μ -chloro était plus efficace que la galentamine (le médicament de référence).

Cette découverte phénoménale nécessite des études supplémentaires concernant l'évaluation *in vivo*, afin de renforcer les résultats actuels et inscrire ce produit au groupe des standards anti-alzheimer les plus puissants.

VII. Références :

- [1] N. Bhavé, P. Bahad, P. Sonparote, A. Aswar, *Journal of the Indian Chemical Society*, 79 (2002) 342-344.
- [2] P. Souza, J.A. Garcia-Vázquez, J.R. Masaguer, *Transition Metal Chemistry*, 10 (1985) 410-412.
- [3] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, M. Siczek, S. Demeshko, B. Soltani, T. Lis, *Inorganic Chemistry Communications*, 62 (2015) 60-63.
- [4] D. Laziz, C. Beghidja, N. Baali, B. Zouchoune, A. Beghidja, *Inorganica Chimica Acta*, 497 (2019) 119085.
- [5] H. Wang, H. Yuan, S. Li, Z. Li, M. Jiang, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 26 (2016) 809-813.
- [6] E. Yousif, A. Majeed, K. Al-Sammarrae, N. Salih, J. Salimon, B. Abdullah, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) S1639-S1644.
- [7] Andrew F. Kolodziej *Progress in Inorganic Chemistry* 41(1994), 493-597.
- [8] N. Zhang, Y.-h. Fan, Z. Zhang, J. Zuo, P.-f. Zhang, Q. Wang, S.-b. Liu, C.-f. Bi, *Inorganic Chemistry Communications*, 22 (2012) 68-72.
- [9] G.-L. Li, W.-Q. Cheng, L.-F. Zhang, Z.-H. Ni, M.-M. Yu, H.-Z. Kou, *Transition Metal Chemistry*, 37 (2012) 469-474.
- [10] W.-Y. Huang, Z.-L. Chen, K. Wang, X. Zhou, F.-P. Liang, *Transition Metal Chemistry*, 37 (2012) 291-296.
- [11] K.C. Gupta, A.K. Sutar, *Coordination Chemistry Reviews*, 252 (2008) 1420-1450.
- [12] Y. Huang, T. Liu, J. Lin, J. Lü, Z. Lin, R. Cao, *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 2191-2198.
- [13] S. Bhunia, S. Koner, *Polyhedron*, 30 (2011) 1857-1864.
- [14] O. Pouralimardan, A.-C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 1599-1608.
- [15] R. Manikandan, P. Viswanathamurthi, M. Muthukumar, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83 (2011) 297-303.
- [16] M. Ibrahim, A. Khan, M. Ikram, S. Rehman, M. Shah, H.A. Un Nabi, A. Ahuchaogu, *AJOCS*, 2 (2017) 1-12.
- [17] M. Kumar, T. Padmini, K. Ponnuvel, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (2017) S322-S328.
- [18] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1987) S1-S19.
- [19] K.-K. Bedia, O. Elçin, U. Seda, K. Fatma, S. Nathaly, R. Sevim, A. Dimoglo, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41 (2006) 1253-1261.
- [20] H. Yin, S. Chen, L. Li, D. Wang, *Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 2215-2223.
- [21] Y. Sikdar, R. Modak, D. Bose, S. Banerjee, D. Bieńko, W. Zierkiewicz, A. Bieńko, K. Das Saha, S. Goswami, *Dalton Transactions*, 44 (2015) 8876-8888.
- [22] J.A. Carrabine, M. Sundaralingam, *Journal of the American Chemical Society*, 92 (1970) 369-371.
- [23] R.F. Drake, V.H. Crawford, N.W. Laney, W.E. Hatfield, *Inorganic Chemistry*, 13 (1974) 1246-1249.
- [24] S. Ouilia, C. Beghidja, A. Beghidja, L. Belkhiri, P. Rabu, *Inorganica Chimica Acta*, 476 (2018) 54-60.
- [25] A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Inorganic Chemistry*, 41 (2002) 3769-3778.
- [26] Y.-M. Lee, H.-W. Lee, Y.-I. Kim, *Polyhedron*, 24 (2005) 377-382.
- [27] W.A. Alves, R.H.d.A. Santos, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, A.C. Borin, A.M.D.C. Ferreira, *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004) 2269-2278.

- [28] M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, A.E. Martell, J. Reibenspies, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 2328-2334.
- [29] V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorganic Chemistry*, 15 (1976) 2107-2110.
- [30] S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer, *Dalton Transactions*, (2004) 3782-3787.
- [31] E. Gungor, H. Kara, *Inorganica Chimica Acta*, 384 (2012) 137-142.
- [32] M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, *Polyhedron*, 19 (2000) 2483-2491.
- [33] A. Sasmal, S. Shit, C. Rizzoli, H. Wang, C. Desplanches, S. Mitra, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 10148-10157.
- [34] K. Skorda, T.C. Stamatatos, A.P. Vafiadis, A.T. Lithoxidou, A. Terzis, S.P. Perlepes, J. Mrozinski, C.P. Raptopoulou, J.C. Plakatouras, E.G. Bakalbassis, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (2005) 565-582.
- [35] B. Murphy, B. Hathaway, *Coordination Chemistry Reviews*, 243 (2003) 237-262.
- [36] Peter Segl'a, Vladimír Kuchtanin, Miroslav Tatarko, Jozef Švorec, *Chemical Papers* 72 (2018) 863-876
- [37] Asma Lehleh, Adel Beghidja, Chahrazed Beghidja, Richard Welter b, Mohamedally Kurmoo, C. R. Chimie, (2015) 3991
- [38] (a) Srogl, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11260. (b) Savarin L. S. *Org. Lett.*, 3 (2001) 91. (c) Savarin, *Org. Lett.* 3 (2001) 2149. (d) Srogl, *Org. Lett.*, 4 (2002) 979. (e) Kusturinet, W. L. *Org. Lett.* 4 (2002) 983. (f) Liebeskind *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 115. (g) Kusturin, *Org. Lett.* 5 (2003) 4349. (h) *Lory Chemtracts*, 18 (2005) 569.
- [39] (a) Alphonse *Org. Lett.* 5 (2003) 803. (b) Alphonse *Synlett*, 3 (2002) 447. (c) Lengar, *Org. Lett.* 6 (2004) 771. (d) Oumouch *Synthesis* (2005) 25. (e) Morita *Org. Lett.* 8 (2006) 1613.
- [40] Zigang Li; Junliang Zhang; Chad Brouwer; Cai-Guang Yang; Nicholas W. Reich; Chuan He. *Organic Letters* 19 (2006), 4175-4178
- [41] P.R., Griffiths, J.A. Haseth. Second edition. John Wiley & Sons. Inc. (2007) 321.
- [42] G. Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 3 (2015) 71.
- [43] A. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 65 (2009), 148.
- [44] E. Dowty. *ATOMS. S. Software*, Kingsport. Tennessee, USA, (1999)
- [45] C. F. Macrae, P. R. Edgington, *et al. J. Appl. Crystallogr.*, 39 (2006), 453.
- [46] P. Kapoor, A.P.S. Pannu, M. Sharma, M.S. Hundal, R. Kapoor, M. Corbella, N. Aliaga-Alcalde, *Journal of Molecular Structure*, 981 (2010) 40-45.
- [47] M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, A.E. Martell, J. Reibenspies, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 2328-2334.
- [48] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llonell, D. Avnir, *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (2005) 1693-1708.
- [49] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [50] Y. Sikdar, R. Modak, D. Bose, S. Banerjee, D. Bienko, W. Zierkiewicz, A. Bienko, K. Das Saha, S. Goswami, *Dalton Transactions*, 44 (2015) 8876-8888.
- [51] T. Rojo, M.I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1987) 285-291.
- [52] V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorganic Chemistry*, 15 (1976) 2107-2110.
- [53] A. Sasmal, S. Shit, C. Rizzoli, H. Wang, C. Desplanches, S. Mitra, *Inorganic Chemistry*, 51 (2012) 10148-10157.
- [54] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society*, 97 (1975) 4884-4899.

- [55] K. Das, A. Datta, C. Sinha, J.-H. Huang, E. Garribba, C.-S. Hsiao, C.-L. Hsu, *ChemistryOpen*, 1 (2012) 80-89.
- [56] T. Rojo, M.I. Arriortua, J.L. Mesa, R. Cortes, G. Villeneuve, D. Beltran, *Inorganica Chimica Acta*, 134 (1987) 59-66.
- [57] S.-C. Cheng, H.-H. Wei, *Inorganica Chimica Acta*, 340 (2002) 105-113.
- [58] Y.-M. Lee, H.-W. Lee, Y.-I. Kim, *Polyhedron*, 24 (2005) 377-382.
- [59] X.-H. Bu, M. Du, L. Zhang, Z.-L. Shang, R.-H. Zhang, M. Shionoya, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2001) 729-735.
- [60] S.G.N. Roundhill, D.M. Roundhill, D.R. Bloomquist, C. Landee, R.D. Willett, D.M. Dooley, H.B. Gray, *Inorganic Chemistry*, 18 (1979) 831-835.
- [61] W.E. Marsh, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, *Inorganic Chemistry*, 21 (1982) 2679-2684.
- [62] W.E. Marsh, K.C. Patel, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, *Inorganic Chemistry*, 22 (1983) 511-515.
- [63] H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2001) 2487-2493.
- [64] M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, *Polyhedron*, 19 (2000) 2483-2491.
- [65] B. Murphy, B. Hathaway, *Coordination Chemistry Reviews*, 243 (2003) 237-262.
- [66] S. Thakurta, P. Roy, G. Rosair, C.J. Gómez-García, E. Garribba, S. Mitra, *Polyhedron*, 28 (2009) 695-702.
- [67] J.-H. Kim, H.-J. Jang, W.-Y. Cho, S.-J. Yeon, C.-H. Lee, *Arabian Journal of Chemistry*, (2018).
- [68] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, et C. Rice-Evans, « Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay », *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 26 (1999), n° 9-10, p. 1231-1237.
- [69] Apak R, Güçlü K, Ozyürek M, Karademir SE. *J Agric Food Chem.* 52(26) (2004):7970-81.
- [70] G. L. Ellman, K. D. Courtney, V. Andres, et R. M. Featherstone, *Biochemical Pharmacology*, 7 (1961), 88-95.
- [71] M. K. Sabullah *et al.*, *Scientific World Journal*. 2014 (2014).
- [72] A. M. M. Mahfouz, R. L. Metcalf, et T. R. Fukuto, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 17, n° 5, (1969) p. 917-922.

**Synthèse, étude structurale et propriétés
magnétiques de nouveaux complexes
chiraux hétéro dinucléaires 3d-4f à base
de : $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ et de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$.**

I. Introduction :

Les matériaux moléculaires magnétiques multifonctionnels sont des matériaux possédant une ou plusieurs propriétés physiques remarquables en plus des propriétés magnétiques.^[1] Ils peuvent être classés en plusieurs grandes catégories : *(a)* les matériaux *multipropriétés* où deux propriétés coexistent dans un matériau sans effet de l'une sur l'autre, comme par exemple les conducteurs magnétiques,^[1g-i] *(b)* les *matériaux stimulables* pour lesquels les propriétés magnétiques peuvent être manipulées par l'application d'une contrainte externe comme la pression, la lumière, la température, etc., qui modifie la structure, l'état de spin, etc., tel que les aimants photo-stimulés (photomagnets) ^[1a-c] et les matériaux à transition de spin,^[1d-f] et enfin *(c)* les *matériaux à synergie* pour lesquels les deux propriétés interagissent pour donner naissance à une troisième propriété.

Le travail entrepris dans ce chapitre entre dans la première catégorie à savoir la synthèse de nouvelles molécules aimants chirales. Notre étude a porté sur des complexes hétéro-bimétalliques du type 3d-4f utilisant comme brique moléculaire une base de Schiff chirale de type salen, la base de Schiff utilisée dans ce travail est : phenol, 2,2'[2,2-diphényl-1,2-ethanediyl] bis[(E) nitrilométhylidyne]-bis(6-éthoxy).

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse, la caractérisation structurale et l'étude des propriétés magnétiques de sept nouveaux complexes hétéro dinucléaires chiraux.

A. Les aimants chiraux :

Au cours des dernières années, de nombreux complexes magnétiques (dont des SMMs) chiraux ont été décrits. Ses composés peuvent être obtenus selon deux méthodes que nous allons détailler brièvement :

1. Cristallisation chirale :

Un composé optiquement actif peut être formé, en absence d'un réactif chiral, lors de sa cristallisation. Un exemple d'une telle résolution spontanée a été décrit par le groupe de Murugesu en 2011.^[2] La molécule aimant Dy₄ chirale a été élaborée par la coordination dissymétrique des ligands base de Schiff (**Figure1**).^[3]

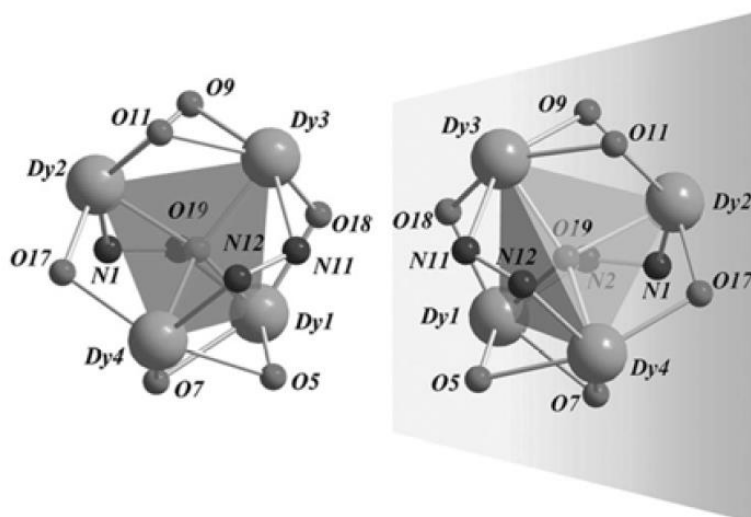


Figure 1 : Structure moléculaire des deux isomères de Dy(III) montrant leur relation énantiomérique.

2. Cristallisation en utilisant un ligand chiral :

Une deuxième approche plus répandue, pour aboutir à des molécules aimants chiraux, est d'utiliser des ligands chiraux. Nous citons comme exemple des chaînes magnétiques chirales « *Single Chain Magnets* (SCMs) » obtenues à partir du complexe dianionique de cuivre (II) avec l'énantiomère pur du ligand (*M*)-1,10-Binaphtalène-2,20-bis-(oxamate) [(*M*)-binaba] (Figure 2).^[4]

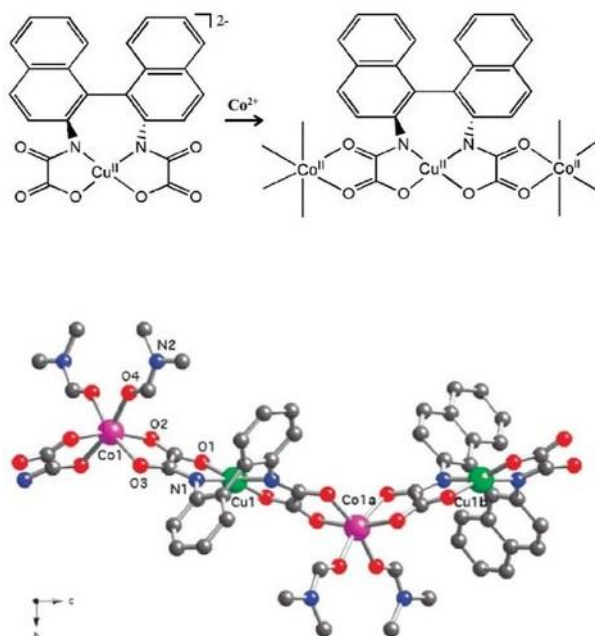


Figure 2 : Structure moléculaire du complexe de Cu-Co avec un ligand chiral de type binaba

En 2011, le groupe de Gao a décrit une SMM chirale de Fe^{III}_4 avec une base la Schiff ((*R/S*)-2-((2-hydroxy-1-phényléthyliminométhyl)phénol)). Pour ce ligand, la chiralité est portée par un fragment amino-alcool.^[5]

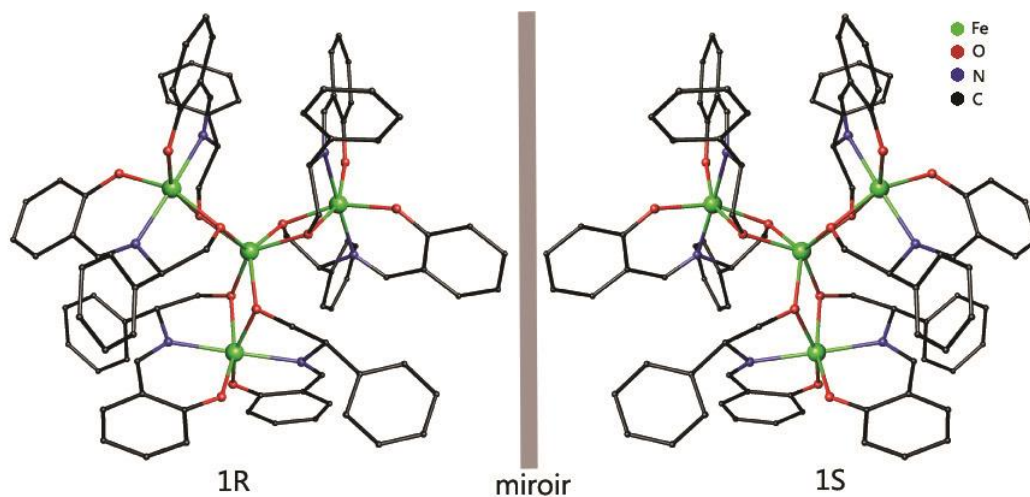


Figure 3 : Vue des structures de 1R et 1S le long de l'axe C_3

D'autres travaux ont montré l'efficacité des complexes mixtes 3d-4f dans ce domaine. L'approche la plus utilisée de nos jours pour la préparation de ce type de composés est l'utilisation des ligands multidentates du type Salen, où la chiralité est induite par la fonction diamino. Le premier ligand de ce type a été élaboré pour la première fois en 2013 par le groupe de Liu pour la synthèse de nouveaux composés chiraux à base de dysprosium (**Figure 4**).^[6]

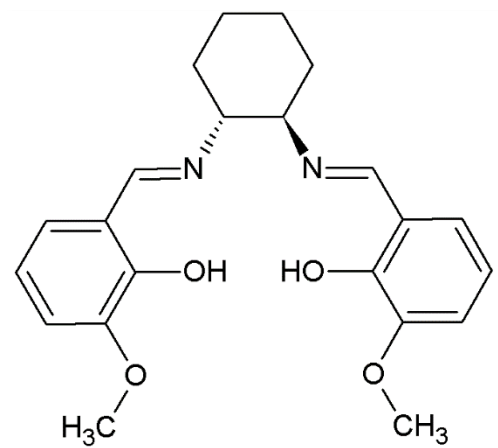


Figure 4 : Exemple d'une base de Schiff de type Salen chirale.

Depuis, plusieurs diamines chirales ont été utilisés mais cela ne permet pas nécessairement de fixer la chiralité du centre Ln. Les composés cristallisent souvent sous forme de deux molécules présentant une différence dans l'agencement spatial des ligands complémentaires (anions, solvants) dans les sphères de coordination des ions Ln.^[7c,8,9]

Dans cette partie de travail nous avons adopté cette approche pour la synthèse d'une série de complexes hétéro dinucléaires chiraux.

II. Procédure générale de synthèse :

Les complexes obtenus dans cette partie ont été obtenus par voie douce. Tous les solvants ont été utilisés sans aucune purification préalable. Le ligand Phénol, 2,2'-[[*(1S,2S)*-1,2-diphényl-1,2-ethanediyl]bis[*(E)*-nitrilométhylidyne] bis[6-éthoxy] ou Phénol, 2,2'-[[*(1R,2R)*-1,2-diphényl-1,2-ethanediyl]bis[*(E)*-nitrilométhylidyne] bis[6-éthoxy] ont été obtenus par reflux pendant deux heures dans le méthanol par la réaction de l'un des deux énantiomère optiquement pur 1R2R (ou 1S2S) du diphenyléthylénediamine (1.06g, 5mmol) avec le 3-éthoxy salicyaldéhyde (1.521g,10mmol). (Schéma 1)

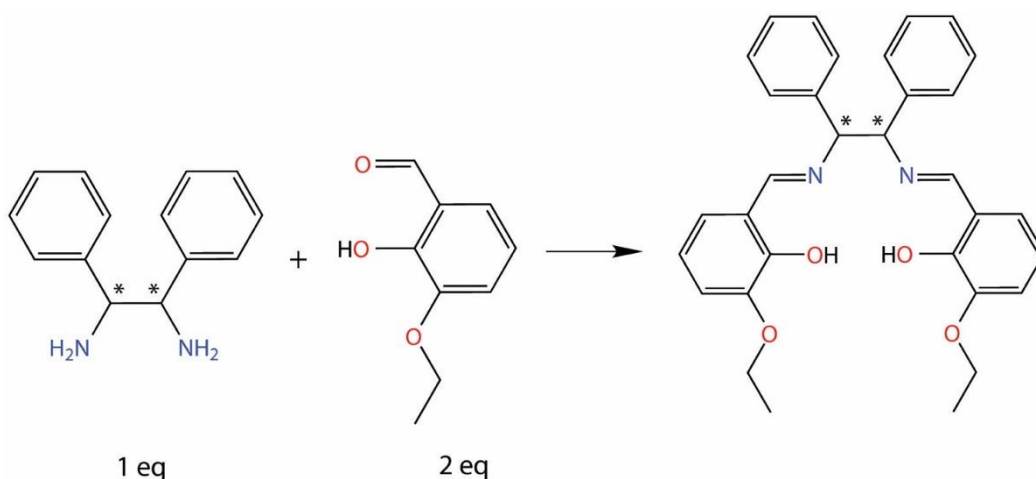


Schéma 1 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand

Les complexes : R,R-[ZnLDy(μ -OAc)(NO₃)₂] (**1**), S,S-[ZnLDy(μ -OAc)(NO₃)₂] (**2**) et R,S-[ZnLDy(μ -OAc)(NO₃)₂] (**3**) ont été synthétisé par la réaction stœchiométrique, respective, entre le 2,2'-[[*(1R,2R)*-1,2-diphényl-1,2-ethanediyl]bis[*(E)*-nitrilométhylidyne] bis[6-éthoxy] (noté RREvan) ou 2,2'-[[*(1S,2S)*-1,2-diphényl-1,2-ethanediyl]bis[*(E)*-nitrilométhylidyne] bis[6-éthoxy] (noté SSEvan) ou le mélange RREvan/SSEvan (1:1) (0.2mmol,0.108g) avec l'acétate de zinc Zn(OAc).2H₂O (0.2mmol, 0.044 g) et le nitrate de dysprosium Dy(NO₃)₃ (0.2mmol, 0.088g) dans 15 ml méthanol. La solution jaunâtre obtenue est maintenue sous agitation pendant une demi-heure et mise en diffusion éther. Des monocristaux jaunes se forment après 3 jours avec un rendement de (m=0.204g, 85%). Les trois composés sont ensuite filtrés, lavés, à l'eau distillée (20 ml), puis à l'éthanol (20 ml) pour éliminer le ligand n'ayant pas réagi.

Le complexe R,R-[ZnLYb(μ -OAc)(NO₃)₂] (**4**) a été obtenu de la même façon mais en utilisant le nitrate de Yb au lieu du nitrate de Dy.

Quant aux complexes R,R-[NiLDy(NO₃)₃] (**5**), S,S-[NiLDy(NO₃)₃] (**6**) et R/S-[NiLDy(NO₃)₃] (**7**), ils ont été obtenus en suivant le même protocole opératoire pour les complexes **1-3** mais en remplaçant l'acétate de zinc par l'acétate de nickel, tout en respectant la même stoechiométrie. Des monocristaux de couleur rouges ont été obtenus après deux jours avec un rendement de (m=0.213g, 87%,).

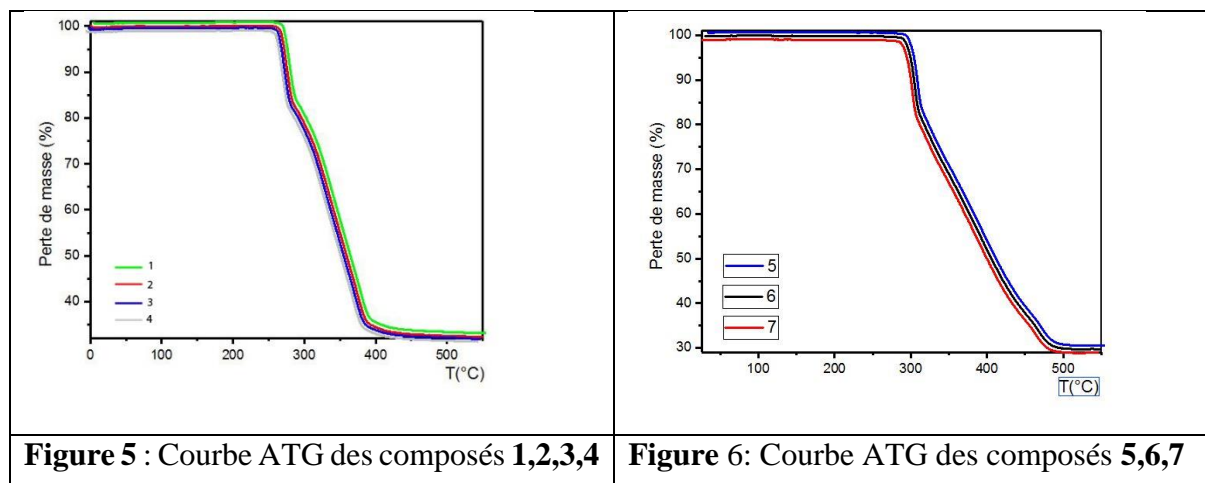
L'analyse élémentaire (CHN) a été réalisée pour tous les complexes afin de nous permettre de déterminer la contenance en carbone, hydrogène et azote dans chaque produit et viens confirmer l'homogénéité de nos produits. Les résultats des analyses élémentaires sont résumés dans le **tableau 1** :

Tableau 1. Analyse élémentaire des produits :

Complexes	C%		H%		N%	
	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu	Calculé	Obtenu
(1)	44.507	44.846	3.625	3.588	6.106	6.083
(2)	44.507	44.797	3.625	3.458	6.106	6.165
(3)	44.507	44.601	3.625	3.576	6.106	6.095
(4)	44.002	44.095	3.584	3.427	6.037	6.116
(5)	42.061	42.203	3.309	3.175	7.664	7.372
(6)	42.061	42.425	3.309	3.310	7.664	7.593
(7)	42.061	42.292	3.309	3.110	7.664	7.566

A. Analyse thermogravimétrique :

Les deux séries de cristaux correspondants aux complexes (1-4) et (5-7) sont semblable du point de vue de leur stabilité en fonction de la température. Les deux séries de cristaux sont stables jusqu'à une température proche de 300°C comme le montre les courbes ATG montrées dans les (**Figures 5 et 6**). à cette température on observe une première perte de matière instantané, de 15% pour la première correspondant à une perte de 2 nitrate par molécule de complexe, et de 20% pour la deuxième attribuable à une perte de trois molécules de nitrates par molécule. Puis une perte progressive relative à l'augmentation de la température jusqu'à une perte complète de la matière a 490°C pour la première série et 410°C pour la deuxième série de cristaux. Cette dernière perte est due à la minéralisation des produits et la perte de toute entité organique.



B. Analyse par Spectroscopie infrarouge :

L'analyse par spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) [10] a été réalisée pour l'ensemble des sept complexes, en plus du ligand, sur un spectromètre 'Spectrum two' de Perkin Elmer dans un domaine de 400-4000 cm^{-1} .

Les spectres IR des composés (**1, 2, 3, 4**) et du ligand sont montrés dans les (figure 7), et les spectres pour l'ensemble des complexes (**5, 6, 7**) et le ligand sont montrées dans la (figure 8), la superposition des spectres IR montre une grande similitude entre les complexes et un décalage par rapport au ligand seul.

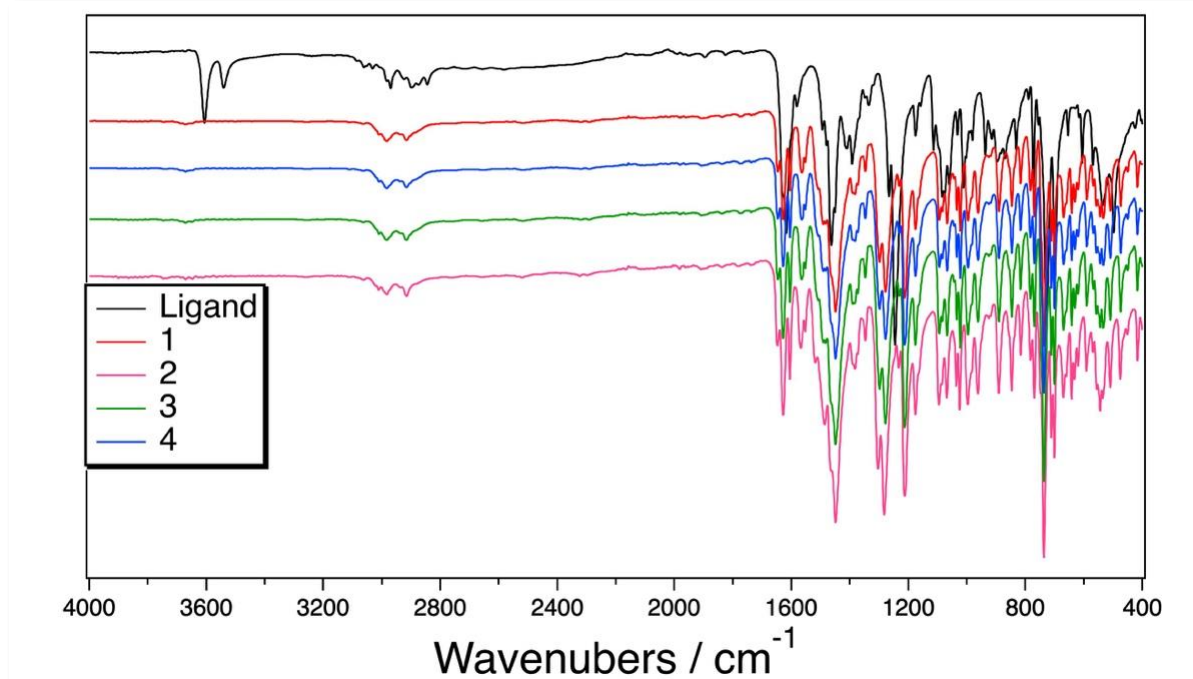


Figure 7 : Spectre IR des composés **1, 2, 3, 4** et du ligand

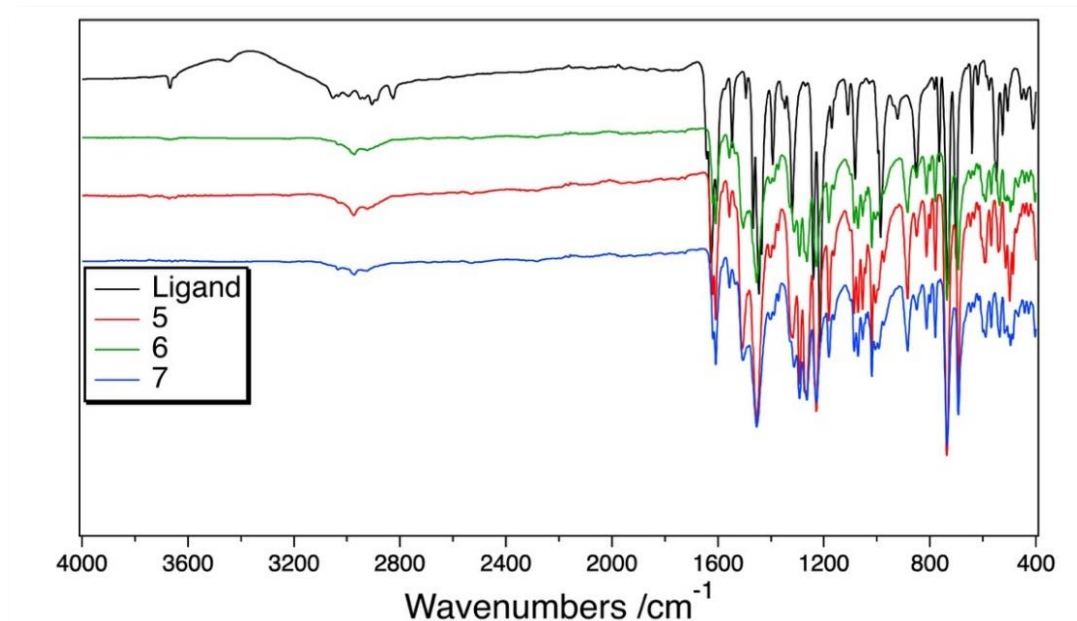


Figure 8 : Spectre IR des composés **5**, **6**, **7** et du ligand

Les bandes IR caractéristiques des sept composés sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2. Les bandes caractéristiques des composés (1-7)

Complexes	Bandes caractéristique				
	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_{sym}(\text{COO}^-)$	$\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$	$\nu_{sym}(\text{NO}_3^-)$
RREvan (ligand)	1600	/	/	/	/
1, 2, 3, 4	1580	1385	1600	1270	1345
5, 6, 7	1580	/	/	1280	1345

III. Étude structurale par DRX :

A. Enregistrement et traitement des intensités diffractées

Les mesures de diffraction des RX sur monocristal des complexes (**1-3** et **5-7**) ont été réalisées sur un diffractomètre automatique du type Bruker APEX II^[11] (Mo) $K\alpha_1$ $\lambda=0.71073\text{Å}$ de L'université de Montpellier, à une température de 173 K, en utilisant des scans de $\omega - 2\theta$. Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle APEX3, Alors que le composé **4** a été mesurés sur un diffractomètre automatique du type Bruker APEX II (Mo $K\alpha_1$ $\lambda=0.71073\text{Å}$) de l'université de Constantine 1, en utilisant des scans de $\omega - 2\theta$ à une température de 150 K, Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle APEX2. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes *via* le programme (SHELXS-2018), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL-2018.^[12] L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes non hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les

calculs géométriques ont été réalisés avec le programme PLATON,^[13] les illustrations graphiques ont été effectuées à l'aide des programmes de dessins : ATOMS,^[14] Mercury.^[15] Toutes les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrements et les résultats des affinements sont reportés dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Données cristallographiques des composés 1-7 :

<i>Données cristallographiques</i>							
Code du complexes	1-RR Zn-Dy	2-SS Zn-Dy	3-RS Zn-Dy	4-RR-Zn-Yb	5-RR Ni-Dy	6-SS Ni-Dy	7-RS Ni-Dy
Formule chimique	C ₆₈ H ₆₆ Dy ₂ N ₈ O ₂₄ Zn ₂	C ₆₈ H ₆₆ Dy ₂ N ₈ O ₂₄ Zn ₂	C ₃₄ H ₃₃ DyN ₄ O ₁₂ Zn	C ₆₈ H ₆₆ N ₈ O ₂₄ Yb ₂ Zn ₂	C ₃₂ H ₃₀ DyN ₅ NiO ₁₃	C ₃₂ H ₃₀ DyN ₅ NiO ₁₃	C ₃₂ H ₂₇ DyN ₅ NiO ₁₃
Masse moléculaire	1835.02	1837.04	917.51	1856.10	929.78	913.82	910.79
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁	P2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁	P2 ₁	P2 ₁	P2 ₁ /n
Paramètre de maille (Å)	a=9.9103(4) b=19.0306 c=18.6217	a=9.9078(3) b=19.0297(7) c=18.6306(7)	a=9.9536(5) b=18.9431(9) c=18.5940(8)	a=9.9162(10) b=18.9540(19) c=18.5255(18)	a=10.4884(14) b=15.4735(18) c=21.627(3)	a=10.4789(4) b=15.4665(6) c=21.6121(7)	a=10.3330(2) b=15.4328(3) c=21.6124(4)
Volume	3510.7(2)	3511.3 (2)	3504.9 (3)	3480.4 (6)	3405.6 (7)	3399.0 (2)	3354.32 (11)
Z	2	2	4	2	4	4	4
DC	1.736	1.738	1.739	1.771	1.813	1.786	1.804
Coefficient d'absorption	2.864	2.86	2.87	3.43	2.81	2.81	2.85
F (000)	1828.0	1832	1828	1844	1852	1820	1808
<i>Conditions d'enregistrement</i>							
Température (K)	173	173	173	150	173	173	173
Réflexions mesurées	323161	323161	46443	54137	169642	201779	24026
Réflexions indépendantes	44176	44176	10232	19479	27189	29834	8226
réflexions I > 2s(I), Rint	38876, 0.048	44176,0.048	7848,0.073	18890,0.019	22392,0.068	22564,0.084	6579,0.029
Thêta min-thêta max	2.1°,40.4°	2.1°,40.4°	2.2°,30.1°	3.°,30.5°	2.0°,33.7°	2.4°,35.0°	4.7°,28.3°
h,k,l	-18 /18 ; -34/34 ; - 33/33	-18 /18 ; -34/34 ; - 33/33	-14/12; -26/26; - 26/25	-14/13, -22/27,-26/26	-16/16; -24/24;- 33/33	-16/16; -24/24;- 34/34	-10/13,-20/18,- 28/28
<i>Affinement</i>							
R1(all data),wR2(all data)	0.026,0.061	0.026,0.062	0.043,0.117	0.016,0.039	0.033,0.083	0.036,0.064	0.032,0.078
R1(obsdata),wR2(obsdata)							
S(GooF)	1.06	1.06	1.11	1.04	1.10	1.02	1.02
Reflexions	44176	44176	10232	19479	27189	29834	8226
Parametres	937	943	472	943	941	941	452
Min, max. resd. dens. [e/Å ³]	-1.32,0.70	-1.45,0.76	-1.70;2.40	-0.50,0.67	-2.70,0.88	-1.21,0.86	-1.18,2.01

B. Description structurale des complexes 1, 2, 4 :

L'analyse par DRX réalisé à basse température a révélé que les trois complexes **1**, **2** et **4** sont iso structuraux. Nous allons nous limiter à la description de deux seulement : le complexes **1** et **2**. Les structures des complexes **1** et **2** sont chiraux et cristallisent dans le groupe d'espace polaire $P2_1$ avec un axe hélicoïdale parallèle à l'axe cristallographique b . L'unité asymétrique de chaque énantiomère est composée de deux molécules hétéro di-nucléaires géométriquement indépendantes, (A et B), (**Figure 9**). L'ion métallique Zn^{2+} est localisé dans le compartiment interne N_2O_2 donneur du ligand et adopte une géométrie pyramidale à base carrée avec l'oxygène de l'anion acétate situé en position apicale. La sphère de coordination de l'ion Dy^{3+} est composée de quatre oxygènes fournis par le compartiment externe O_2O_2 du ligand, un cinquième oxygène provenant d'une molécule d'acétate et quatre autres oxygènes provenant de deux nitrates bidentates. La connexion entre les deux centres métalliques Zn^{2+} et Dy^{3+} est assurée par des ponts phénolates et une molécule d'acétate, conduisant à des distances $Zn^{2+}-Dy^{3+}$ respectives de 3.310(1)Å et 3.325(1)Å pour $Zn_{1A}-Dy_{1A}$ et $Zn_{1B}-Dy_{1B}$.

Les molécules (A et B) dans l'unité asymétrique sont bien isolées, la distance intermoléculaire directe entre Dy-Dy est de 10.481Å. Une sélection des distances et angles des structures des composés (**1**, **2** et **4**) est reportée dans le **Tableau 4**.

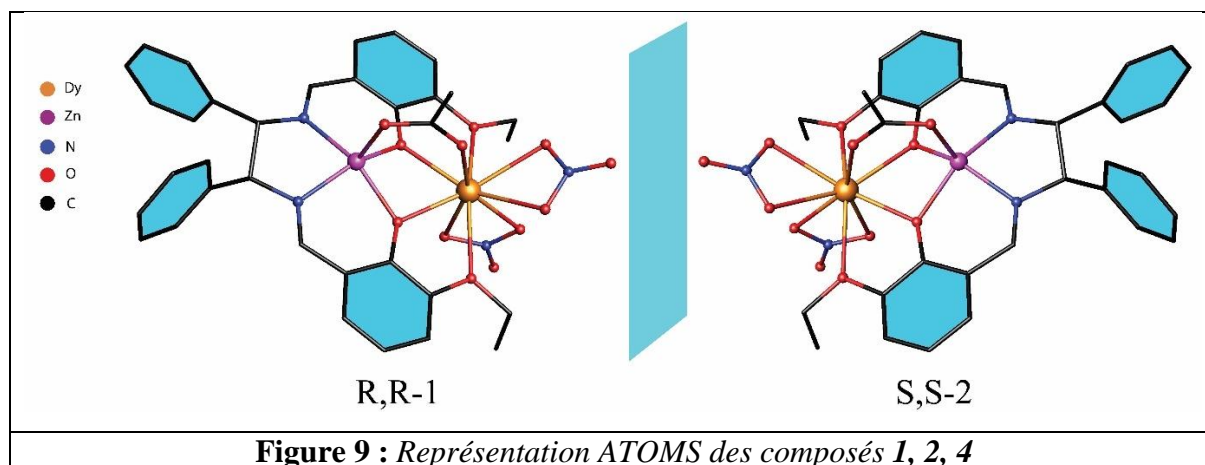


Tableau 4. Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes (**1,2,4**) :

Distances (Å)	1	2	4
LnA- O1A	2.2856(19)	2.285(2)	2.2703(18)
LnA- O2A	2.2968(16)	2.2977(17)	2.247(2)
LnA-O3A	2.6322(18)	2.6320(19)	2.6219(19)
LnA-O4A	2.6382(18)	2.6378(18)	2.5741(19)
LnA-O6A	2.294(2)	2.292(2)	2.235(2)
LnA-O7A	2.475(2)	2.467(2)	2.430(2)
LnA-O8A	2.468(2)	2.473(2)	2.446(2)

LnA-O10A	2.4108(18)	2.4105(19)	2.366(2)
LnA-O11A	2.423(2)	2.421(2)	2.383(2)
LnB- O1B	2.2936(19)	2.2938(19)	2.2582(18)
LnB-O2B	2.3151(15)	2.3149(16)	2.244(2)
LnB-O3B	2.5823(17)	2.5827(17)	2.621(2)
LnB-O4B	2.6295(17)	2.6280(17)	2.632(2)
LnB-O6B	2.284(2)	2.285(2)	2.242(2)
LnB-O7B	2.4878(19)	2.476(2)	2.417(3)
LnB-O8B	2.475(2)	2.488(2)	2.422(2)
LnB-O10B	2.4166(19)	2.417(2)	2.3619(19)
LnB-O11B	2.428(2)	2.429(2)	2.368(2)
Angles (°)	1	2	4
O1A- LnA- O2A	67.61(6)	67.59(6)	67.91(7)
O1A- LnA- O3A	61.35(6)	61.39(6)	61.15(7)
O1A- LnA- O6A	78.86(8)	78.74(8)	80.59(8)
O1A- LnA- O11A	84.23(7)	84.26(7)	82.98(8)
O2A- LnA- O4A	61.09(6)	61.11(6)	62.56(7)
O2A- LnA- O6A	80.58(7)	80.58(7)	79.78(9)
O2A- LnA- O11A	79.12(7)	84.26(7)	82.05(8)
O3A- LnA- O6A	106.88(7)	106.83(8)	105.13(8)
O3A- LnA- O7A	66.29(7)	114.63(7)	66.58(7)
O3A- LnA- O10A	76.19(7)	76.18(7)	76.90(7)
O3A- LnA- O11A	77.33(7)	77.36(7)	77.78(7)
O4A- LnA- O6A	99.75(7)	99.88(7)	101.53(8)
O4A- LnA- O8A	68.51(6)	119.70(7)	65.72(8)
O4A- LnA- O10A	79.74(6)	79.69(7)	78.32(7)
O4A- LnA- O11A	79.00(7)	78.90(7)	78.98(7)
O6A- LnA- O7A	75.74(7)	77.78(8)	76.29(9)
O6A- LnA- O8A	77.70(8)	75.73(7)	74.66(8)
O1B- LnB- O2B	66.88(6)	78.78(7)	68.76(7)
O1B- LnB- O3B	62.14(6)	62.12(6)	61.53(7)
O1B- LnB- O6B	79.01(8)	79.07(8)	81.03(8)
O1B- LnB- O11B	82.91(7)	82.91(8)	78.52(8)
O2B- LnB- O4B	60.75(6)	60.73(6)	61.82(6)
O2B- LnB- O6B	80.20(7)	80.13(7)	79.37(9)
O2B- LnB- O11B	83.64(7)	83.77(7)	83.78(8)
O3B- LnB- O6B	100.37(7)	100.46(8)	100.36(8)
O3B- LnB- O7B	66.32(7)	116.43(6)	67.88(7)
O3B- LnB- O10B	79.49(7)	79.47(7)	78.63(7)
O3B- LnB- O11B	79.58(7)	79.47(7)	78.68(8)
O4B- LnB- O6B	104.55(7)	104.43(7)	108.20(8)
O4B- LnB- O8B	67.48(6)	117.55(7)	65.40(7)
O4B- LnB- O10B	77.93(6)	77.97(6)	74.97(7)
O4B- LnB- O11B	78.17(7)	78.27(7)	76.56(8)
O6B- LnB- O7B	74.98(7)	76.60(8)	77.06(9)
O6B- LnB- O8B	76.62(8)	75.03(7)	75.65(8)

Une analyse par le logiciel Shape qui permet de quantifier les différences entre la géométrie du complexe et une géométrie idéale donnée, montre que les deux Dy_{1a} et Dy_{1b} adoptent une géométrie Spherical capped square antiprism (**CSAPR**). (tableau 5)

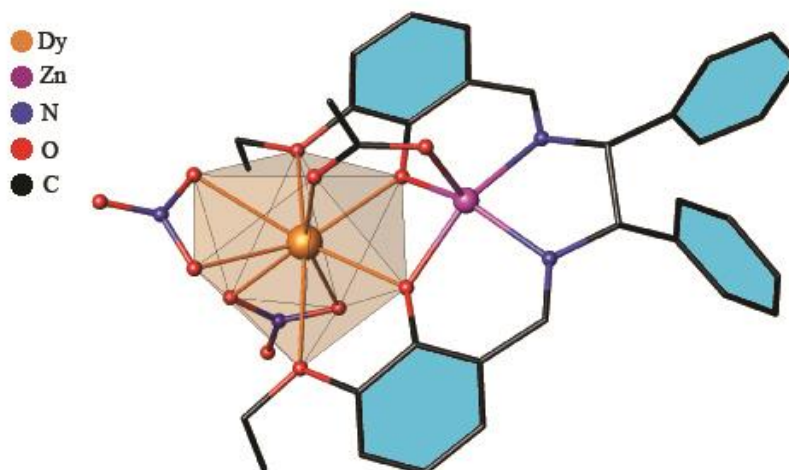


Figure 10 : Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Dy³⁺ dans les complexes **1, 2, 4**.

Tableau 5. Résultats des analyses par le logiciel Shape des complexes **1, 2, 3, 4**

Structure [LnO ₉]	JJCU	CCU	JCSAPR	CSAPR	JTCTPR	TCTPR
1 (Dy1)	8.586	6.737	5.217	4.803	5.936	5.112
1 (Dy2)	8.761	7.450	5.662	5.216	6.541	5.991
2 (Dy1)	8.577	6.730	5.203	4.796	5.925	5.110
2 (Dy2)	8.749	7.436	5.662	5.213	6.538	5.975
3 (Dy1)	8.859	7.041	5.602	5.129	6.647	5.801
4 (Yb1)	8.914	7.569	5.237	4.890	6.282	5.740
4 (Yb2)	8.742	6.883	4.699	4.413	5.550	4.792

JJCU : Capped cube
CCU : Spherical- relaxed capped cube
JCSAPR : Capped square antiprism
CSAPR: Spherical capped square antiprism
JTCTPR : Tricapped trigonal prism
TCTPR : Spherical tricapped trigonal prism

C. Les Liaisons hydrogène présentes dans les composés **1, 2, 4** :

Du point de vue supramoléculaire, les trois complexes **1, 2** et **4** ont le même environnement. Les trois complexes se déploient sous forme de chaînes en zigzag formées par deux molécules **A** et **B**, alternée, parallèles au plan (ac), où celles de la molécule **A** sont à $c = 1/2$ et celles de la molécule **B** sont à $c = 0$ (**Figure 11**).

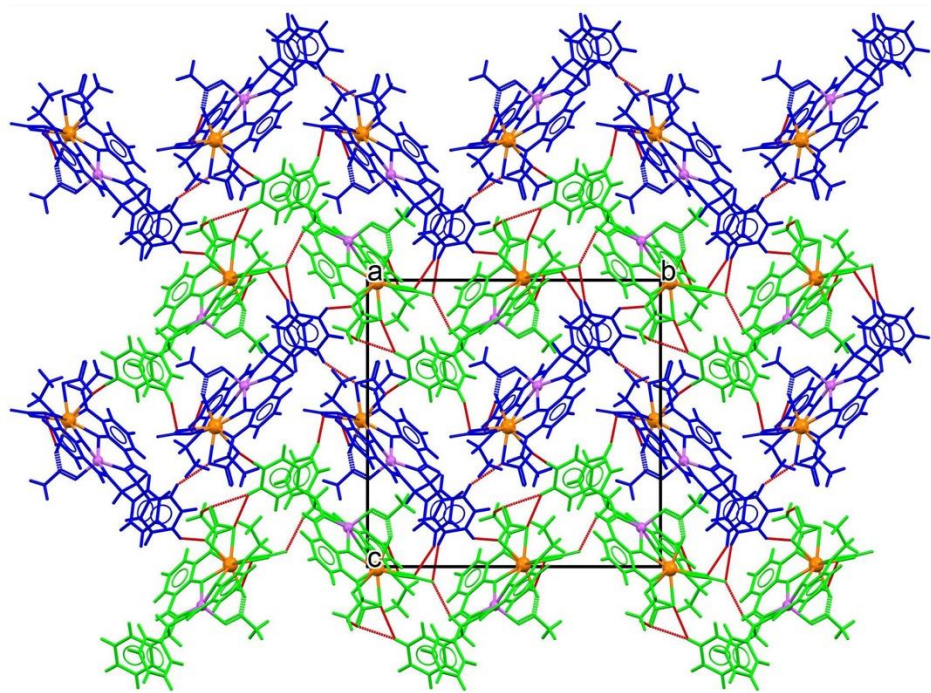


Figure 11 : Représentation des chaînes interconnectées formées
Par les molécules A et B selon le plan (bc)
(Les molécules **A** sont en bleu et les molécules **B** sont en vert)

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O, constituées d'une part entre les atomes de carbone du ligand provenant des molécules **A** et **B** et les atomes d'oxygène des nitrates des même molécules formant ainsi des couches alternées AB AB, qui se déploient selon le plan (ab), et d'autre part par des liaisons hydrogène entre les diphényles du ligand de la couche A avec les atomes d'oxygène des molécules de nitrate de la couche B, assurant la connexion entre les deux couches A et B ensemble formant un réseau tridimensionnel.

La connexion entre les molécules de la couche B est assurée par six liaisons hydrogènes formées par l'interaction entre les atomes de carbone C_{30B} C_{1B} C_{10B} C_{19B} C_{13B} C_{12B} du ligand et les atomes d'oxygène respectifs O_{5B} O_{11B} O_{9B} O_{9B} O_{12B} et O_{10B} des groupements nitrates de la molécule adjacente, via les atomes d'hydrogène H_{30B} H_{1BC} H_{10B} H_{19B} H_{13B} et H_{12B} respectivement.

La connexion entre les molécules de la couche A est assurée par deux liaisons hydrogènes former par l'interaction entre l'atomes de carbone C_{1A} du ligand et les atomes d'oxygènes O_{5B} et O_{11B} de la fonction nitrate de la molécule adjacente via l'atome d'hydrogène H_{1AC}, respectivement.

Les couches A et B sont interconnectées par l'interaction entre les atomes donneur C_{24B} C_{22B} C_{22A} C_{22A} C_{22A} C_{30A} C_{20A} C_{32A} C_{14B} avec les atomes d'oxygène respectifs O_{5A} O_{7A} O_{4A}

O_{7B} O_{5B} O_{12B} O_{12B} O_{11A} via les atomes d'hydrogène H_{24B} H_{22B} H_{22A} H_{22A} H_{30A} H_{20A} H_{32E} H_{14B} respectivement, comme montré sur la **Figure 12**

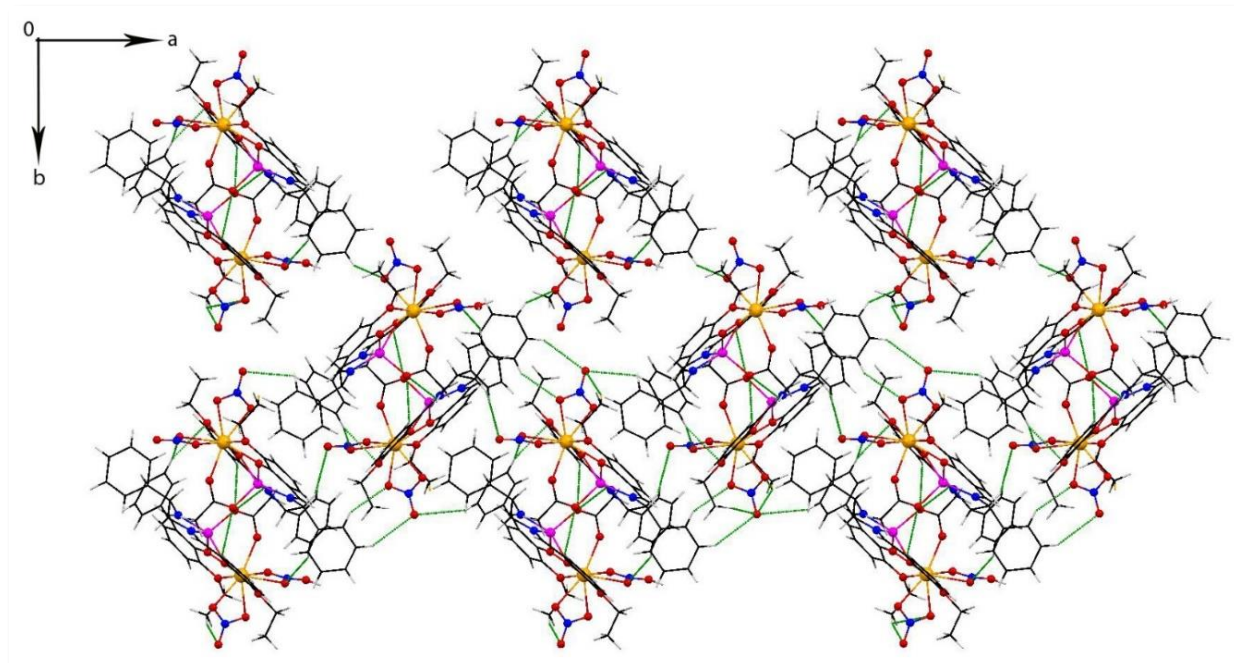


Figure 12 : Représentation des liaisons hydrogène présentes dans les structures des complexes **1** et **2** et **4**.

Les valeurs des distances et angles des liaisons hydrogène sont résumées dans le tableau 6

Tableau 6. Les liaisons hydrogène dans les composés **1**, **2** et **4**

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
C1A—H1AC···O10A	0.98	2.958	3.265 (4)	125
C1A—H1AC···O12A	0.97	2.715	3.356 (4)	143
C24B—H24B···O5A	0.98	2.956	3.542 (4)	155
C30B—H30B···O5B	0.96	2.717	3.425 (4)	121
C22B—H22B···O7A	0.99	2.685	3.564 (4)	135
C22A—H22A···O4B	0.99	2.765	3.435 (4)	142
C22A—H22A···O7B	0.98	2.609	3.342 (4)	152
C30A—H30A···O5B	0.95	2.915	3.223 (4)	123
C20A—H20A···O12B(iii)	0.99	2.591	3.425 (4)	156
C1B—H1BC···O11B(iii)	0.98	2.876	3.411 (4)	134
C32A—H32E···O12B	0.98	2.984	3.361 (4)	126
C10B—H10B···O9B	0.96	2.795	3.416 (5)	156
C19B—H19B···O9B	0.95	2.913	3.523 (5)	132
C13B—H13B···O12B	0.98	2.754	3.425 (6)	145
C12B—H12B···O10B	0.95	2.57	3.426 (5)	151
C14B—H14B···O11A(ii)	0.95	2.59	3.387 (4)	142

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

D. Description structurale du complexes 5 et 6 :

En remplaçant le zinc par le nickel on obtient deux complexes di nucléaires Ni-Dy semblables aux complexes 1 et 2 déjà décrits. L'analyse par DRX a révélé que les deux complexes sont chiraux comme montre la figure13. Les deux complexes cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1$ du système monoclinique, l'unité asymétrique de chaque énantiomère est composée de deux molécules géométriquement indépendantes, (Ni1A_Dy1A et Ni1B_Dy1B), reliés par un pseudo centre d'inversion.

L'ion métallique Ni^{2+} se situe dans le compartiment interne N_2O_2 donneur du ligand et adopte une géométrie plan carré. L'ion Dy^{3+} est localisé dans le compartiment externe O_2O_2 du ligand, sa sphère de coordination est complétée par six atomes d'oxygène provenant de trois molécules de nitrate bidentates conduisant à une coordinance de dix DyO_{10} (Figure 14).

Les distances respectives entre les deux centres métalliques $Ni^{2+}-Dy^{3+}$ sont de 3.348(1) et 3.356(2) pour Ni1A-Dy1A et Ni1B-Dy1B. La connexion entre les deux centres est assurée par des ponts phénolates du ligand.

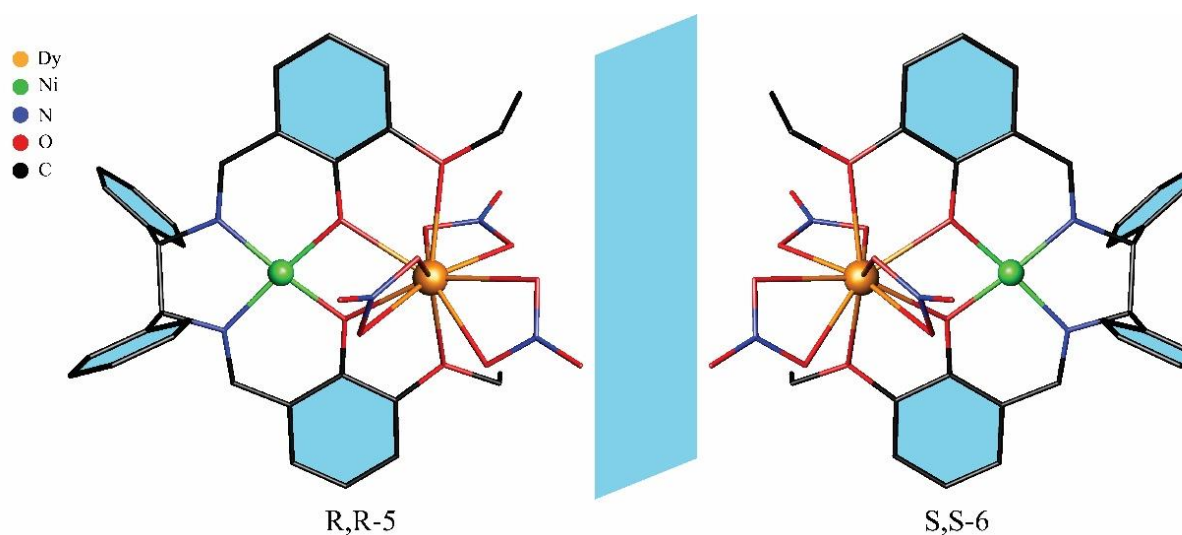


Figure 13 : unité asymétrique des complexes 5 et 6.

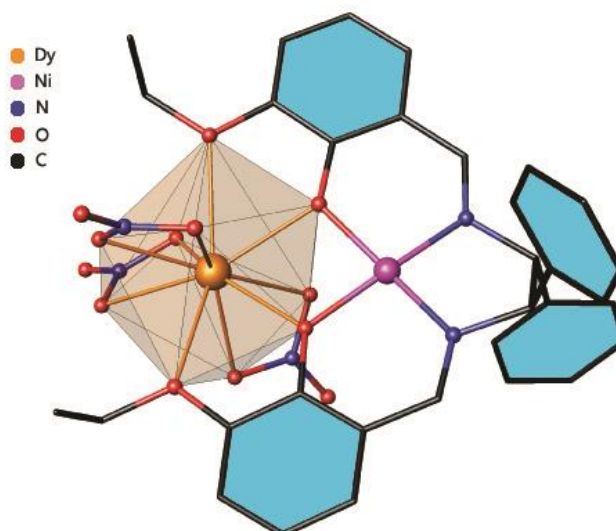


Figure 14 : Représentation du polyèdre de coordination formé autour de l'ion Dy^{3+} dans les complexes 5,6.

Une sélection des distances et angles des structures des composé **5** et **6** est reportée dans le Tableau 7.

Tableau 7. Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes **5** et **6**.

Distances (Å)	5	6
Dy1A- O1A	2.407(3)	2.306(4)
Dy1A – O2A	2.308(4)	2.411(3)
Dy1A -O3A	2.564(4)	2.545(4)
Dy1A -O4A	2.542(4)	2.564(4)
Dy1A -O5A	2.455(5)	2.455(5)
Dy1A -O6A	2.407(5)	2.398(4)
Dy1A -O8A	2.469(4)	2.578(4)
Dy1A -O9A	2.583(5)	2.462(5)
Dy1A -11A	2.461(5)	2.432(4)
Dy1A -O12A	2.439(4)	2.457(5)
Dy1B – O1B	2.343(4)	2.341(4)
Dy1B-O2B	2.365(3)	2.366(3)
Dy1B -O3B	2.562(4)	2.557(4)
Dy1B -O4B	2.579(4)	2.576(4)
Dy1B -O5B	2.437(5)	2.438(5)
Dy1B -O6B	2.387(4)	2.387(4)
Dy1B -O8B	2.559(5)	2.560(5)
Dy1B -O9B	2.449(5)	2.447(5)
Dy1B -O11B	2.416(4)	2.422(4)
Dy1B -O12B	2.509(5)	2.500(5)
Angles (°)	5	6
O1A- Dy1A- O2A	62.95(14)	63.24(15)
O1A- LnA- O3A	61.60(15)	63.86(13)

O2A- LnA- O4A	64.20(14)	61.42(15)
O2A- LnA- O12A	77.56(16)	67.89(14)
O3A- LnA- O11A	89.78(16)	72.05(15)
O4A- LnA- O9A	76.78(15)	67.33(14)
O3A- LnA- O8A	67.38(14)	77.20(15)
O1A- LnA- O5A	73.85(15)	75.83(16)
O2A- LnA- O5A	76.11(16)	73.81(15)
O11A- LnA- O12A	52.61(15)	52.65(14)
O8A- LnA- O9A	50.31(15)	50.29(15)
O5A- LnA- O6A	52.41(17)	52.74(17)
O1B- Dy1B- O2B	62.42(14)	62.10(15)
O1B- LnA- O3B	63.63(13)	63.87(13)
O2B- LnA- O4B	61.38(14)	61.54(15)
O2B- LnA- O12B	66.27(14)	66.30(13)
O3B- LnA- O11B	69.26(15)	69.27(15)
O4B- LnA- O9B	66.82(14)	66.86(14)
O3B- LnA- O8B	80.43(15)	80.25(16)
O1B- LnA- O5B	73.82(16)	73.71(16)
O2B- LnA- O5B	76.44(15)	76.42(15)
O11B- LnA- O12B	52.04(15)	52.01(14)
O8B- LnA- O9B	50.54(15)	50.43(16)
O5B- LnA- O6B	53.03(17)	52.94(16)

Une analyse par le logiciel Shape montre que les deux Dy_{1a} et Dy_{1b} adoptent une géométrie Sphenocorona (tableau 8).

Tableau 8. Résultats des analyses par le logiciel shape des complexes 5,6,7

Structure [LnO ₁₀]	PAPR	JBCCU	JBCSAPR	JMBIC	JATDI	JSPC
5 (Dy1)	11.169	10.906	6.026	8.377	17.152	3.011
5 (Dy2)	11.199	10.241	4.903	7.715	17.648	2.915
6 (Dy1)	11.150	10.861	6.013	8.368	17.140	3.022
6 (Dy2)	11.238	10.303	4.923	7.772	17.606	2.905
7 (Dy1)	11.108	10.094	4.944	7.845	17.603	2.974

PAPR : Pentagonal antiprism

JBCCU : Bicapped cube

JBCSAPR : Bicapped square antiprism

JMBIC : Metabidiminished icosahedron

JATDI : Augmented tridiminished icosahedron

JSPC : Sphenocorona

E. Les Liaisons hydrogène présentes dans les composés 5 et 6 :

Du point de vue supramoléculaire, les deux complexes **5** et **6** sont identiques, les molécules se déploient sous forme de chaînes parallèles les unes aux autres et parallèles au plan (ab). Ces chaînes sont formées de molécules **A** et **B**, disposées de manière alternée **AB AB**. Les molécules **A** sont à $c = 1/2$ et les molécules **B** sont à $c = 0$ (figure 15)

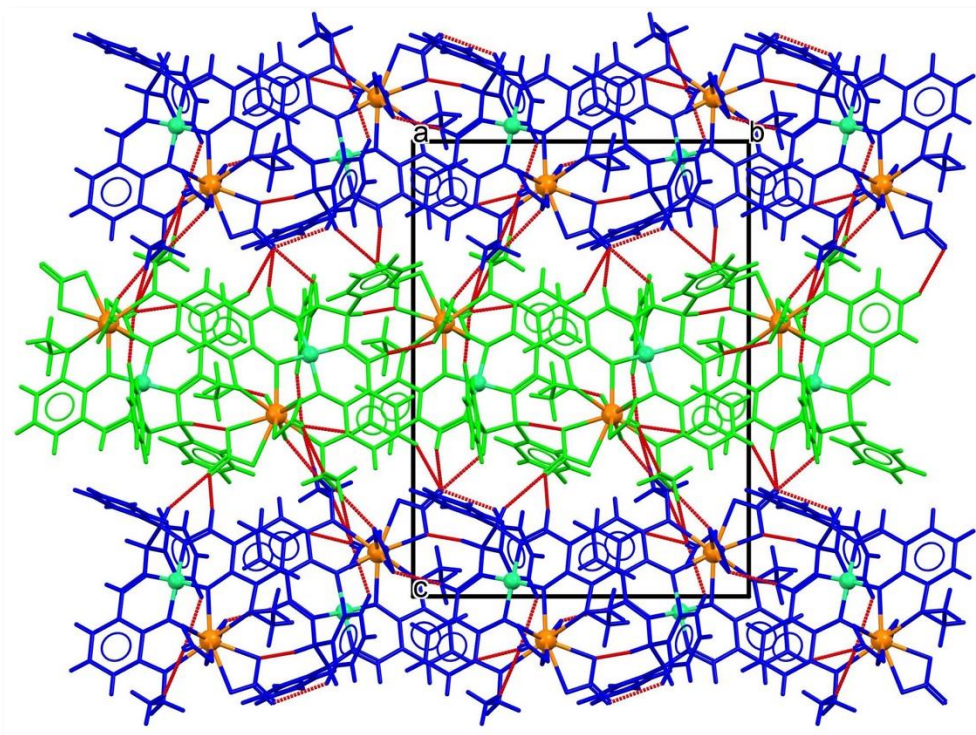


Figure 15 : Représentation des couches formés par les molécules A et B
Selon le plan (bc)
(Les molécules **A** sont en vert et les molécules **B** sont en bleu).

Des interactions intermoléculaires à trois centres de type C-H...O assurent le déploiement de ces chaînes selon l'axe b. Ces interactions sont observées entre les atomes de carbone C_{7A} C_{17A} C_{22A} C_{24A} C_{31A} du ligand et les atomes d'oxygène respective O_{7A} O_{8A} O_{7A} O_{11A} O_{9A} des molécules de nitrates de la molécule adjacente ; *via* les hydrogène respectives H_{7A} et H_{17A} H_{22A} H_{24A} H_{31C}.

Six autres liaisons hydrogène intermoléculaires de type C-H...O et C-H...N assurent la connexion entre les molécules de la couche B selon l'axe a, ces liaisons sont formées entre les atomes de carbone C_{2B} C_{9B} C_{10B} C_{16B} C_{22B} C_{29B} du ligand et les atomes d'oxygène et d'azote respectifs O_{8B} O_{12B} O_{9B} N_{2B} O_{7B} O_{7B} des molécules de nitrates de la molécule adjacente *via* les hydrogène respectifs H_{2BB} H_{9B} et H_{10B} H_{16B} H_{22B} H_{29B},.

Les deux chaînes A et B sont interconnectées *via* trois autres liaisons hydrogène a trois centres formées entre les atomes de carbone C_{9A}, C_{31A} du ligand de la couche A et l'atome de carbone C_{24B} du ligand de la couche B, avec O_{10B} O_{11B} et O_{10A} des molécules de nitrate, *via* les atomes d'hydrogène respectifs H_{9A} H_{31D} et H_{24B}

Les valeurs des distances et angles des liaisons hydrogène sont résumées dans le tableau 9.

Tableau 9. Les liaisons hydrogène dans les composés **5**, **6**

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
C2B—H2BB \cdots O8B	0.99	2.51	3.297 (9)	136
C7A—H7A \cdots O7A	0.95	2.53	3.255 (9)	133
C9A—H9A \cdots O10B ⁱ	0.95	2.51	3.365 (7)	150
C9B—H9B \cdots O12B ⁱ	0.95	2.47	3.410 (7)	170
C10B—H10B \cdots O9B ⁱ	1.00	2.33	3.324 (7)	173
C16B—H16B \cdots N2B	0.95	2.57	3.180 (8)	122
C17A—H17A \cdots O8A ⁱ	1.00	2.38	3.270 (7)	147
C22A—H22A \cdots O7A	0.95	2.59	3.345 (10)	137
C22B—H22B \cdots O7B ⁱ	0.95	2.55	3.475 (8)	165
C24A—H24A \cdots O11A ⁱ	0.95	2.39	3.279 (8)	156
C24B—H24B \cdots O10A	0.95	2.37	3.283 (6)	160
C29B—H29B \cdots O7B	0.95	2.49	3.279 (10)	140
C31A—H31C \cdots O9A	0.99	2.41	3.183 (8)	135
C31A—H31D \cdots O11B	0.99	2.52	3.449 (8)	156

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

F. Description structurale des complexes **3** et **7** :

Les unités asymétriques des deux complexes **3** et **7** sont similaires aux structures de **1** et **5** respectivement, décrites précédemment, à l'exception que les deux complexes cristallisent dans le groupe d'espace P21/n. L'unité asymétrique des deux complexes est composée d'une seule molécule di-nucléaire, (Zn_Dy) pour le composé **3** (Figure 16) et (Ni_Dy) pour le composé **7**, (Figure 17).

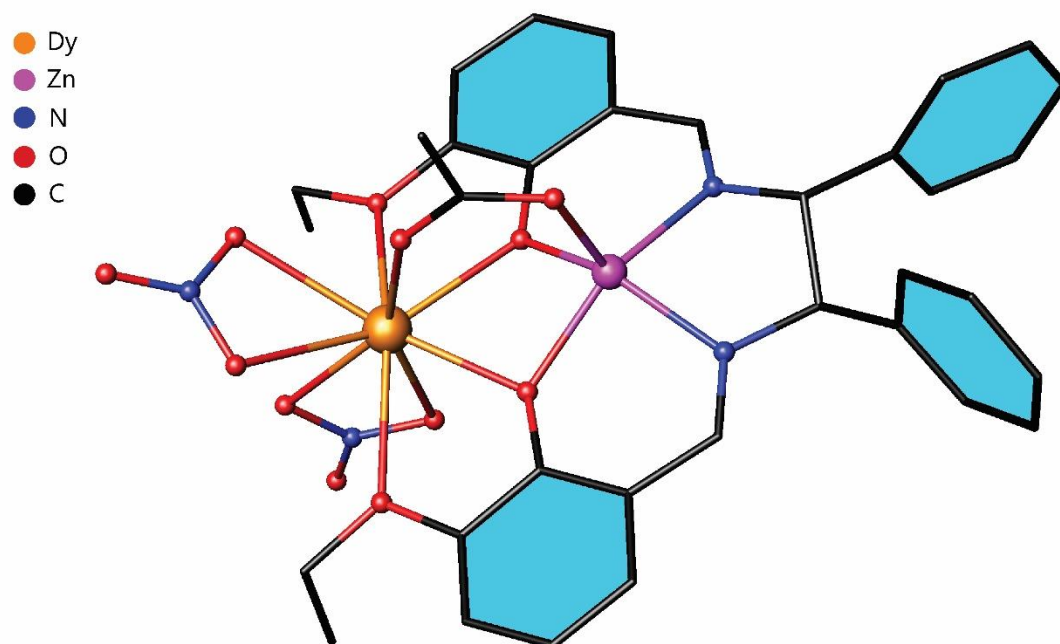


Figure 16 : Unité asymétrique du composé 3.

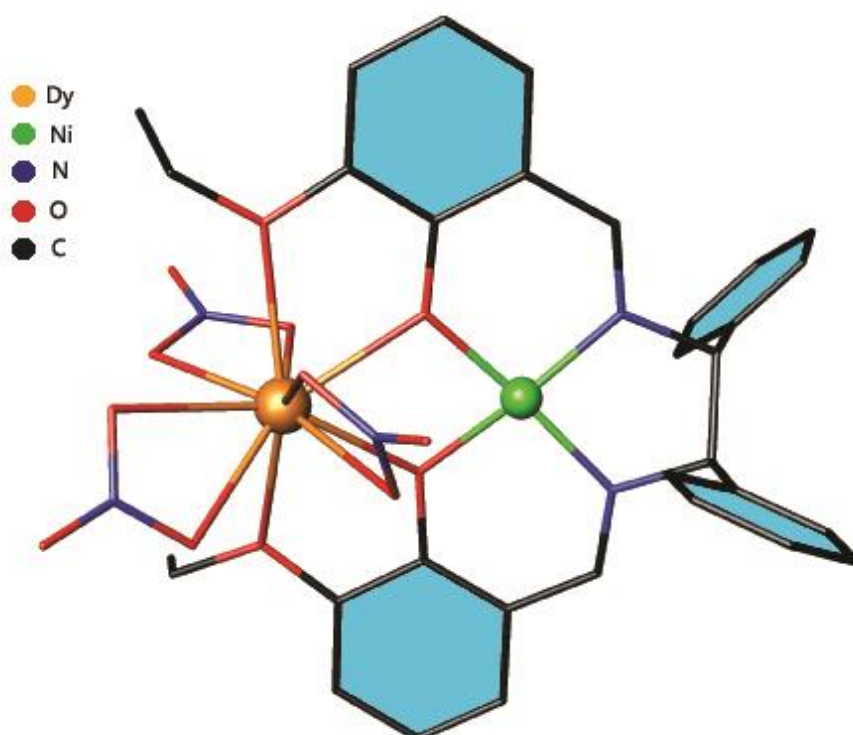


Figure 17 : unité asymétrique du composé 7.

Une sélection des distances et angles de la structure des composé **3** et **7** sont reportés dans le tableau **10**

Tableau 10. Distances (Å) et Angles (°) interatomiques dans les complexes **3** et **7**

Distances (Å)	3	Distances (Å)	7
Ln1A- O1A	2.289(3)	Dy1A- O1A	2.312(2)
Ln1A- O2A	2.306(3)	Dy1A - O2A	2.400(2)
Ln1A-O3A	2.605(3)	Dy1A -O3A	2.558(2)
Ln1A-O4A	2.624(3)	Dy1A -O4A	2.568(2)
Ln1A-O6A	2.288(3)	Dy1A -O5A	2.436(3)
Ln1A-O7A	2.490(3)	Dy1A -O6A	2.393(3)
Ln1A-O8A	2.473(3)	Dy1A -O8A	2.581(3)
Ln1A-O10A	2.430(3)	Dy1A -O9A	2.458(3)
Ln1A-O11A	2.417(3)	Dy1A -11A	2.425(3)
		Dy1A -O12A	2.452(3)
Angles (°)	3	Angles (°)	7
O1A- LnA- O2A	67.13(10)	O1A- Dy1A- O2A	62.82(8)
O1A- LnA- O3A	61.81(9)	O1A- LnA- O3A	63.93(8)
O1A- LnA- O6A	79.21(11)	O2A- LnA- O4A	61.36(7)
O1A- LnA- O11A	125.05(10)	O2A- LnA- O12A	67.31(9)
O2A- LnA- O4A	61.06(9)	O3A- LnA- O11A	71.90(9)
O2A- LnA- O6A	80.13(11)	O4A- LnA- O9A	66.92(8)
O2A- LnA- O11A	125.10(11)	O3A- LnA- O8A	77.05(8)
O3A- LnA- O6A	102.99(11)	O1A- LnA- O5A	75.30(9)
O3A- LnA- O7A	66.07(10)	O2A- LnA- O5A	74.68(9)
O3A- LnA- O10A	79.14(11)	O11A- LnA- O12A	52.65(9)
O3A- LnA- O11A	77.38(11)	O8A- LnA- O9A	50.26(8)
O4A- LnA- O6A	103.17(11)	O5A- LnA- O6A	52.98(10)
O4A- LnA- O8A	68.12(10)	O5A- LnA- O6A	52.98(10)
O4A- LnA- O10A	77.58(10)		
O4A- LnA- O11A	78.84(10)		
O6A- LnA- O7A	75.02(10)		
O6A- LnA- O8A	77.77(11)		

G. Liaison hydrogène présentes dans la structure du composé **3** :

Du point de vue supramoléculaire, le complexe **3** se déploie sous forme de couches en zigzag, parallèles au plan (ab). La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires a trois centres de type C-H...O, elles sont observées entre des atomes de carbone du ligand et des atomes d'oxygène des groupements acétates et nitrates, l'ensemble de ces interactions forme un réseau tridimensionnel.

La connexion entre les molécules est assurée par treize liaisons hydrogène, formées d'une part par les interactions, (C₁₅—H₁₅...O₁₂, C₁₆—H₁₆...O₁₁, C₃₂—H_{32B}...O₁₂, C₁—H_{1C}...O₁₁ et C₂₁—H₂₁...O₁₀), générant des couches parallèles au plan (b,c).

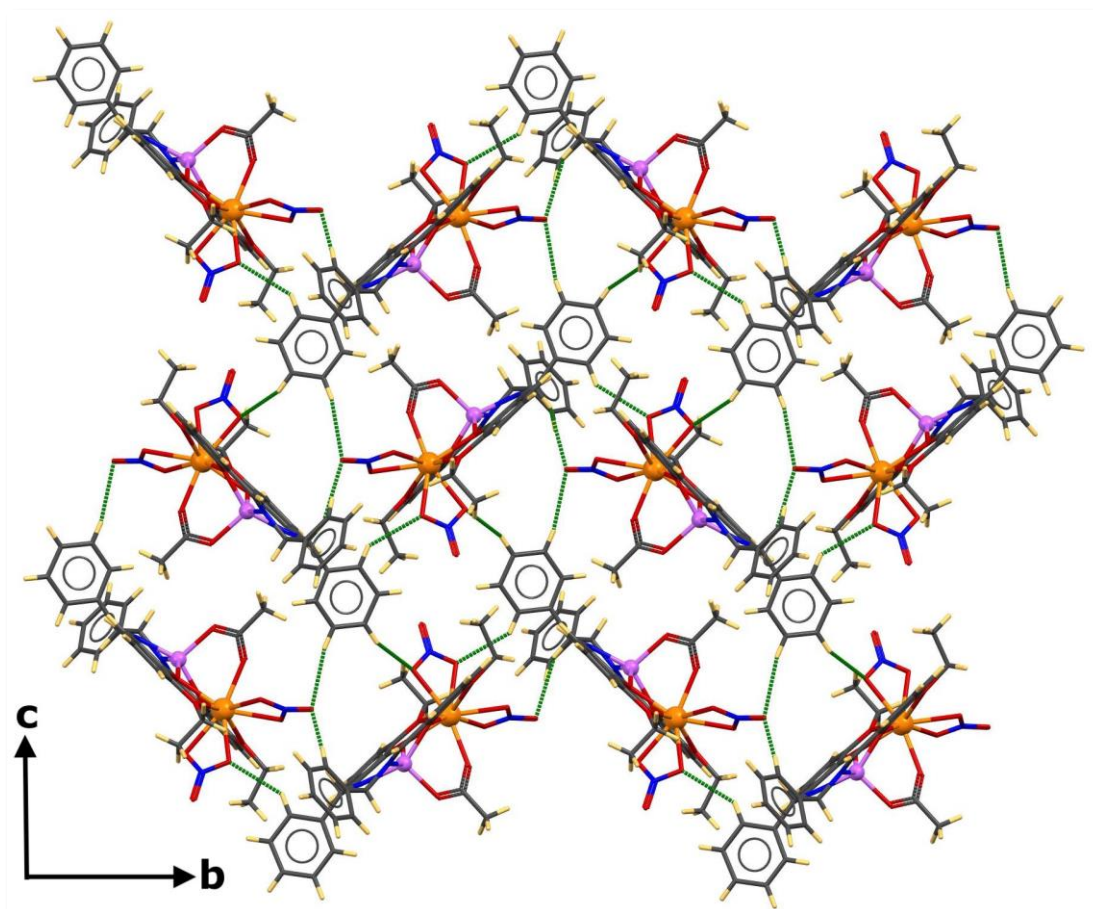


Figure 18 : Représentation des liaisons hydrogènes présentent dans
Le complexe **3**
Codes de symétries (a) $-x+2, -y+2, -z+1$, (b) $-x+1, -y+1, -z+1$.

D'autre part les liaisons hydrogènes ($C_{20}-H_{20}\dots O_8$, $C_{31}-H_{31B}\dots O_8$, $C_1-H_{1C}\dots O_{12}$, $C_{23}-H_{23}\dots O_9$, $C_{10}-H_{10}\dots O_9$, $C_{30}-H_{30}\dots O_5$, $C_{14}-H_{14}\dots O_{10}$ et $C_{13}-H_{13}\dots O_9$) assurent la jonction entre les couches.

L'ensemble des liaisons hydrogène observées dans le complexe **3** sont résumées dans le tableau 11 :

Tableau 11. Les liaisons hydrogène dans les composés 3

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C20—H20 \cdots O8 (2)	0.95	2.58	3.442 (7)	150
C31—H31B \cdots O8 (1)	0.99	2.36	2.993 (6)	121
C1—H1C \cdots O11 (1)	0.95	2.50	3.950(5)	131
C1—H1C \cdots O12 (4)	0.98	2.76	3.665(6)	125
C32—H32B \cdots O12 (3)	0.99	2.35	3.554(6)	135
C16—H16 \cdots O11 (1)	0.95	2.45	3.650(5)	125
C23—H23 \cdots O9 (1)	0.99	2.35	3.465(6)	145
C10—H10 \cdots O9 (2)	0.95	2.45	3.665(7)	132
C15—H15 \cdots O12	0.98	2.36	3.554(5)	120
C30—H30 \cdots O5	0.95	2.50	3.660(5)	125
C21—H21 \cdots O10 (4)	0.98	2.56	2.590(6)	130
C14—H14 \cdots O10	0.99	2.46	2.445(5)	154
C13—H13 \cdots O9 (3)	0.94	2.49	2.565(7)	132

Codes de symétrie : 1) x, y, z ; 2) 1.5-x, -1/2+y, 1/2-z ; 3) 1-x, 1-y, 1-z ; 4) -1/2+x, 1.5-y, 1/2+z

H. Liaisons hydrogène présentes dans la structure du composé 7 :

La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires, formé entre le ligand et les nitrates, résultant un réseau tridimensionnel.

La connexion entre les molécules selon le plan (AB) formant des couches est assurée par les trois liaisons hydrogène (C₁₆—H₁₆...O₁₀, C₁₀—H₁₀...O₉ et C₉—H₉...O₁₂)

La connexion entre les couches est assurée par les neuf liaisons hydrogène suivantes (C₂—H_{2A}...O₈, C₂—H_{2B}...O₁₁, C₁₃—H₁₃...O₇, C₁₉—H₁₉...O₁₀, C₇—H₇...O₁₀, C₂₉—H₂₉...O₇, C₃₀—H₃₀...O₈, C₈—H₈...O₁₁ et C₆—H₆...O₁₂).

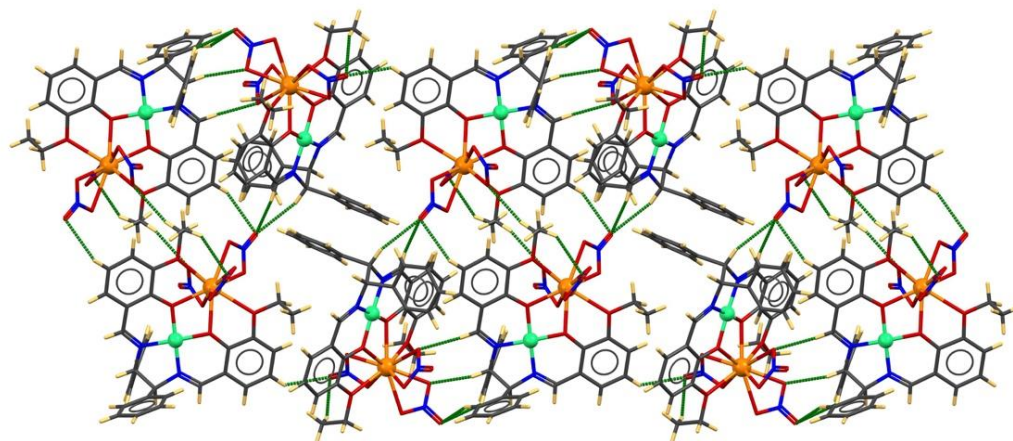


Figure 19 : Représentation des liaisons hydrogène présentes dans le complexe 7

Codes de symétries (a) $-x+2, -y+2, -z+1$, (b) $-x+1, -y+1, -z+1$.

L'ensemble des liaisons hydrogène observées dans la structure du complexe **7** est résumé dans le tableau 12 :

Tableau 12. Les liaisons hydrogène dans le composé **7**

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C2—H2A···O8	0.97	2.43	3.197 (5)	135
C9—H9···O12	0.93	2.39	3.277 (4)	160
C10—H10···O9	0.98	2.37	3.251 (5)	149
C13—H13···O7	0.93	2.57	3.322 (5)	138
C19—H19···O10	0.97	2.45	3.225(5)	125
C7—H7···O10	0.96	2.38	3.324(7)	148
C16—H16···O10	0.93	2.32	3.162(5)	152
C2—H2B···O11	0.95	2.47	3.422(5)	130
C29—H29···O7	0.97	2.38	3.512(4)	125
C30—H30···O8	0.97	2.26	3.341(4)	148
C8—H8···O11	0.99	2.36	3.265(7)	142
C6—H6···O12	0.93	2.54	3.225(6)	123

IV. Propriétés magnétiques :

A. Propriétés magnétiques à champ statique (DC) :

Les mesures magnétiques des complexes **1, 2, 5, 6** ont été réalisés sur des échantillons polycristallins orientés aléatoirement, dans une gamme de température de 1.8 à 300 K et sous un champ appliqué de 1000 Oe. Sur un magnétomètre à SQUID du type MPMS-XL de Quantum Design.

Les variations thermiques des produits de la susceptibilité magnétique χT par la température des complexes **1, 2, 5, 6** sont représentés sur la figure 20.

Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit. À 300 K, les valeurs du produit χT pour les composés **1, 2, 5, 6** sont respectivement égales à $13.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $13.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $14.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $13.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, en accord avec la valeur théorique de $14.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un ion Dy (III) ($S = 15/2$, $6H15/2$, $g = 4/3$).

Pendant le refroidissement, les courbes χT vs T des quatre composés **1, 2, 5** et **6** diminuent très lentement jusqu'à 25 K, puis ils diminuent fortement pour atteindre des valeurs

minimales de $8.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les deux complexes **1** et **2** et une valeur de $9.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les deux complexes **5** et **6** à 0K.

Cette diminution des courbes provient de la dépopulation thermique des sous-niveaux de Stark, qui est le signe d'interactions antiferromagnétiques prédominantes entre les ions $\text{Ln}^{(\text{III})}$

Figure 20.

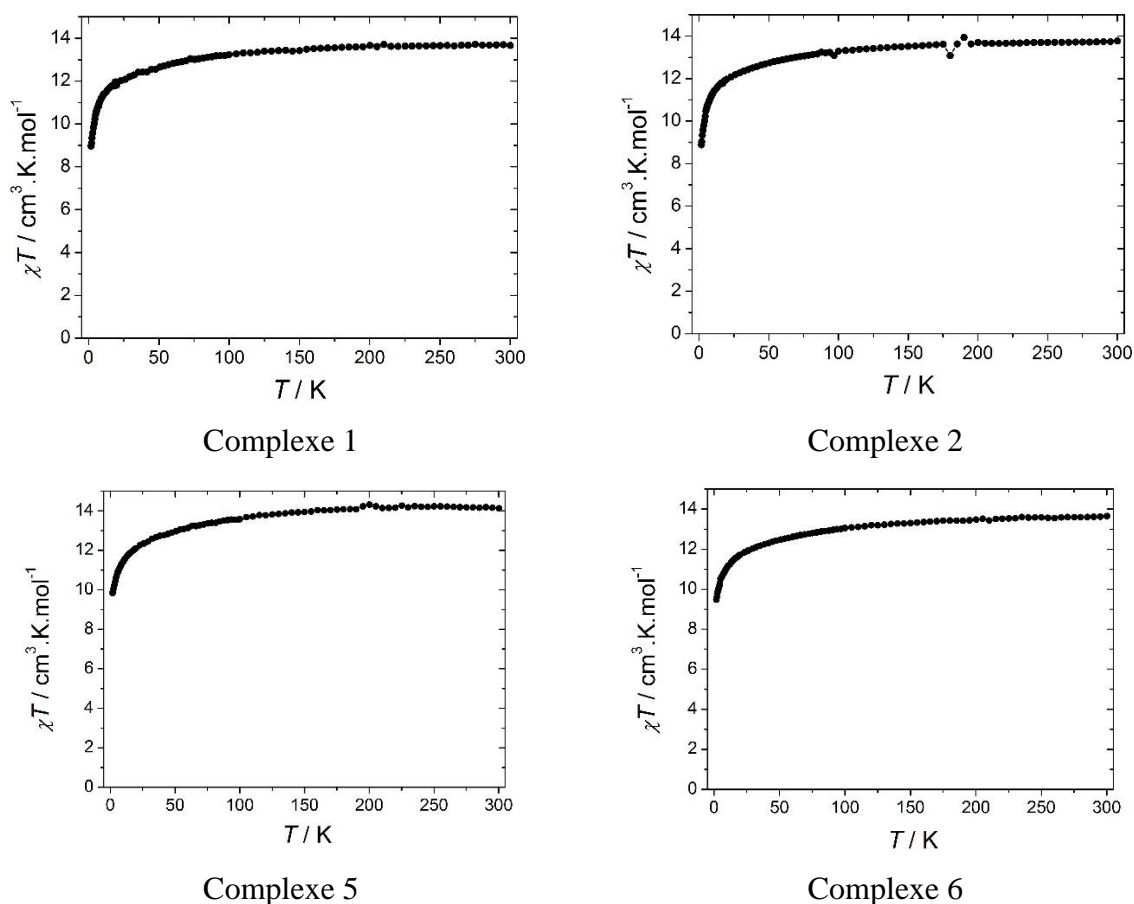


Figure 20 : La variation du χT en fonction de la température mesuré sous un champ de 1000 Oe pour les composés **1, 2, 5, 6**.

La variation de l'aimantation en fonction du champ des composés **1, 2, 5, 6** a été mesurée à $T=1.8 \text{ K}$ (Figure 21). Les valeurs de l'aimantation obtenues pour les trois complexes **1, 2** et **5** ont une valeur de $7 \mu_{\text{B}}$, la valeur de l'aimantation pour le complexe **6** est égale à $6 \mu_{\text{B}}$.

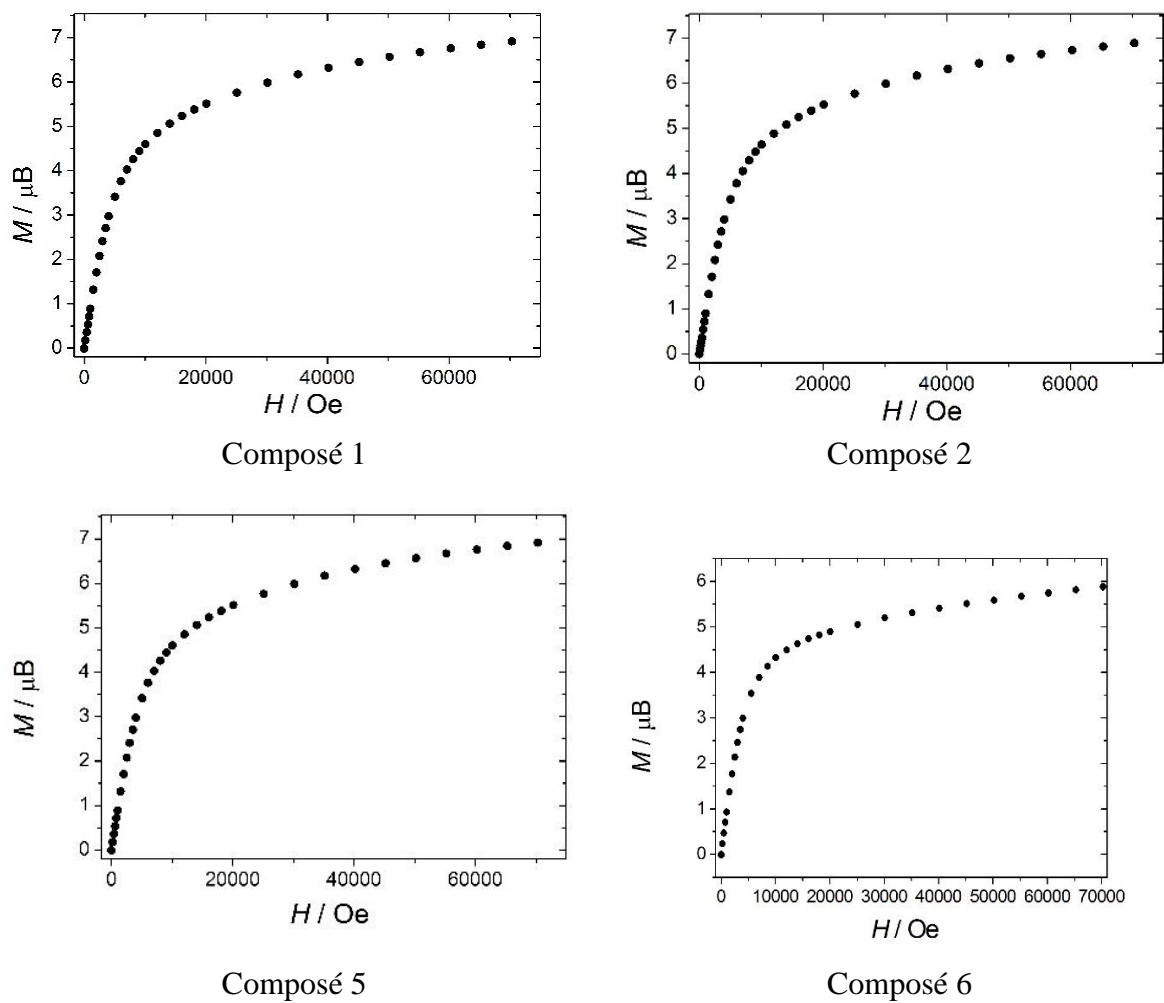


Figure 21 : La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à $T=1.8\text{ K}$ pour les composés **1, 2, 5, 6**

Les valeurs obtenues pour ces composés sont moindres que celles attendus, ceci est due à la présence d'anisotropie dans ces composés.

V. Conclusion :

Deux nouvelles familles de complexes hétéro dinucléaires à base de métaux 3d(Zn/Ni)-4f(Dy/Yb) ont été synthétisées et caractérisées structuralement, quatre de ces composés ont fait l'objet d'une étude de leurs propriétés magnétiques.

Le ligand utilisé pour la préparation de ces complexes, le phenol, 2,2' [2,2-diphenyl-1,2-ethanediyl] bis[(E) nitrilométhylidyne]-bis(6-ethoxy), possède deux cavités de coordination, une interne avec N₂O₂ donneurs favorisée par un métal 3d et une deuxième cavité externe O₂O₂ favorisée par les lanthanides, conduisant à la formation de complexes hétéro dinucléaires 3d-4f.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des deux familles de composés a montré que pour chaque série de complexes {1-RR-[Zn-Dy], 2-SS-[Zn-Dy] et 4-RR-[Zn-Yb]} pour la première famille et {5-RR-[Ni-Dy], SS-[Ni-Dy]} pour la deuxième famille, les composés sont iso structuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1$ avec une unité asymétrique contenant deux isomères géométriquement indépendants, nommés molécules **A** et **B**. Alors que les composés **3-RS**-[Zn-Dy] de la première famille et le composé **7-RS**-[Ni-Dy] de la deuxième famille, avec une configuration (R,S), cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec une molécule indépendante géométriquement par unité asymétrique.

Dans les complexes de formule générale $[ZnLLn(\mu-OAc)(NO_3)_2]$ avec Ln : Dy ou Yb, la connexion entre les deux centres métalliques Zn²⁺ et La³⁺ est assurée par des ponts phénolates du ligand et une molécule d'acétate avec une coordination de neuf de l'ion La³⁺. Dans le cas des complexes $[NiLDy(NO_3)_3]$, la connexion entre les deux centres est assurée que par des ponts phénolates du ligand et l'ion Dy³⁺ est entouré par dix oxygène.

Les mesures magnétiques réalisées à champ statique (DC) sur les composés **1**, **2**, **5**, **6** ont révélé que tous les composés présentent des interactions antiferromagnétiques ; pour compléter ce travail, des mesures optiques, de luminescence ainsi que des mesures de ferroélectricité pour réaliser l'étude magnétoélectrique pour ces complexes, sont prévues.

VI. Références bibliographiques

- [1] a) O. Sato, *Acc. Chem. Res.*, 2003, **36**, 692-700; b) Y. Arimoto, S.-i. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9240-9241; c) G. Li, T. Akitsu, O. Sato and Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12396-12397; d) K. Takahashi, T. Kawakami, Z.-Z. Gu, Y. Einaga, A. Fujishima and O. Sato, *Chem. Commun.*, 2003, 2374-2375; e) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray and J. D. Cashion, *Science*, 2002, **298**, 1762-1765; f) V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta and J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 3760-3763; g) E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia and V. Laukhin, *Nature*, 2000, **408**, 447; h) E. Coronado and J. R. Galan-Mascaros, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 66-74; i) E. Coronado and P. Day, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5419-5448; j) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba and H. Ōkawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 4709-4709; k) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle and M. Verdaguer, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 729-734; l) G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Nature*, 1997, **390**, 493.
- [2]41. R. Inglis, F. White, S. Piligkos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin and G. S. Papaefstathiou, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3090.
- [3]40. P.-H. Lin, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru and M. Murugesu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 1535.
- [4]42. a) E. Pardo, C. Train, R. Lescouezec, Y. Journaux, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, F. S. Delgado, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret and C. Paulsen, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2322; b) J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, M. Eslava, Y. Journaux, R. Lescouezec, M. Julve, F. Lloret, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, E. Lhotel, C. Paulsen and E. Pardo, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 12482.
- [5]46. Y.-Y. Zhu, X. Guo, C. Cui, B.-W. Wang, Z.-M. Wang and S. Gao, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8049.
- [6]47. L. Zhang, P. Zhang, L. Zhao, S.-Y. Lin, S. Xue, J. Tang and Z. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 1351.
- [7] 21. a) S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Camón, M. Evangelisti, F. Luis, M. J. Martínez-Pérez and J. Sesé, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14982-14990; b) N. Ishikawa, M. Sugita and W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3650-3651; c) M.-X. Yao, Q.-Y. Zheng, F. Gao, Y. Z. Li, Y. Song and J.-L. Zuo, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 13682-13690.
- [8] 48. a) W.-Y. Bi, X.-Q. Lü, W.-L. Chai, G. So, J.-R., W.-Y. Wong, W.-K. Wong and R. A. Jones, *J. Mol. Struct.*, 2008, **891**, 450-455; b) Y. Okamoto, K. Nidaira and T. Akitsu, *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, **12**, 6966-6979.
- [9] Long J, Rouquette J, Thibaud J-M, ... Haines J, Guari Y, Larionova J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**, 2236-2240
- [10] P.R., Griffiths, J.A. Haseth. *Fourier Transformed Infrared Spectrometry. Second edition. John Wiley & Sons. Inc.* 321. (2007)
- [11] Bruker, APEX 2 and SAINT, B. A. Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2007)
- [12] G. Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **71**, 2015, 3
- [13] A. Spek. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65**, 2009, 148
- [14] E. Dowty. ATOMS. S. Software, Kingsport. Tennessee, USA, (1999)
- [15] C. F. Macrae, P. R. Edgington, *et al. J. Appl. Crystallogr.*, **39**, 2006, 453

Conclusion générale et perspectives

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif la synthèse, la caractérisation structurale et l'étude des propriétés physiques et biologiques de nouveaux complexes homonucléaires à base de métaux de transition (3d) et hétéronucléaires (3d-4f) multifonctionnels.

Les ligands utilisés sont des bases de Schiff dérivées du thiophène-2-carboxylique hydrazid, dans la première partie de ce travail, et de type salen utilisant deux énantiomères Phénol, 2,2'-[[*(1S,2S)*-1,2-diphényl-1,2-ethanediyl]bis[*(E)*-nitrilométhylidyne] bis[6-éthoxy] et le Phénol, 2,2'-[[*(1R,2R)*-1,2-diphényl-1,2-ethanediyl]bis[*(E)*-nitrilo-méthylidyne] bis[6-éthoxy], dans la deuxième partie. Les voies explorées se sont révélées plus ou moins fructueuses et ont conduit à des résultats intéressants et porteurs de perspectives variées.

Dans la première partie, nous avons étudié l'influence du sel métallique utilisé sur les résultats obtenus. Les trois nouveaux complexes à base de cuivre(II) ont été synthétisés *in situ* par réaction du thiophène-2-carboxylique hydrazide avec différents sels de cuivre(II) ; l'utilisation de l'acétate ou chlorure de cuivre(II) nous a mené, dans le premier cas, à un monomère de formule [Cu(L)₂] (1) et dans le deuxième cas, à un dimère de formule [Cu₂(μ-Cl)₂(HL)₂Cl₂] (2) avec la base de Schiff bidentate N'-(propan-2-ylidène) thiophène-2-carbohydrazide (HL).

Cependant, l'utilisation du nitrate de cuivre a conduit à un dimère de formule [Cu₂(μ₂-L')₄ (2-thiophène L'-méthyl ester)] (3), à base de ligands mixtes, L' : acide 2-thiophène carboxylique et le 2-thiophène carboxylate de méthyl, obtenus par hydrolyse de l'hydrazide de départ suivie d'une estérification de l'acide formé.

Tous les composés ont été synthétisés par voie douce, puis caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal et par spectroscopie IR. Les trois complexes **1**, **2** et **3** de la première partie, cristallisent dans les groupes d'espace respectifs P2₁/n et C2/c du système monoclinique et P-1 du système triclinique.

- Dans la première structure l'ion métallique adopte une géométrie plan carré alors que pour le deuxième et troisième composé l'ion cuivre(II) adopte une géométrie pyramidale à base carrée très déformée dans le cas du composé **2** et presque parfaite dans le composé **3**.

- Les deux premiers complexes à base de Schiff (HL) ont fait l'objet d'une étude de leurs propriétés biologiques antioxydantes et anti-alzheimer. La présence de -NH et de soufre dans la structure du ligand, fait que ces composés ont un effet notable sur l'inhibition des ABTS de radicaux libres ou réduction du cuivre (II) -neocuproïne [Cu (II) -Nc] CUPRAC ; le composé **1** était plus actif que le **2** pour les deux méthodes. Cependant, pour l'inhibition AChE, le composé **2** avec deux ions Cu (II) pontés par di- μ -chloro était plus efficace que la galentamine (le médicament de référence). Ce résultat nécessite des études supplémentaires concernant l'évaluation in vivo, afin de renforcer les résultats actuels et inscrire ce produit au groupe des standards anti-alzheimer les plus puissants.
- L'étude des propriétés magnétiques des deux composés dimériques **2** et **3** de Cu (II) ponté par des ponts chloro pour **2** et carboxylato pour **3**, indique un couplage intra dimère de nature antiferromagnétique pour les deux composés.

Dans la deuxième partie expérimentale, l'utilisation d'une nouvelle famille de base de schiff type salen chirale, nous a permis de synthétiser sept nouveaux complexes hétéro-bimétalliques chiraux du type 3d/4f classés en deux familles, la première à base de (Zn-Dy/Yb) et la deuxième à base de (Ni-Dy).

Les trois premiers composés sont à base de Zn-Dy avec les formules R,R-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂] (**1**), S,S-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂] (**2**) et R,S-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂] (**3**) ; le quatrième composé est à base de Zn-Yb de formule R,R-[ZnLYb(m-OAc)(NO₃)₂]. Les trois derniers complexes sont à base de Ni-Dy avec les formules R,R-[NiLDy(NO₃)₃] (**5**), S,S-[NiLDy(NO₃)₃] (**6**) et R/S-[NiLDy(NO₃)₃] (**7**).

Tous les composés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X sur monocristal, par spectroscopie IR et analyse thermogravimétrique. Quatre de ces complexes ont fait l'objet d'une étude de leurs comportements magnétiques.

- La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal des deux familles de composés a montré que pour chaque série de complexes {1-RR-[Zn-Dy], 2-SS-[Zn-Dy] et 4-RR-[Zn-Yb]} pour la première famille et {5-RR-[Ni-Dy], SS-[Ni-Dy]} pour la deuxième famille, les composés sont iso structuraux et cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1$ avec une unité asymétrique contenant deux isomères géométriquement indépendants. Alors que les composés **3-RS**-[Zn-Dy] de la première famille et le composé **7-RS**-[Ni-Dy] de la deuxième famille, avec une configuration (R,S), cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec une molécule indépendante géométriquement par unité asymétrique.

- Dans les complexes de formule générale $[ZnLLn(\mu-OAc)(NO_3)_2]$ avec Ln : Dy ou Yb, la connexion entre les deux centres métalliques Zn^{2+} et La^{3+} est assurée par des ponts phénolates du ligand et une molécule d'acétate avec une coordinence de neuf de l'ion La^{3+} . Dans le cas des complexes $[NiLDy(NO_3)_3]$, la connexion entre les deux centres est assurée que par des ponts phénolates du ligand et l'ion Dy^{3+} est entouré par dix oxygène.

Les mesures magnétiques réalisés à champ statique (DC) sur les composés **1**, **2**, **5**, **6** ont révélé que tous les composés présentent des interactions antiferromagnétiques.

Le prolongement de ce travail consiste à compléter les mesures optiques de luminescence pour les complexes de lanthanide ainsi que les mesures de ferroélectricité pour réaliser l'étude magnétoélectrique prévue pour ces composés.

Vue l'intérêt des ligands base de schiff salen dans le domaine du magnétisme moléculaire, nous allons tenter d'élaborer d'autre complexes hétéro-métalliques avec des métaux mixtes (3d-4f) et essayer d'améliorer le comportement magnétique et introduire d'autre propriétés pour obtenir des complexes bifonctionnels ou multifonctionnels en modelant le ligand.

Annexe : Données Cristallographiques

Complexe 1: [Cu (L)₂] (1)

Tableau 1: données cristallographiques

Crystal data	
Formula	C ₁₆ H ₂₂ CuN ₄ O ₂ S ₂
Formula weight	430.03
Crystal System, Space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a ,b, c [Angstrom]	7.1221 (10), 11.9489 (16) , 10.8718 (15)
alpha, beta, gamma [deg]	β =101.612 (3)°
V [Ang**3]	906.3 (2)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.576
Mu(MoKa) [/mm]	1.45
F(000)	446
Data Collection	
Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	Mo Ka λ = 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.6, 27.8
Dataset	-10 10; -16 16; -15 15
Tot., Uniq. Data, R(int)	8842, 2629, 0.030
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1781
Refinement	
Nref, Npar	2629, 117
R, wR2, S	0.058, 0.181, 1.04
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1061P)^2 + 0.5093P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.001, 0.000
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.68, 0.90

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 1.

	x	y	z	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Cu1	0.0000	0.5000	0.5000	0.0362 (2)
S1	0.71186 (16)	0.62736 (10)	0.73794 (13)	0.0609 (4)
O1	0.2487 (3)	0.4596 (2)	0.5859 (3)	0.0448 (6)
N1	0.1080 (4)	0.6567 (3)	0.5473 (3)	0.0371 (6)
N2	0.3014 (4)	0.6492 (2)	0.6117 (3)	0.0376 (6)
C1	0.3547 (4)	0.5458 (3)	0.6231 (3)	0.0337 (7)
C3	0.6417 (4)	0.4120 (3)	0.6940 (3)	0.0368 (8)
C2	0.5554 (5)	0.5216 (3)	0.6823 (3)	0.0345 (7)
C6	0.0438 (5)	0.7584 (3)	0.5291 (3)	0.0398 (8)
C7	0.1662 (6)	0.8576 (3)	0.5753 (5)	0.0595 (12)
C4	0.8445 (5)	0.4291 (4)	0.7514 (4)	0.0538 (11)
C8	-0.1563 (6)	0.7817 (3)	0.4612 (4)	0.0513 (10)
C5	0.8943 (5)	0.5361 (4)	0.7792 (4)	0.0551 (11)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogene du complexe 1.

	x	y	z	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
H2	0.3729	0.7054	0.6393	0.045*
H3A	0.6293	0.3772	0.6121	0.044*
H3B	0.5806	0.3644	0.7466	0.044*
H7A	0.2116	0.8514	0.6643	0.089*
H7B	0.0919	0.9248	0.5569	0.089*
H7C	0.2734	0.8601	0.5342	0.089*
H4	0.9318	0.3705	0.7673	0.065*
H8A	-0.1593	0.7867	0.3727	0.077*
H8B	-0.1991	0.8512	0.4903	0.077*
H8C	-0.2391	0.7223	0.4769	0.077*
H5	1.0176	0.5577	0.8176	0.066*

Tableau 4: Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 1.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0223 (3)	0.0354 (4)	0.0463 (4)	0.0017 (2)	-0.0043 (2)	0.0010 (3)
S1	0.0399 (5)	0.0494 (6)	0.0858 (8)	-0.0045 (4)	-0.0058 (5)	-0.0085 (6)
O1	0.0253 (11)	0.0318 (12)	0.0693 (18)	0.0009 (9)	-0.0098 (11)	0.0048 (12)
N1	0.0256 (12)	0.0407 (15)	0.0411 (15)	0.0023 (11)	-0.0024 (10)	-0.0010 (13)
N2	0.0270 (12)	0.0343 (15)	0.0469 (16)	0.0011 (11)	-0.0031 (11)	-0.0040 (13)
C1	0.0243 (13)	0.0385 (18)	0.0360 (16)	0.0023 (13)	0.0009 (12)	0.0013 (15)
C3	0.0177 (12)	0.050 (2)	0.0392 (17)	0.0133 (12)	-0.0028 (11)	0.0030 (15)
C2	0.0246 (14)	0.0365 (18)	0.0390 (17)	-0.0035 (12)	-0.0016 (12)	0.0018 (13)
C6	0.0336 (15)	0.0378 (18)	0.0442 (18)	0.0036 (14)	-0.0012 (13)	-0.0005 (15)
C7	0.049 (2)	0.037 (2)	0.082 (3)	0.0007 (17)	-0.013 (2)	-0.006 (2)
C4	0.0301 (17)	0.052 (3)	0.073 (3)	0.0085 (16)	-0.0040 (17)	0.009 (2)
C8	0.0382 (19)	0.041 (2)	0.068 (3)	0.0080 (15)	-0.0063 (17)	0.0049 (19)
C5	0.0251 (16)	0.063 (3)	0.071 (3)	-0.0024 (16)	-0.0054 (17)	-0.003 (2)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 6 :

Cu1—O1	1.891 (2)	C3—C2	1.442 (5)
Cu1—O1 ⁱ	1.891 (2)	C3—C4	1.467 (5)
Cu1—N1	2.050 (3)	C6—C7	1.496 (6)
Cu1—N1 ⁱ	2.050 (3)	C6—C8	1.493 (5)
S1—C2	1.712 (3)	C7—H7A	0.9600
S1—C5	1.687 (5)	C7—H7B	0.9600
O1—C1	1.292 (4)	C7—H7C	0.9600
N1—N2	1.417 (4)	C4—H4	0.9300
N1—C6	1.300 (5)	C4—C5	1.344 (7)
N2—H2	0.8600	C8—H8A	0.9600
N2—C1	1.291 (4)	C8—H8B	0.9600
C1—C2	1.473 (4)	C8—H8C	0.9600
C3—H3A	0.9700	C5—H5	0.9300
C3—H3B	0.9700		
O1—Cu1—O1 ⁱ	180.0	C3—C2—S1	113.8 (2)
O1 ⁱ —Cu1—N1 ⁱ	80.93 (11)	C3—C2—C1	125.1 (3)
O1—Cu1—N1 ⁱ	99.07 (11)	N1—C6—C7	121.7 (3)
O1—Cu1—N1	80.93 (11)	N1—C6—C8	121.4 (3)
O1 ⁱ —Cu1—N1	99.07 (11)	C8—C6—C7	116.8 (3)
N1 ⁱ —Cu1—N1	180.0	C6—C7—H7A	109.5
C5—S1—C2	91.6 (2)	C6—C7—H7B	109.5
C1—O1—Cu1	112.4 (2)	C6—C7—H7C	109.5
N2—N1—Cu1	110.2 (2)	H7A—C7—H7B	109.5
C6—N1—Cu1	135.5 (2)	H7A—C7—H7C	109.5
C6—N1—N2	114.3 (3)	H7B—C7—H7C	109.5
N1—N2—H2	124.9	C3—C4—H4	122.6
C1—N2—N1	110.2 (3)	C5—C4—C3	114.9 (4)
C1—N2—H2	124.9	C5—C4—H4	122.6
O1—C1—C2	115.8 (3)	C6—C8—H8A	109.5
N2—C1—O1	126.2 (3)	C6—C8—H8B	109.5
N2—C1—C2	118.0 (3)	C6—C8—H8C	109.5
H3A—C3—H3B	108.7	H8A—C8—H8B	109.5
C2—C3—H3A	110.5	H8A—C8—H8C	109.5
C2—C3—H3B	110.5	H8B—C8—H8C	109.5
C2—C3—C4	106.0 (3)	S1—C5—H5	123.2
C4—C3—H3A	110.5	C4—C5—S1	113.6 (3)
C4—C3—H3B	110.5	C4—C5—H5	123.2
C1—C2—S1	121.0 (3)		

Symmetry code: (i) -x, -y+1, -z+1.

Complexe 2 : [Cu₂(μ-Cl)₂(HL)₂Cl₂]

Tableau 1 : données cristallographiques

Crystal data		
Formula	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ CuN ₂ OS	
Formula weight	316.68	
Crystal System, Space group	Monoclinic, C2/c	
a ,b, c [Angstrom]	10.9490 (3) , 17.8037 (5), 13.1661 (4)	
alpha, beta, gamma [deg]	β =109.142 (1)°	
V [Ang**3]	2424.60 (12)	
Z	8	
D(calc) [g/cm**3]	1.735	
Mu(MoKa) [/mm]	2.39	
F(000)	1272	
Data Collection		
Temperature (K)	296	
Radiation [Angstrom]	Mo Ka	λ = 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	3.3, 30.5	
Dataset	-15 15; -25 25; -17 18	
Tot., Uniq. Data, R(int)	15049, 3694, 0.026	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2794	
Refinement		
Nref, Npar	3694, 138	
R, wR2, S	0.031, 0.084, 1.05	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0408P)^2 + 1.1027P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
Max. and Av. Shift/Error	0.002, 0.000	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.34, 0.56	

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 2.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Cu1	0.16222 (2)	1.00864 (2)	0.30234 (2)	0.03294 (8)
Cl1	-0.01638 (5)	0.99390 (3)	0.36354 (4)	0.04695 (14)
Cl2	0.30224 (6)	1.07609 (3)	0.24295 (4)	0.04819 (14)
S1	0.34782 (6)	0.74419 (3)	0.38948 (5)	0.05242 (16)
O1	0.25660 (15)	0.89843 (7)	0.33393 (11)	0.0405 (3)
N1	0.27611 (17)	1.01724 (9)	0.45631 (13)	0.0333 (3)
N2	0.33194 (17)	0.94944 (9)	0.50003 (13)	0.0369 (4)
C1	0.31569 (19)	0.89083 (10)	0.43080 (16)	0.0340 (4)
C2	0.3749 (2)	0.81945 (11)	0.47538 (17)	0.0362 (4)
C3	0.4503 (2)	0.80042 (13)	0.5800 (2)	0.0481 (5)
C4	0.4821 (2)	0.72269 (14)	0.5850 (2)	0.0564 (6)
C5	0.4333 (2)	0.68663 (13)	0.4903 (2)	0.0550 (6)
C6	0.3047 (2)	1.07686 (11)	0.51423 (16)	0.0366 (4)
C7	0.3983 (2)	1.07933 (13)	0.62563 (18)	0.0492 (5)
C8	0.2410 (2)	1.14846 (12)	0.4673 (2)	0.0523 (6)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogene du complexe 2.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
H2	0.3745	0.9448	0.5674	0.044*
H3	0.4759	0.8336	0.6378	0.058*
H4	0.5319	0.6990	0.6479	0.068*
H5	0.4453	0.6357	0.4812	0.066*
H7A	0.3525	1.0741	0.6762	0.074*
H7B	0.4433	1.1265	0.6371	0.074*
H7C	0.4593	1.0390	0.6354	0.074*
H8A	0.3035	1.1813	0.4538	0.078*
H8B	0.2052	1.1720	0.5168	0.078*
H8C	0.1731	1.1383	0.4010	0.078*

Tableau 4: Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 2.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.03856 (14)	0.03270 (13)	0.02721 (14)	0.00072 (9)	0.01031 (10)	-0.00017 (9)
Cl1	0.0440 (3)	0.0698 (4)	0.0274 (2)	0.0051 (2)	0.0122 (2)	0.0079 (2)
Cl2	0.0573 (3)	0.0478 (3)	0.0435 (3)	-0.0115 (2)	0.0221 (3)	0.0004 (2)
S1	0.0594 (4)	0.0343 (3)	0.0649 (4)	0.0017 (2)	0.0222 (3)	-0.0052 (3)
O1	0.0529 (9)	0.0329 (7)	0.0335 (8)	0.0042 (6)	0.0111 (7)	-0.0036 (6)
N1	0.0409 (9)	0.0302 (7)	0.0297 (8)	0.0013 (6)	0.0126 (7)	-0.0017 (6)
N2	0.0471 (10)	0.0313 (8)	0.0289 (8)	0.0029 (7)	0.0079 (7)	0.0017 (6)
C1	0.0377 (10)	0.0306 (9)	0.0370 (11)	-0.0007 (8)	0.0166 (8)	0.0001 (8)
C2	0.0363 (10)	0.0317 (9)	0.0434 (11)	0.0016 (8)	0.0168 (9)	0.0015 (8)
C3	0.0486 (13)	0.0407 (11)	0.0592 (14)	0.0104 (10)	0.0232 (11)	0.0077 (10)
C4	0.0513 (14)	0.0533 (14)	0.0681 (17)	0.0177 (11)	0.0244 (12)	0.0215 (13)
C5	0.0521 (14)	0.0348 (11)	0.0860 (19)	0.0082 (10)	0.0335 (13)	0.0084 (12)
C6	0.0417 (11)	0.0355 (9)	0.0378 (11)	-0.0040 (8)	0.0200 (9)	-0.0042 (8)
C7	0.0576 (14)	0.0493 (12)	0.0400 (12)	-0.0167 (11)	0.0151 (11)	-0.0109 (10)
C8	0.0616 (15)	0.0333 (10)	0.0670 (16)	0.0059 (10)	0.0281 (13)	-0.0072 (10)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 6 :

Cu1—Cl1 ⁱ	2.2586 (6)	C2—C3	1.396 (3)
Cu1—Cl1	2.3612 (6)	C3—H3	0.9300
Cu1—Cl2	2.2781 (6)	C3—C4	1.423 (3)
Cu1—O1	2.1930 (14)	C4—H4	0.9300
Cu1—N1	2.0075 (17)	C4—C5	1.348 (4)
Cl1—Cu1 ⁱ	2.2585 (6)	C5—H5	0.9300
S1—C2	1.715 (2)	C6—C7	1.489 (3)
S1—C5	1.695 (3)	C6—C8	1.487 (3)
O1—C1	1.234 (2)	C7—H7A	0.9600
N1—N2	1.390 (2)	C7—H7B	0.9600
N1—C6	1.284 (2)	C7—H7C	0.9600
N2—H2	0.8600	C8—H8A	0.9600
N2—C1	1.358 (2)	C8—H8B	0.9600
C1—C2	1.460 (3)	C8—H8C	0.9600
Cl1 ⁱ —Cu1—Cl1	85.13 (2)	C2—C3—H3	125.1
Cl1 ⁱ —Cu1—Cl2	94.09 (2)	C2—C3—C4	109.8 (2)
Cl2—Cu1—Cl1	154.37 (2)	C4—C3—H3	125.1
O1—Cu1—Cl1 ⁱ	102.66 (4)	C3—C4—H4	123.1
O1—Cu1—Cl1	103.14 (4)	C5—C4—C3	113.8 (2)
O1—Cu1—Cl2	102.03 (4)	C5—C4—H4	123.1
N1—Cu1—Cl1	88.49 (5)	S1—C5—H5	123.6
N1—Cu1—Cl1 ⁱ	173.41 (5)	C4—C5—S1	112.73 (18)
N1—Cu1—Cl2	92.36 (5)	C4—C5—H5	123.6
N1—Cu1—O1	77.21 (6)	N1—C6—C7	124.4 (2)
Cu1 ⁱ —Cl1—Cu1	93.39 (2)	N1—C6—C8	118.16 (19)
C5—S1—C2	91.39 (12)	C8—C6—C7	117.48 (19)
C1—O1—Cu1	110.42 (12)	C6—C7—H7A	109.5
N2—N1—Cu1	113.28 (12)	C6—C7—H7B	109.5
C6—N1—Cu1	127.77 (14)	C6—C7—H7C	109.5
C6—N1—N2	118.90 (17)	H7A—C7—H7B	109.5
N1—N2—H2	121.7	H7A—C7—H7C	109.5
C1—N2—N1	116.51 (16)	H7B—C7—H7C	109.5
C1—N2—H2	121.7	C6—C8—H8A	109.5
O1—C1—N2	121.22 (17)	C6—C8—H8B	109.5
O1—C1—C2	121.63 (17)	C6—C8—H8C	109.5
N2—C1—C2	117.12 (18)	H8A—C8—H8B	109.5

C1—C2—S1	117.19 (15)	H8A—C8—H8C	109.5
C3—C2—S1	112.31 (15)	H8B—C8—H8C	109.5
C3—C2—C1	130.48 (19)		
Cu1—O1—C1—N2	-9.2 (2)	N2—N1—C6—C8	-178.15 (18)
Cu1—O1—C1—C2	172.94 (15)	N2—C1—C2—S1	176.85 (15)
Cu1—N1—N2—C1	8.1 (2)	N2—C1—C2—C3	-1.5 (3)
Cu1—N1—C6—C7	-175.08 (16)	C1—C2—C3—C4	177.9 (2)
Cu1—N1—C6—C8	4.6 (3)	C2—S1—C5—C4	-0.8 (2)
S1—C2—C3—C4	-0.6 (2)	C2—C3—C4—C5	0.0 (3)
O1—C1—C2—S1	-5.2 (3)	C3—C4—C5—S1	0.6 (3)
O1—C1—C2—C3	176.4 (2)	C5—S1—C2—C1	-177.92 (17)
N1—N2—C1—O1	1.5 (3)	C5—S1—C2—C3	0.76 (17)
N1—N2—C1—C2	179.39 (16)	C6—N1—N2—C1	-169.53 (18)
N2—N1—C6—C7	2.1 (3)		

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

Complexe 3: [Cu₂(μ -2-L')₄(2- acide L'- méthyl ester)]

Tableau 1: données cristallographiques

Crystal data		
Formula	C ₁₆ H ₁₀ CuO ₆ S ₃	
Formula weight	457.96	
Crystal System, Space group	Triclinic, $P\bar{1}$	
a, b, c [Angstrom]	9.3918 (4), 9.6269 (4), 10.1235 (4)	
alpha, beta, gamma [deg]	87.157 (2)°, 83.310 (2)°, 86.605 (2)°	
V [Ang**3]	906.64 (6)	
Z	2	
D(calc) [g/cm**3]	1.678	
Mu(MoKa) [/mm]	1.58	
F(000)	462	
Data Collection		
Temperature (K)	296	
Radiation [Angstrom]	Mo K α	$\lambda = 0.71073$
Theta Min-Max [Deg]	3.0, 25.0	
Dataset	-11 11; -11 11; -11 12	
Tot., Uniq. Data, R(int)	12002, 3170, 0.040	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2414	
Refinement		
Nref, Npar	3170, 240	
R, wR2, S	0.048, 0.129, 1.03	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0525P)^2 + 2.0031P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
Max. and Av. Shift/Error	0.001, 0.000	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.37, 0.56	

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 3.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
Cu1	0.62117 (6)	0.06001 (6)	0.48469 (5)	0.0320 (2)	
S1A	0.38106 (17)	0.50776 (16)	0.36711 (16)	0.0414 (4)	0.7
S1B	0.1346 (4)	0.3720 (4)	0.3873 (4)	0.0712 (10)	0.3
S2A	0.2724 (2)	0.1021 (2)	0.95966 (17)	0.0574 (5)	0.7
S2B	0.5463 (4)	0.2228 (3)	0.9363 (3)	0.0575 (8)	0.3
S1	0.89303 (19)	0.30063 (18)	0.04666 (16)	0.0691 (5)	
O3	0.5046 (3)	0.2263 (3)	0.4359 (3)	0.0387 (8)	
O4	0.2947 (3)	0.1207 (3)	0.4583 (3)	0.0418 (8)	
O1	0.5854 (3)	0.1098 (3)	0.6708 (3)	0.0395 (8)	
O2	0.3745 (3)	0.0077 (3)	0.6945 (3)	0.0394 (8)	
O5	0.8368 (3)	0.1426 (3)	0.4129 (3)	0.0408 (8)	

O6	0.9685 (4)	0.0714 (4)	0.2265 (3)	0.0507 (9)	
C7	0.3708 (5)	0.2259 (5)	0.4336 (4)	0.0349 (11)	
C8	0.2938 (5)	0.3584 (5)	0.3996 (4)	0.0340 (10)	
C9	0.1346 (4)	0.3720 (4)	0.3873 (4)	0.0712 (10)	0.7
C12	0.38106 (17)	0.50776 (16)	0.36711 (16)	0.0414 (4)	0.3
C10	0.1160 (6)	0.5261 (6)	0.3493 (6)	0.0574 (15)	
C11	0.2329 (6)	0.5998 (6)	0.3383 (5)	0.0504 (13)	
C1	0.4673 (5)	0.0783 (5)	0.7363 (4)	0.0324 (10)	
C2	0.4353 (5)	0.1306 (5)	0.8720 (4)	0.0344 (10)	
C6	0.2724 (2)	0.1021 (2)	0.95966 (17)	0.0574 (5)	0.3
C3	0.5463 (4)	0.2228 (3)	0.9363 (3)	0.0575 (8)	0.7
C4	0.4472 (7)	0.2363 (6)	1.0727 (5)	0.0536 (14)	
C5	0.3186 (7)	0.1824 (6)	1.0871 (5)	0.0539 (14)	
C13	0.8794 (5)	0.1602 (5)	0.2956 (5)	0.0371 (11)	
C14	0.8412 (5)	0.2832 (5)	0.2141 (5)	0.0402 (11)	
C15	0.7590 (5)	0.4007 (5)	0.2634 (5)	0.0452 (13)	
C16	0.7429 (7)	0.5001 (7)	0.1544 (8)	0.0736 (19)	
C17	0.8086 (8)	0.4587 (7)	0.0372 (8)	0.077 (2)	
C18	1.0134 (7)	-0.0551 (7)	0.2962 (7)	0.0727 (19)	

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogene du complexe 3.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}	Occ. (<1)
H10A	0.0269	0.5673	0.3344	0.069*	1(43)
H10	0.0269	0.5673	0.3344	0.069*	0(43)
H11	0.2312	0.6948	0.3163	0.061*	1(43)
H11A	0.2312	0.6948	0.3163	0.061*	0(43)
H4A	0.4783	0.2815	1.1423	0.064*	1(43)
H4B	0.4783	0.2815	1.1423	0.064*	0(43)
H5B	0.2574	0.1897	1.1659	0.065*	1(43)
H5A	0.2574	0.1897	1.1659	0.065*	0(43)
H15	0.7215	0.4120	0.3516	0.054*	
H16	0.6915	0.5853	0.1645	0.088*	
H17	0.8075	0.5124	-0.0417	0.093*	
H18A	1.0819	-0.1081	0.2383	0.109*	
H18B	0.9315	-0.1090	0.3236	0.109*	
H18C	1.0567	-0.0322	0.3732	0.109*	

Tableau 4 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 3.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.0332 (3)	0.0321 (3)	0.0310 (3)	-0.0044 (2)	-0.0027 (2)	-0.0032 (2)
S1A	0.0404 (9)	0.0302 (8)	0.0539 (10)	-0.0016 (7)	-0.0083 (7)	0.0007 (7)
S1B	0.071 (2)	0.062 (2)	0.077 (2)	0.0150 (18)	-0.0061 (18)	-0.0011 (17)
S2A	0.0669 (12)	0.0615 (12)	0.0422 (10)	-0.0001 (10)	0.0022 (9)	-0.0111 (8)
S2B	0.082 (2)	0.0625 (19)	0.0292 (14)	0.0194 (16)	-0.0183 (14)	-0.0155 (13)
S1	0.0768 (11)	0.0730 (11)	0.0536 (9)	-0.0016 (9)	0.0011 (8)	0.0127 (8)
O3	0.0362 (19)	0.0322 (18)	0.048 (2)	-0.0014 (14)	-0.0059 (15)	0.0003 (14)
O4	0.0414 (19)	0.0331 (18)	0.051 (2)	-0.0049 (15)	-0.0059 (16)	0.0031 (15)
O1	0.0412 (19)	0.046 (2)	0.0323 (17)	-0.0118 (15)	0.0007 (15)	-0.0111 (14)
O2	0.0425 (19)	0.045 (2)	0.0316 (17)	-0.0123 (16)	-0.0010 (15)	-0.0099 (14)
O5	0.0376 (18)	0.048 (2)	0.0373 (19)	-0.0094 (15)	-0.0049 (15)	0.0031 (15)
O6	0.051 (2)	0.049 (2)	0.049 (2)	0.0080 (18)	0.0001 (17)	0.0043 (17)
C7	0.046 (3)	0.034 (3)	0.024 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)	-0.0052 (18)
C8	0.040 (3)	0.032 (3)	0.029 (2)	0.000 (2)	-0.002 (2)	-0.0027 (18)
C9	0.071 (2)	0.062 (2)	0.077 (2)	0.0150 (18)	-0.0061 (18)	-0.0011 (17)
C12	0.0404 (9)	0.0302 (8)	0.0539 (10)	-0.0016 (7)	-0.0083 (7)	0.0007 (7)
C10	0.042 (3)	0.060 (4)	0.068 (4)	0.017 (3)	-0.011 (3)	0.003 (3)
C11	0.057 (4)	0.038 (3)	0.055 (3)	0.000 (3)	-0.003 (3)	-0.003 (2)
C1	0.039 (3)	0.030 (2)	0.028 (2)	0.002 (2)	-0.006 (2)	-0.0019 (18)

C2	0.044 (3)	0.028 (2)	0.030 (2)	0.003 (2)	-0.003 (2)	-0.0003 (18)
C6	0.0669 (12)	0.0615 (12)	0.0422 (10)	-0.0001 (10)	0.0022 (9)	-0.0111 (8)
C3	0.082 (2)	0.0625 (19)	0.0292 (14)	0.0194 (16)	-0.0183 (14)	-0.0155 (13)
C4	0.070 (4)	0.056 (3)	0.036 (3)	0.002 (3)	-0.010 (3)	-0.011 (2)
C5	0.066 (4)	0.064 (4)	0.031 (3)	0.001 (3)	0.000 (3)	-0.008 (2)
C13	0.026 (2)	0.037 (3)	0.050 (3)	-0.007 (2)	-0.009 (2)	-0.001 (2)
C14	0.030 (3)	0.044 (3)	0.047 (3)	-0.009 (2)	-0.009 (2)	0.007 (2)
C15	0.036 (3)	0.038 (3)	0.057 (3)	0.000 (2)	0.003 (2)	0.010 (2)
C16	0.059 (4)	0.049 (4)	0.108 (6)	0.009 (3)	-0.010 (4)	0.017 (4)
C17	0.072 (4)	0.075 (5)	0.081 (5)	-0.007 (4)	-0.007 (4)	0.032 (4)
C18	0.074 (4)	0.065 (4)	0.074 (4)	0.025 (3)	-0.003 (3)	0.004 (3)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 3.

Cu1—Cu1 ⁱ	2.5928 (11)	O6—C18	1.443 (7)
Cu1—O3	1.960 (3)	C7—C8	1.475 (6)
Cu1—O4 ⁱ	1.956 (3)	C10—H10A	0.9300
Cu1—O1	1.954 (3)	C10—H10	0.9300
Cu1—O2 ⁱ	1.953 (3)	C10—C11	1.333 (8)
Cu1—O5	2.248 (3)	C11—H11	0.9300
S1A—C8	1.697 (5)	C11—H11A	0.9300
S1A—C11	1.652 (6)	C1—C2	1.478 (6)
S1B—C8	1.512 (6)	C4—H4A	0.9300
S1B—C10	1.519 (7)	C4—H4B	0.9300
S2A—C2	1.707 (5)	C4—C5	1.332 (8)
S2A—C5	1.649 (6)	C5—H5B	0.9300
S2B—C2	1.619 (6)	C5—H5A	0.9300
S2B—C4	1.579 (6)	C13—C14	1.461 (7)
S1—C14	1.711 (5)	C14—C15	1.409 (7)
S1—C17	1.678 (7)	C15—H15	0.9300
O3—C7	1.260 (6)	C15—C16	1.440 (8)
O4—Cu1 ⁱ	1.956 (3)	C16—H16	0.9300
O4—C7	1.272 (5)	C16—C17	1.340 (9)
O1—C1	1.269 (5)	C17—H17	0.9300
O2—Cu1 ⁱ	1.953 (3)	C18—H18A	0.9600
O2—C1	1.259 (5)	C18—H18B	0.9600
O5—C13	1.214 (5)	C18—H18C	0.9600
O6—C13	1.326 (6)		
O3—Cu1—Cu1 ⁱ	84.44 (10)	C10—C11—H11	122.9
O3—Cu1—O5	97.12 (13)	C10—C11—H11A	122.9
O4 ⁱ —Cu1—Cu1 ⁱ	85.64 (10)	O1—C1—C2	117.2 (4)
O4 ⁱ —Cu1—O3	170.00 (13)	O2—C1—O1	125.3 (4)
O4 ⁱ —Cu1—O5	92.84 (13)	O2—C1—C2	117.4 (4)
O1—Cu1—Cu1 ⁱ	88.42 (9)	C1—C2—S2A	119.1 (4)
O1—Cu1—O3	89.11 (14)	C1—C2—S2B	121.9 (4)
O1—Cu1—O4 ⁱ	89.29 (14)	S2B—C4—H4B	120.3
O1—Cu1—O5	104.46 (12)	C5—C4—S2B	119.4 (4)
O2 ⁱ —Cu1—Cu1 ⁱ	81.38 (10)	C5—C4—H4A	120.3
O2 ⁱ —Cu1—O3	90.69 (14)	C5—C4—H4B	120.3
O2 ⁱ —Cu1—O4 ⁱ	89.14 (14)	S2A—C5—H5B	121.4
O2 ⁱ —Cu1—O1	169.77 (13)	C4—C5—S2A	117.3 (4)
O2 ⁱ —Cu1—O5	85.72 (13)	C4—C5—H5B	121.4
O5—Cu1—Cu1 ⁱ	167.02 (9)	C4—C5—H5A	121.4
C11—S1A—C8	93.0 (3)	O5—C13—O6	124.2 (4)
C8—S1B—C10	100.7 (4)	O5—C13—C14	124.1 (4)
C5—S2A—C2	90.5 (3)	O6—C13—C14	111.7 (4)
C4—S2B—C2	93.7 (3)	C13—C14—S1	123.3 (4)
C17—S1—C14	91.8 (3)	C15—C14—S1	112.4 (4)

C7—O3—Cu1	122.7 (3)	C15—C14—C13	124.4 (4)
C7—O4—Cu1 ⁱ	121.2 (3)	C14—C15—H15	125.7
C1—O1—Cu1	118.1 (3)	C14—C15—C16	108.6 (5)
C1—O2—Cu1 ⁱ	126.6 (3)	C16—C15—H15	125.7
C13—O5—Cu1	122.8 (3)	C15—C16—H16	123.1
C13—O6—C18	116.9 (4)	C17—C16—C15	113.8 (6)
O3—C7—O4	125.9 (4)	C17—C16—H16	123.1
O3—C7—C8	117.9 (4)	S1—C17—H17	123.3
O4—C7—C8	116.3 (4)	C16—C17—S1	113.4 (5)
C7—C8—S1A	121.4 (4)	C16—C17—H17	123.3
C7—C8—S1B	123.6 (4)	O6—C18—H18A	109.5
S1B—C10—H10	121.4	O6—C18—H18B	109.5
C11—C10—S1B	117.2 (5)	O6—C18—H18C	109.5
C11—C10—H10A	121.4	H18A—C18—H18B	109.5
C11—C10—H10	121.4	H18A—C18—H18C	109.5
S1A—C11—H11	122.9	H18B—C18—H18C	109.5
C10—C11—S1A	114.2 (4)		

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

Complexe 1: R,R-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂]

Tableau 1 : données cristallographiques

Crystal data		
Formula	2(C ₃₄ H ₃₃ DyN ₄ O ₁₂ Zn)	
Formula weight	1835.02	
Crystal System, Space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁	
a ,b, c [Angstrom]	9.9103 (4), 19.0306 (7), 18.6217 (7)	
alpha, beta, gamma [deg]	$\beta = 91.569 (2)^\circ$	
V [Ang**3]	3510.7 (2)	
Z	2	
D(calc) [g/cm**3]	1.736	
Mu(MoKa) [/mm]	2.86	
F(000)	1828	
Crystal Size [mm]	0.18 × 0.11 × 0.11	
Data Collection		
Temperature (K)	173	
Radiation [Angstrom]	Mo K α	$\lambda = 0.71073$
Theta Min-Max [Deg]	2.1, 40.4	
Dataset	-18 18; -34 34; -33 33	
Tot., Uniq. Data, R(int)	323161, 44176, 0.048	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	38876	
Refinement		
Nref, Npar	44176, 937	
R, wR2, S	0.026, 0.061, 1.06	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0276P)^2 + 0.0935P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
Max. and Av. Shift/Error	0.004, 0.000	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.32, 0.70	

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 1.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Dy1A	-0.52961 (2)	-0.53219 (2)	0.00711 (2)	0.01917 (2)
Dy1B	-0.95698 (2)	-0.47966 (2)	-0.51118 (2)	0.01741 (2)
Zn1A	-0.47292 (3)	-0.43438 (2)	-0.13596 (2)	0.01908 (5)
Zn1B	-1.01806 (3)	-0.57965 (2)	-0.36928 (2)	0.01935 (5)
O7A	-0.7239 (2)	-0.60946 (12)	0.03150 (12)	0.0292 (4)
O5A	-0.5342 (2)	-0.51341 (11)	-0.19735 (10)	0.0275 (4)
N1A	-0.56306 (19)	-0.34788 (11)	-0.17771 (10)	0.0192 (3)
O2A	-0.36238 (15)	-0.48401 (13)	-0.06026 (9)	0.0238 (3)
O11A	-0.4314 (2)	-0.44879 (12)	0.09183 (12)	0.0329 (5)
O11B	-1.0497 (2)	-0.55965 (12)	-0.60129 (11)	0.0304 (4)
O12B	-1.0606 (3)	-0.53571 (18)	-0.71600 (11)	0.0464 (6)
O10B	-0.9719 (2)	-0.46085 (11)	-0.63949 (10)	0.0292 (4)
O3B	-0.73963 (17)	-0.54206 (11)	-0.55037 (10)	0.0242 (4)
O4B	-1.20449 (16)	-0.43179 (11)	-0.52921 (9)	0.0224 (3)
O5B	-0.9351 (2)	-0.50619 (12)	-0.30719 (10)	0.0307 (4)
O6B	-0.8877 (2)	-0.43812 (12)	-0.40118 (10)	0.0323 (4)
O1B	-0.89695 (16)	-0.58214 (11)	-0.45390 (10)	0.0240 (4)
O8B	-0.96428 (18)	-0.35053 (12)	-0.52676 (12)	0.0275 (4)
O9B	-0.7894 (2)	-0.28445 (14)	-0.54673 (15)	0.0430 (6)
N2A	-0.30419 (19)	-0.38592 (11)	-0.17161 (11)	0.0199 (3)
C29A	0.0319 (2)	-0.54958 (16)	-0.07763 (15)	0.0276 (5)
O4A	-0.28178 (18)	-0.58170 (11)	0.02207 (10)	0.0249 (4)
C11A	-0.5368 (2)	-0.25904 (13)	-0.27569 (13)	0.0196 (4)
C12A	-0.5407 (3)	-0.19327 (14)	-0.24257 (14)	0.0248 (4)

C14A	-0.6723 (3)	-0.14661 (16)	-0.34198 (16)	0.0310 (5)
O3A	-0.74246 (19)	-0.46437 (11)	0.05254 (10)	0.0256 (4)
N4B	-1.0284 (2)	-0.51953 (14)	-0.65440 (12)	0.0283 (5)
C6B	-0.6152 (2)	-0.70206 (15)	-0.41216 (15)	0.0252 (5)
C9B	-0.8337 (2)	-0.70034 (13)	-0.35373 (13)	0.0206 (4)
N1B	-0.94755 (18)	-0.67429 (11)	-0.33638 (10)	0.0193 (3)
N2B	-1.18589 (18)	-0.61106 (11)	-0.31902 (11)	0.0194 (3)
C4B	-0.7811 (2)	-0.61629 (13)	-0.45436 (12)	0.0194 (4)
N3B	-0.8386 (2)	-0.34234 (13)	-0.53685 (12)	0.0254 (4)
O8A	-0.5295 (2)	-0.65956 (12)	0.03210 (12)	0.0315 (4)
N3A	-0.6556 (2)	-0.66549 (13)	0.03871 (12)	0.0272 (5)
O9A	-0.7081 (3)	-0.72178 (14)	0.05280 (15)	0.0474 (7)
C33A	-0.5855 (3)	-0.56739 (15)	-0.16933 (14)	0.0248 (5)
O6A	-0.5885 (2)	-0.57887 (12)	-0.10293 (10)	0.0307 (4)
C34A	-0.6479 (3)	-0.62040 (19)	-0.21915 (15)	0.0352 (7)
C10A	-0.4819 (2)	-0.32343 (11)	-0.23829 (11)	0.0185 (3)
C17A	-0.3339 (2)	-0.31810 (12)	-0.20807 (12)	0.0197 (3)
C24A	-0.1838 (2)	-0.40939 (13)	-0.16167 (13)	0.0218 (4)
C25A	-0.1478 (2)	-0.47071 (15)	-0.11789 (13)	0.0211 (4)
C26A	-0.2347 (2)	-0.50196 (13)	-0.06844 (13)	0.0192 (4)
C27A	-0.1843 (2)	-0.55612 (14)	-0.02322 (13)	0.0214 (4)
C28A	-0.0531 (2)	-0.57948 (15)	-0.02770 (14)	0.0248 (5)
C30A	-0.0142 (2)	-0.49573 (15)	-0.12155 (14)	0.0255 (5)
C31A	-0.2378 (3)	-0.63365 (17)	0.07517 (16)	0.0310 (6)
C32A	-0.1535 (3)	-0.6012 (2)	0.13511 (18)	0.0399 (7)
C18A	-0.2343 (2)	-0.29683 (13)	-0.26401 (13)	0.0205 (4)
C19A	-0.2318 (3)	-0.32991 (17)	-0.33033 (16)	0.0319 (6)
C20A	-0.1413 (3)	-0.30765 (19)	-0.38205 (16)	0.0404 (7)
C21A	-0.0525 (3)	-0.2532 (2)	-0.36716 (19)	0.0438 (8)
C22A	-0.0527 (3)	-0.22097 (18)	-0.30051 (19)	0.0390 (7)
C23A	-0.1442 (3)	-0.24202 (15)	-0.24956 (15)	0.0288 (5)
C13A	-0.6077 (3)	-0.13789 (14)	-0.27551 (15)	0.0285 (5)
C15A	-0.6668 (3)	-0.21054 (17)	-0.37618 (14)	0.0295 (5)
C16A	-0.5986 (3)	-0.26672 (14)	-0.34393 (12)	0.0250 (4)
C9A	-0.6728 (2)	-0.31978 (13)	-0.15807 (12)	0.0194 (4)
C5A	-0.7524 (2)	-0.34293 (13)	-0.09774 (13)	0.0200 (4)
C6A	-0.8763 (2)	-0.30865 (15)	-0.08742 (15)	0.0249 (5)
C7A	-0.9548 (3)	-0.32447 (17)	-0.03004 (17)	0.0321 (6)
C8A	-0.9127 (3)	-0.37513 (17)	0.01967 (15)	0.0305 (6)
C3A	-0.7939 (2)	-0.41056 (14)	0.00990 (13)	0.0221 (4)
C2A	-0.8163 (3)	-0.4828 (2)	0.11641 (14)	0.0303 (5)
C1A	-0.7879 (3)	-0.4318 (2)	0.17709 (17)	0.0413 (8)
O1A	-0.60039 (17)	-0.43399 (11)	-0.05372 (10)	0.0244 (4)
N4A	-0.4549 (2)	-0.48443 (15)	0.14708 (12)	0.0277 (4)
O12A	-0.4255 (3)	-0.46472 (14)	0.20758 (12)	0.0436 (6)
O10A	-0.5126 (2)	-0.54415 (11)	0.13593 (10)	0.0280 (4)
C3B	-0.6901 (2)	-0.59627 (14)	-0.50760 (14)	0.0221 (4)
C8B	-0.5660 (3)	-0.62813 (16)	-0.51270 (16)	0.0302 (6)
C7B	-0.5274 (3)	-0.68118 (17)	-0.46351 (17)	0.0314 (6)
H7B	-0.4412	-0.7024	-0.4664	0.037*
C5B	-0.7436 (2)	-0.67078 (13)	-0.40613 (13)	0.0200 (4)
C10B	-1.0430 (2)	-0.71326 (11)	-0.29089 (11)	0.0188 (3)
C17B	-1.1487 (2)	-0.66126 (11)	-0.26151 (11)	0.0180 (3)
O2B	-1.12641 (15)	-0.52466 (11)	-0.44142 (9)	0.0221 (3)
C26B	-1.2528 (2)	-0.50447 (13)	-0.43341 (12)	0.0182 (4)
C25B	-1.33975 (19)	-0.53011 (16)	-0.38041 (12)	0.0196 (4)
C24B	-1.3029 (2)	-0.58318 (13)	-0.32693 (12)	0.0207 (4)
C30B	-1.4725 (2)	-0.50323 (14)	-0.37849 (14)	0.0229 (4)
C29B	-1.5178 (2)	-0.45357 (15)	-0.42691 (14)	0.0242 (5)

C28B	-1.4325 (2)	-0.42767 (15)	-0.47929 (13)	0.0228 (4)
C27B	-1.3025 (2)	-0.45339 (13)	-0.48239 (12)	0.0191 (4)
C31B	-1.2437 (2)	-0.38041 (16)	-0.58326 (14)	0.0263 (5)
C32B	-1.3257 (3)	-0.4133 (2)	-0.64480 (16)	0.0378 (7)
C33B	-0.8893 (3)	-0.45067 (17)	-0.33518 (14)	0.0295 (6)
C34B	-0.8310 (5)	-0.3972 (2)	-0.28536 (18)	0.0548 (12)
C18B	-1.2621 (2)	-0.70113 (13)	-0.22754 (13)	0.0207 (4)
C19B	-1.3391 (3)	-0.74980 (15)	-0.26722 (15)	0.0295 (5)
C20B	-1.4352 (3)	-0.78974 (18)	-0.2332 (2)	0.0423 (7)
C21B	-1.4569 (3)	-0.78152 (19)	-0.1602 (2)	0.0459 (9)
C22B	-1.3830 (4)	-0.73271 (19)	-0.12135 (19)	0.0460 (8)
C23B	-1.2863 (3)	-0.69226 (16)	-0.15493 (15)	0.0309 (5)
C11B	-0.9716 (2)	-0.75619 (14)	-0.23248 (13)	0.0217 (4)
C16B	-0.9207 (2)	-0.72532 (15)	-0.16998 (15)	0.0283 (5)
C15B	-0.8459 (3)	-0.7642 (2)	-0.12055 (16)	0.0389 (7)
C14B	-0.8211 (3)	-0.8344 (2)	-0.1330 (2)	0.0440 (9)
C13B	-0.8721 (3)	-0.86604 (17)	-0.1929 (2)	0.0443 (8)
C12B	-0.9488 (3)	-0.82748 (15)	-0.24338 (16)	0.0312 (6)
C2B	-0.6692 (3)	-0.5268 (2)	-0.61595 (14)	0.0293 (5)
C1B	-0.7003 (4)	-0.5797 (2)	-0.67381 (19)	0.0462 (9)
O7B	-0.76825 (18)	-0.39776 (12)	-0.53604 (11)	0.0275 (4)
C4A	-0.7117 (2)	-0.39606 (13)	-0.04901 (13)	0.0200 (4)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogène du complexe 1.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
H29A	0.1213	-0.5661	-0.0816	0.034*
H12A	-0.4962	-0.1865	-0.1976	0.030*
H14A	-0.7195	-0.1086	-0.3639	0.038*
H6B	-0.5891	-0.7383	-0.3800	0.031*
H9B	-0.8057	-0.7424	-0.3302	0.024*
H34A	-0.5781	-0.6392	-0.2506	0.053*
H34B	-0.6852	-0.6591	-0.1911	0.053*
H34C	-0.7192	-0.5985	-0.2483	0.053*
H10A	-0.4835	-0.3620	-0.2748	0.022*
H17A	-0.3330	-0.2808	-0.1705	0.023*
H24A	-0.1135	-0.3848	-0.1843	0.027*
H28A	-0.0211	-0.6158	0.0031	0.030*
H30A	0.0448	-0.4748	-0.1545	0.031*
H31A	-0.3183	-0.6561	0.0957	0.037*
H31B	-0.1848	-0.6702	0.0514	0.037*
H32A	-0.1388	-0.6362	0.1735	0.061*
H32B	-0.0665	-0.5864	0.1169	0.061*
H32C	-0.2008	-0.5605	0.1547	0.061*
H19A	-0.2921	-0.3677	-0.3409	0.038*
H20A	-0.1404	-0.3306	-0.4271	0.048*
H21A	0.0060	-0.2374	-0.4029	0.053*
H22A	0.0098	-0.1847	-0.2895	0.047*
H23A	-0.1451	-0.2190	-0.2043	0.034*
H13A	-0.6108	-0.0936	-0.2525	0.034*
H15A	-0.7098	-0.2167	-0.4221	0.035*
H16A	-0.5950	-0.3105	-0.3683	0.029*
H9A	-0.7066	-0.2809	-0.1852	0.024*
H6A	-0.9066	-0.2742	-0.1214	0.031*
H7A	-1.0379	-0.3004	-0.0243	0.038*
H8A	-0.9662	-0.3852	0.0600	0.036*
H2AA	-0.9147	-0.4822	0.1045	0.037*
H2AB	-0.7918	-0.5307	0.1321	0.037*

H1AA	-0.8404	-0.4459	0.2189	0.063*
H1AB	-0.6916	-0.4334	0.1901	0.063*
H1AC	-0.8137	-0.3846	0.1623	0.063*
H8B	-0.5066	-0.6139	-0.5490	0.036*
H7B	-0.4412	-0.7024	-0.4664	0.037*
H10B	-1.0930	-0.7469	-0.3228	0.023*
H17B	-1.1024	-0.6335	-0.2224	0.021*
H24B	-1.3714	-0.5988	-0.2958	0.025*
H30B	-1.5319	-0.5199	-0.3433	0.027*
H29B	-1.6079	-0.4370	-0.4250	0.029*
H28B	-1.4634	-0.3930	-0.5124	0.028*
H31C	-1.2977	-0.3429	-0.5612	0.032*
H31D	-1.1615	-0.3584	-0.6028	0.032*
C32B	-1.3257 (3)	-0.4133 (2)	-0.64480 (16)	0.0378 (7)
H32D	-1.4161	-0.4247	-0.6285	0.055*
H32E	-1.3321	-0.3805	-0.6852	0.055*
H32F	-1.2809	-0.4567	-0.6603	0.055*
H34D	-0.7322	-0.3994	-0.2861	0.082*
H34E	-0.8615	-0.3503	-0.2999	0.082*
H34F	-0.8603	-0.4068	-0.2362	0.082*
H19B	-1.3252	-0.7555	-0.3169	0.035*
H20B	-1.4867	-0.8235	-0.2601	0.052*
H21B	-1.5227	-0.8092	-0.1373	0.053*
H22B	-1.3976	-0.7270	-0.0716	0.055*
H23B	-1.2366	-0.6585	-0.1280	0.037*
H16B	-0.9368	-0.6768	-0.1615	0.033*
H15B	-0.8114	-0.7422	-0.0777	0.046*
H14B	-0.7685	-0.8608	-0.0989	0.052*
H13B	-0.8549	-0.9146	-0.2009	0.051*
H12B	-0.9852	-0.8502	-0.2853	0.037*
H2BA	-0.6955	-0.4793	-0.6334	0.035*
H2BB	-0.5706	-0.5262	-0.6053	0.035*
H1BA	-0.6706	-0.6266	-0.6575	0.067*
H1BB	-0.7976	-0.5807	-0.6843	0.067*
H1BC	-0.6526	-0.5673	-0.7174	0.067*

Tableau 4 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 1.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1A	0.02153 (4)	0.02016 (5)	0.01583 (4)	-0.00324 (4)	0.00102 (3)	0.00257 (4)
Dy1B	0.01786 (3)	0.02057 (5)	0.01382 (4)	-0.00171 (3)	0.00093 (3)	0.00224 (4)
Zn1A	0.01767 (10)	0.02012 (13)	0.01958 (12)	-0.00024 (9)	0.00309 (9)	0.00455 (10)
Zn1B	0.01583 (10)	0.02301 (14)	0.01937 (12)	0.00149 (9)	0.00328 (9)	0.00646 (10)
O7A	0.0291 (9)	0.0292 (10)	0.0295 (10)	-0.0040 (7)	0.0011 (7)	0.0048 (8)
O5A	0.0361 (9)	0.0274 (9)	0.0192 (8)	-0.0080 (7)	0.0026 (7)	0.0008 (6)
N1A	0.0194 (7)	0.0216 (9)	0.0168 (8)	-0.0009 (6)	0.0025 (6)	0.0030 (6)
O2A	0.0162 (6)	0.0297 (9)	0.0258 (8)	0.0026 (7)	0.0028 (5)	0.0089 (8)
O11A	0.0419 (11)	0.0280 (10)	0.0289 (10)	-0.0109 (8)	-0.0014 (8)	0.0017 (8)
O11B	0.0343 (9)	0.0318 (11)	0.0251 (9)	-0.0084 (8)	-0.0025 (7)	-0.0010 (8)
O12B	0.0590 (14)	0.0576 (16)	0.0220 (9)	-0.0039 (14)	-0.0103 (9)	-0.0108 (11)
O10B	0.0364 (9)	0.0301 (11)	0.0210 (8)	-0.0036 (7)	-0.0010 (7)	0.0015 (7)
O3B	0.0255 (7)	0.0256 (10)	0.0218 (8)	0.0026 (6)	0.0093 (6)	0.0039 (7)
O4B	0.0205 (7)	0.0271 (9)	0.0196 (7)	0.0017 (6)	0.0011 (6)	0.0077 (7)
O5B	0.0345 (9)	0.0380 (11)	0.0195 (8)	-0.0102 (8)	0.0004 (7)	0.0034 (7)
O6B	0.0443 (11)	0.0355 (11)	0.0171 (8)	-0.0138 (9)	-0.0004 (7)	0.0004 (8)
O1B	0.0197 (7)	0.0293 (9)	0.0235 (8)	0.0061 (6)	0.0077 (6)	0.0083 (7)
O8B	0.0233 (8)	0.0249 (10)	0.0342 (10)	-0.0002 (6)	0.0000 (7)	0.0015 (8)
O9B	0.0456 (13)	0.0284 (11)	0.0547 (15)	-0.0162 (10)	-0.0024 (11)	0.0064 (11)

N2A	0.0190 (7)	0.0213 (9)	0.0193 (8)	-0.0015 (6)	0.0019 (6)	0.0036 (7)
C29A	0.0195 (9)	0.0345 (14)	0.0287 (12)	0.0054 (8)	0.0000 (8)	-0.0007 (10)
O4A	0.0250 (7)	0.0262 (9)	0.0233 (8)	0.0006 (7)	-0.0016 (6)	0.0086 (7)
C11A	0.0212 (8)	0.0191 (10)	0.0187 (9)	-0.0001 (7)	0.0040 (7)	0.0025 (7)
C12A	0.0280 (10)	0.0233 (11)	0.0232 (10)	0.0014 (8)	0.0012 (8)	0.0007 (8)
C14A	0.0254 (10)	0.0345 (14)	0.0333 (13)	0.0071 (9)	0.0040 (9)	0.0113 (11)
O3A	0.0270 (8)	0.0291 (10)	0.0213 (8)	0.0012 (7)	0.0089 (6)	0.0055 (7)
N4B	0.0294 (9)	0.0347 (14)	0.0207 (9)	0.0006 (8)	-0.0034 (7)	-0.0031 (8)
C6B	0.0211 (9)	0.0239 (12)	0.0309 (13)	0.0060 (8)	0.0044 (9)	0.0024 (10)
C9B	0.0198 (8)	0.0213 (10)	0.0207 (9)	0.0016 (7)	0.0024 (7)	0.0001 (8)
N1B	0.0185 (7)	0.0221 (9)	0.0175 (8)	0.0002 (6)	0.0025 (6)	0.0032 (6)
N2B	0.0176 (7)	0.0205 (9)	0.0203 (8)	0.0004 (6)	0.0025 (6)	0.0046 (7)
C4B	0.0174 (8)	0.0230 (11)	0.0179 (9)	0.0016 (7)	0.0029 (7)	-0.0010 (8)
N3B	0.0282 (9)	0.0261 (11)	0.0217 (10)	-0.0061 (8)	-0.0014 (8)	0.0024 (8)
O8A	0.0324 (9)	0.0270 (11)	0.0346 (11)	-0.0024 (7)	-0.0067 (8)	0.0017 (9)
N3A	0.0353 (11)	0.0263 (12)	0.0197 (9)	-0.0094 (9)	-0.0048 (8)	0.0039 (8)
O9A	0.0569 (14)	0.0345 (13)	0.0502 (15)	-0.0233 (11)	-0.0100 (12)	0.0166 (11)
C33A	0.0266 (10)	0.0288 (12)	0.0191 (10)	-0.0065 (9)	0.0032 (8)	-0.0016 (9)
O6A	0.0439 (10)	0.0308 (10)	0.0177 (8)	-0.0106 (9)	0.0028 (7)	0.0022 (7)
C34A	0.0436 (15)	0.0396 (17)	0.0223 (12)	-0.0190 (12)	0.0011 (11)	-0.0053 (11)
C10A	0.0206 (8)	0.0182 (8)	0.0168 (8)	-0.0006 (6)	0.0033 (6)	0.0011 (7)
C17A	0.0207 (8)	0.0190 (9)	0.0196 (9)	-0.0024 (7)	0.0037 (7)	0.0017 (7)
C24A	0.0184 (8)	0.0236 (11)	0.0234 (10)	-0.0025 (7)	0.0023 (7)	0.0033 (8)
C25A	0.0177 (7)	0.0241 (12)	0.0215 (9)	-0.0012 (7)	0.0013 (7)	0.0012 (8)
C26A	0.0182 (8)	0.0196 (10)	0.0198 (9)	0.0003 (7)	-0.0007 (7)	0.0012 (7)
C27A	0.0223 (9)	0.0231 (11)	0.0188 (10)	-0.0004 (8)	-0.0006 (7)	-0.0002 (8)
C28A	0.0234 (9)	0.0253 (12)	0.0253 (11)	0.0053 (8)	-0.0031 (8)	0.0012 (9)
C30A	0.0187 (8)	0.0308 (13)	0.0269 (11)	0.0012 (8)	0.0007 (8)	0.0017 (9)
C31A	0.0294 (11)	0.0324 (14)	0.0308 (13)	-0.0028 (10)	-0.0053 (10)	0.0160 (11)
C32A	0.0404 (15)	0.052 (2)	0.0267 (14)	-0.0058 (14)	-0.0058 (12)	0.0081 (13)
C18A	0.0206 (8)	0.0199 (10)	0.0212 (9)	-0.0010 (7)	0.0036 (7)	0.0036 (7)
C19A	0.0291 (11)	0.0374 (15)	0.0298 (13)	-0.0093 (10)	0.0107 (10)	-0.0062 (11)
C20A	0.0394 (14)	0.054 (2)	0.0286 (13)	-0.0067 (13)	0.0156 (11)	-0.0046 (13)
C21A	0.0364 (14)	0.055 (2)	0.0405 (17)	-0.0105 (14)	0.0167 (12)	0.0080 (15)
C22A	0.0361 (13)	0.0375 (16)	0.0440 (17)	-0.0172 (12)	0.0096 (12)	0.0025 (13)
C23A	0.0297 (11)	0.0274 (12)	0.0294 (12)	-0.0075 (9)	0.0030 (9)	0.0005 (10)
C13A	0.0312 (11)	0.0239 (11)	0.0306 (12)	0.0045 (9)	0.0058 (9)	0.0014 (9)
C15A	0.0295 (11)	0.0375 (14)	0.0215 (10)	0.0006 (10)	0.0002 (8)	0.0102 (10)
C16A	0.0312 (11)	0.0271 (11)	0.0169 (9)	-0.0022 (9)	0.0034 (8)	0.0021 (8)
C9A	0.0193 (8)	0.0193 (9)	0.0194 (9)	0.0002 (7)	-0.0003 (7)	0.0011 (7)
C5A	0.0196 (8)	0.0202 (11)	0.0206 (10)	0.0005 (7)	0.0043 (7)	-0.0011 (8)
C6A	0.0224 (9)	0.0243 (12)	0.0281 (12)	0.0035 (8)	0.0037 (9)	0.0007 (10)
C7A	0.0271 (11)	0.0336 (14)	0.0363 (14)	0.0074 (10)	0.0121 (10)	0.0029 (12)
C8A	0.0279 (11)	0.0350 (14)	0.0292 (12)	0.0040 (10)	0.0143 (9)	0.0030 (11)
C3A	0.0224 (9)	0.0235 (11)	0.0205 (10)	-0.0006 (8)	0.0054 (7)	0.0006 (8)
C2A	0.0308 (10)	0.0378 (15)	0.0229 (10)	-0.0029 (12)	0.0120 (9)	0.0040 (12)
C1A	0.0448 (16)	0.054 (2)	0.0255 (13)	0.0027 (15)	0.0086 (12)	-0.0061 (14)
O1A	0.0220 (7)	0.0297 (9)	0.0219 (8)	0.0058 (6)	0.0069 (6)	0.0078 (7)
N4A	0.0305 (9)	0.0283 (11)	0.0240 (9)	-0.0029 (9)	-0.0047 (7)	-0.0040 (9)
O12A	0.0583 (14)	0.0438 (14)	0.0280 (10)	-0.0090 (11)	-0.0123 (10)	-0.0085 (9)
O10A	0.0386 (9)	0.0251 (10)	0.0202 (8)	-0.0076 (7)	-0.0032 (7)	0.0021 (7)
C3B	0.0208 (8)	0.0227 (11)	0.0230 (10)	0.0009 (7)	0.0072 (8)	-0.0003 (8)
C8B	0.0243 (10)	0.0316 (13)	0.0354 (13)	0.0058 (9)	0.0144 (9)	0.0042 (11)
C7B	0.0224 (10)	0.0316 (14)	0.0407 (15)	0.0088 (9)	0.0112 (9)	0.0037 (11)
C5B	0.0177 (8)	0.0216 (11)	0.0209 (10)	0.0017 (7)	0.0028 (7)	0.0000 (8)
C10B	0.0200 (8)	0.0188 (8)	0.0178 (8)	-0.0007 (6)	0.0025 (6)	0.0023 (7)
C17B	0.0175 (7)	0.0188 (8)	0.0176 (8)	-0.0013 (6)	0.0015 (6)	0.0029 (7)
O2B	0.0151 (5)	0.0301 (10)	0.0211 (7)	0.0028 (6)	0.0030 (5)	0.0091 (7)
C26B	0.0148 (7)	0.0216 (10)	0.0181 (9)	0.0000 (7)	0.0006 (6)	0.0021 (7)

C25B	0.0155 (7)	0.0224 (10)	0.0210 (9)	0.0027 (8)	0.0015 (6)	0.0039 (8)
C24B	0.0170 (8)	0.0235 (10)	0.0219 (9)	-0.0011 (7)	0.0041 (7)	0.0043 (8)
C30B	0.0150 (7)	0.0289 (11)	0.0250 (10)	0.0014 (7)	0.0038 (7)	0.0021 (8)
C29B	0.0176 (8)	0.0287 (12)	0.0264 (11)	0.0047 (8)	-0.0006 (8)	0.0015 (9)
C28B	0.0203 (8)	0.0256 (12)	0.0223 (10)	0.0028 (8)	-0.0016 (7)	0.0036 (9)
C27B	0.0175 (8)	0.0221 (10)	0.0176 (9)	0.0008 (7)	-0.0013 (7)	0.0030 (7)
C31B	0.0262 (10)	0.0293 (13)	0.0231 (11)	0.0019 (9)	-0.0046 (8)	0.0112 (10)
C32B	0.0320 (13)	0.058 (2)	0.0226 (12)	-0.0026 (13)	-0.0093 (10)	0.0079 (13)
C33B	0.0303 (11)	0.0413 (16)	0.0169 (10)	-0.0117 (10)	-0.0005 (8)	0.0003 (10)
C34B	0.081 (3)	0.060 (3)	0.0230 (14)	-0.044 (2)	-0.0004 (16)	-0.0033 (14)
C18B	0.0179 (8)	0.0214 (10)	0.0230 (10)	-0.0011 (7)	0.0035 (7)	0.0050 (8)
C19B	0.0257 (10)	0.0314 (13)	0.0312 (12)	-0.0075 (9)	-0.0027 (9)	0.0045 (10)
C20B	0.0278 (12)	0.0369 (16)	0.062 (2)	-0.0113 (11)	-0.0023 (13)	0.0089 (15)
C21B	0.0296 (13)	0.0407 (17)	0.068 (2)	-0.0036 (12)	0.0165 (14)	0.0221 (17)
C22B	0.0477 (17)	0.0464 (19)	0.0453 (18)	-0.0002 (15)	0.0274 (15)	0.0121 (15)
C23B	0.0347 (12)	0.0318 (13)	0.0268 (12)	-0.0017 (10)	0.0113 (10)	0.0011 (10)
C11B	0.0199 (8)	0.0239 (11)	0.0215 (10)	0.0012 (7)	0.0060 (7)	0.0057 (8)
C16B	0.0250 (10)	0.0334 (14)	0.0266 (11)	-0.0013 (9)	-0.0008 (8)	0.0069 (10)
C15B	0.0245 (11)	0.060 (2)	0.0319 (13)	-0.0010 (12)	-0.0028 (10)	0.0194 (14)
C14B	0.0248 (11)	0.058 (2)	0.0495 (19)	0.0130 (13)	0.0107 (12)	0.0352 (17)
C13B	0.0415 (15)	0.0337 (15)	0.059 (2)	0.0178 (12)	0.0233 (15)	0.0227 (15)
C12B	0.0353 (12)	0.0231 (12)	0.0359 (14)	0.0058 (9)	0.0135 (11)	0.0042 (10)
C2B	0.0280 (10)	0.0366 (15)	0.0241 (11)	0.0026 (11)	0.0113 (9)	0.0058 (12)
C1B	0.0431 (16)	0.065 (3)	0.0311 (15)	0.0122 (17)	0.0073 (13)	-0.0130 (16)
O7B	0.0221 (7)	0.0305 (11)	0.0301 (10)	-0.0019 (7)	0.0032 (7)	0.0013 (8)
C4A	0.0193 (8)	0.0203 (11)	0.0208 (10)	-0.0006 (7)	0.0044 (7)	-0.0008 (8)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 1 :

Dy1A—Zn1A	3.3108 (3)	C6B—C5B	1.412 (3)
Dy1A—O7A	2.475 (2)	C9B—N1B	1.282 (3)
Dy1A—O2A	2.2968 (16)	C9B—C5B	1.454 (3)
Dy1A—O11A	2.423 (2)	N1B—C10B	1.486 (3)
Dy1A—O4A	2.6382 (18)	N2B—C17B	1.474 (3)
Dy1A—O3A	2.6322 (18)	N2B—C24B	1.280 (3)
Dy1A—O8A	2.468 (2)	C4B—C3B	1.411 (3)
Dy1A—N3A	2.895 (2)	C4B—C5B	1.415 (3)
Dy1A—O6A	2.294 (2)	N3B—O7B	1.264 (3)
Dy1A—O1A	2.2856 (19)	O8A—N3A	1.265 (3)
Dy1A—N4A	2.839 (2)	N3A—O9A	1.222 (3)
Dy1A—O10A	2.4108 (18)	C33A—O6A	1.257 (3)
Dy1B—Zn1B	3.3252 (3)	C33A—C34A	1.493 (4)
Dy1B—O11B	2.428 (2)	C10A—C17A	1.559 (3)
Dy1B—O10B	2.4166 (19)	C17A—C18A	1.510 (3)
Dy1B—O3B	2.5823 (17)	C24A—C25A	1.462 (4)
Dy1B—O4B	2.6295 (17)	C25A—C26A	1.410 (3)
Dy1B—O6B	2.284 (2)	C25A—C30A	1.410 (3)
Dy1B—O1B	2.2936 (19)	C26A—C27A	1.414 (3)
Dy1B—O8B	2.475 (2)	C27A—C28A	1.379 (3)
Dy1B—N4B	2.844 (2)	C31A—C32A	1.508 (5)
Dy1B—N3B	2.910 (2)	C18A—C19A	1.387 (4)
Dy1B—O2B	2.3151 (15)	C18A—C23A	1.395 (3)
Dy1B—O7B	2.4878 (19)	C19A—C20A	1.400 (4)
Zn1A—O5A	1.975 (2)	C20A—C21A	1.382 (5)
Zn1A—N1A	2.018 (2)	C21A—C22A	1.385 (5)
Zn1A—O2A	1.9988 (18)	C22A—C23A	1.389 (4)
Zn1A—N2A	2.0367 (19)	C15A—C16A	1.392 (4)
Zn1A—O1A	2.0118 (16)	C9A—C5A	1.458 (3)
Zn1B—O5B	1.979 (2)	C5A—C6A	1.408 (3)

Zn1B—O1B	2.0074 (16)	C5A—C4A	1.410 (4)
Zn1B—N1B	2.021 (2)	C6A—C7A	1.372 (4)
Zn1B—N2B	2.0211 (18)	C7A—C8A	1.393 (4)
Zn1B—O2B	1.9934 (18)	C8A—C3A	1.373 (3)
O7A—N3A	1.268 (3)	C3A—C4A	1.411 (3)
O5A—C33A	1.265 (3)	C2A—C1A	1.511 (5)
N1A—C10A	1.479 (3)	O1A—C4A	1.323 (3)
N1A—C9A	1.275 (3)	N4A—O12A	1.215 (3)
O2A—C26A	1.323 (3)	N4A—O10A	1.287 (3)
O11A—N4A	1.259 (3)	C3B—C8B	1.377 (3)
O11B—N4B	1.272 (3)	C8B—C7B	1.409 (4)
O12B—N4B	1.222 (3)	C10B—C17B	1.551 (3)
O10B—N4B	1.276 (3)	C10B—C11B	1.520 (3)
O3B—C3B	1.385 (3)	C17B—C18B	1.510 (3)
O3B—C2B	1.452 (3)	O2B—C26B	1.323 (2)
O4B—C27B	1.385 (3)	C26B—C25B	1.414 (3)
O4B—C31B	1.449 (3)	C26B—C27B	1.412 (3)
O5B—C33B	1.268 (3)	C25B—C24B	1.458 (3)
O6B—C33B	1.252 (3)	C25B—C30B	1.413 (3)
O1B—C4B	1.320 (3)	C30B—C29B	1.373 (4)
O8B—N3B	1.274 (3)	C29B—C28B	1.398 (3)
O9B—N3B	1.221 (3)	C28B—C27B	1.381 (3)
N2A—C17A	1.484 (3)	C31B—C32B	1.521 (4)
N2A—C24A	1.282 (3)	C33B—C34B	1.484 (4)
C29A—C28A	1.393 (4)	C18B—C19B	1.398 (4)
C29A—C30A	1.381 (4)	C18B—C23B	1.390 (4)
O4A—C27A	1.388 (3)	C19B—C20B	1.385 (4)
O4A—C31A	1.457 (3)	C20B—C21B	1.391 (6)
C11A—C12A	1.396 (4)	C21B—C22B	1.377 (6)
C11A—C10A	1.504 (3)	C22B—C23B	1.391 (4)
C11A—C16A	1.403 (3)	C11B—C16B	1.386 (4)
C12A—C13A	1.381 (4)	C11B—C12B	1.391 (4)
C14A—C13A	1.388 (4)	C16B—C15B	1.381 (4)
C14A—C15A	1.375 (4)	C15B—C14B	1.379 (5)
O3A—C3A	1.385 (3)	C14B—C13B	1.353 (6)
O3A—C2A	1.456 (3)	C13B—C12B	1.401 (5)
C6B—C7B	1.370 (4)	C2B—C1B	1.500 (5)
O7A—Dy1A—Zn1A	129.18 (5)	N4A—O11A—Dy1A	95.69 (16)
O7A—Dy1A—O4A	119.69 (7)	N4B—O11B—Dy1B	95.35 (16)
O7A—Dy1A—O3A	66.29 (7)	N4B—O10B—Dy1B	95.74 (15)
O7A—Dy1A—N3A	25.83 (7)	C3B—O3B—Dy1B	117.73 (12)
O7A—Dy1A—N4A	101.92 (7)	C3B—O3B—C2B	117.5 (2)
O2A—Dy1A—Zn1A	36.40 (4)	C2B—O3B—Dy1B	124.72 (17)
O2A—Dy1A—O7A	156.08 (7)	C27B—O4B—Dy1B	118.99 (13)
O2A—Dy1A—O11A	79.12 (7)	C27B—O4B—C31B	117.24 (18)
O2A—Dy1A—O4A	61.09 (6)	C31B—O4B—Dy1B	123.66 (13)
O2A—Dy1A—O3A	125.20 (7)	C33B—O5B—Zn1B	119.76 (17)
O2A—Dy1A—O8A	119.89 (7)	C33B—O6B—Dy1B	143.37 (19)
O2A—Dy1A—N3A	141.49 (8)	Zn1B—O1B—Dy1B	101.06 (7)
O2A—Dy1A—N4A	101.52 (7)	C4B—O1B—Dy1B	129.08 (15)
O2A—Dy1A—O10A	123.33 (7)	C4B—O1B—Zn1B	123.77 (15)
O11A—Dy1A—Zn1A	94.69 (5)	N3B—O8B—Dy1B	96.50 (16)
O11A—Dy1A—O7A	124.78 (7)	C17A—N2A—Zn1A	112.86 (13)
O11A—Dy1A—O4A	79.00 (7)	C24A—N2A—Zn1A	124.33 (17)
O11A—Dy1A—O3A	77.33 (7)	C24A—N2A—C17A	122.76 (19)
O11A—Dy1A—O8A	121.50 (7)	C30A—C29A—C28A	120.1 (2)
O11A—Dy1A—N3A	127.55 (7)	C27A—O4A—Dy1A	118.18 (15)
O11A—Dy1A—N4A	26.19 (7)	C27A—O4A—C31A	116.76 (19)
O4A—Dy1A—Zn1A	96.19 (4)	C31A—O4A—Dy1A	125.05 (15)

O4A—Dy1A—N3A	94.08 (7)	C12A—C11A—C10A	122.7 (2)
O4A—Dy1A—N4A	78.39 (6)	C12A—C11A—C16A	118.5 (2)
O3A—Dy1A—Zn1A	97.94 (4)	C16A—C11A—C10A	118.6 (2)
O3A—Dy1A—O4A	153.27 (6)	C13A—C12A—C11A	120.4 (2)
O3A—Dy1A—N3A	90.59 (7)	C15A—C14A—C13A	119.7 (2)
O3A—Dy1A—N4A	74.88 (7)	C3A—O3A—Dy1A	117.65 (13)
O8A—Dy1A—Zn1A	134.80 (5)	C3A—O3A—C2A	117.5 (2)
O8A—Dy1A—O7A	51.56 (7)	C2A—O3A—Dy1A	124.70 (18)
O8A—Dy1A—O4A	68.51 (6)	O11B—N4B—Dy1B	58.21 (13)
O8A—Dy1A—O3A	114.66 (6)	O11B—N4B—O10B	115.9 (2)
O8A—Dy1A—N3A	25.73 (7)	O12B—N4B—Dy1B	178.9 (2)
O8A—Dy1A—N4A	98.19 (8)	O12B—N4B—O11B	122.3 (3)
N3A—Dy1A—Zn1A	137.72 (5)	O12B—N4B—O10B	121.8 (3)
O6A—Dy1A—Zn1A	62.84 (5)	O10B—N4B—Dy1B	57.73 (12)
O6A—Dy1A—O7A	75.74 (7)	C7B—C6B—C5B	121.6 (3)
O6A—Dy1A—O2A	80.58 (7)	N1B—C9B—C5B	125.5 (2)
O6A—Dy1A—O11A	157.37 (7)	C9B—N1B—Zn1B	124.59 (16)
O6A—Dy1A—O4A	99.75 (7)	C9B—N1B—C10B	122.0 (2)
O6A—Dy1A—O3A	106.88 (7)	C10B—N1B—Zn1B	113.41 (13)
O6A—Dy1A—O8A	77.70 (8)	C17B—N2B—Zn1B	109.60 (13)
O6A—Dy1A—N3A	75.03 (7)	C24B—N2B—Zn1B	125.33 (16)
O6A—Dy1A—N4A	175.89 (8)	C24B—N2B—C17B	124.06 (18)
O6A—Dy1A—O10A	149.46 (7)	O1B—C4B—C3B	116.4 (2)
O1A—Dy1A—Zn1A	36.68 (4)	O1B—C4B—C5B	124.75 (19)
O1A—Dy1A—O7A	110.30 (7)	C3B—C4B—C5B	118.9 (2)
O1A—Dy1A—O2A	67.61 (6)	O8B—N3B—Dy1B	57.70 (14)
O1A—Dy1A—O11A	84.23 (7)	O9B—N3B—Dy1B	179.1 (2)
O1A—Dy1A—O4A	128.06 (6)	O9B—N3B—O8B	121.9 (3)
O1A—Dy1A—O3A	61.35 (6)	O9B—N3B—O7B	122.2 (2)
O1A—Dy1A—O8A	153.50 (7)	O7B—N3B—Dy1B	58.22 (13)
O1A—Dy1A—N3A	133.54 (7)	O7B—N3B—O8B	115.9 (2)
O1A—Dy1A—O6A	78.86 (8)	N3A—O8A—Dy1A	96.35 (17)
O1A—Dy1A—N4A	105.19 (8)	O7A—N3A—Dy1A	58.24 (13)
O1A—Dy1A—O10A	125.62 (7)	O8A—N3A—Dy1A	57.92 (14)
N4A—Dy1A—Zn1A	120.87 (6)	O8A—N3A—O7A	116.2 (2)
N4A—Dy1A—N3A	101.36 (7)	O9A—N3A—Dy1A	179.3 (2)
O10A—Dy1A—Zn1A	147.68 (5)	O9A—N3A—O7A	122.0 (3)
O10A—Dy1A—O7A	78.16 (7)	O9A—N3A—O8A	121.8 (3)
O10A—Dy1A—O11A	53.00 (7)	O5A—C33A—C34A	117.2 (2)
O10A—Dy1A—O4A	79.74 (6)	O6A—C33A—O5A	124.6 (3)
O10A—Dy1A—O3A	76.19 (7)	O6A—C33A—C34A	118.3 (2)
O10A—Dy1A—O8A	73.75 (7)	C33A—O6A—Dy1A	143.06 (19)
O10A—Dy1A—N3A	74.56 (7)	N1A—C10A—C11A	114.34 (17)
O10A—Dy1A—N4A	26.81 (7)	N1A—C10A—C17A	105.73 (16)
O11B—Dy1B—Zn1B	96.71 (5)	C11A—C10A—C17A	116.03 (18)
O11B—Dy1B—O3B	79.58 (7)	N2A—C17A—C10A	106.35 (16)
O11B—Dy1B—O4B	78.17 (7)	N2A—C17A—C18A	115.06 (18)
O11B—Dy1B—O8B	122.16 (7)	C18A—C17A—C10A	113.23 (18)
O11B—Dy1B—N4B	26.44 (7)	N2A—C24A—C25A	124.8 (2)
O11B—Dy1B—N3B	126.61 (7)	C26A—C25A—C24A	123.8 (2)
O11B—Dy1B—O7B	122.44 (7)	C26A—C25A—C30A	118.7 (2)
O10B—Dy1B—Zn1B	149.65 (5)	C30A—C25A—C24A	117.2 (2)
O10B—Dy1B—O11B	52.96 (7)	O2A—C26A—C25A	124.7 (2)
O10B—Dy1B—O3B	79.49 (7)	O2A—C26A—C27A	116.3 (2)
O10B—Dy1B—O4B	77.93 (6)	C25A—C26A—C27A	118.9 (2)
O10B—Dy1B—O8B	74.71 (7)	O4A—C27A—C26A	112.1 (2)
O10B—Dy1B—N4B	26.52 (7)	C28A—C27A—O4A	126.7 (2)
O10B—Dy1B—N3B	73.65 (7)	C28A—C27A—C26A	121.2 (2)
O10B—Dy1B—O7B	75.47 (7)	C27A—C28A—C29A	119.8 (2)

O3B—Dy1B—Zn1B	97.63 (4)	C29A—C30A—C25A	121.2 (2)
O3B—Dy1B—O4B	154.91 (6)	O4A—C31A—C32A	112.0 (3)
O3B—Dy1B—N4B	78.48 (6)	C19A—C18A—C17A	121.4 (2)
O3B—Dy1B—N3B	91.34 (7)	C19A—C18A—C23A	119.0 (2)
O4B—Dy1B—Zn1B	96.33 (4)	C23A—C18A—C17A	119.7 (2)
O4B—Dy1B—N4B	76.43 (6)	C18A—C19A—C20A	120.2 (3)
O4B—Dy1B—N3B	92.68 (6)	C21A—C20A—C19A	120.4 (3)
O6B—Dy1B—Zn1B	62.75 (5)	C20A—C21A—C22A	119.7 (3)
O6B—Dy1B—O11B	159.38 (8)	C21A—C22A—C23A	120.1 (3)
O6B—Dy1B—O10B	147.60 (7)	C22A—C23A—C18A	120.7 (3)
O6B—Dy1B—O3B	100.37 (7)	C12A—C13A—C14A	120.6 (3)
O6B—Dy1B—O4B	104.55 (7)	C14A—C15A—C16A	120.3 (2)
O6B—Dy1B—O1B	79.01 (8)	C15A—C16A—C11A	120.4 (2)
O6B—Dy1B—O8B	76.62 (8)	N1A—C9A—C5A	125.3 (2)
O6B—Dy1B—N4B	174.05 (7)	C6A—C5A—C9A	117.2 (2)
O6B—Dy1B—N3B	73.96 (7)	C6A—C5A—C4A	118.6 (2)
O6B—Dy1B—O2B	80.20 (7)	C4A—C5A—C9A	124.1 (2)
O6B—Dy1B—O7B	74.98 (7)	C7A—C6A—C5A	121.3 (3)
O1B—Dy1B—Zn1B	36.33 (4)	C6A—C7A—C8A	120.2 (2)
O1B—Dy1B—O11B	82.91 (7)	C3A—C8A—C7A	119.6 (2)
O1B—Dy1B—O10B	126.43 (7)	O3A—C3A—C4A	112.3 (2)
O1B—Dy1B—O3B	62.14 (6)	C8A—C3A—O3A	126.2 (2)
O1B—Dy1B—O4B	125.67 (6)	C8A—C3A—C4A	121.5 (2)
O1B—Dy1B—O8B	154.84 (7)	O3A—C2A—C1A	111.6 (3)
O1B—Dy1B—N4B	105.31 (8)	Zn1A—O1A—Dy1A	100.59 (7)
O1B—Dy1B—N3B	137.69 (7)	C4A—O1A—Dy1A	131.17 (15)
O1B—Dy1B—O2B	66.88 (6)	C4A—O1A—Zn1A	126.47 (16)
O1B—Dy1B—O7B	115.63 (7)	O11A—N4A—Dy1A	58.12 (13)
O8B—Dy1B—Zn1B	130.99 (5)	O11A—N4A—O10A	115.8 (2)
O8B—Dy1B—O3B	116.44 (6)	O12A—N4A—Dy1A	178.5 (2)
O8B—Dy1B—O4B	67.48 (6)	O12A—N4A—O11A	123.1 (3)
O8B—Dy1B—N4B	98.58 (7)	O12A—N4A—O10A	121.1 (3)
O8B—Dy1B—N3B	25.80 (6)	O10A—N4A—Dy1A	57.69 (12)
O8B—Dy1B—O7B	51.39 (6)	N4A—O10A—Dy1A	95.50 (14)
N4B—Dy1B—Zn1B	123.13 (5)	O3B—C3B—C4B	112.46 (19)
N4B—Dy1B—N3B	100.17 (7)	C8B—C3B—O3B	126.3 (2)
N3B—Dy1B—Zn1B	136.68 (5)	C8B—C3B—C4B	121.3 (2)
O2B—Dy1B—Zn1B	36.08 (4)	C3B—C8B—C7B	119.8 (2)
O2B—Dy1B—O11B	83.64 (7)	C6B—C7B—C8B	119.7 (2)
O2B—Dy1B—O10B	125.73 (7)	C6B—C5B—C9B	117.5 (2)
O2B—Dy1B—O3B	127.72 (7)	C6B—C5B—C4B	118.7 (2)
O2B—Dy1B—O4B	60.75 (6)	C4B—C5B—C9B	123.7 (2)
O2B—Dy1B—O8B	114.44 (7)	N1B—C10B—C17B	109.22 (17)
O2B—Dy1B—N4B	105.18 (7)	N1B—C10B—C11B	112.64 (17)
O2B—Dy1B—N3B	136.59 (7)	C11B—C10B—C17B	113.34 (18)
O2B—Dy1B—O7B	153.73 (7)	N2B—C17B—C10B	108.36 (16)
O7B—Dy1B—Zn1B	131.34 (5)	N2B—C17B—C18B	117.11 (17)
O7B—Dy1B—O3B	66.32 (7)	C18B—C17B—C10B	110.16 (18)
O7B—Dy1B—O4B	117.56 (6)	Zn1B—O2B—Dy1B	100.76 (6)
O7B—Dy1B—N4B	99.30 (7)	C26B—O2B—Dy1B	131.27 (16)
O7B—Dy1B—N3B	25.59 (6)	C26B—O2B—Zn1B	124.80 (14)
O5A—Zn1A—Dy1A	88.93 (5)	O2B—C26B—C25B	125.1 (2)
O5A—Zn1A—N1A	105.81 (8)	O2B—C26B—C27B	116.21 (19)
O5A—Zn1A—O2A	101.67 (9)	C27B—C26B—C25B	118.66 (19)
O5A—Zn1A—N2A	113.48 (8)	C26B—C25B—C24B	124.71 (19)
O5A—Zn1A—O1A	104.71 (8)	C30B—C25B—C26B	118.6 (2)
N1A—Zn1A—Dy1A	133.27 (5)	C30B—C25B—C24B	116.73 (19)
N1A—Zn1A—N2A	82.17 (8)	N2B—C24B—C25B	125.13 (19)
O2A—Zn1A—Dy1A	42.99 (4)	C29B—C30B—C25B	121.3 (2)

O2A—Zn1A—N1A	152.28 (9)	C30B—C29B—C28B	120.5 (2)
O2A—Zn1A—N2A	90.28 (8)	C27B—C28B—C29B	119.1 (2)
O2A—Zn1A—O1A	78.95 (7)	O4B—C27B—C26B	111.86 (18)
N2A—Zn1A—Dy1A	132.52 (6)	C28B—C27B—O4B	126.3 (2)
O1A—Zn1A—Dy1A	42.73 (5)	C28B—C27B—C26B	121.8 (2)
O1A—Zn1A—N1A	90.56 (8)	O4B—C31B—C32B	111.9 (3)
O1A—Zn1A—N2A	141.69 (9)	O5B—C33B—C34B	116.9 (2)
O5B—Zn1B—Dy1B	88.75 (6)	O6B—C33B—O5B	125.2 (3)
O5B—Zn1B—O1B	103.15 (8)	O6B—C33B—C34B	117.9 (3)
O5B—Zn1B—N1B	108.53 (9)	C19B—C18B—C17B	120.9 (2)
O5B—Zn1B—N2B	105.81 (8)	C23B—C18B—C17B	119.8 (2)
O5B—Zn1B—O2B	103.32 (9)	C23B—C18B—C19B	119.3 (2)
O1B—Zn1B—Dy1B	42.61 (5)	C20B—C19B—C18B	119.6 (3)
O1B—Zn1B—N1B	90.44 (8)	C19B—C20B—C21B	120.8 (3)
O1B—Zn1B—N2B	150.91 (9)	C22B—C21B—C20B	119.7 (3)
N1B—Zn1B—Dy1B	133.00 (5)	C21B—C22B—C23B	120.0 (3)
N1B—Zn1B—N2B	83.00 (8)	C18B—C23B—C22B	120.6 (3)
N2B—Zn1B—Dy1B	135.01 (6)	C16B—C11B—C10B	121.6 (2)
O2B—Zn1B—Dy1B	43.16 (4)	C16B—C11B—C12B	118.6 (3)
O2B—Zn1B—O1B	78.81 (7)	C12B—C11B—C10B	119.6 (2)
O2B—Zn1B—N1B	147.95 (9)	C15B—C16B—C11B	120.6 (3)
O2B—Zn1B—N2B	91.86 (7)	C14B—C15B—C16B	120.1 (3)
N3A—O7A—Dy1A	95.93 (15)	C13B—C14B—C15B	120.4 (3)
C33A—O5A—Zn1A	120.03 (17)	C14B—C13B—C12B	120.3 (3)
C10A—N1A—Zn1A	107.82 (13)	C11B—C12B—C13B	120.0 (3)
C9A—N1A—Zn1A	127.14 (16)	O3B—C2B—C1B	112.1 (3)
C9A—N1A—C10A	125.0 (2)	N3B—O7B—Dy1B	96.19 (14)
Zn1A—O2A—Dy1A	100.61 (6)	C5A—C4A—C3A	118.6 (2)
C26A—O2A—Dy1A	131.78 (17)	O1A—C4A—C5A	124.9 (2)
C26A—O2A—Zn1A	123.24 (15)	O1A—C4A—C3A	116.4 (2)

Complexe 2: S,S-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂] (2)

Tableau 1 : données cristallographiques

Crystal data	
Formula	C ₃₄ H ₃₅ DyN ₄ O ₁₂ Zn·C ₃₄ H ₃₃ DyN ₄ O ₁₂ Zn
Formula weight	1837.04
Crystal System, Space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁
a, b, c [Angstrom]	9.9078 (3), 19.0297 (7), 18.6306 (7)
alpha, beta, gamma [deg]	β = 91.599 (1)°
V [Ang**3]	3511.3 (2)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.738
Mu(MoKa) [/mm]	2.86
F(000)	572.9764
Crystal Size [mm]	0.2 × 0.2 × 0.02
Data Collection	
Temperature (K)	173
Radiation [Angstrom]	Mo Ka λ = 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.1, 40.4
Dataset	-18 18; -34 34; -33 33
Tot., Uniq. Data, R(int)	323161, 44176, 0.048
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	38876
Refinement	
Nref, Npar	44176, 943
R, wR2, S	0.026, 0.062, 1.06
w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0276P) ² + 0.1717P] where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.002, 0.000

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 2.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Dy1A	1.02961 (2)	0.46820 (2)	0.49289 (2)	0.01916 (2)
Zn1A	0.97293 (3)	0.56601 (2)	0.63596 (2)	0.01908 (5)
O1A	1.10044 (17)	0.56634 (11)	0.55376 (10)	0.0244 (4)
O2A	0.86234 (15)	0.51641 (13)	0.56025 (10)	0.0239 (3)
O3A	1.24243 (19)	0.53602 (11)	0.44746 (10)	0.0256 (4)
O4A	0.78171 (18)	0.41877 (11)	0.47781 (10)	0.0248 (4)
O5A	1.0342 (2)	0.48695 (11)	0.69738 (10)	0.0275 (4)
O6A	1.0888 (2)	0.42170 (12)	0.60281 (10)	0.0308 (4)
O7A	1.0295 (2)	0.34090 (12)	0.46789 (12)	0.0314 (4)
O8A	1.2238 (2)	0.39096 (12)	0.46856 (12)	0.0294 (4)
O9A	1.2081 (3)	0.27906 (14)	0.44734 (15)	0.0473 (7)
O10A	1.0125 (2)	0.45622 (11)	0.36415 (10)	0.0283 (4)
O11A	0.9312 (2)	0.55155 (12)	0.40832 (12)	0.0326 (5)
O12A	0.9255 (3)	0.53560 (15)	0.29236 (13)	0.0436 (6)
N1A	1.06308 (19)	0.65246 (11)	0.67772 (10)	0.0192 (3)
N2A	0.80411 (19)	0.61454 (12)	0.67162 (11)	0.0197 (3)
N3A	1.1555 (3)	0.33492 (14)	0.46141 (12)	0.0275 (5)
N4A	0.9548 (2)	0.51591 (16)	0.35294 (12)	0.0278 (4)
C1A	1.2878 (4)	0.5685 (2)	0.32298 (17)	0.0407 (8)
C2A	1.3164 (3)	0.5176 (2)	0.38356 (14)	0.0302 (5)
C3A	1.2940 (2)	0.58982 (14)	0.49026 (14)	0.0221 (4)
C4A	1.2117 (2)	0.60437 (13)	0.54908 (13)	0.0202 (4)
C5A	1.2523 (2)	0.65748 (13)	0.59763 (13)	0.0200 (4)
C6A	1.3762 (2)	0.69165 (15)	0.58719 (15)	0.0248 (5)
C7A	1.4548 (3)	0.67591 (17)	0.53026 (17)	0.0318 (6)
C8A	1.4128 (3)	0.62525 (17)	0.48042 (16)	0.0304 (6)
C9A	1.1730 (2)	0.68056 (13)	0.65800 (12)	0.0194 (4)
C10A	0.9819 (2)	0.67695 (11)	0.73826 (11)	0.0185 (3)
C11A	1.0367 (2)	0.74142 (13)	0.77576 (13)	0.0197 (4)
C12A	1.0407 (3)	0.80709 (14)	0.74257 (14)	0.0248 (4)
C13A	1.1079 (3)	0.86246 (15)	0.77567 (15)	0.0287 (5)
C14A	1.1723 (3)	0.85368 (16)	0.84203 (16)	0.0308 (5)
C15A	1.1665 (3)	0.78995 (17)	0.87609 (14)	0.0294 (5)
C16A	1.0985 (3)	0.73371 (14)	0.84391 (13)	0.0250 (4)
C17A	0.8338 (2)	0.68233 (12)	0.70809 (12)	0.0197 (4)
C18A	0.7343 (2)	0.70362 (13)	0.76396 (13)	0.0205 (4)
C19A	0.6443 (3)	0.75831 (15)	0.74944 (15)	0.0288 (5)
C20A	0.5526 (3)	0.77941 (18)	0.80054 (19)	0.0393 (7)
C21A	0.5527 (3)	0.7471 (2)	0.86718 (19)	0.0439 (8)
C22A	0.6413 (3)	0.6928 (2)	0.88216 (17)	0.0404 (7)
C23A	0.7317 (3)	0.67043 (17)	0.83032 (16)	0.0318 (6)
C24A	0.6837 (2)	0.59101 (13)	0.66164 (13)	0.0218 (4)
C25A	0.6477 (2)	0.52965 (15)	0.61791 (13)	0.0211 (4)
C26A	0.7347 (2)	0.49844 (13)	0.56839 (13)	0.0192 (4)

C27A	0.6842 (2)	0.44434 (14)	0.52310 (13)	0.0215 (4)
C28A	0.5531 (2)	0.42083 (16)	0.52768 (15)	0.0248 (5)
C29A	0.4680 (2)	0.45088 (16)	0.57766 (15)	0.0275 (5)
C30A	0.5142 (2)	0.50458 (15)	0.62144 (15)	0.0255 (5)
C31A	0.7380 (3)	0.36673 (17)	0.42493 (16)	0.0307 (6)
C32A	0.6537 (3)	0.3994 (2)	0.36511 (18)	0.0401 (8)
C33A	1.0854 (3)	0.43303 (15)	0.66934 (14)	0.0249 (5)
C34A	1.1480 (3)	0.38003 (19)	0.71931 (16)	0.0349 (7)
Dy1B	0.45698 (2)	0.52073 (2)	0.01118 (2)	0.01740 (2)
Zn1B	0.51806 (3)	0.42074 (2)	-0.13072 (2)	0.01935 (5)
O1B	0.39692 (17)	0.41821 (11)	-0.04604 (10)	0.0239 (4)
O2B	0.62640 (15)	0.47579 (12)	-0.05856 (9)	0.0220 (4)
O3B	0.23964 (18)	0.45827 (11)	0.05036 (10)	0.0241 (4)
O4B	0.70441 (17)	0.56863 (11)	0.02911 (9)	0.0226 (3)
O5B	0.4352 (2)	0.49421 (12)	-0.19272 (11)	0.0308 (4)
O6B	0.3878 (2)	0.56234 (13)	-0.09885 (10)	0.0325 (5)
O7B	0.46416 (18)	0.64989 (12)	0.02679 (12)	0.0275 (4)
O8B	0.26820 (19)	0.60264 (12)	0.03603 (12)	0.0273 (4)
O9B	0.2896 (3)	0.71603 (14)	0.04683 (15)	0.0427 (6)
O10B	0.4720 (2)	0.53950 (12)	0.13947 (11)	0.0291 (4)
O11B	0.5495 (2)	0.44072 (12)	0.10144 (12)	0.0305 (4)
O12B	0.5607 (3)	0.46471 (18)	0.21592 (12)	0.0465 (6)
N1B	0.44760 (19)	0.32605 (11)	-0.16358 (11)	0.0193 (3)
N2B	0.68592 (19)	0.38939 (11)	-0.18099 (11)	0.0194 (3)
N3B	0.3387 (2)	0.65808 (13)	0.03695 (12)	0.0252 (4)
N4B	0.5284 (2)	0.48078 (15)	0.15439 (12)	0.0282 (5)
C1B	0.2005 (4)	0.4205 (3)	0.17380 (19)	0.0467 (9)
C2B	0.1692 (3)	0.4735 (2)	0.11590 (14)	0.0294 (5)
C3B	0.1902 (2)	0.40415 (14)	0.00772 (14)	0.0221 (4)
C4B	0.2811 (2)	0.38414 (14)	-0.04560 (13)	0.0193 (4)
C5B	0.2435 (2)	0.32963 (14)	-0.09393 (13)	0.0201 (4)
C6B	0.1151 (2)	0.29830 (15)	-0.08798 (15)	0.0252 (5)
C7B	0.0274 (3)	0.31923 (17)	-0.03641 (17)	0.0317 (6)
C8B	0.0660 (3)	0.37231 (16)	0.01275 (17)	0.0302 (6)
C9B	0.3338 (2)	0.30000 (14)	-0.14629 (13)	0.0205 (4)
C10B	0.5431 (2)	0.28713 (12)	-0.20909 (12)	0.0189 (3)
C11B	0.4715 (2)	0.24425 (14)	-0.26754 (13)	0.0216 (4)
C12B	0.4489 (3)	0.17288 (15)	-0.25675 (17)	0.0311 (6)
C13B	0.3720 (3)	0.13451 (18)	-0.3072 (2)	0.0443 (9)
C14B	0.3210 (3)	0.1660 (2)	-0.3671 (2)	0.0439 (9)
C15B	0.3458 (3)	0.2362 (2)	-0.37947 (17)	0.0389 (7)
C16B	0.4207 (2)	0.27512 (16)	-0.32990 (15)	0.0283 (5)
C17B	0.6487 (2)	0.33916 (11)	-0.23844 (11)	0.0179 (3)
C18B	0.7621 (2)	0.29925 (13)	-0.27241 (13)	0.0205 (4)
C19B	0.8391 (3)	0.25058 (15)	-0.23278 (16)	0.0296 (5)
C20B	0.9352 (3)	0.21063 (19)	-0.2669 (2)	0.0422 (8)
C21B	0.9571 (3)	0.21879 (19)	-0.3395 (2)	0.0460 (9)
C22B	0.8826 (4)	0.26772 (19)	-0.3789 (2)	0.0459 (8)
C23B	0.7863 (3)	0.30804 (17)	-0.34513 (16)	0.0309 (5)

C24B	0.8028 (2)	0.41718 (13)	-0.17306 (13)	0.0208 (4)
C25B	0.83978 (19)	0.47028 (16)	-0.11960 (12)	0.0196 (4)
C26B	0.7528 (2)	0.49594 (13)	-0.06667 (13)	0.0181 (4)
C27B	0.8026 (2)	0.54703 (13)	-0.01774 (13)	0.0191 (4)
C28B	0.9325 (2)	0.57267 (15)	-0.02079 (14)	0.0228 (4)
C29B	1.0177 (2)	0.54678 (15)	-0.07305 (14)	0.0242 (5)
C30B	0.9725 (2)	0.49705 (15)	-0.12153 (14)	0.0229 (4)
C31B	0.7438 (3)	0.61993 (16)	0.08338 (14)	0.0264 (5)
C32B	0.8260 (3)	0.5872 (2)	0.14492 (16)	0.0376 (7)
C33B	0.3894 (3)	0.54975 (17)	-0.16484 (14)	0.0294 (6)
C34B	0.3308 (5)	0.6033 (2)	-0.21454 (18)	0.0547 (12)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogene du complexe 2.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
H9AA	1.1541	0.2382	0.4409	0.057*
H9AB	1.3032	0.2763	0.4428	0.057*
H1AA	1.3392	0.5546	0.2811	0.061*
H1AB	1.3146	0.6159	0.3380	0.061*
H1AC	1.1911	0.5679	0.3104	0.061*
H2AA	1.2907	0.4696	0.3679	0.036*
H2AB	1.4144	0.5176	0.3954	0.036*
H6A	1.4058	0.7265	0.6205	0.030*
H7A	1.5383	0.6995	0.5246	0.038*
H8A	1.4659	0.6153	0.4400	0.037*
H9A	1.2057	0.7197	0.6849	0.023*
H10A	0.9832	0.6383	0.7746	0.022*
H12A	0.9972	0.8138	0.6970	0.030*
H13A	1.1099	0.9070	0.7527	0.034*
H14A	1.2202	0.8917	0.8638	0.037*
H15A	1.2092	0.7841	0.9220	0.035*
H16A	1.0941	0.6899	0.8682	0.030*
H17A	0.8321	0.7197	0.6703	0.024*
H19A	0.6454	0.7814	0.7043	0.035*
H20A	0.4900	0.8160	0.7897	0.047*
H21A	0.4919	0.7624	0.9025	0.053*
H22A	0.6410	0.6704	0.9277	0.048*
H23A	0.7914	0.6325	0.8406	0.038*
H24A	0.6127	0.6152	0.6843	0.026*
H28A	0.5207	0.3843	0.4969	0.030*
H29A	0.3781	0.4343	0.5815	0.033*
H30A	0.4549	0.5251	0.6547	0.031*
H31A	0.6846	0.3300	0.4488	0.037*
H31B	0.8182	0.3440	0.4045	0.037*
H32A	0.6314	0.3636	0.3288	0.060*
H32B	0.7046	0.4375	0.3431	0.060*
H32C	0.5702	0.4182	0.3846	0.060*
H34A	1.2261	0.4010	0.7446	0.052*
H34B	1.1772	0.3391	0.6918	0.052*

H34C	1.0816	0.3652	0.7543	0.052*
H1BA	0.1684	0.3741	0.1581	0.070*
H1BB	0.1551	0.4340	0.2178	0.070*
H1BC	0.2982	0.4188	0.1832	0.070*
H2BA	0.0707	0.4739	0.1054	0.035*
H2BB	0.1956	0.5209	0.1333	0.035*
H6B	0.0888	0.2619	-0.1204	0.030*
H7B	-0.0591	0.2980	-0.0339	0.038*
H8B	0.0064	0.3861	0.0493	0.036*
H9B	0.3060	0.2578	-0.1696	0.025*
H10B	0.5931	0.2532	-0.1771	0.023*
H12B	0.4856	0.1503	-0.2152	0.037*
H13B	0.3556	0.0860	-0.2994	0.053*
H14B	0.2679	0.1397	-0.4008	0.053*
H15B	0.3113	0.2579	-0.4221	0.047*
H16B	0.4373	0.3235	-0.3387	0.034*
H17B	0.6022	0.3667	-0.2776	0.021*
H19B	0.8256	0.2449	-0.1828	0.035*
H20B	0.9869	0.1772	-0.2400	0.051*
H21B	1.0229	0.1909	-0.3623	0.055*
H22B	0.8973	0.2737	-0.4287	0.055*
H23B	0.7363	0.3421	-0.3720	0.037*
H24B	0.8709	0.4021	-0.2045	0.025*
H28B	0.9636	0.6075	0.0122	0.027*
H29B	1.1077	0.5637	-0.0751	0.029*
H30B	1.0316	0.4804	-0.1570	0.028*
H31C	0.6617	0.6419	0.1026	0.032*
H31D	0.7978	0.6574	0.0610	0.032*
H32D	0.9193	0.5804	0.1302	0.056*
H32E	0.7868	0.5416	0.1574	0.056*
H32F	0.8249	0.6183	0.1868	0.056*
H34D	0.2399	0.6157	-0.1995	0.082*
H34E	0.3260	0.5843	-0.2634	0.082*
H34F	0.3879	0.6454	-0.2135	0.082*

Tableau 4 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 2.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1A	0.02151 (4)	0.02016 (5)	0.01585 (4)	0.00324 (4)	0.00101 (3)	-0.00257 (4)
Zn1A	0.01765 (10)	0.02010 (13)	0.01963 (12)	0.00022 (9)	0.00307 (9)	-0.00456 (10)
O1A	0.0220 (7)	0.0301 (10)	0.0215 (8)	-0.0059 (7)	0.0069 (6)	-0.0075 (7)
O2A	0.0163 (6)	0.0297 (10)	0.0259 (8)	-0.0026 (7)	0.0029 (5)	-0.0090 (8)
O3A	0.0269 (8)	0.0289 (11)	0.0216 (8)	-0.0012 (7)	0.0090 (6)	-0.0056 (7)
O4A	0.0248 (7)	0.0261 (9)	0.0234 (8)	-0.0005 (7)	-0.0017 (6)	-0.0085 (7)
O5A	0.0362 (9)	0.0274 (9)	0.0192 (8)	0.0082 (7)	0.0027 (7)	-0.0006 (6)
O6A	0.0442 (11)	0.0310 (10)	0.0174 (8)	0.0109 (9)	0.0026 (7)	-0.0022 (7)
O7A	0.0320 (9)	0.0271 (11)	0.0345 (11)	0.0024 (8)	-0.0064 (8)	-0.0020 (9)
O8A	0.0290 (9)	0.0292 (11)	0.0300 (10)	0.0041 (8)	0.0013 (8)	-0.0045 (8)
O9A	0.0537 (14)	0.0341 (13)	0.0536 (16)	0.0211 (11)	-0.0097 (12)	-0.0172 (12)

O10A	0.0386 (9)	0.0254 (10)	0.0205 (8)	0.0077 (8)	-0.0032 (7)	-0.0022 (7)
O11A	0.0415 (11)	0.0280 (11)	0.0282 (10)	0.0109 (8)	-0.0011 (8)	-0.0017 (8)
O12A	0.0582 (14)	0.0443 (15)	0.0276 (10)	0.0095 (11)	-0.0122 (10)	0.0084 (10)
N1A	0.0192 (7)	0.0214 (9)	0.0171 (8)	0.0009 (6)	0.0025 (6)	-0.0030 (6)
N2A	0.0190 (7)	0.0208 (9)	0.0195 (8)	0.0015 (6)	0.0018 (6)	-0.0036 (7)
N3A	0.0359 (11)	0.0265 (12)	0.0197 (10)	0.0099 (9)	-0.0049 (8)	-0.0040 (8)
N4A	0.0303 (9)	0.0280 (11)	0.0247 (9)	0.0028 (9)	-0.0047 (7)	0.0040 (9)
C1A	0.0445 (16)	0.053 (2)	0.0256 (13)	-0.0025 (15)	0.0086 (12)	0.0059 (14)
C2A	0.0306 (10)	0.0378 (15)	0.0228 (10)	0.0029 (12)	0.0120 (9)	-0.0039 (13)
C3A	0.0226 (9)	0.0233 (11)	0.0206 (10)	0.0007 (8)	0.0055 (8)	-0.0007 (8)
C4A	0.0194 (8)	0.0205 (11)	0.0209 (10)	0.0006 (7)	0.0046 (7)	0.0009 (8)
C5A	0.0193 (8)	0.0204 (11)	0.0205 (10)	-0.0004 (7)	0.0041 (7)	0.0009 (8)
C6A	0.0224 (9)	0.0240 (12)	0.0281 (12)	-0.0034 (8)	0.0038 (9)	-0.0007 (10)
C7A	0.0271 (11)	0.0333 (14)	0.0357 (14)	-0.0072 (10)	0.0118 (10)	-0.0027 (12)
C8A	0.0279 (11)	0.0348 (14)	0.0294 (12)	-0.0040 (10)	0.0142 (10)	-0.0027 (11)
C9A	0.0192 (8)	0.0193 (10)	0.0195 (9)	-0.0001 (7)	-0.0002 (7)	-0.0011 (7)
C10A	0.0207 (8)	0.0181 (8)	0.0169 (8)	0.0006 (7)	0.0032 (6)	-0.0011 (7)
C11A	0.0211 (8)	0.0191 (10)	0.0190 (9)	0.0000 (7)	0.0040 (7)	-0.0025 (7)
C12A	0.0282 (10)	0.0229 (11)	0.0232 (10)	-0.0013 (8)	0.0010 (8)	-0.0008 (9)
C13A	0.0314 (11)	0.0239 (11)	0.0310 (12)	-0.0048 (9)	0.0058 (9)	-0.0012 (9)
C14A	0.0254 (11)	0.0342 (14)	0.0330 (13)	-0.0071 (10)	0.0038 (9)	-0.0111 (11)
C15A	0.0296 (11)	0.0372 (14)	0.0214 (10)	-0.0008 (10)	0.0005 (9)	-0.0102 (10)
C16A	0.0310 (11)	0.0275 (12)	0.0166 (9)	0.0023 (9)	0.0033 (8)	-0.0021 (8)
C17A	0.0206 (8)	0.0193 (9)	0.0195 (9)	0.0024 (7)	0.0036 (7)	-0.0018 (7)
C18A	0.0207 (8)	0.0197 (10)	0.0213 (10)	0.0011 (7)	0.0036 (7)	-0.0036 (7)
C19A	0.0298 (11)	0.0273 (12)	0.0294 (12)	0.0077 (9)	0.0030 (9)	-0.0006 (10)
C20A	0.0361 (14)	0.0379 (16)	0.0443 (18)	0.0173 (12)	0.0097 (13)	-0.0023 (14)
C21A	0.0365 (14)	0.056 (2)	0.0402 (17)	0.0103 (14)	0.0170 (13)	-0.0081 (15)
C22A	0.0390 (15)	0.054 (2)	0.0288 (13)	0.0064 (14)	0.0158 (11)	0.0046 (13)
C23A	0.0293 (11)	0.0369 (15)	0.0297 (13)	0.0090 (10)	0.0106 (10)	0.0060 (11)
C24A	0.0182 (8)	0.0238 (11)	0.0236 (10)	0.0025 (7)	0.0021 (7)	-0.0034 (8)
C25A	0.0177 (7)	0.0241 (12)	0.0214 (9)	0.0012 (7)	0.0013 (7)	-0.0012 (8)
C26A	0.0181 (8)	0.0194 (10)	0.0201 (10)	-0.0003 (7)	-0.0008 (7)	-0.0012 (8)
C27A	0.0222 (9)	0.0232 (11)	0.0189 (10)	0.0003 (8)	-0.0006 (8)	0.0002 (8)
C28A	0.0232 (9)	0.0255 (12)	0.0255 (11)	-0.0052 (9)	-0.0032 (8)	-0.0011 (9)
C29A	0.0195 (9)	0.0343 (14)	0.0288 (12)	-0.0054 (8)	0.0000 (8)	0.0005 (10)
C30A	0.0185 (8)	0.0313 (13)	0.0269 (11)	-0.0012 (8)	0.0008 (8)	-0.0016 (9)
C31A	0.0298 (11)	0.0321 (15)	0.0299 (13)	0.0030 (10)	-0.0054 (10)	-0.0157 (11)
C32A	0.0404 (16)	0.053 (2)	0.0269 (14)	0.0056 (14)	-0.0064 (12)	-0.0090 (13)
C33A	0.0266 (10)	0.0291 (12)	0.0192 (10)	0.0063 (9)	0.0031 (8)	0.0014 (9)
C34A	0.0432 (15)	0.0392 (17)	0.0225 (12)	0.0189 (13)	0.0009 (11)	0.0053 (11)
Dy1B	0.01784 (3)	0.02056 (5)	0.01384 (4)	0.00171 (3)	0.00092 (3)	-0.00224 (4)
Zn1B	0.01582 (10)	0.02303 (14)	0.01936 (12)	-0.00147 (9)	0.00328 (9)	-0.00645 (10)
O1B	0.0194 (7)	0.0290 (9)	0.0238 (8)	-0.0061 (6)	0.0077 (6)	-0.0085 (7)
O2B	0.0150 (6)	0.0298 (10)	0.0212 (7)	-0.0028 (6)	0.0028 (5)	-0.0089 (7)
O3B	0.0256 (7)	0.0256 (10)	0.0216 (8)	-0.0025 (7)	0.0094 (6)	-0.0038 (7)
O4B	0.0207 (7)	0.0273 (9)	0.0198 (7)	-0.0017 (6)	0.0012 (6)	-0.0080 (7)
O5B	0.0349 (9)	0.0381 (11)	0.0194 (8)	0.0102 (8)	0.0005 (7)	-0.0032 (7)
O6B	0.0443 (11)	0.0359 (12)	0.0172 (8)	0.0140 (9)	-0.0003 (8)	-0.0005 (8)

O7B	0.0235 (8)	0.0249 (10)	0.0341 (10)	0.0003 (7)	-0.0001 (7)	-0.0012 (8)
O8B	0.0220 (8)	0.0305 (11)	0.0297 (10)	0.0019 (7)	0.0031 (7)	-0.0014 (8)
O9B	0.0451 (13)	0.0282 (11)	0.0547 (15)	0.0163 (10)	-0.0026 (11)	-0.0069 (11)
O10B	0.0364 (10)	0.0303 (11)	0.0206 (8)	0.0036 (8)	-0.0011 (7)	-0.0016 (7)
O11B	0.0344 (10)	0.0317 (11)	0.0253 (9)	0.0086 (8)	-0.0023 (8)	0.0011 (8)
O12B	0.0594 (14)	0.0569 (16)	0.0227 (9)	0.0032 (14)	-0.0106 (9)	0.0113 (11)
N1B	0.0185 (7)	0.0222 (9)	0.0174 (8)	-0.0003 (6)	0.0026 (6)	-0.0031 (7)
N2B	0.0175 (7)	0.0203 (9)	0.0205 (8)	-0.0004 (6)	0.0026 (6)	-0.0044 (7)
N3B	0.0280 (9)	0.0255 (11)	0.0219 (10)	0.0057 (8)	-0.0012 (8)	-0.0024 (8)
N4B	0.0293 (9)	0.0347 (14)	0.0203 (9)	-0.0005 (8)	-0.0035 (8)	0.0031 (8)
C1B	0.0429 (17)	0.066 (3)	0.0314 (16)	-0.0120 (17)	0.0074 (13)	0.0138 (17)
C2B	0.0280 (10)	0.0366 (15)	0.0241 (11)	-0.0025 (11)	0.0114 (9)	-0.0055 (12)
C3B	0.0209 (9)	0.0227 (11)	0.0232 (10)	-0.0010 (8)	0.0075 (8)	0.0002 (8)
C4B	0.0174 (8)	0.0228 (11)	0.0177 (9)	-0.0017 (7)	0.0028 (7)	0.0009 (8)
C5B	0.0178 (8)	0.0214 (11)	0.0213 (10)	-0.0017 (7)	0.0029 (7)	-0.0001 (8)
C6B	0.0208 (9)	0.0243 (13)	0.0307 (13)	-0.0061 (8)	0.0044 (9)	-0.0023 (10)
C7B	0.0224 (10)	0.0318 (14)	0.0413 (15)	-0.0088 (9)	0.0114 (10)	-0.0039 (12)
C8B	0.0242 (10)	0.0317 (13)	0.0355 (14)	-0.0059 (9)	0.0146 (10)	-0.0043 (11)
C9B	0.0198 (8)	0.0212 (10)	0.0207 (9)	-0.0016 (7)	0.0023 (7)	-0.0001 (8)
C10B	0.0200 (8)	0.0189 (9)	0.0178 (8)	0.0008 (7)	0.0026 (7)	-0.0023 (7)
C11B	0.0199 (8)	0.0240 (11)	0.0212 (10)	-0.0012 (7)	0.0060 (7)	-0.0055 (8)
C12B	0.0355 (12)	0.0229 (12)	0.0358 (14)	-0.0060 (10)	0.0140 (11)	-0.0045 (10)
C13B	0.0417 (15)	0.0338 (15)	0.059 (2)	-0.0177 (12)	0.0237 (15)	-0.0224 (15)
C14B	0.0251 (11)	0.057 (2)	0.0498 (19)	-0.0135 (13)	0.0113 (12)	-0.0348 (18)
C15B	0.0244 (11)	0.060 (2)	0.0319 (14)	0.0011 (12)	-0.0029 (10)	-0.0193 (14)
C16B	0.0247 (10)	0.0334 (14)	0.0267 (12)	0.0013 (9)	-0.0006 (9)	-0.0070 (10)
C17B	0.0173 (7)	0.0189 (8)	0.0175 (8)	0.0013 (6)	0.0016 (6)	-0.0030 (7)
C18B	0.0179 (8)	0.0211 (10)	0.0228 (10)	0.0011 (7)	0.0033 (7)	-0.0049 (8)
C19B	0.0258 (10)	0.0310 (13)	0.0317 (13)	0.0075 (9)	-0.0027 (9)	-0.0044 (10)
C20B	0.0277 (13)	0.0368 (16)	0.062 (2)	0.0113 (11)	-0.0023 (13)	-0.0089 (15)
C21B	0.0294 (13)	0.0407 (17)	0.069 (2)	0.0038 (12)	0.0166 (14)	-0.0220 (17)
C22B	0.0478 (17)	0.0460 (19)	0.0453 (18)	0.0003 (15)	0.0274 (15)	-0.0120 (15)
C23B	0.0348 (13)	0.0314 (13)	0.0272 (12)	0.0017 (10)	0.0116 (10)	-0.0009 (10)
C24B	0.0170 (8)	0.0238 (10)	0.0218 (10)	0.0011 (7)	0.0041 (7)	-0.0042 (8)
C25B	0.0155 (7)	0.0223 (10)	0.0211 (9)	-0.0027 (8)	0.0015 (6)	-0.0039 (8)
C26B	0.0149 (7)	0.0217 (10)	0.0179 (9)	0.0000 (7)	0.0005 (7)	-0.0020 (7)
C27B	0.0175 (8)	0.0220 (11)	0.0178 (9)	-0.0008 (7)	-0.0014 (7)	-0.0030 (8)
C28B	0.0202 (8)	0.0257 (12)	0.0223 (10)	-0.0030 (8)	-0.0016 (8)	-0.0035 (9)
C29B	0.0176 (8)	0.0286 (12)	0.0265 (11)	-0.0046 (8)	-0.0006 (8)	-0.0015 (9)
C30B	0.0152 (8)	0.0289 (11)	0.0249 (11)	-0.0014 (7)	0.0038 (7)	-0.0020 (8)
C31B	0.0262 (10)	0.0294 (13)	0.0233 (11)	-0.0022 (9)	-0.0043 (9)	-0.0114 (10)
C32B	0.0325 (13)	0.058 (2)	0.0221 (12)	0.0032 (13)	-0.0089 (10)	-0.0078 (13)
C33B	0.0303 (11)	0.0411 (16)	0.0166 (10)	0.0119 (10)	-0.0006 (9)	-0.0003 (10)
C34B	0.082 (3)	0.060 (3)	0.0229 (14)	0.043 (2)	0.0004 (16)	0.0039 (15)

Tableau 5 : Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 2.

Dy1A—Zn1A	3.3120 (3)	C34A—H34C	0.9800
Dy1A—O1A	2.285 (2)	Dy1B—Zn1B	3.3263 (3)
Dy1A—O2A	2.2977 (17)	Dy1B—O1B	2.2938 (19)

Dy1A—O3A	2.6320 (19)	Dy1B—O2B	2.3149 (16)
Dy1A—O4A	2.6378 (18)	Dy1B—O3B	2.5827 (17)
Dy1A—O6A	2.292 (2)	Dy1B—O4B	2.6280 (17)
Dy1A—O7A	2.467 (2)	Dy1B—O6B	2.285 (2)
Dy1A—O8A	2.473 (2)	Dy1B—O7B	2.476 (2)
Dy1A—O10A	2.4105 (19)	Dy1B—O8B	2.488 (2)
Dy1A—O11A	2.421 (2)	Dy1B—O10B	2.417 (2)
Zn1A—O1A	2.0124 (17)	Dy1B—O11B	2.429 (2)
Zn1A—O2A	1.9987 (18)	Zn1B—O1B	2.0093 (16)
Zn1A—O5A	1.976 (2)	Zn1B—O2B	1.9940 (18)
Zn1A—N1A	2.017 (2)	Zn1B—O5B	1.977 (2)
Zn1A—N2A	2.0381 (19)	Zn1B—N1B	2.021 (2)
O1A—C4A	1.324 (3)	Zn1B—N2B	2.0213 (18)
O2A—C26A	1.323 (3)	O1B—C4B	1.318 (3)
O3A—C2A	1.458 (3)	O2B—C26B	1.323 (3)
O3A—C3A	1.387 (3)	O3B—C2B	1.453 (3)
O4A—C27A	1.388 (3)	O3B—C3B	1.382 (3)
O4A—C31A	1.454 (3)	O4B—C27B	1.387 (3)
O5A—C33A	1.264 (3)	O4B—C31B	1.451 (3)
O6A—C33A	1.259 (3)	O5B—C33B	1.267 (4)
O7A—N3A	1.263 (3)	O6B—C33B	1.253 (3)
O8A—N3A	1.268 (3)	O7B—N3B	1.272 (3)
O9A—H9AA	0.9500	O8B—N3B	1.265 (3)
O9A—H9AB	0.9500	O9B—N3B	1.221 (3)
O9A—N3A	1.216 (3)	O10B—N4B	1.277 (3)
O10A—N4A	1.286 (3)	O11B—N4B	1.269 (3)
O11A—N4A	1.262 (3)	O12B—N4B	1.220 (3)
O12A—N4A	1.217 (3)	N1B—C9B	1.281 (3)
N1A—C9A	1.276 (3)	N1B—C10B	1.486 (3)
N1A—C10A	1.479 (3)	N2B—C17B	1.474 (3)
N2A—C17A	1.484 (3)	N2B—C24B	1.278 (3)
N2A—C24A	1.283 (3)	C1B—H1BA	0.9800
C1A—H1AA	0.9800	C1B—H1BB	0.9800
C1A—H1AB	0.9800	C1B—H1BC	0.9800
C1A—H1AC	0.9800	C1B—C2B	1.503 (5)
C1A—C2A	1.507 (5)	C2B—H2BA	0.9900
C2A—H2AA	0.9900	C2B—H2BB	0.9900
C2A—H2AB	0.9900	C3B—C4B	1.412 (3)
C3A—C4A	1.412 (3)	C3B—C8B	1.378 (3)
C3A—C8A	1.373 (4)	C4B—C5B	1.417 (4)
C4A—C5A	1.407 (4)	C5B—C6B	1.413 (3)
C5A—C6A	1.408 (3)	C5B—C9B	1.456 (3)
C5A—C9A	1.458 (3)	C6B—H6B	0.9500
C6A—H6A	0.9500	C6B—C7B	1.372 (4)
C6A—C7A	1.367 (4)	C7B—H7B	0.9500
C7A—H7A	0.9500	C7B—C8B	1.409 (4)
C7A—C8A	1.394 (4)	C8B—H8B	0.9500
C8A—H8A	0.9500	C9B—H9B	0.9500
C9A—H9A	0.9500	C10B—H10B	1.0000
C10A—H10A	1.0000	C10B—C11B	1.520 (3)
C10A—C11A	1.506 (3)	C10B—C17B	1.551 (3)
C10A—C17A	1.560 (3)	C11B—C12B	1.392 (4)
C11A—C12A	1.395 (4)	C11B—C16B	1.384 (4)
C11A—C16A	1.402 (3)	C12B—H12B	0.9500
C12A—H12A	0.9500	C12B—C13B	1.399 (5)
C12A—C13A	1.382 (4)	C13B—H13B	0.9500
C13A—H13A	0.9500	C13B—C14B	1.353 (6)
C13A—C14A	1.385 (4)	C14B—H14B	0.9500
C14A—H14A	0.9500	C14B—C15B	1.378 (5)

C14A—C15A	1.371 (4)	C15B—H15B	0.9500
C15A—H15A	0.9500	C15B—C16B	1.383 (4)
C15A—C16A	1.391 (4)	C16B—H16B	0.9500
C16A—H16A	0.9500	C17B—H17B	1.0000
C17A—H17A	1.0000	C17B—C18B	1.510 (3)
C17A—C18A	1.509 (3)	C18B—C19B	1.397 (4)
C18A—C19A	1.392 (3)	C18B—C23B	1.392 (4)
C18A—C23A	1.389 (4)	C19B—H19B	0.9500
C19A—H19A	0.9500	C19B—C20B	1.386 (4)
C19A—C20A	1.393 (4)	C20B—H20B	0.9500
C20A—H20A	0.9500	C20B—C21B	1.386 (6)
C20A—C21A	1.385 (5)	C21B—H21B	0.9500
C21A—H21A	0.9500	C21B—C22B	1.385 (6)
C21A—C22A	1.380 (5)	C22B—H22B	0.9500
C22A—H22A	0.9500	C22B—C23B	1.389 (4)
C22A—C23A	1.401 (4)	C23B—H23B	0.9500
C23A—H23A	0.9500	C24B—H24B	0.9500
C24A—H24A	0.9500	C24B—C25B	1.458 (3)
C24A—C25A	1.462 (4)	C25B—C26B	1.414 (3)
C25A—C26A	1.411 (3)	C25B—C30B	1.411 (3)
C25A—C30A	1.410 (3)	C26B—C27B	1.412 (3)
C26A—C27A	1.414 (4)	C27B—C28B	1.379 (3)
C27A—C28A	1.379 (3)	C28B—H28B	0.9500
C28A—H28A	0.9500	C28B—C29B	1.396 (3)
C28A—C29A	1.396 (4)	C29B—H29B	0.9500
C29A—H29A	0.9500	C29B—C30B	1.375 (4)
C29A—C30A	1.378 (4)	C30B—H30B	0.9500
C30A—H30A	0.9500	C31B—H31C	0.9900
C31A—H31A	0.9900	C31B—H31D	0.9900
C31A—H31B	0.9900	C31B—C32B	1.521 (4)
C31A—C32A	1.508 (5)	C32B—H32D	0.9800
C32A—H32A	0.9800	C32B—H32E	0.9800
C32A—H32B	0.9800	C32B—H32F	0.9800
C32A—H32C	0.9800	C33B—C34B	1.485 (4)
C33A—C34A	1.495 (4)	C34B—H34D	0.9800
C34A—H34A	0.9800	C34B—H34E	0.9800
C34A—H34B	0.9800	C34B—H34F	0.9800
O1A—Dy1A—Zn1A	36.67 (4)	H34B—C34A—H34C	109.5
O1A—Dy1A—O2A	67.59 (6)	O1B—Dy1B—Zn1B	36.36 (4)
O1A—Dy1A—O3A	61.39 (6)	O1B—Dy1B—O2B	66.90 (6)
O1A—Dy1A—O4A	128.06 (6)	O1B—Dy1B—O3B	62.12 (6)
O1A—Dy1A—O6A	78.74 (8)	O1B—Dy1B—O4B	125.67 (6)
O1A—Dy1A—O7A	153.47 (7)	O1B—Dy1B—O7B	154.85 (7)
O1A—Dy1A—O8A	110.30 (7)	O1B—Dy1B—O8B	115.64 (7)
O1A—Dy1A—O10A	125.67 (7)	O1B—Dy1B—O10B	126.39 (7)
O1A—Dy1A—O11A	84.26 (7)	O1B—Dy1B—O11B	82.91 (8)
O2A—Dy1A—Zn1A	36.38 (4)	O2B—Dy1B—Zn1B	36.08 (4)
O2A—Dy1A—O3A	125.19 (7)	O2B—Dy1B—O3B	127.73 (7)
O2A—Dy1A—O4A	61.11 (6)	O2B—Dy1B—O4B	60.73 (6)
O2A—Dy1A—O7A	119.92 (8)	O2B—Dy1B—O7B	114.45 (7)
O2A—Dy1A—O8A	156.07 (7)	O2B—Dy1B—O8B	153.71 (7)
O2A—Dy1A—O10A	123.34 (7)	O2B—Dy1B—O10B	125.73 (7)
O2A—Dy1A—O11A	79.08 (8)	O2B—Dy1B—O11B	83.77 (7)
O3A—Dy1A—Zn1A	97.96 (4)	O3B—Dy1B—Zn1B	97.64 (4)
O3A—Dy1A—O4A	153.20 (6)	O3B—Dy1B—O4B	154.93 (6)
O4A—Dy1A—Zn1A	96.19 (4)	O4B—Dy1B—Zn1B	96.30 (4)
O6A—Dy1A—Zn1A	62.79 (5)	O6B—Dy1B—Zn1B	62.73 (6)
O6A—Dy1A—O2A	80.58 (7)	O6B—Dy1B—O1B	79.07 (8)

O6A—Dy1A—O3A	106.83 (8)	O6B—Dy1B—O2B	80.13 (7)
O6A—Dy1A—O4A	99.88 (7)	O6B—Dy1B—O3B	100.46 (8)
O6A—Dy1A—O7A	77.78 (8)	O6B—Dy1B—O4B	104.43 (7)
O6A—Dy1A—O8A	75.73 (7)	O6B—Dy1B—O7B	76.60 (8)
O6A—Dy1A—O10A	149.50 (7)	O6B—Dy1B—O8B	75.03 (7)
O6A—Dy1A—O11A	157.30 (7)	O6B—Dy1B—O10B	147.63 (8)
O7A—Dy1A—Zn1A	134.80 (5)	O6B—Dy1B—O11B	159.44 (8)
O7A—Dy1A—O3A	114.63 (7)	O7B—Dy1B—Zn1B	131.00 (5)
O7A—Dy1A—O4A	68.55 (7)	O7B—Dy1B—O3B	116.43 (6)
O7A—Dy1A—O8A	51.53 (7)	O7B—Dy1B—O4B	67.49 (6)
O8A—Dy1A—Zn1A	129.18 (5)	O7B—Dy1B—O8B	51.35 (6)
O8A—Dy1A—O3A	66.30 (7)	O8B—Dy1B—Zn1B	131.35 (5)
O8A—Dy1A—O4A	119.70 (7)	O8B—Dy1B—O3B	66.34 (7)
O10A—Dy1A—Zn1A	147.69 (5)	O8B—Dy1B—O4B	117.55 (7)
O10A—Dy1A—O3A	76.18 (7)	O10B—Dy1B—Zn1B	149.64 (5)
O10A—Dy1A—O4A	79.69 (7)	O10B—Dy1B—O3B	79.47 (7)
O10A—Dy1A—O7A	73.72 (7)	O10B—Dy1B—O4B	77.97 (6)
O10A—Dy1A—O8A	78.16 (7)	O10B—Dy1B—O7B	74.71 (7)
O10A—Dy1A—O11A	53.04 (7)	O10B—Dy1B—O8B	75.48 (7)
O11A—Dy1A—Zn1A	94.67 (5)	O10B—Dy1B—O11B	52.87 (7)
O11A—Dy1A—O3A	77.36 (7)	O11B—Dy1B—Zn1B	96.79 (5)
O11A—Dy1A—O4A	78.90 (7)	O11B—Dy1B—O3B	79.47 (7)
O11A—Dy1A—O7A	121.50 (8)	O11B—Dy1B—O4B	78.27 (7)
O11A—Dy1A—O8A	124.83 (7)	O11B—Dy1B—O7B	122.13 (8)
O1A—Zn1A—Dy1A	42.70 (6)	O11B—Dy1B—O8B	122.34 (7)
O1A—Zn1A—N1A	90.59 (8)	O1B—Zn1B—Dy1B	42.59 (6)
O1A—Zn1A—N2A	141.72 (9)	O1B—Zn1B—N1B	90.43 (8)
O2A—Zn1A—Dy1A	42.99 (5)	O1B—Zn1B—N2B	150.91 (9)
O2A—Zn1A—O1A	78.92 (7)	O2B—Zn1B—Dy1B	43.13 (4)
O2A—Zn1A—N1A	152.29 (9)	O2B—Zn1B—O1B	78.78 (7)
O2A—Zn1A—N2A	90.30 (8)	O2B—Zn1B—N1B	147.93 (9)
O5A—Zn1A—Dy1A	88.96 (6)	O2B—Zn1B—N2B	91.89 (7)
O5A—Zn1A—O1A	104.71 (8)	O5B—Zn1B—Dy1B	88.74 (6)
O5A—Zn1A—O2A	101.69 (10)	O5B—Zn1B—O1B	103.19 (9)
O5A—Zn1A—N1A	105.79 (9)	O5B—Zn1B—O2B	103.26 (9)
O5A—Zn1A—N2A	113.45 (8)	O5B—Zn1B—N1B	108.61 (9)
N1A—Zn1A—Dy1A	133.27 (5)	O5B—Zn1B—N2B	105.76 (8)
N1A—Zn1A—N2A	82.15 (8)	N1B—Zn1B—Dy1B	132.98 (5)
N2A—Zn1A—Dy1A	132.54 (6)	N1B—Zn1B—N2B	83.01 (8)
Zn1A—O1A—Dy1A	100.63 (8)	N2B—Zn1B—Dy1B	135.02 (6)
C4A—O1A—Dy1A	131.22 (15)	Zn1B—O1B—Dy1B	101.04 (8)
C4A—O1A—Zn1A	126.41 (16)	C4B—O1B—Dy1B	129.05 (15)
Zn1A—O2A—Dy1A	100.63 (6)	C4B—O1B—Zn1B	123.77 (16)
C26A—O2A—Dy1A	131.74 (17)	Zn1B—O2B—Dy1B	100.80 (6)
C26A—O2A—Zn1A	123.24 (15)	C26B—O2B—Dy1B	131.36 (16)
C2A—O3A—Dy1A	124.78 (18)	C26B—O2B—Zn1B	124.68 (15)
C3A—O3A—Dy1A	117.58 (13)	C2B—O3B—Dy1B	124.71 (17)
C3A—O3A—C2A	117.5 (2)	C3B—O3B—Dy1B	117.72 (13)
C27A—O4A—Dy1A	118.15 (15)	C3B—O3B—C2B	117.5 (2)
C27A—O4A—C31A	116.8 (2)	C27B—O4B—Dy1B	119.02 (14)
C31A—O4A—Dy1A	125.02 (15)	C27B—O4B—C31B	117.27 (18)
C33A—O5A—Zn1A	119.95 (17)	C31B—O4B—Dy1B	123.62 (14)
C33A—O6A—Dy1A	143.14 (19)	C33B—O5B—Zn1B	119.85 (18)
N3A—O7A—Dy1A	96.40 (17)	C33B—O6B—Dy1B	143.3 (2)
N3A—O8A—Dy1A	95.94 (15)	N3B—O7B—Dy1B	96.55 (16)
H9AA—O9A—H9AB	120.0	N3B—O8B—Dy1B	96.17 (14)
N3A—O9A—H9AA	120.0	N4B—O10B—Dy1B	95.77 (15)
N3A—O9A—H9AB	120.0	N4B—O11B—Dy1B	95.43 (16)
N4A—O10A—Dy1A	95.54 (15)	C9B—N1B—Zn1B	124.60 (17)

N4A—O11A—Dy1A	95.72 (17)	C9B—N1B—C10B	122.0 (2)
C9A—N1A—Zn1A	127.07 (16)	C10B—N1B—Zn1B	113.40 (14)
C9A—N1A—C10A	125.0 (2)	C17B—N2B—Zn1B	109.58 (13)
C10A—N1A—Zn1A	107.85 (13)	C24B—N2B—Zn1B	125.38 (17)
C17A—N2A—Zn1A	112.92 (14)	C24B—N2B—C17B	124.05 (19)
C24A—N2A—Zn1A	124.26 (17)	O8B—N3B—O7B	115.9 (2)
C24A—N2A—C17A	122.77 (19)	O9B—N3B—O7B	121.8 (3)
O7A—N3A—O8A	116.1 (2)	O9B—N3B—O8B	122.2 (2)
O9A—N3A—O7A	122.0 (3)	O11B—N4B—O10B	115.9 (2)
O9A—N3A—O8A	121.8 (3)	O12B—N4B—O10B	121.7 (3)
O11A—N4A—O10A	115.7 (2)	O12B—N4B—O11B	122.4 (3)
O12A—N4A—O10A	121.1 (3)	H1BA—C1B—H1BB	109.5
O12A—N4A—O11A	123.2 (3)	H1BA—C1B—H1BC	109.5
H1AA—C1A—H1AB	109.5	H1BB—C1B—H1BC	109.5
H1AA—C1A—H1AC	109.5	C2B—C1B—H1BA	109.5
H1AB—C1A—H1AC	109.5	C2B—C1B—H1BB	109.5
C2A—C1A—H1AA	109.5	C2B—C1B—H1BC	109.5
C2A—C1A—H1AB	109.5	O3B—C2B—C1B	112.0 (3)
C2A—C1A—H1AC	109.5	O3B—C2B—H2BA	109.2
O3A—C2A—C1A	111.7 (3)	O3B—C2B—H2BB	109.2
O3A—C2A—H2AA	109.3	C1B—C2B—H2BA	109.2
O3A—C2A—H2AB	109.3	C1B—C2B—H2BB	109.2
C1A—C2A—H2AA	109.3	H2BA—C2B—H2BB	107.9
C1A—C2A—H2AB	109.3	O3B—C3B—C4B	112.5 (2)
H2AA—C2A—H2AB	108.0	C8B—C3B—O3B	126.3 (2)
O3A—C3A—C4A	112.3 (2)	C8B—C3B—C4B	121.2 (2)
C8A—C3A—O3A	126.1 (2)	O1B—C4B—C3B	116.4 (2)
C8A—C3A—C4A	121.5 (3)	O1B—C4B—C5B	124.7 (2)
O1A—C4A—C3A	116.4 (2)	C3B—C4B—C5B	118.9 (2)
O1A—C4A—C5A	125.0 (2)	C4B—C5B—C9B	123.6 (2)
C5A—C4A—C3A	118.6 (2)	C6B—C5B—C4B	118.7 (2)
C4A—C5A—C6A	118.5 (2)	C6B—C5B—C9B	117.5 (2)
C4A—C5A—C9A	124.2 (2)	C5B—C6B—H6B	119.3
C6A—C5A—C9A	117.3 (2)	C7B—C6B—C5B	121.5 (3)
C5A—C6A—H6A	119.2	C7B—C6B—H6B	119.3
C7A—C6A—C5A	121.6 (3)	C6B—C7B—H7B	120.1
C7A—C6A—H6A	119.2	C6B—C7B—C8B	119.8 (2)
C6A—C7A—H7A	119.9	C8B—C7B—H7B	120.1
C6A—C7A—C8A	120.1 (2)	C3B—C8B—C7B	119.9 (2)
C8A—C7A—H7A	119.9	C3B—C8B—H8B	120.1
C3A—C8A—C7A	119.5 (2)	C7B—C8B—H8B	120.1
C3A—C8A—H8A	120.3	N1B—C9B—C5B	125.5 (2)
C7A—C8A—H8A	120.3	N1B—C9B—H9B	117.3
N1A—C9A—C5A	125.3 (2)	C5B—C9B—H9B	117.3
N1A—C9A—H9A	117.3	N1B—C10B—H10B	107.1
C5A—C9A—H9A	117.3	N1B—C10B—C11B	112.62 (18)
N1A—C10A—H10A	106.7	N1B—C10B—C17B	109.24 (17)
N1A—C10A—C11A	114.44 (18)	C11B—C10B—H10B	107.1
N1A—C10A—C17A	105.80 (17)	C11B—C10B—C17B	113.31 (18)
C11A—C10A—H10A	106.7	C17B—C10B—H10B	107.1
C11A—C10A—C17A	115.93 (18)	C12B—C11B—C10B	119.6 (3)
C17A—C10A—H10A	106.7	C16B—C11B—C10B	121.7 (2)
C12A—C11A—C10A	122.6 (2)	C16B—C11B—C12B	118.6 (3)
C12A—C11A—C16A	118.5 (2)	C11B—C12B—H12B	120.0
C16A—C11A—C10A	118.5 (2)	C11B—C12B—C13B	119.9 (3)
C11A—C12A—H12A	119.8	C13B—C12B—H12B	120.0
C13A—C12A—C11A	120.3 (3)	C12B—C13B—H13B	119.8
C13A—C12A—H12A	119.8	C14B—C13B—C12B	120.5 (3)
C12A—C13A—H13A	119.7	C14B—C13B—H13B	119.8

C12A—C13A—C14A	120.7 (3)	C13B—C14B—H14B	119.9
C14A—C13A—H13A	119.7	C13B—C14B—C15B	120.2 (3)
C13A—C14A—H14A	120.1	C15B—C14B—H14B	119.9
C15A—C14A—C13A	119.7 (3)	C14B—C15B—H15B	119.9
C15A—C14A—H14A	120.1	C14B—C15B—C16B	120.1 (3)
C14A—C15A—H15A	119.8	C16B—C15B—H15B	119.9
C14A—C15A—C16A	120.5 (3)	C11B—C16B—H16B	119.7
C16A—C15A—H15A	119.8	C15B—C16B—C11B	120.6 (3)
C11A—C16A—H16A	119.9	C15B—C16B—H16B	119.7
C15A—C16A—C11A	120.3 (3)	N2B—C17B—C10B	108.40 (17)
C15A—C16A—H16A	119.9	N2B—C17B—H17B	106.9
N2A—C17A—C10A	106.28 (17)	N2B—C17B—C18B	117.14 (18)
N2A—C17A—H17A	107.3	C10B—C17B—H17B	106.9
N2A—C17A—C18A	115.13 (19)	C18B—C17B—C10B	110.11 (18)
C10A—C17A—H17A	107.3	C18B—C17B—H17B	106.9
C18A—C17A—C10A	113.27 (19)	C19B—C18B—C17B	120.9 (2)
C18A—C17A—H17A	107.3	C23B—C18B—C17B	119.8 (2)
C19A—C18A—C17A	119.6 (2)	C23B—C18B—C19B	119.2 (2)
C23A—C18A—C17A	121.4 (2)	C18B—C19B—H19B	120.2
C23A—C18A—C19A	119.0 (2)	C20B—C19B—C18B	119.6 (3)
C18A—C19A—H19A	119.7	C20B—C19B—H19B	120.2
C18A—C19A—C20A	120.6 (3)	C19B—C20B—H20B	119.5
C20A—C19A—H19A	119.7	C21B—C20B—C19B	120.9 (3)
C19A—C20A—H20A	120.0	C21B—C20B—H20B	119.5
C21A—C20A—C19A	120.0 (3)	C20B—C21B—H21B	120.1
C21A—C20A—H20A	120.0	C22B—C21B—C20B	119.8 (3)
C20A—C21A—H21A	120.1	C22B—C21B—H21B	120.1
C22A—C21A—C20A	119.9 (3)	C21B—C22B—H22B	120.2
C22A—C21A—H21A	120.1	C21B—C22B—C23B	119.6 (3)
C21A—C22A—H22A	119.9	C23B—C22B—H22B	120.2
C21A—C22A—C23A	120.2 (3)	C18B—C23B—H23B	119.6
C23A—C22A—H22A	119.9	C22B—C23B—C18B	120.9 (3)
C18A—C23A—C22A	120.2 (3)	C22B—C23B—H23B	119.6
C18A—C23A—H23A	119.9	N2B—C24B—H24B	117.4
C22A—C23A—H23A	119.9	N2B—C24B—C25B	125.12 (19)
N2A—C24A—H24A	117.6	C25B—C24B—H24B	117.4
N2A—C24A—C25A	124.8 (2)	C26B—C25B—C24B	124.69 (19)
C25A—C24A—H24A	117.6	C30B—C25B—C24B	116.69 (19)
C26A—C25A—C24A	123.8 (2)	C30B—C25B—C26B	118.6 (2)
C30A—C25A—C24A	117.3 (2)	O2B—C26B—C25B	125.2 (2)
C30A—C25A—C26A	118.6 (2)	O2B—C26B—C27B	116.13 (19)
O2A—C26A—C25A	124.7 (2)	C27B—C26B—C25B	118.65 (19)
O2A—C26A—C27A	116.3 (2)	O4B—C27B—C26B	111.84 (18)
C25A—C26A—C27A	119.0 (2)	C28B—C27B—O4B	126.3 (2)
O4A—C27A—C26A	112.2 (2)	C28B—C27B—C26B	121.8 (2)
C28A—C27A—O4A	126.6 (2)	C27B—C28B—H28B	120.4
C28A—C27A—C26A	121.2 (2)	C27B—C28B—C29B	119.1 (2)
C27A—C28A—H28A	120.1	C29B—C28B—H28B	120.4
C27A—C28A—C29A	119.7 (3)	C28B—C29B—H29B	119.7
C29A—C28A—H28A	120.1	C30B—C29B—C28B	120.6 (2)
C28A—C29A—H29A	119.9	C30B—C29B—H29B	119.7
C30A—C29A—C28A	120.2 (2)	C25B—C30B—H30B	119.4
C30A—C29A—H29A	119.9	C29B—C30B—C25B	121.2 (2)
C25A—C30A—H30A	119.3	C29B—C30B—H30B	119.4
C29A—C30A—C25A	121.3 (2)	O4B—C31B—H31C	109.2
C29A—C30A—H30A	119.3	O4B—C31B—H31D	109.2
O4A—C31A—H31A	109.3	O4B—C31B—C32B	112.2 (3)
O4A—C31A—H31B	109.3	H31C—C31B—H31D	107.9
O4A—C31A—C32A	111.6 (3)	C32B—C31B—H31C	109.2

H31A—C31A—H31B	108.0	C32B—C31B—H31D	109.2
C32A—C31A—H31A	109.3	C31B—C32B—H32D	109.5
C32A—C31A—H31B	109.3	C31B—C32B—H32E	109.5
C31A—C32A—H32A	109.5	C31B—C32B—H32F	109.5
C31A—C32A—H32B	109.5	H32D—C32B—H32E	109.5
C31A—C32A—H32C	109.5	H32D—C32B—H32F	109.5
H32A—C32A—H32B	109.5	H32E—C32B—H32F	109.5
H32A—C32A—H32C	109.5	O5B—C33B—C34B	117.1 (3)
H32B—C32A—H32C	109.5	O6B—C33B—O5B	125.2 (3)
O5A—C33A—C34A	117.0 (2)	O6B—C33B—C34B	117.7 (3)
O6A—C33A—O5A	124.6 (3)	C33B—C34B—H34D	109.5
O6A—C33A—C34A	118.4 (2)	C33B—C34B—H34E	109.5
C33A—C34A—H34A	109.5	C33B—C34B—H34F	109.5
C33A—C34A—H34B	109.5	H34D—C34B—H34E	109.5
C33A—C34A—H34C	109.5	H34D—C34B—H34F	109.5
H34A—C34A—H34B	109.5	H34E—C34B—H34F	109.5
H34A—C34A—H34C	109.5		

Complexe 3: R,S-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂]

Tableau I : données cristallographiques

Crystal data		
Formula	C ₃₄ H ₃₃ DyN ₄ O ₁₂ Zn	
Formula weight	917.51	
Crystal System, Space group	Monoclinic, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	
a ,b, c [Angstrom]	9.9536 (5) , 18.9431 (9) , 18.5940 (8)	
alpha, beta, gamma [deg]	β =91.380 (2)°	
V [Ang**3]	3504.9 (3)	
Z	4	
D(calc) [g/cm**3]	1.739	
Mu(MoKa) [/mm]	2.87	
F(000)	1828	
Crystal Size [mm]	0.12 × 0.04 × 0.02	
Data Collection		
Temperature (K)	173	
Radiation [Angstrom]	Mo Ka	λ = 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.4, 30.0	
Dataset	-14 12; -26 26; -26 25	
Tot., Uniq. Data, R(int)	46443, 10232, 0.043	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	7848	
Refinement		
Nref, Npar	10232, 472	
R, wR2, S	0.043, 0.117, 1.11	
w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0587P) ² + 0.9726P]	where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.001, 0.000	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.70, 2.40	

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 3.

	x	y	z	U _{iso} */U _{eq}
Dy1	0.78534 (2)	0.47222 (2)	0.24139 (2)	0.02122 (6)
Zn1	0.72812 (5)	0.57159 (2)	0.38478 (2)	0.02164 (10)
O1	0.8497 (3)	0.57352 (15)	0.29986 (15)	0.0261 (6)
O3	1.0000 (3)	0.53699 (15)	0.19870 (16)	0.0283 (6)
O4	0.5392 (3)	0.42448 (15)	0.22444 (15)	0.0266 (6)
O7	0.9763 (3)	0.39182 (16)	0.21590 (16)	0.0319 (7)
O2	0.6187 (3)	0.51824 (15)	0.31160 (15)	0.0256 (6)
O11	0.7701 (3)	0.45816 (16)	0.11226 (16)	0.0325 (7)

O5	0.8048 (3)	0.49547 (18)	0.44592 (16)	0.0343 (7)
O8	0.7809 (3)	0.34347 (16)	0.21958 (17)	0.0324 (7)
N2	0.5608 (3)	0.60716 (19)	0.43233 (19)	0.0284 (8)
O6	0.8513 (3)	0.42792 (17)	0.35114 (16)	0.0344 (7)
O10	0.6882 (3)	0.55430 (17)	0.15420 (16)	0.0341 (7)
O9	0.9563 (4)	0.27885 (18)	0.1986 (2)	0.0482 (9)
N1	0.8022 (4)	0.66588 (18)	0.41821 (18)	0.0269 (7)
O12	0.6813 (4)	0.5355 (2)	0.03877 (19)	0.0515 (10)
C18	0.4853 (4)	0.6987 (2)	0.5233 (2)	0.0272 (9)
N4	0.7120 (4)	0.5171 (2)	0.1003 (2)	0.0321 (8)
C11	0.7776 (4)	0.7507 (2)	0.5199 (2)	0.0237 (8)
N3	0.9061 (4)	0.33618 (19)	0.21108 (18)	0.0301 (8)
C26	0.4910 (4)	0.4999 (2)	0.3192 (2)	0.0218 (7)
C3	1.0513 (4)	0.5910 (2)	0.2415 (2)	0.0245 (8)
C23	0.4071 (5)	0.7471 (3)	0.4877 (3)	0.0408 (11)
C4	0.9642 (4)	0.6094 (2)	0.2979 (2)	0.0219 (7)
C27	0.4407 (4)	0.4484 (2)	0.2707 (2)	0.0220 (7)
C24	0.4428 (4)	0.5814 (2)	0.4232 (2)	0.0323 (10)
C25	0.4046 (4)	0.5271 (2)	0.3711 (2)	0.0233 (8)
C30	0.2708 (4)	0.5019 (2)	0.3729 (2)	0.0268 (8)
C9	0.9143 (4)	0.6921 (2)	0.3998 (2)	0.0279 (9)
C17	0.6000 (5)	0.6570 (3)	0.4910 (3)	0.0348 (10)
C16	0.7999 (5)	0.8210 (3)	0.5026 (3)	0.0406 (11)
C8	1.1735 (5)	0.6242 (3)	0.2351 (2)	0.0347 (10)
C6	1.1288 (4)	0.6955 (2)	0.3383 (2)	0.0273 (8)
C10	0.7054 (5)	0.7064 (3)	0.4626 (3)	0.0375 (11)
C12	0.8278 (5)	0.7255 (3)	0.5837 (3)	0.0378 (11)
C5	1.0024 (4)	0.6633 (2)	0.3460 (2)	0.0222 (8)
C2	1.0725 (5)	0.5203 (2)	0.1333 (2)	0.0329 (10)
C28	0.3101 (4)	0.4243 (2)	0.2731 (2)	0.0259 (8)
C19	0.4650 (6)	0.6873 (3)	0.5963 (3)	0.0457 (12)
C31	0.4983 (5)	0.3736 (2)	0.1702 (2)	0.0331 (10)
C29	0.2258 (4)	0.4519 (2)	0.3251 (2)	0.0280 (9)
C7	1.2131 (5)	0.6758 (2)	0.2845 (3)	0.0342 (10)
C34	0.9088 (6)	0.3856 (3)	0.4673 (3)	0.0449 (13)
C22	0.3116 (6)	0.7842 (3)	0.5224 (4)	0.0629 (18)
C21	0.2918 (6)	0.7761 (4)	0.5920 (5)	0.070 (2)
C33	0.8507 (5)	0.4402 (2)	0.4175 (2)	0.0306 (9)
C1	1.0441 (6)	0.5724 (3)	0.0749 (3)	0.0458 (13)
C32	0.4179 (5)	0.4075 (3)	0.1093 (3)	0.0443 (12)
C15	0.8754 (7)	0.8637 (3)	0.5499 (4)	0.068 (2)
C13	0.9014 (6)	0.7665 (4)	0.6296 (3)	0.0607 (19)
C20	0.3654 (7)	0.7266 (4)	0.6305 (3)	0.069 (2)
C14	0.9269 (6)	0.8344 (5)	0.6129 (4)	0.070 (2)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogene du complexe 3.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
H23	0.4197	0.7549	0.4378	0.049*
H24	0.3743	0.5993	0.4529	0.039*
H30	0.2116	0.5200	0.4078	0.032*
H9	0.9426	0.7342	0.4234	0.033*
H17	0.6432	0.6287	0.5306	0.042*
H16	0.7641	0.8400	0.4589	0.049*
H8	1.2307	0.6120	0.1969	0.042*
H6	1.1563	0.7316	0.3709	0.033*
H10	0.6579	0.7401	0.4293	0.045*
H12	0.8107	0.6778	0.5963	0.045*

H2A	1.0462	0.4726	0.1164	0.040*
H2B	1.1703	0.5197	0.1445	0.040*
H28	0.2781	0.3895	0.2401	0.031*
H19	0.5175	0.6537	0.6224	0.055*
H31A	0.4433	0.3365	0.1926	0.040*
H31B	0.5791	0.3509	0.1506	0.040*
H29	0.1357	0.4356	0.3273	0.034*
H7	1.2988	0.6974	0.2810	0.041*
H34A	0.9964	0.4017	0.4861	0.067*
H34B	0.9202	0.3412	0.4410	0.067*
H34C	0.8481	0.3781	0.5072	0.067*
H22	0.2575	0.8169	0.4960	0.075*
H21	0.2270	0.8042	0.6154	0.084*
H1A	1.0963	0.5602	0.0326	0.069*
H1B	1.0693	0.6198	0.0915	0.069*
H1C	0.9481	0.5715	0.0620	0.069*
H32A	0.4052	0.3735	0.0700	0.066*
H32B	0.4663	0.4489	0.0917	0.066*
H32C	0.3300	0.4222	0.1267	0.066*
H15	0.8910	0.9120	0.5389	0.082*
H13	0.9351	0.7473	0.6737	0.073*
H20	0.3488	0.7192	0.6801	0.083*
H14	0.9808	0.8624	0.6447	0.083*

Tableau 4: Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 3.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1	0.02319 (11)	0.02249 (10)	0.01796 (9)	0.00279 (7)	0.00014 (6)	-0.00286 (7)
Zn1	0.0192 (2)	0.0239 (2)	0.0218 (2)	-0.00045 (17)	0.00248 (17)	-0.00570 (17)
O1	0.0219 (14)	0.0321 (15)	0.0245 (14)	-0.0040 (12)	0.0083 (11)	-0.0094 (12)
O3	0.0318 (17)	0.0295 (15)	0.0239 (14)	-0.0013 (12)	0.0098 (12)	-0.0058 (11)
O4	0.0242 (15)	0.0304 (15)	0.0252 (14)	0.0000 (12)	-0.0019 (11)	-0.0096 (12)
O7	0.0301 (17)	0.0329 (16)	0.0327 (16)	0.0042 (13)	0.0024 (13)	-0.0009 (13)
O2	0.0196 (14)	0.0322 (15)	0.0249 (14)	-0.0033 (11)	0.0011 (11)	-0.0100 (12)
O11	0.044 (2)	0.0291 (15)	0.0241 (15)	0.0060 (14)	-0.0038 (13)	-0.0026 (12)
O5	0.045 (2)	0.0351 (17)	0.0232 (15)	0.0144 (15)	0.0008 (13)	-0.0022 (13)
O8	0.0339 (18)	0.0264 (15)	0.0367 (16)	0.0027 (13)	-0.0033 (13)	-0.0013 (13)
N2	0.0185 (17)	0.0344 (19)	0.0324 (19)	-0.0010 (14)	0.0039 (14)	-0.0147 (15)
O6	0.046 (2)	0.0363 (17)	0.0208 (14)	0.0127 (15)	0.0016 (13)	-0.0037 (12)
O10	0.0425 (19)	0.0315 (16)	0.0281 (16)	0.0081 (14)	-0.0020 (13)	0.0012 (13)
O9	0.056 (2)	0.0335 (18)	0.055 (2)	0.0211 (17)	-0.0083 (18)	-0.0117 (16)
N1	0.0249 (18)	0.0297 (18)	0.0265 (17)	-0.0025 (14)	0.0081 (14)	-0.0056 (14)
O12	0.066 (3)	0.057 (2)	0.0309 (19)	0.0066 (19)	-0.0122 (17)	0.0133 (16)
C18	0.0177 (19)	0.029 (2)	0.035 (2)	-0.0004 (15)	0.0037 (16)	-0.0144 (17)
N4	0.035 (2)	0.035 (2)	0.0259 (18)	0.0026 (16)	-0.0051 (15)	0.0084 (15)
C11	0.0202 (19)	0.0265 (19)	0.0247 (19)	-0.0020 (15)	0.0076 (15)	-0.0078 (15)
N3	0.039 (2)	0.0286 (18)	0.0222 (17)	0.0093 (16)	-0.0056 (14)	-0.0024 (14)
C26	0.0187 (19)	0.0206 (17)	0.0259 (19)	-0.0003 (15)	-0.0013 (15)	-0.0011 (15)
C3	0.025 (2)	0.0255 (19)	0.0228 (18)	-0.0006 (16)	0.0039 (15)	-0.0007 (15)
C23	0.030 (2)	0.047 (3)	0.044 (3)	-0.001 (2)	-0.010 (2)	0.010 (2)
C4	0.0215 (19)	0.0239 (18)	0.0203 (17)	0.0007 (15)	0.0020 (14)	0.0031 (14)
C27	0.0214 (19)	0.0251 (18)	0.0193 (17)	0.0016 (15)	-0.0022 (14)	0.0003 (14)
C24	0.022 (2)	0.040 (2)	0.035 (2)	-0.0024 (18)	0.0048 (17)	-0.016 (2)
C25	0.0208 (19)	0.0272 (19)	0.0220 (18)	-0.0024 (15)	0.0012 (14)	-0.0013 (15)
C30	0.023 (2)	0.030 (2)	0.027 (2)	-0.0008 (17)	0.0012 (16)	-0.0007 (17)
C9	0.030 (2)	0.0239 (19)	0.030 (2)	-0.0036 (16)	0.0032 (17)	-0.0035 (16)
C17	0.029 (2)	0.035 (2)	0.040 (2)	0.0002 (19)	0.0031 (19)	-0.013 (2)
C16	0.047 (3)	0.035 (2)	0.041 (3)	0.004 (2)	0.020 (2)	0.003 (2)

C8	0.033 (2)	0.037 (2)	0.035 (2)	-0.004 (2)	0.0165 (19)	-0.0011 (19)
C6	0.025 (2)	0.026 (2)	0.031 (2)	-0.0012 (16)	0.0002 (16)	-0.0020 (16)
C10	0.031 (2)	0.039 (2)	0.042 (3)	-0.004 (2)	0.010 (2)	-0.017 (2)
C12	0.034 (3)	0.047 (3)	0.033 (2)	0.011 (2)	0.0115 (19)	0.004 (2)
C5	0.0219 (19)	0.0244 (19)	0.0205 (18)	-0.0009 (15)	0.0023 (14)	0.0028 (14)
C2	0.031 (2)	0.043 (3)	0.026 (2)	0.0046 (19)	0.0132 (18)	-0.0060 (18)
C28	0.027 (2)	0.0244 (19)	0.0256 (19)	-0.0033 (16)	-0.0042 (16)	-0.0003 (16)
C19	0.045 (3)	0.041 (3)	0.051 (3)	-0.006 (2)	-0.002 (2)	0.015 (2)
C31	0.032 (2)	0.034 (2)	0.034 (2)	-0.0001 (19)	-0.0078 (18)	-0.0140 (19)
C29	0.021 (2)	0.031 (2)	0.032 (2)	-0.0052 (16)	-0.0005 (16)	0.0005 (17)
C7	0.027 (2)	0.035 (2)	0.042 (2)	-0.0109 (18)	0.0114 (18)	-0.003 (2)
C34	0.057 (3)	0.049 (3)	0.029 (2)	0.023 (3)	0.000 (2)	0.003 (2)
C22	0.039 (3)	0.040 (3)	0.109 (6)	0.016 (3)	-0.016 (3)	-0.012 (3)
C21	0.039 (3)	0.066 (4)	0.105 (6)	0.002 (3)	0.023 (4)	-0.046 (4)
C33	0.031 (2)	0.034 (2)	0.026 (2)	0.0069 (18)	0.0017 (17)	0.0026 (17)
C1	0.044 (3)	0.062 (3)	0.032 (2)	-0.006 (3)	0.011 (2)	0.007 (2)
C32	0.036 (3)	0.063 (3)	0.033 (2)	0.005 (2)	-0.008 (2)	-0.008 (2)
C15	0.063 (4)	0.034 (3)	0.111 (6)	-0.026 (3)	0.060 (4)	-0.035 (3)
C13	0.032 (3)	0.113 (6)	0.037 (3)	0.012 (3)	-0.006 (2)	-0.024 (3)
C20	0.074 (5)	0.093 (5)	0.043 (3)	-0.030 (4)	0.035 (3)	-0.016 (3)
C14	0.027 (3)	0.114 (6)	0.068 (4)	-0.021 (3)	0.014 (3)	-0.067 (4)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 3.

Dy1—Zn1	3.3239 (5)	C24—C25	1.458 (6)
Dy1—O1	2.289 (3)	C25—C30	1.416 (6)
Dy1—O3	2.605 (3)	C30—H30	0.9500
Dy1—O4	2.624 (3)	C30—C29	1.367 (6)
Dy1—O7	2.490 (3)	C9—H9	0.9500
Dy1—O2	2.306 (3)	C9—C5	1.452 (5)
Dy1—O11	2.417 (3)	C17—H17	1.0000
Dy1—O8	2.473 (3)	C17—C10	1.510 (7)
Dy1—O6	2.288 (3)	C16—H16	0.9500
Dy1—O10	2.430 (3)	C16—C15	1.400 (9)
Dy1—N4	2.836 (4)	C8—H8	0.9500
Dy1—N3	2.905 (4)	C8—C7	1.391 (7)
Zn1—O1	2.013 (3)	C6—H6	0.9500
Zn1—O2	1.997 (3)	C6—C5	1.409 (6)
Zn1—O5	1.978 (3)	C6—C7	1.372 (6)
Zn1—N2	2.020 (3)	C10—H10	1.0000
Zn1—N1	2.025 (3)	C12—H12	0.9500
O1—C4	1.328 (5)	C12—C13	1.356 (8)
O3—C3	1.386 (5)	C2—H2A	0.9900
O3—C2	1.463 (5)	C2—H2B	0.9900
O4—C27	1.396 (5)	C2—C1	1.490 (7)
O4—C31	1.446 (5)	C28—H28	0.9500
O7—N3	1.266 (5)	C28—C29	1.397 (6)
O2—C26	1.328 (5)	C19—H19	0.9500
O11—N4	1.274 (5)	C19—C20	1.405 (9)
O5—C33	1.263 (5)	C31—H31A	0.9900
O8—N3	1.268 (5)	C31—H31B	0.9900
N2—C24	1.279 (5)	C31—C32	1.514 (7)
N2—C17	1.488 (5)	C29—H29	0.9500
O6—C33	1.256 (5)	C7—H7	0.9500
O10—N4	1.253 (5)	C34—H34A	0.9800
O9—N3	1.219 (4)	C34—H34B	0.9800
N1—C9	1.275 (5)	C34—H34C	0.9800
N1—C10	1.495 (5)	C34—C33	1.495 (6)

O12—N4	1.228 (5)	C22—H22	0.9500
C18—C23	1.364 (7)	C22—C21	1.323 (10)
C18—C17	1.523 (6)	C21—H21	0.9500
C18—C19	1.393 (7)	C21—C20	1.379 (10)
C11—C16	1.389 (6)	C1—H1A	0.9800
C11—C10	1.523 (6)	C1—H1B	0.9800
C11—C12	1.363 (6)	C1—H1C	0.9800
C26—C27	1.412 (6)	C32—H32A	0.9800
C26—C25	1.406 (5)	C32—H32B	0.9800
C3—C4	1.421 (5)	C32—H32C	0.9800
C3—C8	1.377 (6)	C15—H15	0.9500
C23—H23	0.9500	C15—C14	1.384 (11)
C23—C22	1.359 (8)	C13—H13	0.9500
C4—C5	1.403 (5)	C13—C14	1.350 (10)
C27—C28	1.380 (6)	C20—H20	0.9500
C24—H24	0.9500	C14—H14	0.9500
O1—Dy1—Zn1	36.47 (7)	O9—N3—Dy1	179.6 (4)
O1—Dy1—O3	61.81 (9)	O9—N3—O7	121.8 (4)
O1—Dy1—O4	126.58 (9)	O9—N3—O8	121.9 (4)
O1—Dy1—O7	113.37 (10)	O2—C26—C27	116.0 (3)
O1—Dy1—O2	67.13 (10)	O2—C26—C25	125.5 (4)
O1—Dy1—O11	125.05 (10)	C25—C26—C27	118.5 (4)
O1—Dy1—O8	155.27 (11)	O3—C3—C4	112.5 (3)
O1—Dy1—O10	83.28 (11)	C8—C3—O3	127.0 (4)
O1—Dy1—N4	104.53 (11)	C8—C3—C4	120.5 (4)
O1—Dy1—N3	136.32 (11)	C18—C23—H23	119.5
O3—Dy1—Zn1	97.78 (6)	C22—C23—C18	121.0 (5)
O3—Dy1—O4	153.70 (10)	C22—C23—H23	119.5
O3—Dy1—N4	76.80 (11)	O1—C4—C3	115.7 (3)
O3—Dy1—N3	90.70 (10)	O1—C4—C5	125.1 (3)
O4—Dy1—Zn1	96.55 (6)	C5—C4—C3	119.2 (4)
O4—Dy1—N4	76.91 (10)	O4—C27—C26	112.0 (3)
O4—Dy1—N3	93.48 (10)	C28—C27—O4	126.1 (4)
O7—Dy1—Zn1	130.19 (7)	C28—C27—C26	121.9 (4)
O7—Dy1—O3	66.07 (10)	N2—C24—H24	117.2
O7—Dy1—O4	118.77 (10)	N2—C24—C25	125.5 (4)
O7—Dy1—N4	100.82 (11)	C25—C24—H24	117.2
O7—Dy1—N3	25.71 (10)	C26—C25—C24	124.1 (4)
O2—Dy1—Zn1	36.15 (7)	C26—C25—C30	119.0 (4)
O2—Dy1—O3	126.94 (9)	C30—C25—C24	116.9 (4)
O2—Dy1—O4	61.06 (9)	C25—C30—H30	119.6
O2—Dy1—O7	154.37 (10)	C29—C30—C25	120.7 (4)
O2—Dy1—O11	125.10 (11)	C29—C30—H30	119.6
O2—Dy1—O8	117.09 (10)	N1—C9—H9	117.1
O2—Dy1—O10	81.70 (11)	N1—C9—C5	125.9 (4)
O2—Dy1—N4	103.76 (11)	C5—C9—H9	117.1
O2—Dy1—N3	138.75 (11)	N2—C17—C18	115.6 (4)
O11—Dy1—Zn1	148.36 (7)	N2—C17—H17	107.4
O11—Dy1—O3	77.38 (11)	N2—C17—C10	108.0 (4)
O11—Dy1—O4	78.84 (10)	C18—C17—H17	107.4
O11—Dy1—O7	76.91 (10)	C10—C17—C18	110.6 (4)
O11—Dy1—O8	74.21 (10)	C10—C17—H17	107.4
O11—Dy1—O10	52.65 (10)	C11—C16—H16	120.2
O11—Dy1—N4	26.56 (10)	C11—C16—C15	119.7 (5)
O11—Dy1—N3	74.09 (10)	C15—C16—H16	120.2
O8—Dy1—Zn1	133.42 (7)	C3—C8—H8	120.0
O8—Dy1—O3	115.23 (10)	C3—C8—C7	120.0 (4)
O8—Dy1—O4	68.12 (10)	C7—C8—H8	120.0

O8—Dy1—O7	51.41 (10)	C5—C6—H6	119.3
O8—Dy1—N4	98.08 (11)	C7—C6—H6	119.3
O8—Dy1—N3	25.70 (11)	C7—C6—C5	121.3 (4)
O6—Dy1—Zn1	62.83 (7)	N1—C10—C11	111.7 (4)
O6—Dy1—O1	79.21 (11)	N1—C10—C17	109.7 (4)
O6—Dy1—O3	102.99 (11)	N1—C10—H10	106.8
O6—Dy1—O4	103.17 (11)	C11—C10—H10	106.8
O6—Dy1—O7	75.02 (10)	C17—C10—C11	114.6 (4)
O6—Dy1—O2	80.13 (11)	C17—C10—H10	106.8
O6—Dy1—O11	148.81 (10)	C11—C12—H12	119.1
O6—Dy1—O8	77.77 (11)	C13—C12—C11	121.9 (5)
O6—Dy1—O10	158.55 (11)	C13—C12—H12	119.1
O6—Dy1—N4	175.36 (11)	C4—C5—C9	123.5 (4)
O6—Dy1—N3	74.71 (10)	C4—C5—C6	118.6 (4)
O10—Dy1—Zn1	95.72 (7)	C6—C5—C9	117.7 (4)
O10—Dy1—O3	79.14 (11)	O3—C2—H2A	109.2
O10—Dy1—O4	77.58 (10)	O3—C2—H2B	109.2
O10—Dy1—O7	123.89 (10)	O3—C2—C1	112.0 (4)
O10—Dy1—O8	121.09 (11)	H2A—C2—H2B	107.9
O10—Dy1—N4	26.09 (10)	C1—C2—H2A	109.2
O10—Dy1—N3	126.74 (10)	C1—C2—H2B	109.2
N4—Dy1—Zn1	121.80 (8)	C27—C28—H28	120.6
N4—Dy1—N3	100.65 (10)	C27—C28—C29	118.7 (4)
N3—Dy1—Zn1	137.54 (7)	C29—C28—H28	120.6
O1—Zn1—Dy1	42.54 (8)	C18—C19—H19	120.6
O1—Zn1—N2	148.77 (14)	C18—C19—C20	118.7 (5)
O1—Zn1—N1	90.19 (12)	C20—C19—H19	120.6
O2—Zn1—Dy1	42.95 (8)	O4—C31—H31A	109.2
O2—Zn1—O1	78.65 (11)	O4—C31—H31B	109.2
O2—Zn1—N2	91.45 (13)	O4—C31—C32	112.0 (4)
O2—Zn1—N1	147.61 (14)	H31A—C31—H31B	107.9
O5—Zn1—Dy1	88.69 (9)	C32—C31—H31A	109.2
O5—Zn1—O1	103.49 (13)	C32—C31—H31B	109.2
O5—Zn1—O2	102.67 (13)	C30—C29—C28	121.1 (4)
O5—Zn1—N2	107.59 (14)	C30—C29—H29	119.4
O5—Zn1—N1	109.51 (15)	C28—C29—H29	119.4
N2—Zn1—Dy1	134.35 (10)	C8—C7—H7	119.9
N2—Zn1—N1	82.50 (14)	C6—C7—C8	120.2 (4)
N1—Zn1—Dy1	132.66 (9)	C6—C7—H7	119.9
Zn1—O1—Dy1	100.98 (12)	H34A—C34—H34B	109.5
C4—O1—Dy1	130.3 (2)	H34A—C34—H34C	109.5
C4—O1—Zn1	124.3 (2)	H34B—C34—H34C	109.5
C3—O3—Dy1	117.8 (2)	C33—C34—H34A	109.5
C3—O3—C2	117.1 (3)	C33—C34—H34B	109.5
C2—O3—Dy1	125.2 (3)	C33—C34—H34C	109.5
C27—O4—Dy1	118.8 (2)	C23—C22—H22	119.1
C27—O4—C31	117.2 (3)	C21—C22—C23	121.8 (6)
C31—O4—Dy1	124.0 (2)	C21—C22—H22	119.1
N3—O7—Dy1	95.7 (2)	C22—C21—H21	120.1
Zn1—O2—Dy1	100.90 (12)	C22—C21—C20	119.9 (5)
C26—O2—Dy1	131.6 (2)	C20—C21—H21	120.1
C26—O2—Zn1	124.6 (2)	O5—C33—C34	116.9 (4)
N4—O11—Dy1	95.4 (2)	O6—C33—O5	125.1 (4)
C33—O5—Zn1	120.1 (3)	O6—C33—C34	118.0 (4)
N3—O8—Dy1	96.5 (2)	C2—C1—H1A	109.5
C24—N2—Zn1	125.4 (3)	C2—C1—H1B	109.5
C24—N2—C17	124.3 (4)	C2—C1—H1C	109.5
C17—N2—Zn1	109.2 (3)	H1A—C1—H1B	109.5
C33—O6—Dy1	143.2 (3)	H1A—C1—H1C	109.5

N4—O10—Dy1	95.4 (2)	H1B—C1—H1C	109.5
C9—N1—Zn1	125.1 (3)	C31—C32—H32A	109.5
C9—N1—C10	121.8 (4)	C31—C32—H32B	109.5
C10—N1—Zn1	112.8 (3)	C31—C32—H32C	109.5
C23—C18—C17	125.5 (4)	H32A—C32—H32B	109.5
C23—C18—C19	118.8 (4)	H32A—C32—H32C	109.5
C19—C18—C17	115.6 (4)	H32B—C32—H32C	109.5
O11—N4—Dy1	58.04 (19)	C16—C15—H15	120.6
O10—N4—Dy1	58.5 (2)	C14—C15—C16	118.9 (5)
O10—N4—O11	116.6 (3)	C14—C15—H15	120.6
O12—N4—Dy1	178.9 (3)	C12—C13—H13	119.9
O12—N4—O11	120.9 (4)	C14—C13—C12	120.2 (6)
O12—N4—O10	122.6 (4)	C14—C13—H13	119.9
C16—C11—C10	116.2 (4)	C19—C20—H20	120.1
C12—C11—C16	118.7 (4)	C21—C20—C19	119.7 (6)
C12—C11—C10	124.9 (4)	C21—C20—H20	120.1
O7—N3—Dy1	58.54 (19)	C15—C14—H14	119.7
O7—N3—O8	116.3 (3)	C13—C14—C15	120.6 (5)
O8—N3—Dy1	57.75 (19)	C13—C14—H14	119.7

Complexe 4: R,R-[ZnLYb(m-OAc)(NO₃)₂]

Tableau 1 : données cristallographiques

Crystal data		
Formula	2(C ₃₄ H ₃₃ N ₄ O ₁₂ YbZn)	
Formula weight	1856.10	
Crystal System, Space group	Monoclinic, P ₂ ₁	
a, b, c [Angstrom]	9.9162 (10), 18.9540 (19), 18.5255 (18)	
alpha, beta, gamma [deg]	β = 91.702 (3)°	
V [Ang**3]	3480.4 (6)	
Z	2	
D(calc) [g/cm**3]	1.771	
Mu(MoKa) [/mm]	2.84	
F(000)	1844	
Crystal Size [mm]	0.16 × 0.04 × 0.03 mm	
Data Collection		
Temperature (K)	296	
Radiation [Angstrom]	Mo Ka	λ = 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	3.9, 38.5°	
Dataset	-14 13; -22 27; -26 26	
Tot., Uniq. Data, R(int)	54137, 19479, 0.019	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	18890	
Refinement		
Nref, Npar	19479, 943	
R, wR2, S	0.019, 0.039, 1.04	
w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0099P) ² + 0.1447P] where P = (F _o ² + 2F _c ²)/3		
Max. and Av. Shift/Error	0.002, 0.000	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.50, 0.67	

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 4.

	x	y	z	U _{iso} [*] /U _{eq}
Yb1A	-0.04310 (2)	-0.02695 (2)	1.00979 (2)	0.01500 (3)
Yb1B	0.52693 (2)	0.02464 (2)	0.49466 (2)	0.01652 (3)
Zn1A	0.01729 (3)	0.07221 (2)	0.86882 (2)	0.01612 (7)
Zn1B	0.47199 (3)	-0.07287 (2)	0.63658 (2)	0.01561 (6)
O4A	-0.25881 (19)	0.03460 (13)	1.05131 (10)	0.0206 (4)
O2A	-0.10377 (19)	0.07385 (13)	0.95381 (10)	0.0203 (4)

O1A	0.12415 (17)	0.01660 (13)	0.94155 (10)	0.0180 (4)
O3A	0.20287 (18)	-0.07501 (12)	1.03085 (10)	0.0183 (4)
O5A	-0.0651 (2)	-0.00219 (12)	0.80688 (11)	0.0269 (5)
O6A	-0.1105 (2)	-0.06910 (14)	0.90198 (11)	0.0300 (5)
O11A	0.0481 (2)	0.05340 (12)	1.09731 (11)	0.0239 (5)
O12A	0.0593 (2)	0.03001 (18)	1.21251 (11)	0.0360 (5)
O10A	-0.0289 (2)	-0.04554 (12)	1.13606 (11)	0.0230 (5)
O8A	-0.2292 (2)	-0.10734 (13)	1.03423 (12)	0.0223 (5)
O7A	-0.0330 (2)	-0.15415 (13)	1.02555 (12)	0.0232 (4)
O9A	-0.2059 (2)	-0.22116 (15)	1.04466 (15)	0.0374 (6)
O8B	0.7180 (2)	0.09975 (13)	0.47055 (12)	0.0252 (5)
O7B	0.5244 (2)	0.14994 (13)	0.47036 (13)	0.0268 (5)
O9B	0.7031 (3)	0.21248 (15)	0.44900 (15)	0.0422 (7)
O4B	0.7386 (2)	-0.04216 (12)	0.44612 (11)	0.0217 (5)
O2B	0.60005 (19)	-0.07172 (12)	0.55438 (10)	0.0199 (4)
O5B	0.5326 (2)	0.00648 (12)	0.69811 (10)	0.0231 (4)
O6B	0.5840 (2)	0.07167 (13)	0.60235 (11)	0.0278 (5)
O3B	0.2811 (2)	0.07374 (12)	0.47691 (11)	0.0212 (4)
O1B	0.36195 (17)	-0.02277 (15)	0.56070 (10)	0.0206 (4)
O10B	0.5104 (2)	0.03711 (12)	0.36785 (10)	0.0227 (5)
O11B	0.4315 (2)	-0.05858 (13)	0.41257 (12)	0.0273 (5)
O12B	0.4238 (3)	-0.04308 (15)	0.29612 (12)	0.0363 (6)
C26A	-0.2188 (3)	0.10829 (16)	0.95464 (14)	0.0167 (5)
C4A	0.2507 (2)	-0.00304 (15)	0.93398 (14)	0.0149 (5)
C5A	0.3382 (2)	0.0229 (2)	0.88092 (13)	0.0162 (5)
N1A	0.1846 (2)	0.10380 (13)	0.81883 (12)	0.0162 (4)
N2A	-0.0530 (2)	0.16703 (13)	0.83635 (12)	0.0170 (5)
C3A	0.3013 (3)	-0.05381 (15)	0.98353 (13)	0.0149 (5)
N2B	0.5621 (2)	-0.15980 (13)	0.67780 (12)	0.0165 (4)
N1B	0.3038 (2)	-0.12165 (13)	0.67180 (12)	0.0167 (5)
C27A	-0.3088 (3)	0.08886 (16)	1.00887 (15)	0.0190 (5)
C9A	0.3021 (3)	0.07632 (16)	0.82736 (14)	0.0182 (5)
C10A	0.1480 (2)	0.15419 (14)	0.76109 (13)	0.0153 (4)
C17A	0.0430 (3)	0.20627 (14)	0.79093 (13)	0.0160 (5)
C24A	-0.1659 (3)	0.19312 (16)	0.85390 (14)	0.0174 (5)
C25A	-0.2560 (3)	0.16321 (16)	0.90646 (15)	0.0167 (5)
C30A	-0.3838 (3)	0.19477 (18)	0.91287 (16)	0.0219 (6)
C29A	-0.4708 (3)	0.17399 (19)	0.96527 (18)	0.0279 (7)
C28A	-0.4321 (3)	0.12073 (18)	1.01444 (18)	0.0267 (7)
C18A	-0.0285 (3)	0.24989 (16)	0.73256 (14)	0.0180 (5)
C23A	-0.0814 (3)	0.21885 (17)	0.67015 (16)	0.0240 (6)
C22A	-0.1561 (3)	0.2587 (2)	0.62048 (17)	0.0333 (8)
C20A	-0.1247 (4)	0.36074 (19)	0.6936 (2)	0.0389 (9)
C21A	-0.1782 (3)	0.3291 (2)	0.6324 (2)	0.0393 (10)
C19A	-0.0487 (3)	0.32135 (18)	0.74358 (17)	0.0278 (7)
C11A	0.2621 (3)	0.19471 (15)	0.72797 (15)	0.0184 (5)
C16A	0.2854 (3)	0.18666 (19)	0.65466 (17)	0.0265 (6)
C15A	0.3816 (4)	0.2273 (2)	0.6212 (2)	0.0407 (9)
C14A	0.4558 (4)	0.2760 (2)	0.6613 (2)	0.0423 (9)
C13A	0.4341 (3)	0.2829 (2)	0.7345 (2)	0.0377 (8)
C12A	0.3383 (3)	0.24297 (17)	0.76780 (18)	0.0270 (6)
C6A	0.4710 (3)	-0.00418 (16)	0.87972 (15)	0.0196 (6)
C7A	0.5160 (3)	-0.05337 (17)	0.92850 (15)	0.0203 (6)
C8A	0.4307 (3)	-0.07905 (18)	0.98139 (15)	0.0199 (6)
C2A	0.2419 (3)	-0.12637 (18)	1.08539 (15)	0.0217 (6)
C1A	0.3239 (3)	-0.0926 (2)	1.14721 (17)	0.0305 (8)
C33A	-0.1091 (3)	-0.05701 (19)	0.83562 (16)	0.0268 (7)
C34A	-0.1675 (5)	-0.1124 (3)	0.78624 (18)	0.0497 (12)
C31A	-0.3293 (3)	0.0185 (2)	1.11690 (15)	0.0251 (7)

C32A	-0.2996 (4)	0.0712 (2)	1.17555 (18)	0.0373 (9)
N4A	0.0277 (2)	0.01379 (16)	1.15081 (13)	0.0228 (6)
N3A	-0.1582 (2)	-0.16330 (15)	1.03494 (13)	0.0213 (5)
N3B	0.6507 (3)	0.15596 (15)	0.46302 (13)	0.0243 (6)
C27B	0.7908 (3)	-0.09603 (16)	0.48891 (14)	0.0182 (5)
C28B	0.9083 (3)	-0.13170 (19)	0.47845 (16)	0.0265 (6)
C29B	0.9512 (3)	-0.18280 (19)	0.52848 (17)	0.0275 (7)
C30B	0.8731 (3)	-0.19846 (17)	0.58634 (16)	0.0210 (6)
C25B	0.7505 (3)	-0.16409 (16)	0.59712 (14)	0.0174 (5)
C26B	0.7096 (3)	-0.11013 (16)	0.54838 (14)	0.0166 (5)
C33B	0.5829 (3)	0.06067 (17)	0.66923 (15)	0.0215 (6)
C34B	0.6461 (4)	0.1140 (2)	0.71872 (18)	0.0323 (8)
C17B	0.4814 (2)	-0.18464 (14)	0.73863 (13)	0.0161 (5)
C10B	0.3337 (3)	-0.19007 (14)	0.70847 (13)	0.0167 (5)
C9B	0.1838 (3)	-0.09822 (15)	0.66191 (14)	0.0198 (5)
C5B	0.1479 (3)	-0.03676 (18)	0.61777 (14)	0.0188 (6)
C6B	0.0145 (3)	-0.01189 (17)	0.62098 (15)	0.0220 (6)
C7B	-0.0318 (3)	0.04220 (17)	0.57689 (16)	0.0240 (6)
C8B	0.0529 (3)	0.07216 (18)	0.52679 (15)	0.0211 (6)
C3B	0.1840 (3)	0.04843 (16)	0.52276 (15)	0.0187 (6)
C2B	0.2377 (3)	0.12556 (19)	0.42327 (17)	0.0263 (7)
C1B	0.1528 (4)	0.0933 (2)	0.36305 (18)	0.0352 (9)
C4B	0.2343 (3)	-0.00498 (16)	0.56833 (15)	0.0167 (5)
C11B	0.2349 (3)	-0.21139 (15)	0.76474 (15)	0.0183 (5)
C16B	0.1450 (3)	-0.26579 (17)	0.74996 (16)	0.0254 (6)
C15B	0.0541 (3)	-0.2870 (2)	0.8020 (2)	0.0353 (8)
C14B	0.0550 (3)	-0.2548 (2)	0.86836 (19)	0.0398 (9)
C13B	0.1427 (3)	-0.2003 (2)	0.88298 (17)	0.0365 (8)
C12B	0.2321 (3)	-0.17830 (19)	0.83148 (17)	0.0285 (7)
C18B	0.5368 (3)	-0.24900 (16)	0.77602 (14)	0.0162 (5)
C23B	0.5401 (3)	-0.31520 (17)	0.74246 (16)	0.0210 (6)
C22B	0.6074 (3)	-0.37069 (17)	0.77521 (16)	0.0256 (6)
C21B	0.6726 (3)	-0.36201 (18)	0.84179 (17)	0.0271 (6)
C20B	0.6677 (3)	-0.29808 (19)	0.87647 (15)	0.0252 (6)
C19B	0.6002 (3)	-0.24186 (16)	0.84425 (14)	0.0202 (5)
C24B	0.6724 (3)	-0.18742 (16)	0.65789 (14)	0.0160 (5)
C31B	0.8127 (3)	-0.0235 (2)	0.38237 (15)	0.0263 (6)
C32B	0.7853 (4)	-0.0734 (2)	0.32078 (17)	0.0352 (8)
N4B	0.4538 (2)	-0.02259 (18)	0.35668 (12)	0.0230 (5)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogene du complexe 4.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
H9A	0.3692	0.0917	0.7971	0.022*
H10A	0.1028	0.1274	0.7221	0.018*
H17A	0.0922	0.2393	0.8228	0.019*
H24A	-0.1930	0.2348	0.8312	0.021*
H30A	-0.4099	0.2304	0.8809	0.026*
H29A	-0.5550	0.1952	0.9682	0.033*
H28A	-0.4899	0.1072	1.0506	0.032*
H23A	-0.0667	0.1712	0.6615	0.029*
H22A	-0.1915	0.2375	0.5788	0.040*
H20A	-0.1393	0.4085	0.7016	0.047*
H21A	-0.2293	0.3554	0.5992	0.047*
H19A	-0.0114	0.3431	0.7845	0.033*
H16A	0.2358	0.1537	0.6278	0.032*
H15A	0.3962	0.2218	0.5722	0.049*
H14A	0.5198	0.3039	0.6393	0.051*

H13A	0.4852	0.3151	0.7615	0.045*
H12A	0.3247	0.2483	0.8170	0.032*
H6A	0.5290	0.0120	0.8448	0.024*
H7A	0.6041	-0.0700	0.9266	0.024*
H8A	0.4614	-0.1127	1.0145	0.024*
H2AA	0.2950	-0.1632	1.0636	0.026*
H2AB	0.1616	-0.1480	1.1043	0.026*
H1AA	0.4113	-0.0797	1.1306	0.046*
H1AB	0.3339	-0.1256	1.1863	0.046*
H1AC	0.2781	-0.0512	1.1636	0.046*
H34A	-0.2333	-0.0914	0.7539	0.075*
H34B	-0.2097	-0.1483	0.8143	0.075*
H34C	-0.0968	-0.1331	0.7589	0.075*
H31A	-0.3030	-0.0281	1.1337	0.030*
H31B	-0.4257	0.0178	1.1062	0.030*
H32A	-0.3284	0.1172	1.1597	0.056*
H32B	-0.2043	0.0719	1.1865	0.056*
H32C	-0.3470	0.0583	1.2180	0.056*
H28B	0.9593	-0.1221	0.4383	0.032*
H29B	1.0327	-0.2062	0.5226	0.033*
H30B	0.9024	-0.2327	0.6191	0.025*
H34D	0.6457	0.1592	0.6954	0.048*
H34E	0.7373	0.1004	0.7305	0.048*
H34F	0.5958	0.1167	0.7621	0.048*
H17B	0.4828	-0.1467	0.7745	0.019*
H10B	0.3318	-0.2268	0.6712	0.020*
H9B	0.1145	-0.1219	0.6844	0.024*
H6B	-0.0437	-0.0323	0.6535	0.026*
H7B	-0.1197	0.0586	0.5807	0.029*
H8B	0.0214	0.1079	0.4963	0.025*
H2BA	0.3165	0.1475	0.4031	0.032*
H2BB	0.1861	0.1621	0.4466	0.032*
H1BA	0.1990	0.0534	0.3437	0.053*
H1BB	0.1374	0.1277	0.3256	0.053*
H1BC	0.0679	0.0785	0.3814	0.053*
H16B	0.1452	-0.2883	0.7053	0.030*
H15B	-0.0071	-0.3230	0.7916	0.042*
H14B	-0.0037	-0.2698	0.9034	0.048*
H13B	0.1422	-0.1780	0.9277	0.044*
H12B	0.2906	-0.1411	0.8417	0.034*
H23B	0.4966	-0.3217	0.6978	0.025*
H22B	0.6091	-0.4144	0.7524	0.031*
H21B	0.7195	-0.3995	0.8630	0.033*
H20B	0.7099	-0.2925	0.9216	0.030*
H19B	0.5968	-0.1988	0.8682	0.024*
H24B	0.7055	-0.2256	0.6844	0.019*
H31C	0.9086	-0.0236	0.3945	0.032*
H31D	0.7879	0.0239	0.3674	0.032*
H32D	0.8090	-0.1205	0.3355	0.053*
H32E	0.8382	-0.0599	0.2804	0.053*
H32F	0.6913	-0.0717	0.3070	0.053*

Tableau 4: Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 4.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Yb1A	0.01577 (5)	0.01770 (6)	0.01152 (5)	-0.00220 (4)	0.00014 (3)	0.00185 (4)
Yb1B	0.01903 (5)	0.01716 (6)	0.01335 (5)	-0.00370 (5)	-0.00002 (4)	0.00225 (4)
Zn1A	0.01202 (13)	0.01982 (18)	0.01663 (14)	0.00120 (12)	0.00229 (11)	0.00596 (13)

Zn1B	0.01365 (13)	0.01669 (17)	0.01658 (14)	-0.00024 (12)	0.00226 (11)	0.00400 (13)
O4A	0.0212 (9)	0.0223 (12)	0.0187 (9)	0.0036 (9)	0.0078 (7)	0.0039 (8)
O2A	0.0161 (9)	0.0262 (12)	0.0190 (9)	0.0052 (8)	0.0059 (7)	0.0061 (8)
O1A	0.0116 (8)	0.0248 (12)	0.0176 (8)	0.0030 (8)	0.0010 (6)	0.0073 (9)
O3A	0.0162 (9)	0.0234 (11)	0.0155 (8)	0.0011 (8)	0.0010 (7)	0.0073 (8)
O5A	0.0292 (11)	0.0338 (13)	0.0177 (9)	-0.0116 (9)	-0.0008 (8)	0.0036 (8)
O6A	0.0430 (13)	0.0324 (14)	0.0145 (9)	-0.0166 (11)	-0.0011 (9)	0.0016 (9)
O11A	0.0265 (10)	0.0239 (12)	0.0210 (10)	-0.0045 (9)	-0.0034 (8)	0.0006 (8)
O12A	0.0444 (13)	0.0457 (15)	0.0174 (9)	-0.0040 (13)	-0.0070 (9)	-0.0081 (11)
O10A	0.0272 (10)	0.0248 (13)	0.0172 (9)	-0.0032 (8)	0.0016 (8)	0.0002 (8)
O8A	0.0185 (10)	0.0245 (12)	0.0239 (10)	-0.0011 (8)	0.0014 (8)	0.0025 (9)
O7A	0.0192 (10)	0.0215 (12)	0.0289 (10)	-0.0003 (8)	-0.0001 (8)	-0.0008 (9)
O9A	0.0402 (14)	0.0245 (13)	0.0473 (14)	-0.0120 (11)	0.0000 (11)	0.0052 (12)
O8B	0.0250 (11)	0.0257 (13)	0.0249 (11)	-0.0036 (9)	0.0013 (8)	0.0026 (9)
O7B	0.0273 (11)	0.0233 (13)	0.0293 (11)	-0.0014 (9)	-0.0055 (8)	0.0022 (10)
O9B	0.0531 (16)	0.0295 (14)	0.0433 (15)	-0.0226 (12)	-0.0100 (12)	0.0152 (12)
O4B	0.0227 (10)	0.0241 (13)	0.0187 (9)	0.0010 (8)	0.0071 (7)	0.0056 (8)
O2B	0.0159 (9)	0.0254 (12)	0.0186 (9)	0.0052 (8)	0.0049 (7)	0.0061 (8)
O5B	0.0298 (11)	0.0238 (11)	0.0158 (9)	-0.0076 (8)	0.0024 (8)	0.0008 (7)
O6B	0.0402 (12)	0.0262 (12)	0.0169 (9)	-0.0108 (10)	0.0014 (9)	0.0007 (9)
O3B	0.0222 (10)	0.0218 (11)	0.0194 (9)	0.0004 (8)	-0.0011 (7)	0.0086 (8)
O1B	0.0142 (8)	0.0248 (11)	0.0230 (9)	0.0015 (9)	0.0027 (7)	0.0087 (10)
O10B	0.0309 (10)	0.0218 (12)	0.0152 (8)	-0.0065 (9)	-0.0026 (8)	0.0012 (8)
O11B	0.0323 (12)	0.0246 (12)	0.0249 (10)	-0.0091 (9)	-0.0011 (9)	0.0023 (9)
O12B	0.0486 (14)	0.0379 (16)	0.0218 (10)	-0.0077 (11)	-0.0115 (10)	-0.0068 (10)
C26A	0.0144 (11)	0.0199 (15)	0.0159 (12)	0.0019 (10)	0.0019 (9)	-0.0012 (10)
C4A	0.0119 (10)	0.0183 (13)	0.0145 (11)	-0.0001 (9)	-0.0009 (9)	-0.0004 (9)
C5A	0.0131 (10)	0.0187 (13)	0.0168 (10)	0.0012 (11)	0.0005 (8)	0.0039 (11)
N1A	0.0154 (10)	0.0165 (12)	0.0167 (10)	-0.0012 (8)	0.0006 (8)	0.0046 (8)
N2A	0.0162 (10)	0.0193 (12)	0.0157 (10)	-0.0010 (8)	0.0024 (8)	0.0039 (8)
C3A	0.0165 (11)	0.0157 (13)	0.0125 (11)	-0.0003 (9)	-0.0002 (9)	0.0011 (9)
N2B	0.0158 (10)	0.0191 (12)	0.0145 (9)	-0.0010 (8)	0.0014 (8)	0.0029 (8)
N1B	0.0159 (10)	0.0175 (11)	0.0166 (10)	-0.0022 (8)	0.0003 (8)	0.0018 (9)
C27A	0.0190 (12)	0.0191 (15)	0.0191 (12)	0.0005 (10)	0.0039 (10)	0.0003 (10)
C9A	0.0149 (11)	0.0215 (14)	0.0184 (11)	-0.0020 (10)	0.0034 (9)	0.0018 (10)
C10A	0.0150 (11)	0.0162 (12)	0.0146 (10)	-0.0007 (9)	0.0000 (8)	0.0039 (9)
C17A	0.0150 (11)	0.0166 (12)	0.0165 (11)	-0.0017 (9)	0.0013 (9)	0.0031 (9)
C24A	0.0180 (12)	0.0181 (14)	0.0161 (11)	0.0011 (10)	-0.0001 (9)	0.0006 (10)
C25A	0.0158 (11)	0.0176 (15)	0.0169 (12)	0.0006 (10)	0.0018 (9)	-0.0010 (10)
C30A	0.0188 (13)	0.0208 (16)	0.0261 (14)	0.0041 (11)	0.0024 (11)	0.0017 (12)
C29A	0.0189 (13)	0.0281 (17)	0.0373 (17)	0.0079 (12)	0.0097 (11)	0.0041 (13)
C28A	0.0214 (14)	0.0284 (17)	0.0311 (15)	0.0038 (12)	0.0121 (11)	0.0037 (13)
C18A	0.0153 (11)	0.0220 (15)	0.0169 (11)	-0.0001 (10)	0.0042 (9)	0.0052 (10)
C23A	0.0192 (12)	0.0286 (17)	0.0243 (13)	-0.0013 (12)	0.0007 (10)	0.0072 (11)
C22A	0.0182 (14)	0.054 (2)	0.0270 (14)	-0.0016 (14)	-0.0024 (11)	0.0176 (15)
C20A	0.0362 (18)	0.0272 (18)	0.055 (2)	0.0164 (14)	0.0245 (16)	0.0201 (16)
C21A	0.0191 (14)	0.057 (3)	0.042 (2)	0.0115 (16)	0.0091 (13)	0.0327 (19)
C19A	0.0316 (15)	0.0223 (16)	0.0301 (15)	0.0035 (12)	0.0139 (12)	0.0034 (12)
C11A	0.0136 (11)	0.0184 (14)	0.0232 (12)	-0.0003 (9)	0.0028 (9)	0.0058 (10)
C16A	0.0292 (15)	0.0263 (17)	0.0244 (14)	-0.0001 (12)	0.0096 (12)	0.0000 (12)
C15A	0.0416 (18)	0.042 (2)	0.0396 (19)	0.0034 (17)	0.0245 (16)	0.0112 (16)
C14A	0.0291 (18)	0.0331 (19)	0.066 (2)	-0.0029 (15)	0.0178 (17)	0.021 (2)
C13A	0.0198 (16)	0.0322 (19)	0.061 (2)	-0.0071 (13)	-0.0010 (15)	0.0063 (17)
C12A	0.0216 (13)	0.0266 (16)	0.0325 (15)	-0.0058 (11)	-0.0029 (11)	0.0033 (13)
C6A	0.0132 (11)	0.0250 (15)	0.0208 (12)	-0.0006 (9)	0.0031 (9)	0.0017 (10)
C7A	0.0119 (11)	0.0260 (15)	0.0229 (13)	0.0036 (10)	-0.0009 (9)	0.0004 (11)
C8A	0.0169 (12)	0.0235 (15)	0.0193 (12)	0.0020 (11)	-0.0025 (10)	0.0035 (11)
C2A	0.0222 (13)	0.0227 (16)	0.0199 (13)	0.0014 (11)	-0.0041 (10)	0.0097 (12)
C1A	0.0272 (15)	0.044 (2)	0.0197 (13)	-0.0001 (14)	-0.0065 (11)	0.0067 (14)

C33A	0.0253 (14)	0.039 (2)	0.0164 (12)	-0.0124 (13)	-0.0011 (11)	-0.0029 (12)
C34A	0.071 (3)	0.061 (3)	0.0168 (14)	-0.044 (2)	-0.0020 (16)	-0.0034 (16)
C31A	0.0232 (13)	0.0326 (19)	0.0199 (12)	0.0007 (14)	0.0094 (10)	0.0038 (14)
C32A	0.0336 (17)	0.053 (3)	0.0258 (16)	0.0103 (17)	0.0048 (13)	-0.0082 (16)
N4A	0.0204 (11)	0.0311 (17)	0.0169 (10)	0.0011 (10)	-0.0026 (8)	0.0002 (10)
N3A	0.0232 (12)	0.0226 (14)	0.0178 (11)	-0.0049 (10)	-0.0016 (9)	0.0008 (10)
N3B	0.0322 (13)	0.0242 (15)	0.0164 (11)	-0.0092 (11)	-0.0055 (10)	0.0030 (10)
C27B	0.0196 (12)	0.0180 (14)	0.0173 (11)	-0.0017 (10)	0.0041 (10)	0.0015 (10)
C28B	0.0252 (14)	0.0305 (17)	0.0244 (13)	0.0009 (12)	0.0114 (11)	0.0019 (12)
C29B	0.0206 (14)	0.0300 (18)	0.0323 (15)	0.0066 (12)	0.0087 (11)	0.0016 (13)
C30B	0.0203 (13)	0.0196 (15)	0.0234 (13)	0.0038 (11)	0.0025 (11)	-0.0002 (12)
C25B	0.0151 (12)	0.0184 (15)	0.0188 (12)	-0.0016 (10)	0.0020 (10)	-0.0016 (11)
C26B	0.0155 (12)	0.0172 (15)	0.0170 (12)	-0.0023 (10)	0.0017 (9)	-0.0026 (10)
C33B	0.0225 (13)	0.0245 (16)	0.0177 (12)	-0.0042 (11)	0.0029 (10)	-0.0003 (11)
C34B	0.0390 (18)	0.034 (2)	0.0239 (15)	-0.0176 (15)	0.0042 (13)	-0.0062 (14)
C17B	0.0166 (11)	0.0171 (12)	0.0149 (10)	-0.0017 (9)	0.0034 (8)	0.0012 (9)
C10B	0.0177 (12)	0.0152 (12)	0.0172 (11)	-0.0003 (9)	0.0024 (9)	0.0026 (9)
C9B	0.0164 (12)	0.0222 (14)	0.0208 (12)	-0.0025 (10)	0.0023 (9)	0.0043 (10)
C5B	0.0153 (11)	0.0220 (17)	0.0189 (11)	-0.0024 (10)	-0.0005 (9)	0.0017 (11)
C6B	0.0173 (12)	0.0263 (16)	0.0224 (12)	0.0007 (10)	0.0008 (9)	0.0025 (11)
C7B	0.0179 (12)	0.0296 (18)	0.0245 (13)	0.0057 (11)	-0.0005 (10)	-0.0025 (11)
C8B	0.0212 (13)	0.0218 (15)	0.0198 (12)	0.0055 (11)	-0.0052 (10)	0.0011 (11)
C3B	0.0179 (12)	0.0212 (15)	0.0169 (12)	-0.0026 (10)	-0.0007 (10)	-0.0006 (10)
C2B	0.0253 (14)	0.0270 (18)	0.0263 (15)	-0.0031 (12)	-0.0059 (12)	0.0147 (13)
C1B	0.0324 (17)	0.052 (3)	0.0208 (15)	-0.0051 (16)	-0.0061 (12)	0.0070 (15)
C4B	0.0137 (11)	0.0182 (14)	0.0182 (12)	0.0001 (9)	-0.0020 (9)	0.0008 (10)
C11B	0.0169 (12)	0.0188 (14)	0.0194 (12)	0.0001 (10)	0.0028 (9)	0.0056 (10)
C16B	0.0258 (14)	0.0240 (15)	0.0264 (14)	-0.0056 (12)	0.0019 (11)	-0.0009 (12)
C15B	0.0288 (15)	0.0315 (18)	0.046 (2)	-0.0155 (14)	0.0115 (14)	0.0005 (16)
C14B	0.0283 (16)	0.056 (3)	0.0362 (18)	-0.0099 (16)	0.0142 (14)	0.0073 (17)
C13B	0.0348 (17)	0.051 (2)	0.0249 (14)	-0.0058 (16)	0.0131 (13)	-0.0072 (14)
C12B	0.0247 (14)	0.0344 (19)	0.0269 (14)	-0.0075 (13)	0.0081 (12)	-0.0066 (13)
C18B	0.0149 (11)	0.0167 (14)	0.0171 (11)	0.0003 (9)	0.0049 (9)	0.0031 (10)
C23B	0.0209 (13)	0.0210 (15)	0.0211 (12)	-0.0004 (11)	0.0011 (10)	0.0004 (11)
C22B	0.0258 (14)	0.0210 (14)	0.0305 (15)	0.0048 (11)	0.0074 (11)	0.0013 (12)
C21B	0.0188 (13)	0.0325 (18)	0.0301 (15)	0.0062 (12)	0.0035 (11)	0.0103 (13)
C20B	0.0228 (13)	0.0346 (18)	0.0181 (12)	-0.0017 (12)	0.0001 (10)	0.0091 (12)
C19B	0.0226 (13)	0.0224 (15)	0.0158 (11)	-0.0034 (11)	0.0028 (10)	0.0003 (10)
C24B	0.0173 (11)	0.0149 (13)	0.0159 (11)	-0.0011 (9)	-0.0010 (9)	0.0010 (9)
C31B	0.0257 (13)	0.0321 (17)	0.0217 (12)	-0.0014 (15)	0.0099 (10)	0.0054 (15)
C32B	0.0371 (18)	0.046 (2)	0.0227 (14)	0.0019 (16)	0.0086 (13)	-0.0042 (15)
N4B	0.0233 (10)	0.0230 (13)	0.0226 (11)	-0.0016 (11)	-0.0032 (8)	-0.0041 (11)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 4 :

Yb1A—Zn1A	3.2869 (4)	C20A—C19A	1.394 (5)
Yb1A—O4A	2.5741 (19)	C21A—H21A	0.9300
Yb1A—O2A	2.247 (2)	C19A—H19A	0.9300
Yb1A—O1A	2.2703 (18)	C11A—C16A	1.393 (4)
Yb1A—O3A	2.6219 (19)	C11A—C12A	1.385 (4)
Yb1A—O6A	2.235 (2)	C16A—H16A	0.9300
Yb1A—O11A	2.383 (2)	C16A—C15A	1.386 (4)
Yb1A—O10A	2.366 (2)	C15A—H15A	0.9300
Yb1A—O8A	2.446 (2)	C15A—C14A	1.383 (6)
Yb1A—O7A	2.430 (2)	C14A—H14A	0.9300
Yb1A—N4A	2.794 (2)	C14A—C13A	1.384 (6)
Yb1A—N3A	2.869 (3)	C13A—H13A	0.9300
Yb1B—Zn1B	3.2726 (4)	C13A—C12A	1.376 (4)
Yb1B—O8B	2.422 (2)	C12A—H12A	0.9300

Yb1B—O7B	2.417 (3)	C6A—H6A	0.9300
Yb1B—O4B	2.632 (2)	C6A—C7A	1.364 (4)
Yb1B—O2B	2.244 (2)	C7A—H7A	0.9300
Yb1B—O6B	2.242 (2)	C7A—C8A	1.400 (4)
Yb1B—O3B	2.621 (2)	C8A—H8A	0.9300
Yb1B—O1B	2.2582 (18)	C2A—H2AA	0.9700
Yb1B—O10B	2.3619 (19)	C2A—H2AB	0.9700
Yb1B—O11B	2.368 (2)	C2A—C1A	1.526 (4)
Yb1B—N3B	2.844 (3)	C1A—H1AA	0.9600
Yb1B—N4B	2.784 (2)	C1A—H1AB	0.9600
Zn1A—O2A	2.0083 (18)	C1A—H1AC	0.9600
Zn1A—O1A	1.991 (2)	C33A—C34A	1.498 (5)
Zn1A—O5A	1.979 (2)	C34A—H34A	0.9600
Zn1A—N1A	2.015 (2)	C34A—H34B	0.9600
Zn1A—N2A	2.013 (3)	C34A—H34C	0.9600
Zn1B—O2B	2.0116 (18)	C31A—H31A	0.9700
Zn1B—O5B	1.971 (2)	C31A—H31B	0.9700
Zn1B—O1B	1.994 (2)	C31A—C32A	1.499 (5)
Zn1B—N2B	2.014 (2)	C32A—H32A	0.9600
Zn1B—N1B	2.031 (2)	C32A—H32B	0.9600
O4A—C27A	1.378 (4)	C32A—H32C	0.9600
O4A—C31A	1.452 (3)	C27B—C28B	1.366 (4)
O2A—C26A	1.315 (3)	C27B—C26B	1.409 (3)
O1A—C4A	1.321 (3)	C28B—H28B	0.9300
O3A—C3A	1.390 (3)	C28B—C29B	1.398 (5)
O3A—C2A	1.447 (3)	C29B—H29B	0.9300
O5A—C33A	1.252 (4)	C29B—C30B	1.374 (4)
O6A—C33A	1.251 (3)	C30B—H30B	0.9300
O11A—N4A	1.264 (3)	C30B—C25B	1.399 (4)
O12A—N4A	1.216 (3)	C25B—C26B	1.416 (4)
O10A—N4A	1.282 (4)	C25B—C24B	1.454 (4)
O8A—N3A	1.273 (3)	C33B—C34B	1.490 (4)
O7A—N3A	1.270 (3)	C34B—H34D	0.9600
O9A—N3A	1.210 (4)	C34B—H34E	0.9600
O8B—N3B	1.263 (4)	C34B—H34F	0.9600
O7B—N3B	1.268 (3)	C17B—H17B	0.9800
O9B—N3B	1.222 (4)	C17B—C10B	1.556 (3)
O4B—C27B	1.384 (4)	C17B—C18B	1.499 (4)
O4B—C31B	1.453 (3)	C10B—H10B	0.9800
O2B—C26B	1.315 (3)	C10B—C11B	1.507 (3)
O5B—C33B	1.267 (3)	C9B—H9B	0.9300
O6B—C33B	1.257 (3)	C9B—C5B	1.461 (4)
O3B—C3B	1.388 (3)	C5B—C6B	1.407 (4)
O3B—C2B	1.453 (4)	C5B—C4B	1.408 (4)
O1B—C4B	1.321 (3)	C6B—H6B	0.9300
O10B—N4B	1.277 (4)	C6B—C7B	1.381 (4)
O11B—N4B	1.265 (3)	C7B—H7B	0.9300
O12B—N4B	1.216 (3)	C7B—C8B	1.391 (4)
C26A—C27A	1.412 (4)	C8B—H8B	0.9300
C26A—C25A	1.413 (4)	C8B—C3B	1.380 (4)
C4A—C5A	1.418 (3)	C3B—C4B	1.401 (4)
C4A—C3A	1.412 (4)	C2B—H2BA	0.9700
C5A—C9A	1.456 (4)	C2B—H2BB	0.9700
C5A—C6A	1.413 (4)	C2B—C1B	1.507 (5)
N1A—C9A	1.282 (3)	C1B—H1BA	0.9600
N1A—C10A	1.472 (3)	C1B—H1BB	0.9600
N2A—C17A	1.488 (3)	C1B—H1BC	0.9600
N2A—C24A	1.275 (3)	C11B—C16B	1.385 (4)
C3A—C8A	1.371 (4)	C11B—C12B	1.387 (4)

N2B—C17B	1.478 (3)	C16B—H16B	0.9300
N2B—C24B	1.276 (3)	C16B—C15B	1.398 (4)
N1B—C10B	1.490 (4)	C15B—H15B	0.9300
N1B—C9B	1.279 (4)	C15B—C14B	1.373 (5)
C27A—C28A	1.370 (4)	C14B—H14B	0.9300
C9A—H9A	0.9300	C14B—C13B	1.371 (5)
C10A—H10A	0.9800	C13B—H13B	0.9300
C10A—C17A	1.548 (4)	C13B—C12B	1.386 (4)
C10A—C11A	1.513 (3)	C12B—H12B	0.9300
C17A—H17A	0.9800	C18B—C23B	1.401 (4)
C17A—C18A	1.520 (4)	C18B—C19B	1.401 (4)
C24A—H24A	0.9300	C23B—H23B	0.9300
C24A—C25A	1.456 (4)	C23B—C22B	1.377 (4)
C25A—C30A	1.409 (4)	C22B—H22B	0.9300
C30A—H30A	0.9300	C22B—C21B	1.385 (4)
C30A—C29A	1.375 (4)	C21B—H21B	0.9300
C29A—H29A	0.9300	C21B—C20B	1.373 (5)
C29A—C28A	1.405 (5)	C20B—H20B	0.9300
C28A—H28A	0.9300	C20B—C19B	1.385 (4)
C18A—C23A	1.386 (4)	C19B—H19B	0.9300
C18A—C19A	1.385 (5)	C24B—H24B	0.9300
C23A—H23A	0.9300	C31B—H31C	0.9700
C23A—C22A	1.387 (4)	C31B—H31D	0.9700
C22A—H22A	0.9300	C31B—C32B	1.501 (5)
C22A—C21A	1.373 (6)	C32B—H32D	0.9600
C20A—H20A	0.9300	C32B—H32E	0.9600
C20A—C21A	1.373 (6)	C32B—H32F	0.9600
O4A—Yb1A—Zn1A	98.68 (5)	N2A—C24A—H24A	117.3
O4A—Yb1A—O3A	152.95 (6)	N2A—C24A—C25A	125.5 (3)
O4A—Yb1A—N4A	77.48 (7)	C25A—C24A—H24A	117.3
O4A—Yb1A—N3A	91.24 (7)	C26A—C25A—C24A	123.7 (2)
O2A—Yb1A—Zn1A	36.86 (5)	C30A—C25A—C26A	118.6 (2)
O2A—Yb1A—O4A	62.56 (7)	C30A—C25A—C24A	117.5 (3)
O2A—Yb1A—O1A	67.91 (7)	C25A—C30A—H30A	119.3
O2A—Yb1A—O3A	126.81 (7)	C29A—C30A—C25A	121.5 (3)
O2A—Yb1A—O11A	82.05 (8)	C29A—C30A—H30A	119.3
O2A—Yb1A—O10A	126.17 (8)	C30A—C29A—H29A	120.0
O2A—Yb1A—O8A	114.96 (7)	C30A—C29A—C28A	119.9 (3)
O2A—Yb1A—O7A	155.28 (8)	C28A—C29A—H29A	120.0
O2A—Yb1A—N4A	104.65 (8)	C27A—C28A—C29A	119.6 (3)
O2A—Yb1A—N3A	137.60 (7)	C27A—C28A—H28A	120.2
O1A—Yb1A—Zn1A	36.52 (5)	C29A—C28A—H28A	120.2
O1A—Yb1A—O4A	128.97 (8)	C23A—C18A—C17A	121.3 (3)
O1A—Yb1A—O3A	61.15 (7)	C19A—C18A—C17A	119.6 (3)
O1A—Yb1A—O11A	82.98 (8)	C19A—C18A—C23A	119.0 (3)
O1A—Yb1A—O10A	125.57 (7)	C18A—C23A—H23A	119.9
O1A—Yb1A—O8A	153.80 (8)	C18A—C23A—C22A	120.2 (3)
O1A—Yb1A—O7A	113.54 (8)	C22A—C23A—H23A	119.9
O1A—Yb1A—N4A	104.64 (7)	C23A—C22A—H22A	119.8
O1A—Yb1A—N3A	135.94 (8)	C21A—C22A—C23A	120.5 (3)
O3A—Yb1A—Zn1A	97.25 (4)	C21A—C22A—H22A	119.8
O3A—Yb1A—N4A	75.53 (7)	C21A—C20A—H20A	119.9
O3A—Yb1A—N3A	92.04 (7)	C21A—C20A—C19A	120.2 (3)
O6A—Yb1A—Zn1A	63.33 (6)	C19A—C20A—H20A	119.9
O6A—Yb1A—O4A	101.53 (8)	C22A—C21A—C20A	119.9 (3)
O6A—Yb1A—O2A	79.78 (9)	C22A—C21A—H21A	120.1
O6A—Yb1A—O1A	80.59 (8)	C20A—C21A—H21A	120.1
O6A—Yb1A—O3A	105.13 (8)	C18A—C19A—C20A	120.2 (3)
O6A—Yb1A—O11A	159.05 (8)	C18A—C19A—H19A	119.9

O6A—Yb1A—O10A	146.92 (8)	C20A—C19A—H19A	119.9
O6A—Yb1A—O8A	74.66 (8)	C16A—C11A—C10A	119.2 (3)
O6A—Yb1A—O7A	76.29 (9)	C12A—C11A—C10A	121.5 (3)
O6A—Yb1A—N4A	174.07 (8)	C12A—C11A—C16A	119.2 (3)
O6A—Yb1A—N3A	73.34 (8)	C11A—C16A—H16A	119.6
O11A—Yb1A—Zn1A	95.79 (5)	C15A—C16A—C11A	120.7 (3)
O11A—Yb1A—O4A	78.98 (7)	C15A—C16A—H16A	119.6
O11A—Yb1A—O3A	77.78 (7)	C16A—C15A—H15A	120.2
O11A—Yb1A—O8A	123.04 (7)	C14A—C15A—C16A	119.5 (3)
O11A—Yb1A—O7A	122.60 (8)	C14A—C15A—H15A	120.2
O11A—Yb1A—N4A	26.80 (8)	C15A—C14A—H14A	120.2
O11A—Yb1A—N3A	127.58 (7)	C15A—C14A—C13A	119.6 (3)
O10A—Yb1A—Zn1A	149.76 (5)	C13A—C14A—H14A	120.2
O10A—Yb1A—O4A	78.32 (7)	C14A—C13A—H13A	119.5
O10A—Yb1A—O3A	76.90 (7)	C12A—C13A—C14A	121.1 (3)
O10A—Yb1A—O11A	53.99 (8)	C12A—C13A—H13A	119.5
O10A—Yb1A—O8A	75.36 (7)	C11A—C12A—H12A	120.1
O10A—Yb1A—O7A	74.48 (8)	C13A—C12A—C11A	119.8 (3)
O10A—Yb1A—N4A	27.20 (8)	C13A—C12A—H12A	120.1
O10A—Yb1A—N3A	73.59 (7)	C5A—C6A—H6A	119.2
O8A—Yb1A—Zn1A	131.27 (5)	C7A—C6A—C5A	121.6 (2)
O8A—Yb1A—O4A	65.72 (8)	C7A—C6A—H6A	119.2
O8A—Yb1A—O3A	117.36 (7)	C6A—C7A—H7A	119.7
O8A—Yb1A—N4A	99.73 (7)	C6A—C7A—C8A	120.5 (3)
O8A—Yb1A—N3A	26.20 (7)	C8A—C7A—H7A	119.7
O7A—Yb1A—Zn1A	130.91 (5)	C3A—C8A—C7A	119.0 (3)
O7A—Yb1A—O4A	116.45 (7)	C3A—C8A—H8A	120.5
O7A—Yb1A—O3A	66.58 (7)	C7A—C8A—H8A	120.5
O7A—Yb1A—O8A	52.29 (7)	O3A—C2A—H2AA	109.3
O7A—Yb1A—N4A	98.83 (8)	O3A—C2A—H2AB	109.3
O7A—Yb1A—N3A	26.10 (7)	O3A—C2A—C1A	111.5 (3)
N4A—Yb1A—Zn1A	122.57 (6)	H2AA—C2A—H2AB	108.0
N4A—Yb1A—N3A	100.79 (8)	C1A—C2A—H2AA	109.3
N3A—Yb1A—Zn1A	136.63 (5)	C1A—C2A—H2AB	109.3
O8B—Yb1B—Zn1B	129.04 (6)	C2A—C1A—H1AA	109.5
O8B—Yb1B—O4B	65.40 (7)	C2A—C1A—H1AB	109.5
O8B—Yb1B—O3B	119.87 (7)	C2A—C1A—H1AC	109.5
O8B—Yb1B—N3B	26.22 (8)	H1AA—C1A—H1AB	109.5
O8B—Yb1B—N4B	101.74 (8)	H1AA—C1A—H1AC	109.5
O7B—Yb1B—Zn1B	134.71 (6)	H1AB—C1A—H1AC	109.5
O7B—Yb1B—O8B	52.55 (8)	O5A—C33A—C34A	117.1 (3)
O7B—Yb1B—O4B	114.38 (7)	O6A—C33A—O5A	125.7 (3)
O7B—Yb1B—O3B	67.88 (7)	O6A—C33A—C34A	117.2 (3)
O7B—Yb1B—N3B	26.33 (8)	C33A—C34A—H34A	109.5
O7B—Yb1B—N4B	98.28 (9)	C33A—C34A—H34B	109.5
O4B—Yb1B—Zn1B	98.99 (5)	C33A—C34A—H34C	109.5
O4B—Yb1B—N3B	89.85 (8)	H34A—C34A—H34B	109.5
O4B—Yb1B—N4B	73.75 (7)	H34A—C34A—H34C	109.5
O2B—Yb1B—Zn1B	37.20 (5)	H34B—C34A—H34C	109.5
O2B—Yb1B—O8B	109.03 (8)	O4A—C31A—H31A	109.2
O2B—Yb1B—O7B	153.21 (8)	O4A—C31A—H31B	109.2
O2B—Yb1B—O4B	61.82 (6)	O4A—C31A—C32A	112.2 (3)
O2B—Yb1B—O3B	129.53 (7)	H31A—C31A—H31B	107.9
O2B—Yb1B—O1B	68.76 (7)	C32A—C31A—H31A	109.2
O2B—Yb1B—O10B	125.70 (8)	C32A—C31A—H31B	109.2
O2B—Yb1B—O11B	83.78 (8)	C31A—C32A—H32A	109.5
O2B—Yb1B—N3B	132.75 (8)	C31A—C32A—H32B	109.5
O2B—Yb1B—N4B	105.22 (9)	C31A—C32A—H32C	109.5
O6B—Yb1B—Zn1B	63.48 (6)	H32A—C32A—H32B	109.5

O6B—Yb1B—O8B	75.65 (8)	H32A—C32A—H32C	109.5
O6B—Yb1B—O7B	77.06 (9)	H32B—C32A—H32C	109.5
O6B—Yb1B—O4B	108.20 (8)	O11A—N4A—Yb1A	58.18 (14)
O6B—Yb1B—O2B	79.37 (9)	O11A—N4A—O10A	115.6 (2)
O6B—Yb1B—O3B	100.36 (8)	O12A—N4A—Yb1A	178.6 (3)
O6B—Yb1B—O1B	81.03 (8)	O12A—N4A—O11A	122.9 (3)
O6B—Yb1B—O10B	148.58 (8)	O12A—N4A—O10A	121.4 (3)
O6B—Yb1B—O11B	157.14 (8)	O10A—N4A—Yb1A	57.47 (13)
O6B—Yb1B—N3B	74.72 (8)	O8A—N3A—Yb1A	58.01 (14)
O6B—Yb1B—N4B	175.33 (9)	O7A—N3A—Yb1A	57.31 (15)
O3B—Yb1B—Zn1B	97.18 (4)	O7A—N3A—O8A	115.3 (3)
O3B—Yb1B—O4B	151.16 (7)	O9A—N3A—Yb1A	179.1 (2)
O3B—Yb1B—N3B	93.94 (8)	O9A—N3A—O8A	122.6 (3)
O3B—Yb1B—N4B	77.47 (7)	O9A—N3A—O7A	122.1 (3)
O1B—Yb1B—Zn1B	36.82 (5)	O8B—N3B—Yb1B	57.92 (14)
O1B—Yb1B—O8B	156.50 (8)	O8B—N3B—O7B	115.6 (3)
O1B—Yb1B—O7B	119.23 (8)	O7B—N3B—Yb1B	57.72 (16)
O1B—Yb1B—O4B	126.26 (8)	O9B—N3B—Yb1B	179.5 (2)
O1B—Yb1B—O3B	61.53 (7)	O9B—N3B—O8B	122.4 (3)
O1B—Yb1B—O10B	123.28 (7)	O9B—N3B—O7B	122.0 (3)
O1B—Yb1B—O11B	78.52 (8)	O4B—C27B—C26B	112.0 (2)
O1B—Yb1B—N3B	141.62 (9)	C28B—C27B—O4B	126.2 (2)
O1B—Yb1B—N4B	101.32 (8)	C28B—C27B—C26B	121.8 (3)
O10B—Yb1B—Zn1B	147.92 (6)	C27B—C28B—H28B	120.2
O10B—Yb1B—O8B	77.83 (7)	C27B—C28B—C29B	119.6 (3)
O10B—Yb1B—O7B	73.53 (8)	C29B—C28B—H28B	120.2
O10B—Yb1B—O4B	74.97 (7)	C28B—C29B—H29B	120.0
O10B—Yb1B—O3B	78.63 (7)	C30B—C29B—C28B	119.9 (3)
O10B—Yb1B—O11B	54.09 (8)	C30B—C29B—H29B	120.0
O10B—Yb1B—N3B	74.04 (7)	C29B—C30B—H30B	119.2
O10B—Yb1B—N4B	27.19 (8)	C29B—C30B—C25B	121.6 (3)
O11B—Yb1B—Zn1B	93.83 (5)	C25B—C30B—H30B	119.2
O11B—Yb1B—O8B	124.93 (8)	C30B—C25B—C26B	118.6 (2)
O11B—Yb1B—O7B	122.21 (8)	C30B—C25B—C24B	117.0 (3)
O11B—Yb1B—O4B	76.56 (8)	C26B—C25B—C24B	124.4 (2)
O11B—Yb1B—O3B	78.68 (8)	O2B—C26B—C27B	117.0 (3)
O11B—Yb1B—N3B	128.10 (7)	O2B—C26B—C25B	124.6 (2)
O11B—Yb1B—N4B	26.90 (8)	C27B—C26B—C25B	118.4 (2)
N3B—Yb1B—Zn1B	137.99 (5)	O5B—C33B—C34B	117.0 (3)
N4B—Yb1B—Zn1B	120.73 (7)	O6B—C33B—O5B	124.5 (3)
N4B—Yb1B—N3B	101.21 (8)	O6B—C33B—C34B	118.6 (3)
O2A—Zn1A—Yb1A	42.16 (6)	C33B—C34B—H34D	109.5
O2A—Zn1A—N1A	151.07 (10)	C33B—C34B—H34E	109.5
O2A—Zn1A—N2A	90.62 (9)	C33B—C34B—H34F	109.5
O1A—Zn1A—Yb1A	42.74 (5)	H34D—C34B—H34E	109.5
O1A—Zn1A—O2A	78.24 (8)	H34D—C34B—H34F	109.5
O1A—Zn1A—N1A	92.26 (8)	H34E—C34B—H34F	109.5
O1A—Zn1A—N2A	147.92 (10)	N2B—C17B—H17B	106.6
O5A—Zn1A—Yb1A	88.37 (6)	N2B—C17B—C10B	105.81 (19)
O5A—Zn1A—O2A	102.68 (9)	N2B—C17B—C18B	114.4 (2)
O5A—Zn1A—O1A	102.56 (10)	C10B—C17B—H17B	106.6
O5A—Zn1A—N1A	106.05 (9)	C18B—C17B—H17B	106.6
O5A—Zn1A—N2A	109.24 (10)	C18B—C17B—C10B	116.1 (2)
N1A—Zn1A—Yb1A	134.99 (7)	N1B—C10B—C17B	106.2 (2)
N2A—Zn1A—Yb1A	132.71 (6)	N1B—C10B—H10B	107.3
N2A—Zn1A—N1A	83.10 (9)	N1B—C10B—C11B	115.1 (2)
O2B—Zn1B—Yb1B	42.43 (6)	C17B—C10B—H10B	107.3
O2B—Zn1B—N2B	90.74 (9)	C11B—C10B—C17B	113.2 (2)
O2B—Zn1B—N1B	142.27 (10)	C11B—C10B—H10B	107.3

O5B—Zn1B—Yb1B	88.76 (6)	N1B—C9B—H9B	117.7
O5B—Zn1B—O2B	103.94 (9)	N1B—C9B—C5B	124.6 (2)
O5B—Zn1B—O1B	101.27 (10)	C5B—C9B—H9B	117.7
O5B—Zn1B—N2B	106.30 (9)	C6B—C5B—C9B	117.2 (2)
O5B—Zn1B—N1B	113.64 (9)	C6B—C5B—C4B	118.4 (3)
O1B—Zn1B—Yb1B	42.73 (5)	C4B—C5B—C9B	124.2 (3)
O1B—Zn1B—O2B	78.80 (8)	C5B—C6B—H6B	119.3
O1B—Zn1B—N2B	152.15 (10)	C7B—C6B—C5B	121.4 (3)
O1B—Zn1B—N1B	90.34 (9)	C7B—C6B—H6B	119.3
N2B—Zn1B—Yb1B	133.16 (6)	C6B—C7B—H7B	120.0
N2B—Zn1B—N1B	82.25 (10)	C6B—C7B—C8B	120.0 (3)
N1B—Zn1B—Yb1B	132.30 (7)	C8B—C7B—H7B	120.0
C27A—O4A—Yb1A	117.12 (14)	C7B—C8B—H8B	120.3
C27A—O4A—C31A	117.4 (2)	C3B—C8B—C7B	119.5 (3)
C31A—O4A—Yb1A	125.46 (19)	C3B—C8B—H8B	120.3
Zn1A—O2A—Yb1A	100.99 (9)	O3B—C3B—C4B	112.2 (2)
C26A—O2A—Yb1A	129.58 (17)	C8B—C3B—O3B	126.3 (3)
C26A—O2A—Zn1A	123.77 (17)	C8B—C3B—C4B	121.5 (3)
Zn1A—O1A—Yb1A	100.74 (7)	O3B—C2B—H2BA	109.1
C4A—O1A—Yb1A	131.99 (18)	O3B—C2B—H2BB	109.1
C4A—O1A—Zn1A	124.45 (16)	O3B—C2B—C1B	112.3 (3)
C3A—O3A—Yb1A	118.23 (15)	H2BA—C2B—H2BB	107.9
C3A—O3A—C2A	117.2 (2)	C1B—C2B—H2BA	109.1
C2A—O3A—Yb1A	124.46 (15)	C1B—C2B—H2BB	109.1
C33A—O5A—Zn1A	119.20 (18)	C2B—C1B—H1BA	109.5
C33A—O6A—Yb1A	143.2 (2)	C2B—C1B—H1BB	109.5
N4A—O11A—Yb1A	95.02 (17)	C2B—C1B—H1BC	109.5
N4A—O10A—Yb1A	95.33 (15)	H1BA—C1B—H1BB	109.5
N3A—O8A—Yb1A	95.79 (16)	H1BA—C1B—H1BC	109.5
N3A—O7A—Yb1A	96.60 (18)	H1BB—C1B—H1BC	109.5
N3B—O8B—Yb1B	95.85 (16)	O1B—C4B—C5B	124.3 (3)
N3B—O7B—Yb1B	95.96 (19)	O1B—C4B—C3B	116.4 (2)
C27B—O4B—Yb1B	116.61 (15)	C3B—C4B—C5B	119.2 (3)
C27B—O4B—C31B	117.1 (2)	C16B—C11B—C10B	119.4 (3)
C31B—O4B—Yb1B	126.0 (2)	C16B—C11B—C12B	118.9 (3)
Zn1B—O2B—Yb1B	100.37 (8)	C12B—C11B—C10B	121.7 (3)
C26B—O2B—Yb1B	131.64 (16)	C11B—C16B—H16B	119.9
C26B—O2B—Zn1B	126.83 (17)	C11B—C16B—C15B	120.1 (3)
C33B—O5B—Zn1B	119.45 (17)	C15B—C16B—H16B	119.9
C33B—O6B—Yb1B	143.3 (2)	C16B—C15B—H15B	119.9
C3B—O3B—Yb1B	117.38 (17)	C14B—C15B—C16B	120.1 (3)
C3B—O3B—C2B	117.1 (2)	C14B—C15B—H15B	119.9
C2B—O3B—Yb1B	125.54 (16)	C15B—C14B—H14B	120.0
Zn1B—O1B—Yb1B	100.45 (7)	C13B—C14B—C15B	119.9 (3)
C4B—O1B—Yb1B	131.91 (19)	C13B—C14B—H14B	120.0
C4B—O1B—Zn1B	123.50 (16)	C14B—C13B—H13B	119.8
N4B—O10B—Yb1B	95.15 (15)	C14B—C13B—C12B	120.4 (3)
N4B—O11B—Yb1B	95.19 (18)	C12B—C13B—H13B	119.8
O2A—C26A—C27A	116.5 (3)	C11B—C12B—H12B	119.7
O2A—C26A—C25A	124.7 (2)	C13B—C12B—C11B	120.5 (3)
C27A—C26A—C25A	118.9 (2)	C13B—C12B—H12B	119.7
O1A—C4A—C5A	125.4 (3)	C23B—C18B—C17B	122.5 (2)
O1A—C4A—C3A	116.3 (2)	C23B—C18B—C19B	118.1 (3)
C3A—C4A—C5A	118.3 (2)	C19B—C18B—C17B	119.1 (3)
C4A—C5A—C9A	124.8 (2)	C18B—C23B—H23B	119.8
C6A—C5A—C4A	118.4 (3)	C22B—C23B—C18B	120.4 (3)
C6A—C5A—C9A	116.9 (2)	C22B—C23B—H23B	119.8
C9A—N1A—Zn1A	125.48 (19)	C23B—C22B—H22B	119.7
C9A—N1A—C10A	123.9 (2)	C23B—C22B—C21B	120.6 (3)

C10A—N1A—Zn1A	109.77 (16)	C21B—C22B—H22B	119.7
C17A—N2A—Zn1A	113.18 (16)	C22B—C21B—H21B	120.0
C24A—N2A—Zn1A	124.7 (2)	C20B—C21B—C22B	120.0 (3)
C24A—N2A—C17A	122.1 (2)	C20B—C21B—H21B	120.0
O3A—C3A—C4A	111.4 (2)	C21B—C20B—H20B	120.0
C8A—C3A—O3A	126.3 (2)	C21B—C20B—C19B	120.0 (3)
C8A—C3A—C4A	122.2 (2)	C19B—C20B—H20B	120.0
C17B—N2B—Zn1B	107.79 (16)	C18B—C19B—H19B	119.6
C24B—N2B—Zn1B	126.88 (19)	C20B—C19B—C18B	120.9 (3)
C24B—N2B—C17B	125.3 (2)	C20B—C19B—H19B	119.6
C10B—N1B—Zn1B	112.88 (16)	N2B—C24B—C25B	125.4 (3)
C9B—N1B—Zn1B	124.4 (2)	N2B—C24B—H24B	117.3
C9B—N1B—C10B	122.6 (2)	C25B—C24B—H24B	117.3
O4A—C27A—C26A	112.1 (2)	O4B—C31B—H31C	109.1
C28A—C27A—O4A	126.4 (2)	O4B—C31B—H31D	109.1
C28A—C27A—C26A	121.5 (3)	O4B—C31B—C32B	112.3 (3)
C5A—C9A—H9A	117.6	H31C—C31B—H31D	107.9
N1A—C9A—C5A	124.9 (2)	C32B—C31B—H31C	109.1
N1A—C9A—H9A	117.6	C32B—C31B—H31D	109.1
N1A—C10A—H10A	107.2	C31B—C32B—H32D	109.5
N1A—C10A—C17A	107.95 (19)	C31B—C32B—H32E	109.5
N1A—C10A—C11A	116.9 (2)	C31B—C32B—H32F	109.5
C17A—C10A—H10A	107.2	H32D—C32B—H32E	109.5
C11A—C10A—H10A	107.2	H32D—C32B—H32F	109.5
C11A—C10A—C17A	109.9 (2)	H32E—C32B—H32F	109.5
N2A—C17A—C10A	109.3 (2)	O10B—N4B—Yb1B	57.67 (12)
N2A—C17A—H17A	107.1	O11B—N4B—Yb1B	57.91 (14)
N2A—C17A—C18A	112.4 (2)	O11B—N4B—O10B	115.6 (2)
C10A—C17A—H17A	107.1	O12B—N4B—Yb1B	179.0 (2)
C18A—C17A—C10A	113.4 (2)	O12B—N4B—O10B	121.8 (3)
C18A—C17A—H17A	107.1	O12B—N4B—O11B	122.6 (3)
Yb1A—O4A—C27A—C26A	-9.1 (3)	N1B—C9B—C5B—C6B	-171.0 (3)
Yb1A—O4A—C27A—C28A	168.8 (3)	N1B—C9B—C5B—C4B	14.5 (5)
Yb1A—O4A—C31A—C32A	101.6 (3)	C27A—O4A—C31A—C32A	-76.1 (3)
Yb1A—O2A—C26A—C27A	14.6 (4)	C27A—C26A—C25A—C24A	172.8 (3)
Yb1A—O2A—C26A—C25A	-166.6 (2)	C27A—C26A—C25A—C30A	-2.2 (4)
Yb1A—O1A—C4A—C5A	169.9 (2)	C9A—C5A—C6A—C7A	178.6 (3)
Yb1A—O1A—C4A—C3A	-10.4 (4)	C9A—N1A—C10A—C17A	-146.9 (3)
Yb1A—O3A—C3A—C4A	5.2 (3)	C9A—N1A—C10A—C11A	-22.4 (4)
Yb1A—O3A—C3A—C8A	-172.6 (2)	C10A—N1A—C9A—C5A	-175.6 (3)
Yb1A—O3A—C2A—C1A	-107.5 (2)	C10A—C17A—C18A—C23A	47.2 (3)
Yb1A—O6A—C33A—O5A	-6.0 (6)	C10A—C17A—C18A—C19A	-136.8 (3)
Yb1A—O6A—C33A—C34A	175.1 (3)	C10A—C11A—C16A—C15A	174.6 (3)
Yb1A—O11A—N4A—O12A	179.0 (3)	C10A—C11A—C12A—C13A	-174.8 (3)
Yb1A—O11A—N4A—O10A	-0.9 (2)	C17A—N2A—C24A—C25A	-170.3 (3)
Yb1A—O10A—N4A—O11A	0.9 (2)	C17A—C10A—C11A—C16A	-118.0 (3)
Yb1A—O10A—N4A—O12A	-179.0 (2)	C17A—C10A—C11A—C12A	57.9 (3)
Yb1A—O8A—N3A—O7A	1.7 (2)	C17A—C18A—C23A—C22A	174.5 (2)
Yb1A—O8A—N3A—O9A	-179.1 (3)	C17A—C18A—C19A—C20A	-174.1 (2)
Yb1A—O7A—N3A—O8A	-1.7 (2)	C24A—N2A—C17A—C10A	-163.7 (2)
Yb1A—O7A—N3A—O9A	179.1 (2)	C24A—N2A—C17A—C18A	-36.8 (4)
Yb1B—O8B—N3B—O7B	-0.1 (3)	C24A—C25A—C30A—C29A	-174.3 (3)
Yb1B—O8B—N3B—O9B	-179.6 (3)	C25A—C26A—C27A—O4A	179.8 (3)
Yb1B—O7B—N3B—O8B	0.1 (3)	C25A—C26A—C27A—C28A	1.7 (5)
Yb1B—O7B—N3B—O9B	179.6 (3)	C25A—C30A—C29A—C28A	0.7 (5)
Yb1B—O4B—C27B—C28B	-171.8 (3)	C30A—C29A—C28A—C27A	-1.3 (5)
Yb1B—O4B—C27B—C26B	6.5 (3)	C18A—C23A—C22A—C21A	0.2 (4)
Yb1B—O4B—C31B—C32B	-106.4 (3)	C23A—C18A—C19A—C20A	2.0 (4)
Yb1B—O2B—C26B—C27B	-9.3 (4)	C23A—C22A—C21A—C20A	0.8 (5)

Yb1B—O2B—C26B—C25B	170.8 (2)	C21A—C20A—C19A—C18A	-1.1 (5)
Yb1B—O6B—C33B—O5B	-2.3 (6)	C19A—C18A—C23A—C22A	-1.5 (4)
Yb1B—O6B—C33B—C34B	176.8 (3)	C19A—C20A—C21A—C22A	-0.3 (5)
Yb1B—O3B—C3B—C8B	173.5 (2)	C11A—C10A—C17A—N2A	-168.4 (2)
Yb1B—O3B—C3B—C4B	-4.9 (3)	C11A—C10A—C17A—C18A	65.3 (3)
Yb1B—O3B—C2B—C1B	107.4 (3)	C11A—C16A—C15A—C14A	0.4 (5)
Yb1B—O1B—C4B—C5B	-173.5 (2)	C16A—C11A—C12A—C13A	1.0 (5)
Yb1B—O1B—C4B—C3B	7.5 (4)	C16A—C15A—C14A—C13A	0.8 (6)
Yb1B—O10B—N4B—O11B	0.8 (3)	C15A—C14A—C13A—C12A	-1.1 (6)
Yb1B—O10B—N4B—O12B	-179.0 (3)	C14A—C13A—C12A—C11A	0.2 (5)
Yb1B—O11B—N4B—O10B	-0.8 (3)	C12A—C11A—C16A—C15A	-1.3 (5)
Yb1B—O11B—N4B—O12B	179.0 (3)	C6A—C5A—C9A—N1A	176.6 (3)
Zn1A—O2A—C26A—C27A	162.8 (2)	C6A—C7A—C8A—C3A	-0.2 (5)
Zn1A—O2A—C26A—C25A	-18.3 (4)	C2A—O3A—C3A—C4A	-179.1 (2)
Zn1A—O1A—C4A—C5A	12.8 (4)	C2A—O3A—C3A—C8A	3.0 (4)
Zn1A—O1A—C4A—C3A	-167.54 (19)	C31A—O4A—C27A—C26A	168.8 (3)
Zn1A—O5A—C33A—O6A	2.6 (5)	C31A—O4A—C27A—C28A	-13.3 (5)
Zn1A—O5A—C33A—C34A	-178.6 (3)	C27B—O4B—C31B—C32B	79.8 (3)
Zn1A—N1A—C9A—C5A	-7.5 (4)	C27B—C28B—C29B—C30B	2.2 (5)
Zn1A—N1A—C10A—C17A	43.4 (2)	C28B—C27B—C26B—O2B	178.5 (3)
Zn1A—N1A—C10A—C11A	167.86 (19)	C28B—C27B—C26B—C25B	-1.6 (4)
Zn1A—N2A—C17A—C10A	18.4 (2)	C28B—C29B—C30B—C25B	-0.4 (5)
Zn1A—N2A—C17A—C18A	145.24 (19)	C29B—C30B—C25B—C26B	-2.4 (5)
Zn1A—N2A—C24A—C25A	7.5 (4)	C29B—C30B—C25B—C24B	176.8 (3)
Zn1B—O2B—C26B—C27B	-174.5 (2)	C30B—C25B—C26B—O2B	-176.8 (3)
Zn1B—O2B—C26B—C25B	5.6 (4)	C30B—C25B—C26B—C27B	3.3 (4)
Zn1B—O5B—C33B—O6B	8.3 (4)	C30B—C25B—C24B—N2B	176.3 (3)
Zn1B—O5B—C33B—C34B	-170.9 (2)	C26B—C27B—C28B—C29B	-1.2 (5)
Zn1B—O1B—C4B—C5B	-21.1 (4)	C26B—C25B—C24B—N2B	-4.6 (5)
Zn1B—O1B—C4B—C3B	159.9 (2)	C17B—N2B—C24B—C25B	178.6 (3)
Zn1B—N2B—C17B—C10B	51.7 (2)	C17B—C10B—C11B—C16B	-130.5 (3)
Zn1B—N2B—C17B—C18B	-179.22 (18)	C17B—C10B—C11B—C12B	48.9 (4)
Zn1B—N2B—C24B—C25B	-4.8 (4)	C17B—C18B—C23B—C22B	171.5 (2)
Zn1B—N1B—C10B—C17B	25.9 (2)	C17B—C18B—C19B—C20B	-171.6 (2)
Zn1B—N1B—C10B—C11B	151.93 (19)	C10B—N1B—C9B—C5B	-171.1 (3)
Zn1B—N1B—C9B—C5B	6.4 (4)	C10B—C17B—C18B—C23B	56.3 (3)
O4A—C27A—C28A—C29A	-177.7 (3)	C10B—C17B—C18B—C19B	-130.4 (2)
O2A—C26A—C27A—O4A	-1.3 (4)	C10B—C11B—C16B—C15B	179.0 (3)
O2A—C26A—C27A—C28A	-179.4 (3)	C10B—C11B—C12B—C13B	-178.2 (3)
O2A—C26A—C25A—C24A	-6.0 (5)	C9B—N1B—C10B—C17B	-156.4 (2)
O2A—C26A—C25A—C30A	179.0 (3)	C9B—N1B—C10B—C11B	-30.3 (4)
O1A—C4A—C5A—C9A	1.2 (5)	C9B—C5B—C6B—C7B	-174.7 (3)
O1A—C4A—C5A—C6A	-179.4 (3)	C9B—C5B—C4B—O1B	-6.5 (5)
O1A—C4A—C3A—O3A	1.6 (3)	C9B—C5B—C4B—C3B	172.5 (3)
O1A—C4A—C3A—C8A	179.6 (3)	C5B—C6B—C7B—C8B	1.5 (5)
O3A—C3A—C8A—C7A	178.0 (3)	C6B—C5B—C4B—O1B	179.1 (3)
O4B—C27B—C28B—C29B	176.9 (3)	C6B—C5B—C4B—C3B	-1.9 (4)
O4B—C27B—C26B—O2B	0.1 (4)	C6B—C7B—C8B—C3B	-1.4 (5)
O4B—C27B—C26B—C25B	-180.0 (2)	C7B—C8B—C3B—O3B	-178.7 (3)
O3B—C3B—C4B—O1B	-0.3 (4)	C7B—C8B—C3B—C4B	-0.4 (5)
O3B—C3B—C4B—C5B	-179.4 (3)	C8B—C3B—C4B—O1B	-178.8 (3)
C26A—C27A—C28A—C29A	0.0 (5)	C8B—C3B—C4B—C5B	2.1 (4)
C26A—C25A—C30A—C29A	1.0 (5)	C3B—O3B—C2B—C1B	-72.9 (3)
C4A—C5A—C9A—N1A	-4.1 (5)	C2B—O3B—C3B—C8B	-6.2 (4)
C4A—C5A—C6A—C7A	-0.8 (5)	C2B—O3B—C3B—C4B	175.4 (3)
C4A—C3A—C8A—C7A	0.3 (5)	C4B—C5B—C6B—C7B	0.2 (5)
C5A—C4A—C3A—O3A	-178.6 (3)	C11B—C16B—C15B—C14B	-1.1 (5)
C5A—C4A—C3A—C8A	-0.7 (4)	C16B—C11B—C12B—C13B	1.3 (5)
C5A—C6A—C7A—C8A	0.4 (5)	C16B—C15B—C14B—C13B	1.9 (6)

N1A—C10A—C17A—N2A	-39.8 (3)	C15B—C14B—C13B—C12B	-1.0 (6)
N1A—C10A—C17A—C18A	-166.2 (2)	C14B—C13B—C12B—C11B	-0.6 (6)
N1A—C10A—C11A—C16A	118.6 (3)	C12B—C11B—C16B—C15B	-0.5 (5)
N1A—C10A—C11A—C12A	-65.6 (4)	C18B—C17B—C10B—N1B	-177.9 (2)
N2A—C17A—C18A—C23A	-77.5 (3)	C18B—C17B—C10B—C11B	54.9 (3)
N2A—C17A—C18A—C19A	98.5 (3)	C18B—C23B—C22B—C21B	0.1 (4)
N2A—C24A—C25A—C26A	12.2 (5)	C23B—C18B—C19B—C20B	2.0 (4)
N2A—C24A—C25A—C30A	-172.8 (3)	C23B—C22B—C21B—C20B	1.5 (4)
C3A—O3A—C2A—C1A	77.1 (3)	C22B—C21B—C20B—C19B	-1.3 (4)
C3A—C4A—C5A—C9A	-178.5 (3)	C21B—C20B—C19B—C18B	-0.4 (4)
C3A—C4A—C5A—C6A	0.9 (4)	C19B—C18B—C23B—C22B	-1.8 (4)
N2B—C17B—C10B—N1B	-49.8 (3)	C24B—N2B—C17B—C10B	-131.2 (3)
N2B—C17B—C10B—C11B	-177.1 (2)	C24B—N2B—C17B—C18B	-2.1 (4)
N2B—C17B—C18B—C23B	-67.4 (3)	C24B—C25B—C26B—O2B	4.1 (5)
N2B—C17B—C18B—C19B	105.9 (3)	C24B—C25B—C26B—C27B	-175.8 (3)
N1B—C10B—C11B—C16B	107.1 (3)	C31B—O4B—C27B—C28B	2.6 (5)
N1B—C10B—C11B—C12B	-73.4 (4)	C31B—O4B—C27B—C26B	-179.1 (3)

Complexe 5: R,R-[NiLDy(NO₃)₃] (5)

Tableau 1 : données cristallographiques

Crystal data		
Formula	C ₃₂ H ₃₀ DyN ₅ NiO ₁₃	
Formula weight	929.78	
Crystal System, Space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁	
a ,b, c [Angstrom]	10.4884 (14) , 15.4735 (18) , 21.627 (3)	
alpha, beta, gamma [deg]	β =104.004 (5)°	
V [Ang**3]	3405.6 (7)	
Z	4	
D(calc) [g/cm**3]	1.813	
Mu(MoKa) [/mm]	2.81	
F(000)	1852	
Crystal Size [mm]	0.2 × 0.07 × 0.03	
Data Collection		
Temperature (K)	173	
Radiation [Angstrom]	Mo Ka	λ = 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.0, 33.7	
Dataset	-16 16; -24 24; -33 33	
Tot., Uniq. Data, R(int)	169642, 27189, 0.068	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	22392	
Refinement		
Nref, Npar	27189, 941	
R, wR2, S	0.033, 0.083, 1.10	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0359P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$		
Max. and Av. Shift/Error	0.002, 0.000	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-2.70, 0.88	

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 5.

	x	y	z	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Dy1B	0.29117 (2)	0.59251 (2)	0.60056 (2)	0.01598 (5)
Dy1A	0.28470 (2)	0.39514 (2)	0.09681 (2)	0.01832 (6)
Ni1B	0.33080 (7)	0.69240 (5)	0.46866 (3)	0.01583 (14)
Ni1A	0.32878 (8)	0.29503 (5)	-0.03385 (3)	0.01877 (15)
O10A	0.4200 (5)	0.5845 (4)	0.2335 (2)	0.0396 (12)
O11A	0.4710 (5)	0.4407 (3)	0.0539 (2)	0.0278 (9)
N3A	0.0291 (6)	0.3426 (4)	0.1074 (3)	0.0309 (13)
O2B	0.2503 (4)	0.5936 (3)	0.48811 (15)	0.0180 (7)

O5A	0.0802 (5)	0.3119 (3)	0.0644 (2)	0.0319 (10)
O3A	0.1442 (5)	0.5163 (3)	0.03369 (19)	0.0262 (10)
O3B	0.3133 (4)	0.7295 (3)	0.66888 (18)	0.0209 (9)
O7B	-0.0617 (5)	0.6684 (4)	0.6251 (2)	0.0471 (15)
O9B	0.3716 (5)	0.4470 (3)	0.6337 (2)	0.0304 (10)
O1B	0.3316 (4)	0.7213 (3)	0.55162 (17)	0.0180 (8)
N4B	0.3786 (6)	0.4526 (4)	0.6931 (3)	0.0263 (12)
O13B	0.6845 (5)	0.6109 (5)	0.6082 (3)	0.071 (2)
C9A	0.2796 (5)	0.3946 (4)	-0.1451 (2)	0.0205 (9)
C27A	0.3577 (6)	0.1846 (4)	0.1414 (3)	0.0208 (11)
O4A	0.3179 (4)	0.2609 (3)	0.16662 (19)	0.0220 (9)
O6B	0.1127 (4)	0.5859 (4)	0.6511 (2)	0.0317 (10)
N5B	0.5686 (5)	0.5980 (4)	0.6073 (2)	0.0319 (11)
O11B	0.5185 (4)	0.6192 (3)	0.6531 (2)	0.0326 (11)
C2A	0.0751 (6)	0.5817 (5)	0.0617 (3)	0.0318 (15)
O2A	0.3463 (4)	0.2718 (3)	0.05144 (18)	0.0218 (9)
N2A	0.4246 (4)	0.2004 (3)	-0.0472 (2)	0.0205 (9)
O12A	0.5181 (4)	0.3842 (3)	0.14859 (19)	0.0315 (10)
O6A	0.0966 (5)	0.4010 (4)	0.1420 (2)	0.0345 (10)
O8B	0.3426 (6)	0.5238 (3)	0.7115 (2)	0.0409 (14)
O8A	0.3618 (5)	0.5405 (3)	0.1360 (2)	0.0265 (10)
C29B	0.1545 (9)	0.3713 (5)	0.3828 (4)	0.051 (2)
C6B	0.4213 (7)	0.9486 (4)	0.5820 (3)	0.0279 (13)
C5A	0.2317 (6)	0.4671 (4)	-0.1150 (3)	0.0232 (12)
C8B	0.3752 (6)	0.8830 (4)	0.6751 (3)	0.0267 (13)
O9A	0.3311 (6)	0.4575 (3)	0.2109 (2)	0.0393 (13)
N1B	0.3889 (4)	0.7982 (3)	0.4480 (2)	0.0178 (8)
C24A	0.4519 (5)	0.1334 (4)	-0.0113 (2)	0.0216 (10)
N2B	0.3521 (4)	0.6540 (3)	0.3913 (2)	0.0183 (8)
C25A	0.4193 (6)	0.1238 (4)	0.0497 (3)	0.0200 (11)
C14A	0.0275 (8)	0.0724 (5)	-0.2208 (4)	0.0446 (19)
C17A	0.4684 (5)	0.2064 (3)	-0.1071 (2)	0.0234 (9)
C20B	0.7888 (6)	0.6771 (5)	0.3578 (4)	0.0369 (16)
C8A	0.1365 (7)	0.6087 (4)	-0.0597 (3)	0.0346 (17)
C4B	0.3601 (5)	0.7976 (4)	0.5801 (3)	0.0180 (10)
O1A	0.2332 (4)	0.3889 (3)	-0.01778 (16)	0.0209 (8)
O12B	0.4909 (4)	0.5618 (3)	0.5596 (2)	0.0276 (10)
O4B	0.1470 (4)	0.4719 (3)	0.5371 (2)	0.0242 (9)
C3A	0.1614 (6)	0.5324 (4)	-0.0268 (3)	0.0236 (13)
C9B	0.4129 (5)	0.8654 (3)	0.4845 (2)	0.0191 (10)
C29A	0.4240 (7)	0.0359 (5)	0.1420 (3)	0.0302 (14)
C4A	0.2100 (6)	0.4588 (4)	-0.0532 (3)	0.0202 (11)
C7B	0.4111 (8)	0.9544 (5)	0.6439 (3)	0.0318 (15)
C26A	0.3738 (6)	0.1948 (4)	0.0790 (2)	0.0187 (10)
N1A	0.3148 (5)	0.3211 (3)	-0.1181 (2)	0.0199 (9)
C15B	0.0369 (7)	0.8439 (5)	0.2988 (3)	0.0366 (16)
C27B	0.1624 (7)	0.4550 (4)	0.4766 (3)	0.0242 (13)
C18A	0.5944 (5)	0.2605 (3)	-0.0995 (3)	0.0255 (10)
C23B	0.6379 (6)	0.6777 (4)	0.4467 (3)	0.0282 (13)
C5B	0.3990 (6)	0.8685 (4)	0.5493 (3)	0.0196 (11)
C22A	0.7744 (8)	0.3443 (6)	-0.0382 (4)	0.052 (2)
C1B	0.1831 (7)	0.7741 (5)	0.7437 (4)	0.0391 (18)
C15A	0.1541 (9)	0.0488 (5)	-0.2196 (4)	0.060 (2)
H15A	0.1703	-0.0068	-0.2346	0.072*
C2B	0.3089 (7)	0.7320 (5)	0.7357 (3)	0.0271 (14)
C11B	0.2719 (5)	0.8438 (3)	0.3408 (2)	0.0205 (9)
C31A	0.3027 (7)	0.2555 (4)	0.2319 (3)	0.0284 (15)
N5A	0.5585 (6)	0.4160 (4)	0.1018 (3)	0.0345 (13)
N4A	0.3726 (6)	0.5285 (4)	0.1946 (3)	0.0262 (12)

C30A	0.4435 (6)	0.0445 (4)	0.0814 (3)	0.0260 (13)
C30B	0.2114 (8)	0.4373 (5)	0.3561 (3)	0.0387 (18)
C16A	0.2584 (8)	0.1041 (4)	-0.1971 (4)	0.0496 (18)
C23A	0.6592 (7)	0.2970 (5)	-0.0424 (3)	0.0375 (16)
C12A	0.1084 (6)	0.2093 (4)	-0.1781 (3)	0.0327 (13)
C21A	0.8237 (7)	0.3541 (5)	-0.0906 (4)	0.051 (2)
C28A	0.3829 (6)	0.1069 (4)	0.1724 (3)	0.0271 (14)
C3B	0.3506 (6)	0.8043 (4)	0.6435 (3)	0.0192 (11)
C32B	-0.0753 (8)	0.4215 (7)	0.5348 (4)	0.056 (3)
C10B	0.3990 (5)	0.8055 (3)	0.3808 (2)	0.0192 (8)
C11A	0.2366 (5)	0.1859 (3)	-0.1760 (2)	0.0239 (9)
C17B	0.4309 (5)	0.7138 (3)	0.3613 (2)	0.0191 (8)
C6A	0.2052 (7)	0.5451 (4)	-0.1480 (3)	0.0310 (15)
C19B	0.6543 (6)	0.6938 (4)	0.3392 (3)	0.0265 (12)
C26B	0.2214 (6)	0.5229 (4)	0.4511 (3)	0.0195 (11)
C19A	0.6459 (7)	0.2696 (4)	-0.1516 (3)	0.0373 (16)
O7A	-0.0756 (5)	0.3177 (4)	0.1157 (3)	0.0505 (15)
O5B	0.0799 (5)	0.6657 (3)	0.5671 (2)	0.0313 (11)
C28B	0.1306 (8)	0.3792 (5)	0.4428 (4)	0.042 (2)
C22B	0.7722 (7)	0.6629 (5)	0.4653 (3)	0.0362 (15)
C12B	0.2750 (7)	0.9247 (4)	0.3158 (4)	0.0439 (17)
C1A	-0.0686 (7)	0.5831 (7)	0.0307 (4)	0.0497 (19)
C32A	0.1735 (8)	0.2169 (6)	0.2352 (4)	0.047 (2)
C10A	0.3514 (5)	0.2482 (3)	-0.1544 (2)	0.0226 (9)
C16B	0.1507 (6)	0.8029 (4)	0.3317 (3)	0.0324 (13)
C25B	0.2464 (6)	0.5160 (4)	0.3911 (3)	0.0230 (12)
C18B	0.5774 (5)	0.6941 (3)	0.3834 (2)	0.0215 (9)
C31B	0.0697 (7)	0.4113 (5)	0.5641 (3)	0.0332 (16)
C13A	0.0035 (7)	0.1535 (5)	-0.2006 (3)	0.0382 (16)
C24B	0.3137 (5)	0.5807 (4)	0.3643 (2)	0.0233 (11)
C7A	0.1603 (8)	0.6160 (4)	-0.1211 (3)	0.0391 (18)
C13B	0.1585 (8)	0.9659 (5)	0.2834 (4)	0.059 (2)
C20A	0.7574 (7)	0.3177 (5)	-0.1481 (4)	0.0424 (18)
N3B	0.0391 (5)	0.6413 (4)	0.6145 (3)	0.0300 (12)
O10B	0.4176 (5)	0.3931 (4)	0.7297 (2)	0.0426 (12)
O13A	0.6772 (6)	0.4220 (5)	0.1044 (3)	0.072 (2)
C21B	0.8479 (6)	0.6623 (4)	0.4214 (3)	0.0378 (15)
C14B	0.0425 (9)	0.9249 (5)	0.2745 (4)	0.049 (2)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogènes du complexe **5**.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
H9A	0.2857	0.4017	-0.1879	0.025*
H2AA	0.1132	0.6392	0.0572	0.038*
H2AB	0.0878	0.5698	0.1078	0.038*
H29B	0.1310	0.3193	0.3596	0.062*
H6B	0.4434	0.9983	0.5610	0.033*
H8B	0.3677	0.8881	0.7178	0.032*
N1B	0.3889 (4)	0.7982 (3)	0.4480 (2)	0.0178 (8)
H24A	0.4964	0.0870	-0.0258	0.026*
H14A	-0.0428	0.0330	-0.2353	0.054*
H17A	0.4835	0.1470	-0.1221	0.028*
H20B	0.8396	0.6758	0.3269	0.044*
H8A	0.1032	0.6567	-0.0413	0.042*
H9B	0.4418	0.9163	0.4675	0.023*
H29A	0.4385	-0.0183	0.1631	0.036*
H7B	0.4287	1.0080	0.6658	0.038*
H15B	-0.0454	0.8154	0.2930	0.044*
H23B	0.5870	0.6766	0.4775	0.034*

H22A	0.8184	0.3697	0.0011	0.062*
H1BA	0.1678	0.8278	0.7189	0.059*
H1BB	0.1912	0.7872	0.7888	0.059*
H1BC	0.1091	0.7346	0.7285	0.059*
H15A	0.1703	-0.0068	-0.2346	0.072*
H2BA	0.3855	0.7648	0.7604	0.033*
H2BB	0.3145	0.6724	0.7528	0.033*
H31C	0.3101	0.3142	0.2506	0.034*
H31D	0.3748	0.2200	0.2576	0.034*
H30A	0.4733	-0.0034	0.0613	0.031*
H30B	0.2273	0.4308	0.3150	0.046*
H16A	0.3454	0.0858	-0.1961	0.060*
H23A	0.6253	0.2900	-0.0057	0.045*
H12A	0.0915	0.2652	-0.1638	0.039*
H21A	0.9028	0.3855	-0.0878	0.061*
H28A	0.3724	0.1011	0.2146	0.033*
H32A	-0.0936	0.4083	0.4892	0.084*
H32B	-0.1018	0.4811	0.5407	0.084*
H32C	-0.1247	0.3818	0.5556	0.084*
H10B	0.4736	0.8449	0.3790	0.023*
H17B	0.4024	0.7080	0.3139	0.023*
H6A	0.2184	0.5494	-0.1898	0.037*
H19B	0.6144	0.7052	0.2957	0.032*
H19A	0.6041	0.2423	-0.1906	0.045*
H28B	0.0926	0.3326	0.4606	0.051*
H22B	0.8126	0.6531	0.5090	0.043*
H12B	0.3569	0.9534	0.3204	0.053*
H1AA	-0.0818	0.6010	-0.0139	0.075*
H1AB	-0.1127	0.6241	0.0532	0.075*
H1AC	-0.1054	0.5253	0.0325	0.075*
H32D	0.1602	0.1624	0.2115	0.071*
H32E	0.1024	0.2572	0.2166	0.071*
H32F	0.1734	0.2060	0.2799	0.071*
H10A	0.3802	0.2705	-0.1923	0.027*
H16B	0.1459	0.7464	0.3482	0.039*
H31A	0.0870	0.4208	0.6107	0.040*
H31B	0.0967	0.3516	0.5569	0.040*
H13A	-0.0838	0.1714	-0.2020	0.046*
H24B	0.3314	0.5693	0.3240	0.028*
H7A	0.1455	0.6692	-0.1436	0.047*
H13B	0.1618	1.0230	0.2678	0.071*
H20A	0.7894	0.3262	-0.1852	0.051*
H21B	0.9398	0.6518	0.4347	0.045*
H14B	-0.0356	0.9523	0.2514	0.059*

Tableau 4: Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 5.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1B	0.01886 (11)	0.01449 (12)	0.01543 (11)	-0.00013 (10)	0.00577 (9)	0.00039 (9)
Dy1A	0.02600 (14)	0.01513 (13)	0.01485 (11)	0.00074 (11)	0.00692 (10)	0.00005 (9)
Ni1B	0.0221 (3)	0.0123 (3)	0.0140 (3)	-0.0030 (3)	0.0061 (3)	-0.0007 (3)
Ni1A	0.0271 (4)	0.0161 (4)	0.0138 (3)	0.0055 (3)	0.0062 (3)	0.0006 (3)
O10A	0.062 (3)	0.029 (3)	0.027 (2)	-0.019 (3)	0.008 (2)	-0.008 (2)
O11A	0.031 (2)	0.029 (2)	0.025 (2)	-0.0017 (17)	0.0108 (17)	0.0002 (16)
N3A	0.031 (3)	0.031 (3)	0.031 (3)	0.005 (2)	0.009 (2)	0.009 (2)
O2B	0.0269 (17)	0.0110 (15)	0.0166 (15)	-0.0075 (16)	0.0063 (13)	-0.0019 (15)
O5A	0.029 (2)	0.037 (3)	0.031 (2)	-0.0069 (19)	0.0102 (19)	-0.0047 (19)
O3A	0.037 (3)	0.023 (2)	0.0193 (19)	0.0123 (19)	0.0088 (18)	-0.0005 (16)
O3B	0.032 (2)	0.017 (2)	0.0170 (19)	0.0020 (17)	0.0107 (17)	-0.0024 (15)

O7B	0.022 (2)	0.072 (4)	0.049 (3)	0.011 (2)	0.012 (2)	-0.019 (3)
O9B	0.042 (3)	0.030 (2)	0.019 (2)	0.006 (2)	0.0067 (19)	-0.0009 (18)
O1B	0.029 (2)	0.0120 (17)	0.0148 (16)	-0.0039 (14)	0.0087 (15)	-0.0011 (13)
N4B	0.030 (3)	0.024 (3)	0.027 (3)	0.004 (2)	0.009 (2)	0.005 (2)
O13B	0.026 (2)	0.128 (7)	0.059 (3)	-0.021 (3)	0.012 (2)	0.005 (4)
C9A	0.027 (2)	0.018 (2)	0.017 (2)	0.000 (2)	0.0067 (18)	0.0014 (19)
C27A	0.026 (3)	0.019 (3)	0.017 (2)	0.002 (2)	0.004 (2)	0.000 (2)
O4A	0.034 (2)	0.016 (2)	0.0169 (19)	0.0054 (17)	0.0095 (17)	0.0037 (15)
O6B	0.028 (2)	0.039 (3)	0.030 (2)	-0.005 (2)	0.0130 (17)	0.005 (2)
N5B	0.021 (2)	0.040 (3)	0.035 (2)	-0.001 (2)	0.0071 (18)	0.004 (2)
O11B	0.027 (2)	0.038 (3)	0.030 (2)	0.0006 (17)	0.0014 (18)	-0.0093 (17)
C2A	0.043 (4)	0.029 (4)	0.023 (3)	0.015 (3)	0.009 (3)	-0.005 (3)
O2A	0.034 (2)	0.0157 (19)	0.0156 (17)	0.0035 (15)	0.0067 (16)	0.0041 (13)
N2A	0.026 (2)	0.018 (2)	0.0172 (19)	0.0033 (17)	0.0057 (16)	0.0001 (15)
O12A	0.035 (2)	0.032 (2)	0.027 (2)	0.0015 (18)	0.0048 (18)	0.0046 (18)
O6A	0.041 (3)	0.027 (2)	0.042 (2)	-0.001 (2)	0.023 (2)	-0.003 (2)
O8B	0.069 (4)	0.032 (3)	0.026 (2)	0.027 (3)	0.020 (2)	0.0041 (19)
O8A	0.043 (3)	0.015 (2)	0.021 (2)	-0.0035 (18)	0.0074 (19)	-0.0004 (15)
C29B	0.083 (6)	0.030 (4)	0.046 (4)	-0.030 (4)	0.024 (4)	-0.020 (3)
C6B	0.039 (3)	0.013 (2)	0.033 (3)	-0.004 (2)	0.011 (3)	-0.005 (2)
C5A	0.030 (3)	0.023 (3)	0.016 (2)	0.001 (2)	0.005 (2)	0.003 (2)
C8B	0.037 (3)	0.021 (3)	0.025 (3)	-0.009 (3)	0.012 (2)	-0.010 (2)
O9A	0.064 (3)	0.029 (3)	0.031 (2)	-0.020 (2)	0.025 (2)	-0.004 (2)
N1B	0.020 (2)	0.0161 (19)	0.0167 (18)	-0.0014 (15)	0.0038 (15)	0.0024 (14)
C24A	0.024 (3)	0.020 (2)	0.021 (2)	0.005 (2)	0.0047 (19)	-0.0020 (17)
N2B	0.024 (2)	0.0158 (19)	0.0155 (19)	0.0006 (16)	0.0055 (16)	0.0016 (14)
C25A	0.024 (3)	0.015 (2)	0.020 (2)	0.0046 (19)	0.004 (2)	0.0021 (18)
C14A	0.049 (4)	0.041 (4)	0.040 (4)	-0.018 (3)	0.004 (3)	0.000 (3)
C17A	0.031 (3)	0.019 (2)	0.022 (2)	0.0041 (19)	0.011 (2)	-0.0019 (17)
C20B	0.025 (3)	0.043 (4)	0.048 (4)	0.002 (3)	0.020 (3)	0.008 (3)
C8A	0.057 (4)	0.016 (4)	0.031 (3)	0.015 (3)	0.013 (3)	0.004 (2)
C4B	0.020 (2)	0.011 (2)	0.022 (2)	-0.0017 (18)	0.0033 (19)	-0.0037 (18)
O1A	0.0278 (19)	0.0188 (19)	0.0167 (15)	0.0058 (17)	0.0065 (14)	0.0027 (16)
O12B	0.026 (2)	0.033 (2)	0.026 (2)	0.0024 (17)	0.0098 (17)	-0.0026 (17)
O4B	0.031 (2)	0.021 (2)	0.0211 (19)	-0.0094 (18)	0.0077 (18)	0.0004 (16)
C3A	0.029 (3)	0.025 (3)	0.018 (3)	0.005 (3)	0.007 (2)	0.001 (2)
C9B	0.020 (2)	0.017 (2)	0.020 (2)	-0.0024 (18)	0.0043 (19)	0.0019 (16)
C29A	0.041 (4)	0.020 (3)	0.030 (3)	0.008 (3)	0.010 (3)	0.009 (2)
C4A	0.026 (3)	0.016 (2)	0.018 (2)	0.001 (2)	0.003 (2)	0.0000 (19)
C7B	0.049 (4)	0.019 (3)	0.030 (3)	-0.006 (3)	0.014 (3)	-0.010 (2)
C26A	0.024 (3)	0.017 (2)	0.015 (2)	-0.001 (2)	0.0060 (19)	0.0016 (18)
N1A	0.027 (2)	0.019 (2)	0.0141 (19)	0.0004 (17)	0.0060 (16)	-0.0026 (14)
C15B	0.028 (3)	0.043 (4)	0.036 (3)	-0.001 (3)	0.002 (3)	-0.007 (3)
C27B	0.029 (3)	0.016 (3)	0.026 (3)	-0.008 (2)	0.004 (3)	0.000 (2)
C18A	0.027 (3)	0.022 (2)	0.027 (3)	0.010 (2)	0.007 (2)	0.0001 (19)
C23B	0.028 (3)	0.033 (3)	0.024 (3)	0.005 (2)	0.008 (2)	0.002 (2)
C5B	0.023 (2)	0.016 (2)	0.020 (2)	-0.0007 (18)	0.0062 (19)	0.0002 (18)
C22A	0.046 (4)	0.057 (5)	0.044 (4)	-0.021 (4)	-0.005 (4)	-0.002 (4)
C1B	0.040 (4)	0.042 (4)	0.044 (4)	-0.008 (3)	0.027 (3)	-0.011 (3)
C15A	0.067 (6)	0.028 (4)	0.077 (6)	-0.008 (4)	0.001 (5)	-0.020 (4)
C2B	0.041 (4)	0.025 (3)	0.018 (3)	-0.001 (3)	0.014 (3)	-0.002 (2)
C11B	0.026 (2)	0.016 (2)	0.020 (2)	0.0008 (17)	0.0044 (18)	-0.0014 (16)
C31A	0.050 (4)	0.021 (3)	0.015 (2)	0.004 (3)	0.010 (3)	0.001 (2)
N5A	0.035 (3)	0.033 (3)	0.037 (3)	-0.004 (2)	0.012 (2)	-0.007 (2)
N4A	0.034 (3)	0.025 (3)	0.022 (2)	-0.006 (2)	0.010 (2)	-0.002 (2)
C30A	0.031 (3)	0.020 (3)	0.026 (3)	0.006 (2)	0.005 (2)	0.001 (2)
C30B	0.059 (5)	0.032 (4)	0.028 (3)	-0.009 (3)	0.016 (3)	-0.014 (3)
C16A	0.056 (4)	0.032 (4)	0.058 (4)	0.000 (3)	0.007 (3)	-0.021 (3)
C23A	0.032 (3)	0.050 (4)	0.026 (3)	0.002 (3)	-0.001 (3)	0.003 (3)

C12A	0.035 (3)	0.029 (3)	0.034 (3)	0.001 (2)	0.009 (3)	0.000 (2)
C21A	0.029 (3)	0.047 (4)	0.073 (5)	-0.003 (3)	0.007 (3)	0.006 (4)
C28A	0.035 (3)	0.024 (4)	0.023 (3)	-0.001 (3)	0.009 (2)	0.006 (2)
C3B	0.022 (3)	0.017 (3)	0.019 (2)	-0.001 (2)	0.008 (2)	-0.002 (2)
C32B	0.034 (4)	0.076 (7)	0.057 (5)	-0.019 (4)	0.009 (4)	0.008 (4)
C10B	0.025 (2)	0.018 (2)	0.0152 (19)	-0.0007 (17)	0.0057 (17)	0.0008 (15)
C11A	0.032 (3)	0.025 (2)	0.014 (2)	-0.001 (2)	0.0058 (19)	-0.0031 (17)
C17B	0.026 (2)	0.017 (2)	0.0147 (19)	-0.0015 (17)	0.0063 (17)	0.0006 (15)
C6A	0.051 (4)	0.018 (3)	0.025 (3)	0.008 (3)	0.013 (3)	0.004 (2)
C19B	0.027 (3)	0.027 (3)	0.029 (3)	-0.002 (2)	0.013 (2)	0.004 (2)
C26B	0.021 (3)	0.017 (3)	0.019 (2)	-0.004 (2)	0.003 (2)	-0.0021 (19)
C19A	0.047 (4)	0.033 (4)	0.036 (3)	-0.010 (3)	0.018 (3)	-0.009 (3)
O7A	0.031 (3)	0.065 (4)	0.060 (3)	-0.003 (3)	0.019 (3)	0.020 (3)
O5B	0.025 (2)	0.036 (3)	0.032 (2)	0.0046 (18)	0.0062 (19)	0.0002 (19)
C28B	0.065 (5)	0.027 (4)	0.038 (4)	-0.021 (4)	0.017 (4)	-0.005 (3)
C22B	0.034 (3)	0.040 (4)	0.033 (3)	0.011 (3)	0.004 (3)	0.001 (3)
C12B	0.039 (4)	0.029 (3)	0.060 (4)	0.003 (3)	0.005 (3)	0.020 (3)
C1A	0.037 (4)	0.058 (5)	0.055 (4)	0.015 (4)	0.014 (3)	-0.007 (4)
C32A	0.054 (5)	0.053 (5)	0.044 (4)	0.013 (4)	0.030 (4)	0.025 (4)
C10A	0.031 (3)	0.020 (2)	0.018 (2)	0.0039 (19)	0.0083 (19)	-0.0028 (16)
C16B	0.029 (3)	0.026 (3)	0.038 (3)	-0.002 (2)	0.001 (2)	0.005 (2)
C25B	0.033 (3)	0.016 (3)	0.020 (2)	-0.006 (2)	0.007 (2)	-0.0054 (19)
C18B	0.025 (2)	0.016 (2)	0.023 (2)	-0.0015 (18)	0.0056 (19)	0.0013 (17)
C31B	0.038 (4)	0.028 (4)	0.035 (3)	-0.015 (3)	0.012 (3)	0.005 (3)
C13A	0.034 (4)	0.038 (4)	0.042 (4)	-0.009 (3)	0.008 (3)	0.002 (3)
C24B	0.030 (3)	0.023 (3)	0.017 (2)	0.002 (2)	0.0069 (19)	-0.0013 (18)
C7A	0.069 (5)	0.022 (4)	0.030 (3)	0.008 (3)	0.020 (3)	0.008 (2)
C13B	0.045 (4)	0.039 (4)	0.085 (6)	0.008 (3)	-0.002 (4)	0.030 (4)
C20A	0.037 (4)	0.050 (4)	0.044 (4)	0.004 (3)	0.020 (3)	0.003 (3)
N3B	0.021 (2)	0.037 (3)	0.034 (3)	-0.004 (2)	0.011 (2)	-0.013 (2)
O10B	0.067 (3)	0.031 (2)	0.032 (2)	0.012 (3)	0.015 (2)	0.017 (2)
O13A	0.030 (3)	0.107 (6)	0.080 (4)	0.006 (3)	0.015 (3)	-0.018 (4)
C21B	0.026 (3)	0.040 (4)	0.048 (4)	-0.006 (2)	0.009 (3)	-0.001 (3)
C14B	0.049 (5)	0.037 (4)	0.049 (5)	0.009 (3)	-0.011 (4)	0.007 (3)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 5 :

Dy1B—O2B	2.365 (3)	C8A—C3A	1.371 (9)
Dy1B—O3B	2.562 (4)	C8A—C7A	1.413 (9)
Dy1B—O9B	2.449 (5)	C4B—C5B	1.395 (8)
Dy1B—O1B	2.343 (4)	C4B—C3B	1.403 (8)
Dy1B—O6B	2.387 (4)	O1A—C4A	1.314 (7)
Dy1B—N5B	2.879 (5)	O4B—C27B	1.381 (8)
Dy1B—O11B	2.416 (4)	O4B—C31B	1.451 (8)
Dy1B—O8B	2.559 (5)	C3A—C4A	1.421 (9)
Dy1B—O12B	2.509 (5)	C9B—H9B	0.9500
Dy1B—O4B	2.579 (4)	C9B—C5B	1.444 (8)
Dy1B—O5B	2.437 (5)	C29A—H29A	0.9500
Dy1B—N3B	2.835 (6)	C29A—C30A	1.380 (9)
Dy1A—O11A	2.461 (5)	C29A—C28A	1.400 (10)
Dy1A—N3A	2.863 (6)	C7B—H7B	0.9500
Dy1A—O5A	2.455 (5)	N1A—C10A	1.477 (6)
Dy1A—O3A	2.564 (4)	C15B—H15B	0.9500
Dy1A—O4A	2.542 (4)	C15B—C16B	1.387 (9)
Dy1A—O2A	2.308 (4)	C15B—C14B	1.366 (11)
Dy1A—O12A	2.439 (4)	C27B—C26B	1.398 (8)
Dy1A—O6A	2.407 (5)	C27B—C28B	1.380 (9)
Dy1A—O8A	2.469 (4)	C18A—C23A	1.378 (8)
Dy1A—O9A	2.583 (5)	C18A—C19A	1.370 (8)

Dy1A—O1A	2.407 (3)	C23B—H23B	0.9500
Dy1A—N5A	2.866 (6)	C23B—C22B	1.388 (9)
Ni1B—O2B	1.844 (4)	C23B—C18B	1.385 (7)
Ni1B—O1B	1.847 (4)	C22A—H22A	0.9500
Ni1B—N1B	1.840 (5)	C22A—C23A	1.397 (11)
Ni1B—N2B	1.839 (4)	C22A—C21A	1.363 (11)
Ni1A—O2A	1.844 (4)	C1B—H1BA	0.9800
Ni1A—N2A	1.838 (5)	C1B—H1BB	0.9800
Ni1A—O1A	1.845 (5)	C1B—H1BC	0.9800
Ni1A—N1A	1.838 (4)	C1B—C2B	1.519 (10)
O10A—N4A	1.227 (7)	C15A—H15A	0.9500
O11A—N5A	1.265 (7)	C15A—C16A	1.381 (10)
N3A—O5A	1.273 (7)	C2B—H2BA	0.9900
N3A—O6A	1.272 (8)	C2B—H2BB	0.9900
N3A—O7A	1.218 (7)	C11B—C10B	1.522 (7)
O2B—C26B	1.346 (7)	C11B—C12B	1.366 (7)
O3A—C2A	1.460 (8)	C11B—C16B	1.390 (7)
O3A—C3A	1.386 (7)	C31A—H31C	0.9900
O3B—C2B	1.457 (7)	C31A—H31D	0.9900
O3B—C3B	1.377 (7)	C31A—C32A	1.499 (10)
O7B—N3B	1.210 (7)	N5A—O13A	1.236 (8)
O9B—N4B	1.272 (7)	C30A—H30A	0.9500
O1B—C4B	1.331 (7)	C30B—H30B	0.9500
N4B—O8B	1.260 (7)	C30B—C25B	1.432 (9)
N4B—O10B	1.218 (7)	C16A—H16A	0.9500
O13B—N5B	1.227 (7)	C16A—C11A	1.383 (8)
C9A—H9A	0.9500	C23A—H23A	0.9500
C9A—C5A	1.446 (9)	C12A—H12A	0.9500
C9A—N1A	1.291 (7)	C12A—C11A	1.383 (8)
C27A—O4A	1.405 (7)	C12A—C13A	1.390 (9)
C27A—C26A	1.410 (8)	C21A—H21A	0.9500
C27A—C28A	1.371 (9)	C21A—C20A	1.389 (11)
O4A—C31A	1.460 (7)	C28A—H28A	0.9500
O6B—N3B	1.288 (8)	C32B—H32A	0.9800
N5B—O11B	1.271 (7)	C32B—H32B	0.9800
N5B—O12B	1.278 (7)	C32B—H32C	0.9800
C2A—H2AA	0.9900	C32B—C31B	1.507 (10)
C2A—H2AB	0.9900	C10B—H10B	1.0000
C2A—C1A	1.494 (9)	C10B—C17B	1.541 (6)
O2A—C26A	1.332 (7)	C11A—C10A	1.524 (7)
N2A—C24A	1.286 (7)	C17B—H17B	1.0000
N2A—C17A	1.478 (6)	C17B—C18B	1.526 (7)
O12A—N5A	1.287 (7)	C6A—H6A	0.9500
O8A—N4A	1.258 (7)	C6A—C7A	1.376 (10)
C29B—H29B	0.9500	C19B—H19B	0.9500
C29B—C30B	1.379 (11)	C19B—C18B	1.391 (7)
C29B—C28B	1.385 (11)	C26B—C25B	1.389 (8)
C6B—H6B	0.9500	C19A—H19A	0.9500
C6B—C7B	1.370 (9)	C19A—C20A	1.373 (10)
C6B—C5B	1.418 (8)	O5B—N3B	1.261 (7)
C5A—C4A	1.416 (8)	C28B—H28B	0.9500
C5A—C6A	1.396 (9)	C22B—H22B	0.9500
C8B—H8B	0.9500	C22B—C21B	1.377 (10)
C8B—C7B	1.393 (10)	C12B—H12B	0.9500
C8B—C3B	1.390 (9)	C12B—C13B	1.406 (10)
O9A—N4A	1.261 (7)	C1A—H1AA	0.9800
N1B—C9B	1.292 (7)	C1A—H1AB	0.9800
N1B—C10B	1.487 (6)	C1A—H1AC	0.9800
C24A—H24A	0.9500	C32A—H32D	0.9800

C24A—C25A	1.449 (8)	C32A—H32E	0.9800
N2B—C17B	1.490 (6)	C32A—H32F	0.9800
N2B—C24B	1.295 (7)	C10A—H10A	1.0000
C25A—C26A	1.407 (8)	C16B—H16B	0.9500
C25A—C30A	1.399 (8)	C25B—C24B	1.426 (9)
C14A—H14A	0.9500	C31B—H31A	0.9900
C14A—C15A	1.372 (12)	C31B—H31B	0.9900
C14A—C13A	1.371 (12)	C13A—H13A	0.9500
C17A—H17A	1.0000	C24B—H24B	0.9500
C17A—C18A	1.539 (8)	C7A—H7A	0.9500
C17A—C10A	1.537 (7)	C13B—H13B	0.9500
C20B—H20B	0.9500	C13B—C14B	1.344 (12)
C20B—C19B	1.395 (9)	C20A—H20A	0.9500
C20B—C21B	1.386 (10)	C21B—H21B	0.9500
C8A—H8A	0.9500	C14B—H14B	0.9500
O2B—Dy1B—O3B	123.77 (15)	C24B—N2B—Ni1B	126.9 (4)
O2B—Dy1B—O9B	105.74 (16)	C24B—N2B—C17B	119.4 (4)
O2B—Dy1B—O6B	120.25 (14)	C26A—C25A—C24A	120.6 (5)
O2B—Dy1B—N5B	88.94 (14)	C30A—C25A—C24A	118.8 (5)
O2B—Dy1B—O11B	113.27 (14)	C30A—C25A—C26A	120.4 (5)
O2B—Dy1B—O8B	155.71 (16)	C15A—C14A—H14A	120.3
O2B—Dy1B—O12B	66.27 (14)	C13A—C14A—H14A	120.3
O2B—Dy1B—O4B	61.38 (14)	C13A—C14A—C15A	119.3 (7)
O2B—Dy1B—O5B	76.44 (15)	N2A—C17A—H17A	109.5
O2B—Dy1B—N3B	99.55 (15)	N2A—C17A—C18A	112.4 (4)
O3B—Dy1B—N5B	89.83 (16)	N2A—C17A—C10A	104.0 (4)
O3B—Dy1B—O4B	149.92 (15)	C18A—C17A—H17A	109.5
O3B—Dy1B—N3B	71.04 (15)	C10A—C17A—H17A	109.5
O9B—Dy1B—O3B	127.93 (14)	C10A—C17A—C18A	111.7 (4)
O9B—Dy1B—N5B	74.93 (17)	C19B—C20B—H20B	120.2
O9B—Dy1B—O8B	50.54 (15)	C21B—C20B—H20B	120.2
O9B—Dy1B—O12B	70.83 (16)	C21B—C20B—C19B	119.6 (6)
O9B—Dy1B—O4B	66.82 (14)	C3A—C8A—H8A	119.9
O9B—Dy1B—N3B	118.52 (19)	C3A—C8A—C7A	120.2 (6)
O1B—Dy1B—O2B	62.42 (14)	C7A—C8A—H8A	119.9
O1B—Dy1B—O3B	63.63 (13)	O1B—C4B—C5B	122.4 (5)
O1B—Dy1B—O9B	145.78 (16)	O1B—C4B—C3B	117.1 (5)
O1B—Dy1B—O6B	119.39 (18)	C5B—C4B—C3B	120.5 (5)
O1B—Dy1B—N5B	72.96 (16)	Ni1A—O1A—Dy1A	103.23 (17)
O1B—Dy1B—O11B	78.52 (15)	C4A—O1A—Dy1A	122.0 (4)
O1B—Dy1B—O8B	139.17 (16)	C4A—O1A—Ni1A	124.9 (4)
O1B—Dy1B—O12B	75.15 (15)	N5B—O12B—Dy1B	93.2 (3)
O1B—Dy1B—O4B	121.49 (13)	C27B—O4B—Dy1B	116.9 (3)
O1B—Dy1B—O5B	73.82 (16)	C27B—O4B—C31B	117.7 (5)
O1B—Dy1B—N3B	95.56 (17)	C31B—O4B—Dy1B	124.5 (4)
O6B—Dy1B—O3B	75.11 (17)	O3A—C3A—C4A	112.1 (5)
O6B—Dy1B—O9B	94.56 (19)	C8A—C3A—O3A	126.4 (6)
O6B—Dy1B—N5B	150.80 (14)	C8A—C3A—C4A	121.5 (6)
O6B—Dy1B—O11B	125.89 (15)	N1B—C9B—H9B	117.6
O6B—Dy1B—O8B	64.15 (17)	N1B—C9B—C5B	124.7 (5)
O6B—Dy1B—O12B	165.39 (18)	C5B—C9B—H9B	117.6
O6B—Dy1B—O4B	77.80 (17)	C30A—C29A—H29A	119.9
O6B—Dy1B—O5B	53.03 (17)	C30A—C29A—C28A	120.2 (6)
O6B—Dy1B—N3B	26.85 (17)	C28A—C29A—H29A	119.9
O11B—Dy1B—O3B	69.26 (15)	C5A—C4A—C3A	117.5 (5)
O11B—Dy1B—O9B	77.81 (17)	O1A—C4A—C5A	125.1 (6)
O11B—Dy1B—N5B	25.93 (14)	O1A—C4A—C3A	117.4 (5)
O11B—Dy1B—O8B	70.74 (18)	C6B—C7B—C8B	121.0 (6)

O11B—Dy1B—O12B	52.04 (15)	C6B—C7B—H7B	119.5
O11B—Dy1B—O4B	139.38 (15)	C8B—C7B—H7B	119.5
O11B—Dy1B—O5B	141.55 (16)	O2A—C26A—C27A	117.7 (5)
O11B—Dy1B—N3B	138.09 (16)	O2A—C26A—C25A	123.9 (5)
O8B—Dy1B—O3B	80.43 (15)	C25A—C26A—C27A	118.3 (5)
O8B—Dy1B—N5B	89.05 (17)	C9A—N1A—Ni1A	125.9 (4)
O8B—Dy1B—O4B	99.29 (16)	C9A—N1A—C10A	121.0 (4)
O8B—Dy1B—N3B	90.07 (18)	C10A—N1A—Ni1A	113.0 (3)
O12B—Dy1B—O3B	113.15 (15)	C16B—C15B—H15B	119.8
O12B—Dy1B—N5B	26.31 (14)	C14B—C15B—H15B	119.8
O12B—Dy1B—O8B	104.34 (16)	C14B—C15B—C16B	120.3 (7)
O12B—Dy1B—O4B	96.18 (15)	O4B—C27B—C26B	113.4 (5)
O12B—Dy1B—N3B	165.40 (16)	C28B—C27B—O4B	126.4 (6)
O4B—Dy1B—N5B	120.24 (16)	C28B—C27B—C26B	120.1 (6)
O4B—Dy1B—N3B	78.90 (15)	C23A—C18A—C17A	122.9 (5)
O5B—Dy1B—O3B	74.70 (15)	C19A—C18A—C17A	117.8 (5)
O5B—Dy1B—O9B	137.55 (17)	C19A—C18A—C23A	119.3 (6)
O5B—Dy1B—N5B	146.77 (17)	C22B—C23B—H23B	119.8
O5B—Dy1B—O8B	116.21 (17)	C18B—C23B—H23B	119.8
O5B—Dy1B—O12B	139.44 (15)	C18B—C23B—C22B	120.4 (6)
O5B—Dy1B—O4B	78.71 (16)	C6B—C5B—C9B	118.1 (5)
O5B—Dy1B—N3B	26.32 (16)	C4B—C5B—C6B	118.8 (5)
N3B—Dy1B—N5B	160.71 (17)	C4B—C5B—C9B	123.1 (5)
O11A—Dy1A—N3A	162.94 (16)	C23A—C22A—H22A	119.9
O11A—Dy1A—O3A	89.78 (16)	C21A—C22A—H22A	119.9
O11A—Dy1A—O4A	116.81 (15)	C21A—C22A—C23A	120.1 (7)
O11A—Dy1A—O8A	69.18 (16)	H1BA—C1B—H1BB	109.5
O11A—Dy1A—O9A	105.64 (16)	H1BA—C1B—H1BC	109.5
O11A—Dy1A—N5A	26.07 (15)	H1BB—C1B—H1BC	109.5
N3A—Dy1A—N5A	168.01 (16)	C2B—C1B—H1BA	109.5
O5A—Dy1A—O11A	139.60 (15)	C2B—C1B—H1BB	109.5
O5A—Dy1A—N3A	26.29 (16)	C2B—C1B—H1BC	109.5
O5A—Dy1A—O3A	83.20 (17)	C14A—C15A—H15A	119.3
O5A—Dy1A—O4A	74.08 (15)	C14A—C15A—C16A	121.5 (7)
O5A—Dy1A—O8A	140.08 (17)	C16A—C15A—H15A	119.3
O5A—Dy1A—O9A	114.76 (16)	O3B—C2B—C1B	111.2 (5)
O5A—Dy1A—N5A	150.27 (16)	O3B—C2B—H2BA	109.4
O3A—Dy1A—N3A	79.73 (16)	O3B—C2B—H2BB	109.4
O3A—Dy1A—O9A	100.75 (16)	C1B—C2B—H2BA	109.4
O3A—Dy1A—N5A	112.26 (16)	C1B—C2B—H2BB	109.4
O4A—Dy1A—N3A	73.55 (15)	H2BA—C2B—H2BB	108.0
O4A—Dy1A—O3A	153.15 (15)	C12B—C11B—C10B	118.6 (5)
O4A—Dy1A—O9A	76.78 (15)	C12B—C11B—C16B	118.0 (5)
O4A—Dy1A—N5A	94.47 (15)	C16B—C11B—C10B	123.2 (4)
O2A—Dy1A—O11A	75.35 (16)	O4A—C31A—H31C	109.1
O2A—Dy1A—N3A	99.39 (17)	O4A—C31A—H31D	109.1
O2A—Dy1A—O5A	76.11 (16)	O4A—C31A—C32A	112.4 (5)
O2A—Dy1A—O3A	124.18 (13)	H31C—C31A—H31D	107.9
O2A—Dy1A—O4A	64.20 (14)	C32A—C31A—H31C	109.1
O2A—Dy1A—O12A	77.56 (16)	C32A—C31A—H31D	109.1
O2A—Dy1A—O6A	123.02 (18)	O11A—N5A—Dy1A	58.8 (3)
O2A—Dy1A—O8A	142.81 (16)	O11A—N5A—O12A	116.6 (5)
O2A—Dy1A—O9A	135.03 (16)	O12A—N5A—Dy1A	57.9 (3)
O2A—Dy1A—O1A	62.95 (14)	O13A—N5A—Dy1A	177.8 (5)
O2A—Dy1A—N5A	74.22 (15)	O13A—N5A—O11A	122.6 (6)
O12A—Dy1A—O11A	52.61 (15)	O13A—N5A—O12A	120.9 (6)
O12A—Dy1A—N3A	142.99 (15)	O10A—N4A—Dy1A	174.0 (5)
O12A—Dy1A—O5A	143.65 (17)	O10A—N4A—O8A	120.6 (6)
O12A—Dy1A—O3A	132.76 (17)	O10A—N4A—O9A	122.2 (6)

O12A—Dy1A—O4A	72.08 (15)	O8A—N4A—Dy1A	56.1 (3)
O12A—Dy1A—O8A	72.36 (17)	O8A—N4A—O9A	117.1 (5)
O12A—Dy1A—O9A	69.59 (17)	O9A—N4A—Dy1A	61.4 (3)
O12A—Dy1A—N5A	26.55 (15)	C25A—C30A—H30A	120.0
O6A—Dy1A—O11A	161.19 (17)	C29A—C30A—C25A	119.9 (6)
O6A—Dy1A—N3A	26.15 (17)	C29A—C30A—H30A	120.0
O6A—Dy1A—O5A	52.41 (17)	C29B—C30B—H30B	120.3
O6A—Dy1A—O3A	76.53 (16)	C29B—C30B—C25B	119.3 (6)
O6A—Dy1A—O4A	78.30 (16)	C25B—C30B—H30B	120.3
O6A—Dy1A—O12A	130.28 (15)	C15A—C16A—H16A	119.9
O6A—Dy1A—O8A	93.38 (18)	C15A—C16A—C11A	120.2 (7)
O6A—Dy1A—O9A	65.27 (17)	C11A—C16A—H16A	119.9
O6A—Dy1A—O1A	114.72 (15)	C18A—C23A—C22A	120.2 (7)
O6A—Dy1A—N5A	153.29 (16)	C18A—C23A—H23A	119.9
O8A—Dy1A—N3A	117.78 (17)	C22A—C23A—H23A	119.9
O8A—Dy1A—O3A	67.38 (14)	C11A—C12A—H12A	119.0
O8A—Dy1A—O4A	123.63 (14)	C11A—C12A—C13A	122.0 (6)
O8A—Dy1A—O9A	50.31 (15)	C13A—C12A—H12A	119.0
O8A—Dy1A—N5A	69.06 (16)	C22A—C21A—H21A	120.3
O9A—Dy1A—N3A	89.62 (17)	C22A—C21A—C20A	119.4 (7)
O9A—Dy1A—N5A	88.08 (17)	C20A—C21A—H21A	120.3
O1A—Dy1A—O11A	67.91 (14)	C27A—C28A—C29A	120.2 (6)
O1A—Dy1A—N3A	95.17 (15)	C27A—C28A—H28A	119.9
O1A—Dy1A—O5A	73.85 (15)	C29A—C28A—H28A	119.9
O1A—Dy1A—O3A	61.60 (15)	O3B—C3B—C8B	125.3 (5)
O1A—Dy1A—O4A	122.88 (15)	O3B—C3B—C4B	115.0 (5)
O1A—Dy1A—O12A	114.84 (14)	C8B—C3B—C4B	119.7 (6)
O1A—Dy1A—O8A	111.30 (15)	H32A—C32B—H32B	109.5
O1A—Dy1A—O9A	160.32 (16)	H32A—C32B—H32C	109.5
O1A—Dy1A—N5A	90.92 (15)	H32B—C32B—H32C	109.5
O2B—Ni1B—Dy1B	42.84 (10)	C31B—C32B—H32A	109.5
O2B—Ni1B—O1B	82.75 (16)	C31B—C32B—H32B	109.5
O1B—Ni1B—Dy1B	42.15 (12)	C31B—C32B—H32C	109.5
N1B—Ni1B—Dy1B	137.10 (14)	N1B—C10B—C11B	109.0 (4)
N1B—Ni1B—O2B	172.08 (19)	N1B—C10B—H10B	109.0
N1B—Ni1B—O1B	95.54 (18)	N1B—C10B—C17B	105.6 (4)
N2B—Ni1B—Dy1B	133.73 (14)	C11B—C10B—H10B	109.0
N2B—Ni1B—O2B	95.90 (18)	C11B—C10B—C17B	114.9 (4)
N2B—Ni1B—O1B	171.39 (19)	C17B—C10B—H10B	109.0
N2B—Ni1B—N1B	86.9 (2)	C16A—C11A—C12A	117.8 (6)
O2A—Ni1A—Dy1A	41.17 (13)	C16A—C11A—C10A	119.9 (5)
O2A—Ni1A—O1A	83.79 (17)	C12A—C11A—C10A	122.3 (5)
N2A—Ni1A—Dy1A	133.88 (14)	N2B—C17B—C10B	105.8 (4)
N2A—Ni1A—O2A	94.39 (19)	N2B—C17B—H17B	109.4
N2A—Ni1A—O1A	178.18 (19)	N2B—C17B—C18B	111.2 (4)
O1A—Ni1A—Dy1A	44.37 (11)	C10B—C17B—H17B	109.4
N1A—Ni1A—Dy1A	137.80 (15)	C18B—C17B—C10B	111.5 (4)
N1A—Ni1A—O2A	178.2 (2)	C18B—C17B—H17B	109.4
N1A—Ni1A—N2A	86.2 (2)	C5A—C6A—H6A	119.3
N1A—Ni1A—O1A	95.60 (19)	C7A—C6A—C5A	121.3 (6)
N5A—O11A—Dy1A	95.2 (4)	C7A—C6A—H6A	119.3
O5A—N3A—Dy1A	58.7 (3)	C20B—C19B—H19B	119.4
O6A—N3A—Dy1A	56.5 (3)	C18B—C19B—C20B	121.1 (6)
O6A—N3A—O5A	115.0 (6)	C18B—C19B—H19B	119.4
O7A—N3A—Dy1A	175.7 (5)	O2B—C26B—C27B	115.6 (5)
O7A—N3A—O5A	122.9 (6)	O2B—C26B—C25B	123.5 (5)
O7A—N3A—O6A	122.0 (6)	C25B—C26B—C27B	120.9 (5)
Ni1B—O2B—Dy1B	105.15 (17)	C18A—C19A—H19A	119.7
C26B—O2B—Dy1B	124.4 (4)	C18A—C19A—C20A	120.7 (6)

C26B—O2B—Ni1B	126.0 (3)	C20A—C19A—H19A	119.7
N3A—O5A—Dy1A	95.1 (4)	N3B—O5B—Dy1B	94.7 (4)
C2A—O3A—Dy1A	124.4 (3)	C29B—C28B—H28B	120.1
C3A—O3A—Dy1A	116.4 (4)	C27B—C28B—C29B	119.8 (7)
C3A—O3A—C2A	117.3 (5)	C27B—C28B—H28B	120.1
C2B—O3B—Dy1B	125.0 (4)	C23B—C22B—H22B	119.5
C3B—O3B—Dy1B	117.4 (3)	C21B—C22B—C23B	121.0 (6)
C3B—O3B—C2B	116.9 (5)	C21B—C22B—H22B	119.5
N4B—O9B—Dy1B	99.5 (4)	C11B—C12B—H12B	119.6
Ni1B—O1B—Dy1B	105.90 (17)	C11B—C12B—C13B	120.7 (7)
C4B—O1B—Dy1B	126.2 (3)	C13B—C12B—H12B	119.6
C4B—O1B—Ni1B	127.7 (4)	C2A—C1A—H1AA	109.5
O9B—N4B—Dy1B	55.2 (3)	C2A—C1A—H1AB	109.5
O8B—N4B—Dy1B	60.2 (3)	C2A—C1A—H1AC	109.5
O8B—N4B—O9B	115.4 (5)	H1AA—C1A—H1AB	109.5
O10B—N4B—Dy1B	177.3 (5)	H1AA—C1A—H1AC	109.5
O10B—N4B—O9B	122.2 (6)	H1AB—C1A—H1AC	109.5
O10B—N4B—O8B	122.4 (6)	C31A—C32A—H32D	109.5
C5A—C9A—H9A	117.6	C31A—C32A—H32E	109.5
N1A—C9A—H9A	117.6	C31A—C32A—H32F	109.5
N1A—C9A—C5A	124.9 (5)	H32D—C32A—H32E	109.5
O4A—C27A—C26A	113.2 (5)	H32D—C32A—H32F	109.5
C28A—C27A—O4A	126.0 (5)	H32E—C32A—H32F	109.5
C28A—C27A—C26A	120.8 (6)	C17A—C10A—H10A	109.9
C27A—O4A—Dy1A	117.8 (3)	N1A—C10A—C17A	103.6 (4)
C27A—O4A—C31A	116.1 (4)	N1A—C10A—C11A	111.0 (4)
C31A—O4A—Dy1A	126.1 (3)	N1A—C10A—H10A	109.9
N3B—O6B—Dy1B	96.4 (4)	C11A—C10A—C17A	112.5 (4)
O13B—N5B—Dy1B	172.1 (6)	C11A—C10A—H10A	109.9
O13B—N5B—O11B	122.7 (6)	C15B—C16B—C11B	120.6 (6)
O13B—N5B—O12B	121.3 (6)	C15B—C16B—H16B	119.7
O11B—N5B—Dy1B	56.2 (3)	C11B—C16B—H16B	119.7
O11B—N5B—O12B	116.0 (5)	C26B—C25B—C30B	118.4 (6)
O12B—N5B—Dy1B	60.5 (3)	C26B—C25B—C24B	123.3 (5)
N5B—O11B—Dy1B	97.9 (3)	C24B—C25B—C30B	118.1 (6)
O3A—C2A—H2AA	109.2	C23B—C18B—C17B	122.1 (5)
O3A—C2A—H2AB	109.2	C23B—C18B—C19B	118.4 (5)
O3A—C2A—C1A	111.9 (6)	C19B—C18B—C17B	119.5 (5)
H2AA—C2A—H2AB	107.9	O4B—C31B—C32B	111.6 (6)
C1A—C2A—H2AA	109.2	O4B—C31B—H31A	109.3
C1A—C2A—H2AB	109.2	O4B—C31B—H31B	109.3
Ni1A—O2A—Dy1A	107.10 (18)	C32B—C31B—H31A	109.3
C26A—O2A—Dy1A	127.0 (3)	C32B—C31B—H31B	109.3
C26A—O2A—Ni1A	125.4 (4)	H31A—C31B—H31B	108.0
C24A—N2A—Ni1A	126.7 (4)	C14A—C13A—C12A	119.2 (7)
C24A—N2A—C17A	120.6 (5)	C14A—C13A—H13A	120.4
C17A—N2A—Ni1A	112.7 (3)	C12A—C13A—H13A	120.4
N5A—O12A—Dy1A	95.6 (3)	N2B—C24B—C25B	124.2 (5)
N3A—O6A—Dy1A	97.4 (4)	N2B—C24B—H24B	117.9
N4B—O8B—Dy1B	94.5 (3)	C25B—C24B—H24B	117.9
N4A—O8A—Dy1A	98.8 (4)	C8A—C7A—H7A	120.4
C30B—C29B—H29B	119.3	C6A—C7A—C8A	119.2 (6)
C30B—C29B—C28B	121.5 (6)	C6A—C7A—H7A	120.4
C28B—C29B—H29B	119.3	C12B—C13B—H13B	119.8
C7B—C6B—H6B	119.9	C14B—C13B—C12B	120.4 (7)
C7B—C6B—C5B	120.1 (6)	C14B—C13B—H13B	119.8
C5B—C6B—H6B	119.9	C21A—C20A—H20A	119.8
C4A—C5A—C9A	120.6 (5)	C19A—C20A—C21A	120.3 (7)
C6A—C5A—C9A	119.2 (6)	C19A—C20A—H20A	119.8

C6A—C5A—C4A	120.2 (6)	O7B—N3B—Dy1B	173.1 (5)
C7B—C8B—H8B	120.1	O7B—N3B—O6B	122.4 (6)
C3B—C8B—H8B	120.1	O7B—N3B—O5B	122.3 (6)
C3B—C8B—C7B	119.8 (6)	O6B—N3B—Dy1B	56.8 (3)
N4A—O9A—Dy1A	93.3 (4)	O5B—N3B—Dy1B	59.0 (3)
C9B—N1B—Ni1B	126.5 (4)	O5B—N3B—O6B	115.3 (5)
C9B—N1B—C10B	119.1 (4)	C20B—C21B—H21B	120.3
C10B—N1B—Ni1B	114.3 (3)	C22B—C21B—C20B	119.3 (6)
N2A—C24A—H24A	117.8	C22B—C21B—H21B	120.3
N2A—C24A—C25A	124.5 (5)	C15B—C14B—H14B	120.0
C25A—C24A—H24A	117.8	C13B—C14B—C15B	120.0 (7)
C17B—N2B—Ni1B	113.5 (3)	C13B—C14B—H14B	120.0

Complexe 6: S,S-[NiLDy(NO₃)₃]

Tableau 1 : données cristallographiques

Crystal data	
Formula	C ₃₂ H ₃₀ DyN ₅ NiO ₁₃
Formula weight	913.82
Crystal System, Space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁
a ,b, c [Angstrom]	10.4789 (4) , 15.4665 (6), 21.6121 (7)
alpha, beta, gamma [deg]	$\beta = 103.980 (2)^\circ$
V [Ang**3]	3399.0 (2)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.786
Mu(MoKa) [/mm]	2.81
F(000)	1820
Crystal Size [mm]	0.2 × 0.1 × 0.02 mm
Data Collection	
Temperature (K)	173
Radiation [Angstrom]	Mo Ka $\lambda = 0.71073$
Theta Min-Max [Deg]	2.4, 35.0
Dataset	-16 16; -24 24; -34 34
Tot., Uniq. Data, R(int)	201779, 29834, 0.084
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	22564
Refinement	
Nref, Npar	29834, 941
R, wR2, S	0.036, 0.064, 1.02
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.017P)^2 + 0.9387P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.001, 0.000
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.21, 0.86

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 6.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Dy1B	0.29111 (2)	0.39609 (2)	0.60047 (2)	0.01627 (6)
Dy1A	0.28474 (2)	0.59358 (2)	0.09689 (2)	0.01787 (6)
Ni1B	0.33106 (8)	0.29613 (6)	0.46862 (3)	0.01604 (15)
Ni1A	0.32852 (8)	0.69364 (6)	-0.03380 (3)	0.01827 (17)
O9B	0.3704 (5)	0.5416 (3)	0.63389 (19)	0.0310 (11)
O5A	0.0801 (4)	0.6770 (4)	0.0643 (2)	0.0314 (11)
O2A	0.2328 (4)	0.5993 (3)	-0.01796 (15)	0.0201 (8)
O3A	0.3177 (4)	0.7284 (3)	0.16646 (17)	0.0214 (9)
O11A	0.5176 (4)	0.6050 (4)	0.14845 (18)	0.0315 (10)
O12B	0.4904 (4)	0.4267 (3)	0.55968 (19)	0.0276 (10)
O1B	0.3318 (4)	0.2675 (3)	0.55136 (16)	0.0182 (8)
C3A	0.3577 (6)	0.8034 (4)	0.1419 (3)	0.0196 (12)
O8B	0.3418 (6)	0.4648 (4)	0.7115 (2)	0.0429 (15)

N3A	0.0298 (6)	0.6454 (4)	0.1075 (3)	0.0300 (13)
O4A	0.1442 (4)	0.4723 (3)	0.03380 (18)	0.0246 (10)
O3B	0.3136 (4)	0.2595 (3)	0.66898 (17)	0.0212 (9)
O4B	0.1465 (5)	0.5164 (3)	0.53697 (18)	0.0251 (10)
O7B	-0.0623 (5)	0.3201 (4)	0.6253 (2)	0.0470 (16)
O6A	0.0976 (4)	0.5873 (4)	0.14235 (19)	0.0340 (11)
O10A	0.4196 (5)	0.4032 (4)	0.23357 (18)	0.0377 (12)
O6B	0.1123 (4)	0.4021 (4)	0.65094 (18)	0.0297 (10)
O2B	0.2504 (4)	0.3944 (3)	0.48793 (14)	0.0183 (7)
C27A	0.1610 (7)	0.4566 (5)	-0.0272 (3)	0.0231 (13)
C4A	0.3738 (5)	0.7941 (4)	0.0789 (2)	0.0183 (11)
O1A	0.3457 (4)	0.7171 (3)	0.05165 (16)	0.0209 (9)
N1A	0.4246 (4)	0.7884 (3)	-0.04715 (19)	0.0199 (9)
C25B	0.2452 (7)	0.4727 (4)	0.3911 (3)	0.0239 (13)
N2B	0.3522 (4)	0.3340 (3)	0.39122 (19)	0.0182 (9)
N4B	0.3775 (6)	0.5358 (4)	0.6932 (3)	0.0262 (12)
C5B	0.3988 (6)	0.1196 (4)	0.5493 (3)	0.0200 (11)
N4A	0.3725 (6)	0.4600 (4)	0.1944 (2)	0.0266 (12)
C6B	0.4224 (6)	0.0396 (4)	0.5819 (3)	0.0262 (13)
C26A	0.2106 (6)	0.5295 (4)	-0.0534 (2)	0.0184 (11)
O10B	0.4166 (5)	0.5950 (5)	0.7295 (2)	0.0444 (13)
C2A	0.3035 (7)	0.7331 (5)	0.2320 (3)	0.0294 (16)
C9A	0.4505 (5)	0.8550 (4)	-0.0112 (2)	0.0227 (11)
N5A	0.5593 (5)	0.5731 (4)	0.1018 (2)	0.0336 (13)
C10B	0.3989 (4)	0.1831 (3)	0.38058 (18)	0.0188 (8)
O9A	0.3623 (5)	0.4486 (3)	0.13561 (18)	0.0264 (10)
N1B	0.3898 (4)	0.1909 (3)	0.44826 (18)	0.0172 (8)
O12A	0.4709 (5)	0.5482 (3)	0.05390 (19)	0.0278 (10)
C7B	0.4117 (7)	0.0344 (5)	0.6437 (3)	0.0310 (15)
N2A	0.3145 (4)	0.6668 (3)	-0.11804 (19)	0.0200 (9)
C24B	0.3137 (5)	0.4077 (4)	0.3645 (2)	0.0217 (11)
C8A	0.3817 (6)	0.8821 (5)	0.1723 (3)	0.0276 (15)
C31B	0.0698 (6)	0.5772 (5)	0.5643 (3)	0.0297 (15)
C18B	0.5780 (5)	0.2944 (3)	0.3831 (2)	0.0214 (9)
O8A	0.3316 (6)	0.5307 (4)	0.2106 (2)	0.0371 (13)
O13B	0.6841 (5)	0.3779 (5)	0.6083 (2)	0.072 (2)
C19B	0.6532 (6)	0.2956 (4)	0.3390 (3)	0.0282 (13)
C28B	0.1293 (8)	0.6092 (5)	0.4426 (3)	0.040 (2)
C1A	0.1736 (8)	0.7717 (6)	0.2356 (3)	0.046 (2)
C30B	0.2115 (8)	0.5515 (5)	0.3568 (3)	0.0376 (18)
C26B	0.2206 (6)	0.4655 (4)	0.4514 (2)	0.0197 (12)
N5B	0.5688 (5)	0.3911 (4)	0.6072 (2)	0.0335 (12)
O11B	0.5193 (4)	0.3698 (3)	0.65326 (19)	0.0330 (11)
C29B	0.1542 (9)	0.6165 (5)	0.3829 (3)	0.050 (2)
C20A	0.0042 (7)	0.8346 (5)	-0.2009 (3)	0.0381 (16)
C23B	0.6386 (6)	0.3106 (5)	0.4469 (3)	0.0283 (13)
O5B	0.0800 (5)	0.3223 (3)	0.5671 (2)	0.0311 (11)
C32B	-0.0742 (7)	0.5680 (7)	0.5339 (4)	0.055 (2)
C16B	0.1510 (5)	0.1855 (4)	0.3317 (3)	0.0323 (13)
O7A	-0.0747 (5)	0.6710 (4)	0.1158 (2)	0.0462 (15)
C8B	0.3764 (6)	0.1059 (5)	0.6751 (3)	0.0264 (14)
C7A	0.4223 (7)	0.9533 (5)	0.1419 (3)	0.0326 (16)
C24A	0.2796 (5)	0.5940 (4)	-0.1451 (2)	0.0199 (9)
C31A	0.0753 (6)	0.4070 (5)	0.0619 (3)	0.0324 (16)
C2B	0.3083 (7)	0.2570 (5)	0.7357 (2)	0.0272 (15)
N3B	0.0388 (5)	0.3466 (4)	0.6145 (3)	0.0307 (13)
C12B	0.2754 (6)	0.0649 (4)	0.3156 (3)	0.0440 (16)
C21A	0.0264 (8)	0.9156 (6)	-0.2206 (3)	0.046 (2)
C30A	0.2053 (7)	0.4435 (5)	-0.1482 (3)	0.0300 (15)

C11B	0.2716 (5)	0.1449 (3)	0.3408 (2)	0.0214 (9)
C9B	0.4137 (5)	0.1233 (4)	0.4842 (2)	0.0188 (10)
C20B	0.7877 (7)	0.3117 (5)	0.3571 (3)	0.0393 (17)
C28A	0.1373 (7)	0.3803 (5)	-0.0594 (3)	0.0325 (16)
C22B	0.7733 (7)	0.3252 (5)	0.4647 (3)	0.0370 (16)
C29A	0.1616 (8)	0.3730 (5)	-0.1212 (3)	0.0386 (19)
C27B	0.1621 (6)	0.5334 (4)	0.4769 (3)	0.0231 (13)
O13A	0.6780 (5)	0.5673 (4)	0.1041 (3)	0.067 (2)
C4B	0.3602 (5)	0.1915 (4)	0.5798 (2)	0.0162 (10)
C5A	0.4190 (6)	0.8644 (4)	0.0498 (2)	0.0187 (11)
C14B	0.0418 (8)	0.0636 (6)	0.2753 (4)	0.047 (2)
C17B	0.4312 (4)	0.2740 (3)	0.36141 (19)	0.0196 (8)
C16A	0.6588 (7)	0.6918 (6)	-0.0424 (3)	0.0404 (18)
C13B	0.1592 (8)	0.0241 (5)	0.2832 (4)	0.059 (2)
C25A	0.2335 (6)	0.5214 (4)	-0.1149 (3)	0.0207 (12)
C15A	0.7732 (8)	0.6442 (6)	-0.0376 (4)	0.051 (2)
C10A	0.4688 (5)	0.7819 (3)	-0.10742 (19)	0.0233 (9)
C14A	0.8245 (7)	0.6348 (5)	-0.0897 (4)	0.0490 (19)
C32A	-0.0702 (7)	0.4064 (7)	0.0316 (3)	0.0503 (19)
C6A	0.4430 (7)	0.9433 (5)	0.0817 (3)	0.0274 (13)
C15B	0.0363 (7)	0.1449 (6)	0.2993 (3)	0.0381 (16)
C1B	0.1819 (7)	0.2149 (6)	0.7431 (3)	0.0390 (18)
C17A	0.3513 (5)	0.7399 (3)	-0.15453 (19)	0.0235 (9)
C18A	0.2359 (5)	0.8021 (3)	-0.17623 (19)	0.0241 (9)
C13A	0.7604 (8)	0.6708 (6)	-0.1470 (4)	0.045 (2)
C23A	0.2567 (7)	0.8840 (4)	-0.1972 (3)	0.0461 (16)
C22A	0.1530 (10)	0.9403 (5)	-0.2188 (4)	0.065 (3)
C21B	0.8478 (6)	0.3264 (4)	0.4209 (3)	0.0371 (15)
C11A	0.5937 (5)	0.7279 (3)	-0.0989 (2)	0.0246 (10)
C3B	0.3501 (6)	0.1830 (4)	0.6431 (2)	0.0188 (12)
C19A	0.1078 (6)	0.7790 (4)	-0.1784 (2)	0.0334 (13)
C12A	0.6474 (7)	0.7178 (4)	-0.1515 (3)	0.0345 (15)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogène du complexe 6.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
H6B	0.4454	-0.0100	0.5610	0.031*
H2AA	0.3758	0.7687	0.2577	0.035*
H2AB	0.3112	0.6743	0.2505	0.035*
H9A	0.4938	0.9019	-0.0258	0.027*
H10B	0.4733	0.1435	0.3786	0.023*
H7B	0.4289	-0.0192	0.6657	0.037*
H24B	0.3323	0.4194	0.3244	0.026*
H8A	0.3706	0.8882	0.2144	0.033*
H31A	0.0983	0.6369	0.5580	0.036*
H31B	0.0856	0.5667	0.6107	0.036*
H19B	0.6125	0.2852	0.2954	0.034*
H28B	0.0901	0.6557	0.4600	0.048*
H1AA	0.1565	0.8236	0.2089	0.069*
H1AB	0.1765	0.7872	0.2799	0.069*
H1AC	0.1034	0.7294	0.2204	0.069*
H30B	0.2290	0.5586	0.3159	0.045*
H29B	0.1307	0.6684	0.3594	0.059*
H20A	-0.0831	0.8163	-0.2026	0.046*
H23B	0.5881	0.3118	0.4779	0.034*
H32A	-0.0905	0.5810	0.4883	0.082*
H32B	-0.1241	0.6083	0.5540	0.082*
H32C	-0.1021	0.5086	0.5395	0.082*
H16B	0.1465	0.2422	0.3480	0.039*

H8B	0.3705	0.1014	0.7182	0.032*
H7A	0.4354	1.0080	0.1625	0.039*
H24A	0.2844	0.5875	-0.1882	0.024*
H31C	0.0895	0.4184	0.1081	0.039*
H31D	0.1125	0.3494	0.0566	0.039*
H2BA	0.3137	0.3166	0.7529	0.033*
H2BB	0.3845	0.2241	0.7606	0.033*
H12B	0.3574	0.0364	0.3199	0.053*
H21A	-0.0447	0.9544	-0.2355	0.055*
H30A	0.2168	0.4395	-0.1904	0.036*
H9B	0.4429	0.0725	0.4670	0.023*
H20B	0.8382	0.3126	0.3260	0.047*
H28A	0.1047	0.3321	-0.0407	0.039*
H22B	0.8146	0.3344	0.5085	0.044*
H29A	0.1476	0.3196	-0.1434	0.046*
H14B	-0.0364	0.0352	0.2532	0.056*
H17B	0.4024	0.2796	0.3140	0.023*
H16A	0.6252	0.6994	-0.0057	0.048*
H13B	0.1632	-0.0324	0.2666	0.070*
H15A	0.8157	0.6182	0.0018	0.061*
H10A	0.4844	0.8412	-0.1227	0.028*
H14A	0.9040	0.6037	-0.0863	0.059*
H32D	-0.0849	0.3928	-0.0139	0.075*
H32E	-0.1074	0.4634	0.0365	0.075*
H32F	-0.1131	0.3626	0.0524	0.075*
H6A	0.4742	0.9908	0.0617	0.033*
H15B	-0.0459	0.1735	0.2939	0.046*
H1BA	0.1686	0.1602	0.7195	0.058*
H1BB	0.1076	0.2537	0.7262	0.058*
H1BC	0.1878	0.2038	0.7883	0.058*
H17A	0.3799	0.7175	-0.1924	0.028*
H13A	0.7944	0.6630	-0.1836	0.054*
H23A	0.3436	0.9019	-0.1969	0.055*
H22A	0.1696	0.9967	-0.2324	0.078*
H21B	0.9396	0.3372	0.4339	0.045*
H19A	0.0905	0.7232	-0.1639	0.040*
H12A	0.6053	0.7439	-0.1910	0.041*

Tableau 4: Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 6.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1B	0.01977 (12)	0.01451 (14)	0.01542 (10)	0.00019 (12)	0.00596 (9)	-0.00035 (10)
Dy1A	0.02518 (14)	0.01466 (15)	0.01504 (10)	-0.00056 (12)	0.00735 (10)	0.00008 (10)
Ni1B	0.0232 (4)	0.0123 (4)	0.0134 (3)	0.0029 (3)	0.0059 (3)	0.0008 (3)
Ni1A	0.0260 (4)	0.0158 (4)	0.0139 (3)	-0.0052 (4)	0.0064 (3)	-0.0005 (3)
O9B	0.047 (3)	0.025 (3)	0.0202 (18)	-0.008 (2)	0.0065 (19)	0.0026 (18)
O5A	0.028 (2)	0.034 (3)	0.033 (2)	0.005 (2)	0.0101 (18)	0.0035 (19)
O2A	0.0277 (18)	0.018 (2)	0.0156 (13)	-0.0076 (18)	0.0065 (13)	-0.0019 (16)
O3A	0.033 (2)	0.019 (2)	0.0144 (16)	-0.0021 (19)	0.0095 (16)	-0.0020 (15)
O11A	0.033 (2)	0.031 (2)	0.0276 (17)	-0.0023 (19)	0.0031 (16)	-0.0050 (18)
O12B	0.025 (2)	0.033 (2)	0.0257 (18)	-0.0037 (17)	0.0095 (16)	0.0009 (16)
O1B	0.028 (2)	0.013 (2)	0.0153 (15)	0.0050 (16)	0.0091 (14)	0.0028 (14)
C3A	0.024 (3)	0.014 (3)	0.022 (2)	0.001 (2)	0.007 (2)	-0.004 (2)
O8B	0.069 (4)	0.036 (3)	0.028 (2)	-0.026 (3)	0.019 (2)	-0.005 (2)
N3A	0.030 (3)	0.030 (3)	0.030 (2)	-0.002 (3)	0.006 (2)	-0.012 (2)
O4A	0.034 (2)	0.022 (3)	0.0198 (17)	-0.010 (2)	0.0104 (17)	-0.0005 (17)
O3B	0.032 (2)	0.016 (2)	0.0183 (17)	0.0012 (19)	0.0111 (17)	0.0031 (15)
O4B	0.033 (2)	0.021 (3)	0.0217 (18)	0.011 (2)	0.0077 (18)	-0.0017 (17)
O7B	0.022 (2)	0.073 (5)	0.048 (3)	-0.008 (3)	0.011 (2)	0.019 (3)

O6A	0.039 (2)	0.031 (3)	0.038 (2)	0.001 (2)	0.0215 (19)	0.004 (2)
O10A	0.060 (3)	0.027 (3)	0.0255 (18)	0.014 (3)	0.0103 (19)	0.009 (2)
O6B	0.031 (2)	0.030 (3)	0.0321 (18)	0.004 (2)	0.0150 (16)	-0.003 (2)
O2B	0.0269 (17)	0.0130 (17)	0.0152 (13)	0.0043 (18)	0.0057 (12)	0.0009 (16)
C27A	0.031 (3)	0.020 (3)	0.019 (2)	-0.003 (3)	0.007 (2)	-0.003 (2)
C4A	0.021 (2)	0.017 (3)	0.017 (2)	0.001 (2)	0.0036 (18)	-0.001 (2)
O1A	0.034 (2)	0.013 (2)	0.0159 (16)	-0.0039 (16)	0.0068 (15)	-0.0024 (14)
N1A	0.025 (2)	0.019 (2)	0.0173 (17)	-0.0047 (18)	0.0065 (15)	0.0014 (15)
C25B	0.036 (3)	0.015 (3)	0.020 (2)	0.005 (2)	0.007 (2)	0.005 (2)
N2B	0.024 (2)	0.016 (2)	0.0146 (16)	0.0012 (17)	0.0052 (15)	-0.0011 (14)
N4B	0.028 (3)	0.023 (3)	0.028 (2)	-0.005 (2)	0.009 (2)	-0.004 (2)
C5B	0.024 (3)	0.014 (3)	0.022 (2)	0.0007 (19)	0.0044 (19)	-0.0004 (18)
N4A	0.037 (3)	0.023 (3)	0.021 (2)	0.004 (2)	0.010 (2)	0.005 (2)
C6B	0.035 (3)	0.013 (3)	0.031 (3)	0.004 (2)	0.008 (2)	0.004 (2)
C26A	0.024 (3)	0.012 (3)	0.019 (2)	-0.004 (2)	0.005 (2)	0.0024 (19)
O10B	0.069 (3)	0.032 (3)	0.032 (2)	-0.018 (3)	0.012 (2)	-0.017 (2)
C2A	0.048 (4)	0.026 (4)	0.018 (2)	-0.004 (3)	0.015 (3)	-0.004 (2)
C9A	0.026 (3)	0.019 (2)	0.022 (2)	-0.004 (2)	0.0048 (19)	0.0062 (18)
N5A	0.033 (3)	0.035 (3)	0.038 (2)	0.004 (2)	0.017 (2)	0.009 (2)
C10B	0.023 (2)	0.018 (2)	0.0164 (17)	0.0031 (17)	0.0064 (16)	-0.0027 (15)
O9A	0.042 (3)	0.018 (2)	0.0190 (18)	0.003 (2)	0.0076 (18)	0.0020 (16)
N1B	0.019 (2)	0.017 (2)	0.0152 (16)	0.0008 (16)	0.0035 (14)	-0.0037 (14)
O12A	0.032 (2)	0.029 (2)	0.0232 (17)	0.0031 (18)	0.0085 (16)	-0.0021 (15)
C7B	0.044 (4)	0.022 (4)	0.029 (3)	0.011 (3)	0.013 (3)	0.012 (3)
N2A	0.025 (2)	0.021 (2)	0.0144 (16)	-0.0031 (17)	0.0058 (15)	0.0018 (14)
C24B	0.027 (2)	0.023 (3)	0.0160 (18)	-0.003 (2)	0.0050 (17)	0.0021 (18)
C8A	0.038 (3)	0.021 (4)	0.024 (2)	0.000 (3)	0.010 (2)	-0.004 (2)
C31B	0.032 (3)	0.028 (4)	0.031 (3)	0.012 (3)	0.010 (2)	-0.005 (3)
C18B	0.028 (2)	0.017 (2)	0.020 (2)	-0.0006 (19)	0.0080 (17)	-0.0010 (17)
O8A	0.064 (3)	0.024 (3)	0.030 (2)	0.018 (2)	0.024 (2)	0.0030 (19)
O13B	0.025 (2)	0.130 (7)	0.061 (3)	0.019 (3)	0.012 (2)	-0.001 (3)
C19B	0.029 (3)	0.030 (3)	0.027 (2)	0.004 (2)	0.011 (2)	-0.004 (2)
C28B	0.064 (5)	0.025 (5)	0.035 (3)	0.019 (4)	0.018 (3)	0.005 (3)
C1A	0.047 (4)	0.051 (5)	0.047 (4)	-0.009 (4)	0.029 (3)	-0.028 (4)
C30B	0.064 (5)	0.026 (4)	0.027 (3)	0.009 (4)	0.018 (3)	0.012 (3)
C26B	0.025 (3)	0.017 (3)	0.015 (2)	-0.001 (2)	0.001 (2)	0.0032 (19)
N5B	0.020 (2)	0.045 (4)	0.034 (2)	0.001 (2)	0.0032 (17)	-0.004 (2)
O11B	0.030 (2)	0.039 (3)	0.0273 (18)	0.0024 (19)	0.0014 (17)	0.0099 (17)
C29B	0.084 (6)	0.026 (5)	0.045 (4)	0.028 (4)	0.030 (4)	0.016 (3)
C20A	0.037 (4)	0.037 (4)	0.038 (3)	0.010 (3)	0.006 (3)	-0.004 (3)
C23B	0.029 (3)	0.029 (3)	0.029 (3)	-0.004 (2)	0.010 (2)	0.000 (2)
O5B	0.028 (2)	0.038 (3)	0.027 (2)	-0.004 (2)	0.0063 (18)	-0.0026 (18)
C32B	0.032 (4)	0.074 (7)	0.057 (4)	0.023 (4)	0.009 (3)	-0.013 (4)
C16B	0.027 (3)	0.028 (3)	0.038 (3)	-0.001 (2)	0.001 (2)	-0.008 (2)
O7A	0.030 (3)	0.058 (4)	0.055 (3)	0.004 (3)	0.019 (2)	-0.017 (3)
C8B	0.036 (3)	0.023 (4)	0.022 (2)	0.007 (3)	0.012 (2)	0.010 (2)
C7A	0.048 (4)	0.017 (3)	0.032 (3)	-0.004 (3)	0.009 (3)	-0.007 (3)
C24A	0.024 (2)	0.021 (2)	0.0138 (16)	-0.001 (2)	0.0030 (15)	-0.0011 (19)
C31A	0.044 (4)	0.028 (4)	0.025 (2)	-0.017 (3)	0.010 (2)	0.004 (3)
C2B	0.044 (4)	0.023 (4)	0.018 (2)	0.003 (3)	0.012 (2)	0.002 (2)
N3B	0.021 (3)	0.037 (4)	0.035 (3)	0.007 (3)	0.009 (2)	0.014 (2)
C12B	0.041 (4)	0.030 (3)	0.055 (4)	0.002 (3)	0.000 (3)	-0.020 (3)
C21A	0.051 (4)	0.042 (5)	0.041 (4)	0.016 (4)	0.002 (3)	-0.002 (3)
C30A	0.046 (4)	0.023 (3)	0.023 (3)	-0.010 (3)	0.011 (3)	-0.004 (2)
C11B	0.027 (2)	0.020 (2)	0.0175 (19)	-0.0020 (19)	0.0043 (17)	-0.0010 (17)
C9B	0.021 (2)	0.013 (2)	0.021 (2)	-0.0002 (18)	0.0031 (17)	-0.0017 (16)
C20B	0.032 (3)	0.041 (4)	0.051 (4)	-0.001 (3)	0.021 (3)	-0.006 (3)
C28A	0.050 (4)	0.017 (4)	0.032 (3)	-0.012 (3)	0.012 (3)	-0.004 (3)
C22B	0.035 (3)	0.043 (4)	0.029 (3)	-0.009 (3)	-0.001 (3)	0.000 (2)

C29A	0.066 (5)	0.024 (4)	0.027 (3)	-0.008 (3)	0.014 (3)	-0.013 (3)
C27B	0.028 (3)	0.017 (3)	0.023 (2)	0.008 (3)	0.005 (2)	-0.001 (2)
O13A	0.027 (2)	0.103 (6)	0.072 (3)	-0.004 (3)	0.013 (2)	0.012 (3)
C4B	0.017 (2)	0.011 (2)	0.021 (2)	0.0001 (19)	0.0049 (18)	0.0029 (19)
C5A	0.022 (2)	0.015 (3)	0.018 (2)	-0.0025 (19)	0.0026 (18)	0.0000 (18)
C14B	0.045 (4)	0.037 (4)	0.048 (4)	-0.010 (3)	-0.010 (3)	-0.004 (3)
C17B	0.025 (2)	0.018 (2)	0.0163 (17)	0.0026 (17)	0.0061 (16)	-0.0010 (15)
C16A	0.041 (4)	0.051 (5)	0.027 (3)	-0.001 (3)	0.001 (3)	0.002 (3)
C13B	0.047 (4)	0.040 (5)	0.078 (5)	-0.004 (3)	-0.008 (4)	-0.029 (4)
C25A	0.023 (3)	0.021 (3)	0.017 (2)	-0.004 (2)	0.003 (2)	-0.001 (2)
C15A	0.044 (4)	0.053 (5)	0.048 (4)	0.017 (4)	-0.003 (3)	0.007 (3)
C10A	0.030 (3)	0.021 (2)	0.0202 (19)	-0.0059 (19)	0.0097 (18)	0.0020 (17)
C14A	0.028 (3)	0.050 (5)	0.067 (4)	0.003 (3)	0.008 (3)	-0.003 (4)
C32A	0.040 (4)	0.060 (5)	0.052 (4)	-0.014 (4)	0.011 (3)	0.006 (4)
C6A	0.035 (3)	0.020 (3)	0.028 (3)	-0.006 (2)	0.008 (2)	0.000 (2)
C15B	0.030 (3)	0.041 (4)	0.039 (3)	0.001 (3)	0.001 (3)	0.006 (3)
C1B	0.045 (4)	0.042 (5)	0.039 (3)	0.012 (4)	0.028 (3)	0.010 (3)
C17A	0.034 (3)	0.022 (2)	0.0152 (18)	-0.004 (2)	0.0080 (17)	0.0027 (16)
C18A	0.033 (3)	0.023 (2)	0.0149 (18)	0.002 (2)	0.0046 (17)	0.0050 (17)
C13A	0.046 (4)	0.051 (5)	0.046 (4)	-0.002 (4)	0.027 (3)	-0.002 (3)
C23A	0.045 (4)	0.035 (4)	0.055 (4)	-0.002 (3)	0.006 (3)	0.017 (3)
C22A	0.079 (6)	0.034 (5)	0.079 (5)	0.009 (4)	0.009 (5)	0.030 (4)
C21B	0.024 (3)	0.035 (4)	0.051 (3)	0.000 (2)	0.007 (2)	-0.005 (3)
C11A	0.027 (2)	0.021 (2)	0.025 (2)	-0.006 (2)	0.0051 (19)	-0.0013 (18)
C3B	0.021 (3)	0.019 (3)	0.017 (2)	-0.001 (2)	0.006 (2)	-0.002 (2)
C19A	0.037 (3)	0.033 (3)	0.031 (3)	0.003 (3)	0.008 (2)	0.000 (2)
C12A	0.041 (3)	0.031 (4)	0.036 (3)	0.002 (3)	0.015 (3)	0.005 (2)

Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 6.

Dy1B—O9B	2.447 (5)	C31B—C32B	1.500 (9)
Dy1B—O12B	2.500 (5)	C18B—C19B	1.375 (7)
Dy1B—O1B	2.341 (4)	C18B—C23B	1.395 (7)
Dy1B—O8B	2.560 (5)	C18B—C17B	1.529 (6)
Dy1B—O3B	2.557 (4)	O13B—N5B	1.221 (6)
Dy1B—O4B	2.576 (4)	C19B—H19B	0.9500
Dy1B—O6B	2.387 (4)	C19B—C20B	1.391 (9)
Dy1B—O2B	2.366 (3)	C28B—H28B	0.9500
Dy1B—N5B	2.879 (5)	C28B—C29B	1.381 (10)
Dy1B—O11B	2.422 (4)	C28B—C27B	1.386 (9)
Dy1B—O5B	2.438 (5)	C1A—H1AA	0.9800
Dy1B—N3B	2.838 (6)	C1A—H1AB	0.9800
Dy1A—O5A	2.455 (5)	C1A—H1AC	0.9800
Dy1A—O2A	2.411 (3)	C30B—H30B	0.9500
Dy1A—O3A	2.545 (4)	C30B—C29B	1.362 (10)
Dy1A—O11A	2.432 (4)	C26B—C27B	1.394 (9)
Dy1A—N3A	2.851 (6)	N5B—O11B	1.272 (6)
Dy1A—O4A	2.564 (4)	C29B—H29B	0.9500
Dy1A—O6A	2.398 (4)	C20A—H20A	0.9500
Dy1A—O1A	2.306 (4)	C20A—C21A	1.361 (12)
Dy1A—N5A	2.870 (6)	C20A—C19A	1.378 (9)
Dy1A—O9A	2.462 (5)	C23B—H23B	0.9500
Dy1A—O12A	2.457 (5)	C23B—C22B	1.389 (9)
Dy1A—O8A	2.578 (4)	O5B—N3B	1.262 (7)
Ni1B—O1B	1.840 (4)	C32B—H32A	0.9800
Ni1B—O2B	1.836 (5)	C32B—H32B	0.9800
Ni1B—N2B	1.836 (4)	C32B—H32C	0.9800
Ni1B—N1B	1.831 (5)	C16B—H16B	0.9500
Ni1A—O2A	1.849 (5)	C16B—C11B	1.383 (7)

Ni1A—O1A	1.848 (4)	C16B—C15B	1.387 (9)
Ni1A—N1A	1.840 (5)	C8B—H8B	0.9500
Ni1A—N2A	1.838 (4)	C8B—C3B	1.373 (9)
O9B—N4B	1.269 (7)	C7A—H7A	0.9500
O5A—N3A	1.275 (7)	C7A—C6A	1.377 (9)
O2A—C26A	1.312 (7)	C24A—H24A	0.9500
O3A—C3A	1.382 (8)	C24A—C25A	1.440 (8)
O3A—C2A	1.461 (6)	C31A—H31C	0.9900
O11A—N5A	1.289 (7)	C31A—H31D	0.9900
O12B—N5B	1.275 (6)	C31A—C32A	1.508 (9)
O1B—C4B	1.327 (7)	C2B—H2BA	0.9900
C3A—C4A	1.419 (8)	C2B—H2BB	0.9900
C3A—C8A	1.377 (9)	C2B—C1B	1.518 (10)
O8B—N4B	1.256 (8)	C12B—H12B	0.9500
N3A—O6A	1.272 (8)	C12B—C11B	1.357 (7)
N3A—O7A	1.218 (7)	C12B—C13B	1.399 (9)
O4A—C27A	1.392 (7)	C21A—H21A	0.9500
O4A—C31A	1.456 (8)	C21A—C22A	1.373 (12)
O3B—C2B	1.458 (6)	C30A—H30A	0.9500
O3B—C3B	1.400 (8)	C30A—C29A	1.367 (10)
O4B—C31B	1.451 (8)	C30A—C25A	1.398 (9)
O4B—C27B	1.372 (7)	C9B—H9B	0.9500
O7B—N3B	1.211 (7)	C20B—H20B	0.9500
O10A—N4A	1.237 (7)	C20B—C21B	1.390 (9)
O6B—N3B	1.287 (8)	C28A—H28A	0.9500
O2B—C26B	1.345 (7)	C28A—C29A	1.422 (9)
C27A—C26A	1.416 (9)	C22B—H22B	0.9500
C27A—C28A	1.362 (9)	C22B—C21B	1.365 (9)
C4A—O1A	1.329 (7)	C29A—H29A	0.9500
C4A—C5A	1.396 (9)	C4B—C3B	1.405 (7)
N1A—C9A	1.280 (7)	C5A—C6A	1.395 (9)
N1A—C10A	1.487 (6)	C14B—H14B	0.9500
C25B—C24B	1.433 (9)	C14B—C13B	1.347 (11)
C25B—C30B	1.426 (9)	C14B—C15B	1.367 (11)
C25B—C26B	1.394 (8)	C17B—H17B	1.0000
N2B—C24B	1.298 (7)	C16A—H16A	0.9500
N2B—C17B	1.490 (6)	C16A—C15A	1.388 (11)
N4B—O10B	1.210 (8)	C16A—C11A	1.365 (8)
C5B—C6B	1.415 (8)	C13B—H13B	0.9500
C5B—C9B	1.453 (7)	C15A—H15A	0.9500
C5B—C4B	1.401 (9)	C15A—C14A	1.368 (11)
N4A—O9A	1.262 (6)	C10A—H10A	1.0000
N4A—O8A	1.254 (7)	C10A—C17A	1.539 (6)
C6B—H6B	0.9500	C10A—C11A	1.526 (7)
C6B—C7B	1.371 (9)	C14A—H14A	0.9500
C26A—C25A	1.412 (8)	C14A—C13A	1.375 (10)
C2A—H2AA	0.9900	C32A—H32D	0.9800
C2A—H2AB	0.9900	C32A—H32E	0.9800
C2A—C1A	1.506 (10)	C32A—H32F	0.9800
C9A—H9A	0.9500	C6A—H6A	0.9500
C9A—C5A	1.441 (8)	C15B—H15B	0.9500
N5A—O12A	1.270 (6)	C1B—H1BA	0.9800
N5A—O13A	1.236 (7)	C1B—H1BB	0.9800
C10B—H10B	1.0000	C1B—H1BC	0.9800
C10B—N1B	1.493 (5)	C17A—H17A	1.0000
C10B—C11B	1.521 (6)	C17A—C18A	1.527 (7)
C10B—C17B	1.526 (6)	C18A—C23A	1.380 (7)
N1B—C9B	1.291 (7)	C18A—C19A	1.379 (7)
C7B—H7B	0.9500	C13A—H13A	0.9500

C7B—C8B	1.395 (10)	C13A—C12A	1.373 (10)
N2A—C24A	1.281 (7)	C23A—H23A	0.9500
N2A—C17A	1.482 (6)	C23A—C22A	1.383 (10)
C24B—H24B	0.9500	C22A—H22A	0.9500
C8A—H8A	0.9500	C21B—H21B	0.9500
C8A—C7A	1.401 (10)	C11A—C12A	1.395 (8)
C31B—H31A	0.9900	C19A—H19A	0.9500
C31B—H31B	0.9900	C12A—H12A	0.9500
O9B—Dy1B—O12B	71.13 (16)	C1A—C2A—H2AA	109.2
O9B—Dy1B—O8B	50.43 (16)	C1A—C2A—H2AB	109.2
O9B—Dy1B—O3B	127.70 (13)	N1A—C9A—H9A	117.5
O9B—Dy1B—O4B	66.86 (14)	N1A—C9A—C5A	125.1 (5)
O9B—Dy1B—N5B	75.08 (18)	C5A—C9A—H9A	117.5
O9B—Dy1B—N3B	118.39 (19)	O11A—N5A—Dy1A	57.4 (3)
O12B—Dy1B—O8B	104.49 (16)	O12A—N5A—Dy1A	58.5 (3)
O12B—Dy1B—O3B	113.12 (15)	O12A—N5A—O11A	115.8 (5)
O12B—Dy1B—O4B	96.25 (15)	O13A—N5A—Dy1A	177.8 (5)
O12B—Dy1B—N5B	26.23 (14)	O13A—N5A—O11A	121.5 (6)
O12B—Dy1B—N3B	165.38 (15)	O13A—N5A—O12A	122.6 (6)
O1B—Dy1B—O9B	145.99 (17)	N1B—C10B—H10B	109.0
O1B—Dy1B—O12B	75.05 (15)	N1B—C10B—C11B	109.4 (4)
O1B—Dy1B—O8B	139.30 (16)	N1B—C10B—C17B	105.2 (3)
O1B—Dy1B—O3B	63.87 (13)	C11B—C10B—H10B	109.0
O1B—Dy1B—O4B	121.34 (13)	C11B—C10B—C17B	115.2 (4)
O1B—Dy1B—O6B	119.29 (18)	C17B—C10B—H10B	109.0
O1B—Dy1B—O2B	62.10 (15)	N4A—O9A—Dy1A	98.9 (4)
O1B—Dy1B—N5B	73.01 (16)	C10B—N1B—Ni1B	114.3 (3)
O1B—Dy1B—O11B	78.68 (15)	C9B—N1B—Ni1B	127.1 (4)
O1B—Dy1B—O5B	73.71 (16)	C9B—N1B—C10B	118.4 (5)
O1B—Dy1B—N3B	95.49 (18)	N5A—O12A—Dy1A	95.4 (3)
O8B—Dy1B—O4B	99.31 (17)	C6B—C7B—H7B	119.3
O8B—Dy1B—N5B	89.17 (17)	C6B—C7B—C8B	121.4 (6)
O8B—Dy1B—N3B	89.97 (18)	C8B—C7B—H7B	119.3
O3B—Dy1B—O8B	80.25 (16)	C24A—N2A—Ni1A	126.6 (4)
O3B—Dy1B—O4B	149.90 (15)	C24A—N2A—C17A	120.7 (4)
O3B—Dy1B—N5B	89.88 (16)	C17A—N2A—Ni1A	112.7 (3)
O3B—Dy1B—N3B	70.94 (15)	C25B—C24B—H24B	117.6
O4B—Dy1B—N5B	120.22 (17)	N2B—C24B—C25B	124.7 (5)
O4B—Dy1B—N3B	78.97 (16)	N2B—C24B—H24B	117.6
O6B—Dy1B—O9B	94.46 (19)	C3A—C8A—H8A	119.6
O6B—Dy1B—O12B	165.58 (18)	C3A—C8A—C7A	120.9 (6)
O6B—Dy1B—O8B	64.11 (17)	C7A—C8A—H8A	119.6
O6B—Dy1B—O3B	74.95 (17)	O4B—C31B—H31A	109.4
O6B—Dy1B—O4B	77.87 (16)	O4B—C31B—H31B	109.4
O6B—Dy1B—N5B	150.85 (13)	O4B—C31B—C32B	111.0 (6)
O6B—Dy1B—O11B	125.87 (14)	H31A—C31B—H31B	108.0
O6B—Dy1B—O5B	52.94 (16)	C32B—C31B—H31A	109.4
O6B—Dy1B—N3B	26.78 (17)	C32B—C31B—H31B	109.4
O2B—Dy1B—O9B	106.10 (16)	C19B—C18B—C23B	118.9 (5)
O2B—Dy1B—O12B	66.30 (13)	C19B—C18B—C17B	119.6 (4)
O2B—Dy1B—O8B	155.97 (18)	C23B—C18B—C17B	121.6 (4)
O2B—Dy1B—O3B	123.69 (16)	N4A—O8A—Dy1A	93.5 (3)
O2B—Dy1B—O4B	61.54 (15)	C18B—C19B—H19B	119.4
O2B—Dy1B—O6B	120.25 (13)	C18B—C19B—C20B	121.3 (5)
O2B—Dy1B—N5B	88.90 (13)	C20B—C19B—H19B	119.4
O2B—Dy1B—O11B	113.25 (14)	C29B—C28B—H28B	120.3
O2B—Dy1B—O5B	76.42 (15)	C29B—C28B—C27B	119.4 (7)
O2B—Dy1B—N3B	99.53 (15)	C27B—C28B—H28B	120.3

O11B—Dy1B—O9B	77.83 (17)	C2A—C1A—H1AA	109.5
O11B—Dy1B—O12B	52.01 (14)	C2A—C1A—H1AB	109.5
O11B—Dy1B—O8B	70.77 (18)	C2A—C1A—H1AC	109.5
O11B—Dy1B—O3B	69.27 (15)	H1AA—C1A—H1AB	109.5
O11B—Dy1B—O4B	139.36 (16)	H1AA—C1A—H1AC	109.5
O11B—Dy1B—N5B	25.98 (13)	H1AB—C1A—H1AC	109.5
O11B—Dy1B—O5B	141.48 (17)	C25B—C30B—H30B	120.2
O11B—Dy1B—N3B	138.03 (15)	C29B—C30B—C25B	119.7 (6)
O5B—Dy1B—O9B	137.50 (18)	C29B—C30B—H30B	120.2
O5B—Dy1B—O12B	139.42 (15)	O2B—C26B—C25B	123.0 (6)
O5B—Dy1B—O8B	116.08 (17)	O2B—C26B—C27B	116.5 (5)
O5B—Dy1B—O3B	74.62 (15)	C25B—C26B—C27B	120.5 (6)
O5B—Dy1B—O4B	78.81 (16)	O12B—N5B—Dy1B	60.1 (3)
O5B—Dy1B—N5B	146.71 (17)	O13B—N5B—Dy1B	171.7 (6)
O5B—Dy1B—N3B	26.29 (16)	O13B—N5B—O12B	122.0 (6)
N3B—Dy1B—N5B	160.66 (17)	O13B—N5B—O11B	122.0 (5)
O5A—Dy1A—O3A	73.95 (15)	O11B—N5B—Dy1B	56.5 (3)
O5A—Dy1A—N3A	26.49 (16)	O11B—N5B—O12B	116.0 (5)
O5A—Dy1A—O4A	83.24 (16)	N5B—O11B—Dy1B	97.5 (3)
O5A—Dy1A—N5A	150.07 (17)	C28B—C29B—H29B	119.1
O5A—Dy1A—O9A	140.34 (17)	C30B—C29B—C28B	121.9 (7)
O5A—Dy1A—O12A	139.45 (14)	C30B—C29B—H29B	119.1
O5A—Dy1A—O8A	115.06 (16)	C21A—C20A—H20A	119.8
O2A—Dy1A—O5A	73.81 (15)	C21A—C20A—C19A	120.4 (7)
O2A—Dy1A—O3A	122.87 (15)	C19A—C20A—H20A	119.8
O2A—Dy1A—O11A	114.90 (13)	C18B—C23B—H23B	120.2
O2A—Dy1A—N3A	95.15 (14)	C22B—C23B—C18B	119.5 (6)
O2A—Dy1A—O4A	61.42 (15)	C22B—C23B—H23B	120.2
O2A—Dy1A—N5A	90.98 (14)	N3B—O5B—Dy1B	94.8 (4)
O2A—Dy1A—O9A	110.94 (16)	C31B—C32B—H32A	109.5
O2A—Dy1A—O12A	67.89 (14)	C31B—C32B—H32B	109.5
O2A—Dy1A—O8A	159.92 (17)	C31B—C32B—H32C	109.5
O3A—Dy1A—N3A	73.65 (15)	H32A—C32B—H32B	109.5
O3A—Dy1A—O4A	153.14 (15)	H32A—C32B—H32C	109.5
O3A—Dy1A—N5A	94.39 (15)	H32B—C32B—H32C	109.5
O3A—Dy1A—O8A	77.20 (15)	C11B—C16B—H16B	119.4
O11A—Dy1A—O5A	143.46 (17)	C11B—C16B—C15B	121.1 (6)
O11A—Dy1A—O3A	72.05 (15)	C15B—C16B—H16B	119.4
O11A—Dy1A—N3A	143.02 (15)	C7B—C8B—H8B	120.4
O11A—Dy1A—O4A	132.88 (17)	C3B—C8B—C7B	119.2 (5)
O11A—Dy1A—N5A	26.53 (14)	C3B—C8B—H8B	120.4
O11A—Dy1A—O9A	72.41 (17)	C8A—C7A—H7A	120.3
O11A—Dy1A—O12A	52.65 (14)	C6A—C7A—C8A	119.3 (7)
O11A—Dy1A—O8A	69.60 (16)	C6A—C7A—H7A	120.3
N3A—Dy1A—N5A	168.03 (16)	N2A—C24A—H24A	117.7
O4A—Dy1A—N3A	79.60 (16)	N2A—C24A—C25A	124.6 (4)
O4A—Dy1A—N5A	112.37 (16)	C25A—C24A—H24A	117.7
O4A—Dy1A—O8A	100.59 (16)	O4A—C31A—H31C	109.2
O6A—Dy1A—O5A	52.74 (17)	O4A—C31A—H31D	109.2
O6A—Dy1A—O2A	114.81 (14)	O4A—C31A—C32A	112.0 (6)
O6A—Dy1A—O3A	78.40 (17)	H31C—C31A—H31D	107.9
O6A—Dy1A—O11A	130.14 (14)	C32A—C31A—H31C	109.2
O6A—Dy1A—N3A	26.28 (17)	C32A—C31A—H31D	109.2
O6A—Dy1A—O4A	76.53 (16)	O3B—C2B—H2BA	109.4
O6A—Dy1A—N5A	153.10 (15)	O3B—C2B—H2BB	109.4
O6A—Dy1A—O9A	93.42 (18)	O3B—C2B—C1B	111.0 (5)
O6A—Dy1A—O12A	161.08 (18)	H2BA—C2B—H2BB	108.0
O6A—Dy1A—O8A	65.20 (16)	C1B—C2B—H2BA	109.4
O1A—Dy1A—O5A	75.83 (16)	C1B—C2B—H2BB	109.4

O1A—Dy1A—O2A	63.24 (15)	O7B—N3B—Dy1B	173.4 (5)
O1A—Dy1A—O3A	63.86 (13)	O7B—N3B—O6B	122.0 (6)
O1A—Dy1A—O11A	77.53 (16)	O7B—N3B—O5B	122.9 (6)
O1A—Dy1A—N3A	99.34 (17)	O6B—N3B—Dy1B	56.7 (3)
O1A—Dy1A—O4A	124.26 (13)	O5B—N3B—Dy1B	58.9 (3)
O1A—Dy1A—O6A	123.01 (19)	O5B—N3B—O6B	115.1 (5)
O1A—Dy1A—N5A	74.30 (15)	C11B—C12B—H12B	119.8
O1A—Dy1A—O9A	142.79 (16)	C11B—C12B—C13B	120.4 (6)
O1A—Dy1A—O12A	75.51 (16)	C13B—C12B—H12B	119.8
O1A—Dy1A—O8A	135.11 (15)	C20A—C21A—H21A	120.5
O9A—Dy1A—O3A	123.98 (13)	C20A—C21A—C22A	119.0 (8)
O9A—Dy1A—N3A	117.87 (18)	C22A—C21A—H21A	120.5
O9A—Dy1A—O4A	67.33 (14)	C29A—C30A—H30A	119.4
O9A—Dy1A—N5A	68.98 (16)	C29A—C30A—C25A	121.2 (6)
O9A—Dy1A—O8A	50.29 (15)	C25A—C30A—H30A	119.4
O12A—Dy1A—O3A	116.76 (15)	C16B—C11B—C10B	123.4 (4)
O12A—Dy1A—N3A	162.90 (14)	C12B—C11B—C10B	118.3 (5)
O12A—Dy1A—O4A	89.80 (15)	C12B—C11B—C16B	118.2 (5)
O12A—Dy1A—N5A	26.14 (14)	C5B—C9B—H9B	117.8
O12A—Dy1A—O9A	68.98 (16)	N1B—C9B—C5B	124.3 (5)
O12A—Dy1A—O8A	105.48 (16)	N1B—C9B—H9B	117.8
O8A—Dy1A—N3A	89.74 (17)	C19B—C20B—H20B	120.2
O8A—Dy1A—N5A	87.98 (16)	C21B—C20B—C19B	119.5 (7)
O1B—Ni1B—Dy1B	42.08 (14)	C21B—C20B—H20B	120.2
O2B—Ni1B—Dy1B	42.84 (10)	C27A—C28A—H28A	120.1
O2B—Ni1B—O1B	82.67 (17)	C27A—C28A—C29A	119.7 (6)
N2B—Ni1B—Dy1B	133.97 (15)	C29A—C28A—H28A	120.1
N2B—Ni1B—O1B	171.5 (2)	C23B—C22B—H22B	119.3
N2B—Ni1B—O2B	96.12 (19)	C21B—C22B—C23B	121.5 (6)
N1B—Ni1B—Dy1B	137.04 (13)	C21B—C22B—H22B	119.3
N1B—Ni1B—O1B	95.57 (19)	C30A—C29A—C28A	119.5 (6)
N1B—Ni1B—O2B	172.21 (19)	C30A—C29A—H29A	120.2
N1B—Ni1B—N2B	86.7 (2)	C28A—C29A—H29A	120.2
O2A—Ni1A—Dy1A	44.60 (10)	O4B—C27B—C28B	126.7 (6)
O1A—Ni1A—Dy1A	41.22 (14)	O4B—C27B—C26B	113.2 (5)
O1A—Ni1A—O2A	84.05 (17)	C28B—C27B—C26B	120.1 (6)
N1A—Ni1A—Dy1A	133.81 (13)	O1B—C4B—C5B	122.9 (5)
N1A—Ni1A—O2A	178.37 (17)	O1B—C4B—C3B	118.2 (6)
N1A—Ni1A—O1A	94.32 (19)	C5B—C4B—C3B	118.9 (6)
N2A—Ni1A—Dy1A	137.45 (16)	C4A—C5A—C9A	120.8 (5)
N2A—Ni1A—O2A	95.05 (19)	C6A—C5A—C4A	119.9 (5)
N2A—Ni1A—O1A	178.1 (2)	C6A—C5A—C9A	119.1 (6)
N2A—Ni1A—N1A	86.6 (2)	C13B—C14B—H14B	120.3
N4B—O9B—Dy1B	99.6 (4)	C13B—C14B—C15B	119.3 (7)
N3A—O5A—Dy1A	94.3 (4)	C15B—C14B—H14B	120.3
Ni1A—O2A—Dy1A	102.83 (17)	N2B—C17B—C10B	105.9 (3)
C26A—O2A—Dy1A	122.3 (4)	N2B—C17B—C18B	111.2 (4)
C26A—O2A—Ni1A	124.7 (3)	N2B—C17B—H17B	109.1
C3A—O3A—Dy1A	118.1 (3)	C10B—C17B—C18B	112.3 (4)
C3A—O3A—C2A	116.2 (5)	C10B—C17B—H17B	109.1
C2A—O3A—Dy1A	125.6 (4)	C18B—C17B—H17B	109.1
N5A—O11A—Dy1A	96.1 (3)	C15A—C16A—H16A	119.3
N5B—O12B—Dy1B	93.7 (3)	C11A—C16A—H16A	119.3
Ni1B—O1B—Dy1B	106.14 (19)	C11A—C16A—C15A	121.3 (7)
C4B—O1B—Dy1B	126.0 (3)	C12B—C13B—H13B	119.4
C4B—O1B—Ni1B	127.6 (4)	C14B—C13B—C12B	121.1 (7)
O3A—C3A—C4A	113.6 (5)	C14B—C13B—H13B	119.4
C8A—C3A—O3A	126.6 (5)	C26A—C25A—C24A	120.6 (6)
C8A—C3A—C4A	119.8 (6)	C30A—C25A—C26A	119.9 (6)

N4B—O8B—Dy1B	94.5 (3)	C30A—C25A—C24A	119.4 (5)
O5A—N3A—Dy1A	59.2 (3)	C16A—C15A—H15A	120.1
O6A—N3A—Dy1A	56.6 (3)	C14A—C15A—C16A	119.9 (7)
O6A—N3A—O5A	115.7 (5)	C14A—C15A—H15A	120.1
O7A—N3A—Dy1A	175.3 (4)	N1A—C10A—H10A	109.7
O7A—N3A—O5A	121.9 (6)	N1A—C10A—C17A	103.9 (4)
O7A—N3A—O6A	122.4 (6)	N1A—C10A—C11A	111.7 (4)
C27A—O4A—Dy1A	116.3 (4)	C17A—C10A—H10A	109.7
C27A—O4A—C31A	117.5 (5)	C11A—C10A—H10A	109.7
C31A—O4A—Dy1A	124.4 (3)	C11A—C10A—C17A	112.0 (4)
C2B—O3B—Dy1B	125.1 (4)	C15A—C14A—H14A	120.2
C3B—O3B—Dy1B	117.6 (3)	C15A—C14A—C13A	119.7 (7)
C3B—O3B—C2B	116.9 (5)	C13A—C14A—H14A	120.2
C31B—O4B—Dy1B	124.3 (3)	C31A—C32A—H32D	109.5
C27B—O4B—Dy1B	116.9 (4)	C31A—C32A—H32E	109.5
C27B—O4B—C31B	117.7 (5)	C31A—C32A—H32F	109.5
N3A—O6A—Dy1A	97.1 (4)	H32D—C32A—H32E	109.5
N3B—O6B—Dy1B	96.6 (3)	H32D—C32A—H32F	109.5
Ni1B—O2B—Dy1B	105.31 (18)	H32E—C32A—H32F	109.5
C26B—O2B—Dy1B	123.6 (4)	C7A—C6A—C5A	121.0 (6)
C26B—O2B—Ni1B	126.7 (3)	C7A—C6A—H6A	119.5
O4A—C27A—C26A	112.5 (5)	C5A—C6A—H6A	119.5
C28A—C27A—O4A	125.9 (6)	C16B—C15B—H15B	120.1
C28A—C27A—C26A	121.6 (5)	C14B—C15B—C16B	119.9 (7)
O1A—C4A—C3A	116.8 (6)	C14B—C15B—H15B	120.1
O1A—C4A—C5A	124.1 (5)	C2B—C1B—H1BA	109.5
C5A—C4A—C3A	119.1 (6)	C2B—C1B—H1BB	109.5
Ni1A—O1A—Dy1A	106.90 (19)	C2B—C1B—H1BC	109.5
C4A—O1A—Dy1A	127.5 (3)	H1BA—C1B—H1BB	109.5
C4A—O1A—Ni1A	125.2 (4)	H1BA—C1B—H1BC	109.5
C9A—N1A—Ni1A	126.1 (4)	H1BB—C1B—H1BC	109.5
C9A—N1A—C10A	121.4 (5)	N2A—C17A—C10A	103.9 (3)
C10A—N1A—Ni1A	112.5 (3)	N2A—C17A—H17A	109.8
C30B—C25B—C24B	118.5 (6)	N2A—C17A—C18A	110.8 (4)
C26B—C25B—C24B	122.9 (6)	C10A—C17A—H17A	109.8
C26B—C25B—C30B	118.4 (6)	C18A—C17A—C10A	112.6 (4)
C24B—N2B—Ni1B	126.4 (4)	C18A—C17A—H17A	109.8
C24B—N2B—C17B	120.0 (4)	C23A—C18A—C17A	120.2 (5)
C17B—N2B—Ni1B	113.4 (3)	C19A—C18A—C17A	122.6 (5)
O9B—N4B—Dy1B	55.2 (3)	C19A—C18A—C23A	117.2 (5)
O8B—N4B—Dy1B	60.3 (3)	C14A—C13A—H13A	119.9
O8B—N4B—O9B	115.5 (5)	C12A—C13A—C14A	120.2 (7)
O10B—N4B—Dy1B	176.9 (5)	C12A—C13A—H13A	119.9
O10B—N4B—O9B	122.0 (6)	C18A—C23A—H23A	119.5
O10B—N4B—O8B	122.4 (6)	C18A—C23A—C22A	121.0 (7)
C6B—C5B—C9B	118.0 (5)	C22A—C23A—H23A	119.5
C4B—C5B—C6B	119.7 (5)	C21A—C22A—C23A	120.6 (7)
C4B—C5B—C9B	122.3 (5)	C21A—C22A—H22A	119.7
O10A—N4A—Dy1A	174.3 (5)	C23A—C22A—H22A	119.7
O10A—N4A—O9A	120.8 (6)	C20B—C21B—H21B	120.4
O10A—N4A—O8A	122.3 (5)	C22B—C21B—C20B	119.3 (6)
O9A—N4A—Dy1A	56.0 (3)	C22B—C21B—H21B	120.4
O8A—N4A—Dy1A	61.2 (3)	C16A—C11A—C10A	124.1 (5)
O8A—N4A—O9A	116.9 (5)	C16A—C11A—C12A	118.1 (6)
C5B—C6B—H6B	120.3	C12A—C11A—C10A	117.7 (5)
C7B—C6B—C5B	119.4 (6)	O3B—C3B—C4B	113.7 (5)
C7B—C6B—H6B	120.3	C8B—C3B—O3B	125.0 (5)
O2A—C26A—C27A	116.9 (5)	C8B—C3B—C4B	121.3 (6)
O2A—C26A—C25A	125.2 (5)	C20A—C19A—C18A	121.8 (6)

C25A—C26A—C27A	117.9 (6)	C20A—C19A—H19A	119.1
O3A—C2A—H2AA	109.2	C18A—C19A—H19A	119.1
O3A—C2A—H2AB	109.2	C13A—C12A—C11A	120.8 (6)
O3A—C2A—C1A	112.1 (5)	C13A—C12A—H12A	119.6
H2AA—C2A—H2AB	107.9	C11A—C12A—H12A	119.6

Complexe 7: R,S-[NiLDy(NO₃)₃]

Tableau 1: données cristallographiques

Crystal data	
Formula	C ₃₂ H ₂₇ DyN ₅ NiO ₁₃
Formula weight	910.79
Crystal System, Space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Angstrom]	10.3330 (2), 15.4328 (3), 21.6124 (4)
alpha, beta, gamma [deg]	β = 103.279 (1)°
V [Ang**3]	3354.32 (11)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.804
Mu(MoKa) [/mm]	2.85
F(000)	1808
Data Collection	
Temperature (K)	296
Radiation [Angstrom]	Mo Ka λ = 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	4.7, 28.3
Dataset	-10 13; -20 18; -28 28
Tot., Uniq. Data, R(int)	24026, 8226, 0.029
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	6579
Refinement	
Nref, Npar	8226, 452
R, wR2, S	0.032, 0.078, 1.02
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0338P)^2 + 6.1498P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
Max. and Av. Shift/Error	0.001, 0.000
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.18, 2.01

Tableau 2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 6.

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
Dy1	0.56190 (2)	0.35003 (2)	0.84856 (2)	0.01858 (5)
Ni1	0.38833 (4)	0.45021 (3)	0.71787 (2)	0.01726 (9)
O12	0.3303 (3)	0.30635 (18)	0.80631 (12)	0.0297 (6)
O13	0.1726 (4)	0.3253 (3)	0.8570 (2)	0.0772 (13)
O11	0.3780 (3)	0.36283 (18)	0.90041 (13)	0.0346 (6)
O2	0.4986 (2)	0.35503 (15)	0.73457 (10)	0.0208 (5)
O1	0.4584 (2)	0.47480 (15)	0.80269 (11)	0.0234 (5)
O3	0.5989 (2)	0.48602 (15)	0.91805 (11)	0.0235 (5)
O4	0.6411 (3)	0.22831 (15)	0.78514 (11)	0.0247 (5)
O5	0.7370 (3)	0.43197 (18)	0.81643 (13)	0.0329 (6)
O7	0.9435 (3)	0.4283 (2)	0.86968 (16)	0.0465 (8)
O6	0.7955 (3)	0.34322 (18)	0.89481 (14)	0.0362 (7)
O8	0.6268 (3)	0.28760 (19)	0.96230 (13)	0.0437 (8)
O10	0.5711 (3)	0.15780 (18)	0.98485 (13)	0.0417 (8)
O9	0.5247 (3)	0.20454 (16)	0.88739 (12)	0.0285 (6)
C4	0.4591 (3)	0.5525 (2)	0.82973 (16)	0.0209 (7)
C3	0.5368 (3)	0.5614 (2)	0.89236 (16)	0.0213 (7)
N1	0.2840 (4)	0.5472 (2)	0.70341 (16)	0.0362 (5)
N2	0.3130 (3)	0.4214 (2)	0.63512 (14)	0.0330 (6)
C26	0.4864 (3)	0.2840 (2)	0.69892 (15)	0.0190 (6)
N4	0.5746 (3)	0.2152 (2)	0.94647 (15)	0.0286 (7)

N5	0.2892 (3)	0.3314 (3)	0.85487 (17)	0.0388 (9)
C2	0.6759 (4)	0.4910 (3)	0.98388 (16)	0.0307 (9)
C1	0.8124 (4)	0.5302 (3)	0.9883 (2)	0.0449 (11)
C8	0.5440 (4)	0.6409 (2)	0.92255 (18)	0.0293 (8)
C7	0.4749 (4)	0.7118 (3)	0.89114 (19)	0.0341 (9)
C6	0.3962 (4)	0.7036 (2)	0.83119 (18)	0.0287 (8)
C5	0.3859 (4)	0.6232 (2)	0.79986 (16)	0.0217 (7)
C9	0.2942 (4)	0.6151 (2)	0.73882 (18)	0.0310 (8)
C10	0.1746 (4)	0.5394 (3)	0.6452 (2)	0.0362 (5)
C17	0.2392 (4)	0.4948 (3)	0.59906 (17)	0.0330 (6)
C24	0.3221 (4)	0.3480 (2)	0.60854 (16)	0.0273 (8)
C25	0.4032 (4)	0.2769 (2)	0.63808 (16)	0.0231 (7)
C27	0.5636 (4)	0.2119 (2)	0.72482 (16)	0.0236 (7)
C31	0.7397 (4)	0.1634 (2)	0.81244 (18)	0.0306 (8)
C32	0.8547 (5)	0.1629 (3)	0.7815 (2)	0.0493 (12)
C28	0.5549 (4)	0.1349 (2)	0.69247 (19)	0.0340 (9)
C29	0.4701 (5)	0.1282 (3)	0.6322 (2)	0.0412 (11)
C30	0.3962 (4)	0.1978 (2)	0.60480 (18)	0.0326 (9)
C18	0.3337 (4)	0.5617 (4)	0.5752 (2)	0.0453 (12)
C23	0.4597 (5)	0.5415 (3)	0.5752 (2)	0.0434 (11)
C22	0.5386 (5)	0.5968 (3)	0.5499 (2)	0.0420 (11)
C21	0.4929 (6)	0.6764 (3)	0.5268 (2)	0.0478 (12)
C20	0.3675 (7)	0.7005 (4)	0.5281 (3)	0.0693 (17)
C19	0.2858 (6)	0.6434 (4)	0.5513 (3)	0.0689 (18)
C11	0.0548 (4)	0.4838 (3)	0.6551 (2)	0.0362 (5)
C12	0.0525 (5)	0.4421 (3)	0.7092 (2)	0.0445 (11)
C13	-0.0595 (5)	0.4010 (4)	0.7169 (2)	0.0521 (13)
C14	-0.1706 (5)	0.3953 (4)	0.6684 (3)	0.0565 (14)
C15	-0.1703 (5)	0.4323 (3)	0.6106 (3)	0.0464 (11)
C16	-0.0577 (5)	0.4751 (4)	0.6036 (3)	0.0545 (14)
N3	0.8296 (3)	0.4023 (2)	0.86021 (16)	0.0331 (8)

Tableau 3 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique pour les hydrogènes du complexe 7.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
H2A	0.6859	0.4333	1.0021	0.037*
H2B	0.6278	0.5259	1.0085	0.037*
H8	0.5949	0.6470	0.9638	0.035*
H7	0.4825	0.7655	0.9112	0.041*
H6	0.3494	0.7512	0.8112	0.034*
H9	0.2391	0.6619	0.7241	0.037*
H10	0.1439	0.5971	0.6294	0.043*
H17	0.1716	0.4731	0.5629	0.040*
H24	0.2727	0.3402	0.5672	0.033*
H31A	0.6982	0.1067	0.8078	0.037*
H31B	0.7717	0.1748	0.8575	0.037*
H32A	0.8231	0.1543	0.7366	0.074*
H32B	0.9144	0.1168	0.7990	0.074*
H32C	0.9006	0.2173	0.7890	0.074*
H28	0.6052	0.0875	0.7105	0.041*
H29	0.4637	0.0758	0.6103	0.049*
H30	0.3415	0.1928	0.5643	0.039*
H23	0.4946	0.4890	0.5926	0.052*
H22	0.6243	0.5799	0.5486	0.050*
H21	0.5474	0.7136	0.5103	0.057*
H20	0.3361	0.7550	0.5134	0.083*
H19	0.1989	0.6593	0.5511	0.083*
H12	0.1285	0.4413	0.7421	0.053*
H13	-0.0604	0.3762	0.7561	0.063*

H14	-0.2458	0.3666	0.6745	0.068*
H15	-0.2445	0.4284	0.5769	0.056*
H16	-0.0552	0.4988	0.5644	0.065*

Tableau 4: Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 7.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Dy1	0.02194 (8)	0.01529 (8)	0.01622 (8)	-0.00012 (6)	-0.00036 (5)	-0.00024 (6)
Ni1	0.0213 (2)	0.0142 (2)	0.01488 (18)	0.00403 (16)	0.00119 (15)	-0.00045 (15)
O12	0.0283 (14)	0.0340 (15)	0.0247 (12)	-0.0057 (11)	0.0013 (11)	-0.0010 (11)
O13	0.0314 (18)	0.138 (4)	0.065 (2)	0.007 (2)	0.0160 (18)	0.012 (3)
O11	0.0400 (16)	0.0381 (16)	0.0277 (13)	0.0021 (13)	0.0117 (12)	-0.0058 (11)
O2	0.0250 (12)	0.0187 (12)	0.0162 (10)	0.0055 (10)	-0.0004 (9)	-0.0027 (9)
O1	0.0313 (13)	0.0172 (12)	0.0182 (11)	0.0057 (10)	-0.0016 (10)	-0.0037 (9)
O3	0.0280 (13)	0.0188 (12)	0.0193 (11)	-0.0002 (10)	-0.0034 (10)	-0.0044 (9)
O4	0.0300 (13)	0.0205 (12)	0.0207 (11)	0.0102 (10)	-0.0001 (10)	0.0020 (9)
O5	0.0280 (14)	0.0360 (16)	0.0332 (14)	-0.0034 (12)	0.0036 (11)	0.0022 (12)
O7	0.0240 (14)	0.057 (2)	0.057 (2)	-0.0106 (14)	0.0052 (14)	-0.0205 (16)
O6	0.0289 (14)	0.0298 (15)	0.0427 (16)	0.0026 (12)	-0.0063 (12)	0.0011 (12)
O8	0.058 (2)	0.0321 (16)	0.0321 (15)	-0.0210 (14)	-0.0087 (14)	0.0054 (12)
O10	0.0569 (19)	0.0311 (16)	0.0315 (14)	-0.0104 (14)	-0.0015 (14)	0.0144 (12)
O9	0.0390 (15)	0.0215 (13)	0.0237 (12)	-0.0024 (11)	0.0044 (11)	0.0012 (10)
C4	0.0226 (16)	0.0169 (16)	0.0227 (16)	0.0004 (13)	0.0045 (13)	-0.0031 (13)
C3	0.0247 (17)	0.0190 (17)	0.0208 (15)	-0.0024 (14)	0.0062 (13)	-0.0028 (13)
N1	0.0356 (12)	0.0303 (12)	0.0381 (12)	0.0097 (10)	-0.0013 (10)	0.0021 (9)
N2	0.0405 (14)	0.0313 (14)	0.0216 (11)	0.0142 (11)	-0.0046 (10)	-0.0020 (10)
C26	0.0255 (17)	0.0147 (15)	0.0178 (15)	0.0016 (13)	0.0070 (13)	-0.0024 (12)
N4	0.0294 (16)	0.0237 (16)	0.0287 (16)	-0.0036 (13)	-0.0014 (13)	0.0050 (13)
N5	0.0261 (17)	0.056 (2)	0.0342 (18)	0.0058 (16)	0.0064 (14)	0.0096 (16)
C2	0.039 (2)	0.030 (2)	0.0170 (16)	-0.0010 (17)	-0.0050 (15)	-0.0038 (14)
C1	0.031 (2)	0.056 (3)	0.043 (2)	-0.003 (2)	-0.0024 (19)	-0.020 (2)
C8	0.036 (2)	0.0240 (19)	0.0253 (17)	-0.0026 (16)	0.0027 (15)	-0.0081 (14)
C7	0.045 (2)	0.0198 (18)	0.036 (2)	0.0005 (17)	0.0062 (18)	-0.0074 (15)
C6	0.036 (2)	0.0167 (17)	0.0331 (19)	0.0031 (15)	0.0067 (16)	-0.0042 (14)
C5	0.0260 (17)	0.0165 (16)	0.0232 (16)	0.0001 (13)	0.0067 (14)	-0.0018 (13)
C9	0.037 (2)	0.0200 (17)	0.0317 (19)	0.0112 (16)	-0.0002 (16)	-0.0018 (15)
C10	0.0356 (12)	0.0303 (12)	0.0381 (12)	0.0097 (10)	-0.0013 (10)	0.0021 (9)
C17	0.0405 (14)	0.0313 (14)	0.0216 (11)	0.0142 (11)	-0.0046 (10)	-0.0020 (10)
C24	0.0319 (18)	0.0294 (19)	0.0169 (15)	0.0083 (16)	-0.0019 (14)	-0.0068 (14)
C25	0.0288 (18)	0.0209 (17)	0.0196 (16)	0.0022 (14)	0.0053 (14)	-0.0020 (13)
C27	0.0286 (18)	0.0198 (17)	0.0220 (16)	0.0049 (14)	0.0052 (14)	0.0016 (13)
C31	0.035 (2)	0.026 (2)	0.0298 (18)	0.0165 (16)	0.0059 (16)	0.0085 (15)
C32	0.038 (2)	0.063 (3)	0.050 (3)	0.021 (2)	0.016 (2)	0.017 (2)
C28	0.047 (2)	0.0200 (19)	0.033 (2)	0.0114 (17)	0.0066 (18)	-0.0007 (15)
C29	0.057 (3)	0.027 (2)	0.034 (2)	0.0069 (19)	0.000 (2)	-0.0139 (17)
C30	0.044 (2)	0.025 (2)	0.0246 (18)	0.0036 (17)	-0.0016 (16)	-0.0092 (15)
C18	0.035 (2)	0.070 (3)	0.028 (2)	-0.006 (2)	0.0007 (17)	0.020 (2)
C23	0.044 (3)	0.048 (3)	0.033 (2)	-0.015 (2)	0.0000 (19)	0.0080 (19)
C22	0.050 (3)	0.043 (3)	0.036 (2)	-0.017 (2)	0.017 (2)	-0.0089 (19)
C21	0.068 (3)	0.041 (3)	0.041 (2)	-0.019 (2)	0.026 (2)	-0.003 (2)
C20	0.080 (4)	0.061 (4)	0.077 (4)	0.017 (3)	0.040 (3)	0.032 (3)
C19	0.052 (3)	0.095 (5)	0.067 (4)	0.020 (3)	0.030 (3)	0.042 (3)
C11	0.0356 (12)	0.0303 (12)	0.0381 (12)	0.0097 (10)	-0.0013 (10)	0.0021 (9)
C12	0.036 (2)	0.041 (3)	0.055 (3)	-0.001 (2)	0.009 (2)	0.012 (2)
C13	0.053 (3)	0.061 (3)	0.050 (3)	-0.010 (3)	0.028 (2)	-0.007 (2)
C14	0.038 (3)	0.065 (4)	0.072 (4)	-0.019 (2)	0.026 (3)	-0.011 (3)
C15	0.032 (2)	0.042 (3)	0.066 (3)	0.000 (2)	0.011 (2)	0.002 (2)
C16	0.036 (2)	0.067 (3)	0.059 (3)	0.011 (2)	0.008 (2)	0.035 (3)

N3	0.0274 (17)	0.0297 (18)	0.0408 (19)	-0.0013 (14)	0.0054 (14)	-0.0130 (15)
----	-------------	-------------	-------------	--------------	-------------	--------------

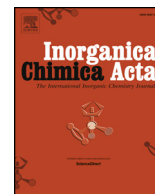
Tableau 5: Paramètres géométriques (Å, °) pour le complexe 7 :

Dy1—Ni1	3.3552 (4)	C6—H6	0.9300
Dy1—O12	2.452 (3)	C6—C5	1.406 (5)
Dy1—O11	2.425 (3)	C5—C9	1.442 (5)
Dy1—O2	2.400 (2)	C9—H9	0.9300
Dy1—O1	2.312 (2)	C10—H10	0.9800
Dy1—O3	2.558 (2)	C10—C17	1.491 (6)
Dy1—O4	2.568 (2)	C10—C11	1.562 (6)
Dy1—O5	2.436 (3)	C17—H17	0.9800
Dy1—O6	2.393 (3)	C17—C18	1.585 (6)
Dy1—O8	2.581 (3)	C24—H24	0.9300
Dy1—O9	2.458 (3)	C24—C25	1.438 (5)
Ni1—O2	1.844 (2)	C25—C30	1.411 (5)
Ni1—O1	1.849 (2)	C27—C28	1.372 (5)
Ni1—N1	1.829 (3)	C31—H31A	0.9700
Ni1—N2	1.834 (3)	C31—H31B	0.9700
O12—N5	1.279 (4)	C31—C32	1.492 (6)
O13—N5	1.219 (5)	C32—H32A	0.9600
O11—N5	1.277 (4)	C32—H32B	0.9600
O2—C26	1.330 (4)	C32—H32C	0.9600
O1—C4	1.333 (4)	C28—H28	0.9300
O3—C3	1.381 (4)	C28—C29	1.398 (6)
O3—C2	1.464 (4)	C29—H29	0.9300
O4—C27	1.388 (4)	C29—C30	1.371 (6)
O4—C31	1.454 (4)	C30—H30	0.9300
O5—N3	1.267 (4)	C18—C23	1.339 (7)
O7—N3	1.216 (4)	C18—C19	1.408 (7)
O6—N3	1.279 (5)	C23—H23	0.9300
O8—N4	1.253 (4)	C23—C22	1.378 (6)
O10—N4	1.220 (4)	C22—H22	0.9300
O9—N4	1.273 (4)	C22—C21	1.369 (7)
C4—C3	1.413 (4)	C21—H21	0.9300
C4—C5	1.398 (5)	C21—C20	1.355 (8)
C3—C8	1.384 (5)	C20—H20	0.9300
N1—C9	1.288 (5)	C20—C19	1.392 (8)
N1—C10	1.490 (5)	C19—H19	0.9300
N2—C17	1.483 (5)	C11—C12	1.339 (6)
N2—C24	1.283 (5)	C11—C16	1.419 (6)
C26—C25	1.400 (4)	C12—H12	0.9300
C26—C27	1.408 (5)	C12—C13	1.363 (7)
C2—H2A	0.9700	C13—H13	0.9300
C2—H2B	0.9700	C13—C14	1.369 (7)
C2—C1	1.518 (6)	C14—H14	0.9300
C8—H8	0.9300	C14—C15	1.375 (7)
C8—C7	1.395 (5)	C15—H15	0.9300
C7—H7	0.9300	C15—C16	1.376 (7)
C7—C6	1.368 (5)	C16—H16	0.9300
O12—Dy1—Ni1	61.70 (6)	O11—N5—O12	115.6 (3)
O12—Dy1—O3	116.48 (9)	O3—C2—H2A	109.3
O12—Dy1—O4	90.21 (9)	O3—C2—H2B	109.3
O12—Dy1—O8	105.65 (9)	O3—C2—C1	111.8 (3)
O12—Dy1—O9	70.15 (9)	H2A—C2—H2B	107.9
O11—Dy1—Ni1	91.57 (7)	C1—C2—H2A	109.3
O11—Dy1—O12	52.65 (9)	C1—C2—H2B	109.3
O11—Dy1—O3	71.90 (9)	C3—C8—H8	120.0

O11—Dy1—O4	133.30 (9)	C3—C8—C7	120.0 (3)
O11—Dy1—O5	143.28 (9)	C7—C8—H8	120.0
O11—Dy1—O8	69.51 (11)	C8—C7—H7	119.5
O11—Dy1—O9	73.52 (10)	C6—C7—C8	120.9 (3)
O2—Dy1—Ni1	32.26 (5)	C6—C7—H7	119.5
O2—Dy1—O12	67.31 (9)	C7—C6—H6	120.0
O2—Dy1—O11	114.46 (9)	C7—C6—C5	120.0 (3)
O2—Dy1—O3	123.02 (8)	C5—C6—H6	120.0
O2—Dy1—O4	61.36 (7)	C4—C5—C6	119.6 (3)
O2—Dy1—O5	74.68 (9)	C4—C5—C9	121.8 (3)
O2—Dy1—O8	159.92 (9)	C6—C5—C9	118.5 (3)
O2—Dy1—O9	110.66 (8)	N1—C9—C5	124.1 (3)
O1—Dy1—Ni1	31.81 (6)	N1—C9—H9	117.9
O1—Dy1—O12	75.73 (9)	C5—C9—H9	117.9
O1—Dy1—O11	78.23 (9)	N1—C10—H10	110.1
O1—Dy1—O2	62.82 (8)	N1—C10—C17	103.4 (3)
O1—Dy1—O3	63.93 (8)	N1—C10—C11	113.6 (3)
O1—Dy1—O4	123.58 (8)	C17—C10—H10	110.1
O1—Dy1—O5	75.30 (9)	C17—C10—C11	109.2 (4)
O1—Dy1—O6	122.57 (9)	C11—C10—H10	110.1
O1—Dy1—O8	135.43 (10)	N2—C17—C10	104.9 (3)
O1—Dy1—O9	144.49 (9)	N2—C17—H17	110.1
O3—Dy1—Ni1	95.46 (5)	N2—C17—C18	112.8 (3)
O3—Dy1—O4	152.96 (8)	C10—C17—H17	110.1
O3—Dy1—O8	77.05 (8)	C10—C17—C18	108.7 (4)
O4—Dy1—Ni1	93.56 (5)	C18—C17—H17	110.1
O4—Dy1—O8	100.98 (9)	N2—C24—H24	117.6
O5—Dy1—Ni1	79.01 (6)	N2—C24—C25	124.7 (3)
O5—Dy1—O12	139.65 (9)	C25—C24—H24	117.6
O5—Dy1—O3	73.78 (9)	C26—C25—C24	121.8 (3)
O5—Dy1—O4	83.04 (9)	C26—C25—C30	119.6 (3)
O5—Dy1—O8	114.69 (9)	C30—C25—C24	118.5 (3)
O5—Dy1—O9	139.12 (9)	O4—C27—C26	112.5 (3)
O6—Dy1—Ni1	131.66 (8)	C28—C27—O4	126.4 (3)
O6—Dy1—O12	161.43 (9)	C28—C27—C26	121.1 (3)
O6—Dy1—O11	129.23 (10)	O4—C31—H31A	109.2
O6—Dy1—O2	116.16 (10)	O4—C31—H31B	109.2
O6—Dy1—O3	77.89 (9)	O4—C31—C32	112.2 (3)
O6—Dy1—O4	77.07 (9)	H31A—C31—H31B	107.9
O6—Dy1—O5	52.98 (10)	C32—C31—H31A	109.2
O6—Dy1—O8	64.50 (11)	C32—C31—H31B	109.2
O6—Dy1—O9	92.23 (9)	C31—C32—H32A	109.5
O8—Dy1—Ni1	160.96 (8)	C31—C32—H32B	109.5
O9—Dy1—Ni1	127.82 (6)	C31—C32—H32C	109.5
O9—Dy1—O3	124.27 (8)	H32A—C32—H32B	109.5
O9—Dy1—O4	66.92 (8)	H32A—C32—H32C	109.5
O9—Dy1—O8	50.26 (8)	H32B—C32—H32C	109.5
O2—Ni1—Dy1	44.03 (7)	C27—C28—H28	120.2
O2—Ni1—O1	83.44 (10)	C27—C28—C29	119.6 (3)
O1—Ni1—Dy1	41.25 (7)	C29—C28—H28	120.2
N1—Ni1—Dy1	134.52 (11)	C28—C29—H29	119.6
N1—Ni1—O2	177.72 (13)	C30—C29—C28	120.8 (4)
N1—Ni1—O1	94.75 (13)	C30—C29—H29	119.6
N1—Ni1—N2	85.99 (15)	C25—C30—H30	120.0
N2—Ni1—Dy1	137.26 (10)	C29—C30—C25	120.0 (3)
N2—Ni1—O2	95.90 (12)	C29—C30—H30	120.0
N2—Ni1—O1	176.88 (15)	C23—C18—C17	121.3 (4)
N5—O12—Dy1	95.2 (2)	C23—C18—C19	117.9 (4)
N5—O11—Dy1	96.5 (2)	C19—C18—C17	120.8 (4)

Ni1—O2—Dy1	103.70 (10)	C18—C23—H23	119.3
C26—O2—Dy1	122.38 (19)	C18—C23—C22	121.3 (5)
C26—O2—Ni1	124.9 (2)	C22—C23—H23	119.3
Ni1—O1—Dy1	106.94 (10)	C23—C22—H22	119.5
C4—O1—Dy1	127.26 (19)	C21—C22—C23	121.0 (5)
C4—O1—Ni1	125.5 (2)	C21—C22—H22	119.5
C3—O3—Dy1	117.49 (18)	C22—C21—H21	120.3
C3—O3—C2	116.4 (3)	C20—C21—C22	119.4 (5)
C2—O3—Dy1	126.0 (2)	C20—C21—H21	120.3
C27—O4—Dy1	116.67 (19)	C21—C20—H20	120.2
C27—O4—C31	117.1 (3)	C21—C20—C19	119.7 (5)
C31—O4—Dy1	124.5 (2)	C19—C20—H20	120.2
N3—O5—Dy1	94.7 (2)	C18—C19—H19	119.7
N3—O6—Dy1	96.4 (2)	C20—C19—C18	120.6 (5)
N4—O8—Dy1	94.1 (2)	C20—C19—H19	119.7
N4—O9—Dy1	99.52 (19)	C12—C11—C10	123.9 (4)
O1—C4—C3	116.9 (3)	C12—C11—C16	117.7 (4)
O1—C4—C5	123.5 (3)	C16—C11—C10	118.5 (4)
C5—C4—C3	119.6 (3)	C11—C12—H12	119.5
O3—C3—C4	114.4 (3)	C11—C12—C13	121.1 (5)
O3—C3—C8	126.0 (3)	C13—C12—H12	119.5
C8—C3—C4	119.7 (3)	C12—C13—H13	119.2
C9—N1—Ni1	126.8 (3)	C12—C13—C14	121.5 (5)
C9—N1—C10	120.7 (3)	C14—C13—H13	119.2
C10—N1—Ni1	112.4 (3)	C13—C14—H14	120.2
C17—N2—Ni1	112.3 (2)	C13—C14—C15	119.6 (5)
C24—N2—Ni1	126.3 (3)	C15—C14—H14	120.2
C24—N2—C17	121.4 (3)	C14—C15—H15	120.8
O2—C26—C25	124.4 (3)	C14—C15—C16	118.5 (5)
O2—C26—C27	116.8 (3)	C16—C15—H15	120.8
C25—C26—C27	118.8 (3)	C11—C16—H16	119.3
O8—N4—O9	116.0 (3)	C15—C16—C11	121.4 (5)
O10—N4—O8	122.7 (3)	C15—C16—H16	119.3
O10—N4—O9	121.3 (3)	O5—N3—O6	115.6 (3)
O13—N5—O12	121.6 (4)	O7—N3—O5	122.8 (4)
O13—N5—O11	122.8 (4)	O7—N3—O6	121.6 (3)
Dy1—Ni1—O2—C26	147.3 (3)	N1—Ni1—O1—C4	-19.3 (3)
Dy1—Ni1—O1—C4	174.2 (4)	N1—Ni1—N2—C17	12.8 (3)
Dy1—Ni1—N1—C9	28.7 (5)	N1—Ni1—N2—C24	-168.7 (4)
Dy1—Ni1—N1—C10	-148.4 (2)	N1—C10—C17—N2	47.1 (4)
Dy1—Ni1—N2—C17	176.5 (2)	N1—C10—C17—C18	-73.8 (4)
Dy1—Ni1—N2—C24	-5.0 (5)	N1—C10—C11—C12	-3.9 (6)
Dy1—O12—N5—O13	178.3 (4)	N1—C10—C11—C16	177.3 (4)
Dy1—O12—N5—O11	-1.8 (3)	N2—Ni1—O2—Dy1	-162.83 (14)
Dy1—O11—N5—O12	1.8 (4)	N2—Ni1—O2—C26	-15.5 (3)
Dy1—O11—N5—O13	-178.3 (4)	N2—Ni1—N1—C9	-166.8 (4)
Dy1—O2—C26—C25	153.3 (3)	N2—Ni1—N1—C10	16.1 (3)
Dy1—O2—C26—C27	-27.1 (4)	N2—C17—C18—C23	14.8 (6)
Dy1—O1—C4—C3	3.4 (5)	N2—C17—C18—C19	-167.5 (4)
Dy1—O1—C4—C5	-175.3 (3)	N2—C24—C25—C26	-3.4 (6)
Dy1—O3—C3—C4	0.2 (4)	N2—C24—C25—C30	175.5 (4)
Dy1—O3—C3—C8	179.5 (3)	C26—C25—C30—C29	0.3 (6)
Dy1—O3—C2—C1	102.1 (3)	C26—C27—C28—C29	1.4 (6)
Dy1—O4—C27—C26	23.3 (4)	C2—O3—C3—C4	-177.4 (3)
Dy1—O4—C27—C28	-154.3 (3)	C2—O3—C3—C8	1.9 (5)
Dy1—O4—C31—C32	-122.8 (3)	C8—C7—C6—C5	-1.2 (6)
Dy1—O5—N3—O7	-173.9 (3)	C7—C6—C5—C4	-1.5 (6)
Dy1—O5—N3—O6	5.2 (3)	C7—C6—C5—C9	175.3 (4)

Dy1—O6—N3—O5	-5.3 (3)	C6—C5—C9—N1	174.1 (4)
Dy1—O6—N3—O7	173.8 (3)	C5—C4—C3—O3	176.7 (3)
Dy1—O8—N4—O10	-176.8 (3)	C5—C4—C3—C8	-2.6 (5)
Dy1—O8—N4—O9	3.3 (3)	C9—N1—C10—C17	142.9 (4)
Dy1—O9—N4—O8	-3.5 (4)	C9—N1—C10—C11	-98.9 (5)
Dy1—O9—N4—O10	176.6 (3)	C10—N1—C9—C5	171.7 (4)
Ni1—O2—C26—C25	11.7 (5)	C10—C17—C18—C23	130.6 (5)
Ni1—O2—C26—C27	-168.7 (2)	C10—C17—C18—C19	-51.6 (6)
Ni1—O1—C4—C3	-169.5 (2)	C10—C11—C12—C13	174.1 (4)
Ni1—O1—C4—C5	11.7 (5)	C10—C11—C16—C15	-175.2 (5)
Ni1—N1—C9—C5	-5.1 (7)	C17—N2—C24—C25	173.0 (4)
Ni1—N1—C10—C17	-39.9 (4)	C17—C10—C11—C12	110.9 (5)
Ni1—N1—C10—C11	78.3 (4)	C17—C10—C11—C16	-67.8 (5)
Ni1—N2—C17—C10	-37.8 (4)	C17—C18—C23—C22	174.9 (4)
Ni1—N2—C17—C18	80.3 (4)	C17—C18—C19—C20	-177.4 (5)
Ni1—N2—C24—C25	-5.4 (6)	C24—N2—C17—C10	143.6 (4)
O2—Ni1—O1—Dy1	-14.89 (12)	C24—N2—C17—C18	-98.3 (5)
O2—Ni1—O1—C4	159.3 (3)	C24—C25—C30—C29	-178.6 (4)
O2—Ni1—N2—C17	-165.9 (3)	C25—C26—C27—O4	179.9 (3)
O2—Ni1—N2—C24	12.6 (4)	C25—C26—C27—C28	-2.3 (6)
O2—C26—C25—C24	0.0 (6)	C27—O4—C31—C32	72.6 (5)
O2—C26—C25—C30	-179.0 (4)	C27—C26—C25—C24	-179.6 (3)
O2—C26—C27—O4	0.3 (5)	C27—C26—C25—C30	1.4 (5)
O2—C26—C27—C28	178.1 (4)	C27—C28—C29—C30	0.4 (7)
O1—Ni1—O2—Dy1	14.11 (11)	C31—O4—C27—C26	-170.8 (3)
O1—Ni1—O2—C26	161.4 (3)	C31—O4—C27—C28	11.5 (6)
O1—Ni1—N1—C9	16.2 (4)	C28—C29—C30—C25	-1.3 (7)
O1—Ni1—N1—C10	-160.8 (3)	C18—C23—C22—C21	3.2 (7)
O1—C4—C3—O3	-2.1 (5)	C23—C18—C19—C20	0.5 (9)
O1—C4—C3—C8	178.6 (3)	C23—C22—C21—C20	-0.8 (7)
O1—C4—C5—C6	-177.8 (3)	C22—C21—C20—C19	-1.6 (9)
O1—C4—C5—C9	5.5 (6)	C21—C20—C19—C18	1.8 (10)
O3—C3—C8—C7	-179.4 (4)	C19—C18—C23—C22	-3.0 (7)
O4—C27—C28—C29	178.9 (4)	C11—C10—C17—N2	-74.2 (4)
C4—C3—C8—C7	-0.1 (6)	C11—C10—C17—C18	164.9 (3)
C4—C5—C9—N1	-9.1 (7)	C11—C12—C13—C14	4.7 (8)
C3—O3—C2—C1	-80.5 (4)	C12—C11—C16—C15	6.0 (7)
C3—C4—C5—C6	3.4 (5)	C12—C13—C14—C15	-0.4 (8)
C3—C4—C5—C9	-173.3 (4)	C13—C14—C15—C16	-0.8 (8)
C3—C8—C7—C6	2.1 (6)	C14—C15—C16—C11	-2.0 (8)
N1—Ni1—O1—Dy1	166.50 (15)	C16—C11—C12—C13	-7.2 (7)



Research paper

Monomeric and dimeric copper (II) complexes based on bidentate N'-(propan-2-ylidene) thiophene carbohydrazide Schiff base ligand: Synthesis, structure, magnetic properties, antioxidant and anti-Alzheimer activities

Imed-Eddine Boulguemh^a, Adel Beghidja^a, Latifa Khattabi^b, Jérôme Long^c, Chahrazed Beghidja^{a,*}^a *Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université frères Mentouri Constantine, Route Aïn elbey, 25000 Constantine, Algérie*^b *Centre de Recherche en Biotechnologie, Ali Mendjeli Nouvelle Ville UV 03, 25000 Constantine, Algérie*^c *Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, Ingénierie Moléculaire et Nano-Objets, Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France*

ARTICLE INFO

Keywords:

Cu(II) complexes
X-ray crystal structure
Chloro-bridge
Magnetic properties
Antioxidant activities
Anti-Alzheimer activities

ABSTRACT

The present study deals with the synthesis and characterization by single-crystal X-ray analysis and IR spectroscopy of two new Copper (II) complexes with bidentate Schiff base ligand [N'-(propan-2-ylidene) thiophene-2-carbohydrazide] (HL). Depending on the copper salt used in the synthesis, a mononuclear or doubly chloro bridged dinuclear Copper (II) complexes of respective formula [Cu(L)₂] (1) and [Cu₂(μ-Cl)₂(HL)₂Cl₂] (2) have been obtained. Magnetic study of complex 2 indicates the presence of weak antiferromagnetic interactions between the metal centers. To determine the antioxidant properties of both complexes, the ABTS radical scavenging and the reduction of copper (II)-neocuproine [Cu(II)-Nc] (CUPRAC) methods were used; 1 was more efficient than 2, for the two antioxidants assays. Lastly, Anti AChE activity method has been used to estimate *in vitro* anti-Alzheimer effect of 1 and 2 both of which show a potent AChE inhibition.

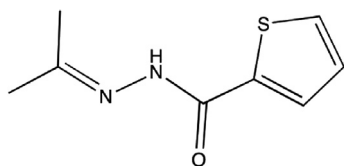
1. Introduction

Schiff bases are an interesting class of ligands which have played a key role in the development of coordination chemistry due to their synthetic flexibility, selectivity and sensitivity towards the central metal ion and their ability to form stable complexes [1–5]. Metal complexes of Schiff bases have been widely investigated because of their applications in various fields. Such complexes have an important role in the bio-inorganic chemistry [5–9], molecular magnetism [9,11] or act as catalysts in different reactions such as selective insertion of oxygen into different organic molecules [11–16]. Numerous studies have reported that this class of compounds containing various donor atoms (such as N, O and S) have exhibited excellent antioxidant, anti-tumor, anti-inflammatory, antimicrobial activities and are of special interest because of the variety of ways in which they are bonded to the transition metal ions [16–21]. Especially, sulfur is an essential component in normal physiological function and incorporated into amino acids, including cysteine, methionine, taurine, glutathione (GSH), N-acetylcysteine (NAC), and other sulfur compounds. It is an essential part of many antioxidant molecules (glutathione, thioredoxin and

glutaredoxin), some sulfur-containing compounds can efficiently form a line of defense against reactive oxygen and nitrogen species. Metal binding by sulfur antioxidants may also afford significant protection against cellular oxidative damage and prevent oxidative damage which is also very important for the reduction of metal toxicity, they are well known in the treatment of oxidative stress induced pathological disorders [21,23]. Furthermore, some dichloro bridged dinuclear Cu(II) complexes, based on a Schiff base ligand, have been investigated for their ability to act as anticancer agents [23–26]. In addition to their various biological activities, polynuclear complexes of Schiff bases containing paramagnetic centers connected through various types of bridges (OH, OR, Cl) have attracted considerable interest because they possess the essential structural features for the study of magnetic interactions between the magnetic centers [26–32]. Dimeric Cu (II) complexes with Cu(μ-Cl)₂Cu core, have aroused chemists' interests due to the potential applications in the field of magnetic materials [30,33–37], this class of dinuclear compounds show a variety of structures ranging from square pyramid to trigonal bipyramid with diverse bond distances (Cu-Cl) and angles (Cu-Cl-Cu) depending on the nature of the coordinated ligands [38].

* Corresponding author.

E-mail address: cbeghidja@umc.edu.dz (C. Beghidja).



Scheme 1. Schematic representation of *N'*-(propan-2-ylidene) thiophene-2-carbohydrazone ligand (HL).

Here, we report the synthesis, crystal structures, magnetic properties, antioxidant and anti-alzheimer activities of two complexes with Cu (II) ions based on *N'*-(propan-2-ylidene) thiophene-2-carbohydrazone ligand (Scheme 1).

2. Experimental

2.1. Materials

Thiophene-2-carboxylic hydrazide, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, were purchased from Alfa Aesar. All the reagents and solvents were used as received without further purification. EnSpire Multimode plate reader PerkinElmer was used for measuring the absorbance, procedures were carried out on 96-well microplate. Chemical products include: Methanol for analysis and Ethanol absolute purchased from EMSURE, ABTS 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt, Neocupronine, DTNB (6,6'-Dinitro-3,3'-dithiodibenzoic acid), Acetylcholinesterase from Electrophorus electricus (electric eel) AChE 500 UNITS, Butylated hydroxytoluene $\geq 99\%$, FCC, FG $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$, Butylated hydroxyanisole $\geq 98.5\%$ $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OH}$, Sodium phosphate monobasic and NaH_2PO_4 Sodium phosphate dibasic Na_2HPO_4 were all purchased from Sigma-Aldrich, Persulfate de Potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ from Fluka, Copper chlorid II from VWR CHEMICALS, Ammonium acetate, extra pure $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ from Scharlau, Acetylthiocholine iodide from AppliChem, Galantamine Hydrobromide USP.

2.2. Physical measurements

Elemental analysis (C, H, N, S) was carried out with a Perkin-Elmer 2400 elemental analyzer. FT-IR spectra, in the region $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum Two on ATR mode. Magnetic susceptibility data were collected with a Quantum Design MPMS-XL SQUID magnetometer working in the $1.8\text{--}350\text{ K}$ temperature range with the applied magnetic field up to 7 Tesla. The data were corrected for the sample holder and the diamagnetic contributions calculated from Pascal's constants. Susceptibility was measured on heating in an applied field of 0.1 Tesla.

2.3. Antioxidant and neuroprotective in-vitro activities

Compound **1** and **2** were investigated for their antioxidant potential, by means of two distinct *in vitro* methods, and for their neuroprotective effect by means of an *in vitro* anti-alzheimer assay (anti acetylcholinesterase (AChE) activity). The results were compared with those of standards (positive controls) including: Butylated Hydroxyl Anisole (BHA); Butylated HydroxylToluene (BHT) (for antioxidant assay) and Galantamine (for anti-alzheimer assay).

2.3.1. ABTS radical ($\text{ABTS}^{\bullet+}$) scavenging assay

The assay was performed according to the method of Re et al. [39] with slight modifications. It consists to add $160\text{ }\mu\text{L}$ of $\text{ABTS}^{\bullet+}$ solution (7 mM ABTS dissolved in water and 2.45 mM potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), stored in dark at room temperature for 16 h. By diluting, the solution absorbance was adjusted to 0.700 ± 0.020 at 734 nm) to $40\text{ }\mu\text{L}$ of sample solution at different concentrations in methanol, then it

was incubated for 10 min in a darkroom, the mixture absorbance was measured at 734 nm .

The scavenging potential of $\text{ABTS}^{\bullet+}$ was evaluated by calculating the inhibition percentage

$$(\text{I}\%), \text{ following this formula: } \text{I}\% = \frac{(\text{Ab} - \text{As})}{\text{Ab}} \times 100$$

Ab absorbance of the blank (methanol instead of sample).

As absorbance of sample.

The sample concentration (μM) inhibiting 50% of $\text{ABTS}^{\bullet+}$ (IC50) was estimated from the curve of $\text{ABTS}^{\bullet+}$ 1% correlated to the sample concentrations.

2.3.2. Cupric ion reducing antioxidant capacity (CUPRAC)

The CUPRAC (CUPric Reducing Antioxidant Capacity) was assessed by the method described previously with minor changes [40]. A $40\text{ }\mu\text{L}$ of sample solution at different concentrations was added by $50\text{ }\mu\text{L}$ CuCl_2 (10 mM), $50\text{ }\mu\text{L}$ neocuproine in ethanol (7.5 mM), and $60\text{ }\mu\text{L}$ NH_4AC buffer (1 M , $\text{pH } 7.0$). The mixture was then left for 60 min before reading the absorbance at 450 nm . The concentration (μM) giving an absorbance of 0.5 (A0.5) was determined from the absorbance curves.

2.3.3. Anti acetylcholinesterase activity

Anti AChE activity is the standard method used to estimate the *in vitro* anti-Alzheimer effect, the procedure that was used followed method of Ellman [41], with a few modifications. Several concentrations of product solutions ($10\text{ }\mu\text{L}$) were added to $150\text{ }\mu\text{L}$ of sodium phosphate buffer (100 mM , $\text{pH } 8.0$), then $20\text{ }\mu\text{L}$ AChE ($5.32 \times 10^{-3}\text{ U}$) solution was mixed and incubated for 15 min at $25\text{ }^\circ\text{C}$, after that a $10\text{ }\mu\text{L}$ of 0.5 mM DTNB was added. The reaction was then initiated by the addition of $10\text{ }\mu\text{L}$ of acetylthiocholine iodide (0.71 mM). The formation of the yellow 5-thio-2-nitrobenzoate anion as a result of the reaction was monitored spectrophotometrically at 412 nm . % of AChE inhibition was calculated using this equation: $\text{I}\% = \frac{(E-S)}{E} \times 100$, where E is the activity of the enzyme without test sample, and S is the activity of the enzyme with test sample. IC50 (μM) values were determined by plotting the inhibition percentage versus extract solution concentrations.

2.3.4. Statistical analysis

All experiments were performed in triplicate ($n = 3$) and data are presented as mean \pm standard deviation (SD). The concentration giving 50% inhibition (IC50) was calculated with Excel Microsoft Office Professional Plus 2013.

2.4. Synthesis of the complexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2]$ (1) and $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{L})_2]$ (2)

Thiophene-2-carboxylic hydrazide (0.0284 g , 0.2 mmol) and sodium hydroxide (0.008 g , 0.2 mmol) were dissolved in a mixture of ethanol-acetone (3:1) 30 mL . After 30 min of stirring $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.018 g , 0.1 mmol) and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.017 g , 0.1 mmol) were added respectively for the complex **1** and **2**, the solutions were kept under stirring for 30 extra minutes. The resulting solutions affords upon slow evaporation the formation of green crystals suitable for X-ray analyses in (0.022 g , 52%) and (0.012 g , 38%) yield respectively for complexes **1** and **2** on the basis of $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for **1** and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for **2**. The antisymmetric ν_{as} (C–S) and symmetric stretching frequency ν_{s} (C–S) for both complexes are observed at: $550, 570, 700$ and 710 and for (C=N) around 1670 cm^{-1} . Elemental Anal. Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}_2$, C: 45.10; H: 4.26; N: 13.15; S: 15.05%. Found: C: 44.92; H: 4.10; N: 13.45; S: 42.5% for **1**. Calcd. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$, C: 30.34; H: 3.18; N: 8.84; S: 10.12%. Found: C: 30.02; H: 3.38; N: 9.03; S: 10.31% For **2**.

2.5. X-ray crystallography

Diffraction intensities for complexes **1** and **2** were collected on a Bruker-AXS APEX II CCD diffractometer at $296(2)\text{ K}$. The

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1** and **2**.

Identification code	1	2
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₈ CuN ₄ O ₂ S ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₂ S ₂
Formula weight	426.00	633.36
Temperature/K	296	296
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	C2/c
a/Å	7.1221(10)	10.9490(3)
b/Å	11.9489(16)	17.8037(5)
c/Å	10.8718(15)	13.1661(4)
α°	90	90
β°	101.612(3)	109.1420(10)
γ°	90	90
Volume/Å ³ ; Z	906.3(2); 2	2424.60(12); 4
ρ _{calc} /cm ³	1.561	1.735
μ/mm ⁻¹	1.453	2.388
F(0 0 0)	438.0	1272.0
Crystal size/mm ³	0.14 × 0.13 × 0.11	0.17 × 0.15 × 0.12
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	7.168 to 60.054	5.628 to 61.054
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	8839	15,050
Independent reflections	2628 [R _{int} = 0.0301, R _{sigma} = 0.0374]	3695 [R _{int} = 0.0262, R _{sigma} = 0.0242]
Data/restraints/parameters	2628/0/117	3695/0/132
Goodness-of-fit on F ²	1.025	1.051
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0552, wR ₂ = 0.1507	R ₁ = 0.0322, wR ₂ = 0.0792
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0884, wR ₂ = 0.1733	R ₁ = 0.0493, wR ₂ = 0.0875
Largest diff. peak/hole/e Å ⁻³	0.93/-0.55	0.80/-0.49

crystallographic data, details of the intensity data collections and structure refinements are listed in Table 1. The intensities were collected with Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å). Data processing, Lorentz-polarization were performed using APEX [42]. The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods on F², using the SHELXL-2018 program package [43]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms in **1–2** were placed in calculated positions and were refined in the “riding” model with $U(H)_{iso} = 1.2U_{eq}$ of their parent atoms ($U(H)_{iso} = 1.5U_{eq}$ for methyl groups). Molecular plots were performed with the Crystal-Maker and Mercury programs [43,45]. Geometrical calculations were carried out with PLATON [46]. CCDC- 1959149 (**1**) and 1959150 (**2**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Center: ccdc.cam.ac.uk/structures.

3. Results and discussion

3.1. Description of the molecular structures

The reaction of thiophene-2-carboxylic hydrazide with Cu(OAc)₂·H₂O with 2:1 M ratio in the presence of sodium hydroxide in a mixture of ethanol-acetone (3:1) affords green crystals of [Cu(L)₂] (**1**). The use of CuCl₂·2H₂O affords a different di-μ-chloro bridged Cu (II) complex [Cu₂(μ-Cl)₂(HL)₂Cl₂] (**2**). Single crystal X-ray diffraction analyses reveal that the two compounds crystallize in the monoclinic space groups P2₁/n and C2/c for **1** and **2** respectively. The crystallographic data of the two complexes are given in Table 1 and selected bond lengths and angles are given in Table 2.

As shown in Fig. 1, compound **1** is square-planar copper (II)

Table 2
Bond Lengths and Bond Angles for **1** and **2**.

1						
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cu1	O1	1.890(2)	O1	Cu1	O1 ⁱ	180.0
Cu1	O1 ⁱ	1.890(2)	O1	Cu1	N1	81.02(11)
Cu1	N1	2.051(3)	O1	Cu1	N1 ⁱ	98.98(11)
Cu1	N1 ⁱ	2.051(3)	O1 ⁱ	Cu1	N1 ⁱ	81.02(11)
S1	C2	1.714(3)	O1 ⁱ	Cu1	N1	98.98(11)
S1	C5	1.684(4)	N1 ⁱ	Cu1	N1	180.00(14)
N1	N2	1.416(3)				
N1	C6	1.299(5)				
N2	C1	1.292(4)				
Symmetry code: (i) -X,1-Y,1-Z						
2						
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cu1	Cl1	2.3612(6)	Cl1 ⁱ	Cu1	Cl1	85.12(2)
Cu1	Cl1 ⁱ	2.2587(6)	Cl1 ⁱ	Cu1	Cl2	94.09(2)
Cu1	Cl2	2.2780(6)	Cl2	Cu1	Cl1	154.37(3)
Cu1	O1	2.1927(15)	O1	Cu1	Cl1 ⁱ	102.64(4)
Cu1	N1	2.0075(18)	O1	Cu1	Cl1	103.12(5)
S1	C2	1.715(2)	O1	Cu1	Cl2	102.04(5)
S1	C5	1.695(3)	N1	Cu1	Cl1	88.49(5)
N1	N2	1.390(2)	N1	Cu1	Cl1 ⁱ	173.40(5)
N1	C6	1.284(3)	N1	Cu1	Cl2	92.37(5)
N2	C1	1.359(3)	N1	Cu1	O1	77.22(6)
			Cu1 ⁱ	Cl1	Cu1	93.39(2)
Symmetry code: (i) -X, +Y, 1/2-Z						

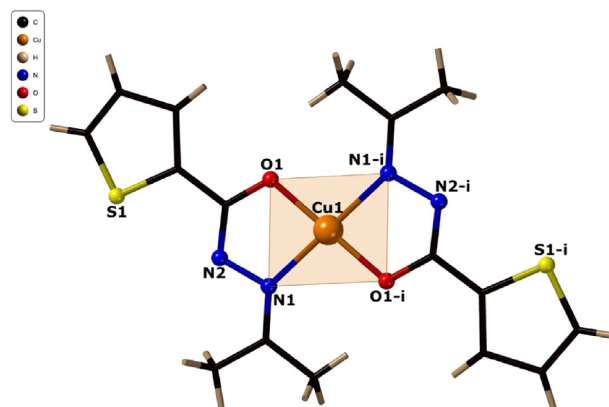


Fig. 1. Molecular structure of [Cu(L)₂] (**1**). Symmetry operators for generating equivalent positions: (i) : -x, -y + 1, -z + 1.

complex with two chelating L⁻¹ ligand. The asymmetric unit consist in a half molecule with 50% occupancy of metal ion and one L⁻¹ ligand, the coordination sphere is formed by two carbonyl oxygen atoms O1, O1-i and two imine nitrogen atoms N1, N1-i, from two chelating bidentate ligands species. The Cu–O and Cu–N distances of bidentate ligand are respectively 1.890(2) and 2.051(3). The values of O1–Cu–N1 and O1–Cu–N1-i angles are respectively 81.02(11)° and 98.98 (11)°.

The structure of **2** consists of a centrosymmetric dinuclear complex in which each Cu (II) ion is coordinated to one chelating HL ligand, through carbonyl oxygen O1 and imine nitrogen N1 with elongated Cu1–O1 = 2.1927(15) Å and Cu1–N1 = 2.0075(18) Å. Both Cu (II) ions are linked to each other by asymmetric double chloro bridge (μ-Cl) [Cu1–Cl1 = 2.3612(6) Å and Cu1–Cl1-i = 2.2587(6) Å], forming a Cu₂Cl₂ rectangular core with an intermetallic Cu...Cu distance of 3.363(2). The fifth coordination site around each copper is occupied by a terminal chloride Cl2 with Cu1–Cl2 = 2.278(6) Å. (Fig. 2) Each Cu (II) ion is in highly distorted square-pyramidal coordination environment with trigonality index parameter τ = 0.317. The parameter τ is

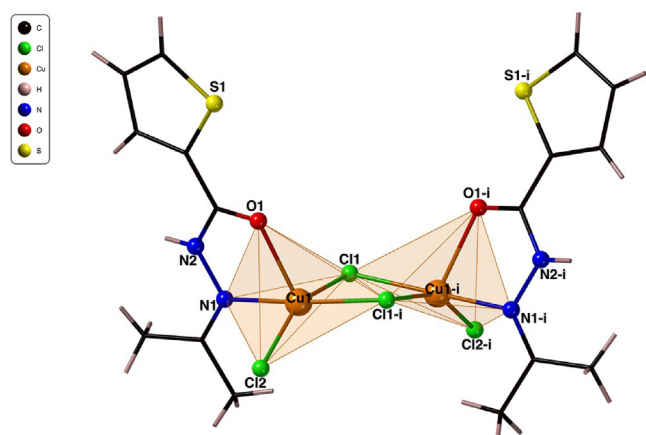


Fig. 2. Molecular structure of $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ (**2**). Symmetry operators for generating equivalent positions: (i) : $x, -y + 2, z + 1/2$.

Table 3
SHAPE analysis for compound **2**.

Structure $[\text{CuCl}_3\text{NO}]$	PP-5	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	JTBPY-5
(Cu1)	28.286	2.283	3.844	2.524	7.215

PP-5: D5h Pentagon

vOC-5: C4v Vacant octahedron

TBPY-5: D3h Trigonal bipyramid

SPY-5: C4v Spherical square pyramid

JTBPY-5: D3h Johnson trigonal

determined by the relation $\tau = (\beta - \alpha)/60$ (where α and β are the larger basal angles with $\beta > \alpha$) and its value may vary from 0, representing ideal square-pyramidal geometry to 1, denoting ideal trigonal bipyramidal geometry [47]. This distortion has been observed for similar compounds [30,48]. In addition, the SHAPE analysis [49] that has been carried out to ascertain the coordination geometry adopted by the Cu (II) centers reveals that it can be best described as distorted vacant octahedron (minimum CShM value of 2.283, Table 3) when compared to the square pyramidal geometry (minimum CShM value of 2.524, Table 3). The large values point out however a distorted geometry.

Around each Cu (II) center, imine N1(1-i), bridging chloride Cl1(1-i), Cl1-i(1) and terminal chloride Cl2(2-i) form the basal plane in the square pyramid. Each copper ion is 0.256 Å lifted towards the apical position occupied by O1(1-i). The Cu–Cl–Cu bridging angle is equal to 93.39(2)°.

The three-dimensional network of the structures is assured by weak hydrogen bond C–H...O and Van der Waals interactions for compound **1** (Fig. 3, Table 4-1), and weak hydrogen bonds N–H...Cl and C–H...N for **2** (Fig. 4, Table 4-2).

3.2. Magnetic properties

Magnetic measurement of **2** (shown in Fig. 5) was carried out on a powdered sample with a magnetic field of 1000 Oe in the temperature range of 1.8–300 K. The room temperature χT value of 0.82 cm³.K.mol⁻¹ is in perfect agreement with the expected value for two uncoupled copper (II) ions ($S = 1/2$, $g = 2.1$). Upon cooling a decrease of χT could be observed and suggest the occurrence of antiferromagnetic interactions between the spin carriers to reach the value of 0.07 cm³.K.mol⁻¹ at 1.8 K.

The experimental magnetic data could be fitted using the PHI software [50]. Based derived equation of Bleaney–Bower expression for two interacting Cu (II) ions ($S = 1/2$) with the Hamiltonian in the form $H = -2JS_1S_2$ [23,51] with an additional intermolecular interaction zJ term. The best fit parameters were found for $J = -2.99 \pm 0.03$ cm⁻¹, $g = 2.106 \pm 0.002$, $zJ = -0.94 \pm 0.03$.

Magneto-structural correlations in dinuclear copper (II) complexes

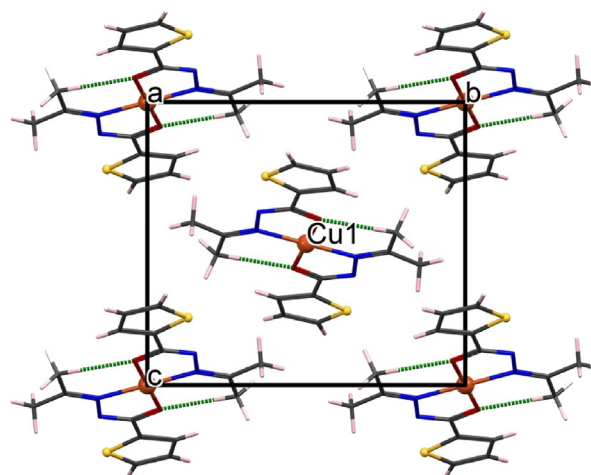


Fig. 3. Projection of the crystal structure along the *a* crystallographic axis showing the packing for **1**. The hydrogen bonding is indicated by green dashed lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 4
Hydrogen-bond geometry (Å, °) for **1–2**.

1				
D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C8–H8C...O1 ⁱ	0.960	2.100	2.981 (4)	152.00
Symmetry code: (i) $-x, -y + 1, -z + 1$.				
2				
D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H2...Cl2 ⁱ	0.860	2.700	3.350 (2)	133.00
C7–H7C...N2	0.960	2.460	2.798 (3)	101.00
Symmetry code: (i) $x, -y + 2, z + 1/2$.				

have been largely studied in order to explain and predict the magnetic properties of these compounds. It has been shown that exchange interaction is affected by several structural parameters such as the identity of the bridging atoms (X), the Cu–Cu' distances, the bridging angles Cu–X–Cu' (α) and the coordination geometries around the copper ions [31,35,52–55]. For instance, coupling constant ranging from -132 to 45.1 cm⁻¹ have been reported [28]. In generally, the magnetic coupling between the two pentacoordinated Cu ions through chloro bridges is expected to be weaker than that observed in analogous systems with oxo or hydroxo ligands. This could be ascribed to the Cu–Cl distances that are larger, reducing the efficiency of the coupling [30,56,57]. For doubly chloro-bridged Cu(II) complexes, some works have related the exchange coupling with the bridging angle (Cu–Cl–Cu) (ϕ) and the Cu–Cl_{bridge} distance (R) particularly expressed by ϕ/R ratio [57–60]. In a similar manner that for oxo or hydroxo systems, a switch in the sign of the magnetic interactions could be observed depending on the bridging angle. In the present case, the relatively small antiferromagnetic coupling constant of about -3 cm⁻¹ suggests that the bridging angle of 93.39° is close to this threshold. In other works [34,37,61,62], the sign and magnitude of coupling constant J are also related with geometry around the paramagnetic centers. Moreover, in pentacoordinated Cu(μ -Cl)₂Cu dinuclear complexes, the distortion of the coordination geometry constitutes also an important factor that may affect the the magnetic coupling.

3.3. Antioxidant activity

Previous research has revealed that sulfur-containing amino acids

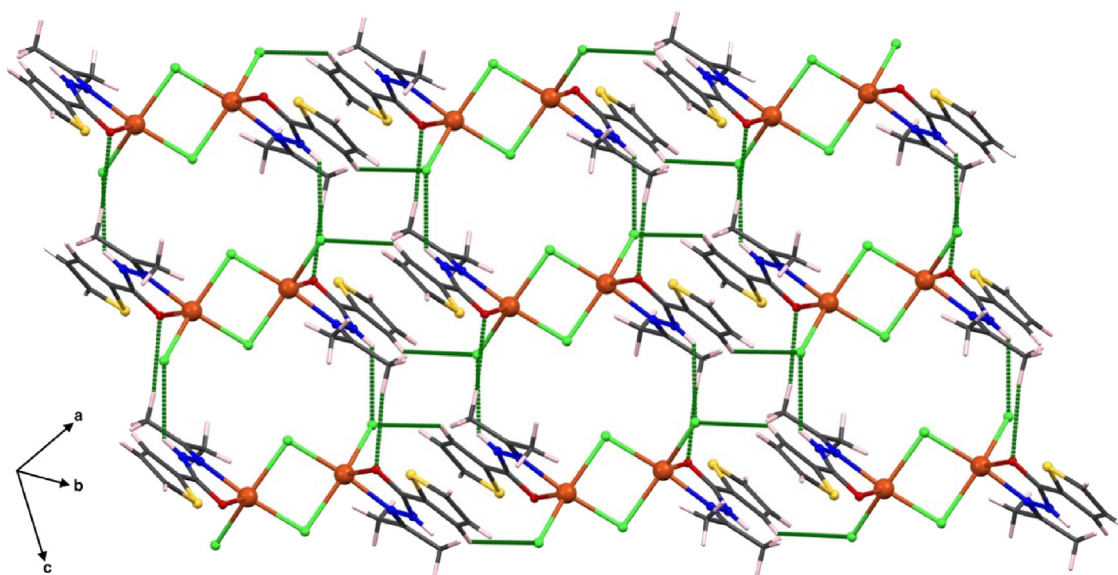


Fig. 4. Perspective view of the crystal structure of **2** showing the two-dimensional network connected through the hydrogen bonds in dashed green lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

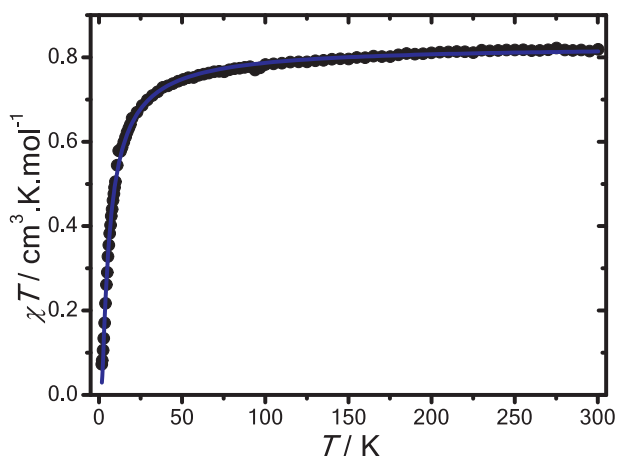


Fig. 5. Temperature dependence of χT under an applied magnetic field of 1000 Oe for **2**. The blue solid line corresponds to the fit of the data. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 5
Antioxidant activity for **1** and **2**.

A. ABTS radical scavenging potential of 1 and 2				
% Inhibition in ABTS assay ^a				
Products	1	2	BHA ^b	BHT ^b
IC 50 μM	73.57 \pm 2.52	109.73 \pm 2.41	20.02 \pm 0.77	6.79 \pm 1.0
B. Cupric ion reducing antioxidant capacity for 1 and 2				
Absorbances in CUPRAC assay ^a				
Products	1	2	BHA ^b	BHT ^b
A 0.5 μM	254.44 \pm 1.73	256.24 \pm 0.93	16.82 \pm 2.34	7.67 \pm 1.37

^a Values expressed are means \pm S.D. of three parallel measurements.

^b Reference compounds.

have valuable antioxidant activities based on *in vitro* assays, including DPPH, ABTS (Table 5), superoxide radical scavenging activities, ferric reducing antioxidant power, hydrogen peroxide scavenging, and metal chelating activities [63]. Both of our Schiff base complexes have demonstrated a moderate antioxidant effect; compound **1** was more efficient than compound **2**, whether for the inhibition of free radical ABTS, or the reduction of copper (II)-neocuproine [Cu(II)-Nc] formed during the reaction of CUPRAC. Table 4 shows that **1** has lower IC₅₀ and A0.5 values compared with **2** but are modestly higher than those of the reference compounds (BHA, BHT) which indicates both compounds have moderate antioxidant activity. It has been proved that Schiff base ligands and their copper complexes showed a significant free radical scavenging action. This may be due to the presence of -NH groups which may donate an electron or hydrogen atom and form a stable free radical [64]. On the grounds of our products structure and supporting on others studies results and analysis, we strongly suggest that there was a powerful synergic antioxidant effect of the sulfur coupled and incorporated atom within the current products molecular structure.

3.4. Anti acetylcholinesterase activity

A potent AChE inhibition was asserted by **1** and **2**, as indicated by their IC₅₀ values (the quantity that was sufficient to hinder 50% of the AChE enzyme in the reaction), which are as low as Galantamine (Table 6). While the *in vitro* neuroprotective potential of **2** was greater than for **1**, it is important to note that **2** was more effective than the reference compound Galantamine. A previous study reported that all of the Schiff bases showed high AChE inhibition, however none of them was more potent than Galantamine [65]. Regarding structures of **1** and **2**, the main difference between them is that there are two copper atoms in each molecule of **2** while there is only a single copper atom in **1**, so we believe that the response against AChE is proportional to the

Table 6
Anti-acetylcholinesterase activity for **1** and **2**.

Acetylcholinesterase inhibitory activity			
Products	1	2	Galantamine ^a
IC 50 μM	22.46 \pm 0.37	10.23 \pm 0.37	11.33 \pm 1.01

^a Reference compounds.

amount of copper; the activity of **2** is twice as effective as **1**. Other researchers have shown that the presence of heavy metals, such as chromium, copper, and mercury, strongly inhibited the activity of P. javanicus AChE to below 50%, while several pairwise combinations of different metals exhibited synergistic inhibiting effects on the enzyme, greater than was found for the individual metals; this was especially true for chromium, copper, and mercury [66]. On the other hand, we suspect that the presence of the sulfur atom in our two compounds has not only shown antioxidant activities, but also plays a considerable effect on AChE inhibition, as a previous study reported the binding of the sulfur atom to the anionic site of cholinesterase was the major factor in cholinesterase inhibition by thioether carbamates [67].

4. Conclusion

In conclusion, two new complexes of Cu (II) based on N'-(propan-2-ylidene) thiophene-2-carbohydrazone ligand were synthesized and structurally characterized, by using single crystal X-ray crystallographic tools. The magnetic properties of di- μ -chloro bridged Cu(II) complex indicate antiferromagnetic intra dimer coupling with $J = -2.99 \text{ cm}^{-1}$. Due to the presence of -NH groups and sulfur in the structure of **1** and **2**, these compounds have a noticeable effect on the inhibition of free radical ABTS or the reduction of copper(II)-neocuproine [Cu(II)-Nc] CUPRAC, compound **1** was more active than **2** for the two methods. However, for AChE inhibition, compound **2** with di- μ -chloro bridged Cu (II) was more effective than the reference compound Galentamine; this phenomenal finding requires supplement studies concerning *in vivo* evaluation, to strengthen the current result as to list this product among the panel of the most powerful antialzheimer standards.

Declaration of Competing Interest

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

Acknowledgements

The authors are grateful to University Frères Mentouri de Constantine, MESRS (Algeria). The Algerian PRFU project (2018-2021: grant N° B00L01UN250120180004) is also acknowledged. J. L thank the University of Montpellier, CNRS and PAC of ICGM.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119519>.

References

- N. Bhavne, P. Bahad, P. Sonparote, A. Aswar, J. Indian Chem. Soc. 79 (2002) 342–344.
- P. Souza, J.A. Garcia-Vázquez, J.R. Masaguer, Transition Met. Chem. 10 (1985) 410–412.
- R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, M. Siczek, S. Demeshko, B. Soltani, T. Lis, Inorg. Chem. Commun. 62 (2015) 60–63.
- D. Laziz, C. Beghidja, N. Baali, B. Zouchoune, A. Beghidja, Inorg. Chim. Acta 497 (2019) 119085.
- H. Wang, H. Yuan, S. Li, Z. Li, M. Jiang, Bioorg. Med. Chem. Lett. 26 (2016) 809–813.
- E. Yousif, A. Majeed, K. Al-Sammarrae, N. Salih, J. Salimon, B. Abdullah, Arabian J. Chem. 10 (2017) S1639–S1644.
- The chemistry of nickel-containing enzymes, in: Progress in Inorganic Chemistry, pp. 493–597.
- N. Zhang, Y.-H. Fan, Z. Zhang, J. Zuo, P.-F. Zhang, Q. Wang, S.-B. Liu, C.-F. Bi, Inorg. Chem. Commun. 22 (2012) 68–72.
- G.-L. Li, W.-Q. Cheng, L.-F. Zhang, Z.-H. Ni, M.-M. Yu, H.-Z. Kou, Transition Met. Chem. 37 (2012) 469–474.
- W.-Y. Huang, Z.-L. Chen, K. Wang, X. Zhou, F.-P. Liang, Transition Met. Chem. 37 (2012) 291–296.
- K.C. Gupta, A.K. Sutar, Coord. Chem. Rev. 252 (2008) 1420–1450.
- Y. Huang, T. Liu, J. Lin, J. Lü, Z. Lin, R. Cao, Inorg. Chem. 50 (2011) 2191–2198.
- S. Bhunia, S. Koner, Polyhedron 30 (2011) 1857–1864.
- O. Pouralimardan, A.-C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 1599–1608.
- R. Manikandan, P. Viswanathamurthi, M. Muthukumar, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 83 (2011) 297–303.
- M. Ibrahim, A. Khan, M. Ikram, S. Rehman, M. Shah, H.A. Un Nabi, A. Ahuchaogu, AJOCS 2 (2017) 1–12.
- M. Kumar, T. Padmini, K. Ponnuel, J. Saudi Chem. Soc. 21 (2017) S322–S328.
- F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1987) S1–S19.
- K.-K. Bedia, O. Elgin, U. Seda, K. Fatma, S. Nathaly, R. Sevim, A. Dimoglo, Eur. J. Med. Chem. 41 (2006) 1253–1261.
- H. Yin, S. Chen, L. Li, D. Wang, Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 2215–2223.
- E. Mukvevho, Z. Ferreira, A. Ayeleso, Molecules 19 (2014).
- E.E. Battin, J.L. Brumaghim, Cell Biochem. Biophys. 55 (2009) 1–23.
- Y. Sikdar, R. Modak, D. Bose, S. Banerjee, D. Bieko, W. Zierkiewicz, A. Bieko, K. Das Saha, S. Goswami, Dalton Trans. 44 (2015) 8876–8888.
- J.A. Carrabine, M. Sundaralingam, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 369–371.
- R.F. Drake, V.H. Crawford, N.W. Laney, W.E. Hatfield, Inorg. Chem. 13 (1974) 1246–1249.
- S. Ouilia, C. Beghidja, A. Beghidja, L. Belkhir, P. Rabu, Inorg. Chim. Acta 476 (2018) 54–60.
- A. Rodríguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, Inorg. Chem. 41 (2002) 3769–3778.
- Y.-M. Lee, H.-W. Lee, Y.-I. Kim, Polyhedron 24 (2005) 377–382.
- W.A. Alves, R.H.d.A. Santos, A. Paduan-Filho, C.C. Becerra, A.C. Borin, A.M.D.C. Ferreira, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 2269–2278.
- M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, A.E. Martell, J. Reibenspies, Inorg. Chem. 38 (1999) 2328–2334.
- V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, Inorg. Chem. 15 (1976) 2107–2110.
- S. Demeshko, G. Leibel, S. Dechert, F. Meyer, Dalton Trans. (2004) 3782–3787.
- E. Gungor, H. Kara, Inorg. Chim. Acta 384 (2012) 137–142.
- M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, Polyhedron 19 (2000) 2483–2491.
- A. Sasmal, S. Shit, C. Rizzoli, H. Wang, C. Desplanches, S. Mitra, Inorg. Chem. 51 (2012) 10148–10157.
- K. Skorda, T.C. Stamatas, A.P. Vafiadis, A.T. Lithoxidou, A. Terzis, S.P. Perlepes, J. Mrozinski, C.P. Raptopoulou, J.C. Plakatouras, E.G. Bakalbassis, Inorg. Chim. Acta 358 (2005) 565–582.
- B. Murphy, B. Hathaway, Coord. Chem. Rev. 243 (2003) 237–262.
- R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, C. Rice-Evans, Free Radical Biol. Med. 26 (1999) 1231–1237.
- R. Apak, K. Güçlü, M. Özyürek, S.E. Karademir, J. Agric. Food. Chem. 52 (2004) 7970–7981.
- G.L. Ellman, K.D. Courtney, V. Andres Jr, R.M. Featherstone, Biochem. Pharmacol. 7 (1961) 88–95.
- Bruker APEX2 and SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., (2007).
- G.M. Sheldrick, Acta Cryst. C71 (2015) 3.
- D.C. Palmer, CrystalMaker, CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England, 2014.
- C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, J. Appl. Cryst. 39 (2006) 453–457.
- A.L. Spek, Acta Cryst., D 65 (2009) 148–155.
- A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1984) 1349–1356.
- P. Kapoor, A.P.S. Pannu, M. Sharma, M.S. Hundal, R. Kapoor, M. Corbella, N. Aliaga-Alcalde, J. Mol. Struct. 981 (2010) 40–45.
- S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 1693–1708.
- N.F. Chilton, R.P. Anderson, L.D. Turner, A. Soncini, K.S. Murray, J. Comput. Chem. 34 (2013) 1164–1175.
- O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, New York, 1993.
- T. Rojo, M.I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1987) 285–291.
- P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 4884–4899.
- K. Das, A. Datta, C. Sinha, J.-H. Huang, E. Garribba, C.-S. Hsiao, C.-L. Hsu, ChemistryOpen 1 (2012) 80–89.
- T. Rojo, M.I. Arriortua, J.L. Mesa, R. Cortes, G. Villeneuve, D. Beltran, Inorg. Chim. Acta 134 (1987) 59–66.
- S.-C. Cheng, H.-H. Wei, Inorg. Chim. Acta 340 (2002) 105–113.
- X.-H. Bu, M. Du, L. Zhang, Z.-L. Shang, R.-H. Zhang, M. Shionoya, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2001) 729–735.
- S.G.N. Roundhill, D.M. Roundhill, D.R. Bloomquist, C. Landee, R.D. Willett, D.M. Dooley, H.B. Gray, Inorg. Chem. 18 (1979) 831–835.
- W.E. Marsh, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, Inorg. Chem. 21 (1982) 2679–2684.
- W.E. Marsh, K.C. Patel, W.E. Hatfield, D.J. Hodgson, Inorg. Chem. 22 (1983) 511–515.
- H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2001) 2487–2493.
- S. Thakurta, P. Roy, G. Rosair, C.J. Gómez-García, E. Garribba, S. Mitra, Polyhedron 28 (2009) 695–702.
- J.-H. Kim, H.-J. Jang, W.-Y. Cho, S.-J. Yeon, C.-H. Lee, Arabian J. Chem. (2018).
- K. Hariprasath, I. Sudheer babu, Asian J. Pharm. Anal. Med. Chem. 2 (2014) 119–126.

- [65] B.M. Abd Razik, H. Osman, M.O. Ezzat, A. Basiri, A. Salhin, Y. Kia, V. Murugaiyah, *Med. Chem.* 12 (2016) 527–536.
- [66] M.K. Sabullah, M.R. Sulaiman, M.Y.A. Shukor, M.A. Syed, N.A. Shamaan, A. Khalid, S.A. Ahmad, *Sci. World J.* 2014 (2014).
- [67] A.M. Mahfouz, R.L. Metcalf, T.R. Fukuto, *J. Agric. Food. Chem.* 17 (1969) 917–922.

Résumé

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation structurale, magnétique et biologique de deux séries de complexes de coordination à base de métaux de transitions pour la première série et à base métaux de transitions et lanthanides pour la deuxième avec différentes bases de schiff.

La réaction de l'acide 2-thiophèncarboxylique (L') avec des ions de cuivre, a conduit à trois structures dont un monomère et deux dimères de formules générales respectives :

$[\text{Cu}(\text{L})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L}')_4(\text{L}'\text{-méthyl ester})]$; (HL) :N'- (propan-2-ylidène) thiophène-2-carbohydrazide.

Alors que la réaction avec les trois énantiomères (R,R ; S,S et R,S) de la base de Schiff type salen : 2,2'-[[[(1C*,2C*)-1,2-diphenyl-1,2-ethanediyl]-bis(*E*)nitrilomethylidyne] bis[6-ethoxy], avec les ions lanthanides Dy^{III}/Yb^{III} et les ions Zn^{II}/Ni^{II}, nous a conduit à sept complexes hétéro-bimétalliques chiraux du type 3d/4f avec les formules:

C*,C*-[ZnLDy(m-OAc)(NO₃)₂], R,R-[ZnLYb(m-OAc)(NO₃)₂], C*,C*-[NiLDy(NO₃)₃] ;
C*,C*: R-R, S-S, R-S; L: 2,2'-[[[(1C*,2C*)-1,2-diphenyl-1,2-ethanediyl]-bis(*E*)nitrilomethylidyne] bis[6-ethoxy]

L'étude structurale et les propriétés physico-chimiques des composés a été réalisé en utilisant plusieurs techniques : telles que la diffraction des rayons X Sur monocristal, la spectroscopie infrarouge, l'analyse élémentaire, l'ATG et les mesures magnétiques. Pour les propriétés biologiques (antioxydantes et anti-alzheimer), deux composés ont un effet modéré sur l'inhibition des radicaux ABTS libres ou réduction du cuivre (II) -neocuproïne [Cu (II) - Nc] CUPRAC ; pour l'inhibition AChE, le composé à base de Cu^{II} doublement ponté par μ -chloro, était étonnamment plus efficace que la galanthamine (le médicament de référence).

Les mesures magnétiques ont révélé que tous les produits mesurés montrent des interactions antiferromagnétiques prédominantes.

Mots clefs : DRX, bases de Schiff, métaux de transition, ions lanthanides, propriétés magnétiques, propriétés biologiques.

Abstract

The present work concerns the synthesis and structural, magnetic and biological characterization of two series of coordination complexes based on transition metals for the first and transition metals and lanthanides for the second with different schiff bases ligands.

The reaction of 2-thiophenecarboxylic acid (L') with copper ions, has led to three structures including a monomer and two dimers with respective general formulas:

$[\text{Cu}(\text{L})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L}')_4(\text{L}'\text{-methyl ester})]$; HL : N'- (propan-2-ylidène) thiophène-2-carbohydrazide.

While the reaction of the three enantiomers (R,R; S,S and R,S) of the Salen Schiff bases 2,2'-[[$(1\text{C}^*,2\text{C}^*)$ -1,2-diphenyl-1,2-ethanediyl]-bis(*E*)nitrilomethylidyne] bis[6-ethoxy], with lanthanide ions and Zn (II) / Ni (II) ions, leads to seven chiral hetero-bimetallic complexes with the formulas:

$\text{C}^*,\text{C}^*\text{-}[\text{ZnLDy}(\text{m-OAc})(\text{NO}_3)_2]$, $\text{R,R-}[\text{ZnLYb}(\text{m-OAc})(\text{NO}_3)_2]$, $\text{C}^*,\text{C}^*\text{-}[\text{NiLDy}(\text{NO}_3)_3]$;
 C^*,C^* : R-R, S-S, R-S; L: 2,2'-[[$(1\text{C}^*,2\text{C}^*)$ -1,2-diphenyl-1,2-ethanediyl]bis(*E*)nitrilomethylidyne] bis[6-ethoxy]

The structural and physico-chemical properties of the compounds have been studied using several techniques : such as single crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy, elementary analysis, ATG and magnetic measurements on squid. for the biological properties (antioxidant et anti-alzheimer), two compounds have a noticeable effect on the inhibition of free radicals ABTS or reduction of copper(II)-neocuproine [Cu (II) -Nc] CUPRAC, for inhibiting AChE, compound with di- μ -chloro bridged Cu^{II} was more effective than the reference medicine compound Galentamine.

Magnetic measurements revealed that all of the products measured showed predominant antiferromagnetic interactions.

Keywords: DRX, Schiff bases ligands, transition metals, lanthanide ions, magnetic properties, biological properties.

الملخص

يتعلق العمل الحالي بالتصنيع والتوصيف الهيكلي والمغناطيسي والبيولوجي لمجموعتين من المعقدات القائمة على المعادن الانتقالية بالنسبة للمجموعة الأولى وعلى أساس المعادن الانتقالية و اللانثانيدات بالنسبة للمجموعة الثانية مرتبطة مع قواعد شيف مختلفة.

أدى تفاعل حمض 2-ثيوفين كاربوكسيل (L') مع أيونات النحاس ، إلى ثلاثة هياكل بما في ذلك هيكل أحادي النواة وآخرين ثنائيي النواة ذات الصيغ العامة:

$[Cu(L)_2]$, $[Cu_2(\mu-Cl)_2(HL)_2Cl_2]$, $[Cu_2(\mu-L')_4(L'-methyl\ ester)]$; (HL) :N'-(propan-2-ylidène) thiophène-2-carbohydrazid.

بينما التفاعل مع

2,2'-[[$(1C^*,2C^*)$ -1,2-diphenyl-1,2-ethanediyl]bis(E)nitrilomethylidyne]bis[6-ethoxy] enantiomeres ($R-R$, $S-S$ et $R-S$) مع أيونات اللانثانيدات وأيونات ($Ni(II)$)Zn (II) ، قادنا إلى سبعة معقدات ثنائية النواة الغيرمتجانسة 3d/4f مع الصيغ :

$C^*,C^*-[ZnLDy(m-OAc)(NO_3)_2]$, $R,R-[ZnLYb(m-OAc)(NO_3)_2]$, $C^*,C^*-[NiLDy(NO_3)_3]$;
 C^*,C^* : $R-R$, $S-S$, $R-S$; L : 2,2'-[[$(1C^*,2C^*)$ -1,2-diphenyl-1,2-ethanediyl]bis(E)nitrilomethylidyne] bis[6-ethoxy]

أجريت الدراسة البنوية والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات باستخدام العديد من التقنيات, مثل حيود الأشعة السينية على أحادي البلور, التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء, التحليل الأولي, ATG و القياسات المغناطيسية على جهاز squid, بالنسبة للخصائص البيولوجية ، فإن فعالية مركبين من المجموعة لهما تأثير معتدل على تثبيط الجذور ABTS الحرة و ارجاع النحاس، neocuproine [Cu (II) -Nc] CUPRAC ، بالنسبة لتثبيط AChE، المركب الذي يحتوي على أيونات Cu المرتبطة بواسطة μ -chloro كانت فعالة بشكل مدهش و أكثر فعالية من galanthamine (الدواء المرجعي).

كشفت الدراسات المغناطيسية أن جميع المنتجات التي تم قياسها أظهرت أن التفاعلات السائدة هي ضد فيرومغناطيسية.

الكلمات الدالة: DRX، قواعد شيف، معادن انتقالية ، أيونات اللانثانيد ، الخواص المغناطيسية ، الخواص البيولوجية.