



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 : 57/D3C/2020

Série : 10/CH/2020

## Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat LMD**

Spécialité : Chimie Inorganique.

Présentée par :

**Benahsene Amani Hind**

Intitulée :

**Synthèse, caractérisation et propriétés multiples de nouveaux  
composés à base de Dapsone**

Soutenue le : 28 Décembre 2020

Devant le jury composé de :

**Mme. Aouatef CHEROUANA**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Présidente**

**Mme. Lamia BENDJEDDOU**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Rapporteur**

**Mme. Fatima SETIFI**

**Professeur. Université Ferhat Abbas Sétif 1**

**Examinatrice**

**Mme. Chahrazed BEGHIDJA**

**Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1**

**Examinatrice**

*« There is no such thing as a "self-made" man. We are made up of thousands of others. Everyone who has ever done a kind deed for us, or spoken one word of encouragement to us, has entered into the make-up of our character and of our thoughts, as well as our success. »*

---

*George Burton Adams*

*Tout d'abord **Merci** à toute personne passant par là, prenant le temps de lire ce manuscrit Fruit d'un long travail acharné, effectué durant près de cinq années consécutives.*

Cette thèse de doctorat a été réalisée à L'Unité de Recherche Chimie de l'Environnement moléculaire et Structurale « URCHEMS » de l'Université frères Mentouri, Constantine 1.  
Sous la direction de Madame la Professeur **Lamia BENDJEDDOU**.

Je tiens tout particulièrement à remercier en premier lieu ma directrice de thèse la Pr Lamia Bendjeddou, qui a accepté d'encadrer mon travail, elle m'a tenue sous son aile, soutenue, a partagé ses connaissances avec moi, et m'a formé pour devenir je l'espère un bon chercheur et enseignant dont elle pourra être fière.

Je vous remercie madame, d'être toujours disponible et à l'écoute de m'avoir accordé votre confiance et une large indépendance dans l'exécution de ce travail.

Je tiens à remercier grandement Madame **Aouatef Cherouana** Professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1 pour d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de président.

Je souhaite également remercier Madame **Fatima Setifi** Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1 pour d'avoir accepté d'examiner ce travail et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame **Chahrazed Beghidja** professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1 pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans la réalisation de cette thèse :

- **Pr Mauro Carcelli, Pr Giorgio Pelosi et le Pr Cristiano Viapianni** Professeurs a l'université de Parme, departement of Chemistry, Life Sciences and environmental sustainability, Parco Area delle Scienze 17/A, 43124 Parma, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoir durant mon stage d'étude, pour leurs disponibilités et leurs conseils ainsi que leur aide pour la réalisation d'une partie de ce travail.
- **Pr Carlos.J. Garcia Gomez**, Professeur a l'Institut des Sciences Moléculaires, Université de Valence, Espagne. pour son extrême gentillesse, sa disponibilité et générosité, ainsi que son aide pour la réalisation des mesures magnetiques.
- **Dr Nasreddine Ennaceur et Rokaya Henchiri** membres des laboratoires : Laboratoire des matériaux, Energie et Environnement UR 14/ES 26 Université de Gafsa Tunisie, et le laboratory of Quantum and Molecular Photonics, Institut d'Alembert, Ecole normale superieure Paris-Saclay, 94230 Cachan, France. Pour leurs aides et disponibilité et pour m'avoir ouvert la porte au monde de l'optique non linéaire.
- **Samia Zaout, Ouafa Boukhmisse et Fatiha Guenifa**, collègues et amies qui m'ont beaucoup aidé et encourager dans la réalisation de ce travail.

Sans l'aide de toutes ces personnes ce travail n'aurait jamais pu aboutir.

Je vous en serai à jamais reconnaissante.

Merci à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

## **INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

<b>Références</b> .....	5
-------------------------	---

## **CHAPITRE I Partie théorique**

<b>I. Généralités sur l'optique non linéaire (NLO)</b> .....	7
--	---

I.1. Génération de seconde harmonique (SHG) .....	10
---	----

I.2. Matériaux pour l'optique non linéaire .....	11
--	----

I-2.1. Historique .....	11
-------------------------	----

I-2.2. Les matériaux inorganiques .....	13
---	----

I.2.3. Les matériaux organiques .....	14
---------------------------------------	----

I.2.4. Les matériaux semi-organiques .....	16
--	----

I.3. Méthode Kurtz et Perry pour la génération de seconde harmonique .....	21
--	----

<b>II. Analyse des surfaces Hirshfeld</b> .....	23
---	----

<b>III. Les Sulfones</b> .....	27
--------------------------------	----

III.1. Généralités .....	27
--------------------------	----

III.2. 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone Dapsone .....	38
--	----

III.2.1. Historique de la Dapsone.....	38
--	----

III-2.2. Activité antimicrobienne et anti-inflammatoires de la dapsone .....	41
--	----

III-2.2.1. Activité antimicrobienne .....	41
---	----

III-2.2.2. Activité anti-inflammatoire .....	42
--	----

III.2.3. Mécanisme d'action de la Dapsone.....	44
--	----

III.2.4. Relation structure-activité .....	45
--	----

III.2.5. Choix du ligand .....	47
--------------------------------	----

<b>Références</b> .....	50
-------------------------	----

## **CHAPITRE II Synthèse, étude structurale et propriétés biologiques, magnétiques et de luminescence de nouveaux complexes de coordination à base du 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone.**

<b>I-Introduction</b> .....	60
-----------------------------	----

<b>II- Synthèse des complexes</b> .....	62
---	----

<b>III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge</b> .....	62
--	----

<b>IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal</b> .....	71
--	----

IV-1- Enregistrement des intensités .....	71
---	----

IV- 2- Résolution et affinement des structures .....	71
--	----

<b>V- Diffraction Rayon X sur poudre</b> .....	73
--	----

## VI- Etude structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld de six nouveaux complexes de coordination ....

75

VI-1-Description structurale et Analyse des surfaces du complexe (I) aqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) copper (II).....	75
VI-1-1Description structurale .....	75
VI-1-2-Analyse des surfaces Hirshfeld .....	81
VI-2-Description structurale et Analyse des surfaces du complexe (II) Diaqua-bis (4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N,N')-bis(N,N'-dimethylformamide- $\kappa$ O) copper (II) dinitrate .....	84
VI-2-1-Description structurale .....	84
VI-2-2-Analyse des surfaces Hirshfeld .....	89
VI-3-Description structurale et analyse des surfaces du complexe (III) Bis(2,2'-bipyridyl- $\kappa$ 2N,N')-(nitrate- $\kappa$ 2O,O') copper (II) Nitrate bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone) Tri-hydrate .....	92
VI-3-1-Description structurale .....	92
VI-3-2- Analyse des surfaces Hirshfeld .....	101
VI-4-Description structurale et Analyse des surfaces du complexe (IV) catena-[( $\mu$ <sub>2</sub> -4,4'-sulfonyldianiline $\kappa^2$ N:N')-aqua-( $\mu$ <sub>2</sub> -nitrate- $\kappa^2$ O:O') (di nitrate- $\kappa^2$ O,O') cadmium] .....	105
VI-4-1-Description structurale .....	105
VI-4-2- Analyse des surfaces .....	110
VI-5-Description structurale du complexe (V) catena-poly[cyclo-bis( $\mu$ <sub>2</sub> -4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ 2N,N')-diaqua ( $\mu$ <sub>2</sub> -chlorido) -(trichloro) dicopper(II)] monohydrate. ....	112
VI-6-Description structurale et analyse des surfaces du complexe (VI) diaqua-bis(4-nitroaniline $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium (II) .....	118
VI-6-1-Description structurale .....	118
VI-6-2- Analyse des surfaces .....	123
<b>VII-Propriétés biologiques .....</b>	<b>125</b>
VII-1. Propriétés antibacteriennes.....	125
VII-1.1 Evaluation de l'activité antibactérienne .....	126
VII-1.2 Protocole .....	127
VII-1.3 Lecture .....	127
VII-1.3 Résultats de l'activité antibacterienne.....	128
VII-2. Propriétés anti-oxydantes .....	133
<b>VIII- Evaluation des Propriétés magnétiques .....</b>	<b>143</b>
VIII-1 Propriétés magnétiques des complexe (I) et (II) ; [CuII(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] et [Cu (DDS) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	143
VIII-2 Propriétés magnétiques du complexe (III); [Cu (2,2'-Bipy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )] (NO <sub>3</sub> )(DDS) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ....	144
<b>IX- Propriétés de luminescence .....</b>	<b>146</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>149</b>
<b>Références .....</b>	<b>152</b>

## **CHAPITRE III Synthèse, caractérisation, étude structurale et propriétés optique non linéaire de nouveaux composés hybrides à base d'anion nitrate et du 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone**

<b>I-Introduction</b> .....	162
<b>II- Synthèse des composés hybrides</b> .....	164
<b>III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge</b> .....	165
<b>IV- Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal</b> .....	167
IV-1- Enregistrement des intensités .....	167
IV- 2- Résolution et affinement de la structure .....	167
<b>V- Analyse thermogravimétrique</b> .....	169
<b>VI- Etude structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld</b> .....	171
VI-1- Description structurale du composé (I) : (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate 171	
VI-2- Description structurale du composé (II) : (4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate .....	175
VI-3- Description structurale du composé (III) : Bis [di (4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate .....	179
VII-4- Etude comparative .....	184
VII-5- Analyse des Surfaces Hirshfeld (HS) des trois composés.....	185
<b>VII- Propriétés antibacteriennes</b> .....	192
<b>VIII- Propriétés Optiques Non linéaires (NLO)</b> .....	193
VII.1. Propriétés Optiques Non Linéaires (ONL) des composés (I) et (II) .....	193
VII.2. Réponse d'ONL par un test direct .....	193
VII.3. Réponse SHG par un test approfondi à l'ambiante .....	195
VII.4. Interprétation des résultats .....	197
VII.5. Calculs de l'hyperpolarizabilité et polarisabilité .....	198
VII.6. Corrélation structure propriétés .....	199
<b>Conclusion</b> .....	203
<b>Références</b> .....	205
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>207</b>
<b>PERSPECTIVES</b> .....	<b>209</b>
<b>PUBLICATIONS</b>	
<b>ANNEXES</b>	

## Liste des Tableaux

### Liste des tableaux chapitre 1:

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des matériaux inorganiques et organiques .....	17
Tableau 2 : Critères d'un matériau ONL idéal .....	21

### Liste des tableaux chapitre 2:

Tableau 1: Bandes IR caractéristiques de la molécule de DDS et des complexes de (I) à (V). .....	79
Tableau 2 : Données Cristallographiques, Conditions d'enregistrement et affinement des complexes (I), (II), (III), (IV), (V) et (VI) : .....	83
Tableau 3: Distances et angles de liaison de la sphère de coordination de l'ion Cu(II) .....	76
Tableau 4 : Critères de différenciation du mode de coordination de l'anion nitrate .....	78
Tableau 5: Liaisons Hydrogène dans le composé (I) .....	79
Tableau 6: Distances et angles de liaison autour de l'ion métallique Cu (II) .....	85
Tableau 7: Liaisons Hydrogène dans le complexe (II).....	87
Tableau 8: Distances (Å) de la sphère de coordination des complexes [Cu (2,2'-Bipy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> (Y) <sup>-</sup> .....	93
Tableau 9: Distances (Å) de la sphère de coordination des complexes [Cu (2,2'-Bipy) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )] <sup>+</sup> (Y) <sup>-</sup> .....	94
Tableau 10: Distances (Å) de la sphère de coordination des atomes Cu1 et Cu2 du complexe (III) .....	94
Tableau 11: Paramètres géométriques des anions nitrate et Critères de Kleywegt pour la différenciation du mode de coordination Aniso-bidentate de l'anion nitrate : .....	95
Tableau 12: Déviation par rapport au plan moyen et angle dièdre .....	97
Tableau 13: Liaisons Hydrogène du composé (III).....	98
Tableau 14: Pourcentage des contributions des différentes interactions de la Surface Hirshfeld.....	105
Tableau 15: Distance (Å) et Angles (°) de la sphère de coordination du composé (IV) .....	107
Tableau 16: Paramètres géométriques des anions nitrate et Critères de Kleywegt pour la différenciation du mode de coordination bidentate de l'anion nitrate : .....	108
Tableau 17: Liaisons Hydrogènes (Å, °) : .....	109
Tableau 18: Pourcentage de contribution des différents contacts intermoléculaire de la surface de Hirshfeld. ....	112
Tableau 19: Distances (Å) et Angles (°) de la sphère de coordination des ions Cu1 et Cu2 .....	114
Tableau 20: Liaisons hydrogène dans le complexe (V).....	116
Tableau 21: Distances (Å) et Angles (°) autour de l'atome Cd <sup>II</sup> du composé (VI): .....	120
Tableau 22: Liaisons hydrogène dans le complexe (VI) .....	121
Tableau 23: Diamètres des zones d'inhibition (mm) des produits de synthèse testés vis-à-vis des bactéries à Gram négatif. ....	129
Tableau 24: Diamètres des zones d'inhibition des produits de synthèse testés vis-à-vis des bactéries à Gram positif.....	129
Tableau 25: Profile de sensibilité aux antibiotiques des bactéries testées.....	131
Tableau 26: CMI- CMB de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à Gram négatif : .....	131
Tableau 27: CMI-CMB de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à Gram positif : .....	132
Tableau 28: Rapport CMB/CMI de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à Gram Négatif .....	133
Tableau 29: Rapport CMB/CMI de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à Gram positif .....	133
Tableau 30: % Inhibition du DPPH des composés testés .....	137
Tableau 31: % Inhibition de l'ABTS. ....	139
Tableau 32: Résultats du test CUPRAC.....	141
Tableau 33: Activité d'inhibition urease.....	143

### Liste des tableaux chapitre 3:

Tableau 1: Fréquences de vibrations anions nitrate : .....	166
--	-----

<i>Tableau 2: Données Cristallographiques, Conditions d'enregistrement des composés hybrides (I), (II) et (III).</i>	169
<i>Tableau 3: Liaisons hydrogène (Å, °) du composé (I)</i>	172
<i>Tableau 4 : Liaisons hydrogène (Å, °) du composé (II)</i>	177
<i>Tableau 5: Liaisons hydrogène (Å, °) du composé (III)</i>	181
<i>Tableau 6: Distances et Angles entités cationiques des composés (I), (II), (III) et DDS</i>	184
<i>Tableau 7: Diamètres des zones d'inhibition (mm) des produits de synthèse testés vis-à-vis des bactéries à Gram négatif et positif.</i>	192
<i>Tableau 8 : Les valeurs calculées de polarisabilité (<math>\alpha</math>) et de l'hyperpolarisabilité (<math>\beta</math>) des composés (I) et (II) .</i>	199

## Liste des figures chapitre 2 :

Figure 1 Spectre IR du Ligand DDS. ....	64
Figure 2: Spectre IR du complexe (I) $[Cu (DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]$ .....	67
Figure 3 : Spectre IR du complexe (II) $[Cu (DDS)_2(DMF)_2(H_2O)_2] (NO_3)_2$ .....	68
Figure 4 : Spectre IR du complexe (III) $[Cu (2,2'-bipy)_2(NO_3)](NO_3) (DDS)_2 (H_2O)_3$ .....	68
Figure 5: Spectre IR du complexe (IV) $[Cd (DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]_n$ .....	69
Figure 6 : Spectre IR du complexe (V) $[Cu (DDS)_2(Cl)_4(H_2O)_2]_n H_2O$ .....	69
Figure 7 : Spectre IR du complexe (VI) $CdC_{12}H_{16}N_6O_{12}$ .....	70
Figure 8: Diffractogramme expérimental et simulé du Complexe (I).....	73
Figure 9: Diffractogramme expérimental et simulé du Complexe (II) .....	74
Figure 10: Diffractogramme expérimental et simulé du Complexe (IV) $[Cd$ $DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]_n$ .....	74
Figure 11: Unité asymétrique du complexe $[Cu(DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]$ .....	75
Figure 12: (a) Sphère de coordination (b) Polyèdre de coordination, autour du centre métallique. (i) 1-x, 1-y, z .....	76
Figure 13: Modes de coordination de l'anion nitrate.....	77
Figure 14: Empilement cristallin du complexe $[Cu (DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]$ (I).....	79
Figure 15: Liaisons hydrogène et jonctions entre chaînes monomériques dans le complexe (I) ..... <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	80
Figure 16: Liaisons hydrogène et jonction entre couches monomériques dans le complexe (I) .....	81
Figure 17: (a) Surface Hirshfeld $d_{norm}$ et interactions du complexe (I) (b) rotation de $180^\circ$ ..	82
Figure 18: Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts du complexe (I) et leurs taux de contribution de la surface totale. ....	82
Figure 19: Surface Hirshfeld dépeinte en mode : (a,b) curvedness et (c,d) shape index .....	83
Figure 20: Unité asymétrique du complexe $[Cu (DDS)_2(DMF)_2 (H_2O)_2]^{+2} (NO_3^-)_2$ (II).....	84
Figure 21: (a) Sphère de coordination, (b) Polyèdre de coordination du complexe (II).....	85
Figure 22: Empilement cristallin du complexe $[Cu (DDS)_2 (DMF)_2 (H_2O)_2] (NO_3^-)_2$ (II). ....	86
Figure 23: Formation de dimères cationiques et chaînes mixtes. ....	88
Figure 24: Jonction entre les couches mixtes cation-anion.....	89
Figure 25: Surface Hirshfeld : (a) $d_{norm}$ (b) shape index (c) curvedness du complexe (II). ....	90
Figure 26: Empreinte Digitale 2D-FPs des différents contacts du complexe (II) et leurs taux de contribution de la surface totale.....	91
Figure 27: Unité asymétrique du complexe $[Cu (2,2-Bipy)_2(NO_3)]^+ (NO_3)^-(DDS)_2(H_2O)_3$ (III) .....	92
Figure 28: Géométrie possible des complexes de coordination $[Cu (chélate)_2 (OXO)]^+ (Y)^-$ .	95
Figure 29: Polyèdre de coordination des deux ions métalliques Cu1 et Cu2.....	96
Figure 30: Empilement cristallin du complexe (III) .....	97
Figure 31: Liaisons hydrogène et interactions $\pi \dots \pi$ entre entités cationiques.....	99
Figure 32: Jonction entre les entités cationiques et molécules de DDS.....	100
Figure 33: Jonction entre les molécules de DDS, les anions nitrate et les molécules d'eau dans le complexe (III).....	101
Figure 34: Surface Hirshfeld depeinte en mode $d_{norm}$ des entités cationiques et molécules de DDS du complexe (III). ....	102

Figure 35: Surface Hirshfeld dépeinte en mode shape index et curvedness, et Empreinte Digital 2D-FPs et la contribution totale des contacts des entités cationiques et des molécules de DDS du complexe (III).....	103
Figure 36: Unité asymétrique du CdCPs $[Cd(DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]_n$ (IV).....	105
Figure 37: (a) Sphère de coordination (b) Polyèdre de coordination du complexe (IV) .....	106
Figure 38: Empilement cristallin du complexe (IV).....	108
Figure 39: Liaisons hydrogène et interactions $\pi \dots \pi$ dans le complexe (IV).....	109
Figure 40: Chaines hélicoidales $\Delta$ et $\Lambda$ .....	110
Figure 41: Empreinte Digital 2D-FPs des contacts total de la surface du complexe (IV) et Surface Hirshfeld dépeinte en mode (a) $d_{norm}$ (b) shape index (c) curvedness .....	111
Figure 42: Unité asymétrique du complexe $[Cu_2(DDS)_2Cl_4(H_2O)_2]_n H_2O$ (V).....	112
Figure 43: (a) Sphère de coordinations des atomes Cu1 et Cu2, (b) polyèdre de coordination de l'ion Cu1 (c) polyèdre de coordination de l'ion Cu2. (i) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ .....	113
Figure 44: Empilement cristallin du complexe (V).....	114
Figure 45: Jonctions entre chaines polymériques .....	116
Figure 46 : Jonction entre couches.....	117
Figure 47 : Canaux générés .....	117
Figure 48: Ortep de l'unité asymétrique du complexe (VI) $[Cd^{II}(p-NA)_2(NO_3)_2(H_2O)]$ .....	119
Figure 49: (a) Sphère de coordination, (b) Polyèdre de coordination du complexe (VI) .....	120
Figure 50: Empilement cristallin du complexe (VI).....	121
Figure 51: Jonction entre entités monomériques appartenant à la même couche. ....	122
Figure 52 : Jonction entre couches monomériques. ....	123
Figure 53: Analyse des surfaces Hirshfeld (a) 2DFPs (b) $d_{norm}$ (c) Shape-index (d) Curvedness. ....	124
Figure 54: Empreinte digitale 2D (2DFPs) des interactions dans le complexe (VI).....	125
Figure 55: DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl) . ....	136
Figure 56: ABTS (acide 2,2'-azino-bis 3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonique). ....	138
Figure 57: Réduction CUPRAC.....	140
Figure 58: (a) : Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température et l'aimantation à 2 K;.....	145
Figure 59: (a) : Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température du composé (III); (b) : L'aimantation à 2 K.....	146
Figure 60 : (IV) en solution (Ethanol) et à l'état solid. ....	149

### Liste des figures chapitre 3 :

Figure 1: Spectres Infrarouge du ligand DDS et des composés (I), (II) et (III). .....	167
Figure 2: Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composé (I).....	170
Figure 3: Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composé (II).....	170
Figure 4: Ortep <sup>[42]</sup> de l'unité asymétrique du (4-amino,4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate. ....	171
Figure 5: L'empilement cristallin et jonction entre entités appartenant à la même couche. ....	172
Figure 6: Jonction entre couches.....	173
Figure 7: Réseau à trois dimensions de la structure du composé. ....	174
Figure 8: Ortep de l'unité asymétrique du composé (4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate. ....	175
Figure 9: Jonction entre chaînes et doubles chaînes cationiques via les liaisons hydrogène et les interactions de type C-H... $\pi$ et $\pi$ ... $\pi$ . ....	176
Figure 10: jonction entre les couches mixtes.....	178
Figure 11: Ortep de l'unité asymétrique du composé hybride Bis[di(4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate (III). ....	179
Figure 12: Edifice cristallin du composé hybride Bis[di(4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate.....	180
Figure 13: Liaisons hydrogène cations-molécule d'eau et interactions $\pi$ ... $\pi$ .....	182
Figure 14: Liaisons hydrogène établie entre les entités anioniques, et les entités cationiques et molécule d'eau. ....	183
Figure 15: Réseau tridimensionnel du composé (III). ....	183
Figure 16: Surfaces $d_{norm}$ d'Hirshfeld pour les composés (I), (II) et (III) .....	186
Figure 17: Surface Hirshfeld dépeinte en mode shape index et Curvedness et graph de l'empreinte digitale 2D-FPs.....	187
Figure 18a: Surface $d_{norm}$ et Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale du composé (I).....	189
Figure 18b: Surface $d_{norm}$ et Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale du composé (II) .....	190
Figure 18c: Surface $d_{norm}$ et Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale du composé (III) .....	191
Figure 19: observation à l'œil nu du résultat d'un test rapide.....	194
Figure 20: Schéma du montage expérimental de la seconde harmonique.....	195
Figure 21: Evolution de la réponse non linéaire (SHG) pour le premier composé.....	197
Figure 22: Evolution de la réponse non linéaire (SHG) pour le deuxième composé et du KDP. ....	197
Figure 23: Jonction direct entre entités cationiques et axes de transfert de charge dans la structure du composé (I) .....	201
Figure 24: Jonction direct entre entités cationiques et axe de transfert de charge dans la structure du composé (II). ....	202
Figure 25: Jonction direct entre entités cationiques dans la structure du composé (III).....	203

## Liste des Figures

### Liste des figures chapitre 1:

Figure 1 : (a) Diagramme du processus SHG, (b) Diagramme du niveau d'énergie de SHG.	11
Figure 2 : Quelques molécules organiques pour l'optique non linéaire avec des groupements donneurs-accepteurs d'électrons, Push-pull chromophores [45].....	15
Figure 3 : Quelques matériaux organiques optiques non linéaires.....	16
Figure 4 : Quelques composés semi-organiques pour l'optique non linéaire.....	18
Figure 5 : Quelques composés organiques pour la formation de matériaux semi-organiques pour l'optique non linéaire.....	19
Figure 6 : Quelques complexes à base de thio-urée pour l'optique non linéaire.....	20
Figure 7 : Certains ligands organiques pour la formation de complexes optique non linéaire.....	20
Figure 8: Représentation schématique de l'expérience SHG, (F): Filtres; (M): Support rotatif motorisé de la lame demi-onde; (GP): lame séparatrice; (L): Lentille; (P): polariseurs; (PMT): Tube photomultiplicateur; (MD): alimentation du moteur rotatif.....	22
Figure 9: Surface Curvedness et Shape index des structures (a) 2-chloro-4-nitrobenzoic acide [101] et (b) sorafenib hydrochloride [102]. .....	26
Figure 10: Sulfones à activité biologique .....	29
Figure 11: Sulfone à propriétés anti-inflammatoires. ....	30
Figure 12: Sulfone à propriétés antimicrobiennes. ....	31
Figure 13: Molécules à propriétés biologiques. ....	33
Figure 14: Liste non exhaustive de médicaments sulfonés commercialisés. ....	34
Figure 15: Sulfones ayant une application en agrochimie. ....	35
Figure 16: Dérivés du DBT et DBTOO. ....	35
Figure 17: (a) Complexe $[Cu_3Cl_6(H_2O)_2] (C_4H_8SO_2)_2$ et (b) Complexe $[Rh_2(O_2CCF_3)_4(MeSO_2)_2]$ . ....	37
Figure 18: 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone (DDS).....	39
Figure 19: Structure chimique (a) Promin, (b) DDS. ....	40
Figure 20: Mécanisme d'action antibactérien de la DDS.....	46
Figure 21: Dérivés de la Dapsone. ....	47
Figure 22: Complexes d'argent à base de DDS : .....	49
Figure 23: Modes de coordination de la DDS.....	50



---

# INTRODUCTION GENERALE

---



## INTRODUCTION GENERALE

Les composés à base de soufre et/ou azote sont connus depuis très longtemps. Ils sont essentiels à la vie et à la croissance de tous les organismes [1]. Les atomes de soufre et d'azote sont des composants d'importantes molécules biologiquement actives, tel que les acides aminés, les protéines, les hormones et les enzymes [2]. Tous ces composés participent au cycle géo-biochimique mondial. Ils influencent ainsi même le climat terrestre. Dans l'espace interstellaire, sur d'autres planètes ainsi que la lune, du soufre/azote élémentaire et / ou des composés soufrés et azoté ont été détectés [3].

L'intérêt des chercheurs pour les composés à base de soufre et/ou azote remonte au 19<sup>ème</sup> siècle. Mais ce n'est qu'au 20<sup>ème</sup> siècle que le monde a connu une percée majeure et plus précisément dans l'industrie pharmaceutique, grâce notamment à des composés tels que : la pénicilline, l'ampicilline, prontosile et l'oméprazole. Ceux-ci font partie d'une plus grande famille de composés, parmi elles : les sulfonamides (agents anti-infectieux), les sulfonyl urées (agents hypoglycémiant oraux), les 2-thio uraciles (agents antithyroïdiens), les phénothiazines (antihistaminiques, tranquillisants), thiobarbiturates (analgésiques, anesthésiques) et aussi les sulfones (antileprotiques et antipaludiques) [4-5].

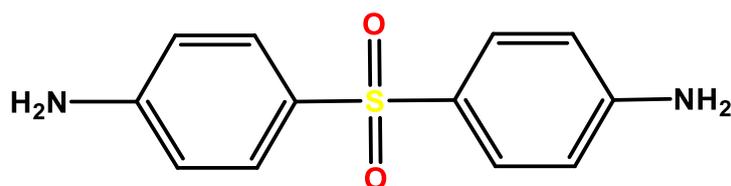
L'importance de ces composés ne se limite pas à leur utilisation dans le domaine pharmaceutique et médicale. Ils trouvent aussi une application dans l'industrie agro-alimentaire et l'industrie du textile et colorants. Ils sont aussi utilisés comme détergeant, et se retrouvent aussi en électronique [4-5]. Bien que les applications des composés soient diverses et variées vu la vitesse par laquelle le monde avance, les capacités de ces composés multifonctionnelles se sont révélées limitées. Les modifications pour surmonter ces limitations sont souvent difficiles et nécessitent un grand nombre d'étapes de synthèse.

Les chercheurs se sont tournés vers une nouvelle science, celle de la chimie de coordination [6], étant donné que les métaux sont dotés de propriétés uniques absentes dans les molécules conventionnelles à base de carbone, et que ces dernières offrent un très large éventail de composés divers aux multiples propriétés. La combinaison de ces deux sciences a donné naissance à cette chimie révolutionnaire qu'est la chimie de coordination [7].

L'exploitation du potentiel de la chimie des complexes de coordination et organométallique se poursuit jusqu'à nos jours en termes de nouvelles méthodologies de synthèse et applications dans des domaines tels que : la médecine, la biologie, la science des matériaux et la physique qui a connu une explosion depuis la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. La conjugaison de molécules organiques à des centres métalliques a pour objectif de fournir à ces molécules organiques des

propriétés modifiées (altérées et / ou améliorées) afin de les rendre utiles pour des applications pratiques en synthèse, thérapie, diagnostic, catalyse et autres domaines [8-15].

Les Sulfones, une famille importante des composés organiques à large spectre thérapeutique, s'est énormément développée au cours de ces dernières décennies. Un nombre important de nouvelles molécules multifonctionnelles ont vu le jour et la synthèse. La modification de ces composés, notamment par la synthèse de leurs complexes de coordination, continue d'être un sujet de recherche très étudié. La première sulfone synthétisée est la Dapsone (DDS) 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (**Fig.1**) [16]. C'est une molécule destinée à l'industrie des colorants. Mais rapidement, elle a été détournée pour un usage thérapeutique. Elle s'est imposée comme un fort agent antibactérien permettant l'éradication de plusieurs maladies Ceci forgea la réputation des sulfones en tant qu'agent à large spectre pharmacophore. Plusieurs dérivés organiques de la DDS ont été synthétisés et étudiés. Les efforts entrepris pour la synthèse de complexes de coordination n'ont donné que peu de résultats. A ce jour seul une équipe de recherche en Chine a rapporté la synthèse de deux complexes d'argent et de la DDS dont seules les propriétés de luminescences ont été étudiées [17]. Pourtant combiner les propriétés de la DDS et celles des métaux de transition pourrait donner naissance à de nouveaux composés thérapeutiques très prometteurs. Et pour cause, la plupart des ions métalliques sont des composants essentiels pour maintenir l'homéostasie humaine. Ils jouent un rôle crucial dans de nombreux processus biologiques, en opérant de nombreux processus de régulation, de stabilisation et d'achèvement des fonctions cellulaires [18-21].



**Figure 1:** 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone (DDS)

L'utilisation de complexes de métaux de transition comme composés thérapeutiques est devenue de plus en plus prononcée. Ces complexes offrent une grande diversité dans leurs actions, tels que les composés anti-inflammatoires, anti-infectieux et antidiabétiques. Des efforts considérables sont faits pour le développement de complexes de métaux de transition en tant que médicaments. Malgré plusieurs limitations et effets secondaires, les complexes de métaux de transition restent les agents chimio-thérapeutiques les plus utilisés et apportent une grande contribution à la thérapie médicale [20-21]. L'introduction de la molécule de la

DDS dans la chimie de coordination serait un bon ajout non seulement pour ces propriétés biologiques, mais aussi pour le potentiel qu'elle représente dans le développement de nouvelles propriétés une fois combinée à un centre métallique. De plus l'interaction entre un ligand donneur d'électron et un cation métallique peut être assimilée à une association entre une base et un acide de Lewis [22]. La DDS est une très bonne candidate. Elle se comporte comme un ligand polydentate pour former plusieurs liaisons de coordination avec un ion métallique par les doublets d'électrons libres des atomes d'azote et/ou d'oxygène. Ce ligand, avec une géométrie en forme de V symétrique est un excellent candidat pour la conception de MOFs (Metal Organic Framework) et de polymère de coordination [22]. Le 4,4'-Diaminophenyl sulfone qui se caractérise par une double fonction montre une large activité biologique. Il combine à la fois des propriétés antimicrobiennes/protozoaires et des effets anti-inflammatoires ressemblant à ceux des anti-inflammatoires non stéroïdiens. L'effet non-stéroïdien du 4,4'-Diaminophenyl sulfone est utile pour de nombreuses entités cliniques [23].

Suite à une recherche bibliographique approfondit, les objectifs fixés pour notre sujet de thèse, sont les suivants :

- ❖ La synthèse, la caractérisation et l'étude structurale de nouveaux complexes de coordination à base de DDS et différents métaux de transition ayant différents contre ion, notamment en ciblant les différents modes de coordination de la DDS, mais aussi d'étudier l'influence et l'importance du contre ion sur la sphère de coordination et son impact sur les propriétés chimiques, physiques et biologiques.
- ❖ L'étude des propriétés biologique des nouveaux complexes visant l'amélioration de celle-ci par rapport à la molécule mère.

Cette thèse de doctorat est une présentation des divers résultats obtenus durant ces cinq années de recherches et comporte la synthèse, l'étude structurale, la caractérisation par spectroscopie IR, diffraction des rayons x sur poudre et monocristal et l'analyse des surfaces Hirshfeld, ainsi que l'étude des propriétés biologique, magnétique, de luminescence et optique non-linéaire de nouveaux composés, utilisant le 4,4'-Diaminophenyl sulfone comme ligand principal le cuivre et le cadmium comme ion métallique.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre résumera la partie recherche bibliographique qui présente des notions sur l'optique non linéaire et les outils nécessaires à la compréhension de ces systèmes, l'analyse des surfaces Hirshfeld ainsi qu'un rappel sur les sulfones. Un intérêt

particulier sera porté au ligand principal le 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) connu sous le nom Dapsone.

❖ Le deuxième chapitre, est consacré à

l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, l'étude spectroscopique IR et l'analyse des surfaces Hirshfeld de six nouveaux complexes de coordination, obtenus avec le ligand 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone dont :

- Quatre complexes à base de cuivre (II) : un monomère **aqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone-  $\kappa$ N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) copper (II)**, un composé hybride **Diaqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N,N')-bis(N,N'-dimethylformamide-  $\kappa$ O) copper (II) dinitrate**, un co-crystal ionique **Bis(2.2'-bipyridyl- $\kappa^2$ N,N')-(nitrate- $\kappa^2$ O,O') copper (II) Nitrate bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone) Tri-hydrate**, et un polymère de coordination à base de cuivre **catena-poly[cyclo-bis( $\mu_2$ -4,4'-diaminodiphenylsulfone-  $\kappa^2$ N,N')-diaqua ( $\mu_2$ -chlorido) -(trichloro) dicopper(II)] monohydrate**.
- Deux complexes à base de Cadmium (II) : Un monomère **diaqua-bis(4-nitroaniline  $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium (II)** et un polymère à deux dimensions **catena-[( $\mu_2$ ,-4,4'-sulfonyldianiline  $\kappa^2$ N:N')-aqua-( $\mu_2$ -nitrate- $\kappa^2$ O:O') (di nitrate- $\kappa^2$ O,O') cadmium]**.

Ainsi que l'étude des propriétés biologique à savoir antibactériennes, antioxydantes, et enzymatique (Urease) et des propriétés magnétiques et luminescence.

❖ Le troisième chapitre est axé sur la synthèse, l'étude structural par spectroscopie IR et diffraction des RX sur monocristal, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse des surfaces de trois composés hybrides **(4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate**, **(4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate** et **Bis [di(4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate** ainsi que l'évaluation de leurs propriétés ONL, et antibacteriennes.

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

**Références :**

- [1]. Ingenbleek, Y. *The J. of Nutri*, 136(6) (2006), 1641S–1651S.
- [2]. (a) Brosnan, J. T., Brosnan, M. E. *The J. of Nutri*, 136(6) (2006). 1636S–1640S. (b) Silverman, R. B., Holladay, M. W. *The Org. Chem. of Drug Design and Drug Acti* (2014) 165–205. (c) Maloy, S. *Brenner's Encyclopedia of Genetics*, (2013). 108–110.
- [3]. (a) Le Gal, R., Hily-Blant, P., Faure, A., Pineau des Forêts, G., Rist, C., & Maret, S. *Astrono & Astrophys A83* (2014)., 562. (b) Owen T., Niemann H., Mahaffy P. (2001) Nitrogen on the Moon: What Does it Tell Us?. In: Barbieri C., Rampazzi F. (eds) *Earth-Moon Relationships*. Springer, Dordrecht. (c) Gorai, P. *Exploring the Universe: From Near Space to Extra-Galactic*, (2018) 467–475.
- [4]. (a) Damani, L. A., and Mitchard, M. “Sulfur-containing Drugs and Related organic compounds - Chemistry, Biochemistry and Toxicology” Ellis Horwood, Chichester Vol.1Part A (1989) 92. (b) Pray, T. J. W. *The Boston Med and Surgic J*, 40(26), (1849) 521–523. (c) Graham L. P. *An Introduction to medicinal Chemistry*, IV Edition. Oxford University press. (d) Damani LA *Sulphur-containing drugs and related organic compounds*. Ellis Horwood, Chichester Schaumann, “Sulfur-Mediated Rearrangements I. Topics in Current Chemistry” (1988). (e) Cremlyn, R. J., *An Introduction to Organosulfur Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- [5]. Cinquini, M., Cozzi, F., Montanari, F. *Organic Sulfur Chemistry* (F. Bernardi, I. G. Csizmadia and A. Mangini, eds), Elsevier, Amsterdam (1985). 305-407 (b) Solladi, G. Elsevier, Amsterdam (1987) 293-314 (c) Sammer, P.G. Pergamon Press, Oxford, 2 (1990), 225. (d) Geiser, U., Schlueter, J.A., Hau Wang, H., Aravinda, M. K., Williams, J.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(41) (1996) 9996-9997. (e) Schlueter, J.A. *Phys. C*, 233 (1994) 379.
- [6]. Werner, A. Z. *Anorg. Chem.*, 3 (1893) 267.
- [7]. (a) Crabtree, R. H., *New Journal of Chemistry* 35 (1), (2011) 18–23. (b) Gao, S., Fan, R. Q., Wang, X. M., Qiang, L. S., Wei, L. G., Wang, P., Wang, Y. L. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (11), (2015) 6053–6063. (c) Zhao, F., Zhang, G., Dong, H., Ji, W., Zhou, L., Li, H., Kang, Z. *CrystEngComm*, 15 (42), (2013) 8483. (d) Feng, D.-D., Zhao, Y.-D., Wang, X., Fang, D.-D., Tang, J., Fan, L.-M., & Yang, J. *Dalton Transaction* 48, (2019) 10892-10900 (e) Bhattacharya, B., Maity, D. K., Layek, A., Jahiruddin, S., Halder, A., Dey, A., Ghoshal, D. *CrystEngComm*, 18 (30), (2016) 5754–5763.
- [8]. (a) Henninger, S. K., Habib, H. A., Janiak, C., *Journal of the American Chemical Society* 131(8) (2009) 2776. (b) Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J., Palacio, F., *Magnetic molecular materials*. Springer Science & Business Media: (2012), (c) Mroziński, J., *Coordination chemistry reviews* 249 (21), (2005) 2534; (d) Coronado, E., Delhaès, P., Gatteschi, D., Miller, J., *Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices*. Springer Science & Business Media : (2013).
- [9]. (a) Sabbatini, N. Guardigli, M. et Lehn, J.-M. *Coord. Chem. Rev.*, 123, (1993) 201– 228. (b) Bünzli, J.-C. G. et Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* 34, (2005) 1048–1077. (c) Li-Zhen Cai, Guo-Cong Guo, Ming-Lai Fu, Ming-Sheng Wang, Wen-Tong Chen, Jin-Shun Huang. *Inorganica Chimica Acta*. 359(14), (2006) 4483–4492. (d) Xu, H. Chen, R. Sun, Q. Lai, W. Su, Q. Huang, W. and Liu, X. *Chem.Soc.Re.* (2014). (e) Huang, M. H. Mao, S. Feick, H. Yan, H. Wu, Y. Kind, H. Weber, E. Russo, R. Yang, P. *Science*. 292, (2001), 1897.
- [10]. (a) Parmar, B. Bisht, K. K. Rachuri, Y. & Suresh E. *Inorg. Chem. Front.*, 7 (2020) 1082-1107 (b) Lustig, W. P., Mukherjee, S., Rudd, N. D., Desai, A. V., Li, J., & Ghosh, S. K. *Chemical Society Reviews*, 46(11) (2017)

- 3242–3285. (c) Samanta, P., Let, S., Mandal, W., Dutta, S., & Ghosh, S. K. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 7 (2020) 1801-1821. (d) De La Durantaye, L., McCormick, T., Liu, X.-Y., & Wang, S. *Dalton Trans.*, 48, (2006) 5675–5682.
- [11]. (a) Zhuang, H., Yang, N., Zhang, L., Fuchs, R., & Jiang, X. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(20), (2015) 10886–10895. (b) Grundish, N. S., Seymour, I. D., Henkelman, G., & Goodenough, J. B. *Chemistry of Materials*. 31 (22), (2019) 9379–9388. (c) Yadav, P., Manivannan, S., Kim, H.-S., Pandey, K., Kim, K., & Kim, J. *Electroanalysis*, 29(9), (2017) 2106–2113. (d) Wei, W., Cui, X., Chen, W., & Ivey, D. G. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (3), (2011) 1697–1721.
- [12]. (a) Gürel, E., Pişkin, M., Altun, S., Odabaş, Z., & Durmuş, M. *Dalton Transactions*, 44 (13), (2015) 6202–6211. (b) Bergmann, L., Braun, C., Nieger, M., & Bräse, S. *Dalton Transactions*, 47 (2), (2018) 608–621. (c) De Castro, B., Ferreira, R., Freire, C., García, H., Palomares, E. J., & Sabater, M. J. *New Journal of Chemistry*, 26 (4), (2002) 405–410. (d) Heitz, D. R., Tellis, J. C., & Molander, G. A. *Journal of the American Chemical Society*, 138(39), (2016) 12715–12718.
- [13]. (a) Jacobsen, E. N., Zhang, W., Muci, A. R., Ecker, J. R., Deng, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 387. (b) Bernardo, K., Lippard, S., Robert, A., Commenges, G., Dahan, F., Meunier, B. *Inorg. Chem.*, 35, (1996) 387. (c) Widegren, J. A., Finke, R. G., *J. Mol. Catal. A : Chem.* 2003, 191, 187. (d) Dyson, P. J., *Coord. Chem. Rev.*, 248, (2004) 2443. (e) Astruc, D., Lu, F., Ruiz Aranzaes, J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, (2005) 7852.
- [14]. (a) Pecoraro, V. L., *Manganese Redox Enzymes.*, (VCH), N-Y, 1992, (b) Fraústo da Silva, J. J. R., Williams, R. J. P., *The Biological Chemistry of the Elements*, (Clarendon Press), Oxford, 1991.
- [15]. (a) Shin, M. J., Kim, M., Lee, G. S., Ahn, H., Yi, S. N., et al., *D. H., Mater. Lett.*, col. 91 (2013) 191-194. (b) Tessler, N., Pinner, D., et al., *Opt. Mater.*, 17 (2001) 155-160. (c) Raiee, E., et al., *Eavani, S., J. Mol. Catal. A-Chem.*, 380 (2013) 18-27. (d) Sharma, R., Gulati, S., et al., *Pandey, A., Inorg. Chim. Acta*, vol. 397, (2013) 21-31. (e) Doraiswamy, A., Jin, C., Narayan, R., Mageswaran, P., Mente, P., Modi, R., Auyeung, R., Chriesy, D., Ovsianikov, A., et al., *Chichkov, B., Acta Biomater.*, 2 (2006) 267-275. (f) Messori, M., Pilati, M. F., Fabbri, E., Fabbri, P., Pasquali, L., et al., *Nannarone, S., Polymer*, 45 (2004) , 805-813,.
- [16]. (a) Fromm, E., Wittmann, J. *Ber. dtsch. chem. Ges.* 41 (1908), 2269. (b) Buttle, G.A.H., Stephenson, D., Smith., Dewing, D.T., Foster, G. E., *Lancet*. 1 (1937) ,1331. (c) Fourneau. J., Tréfouël, Th., Nitti, F., Bovet, D. *C. r. hebdomadaire des séances Acad. Sci.* 205 (1937), 299-300.
- [17]. Roblin Jr, R.O., Williams, J.H., Anderson, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* 63(1941), 1930.
- [18]. Zhang, Q.-L., Hu, P., Zhao, Y., Feng, G.-W., Zhang, Y.-Q., Zhu, B.-X., Tao, Z. *J. Solid State Chem.* 210(1) (2014), 178–187.
- [19]. Aisen, P., Enns, C., Wessling-Resnick, M. *Int J Biochem Cell Biol* 33 (2001) 940-959.
- [20]. Andreini, C., Bertini, I., Cavallaro, G., Holliday, G.L., Hornton, J.M. *J of Bio. Inorg. Chem.* 13 (2008) 1205-1218.
- [21]. Waldron, K.J., Rutherford, J.C., Ford, D., Robinson, N.J. *Nature* 460 (2009) 823-830.
- [22]. Mjos, K.D., Orvig, C. *Chem. Rev.* 114 (2014) 4540-4563.
- [23]. (a) Kazmierowski, J.A., Ross, J.E., Peizner, D.S., Wuepper K.D. *J Clin Immunol* (1984), 4:55-64. (b) Bozeman, P.M., Learn, D.B., Thomas, E.L., *Biochem Pharmacol* (1992), 44:553-63. (c). van Zyl, J.M., Basson, K., Krieglner, A., van der Walt, B.J., *Biochem Pharmacol* (1991), 42:599-608. (d) Kettle, A.J., Winterbourn, C.C., *Biochem Pharmacol* (1991); 41:1485-92.



---

# CHAPITRE I

---

Partie Théorique



## Généralités sur l'optique non linéaire (NLO)

Dans notre vie quotidienne, nous percevons des phénomènes optiques qui relèvent des interactions entre la lumière et la matière. Ces interactions dites classiques telles que la diffusion, la réflexion ou la réfraction, se produisent quand les ondes lumineuses sont de faible intensité et n'interagissent pas entre elles. Elles pénètrent et se propagent dans la matière. Dans ce cas l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente, ceci étant le domaine de l'optique linéaire. Cependant cela n'est plus vérifié quand la matière est soumise à des ondes lumineuses de forte intensité comme celles produites par les lasers, ce qui produit des phénomènes d'optiques dits non linéaires.

L'optique non linéaire est l'étude des phénomènes liés à la modification des propriétés optiques d'une molécule ou d'un matériau résultant de l'interaction de la lumière. Cette interaction produit des champs électromagnétiques intenses avec la matière. Ceux-ci diffèrent de ceux des champs appliqués en termes de phase, de fréquence, d'amplitude, de polarisation et d'autres caractéristiques de propagation [1], conduisant ainsi à la modification de leurs propriétés optiques linéaires. Cependant, seule la lumière laser est suffisamment intense pour modifier les propriétés optiques d'un matériau. En effet le phénomène d'optique non linéaire est né peu après l'invention du laser par Maiman en 1960 [2] et ce après une expérience menée par Franken *et al* en 1961 [3], qui a conduit à la découverte de la génération de deuxième harmonique, SHG « *second harmonic generation* ».

Ici nous allons aborder l'optique non linéaire sans entrer dans les détails des équations mathématiques. La compréhension de ce phénomène se limitera donc à la description de l'optique non linéaire de second ordre.

Les travaux théoriques sur l'optique non linéaire ont été réalisés par Bloembergen [4]. Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique, les atomes / molécules du milieu ont tendance à être polarisés. Il en résulte de nouveaux champs, créés par des dipôles oscillants à l'intérieur du matériau.

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu, le champ électrique oscillant  $\vec{E}$  qui lui est associé modifie la distribution des charges des atomes ou des molécules et fait apparaître des dipôles induits. Suivant l'échelle, la modification de distribution des charges ne porte pas le même nom :

- À l'échelle microscopique on parle de déformation du nuage électronique, et donc création d'un moment dipolaire induit  $\vec{u}$ .

- À l'échelle macroscopique, c'est le champ extérieur  $\vec{E}$  et la somme des moments dipolaires induit que l'on considère, la réponse électromagnétique est donc décrite par la polarisation électrique induite  $\vec{P}$  [5-6].

➤ Dans le cas de l'optique linéaire en présence d'un champ électromagnétique  $\vec{E}$  relativement faible, la polarisation est proportionnelle à l'amplitude du champ appliqué. La polarisation électrique est exprimée par l'équation 1 :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (\text{Eq.1})$$

$\vec{P}$  : Vecteur de polarisation linéaire. Unité [C.m<sup>-2</sup>].

$\epsilon_0$  : La permittivité diélectrique du vide  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>

$\chi^{(1)}$  : Tenseur de susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1.

$\vec{E}$  : Vecteur du champ électrique.

A l'échelle microscopique, le moment dipolaire induit est exprimé par l'équation 2 :

$$\vec{u} = \alpha \vec{E} \quad (\text{Eq.2})$$

$\alpha$  : Tenseur de polarisabilité linéaire.

$\vec{E}$  : Vecteur du champ électrique.

➤ Dans le cas de l'optique non linéaire, lorsque l'intensité du champ électrique optique est très élevée (exemple du laser) et comparable au champ électrique intra-atomique, la polarisation du milieu conduit à un effet non linéaire, et est exprimée comme suit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (\text{Eq.3})$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n] \quad (\text{Eq.4})$$

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots + \vec{P}^{(n)} \quad (\text{Eq.5})$$

$\chi^{(1)}$  est le tenseur de susceptibilité linéaire qui décrit les propriétés linéaires du milieu.

Les termes  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont respectivement les susceptibilités non linéaires du second ordre (quadratique) et troisième ordre (cubique) et sont à l'origine des propriétés non-linéaires du matériau.

La polarisation  $\vec{P}$  s'écrit comme la somme d'une polarisation linéaire  $P^{(L)}$  et d'une polarisation non linéaire  $P^{(NL)}$ .

$$\vec{P} = \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (\text{Eq.6})$$

$$\vec{P}^{(NL)} = \epsilon_0 [\chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \chi^{(n)} \vec{E}^n] \quad (\text{Eq.7})$$

Le terme  $\chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2$  correspond à l'optique non linéaire produisant des effets de second ordre et dépendent fortement de la symétrie du milieu.

Quelques types de phénomènes optiques de second ordre :

- La génération de fréquence somme (SFG) « sum frequency generation » : Un matériau absorbe deux ondes électromagnétiques de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  pour en produire une troisième  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ .
- La génération de seconde harmonique (SHG) « second harmonic generation » est un cas spécial de la SFG où  $\omega_2 = 2\omega_1$ .
- La génération de fréquence différence (DFG) « difference frequency generation » dans ce cas, le mélange de deux ondes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  produit une troisième  $\omega_3$  dont la pulsation est obtenue par la différence entre les deux ondes incidentes  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ .
- Il existe d'autres phénomènes de second ordre tels que l'effet Pockels, la rectification optique, ... etc.

Le troisième terme  $\chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3$  correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion, à savoir :

- La génération de la troisième harmonique (THG) « Third Harmonic Generation » où  $\omega_2 = 3\omega_1$ .
- Le mélange à quatre ondes (FWM) « Four-wave mixing » ou trois ondes électromagnétiques interagissent entre-elles et génèrent ou amplifient une quatrième onde  $\omega_4 = \omega_1 \mp \omega_2 \mp \omega_3$ .
- Il existe d'autres effets du troisième ordre tels que l'effet Kerr optique par exemple.

A l'échelle microscopique, le moment dipolaire induit est exprimé par l'équation 8 :

$$\vec{u} = \alpha \vec{E} + \beta \vec{E} \cdot \vec{E} + \gamma \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (\text{Eq.8})$$

$\alpha$ : Tenseur de polarisabilité linéaire.

$\beta$  : Première hyperpolarisabilité non linéaire, également appelée tenseurs de polarisabilité non linéaires de second ordre (tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique).

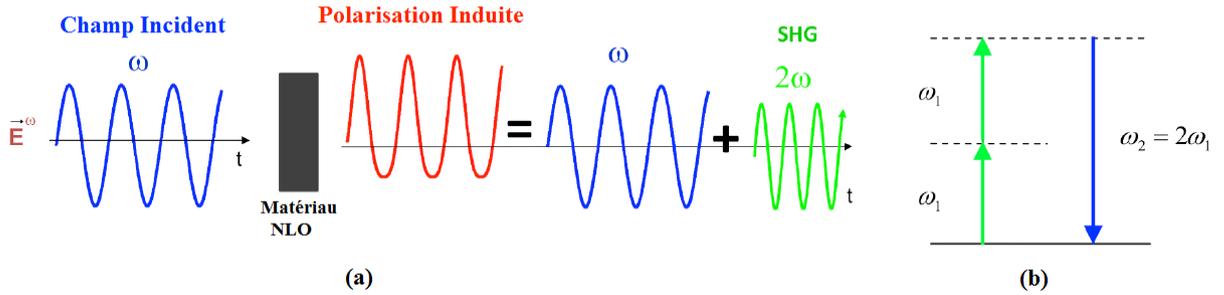
$\gamma$  : Tenseur de polarisabilité non linéaire de troisième ordre, ou seconde hyperpolarisabilité non linéaire (tenseur d'hyperpolarisabilité cubique).

L'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$  caractérise la réponse non linéaire d'une unité élémentaire (liaison chimique, molécule) du matériau. Elle est faible pour les liaisons métal-oxyde dans le cas des molécules inorganiques. Par contre, elle est beaucoup plus importante pour des molécules organiques conjuguées dérivées du benzène.

### I.1. Génération de seconde harmonique (SHG)

Au cours des dernières décennies, divers types de processus NLO de second ordre, y compris SHG, SFG, DFG, effet électro-optique linéaire ou effet Pockels et rectification optique, ont été observés dans les nanostructures plasmoniques [7], soulignant leur grand potentiel pour concevoir des nanosources non linéaires avancées de lumière et à manipuler la lumière à petite échelle.

L'un des phénomènes d'optique non linéaire les plus étudiés est la génération de seconde harmonique (SHG). La SHG est un phénomène optique non linéaire de second ordre qui consiste à générer une onde de pulsation double  $2\omega_1$  à partir d'un rayonnement incident à la pulsation  $\omega_1$  [5]. Ainsi l'onde produite présente les mêmes caractéristiques de directivité et de monochromaticité que l'onde incidente et est émise dans le même sens. Au niveau énergétique, la SHG est un processus qui permet à partir d'un rayonnement incident, d'avoir une énergie du photon résultante égale à la somme des énergies des deux photons de départ. Deux photons à la fréquence fondamentale  $\omega_1$  (correspondant à la fréquence de la lumière incidente) sont convertis en un photon à la seconde fréquence harmonique  $\omega_2 = 2\omega_1$  (Fig. 1).



**Figure 1 :** (a) Diagramme du processus SHG, (b) Diagramme du niveau d'énergie de SHG

Selon une description électromagnétique classique, la source de lumière SHG est la polarisation non linéaire  $\vec{P}^{(2)}(\omega_2)$  oscillant à la fréquence de deuxième harmonique [5]. Elle est induite par un champ électrique fondamental  $\vec{E}(\omega_1)$  et par un tenseur de susceptibilité de deuxième ordre  $\chi^{(2)}$ .

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2(\omega_1) \quad (\text{Eq.8})$$

Pour un composé centro-symétrique, si le signe du champ optique passe de  $\vec{E}$  à  $-\vec{E}$ , le signe de la polarisation doit également changer de manière inverse en raison de la symétrie d'inversion. Par conséquent :

$$-\vec{P}^{(2)}(\omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot [-\vec{E}(\omega_1)]^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2(\omega_1) \quad (\text{Eq.9})$$

$$\text{Où } -\vec{P}^{(2)}(\omega_2) = \vec{P}^{(2)}(\omega_2)$$

Cela ne peut se produire que si  $\vec{P}^{(2)}(\omega_2) = 0$ . Ceci démontre que la susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$  doit disparaître dans les matériaux/milieu centro-symétriques. Ainsi, la SHG est prohibée dans les matériaux cubiques à faces centrées comme l'or, le platine et l'argent, alors que les matériaux non centro-symétriques ont une valeur  $\chi^{(2)}$  non nulle, entraînant l'émission de signaux SHG, d'où l'importance d'avoir une structure non centro-symétrique.

## I.2. Matériaux pour l'optique non linéaire

### I.2.1. Historique

Depuis la mise en évidence de la SHG en 1961, l'optique non linéaire s'est considérablement développée. Les expériences durant les premières années ont surtout concerné les oxydes minéraux [8-11], en raison de leurs cristallogénèses déjà bien maîtrisées ce qui garantissait des cristaux de bonne qualité optique, leur forte résistance aux dommages optiques et leur fenêtre de transparence étendue de l'ultraviolet au proche infrarouge. Ces

qualités en faisaient de bons candidats pour l'optique non linéaire, employés dans de nombreux dispositifs utilisés et commercialisés dans de nombreux domaines : télécommunications, optoelectronique, imagerie cellulaire et diagnostic médical, photothérapie, microscopie SHG, lecteur de disque Blu-Ray, ...etc.

Les premières observations de SHG dans un matériau organique furent en 1964 par *Rentzepis et Pao* [12] sur le benzopyrène, et par *Heilmer et al* [13] sur un monocristal de l'hexaméthylènetétramine. Deux ans après, *Orlov* [14] a rapporté l'observation de la génération seconde harmonique de l'acide hippurique. D'autres recherches ont été menées en 1970, lorsque *Dabydov et al* ont rapporté une forte réponse SHG de composés organiques ayant des groupements donneurs et accepteurs d'électrons attachés à un noyau benzénique, en utilisant la méthode de la poudre de kurtz et perry. En 1971, le benzile [15] fut le premier matériau organique ONL, relativement facile à cristalliser et de grande dimension.

L'apparition des cristaux moléculaires organiques, au début des années 70, a suscité l'engouement des chercheurs [16]. Et pour cause leurs coefficients non linéaires dans le domaine visible sont nettement supérieurs à ceux des cristaux inorganiques. Leurs réponses non linéaires sont pratiquement instantanées et permettent d'obtenir des dispositifs à très large bande passante, (de quelques dizaines à une centaine de GHz) [9-10]. Cependant, malgré un grand potentiel ces matériaux ne sont que très peu industrialisés en raison de leur faible stabilité (thermique, chimique et mécanique) [11].

Ces dernières décennies, les recherches se sont orientées vers le développement de nouvelles stratégies visant à concilier la forte efficacité non-linéaire des matériaux organiques avec les atouts dont disposent les cristaux inorganiques. Pour cela, des molécules organiques actives sont stabilisées dans des matrices hôtes telles que les polymères électro-optiques, où un chromophore organique lié à une matrice polymérique va lui conférer ses caractéristiques physico-chimiques. La grande souplesse des polymères électro-optiques fait d'eux des candidats prometteurs pour la fabrication de composant optoélectronique et optique-hyperfréquences actifs tels que les commutateurs des filtres et les modulateurs électro-optiques [17]. On peut citer comme exemple le polyméthacrylate de méthyle dopé par du disperse Red 1 PMMA/DR1 [18] ainsi que le poly (phthalazinone éther cétone) [19]. Les polymères comme le polyimide [20] et le polyuréthane [21], le polyméthacrylate [22], les polyesters [23], ou bien les polycarbonates [24] font partie d'une longue liste de matrices couramment utilisées pour la préparation de polymère électro-optique.

Tout comme les polymères électro-optiques, les polymères sol-gel sont issus du greffage d'un chromophore organique sur une matrice sol-gel afin de constituer un réseau rigide. Ces

matériaux trouvent applications en tant qu'écrans électroniques (LCD), commutateurs optiques ou modulateurs de lumière [25]. Les premiers travaux ont concerné les matrices composés d'oxydes inorganiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), tel que le N-(4-nitrophenyl)-(s)-prolinol greffé dans des matrices comme le  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  [26], le greffage de la méthylnitroaniline dans une matrice d'oxyde d'aluminium [27] ou bien le colorant Disperse Red 1 (DR1) greffé dans une matrice de silice [28].

### I.2.2. Les matériaux inorganiques

La recherche de matériaux optiques non linéaires a commencé avec les matériaux inorganiques. En plus des qualités déjà citées dans l'historique, les cristaux inorganiques à liaison ionique sont faciles à synthétiser. Ils ont un point de fusion élevé et un degré de stabilité thermique et chimique élevé [29,30]. Les études ont été concentrées sur les matériaux inorganiques comme :

- Le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) [31], le niobate de potassium ( $\text{KNbO}_3$ ) [32], dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KDP) [33], le Titanyl phosphate de potassium ( $\text{KTiOPO}_4$ , KTP) [34], le Titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) [35] et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) [36].
- Les dérivés de borate :  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO),  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) [37],  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{Be}_2\text{O}_7$  (SBBO) [38],  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (BiBO) [25] et  $\text{Ca}_4\text{LnO}(\text{BO}_3)$  ( $\text{CaLnOB}$ , où  $\text{Ln} = \text{Gd, La, Y}$ ) [39-40].
- Les matériaux semi-conducteurs : l'arséniure de gallium [41] ou le sélénium de cadmium [30], qui sont principalement utilisés comme boîtes quantiques (nanostructure de semi-conducteur).

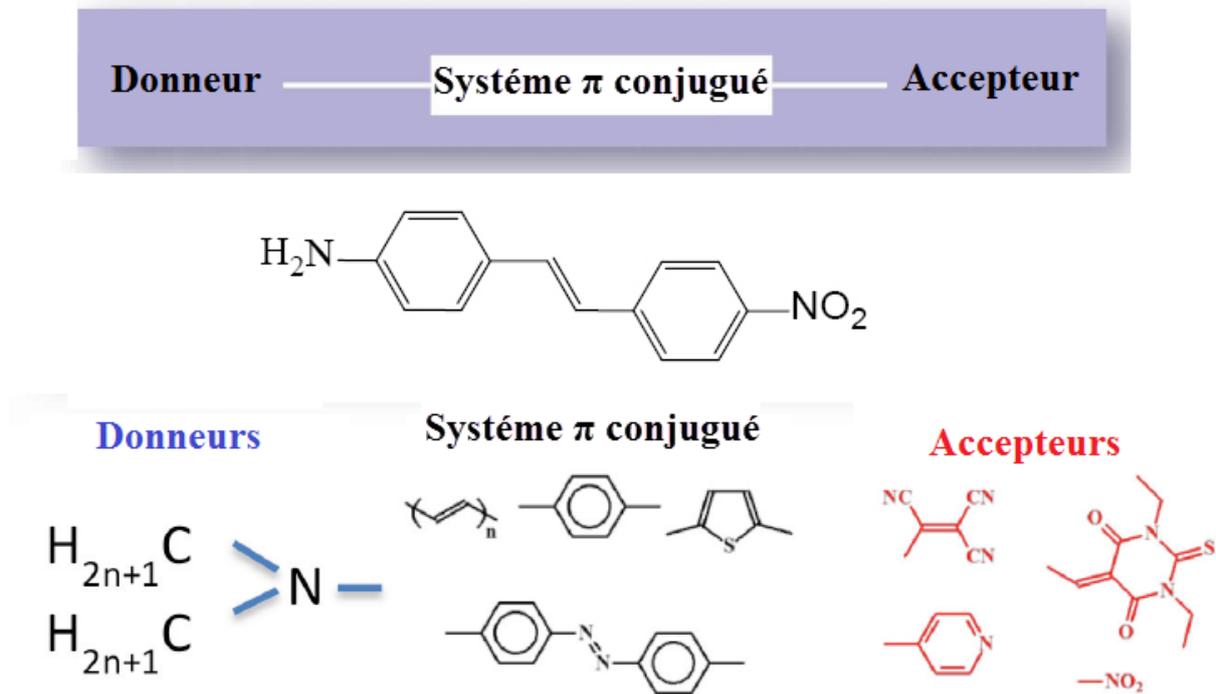
Ces cristaux ont joué un rôle important dans le développement de l'optique non linéaire en tant que domaine majeur du laser et de techniques telles que : la SHG, le mélange de fréquences et la génération paramétrique, en tant que méthodes de génération de rayonnement cohérent dans de nouvelles régions du spectre optique. Bon nombre de ces matériaux ont également été utilisés et commercialisés avec succès dans les doubleurs de fréquence, les mélangeurs et les générateurs paramétriques pour fournir un rayonnement laser cohérent avec un rendement de conversion de fréquence élevé dans de nouvelles régions du spectre, inaccessibles par d'autres sources cristallines non linéaires conventionnelles [30,42-44]. Potassium deuterium phosphate (KDP), potassium dideuterium phosphate ( $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , DKDP) et le dihydrogénophosphate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , ADP) sont largement utilisés en tant que deuxième, troisième et quatrième générateurs d'harmoniques pour les lasers Nd:YAG et Nd:YLF. Ces cristaux sont

également utilisés pour les applications électro-optiques en tant que commutateurs Q (Q-switched) pour les lasers Nd:YAG, Nd:YLF. Toutefois, dans ces matériaux, les électrons participant aux mécanismes non-linéaires, sont très peu polarisables du fait de leur engagement dans de fortes liaisons (ionique, covalente). Leurs coefficients non linéaires sont donc relativement faibles. Néanmoins la stabilité et l'efficacité de ces matériaux l'emportent sur leur principal inconvénient : la transparence, un bon compromis qui fait d'eux des composés très utilisés pour la fabrication de dispositifs non-linéaires à l'échelle industrielle.

### I.2.3. Les matériaux organiques

Comme alternative aux matériaux inorganiques, les molécules organiques et les polymères peuvent contourner et éliminer les limitations identifiées ci-dessus. Ces matériaux ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés optiques non linéaires élevées, de leur réponse rapide à l'effet électro-optique et de leurs hyperpolarisabilités de second ou troisième ordre par rapport aux matériaux ONL inorganiques. Les effets ONL dans les matériaux organiques sont généralement de nature électronique, ce qui conduit à une réponse non linéaire rapide.

Les matériaux organiques pour l'optique non linéaire sont constitués de molécules dites chromophores. Ce sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire, présentant dans de nombreux cas, des hyperpolarisabilités moléculaires  $\beta$  très élevées. Ces molécules sont constituées d'un système central appelé transmetteur comportant un ensemble d'électrons  $\pi$  délocalisés (cycles aromatiques doubles liaisons...) aux extrémités desquelles sont fixés un groupement donneur (D) et un groupement accepteur (A) d'électrons. Ces molécules sont appelées molécules « *push-pull* » (**Fig. 2**).



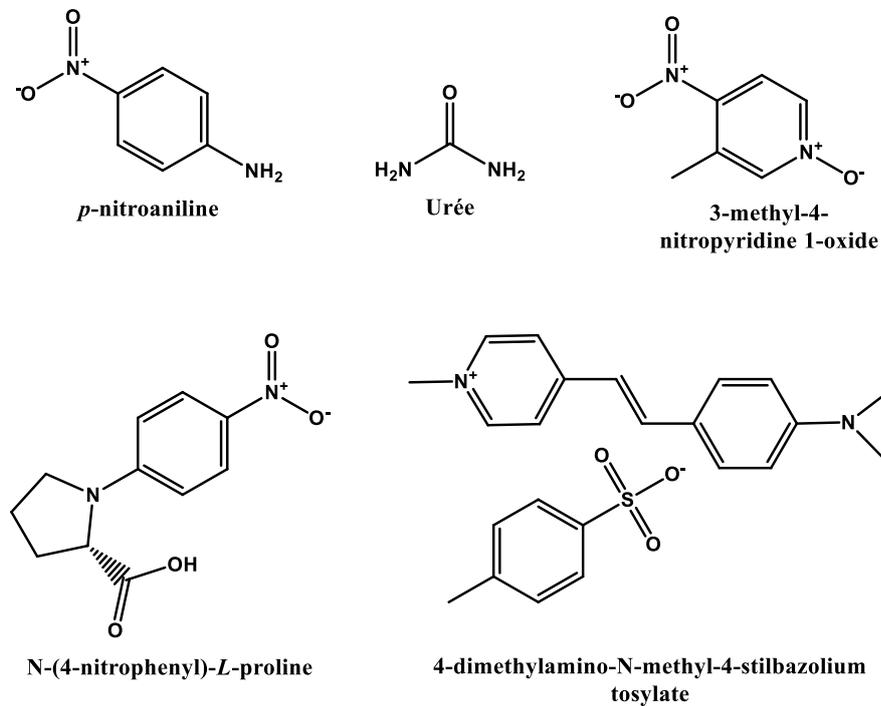
**Figure 2 :** Quelques molécules organiques pour l'optique non linéaire avec des groupements donneurs-accepteurs d'électrons, *Push-pull* chromophores [45]

Ces molécules asymétriques possèdent un moment dipolaire fondamental. L'application d'un champ électrique (en particulier optique) va déformer le nuage électronique, créant ainsi une polarisation induite. Grâce à l'asymétrie donneur - accepteur, la polarisation induite ne va pas être la même si le champ électrique favorise le transfert du donneur vers l'accepteur, ce qui s'accompagne d'une réponse non-linéaire. De tels matériaux peuvent être utilisés pour doubler ou tripler la fréquence de la lumière laser. Ils présentent un intérêt considérable pour le traitement à grande vitesse des données, essentiel pour de nombreuses technologies modernes telles que l'informatique optique et les systèmes de télécommunication optiques.

La non-linéarité optique peut être améliorée soit en augmentant la longueur de la conjugaison entre le groupe donneur et le groupe accepteur, soit en augmentant la force des groupes donneur ou accepteur. Cela génère un composé à transfert de charge hautement polarisable avec une distribution asymétrique des électrons. La position et le nombre de groupes accepteurs et donneurs dans la molécule jouent également un rôle important [46].

Un grand nombre de matériaux NLO organiques de bonne qualité ont été étudiés, tels que le 1-(4-nitrophényl) -2-(4-méthoxyphényl) -1-cyanoéthène (CMONS) [47], l'urée, [48-49], p-nitroaniline (PNA) [50], 3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde (POM) [51], 2,4,6-triamino-1,3,5-

trinitrobenzène (TATB), [52] N- (4-nitrophényl) - (L) -prolinol (NPP), [53] 4-diméthylamino-N-méthyl-4-stilbazoliumtosylate (DAST), (Fig. 3) [54].



**Figure 3** : Quelques matériaux organiques optiques non linéaires

#### I.2.4. Les matériaux semi-organiques

L'étude ONL des matériaux inorganiques et organiques a montré que chacun de ces deux types de matériaux présentent des avantages l'un par rapport à l'autre et que les deux types sont utilisés comme matériaux ONL dans différents domaines, mais la plupart des matériaux ONL commerciaux sont des matériaux inorganiques, en particulier pour les applications à forte énergie. Cependant, chaque type a ses limites. Alors que l'utilisation des matériaux inorganiques est entravée par une non-linéarité et une transparence optique faible, celle des matériaux organiques l'est à cause d'un faible seuil de dommage laser et d'une mauvaise stabilité thermique et mécanique. Cette limitation inhérente à la non-linéarité maximale pouvant être atteinte dans les matériaux inorganiques et les résultats modérés dans la croissance de monocristaux organiques de bonne qualité ont incité les chercheurs à adopter de nouvelles stratégies. La plus évidente était de développer des matériaux hybrides organiques-inorganiques avec peu de compromis entre leurs avantages respectifs.

Les composés inorganiques sont thermiquement et mécaniquement plus stables que les composés organiques. Les cristaux organiques NLO présentent l'avantage supplémentaire d'être faciles à synthétiser par rapport aux cristaux inorganiques. De plus, les matériaux

organiques possèdent une large gamme de propriétés intéressantes qui peuvent être modulés au besoin. Les composés organiques sont souvent formés par des liaisons hydrogène et interactions intermoléculaires, et donc ils possèdent un degré élevé de délocalisation des charges. En combinant des composés organiques et inorganiques, une nouvelle classe de matériaux pour des industries électroniques, appelées matériaux semi-organiques fait son apparition [55].

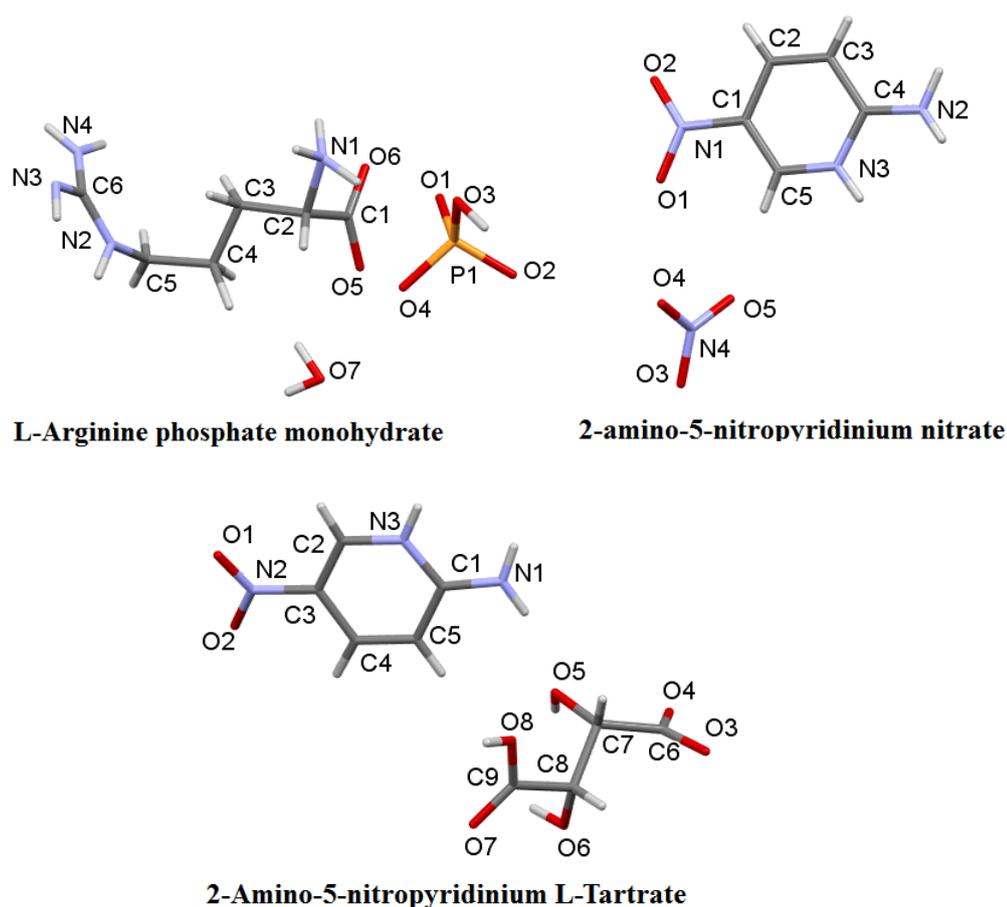
La majorité des matériaux organiques cristallisent dans des groupes d'espace centro-symétriques et ne présentent donc pas de SHG. Mais cette nature centro-symétrique peut être supprimée en utilisant plusieurs techniques à savoir : l'introduction de liaisons hydrogène via des entités anioniques [56], la chiralité [57], les systèmes hôte-hôte [58], les structures organométalliques [59] et la co-cristallisation [60]. Du point de vue des matériaux, la chiralité et les liaisons hydrogène sont identifiées pour contribuer de manière substantielle à une activité remarquable de SHG.

Le tableau 1, ci-dessous, résume les avantages et les inconvénients des matériaux organiques et inorganiques.

**Tableau 1 :** Avantages et inconvénients des matériaux inorganiques et organiques.

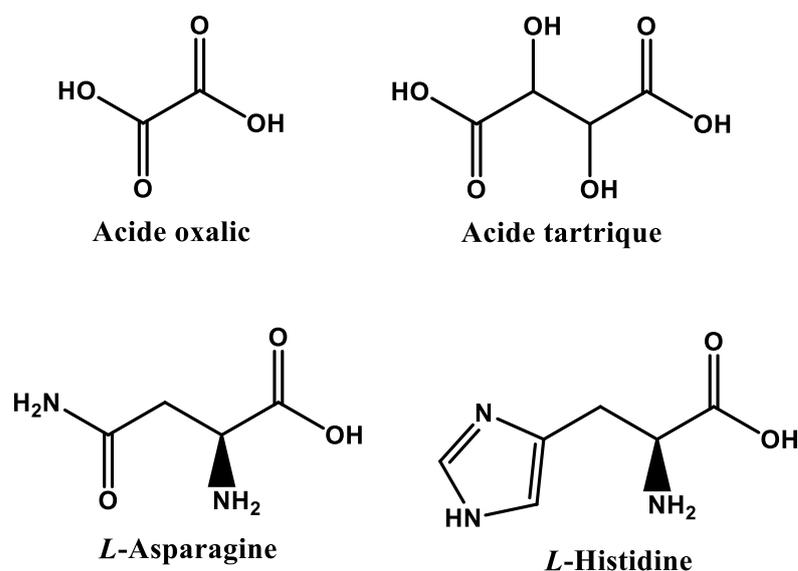
	Avantages	Inconvénients
Matériaux Inorganiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excellente propriété mécanique et thermique.</li> <li>• Grande inertie chimique.</li> <li>• Point de fusion élevée.</li> <li>• Grande susceptibilité.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorption dans la région visible.</li> <li>• Non-linéarité optique relativement modeste [61-62].</li> <li>• Mauvaise transparence optique [63].</li> </ul>
Matériaux Organiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible coût.</li> <li>• Ils peuvent être purifiés par des techniques conventionnelles.</li> <li>• Coefficient optique non linéaire de second ordre élevé.</li> <li>• Faible constante diélectrique.</li> <li>• Haut degré de délocalisation.</li> <li>• Haute flexibilité en termes de structure moléculaire.</li> <li>• Seuil de dommage optique élevé.</li> <li>• De nature biréfringente.</li> <li>• Court temps de réponse à l'excitation optique [64-65].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mauvaise propriété mécanique et thermique.</li> <li>• Transparence inadéquate.</li> <li>• Manque de robustesse.</li> <li>• Défaut à produire de gros cristaux.</li> </ul>

L'une des approches pour le développement de matériaux ONL, à base organique de haute qualité et de bonne conversion optique non linéaire, consiste à former des composés dans lesquels une molécule organique polarisable est liée de manière stœchiométrique à un hôte inorganique [66]. Nous pouvons citer à titre d'exemple, la formation de sels inorganiques à base de molécules organiques chirales (classées dans le type I), comme le L-Arginine phosphate monohydrate (LAP), mais aussi l'encapsulation du cation 2A5NP<sup>+</sup> (2-amino-5-nitropyridinium) dans des matrices minérales (phosphates, arsénates, chlorures) telles que 2-Amino-5-nitropyridinium nitrate [67] et le 2-Amino-5-nitropyridinium-L-Tartrate [68] (Figure 4), formant des agrégats à travers un système de liaisons hydrogène courtes. Ces agrégats provoquent un effet d'écrantage stérique qui éloigne les cations organiques. Cette réduction des interactions entre les chromophores organiques permet d'éviter que les interactions dipolaires ne conduisent à des structures centro-symétriques donc inactives pour l'optique non linéaire quadratique [69-81].



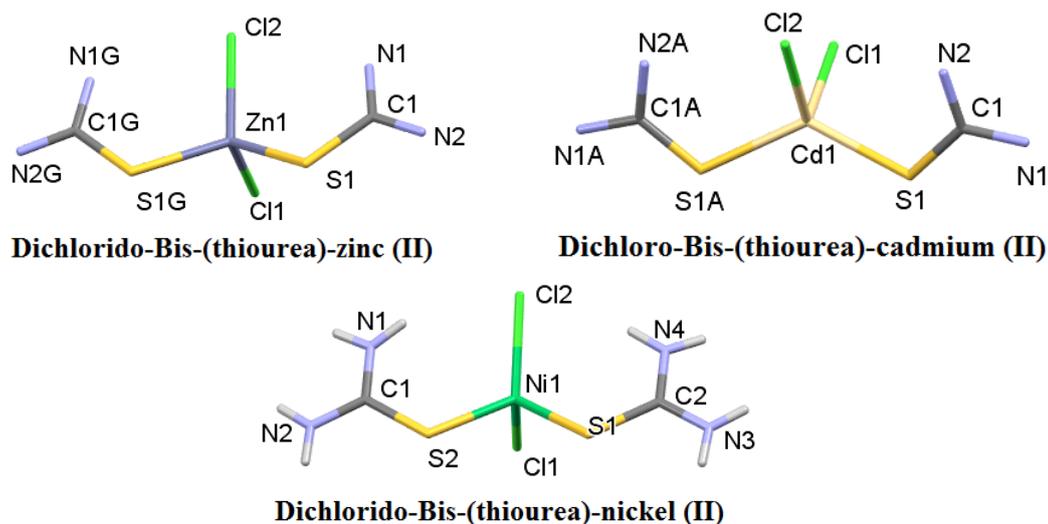
**Figure 4 :** Quelques composés semi-organiques pour l'optique non linéaire.

Il existe un large éventail de molécules organiques pour la formation de sels. Ces dernières années, l'approche consistant à combiner le coefficient optique non linéaire élevé des molécules organiques avec les propriétés physiques excellentes des composés inorganiques s'est avérée extrêmement fructueuse et pour cause, cette nouvelle classe de matériaux présente des propriétés très attractives. Parmi les molécules organiques pour la formation de sels, il y'a les tartrates, les oxalates et les acides aminés (**Fig. 5**), qui sont actifs en ONL.



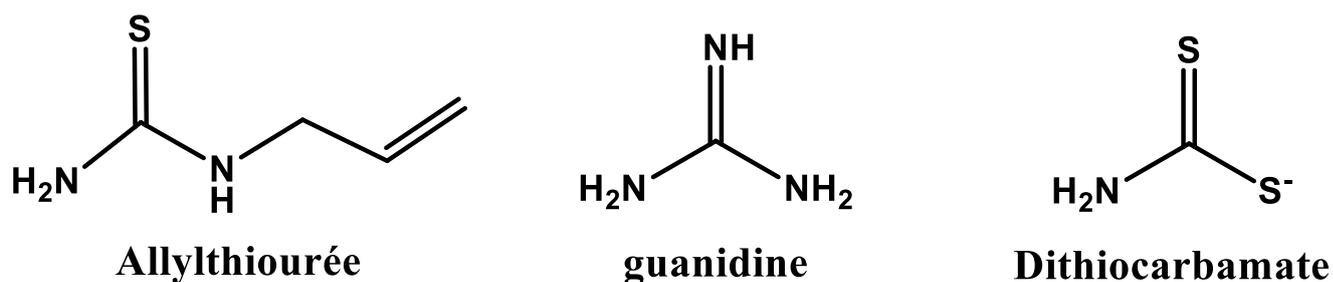
**Figure 5 :** Quelques composés organiques pour la formation de matériaux semi-organiques pour l'optique non linéaire.

Une autre approche consiste à former à partir de composés organiques des complexes de coordination (Type II). Le choix de ligands de type II est illimité. En fait, la partie organique ne doit pas nécessairement être non centro-symétrique. Ceci est illustré par l'exemple de la thio-urée, qui forme d'excellents complexes de Zn, Cd et Hg. La thio-urée est plus polarisable que l'urée, en raison de la présence d'atomes de soufre et des liaisons hydrogène du groupement amine  $\text{NH}_2$ , ce qui assure l'absence de centre d'inversion dans de nombreux complexes de thio-urée [82-83]. Plusieurs groupes de recherche ont rapporté une variété de complexes de thio-urée métallique, zinc thiourea chloride [84], bithiourea cadmium chloride [85] et d'autres cristaux de la famille des thio-urée [86], tris thiourea chromium chloride [87], bithiourea nickel chloride [88], calcium bithiourea chloride [89], thiourea potassium hydrogen phthalate [90], bithiourea calcium acetate [91] (**Fig. 6**).



**Figure 6 :** Quelques complexes à base de thio-urée pour l'optique non linéaire.

L'Allylthio-urée, le Guanidine et le Dithiocarbamate sont de bons candidats de ligand type **II** pour la conception de matériaux ONL (**Fig. 7**).



**Figure 7 :** Certains ligands organiques pour la formation de complexes optique non linéaire

Les complexes organométalliques présentent des hyperpolarisabilités moléculaires élevées. Les métaux coordonnés aux chromophores ONL produisent des molécules beaucoup plus élaborées que la première génération de molécules organiques « push-pull » et peuvent donner lieu à des propriétés optiques ajustables. Dans une plus grande flexibilité de conception, le centre métallique peut être donneur ou accepteur d'électron extrêmement puissant, par exemple, la variation du degré d'oxydation du métal, de l'environnement, du ligand, de la géométrie, pour satisfaire l'asymétrie électronique et donc la non-linéarité de second ordre [92-93].

Les matériaux semi-organiques trouvent applications dans divers domaines, notamment :

- Télécommunication,
- Conversion de fréquence,
- Informatique optique,
- Traitement optique de l'information,
- Stockage de données sur disque optique élevé,
- Dispositifs optoélectroniques [94],
- Technologie laser.

La recherche du matériau parfait pour l'ONL rassemblant tous les critères, cités dans le tableau 2, est toujours en vigueur et d'actualité.

**Tableau 2** : Critères d'un matériau ONL idéal

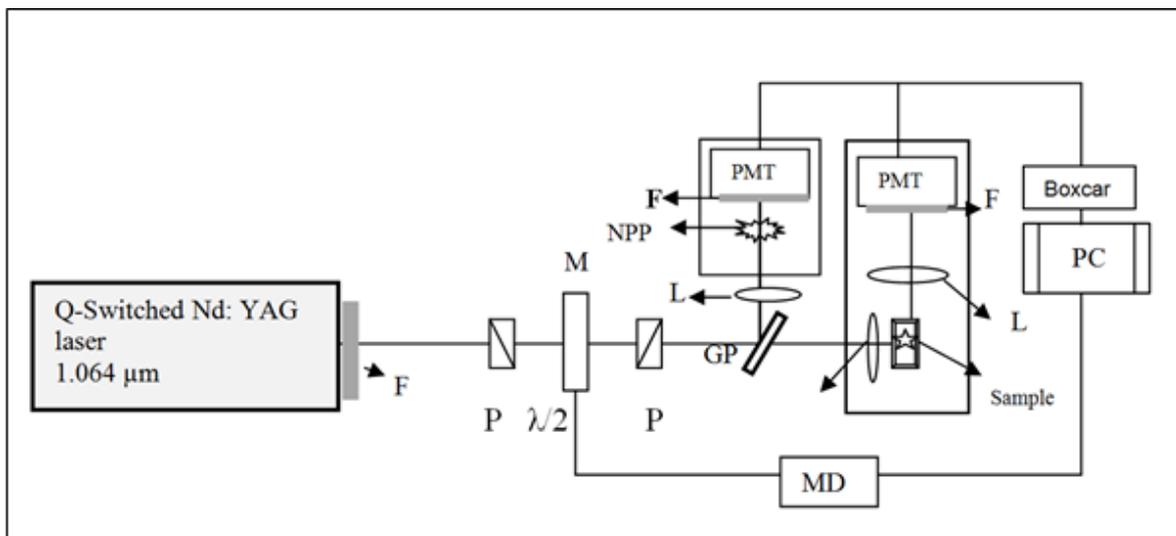
<b>Critères d'un matériau ONL idéal [95-96]</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Large domaine de transparence.</li> <li>• Non-linéarité adéquate et suffisante.</li> <li>• Grand facteur de mérite non linéaire pour la conversion de fréquence.</li> <li>• Seuil de dommage laser élevé.</li> <li>• Coefficients électro-optiques élevés.</li> <li>• Bonne qualité cristallographique.</li> <li>• Biréfringence (élevée) suffisante pour l'accord de phase.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacité à transformer en cristal et sous forme de film mince.</li> <li>• Facilité de fabrication.</li> <li>• Non toxicité et bonne stabilité environnementale.</li> <li>• Haute résistance mécanique et stabilité thermique.</li> <li>• Temps de réponse optique rapide.</li> </ul>

### **VIII.2. Méthode Kurtz et Perry pour la génération de seconde harmonique :**

À la fin des années 1960, la méthode de SHG sur poudre de Kurtz et Perry a été introduite [97] pour la première fois. Une évaluation rapide et qualitative des effets ONL de second ordre était possible.

La méthode de Kurtz et Perry [97] est une technique simple et rapide qui permet de déterminer les non-linéarités macroscopiques des matériaux sous forme de poudres. Le dispositif expérimental de la technique de Kurtz et Perry est représenté sur la figure 8. La source lumineuse est un nano-laser Infrarouge Nd-YAG fournissant un faisceau fondamental de longueur d'onde 1064 nm polarisé. La fréquence des impulsions et leurs largeurs sont modulables. Pour synchroniser l'acquisition des mesures, une photodiode est mise en place afin de détecter une partie du faisceau incident fourni par une lame séparatrice (GP) située à la sortie

du laser. A l'aide d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) positionnée après un polariseur (P), la polarisation du faisceau incident est sélectionnée. Le faisceau est ensuite focalisé sur une lentille convergente (L) sur l'échantillon afin d'obtenir un faisceau bien intense dans le but d'irradier l'échantillon avec un faisceau de 1mm de diamètre. L'orientation des grains étant aléatoire, ce diamètre de faisceau permet de sonder une large zone et de s'assurer que le nombre de grains impliqués dans la mesure est suffisant pour détecter correctement le signal diffusé. Une platine de rotation motorisée porte l'échantillon et permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau. La seconde harmonique générée est collectée par une unité de détection constituée de plusieurs éléments : deux filtres vitreux pour l'absorption de l'onde fondamentale, un filtre interférentiel de bande passante centrée sur la longueur d'onde 532 nm avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm. Le signal résultant est détecté par un photomultiplicateur (PMT) de sensibilité maximale dans la région verte du spectre. Les poudres sont placées entre deux lames de verre munies d'un intercalaire pour obtenir une épaisseur quasi identique entre tous les échantillons. Le signal de seconde harmonique est comparé ensuite à celui d'un échantillon référence comme le KDP.



**Figure 8 :** Représentation schématique de l'expérience SHG, (F): Filtres; (M): Support rotatif motorisé de la lame demi-onde; (GP): lame séparatrice; (L): Lentille; (P): polariseurs; (PMT): Tube photomultiplicateur; (MD): alimentation du moteur rotatif.

## II. Analyse des surfaces Hirshfeld

L'analyse des surfaces Hirshfeld est une méthode complémentaire à l'analyse structurale par diffraction sur rayons X. Elle fournit plus de détails et un meilleur aperçu des interactions intermoléculaires qui contribuent à la cohésion de l'édifice cristallin. Elle est aussi essentielle à l'étude de structures polymorphiques et autres aspects de l'arrangement/l'agrégat supramoléculaire et ce par une répartition de l'espace cristallin. Ces surfaces moléculaires d'Hirshfeld, nommées en l'honneur de la technique « Stockholders Charge Partitioning » de Fred Hirshfeld, divisent le cristal en régions où la distribution électronique d'une somme d'atomes sphériques pour la molécule (la pro-molécule) domine la somme correspondante sur le cristal (le pro-cristal) [98-99].

Une surface d'Hirshfeld est définie par la fonction pondérée de la densité électronique des noyaux atomiques de la molécule d'intérêt (appelée pro-molécule), sur la somme pondérée de densité de son voisin le plus proche (le pro-cristal) (eq.1), résultant ainsi en une isosurface de 0,5 unité arbitraire qui est similaire à celle d'une surface de van der Waals. Mais contrairement à cette dernière, elle prend en compte les molécules voisines et fournit donc des informations sur les interactions intermoléculaires. Cette isosurface définit le volume d'espace où la densité électronique de la pro-molécule dépasse celle de toutes les molécules voisines. Elle garantit une proximité maximale des volumes moléculaires voisins, mais les volumes ne se chevauchent jamais en raison de la nature de la fonction pondérée [98-99]. Elle est définie par l'équation suivante :

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{i \in \text{molécule } A} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})}{\sum_{i \in \text{cristal}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})} \quad (\text{eq.1})$$

$$w_A(\mathbf{r}) = \rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})$$

$\rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r})$  : Densité d'électronique sphérique moyennée des différents atomes.

$w_A(\mathbf{r})$  : Fonction de distribution avec  $0 < w_A(\mathbf{r}) < 1$

Pour une structure cristalline donnée, la surface de Hirshfeld est unique [98,100] en raison de son caractère complémentaire aux méthodes de visualisation structurale traditionnelle, où les interactions ne sont pas examinées isolément mais plutôt dans le contexte de l'ensemble du système. Les fonctions de distances  $d_e$ ,  $d_i$  et  $d_{\text{norm}}$  ainsi que certaines propriétés (telles que curvedness, shape index, etc.), peuvent être cartographiées sur la surface Hirshfeld.

- Le terme  $d_e$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus proche situé à l'*extérieur* de cette surface.
- Le terme  $d_i$  correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus proche situé à l'*intérieur* de la surface.

Les fonctions de distances  $d_e$  et  $d_i$  cartographiées sur la surface de Hirshfeld fournissent une image tridimensionnelle des contacts intermoléculaires dans un cristal. Cependant, ces fonctions sont limitées. En effet, lorsque les interactions sont dépeintes sur la surface, les fonctions  $d_e$  et  $d_i$  ne prennent pas en compte les tailles relatives des atomes, de sorte que les contacts entre les gros atomes ne sont souvent pas mis en évidence efficacement. Pour contourner cela, une troisième fonction de distance  $d_{norm}$  représentant *la distance de contact normalisée* est définie, combinant les fonctions de distances internes  $d_i$  et externes,  $d_e$  ainsi que les rayons van der Waals (vdw) des atomes, tels que donnés par l'équation (2). Cette fonction permet l'identification des régions particulièrement importantes pour les interactions intermoléculaires [98-100].

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} + \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad (\text{Eq.2})$$

Où :

- $r^{vdw}$  est le rayon de van der Waals (vdW) de l'atome approprié interne ou externe à la surface,
- $d_{norm}$  est négatif lorsque des contacts plus courts que les séparations vdW se produisent, il est positif pour les contacts supérieurs aux séparations vdW. La lecture et l'interprétation des surfaces  $d_{norm}$  sont facilitées grâce au code de couleur « Rouge-Blanc-Bleu ». Le rouge met en évidence les contacts plus courts que le rayon de Van Der Waals, le blanc est utilisé pour les contacts autour de la séparation vdW et le bleu est pour les contacts plus longs que le rayon de Van Der Waals. Nous nous concentrons bien sûr sur les contacts plus courts, qui deviennent des taches rouges plus brillantes et plus grandes à mesure que les séparations internucléaires diminuent.

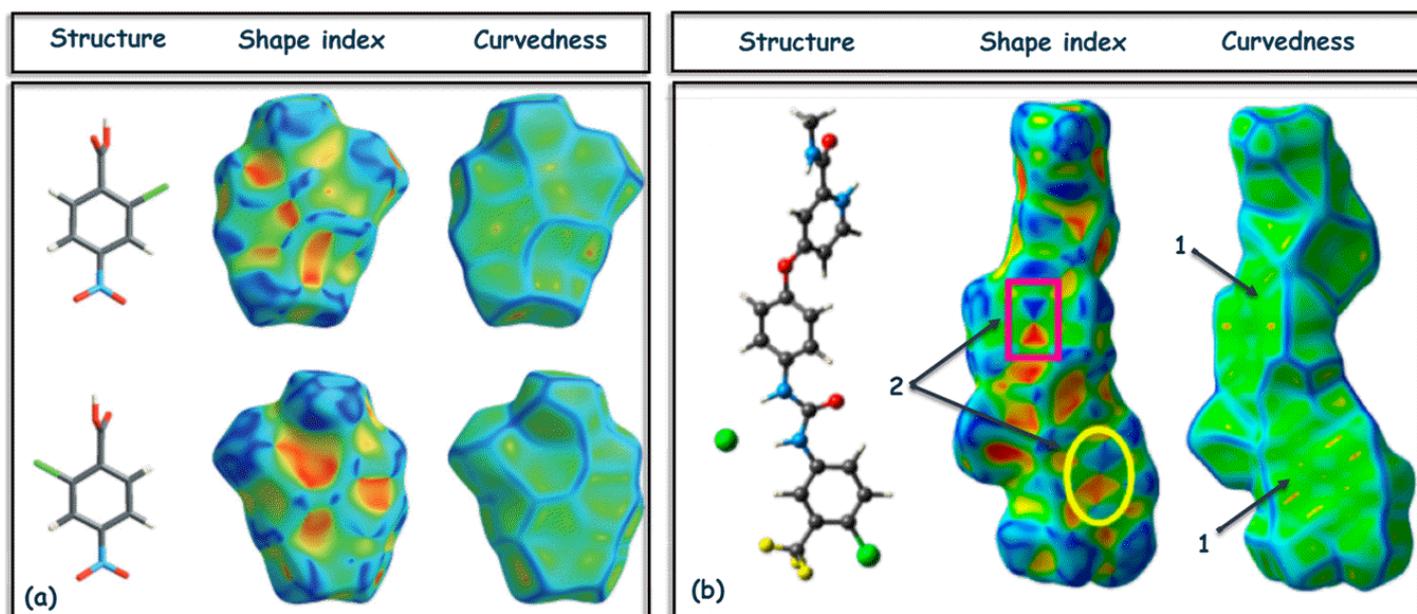
La combinaison des distances  $d_e$  et  $d_i$  sous la forme d'un tracé d'empreintes digitales 2D « 2D-Fingerprint Plots '2D-FPs' » fournit un résumé visuel concis et pratique en deux dimensions des interactions intermoléculaires de la molécule. Les empreintes digitales 2D-FPs peuvent être fractionnées pour des contacts interatomiques spécifiques. Ainsi pour chaque type de contact

correspond une empreinte avec leur contribution respective exprimée en pourcentage, permettant ainsi de déterminer le degré d'importance de chaque interaction [98-100].

La cartographie des couleurs des fonctions décrivant les propriétés spécifiques de la surface Hirshfeld combinée au graphe d'empreinte digitale 2D-FPs permet une reconnaissance intuitive et une analyse qualitative et quantitative des interactions entre les molécules.

Les mesures de courbure, à savoir la courbure « *The Curvedness* » et l'indice de forme « *Shape index* », introduits par Koendrink 1990, fournissent un aperçu chimique supplémentaire de l'empilement moléculaire. La propriété « *Curvedness* » est fonction de la courbure quadratique moyenne de la surface, des zones plates de la surface ayant une courbure faible et des zones de courbure nette ayant une courbure élevée. Les zones plates de la surface correspondent à de faibles valeurs de courbure, tandis que les zones de courbure nette correspondent à des valeurs élevées de courbure et ont généralement tendance à diviser la surface en plaques, indiquant des interactions entre les molécules voisines. Les cartographies de courbure « *Curvedness* » montrent généralement de grandes régions vertes (relativement plates) séparées par des bords bleu foncé (grande courbure positive). Dans une surface Hirshfeld dépeinte en utilisant la propriété « *Curvedness* », une surface à faible courbure désigne une région plate et indique un empilement via les interactions  $\pi - \pi$  dans le cristal (**Fig. 9a**). D'un autre côté, une surface d'Hirshfeld avec une courbure élevée est mise en évidence comme des bords bleus foncés, ce qui indique une absence d'empilement via les interactions  $\pi - \pi$  (**Fig. 9b labelle 1**) [99-100].

L'indice de forme « *Shape index* » est une mesure qualitative de la forme et peut être sensible à des changements très subtils de la forme de la surface, en particulier dans les régions où la courbure totale est très faible. Un attribut important de l'indice de forme est que deux régions où l'indice de forme ne diffère que par un signe, représentent des paires complémentaires de "tampon" et de "moule". Cela signifie que des cartes d'indice de forme sur la surface de Hirshfeld peuvent être utilisées pour identifier des creux (avec un indice de forme  $< 0$ ) et des bosses (avec un indice de forme  $> 0$ ) complémentaires. Ceci est très utile dans le cas où la structure présente des interactions de type  $\pi - \pi$  ou nous pouvons clairement observer des triangles concaves (rouge) et convexes (bleu) sur les cycles participant aux interactions (**Fig. 9b labelle 2**). L'absence de ces triangles indique l'absence d'interaction  $\pi - \pi$  dans la structure (**Fig. 9a**). Dans ce cas, les références clés fournissent de nombreux exemples d'application de l'indice de forme et de la courbure à une grande variété de cristaux moléculaires [98-100].



**Figure 9** : Surface Curvedness et Shape index des structures (a) 2-chloro-4-nitrobenzoic acide [101] et (b) sorafenib hydrochloride [102].

L'échelle des propriétés cartographiées sur la surface d'Hirshfeld, et en particulier  $d_e$ , varie en fonction des types d'atomes et des interactions intermoléculaires présentes dans la structure. Dans la discussion suivante, la courbure est toujours mappée sur les surfaces d'Hirshfeld entre -0,4 (rouge) et +0,4 (bleu), et l'indice de forme est toujours mappé entre -1,0 (rouge) et +1,0 (bleu). [99-100].

L'analyse de surface Hirshfeld (HS) est générée à l'aide du programme CrystalExplorer 17 [103]. Les structures cristallines sont importées à partir de fichiers CIF. Par défaut, les longueurs des liaisons H – X sont définies par des valeurs neutroniques (C – H = 1,083 Å, O – H = 0,983 Å, N – H = 1,009 Å) [98-100].

### III. Les Sulfones

#### III.1. Généralités

Tout au long du siècle dernier, la chimie n'a cessé de se développer et de se réinventer à travers de nouveaux procédés de synthèses, de nouveaux composés, leurs caractérisations et applications. On parle de « révolution chimique » par laquelle l'homme a obtenu un grand succès dans le développement et l'utilisation de produits chimiques organiques synthétiques. On retrouve parmi ces composés les sulfones.

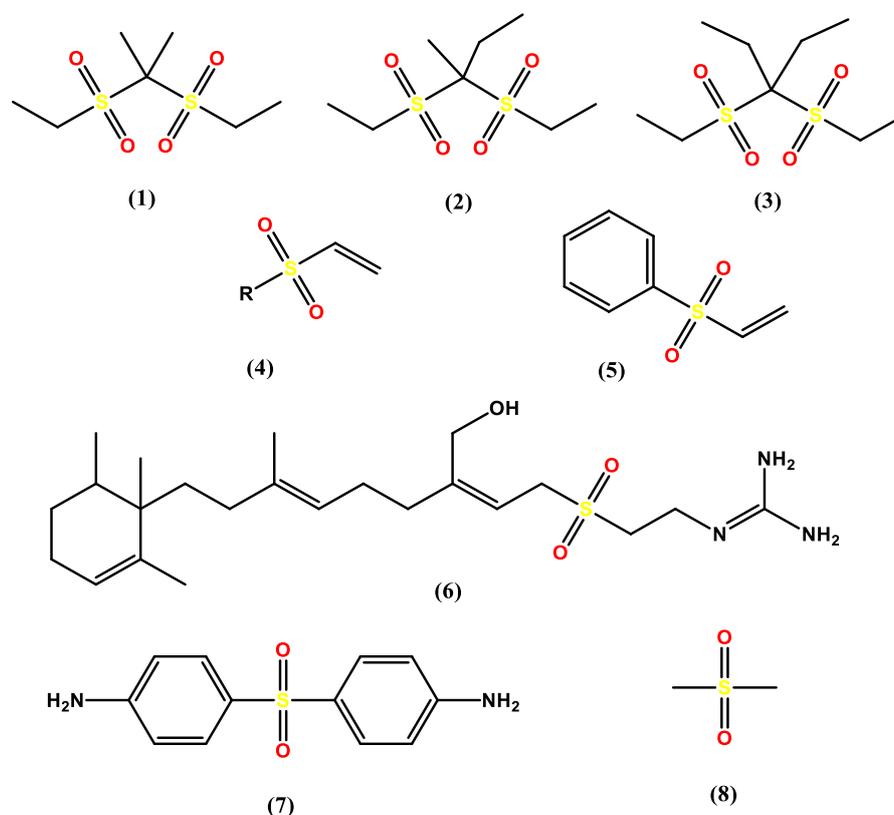
En 1908, Fromm et Wittmann ont décrit pour la première fois la synthèse de sulfones à partir du *p*-nitrothiophénole [104]. La recherche sur les sulfones *in vivo* n'a commencé qu'en 1937, lorsque Buttle, Stephenson et Smith [105] en Angleterre et Fourneau, Trefouel et Nitti [106] en France ont traité des infections streptococciques expérimentales chez la souris avec le 4,4'-Diamino diphenyle sulfone de la nommé dapsone [107] et d'autres sulfones. Aussi Heitz, Nitti et Trefouel ont traité la gonorrhée humaine avec un sulfone disubstituée, dont les résultats étaient comparables à ceux avec le sulfonamide.

Les sulfones font partie de la famille des composés organosoufrés. Ce sont des composés sulfurés hexavalents dans lesquels l'atome de soufre est lié à deux atomes de carbone et deux atomes d'oxygène dans un arrangement tétraédrique. Les sulfones sont représentés par la formule structurelle générale  $R-S(O)_2-R'$ , où R et R' sont des groupements organiques. Les liaisons soufre-oxygène sont assez polaires, donnant lieu à un grand moment dipolaire ( $CH_3SO_2CH_3$ ,  $\mu = 4.44$  Debye). Cette polarité se manifeste dans les propriétés physiques des sulfones. Ils sont associés à un haut degré de stabilité thermodynamique et survivent à un grand nombre de transformations, expliquant l'utilisation de polymères à base de sulfone dans des applications à haute température [108-111]. Du point de vue synthétique, bien que le groupement sulfonyle soit connu depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, ce n'est qu'au cours des dernières décennies du 20<sup>ème</sup> siècle qu'une gamme diversifiée de chimie a été découverte. La stabilité du groupe sulfone vis-à-vis d'une grande variété de réactifs par rapport aux sulfures et sulfoxydes est un avantage distinct dans de nombreuses transformations synthétiques. De plus, l'oxygène sulfone est relativement faible dans la formation de liaisons hydrogène et dans sa nucléophilie, contrairement à l'oxygène sulfoxyde. Cette caractéristique couplée au fait que les sulfones sont comparables aux cétones correspondantes en termes d'acidité expliquent leur importance en chimie organique [109-117]. Les sulfones ont acquis une importance chimio thérapeutique car cette fonction se révèle être un pharmacophore potentiel dans de nombreux systèmes carbo et

hétérocycliques ce qui en fait des composés polyvalents dans la synthèse organique [109-117]. Ce sont des intermédiaires synthétiques polyvalents en chimie organique, et les molécules portant une unité sulfone ont trouvé diverses applications dans divers domaines tels que les produits agrochimiques, les produits pharmaceutiques et les polymères. Le groupement sulfonyle peut être utilisé comme modulateur temporaire de la réactivité chimique. Par conséquent, une variété de transformations différentes est possible avec ce groupement fonctionnel, conduisant à la description des sulfones comme des «caméléons chimiques». Les groupes sulfone peuvent fonctionner comme des substituants activateurs et attracteurs d'électrons dans les accepteurs Michael [114,118] ou comme de bons groupes partants produisant un anion sulfinate, une réactivité qui facilite souvent l'élimination du fragment sulfone après la transformation souhaitée [119]. De plus, les groupes sulfone peuvent stabiliser les carbanions adjacents [120]. Les réactions classiques des sulfones dans la synthèse organique comprennent la réaction de Ramberg-Bäcklund des  $\alpha$ -halo sulfones [121] ou du Julia – Lythgoe ainsi que l'oléfination modifiée de Julia [122]. Outre ces transformations classiques, les sulfones ont été utilisées comme intermédiaires polyvalents pour la préparation de diverses classes de produits, par exemple la synthèse Van Leusen des oxazoles et des imidazoles [123], ou la synthèse des quinolines [124]. En raison de leurs caractéristiques électroniques et structurales distinctes, les sulfones jouent un rôle de premier plan dans divers domaines d'applications.

Les sulfones sont le plus connues pour leur activité biologique. Les séries Sulfonal (1), Methylsulfonal (Trional) (2) et (Tetronal) (3) sont utilisées comme sédatifs et hypnotiques. Les vinylsulfones (4) et aryl vinyl sulfone (5) sont connus depuis longtemps pour leur utilité synthétique en chimie organique, participant facilement aux réactions d'addition 1,4 et aux réactions de cycloaddition [125]. Il a été récemment démontré que ce groupement fonctionnel inhibe fortement une variété de processus enzymatiques fournissant des propriétés uniques pour la chimie médicinale et la conception de médicaments [126]. Les sulfones sont bien connus pour leur capacité à inhiber de nombreux types de cystéine protéases [127]. Ils ont aussi été exploités comme inhibiteurs de deux autres types d'enzymes : Staphylococcus aureus sortase [128] et HIV-1 integrase [129]. En dehors de ceux-ci, les agelasidines (6) ayant un fragment sulfonyl guanidine, présentent des activités antispasmodiques et antimicrobiennes [130-135]. La découverte de la dapsonne (7) [104-107] comme médicament potentiel contre la lèpre a révolutionné l'ensemble de son traitement et s'est également révélée être un puissant agent prophylactique [123-135]. La diméthylsulfone ou le méthylsulfonylméthane (MSM)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$  (8) est l'un des médicaments les plus sûrs et les plus efficaces [136] pour le

soulagement de l'arthrite, de l'inflammation du lupus, d'autres affections douloureuses débilitantes et invalidantes, et également efficace pour atténuer les symptômes de troubles gastro-intestinaux (**Fig. 10**).

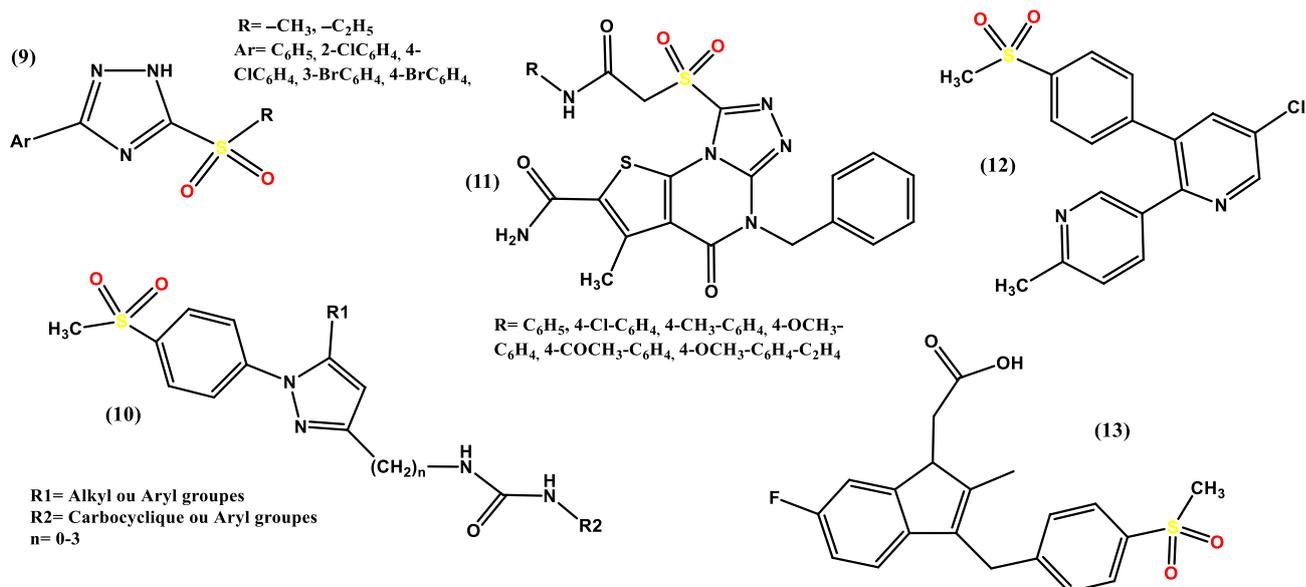


**Figure 10** : Sulfones à activité biologique

Plus récemment, plusieurs groupes de chercheurs ont synthétisé d'autres sulfones ayant des propriétés biologiques importantes a savoir :

➤ *Les sulfones à propriétés anti-inflammatoires :*

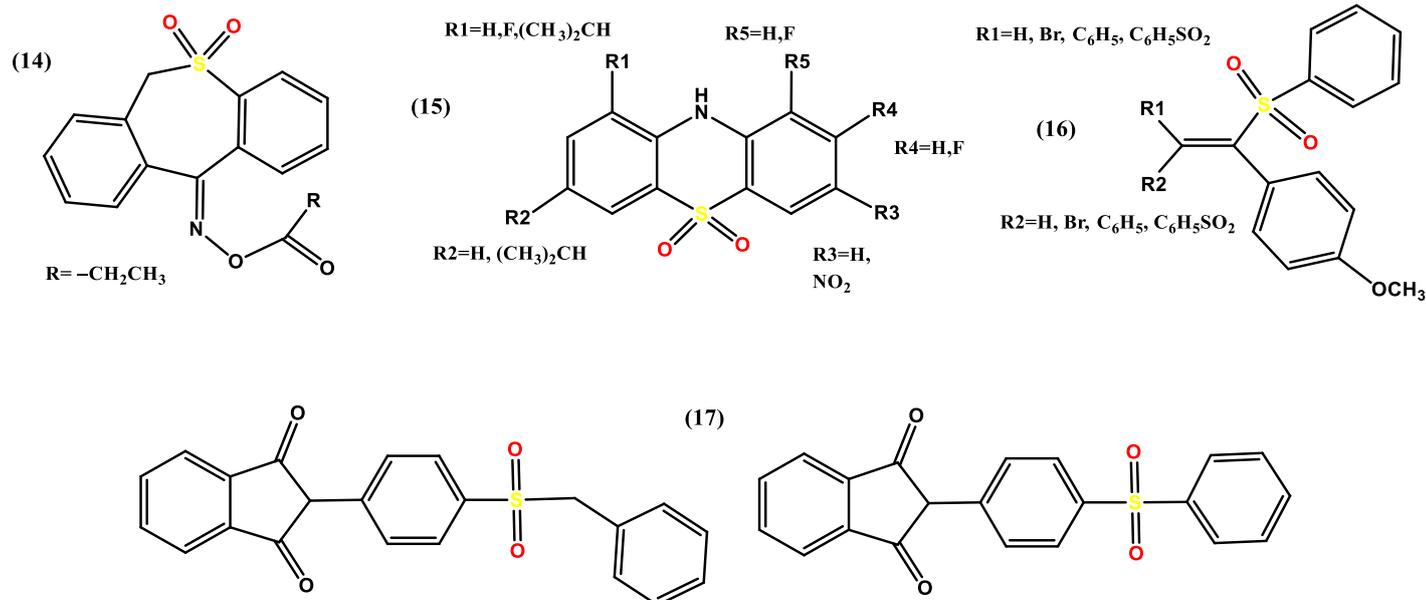
Une série alkyl sulfones de 5-aryl-3 alkylthio-1,2,4-triazoles (9), qui en comparaison avec leurs analogues alkyl thiol présentent des propriétés anti-inflamatoires analgésiques plus puissantes [137]. Une série de molécules associant le diarylpyrazole (un pharmacophore COX-2 'cyclooxygenase-2') et l'urée (un phramacophore sEH 'd'époxyde hydrolase soluble') (10) a été synthétisée où les chercheurs ont rapporté l'amélioration de l'activité inhibitrice des molécules résultantes sur les enzymes Cox-2 et sEH in vitro et in vivo (11) [138]. 21 analogues de la série 4,5-dihydrothiéno [3,2-e] [1,2,4] triazolo [4,3-a] pyrimidine-2-carboxamide (12) présentent une meilleure activité anti-inflammatoire que ses analogues sulfanyle correspondants [139] (**Fig. 11**).



**Figure 11** : Sulfone à propriétés anti-inflammatoires.

➤ **Les sulfones à propriétés antimicrobiennes :**

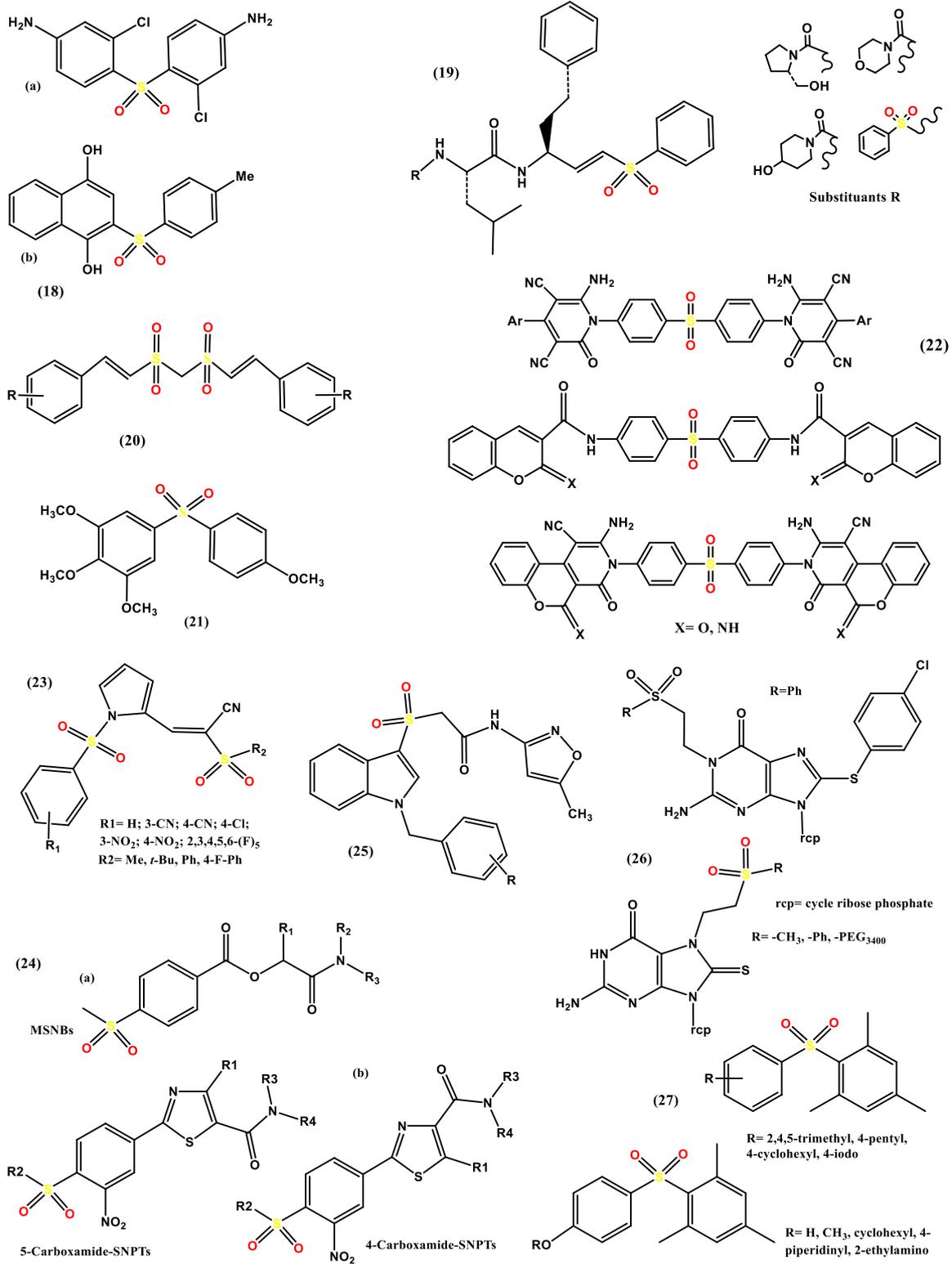
Les dérivés de 6,11-dihydrodibenzo[b,e]thièpin 5,5-bioxyde (14) [140] et les dérivés du sulfone 10-H-phénothiazines fluorées (15) [141] présentent des activités antimicrobiennes intéressantes. Les activités antibactériennes in vitro de nouvelles molécules synthétisées après l'oxydation sélectives de sulfure en sulfone (16), avec de très bonnes activités contre les souches *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*; et les activités antifongiques contre *Aspergillusniger* et *Candida albicans* [142] ont été rapportés. Une série de sulfones aryl substituées par des phtalys (17) a été synthétisée à partir de phtalimide et évaluée pour son activité antibactérienne et antifongique par Soni et al. [143]. Les composés ont été criblés contre les souches pathogènes *E. coli*, *S. aureus* et *S. typhii* pour l'activité antibactérienne et contre *A. niger*, *Penicillium sp.* et *C. albicans* pour l'activité antifongique (**Fig. 12**).

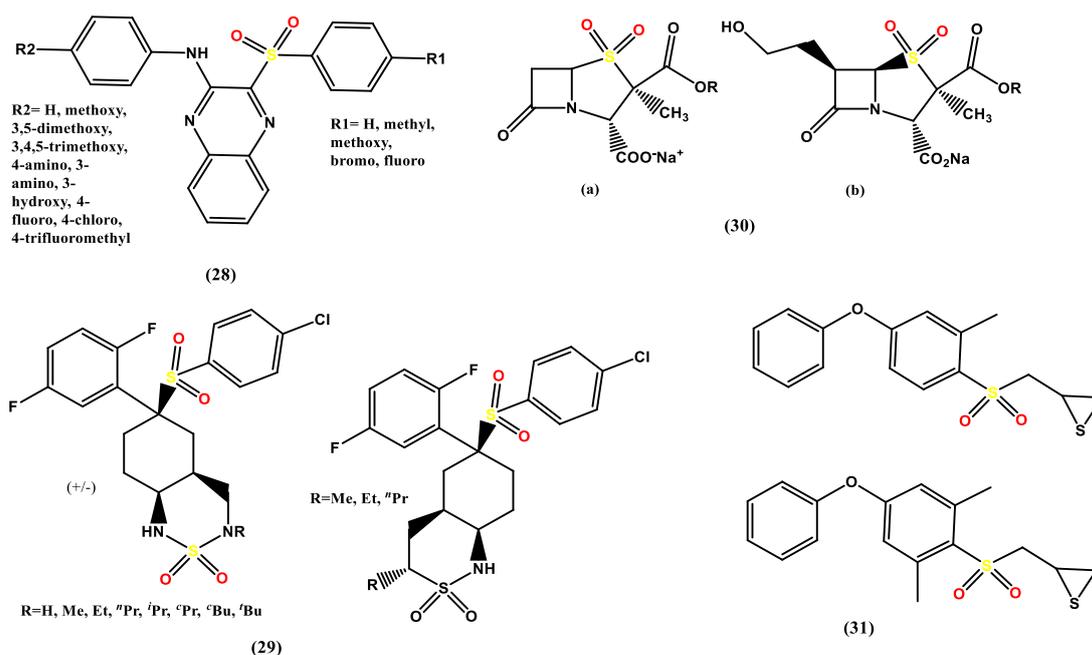


**Figure 12** : Sulfone à propriétés antimicrobiennes.

➤ **Autres propriétés biologiques :**

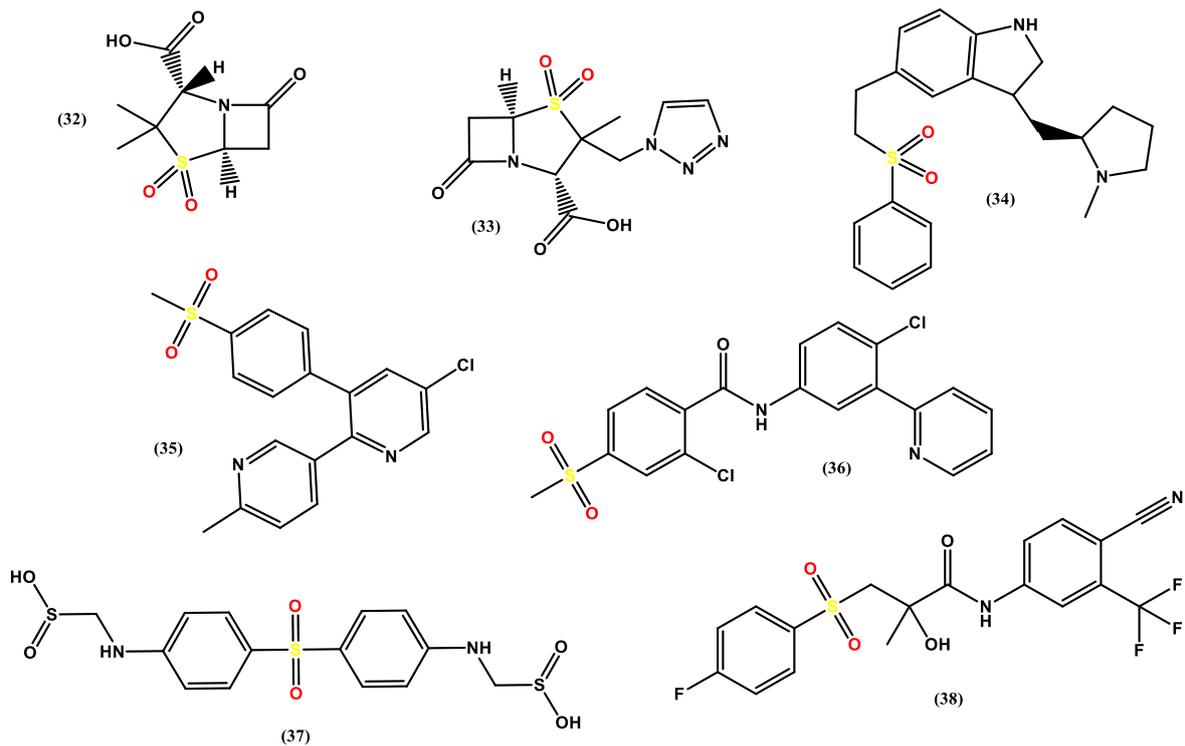
De nombreuses activités thérapeutiques ont été également déterminée pour les composés à base de sulfone a savoir : antipaludéen (18) [144], inhibiteur de la cystéine protéase (19) [145], anti-VIH (20) [146], anti-prolifératif (21), anti-cancer (22) [147], inhibiteurs de la protéine phosphatase méthylestérase-1 (23) [148], antagoniste des récepteurs thyroïdiens (24) [149], modulateurs allostériques M1 positifs (25) [150], agoniste des canaux cycliques nucléotidiques (26) [151], antagoniste EPAC2 (27), [152] inhibiteurs des voies de signalisation PI3K / Akt / mTOR (28) [153], inhibiteurs de la  $\gamma$ -sécrétase (29), inhibiteurs de la  $\beta$ -lactamase (30) [154] et inhibiteurs de la gélatinase (31) [155] (Fig. 13).





**Figure 13 :** Molécules à propriétés biologiques.

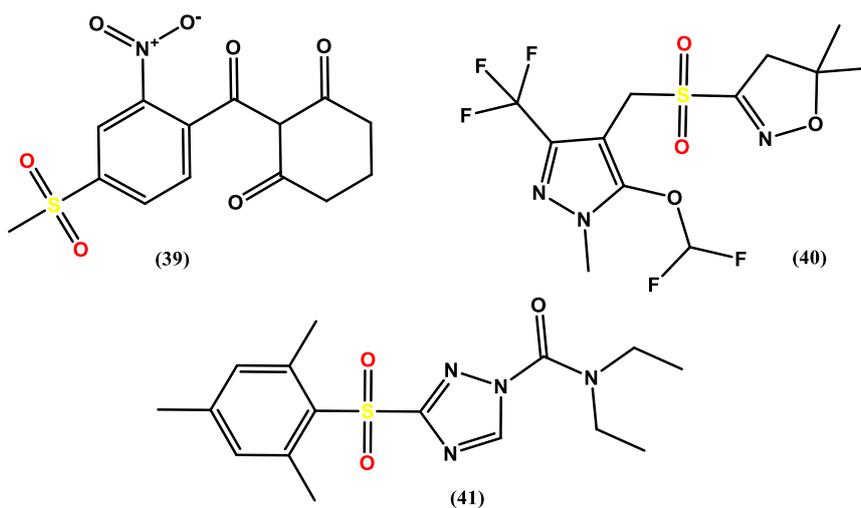
Un grand nombre de molécules biologiquement actives contiennent ce groupe fonctionnel [156]. L'échafaudage sulfone est donc particulièrement pertinent en chimie médicinale. Les molécules utilisées pour diverses indications médicales telles que l'élétriptan (traitement de la migraine), le bicalutamide (traitement du cancer de la prostate) ou la dapsoné antibactérienne comportent un groupement sulfonyle. Il existe d'autres molécules à base de sulfone actuellement sur le marché, traitant différentes pathologies, parmi lesquelles on retrouve : Sulbactam (32) et Tazobactam (33) (antibiotiques inhibiteur de la  $\beta$ -lactamase), Elitriptan (34) (antimigraineux), Etoricoxib (35) (inhibiteurs sélectifs de la cyclo-oxygénase-2 (COX-2) anti-inflammatoire non stéroïdien), Vismodegib (36) (inhibiteur systémique de la signalisation Hedgehog, médicament antinéoplasique oral utilisé en cas de carcinome basocellulaire), Sulfoxone (37) (médicament antilépreux aussi utilisé dans le traitement de la dermatite herpétiforme), Bicalutamide (38) (médicament anti-androgène principalement utilisé pour traiter le cancer de la prostate) (Fig. 14).



**Figure 14 :** Liste non exhaustive de médicaments sulfonés commercialisés.

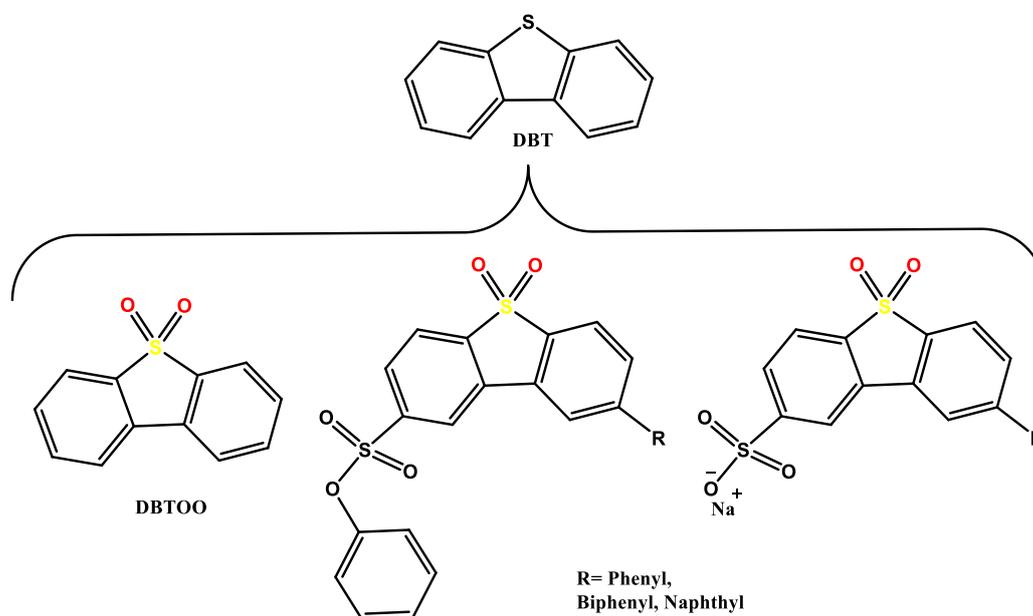
➤ *Autres propriétés :*

Le groupement sulfonyle est également inclus dans divers produits agrochimiques importants, tel que la mésotrione (39) [157], le pyroxasulfone (40) [158] ou le cafenstrole (41) [159] (Fig.15). Les polymères contenant le groupement sulfonyle présentent des propriétés intéressantes : le bisphénol S est utilisé pour remplacer le bisphénol A [160].



**Figure 15 :** Sulfones ayant une application en agrochimie.

Une étude récente a démontré que le dibenzothiophène (DBT), un squelette viable pour les colorants cellulaires fluorescents et ses dérivés DBTOO, sont peu coûteux à fabriquer et sont faciles à modifier synthétiquement (**Fig. 16**). De plus, ces molécules offrent des propriétés photophysiques modestes à excellentes, pouvant être exploitées dans des études histochimiques. Dans cette étude, il a été démontré que les dérivés de DBTOO peuvent fonctionner comme des taches nucléaires avec une affinité presque exclusive envers l'ADN. Allant au-delà de l'application évidente que les colorants DBTOO possèdent dans la recherche, cette étude confirme visuellement la capacité d'un DBT à cibler spécifiquement un organite et à interagir avec une cellule sur une base biomoléculaire. Ce résultat devrait conduire à des recherches ultérieures sur la génération d'oxygène atomique à l'état fondamental [O (3P)] par rapport à l'ADN cellulaire par l'analogie sulfoxyde de ces colorants [161].



**Figure 16 :** Dérivés du DBT et DBTOO.

Les sulfones trouvent une application non seulement dans le domaine de la thérapie mais aussi dans l'agriculture en tant qu'insecticide fongicide. Le 4,4'-sulfonyldiphenol est utilisé pour lutter contre les maladies et les acariens dans les fruits, les vignes, les légumes, les plantes ornementales et les cultures agricoles, le tetradifon 1,2,4-Trichloro-5-(4-chlorophenyl) sulfonylbenzene un acaricide à utiliser dans les cultures horticoles pour lutter contre un large éventail d'acariens phytophages. Les sulfones sont aussi utilisées dans l'industrie textile. Les vinyl sulfone, par exemple, sont utilisés en tant que colorant. Le sulfolane une sulfone cyclique est utilisé dans le traitement du tissu avant la teinture pour améliorer l'adsorption du colorant et dans le traitement des fibres pour améliorer la résistance à la traction, et le boulochage. D'autres

sulfones ayant un potentiel commercial comprennent : la diméthylsulfone, la diiodométhyl p-tolylsulfone, 4,4-dihydroxydiphényl sulfone, la bis-(*p*-chlorophényl) sulfone et le 4,4-bis (*p*-chlorophénylsulfonyl) biphényle. Ces composés ont été brevetés comme suit :

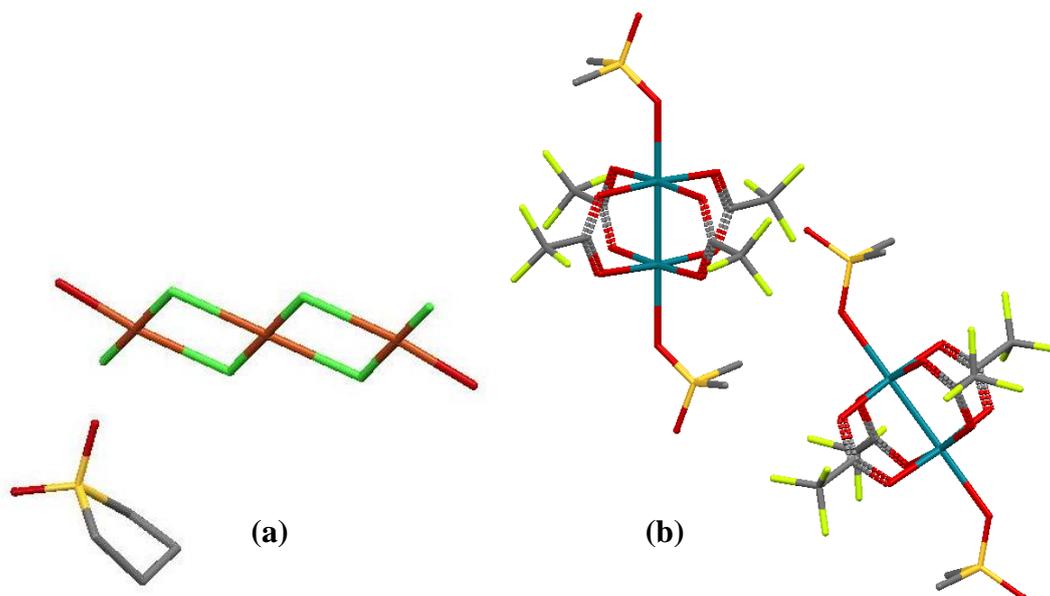
- La diméthylsulfone comme solvant pour la distillation extractive, les bains de galvanoplastie, les encres et les adhésifs.
- Le diiodométhyl p-tolylsulfone pour être utilisé comme conservateur antifongique.
- le 4,4-dihydroxydiphényl sulfone comme solvant de galvanoplastie, agent de fixation au lavage et composant dans une résine phénolique.
- Les deux sulfones à base de chlore ont été brevetés dans la technique de préparation de plastiques à haute température. Elles ont aussi une application en électrochimie [162].

Les électrolytes à base de sulfone, connus pour leur plus grande stabilité à l'oxydation par rapport aux électrolytes à base de carbonate organique généralement utilisés, sont considérés comme des électrolytes prometteurs pour les matériaux de cathode haute capacité dans le but d'obtenir une densité énergétique accrue dans les batteries lithium-ion. Les sulfones sont aussi utilisés dans le domaine aérospaciale, aéronautique et automobile. Il existe d'autres applications de sulfones telles que les additifs pour carburant, réservoir pour carburant, plastifiants et additif anti-givrage.

➤ **Complexes de coordination à base de sulfone :**

La synthèse de complexes de coordination à base de sulfone n'a commencé à se développer qu'à partir des années 60. En 1961, Langford et al [163] ont rapporté les premiers complexes de cobalt avec le ligand Tetraméthylène sulfone (TMS), où le complexe bleu  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2)\text{Cl}_2]$  est décrit comme probablement tétraédrique et le complexe rouge  $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2)_3]\text{ClO}_4$  est probablement octaédrique. Un autre complexe à savoir tetramethylene sulfone pentaminecobalt (III) a été rapportés en 1967 par Hurst et al [164], cependant même si les complexes publiés indiquent la présence du sulfone dans le complexe, sa présence au sein de la sphère de coordination n'est pas prouvée. En 1974, la première détermination structurale d'un complexe de coordination à base d'un métal de transition et un ligand sulfone a été rapportée par Swank et Willett [165]. Cependant le complexe  $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2)_2$  (Fig. 17a) est un co-crystal où le ligand sulfone ne fait pas partie de la sphère de coordination. En 1981, Cotton et al [166] publient la détermination et la description structurale du complexe de coordination Tetrakis (trifluoroacetato) bis(dimethyl sulfone) dirhodium (II)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{MeSO}_2)_2]$  (Fig. 17b) ou le ligand dimethyl sulfone est coordonné au centre

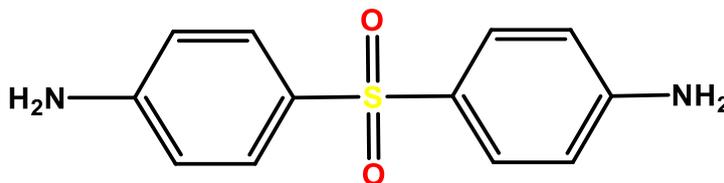
métallique en position axiale. Les auteurs ont souligné le fait que les ligands sulfone ne forment quasiment pas de complexes avec des métaux de transition, surtout en comparaison à leurs analogue sulfoxyde ( $R_2SO$ ). L'article publié par Cotton et al, fait aussi référence à des complexes de type  $SnCl_4.L$  avec  $L =$  Tetraméthylène sulfone ( $TMSO_2$ ) et  $R_2SO_2$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_6H_5$ ) caractérisés par IR et Mossbauer mais la présence de la molécule sulfone au sein de la sphère de coordination n'est pas déterminée. Se basant sur les publications précédentes, le complexe de Rhodium est considéré comme étant le premier complexe de coordination avec un ligand sulfone au sein de la sphère de coordination. Ce n'est que vers la fin du 20<sup>ème</sup> siècle que d'autres complexes à base de sulfone ont été synthétisés et caractérisés par DRX. La chimie de coordination de complexes à base de sulfone ne s'est réellement diversifiée et développée qu'à partir du début du 21<sup>ème</sup> siècle et continue à l'être, avec la synthèse et la caractérisation de nouveaux complexes de coordination mais aussi l'étude de leurs multiples propriétés catalytiques, magnétiques, biologiques, luminescences, optiques, etc. [167].



**Figure 17 :** (a) Complexe  $[Cu_3Cl_6(H_2O)_2]$  ( $C_4H_8SO_2$ )<sub>2</sub> et (b) Complexe  $[Rh_2(O_2CCF_3)_4(MeSO_2)_2]$ .

### III.2. 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone « Dapsone »

La dapsone, 4,4'-Diamino diphenyl sulfone (DDS) ou 4,4'-Sulfonyl dianiline [104-107] (**Fig. 18**) est une poudre cristalline blanche non odorante. Etant la sulfone la plus simple chimiquement, elle est constituée d'un groupement sulfonyle lié à deux cycles benzéniques aminés.



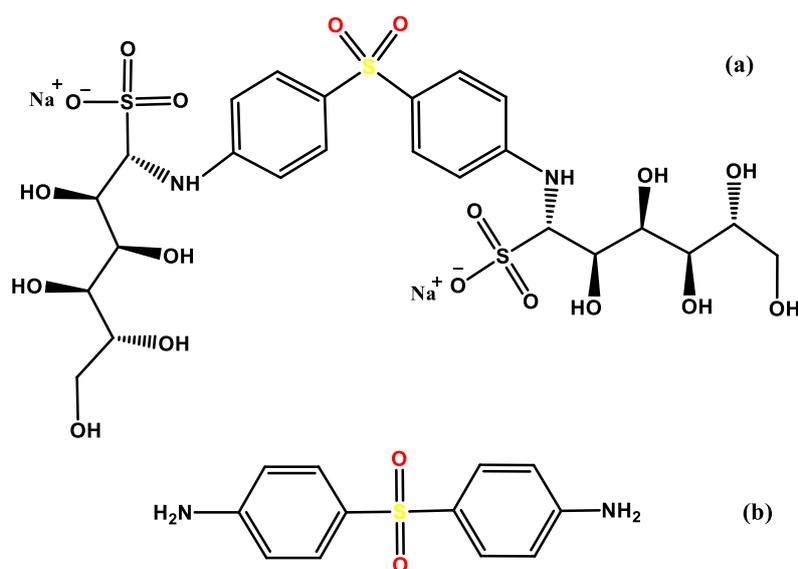
**Figure 18:** 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone (DDS)

#### III.2.1. Histoire de la Dapsone

L'industrie chimique allemande était en plein essor au début du 20<sup>ème</sup> siècle, avec des usines proliférant dans tout le pays, des recherches florissantes dans les universités et la découverte rapide de nouveaux produits chimiques dans les laboratoires, la dapsone était l'un de ces produits chimiques [168]. En 1908, Eric Fromm et Jakob Wittmann, chimistes à l'Université de Fribourg, ont publié un article annonçant la synthèse de la dapsone [104-107]. Ils considéraient leur découverte comme une simple avancée dans le domaine de la chimie, un nouveau composé pour l'industrie allemande des colorants et n'avaient aucune raison de chercher une application clinique [169]. Pendant près de trois décennies par la suite, le potentiel thérapeutique de la dapsone resta inconnu et inexploité jusqu'à ce que la chimie des sulfamides soit mise sur le devant de la scène, ce qui attira l'attention des scientifiques vers les propriétés médicinales des composés soufrés. Le développement des sulfamides antimicrobiens en général et Prontosil en particulier en 1935/36 a créé ce que l'historien John Lesch a appelé «les premiers médicaments miracles» [170]. Ces sulfamides ont fourni la seule action à large spectre contre les infections bactériennes. Les chercheurs ont rapidement considéré des composés chimiquement analogues, telque la dapsone, comme des ajouts possibles à cette classe de médicaments [171]. Les premiers tests sur animaux de la dapsone ont montré un potentiel antibactérien prometteur, mais de graves effets secondaires hématologiques semblaient empêcher son utilisation chez l'homme.

En 1937, G.A.H. Buttle, l'un des principaux chercheurs britanniques sur les sulfamides, a mené les premiers essais de la DDS sur des cobayes. Son laboratoire a trouvé le médicament cent à mille fois plus puissant que le sulfanilamide Prontosil. Cependant, le nouveau médicament était

également vingt-cinq fois plus toxique, provoquant anémie et méthémoglobinémie chez ses animaux de laboratoire [172]. D'autres laboratoires ont rapidement confirmé les résultats de Buttle, convenant que le DDS avait la plus grande puissance thérapeutique de tous les agents testés. Mais sa toxicité annulait toute possibilité d'un usage thérapeutique chez l'homme [173]. Le géant pharmaceutique Parke-Davis Company a refusé de renoncer à un médicament aussi efficace (et rentable) et a travaillé à réduire la toxicité en modifiant chimiquement le composé [174]. En 1937 les chercheurs ont réussi à produire un dérivé non toxique de la DDS qu'ils ont appelé Promin (Fig. 19) [175].



**Figure 19** : Structure chimique (a) Promin, (b) DDS.

Les scientifiques ont remplacé l'un des atomes d'hydrogène de chaque groupement amine par une longue chaîne latérale. On pensait que ces chaînes latérales ralentissaient l'absorption de la dapsoné par l'organisme, atténuant ainsi les effets secondaires sévères.

La Promin fut d'abord testée contre la tuberculose [176], bien qu'elle ait donné des résultats prometteurs, elle a rapidement été éclipsée par un nouvel antibiotique la streptomycine (1943) devenue le traitement de prédilection de la tuberculose [177]. Cependant, les médecins ont continué d'étudier le potentiel des sulfones pour guérir d'autres maladies. Ils ont rapidement constaté les effets spectaculaires que la drogue avait eu pour inverser le cours de l'une des affections les plus notoires au monde: la lèpre. Biochimiquement similaire à la tuberculose, la lèpre existait depuis l'époque biblique sans aucun espoir de guérison. Cette maladie a reçu une attention considérable dans la littérature historique pour son impact dramatique sur les personnes atteintes et sur la société dans laquelle elles vivaient. 19 durant des années les médecins ont tout essayé dans leur arsenal thérapeutique dans l'espoir de traiter la lèpre; rien

n'a fonctionné. L'avènement des sulfanilamides dans les années 30 a conduit à de nouvelles séries de tests, mais bien que ces médicaments se soient révélés efficaces pour contrôler les infections secondaires, ils n'ont pas guéri la lèpre et ont provoqués de graves effets secondaires. Les sulfones, cependant, présentaient une possibilité plus prometteuse sous la forme de Promin, après des années de test et d'études la Promin s'est révélée efficace comme traitement contre la lèpre et après avoir résolu quelques difficultés posologiques mineures et choisi la perfusion intraveineuse comme voie d'administration, elle est devenue le traitement de base contre la lèpre. [178] Bien que miraculeuse pour les patients qui l'ont reçue, Promin n'était pas sans problèmes. Son coût et la difficulté d'administrer des traitements intraveineux dans les pays pauvres sur le plan médical ont empêché l'adoption généralisée du médicament dans des régions impécunieuses comme l'Afrique et l'Asie, où vivait la majorité des malades de la lèpre. [179] Parce que les médecins ont théorisé que la Promin n'est devenue active qu'après que le corps l'ait reconverti en molécule racine de DDS, ils ont décidé de réexaminer la dapsonne pure qui avait un moindre coût. En 1949, le Dr Robert Greenhill Cochrane et ses assistants ont testé la dapsonne et l'avaient déclaré comme le plus puissant remède contre la lèpre. [180] Cependant, les effets secondaires toxiques sont réapparus, alarmant Cochrane et menaçant d'empêcher à nouveau l'adoption de la dapsonne. D'autres études ont rapidement établi une dose orale appropriée sans effets toxiques, et les comprimés de dapsonne se sont rapidement propagés pour lutter contre la lèpre dans le monde. [181] En 1950, l'utilisation de sulfones en dermatologie a commencé. Esteves et Brandao ont rapporté leur efficacité dans la dermatite herpétiforme. [182] Cela a été confirmé par la suite par d'autres chercheurs. [183] L'utilisation de sulfones pour traiter la dermatose pustuleuse sous-cornéenne a été signalée pour la première fois en 1956 par Sneddon et Wilkinson. [184] Les sulfones sont maintenant généralement acceptés comme thérapie de choix pour cette dermatose rare. Dans les années 50, les enquêteurs ont observé que les patients atteints de lèpre qui avaient également de l'acné vulgaire présentaient une amélioration de l'acné lorsqu'ils étaient traités avec des sulfones. [185] Depuis lors, la dapsonne et les sulfones sont utilisés avec succès pour traiter un large éventail de troubles dermatologiques et systémiques.

En 1960, une étude a été menée sur l'efficacité de la DDS comme agent antipaludique, [186]. Les chercheurs ont noté une absence complète du parasite *Plasmodium malariae* et une réduction de 90% de *P. falciparum* dans la circulation sanguine. [187] Pourtant, cet article n'a pas inspiré de recherches supplémentaires sur les DDS et le paludisme, en fait, il a été l'une des seules publications à paraître pendant près d'une décennie après l'observation de Leiker. La

DDS, bien qu'efficace, ne pouvait pas concourir face à la puissance et la réputation de la chloroquine, qui, à cette époque, était le courant mondial et un traitement extraordinairement efficace contre le paludisme. [188] Cependant des souches résistantes à la chloroquine ont fait leurs apparitions, les chercheurs ont documenté des cas de paludisme résistant à la chloroquine en Colombie, au Brésil, en Thaïlande, au Vietnam, au Cambodge et en Malaisie. Le développement de la résistance à la chloroquine combiné à l'efficacité décroissante de l'insecticide DDT (clofénotane, devenue moins efficace, due au fait que les moustiques y ont développé une résistance) a anéanti les espoirs de l'Organisation mondiale de la santé de créer un monde sans paludisme et a conduit une fois de plus à une recherche massive d'une nouvelle réponse chimiothérapeutique. Cependant, l'industrialisation mondiale, et en particulier les sociétés pharmaceutiques, manifestaient un enthousiasme nettement moins marqué pour cette quête. Cependant la présence de l'armée américaine dans le monde a forcé les scientifiques américains à faire face à ce problème. Réalisant que personne d'autre n'avait beaucoup d'intérêt à développer un nouveau médicament antipaludique, le Walter Reed Army Institute of Research (WRAIR) à Washington DC, a soumis une proposition pour tester quelque 60 000 nouveaux agents dans le but de trouver la prochaine chloroquine. Ils ont rapidement tourné leur attention vers les sulfones, en raison de l'absence de contamination paludique des patients atteints de la lèpre. Ce qui les a poussés à faire plus de recherches sur l'activité anti-paludique de la dapsoné. Rapidement l'armée US, a adopté la dapsoné comme traitement préventif contre le paludisme au Vietnam. Aujourd'hui la dapsoné figure sur la liste des médicaments essentiels de l'Organisation mondiale de la santé (OMS).

### III.2.2. Activités antimicrobienne et anti-inflammatoire de la dapsoné

Comme les autres sulfones et sulfamides, la DDS a un large spectre d'activité contre de nombreuses bactéries et protozoaires. En tant qu'agent anti-infectieux, elle est également utilisée pour traiter le paludisme et la pneumonie à pneumocystis carinii chez les patients atteints du syndrome d'immunodéficience acquise (SIDA). Depuis le début des années 50, la dapsoné est reconnue comme étant particulièrement efficace contre un certain nombre de maladies inflammatoires non infectieuses dont la plus connue est la dermatite herpétiforme.

#### III.2.2.1. Activité antimicrobienne

La dapsoné présente une activité antimicrobienne sur différente espèce à savoir :

➤ MYCOBACTERIUM : *M. leprae* est extrêmement sensible à la dapsoné. [189] La sensibilité d'autres espèces mycobactériennes à la dapsoné a été étudiée. Les bactéries

*Mycobacterium avium*, *Mycobacterium intracellulare* et *Mycobacterium kansasii*, *Mycobacterium tuberculosis* et *Mycobacterium fortuitum* présentent de bon résultats. [190] La bactérie *Mycobacterium ulcerans* s'est révélée sensible à la dapsonne in vitro. [191-192]

➤ PLASMODIUM : *Plasmodium falciparum* n'est, en général, que modérément sensible à la dapsonne. Les autres espèces de *Plasmodium* sont intrinsèquement moins sensibles et un taux élevé d'échecs cliniques avec des doses élevées de dapsonne a été signalé dans les premiers essais. Cependant, l'ajout d'un inhibiteur de DHFR tel que la pyriméthamine ou le cycloproguanil potentialise nettement son action contre le *Plasmodium falciparum*, mais moins avec les autres espèces de *Plasmodium*. [193]

➤ PNEUMOCYSTIS JIROVECI : La dapsonne s'est révélée initialement efficace dans le modèle murin d'infection à *P. carinii* (*jiroveci*). [194] Cela a été confirmé in vitro dans des lignées cellulaires de culture tissulaire dérivées de poumons humains qui ont montré que la croissance de *P. jiroveci* dérivée de rat était supérieure à 75% inhibée par la dapsonne à 0,1, 1,0 et 10 µg / ml. [195]

➤ TOXOPLASMA GONDII : *T. gondii* DHPS s'est avérée être fortement inhibée par la dapsonne in vitro. [196] La dapsonne est également active contre *T. gondii* en culture cellulaire, mais moins efficace que la pyriméthamine. [197]

➤ CRYPTOSPORIDIUM PARVUM : La dapsonne seule ou en combinaison avec des macrolides a une activité minimale contre *C. parvum* in vitro. [198]

### III.2.2.2. Activité anti-inflammatoire

La dapsonne a trouvé un rôle dans le traitement de nombreux troubles inflammatoires non infectieux en particulier, avec un certain nombre de dermatoses rares. [199] On a observé pour la première fois à la fin des années 40 que la dapsonne était efficace dans la gestion de la dermatite herpétiforme. [200] Cela a été confirmé par la suite et la dapsonne est maintenant considérée comme le traitement de choix pour les manifestations dermatologiques de cette maladie rare.

➤ DERMATOSE PUSTULEUSE SOUS-CORNEENNE : C'est une affection oculaire rare qui est associée à la forme IgA (immunoglobuline A) du pemphigus, une maladie de la peau qui cloque. [201] Souvent appelé le syndrome de «Sneddon – Wilkinson» d'après les cliniciens qui ont signalé pour la première fois que la dapsonne était active contre cette pathologie de l'œil, [202] la maladie répond bien au traitement par la dapsonne, bien que d'autres formes d'immunosuppression soient parfois nécessaires pour contrôler les manifestations de la maladie en dehors de l'œil. En général le large spectre d'IgA la maladie du pemphigus, réagit bien à la

dapsone et, par conséquent, elle demeure le médicament de premier choix. [203] La dapsone s'est révélée être un agent non stéroïdien utile chez les patients atteints de pemphigus vulgaris, [204] bien que des approches plus modernes de l'immunosuppression non stéroïdienne, telles que la co-administration avec du mycophénolate ou l'utilisation du rituximab, sont désormais utilisées de préférence à la dapsone. [205]

➤ PYODERMA GANGRENOSUM : une autre dermatose neutrophile, souvent associée à une maladie inflammatoire de l'intestin, est généralement traitée avec des corticostéroïdes, bien que les cas plus résistants puissent répondre à d'autres formes de suppression immunitaire telles que la cyclosporine, le méthotrexate ou la thalidomide. La dapsone en association avec la prednisolone a été signalée comme réussissant à contrôler cette condition. [206]

➤ LUPUS ERYTHEMATEUX : Le rôle de la dapsone dans le traitement efficace du lupus érythémateux systémique bulleux (LED) a récemment été examiné. [207] Lorsque la dapsone a été utilisée pour la première fois pour traiter la lèpre dans les années 40, on a remarqué que les patients qui avaient également de l'acné vulgaire ont connu une amélioration significative de leur état. Depuis lors, la dapsone a été utilisée pour traiter les formes les plus graves de l'acné vulgaire, ses propriétés anti-inflammatoires étant censées être le mécanisme par lequel elle agit. [208-209] Les effets secondaires de la dapsone ont fait que cette thérapie systémique est tombée en disgrâce et qu'elle a été remplacée par d'autres médicaments. [210]

➤ ACNE SEVERE : Le rôle de la dapsone et d'autres agents dans le traitement de l'acné sévère a récemment été examiné. [211] Après la démonstration de son efficacité dans la thrombocytopenie immunitaire (PTI), la dapsone a été recommandée comme traitement de deuxième intention, avec des taux de réponse allant jusqu'à 63%. [212-213] Divers mécanismes pour son mode d'action chez les patients atteints de ce trouble ont été proposés, et les doses ont varié entre 50 mg et 300 mg par jour. [214] Un rapport a suggéré que le taux de réponse était considérablement plus bas, et que d'autres études sont nécessaires dans le PTI. [215]

➤ Agent Anti-convulsant : La dapsone s'est révélée avoir une activité anticonvulsivante chez les animaux, et un essai ouvert chez des patients présentant des crises partielles complexes résistantes aux médicaments a démontré une réduction significative de l'activité convulsive chez 16 des 22 sujets recrutés. [216] Une explication potentielle de cette observation a été proposée par Kast et al. (2012), [217] à savoir que les crises sont souvent associées à des niveaux élevés d'IL-8 et que, comme la dapsone inhibe la libération et la fonction de l'IL-8, le seuil de crise est élevé, en particulier lorsqu'il est associé à des glioblastomes. [218]

➤ Polyarthrite rhumatoïde : La dapsone s'est avérée avoir un effet supérieur au placebo et similaire à l'hydroxychloroquine dans la polyarthrite rhumatoïde. Il est considéré comme un

agent de deuxième intention efficace pour le traitement de la maladie, mais pas comme un agent modifiant la maladie. [219]

➤ Autres activités : La compréhension de la pathogenèse de l'asthme a évolué pour se concentrer sur un trouble sous-jacent provoquant une inflammation des voies aériennes. Il a été démontré que la dapsonne inhibe un certain nombre de paramètres de l'activité des neutrophiles dans les voies respiratoires [220] et a été proposée comme agent d'épargne des stéroïdes dans l'asthme stéroïdo-dépendant sévère.

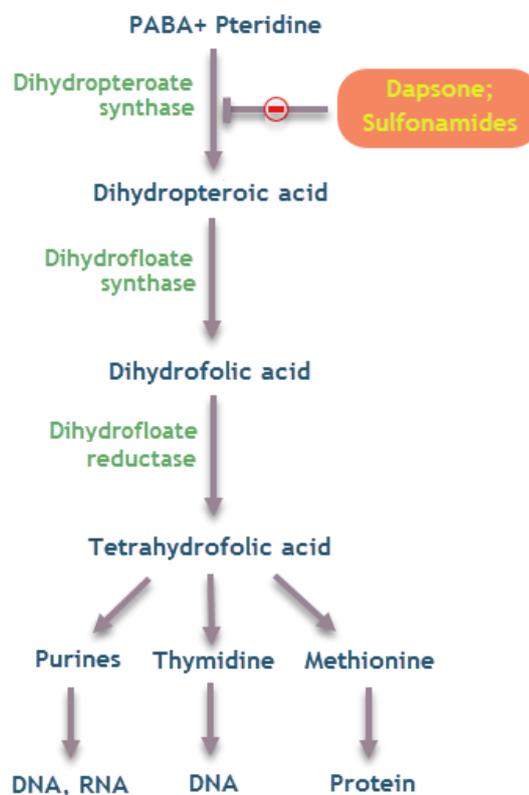
Un certain nombre de rapports de cas ont fortement suggéré que la dapsonne est efficace pour réduire l'ulcération aphteuse chez les patients atteints de la maladie de Behçet. [221-222] Des essais plus importants n'ont pas encore été signalés.

### III.2.3. Mécanisme d'action de la DDS

Concernant les mécanismes d'action, la dapsonne se caractérise par une double fonction. Elle combine à la fois des propriétés antimicrobiennes / protozoaires et des effets anti-inflammatoires. En tant qu'agent antimicrobien, la dapsonne est bactériostatique en action. La DDS est un antagoniste de l'acide folique qui, comme les sulfonamides, inhibe la synthèse de l'acide folique. Il agit comme un inhibiteur compétitif de la dihydroptéroate synthase (DHPS), empêchant l'utilisation normale de l'acide p-aminobenzoïque (**Fig. 20**). Il a été constaté que les sulfones suppriment la croissance de diverses bactéries pathogènes telles que les streptocoques, les staphylocoques, les pneumocoques, les mycobactéries et d'autres souches. Le mécanisme d'action de la dapsonne topique dans le traitement de l'acné vulgaire peut résulter d'une combinaison d'effets à la fois anti-inflammatoires et antimicrobiens.

L'utilisation de la dapsonne pour traiter des maladies non pathogènes a révélé des mécanismes anti-inflammatoires alternatifs qui étaient initialement élucidés par des animaux. Ainsi, la dapsonne a des caractéristiques anti-inflammatoires de la même manière que les anti-inflammatoires non stéroïdiens. Ces dernières capacités ont été principalement utilisées dans le traitement des troubles inflammatoires chroniques. La dapsonne a été étudiée principalement par des méthodes *in-vitro*, visant à obtenir plus d'informations sur l'effet de la dapsonne sur les inflammations cellulaires effectrices/ médiateurs/ dendritique, telles que : les cytokines, [223] la myéloperoxydase, [224] la chimiotaxie, [225] phospholipides des membranes cellulaires, [226] la prostaglandine [227], les leucotriènes [228], l'interleukine 8, [229] des facteurs de nécrose tumorale  $\alpha$ , [230] des fonctions lymphocytaires, [231] et de la croissance tumorale. [232] De plus, une attention a été accordée aux mécanismes par lesquels la dapsonne intervient dans des

contextes plus complexes, tels que: les accidents vasculaires cérébraux, le glioblastome ou comme agent anticonvulsivant. De plus, il y a des investigations dermatologiques chez l'être humain utilisant la dapsoné et ses métabolites (par exemple, la chimiotaxie induite par le leucotriène B<sub>4</sub>, [233] l'érythème induit par les ultraviolets). La pharmacologie et les mécanismes d'action sont des facteurs déterminants pour l'utilisation clinique de la dapsoné principalement dans les dermatoses neutrophiles et/ou éosinophiles et dans les troubles chroniques en dehors du domaine de la dermatologie. L'effet non-stéroïdien de la dapsoné est utile pour de nombreuses entités cliniques. [234] Les futures voies d'investigation fourniront plus d'informations sur cet agent fascinant et essentiel.



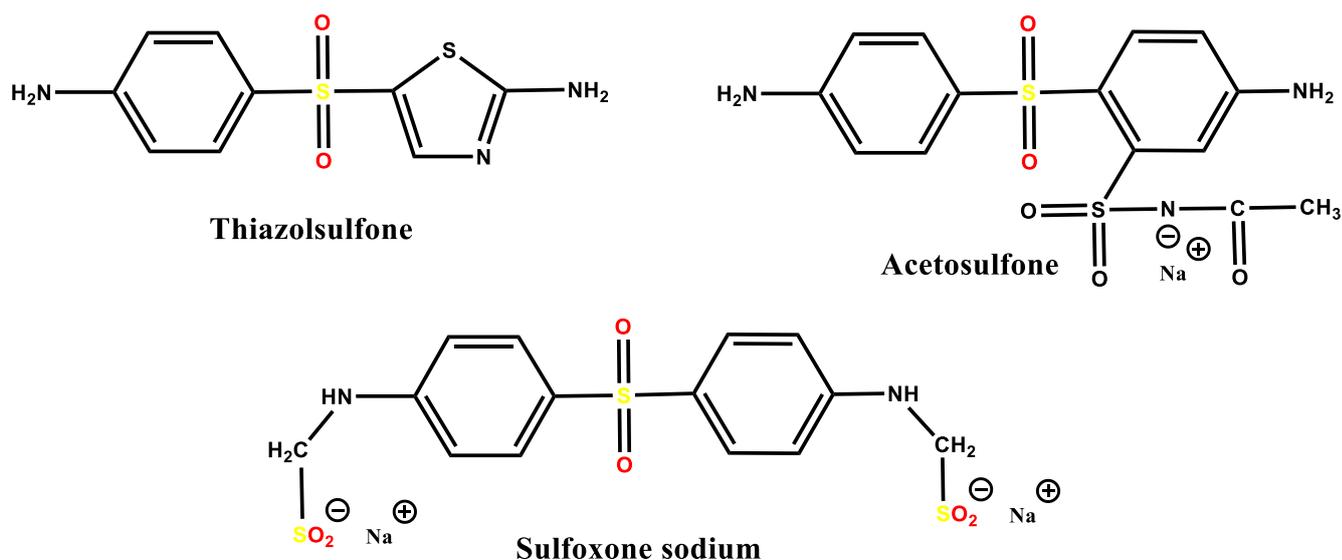
**Figure 20 :** Mécanisme d'action antibactérien de la DDS

### III.2.4. Relation Structure-Activité

Au cours des dernières décennies, les effets secondaires et en particulier les effets hématologiques néfastes de la dapsoné ont incité les chercheurs à développer des sulfones substitués avec un meilleur rapport bénéfice/risque. Un objectif parallèle de la recherche était la synthèse des modalités d'application parentérale. Il est cependant intéressant de noter qu'aujourd'hui encore, l'application orale de la dapsoné constitue la seule sulfone utilisée en thérapie systémique.

Plusieurs dérivés de la dapsoné ont été préparés dans le but d'augmenter son activité et réduire les effets secondaires (**Fig.21**).

- Le remplacement isostérique d'un cycle benzénique a entraîné la formation de thiazolsulfone. Bien qu'elle soit toujours active, elle est moins efficace que la dapsoné.
- La substitution sur le cycle aromatique, pour produire de l'acétosulfone, a entraîné une réduction de l'activité antibactérienne tout en augmentant la solubilité dans l'eau et en diminuant l'irritation gastro-intestinale.
- Une substitution réussie consiste à ajouter du méthanesulfinate à la dapsoné pour donner du sulfoxone de sodium. Cette forme de dapsoné soluble dans l'eau est hydrolysée in vivo pour produire de la dapsoné. Le sulfoxone de sodium est utilisé chez les personnes qui ne peuvent tolérer la dapsoné en raison d'une irritation gastro-intestinale, mais il doit être utilisé à une dose trois fois supérieure à celle de la dapsoné en raison d'un métabolisme inefficace en dapsoné.



**Figure 21 :** Dérivés de la Dapsoné.

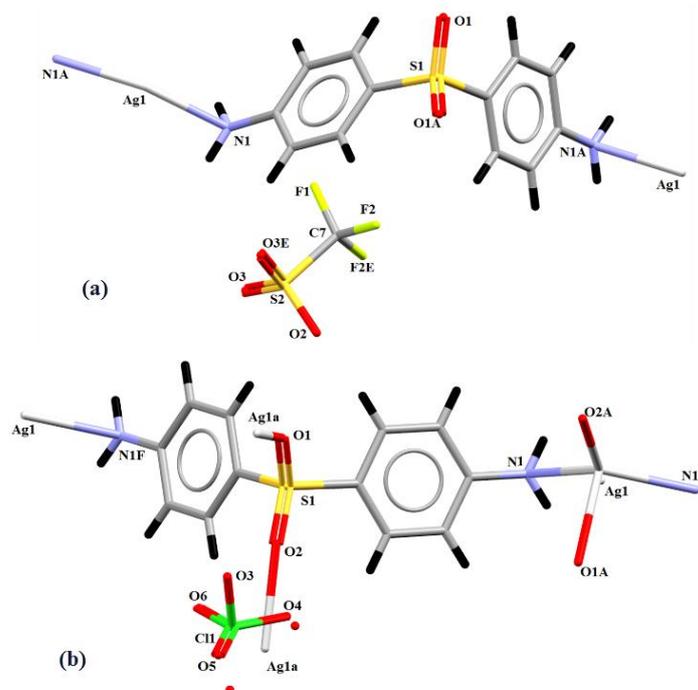
En tout, quatre variations de la structure de la dapsoné ont donné des composés actifs :

- Le remplacement des fonctions amino en position 4 et 4'.
- La monosubstitution sur une seule des fonctions amino.
- La substitution nucléaire sur l'un des cycles benzénoïdes.
- Le remplacement de l'un des cycles phényle par un cycle hétérocyclique.

On pense que l'activité antibactérienne et la toxicité des sulfones disubstitués sont principalement causées par la formation *in vivo* de dapsoné. L'hydrolyse des dérivés disubstitués en sulfone parent se produit apparemment facilement dans le milieu acide de l'estomac mais seulement dans une mesure très limitée après l'administration parentérale. On pense que les dérivés monosubstitués et substitués nucléaires agissent comme des molécules entières.

### III.2.5. Choix du ligand

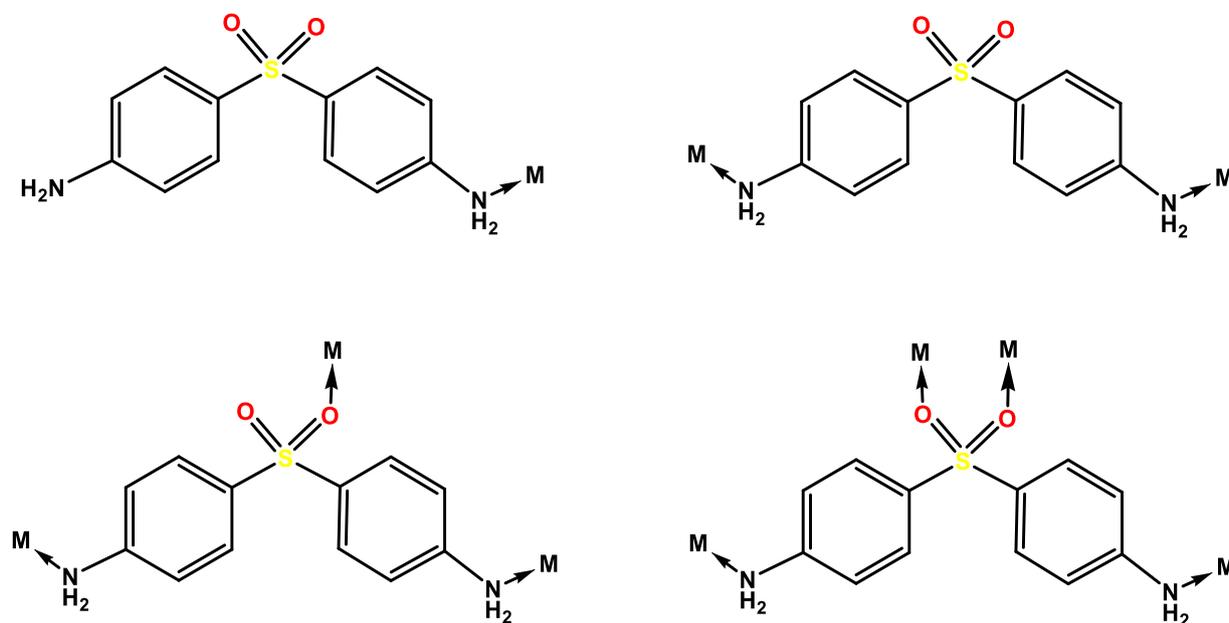
Le choix d'utiliser la Dapsone pour notre sujet de thèse de doctorat ne s'est fait qu'après avoir effectué une recherche bibliographique approfondie sur deux composés appartenant à deux familles différentes, les carboxylate et les sulfones. Choisir entre les deux a été très compliqué, vu le grand intérêt de la communauté scientifique pour les carboxylates. Ainsi, le choix s'est porté sur les sulfones et spécialement la DDS en raison de la rareté des études l'ayant pour objet et plus précisément la quasi inexistence de travaux portant sur la synthèse, l'étude structurale et les propriétés de complexes de coordination. En effet, la Dapsone n'a été introduite dans le monde de la chimie de coordination que récemment. En 2014, Qi-Long Zhang et ses collègues [235] rapportaient la synthèse, la caractérisation par diffraction des RX et l'étude des propriétés de luminescence des deux premiers polymères de coordination à base d'argent et de DDS (**Fig. 22**).



**Figure 22** : Complexes d'argent à base de DDS :

(a)  $\{[Ag(4,4'-daps)]CF_3SO_3\}_n$ , (b)  $\{[Ag(4,4'-daps)]ClO_4\}_n$

De plus, la DDS présente plusieurs modes de coordination (**Fig. 23**) [235] et à une géométrie en forme de V symétrique, elle est de ce qu'on appelle « V-shaped ligand ». Les ligands v-shaped sont d'excellents candidats pour la conception de MOFs (Metal Organic Framework) et de polymère de coordination.



**Figure 23** : Modes de coordination de la DDS [235].

La DDS est une molécule polyvalente dont l'application ne se limite pas à son utilisation dans le domaine pharmaceutique/médicale, mais aussi en tant que durcisseur époxy. La DDS et ses dérivés trouvent aussi application en tant qu'agent de traitement de la corrosion et en électrochimie, ...etc.

Nous nous sommes intéressés à la dapsoné, plus pour ses applications en tant qu'agent antibactérien. L'exploration de l'évolution de la dapsoné à travers son histoire, suggère un autre chemin que le chemin standard du développement médicamenteux. Prenant en exemple la pénicilline ou l'insuline, leur développement a d'abord commencé par l'industrie pharmaceutique identifiant un besoin médical et trouvant ou créant ensuite un produit chimique pour palier à ce besoin. La dapsoné est différente, plutôt qu'une progression linéaire du besoin médical, au laboratoire pharmaceutique puis aux consommateurs, la DDS est de ces produits qui se réinventent. Avant de devenir un produit pharmaceutique, elle a été considérée comme colorant. Elle est ensuite restée sur le marché pharmaceutique et s'est réinventée et ré-inventée en tant que nouveau traitement. Grâce à l'utilisation de la dapsoné dans le traitement d'une maladie, les scientifiques et les médecins ont reconnu son potentiel thérapeutique contre une infection entièrement distincte. La capacité de la dapsoné à guérir la lèpre n'est devenue

apparente qu'en raison de son emploi comme médicament antituberculeux, un processus répété avec la lèpre et le paludisme, puis avec le paludisme et la pneumonie. Ce modèle de réinvention du développement des médicaments présente une manière alternative de penser la création de produits pharmaceutiques. De plus, les complexes de coordination à base de métaux de transition et plus précisément à base de cuivre sont connus depuis longtemps pour leurs importantes propriétés antibactérienne, anti-inflammatoire, ... etc, et la complexation a tendance à améliorer les propriétés biologiques déjà existantes de molécules organiques, ou bien de l'enrichir grâce à de nouvelles propriétés inactives dans la molécule mère.

**Références :**

- [1]. Butcher, P. N., Cotter, D. *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1990).
- [2]. Maiman, T. H. *Nature*, 187, (1960), 493–494.
- [3]. Franken, P. A., Hill A. E., Peters, C. W., Weinreich, G. *Phys. Rev.Lett*, 7, (1961), 118–119.
- [4]. Bloembergen, N., P.S.Pershan. *Phys. Rev*, 128, (1962), 606.
- [5]. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, Academic Press, (1992).
- [6]. Zyss, J., Ledoux, I. *Chem. Rev*, 94, (1994), 77–105.
- [7]. (a) Xiong, X. Y. Z., L. J. Jiang., Sha, W. E. I., Lo, Y. H. *IEEE (APSURSI)*, Fajardo , (2016), 245-246. (b) Butet, J., Brevet, P.-F., Martin, O.J. F. *ACS Nano*, 9 (11), (2015), 10545-10562. (c) Panoiu, N.C., Sha, W.E.I., Lei, D.Y., Li, G-C. *J. Opt*, 20, (2018), 083001.
- [8]. Giordmaine, J.A. *Phys. Rev. Letters*, 8,1, (1962), 19-20.
- [9]. Pinsard-levenson, R., Liang, J., Toussaere, E., Bouadma, N., Carencio, A., Zyss, J., Froyer, G., Guilbert, M., Pelous, Y., Bosc, D. *Nonlinear Optics*, 4 (1993), 233-243.
- [10]. Teng. C.C. *Appl. Phys. Lett.*60 (1992), 1538-1540.
- [11]. Wher, M. Colloque « Opportunités Industrielles en Photonique Moléculaire », CNET, Issy les Moulineaux, (fevrier 1997).
- [12]. Rentzepis, P.M., Pao Y.H. *Appl. Phys*, 5, (1965), 156-158.
- [13]. Heilmeyer, G. H., Ockman, N., Braunstein, R., Kramer, D. A. *Appl. Phys. Lett*, 5, (1964), 229–230.
- [14]. Orlov, R.Yu. *Soviet. Phys*, 11, (1966), 410-411.
- [15]. Gott, J. R. *J.Phys. B At. Mol. Phys*, 4, (1971), 116-123.
- [16]. Jerphagnon, J. *Bul. Minéralogie*, 95(2), (1972), 262-267.
- [17]. (a) Labbé, P., Donval, A., Hierle, R., Toussaere, E., Zyss, J. *Physique*, 3(4), (2002), 543–554. (b) Lee, S.S., Garner, S.M., Chuyanov, V., Zhang, H., Steier, W.H., Wang, F., Dalton, L.R., Udupa, A., Fetterman H.R. *IEEE J.Quantum Electronics*, 36(5), (2000), 527–532. (c) Eldada, L., Shaklette, L.W. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, 6, (2000), 54–68.
- [18]. (a) Knabke, G., Franke, H., Frank, W. F. X. *J. Opt. Soc. Am*, B(6), (1989), 761. (b). Kuzyk, M. G., Sohn, J. E., Dirk, C. W. *J. Opt. Soc. Am*, B(7), (1990), 842.
- [19]. Lu, Z., Liu, Y., Qin, J., Yang, Z., Ye, C. *React. Funct. Polym*, 61, (2004), 379–386.
- [20]. (a) Ermer, S., Valley, J.F., Lytel, R., Lipscomb, G.F. *Appl. Phys. Lett*, 61,(19), (1992), 2272–2274. (b) Van den Broeck, K., Verbiest, T., Degryse, J., Van Beylen, M., Persoons, A., Samyn, C. *Polymer*, 42, (2001), 3315-3322. (c) Leng, W. N., Zhou, Y. M., Xu Q. H., Liu, J. Z. *Polymer*, 42, (2001), 7749-7754.
- [21]. (a) Wang, W., Chen, D., Fetterman, H.R., Shi, Y., Steier, W.H., Dalton, L.R. *Appl. Phys. Lett*, 65, (1994), 929. (b) Xu, H., Yin, S., Zhu, W., Song, Y., Tang B. *Polymer*, 47, (2006), 6986-6992. (c) Yuxia, Z., Zhao, L., Ling, Q., Jianfen, Z., Jiayun, Z., Yuquan, S., Gang, X., Peixian, Y. *Eur. Polym. J*, 37, (2001), 445-449. (d) Yoon, C.-B., Jung, B.-J., Shim, H.-K. *Synthetic Metals*, 117, (2001), 233-235. (e) Caruso, U., Casalboni, M., Fort, A., Fusco, M., Panunzi, B., Quatela, A., Roviello, A., Sarcinelli, F. *Opt. Mater*, 27, (2005), 1800–1810.
- [22]. Dubois, J.C. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(1), (1995), 10–14.

- [23]. (a) Ambrosanio, P., Centore, R., Concilio, S., Panunzi, B., Sirigu, A., Tirelli, N. *Polymer*, 40, (1999), 4923–4928. (b) Lu, J.-X., Yin, J., Deng, X.-Xu., Shen Q.-S., Cao, Z.-Q. *Opt. Mater*, 25, (2004), 17–23. (c) Lee, J.-Y., Lee, W.-J., Baek, C. S., Bang, H.-B. *Bull. Korean Chem. Soc*, 25, (2004), 12.
- [24]. (a) Kang, J.W. *Appl. Phys. Lett*, 80(10), (2002), 1710. (b) Suresh, S., Gulotty Jr, R. J., Bales, S. E., Inbasekaran, M. N., Chartier, M. A., Cummins, C., Smith Jr, D. W. *Polymer*, 44, (2003), 5111–5117.
- [25]. Zayat, M., Almendro, D., Vadiello, V., Levy, D. *Sol-Gel Materials for Optics and Electrooptics*. In: Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (2017) (eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham
- [26]. (a) Toussaere, E., Zyss, J., Griesmar, P., Sanchez, C. *Nonlin.Opt*, 1, (1991), 349. (b) Zhang, Y., Prasad, P. N., Burzynski, R. *Chem. Mater*, 4 (1992), 851.
- [27]. Nosaka, Y., Tohriwa, N., Koba-yashi, T., Fuji, N. *Chem. Mater*, 5, (1993), 930.
- [28]. Izawa, K., Okamoto, N., Sugihara, O. *Jpn. J. Appl. Phys*, 32, (1993), 807.
- [29]. Dewey Jr, C. F., Cook Jr, W. R., Hodgson, R. T., Wynne, J. J. *Appl. Phys. Lett*, 26 (1975), 714–716.
- [30]. Packiya raj, M., Ravi Kumar, S. M., Srineevasan, R., Ravisankar, R. *J. Taibah Univ. Sci.11 :1*, (2015), 76-84.
- [31]. Giordmaine, J. A., Miller, R. C. *Phys. Rev. Lett*, 14, (1965), 973–976.
- [32]. Uematsu, Y. *Jpn. J. Appl. Phys*. 13, (1974), 1362–1368.
- [33]. Maker, P. D., Terhune, R. W., Nisenoff, M., Savage, C. M. *Phys. Rev. Lett*, 8, (1962), 21–22.
- [34]. Edelstein, D.C., Wachman, E. S., Tang, C. L. *Appl. Phys. Lett*, 54,(1989), 1728–1730.
- [35]. Klein, M.B., Dunning, G.J., Valley, G.C., Lind, R. C., O’Meara, T.R. *Opt. Lett*, 11, (1986), 575-577.
- [36]. Rysanyansky, A, *et al. Appl. Opt*, 44, 14, (2005), 2839-2845.
- [37]. Chen, C, *et al. J. Opt. Soc. Am, B* 6, 4, (1989), 616-621.
- [38]. Chen, C, *et al. Nature*, 373,(1995), 322–324.
- [39]. Hellwig, H., Liebertz, J., Bohat, L. *Solid State Commun*, 109, (1998), 249–251.
- [40]. Druon, F, *et al. J. Opt. Soc. Am, B*, 17, (2000), 18-22.
- [41]. Xue, D., Betzler, K., Hesse, H., D. Lammers. *Solid State Commun*, 114,(2000), 21–25.
- [42]. Auerhammer, J. M., Eliel, E. R. *Opt. Lett*, 21, (1996), 773-775.
- [43]. Colvin, V. L., Schlamp, M. C., Alivisatos, A. P. *Nature*, 370, (1994), 354–357.
- [44]. Munn, R. W., Ironside, C. N. *Principles and Applications of Nonlinear Optical Materials*, Springer Netherlands, (1993).
- [45]. Singh, A. *Nonlinear optical properties of nanostructures, photochromic and lanthanide complexes in solution*, Cachan, Ecole normale supérieure, (2012).
- [46]. Chemla, D. S., Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press, (1987).
- [47]. Blair, H. S., Boyd, N. L. *J. Soc. Dye. Colour*, 92, (1976), 14–16.
- [48]. Ledoux, I., Zyss, J. *Chem. Phys*, 73, (1982), 203–213.
- [49]. Cassidy, C., Halbout, J. M., Donaldson, W., Tang, C. L. *Opt. Commun*, 29, (1979), 243–246.
- [50]. Oudar, J. L., Chemla, D. S. *J. Chem. Phys*, 66, (1977), 2664–2668.
- [51]. Zyss, J., Chemla, D. S., Nicoud, J. F. *J. Chem. Phys*, 74, (1981), 4800–4811.
- [52]. Joffre, M., Yaron, D., Silbey, R. J., Zyss, J. *J. Chem. Phys*, 97, (1992), 5607–5615.
- [53]. Zyss, J., Nicoud, J. F., Coquillay, M. *J. Chem. Phys*, 81, (1984), 4160–4167.
- [54]. Marder, S. R., Perry, J. W., Schaefer, W. P. *Science*, 245, (1989), 626–628.

- [55]. Newman, P.R., Warren, L.F., Cunningham, P., Chang, T.Y., Cooper, D.E., Burdge, G.L., Polak-Dingels, P., Lowe-Ma Mater, C.K. *Res. Soc. Syrup. Proc.* (1990), 173-557.
- [56]. (a) Kang, S.H., Jeon, Y.M., Kim, K., Houbrechts, S., Hendrickx, E., Persoons, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 4, (1995), 635–636. (b) Umezawa, H., Tsuji, K., Okada S., Oikawa, H., Matsuda, H., Nakanishi, H. *Optical Materials*, 21, (2003), 75. (c) Krishnakumar, V., Nagalakshmi, R. *Phys. B* 403, (2008), 1863S.
- [57]. (a) Lee, H., Kang, B. J., Kim, J. S., Yoo, B. W., Jeong, J. H., Lee, K. H., Jazbinsek, M., Kim, J. W., Yun, H., Kim, J., Lee, Y. S., Rotermund, F., Kwon, O.-P. *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015), 756. (b) Marder, S. R., Perry, J. W., *Adv. Mater.* 5 (1993), 804. (c) Brunner, F. D. J., Kwon, O. P., Kwon, S.-J., Jazbinšek, M., Schneider, A., Günter, P. *Opt. Express*. 16 (2008), 16496 (d) Lee, S. H., Lu, J., Lee, S. J., Han, J. H., Jeong, C. U., Lee, S. C., Li, X., Jazbinšek, M., Yoon, W., Yun, H., Kang, B. J., Rotermund, F., Nelson, K. A., Kwon, O. P. *Adv. Mater.* 29 (2017), 1701748. (e) Eaton, D. F., Anderson, A. G., Tamm, W., Wang, Y. *Polymers for High Technology Electronics and Photonics*; Ed. M. J. Bowden, R. S. Turner, American Chemical Society: Washington, D. C., 1987. 20S. (f) Tomaru, S., Zembutu, M., Kawachi, M., Kobayashi, J. *Inclusion Phenom.* 2 (1984), 885.
- [58]. (a) Akutagawa, T., Hasegawa, T., Nakamura, T., Inabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), 8903. (b) Ye, H.-Y., Li, S.-H., Zhang, Y., Zhou, L., Deng, F., Xiong, R.-G. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014), 10033. (c) Buch, I. W., Hav, M. L., Serowitz, L. L. *Chem. Materials*. 1 (1989), 114.
- [59]. (a) Huang, Y.-Z., Wu, L.-M., Wu, X.-T., Li, L.-H., Chen, L., Zhang, Y.-F. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), 12788–12789 (b) Liang, M.-L., Hu, C.-L., Kong, F., Mao, J.-G. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016), 9433–9436. (c) Baiheti, T., Han, S., Tudi, A., Yang, Z., Yu, H. H., Pan, S. *Inorg. Chem. Front.* 6 (2019), 1461–1467 (d) Yang, G., Gong, P., Lin, Z., Ye, N. *Chem. Mater.* 28 (2016), 9122–9131. (e) Huang, H. W., Liu, L. J., Jin, S. F., Yao, W. J., Zhang, Y. H., Chen, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 18319–18322. (f) Zou, G., Ye, N., Huang, L., Lin, X. *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011), 20001–20007. (g) Song, Y., Luo, M., Lin, C., Ye, N. *Chem. Mater.* 29 (2017), 896–903. (h) Marking, G. A., Hanko, J. A., Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* 10 (1998), 1191–1199. (i) Liao, J. H., Marking, G. M., Hsu, K. F., Matsushita, Y., Ewbank, M. D., Borwick, R., Cunningham, P., Rosker, M. J., Kanatzidis, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), 9484–9493. (j) Wu, K., Yang, Z. H., Pan, S. L. *Chem. Mater.* 28 (2016), 2795–2801.
- [60]. (a) Zyss, J. *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices*; Academic Press: New York, (9)1994. (b) Julio, Z.S., Edward, R. T. T. *Z. Kristallogr.* 223 (2008), 233–234. (c) Andrew, P., Christopher, J. G., Chick, C. W. *Z. Kristallogr.* 223 (2008), 430. (d) Gautam, R. D. *Cryst. Eng. Comm.* 5(82), (2003), 466–467.
- [61]. Mercy, H. O., Roskar, M. J., Warren, L.F., Cunningham, P. H., Thomas, C. A., Deloach, L. A., Velsko, S. P., Ebbers, C. A., Liao, J. H., Kanatzidis, M. G. *Opt. Lett.* 20, 3, (1995), 252-254.
- [62]. Mohan Kumar, R., Rajan, B. D., Ravi, G., Jayavel, R. *J. Cryst. Growth*, 250(s 1–2), (2003), 113-117.
- [63]. Fan, Y. X., Eckardt, R. C., Byer, R. L., Rout, R. K., Feigelson, R. S. *Appl. Phys. Lett.* 45, (1984), 313-315.
- [64]. Ledoux, I., Badan, J., Zyss, J., Migus, A., Hulin, D., Etchepare, J., Grillon, G., Antonetti, A., Josa, B. *J. Opt. Soc. Am.* B 4, (1987), 987-1012.
- [65]. Boomadevi, S., Mittal, H. P., Dhasekaran, R. *J. Cryst. Growth*, 261, (2004), 55-62.
- [66]. Ushashree, R., Jayavel, C., Subramaniam, P., Ramasamy, J. *Cryst. Growth*, 197, (1990), 216-220.
- [67]. Sivasubramani, V., Senthil Pandian, M., Boopathi, K., Ramasamy, P. *Materials Research Innovations*, 22(3), (2016), 128–136.
- [68]. Tsuchimori, M., Watanabe, O., Matsuoka, T., Okada, A. *Sci and Tech. Sec. A.* 289(1), (1996), 275–287.
- [69]. Pecaut, J., Masse, R. *J. Acta. Cryst.* B49, (1993), 277-282.

- [70]. Pecaut, J., Le Fur, Y., Masse, R.J. Acta. Cryst. B49, (1993) ,535-541.
- [71]. Pecaut, J., Bagieu-Beucher, M.J. Acta. Cryst, C49, (1993), 834-837.
- [72]. Pecaut, J., Lévy, J. P. J. Z. Kristallog, 208, (1993), 235-237.
- [73]. Pecaut, J., Masse, R. J.Z. Kristallog, 208, (1993) ,241-243.
- [74]. Nidoud, J. F., Masse, R., Evans, C. J. Mat. Chem, 7(1), (1997), 35-37.
- [75]. Ibanez, A., Lévy, J. P., Prieur, E. J. Solide. State Chem, 129, (1997), 22-29.
- [76]. Zaccaro, J., Hartwig, J., Ibanez, A. J. Cryst. Growth, 204(3), (1999), 325-332.
- [77]. Evans, C., Masse, R., Nidoud, J. F. J. Mat. Chem, 10,(2000) ,1419-1423.
- [78]. Gacemi, A., Benbortal, D., Lecchi, A., Bagieu-Beucher, M., Mosset, A.J. Z. F.Anorg. Und. Allg. Chem, 629, 14(2003), 2516-2520.
- [79]. Gacemi, A., Benbortal, D., Gautier-Luneau, I., Mosset, A. Z. kristallogr, 220, (2005) ,309-310
- [80]. Gacemi, A., Benbortal, D., Gautier-Luneau, I., Mosset, A. Z. kristallogr, 220, (2005) ,311-312.
- [81]. Schawlow, A.L., Townes, C. H. Phys. Rev, 112(6), (1958) ,1940-1949.
- [82]. Tiemann, E., Demainson, J. New Series, Springer, Berlin, Heidelberg Gr. II, Vol. 14A, (1982) ,584-643.
- [83]. Anie Roshan, S., Joseph, C., Ittachen, M. A. Mater. Lett, 49, (2001), 299-302.
- [84]. Ushashree, P. M., Jayavel, R., Subramanium, C., Ramasamy, P. J. Cryst. Growth, 197, (1990), 216-220.
- [85]. Ushashree, P. M., Muralidhran, R., Jayavel, R., Ramasamy, P. J. Cryst. Growth, 218, (2000), 365-371.
- [86]. Gopinath, S., Mangayarkarasi, G. Asian J. Multidiscip. Res, 1 (1), (2015), 01-04.
- [87]. Madhurambal, G., Ravindran, B., Mariappan, M., Mojumdar, S. C. J. Thermal. Anal. Calorim, 108, (2012) ,905-910.
- [88]. Rmchandararaja, C., Joseph, A. A., Sundararajan, R. S., Siva, V., Sankar, V.S., Murugakoothan, P. Spectrochimica. Acta. Part, A 74, (2009), 1005-1009.
- [89]. Mohd, A., Hussaini, S. S., Hakeem, A., Shirsat, M. D., Muley, G. G. Optik, 127, (2016) ,2137-2142.
- [90]. Srineevasan, R., Anbarasi, A., Revathi, T., Ravikumar, S. M. Mater. Chem. Phy, 177, (2016), 25-30.
- [91]. Veluchamy, P., Praveen Kumar, S., Ravibaskar, R. IOSR J.Appl. Phys, 9(2), (2017), 69-75.
- [92]. Le Bozec, H, *et al. Synth. Met*, 124, (2001), 185–189 .
- [93]. Powell, C. E., Humphrey, M. G. *Coord. Chem. Rev*, 248, (2004), 725–756.
- [94]. Adhikari, S., Kar, T. Mat. Res. Bull, 48, (2013), 1612-1617.
- [95]. Nalwa, H., Seizo, M. CRC Press, Tokyo, (1997).
- [96]. *Sauter, E. G: Nonlinear Optics* ,John Wiley & Sons. New York, (1996).
- [97]. Kurtz, S.K., Perry, T.T. J. Appl. Phys, 39, (1968), 3798-3813.
- [98]. Spackman, M.A., McKinnon, J.J. CrystEngComm, 4, (2002), 378-392.
- [99]. (a) McKinnon, J.J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. Chem. Commun, (2007), 3814-3816; (b) Spackman, M.A., McKinnon, J. J., Jayatilaka, D. CrystEngComm, 10, (2008), 377-388; (c) Spackman, M.A., Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis, CrystEngComm , 11, (2009), 19-32; (d) Hirshfeld, F.L. Theor. Chim. Acta, 44, (1977), 129-138; (e) Clausen, H.F., Chevallier, M.S., Spackman, M.A., Iversen, B.B. New J. Chem, 34, (2010), 193-199.
- [100]. (a) Spackman, M.A., Byrom, P.G. Phys. Lett, 267, (1997), 215-220. (b) McKinnon, J.J., Mitchell, A.S., Spackman, M.A. Chem. Eur, J, 4, (1998) ,2136-2141. (c) McKinnon, J.J., Spackman, M.A., Mitchell, A.S. Acta. Crystallogr. Sect. B Struct. Sci, 60, (2004), 627-668. (d) Koenderink, J.J., van Doorn A. J. Image Vis. Comput, 10, (1992), 557-564.

- [101]. Gotoh, K., Ishida, H. *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun*, 75(Pt 11), (2019),1694-1699.
- [102]. Phan, C. U., Shen, J., Liu, J., Mao, J., Hu, X., & Tang, G. *Crystals*, 9(12), (2019), 649.
- [103]. Turner, M.J., McKinnon, J.J., Wolff, S.K., Grimwood, D.J., Spackman, P.R., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. *CrystalExplorer17*, University of Western Australia, (2017).
- [104]. Fromm, E., and Wittmann, J. *Ber. dtsh. chem. Ges*, 41, (1908), 2269.
- [105]. Buttle, G.A.H., Stephenson, D., Smith, D., Dewing, T., Foster, G. E. *Lancet*, 1, (1937) ,1331.
- [106]. Fourneau, J., Tréfouël, Th., Nitti, F., Bovet, D. *C. r. hebd. séances Acad. Sci*, 205, (1937), 299-300.
- [107]. Roblin Jr, R.O., Williams, J.H., Anderson, G.W. *J. Am. Chem. Soc*, 63,(1941), 1930.
- [108]. Posner, G.H. *The Perspectives in the Organic Chemistry of Sulfur Elsevier*, Amsterdam, (1987), 145-152.
- [109]. Posner, G., Patai, S., Rappoport, Z., Stirling, C. J. M. *The Chemistry of Sulfoxides* .Wiley. New York, (1988), 823-849.
- [110]. Drabowicz, J., Kielbasinski, P., Mikolajczyk, M., Patai S., Rappoport, Z., Stirling, C. J. M. *The Chemistry of Sulfoxides* . Wiley. New York, (1988), 233.
- [111]. P.C.B. Page. *Organosulfur Chemistry II. Topics in Current Chemistry*, Springer, (1999).
- [112]. Porter, M. *Organic Chemistry of Sulfur*. Plenum Press, New York & London, (1977).
- [113]. Horwood, E. *The Chemistry of Organosulfur Compounds* (Ed. L. J Belenkii), Chichester, (1990).
- [114]. Oae, S. *Organic Chemistry of Sulfur*. Plenum Press, New York, (1977).
- [115]. Block, E. *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York, (1978).
- [116]. Janssen, M. J. *Organosulfur Chemistry*, Wiley, New York, (1967).
- [117]. Oae, S. *Organic Sulfur Chemistry: Structure and Mechanism*, CRC Press, Boca Raton, FL,(1991).
- [118]. (a)Whitham, G.H. *Organosulfur Chemistry*. Oxford University Press: Oxford/New York, (1995). (b) Stirling, C. J. M. *Organic sulphur chemistry: Structure, mechanism, and synthesis*; Butterworths: London/Boston, (1975). (c) Patai, S.,Rappoport, Z., Stirling, C. J. M. *The Chemistry of Sulfoxides*; Wiley: New York, (1988). (d) Trost, B. M., Chadiri, M. R. *J. Am. Chem. Soc*, 106, (1984), 7260. (e) Simpkins, N. S. *Tetrahedron* , 46, (1990), 6951. (f) Forristal, I. J. *Sulfur Chem*, 26, (2005), 163. (g) Acton, Q. A. *Sulfoxides—Advances in Research and Application*; Scholarly Editions: Atlanta,(2013). (h)Meadows, D.C., GervayHague, J. *Med. Res. Rev*, 26, (2006), 793. (i) Bisseret, P., Blanchard, N. *Org. Biomol. Chem*, 11,(2013), 5393.
- [119]. (a) Alonso, D. A., Ájera, C. N. *Org. React*, 72, (2009), 367. (b) Gui, J., Zhou, Q., Pan, C.-M., Yabe, Y., Burns, A. C., Collins M. R., Ornelas, M. A., Ishihara, Y., Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc*, 136, (2014), 4853. (c) Ku, Y.-Y., Patel, R. R., Roden, B. A., Sawick, D. P. *Tetrahedron Lett*, 35, (1994), 6017. (d) Brown, A. C., Carpino, L. A. *J. Org. Chem*, 50, (1985), 1749. (e) Kumar, V., Ramesh, N. G. *Chem. Commun*, (2006), 4952. (f) Abrunhosa, I., Gulea, M., Masson, S. *Synthesis*, (2004), 928.
- [120]. (a) Seeliger, F., Mayr, H. *Org. Biomol. Chem*, 6, (2008), 3052. (b) Magnus, P. D. *Tetrahedron*, 33, (1977),2019.
- [121]. (a) Ramberg, L., Bäcklund, B. *Ark. Chim. Mineral. Geol*, 27, (1940), 1. (b)Taylor, R. J. K., Casy, G. *Org. React*, 62, (2004), 359.
- [122]. (a) Julia, M., Paris, J.-M. *Tetrahedron. Lett*, 14, (1973), 4833. (b) Kocienski, P. J., Lythgoe, B., Ruston, S. J. *Chem. Soc. Perkin Trans*, 1, (1978), 829. (c) Aissa, C. J. *Org. Chem*, 71, (2006), 360. (d) Blakemore, P. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1, (2002), 2563.

- [123]. (a) Li, J. J. Name Reactions in Heterocyclic Chemistry; John Wiley & Sons: Hoboken, (2005). (b) van Leusen, A. M., Hoogenboom, B. E., Siderius, H. Tetrahedron Lett, 13, (1972), 2369. (c) van Leusen, A. M., Wildeman, J., Oldenziel, O. H. J. Org. Chem, 42, (1977), 1153.
- [124]. Swenson, R. E., Sowin, T. J., Zhang, H. Q. J. Org. Chem, 67, (2002), 9182.
- [125]. Simpkins, N.S. The chemistry of vinyl sulphones. Tetrahedron, 46,(1990),6951–6984.
- [126]. (a) Schneider, T. H., Rieger, M., Ansorg, K., Sobolev, A. N., Schirmeister, T., Engels, B., Grabowsky, S. New. J. Chem, 39(7), (2015), 5841–5853. (b) Woo, S. Y., Kim, J.H., Moon, M. K., Han, S.-H., Yeon, S. K., Choi, J. W., Park, K. D. J. Med. Chem, 57(4), (2014), 1473–1487.
- [127]. (a) Roush, W.R., Gwaltney II, S.L., Cheng, J., Scheidt, K.A., McKerrow, J.H., Hansell, E. J. Am. Chem. Soc, 120, (1998), 10994– 10995. (b) Palmer, J.T., Rasnick, D., Klaus, J.L. J. Med. Chem, 38, (1995),3193–3196. (c) Liu, S., Hanzlik, R.P. J. Med. Chem, 35, (1992),1067. (d) Engel, J.C., Doyle, P.S., Hsieh, I., McKerrow, J.H. J. Exp. Med, 188, (1998), 725–734. (e) Gotz, M.G., Caffrey, C.R., Hansell, E., McKerrow, J.H., Powers, J.C. Bioorg. Med. Chem, 12,(2004) ,5203–5211.
- [128]. Frankel, B.A., Bentley, M., Kruger, R.G., McCafferty, D.G. J. Am. Chem. Soc, 126, (2004), 3404–3405.
- [129]. Meadows, D.C., Mathews, T.B., North, T.W., Hadd, M.J., Kuo, C.L., Neamati, N., J. Gervay-Hague. J. Med. Chem. 48(2005), 4526– 4534.
- [130]. Pray, W. T. J. The Boston Medical and Surgical Journal, 40(26), (1849), 521–523.
- [131]. Patrick, G. L. An Introduction to medicinal Chemistry, IV Edition. Oxford University press.
- [132]. (a) Damani, L.A. Sulphur-containing drugs and related organic compounds, (1988). (b) Chichester, E. H., Schaumann, E. Sulfur-Mediated Rearrangements I. Topics in Current Chemistry, (2007).
- [133]. Cremlyn, R. J. An Introduction to Organosulfur Chemistry, John Wiley & Sons, (1996)
- [134]. Damani, L.A., Mitchard, M. Sulphur containing drugs and related organic compounds- Chemistry.
- [135]. Chichester, E.H. Biochemistry and Toxicology, 1A, (1989),92.
- [136]. Deichman, W.B., Gerarde, H.W. “Toxicology of Drugs and Chemicals,” 4th Edition, Arcadia Press, 1969.
- [137]. Tozkoparan, B., Kupeli, E., Yesilada, E., Ertan, M. Bioorg. Med. Chem, 1,5 (2007), 1808-14.
- [138]. Hwang, S.H., Wagner, K.M., Morisseau, C., Liu, J.-Y., Dong, H., Weckler, A.T, et al. J. Med. Chem, 54(8), (2011), 3037-50.
- [139]. Shaaban, O.G., Rizk, O.H., Bayad, A.E., El-Ashmawy, I.M. Open. Med. Chem. J, 7, (2013),49-65.
- [140]. Stecoza, C.E., Caproiu, M.T., Draghici, C., Chifiriuc, M.C., Dracea, N.O. Rev. Chem. (Bucuresti), 60(2), (2000), 137-41.
- [141]. Dixit, Y., Dixit, R., Gautam, N., Gautam, D.C. E-J. Chem, 5(S1), (2008), 1063-8.
- [142]. Kumar A.B.V.K., Rao, K.S.V.K., Chandra, M.S., Subha, M.C.S., Choi, Y.L. J. Korean. Soc. Appl. Biol. Chem, 52(1), (2009), 34-9.
- [143]. Soni, S., Seth, M, P. Sah. Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci, 3(1), (2012), 898-907.
- [144]. (a) Rosenthal, A.S., Chen, X., Liu, J.O., West, D.C., Hergenrother, P.J., Shapiro, T.A, et al. J. Med. Chem, 52(4), (2009), 1198-203. (b) Capela, R., Oliveira, R., Goncalves, L.M., Domingos, A., Gut, J., Rosenthal, P.J, et al. Bioorg. Med. Chem. Lett, 19(12), (2009), 3229-32. (c) Lee, P.J., Bhonsle, J.B., Gaona, H.W., Huddler, D.P., Heady T.N., Kreishman-Deitrick, M, et al. J. Med. Chem, 52(4), (2009), 952-63.

- [145]. (a) Shenai, B.R., Lee, B.J., Alvarez-Hernandez, A., Chong, P.Y., Emal, C.D., Neitz, R.J, et al. *Antimicrob Agents Chemother*, 47(1), (2003), 154-60. (b) Chen, Y.T., Lira, R., Hansell, E., McKerrow, J.H., Roush, W.R. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 18(22), (2008), 5860-63. (c) Brak, K., Doyle, P.S., McKerrow, J.H., Ellman, J.A. *J. Am. Chem. Soc*, 130(20), (2008), 6404-10. (d) Chen, Y.T., Brinen, L.S., Kerr, I.D., Hansell, E., Doyle, P.S., McKerrow, J.H, et al. *PLoS*, 4(9), (2010), e825. (e) Bryant, C., Kerr, I.D., Debnath, M., Kenny, K.H.A., Ratnam, J., Ferreira, R.S., et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 19(21), (2009), 6218-21.
- [146]. Meadows, D.C., Sanchez, T., Neamati, N., North, T.W., Gervay-Hague, J. *Bioorg. Med. Chem*, 15(2), (2007), 1127-37.
- [147]. Al-Said, M.S., Ghorab, M.M., Nissan, Y.M. *Chem. Cent. J*, 6, (2012),64.
- [148]. Bachovchin, D.A., Zuhl, A.M., Speers, A.E., Wolfe, M.R., Weerapana, E., Brown, S.J, et al. *J. Med. Chem*, 54(14), (2011), 5229-36.
- [149]. Hwang, J.Y., Attia, R.R., Zhu, F., Yang, L., Lemoff, A., Jeffries, C, et al. *J. Med. Chem*, 55(5), (2012), 2301-10.
- [150]. Reid, P.R., Bridges, T.M., Sheffler, D.J., Cho, H.P., Lewis L.M., E. Days, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 21(9), (2011), 2697-701.
- [151]. Strassmaier, T., Karpen, J.W. *J. Med. Chem*, 50(17), (2007), 4186-94.
- [152]. Chen, H., Tsalkova, T., Chepurny, O.G., Mei, F.C., Holz, G.G., Cheng, X, et al. *J. Med. Chem*, 56(3), (2013), 952-62.
- [153]. (a) Welker, M.E., Kulik, G. *Bioorg. Med. Chem*, 21(14), (2013), 4063-91. (b) Wu, P., Su, Y., Liu, X., Zhang, L., Ye, Y., Xu, J., et al. *Eur. J. Med. Chem*, 46, (2011), 5540-8. (c) Finlay, M.R.V., Buttar, D., Critchlow, S.E., Dishington, A.P., Fillery, S.M., Fisher, E., et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 22, (2012), 4163-8. (d) Liu, K.K.-C., Bailey, S., Dinh, D. M., Lam, H., Li, C., Wells, P.A, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 22, (2012), 5114-7.
- [154]. Shaw, D., Best, J., Dinnell, K., Nadin, A., Shearman, M., Pattison, C, et al. *Bioorg Med. Chem. Lett*, 16, (2006), 3073-7.
- [155]. (a) Setti, E.L., Reddy, N.A.V., Phillips, O.A., Czajkowski, D.P., Atchison, K., Atwal, H, et al. *J. Antibiotics*, 49(9), (1996), 944-6. (b) Phillips, O.A., Reddy, A.V.N., Setti, E.L., Spevak, P., Czajkowski, D.P., Atwal, H, et al. *Bioorg. Med. Chem*, 13, (2005), 2847-58. (c) Papp-Wallace, K.M., Bethel, C.R., Gootz, T.D., Shang, W., Stroh, J., Lau, W, et al. *Biochem Pharmacol*, 83(4), (2012), 462-71. (d) Nottingham, M., Bethel, C.R., Pagadala, S.R.R., Harry, E., Pinto, A., Lemons, Z.A, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 21(1), (2011), 387-93. (e) Lee, M., Heseck, D., Shi, Q., Noll, B.C., Fisher, J.F., Chang, M, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett*, 18(10), (2008), 3064-7. (f) Forbes, C., Shi, Q., Fisher, J.F., Lee, M., Heseck, D., Llarrull, L, et al. *Chem. Biol. Drug. Des*, 74(6), (2009), 527-34.
- [156]. (a) Acton, Q. A. *Sulfones Advances in Research and Application; Scholarly Editions: Atlanta*, (2013). (b) Meadows, D. C., GervayHague, J. *Med. Res. Rev*, 26, (2006), 793. (c) Bisseret, P., Blanchard, N. *Org. Biomol. Chem*, 11, (2013), 5393.
- [157]. (a) Mitchell, G., Bartlett, D. W., Fraser, T. E. M., Hawkes, T. R., Holt, D. C., Townson, J. K., Wichert, R. A. *Pest. Manag. Sci*, 57, (2001), 120. (b) Beaudegnies, R., Edmunds, A. J. F., Fraser, T. E. M., Hall, R. G., Hawkes, T. R., Mitchell, G., Schaetzer, J., Wendeborn, S., Wibley, J. *Bioorg. Med. Chem*, 17, (2009), 4134.
- [158]. Tanetani, Y., Kaku, K., Kawai, K., Fujioka, T., Shimizu, T. *Pest. Biochem. Physiol*, 95, (2009), 47.
- [159]. Takahashi, H., Ohki, A., Kanzaki, M., Tanaka, A., Sato, Y., Matthes, B., Böger, P., Wakabayashi, K. *Z. Naturforsch. C* 56, (2001), 781.

- [160]. El-Hibri, M. J., Weinberg, S. A. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Mark, H. F., Ed.; Wiley: New York, (2014), 179.
- [161]. Petroff, J. T., Skubic, K. N., Arnatt, C. K., McCulla, R. D. *J. Org. Chem.*, 83, 22, (2018), 14063–14068.
- [162]. Hilbig, P., Ibing, L., Wagner, R., Winte, M., Cekic-Laskovic, I. Ethyl Methyl Sulfone-Based Electrolytes for Lithium Ion Battery Applications. *Energies*, 10(9), (2017), 1312.
- [163]. Langford, C. H., Langford, P. O. *Inorg. Chem.*, 1, (1962), 184.
- [164]. Hurstl, J.K., Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 90:5, (February 28, 1968), 1174-1177.
- [165]. Swank, D. D., Willett, R. D. *Inorg. Chim. Acta*, 8, (1974), 143-148.
- [166]. Cotton, F. A., Felthouse, T. R. *Inorg. Chem.*, 20, (1981), 2703.
- [167]. (a) Lv, C.-W., Li, J., -W. Y, Liu., Li, X., Yuan, Z. *J. Mol.Struc.*, 1100, (2015), 1–5. (b) Park, I.-H., Heng, T. S., Ju, H., Ding, J., Lee, S. S., Vittal, J. J. *RSC Adv.*, 7(72), (2017), 45582–45586. (c) Wang, F., Becker, S., Minier, M. A., Loas, A., Jackson, M.N., Lippard, S.J. *Inorg. Chem.* 56(18), (2017), 11050–11058. (d) Liu, D. *J. Coord. Chem.*, 68(10), (2015), 1655–1663. (e) Liu, S., Yan, Y., Guo, M., Guo, H., Guo, X., Alexandrov, E. V. *Inorg. Chim. Acta*, 453, (2016), 704–714. (f) Lamouchi, M., Jeanneau, E., Novitchi, G., Luneau, D., Brioude, A., Desroches, C. *Inorg. Chem.*, 53(1), (2013), 63–72. (g) Liu, Z., Stern, C. L., Lambert, J. B. *Organometallics*, 28(1), (2009), 84–93. (h) Zhang, S.-Q., Jiang, F.-L., Wu, M.-Y., Chen, L., Luo, J.-H., Hong, M.-C. *CrystEngComm*, 15(19), (2013), 3992. (i) Guo, X., Yan, Y., Guo, H., Wang, N., Qi, Y. *Inorg. Chem. Comm.*, 64, (2016), 59–62. (j) Liu, G.-X., Zhu, K., Xu, H.-M., Nishihara, S., Huang, R.-Y., Ren, X.-M. *CrystEngComm*, 11(12), (2009), 2784. (k) Stephenson, C. J., McInnis, J. P., Chen, C., Weberski, M. P., Motta, A., Delferro, M., Marks, T. J. *ACS Catalysis*, 4(3), (2014), 999–1003. (l) Huang, C., Ji, F., Liu, L., Li, N., Li, H., Wu, J., Fan, Y. *CrystEngComm*, 16(13), (2014), 2615–2625.
- [168]. Lesch, J. E, ed. *The German Chemical Industry in the Twentieth Century*. Dordrecht, Germany: Kluwer Academic Publishers, (2000).
- [169]. (a) Gottfried Wozel, V. E. *Int. J. Dermatol.*, 28, (1989), 17–18. (b) Doull, J. A. *Int. J. Lepr.*, 31, (1963), 43. (c) Sharp, E. A., Payne, E. H. *Int. J. Lepr.*, 16, (1948), 157. (d) Sneader, W. *Drug Discovery: A History*. West Sussex: John Wiley and Sons, Ltd, (2005), 388–89.
- [170]. (a) Lesch, J.E. *The First Miracle Drugs: How the Sulfa Drugs Transformed Medicine*. Oxford: Oxford University Press, (2007). (b) Hager T. *Demon Under the Microscope: From Battlefield Hospitals to Nazi Labs, One Doctor’s Search for the World’s First Miracle Drug*. New York: Harmony Books, (2006).
- [171]. Raiziss, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, (1939), 2763–65.
- [172]. Feinstone, H. W, et al. *Johns Hopkins Bull.*, 62, (1938), 565–92.
- [173]. (a) Wozel. *Int. J. of Dermatology*, 28(1) (1989), 17–21. (b) Doull, J.A, *Int.J. of Leprosy*, 31(2), (1963), 143-160.
- [174]. Callomon, F. *New Derivatives of Diaminodiphenylsulfone*. *Am. Rev. Tuberc.*, 47, (1943), 97–106.
- [175]. (a) Rich, A. R., Follis Jr, R. H. *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 62, (1938), 77–84. (b) William, H., Feldman, H., Corwin, H., Moses, H.E. *Am. Rev. Tuberc.*, 45, (1942), 303–33.
- [176]. Feldman, W. H., Hinshaw, H. C., Moses, H. E. *Proc. Staff. Meet. Mayo. Clin.*, 15, (1940), 695–99.
- [177]. (a) Hinshaw, H. C., Feldman, W. H. *J. Am. Med. Assoc.*, 117, (1941), 1066–68. (b) William, H., Feldman, H., Corwin, H., Moses, H.E. *Am. Rev. Tuberc.*, 45, (1942), 303–333. (c) Hinshaw, H.C., Pfuetze, K. H., Feldman, W. H. *Am. Rev. Tuberc.*, 50, (1944), 52–57. (d) Petter, C. K., Prenzlau, W. S. *Am. Rev. Tuberc.*, 49, (1944), 308–21.

- [178]. (a) Parascandola, J. Public Health Rep, 109, (1994), 728–30. (b) Parascandola, J. Medicina. Nei. Secoli, 10, (1998), 111–25. (c) Cowdr, E. V., Ruangsiri, C. Arch. Pathol, 32, (1941), 632–40. (d) Faget, G. H. et al. Public Health Rep, 58, (1943), 1729–41.
- [179]. Parascandola, J. Pharm. Hist, 40, (1998), 59–66.
- [180]. Cochrane, R. G, et al. Lepr. Rev, 20, (1949), 4–64.
- [181]. Lowe, J. Lepr. Rev, 23,6, (1952), 17–18
- [182]. Esteves, J., Brandao, F. Trab. Soc. Portuguesa Dermatol Venereol, 8, (1950), 209-17.
- [183]. (a) Fry, L., Seah, P.P., Hoffbrand, A.V. Clin Gastroenterol, 3, (1974), 145-57. (b) Fry, L. Clin Exp Dermatol, 7, (1982), 633-42. (c) Fry, L. Semin Dermatol, 7, (1988), 206-11. (d) Egan, C.A., O’Loughlin, S., Gormally, S., Powell, F.C. Ir. J. Med. Sci, 166, (1997), 241-4. (e) Woollons, A., Darley, C.R., Bhogal, B.S., Black, M.M., Atherton, D.J. Clin. Exp. Dermatol, 24, (1999), 283-5. (f) Fraser, N.G., Kerr, N.W., Donald, D. Br. J. Dermatol, 89, (1973),439-50.
- [184]. Sneddon, I., Wilkinson, D. Br J Dermatol, 68, (1956), 385-94.
- [185]. Barranco, V.P. Int. J. Dermatol, 21, (1982), 513-4.
- [186]. (a) Leiker, D. L. Lepr. Rev, 27, (1956) , 66–67. (b) Coggeshall, L. T. Am. J. Trop. Med. Hyg, s1-18, (1938) , 715–21; (c) Niven, J. C. Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg, 32, (1938), 413–18. (d) Lesch. The Miracle Drugs, 58–60, 200-281. (e) Buttle, et al. Lancet, 229, (1937), 1331–1334.
- [187]. (a) Archibald, H. M., Ross, C. M. J. Trop. Med. Hyg, 63, (1960), 25–27. (b) Tarabini, G. Lepr. Rev, 29, (1958), 111–113.
- [188]. (a) Pudney, M., Hunter, P. A., Darby, G. K., Russell, N. J. ed., Cambridge: Cambridge University Press, (1995), 229–47. (b) Bruce-Chwatt, L. J. ed. Chemotherapy of Malaria, 2nd ed. Geneva: World Health Organization, (1986).
- [189]. Cowdry, E., Ruangsiri, C. Arch Pathol, 32, (1940), 632.
- [190]. Gonzalez, A.H., Berlin, O.G., Bruckner, D.A. J. Antimicrob. Chemother, 24, (1989), 19.
- [191]. Pattyn, S.R., van Ermengem, J. Int. J. Lep. Other Mycobact. Dis, 36, (1968), 427.
- [192]. Dhople, A.M. J. Antimicrob. Chemother, 47, (2001), 93.
- [193]. Nzila, A.M. J. Antimicrob. Chemother, 57, (2006), 1043.
- [194]. Hughes, W.T., Smith, B.L. Antimicrob. Agents. Chemother, 26, (1984), 436.
- [195]. Cushion, M.T., Stanforth, D., Linke, M.J., Walzer, P.D. Antimicrob. Agents Chemother, 28, (1985), 796.
- [196]. Allegra, C. J., Boarman, D., Kovacs, J.A, et al. J. Clin. Invest, 85, (1990), 371.
- [197]. Derouin, F., Pikett, C., Chastang, C, et al. Antimicrob. Agents Chemother, 35, (1991), 252.
- [198]. Giacometti, A., Cirioni, O., Scalise, G. J. Antimicrob. Chemother, 38, (1996), 399.
- [199]. Wozel, G., Blasum, C. Arch. Dermatol. Res, 306, (2014), 103.
- [200]. Esteves, J., Brandao, F. Trab. Soc. Port. Dermatol. Venereol, 8, (1950), 209.
- [201]. Huff, J.C., Golitz, L.E., Kunke, K.S. N. Engl. J. Med, 313, (1985), 1643.
- [202]. Sneddon, I., Wilkinson, D. Br. J. Dermatol, 68, (1956), 385.
- [203]. Ongenae, K. C., Temmerman, L. J., Vermander, et al. Intercellular IgA dermatosis. Eur J Dermatol, 9: 85, (1999). (b) Chaudhari, P., Marinkovich, M.P. Curr. Allerg Asthma Rep, 7: 255, (2007).
- [204]. Rosenberg, F.R., Sanders, S., Nelson, C.T. Arch. Dermatol, 112, (1976), 962.
- [205]. Piette, E.W., Werth, V.P. Immunol. Allergy Clin. North. Am, 32, (2012), 317.
- [206]. Galun, E., Flugelman, M.Y., Rachmilewitz, D. Am. J. Gastroenterol, 81, (1986), 988.

- [207]. Duan, L., Chen, L., Zhong, S, et al. *J. Immunol. Res*, 2015, (2015), 167064.
- [208]. Ross, C.M. *Br. J. Dermatol*, 73, (1961), 367.
- [209]. Prendiville, J.S., Logan, R.A., Russell-Jones, R. *Clin. Exp. Dermatol*, 13, (1988), 67.
- [210]. Thiboutot, D.M., Willmer, J., Sharata, H, et al. *Clin. Pharmacokinet*, 46, (2007), 697.
- [211]. Aslam, I., Fleischer, A., Feldman, S. *Expert. Opin. Emerg. Drugs*, 20, (2015), 91.
- [212]. Provan, D., Stasi, R., Newland, A.C, et al. *Blood*, 115, (2010), 168.
- [213]. Rodrigo, C., Gooneratne, L. *J. Thromb. Hemost*, 11, (2013), 1946.
- [214]. Hill, Q.A. *Blood*, 125, (2015), 3666.
- [215]. Oo, T., Hill, Q.A. *Ann Hematol*, 94, (2015), 1053.
- [216]. Lopez-Gomez, M., Corona, T., Diaz-Ruiz, A., C. Rios. *Neurol. Sci*, 32, (2011), 1063.
- [217]. Kast, R.E., Lefranc, F., Karpel-Massler, G., Halatsch, M.E. *Br. J. Neurosurg*, 26, (2012), 813.
- [218]. Kast, R.E., Lefranc, F., Karpel-Massler, G., Halatsch, M.E. *Br. J. Neurosurg*, 26, (2012), 813.
- [219]. Chang, D.J., Lamothe, M., Stevens, R.M., Sigal, L.H. *Semin Arthritis Rheum*, 25, (1996), 390.
- [220]. Kanoh, S., Tanabe, T., Rubin, B.K. *Chest*, 140, (2011), 980.
- [221]. Ghate, J., Jorizzo, J. *J. Am. Acad. Dermatol*, 40, (1999), 1.
- [222]. Wolf, R., Tuzun, B., Tuzun, Y. *Clin Dermatol*, 18, (2000), 37.
- [223]. Abe, M., Shimizu, A., Yokoyama, Y., Takeuchi, Y., O. Ishikawa. *Clin. Exp. Dermatol*, 33, (2008), 759–763
- [224]. (a) Kazmierowski, J.A., Ross, J.E., Peizner, D.S., Wuepper, K.D. *J. Clin. Immunol*, 4, (1984), 55-64. (b) Bozeman, P.M., Learn, D.B., Thomas, E.L. *Biochem. Pharmacol*, 44, (1992), 553-63. (c) van Zyl, J.M., Basson, K., Kriegler, A., van der Walt, B.J. *Biochem. Pharmacol*, 42, (1991), 599-608. (d) Kettle, A.J., Winterbourn, C.C. *Biochem. Pharmacol*, 41, (1991), 1485-92.
- [225]. Coleman, M.D. *Br. J. Dermatol*, 129, (1993), 507–513
- [226]. DeForge, L.E., Fantone, J.C., Kenney, J.S., Remick, D.G. *J. Clin. Invest*, 90, (1992), 2123– 2129.
- [227]. Xia, M., Qin, S., McNamara, M., Mackay, C., Hyman, B.T. *Am. J. Pathol*, 150, (1997), 1267–1274.
- [228]. Debol, S.M., Herron, M.J., Nelson, R.D. *J. Leukoc. Biol*, 62, (1997), 827-36.
- [229]. Blasum, C. (Thesis) Technical University, University Hospital, Department of Dermatology, Dresden, (1998).
- [230]. Khan, F.D., Roychowdhury, S., R. Nemes, Vyas, P.M., Woster, P.M., Svensson, C.K. *Toxicology*, 218, (2006), 90–99.
- [231]. (a) Beiguelman, B., Pisam, R. *C. Int. J. Lepr. Other. Mycobact. Dis*, 42, (1974), 412–415 (b) Anderson, R., Gatner, E. M., van Rensburg, C. E., Grabow, G., Imkamp, F. M., Kok, S. K., van Rensburg, A. J. *Anitmicrob. Agents Chemother*, 19, (1981), 495–503.
- [232]. Bissinger, E.M., Heinke, R., Spannhoff, A., Eberlin, A., Metzger, E., Cura, V., Hassenboehler, P., Cavarelli, J., Schu"le, R., Bedford, M.T., Sippl, W., Jung, M. *Bioorg. Med. Chem*, 29, (2011), 3717–3731.
- [233]. Wozel, G., Lehmann, B. *Skin. Pharmacol*, 8, (1995), 196–202.
- [234]. Berlow, B.A., Liebhaber, M.I., Dyer, Z., Spiegel, T.M. *J Allergy Clin Immunol*, 87, (1991), 710–715.
- [235]. Zhang, Q.-L., Hu, P., Zhao, Y., Feng, G.-W., Zhang, Y.-Q., Zhu, B.-X., & Tao, Z. *J.Solid State Chem*, 210(1), (2014), 178–187.



---

# CHAPITRE II

## PARTIE PRATIQUE

---

Synthèse, étude structurale et propriétés biologiques, magnétiques, et de luminescence de nouveaux complexes de coordination à base du 4,4'-Diamino diphenyl sulfone



## I. Introduction

La chimie de coordination, est l'un des domaines de recherche les plus actifs en chimie inorganique. Telle que nous la connaissons aujourd'hui, elle n'aurait pu être développée sans les travaux des deux chercheurs *Alfred Werner* et *Sorplus Mads Jorgenson*. De nombreuses théories de base liées à la stéréochimie des complexes métalliques et au mécanisme d'isomérisation donné par Werner sont restées inchangées. La nature de la liaison métal-ligand, la stabilité, la structure et la stéréochimie des complexes métalliques sont désormais mieux comprises grâce à des techniques de caractérisation et d'études physicochimiques avancées de haute précision. Suite aux travaux pionniers de Werner et Jorgenson, les recherches en chimie ont énormément progressé. Le tremplin fourni par Werner et Jorgenson a permis à la chimie inorganique moderne de devenir un véritable domaine multidisciplinaire indéniable [1]. La chimie de coordination se révèle applicable dans un large éventail de domaines tels que les combustibles nucléaires, la photographie, la chimie bio-organique, la céramique, la science des matériaux et toxicologie, les produits pharmaceutiques, la catalyse et les photoconducteurs. Ils sont aussi utilisés en médecine, dans l'industrie du textile comme colorant et conservateur, en métallurgie [2-4]. Les progrès des industries des produits chimiques organiques, des produits pharmaceutiques, de la pétrochimie et des plastiques dépendent beaucoup des découvertes dans le domaine de la chimie de coordination. La nature utilise largement les composés de coordination, et l'étude de ces composés devient de plus en plus populaire en biologie ainsi qu'en chimie. L'inclusion d'une variété de ligands dans des complexes a permis leurs applications en tant que biocides, catalyseurs et agent de contraste en imagerie médicale [5]. L'étude de l'interaction des molécules et de complexes métalliques avec l'ADN est un domaine de recherche actif à l'interface de la chimie et de la biologie [6]. De nombreux composés biologiquement actifs sont des complexes de métaux de transition et même les types les plus simples des complexes métalliques ont servi de composés modèles dans l'étude des processus naturels [1,7].

La synthèse et l'étude de nouveaux composés de coordination présentant de multiples propriétés est un sujet de recherche en constant développement. L'utilisation de ligands organiques multifonctionnels seul ou avec un co-ligand et son association avec différents métaux de transition peut donner lieu à des composés de diverses propriétés et différentes dimensionnalités. Prenant comme exemple le cuivre et le cadmium, le premier est un métal de transition qui intervient dans de nombreux processus biologiques, il est un oligo-élément important chez les animaux et un composant essentiel des enzymes et des protéines [8-9]. La

découverte selon laquelle les complexes métalliques peuvent être plus efficaces que les ligands parents a ouvert un nouveau champ de recherche sur les médicaments, en particulier avec les métaux de transition comme le cuivre. En raison des propriétés curatives du cuivre, de nombreux complexes organiques de Cu (II) ont été développés en tant qu'agents thérapeutiques potentiels [10]. Tandis que la flexibilité stéréochimique et la capacité de coordonner divers types de ligands, fait que les composés d'ions métalliques d<sup>10</sup> tels que le cadmium présentent des caractéristiques structurelles intéressantes. Il a été démontré que le Cd (II) forme divers complexes avec différents donneurs ayant des nombres de coordination variant de quatre à huit [11], dans différentes géométries de coordination ainsi qu'une capacité de coordination polyvalente produisant des structures allant de complexes simples à 1D, 2D et 3D à architectures polymériques avec de nombreuses applications [12]. La chimie de coordination du cadmium, notamment des polymères de coordination du cadmium Cd-CPs, a suscité l'intérêt des chercheurs dans de nombreux domaines en raison de leurs architectures fascinantes, de leurs propriétés chimiques, physiques et biologiques uniques et de leurs applications potentielles dans de nombreux domaines tant biologiques que non biologiques [13], tels que le stockage et la séparation de gaz [14], appareils électronique et optoélectronique [15-16], détection chimique [17], catalyse [18], optique non linéaire (NLO) [19], fluorescence [20-21] et administration de médicaments [22].

La réaction de la molécule de 4,4'-diaminodiphenyl Sulfone avec le nitrate de cuivre tri-hydrate et le nitrate de cadmium hexa-hydrate, ainsi que l'utilisation d'un co-ligand à savoir la 2,2'-bipyridine, nous a permis l'obtention de six complexes de coordination. Quatre complexes de cuivre: un monomère **aqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone-  $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) copper (II)**, un composé hybride **diaqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N)-bis(N,N'-dimethylformamide-  $k$ O) copper (II) dinitrate**, un co-crystal ionique **bis(2.2'-bipyridyl- $\kappa^2$ N,N')-(nitrate-  $\kappa^2$ O,O') copper (II) bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone) nitrate trihydrate** et polymère unidimensionnel **catena-poly[cyclo-bis( $\mu_2$ -4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa^2$ N,N')-diaqua ( $\mu_2$ -chlorido) -(trichloro) dicopper(II)] monohydrate**. Deux complexes de cadmium: un monomère **diaqua-bis(4-nitroaniline  $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium (II)** et un polymère à deux dimensions **catena-poly[( $\mu_2$ -4,4'-diaminodiphenylsulfone  $\kappa^2$ N,N')-aqua-( $\mu_2$ -nitrate- $\kappa^2$ O,O') (di nitrate- $\kappa^2$ O,O') cadmium(II)]**.

Dans ce chapitre nous allons rapporter leurs synthèses, l'étude et caractérisation par spectroscopie IR, diffraction des RX sur poudre et monocristal et l'analyse des surfaces Hirshfeld ainsi que l'évaluation des propriétés antibactériennes, antioxydante et enzymatique

(Urease) et la mesure des propriétés magnétiques pour les complexes de cuivres et de luminescence pour le polymère de cadmium.

## II- Synthèse des complexes :

Les six complexes (voir schéma ci-dessous) ont été obtenus par voie douce, en faisant réagir le ligand 4,4'-diaminophenyl sulfone (**DDS**) (0.5 mmol; 0.1243 g) avec deux sels de métaux dans l'éthanol: nitrate de cuivre trihydrate  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol; 0.1207 g) pour les complexes (**I**), (**II**), (**III**) et (**V**) avec la présence d'un co-ligand la 2,2'-bipyridine (0.1 mmol, 0.01561 g) dans le cas du complexe (**III**), et l'ajout du chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) (0.5mmol, 0.0681 g) dans le cas du complexe (**V**). Le nitrate de cadmium hexa hydrate  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol, 0.1207 g) pour les complexes (**IV**) et (**VI**). Les solutions sont maintenues sous agitation à température ambiante pendant 48h. Après quelques jours, l'évaporation lente à température ambiante a conduit à des cristaux prismatiques verts pour le complexe (**I**), prismatiques verts-marrons pour le complexe (**II**) qui a été obtenu à partir du filtrat du composé (**I**) dissout dans 3ml de N,N'-Diméthylformamide (DMF), plaquettes verts bleutés pour le complexe (**III**), tiges vertes pour le complexe (**V**); et des tiges transparentes pour le complexe (**IV**) et (**VI**).

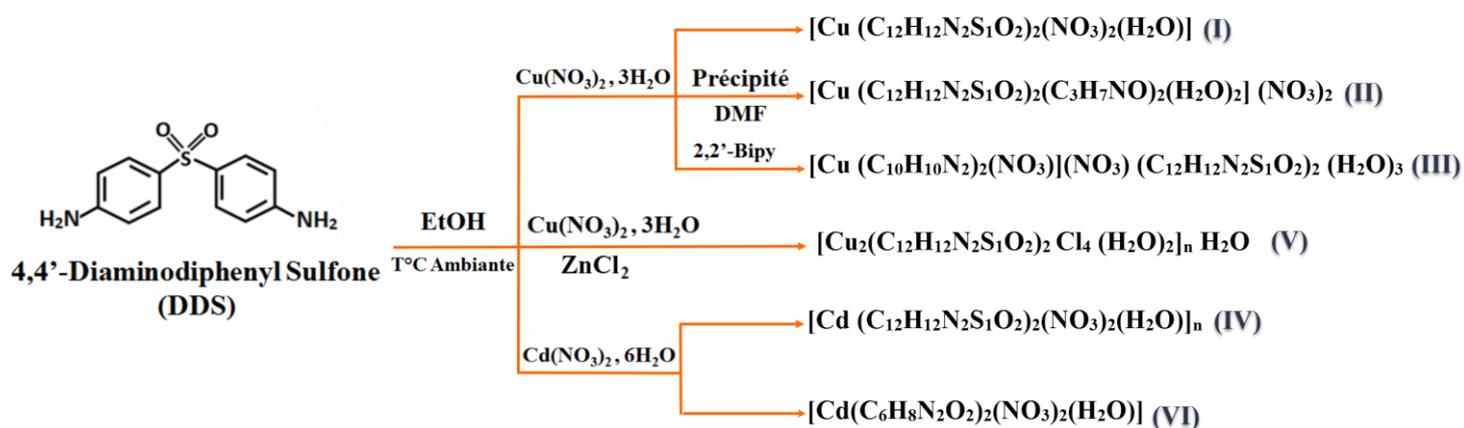


Schéma réactionnel pour la synthèse des six complexes à base de 4,4'-Diaminophenyl Sulfone

## III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

Les spectres ATR-IR des complexes étudiés ont été enregistrés dans un domaine de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , au moyen d'un spectrophotomètre Nicolet-Nexus® (Thermo Fisher) en utilisant une plaque de cristal de diamant.

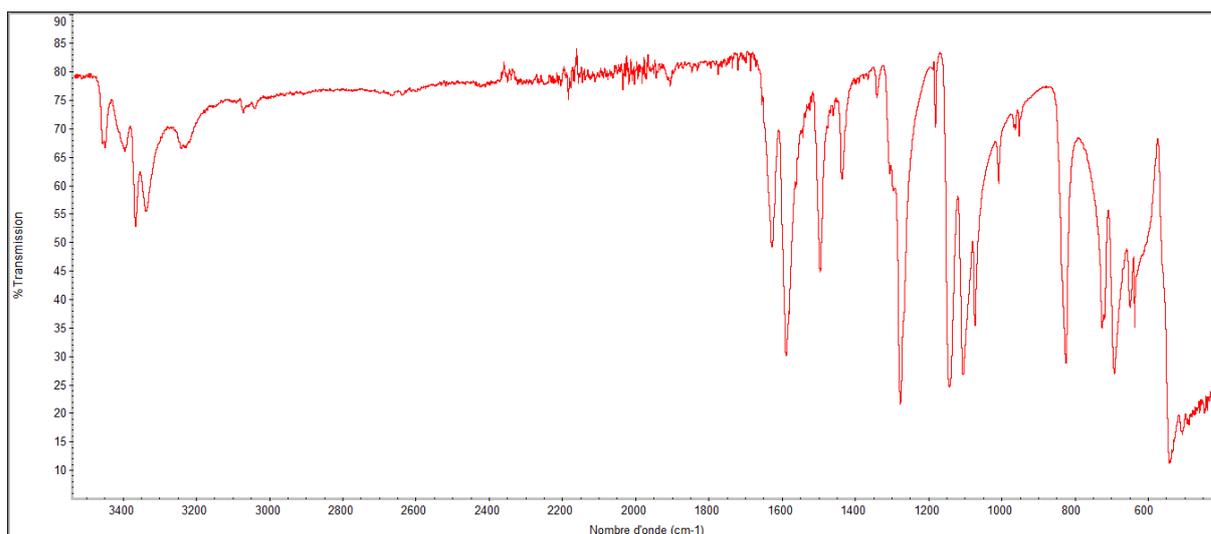
La spectroscopie infrarouge (IR) [23-26] aide à déterminer les groupements fonctionnels principaux des molécules organiques, mais quand à son utilisation dans l'étude des complexes

métalliques cela laisse quelque peu dubitatif. Il existe plusieurs méthodes pour détecter la formation de complexes en solution, telles que le changement de conduction, le changement de couleur, etc. Cependant, la formation de complexe peut être confirmée à partir de la comparaison des spectres IR du ligand et celui du complexe obtenu. S'il y a des changements dans les positions des bandes dus aux vibrations d'élongation ou de déformation du ligand dans le spectre du complexe, on peut en conclure que le complexe s'est formé. En plus de ce changement dans les positions des bandes, de nouvelles bandes peuvent apparaître dû à des vibrations d'élongation Métal-Atome. Ainsi, le spectre IR d'une molécule contiendra un grand nombre de bandes et sera assez compliqué. Cependant, il n'est ni possible ni nécessaire d'interpréter et de déterminer toutes les bandes du spectre IR.

Pour confirmer si oui ou non un complexe est formé, les points suivants sont pris en compte :

- Y-a-t-il des changements dans les positions des bandes des principaux groupements fonctionnels du ligand ?
- Y-a-t-il de nouvelles bandes dans le spectre IR du complexe en comparaison à celui du ligand libre ?
- Y-a-t-il des changements dans l'intensité des bandes des groupes fonctionnels dans les complexes par rapport aux ligands ?

Dans le spectre IR du ligand, 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone (DDS) (**Fig.1**), les bandes caractéristiques des différents groupements sont identifiées. Les bandes caractéristiques du groupement amine (NH<sub>2</sub>) apparaissent dans le spectre IR de la DDS respectivement à 3369, 3455 cm<sup>-1</sup>, 3336, 3399cm<sup>-1</sup> pour les vibrations d'élongations symétrique et asymétrique  $\nu(\text{N-H})$ ; et à 1600-1639 cm<sup>-1</sup> pour les vibrations de déformation  $\delta(\text{NH}_2)$  [27-30]. Une troisième bande à 823 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation hors du plan du groupement amine. Les vibrations d'élongations symétrique et asymétrique du groupement sulfonyle sont respectivement observées à 1143 et 1279 cm<sup>-1</sup> [31-32] et les vibrations d'élongations de la liaison C-N sont observés entre a 1184 cm<sup>-1</sup>. Les bandes respectivement entre 3000-3100 cm<sup>-1</sup> (faibles), 1500-1600 cm<sup>-1</sup> (fortes) et 690-900 cm<sup>-1</sup> (faibles) sont dues aux vibrations d'élongations des liaisons C-H, C=C et de déformation de la liaison C-H du groupement aromatique.



**Figure 1:** Spectre IR du Ligand DDS.

Les spectres IR des cinq premiers complexes (**Fig.2 à 6**) ont été comparés à celui du ligand. De premier abord il est évident que les spectres IR des complexes et celui du ligand sont différents. De nouvelles bandes ont fait leurs apparitions dans la région entre 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$ , quant à la région entre 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  l'apparence des pics est modifiée.

• **Groupement amine et molécules d'eau des complexes :**

Les vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du groupement amine apparaissent à 3223, 3227, 3381 et 3461  $\text{cm}^{-1}$ , à 3227  $\text{cm}^{-1}$ , 3463 et 3365  $\text{cm}^{-1}$ , à 3230-3423  $\text{cm}^{-1}$ ; à 3320 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  et entre 3232-3450  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour les complexes de **(I)** à **(V)**. On note que la large bande à 3227  $\text{cm}^{-1}$  pour le complexe **(II)** pourrait être expliqué par l'implication de l'amine dans plusieurs liaisons hydrogène contrairement au complexe **(I)** ce qui aurait entraîné un chevauchement des pics et l'apparition de cette large bande. Les pics caractéristiques des vibrations de déformation dans le plan et hors du plan de l'amine apparaissent à 1644 et 829  $\text{cm}^{-1}$ ; à 1633 et 828  $\text{cm}^{-1}$ , 1640 et 831  $\text{cm}^{-1}$ , à 1609 et 822  $\text{cm}^{-1}$  et à 1635 et 829  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour les complexes **(I)**, **(II)**, **(III)**, **(IV)** et **(V)** avec un léger déplacement des pics vers les hautes fréquences en comparaison avec le spectre du ligand sauf pour le complexe **(III)** suite à la non coordinance de ce groupement au centre métallique. Le déplacement et la modification de l'apparence des pics pour les autres complexes, indiquent la coordination de l'un ou des deux groupements amine au centre métallique  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cd}^{\text{II}}$ .

Les pics à plus de 3500  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres IR des cinq complexes appartiennent aux vibrations d'élongations d'une molécule d'eau de coordination.

- **Groupement aromatique :**

Les pics situés entre 2900-3150  $\text{cm}^{-1}$ , à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , et certains pics entre 600-900  $\text{cm}^{-1}$ , pour les cinq complexes, correspondent respectivement aux vibrations d'élongations des liaisons C-H, C=C et de déformation de la liaison C-H du cycle aromatique. Les vibrations d'élongations de la liaison C-N sont observées vers 1190, 1186, 1182 et 1182  $\text{cm}^{-1}$  respectivement pour les complexes (I), (II), (IV) et (V). Les pics entre 1520-1545  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation de la liaison C=N de la 2,2'-Bipyridine. On note que pour le complexe (III) la plupart des bandes de vibration de la 2,2'-Bipyridine n'ont pu être caractérisées due à la présence de la molécule de DDS qui présente des bandes pratiquement aux mêmes longueurs d'ondes ce qui conduit à un chevauchement des bandes de vibrations.

- **Groupement Sulfonyle :**

Les pics à 1279, 1287, 1285, 1294 et 1286  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongations asymétriques  $\nu(\text{S}=\text{O})$  des complexes de (I) à (V). Les vibrations d'élongations symétriques pour les deux complexes (I), (II) se trouvent à 1155  $\text{cm}^{-1}$  tandis que pour les complexes (III), (IV) et (V) on les retrouve respectivement à 1175 et 1169 et 1150  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Anions nitrates :**

Les spectres IR des complexes contenant un groupe nitrate sont très intéressants. Un grand travail et beaucoup d'études ont été réalisés par différents chercheurs à savoir, Hathaway [33], Lever [34-35], Gatehouse [36], Addison [37] et notamment Nakamoto [26], pour ne citer qu'eux, afin de différencier les ions nitrate libres de ceux coordonnés.

Dans le cas où l'anion nitrate est libre, il adopte une symétrie  $D_{3h}$ , sur les quatre bandes fondamentales seul trois bandes de vibration sont actives à savoir :

- Les vibrations de déformation hors du plan  $\nu_2$  à 830  $\text{cm}^{-1}$
- Les vibrations d'élongation doublement dégénérées à 1350  $\text{cm}^{-1}$
- Les vibrations de déformation dans le plan doublement dégénérées  $\nu_4$  à 715  $\text{cm}^{-1}$

Les vibrations d'élongations symétrique  $\nu_1$  sont inactives en infrarouge quand l'anion nitrate est libre. Mais dans certains cas elles deviennent faiblement actives via les interactions dans le cristal [26, 33-37]. Dans le cas où l'anion nitrate est coordonné au métal via une liaison covalente, sa symétrie est abaissée et devient  $C_{2v}$  et toutes les bandes sont actives, générant un déplacement des fréquences d'absorption, et une levée de dégénérescence respectivement des bandes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  en  $(\nu_1, \nu_4)$  et  $(\nu_3, \nu_5)$ .

- Les vibrations d'élongation symétrique  $\nu_1$  de  $\text{NO}_2$  vers 1300  $\text{cm}^{-1}$
- Les vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_4$  de  $\text{NO}_2$  entre 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$

- Les vibrations d'élongation  $\nu_2$  de la liaison N=O à  $1000\text{ cm}^{-1}$
- Les vibrations de déformation hors du plan  $\nu_6$  à  $800\text{ cm}^{-1}$
- Les vibrations de déformation dans le plan  $\nu_3$  et  $\nu_5$  respectivement vers  $700$  et  $\approx 740\text{ cm}^{-1}$

Dans le spectre IR des complexes (I) et (IV) les pics caractéristiques des vibrations de déformation symétrique  $\nu_1$  et asymétrique  $\nu_4$  ( $\delta\text{NO}_2$ ) apparaissent respectivement à  $1306$  et  $1466\text{ cm}^{-1}$  et  $1474$  et  $1333\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongation  $\nu_2$  apparaissent approximativement à  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformation dans le plan  $\nu_3$  et  $\nu_5$  sont respectivement localisés à  $710$  et  $725\text{ cm}^{-1}$ , à  $717$  et  $746\text{ cm}^{-1}$ . L'apparition de la bande  $\nu_2$  généralement inactive dans le cas d'un anion nitrate libre indique clairement la participation de l'anion nitrate dans la sphère de coordination du centre métallique Cu(II). Dans le spectre IR du complexe (II) l'apparition d'un pic, large et assez intense à  $1345\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'absence des bandes de vibration caractéristique de l'anion coordiner révèlent la présence d'un anion nitrate libre.

Le spectre IR du complexe (III) présente des bandes de vibrations à  $1473$  et  $1311\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations de déformation symétrique  $\nu_1$  et asymétrique  $\nu_4$  ( $\delta\text{NO}_2$ ). On distingue aussi les vibrations d'élongation dans le plan  $\nu_2$  à  $718$  et  $742\text{ cm}^{-1}$

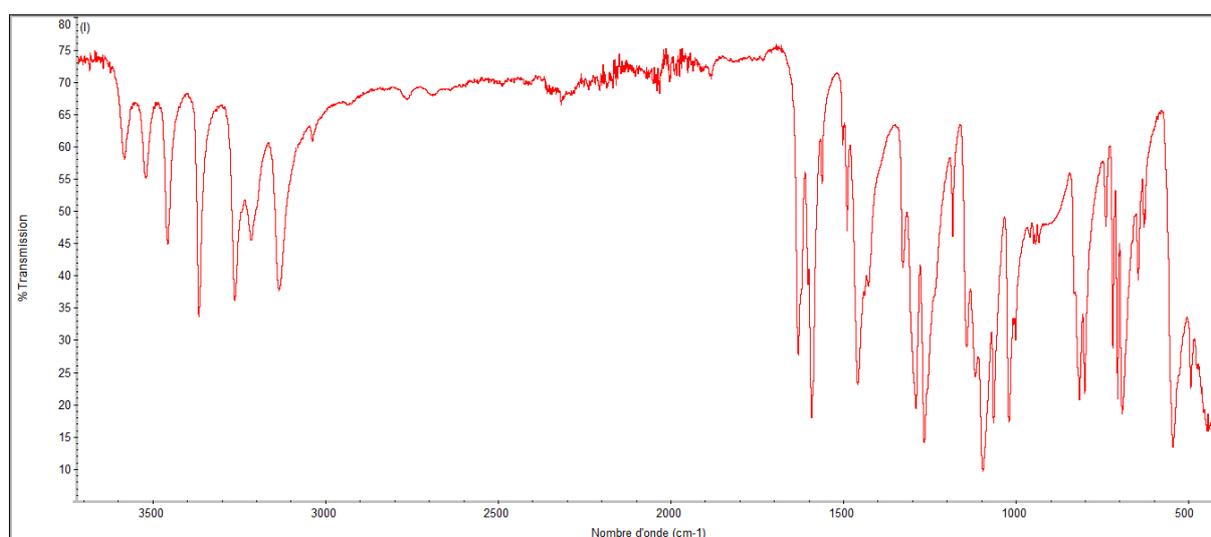
- **N,N-Dimethylformamide :**

Les complexes de coordination d'alkyles amides, ont été beaucoup étudiés. Le groupe de coordination CONRR' ou (R et R' sont  $\text{CH}_3$ ) qui est le N,N'-Dimethylformamide (DMF) est le plus simple des amides tertiaires. Le spectre IR du complexe (II) présente des vibrations d'élongations de la liaison C=O à  $1650\text{ cm}^{-1}$  et une diminution dans les fréquences de bande du DMF libre ( $1684\text{ cm}^{-1}$ ) de  $30\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de vibrations d'élongations C-N sont observées à  $1502\text{ cm}^{-1}$  comparable à ceux observer pour la molécule de DMF libre. [38-39].

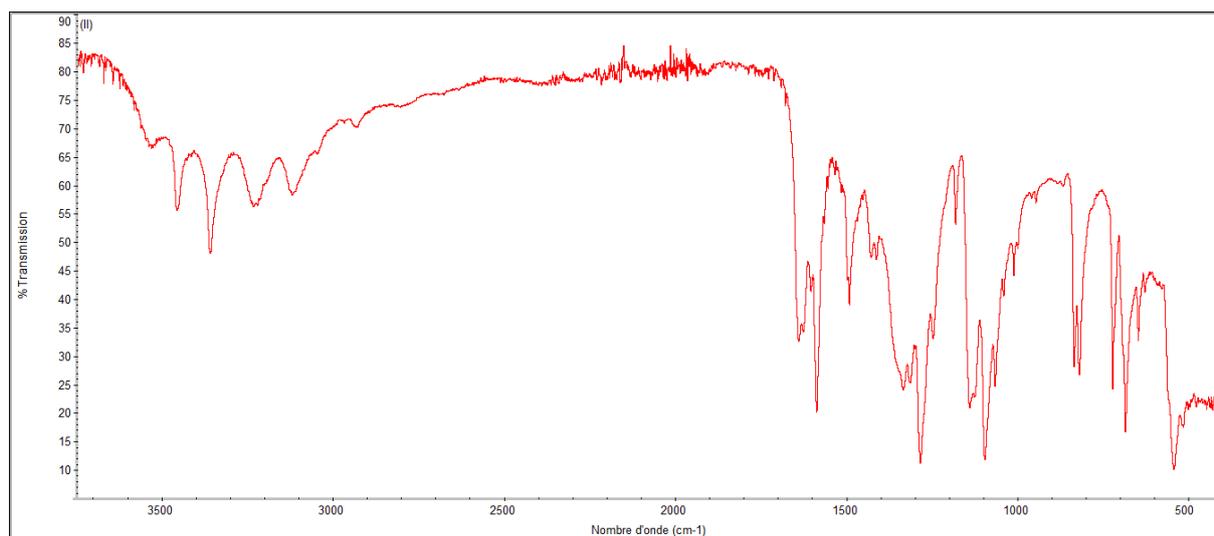
Les bandes de vibrations d'intensité moyennes et faibles (tableau 1) pour les six complexes, suggèrent la formation de liaisons métal-azote, métal-oxygène et sont assignées respectivement aux vibrations  $\nu(\text{M-N})$  et  $\nu(\text{M-O})$  [26-40]. Les bandes de vibrations de la liaison métal-Cl sont généralement observées vers  $295\text{ cm}^{-1}$  [41].

**Tableau 1 : Bandes IR caractéristiques de la molécule de DDS et des complexes de (I) à (V).**

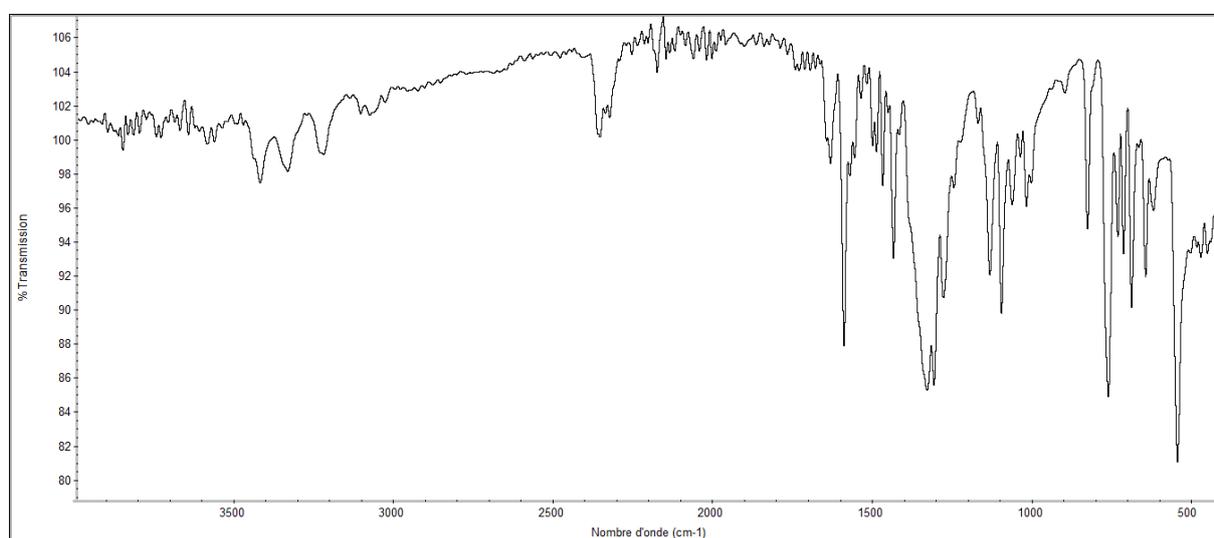
	DDS	Complexe (I)	Complexe (II)	Complexe (III)	Complexe (IV)	Complexe (V)
$\nu(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$	3369, 3455 3336, 3399, 1639	3227, 3223, 3381 et 3461	3227, 3463 et 3365	3230-3423	3320-3100	3320-3100
$\delta(\text{NH}_2) \text{ cm}^{-1}$	1600-1639 et 823	1644 et 829	1633 et 828	-	1609 et 822	1635 et 829
$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$	1184	1180	1186	-	1182	1182
$\nu(\text{C=N}) \text{ cm}^{-1}$	-	-	-	1520-1545	-	-
$\nu(\text{C-H}) \text{ cm}^{-1}$	3000-3100	2900-3150	2900-3150	2900-3150	2900-3150	2900-3150
$\nu(\text{C=C}) \text{ cm}^{-1}$	1500-1600	1600	1600	1600	1600	1600
$\delta(\text{C-H}) \text{ cm}^{-1}$	600-900	600-900	600-900	600-900	600-900	600-900
$\nu(\text{S=O}) \text{ cm}^{-1}$	1143, 1279	1279, 1155	1287, 1155	1285, 1175	1294, 1169	1286, 1150
$\nu(\text{OH}) \text{ cm}^{-1}$	-	3500, 830	3500, 830	3500, 830	3500, 830	3500
$\nu(\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$			1650			
$\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$			1502			
$\nu(\text{NO}_3^-) \text{ cm}^{-1}$	-	1433 et 1306 1030 710 et 725	1345	1473 et 1311 718 et 742	1474 et 1333 1030 717 et 746	-
$\nu(\text{M-N}) \text{ cm}^{-1}$	-	553	541	456	507	522
$\nu(\text{M-O}) \text{ cm}^{-1}$		475	456	456	475	-



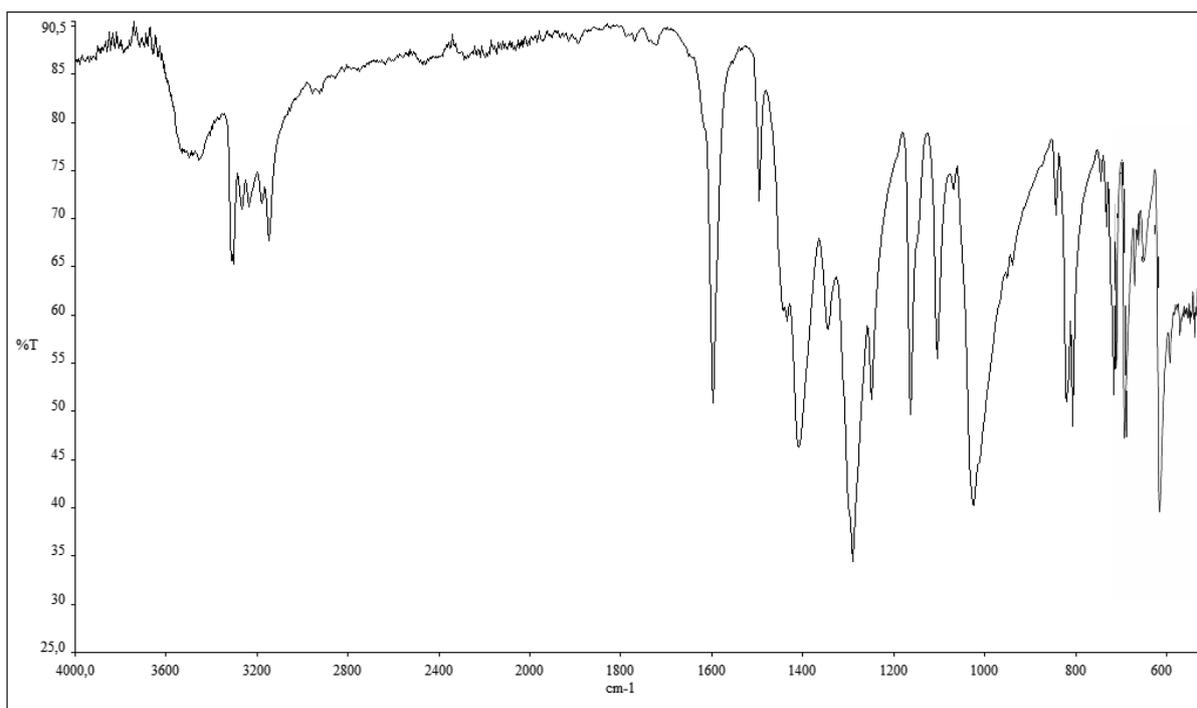
**Figure 2:** Spectre IR du complexe (I)  $[\text{Cu} (\text{DDS})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$



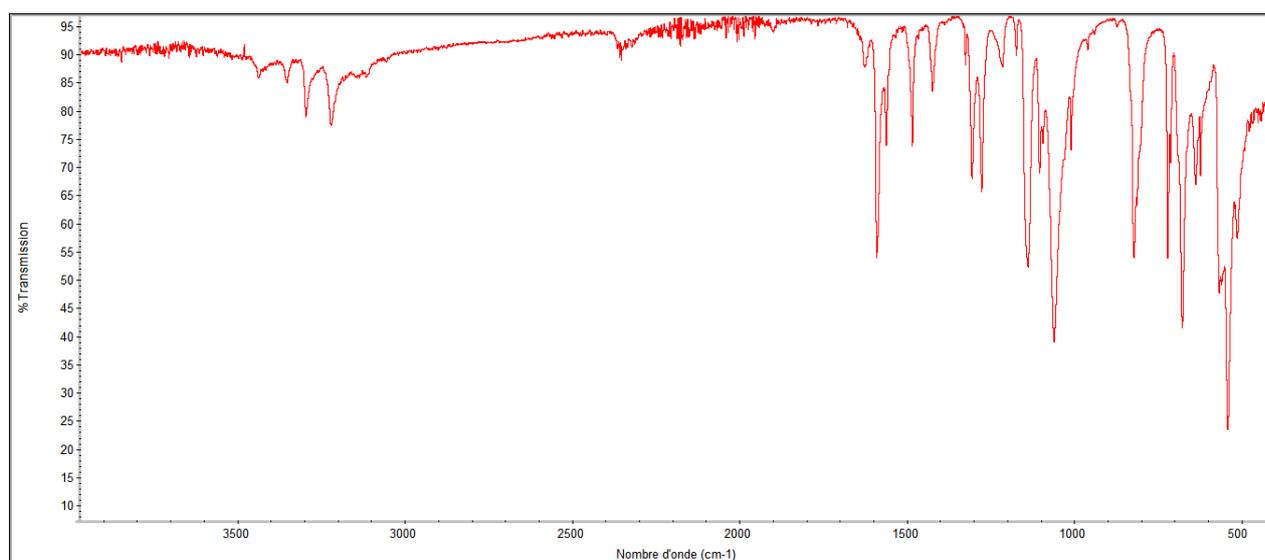
**Figure 3 :** Spectre IR du complexe (II)  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$



**Figure 4 :** Spectre IR du complexe (III)  $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{DDS})_2(\text{H}_2\text{O})_3$



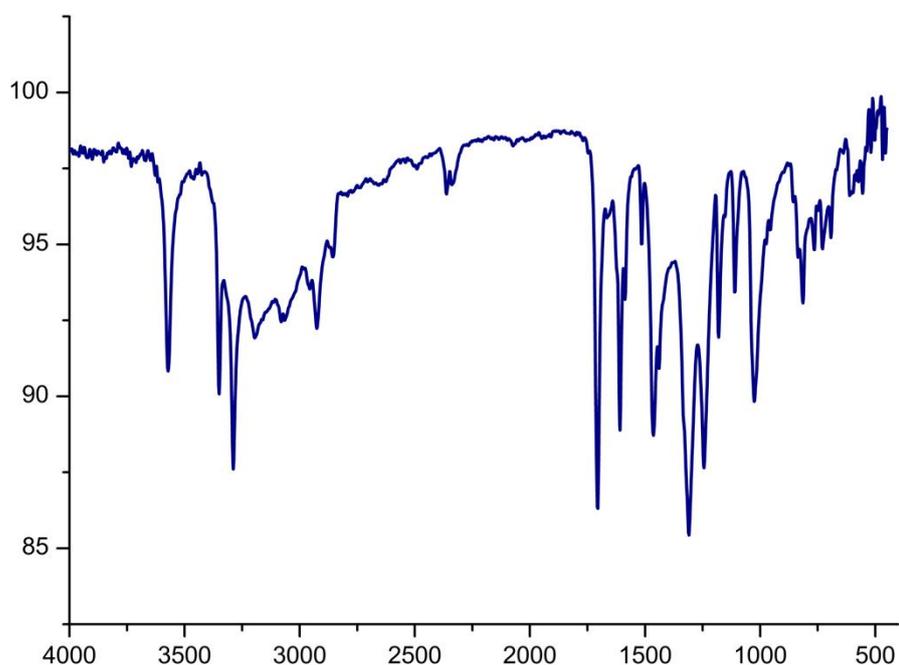
**Figure 5 :** Spectre IR du complexe (IV)  $[\text{Cd} (\text{DDS})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$



**Figure 6 :** Spectre IR du complexe (V)  $[\text{Cu} (\text{DDS})_2(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n \text{H}_2\text{O}$

Les bandes de vibrations à  $3349$  et  $3285 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IR du complexe (VI) (**Fig.7**) correspondent respectivement aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du groupement amine ( $\text{NH}_2$ ) de la 4-nitroaniline. Les vibrations de déformation dans le plan du groupement amine sont observées vers  $1696 \text{ cm}^{-1}$ . On constate un déplacement des bandes vers les basses fréquences en comparaison avec celles rapportées dans la littérature [42], qui se trouvent à  $3412$  et  $3508 \text{ cm}^{-1}$  respectivement pour les vibrations d'élongations symétriques et asymétriques, et vers les fréquences les plus élevées pour les vibrations de déformation dans le

plan en comparaison avec celles de la 4-nitroaniline libre qui sont à  $1633\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de vibrations à plus de  $3500\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de molécule d'eau dans la sphère de coordination. Les bandes de vibrations entre  $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  observés sur le spectre IR du complexe (VI) sont attribuées aux vibrations d'élongations de la liaison C-H du groupement phényle. Les vibrations d'élongations des liaisons C-C du groupement phényle sont observées à  $1658, 1608$  et  $1584\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) sont observées à  $1516$  et  $1308\text{ cm}^{-1}$ , tandis que celles de la 4-nitroaniline sont observées à  $1395$  et  $1507\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformation ( $\delta\text{NO}_2$ ) apparaissent à  $1465\text{ cm}^{-1}$ , tandis que les vibrations de déformation dans le plan vers  $729$  et  $749\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations observées à  $545$  et  $471\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation de liaisons métal-azote, métal-oxygène  $\nu(\text{M-N})$  et  $\nu(\text{M-O})$ .



**Figure 7 :** Spectre IR du complexe (VI)  $\text{CdC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{12}$

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

### IV-1- Enregistrement des intensités :

La collecte des données cristallographique a été réalisée à basse température (150K) pour les complexes (I) et (IV) et à température ambiante (293K) pour les complexes (II), (III), (V) et (VI) sur un diffractomètre à quatre cercles Bruker APPEX II [43] et un diffractomètre SMART APEX II (pour le composé V) équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du Mo.

### IV- 2- Résolution et affinement de la structure

L'utilisation de la chaîne de programme disponible sur l'interface WinGX [44] a permis la résolution et l'affinement de chaque structure. Le modèle structural a été établi par les méthodes directes au moyen du programme SIR92. [45] L'affinement des atomes par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL97 [46] a été effectué en définissant les facteurs d'agitation thermique comme anisotropes, contrairement aux atomes d'hydrogène dont les facteurs d'agitation thermique ont été fixés comme isotropes, à l'exception des atomes d'oxygène des deux molécules d'eau de la structure (V) suite à un phénomène de désordre qui n'a pas pu être traité. Les atomes d'hydrogène appartenant aux cycles aromatiques et aux groupements amine ont été placés par calcul tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C,N)$ . L'affinement des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau a été effectué en mode rigide après leur localisation sur des cartes de Fourier différence.

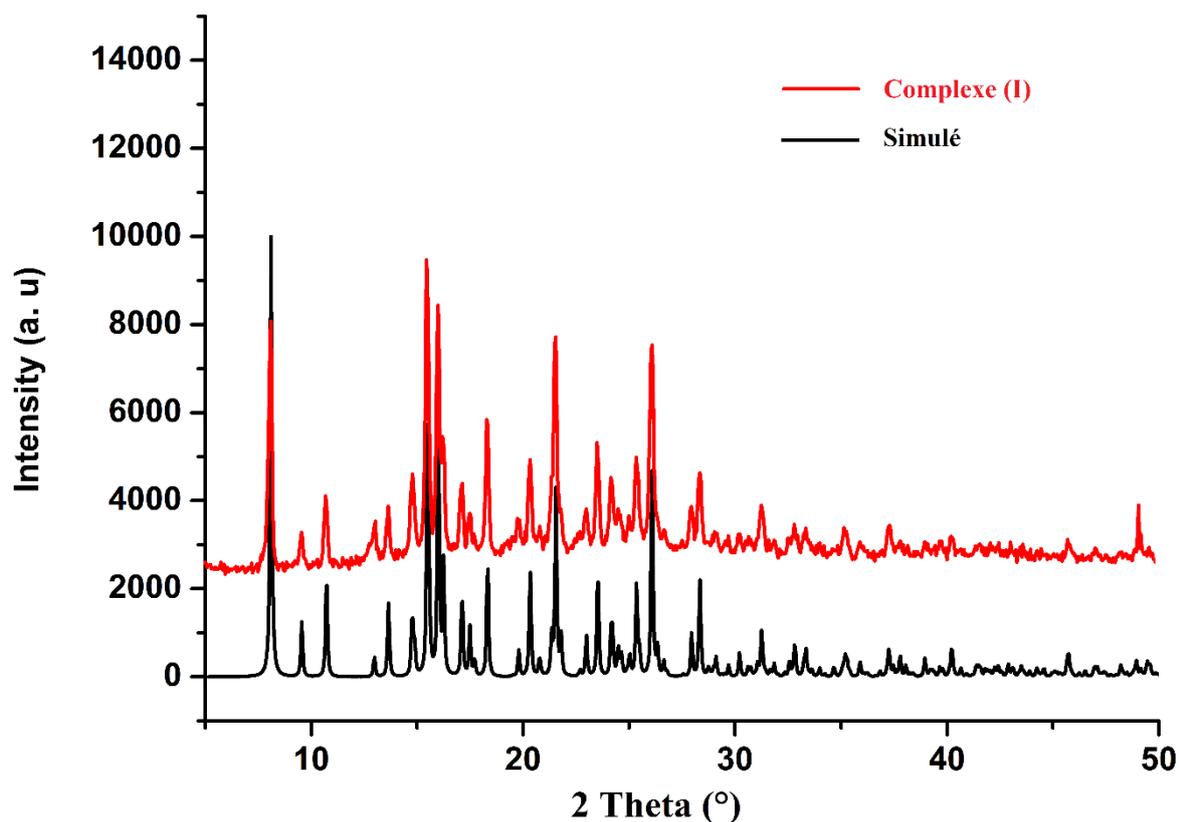
La détermination structurale du composé (II) a mis en évidence la présence d'un phénomène de désordre dû essentiellement à l'occupation alternative des atomes de carbone et d'hydrogène de la molécule de DMF et d'un atome d'oxygène de l'anion nitrate de deux sites cristallographiques avec une occupation de 0.5076(2) et 0.4923(2). Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont rapportées dans le tableau 2. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans les annexes de 1 à 6.

**Tableau 2 : Données Cristallographiques, Conditions d'enregistrement et affinement des complexes (I), (II), (III), (IV), (V) et (VI) :**

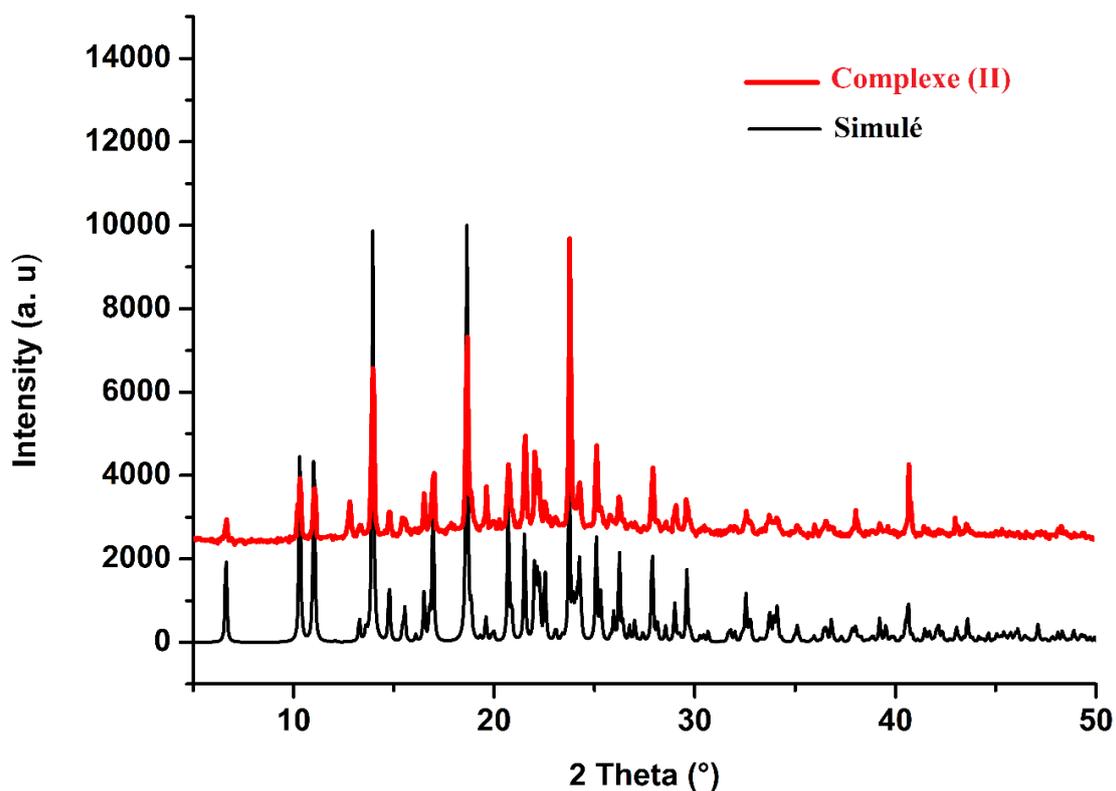
Complexes	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
<b>Formule chimique</b>	Cu C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub> S <sub>2</sub>	Cu <sub>0.50</sub> C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	Cu <sub>2</sub> C <sub>64</sub> H <sub>62</sub> N <sub>16</sub> O <sub>19</sub> S <sub>2</sub>	Cd C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> S	Cu <sub>2</sub> C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	CdC <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	351.08	433.19	1550.5	502.73	1630.98	548.7
<b>T (K)</b>	150	293	293	150	300	293
<b>Système cristallin</b>	<i>Orthorhombique</i>	<i>Monoclinique</i>	<i>Monoclinique</i>	<i>Monoclinique</i>	<i>Orthorhombique</i>	<i>Monoclinique</i>
<b>Groupe d'espace, N°</b>	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i> (18)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (14)	<i>P2<sub>1</sub></i> (4)	<i>P2<sub>1</sub>/n</i> (14)	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> (19)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (14)
<b>a(Å)</b>	13.9432 (5)	8.095 (5)	10.5812 (8)	10.307 (5)	6.3004 (3)	11.659 (5)
<b>b(Å)</b>	15.8827 (11)	9.056 (5)	21.6038 (19)	7.312 (5)	19.9590 (9)	6.794 (5)
<b>c(Å)</b>	6.5818 (12)	26.882 (5)	14.7665 (12)	22.971 (5)	27.4463 (12)	12.982 (5)
<b>α(°)</b>	90	90	90	90	90	90
<b>β(°)</b>	90	97.727 (5)	96.945 (5)	99.376 (5)	90	112.574 (5)
<b>γ(°)</b>	90	90	90	90	90	90
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	1457.6 (3)	1952.8 (17)	3350.8 (5)	1708.1 (15)	3450.7 (3)	1899.07
<b>Z</b>	4	4	2	4	4	2
<b>Réfl mesurées</b>	22195	13530	41724	11485	54979	6657
<b>Réfl indépendantes</b>	2231	3935	20369	2969	7047	1939
<b>Réfl collecté [<i>I</i> &gt; 2σ(<i>I</i>)]</b>	1839	2978	7469	2384	6555	1507
<b>Nbr de Réflexions</b>	2231	3935	20369	2969	7047	1939
<b>Nbr de Paramètres</b>	203	293	937	250	381	148
<b>R<sub>int</sub></b>	0.120	0.032	0.125	0.043	0.050	0.017
<b>R<sub>1</sub></b>	0.043	0.041	0.079	0.034	0.054	0.028
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.075	0.115	0.209	0.089	0.162	0.081
<b>G.O.F</b>	1.02	0.97	0.93	1.05	1.09	1.04
<b>Paramètre de Flack</b>	0.03(2)	-	0.019 (15)	-	0.057 (15)	-
<b>Δρ<sub>max</sub>, Δρ<sub>min</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	0.44, -0.42	0.37, -0.28	0.68, -0.44	0.49, -0.38	2.54, -0.88	0.50, -0.56

### V- Diffraction RX sur poudre :

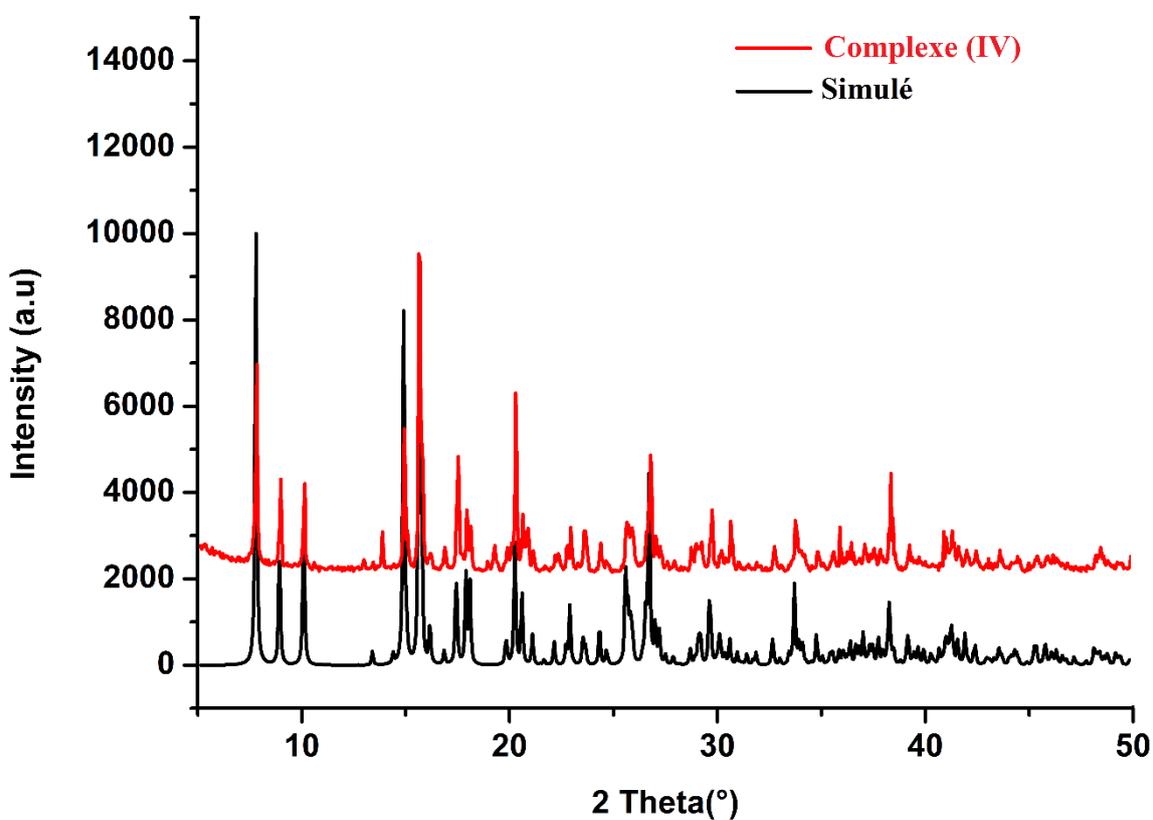
Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, ont été enregistrés pour les complexes (I), (II) et (IV) et comparés aux diffractogrammes simulés à partir des données des rayons X sur monocristal, et ce afin de vérifier la pureté de phase de nos composés. Les diffractogrammes mesurés sont en accord avec ceux simulés (Fig.8-10).



**Figure 8** : Diffractogramme expérimental et simulé du Complexe (I)  
[Cu (DDS)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]



**Figure 9 :** Diffractogramme expérimental et simulé du Complexe (II)  
 $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$



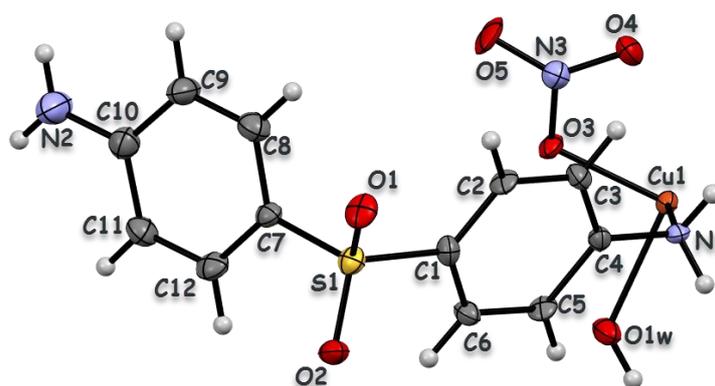
**Figure 10 :** Diffractogramme expérimental et simulé du Complexe (IV)  
 $[\text{Cd}(\text{DDS})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

## VI- Etude structurale et analyse des surfaces Hirshfeld des six nouveaux complexes de coordination

### VI-1. Description structurale et analyse des surfaces Hirshfeld du complexe (I) aqua-bis (4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) copper (II)

#### VI-1.1 Description structurale :

L'unité asymétrique du composé (I) est constituée d'un ion métallique centrale Cu<sup>II</sup> coordonné à une molécule de DDS, d'un anion nitrate et d'une molécule d'eau (**Fig.11**).



**Figure 11** : Unité asymétrique du complexe [Cu(DDS)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]

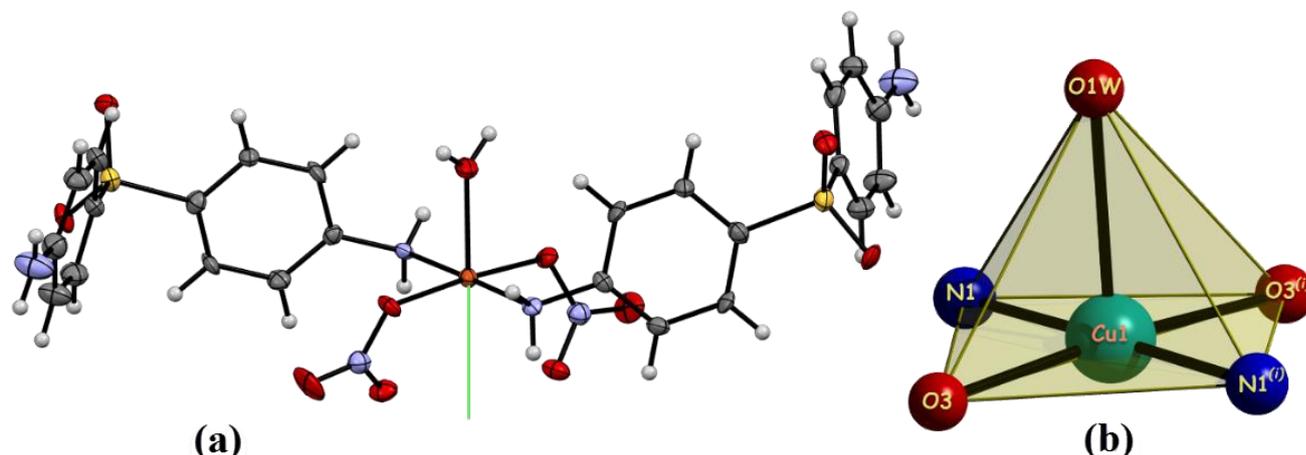
Le centre métallique Cu(II) du complexe ainsi que la molécule d'eau occupent une position spéciale ( $2a$ ) qui est l'axe 2, élément de symétrie non translatore du groupe d'espace  $P2_12_12$ , ce qui génère l'autre moitié du complexe [Cu(DDS)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (**Fig.12a**). L'atome métallique Cu(II) est penta coordonné [CuO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>], ce type de coordination peut adopter l'une de ces deux géométries de coordination :

- Bipyramide trigonale D<sub>3h</sub>
- Pyramide à base carrée « pyramide tétragonale » C<sub>4v</sub>

Afin de déterminer laquelle de ces deux géométries est adoptée par le centre métallique, une métrique simple appelée indice de trigonalité, un paramètre structural angulaire noté  $\tau$  déterminé par Addison *et al.* [47] en 1984, et est définie par l'équation suivante :

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60}$$

Ce paramètre structural angulaire est calculé en utilisant les deux plus grands angles autour de l'ion métallique penta coordonné, où il adopte une géométrie bipyramidale pentagonale avec une symétrie D<sub>3h</sub> quand  $\tau_5 = 1$ ; et une géométrie pyramidale à base carrée avec une symétrie C<sub>4v</sub> quand  $\tau_5 = 0$ . Cette géométrie sera plus ou moins déformée selon que  $\tau$  tend vers 0 ou 1.



**Figure 12 :** (a) Sphère de coordination (b) Polyèdre de coordination, autour du centre métallique. (i)  $1-x, 1-y, z$

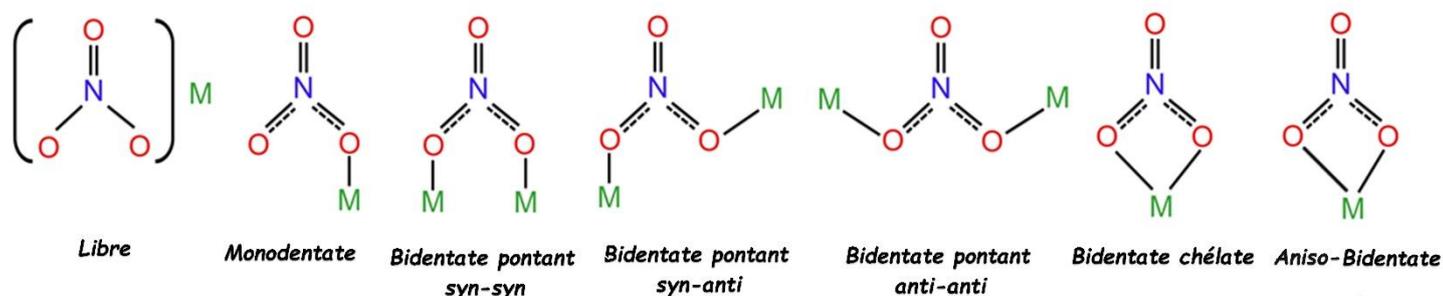
Le centre métallique  $\text{Cu}^{\text{II}}$  du complexe (**I**) adopte une géométrie pyramidale à base carré presque idéale (**Fig.12b**) avec un indice de trigonalité  $\tau_5 = 0,06$ . La position apicale est occupée par l'atome O1W de la molécule d'eau, alors que les atomes d'oxygène et d'azote (O3 et N1) respectivement de deux anions nitrates et ligands DDS forment la base carrée de la pyramide. Les angles de liaison compris entre  $178.7(2)^\circ$  et  $86.38(14)^\circ$  et les distances Cu-O et Cu-N respectivement de la molécule d'eau, anions nitrates et ligand DDS de l'ordre de 2.002(3), 2.253(4) et 2.023(4) Å (tableau 3) sont en accord avec ceux relevés de la littérature [48-49].

**Tableau 3 :** Distances et angles de liaison de la sphère de coordination de l'ion Cu(II)

Distances (Å)					
Cu1—O3	2.002 (3)	Cu1—N1	2.023 (3)	Cu1—O1W	2.253 (4)
Angles ( $^\circ$ )					
O3—Cu1—O1W	92.43 (9)	O3—Cu1—O3 <sup>i</sup>	175.13 (18)		
N1—Cu1—O1W	90.65 (11)	O3—Cu1—N1	93.56 (14)		
N1—Cu1—N1 <sup>i</sup>		178.7 (2)			

Code de symétrie : (i)  $1-x, 1-y, z$

Néanmoins on note la présence d'une distance Cu-O4 d'une valeur de 2.73(37) Å. Afin de déterminer si réellement l'atome oxygène O4 est lié à l'ion métallique Cu, une recherche bibliographique très approfondie sur les distances Cu-O(NO<sub>3</sub>) a mis en évidence que ces dernières peuvent être considérées comme des liaisons à plus longue distance (Cu-O(NO<sub>3</sub>) = 2.864 (3) Å [50], 2.871 Å [51] et 2.906 (7) Å [52]). Nous nous sommes ensuite intéressées au mode de coordination de l'anion nitrate (**Fig.13**).



**Figure 13 :** Modes de coordination de l'anion nitrate

Pour savoir s'il est monodentate ou bien bidentate, nous nous sommes intéressées au :

- **Spectre IR du complexe (I)**

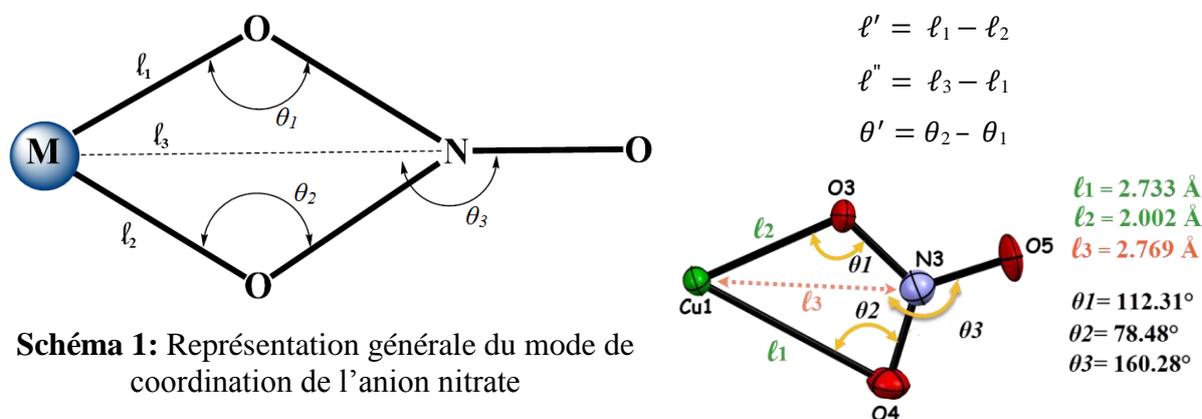
Il est difficile d'établir concrètement et sans ambiguïté le mode de coordination, monodentate ou bidentate de l'anion nitrate avec la spectroscopie IR. Cependant, grâce aux études menées par plusieurs groupes de chercheurs, il est possible en étudiant la séparation entre deux bandes de vibration de déterminer si l'anion nitrate est coordonné via un ou deux atomes d'oxygène. Gatehouse *et al* [34] ainsi que d'autres chercheurs [26, 33-37] ont observé que les deux modes de coordination monodentate et bidentate de l'anion nitrate, avec une symétrie  $C_{2v}$  montrent trois bande de vibrations d'élongations  $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ ,  $\nu_s(\text{NO}_2)$  et  $\nu(\text{NO})$  correspondant aux vibrations :  $\nu_4$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ . Pour le mode de coordination monodentate la séparation des bandes des vibrations d'élongations symétrique et asymétrique doit être  $\Delta\nu < 120 \text{ cm}^{-1}$  alors que la séparation des bandes de vibrations dans le plan doit être  $\Delta\nu < 20 \text{ cm}^{-1}$ .

Rapidement après, d'autres chercheurs ont publié des études, allant dans le sens de sa théorie et notamment Curtis & Curtis, qui ont conclu à partir d'une série similaire de complexes de coordination, que la séparation  $\Delta\nu$  pour les deux plus grandes fréquences  $\nu_1$ ,  $\nu_4$  des bandes de vibration d'élongation  $\nu(\text{NO}_2)$  et les fréquences de bandes de vibration dans le plan  $\nu_3$ ,  $\nu_5$  est plus large dans le cas où le mode de coordination de l'anion nitrate est bidentate. >

Les bandes de vibrations d'élongations symétrique et asymétrique du complexe (I) ont été respectivement identifiées à  $1433$  et  $1306 \text{ cm}^{-1}$ , pour ces deux bandes  $\Delta\nu = 127 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que pour les bandes de vibrations de déformations dans le plan ont été identifiées à  $710$  et  $726 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$ . D'après la littérature et le spectre IR du complexe (I) le mode de coordination de l'anion nitrate au centre métallique reste ambigu.

- Des calculs géométriques

Des calculs géométriques proposés par Kleywegt *et al* [53] permettent de faire la distinction entre les trois différents modes de coordination de l'anion nitrate à savoir monodentate, bidentate et aniso-bidentate (schéma. 1, tableau. 4).

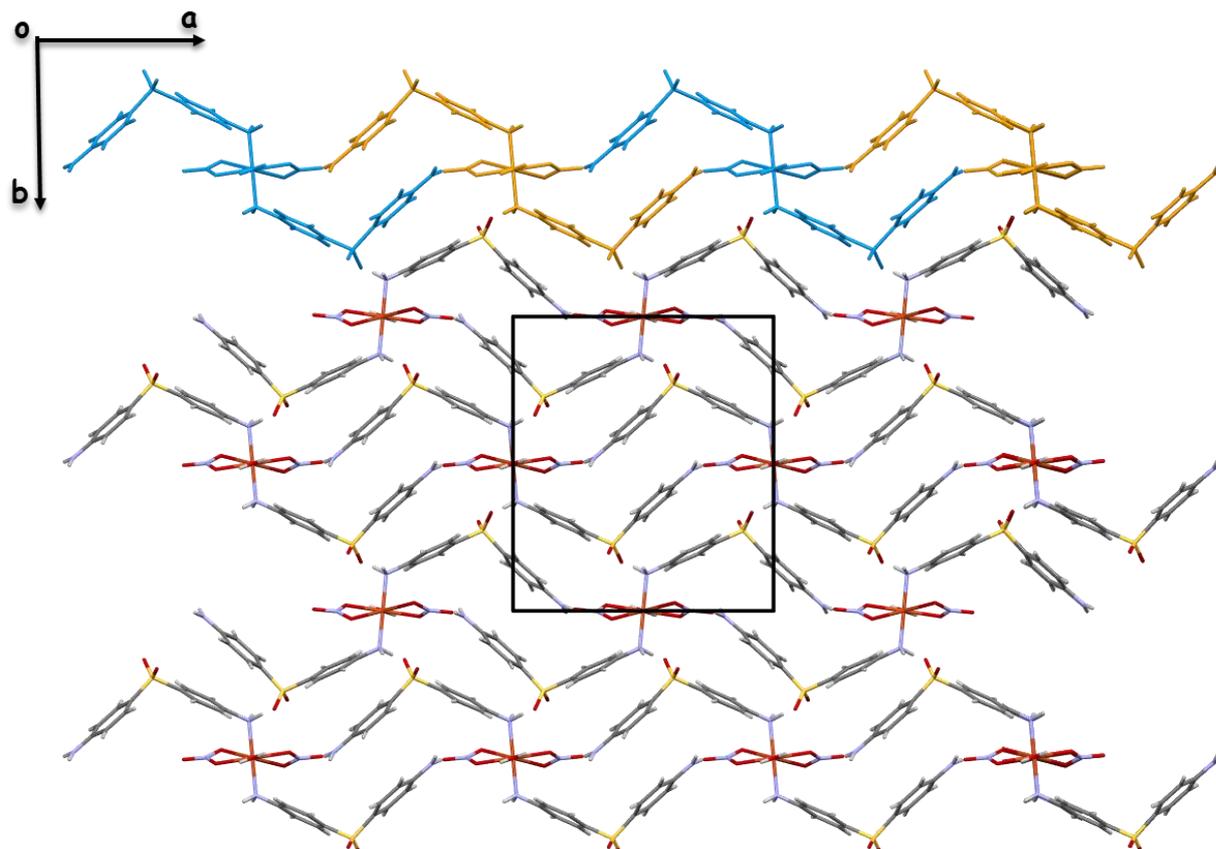


**Tableau 4 :** Critères de différenciation du mode de coordination de l'anion nitrate

	<i>Monodentate</i>	<i>Aniso-bidentate</i>	<i>Bidentate</i>	<i>Complexe (1)</i>
$l' (\text{Å})$	> 0.6	0.3-0.6	< 0.3	0.731
$\theta' (^{\circ})$	> 28	14-28	< 14	33.83
$l'' (\text{Å})$	< 0.1	0.1-0.2	> 0.2	0.036
$\theta_3 (^{\circ})$	< 162	162-168	> 168	160.28

D'après les calculs géométriques, le mode de coordination de l'anion nitrate est monodentate. Les résultats des deux méthodes pour déterminer le mode de coordination de l'anion nitrate au métal sont en opposition. Nous nous sommes penchées sur la question et pour trancher nous avons établi que l'anion nitrate est lié au centre métallique en mode monodentate, mais que la longue liaison Cu-O4 de 2.73 Å est considérée comme une liaison semi-coordiner [50-52, 54].

L'empilement cristallin est formé par un enchainement d'entités monomériques qui se déploient en chaîne le long de l'axe  $\vec{a}$  à  $\vec{b}=0$  et  $1/2$  (**Fig.14**).



**Figure 14** : Empilement cristallin du complexe  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (I)

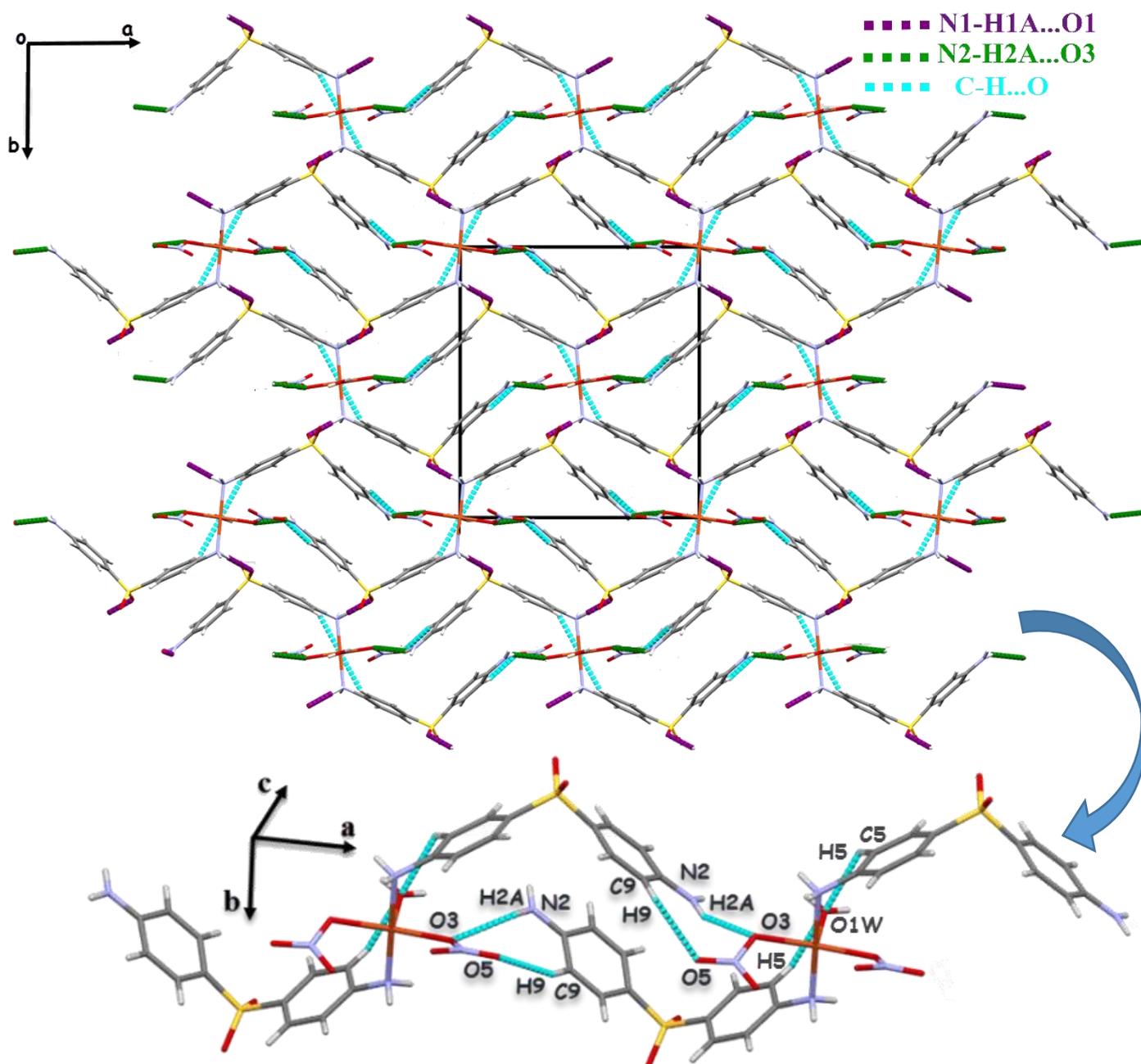
La cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin sont assurées par sept liaisons hydrogène intra et intermoléculaire fortes, moyennes et faibles de type : O-H...O, N-H...O et C-H...O (Tableau 5), assurant la tridimensionnalité du complexe (I).

**Tableau 5** : Liaisons Hydrogène dans le composé (I)

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	N°
O1W—H1W...O4 <sup>iv</sup>	0.85(4)	2.11(4)	2.822(5)	141(5)	<b>1</b>
N1—H1A...O1 <sup>ii</sup>	0.9000	2.0700	2.914(5)	155.00	<b>2</b>
N1—H1B...O2 <sup>iii</sup>	0.9000	2.0000	2.895(6)	178.00	<b>3</b>
N2—H2A...O3 <sup>v</sup>	0.8600	2.3500	3.128(6)	150.00	<b>4</b>
N2—H2B...O5 <sup>vi</sup>	0.8600	2.4400	3.235(6)	154.00	<b>5</b>
C5—H5...O1W	0.9300	2.5200	3.167(5)	127.00	<b>6</b>
C9—H9...O5 <sup>vi</sup>	0.9300	2.5700	3.437(7)	156.00	<b>7</b>

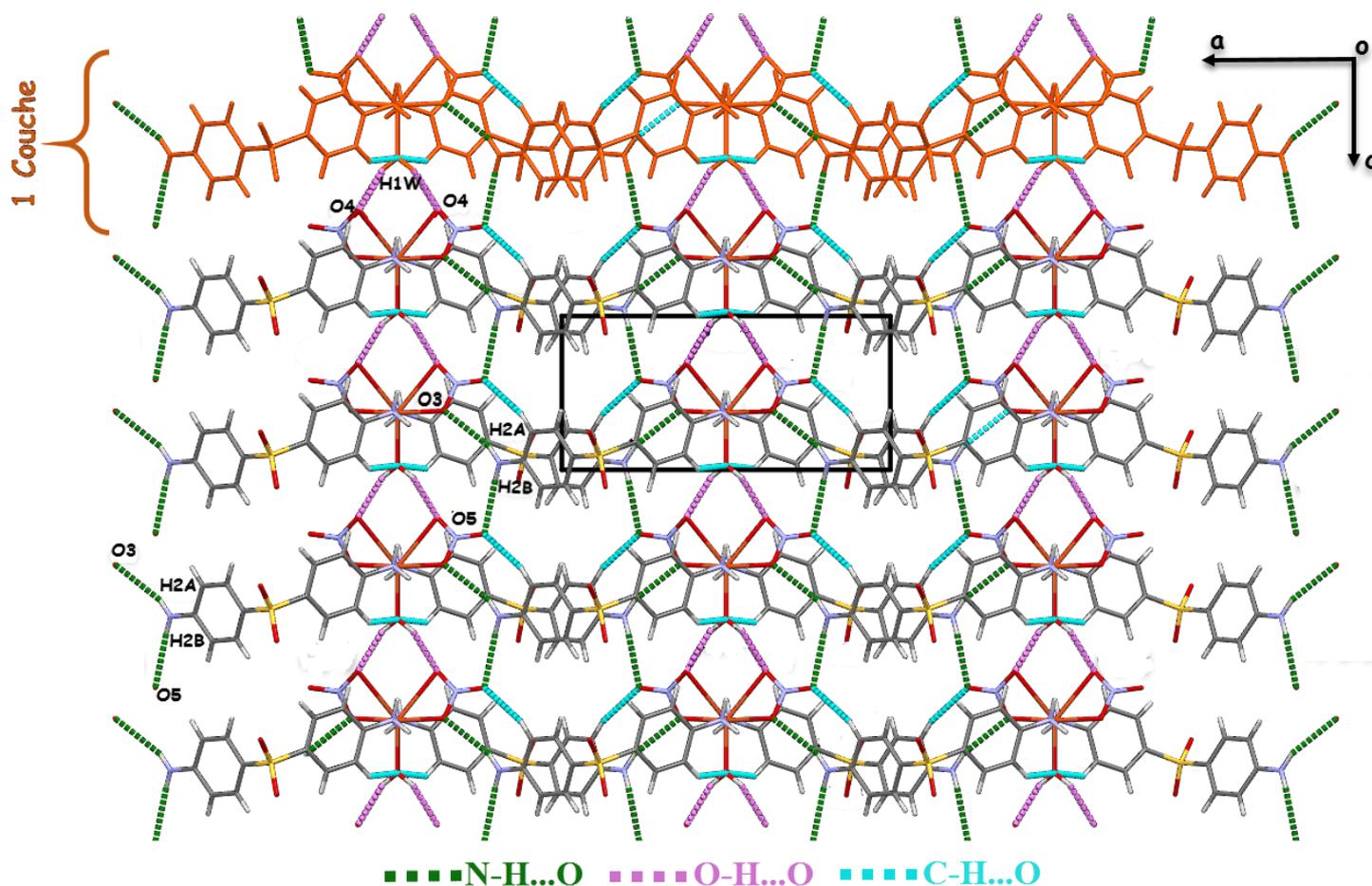
**Codes de symétries** : (ii)  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (iii)  $x+1/2, -y+1/2, -z$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, z-1$ ; (v)  $-x, -y+1, z-1$ ; (vi)  $-x, -y+1, z$ .

La jonction entre entités monomériques qui se déploient suivant l'axe  $\vec{a}$  est assurée via les liaisons hydrogène N2-H2A...O3 et C9-H9...O5, donnant naissance à des chaînes monomériques. On note la présence d'une liaison intramolécule entre le ligand DDS et la molécule d'eau. La jonction entre deux chaînes monomériques est assurée par la liaison hydrogène inter-cationique N1-H1A...O1, établie entre les groupements amine et sulfonyle ainsi une couche monomérique parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  (Fig.15).



**Figure 15 :** Liaisons hydrogène et jonctions entre chaînes monomériques dans le complexe (I)

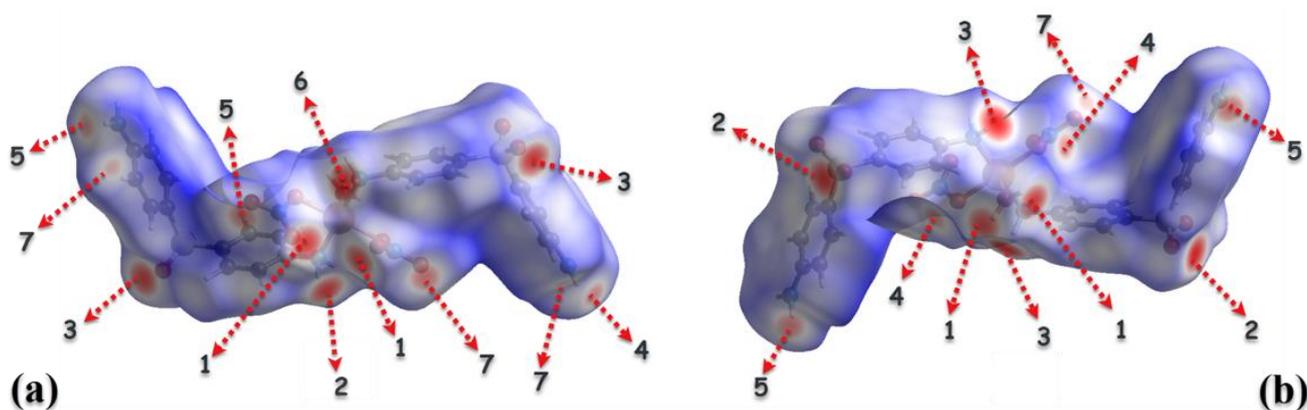
La jonction entre les couches monomériques est assurée par les liaisons hydrogène O1W-H1W...O4, N2-H2B...O5 et N2-H2A...O3 (**Fig.16**), générant ainsi un réseau tridimensionnel.



**Figure 16** : Liaisons hydrogène et jonction entre couches monomériques dans le complexe (I)

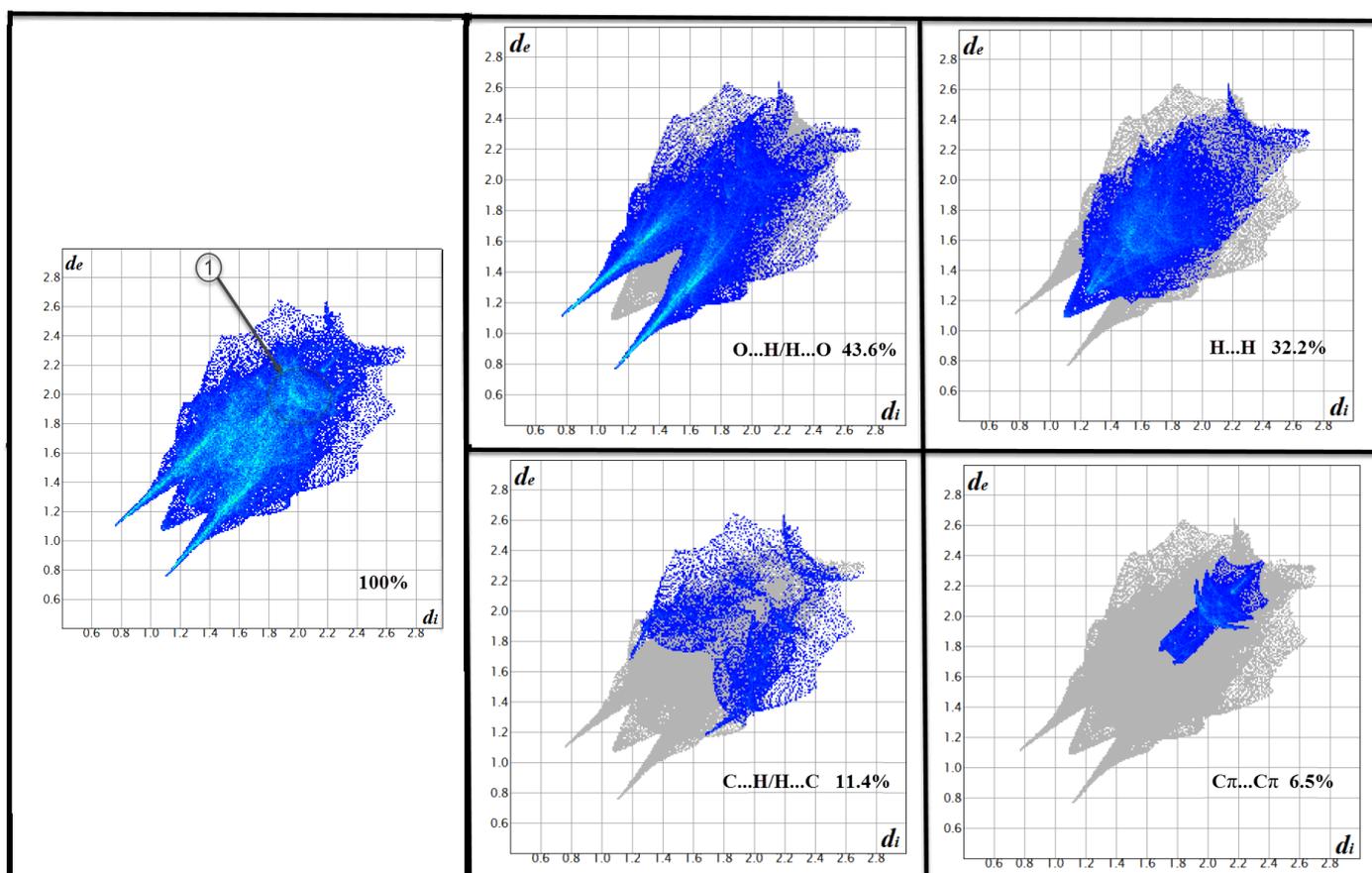
#### VI-1-2-Analyse des surfaces Hirshfeld :

La figure 17 ci-dessous, représente la surface moléculaire Hirshfeld  $d_{norm}$ . La figure 17b est la résultante d'une rotation de  $180^\circ$  par rapport à la figure 17a. On peut y observer certaines différences notamment l'intensité des taches qui varie, leurs tailles impliquent l'existence de contacts interatomiques moins prononcés. Les taches rouges sur la surface Hirshfeld établies autour du complexe (I) sont attribuées à des contacts intermoléculaires, et indiquent les positions de donneurs et/ou d'accepteurs. Chaque tâche est numérotée selon le type des liaisons hydrogène (tableau 5).



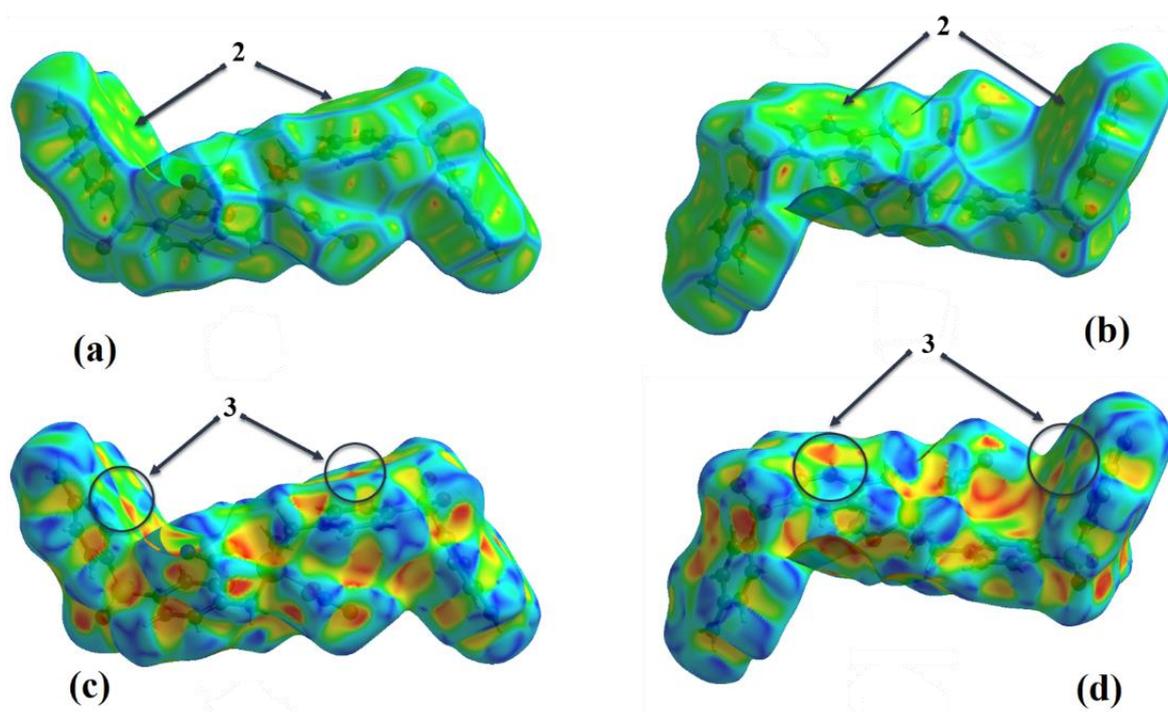
**Figure 17 :** (a) Surface Hirshfeld  $d_{\text{norm}}$  et interactions du complexe (I) (b) rotation de  $180^\circ$

A partir des empreintes 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld du complexe (I) illustrée par la (**Fig.18**), nous pouvons dire que la structure du complexe (I) est prédominée par des interactions O...H/H...O qui représentent 43.6% des interactions de la surface suivie de près par les interactions H...H avec une participation de 32.2% et C...H/H...C de 11.4%.



**Figure 18 :** Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts du complexe (I) et leurs taux de contribution de la surface totale.

Les surfaces Hirshfeld dépeintes en modes « *Curvedness* » et « *Shape index* » (**Fig.19**) indiquent la présence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  par l'observation de surface plate libellée (2) sur la surface curvedness, et la présence de triangle bleu et rouge complémentaire libellé (3) sur la surface shape index. Ces interactions représentent plus de 6% des interactions totales de la surface. Mais elles ont été délibérément omises de la discussion structurale. Et pour cause, la distance entre les centroïdes du groupement phényle (C1-C6)  $Cg1$  et (C7-C12)  $Cg2$  du ligand DDS, qui est de  $Cg1 \dots Cg2 = 3.99 \text{ \AA}$ , est considérée comme trop longue pour des interactions  $\pi$ - $\pi$  et ce en se basant sur la littérature où des interactions avec des distances supérieures à  $3.80 \text{ \AA}$  sont négligées.

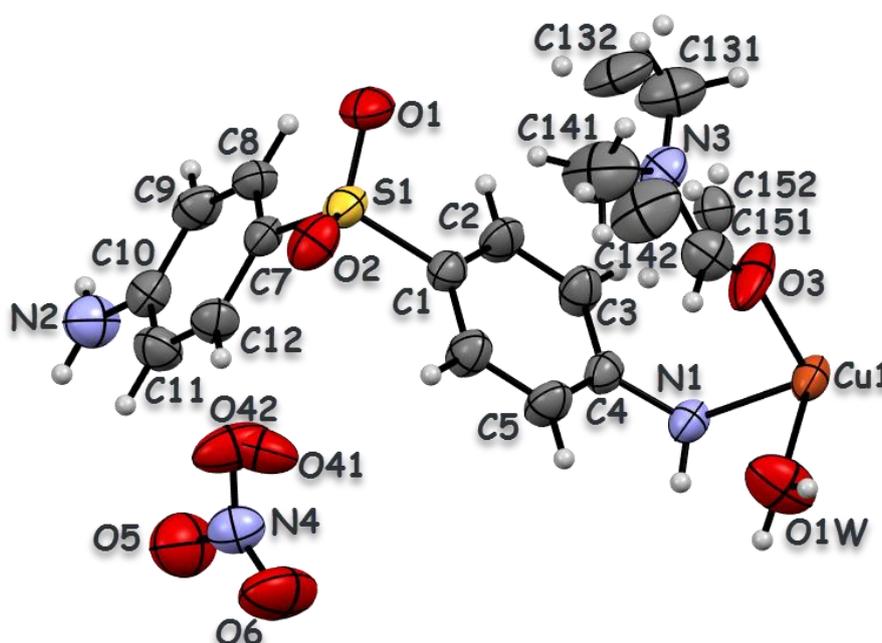


**Figure 19** : Surface Hirshfeld dépeinte en mode : (a,b) curvedness et (c,d) shape index

## VI-2-Description structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld du complexe (II) diaqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N)-bis(N,N'-dimethylformamide- $\kappa$ O) copper (II) dinitrate

### VI-2-Description structurale :

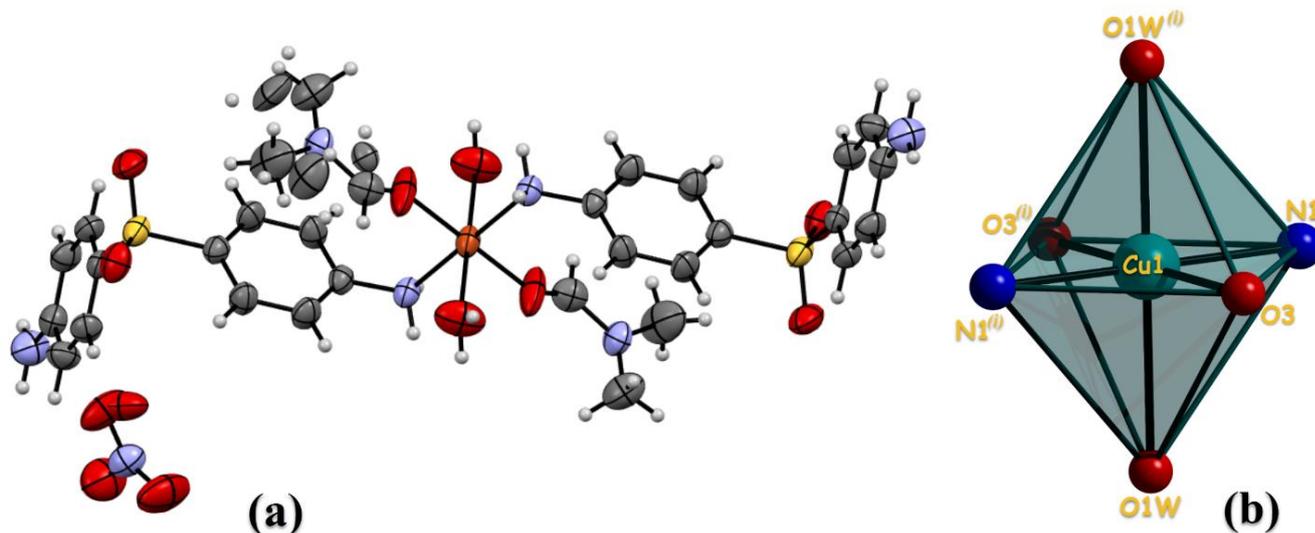
Le complexe (II) est un composé hybride, où l'unité asymétrique est constituée d'une entité cationique  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ , formée par un atome de cuivre(II) lié à une molécule de DDS via l'atome d'azote N et une molécule de DMF, la sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau. La neutralité de la structure est assurée par la présence d'une entité anionique à savoir l'anion nitrate (Fig.20).



**Figure 20** : Unité asymétrique du complexe  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]^{+2},(\text{NO}_3^-)_2$  (II).

L'unité asymétrique ne représente que la moitié du complexe, étant donné que l'ion métallique central  $\text{Cu}^{\text{II}}$  se trouve sur un centre d'inversion ( $i$ ), qui est une position spéciale notée ( $2b$ ) du groupe d'espace centro-symétrique  $P2_1/c$ . Le complexe de formule  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})]^{+2}(\text{NO}_3^-)_2$  est engendré par l'application du centre d'inversion (Fig.21a). L'ion métallique  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est hexacoordonné  $[\text{CuL}_6]$ . Cette coordination donne lieu à deux types de polyèdre de coordination à savoir : octaèdre  $O_h$  ou prisme trigonale  $D_{3h}$ . Suivant les angles de liaison (tableau 6), l'atome de cuivre adopte une géométrie octaédrique (Fig.21b). La position apicale est occupée par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau avec une distance Cu-O1W de l'ordre de 2.419 (2) Å. Les atomes d'azote et d'oxygène, appartenant respectivement au ligand DDS et à la molécule de DMF, forment le plan équatorial de l'octaèdre

avec des distances Cu-N et Cu-O respectivement de 2.030 (2) et 1.945 (2) Å. Elles sont en bon accord avec celles relevées dans la littérature [48-49, 55]. Néanmoins on note que la distance Cu-O1W est légèrement supérieure en comparaison avec d'autres distances Cu-O(H<sub>2</sub>O) [55<sup>(a)</sup>-56]. Cette élongation est due à l'effet Jahn-Teller [57].



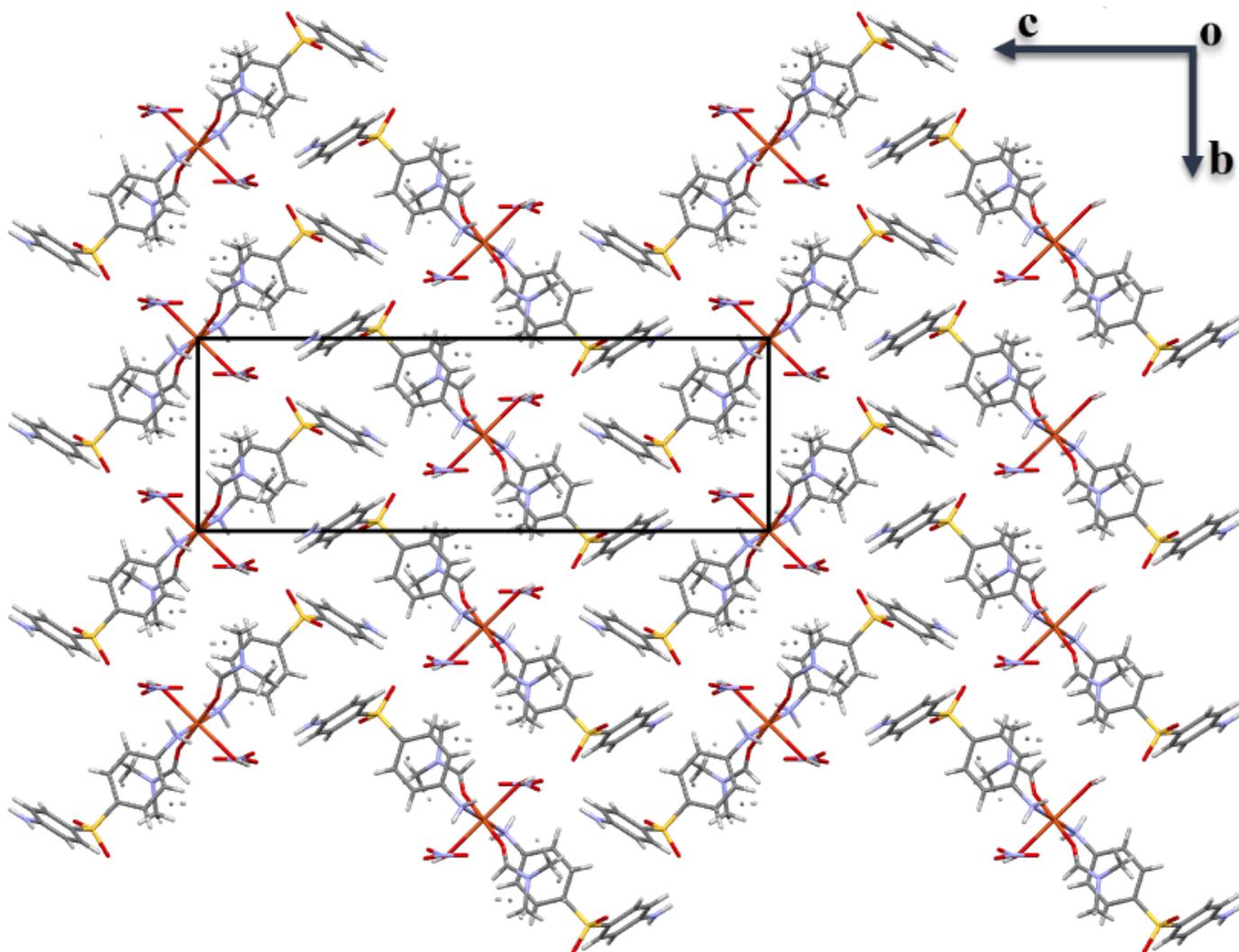
**Figure 21 :** (a) Sphère de coordination, (b) Polyèdre de coordination du complexe (II)  
(i)  $1-x, 1-y, 1-z$ .

**Tableau 6 :** Distances et angles de liaison autour de l'ion métallique Cu (II)

Distances (Å)					
Cu1-O1W	2.419 (2)	Cu1-O3	1.945 (2)	Cu1-N1	2.030 (2)
Angles (°)					
O1w-Cu1- O1wi	180.00 (1)	O1w-Cu1- O3i	90.19 (13)		
O3-Cu1- O3i	180.00 (15)	O1w-Cu1-N1	89.70 (9)		
N1-Cu1-N1i	180.00 (9)	O1w-Cu1- N1i	90.30 (9)		
O1w-Cu1- O3	89.81 (13)				

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

L'empilement cristallin du complexe (II) est constitué de couches mixtes de monomères et d'ions nitrates. Dans chaque couche, les entités monomériques et ion nitrates se déploient et s'intercalent le long des deux axes cristallographiques b et c (**Fig.22**).



**Figure 22** : Empilement cristallin du complexe  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  (II).

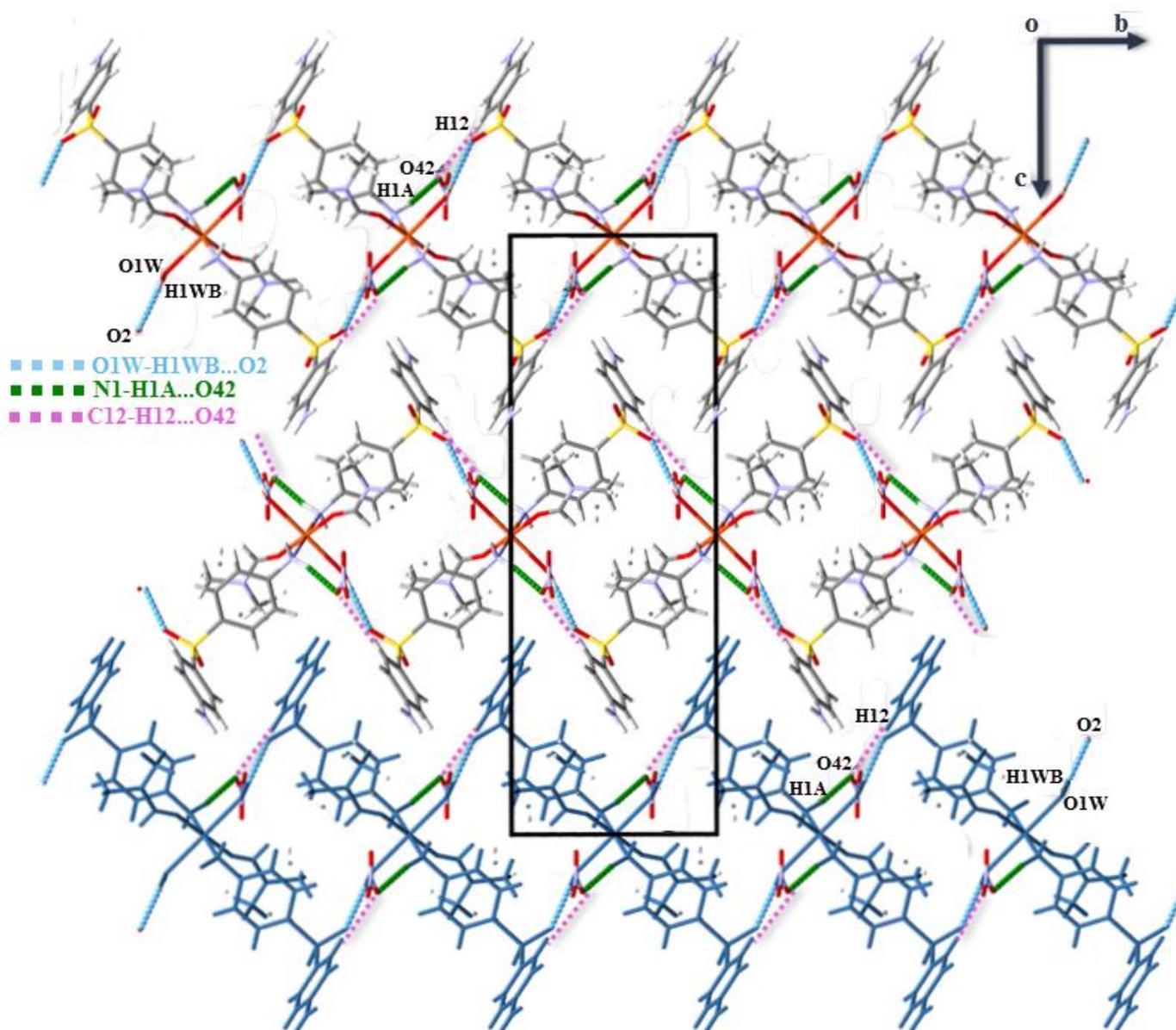
La cohésion dans le cristal est renforcée par huit liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, N-H...O et C-H...O établies entre les différentes entités (tableau 7).

**Tableau 7** : Liaisons Hydrogène dans le complexe (II)

<b>D—H...A</b>	<b>D—H (Å)</b>	<b>H...A (Å)</b>	<b>D...A (Å)</b>	<b>D—H...A (°)</b>	<b>N°</b>
O1W—H1WA...O5 <sup>iv</sup>	0.854 (15)	1.94 (16)	2.792 (4)	175 (3)	<b>1</b>
O1W—H1WB...O2 <sup>ii</sup>	0.85 (3)	2.15 (3)	2.965 (4)	160 (2)	<b>2</b>
N1—H1A...O42 <sup>iii</sup>	0.9000	2.0900	2.99 (3)	176.00	<b>3</b>
N1—H1B...O6 <sup>iv</sup>	0.9000	2.0900	2.977 (4)	171.00	<b>4</b>
N2—H2A...O1 <sup>v</sup>	0.8600	2.3700	3.029 (4)	133.00	<b>5</b>
N2—H2B...O5 <sup>vi</sup>	0.8600	2.4800	3.283 (4)	156.00	<b>6</b>
N2—H2B...O42 <sup>vi</sup>	0.8600	2.4620	3.256 (4)	154.00	<b>7</b>
C12—H12...O42	0.9300	2.6340	3.560 (4)	173.00	<b>8</b>

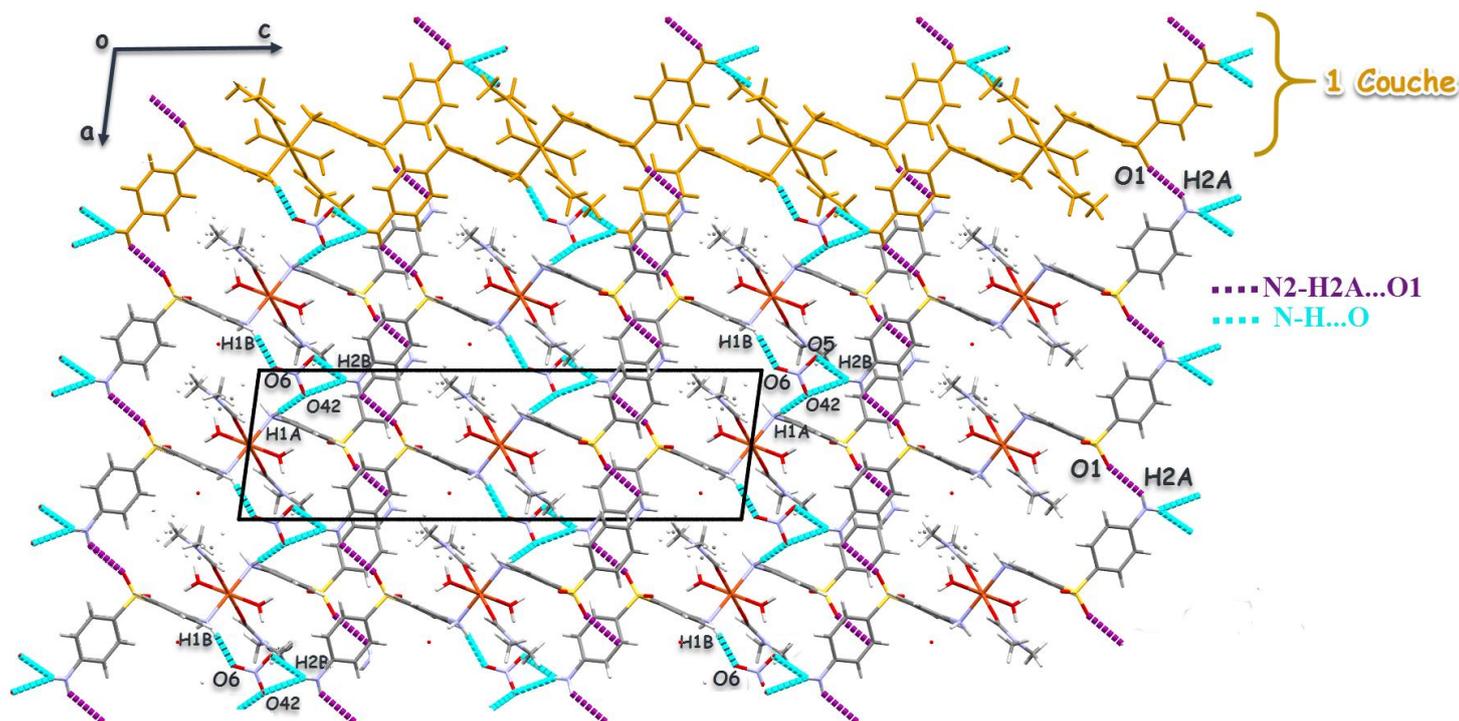
**Codes de symétries** : (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iii)  $x, y+1, z$ ; (iv)  $-x, -y, -z+1$ ; (v)  $x-1, y, z$ ; (vi)  $-x, y+1/2, -z+3/2$ .

La jonction entre les entités monomériques est assurée par la liaison hydrogène O1W-H1WB...O2 engageant la molécule d'eau et l'atome d'oxygène du groupement sulfonyle, créant ainsi des chaînes de dimères cationiques, qui se déploient le long de l'axe  $\vec{b}$  à  $c = 0$  et  $1/2$ . Les anions nitrates et les entités monomériques sont liés via les liaisons hydrogène N1-H1A...O42, et C12-H12...O42 générant ainsi des chaînes mixtes (**Fig.23**).



**Figure 23** : Formation de dimères cationiques et chaînes mixtes.

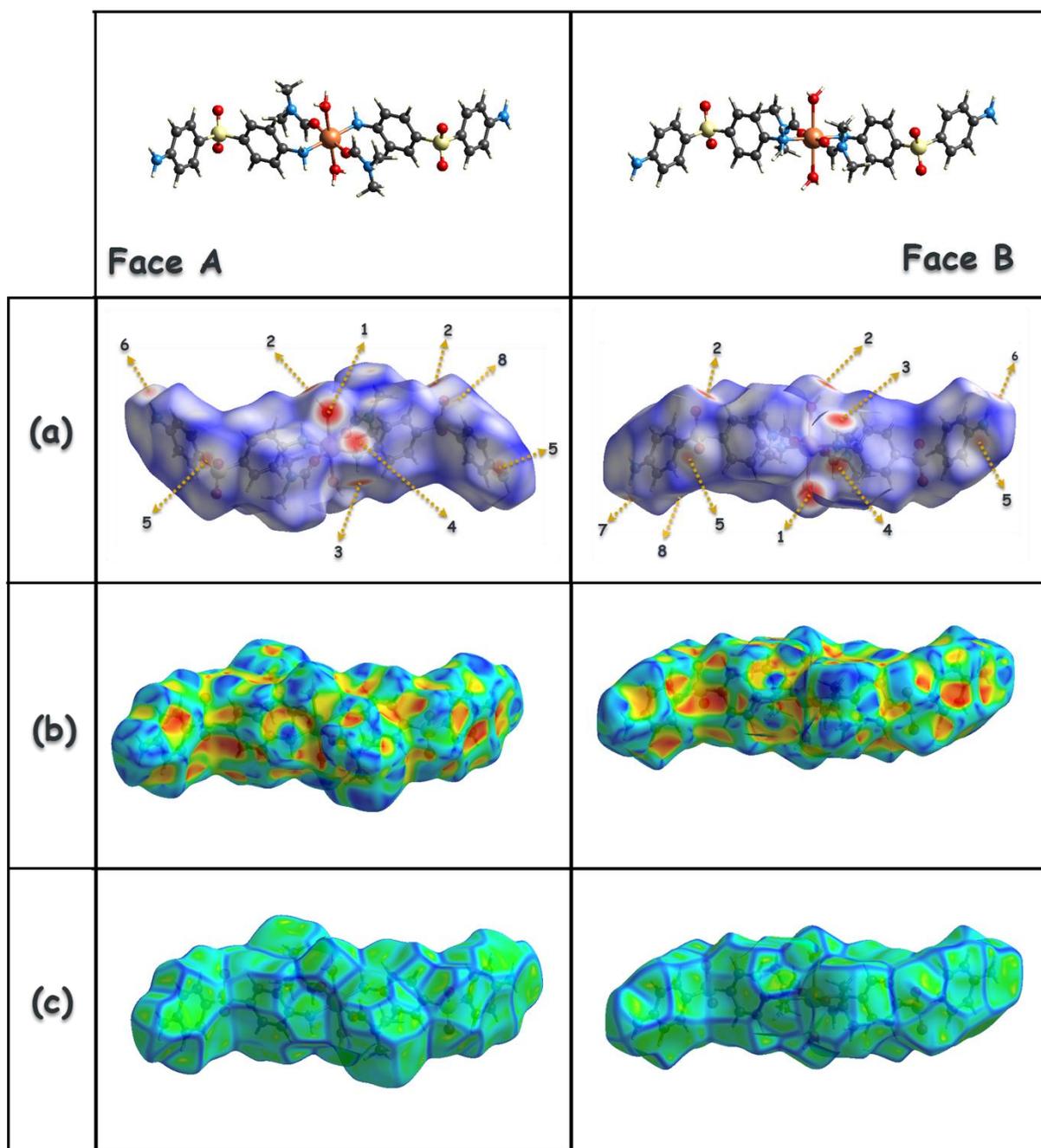
Les couches monomériques sont liées entre elles via une liaison hydrogène inter-cationique N2-H2A...O1 qui se développe le long de l'axe  $\vec{a}$  et est renforcée par les liaisons hydrogène de type N-H...O établie entre l'anion nitrate et le groupement amine (**Fig.24**). La combinaison des différentes liaisons hydrogène au sein de la structure assure la tridimensionnalité du complexe.



**Figure 24 :** Jonction entre les couches mixtes cation-anion

#### VI-2-2- Analyse des surfaces Hirshfeld :

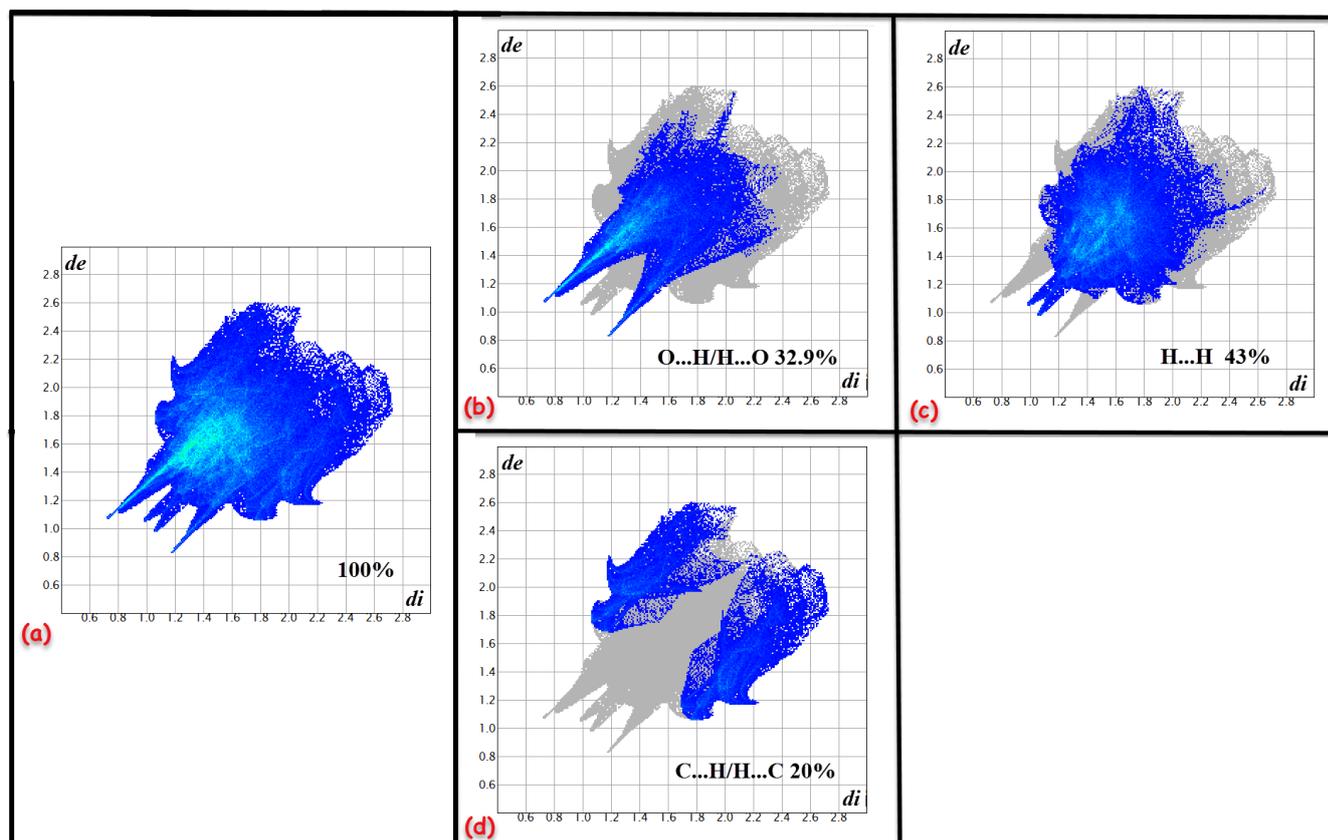
Les surfaces  $d_{norm}$ , shape index et curvedness du complexe (II) ont été générées après avoir inclus toutes les orientations de la molécule désordonnée avec leurs occupations partielles. La surface  $d_{norm}$  (**Fig.25a**) permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline. Les taches rouges sur la surface  $d_{norm}$  du complexe (II) correspondent aux contacts rapprochés O...H/H...O qui sont dus aux liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O. Les zones blanches sur la surface  $d_{norm}$  indiquent la présence d'interactions de type H...H. Les surfaces shape index et Curvedness (**Fig. 25b et 25c**) confirment l'absence d'interaction  $\pi$ ... $\pi$  entre cycles aromatiques, et ce par l'absence de triangle bleu et rouge sur les cycles phényle de la surface shape index et l'absence de surface plate sur la surface curvedness.



**Figure 25** : Surface Hirshfeld : (a)  $d_{norm}$  (b) shape index (c) curvedness du complexe (II).

Les empreintes digitales 2D (**Fig.26**) de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de quantifier les interactions présentes dans la structure. La Figure 26a illustre l’empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure 26b représente les contacts O...H/H...O entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d’oxygène situés à l’extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i \approx 2 \text{ \AA}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène de type O-H...O et N-H...O. Elles ont la deuxième plus importante contribution à la surface Hirshfeld totale avec (32,9%).

Le graphique représenté dans la Figure 26c illustre l’empreinte 2D des points ( $d_i, d_e$ ) associé aux atomes d’hydrogène (rvdW=1.20Å), qui sont caractérisés par une extrémité qui pointe vers l’origine selon la diagonale et qui correspond à  $d_i \sim d_e \sim 1,2$  Å, ce qui révèle la présence de contacts rapprochés H...H au sein du composé étudié. Ces contacts H...H représentent 43% de la totalité des contacts intermoléculaires. Le graphe d’empreinte digitale 2D montre la présence d’interaction C...H/H...C à  $d_e + d_i \approx 3.3$  Å avec une contribution de 20% de la surface totale. Ces interactions s’accompagnent d’une forme caractéristique des interactions C-H... $\pi$  « une forme d’aile ». D’un point de vue qualitatif ces interactions n’ont pas été discutées en raison de la longue distance qui est supérieure à 3Å. L’absence d’interaction  $\pi$ ... $\pi$  est confirmée par le pourcentage nul des interactions C...C de la surface sur l’empreinte digitale 2D, en plus de l’absence des triangles bleu et rouge sur la surface shape-index (Fig.25b), ainsi que l’absence de surface plate dans le mode « curviness » (Fig.25c).

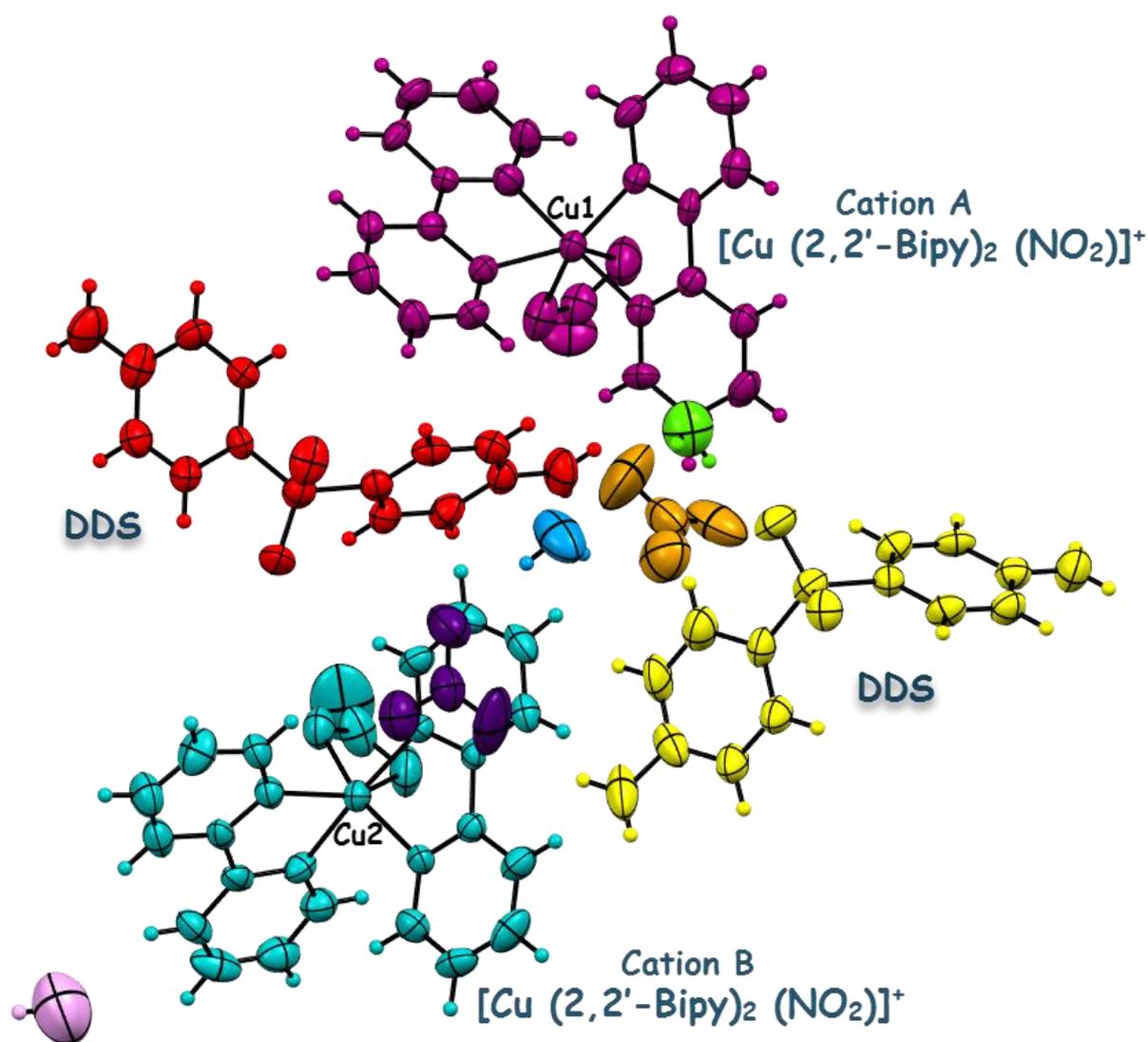


**Figure 26** : Empreinte Digitale 2D-FPs des différents contacts du complexe (II) et leurs taux de contribution de la surface totale.

### VI-3. Description structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld du complexe (III) bis(2,2'-bipyridyl- $\kappa^2N,N'$ )-(nitrate- $\kappa^2O,O'$ ) copper (II) bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone) nitrate trihydrate

#### VI-3-1-Description structurale

L'unité asymétrique du complexe (III) est constituée de deux entités cationiques,  $[\text{Cu} (2,2'\text{-Bipy})_2(\text{NO}_3)]^+$ , deux entités anioniques  $[\text{NO}_3]^-$ , deux molécules neutres de DDS et trois molécules d'eau de solvation. Le composé (III) est un co-cristal ionique [58-61] noté ICC (*Ionic Co-Crystal*) (Fig.27).



**Figure 27** : Unité asymétrique du complexe  $[\text{Cu} (2,2\text{-Bipy})_2(\text{NO}_3)]^+, (\text{NO}_3)_2, (\text{DDS})_2, (\text{H}_2\text{O})_3$  (III)

La sphère de coordination autour des ions métalliques Cu1 et Cu2 appartenant respectivement aux deux entités cationiques A et B cristallographiquement indépendantes, est la même. Ainsi l'ion centrale est lié à deux molécules de 2,2'-bipyridine chélate via le doublet libre des atomes

d'azote, la sphère de coordination est complétée par un anion nitrate. La coordinance de l'atome central Cu(II) est discutable, il peut ainsi être considéré comme étant *hexa* ou *penta* coordiné et ce en fonction du mode de coordination de l'anion nitrate. Une recherche bibliographique approfondie sur les complexes de coordination de cuivre à base de 2,2'-bipyridine a révélé l'existence de complexes de coordinations de type  $[\text{Cu} (2,2'\text{-Bipy})_2 (\text{X})]^+(\text{Y})^-$  avec X:  $(\text{NO}_3)/(\text{NO}_2)$ , et Y:  $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{ClO}_4]^-$ ,  $[\text{I}]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  [62-66]. Les différents auteurs ont considéré certains de ces complexes comme étant *hexa* coordonnés et d'autres comme *penta* coordonnés avec une faible liaison Cu-ONO<sub>2</sub>/Cu-ONO.

Les tableaux (8 et 9) représentent les valeurs des distances autour de la sphère de coordination de l'atome de Cu pour les complexes de coordination de type  $[\text{Cu} (2,2'\text{-Bipy})_2 \text{X}]^+ \text{Y}^-$  relevées de la littérature, tandis que le tableau 10 représente les valeurs des distances de la sphère de coordination des deux atomes de cuivre, Cu1 et Cu2 respectivement des entités cationiques A et B de la structure étudiée. La plupart des complexes mentionnés ci-dessous ont été considéré comme ayant une coordinance de 6 avec des distances Cu-O2 supérieures à 2.50 Å (tableau 8) pour les complexes ayant l'anion nitrate dans la sphère de coordination, où seuls deux complexes ont été considérés comme *penta*-coordinés. Les complexes ayant un anion nitrite dans la sphère de coordination présentent des distances qui varient entre 2.32 et 2.56 Å (Tableau 8). D'après la comparaison des distances de la sphère de coordinations des complexes mentionnés dans les tableaux 8 et 9, et celles du complexe (III) dans le tableau 10, les deux atomes de cuivre Cu1 et Cu2 du complexe (III) sont probablement *hexa*-coordinés.

**Tableau 8 :** Distances (Å) de la sphère de coordination des complexes  $[\text{Cu} (2,2'\text{-Bipy})_2 (\text{NO}_3)]^+(\text{Y})^-$

C	6	5	6	6	6	6	5
[Y] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
<b>Cu-N1</b>	1.975 (5)	1.984 (5)	1.986 (5)	1.974 (3)	1.969 (3)	1.980 (4)	1.9903(11)
<b>Cu-N2</b>	2.013 (6)	2.022 (5)	2.023 (5)	2.021 (3)	2.036 (3)	2.032 (3)	2.0347(11)
<b>Cu-N3</b>	1.993 (5)	1.982 (5)	1.973 (5)	1.978 (3)	1.981 (3)	2.008 (4)	1.9851(11)
<b>Cu-N4</b>	2.106 (6)	2.045 (5)	2.051 (5)	2.109 (3)	2.097 (3)	2.185 (3)	2.0550(11)
<b>Cu-O1</b>	2.138 (6)	2.299 (7)	2.301 (5)	2.116 (4)	2.184 (3)	2.078 (3)	2.2644(11)
<b>Cu-O2</b>	2.520 (6)	2.818 (7)	2.832 (5)	2.822 (4)	2.717 (3)	2.639 (4)	2.7589(14)
<b>Références</b>	[67]	[68]	[69]	[70]	[70]	[71]	[72]

C: Coordinance

**Tableau 9** : Distances (Å) de la sphère de coordination des complexes [Cu (2,2'-Bipy)<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (Y)<sup>-</sup>

C	6	6	6	6	6	6	6	6	6
[Y] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[HSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
<b>Cu-N1</b>	1.980 (11)	1.980 (3)	1.982 (2)	1.986 (2)	1.984 (2)	1.990 (5)	1.996	1.991 (3)	1.984 (7)
<b>Cu-N2</b>	2.065 (10)	2.074 (4)	2.028 (2)	2.060 (2)	2.071 (2)	2.052 (5)	2.020	2.092 (3)	2.037 (8)
<b>Cu-N3</b>	2.006 (10)	1.988 (3)	1.998 (2)	1.992 (2)	1.989 (2)	2.004 (5)	2.009	1.993 (3)	2.006 (7)
<b>Cu-N4</b>	2.100 (9)	2.085 (4)	2.142 (2)	2.110 (2)	2.098 (2)	2.142 (5)	2.167	2.134 (3)	2.133 (8)
<b>Cu-O1</b>	2.238 (10)	2.230 (5)	2.051 (2)	2.155 (2)	2.204 (3)	2.117 (6)	2.026	2.178 (5)	2.087 (9)
<b>Cu-O2</b>	2.329 (10)	2.320 (5)	2.536 (2)	2.414 (2)	2.351 (3)	2.462 (6)	2.569	2.429 (3)	2.492 (9)
<b>Références</b>	[73]	[62]	[62]	[62]	[62]	[69]	[70]	[66]	[66]

C : Coordinence.

**Tableau 10** : Distances (Å) de la sphère de coordination des atomes Cu1 et Cu2 du complexe (III)

Cation (A)	Cu-N/O	Cation (B)	Cu-N/O
<b>Cu1-N1</b>	2.136 (5)	<b>Cu2-N6</b>	1.978 (6)
<b>Cu1-N2</b>	1.988 (6)	<b>Cu2-N7</b>	2.037 (6)
<b>Cu1-N3</b>	2.041 (6)	<b>Cu2-N8</b>	2.140 (6)
<b>Cu1-N4</b>	1.966 (6)	<b>Cu2-N9</b>	1.983 (6)
<b>Cu1-O1</b>	2.057 (6)	<b>Cu2-O4</b>	2.127 (7)
<b>Cu1-O2</b>	2.555 (7)	<b>Cu2-O5</b>	2.526 (7)

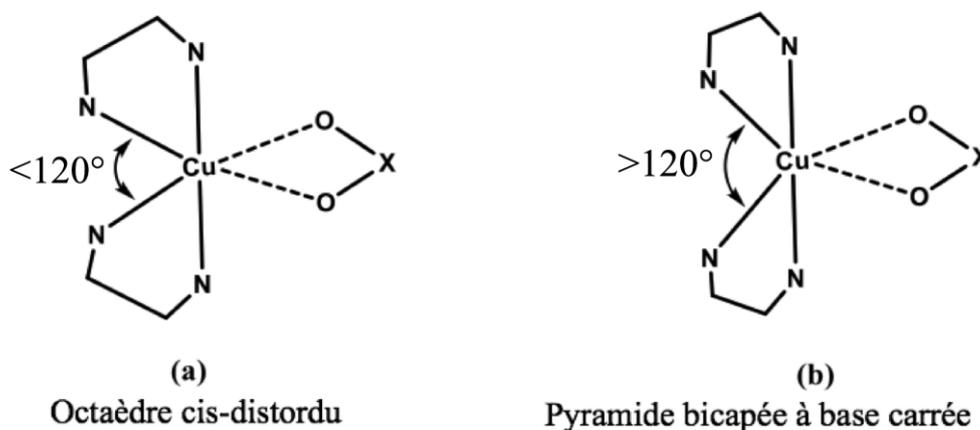
En plus de la recherche bibliographique approfondie, le spectre IR du complexe (III) présente des bandes de vibrations d'élongations symétrique et asymétrique de l'anion nitrate identifiées respectivement à 1473 et 1311 cm<sup>-1</sup>, pour ces deux bandes,  $\Delta\nu = 162$  cm<sup>-1</sup>, tandis que pour les bandes de vibrations de déformations dans le plan, elles sont identifiées à 718 et 742 cm<sup>-1</sup> avec  $\Delta\nu = 24$  cm<sup>-1</sup>. D'après le spectre IR du complexe (III) le mode de coordination de l'anion nitrate au centre métallique est bidentate [26, 33-37].

Afin de confirmer le mode de coordination de l'anion nitrate pour les deux entités cationiques A et B nous nous sommes référés aux calculs géométriques de Kleywegt [53] (tableau 11). Ainsi l'anion nitrate des entités cationiques A et B du complexe (III) est lié au centre métallique en mode aniso-bidentate chélate. On peut conclure que les deux atomes de Cu (II) appartenant aux deux entités cationiques A et B du complexe (III) ont une coordinance C = 6 et sont donc *hexa* coordonnés.

**Tableau 11** : Paramètres géométriques des anions nitrate et Critères de Kleywegt pour la différenciation du mode de coordination Aniso-bidentate de l'anion nitrate :

	$\ell' (\text{Å})$	$\theta' (^\circ)$	$\ell'' (\text{Å})$	$\theta_3 (^\circ)$
<i>Cation A</i>	0.505	22.17	0.151	162.03
<i>Cation B</i>	0.398	18.7	0.211	168.23
<i>Aniso-bidentate</i>	0.3-0.6	14-28	0.1-0.2	162-168

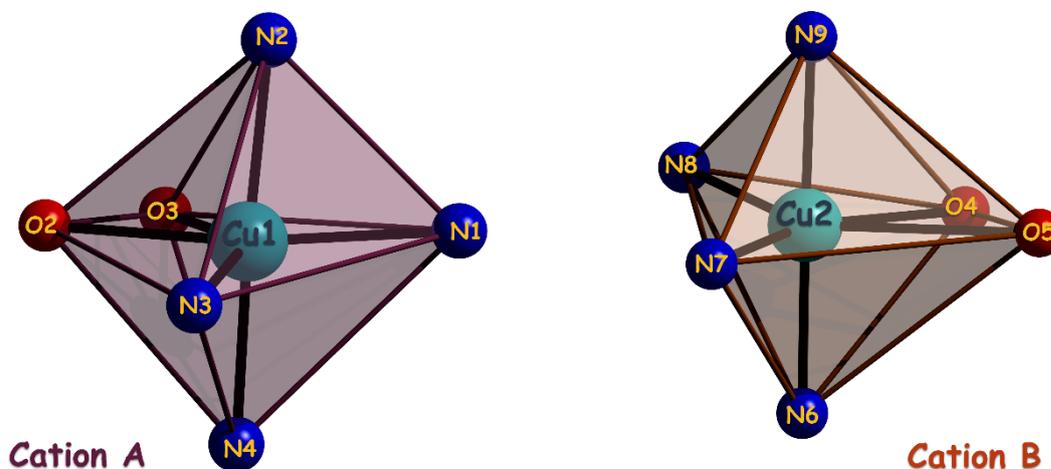
Selon Hathaway les complexes de coordination *hexa* coordonnés de type  $[\text{Cu}(\text{chélate})_2(\text{OXO})]^+(\text{Y})^-$  [Chélate : 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenantroline (phen), OXO : oxo anion bidentate ( $\text{ONO}^-$ ,  $\text{ONO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_2^-$ )] ont été classés comme ayant une géométrie de type octaèdre *cis*-distordu [62-74]. La distorsion résulte du fait que les molécules chélates de la bipyridine ne peuvent assumer une conformation coplanaire en raison du facteur stérique. Dans certains cas cette distorsion engendre une géométrie de type pyramide bicapée à base carré (Fig.28) comme c'est le cas pour la structure  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{ONO}_2)_2]\text{H}_2\text{O}$  [69].



**Figure 28** : Géométrie possible des complexes de coordination  $[\text{Cu}(\text{chélate})_2(\text{OXO})]^+(\text{Y})^-$

La géométrie pyramide bicapée à base carrée diffère de la géométrie octaédrique *cis*-distordu, non seulement par la magnitude de la distorsion, mais aussi par la corrélation existante entre le degré de la *cis*-distorsion et les angles autour de l'ion central. Ceci est dû à l'augmentation de la *cis*-distorsion qui entraîne une augmentation de l'angle ( $\alpha_3$ ), inférieure à  $120^\circ$  pour un octaèdre *cis*-distordu et supérieure à  $120^\circ$  pour une pyramide bicapée à base carrée. Dans le cas du complexe (III) les angles autour de l'atome de Cu (II) des deux entités cationiques sont de  $103^\circ$  et  $115^\circ$  respectivement pour le cation A et B. Le polyèdre de coordination autour de l'ion central des deux entités cationiques A et B présente une géométrie octaédrique *cis*-distordue

"CDO" « Cis-Distorted Octahedral» (**Fig.29**). On note que les deux entités cationiques sont toutes les deux en conformation cis et sont des isomères optiques l'un de l'autre.



**Figure 29** : Polyèdre de coordination des deux ions métalliques Cu1 et Cu2

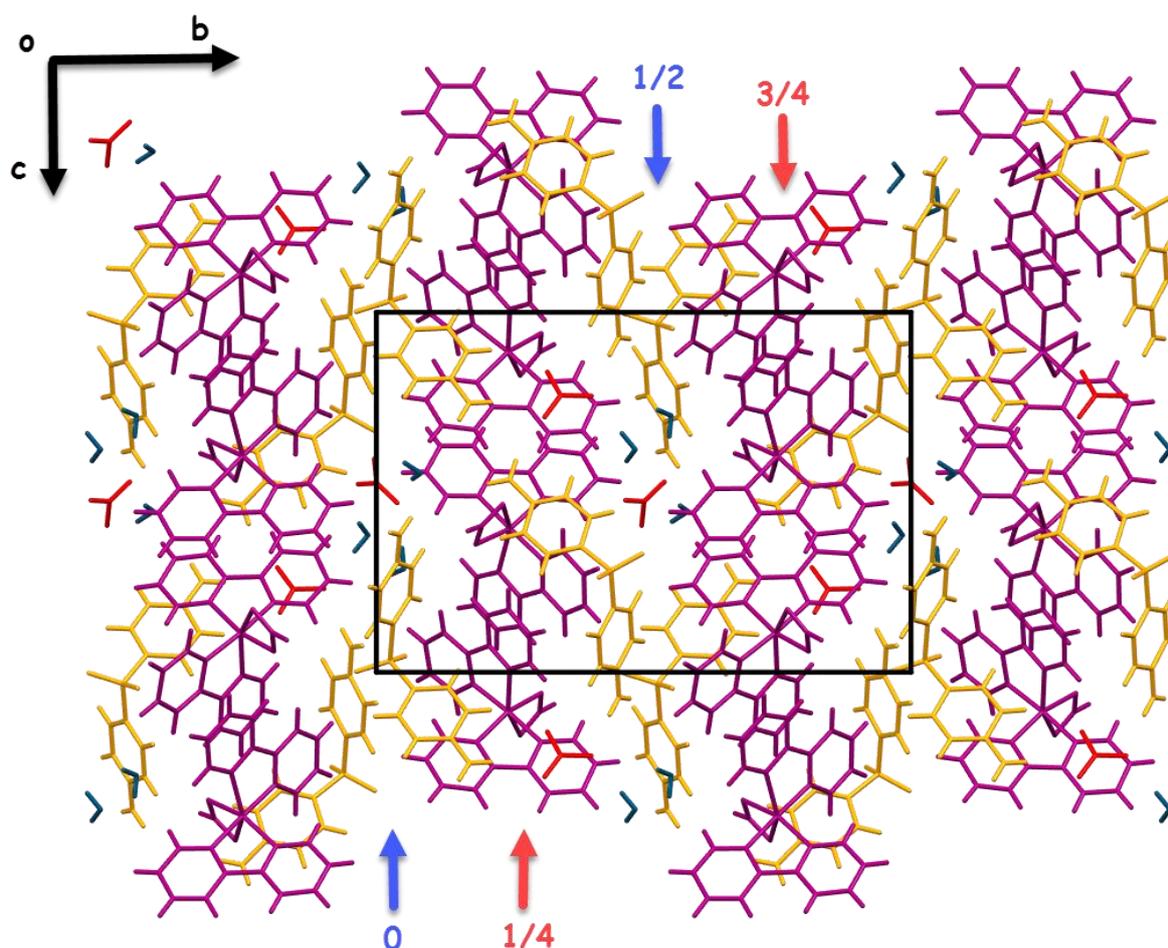
Les positions axiales de l'octaèdre sont occupées par deux atomes d'azote appartenant à deux molécules de 2,2'-bipy avec un angle  $N_{ax}-Cu-N_{ax}$  presque linéaire de  $175.2(3)^\circ$  et  $177.7(3)^\circ$  respectivement pour les deux entités cationiques A et B. Le plan équatorial est formé par deux atomes d'oxygène chélates de l'anion nitrate, et de deux atomes d'azote des deux molécules de 2,2'-bipy. Les distances  $Cu-N_{ax}$ ,  $Cu-O_{eq}$   $Cu-N_{eq}$  qui sont respectivement comprises entre 1.966–1.988 Å, 2.057-2.555 Å, et 2.037-2.140 Å, sont comparables à celles de la littérature [62-74]. Les distances axiales sont relativement plus courtes que les distances équatoriales ce qui est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature. Ceci s'explique en remontant à l'origine de la géométrie octaédrique *cis*-distordue. La géométrie CDO vient d'un complexe *tris*-chélate  $[Cu(N-N)_3][Y]_2$  ayant pour géométrie un octaèdre régulier et pour qui l'effet Jahn-Teller [74-76] est actif, en remplaçant un seul diazote (N-N) chélate par un oxanion chélate (O-O) pour obtenir un complexe  $[Cu(N-N)_2(OXO)]^+$ , provoque des changements dans la géométrie, obtenant ainsi une géométrie *cis*-octaédrique [62,66,73]. Du fait que les ligands ne sont plus équivalents, il en résulte un abaissement et un changement de la symétrie, qui fait que le complexe est soumis à un effet pseudo Jahn-Teller, impliquant de ce fait un changement des modes de vibration, ce qui provoque une distorsion de la géométrie, résultant en géométrie octaédrique *cis*-distordue [62,66,73] et conduisant à l'élongation d'une des deux liaisons Cu-O et au raccourcissement de la seconde.

La déviation des cycles pyridines des deux entités cationiques A et B par rapport au plan moyen est rapportée dans le tableau ci-dessous, avec des angles dièdres comparables à ceux relevés dans la littérature [62-76].

**Tableau 12** : Déviation par rapport au plan moyen et angle dièdre

Cycles pyridines	Déviation	Angle dièdre(°)
N1/C1-C5	0.0046	
N2/C6-C10	0.0058	2.20 (48)
N3/C11-C15	0.0081	
N4/C16-C20	0.0077	6.60 (45)
N6/C21-C25	0.0046	
N7/C26-C30	0.0089	4.57 (44)
N8/C31-C35	0.0077	
N9/C36-C40	0.0065	6.93 (46)

L'empilement cristallin est constitué de chaînes cationiques et de chaînes mixtes : anions nitrate, molécules d'eau et DDS. Elles se déploient et s'intercalent respectivement le long de l'axe  $\vec{c}$  à  $b = 1/4-3/4$ ; et  $0-1/2$ , formant des couches mixtes parallèles au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  (**Fig.30**).

**Figure 30** : Empilement cristallin du complexe (III)

La cohésion dans le cristal est renforcée par trente-neuf liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, N-H...O, C-H...O et C-H... $\pi$  établies entre les différentes entités (tableau 13).

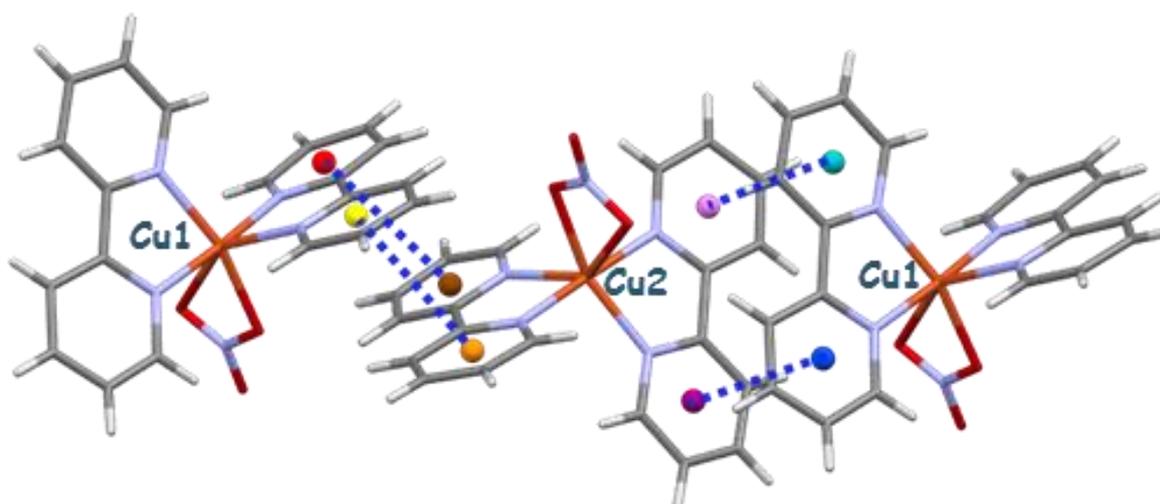
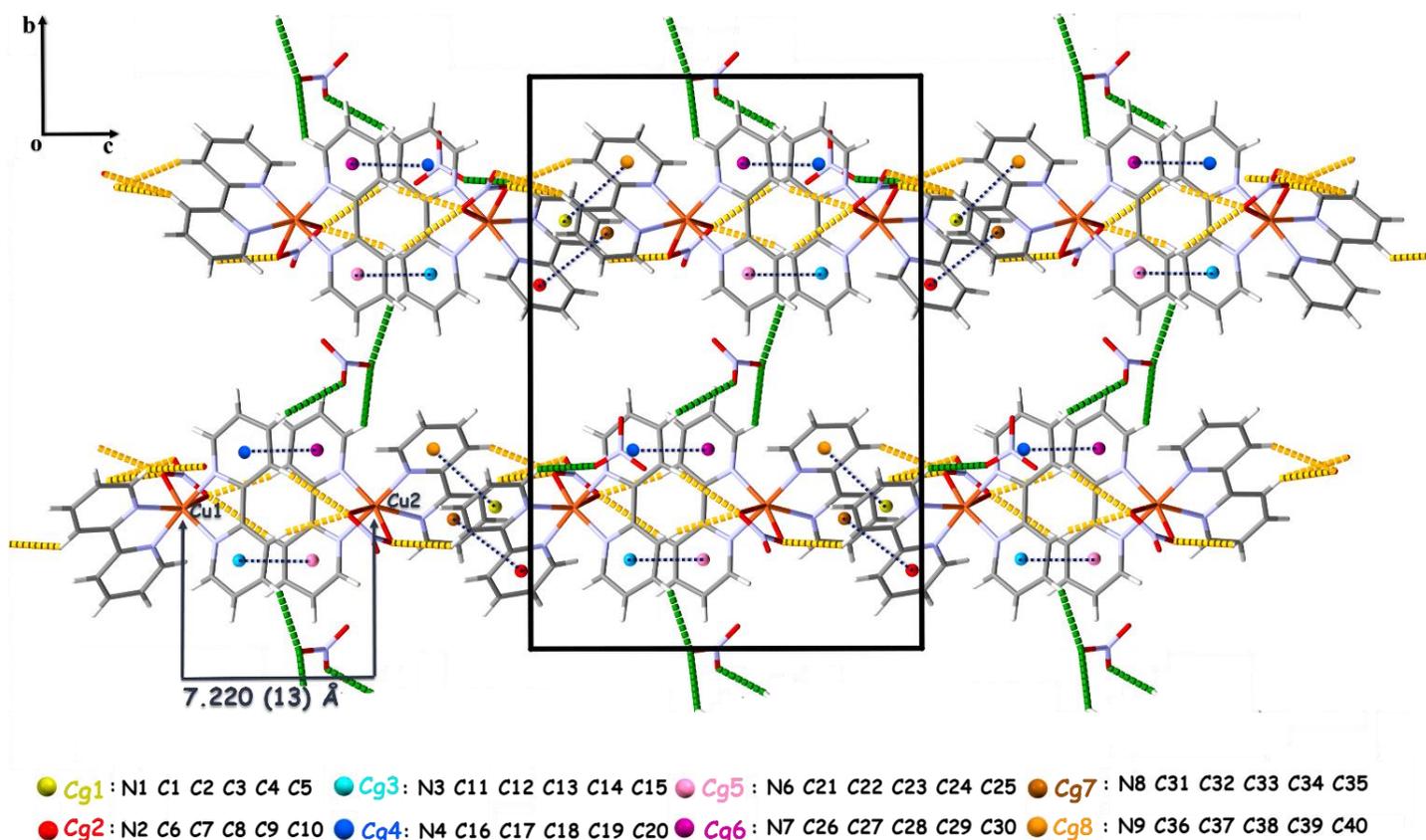
**Tableau 13** : Liaisons Hydrogène du composé (III)

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	N°
O1W-H1WA...O8	0.8500	1.9700	2.815 (12)	170.00	<b>1</b>
O1W-H1WB...O11	0.8500	2.0300	2.817 (13)	153.00	<b>2</b>
O2W-H2WA...O10 <sup>iii</sup>	0.8500	2.0750	2.880 (18)	157.00	<b>3</b>
O2W-H2WB...O1W <sup>iii</sup>	0.8500	2.3530	2.895 (21)	122.00	<b>4</b>
O3W-H3WA...O14	0.8500	2.2000	3.027 (11)	165.00	<b>5</b>
O3W-H3WB...O10 <sup>ix</sup>	0.8500	2.5120	3.353 (12)	170.00	<b>6</b>
O3W-H3WB...O12 <sup>ix</sup>	0.8500	2.4110	3.109 (12)	139.00	<b>7</b>
N13-H13A...O7 <sup>i</sup>	0.8600	2.6910	3.356 (11)	135.00	<b>8</b>
N13-H13A...O8 <sup>i</sup>	0.8600	2.1970	3.047 (11)	169.00	<b>9</b>
N13-H13B...O16 <sup>ii</sup>	0.8600	2.3340	3.137 (9)	155.00	<b>10</b>
N14-H14B...O9	0.8600	2.1500	2.977 (11)	160.00	<b>11</b>
N15-H15A...O1W	0.8600	2.1000	2.952 (12)	172.00	<b>12</b>
N15-H15B...O3W	0.8600	2.4400	3.241 (12)	156.00	<b>13</b>
N16-H16B...O9 <sup>viii</sup>	0.8600	2.3800	3.183 (14)	155.00	<b>14</b>
N16-H16A...O3W <sup>xi</sup>	0.8600	2.7070	3.467 (12)	148.00	<b>15</b>
C2-H2...O4 <sup>iii</sup>	0.9300	2.5300	3.270 (11)	137.00	<b>16</b>
C5-H5...O7	0.9300	2.6280	3.405 (11)	141.00	<b>17</b>
C7-H7...O2W	0.9300	2.4000	3.237 (18)	150.00	<b>18</b>
C12-H12...O5 <sup>iv</sup>	0.9300	2.4200	3.255 (11)	150.00	<b>19</b>
C13-H13...O12 <sup>iv</sup>	0.9300	2.4300	3.231 (14)	144.00	<b>20</b>
C17-H17...O5 <sup>iv</sup>	0.9300	2.6540	3.539 (11)	159.00	<b>21</b>
C18...H18...O11	0.9300	2.6000	3.514 (12)	169.00	<b>22</b>
C20-H20...O15 <sup>x</sup>	0.9300	2.6580	3.537 (10)	157.00	<b>23</b>
C22-H22...O2 <sup>v</sup>	0.9300	2.6660	3.535 (11)	155.00	<b>24</b>
C23-H23...O14	0.9300	2.5000	3.180 (11)	130.00	<b>25</b>
C27-H27...O2 <sup>v</sup>	0.9300	2.4600	3.287 (11)	148.00	<b>26</b>
C30-H30...O12 <sup>v</sup>	0.9300	2.5800	3.266 (12)	131.00	<b>27</b>
C32-H32...O1 <sup>vi</sup>	0.9300	2.4500	3.251 (9)	144.00	<b>28</b>
C32-H32...O3 <sup>vi</sup>	0.9300	2.8260	3.617 (11)	143.00	<b>29</b>
C37-H37...O1 <sup>vi</sup>	0.9300	2.6030	3.459 (9)	153.00	<b>30</b>
C38-H38...O15	0.9300	2.5740	3.415 (11)	126.00	<b>31</b>
C43-H43...O3 <sup>vii</sup>	0.9300	2.4590	3.266 (13)	145.11	<b>32</b>
C55-H55...O8	0.9300	2.6910	3.582 (11)	160.00	<b>33</b>
C57-H57...O6 <sup>ix</sup>	0.9300	2.5500	3.378 (11)	149.00	<b>34</b>
C61-H61...O14	0.9300	2.6230	3.511 (11)	160.00	<b>35</b>
C63-H63...O7 <sup>viii</sup>	0.9300	2.5700	3.414 (11)	151.00	<b>36</b>
C34-H34...Cg10	0.9300	2.8200	3.640 (9)	148.00	<b>37</b>
C48-H48...Cg7	0.9300	2.7100	3.496 (9)	143.00	<b>38</b>
C64-H64...Cg1	0.9300	2.9700	3.837 (8)	155.00	<b>39</b>

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

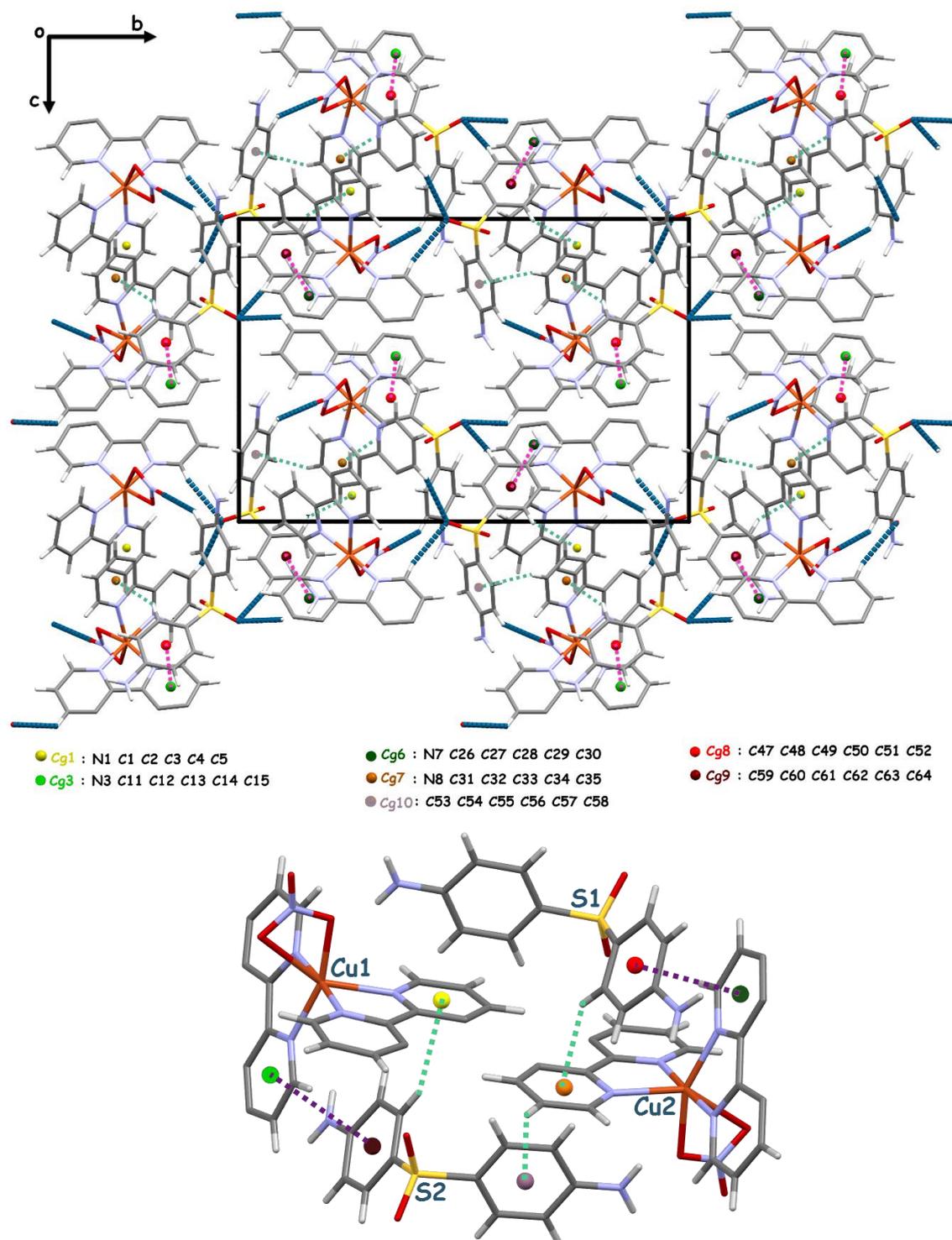
*Cg1, Cg7 et Cg10 sont respectivement les centroïdes des cycles N1-C5, N8-C35 et C53-C58*

Les entités cationiques A et B sont liées entre elles via des liaisons hydrogène faibles de type C-H...O et des interactions moléculaires de type  $\pi \dots \pi$ , formant ainsi des chaînes cationiques qui se déploient le long de l'axe  $\vec{c}$  avec des distances entre les centroïdes des groupements pyridine Cg1/Cg8, Cg2/Cg7, Cg3/Cg5 et Cg4/Cg6 respectivement de 3.773 (5), 3.705 (5), 3.767 (5) et 3.698 (5) Å; et où la distance Cu1-Cu2 le long de la chaîne est de 7.220 (13) Å. La jonction entre chaînes cationiques est assurée via les entités anioniques qui se déploient le long de l'axe  $\vec{c}$  à  $b = 0$  et  $1/2$  (**Fig.31**).



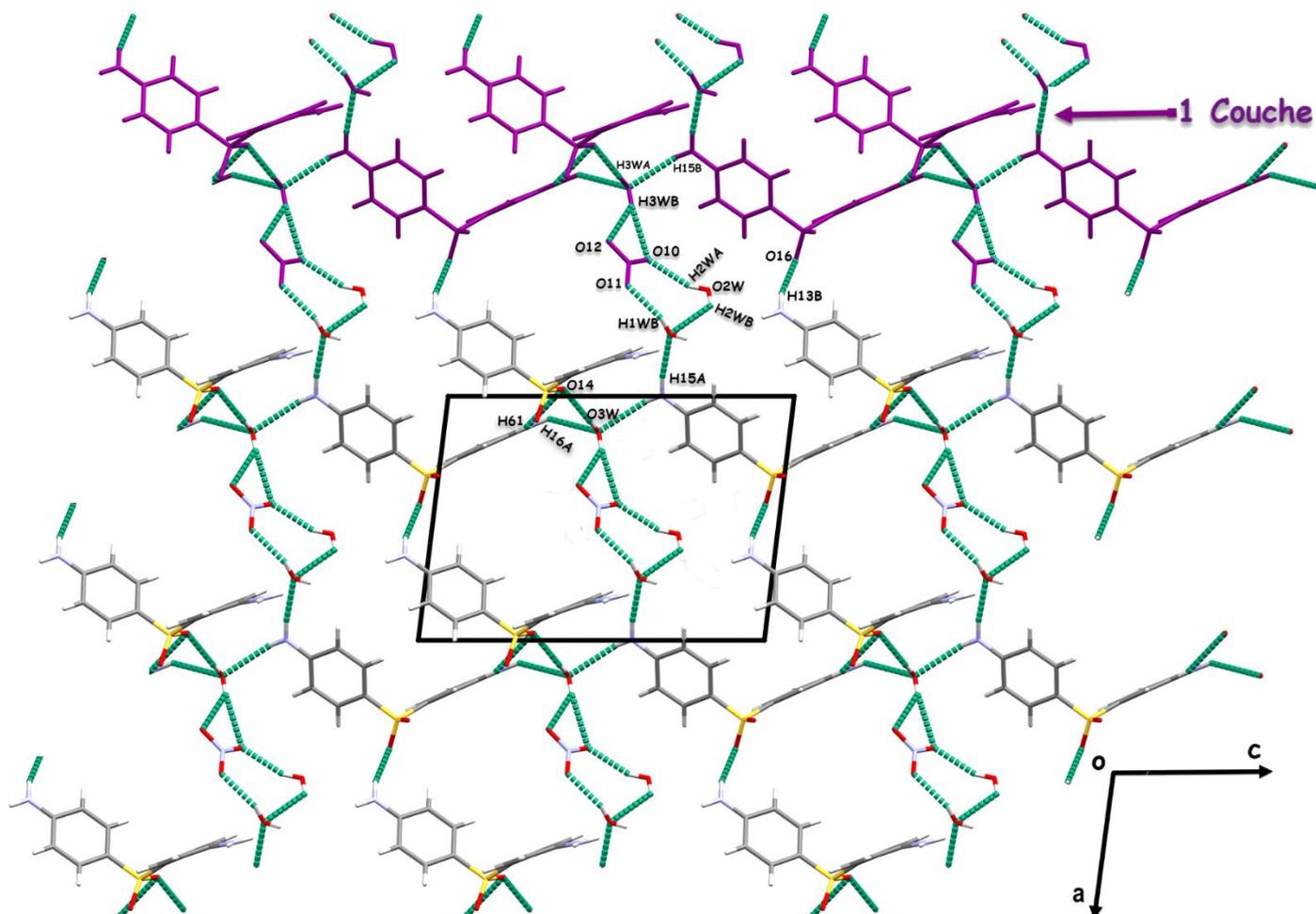
**Figure 31** : Liaisons hydrogène et interactions  $\pi \dots \pi$  entre entités cationiques

Les entités cationiques et les molécules de DDS sont liées entre elles via des liaisons hydrogène faibles de type C-H...O, C-H...  $\pi$  et des interactions de type  $\pi$ ... $\pi$  stacking entre les centroïdes des groupements pyridine et phényle des cations et des molécules DDS respectivement avec des distances  $Cg3...Cg8 = 3.765 (5) \text{ \AA}$  et  $Cg7...Cg9 = 3.5764 (5) \text{ \AA}$ . L'ensemble des entités forme des couches parallèles au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  (Fig.32).



**Figure 32** : Jonction entre les entités cationiques et molécules de DDS  
 « Les atomes d'hydrogène de certains cycles aromatiques sont omis pour plus de clarté »

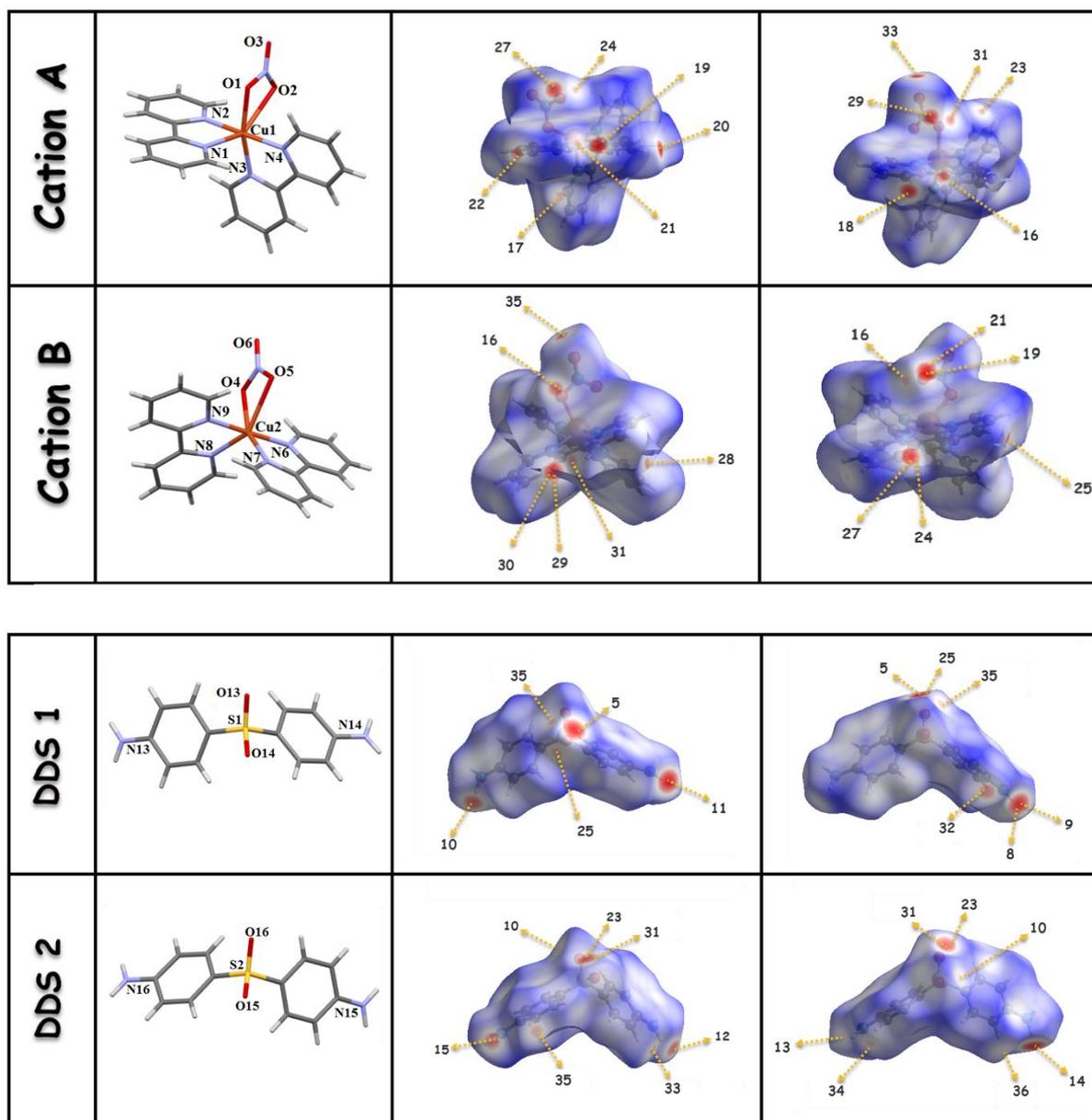
La jonction entre les couches parallèles au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  se fait via les molécules d'eau, de DDS et les anions nitrate, générant ainsi un réseau tridimensionnel (**Fig.33**).



**Figure 33** : Jonction entre les molécules de DDS, les anions nitrate et les molécules d'eau dans le complexe (III)

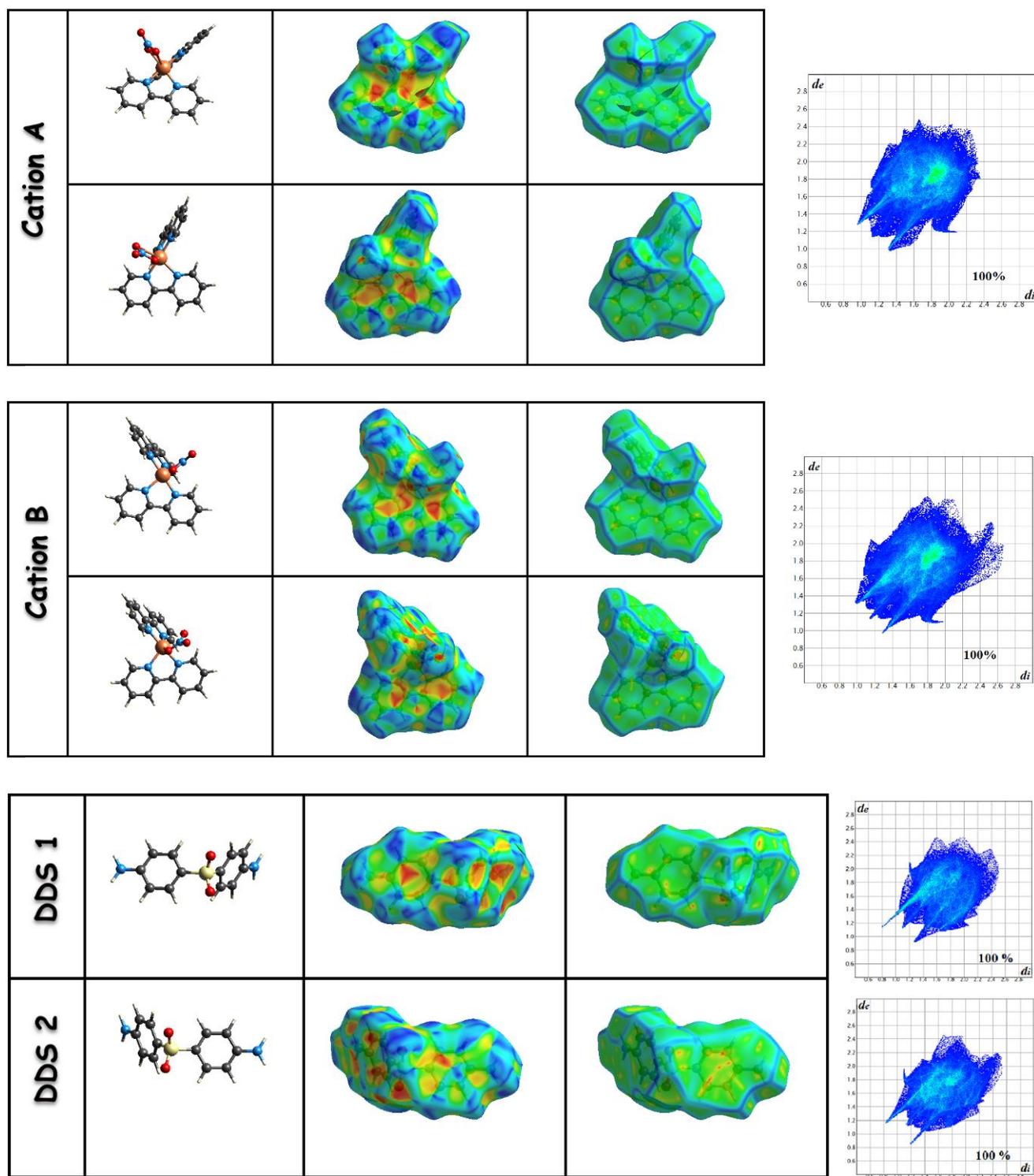
### VI-3-2- Analyse des surfaces Hirshfeld :

L'analyse des surfaces Hirshfeld du complexe (III) est différente de celle des complexes précédents du fait que c'est un co-cristal composé de plusieurs entités cristallographiquement indépendantes. Les surfaces  $d_{norm}$  des entités cationiques et des molécules de DDS sont représentées sur une plage de couleurs de -0.2540 (rouge) à 1.1774 (bleu) Å et -0.2401 (rouge) à 1.3673 (bleu) Å respectivement pour les entités cationiques **A** et **B**; et de -0.5077 (rouge) à 1.3685 (bleu) Å et -0.4569 (rouge) à 1.3793 (bleu) Å respectivement pour les molécules de DDS **A** et **B** (**Fig.34**). Chaque tache rouge de la surface  $d_{norm}$  des entités cationiques et molécules de DDS est assignée à l'interaction hydrogène lui correspondant dans le tableau 13.



**Figure 34** : Surface Hirshfeld peinte en mode  $d_{norm}$  des entités cationiques et molécules de DDS du complexe (III).

Les surfaces des différentes entités peintes en mode shape index et curvedness (**Fig.35**), confirment la présence d'interactions  $\pi \dots \pi$  entre les centroïdes avec une contribution de 10% pour les entités cationiques et de 2.6 et 4.6% respectivement pour les molécules de DDS 1 et DDS 2. Les interactions de type C-H... $\pi$  représentent 20.7, 18, 21.4 et 18.5 % des interactions respectivement pour les entités cationiques A et B et les molécules de DDS 1 et DDS 2 (**Tableau 14**).



**Figure 35** : Surface Hirshfeld dépeinte en mode shape index et curvedness, et Empreinte Digital 2D-FPs et la contribution totale des contacts des entités cationiques et des molécules de DDS du complexe (III).

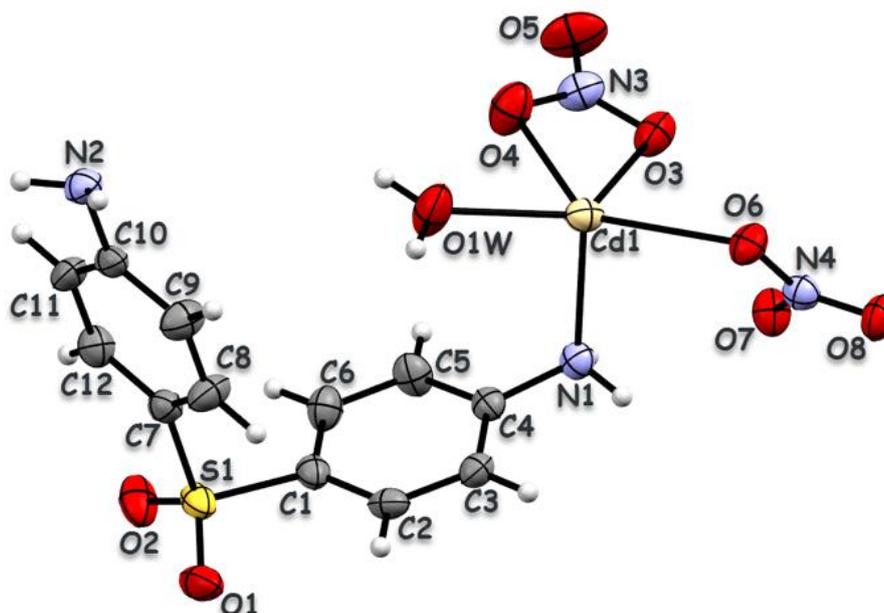
**Tableau 14** : Pourcentage des contributions des différentes interactions de la Surface Hirshfeld.

<b>Contact</b>	<b>O...H</b>	<b>H...H</b>	<b>C...H</b>	<b>C...C</b>	<b>O...O</b>	<b>C...O</b>	<b>O...N</b>	<b>N...H</b>
<b>Cation A %</b>	25.8	31.7	20.7	10.4	0.8	2.6	0.6	5.6
<b>Cation B %</b>	27.7	33.3	18.0	10.4	0.9	2.4	0.6	5.0
<b>DDS 1 %</b>	32.0	38.9	21.4	2.6	-	1.1	-	3.2
<b>DDS 2 %</b>	27.9	41.9	18.5	4.6	-	2.2	0.6	2.4

#### VI-4-Description structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld du complexe (IV) catenapoly[[ $\mu_2$ , -4,4'- diaminodiphenylsulfone $k^2N:N'$ )-aqua-( $\mu_2$ -nitrate- $k^2O,O'$ ) (di nitrate- $k^2O,O'$ ) cadmium(II)]

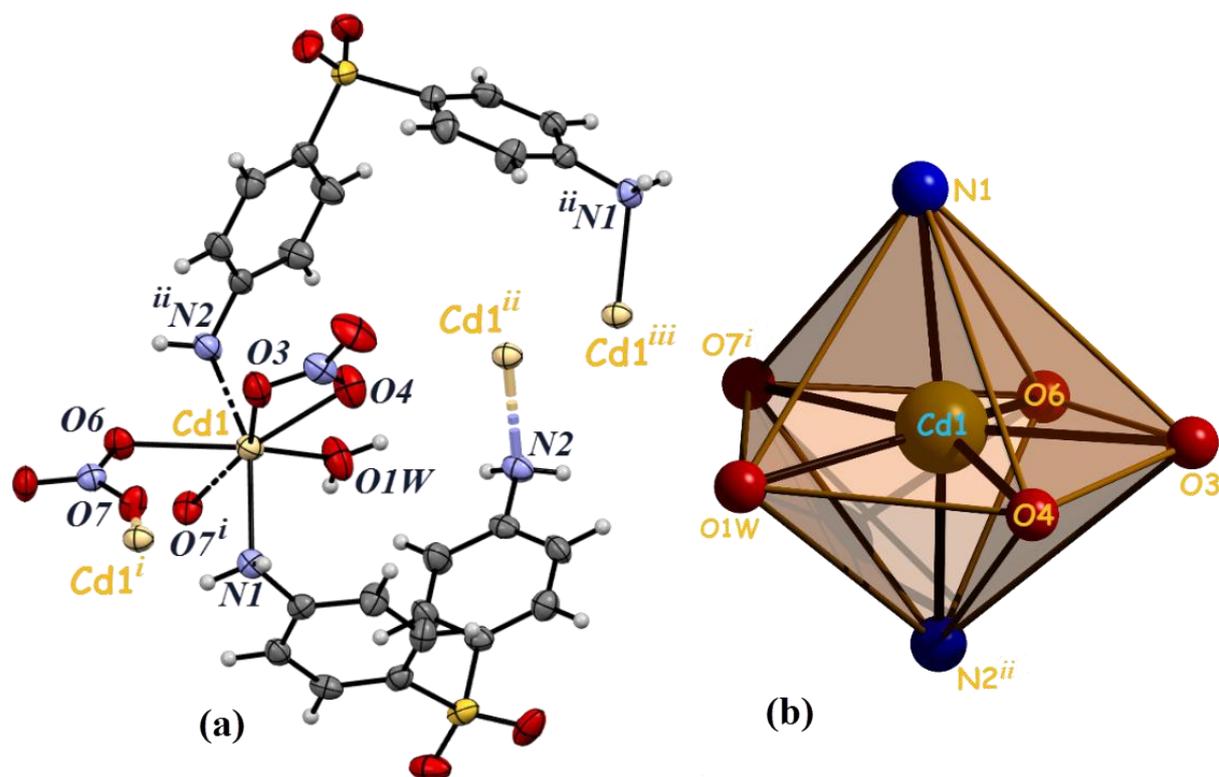
##### VI-4-1-Description structurale

Le composé (IV) est un complexe polynucléaire (CdCPs) de formule  $[Cd(DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]_n$ , dont l'unité asymétrique renferme la moitié d'un ion cadmium (II), un ligand DDS, deux anions nitrates et une molécule d'eau (Fig.36).



**Figure 36 :** Unité asymétrique du CdCPs  $[Cd(DDS)_2(NO_3)_2(H_2O)]_n$  (IV)

L'ion cadmium (II) qui adopte une géométrie bipyramide à base pentagonale déformée  $[CdO_5N_2]$ , est entouré par deux atomes d'azote N1 et N2 en position axiale provenant de deux ligands DDS et cinq atomes d'oxygène O1W, O3, O4, O6 et O7 en position équatoriale appartenant respectivement à la molécule d'eau et aux deux anions nitrates. Ces derniers sont bidentates et adoptent deux modes de coordination distincts, le premier anion est bidentate chélate via les atomes d'oxygène O3 et O4 tandis que le second est bidentate pontant via les atomes d'oxygène O6 et O7 (Fig.37a).



**Figure 37 :** (a) Sphère de coordination (b) Polyèdre de coordination du complexe (IV)  
 (i)  $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ , (ii)  $3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (iii)  $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ .

La déviation du plan équatorial, formé par les atomes d'oxygène O1W, O3, O4, O6 et O7 par rapport au plan moyen, est de 0.5428. Les valeurs des angles et des longueurs de liaison dans la sphère de coordination de l'atome de cadmium (II) rapportées dans le tableau 15 sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour les polymères à base de cadmium [77].

**Tableau 15 :** Distance (Å) et Angles (°) de la sphère de coordination du composé (IV)

Distances (Å)					
<b>Cd1-N1</b>	2.303 (3)	<b>Cd-O3</b>	2.511 (3)	<b>Cd1-O6</b>	2.465 (3)
<b>Cd1-N2</b>	2.314 (3)	<b>Cd1-O4</b>	2.395 (3)	<b>Cd1-O7<sup>i</sup></b>	2.499 (3)
<b>Cd1-O1W</b>		2.313 (3)			
Angles (°)					
<b>O1W-Cd1-O4</b>	77.58 (11)	<b>O3-Cd1-O4</b>	51.76 (10)		
<b>N1-Cd1-N2</b>	158.10 (11)	<b>O6-Cd1-O7<sup>i</sup></b>	71.27 (8)		
<b>O1W-Cd1-O7<sup>i</sup></b>	75.59 (10)	<b>O3-Cd1-O6</b>	83.97 (9)		

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

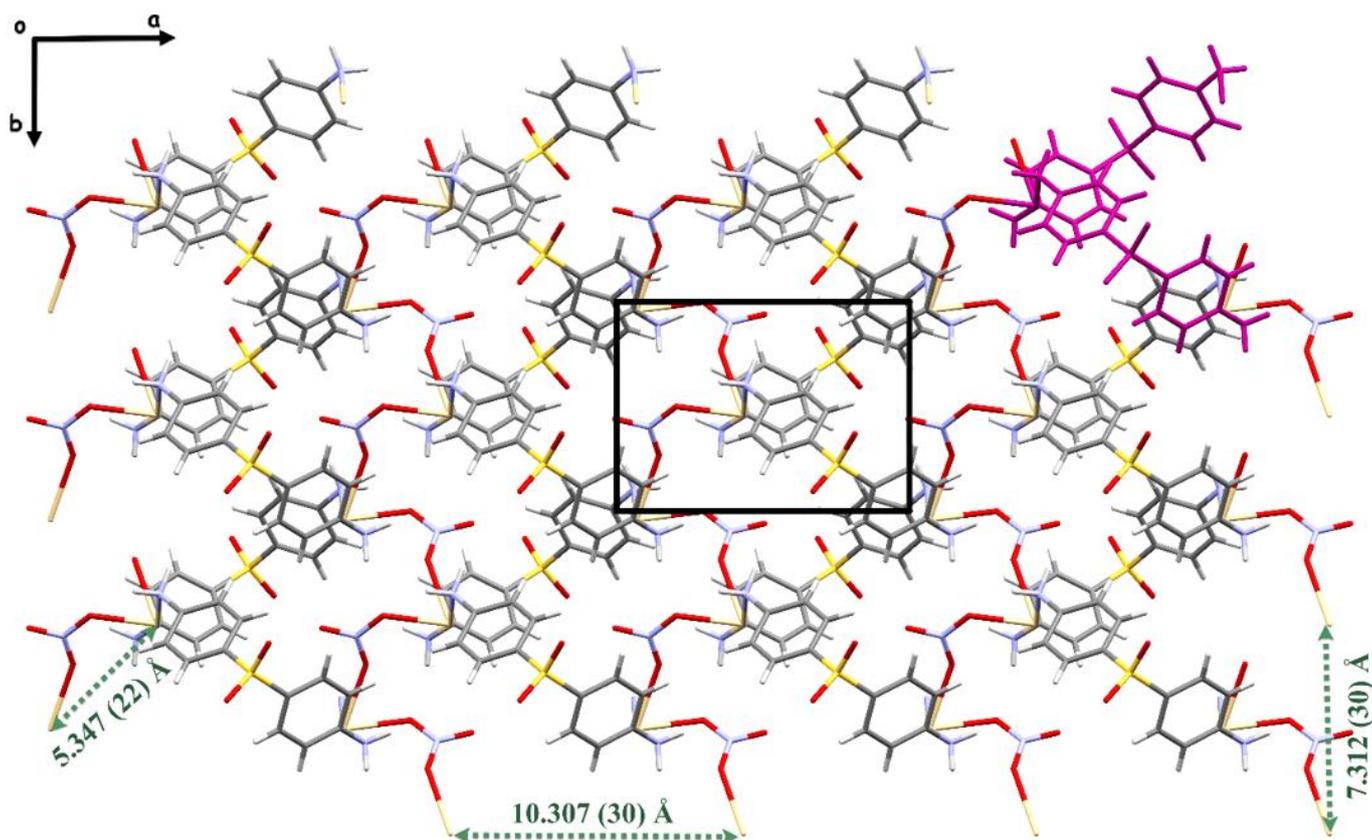
Le mode de coordination des anions nitrate au centre métallique Cd (II) est confirmé par le calcul géométrique (Tableau 16).

**Tableau 16** : Paramètres géométriques des anions nitrate et Critères de Kleywegt pour la différenciation du mode de coordination bidentate de l'anion nitrate :

	$\ell'(\text{Å})$	$\theta'(^{\circ})$	$\ell''(\text{Å})$	$\theta_3(^{\circ})$
<i>Anion nitrate A</i>	<b>0.116</b>	<b>5.3</b>	<b>0.354</b>	<b>175.43</b>
<i>Bidentate</i>	<b>&lt; 0.3</b>	<b>&lt; 14</b>	<b>&gt; 0.2</b>	<b>&gt; 168</b>

On s'est aussi référé au spectre IR du complexe (IV) et plus précisément à la région entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$ . En 1965, Curtis et Curtis [36] ont conclu que les bandes dans le spectre infrarouge près de 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux combinaisons des bandes de vibrations d'élongation et de déformation dans le plan, pourraient être utilisées pour le diagnostic structural. L'ion nitrate donne naissance à une seule et forte combinaison de bandes, tandis que les groupements nitrates coordonnés donnent deux fréquences. Le mode de coordination bidentate donne lieu à une séparation plus large de ces deux fréquences que le mode de coordination monodentate, l'ion nitrate est bidenté si la séparation est entre 66–20  $\text{cm}^{-1}$ ; et monodentate si la séparation est entre 26–5  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IR du polymère (IV) présente une séparation de 48  $\text{cm}^{-1}$  pour les bandes caractéristiques situées à 1770  $\text{cm}^{-1}$  et 1722  $\text{cm}^{-1}$ .

L'empilement cristallin de ce complexe est formé par des chaînes polymériques hélicoïdales qui se déploient le long de l'axe  $\vec{b}$ , où chaque chaîne est bâtie à partir d'un enchainement d'une unité de formule  $[\text{Cd}(\text{DDS})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Les chaînes polymériques sont liées entre elles via les anions nitrates pontant, permettant la formation d'un réseau polymérique bidimensionnelle parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La distance entre deux atomes de cadmium adjacents varie de 5.347(22) à 10.307 (30) Å (**Fig. 38**).



**Figure 38 :** Empilement cristallin du complexe (IV)

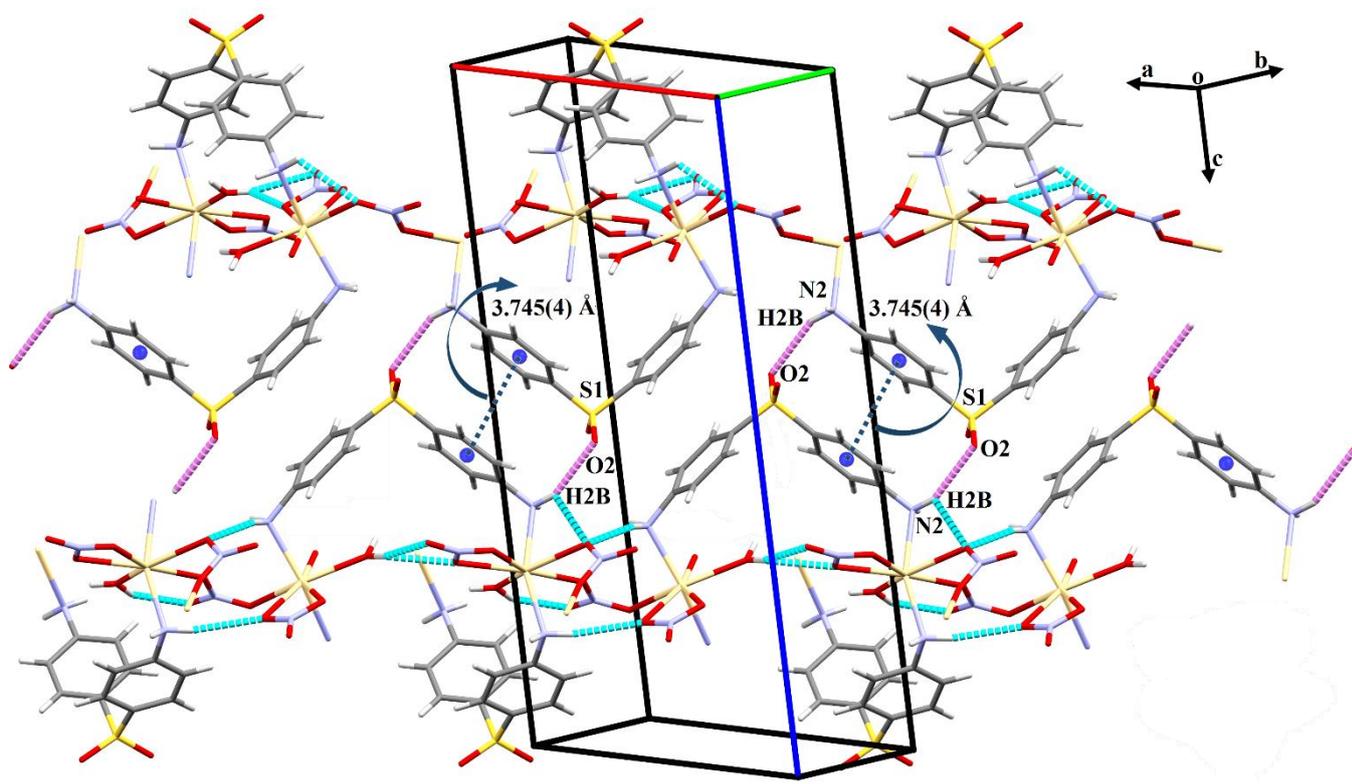
La cohésion du cristal est assurée par sept liaisons hydrogène fortes et modérées de type O-H...O et N-H...O (Tableau 17).

**Tableau 17 :** Liaisons Hydrogènes (Å, °) :

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	N°
O1W-H1WA...O8 <sup>i</sup>	0.860 (5)	2.110 (4)	2.877 (6)	149 (5)	<b>1</b>
O1W-H1WB...O4 <sup>iii</sup>	0.860 (3)	2.350 (4)	3.017 (6)	135 (5)	<b>2</b>
O1W-H1WB...O5 <sup>iii</sup>	0.860 (3)	2.390 (3)	3.237 (6)	167 (5)	<b>3</b>
N1-H1A...O6 <sup>ii</sup>	0.900	2.080	2.951(5)	161.00	<b>4</b>
N1-H1B...O3 <sup>i</sup>	0.900	2.400	3.269 (5)	162.00	<b>5</b>
N2-H2A...O5 <sup>iv</sup>	0.900	2.230	3.122 (5)	172.00	<b>6</b>
N2-H2B...O2 <sup>v</sup>	0.900	2.410	3.256 (5)	156.00	<b>7</b>

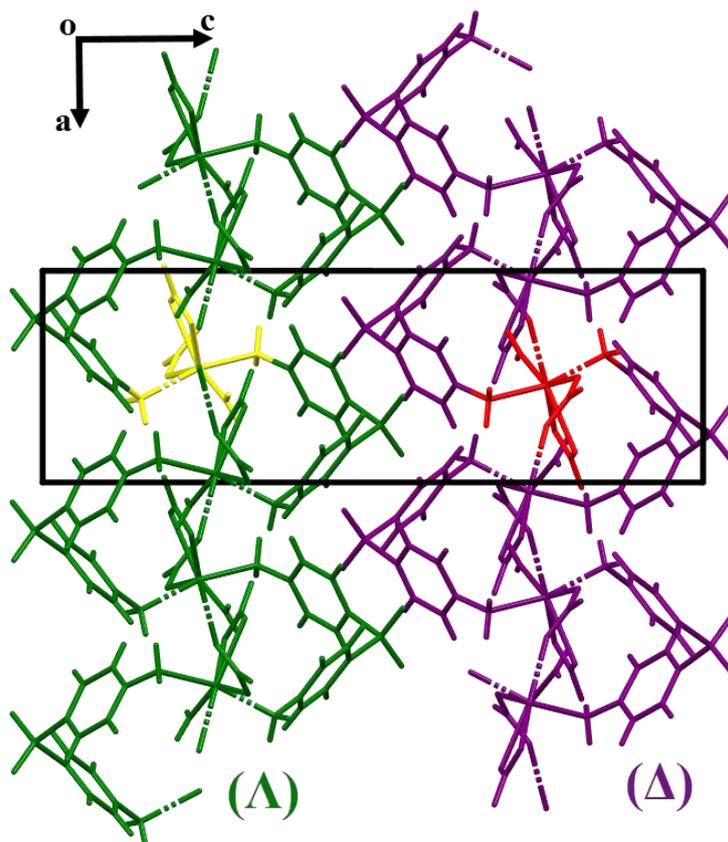
**Codes de symétries:** (i)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $x, y-1, z$ ; (v)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

Les liaisons hydrogène renforcent la cohésion entre entités  $[\text{Cd}(\text{DDS})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  appartenant à de la même couche polymérique (**Fig.39**). La jonction entre ces couches est assurée via la liaison hydrogène  $\text{N2-H2B}\dots\text{O2}$  et des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ - $\pi$  stacking. Ces interactions sont entre les centroïdes  $\text{Cg2}$  (C7-C12) des cycles aniline de la DDS, avec des distances  $\text{Cg2}\dots\text{Cg2} = 3.745(4) \text{ \AA}$  (**Fig.39**), générant ainsi un réseau tridimensionnel.



**Figure 39** : Liaisons hydrogène et interactions  $\pi\dots\pi$  dans le complexe (IV)

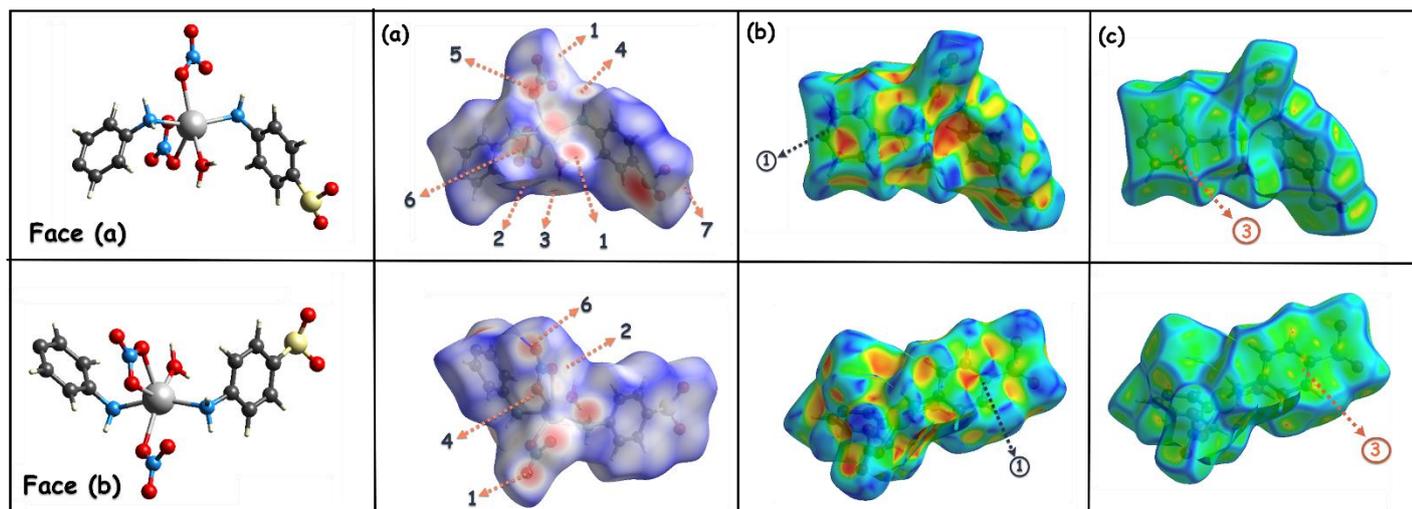
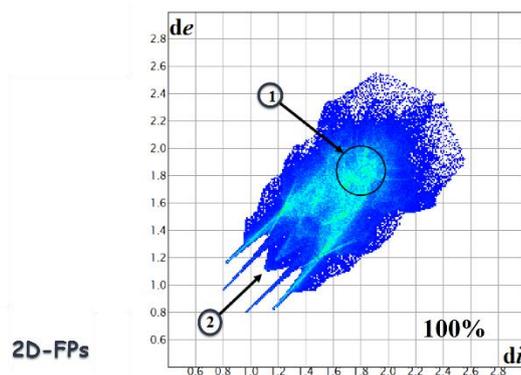
Le réseau cristallin présente une alternance de chaînes hélicoïdales  $\Delta$  et  $\Lambda$  (**Fig.40**), c'est-à-dire une hélice droite, notée  $P$  (plus) ou  $\Delta$ , et une hélice gauche notée  $M$  (moins) ou  $\Lambda$ , ce qui conduit à une structure cristalline racémique. Il convient de noter que les structures hélicoïdales présentent actuellement un intérêt pour la chimie [78] en raison de leurs implications dans les systèmes biologiques [78<sup>a-c</sup>] et la catalyse énantiosélective [78<sup>d-f</sup>].



**Figure 40** : Chaines hélicoïdales  $\Delta$  et  $\Lambda$

#### VI-4-2- Analyse des surfaces Hirshfeld :

La surface moléculaire Hirshfeld, dépeinte en mode  $d_{norm}$ , Shape-index et curvedness du polymère ainsi que le graphe d'empreinte digitale 2D, sont représentés sur la Figure 41. La surface  $d_{norm}$  du polymère est représentée sur une plage de couleur de -0.9929 (rouge) à 1.2409 Å (bleu) et est représentée suivant deux orientations de 180° l'une de l'autre (**Fig.41a**). Les taches rouges sur cette surface correspondent aux interactions établies par les atomes se trouvant à l'intérieur de la surface et correspondent aux liaisons hydrogène de type N-H...O et O-H...O, ainsi chaque tâche est numérotée suivant la liaison hydrogène qui lui correspond (tableau 17). Les surfaces Shape-Index (**Fig.41b**) et curvedness (**Fig.41c**) montrent les signes caractéristiques de la présence d'interactions  $\pi$ ... $\pi$ , libellée 1 sur la surface shape-index, accompagnés de surface plate libellée 3 sur la surface curvedness, se situant tous les deux sur les cycles aniline. Ces observations sont en accord avec ce qui a été discuté auparavant.



**Figure 41** : Empreinte Digital 2D-FPs des contacts total de la surface du complexe (IV) et Surface Hirshfeld dépeinte en mode (a)  $d_{norm}$  (b) shape index (c) curvedness

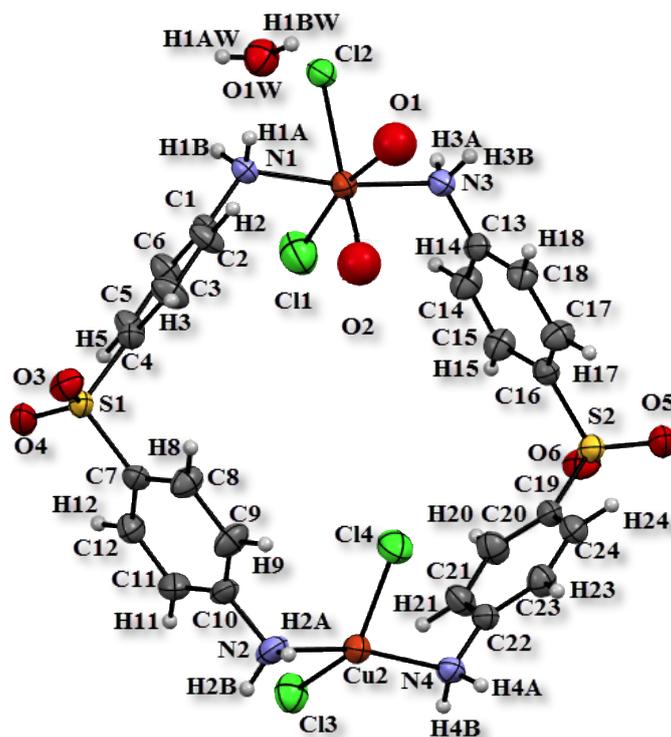
Le graphe d’empreinte digitale 2D « 2D-FPs » (**Fig.41**) représente 100% des interactions de la surface, les labelles (1) et (2) sur cette même figure représente respectivement les signes caractéristiques d’interactions  $\pi \dots \pi$  et H...H avec une contribution respective de 4.9% et 22.3%. Le graphe d’empreinte digitale 2D nous a permis de faire une étude quantitative des interactions de la molécule. La contribution relative de chaque interaction est résumée dans le tableau 18, où nous pouvons observer une prédominance des interactions O...H/H...O qui représente plus de 50% de la surface totale.

**Tableau 18** : Pourcentage de contribution des différents contacts intermoléculaire de la surface de Hirshfeld.

Contact	O...H	H...H	C...H	C...C	O...O	C...O	C...S	O...N	M...O	N...H
Cd-CPs (%)	51.8	22.3	5.7	4.9	4	3.3	3	2	1.4	0.9

**VI-5- Description structurale du complexe (IV) catena-poly[cyclo-bis( $\mu_2$ ,-4,4'-diaminodiphenylsulfone- $k^2$ N,N')-diaqua ( $\mu_2$ -chlorido) -(trichloro) dicopper(II)] monohydrate**

L'unité asymétrique du complexe (V) est formée de deux atomes de cuivre, liés par un double pont ligand DDS, quatre ions chlorure et trois molécules d'eau dont une de solvation (Fig.42).



**Figure 42 :** Unité asymétrique du complexe  $[\text{Cu}_2(\text{DDS})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n \text{H}_2\text{O}$  (V)

La sphère de coordination du centre métallique Cu1 est constituée de deux atomes d'azote des deux molécules de DDS, deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau et deux anions chlorure. Le polyèdre de coordination de l'atome Cu1 présente une géométrie octaédrique déformée  $[\text{CuN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2]$  dû à l'effet Jahn-Teller, où les atomes de chlore et d'oxygène Cl2 et O2 sont en position axiale et les atomes N1 et N3 des deux molécules de DDS et les atomes Cl1 et O1 forment le plan équatorial (Fig43b).

Contrairement à l'ion métallique Cu1 la sphère de coordination du centre métallique Cu2 est formée par trois anions chlorure et deux atomes d'azote des deux molécules de DDS. L'atome Cu2 est donc *penta* coordiné  $[\text{CuCl}_3\text{N}_2]$ . Il adopte une géométrie pyramidale à base carrée déformée avec  $\tau_5 = 0.394$ . La position apicale est occupée par l'atome de chlore Cl2, alors que

la base carrée est formée par les atomes d'azote N2 et N4 des deux molécules de DDS, et deux atomes de chlore Cl3 et Cl4 (**Fig43c**).

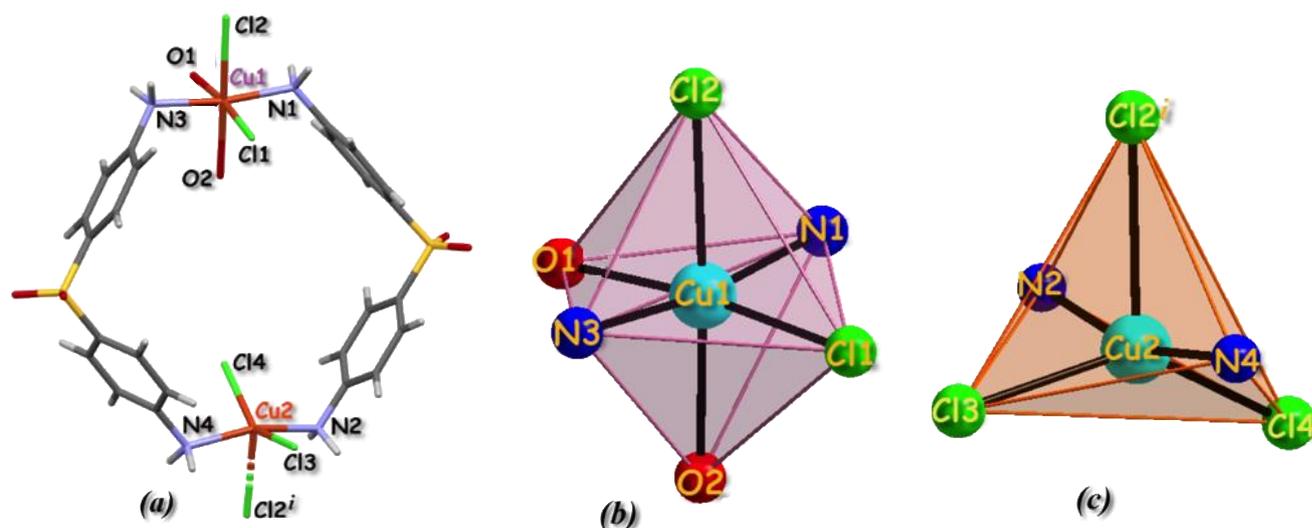


Figure 43: (a) Sphère de coordinations des atomes Cu1 et Cu2, (b) polyèdre de coordination de l'ion Cu1 (c) polyèdre de coordination de l'ion Cu2. (i)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$

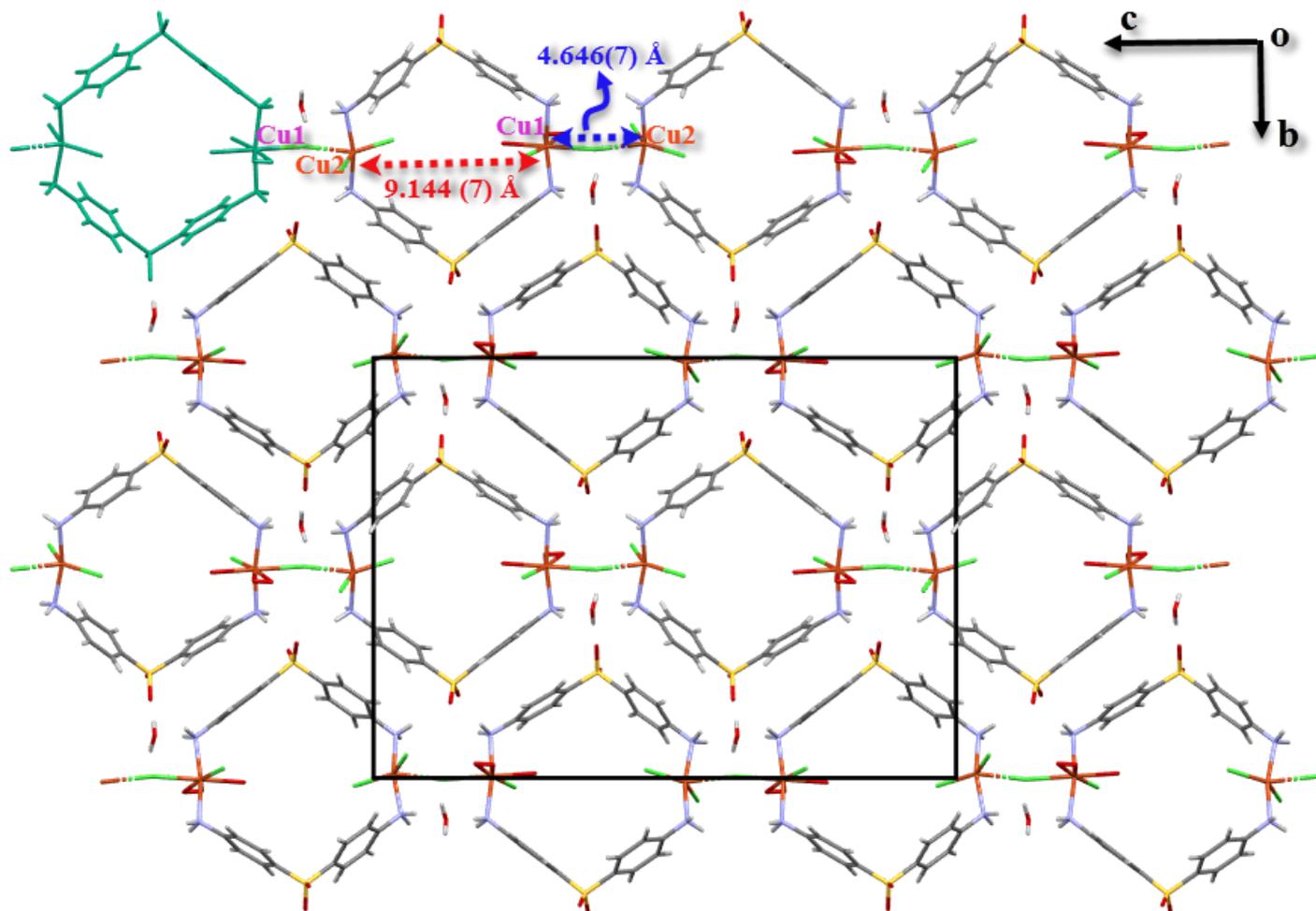
Les longueurs et angles de liaison de la sphère de coordination de chaque ion métallique répertoriés dans le tableau 19, sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés dans la littérature [79].

**Tableau 19** : Distances (Å) et Angles (°) de la sphère de coordination des ions Cu1 et Cu2

Distances (Å)			
Cu1—Cl1	2.302 (2)	Cu1—O2	2.239 (12)
Cu1—Cl2	2.5078 (15)	Cu1—N1	2.075 (5)
Cu1—O1A	2.165 (7)	Cu1—N3	2.064 (5)
Cu2—Cl3	2.2935 (19)	Cu2—N2	2.048 (5)
Cu2—Cl4	2.2328 (17)	Cu2—N4	2.056 (5)
Cu2—Cl2 <sup>i</sup>	2.6229 (15)		
Angles (°)			
Cl2—Cu1—O2	172.3 (3)	N1—Cu1—N3	170.78 (19)
Cl2—Cu1—N1	85.48 (13)	Cl1—Cu1—Cl2	93.71 (7)
Cl2—Cu1—N3	85.72 (14)	Cl1—Cu1—O1A	166.69 (18)
Cl2—Cu1—O1A	99.37 (17)		
Cl2 <sup>i</sup> —Cu2—Cl4	119.63 (7)	Cl2 <sup>i</sup> —Cu2—N2	81.63 (14)
Cl2 <sup>i</sup> —Cu2—Cl3	100.16 (6)	Cl3—Cu2—Cl4	140.19 (8)
Cl2 <sup>i</sup> —Cu2—N4	82.57 (13)	N2—Cu2—N4	164.05 (19)
Cu1—Cl2—Cu2 <sup>ii</sup>	129.80 (6)		

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

L'empilement cristallin de la structure du complexe (V) est formé par des chaînes polymériques isolées qui se déploient le long de l'axe  $\vec{c}$  à  $\vec{b}=0$  et  $1/2$ , où chaque chaîne est bâtie à partir d'un enchaînement d'unité de formule  $[\text{Cu}_2(\text{DDS})_2 \text{Cl}_4 (\text{H}_2\text{O})_2]$ . Les atomes de Cuivre, Cu1 et Cu2 sont liés par un pont chlorure via l'atome Cl2 avec une distance  $\text{Cu1}\dots\text{Cu2}$  de 4.646(7) Å, un angle  $\text{Cu1}-\text{Cl2}\dots\text{Cu2}^i$  de 129.79(5) et par un double pont via les deux molécules de DDS générant des cavités hexagonales avec des distances  $\text{Cu1}\dots\text{Cu2}$  de 9.144(7) Å (**Fig.44**).



**Figure 44 :** Empilement cristallin du complexe (V)

La cohésion du cristal est assurée par onze liaisons hydrogène intermoléculaires fortes, moyennes et faibles de type : O-H...O, O-H...Cl, N-H...O, N-H...Cl et C-H...Cl (Tableau 20), assurant la tridimensionnalité du complexe.

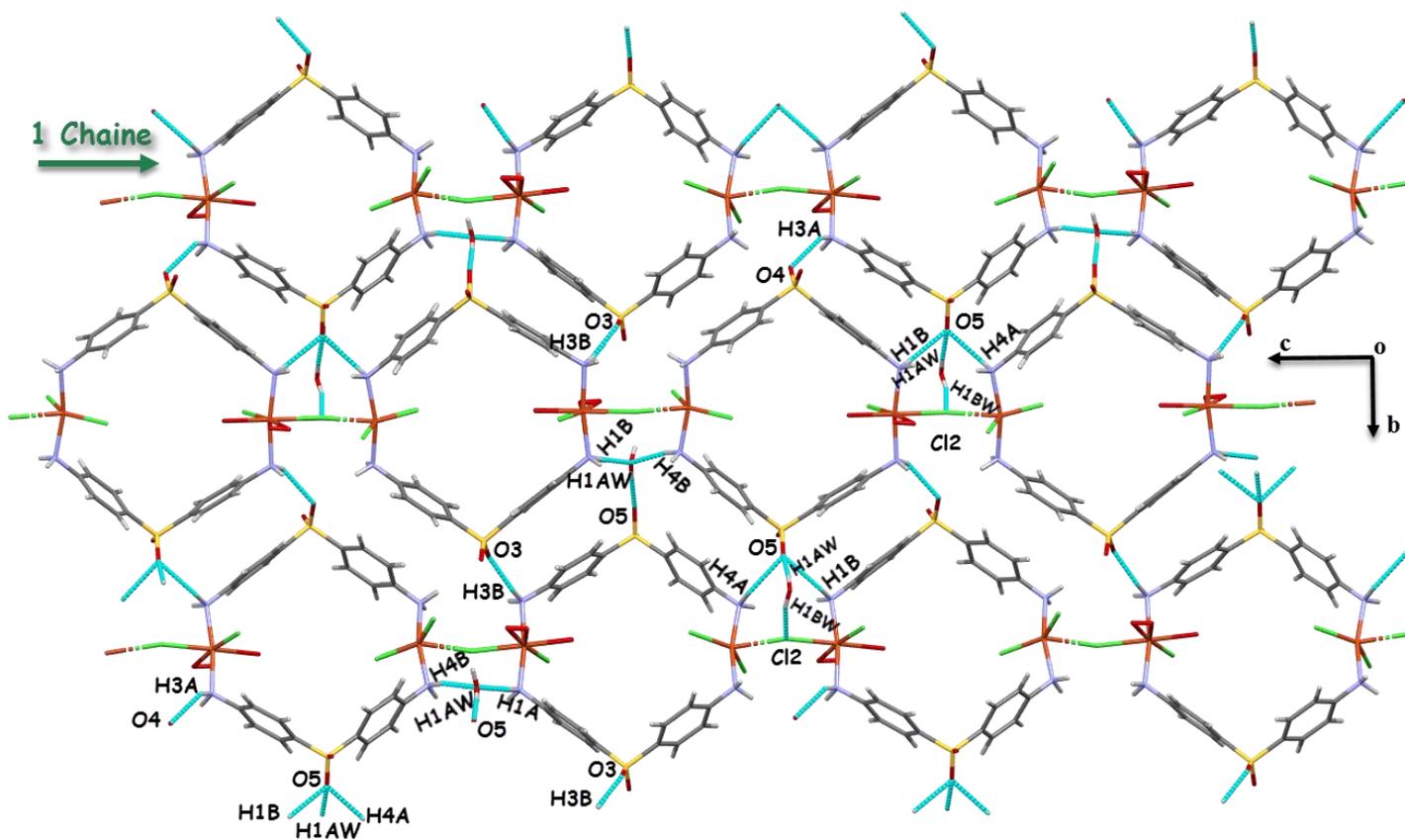
**Tableau 20** : Liaisons hydrogène dans le complexe (V)

<b>D—H...A</b>	<b>D—H (Å)</b>	<b>H...A (Å)</b>	<b>D...A (Å)</b>	<b>D—H...A (°)</b>
O1W—H1AW...O5 <sup>v</sup>	0.8500	2.1500	2.973 (5)	163.00
O1W—H1BW...Cl2 <sup>iii</sup>	0.8500	2.4500	3.203 (4)	148.00
N1—H1A...O1W	0.9000	2.0700	2.971 (5)	175.00
N1—H1B...O5 <sup>iv</sup>	0.9000	2.3900	3.219 (5)	153.00
N3—H3A...O4 <sup>vi</sup>	0.9000	2.3600	3.145 (5)	146.00
N3—H3B...O3 <sup>vii</sup>	0.9000	2.1500	3.028 (5)	165.00
N4—H4A...O5 <sup>viii</sup>	0.9000	2.4800	3.327 (5)	157.00
N4—H4B...O1W <sup>i</sup>	0.9000	2.0500	2.943 (6)	169.00
N2—H2A...Cl3 <sup>iii</sup>	0.9000	2.6400	3.532 (5)	169.00
C2—H2...Cl1 <sup>iii</sup>	0.9300	2.7200	3.448 (6)	136.00
C21—H21...Cl4 <sup>i</sup>	0.9300	2.8100	3.471 (6)	129.00

Codes de symétries: (i)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $-x, y-1/2, -z+1/2$ ; (vi)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (vii)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ ; (viii)  $x-1/2, -y+3/2, -z+1$ .

Les chaînes polymériques sont liées entre elles via neuf liaisons hydrogène fortes et moyennes, formant des couches parallèles au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  (**Fig.45**), qui sont de type :

- O-H...O entre la molécule d'eau et l'oxygène O5 du groupement sulfonyle.
- N-H...O entre les atomes d'hydrogène des groupements amine N1, N3 et N4 et les atomes d'oxygène O3, O4 O5 et O1W du groupement sulfonyle et de la molécule d'eau.
- O-H...Cl entre l'atome d'hydrogène H1BW de la molécule d'eau et l'atome de chlore Cl2.



**Figure 45 :** Jonctions entre chaînes polymériques

La jonction entre les couches est assurée par les liaisons hydrogène de type N-H...Cl et C-H...Cl, générant ainsi des canaux le long de l'axe  $\vec{a}$  (Fig.46 et 47).

L'analyse des surfaces pour ce composé n'a pas été réalisée du fait de l'agitation des atomes d'oxygènes des molécules d'eau qui ont été affinés en iso.

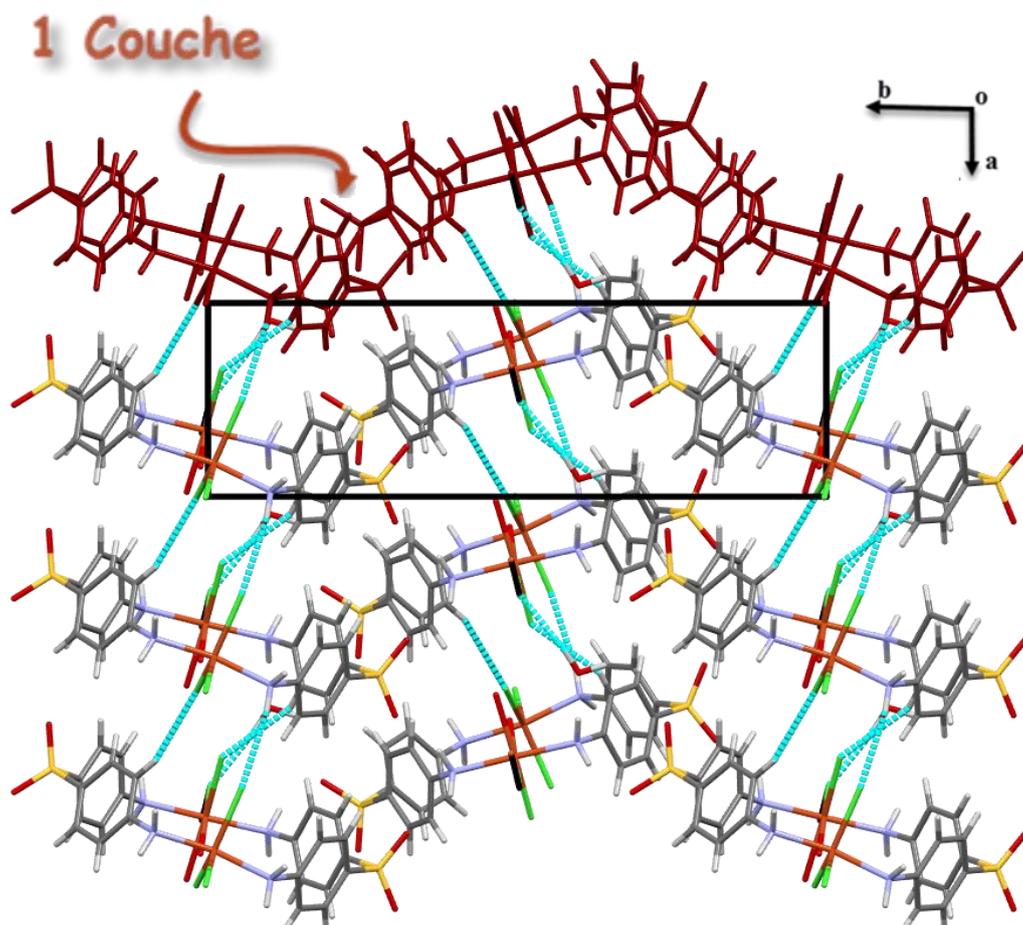


Figure 46 : Jonction entre couches.

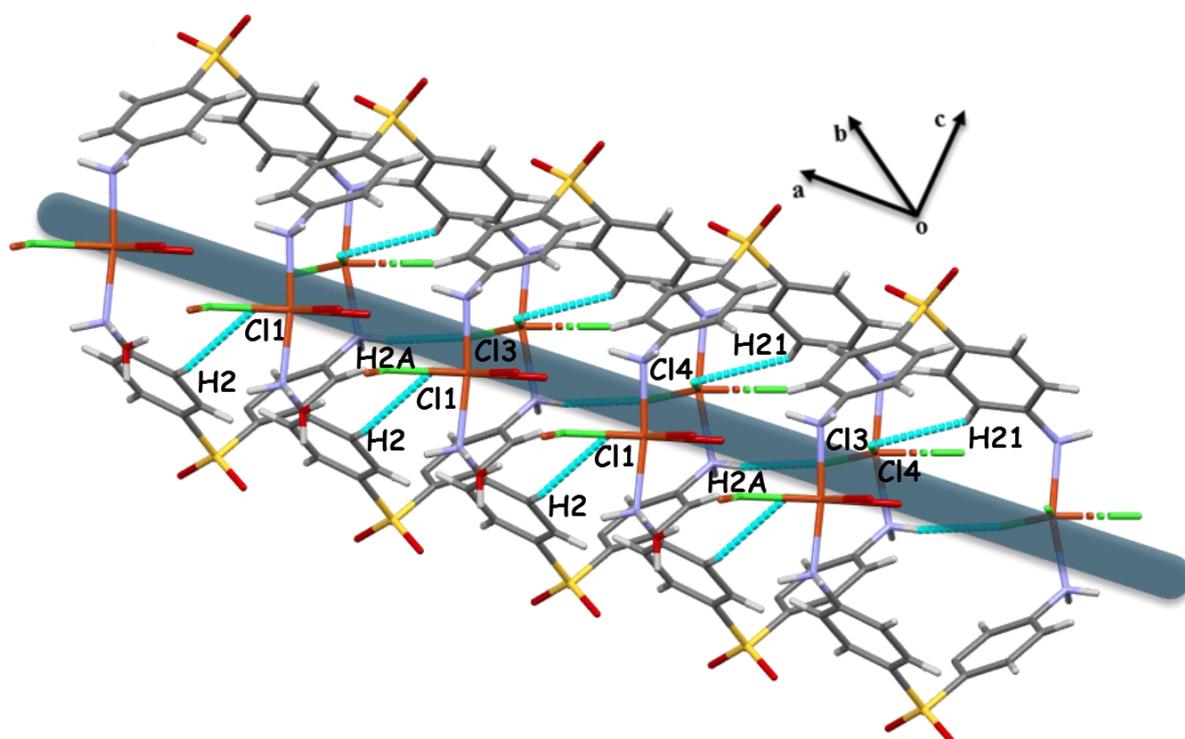


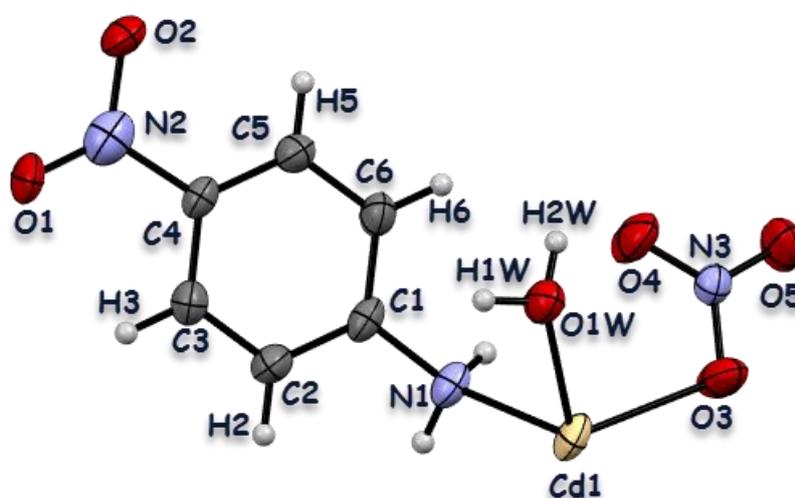
Figure 47 : Canaux générés.

## VI-6. Description structurale du complexe et Analyse des surfaces Hishfeld (VI) diaqua-bis(4-nitroaniline $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium (II)

### VI-6-1-Description structurale

L'obtention du complexe (VI) peut être attribuée à la présence d'une impureté au sein de la poudre de la DDS.

L'unité asymétrique du composé (VI) est formée d'un ion métallique de Cd(II) coordonné à une molécule de 4-nitroaniline, un anion nitrate et une molécule d'eau (**Fig.48**).



**Figure 48** : Ortep de l'unité asymétrique du complexe (VI)  $[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{p-NA})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

L'ion métallique central Cd (II) se trouve sur le centre d'inversion du groupe d'espace  $P2_1/c$  et occupe donc la position spéciale ( $2b$ ). La molécule du complexe (VI) est formée par deux molécules 4-nitroaniline ( $p$ -NA), deux anions nitrate, et deux molécules d'eau (**Fig.49a**). L'ion métallique est donc hexacoordiné  $[\text{CdO}_4\text{N}_2]$ . Le polyèdre de coordination autour de l'atome de  $\text{Cd}^{\text{II}}$  a une géométrie octaédrique légèrement déformée (**Fig.49b**). Les atomes d'oxygène des deux anions nitrate occupent les positions apicales avec des distances Cd-O3 de 2.406 (3) Å et un angle O3-Cd-O3<sup>i</sup> de 180°. Le plan équatorial est formé par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène appartenant respectivement à la 4-nitroaniline et à la molécule d'eau, avec des distances Cd-N1 et Cd-O1W respectivement de 2.342 (3) et 2.317 (3) Å, et des angles N1-Cd-N1<sup>i</sup> et O1W-Cd-O1W<sup>i</sup> de 180°.

Les angles et distances de la sphère de coordination (Tableau 21) sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [80].

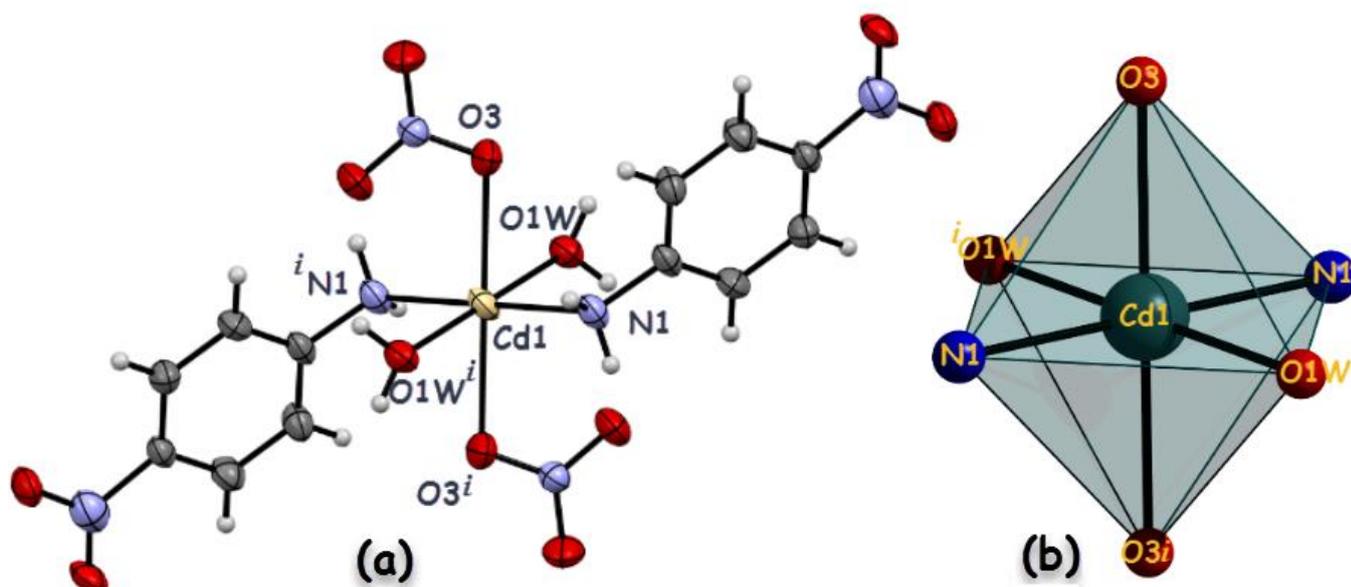


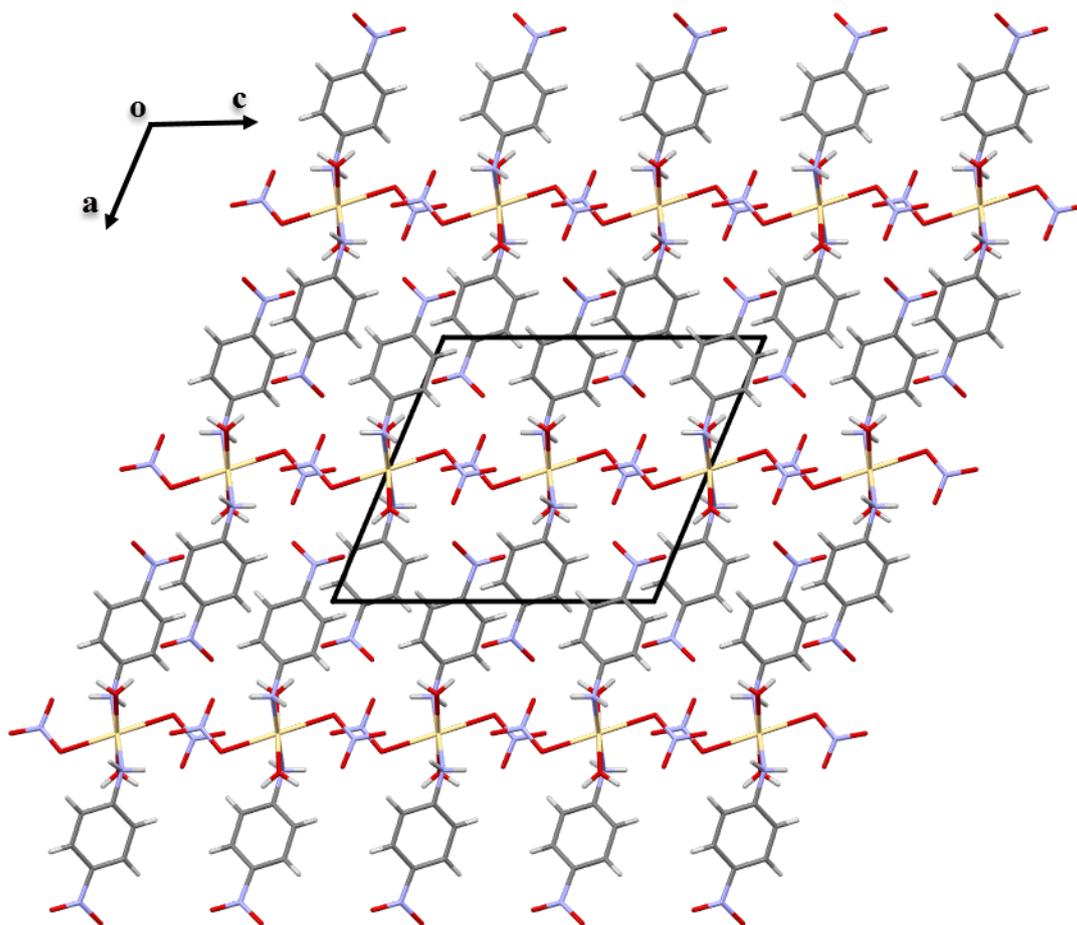
Figure 49 : (a) Sphère de coordination, (b) Polyèdre de coordination du complexe (VI)  
(*i*)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Tableau 21 : Distances (Å) et Angles (°) autour de l'atome Cd<sup>II</sup> du composé (VI):

Distances (Å)					
Cd1—O3/O3 <sup>i</sup>	2.406 (3)	Cd1—N1/N1 <sup>i</sup>	2.342 (3)	Cd1—O1W/O1W <sup>i</sup>	2.317 (2)
Angles (°)					
O3—Cd1—O3 <sup>i</sup>	180.00	O1W—Cd1—O3	101.51 (8)	N1—Cd1—O1W <sup>i</sup>	84.09 (10)
O1W—Cd1—O1W <sup>i</sup>	180.00	O3—Cd1—N1	96.35 (9)	O3—Cd1—N1 <sup>i</sup>	83.65 (9)
N1—Cd1—N1 <sup>i</sup>	180.00	O1W—Cd1—N1	95.91 (10)	O3—Cd1—O1W <sup>i</sup>	78.49 (8)

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

L'empilement cristallin de la structure du composé (VI) est formé par des chaînes monomériques qui se déploient le long de l'axe  $\vec{c}$  à  $a = 1/2$  (Fig.50).



**Figure 50 :** Empilement cristallin du complexe (VI)

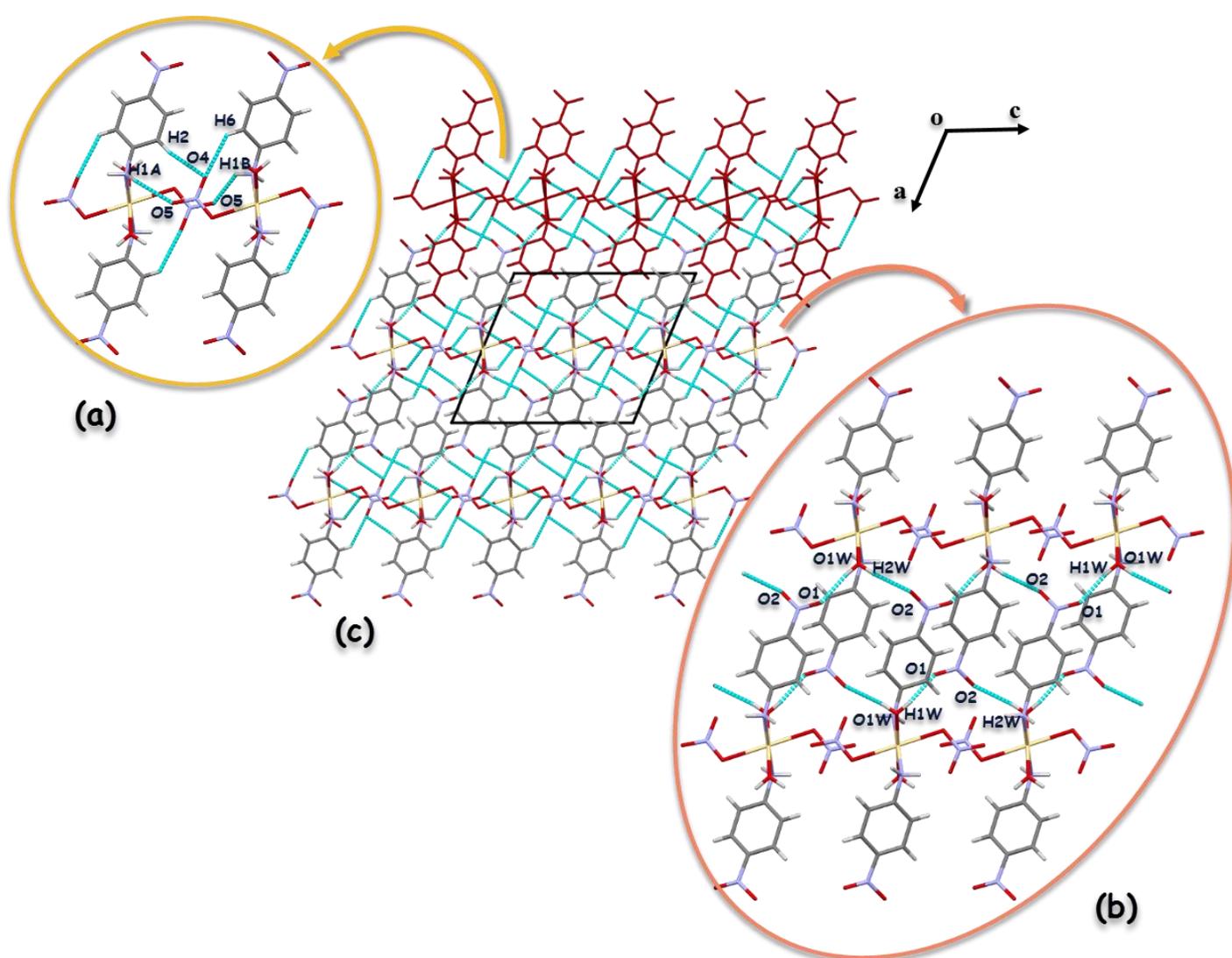
La cohésion et la tridimensionnalité de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles de type O-H...O, N-H...O et C-H...O (Tableau 22).

**Tableau 22 :** Liaisons hydrogène dans le complexe (VI)

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)	N°
O1W—H1W...O1 <sup>iv</sup>	0.84 (4)	1.89 (4)	2.725 (4)	172 (4)	1
O1W—H2W...O2 <sup>v</sup>	0.851 (14)	2.37 (2)	3.166 (4)	155 (4)	2
N1—H1A...O1W <sup>vi</sup>	0.9000	2.7100	3.343 (4)	128.00	3
N1—H1A...O5 <sup>ii</sup>	0.9000	2.4100	3.236 (4)	152.00	4
N1—H1B...O5 <sup>iii</sup>	0.9000	2.3300	2.987 (4)	130.00	5
C2—H2...O4 <sup>ii</sup>	0.9300	2.4900	3.408 (5)	169.00	6
C6—H6...O4	0.9300	2.6000	3.341 (5)	136.00	7

*Codes de symétrie :* (ii)  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (iii)  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (v)  $-x+2, y+1/2, -z+3/2$ .

La jonction entre les entités monomériques le long de l'axe  $\vec{c}$  est assurée par des liaisons hydrogène de type N-H...O entre les atomes d'hydrogène du groupement amine de la 4-nitroaniline et l'atome d'oxygène O5 de l'anion nitrate. Elle est renforcée par une liaison hydrogène faible C2-H2...O4 (**Fig.51a**). Ces interactions entre entités monomériques génèrent des chaînes le long de l'axe  $\vec{c}$ . La jonction entre deux chaînes le long de l'axe  $\vec{a}$  est assurée par des liaisons fortes de type O-H...O entre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau et les atomes O1 et O2 du groupement nitro (**Fig.51b**). Ces interactions intermoléculaires donnent naissance à des couches monomériques suivant le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  (**Fig.51c**). On note la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire faible C6-H6...O4.



**Figure 51** : Jonction entre entités monomériques appartenant à la même couche.

La jonction entre les couches monomériques est assurée par des liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O entre le groupement amine et la molécule d'eau (Fig.52).

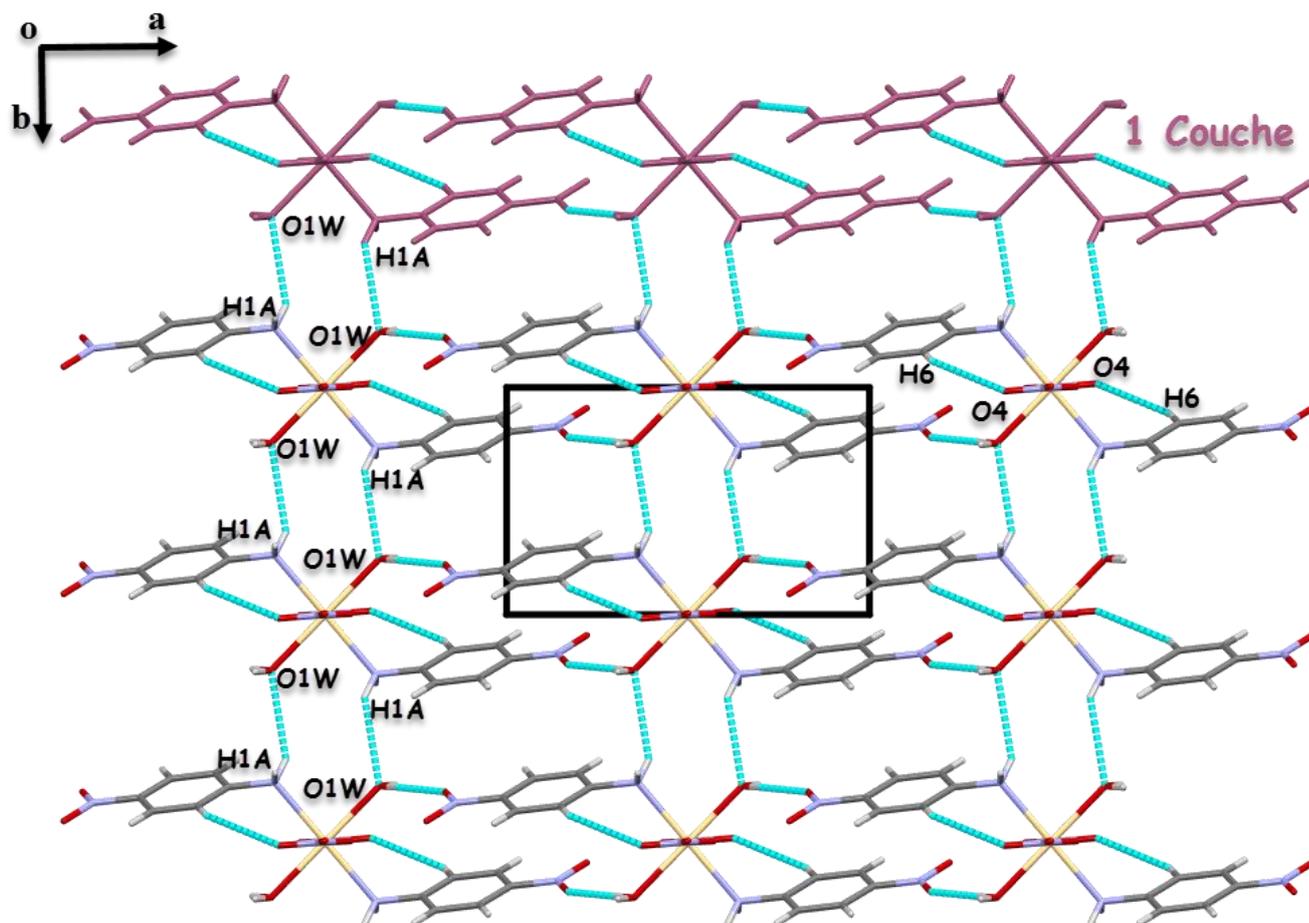
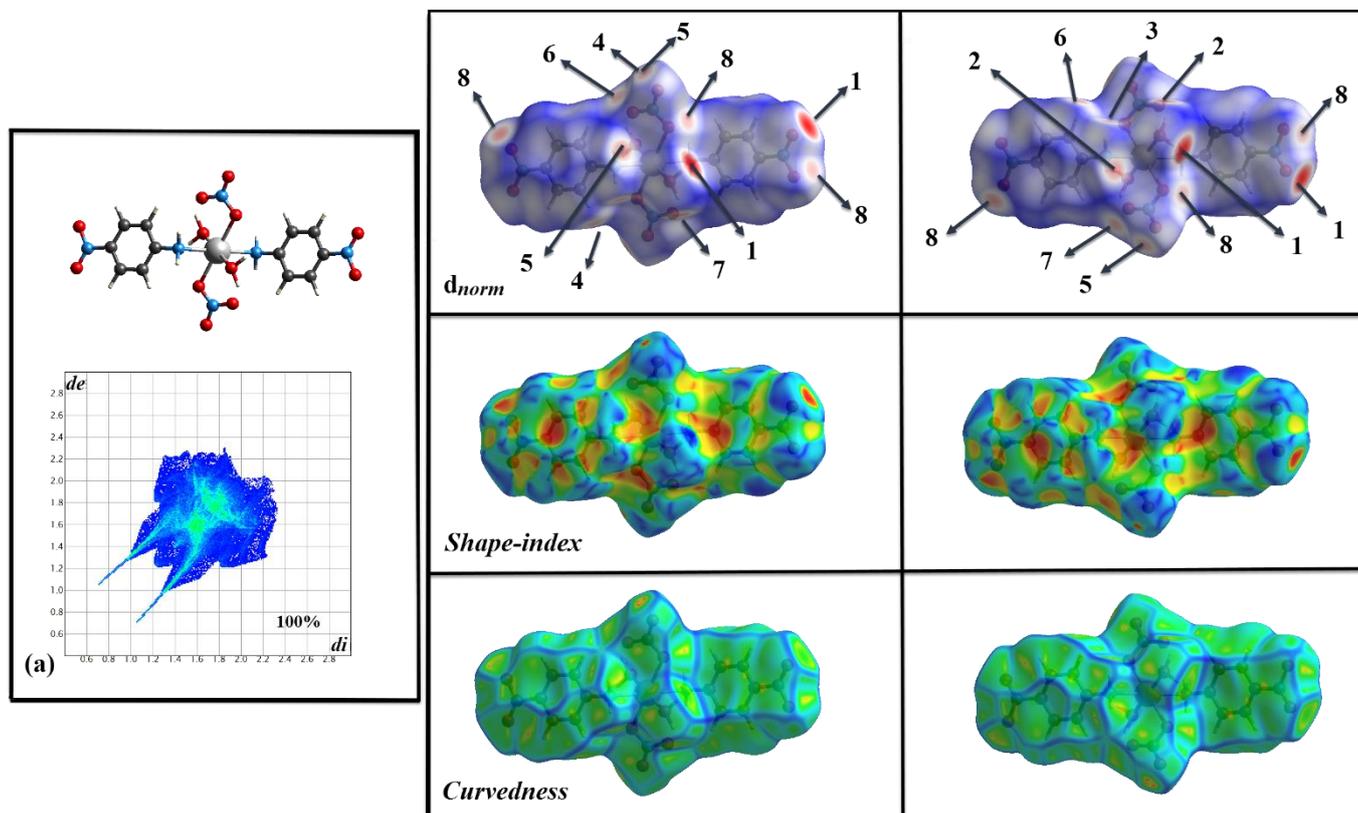


Figure 52 : Jonction entre couches monomériques.

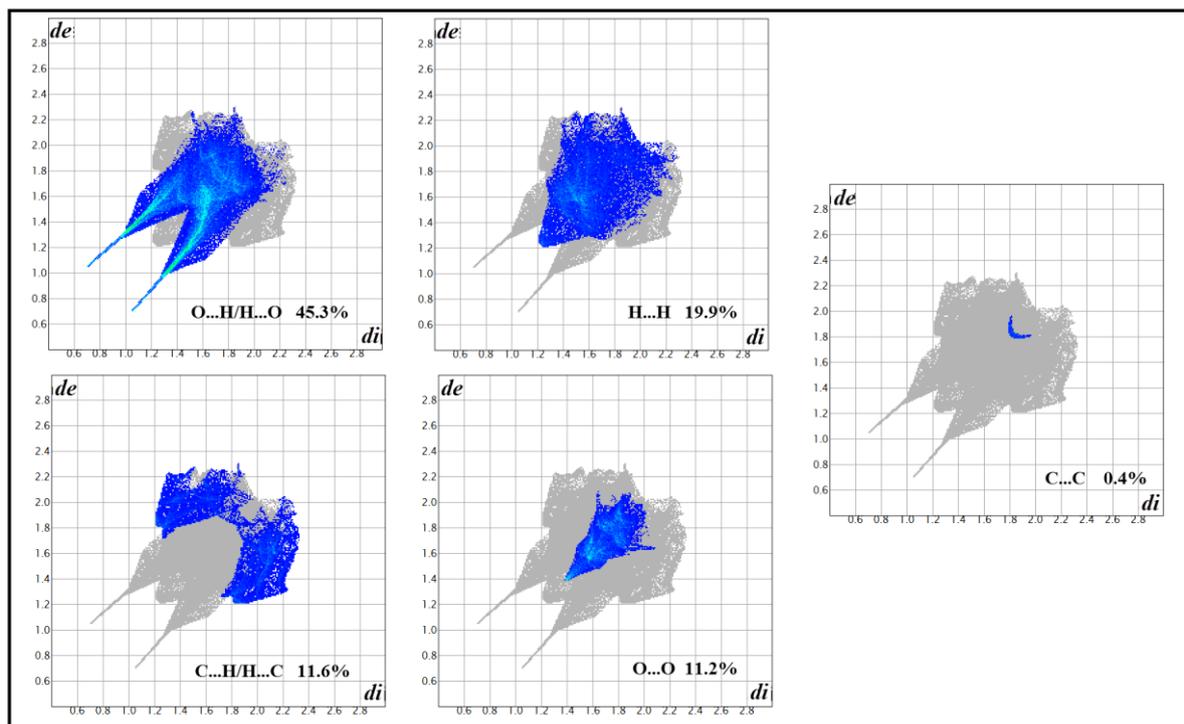
### VI-6-2- Analyse des surfaces Hirshfeld :

La surface Hirshfeld, dépeinte en mode  $d_{norm}$  du complexe (VI), est représentée sur la figure 53 et sur une plage de couleur de -0,6663 (Rouge) et 0,9668 (Bleu). Chaque tache rouge correspond à une interaction se trouvant à l'extérieur de la surface. Un numéro correspondant aux liaisons hydrogène du tableau 22 est attribué à chaque point rouge de la surface.



**Figure 53 :** Analyse des surfaces Hirshfeld (a) 2DFPs (b)  $d_{norm}$  (c) Shape-index (d) Curvedness.

Les empreintes 2DFPs des interactions les plus importantes du complexe (VI) sont représentées sur la figure 54. Les interactions O...H/H...O représentent plus de 45% des interactions totales de la surface. Les interactions H...H, C...H/H...C et O...O représentent respectivement 19.9, 11.6 et 11.2% des interactions de la surface. Les interactions O...O sont des interactions qui ont lieu entre l'atome d'oxygène O3 de l'anion nitrate et l'oxygène O2 du groupement nitro noté 8 (**Fig. 54b**) se trouvant à une distance de 2.794 Å [81]. Cette courte distance O...O, pourrait agir comme un pont électronique, donnant naissance à une délocalisation de la densité électronique [81].



**Figure 54 :** Empreinte digitale 2D (2DFPs) des interactions dans le complexe (VI)

L'absence de triangle concave et convexe sur la surface Hirshfeld dépeinte en mode shape index (**Fig. 53c**) ainsi que l'absence de surface plate sur la surface curvedness (**Fig. 53d**), confirme l'absence d'interaction  $\pi \dots \pi$  ; en plus du très faible pourcentage d'interactions C...C qui est de 0.4% (**Fig. 54**).

## VII. Propriétés Biologiques :

### VII.1. Propriétés Antibactériennes :

La croissance des bactéries peut être inhibée ou même annihilée par des agents antibactériens chimiques. La connaissance des agents antibactériens a débuté vers la fin du 19<sup>ème</sup> siècle quand Pasteur et Joubert expérimentèrent et théorisèrent la concurrence vitale entre bactéries « microorganismes ». Le début du 20<sup>ème</sup> siècle fut marqué par une série de découverte d'antibactériens, de la Pénicilline en 1929 [82<sup>a</sup>] suivie par la découverte en 1930-1935 des sulfamides, notamment du Prontosil [82<sup>b</sup>], et par la découverte des tétracycline [82<sup>c</sup>], Aureomycine (chlorotétracycline) en 1948 et Terramycine (oxytétracycline) en 1950 [82<sup>c</sup>], agents de synthèse à large spectre antibactérien [82<sup>d</sup>]. Cet enchaînement de découverte avait révolutionné le monde médical et permis de sauver des dizaines de millions de vies tout en allongeant l'espérance de vie de plus de 10 ans.

Les médicaments « antibactériens » sont utilisés à faible dose afin de prévenir et traiter une infection bactérienne spécifique sans porter atteinte à l'organisme hôte. Les antibiotiques jouent un rôle important dans le traitement de plusieurs infections bactériennes.

Cependant une utilisation répétitive, entraîne une résistance et une inefficacité de ses agents contre les microorganismes : antibiorésistance.

Ces dernières années ont été marquées par une émergence de plus en plus soutenue d'une résistance aux antibiotiques. En effet, l'utilisation massive et souvent intempestive des antibiotiques, a fait que les bactéries pathogènes ont pu développer des mécanismes de résistance contre la plupart des familles d'antibiotiques disponibles actuellement. La transmission possible de gènes codant pour les mécanismes de résistance entre les différentes espèces bactériennes a provoqué l'apparition de bactéries multi-résistantes surnommées « *Super bug, super bactérie* » ce qui fait que les antibiotiques existant deviennent obsolètes. L'apparition de ces super-bactéries pousse les chercheurs à développer de nouveaux agents antibactériens de plus en plus efficaces, afin de faire face à la mutation des bactéries. L'évaluation de l'activité antibactérienne se fait suivant deux méthodes complémentaires qualitatives et quantitatives [83]. Les méthodes qualitatives telles que la méthode de diffusion des puits sur gélose, ou bien la méthode de diffusion sur disque milieu solide, sont des tests préliminaires qui donnent une idée sur la présence ou l'absence d'activité antibactérienne. Les techniques quantitatives à savoir la méthode de dilution et la méthode de dilution gélose sont utilisées afin de déterminer la concentration minimale inhibitrice (CMI) et la concentration minimale bactéricide (CMB) de chaque composé.

### **VII.1.1 Evaluation de l'activité antibactérienne :**

#### ***a- Méthode de Diffusion sur Disque solide :***

C'est une méthode qualitative réalisée à partir du même principe de l'antibiogramme. Elle est basée sur la diffusion des substances à tester selon un gradient de concentration. La méthode de diffusion sur disque est un test rapide et à faible cout. Elle permet de déterminer si une bactérie est sensible à un antibiotique. La méthode utilise un disque imprégné d'antibiotiques pour tester si des bactéries particulières sont sensibles à des antibiotiques spécifiques. Des quantités connues de bactéries sont cultivées sur des plaques de gélose en présence d'un disque mince contenant des antibiotiques. Si les bactéries sont sensibles à un antibiotique particulier, une zone translucide entoure le disque où les bactéries ne sont pas capables de se développer, c'est ce qu'on appelle la zone d'inhibition. Le diamètre de la zone d'inhibition est fonction de la quantité de médicament dans le disque et de la sensibilité du micro-organisme [84].

#### ***b- Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI)***

La CMI est déterminée comme étant la concentration minimale des substances à tester qui inhibe la croissance de 90% de la population bactérienne après un temps d'incubation de 18 à 24 heures à 37°C. La détermination des CMI des molécules, vis-à-vis des souches bactériennes, est réalisée selon la technique de micro-titration sur microplaques, décrite en 1998 par Eloff [85]. Cinquante microlitres de bouillon Mueller-Hinton sont déposés dans chaque puits. Puis 50 µl de la solution mère du produit à tester sont ajoutés dans le premier puits de chaque ligne à partir duquel on réalise une série de dilutions de raison géométrique 2. Chaque puits est ensuiteensemencé par 50 µl de la suspension bactérienne à 10<sup>8</sup> ufc/ml. Les microplaques sont ensuite incubées à 37 °C pendant 24 heures. La lecture se fait à l'œil nue.

#### ***c- Détermination de la concentration minimale bactéricide (CMB)***

La CMB est la concentration minimale des substances à tester qui produit une réduction de 99.9% de la population bactérienne, avec un reste de 0.1% de germes survivants après 18 à 24 heures d'incubation à 37 °C. L'ensemencement en spots sur des boîtes de gélose Mueller-Hinton se fait a partir de la série de puits en commençant par celui qui a montré la CMI la plus faible.

### VII.1.2. Protocole :

L'inoculum utilisé a été standardisé à une absorbance comprise entre 0,08 et 0,1, lue à 625 nm. C'est l'équivalent à  $10^8$  UFC/mL. L'ensemencement a été réalisé par des écouvillons sur la gélose Mueller Hinton. Les disques, préalablement préparés et imprégnés par une dose de 10  $\mu$ l des produits à tester, ont été ensuite transférés dans la boîte ensemencée. Les disques témoins ont été imprégnés par 10  $\mu$ L de DMSO (control négatif).

Le ligand DDS et les complexes synthétisés ont été dissous dans le même solvant (DMSO) à une concentration de 40mg/ml. 15 ml de gélose Mueller Hinton en surfusion sont coulés dans les boîtes de pétri, après refroidissement et solidification. 100  $\mu$ l de chaque suspension bactérienne de concentration d'environ  $10^8$  CFU/ml, préparée à partir de culture jeune, sont étalées à la surface du milieu gélosé à l'aide d'un râteau. Puis avec une pince stérile, des disques de 6mm environ sont prélevés puis imprégnés avec 10  $\mu$ l de solution ayant des concentrations de 40 mg/ml, 20 mg/ml et 10 mg/ml respectivement et sont ensuite déposés sur la gélose [82]. Le solvant DMSO a été utilisé comme contrôle négatif du fait qu'il est considéré comme étant un solvant stérile, ne favorisant pas la prolifération bactérienne.

Les boîtes pétris sont mises dans l'étuve à une température de 37°C pendant 24 heures. Chaque essai est réalisé en triplicata [86]. Les antibiotiques ont été utilisés comme témoins positifs, les boîtes ont été ensuite incubées pendant 24 h à 37 °C.

Après incubation, l'absence de la croissance microbienne se traduit par un halo translucide autour du disque, identique à la gélose stérile, dont le diamètre est mesuré et exprimé en millimètre.

### VII.1.3. Lecture :

La lecture se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition autour de chaque disque à l'aide d'une règle : en mesurant la moyenne de deux diamètres perpendiculaires passant par le milieu du disque. Trois répétitions ont été effectuées pour chaque souche. L'activité antimicrobienne est considérée comme positive à partir d'un diamètre supérieur à 6 mm [87].

La lecture est évaluée comme suit :

- Très Forte activité : diamètre  $\geq 20$  mm
- Bonne activité : diamètre entre 16-20 mm
- Moyenne activité : diamètre entre 11-15 mm
- Faible activité : diamètre  $\leq 10$  mm

➤ **Matériels biologiques :**

Sept souches bactériennes ont été utilisées dans ce travail, il s'agit de :

- Deux bactéries à Gram négatif : *Escherichia coli* ATCC25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853.
- Quatre bactéries à Gram positif : *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Enterococcus faecalis* ATCC29212 ; *Bacillus cereus* ATCC 10876 ; *Bacillus subtilus* ATCC6633.

**VII.1.4. Resultats de l'activité antibactérienne :**

L'activité antibactérienne du ligand et des complexes (I), (II) et (IV) a été évaluée sur six souches bactériennes, deux à gram négatif et quatre à gram positif : les références des souches bactériennes testé sont cité ci-dessus. Les diamètres des zones d'inhibitions sont rapportés dans les tableaux 23 et 24.

**Tableau 23 :** Diamètres des zones d'inhibition (mm) des produits de synthèse testés vis-à-vis des bactéries à *Gram négatif*.

mg/ml	Diamètre zone d'inhibition (mm)					
	<i>E.coli</i>			<i>P.aeruginosa</i>		
	40	20	10	40	20	10
DDS	AN*	AN	AN	AN	AN	7
(I)	16	11	8	8	AN	AN
(II)	13	12	10	AN	AN	AN
(IV)	16	15	13	12	11	8

\* : AN : Activité nul

**Tableau 24 :** Diamètres des zones d'inhibition des produits de synthèse testés vis-à-vis des bactéries à *Gram positif*

mg/ml	Diamètre zone d'inhibition (mm)											
	<i>B. cereus</i>			<i>B. subtilus</i>			<i>S. aureus</i>			<i>E. faecalis</i>		
	40	20	10	40	20	10	40	20	10	40	20	10
DDS	25	26	24	25	20	20	AN*	AN	AN	20	25	23
(I)	27	22	21	22	19	19	26	25	19	30	25	24
(II)	22	20	16	21	19	17	19	16	13	22	19	18
(IV)	34	30	30	34	29	28	29	26	22	30	30	30

\* : AN : Activité nulle

Les résultats montrent que le ligand n'a aucune activité sur les bactéries à gram négatif ainsi que sur la bactérie à gram positif *Staphylococcus aureus*. Par contre, il présente une très bonne activité avec un diamètre des zones d'inhibition variant entre 20~26 mm pour les bactéries à gram positif *Enterococcus faecalis* ; *Bacillus cereus* et *Bacillus subtilus*.

Les complexes synthétisés montrent une activité inhibitrice sur les bactéries à gram négatif et positif. L'activité inhibitrice la plus élevée sur les bactéries à gram négatif est attribuée au Cd-CPs (IV) sur les deux souches bactériennes avec un diamètre de la zone d'inhibition pour la concentration minimale de 13 et 8 mm respectivement pour les souches *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*. Les complexes de cuivre (I) et (II) ont montré une activité moyenne vis-à-vis de la souche *Escherichia coli*. Tandis que, aucune activité inhibitrice n'a été observée pour la souche *P. aerogenosa*.

Les résultats de l'activité antibactérienne des complexes sur les souches à gram positif sont excellents. Tous les complexes ont montré une activité inhibitrice vis-à-vis de toutes les souches testées. L'activité antibactérienne la plus élevée est démontrée par le Cd-CPs avec un diamètre de zone d'inhibition pour les concentrations minimales de 30 mm pour les souches *E. faecalis* et *B. cereus*, et de 22 et 28 mm respectivement pour les souches *S. aureus* et *B. subtilus*. Le complexe (II) présente les plus faibles zones d'inhibition en comparaison des deux autres complexes synthétisés. Cependant l'activité antibactérienne de ce complexe n'est pas négligeable.

Les complexes synthétisés présentent une meilleure activité inhibitrice contre les *Gram positifs* que les *Gram négatifs*. Cette variabilité des résultats de l'activité biologique des produits synthétisés peut dépendre de la structure chimique, des propriétés physicochimiques et des caractéristiques des membranes plasmiques des bactéries. Le fait que chacun des produits testés démontre une activité antibactérienne contre les souches étudiées suggère que ces microorganismes ont peu de défense contre les produits testés. Cependant, ces résultats sont en accord avec le fait que les bactéries *Gram-positifs*, telles que *S. aureus*, sont généralement plus sensibles aux antibiotiques en comparaison aux bactéries *Gram-négatifs*. Cette sensibilité est généralement liée à la structure de la paroi cellulaire. La paroi des bactéries *Gram-positifs* est organisée de telle sorte qu'elle offre moins de protection contre les corps étrangers, ces bactéries sont donc plus vulnérables à la destruction [88].

En comparant les résultats des zones d'inhibitions des complexes synthétisés avec ceux des antibiotiques (Tableau 25) présents sur le marché, on constate que les complexes synthétisés présentent de très bons résultats, en général équivalents ou supérieurs à la majorité des antibiotiques actuellement utilisés.

**Tableau 25 : Profile de sensibilité aux antibiotiques des bactéries testées**

Antibiotiques	Diamètre zone d'inhibition (mm)					
	<i>E. coli</i>	<i>P. aerogenosa</i>	<i>B. cereus</i>	<i>B. subtilus</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. faecalis</i>
<i>Ampicilline (Amp)</i> 10µg/disc	20	20	30	32	25	10
<i>Streptomycine (STR)</i> 500µg/disc	18	20	33	30	22	36
<i>Gentamicine (GNM)</i> 10µg/disc	15	18	27	26	19	26
<i>Vancomycine (VA)</i> 5µg/disc	0	0	20	20	0	18
<i>Clindamycine (CD)</i> 2µg/disc	0	0	18-19	20	0	0
<i>Pefloxacine (PEF)</i> 5µg/disc	28	32-30	29-30	30	33	31
<i>Tobramycine (TOB)</i> 10µg/disc	8	11	25	25	11	25
<i>Amoxicilline (AML)</i> 25µg/disc	10	8	20	20	8	0
<i>Tetracycline (TE)</i> 30µg/disc	21	20	32	34	25	30
<i>Co-trimoxazole (COT)</i> 25µg/disc	29	27	35	34	31	33
<i>Azithromycine (AZM)</i> 15µg/disc	18	20	22	22	14	0
<i>Cefazoline (CZ)</i> 30µg/disc	21	23	48	48	25	20
<i>Pénicilline (P)</i> 10µg/disc	0	8	30	30	9	14

La détermination des paramètres antibactériens à savoir CMI et CMB a été réalisée sur les six souches bactériennes. La mesure de la CMI et CMB des produits synthétisés sur les souches à Gram positifs et négatifs est rapportée sur les tableaux 26 et 27. Elles n'ont été réalisées que pour les composés ayant montré une activité antibactérienne.

**Tableau 26 : CMI- CMB de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à Gram négatif :**

	CMI (mg/ mL)				CMB (mg/ mL)			
	DDS	(I)	(II)	(IV)	DDS	(I)	(II)	(IV)
<i>Escherichia coli</i>	AN*	5	10	2.5	AN	10	40	5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	AN	AN	AN	5	AN	AN	AN	10

\* : AN : Activité nulle

**Tableau 27** : CMI-CMB de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à *Gram positif* :

	CMI (mg/ mL)				CMB (mg/ mL)			
	DDS	(I)	(II)	(IV)	DDS	(I)	(II)	(IV)
<i>Bacillus subtilus</i>	10	5	10	2.5	> 40	20	40	10
<i>Bacillus cereus</i>	2.5	2.5	2.5	< 0.156	10	5	5	< 0.156
<i>Staphylococcus aureus</i>	AN*	5	10	2.5	AN	10	40	5
<i>Enterococcus faecalis</i>	1.25	10	5	< 0.156	40	40	> 40	< 0.156

\* : AN : Activité nulle

Les CMI et CMB des complexes sur les souches à gram négatif montrent que le complexe (IV) est le plus actif avec une CMI et CMB de 2.5 et 5 mg/mL sur la souche *Escherichia Coli*. Il est d'avantage actif sur les souches à gram positif avec une CMI et CMB inférieures à 0.156 mg/mL pour les deux souches *Bacillus cereus* et *Enterococcus faecalis*. Les complexes (I) et (II) montrent de bons résultats semblables à ceux de la molécule DDS et en particulier sur la souche *Bacillus cereus* où la CMI est de 2.5 mg/mL, mais montrent une CMB plus faible de 5 mg/mL pour les complexes synthétisés contre 10mg/mL pour la molécule DDS. Tandis que la molécule de DDS n'a montré aucune activité antibactérienne contre la souche bactérienne *Staphylococcus aureus*, les composés synthétisés montrent une bonne activité avec une CMI de 2.5, 5 et 10 mg/mL et une CMB de 5, 10 et 40 mg/mL respectivement pour les composés (IV), (I) et (II). Concernant la souche *Enterococcus faecalis* la molécule de DDS montre de meilleurs résultats que les complexes (I) et (II).

Nous pouvons en déduire que les propriétés antibactériennes de la molécule de DDS ont été globalement améliorées par la complexation. Le complexe (IV) a montré d'excellents résultats en comparaison avec les complexes (I) et (II). Plusieurs études sur les activités antibactériennes des complexes de coordinations à base de cadmium ont été menées ces dernières années. Elles soulignent que l'ion métallique Cd<sup>II</sup> libre est plus toxique que ses complexes. Ceci est dû à la baisse de la biodisponibilité de l'ion métallique complexé [89].

#### ➤ Rapport CMB/CMI :

Le rapport CMB/CMI permet de caractériser le type d'activité d'un antibiotique donné [90]:

- CMB/CMI ≤ 2 : antibiotique bactéricide « CMB et CMI proches »
- CMB/CMI 4 à 16 : antibiotique bactériostatique « CMB très éloignée de la CMI ».
- CMB/CMI > 16 : bactérie dite tolérante à l'antibiotique.

Il découle de cette mesure une classification des antibiotiques en deux groupes : les *antibiotiques bactéricides* et les *antibiotiques bactériostatiques*.

Un antibiotique est dit *bactériostatique* s'il modère la croissance bactérienne en interférant avec la synthèse des protéines bactériennes, la production d'ADN bactérien, et le métabolisme cellulaire bactérien. Les antibiotiques bactériostatiques inhibent la croissance et la reproduction des bactéries, mais ne les tuent pas, alors que les antibiotiques dit *bactéricides* tuent les bactéries.

A partir des Tableaux 28 et 29, nous pouvons dire que le complexe (IV) a une activité antibactérienne bactéricide vis-à-vis de toutes les souches bactériennes testées, mis à part sur la souche *Bacillus subtilus* où il présente une activité antibactérienne bactériostatique. Les complexes (I) et (II) ont respectivement une activité antibactérienne bactéricide et bactériostatique vis-à-vis de la souche bactérienne à gram négatif *Escherichia coli*. La souche bactérienne à gram positif *Enterococcus faecalis* est tolérante à la présence du complexe (II) et à la molécule de DDS.

**Tableau 28** : Rapport CMB/CMI de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à Gram Négatif

	CMB/CMI			
	DDS	(I)	(II)	(IV)
<i>Escherichia coli</i>	AN	2	4	2
<i>Pseudomonas aerogenosa</i>	AN	AN	AN	2

AN : Activité nul

**Tableau 29** : Rapport CMB/CMI de la DDS et des complexes synthétisés vis-à-vis des bactéries à Gram positif

	CMB/CMI			
	DDS	(I)	(II)	(IV)
<i>Bacillus subtilus</i>	> 4	4	4	4
<i>Bacillus cereus</i>	4	2	2	1
<i>Staphylococcus aureus</i>	AN	2	4	2
<i>Enterococcus faecalis</i>	32	4	> 8	1

AN : Activité nul

## VII.2. Propriétés Anti oxydantes :

Au cours des dernières décennies, les mécanismes d'oxydation et le rôle des radicaux libres dans les systèmes vivants ont été l'objet d'une attention accrue [91]. L'oxydation est une réaction chimique impliquant un transfert d'électrons d'une substance à un agent oxydant. Les réactions d'oxydation peuvent produire des radicaux libres, qui déclenchent des réactions en chaîne endommageant les cellules. Les antioxydants terminent ces réactions en chaîne en éliminant les intermédiaires de radicaux libres et inhibent d'autres réactions d'oxydation en cédant leurs propres électrons aux radicaux libres. Lorsqu'un radical libre gagne l'électron d'un antioxydant, il n'a plus besoin d'attaquer la cellule et la réaction en chaîne d'oxydation est interrompue. Après le don d'un électron, l'antioxydant devient un radical libre, les antioxydants dans cet état ne sont pas nocifs car ils ont la capacité de s'adapter au changement d'électrons sans devenir réactifs [92]. Un antioxydant est une substance qui retarde ou empêche la détérioration, l'endommagement ou la destruction par oxydation. Un antioxydant est une molécule capable de ralentir ou d'empêcher l'oxydation d'autres molécules. Dans les systèmes biologiques, la définition des antioxydants a été étendue à toute substance qui, lorsqu'elle est présente à de faibles concentrations par rapport à celles d'un substrat oxydable, retarde ou empêche de manière significative l'oxydation de ce substrat [93]. Il existe une quête croissante autour de l'utilisation de molécules antioxydantes, car elles ont la capacité d'étouffer les radicaux libres, protégeant ainsi les cellules et les tissus des dommages oxydatifs. Les antioxydants sont absolument essentiels pour maintenir une santé et un bien-être cellulaires systémiques et optimaux.

Les antioxydants peuvent être très utiles pour améliorer la qualité de vie en prévenant ou en retardant l'apparition de maladies dégénératives.

Différents tests ont été introduits pour mesurer la capacité antioxydante des aliments, des plantes et des échantillons synthétiques. Le concept de capacité antioxydante est d'abord issu de la chimie et a ensuite été adapté à la biologie, à la médecine, à l'épidémiologie et à la nutrition [94]. Diverses méthodes sont utilisées pour étudier la propriété antioxydante des échantillons.

- **Détermination in vitro de la capacité antioxydante [95] :**

Cette approche présente des avantages par rapport à la simple quantification des composants antioxydants car elle fournit une mesure de leur efficacité. Les différentes méthodes in vitro conventionnelles les plus récentes sont :

- a) **Méthodes de transfert d'atomes d'hydrogène (HAT):**
  - Oxygen radical absorbance capacity (ORAC)
  - Lipid peroxidation inhibition capacity (LPIC)
  - Total radical trapping antioxidant parameter (TRAP)
  - Inhibited oxygen uptake (IOC)
  - Hydroxyl radical scavenging activity by p-NDA (p-butrisidunethyl aniline)
  - Scavenging of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radicals
  - Scavenging of super oxide radical formation by alkaline (SASA)
- b) **Méthodes de transfert d'électrons (ET)**
  - Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) decolourization
  - Ferric reducing antioxidant power (FRAP)
  - ABTS radical scavenging method
  - DPPH free radical scavenging assay
  - Copper (II) reduction capacity vi. Total phenols by Folin-Ciocalteu
  - N,N-dimethyl-p-phenylenediamine (DMPD) assay
- **Détermination in vivo du dosage des antioxydants [96]**
  - Ferric reducing ability of plasma
  - Reduced glutathione (GSH)
  - Glutathione peroxidase (GSHPx)
  - Glutathione-S-transferase (GSt)
  - Superoxide dismutase (SOD) method
  - Catalase (CAT)
  - c-Glutamyl transpeptidase activity (GGT)
  - Glutathione reductase (GR) assay.

Les molécules antioxydantes peuvent piéger les radicaux et les espèces réactives de l'oxygène, afin de prévenir les dommages cellulaires et d'autres troubles métaboliques. Le mécanisme de balayage a été expliqué avec le transfert d'électrons par don d'hydrogène [97]. L'objectif de cette étude est de déterminer les activités antioxydantes des complexes métalliques (I), (II), (III) et (IV) ainsi que la molécule de DDS. Dans ce but, trois méthodes spectrophotométriques in vitro, à savoir, piégeage des radicaux libres DPPH (1,1-diphényl 2-picrylhydrazyl), piégeage des radicaux cationiques ABTS (acide 2,2'-azino-bis 3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonique), et

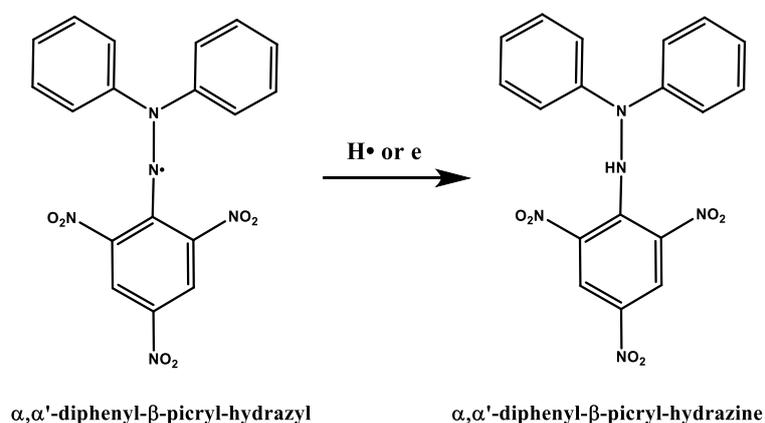
CUPRAC (pouvoir de réduction des ions cuivriques) ont été appliquées pour déterminer l'activité antioxydante des complexes.

❖ **Piégeage des radicaux libres DPPH (1,1-diphényl 2-picrylhydrazyl) :**

L'activité de piégeage des radicaux DPPH (**Fig.55**) [98] est un test standard pour la détermination de l'activité antioxydante et offre une technique rapide pour cribler l'activité de piégeage des radicaux d'un composé.

Le DPPH est un radical bien connu et un piègeur «Scavenger» pour d'autres radicaux. La méthode de dosage est basée sur la mesure de la capacité de piégeage des antioxydants à son égard.

Le radical DPPH peut accepter un radical électronique ou hydrogène pour se stabiliser. L'électron impair de l'atome d'azote dans le DPPH est réduit en recevant un atome d'hydrogène des antioxydants à l'hydrazine correspondante [99]. Le radical DPPH a une couleur violet foncé en solution en raison d'une forte bande d'absorption centrée à environ 517 nm, lorsqu'une solution d' $\alpha$ - $\alpha$ -diphényl- $\beta$ -picryl hydrazyl est mélangée à celle d'une substance qui peut donner un atome d'hydrogène. Cela donne alors naissance à la forme réduite  $\alpha$ - $\alpha$  diphényl- $\beta$ picryl hydrazine ; il devient alors incolore avec une couleur jaune pâle résiduelle du groupe picryle toujours présente. Cette propriété permet un contrôle visuel de la réaction, l'intensité de la couleur est proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons. Elle est mesurée à 517 nm.



**Figure 55 :** DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl) .

L'effet de piégeage des radicaux DPPH a été réalisé selon la méthode employée pour la première fois par Blois [98]. Le radical DPPH est dissous dans du méthanol et gardé à  $-20^{\circ}\text{C}$  à l'abri de la lumière. Des solutions méthanoïques des composés testés ont été préparées à des concentrations de 12.5, 25, 50, 100, 200, 400 et 800  $\mu\text{g/mL}$ . Pour une lecture rapide une microplaque de 96 puits de volume 200  $\mu\text{L}$  pour chaque puits a été utilisé. Chaque puits a été

remplit de 160 $\mu$ L de solution DPPH et 40 $\mu$ L du composé testé. Cette étape a été réalisée en triplicata pour chaque concentration. Un blanc DPPH a été préparé ainsi qu'un contrôle négatif à savoir le méthanol et un contrôle positif à savoir BHA et BHT. Les changements (diminution) de l'absorbance à 517 nm ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Les activités de piégeage des radicaux ont été exprimées en pourcentage d'inhibition et ont été calculées à l'aide de la formule suivante :

$$I\% = (\text{Abs contrôle} - \text{Abs échantillon} / \text{Abs contrôle}) \times 100$$

Où:

Abs contrôle : absorbance du blanc.

Abs échantillon : absorbance de l'échantillon, qui contient les réactifs et le composé à tester.

I% : pourcentage inhibition.

**Tableau 30** : % Inhibition du DPPH des composés testés

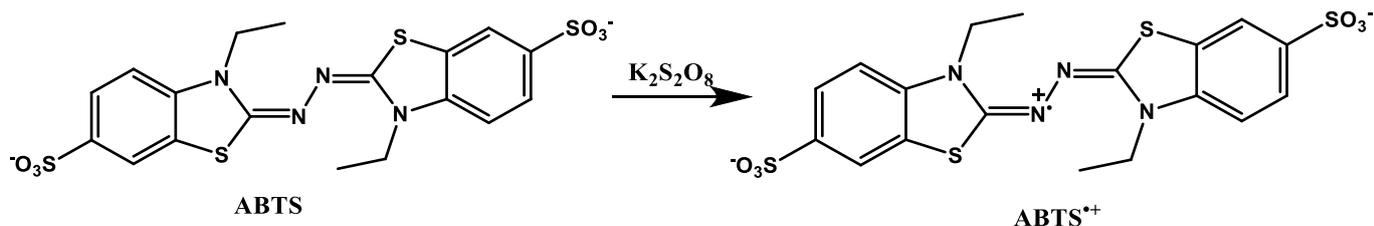
Composé	% Inhibition du DPPH							
	12.5 $\mu$ g	25 $\mu$ g	50 $\mu$ g	100 $\mu$ g	200 $\mu$ g	400 $\mu$ g	800 $\mu$ g	IC <sub>50</sub> $\mu$ g/mL
<b>DDS</b>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>2,2'-bipy</b>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>(I)</b>	2,22 $\pm$ 2,09	8,34 $\pm$ 1,19	9,19 $\pm$ 1,10	10,59 $\pm$ 0,61	13,83 $\pm$ 4,17	13,83 $\pm$ 0,12	13,94 $\pm$ 0,15	ND
<b>(II)</b>	NA	NA	NA	NA	0,49 $\pm$ 0,82	2,50 $\pm$ 4,97	8,78 $\pm$ 0,10	ND
<b>(III)</b>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	0,37 $\pm$ 1,07	ND
<b>(IV)</b>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<b>BHA</b>	76,55 $\pm$ 0,48	79,89 $\pm$ 0,26	81,73 $\pm$ 0,10	84,18 $\pm$ 0,10	87,13 $\pm$ 0,17	89,36 $\pm$ 0,19	90,14 $\pm$ 0,00	6.14 $\pm$ 0.41
<b>BHT</b>	49,09 $\pm$ 0,76	72,63 $\pm$ 2,06	88.73 $\pm$ 0,89	94.00 $\pm$ 0,31	94.97 $\pm$ 0,08	95.38 $\pm$ 0,41	95.02 $\pm$ 0,23	12.99 $\pm$ 0.41
<b><math>\alpha</math>-Tocoph</b>	37,21 $\pm$ 1,82	81,53 $\pm$ 1,51	89,23 $\pm$ 0,12	89,38 $\pm$ 0,19	89,45 $\pm$ 0,22	89,99 $\pm$ 0,23	89,52 $\pm$ 0,33	13.02 $\pm$ 5,17

NA : non absorbant. ND : Non déterminer. BHA : Butyl hydroxy anisole. BHT : Butyl hydroxy toluène.  $\alpha$ -tocophérol.

En général, il existe deux mécanismes par lesquels les antioxydants éliminent les radicaux libres dans les systèmes biologiques. Le premier mécanisme est basé sur une abstraction directe d'hydrogène de l'antioxydant, tandis que le second mécanisme implique le processus de transfert d'électrons concerné par les prototypes [100]. L'activité de piégeage des radicaux DPPH $\cdot$  des antioxydants standards (BHA, BHT et  $\alpha$ -tocophérol) et des complexes rapportés dans le tableau 30, montre que les complexes ainsi que la molécule de DDS, ne présentent pas d'activité de piégeage des radicaux libres DPPH, mis a part le complexe (I) où l'activité est très faibles.

❖ **Piégeage des radicaux cationiques ABTS (acide 2,2'-azino-bis 3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonique) :**

Le piégeage des radicaux cationique ABTS (**Fig.56**) [101] est une méthode facile et rapide pour explorer l'activité antioxydante de composés nouvellement synthétisés [102]. Le test ABTS est utilisé dans de nombreux laboratoires de recherche tant biologique qu'agricole [103]. II], il est par exemple utilisé dans l'industrie agroalimentaire dans le but de mesurer les capacités antioxydantes des aliments. La technique de piégeage des radicaux cationique est basée sur la production directe du chromophore  $ABTS^{\bullet+}$  par réaction de l'ABTS et du persulfate de potassium. Ce cation radical est de couleur bleue et absorbe la lumière à 734 nm [104]. L'antioxydant réduit l' $ABTS^{\bullet+}$  en ABTS, conduisant à la décoloration de la solution bleu-vert [102]. L' $ABTS^{\bullet+}$  est plus réactif que le DPPH $^{\bullet}$  et la réaction des antioxydants avec l'ABTS implique un transfert d'électrons très rapide suivi d'un mécanisme de transfert de protons (TE – TP).



**Figure 56 :** ABTS (acide 2,2'-azino-bis 3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonique).

Une solution mère de cation radicalaire  $ABTS^{\bullet+}$  a été préparée en mélangeant une solution aqueuse ABTS avec une solution de persulfate de potassium à une concentration finale de 7 mM et 2,45 mM, respectivement. Le mélange a été maintenu dans l'obscurité à température ambiante pendant 16 h avant son utilisation. La solution  $ABTS^{\bullet+}$  obtenue a été ajustée pour atteindre une valeur d'absorbance de  $0,7 (\pm 0,02)$  à 734 nm. Le même mode opératoire utilisé pour l'activité avec le DPPH a été réalisé ici avec l' $ABTS^{\bullet+}$ . Des blancs de solvant ont été exécutés pour chaque essai pour des lectures précises, un contrôle négatif (Méthanol) et un contrôle positif (BHA, BHT) ont été préparés [105]. Toutes les déterminations ont été effectuées en triplicata à chaque niveau de concentration. Le pourcentage d'inhibition de l'absorbance à 734 nm a été calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ de l'activité de l' } ABTS^{\bullet+} = [Ac - Ae / Ac] \times 100$$

Ac : Absorbance du contrôle ; Ae : Absorbance de l'échantillon.

Selon les résultats rapporté dans le tableau 31, les complexes et la molécule de DDS ne présentent aucune activité significative de piégeage des radicaux ABTS<sup>•+</sup>. La faible activité de piégeage des radicaux ABTS des complexes dépend de la structure de la molécule qui a un faible potentiel de don d'hydrogène.

**Tableau 31** : % Inhibition de l'ABTS.

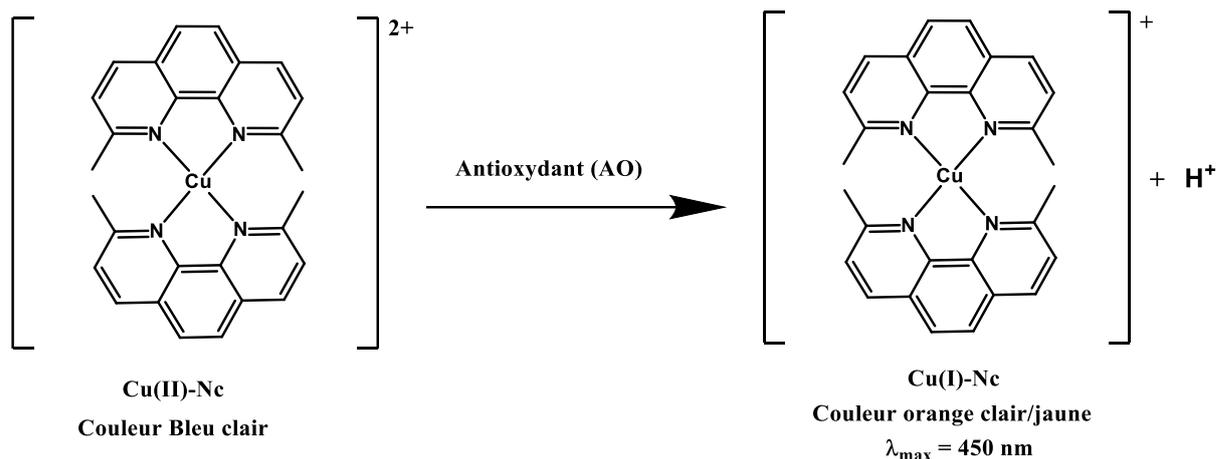
Composés	% Inhibition ABTS							
	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	400 µg	800 µg	IC <sub>50</sub> µg/ml
<b>DDS</b>	NA	NA	NA	1,82±0,25	5,12±1,57	6,33±1,74	11,43±0,40	ND
<b>2,2'bipy</b>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NaNA	NA
<b>(I)</b>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NaNA	NA
<b>(II)</b>	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NaNA	NA
<b>(III)</b>	NA	NA	NA	2,33±0,75	3,85±1,88	13,47±2,00	15,29±0,57	ND
<b>(IV)</b>	NA	NA	NA	NA	0,48±1,17	1,01±1,27	13,48±3,45	ND
<b>BHA</b>	92.83±1,42	94.68±0,42	94.95±0,90	95.32±0,25	95.59±0,47	95.83±0,15	95,86±0,10	1.81±0.10
<b>BHT</b>	69.21±0,40	78.23±1,34	88.12±1,28	88,76±3,07	90.85±1,74	90.95±0,51	96.68±0.39	1.29±0.30

NA : non absorbant, ND : Non déterminer **BHA** : Butyl hydroxy anisole. **BHT** : Butyl hydroxy toluène.

#### ❖ Pouvoir réducteur des ions cuivriques CUPRAC :

La méthode CUPRAC (**Fig.47**) est basée sur un mécanisme de transfert d'électrons. Elle est basée sur la simple réaction redox entre l'antioxydant et les radicaux libres, où l'activité antioxydante peut être mesurée par réduction des ions cuivriques en ions cuivreux par un antioxydant [106]. Le test CUPRAC est largement et couramment utilisé pour déterminer l'élimination complète des radicaux libres, c'est-à-dire la capacité antioxydante totale d'un composé. On l'applique pour mesurer les dosages de capacité antioxydante dans les aliments, les plantes, le sérum humain, les échantillons biologiques, les polyphénols alimentaires, les vitamines C et E, etc.

Le test CUPRAC est basé sur la réduction du complexe Cu(II)-neocuproïne en complexe Cu(I)-neocuproïne hautement coloré, qui est mesuré à une absorbance de 450 nm [107].



**Figure 57** : Réduction CUPRAC

Le procédé utilisé pour les composés testés, consiste à mélanger 40 $\mu\text{l}$  une solution méthanoïque du composé à tester avec 50 $\mu\text{l}$  de chlorure de cuivre (II) aqueux, 50 $\mu\text{l}$  de la neocuproïne méthanoïque et 60 $\mu\text{l}$  d'unun tampon aqueux d'acétate d'ammonium à pH 7+. L'absorbance est mesurée à 450 nm après 30 minutes. Toutes les déterminations ont été effectuées en triplicata à chaque niveau de concentration [108].

Dans cet essai, contrairement au test ABTS et DPPH le pouvoir antioxydant est mesuré par l'absorbance, qui lorsqu'elle est élevée indique une capacité de réduction élevée des ions cuivriques ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Selon les résultats rapportés dans le tableau 32, les complexes ainsi que la molécule de DDS ont montré une très faible capacité de réduction des ions cuivriques ( $\text{Cu}^{2+}$ ), beaucoup trop inférieures à celles des antioxydants standards (BHA, BHT).

**Tableau 32** : Résultats du test CUPRAC

Composés	CUPRAC Absorbance							
	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	400 µg	800 µg	A <sub>0.50</sub> (µg/mL)
<b>DDS</b>	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,12±0,03	ND
<b>(I)</b>	0,09±0,01	0,09±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	ND
<b>(II)</b>	0,08±0,01	0,09±0,00	0,12±0,03	0,11±0,00	0,14±0,00	0,19±0,00	0,31±0,01	ND
<b>(III)</b>	0,10±0,00	0,10±0,00	0,10±0,00	0,10±0,00	0,10±0,00	0,12±0,02	0,12±0,01	ND
<b>(VI)</b>	0,07±0,00	0,08±0,00	0,08±0,00	0,08±0,00	0,08±0,00	0,13±0,08	0,13±0,03	ND
<b>BHA</b>	1,12±0,05	1,95±0,31	3,14±0,46	3,58±0,42	3,35±0,20	3,77±0,19	3,92±0,13	5,35±0,71
<b>BHT</b>	1,41±0,03	2,22±0,05	2,42±0,02	2,50±0,01	2,56±0,05	2,86±0,07	3,38±0,13	8,97±3,94

**ND** : Non déterminer **BHA** : Butyl hydroxy anisole. **BHT** : Butyl hydroxy toluène.  $\alpha$ -tocophérol.

#### ❖ **Activité anti-urease :**

L'uréase (urée amidohydrolase, E.C.3.5.1.5) est un métallo enzyme contenant du nickel qui catalyse l'hydrolyse de l'urée pour former de l'ammoniac et du carbamate [109]. Le carbamate résultant se décompose spontanément pour donner une seconde molécule d'ammoniac et de dioxyde de carbone. Les concentrations élevées d'ammoniac résultant de ces réactions, ainsi que l'élévation du pH qui l'accompagne, ont des implications négatifs importantes en médecine et en agriculture [110]. L'uréase est produite par des bactéries, des champignons, des plantes et des invertébrés. Sa structure primaire et son site actif sont étonnamment conservés parmi différentes espèces. Le site actif de l'uréase contient deux ions Ni<sup>2+</sup>, qui sont pontés par un groupe hydroxyle et une lysine carbamylée.

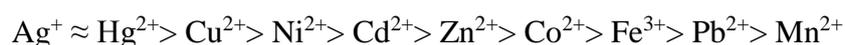
L'uréase est impliquée dans la pathogénèse d'un certain nombre d'agents pathogènes humains [111], notamment les bactéries *Yersinia enterocolitica*, *Proteus mirabilis* et *Mycobacterium tuberculosis*. Un autre agent pathogène uréolytique majeur est *Helicobacter pylori*, à l'origine de plusieurs maladies graves, telles que la gastrite, les ulcères gastriques ou même le cancer gastrique [112]. Cette bactérie exploite l'augmentation du pH du milieu acide dans l'estomac induite par la production d'ammoniac liée à l'activité uréase. En raison de la présence d'uréase dans le sol, l'urée couramment utilisée comme engrais azoté en agriculture est partiellement hydrolysée en ammoniac, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de la fertilisation azotée du sol et la libération d'ammoniac gazeux dans l'atmosphère ainsi qu'une augmentation du pH du sol, ce qui est nocif pour de nombreuses plantes [113].

Le contrôle de l'activité de l'uréase par l'utilisation d'inhibiteurs pourrait neutraliser ces effets négatifs. Ces dernières années, les inhibiteurs de l'uréase jouent un rôle important dans le

traitement des infections causées par des bactéries productrices d'uréase [114]. Les inhibiteurs de l'uréase ont longtemps été considérés comme des cibles pour les nouveaux médicaments antiulcéreux [111<sup>b</sup>], car l'activité uréolytique des bactéries pathogènes entraîne des lésions de l'épithélium gastrique, entraînant une inflammation. Ils trouvent également une application potentielle dans les infections urinaires en raison du rôle de la libération d'ammoniac dans la fonction altérée de la couche de glycosaminoglycane protégeant la surface urothéliale contre les infections bactériennes.

Un certain nombre de composés, synthétiques ou naturels, organiques et inorganiques, se sont avérés inhibant l'uréase [115]. Les inhibiteurs de l'uréase peuvent être globalement classés en deux domaines : les composés organiques, [116] et les ions de métaux lourds, tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  [117]. Parmi la multitude d'espèces chimiques connues pour inhiber l'uréase, les complexes métalliques se distinguent comme une catégorie particulière en raison de leur mécanisme d'action spécifique, distinct des substances purement organiques. Leur activité inhibitrice semble dépendre du type de métal et de son état d'oxydation ainsi que de l'environnement de coordination de l'atome central.

L'uréase est généralement inhibée par les ions de métaux lourds, les plus efficaces d'entre eux étant ceux formant des sulfures hautement insolubles, tels que :  $\text{Ag}^+$  ou  $\text{Hg}^{2+}$ . Leur mode d'action le plus probable est la formation de liaisons avec des groupements sulfhydryle sur le site actif de l'enzyme. D'autres ions de métaux lourds ont également été signalés pour inhiber l'uréase. Plusieurs séquences de l'efficacité inhibitrice relative ont été établies, par exemple [118] :



Il existe plusieurs articles sur les complexes métalliques de cuivre (II) et de cadmium (II) présentant des activités inhibitrices d'uréase intéressantes [119].

Afin de tester l'activité inhibitrice urease des complexes (I) et (VI), le protocole opératoire suivi a été établi par M.Taha [120]. Les mélanges réactionnels, comprenant 25  $\mu\text{L}$  de solution d'enzyme (de jack bean urease, 5 U/mL) et 55  $\mu\text{L}$  de tampons contenant 100 mM d'urée, ont été incubés avec 5  $\mu\text{L}$  des composés à tester (concentration 0,5 mM) à 30°C pendant 15 min. dans des plaques à 96 puits.

L'activité uréase a été déterminée en mesurant la production d'ammoniac. 45  $\mu\text{L}$  de réactif phénol (1% p / v de phénol et 0,005% p / v de nitroprusside de sodium) et 70  $\mu\text{L}$  de réactif alcalin (0,5% p / v de NaOH et 0,1% de chlorure actif NaOCl) ont été ajoutés à chaque puits. L'absorbance croissante à 630 nm a été mesurée après 50 min, en utilisant un lecteur de microplaques. Toutes les réactions ont été effectuées en triple dans un volume final de 200  $\mu\text{L}$ .

Les mesures ont été réalisées à pH 6,8. La thio-urée a été utilisée comme inhibiteur standard de l'uréase.

Les résultats du test (tableau 33) montrent le pourcentage d'inhibition des complexes **(I)** et **(VI)** ainsi que de la molécule de DDS, et la thio-urée selon différente concentration. Les résultats des deux complexes sont comparables et assez proches de ceux observés pour la thio-urée.

La détermination de l'IC<sub>50</sub> du complexe **(VI)** a montré que celui-ci a une activité inhibitrice meilleure que celle de la thio-urée. Ceci peut s'expliquer par la présence de l'ion Cd mais aussi par la présence du groupement nitro, lié à la nitro aniline en position *para*. Il a été démontré que la présence d'un groupement électro-accepteur en position *para* favorise l'inhibition de l'urée [121]. Ainsi la présence du groupement nitro permet d'établir des liaisons hydrogène avec les acides aminés présent dans l'urée [122]. De plus les atomes d'oxygène du groupement nitro favorisent la formation d'interactions avec le Nickel un site active de l'uréase [120], ce qui améliore et augmente le potentiel inhibiteur du complexe **(VI)**.

**Tableau 33** : Activité d'inhibition urease

	% Inhibition Urease							
	3.125 µg	6.25 µg	12.5 µg	25 µg	50 µg	100 µg	200 µg	IC <sub>50</sub> µg/mL
<b>DDS</b>	NA	NA	NA	2,29±4,21	2,62±4,43	3,72±2,57	3,72±2,57	<b>NA</b>
<b>(I)</b>	89,87±0,51	93,39±1,27	94,26±1,15	94,45±1,42	94,05±1,45	94,37±1,29	95,25±0,44	<b>NM</b>
<b>(VI)</b>	6,11±0,37	94,16±0,69	96,14±0,77	96,69±0,68	96,69±0,66	96,15±0,46	96,58±0,40	5,42±0,06
<b>Thio-urée</b>	4,49±0,78	19,85±2,74	55,64±4,24	94,17±0,15	98,42±0,19	98,49±0,41	98,90±0,05	11,57±0,68

NA : Non absorbant. NM : non mesuré.

### VIII. Étude des propriétés magnétiques

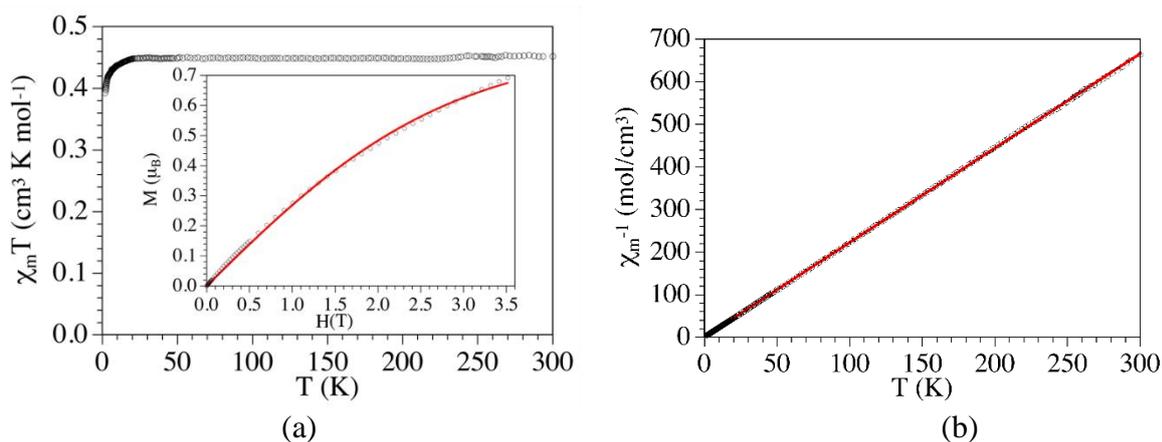
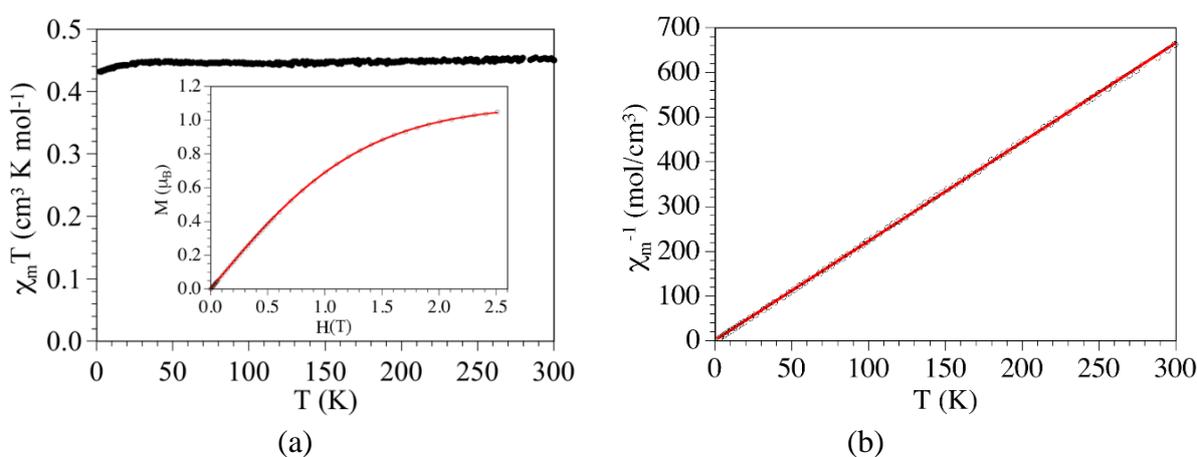
La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi_m$ ) des trois complexes de coordination (I), (II) et (III) a été mesurée dans une gamme de température de 2-300 K et sous un champ appliqué de 0.1 Tesla (1000 Oe). Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.

Les produits (I), (II) et (III) ont un comportement quasi paramagnétique avec un faible couplage antiferromagnétique à basse température.

#### VIII.1. Propriétés magnétiques des complexes (I) et (II)

Les mesures de susceptibilité magnétique des deux complexes mononucléaires (I) et (II) sont représentées sur la figure 58a sous la forme d'une courbe de  $\chi_m T$  en fonction de la température T ( $\chi_m T = f(T)$ ). A 300 K, le produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_m T$  des deux complexes a respectivement une valeur de 0.45 et 0.44 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont légèrement supérieures à la valeur attendue pour un ion de cuivre (II) isolé avec  $S = \frac{1}{2}$ , qui est de 0.375 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> avec un  $g = 2$ . Lorsqu'on abaisse la température, le produit  $\chi_m T$  reste constant jusqu'à une température voisine de 30 K ce qui se traduit par un comportement paramagnétique dans cette gamme de température. En dessous de cette température le produit  $\chi_m T$  diminue pour atteindre respectivement la valeur de 0.38 et 0.43 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> à 2 K. Ces diminutions, se caractérisent par des courbures similaires et sont attribuées à de très faibles interactions antiferromagnétiques entre les ions paramagnétiques *via* les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques du ligand DDS.

Pour confirmer ce comportement paramagnétique nous avons reproduit les propriétés magnétiques à l'aide de la loi de Curie-Weiss ( $\chi_m = C / (T - \theta)$ ). Ce modèle reproduit de façon très précise les données expérimentales (ligne rouge dans la figure 58a) à une constante de Curie de  $C = 0.451$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> et une température de Curie Weiss :  $\theta = -0.33$  et  $-0.87$  K respectivement pour le complexe (I) et (II). La valeur de C correspond à une valeur de  $g = 2.193$  ( $C = (g^2/8) * [S(S+1)]$ , avec  $S = \frac{1}{2}$ ). La faible valeur de  $\theta$  confirme l'absence d'interactions magnétiques importantes, comme on peut anticiper de la structure de ce complexe qui montre un monomère de Cu(II) bien isolé. Le très faible couplage antiferromagnétique peut être expliqué par la présence d'interactions du type  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques des ligands DDS des monomères voisins. La courbe d'aimantation à 2 K peut être reproduite avec l'équation de Brillouin pour un système isolé de  $S = \frac{1}{2}$  (**Fig.58**) en accord avec la présence d'un très faible couplage antiferromagnétique dans ce complexe.

**Composé (I)****Composé (II)**

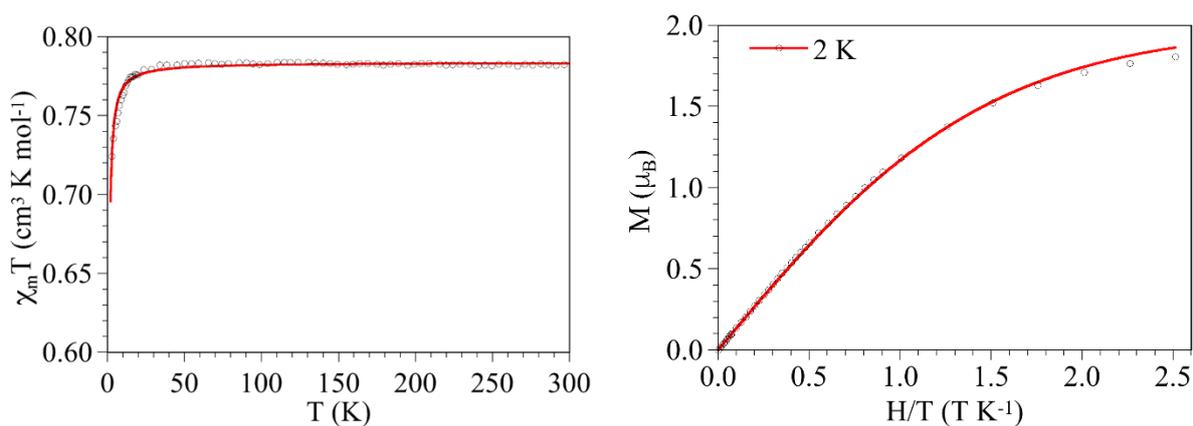
**Figure 58 :** (a) : Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température et l'aimantation à 2 K;  
 (b) : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

### VIII.2. Propriétés magnétiques du complexe (III) :

Les mesures de susceptibilité magnétique du complexe (III) sont représentées sur la figure 59a sous la forme d'une courbe de  $\chi_m T$  en fonction de la température  $T$  ( $\chi_m T = f(T)$ ). A 300 K, le produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_m T$  a une valeur de  $0.78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Lorsqu'on abaisse la température, le produit  $\chi_m T$  reste constant jusqu'à une température au-dessous de 30 K ce qui se traduit par un comportement paramagnétique dans cette gamme de température. En dessous de cette température le produit  $\chi_m T$  diminue pour atteindre la valeur de  $0.69 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  à 2 K.

Dans ce cas, comme la descente est plus prononcée que pour les deux complexes précédant, nous avons utilisé un modèle de dimère à  $S = \frac{1}{2}$  avec un faible couplage antiferromagnétique (J)

(modèle de Bleaney-Bowers). Ce modèle reproduit très bien les données expérimentales (**Fig.59**) avec  $g = 2.044$  et  $J = -0.82 \text{ K}$  ( $-0.57 \text{ cm}^{-1}$ ). La faible valeur de  $J$  confirme la présence de faibles interactions antiferromagnétiques qui peuvent être expliquées par la présence d'interactions du type  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques des ligands 2,2'-bipyridine des monomères voisins, donnant lieu à des dimères avec  $S = 1/2$ . Comme dans le cas des complexes **(I)** et **(II)**, l'aimantation à 2 K peut être reproduite avec l'équation de Brillouin pour un système isolé avec deux ions  $\text{Cu(II)}$  à  $S = 1/2$  (**Fig.59**)



**Figure 59 :** (a) : Variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température du composé **(III)**; (b) : L'aimantation à 2 K.

## IX. Propriétés de luminescence :

Les phénomènes luminescents fascinent l'humanité depuis les temps les plus anciens. La lumière des aurores boréales, les champignons luminescents « agaric », les lucioles, les poissons lanterne, sont tous des exemples de luminescence naturelle ; des écrits de matériaux luminescents à l'état solide dans des récits chinois, au joyau sacré bouddhiste « Hashi-No-Tama » au Japon en passant par le cobra luminescent en Inde, sans oublier les observations d'Aristote en Grèce. Mais les plus importantes découvertes dans l'histoire de la luminescence furent au 17<sup>ème</sup> siècle quand l'alchimiste Vincenzo Cascariolo, a synthétisé le premier matériau luminescent en chauffant du baryum de sulfate avec du charbon. Il a constaté que ce nouveau matériau absorbait la lumière du soleil, puis brillait pendant des heures dans l'obscurité de la nuit et pour cette raison, il l'appela Lapis Solari 'Sun stone' [123]. Les principales études de la luminescence commencèrent vers la fin du 17<sup>ème</sup> siècle menées par Robert Boyle. Il fut celui qui décrivit pour la première fois la phosphorescence, la thermoluminescence, l'électroluminescence et la triboluminescence dans une seule substance, le diamant. Le mot luminescence incluant la fluorescence et phosphorescence a été utilisé pour la première fois par le physicien allemand, Eilhard Wiedemann en 1888. Il est d'ailleurs celui qui fait la distinction entre la phosphorescence et fluorescence en fonction du type d'excitation [124].

Il existe deux types de luminescence : la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence est définie comme l'émission de lumière, après absorption d'un photon de lumière à une longueur d'onde différente. La lumière émise est généralement à une longueur d'onde plus longue (énergie inférieure) que la lumière absorbée. Le décalage entre le maximum d'absorption et le maximum d'émission pour une transition électronique donnée est appelé « déplacement de Stokes » [125<sup>a</sup>]. Un matériau qui absorbe la lumière ultraviolette émet à une longueur d'onde plus longue, généralement dans la région visible. La phosphorescence implique l'absorption d'un photon, semblable à la fluorescence, cependant, il y a un retard dans l'émission du photon en raison d'une transition à spin interdit. Ces durées de vie phosphorescentes peuvent durer de plusieurs secondes ou heures [125<sup>b</sup>].

À mesure que la formation du complexe se produit, la flexibilité des ligands est réduite, ce qui fait qu'ils gagnent en rigidité en liant leurs extrémités flexibles avec les ions métalliques. En conséquence, le processus de désintégration non radiatif par relaxation vibratoire (comme cela se produit dans les ligands libres) diminue et donc une augmentation de l'intensité de luminescence se produit en raison de la formation du complexe. Cependant, il convient de considérer que, au fur et à mesure de la formation d'un complexe, deux niveaux d'énergie

supplémentaires apparaissent, d'une part, en raison de la division des niveaux d'énergie des orbitales  $d$  du fait de l'effet du champ du ligand et d'autre part, de l'émergence d'un transfert de charge métal-ligand ou ligand - bandes de transfert de charge de métal (MLCT ou LMCT). Si de tels niveaux d'énergie surviennent entre l'état fondamental et l'état émetteur, cela fournit des voies supplémentaires pour la désintégration non radiative. En conséquence, au lieu d'augmenter l'intensité de la luminescence, il peut montrer une diminution de l'intensité par rapport à celle du ligand libre [126].

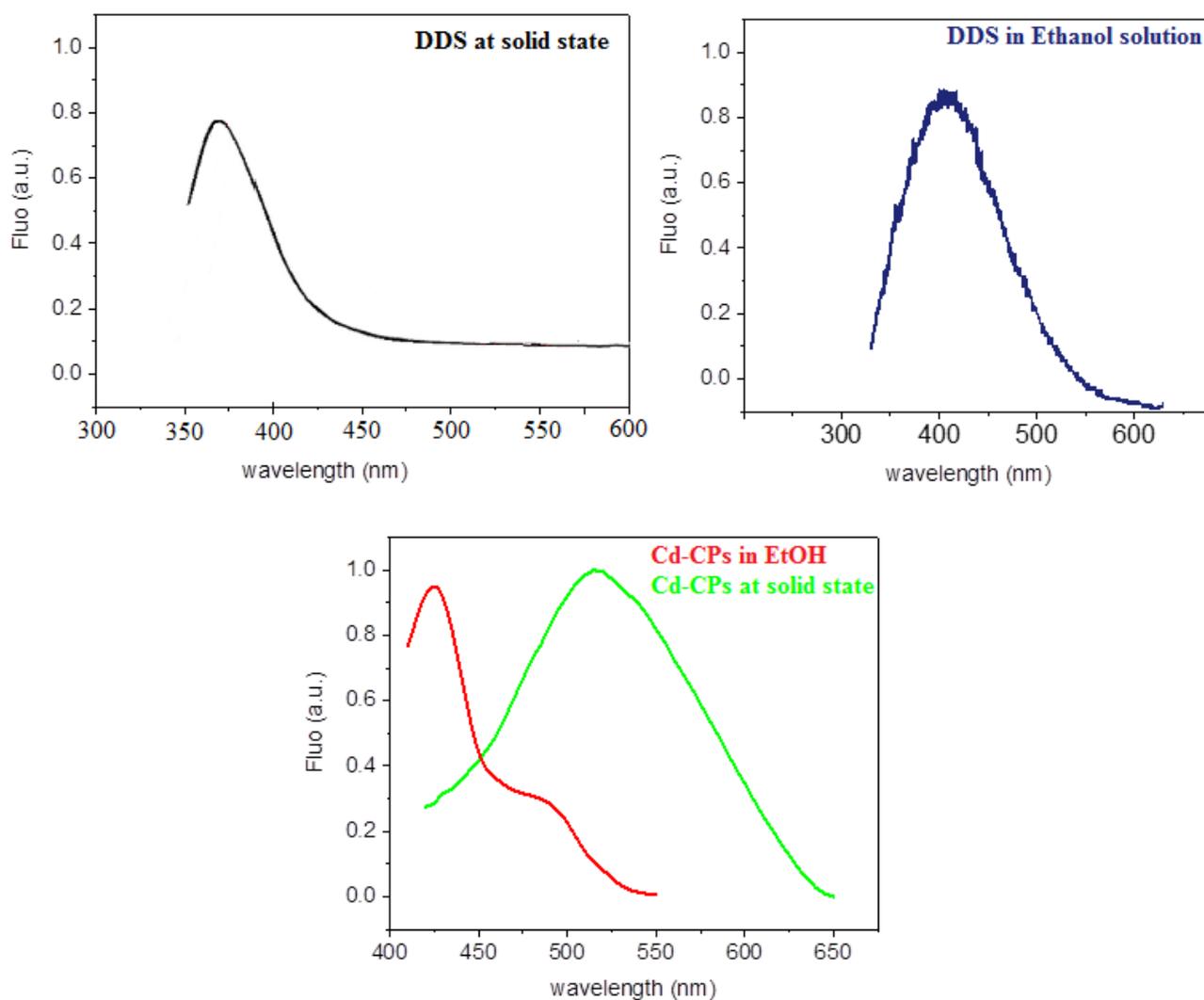
Les mesures de fluorescence du complexes (VI) et du ligand DDS ont été effectuées en solution et à l'état solide sur un spectrophotomètre à fluorescence, à température ambiante. La solution étudiée avec une concentration de  $10^{-3}$  mol/l pour le ligand et le complexe (III), est placée dans une cuve en quartz avec un chemin optique de 1 cm. L'enregistrement des spectres d'excitation et de l'émission a été effectué avec un slit de 10 nm.

Les spectres d'émission (Fig.60) ont été obtenus en mesurant la fluorescence émise aux différentes longueurs d'onde d'émission, en excitant avec une longueur d'onde fixe.

L'analyse de la fluorescence à l'état liquide et solide du ligand DDS et du complexe (VI), montre respectivement que lors de l'excitation à 320 nm (DDS en solution EtOH), 350 nm (DDS a l'état solide) et à 380 nm (Cd-CPs a l'état liquide et solide) :

- Le ligand présente respectivement à l'état liquide et solide une émission maximale à 406 et 373nm. Lorsque l'ion métallique est absent, la luminescence du ligand est probablement éteinte par la survenue du processus de transfert d'électrons photo-induit (PET) en raison de la présence de paires d'électrons isolés des atomes donneurs dans le ligand.
- Le ligand libre présente une forte émission de la lumière violette qui est attribuée à l'interaction de transfert de charge  $\pi-\pi^*$  des cycles phényle du ligand DDS.
- Le Cd-CPs présente respectivement à l'état liquide et solide une émission maximale à 425 nm avec un épaulement à 490 nm et une large bande d'émission ayant un maxima à 515 nm. Contrairement aux maxima d'émission des Cd-CPs en solution, ceux à l'état solide sont fortement décalés de façon bathochromique de 90 nm, ce qui est vraisemblablement provoqué par des interactions intermoléculaires à l'état solide qui réduisent efficacement l'écart énergétique [127]. La complexation du ligand avec l'ion Cd (II) empêche le transfert d'électrons photo-induit (PET). Les résultats indiquent que l'ion métallique joue un rôle important dans la détermination des propriétés de photoluminescence du complexe [128].

- La complexation du ligand par le cadmium Cd(II) a déplacée l'émission vers la partie verte du spectre visible. Cette augmentation de la luminescence résulte de la coordination du ligand DDS avec l'ion Cd (II), ce qui augmente la rigidité conformationnelle du ligand et réduit la perte d'énergie par décroissance vibratoire thermique [129].
- Le complexe (IV) présente une forte émission de la lumière verte. Cette émission n'est pas attribuée à l'interaction de transfert de charge  $\pi-\pi^*$  de nature MLCT ou LMCT, suite à la configuration électronique stable  $d^{10}$  du Cd(II). Ce dernier est difficile à oxyder ou à réduire. Ainsi l'émission observée du Cd-CP est attribuée à l'interaction de transfert de charge  $\pi-\pi^*$  de nature ILCT (intra-ligand charge transfer).



**Figure 60:** Spectre d'émission de luminescence de la molécule de DDS et Cd-CPs complexe (IV) en solution (Ethanol) et à l'état solide.

### Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons rapporté la synthèse, la caractérisation par spectroscopie IR, la diffraction des RX sur monocristal et l'étude structurale de cinq nouveaux complexes de coordination à base de cuivre(II) et de cadmium(II) avec le ligand DDS, et un sixième complexe de coordination à base de *p*-nitroaniline et cadmium (II), ainsi que les résultats et l'interprétations de l'évaluation de l'activité antibactérienne, antioxydante et enzymatique et les mesures magnétiques et de luminescence. De plus l'analyse des surfaces Hirshfeld réaliser pour les cinq complexes de coordination (I), (II), (III), (IV) et (VI) nous a permis une étude qualitatif et quantitatif des interactions présentent dans les structures.

L'utilisation du nitrate de cuivre tri-hydraté, chlorure de zinc, ainsi qu'un co-ligand la 2,2'-bipy, nous a permis d'obtenir quatre nouveaux complexes de cuivre. Un monomère  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (**I**), un composé hybride  $[\text{Cu}(\text{DDS})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3^-)_2$  (**II**), un co-cristal ionique  $[\text{Cu} (2,2'\text{-Bipy})_2 (\text{NO}_3)^+ (\text{NO}_3^-) (\text{DDS})_2 (\text{H}_2\text{O})_3]$  (**III**) et polymère de coordination  $[\text{Cu}_2(\text{DDS})_2(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**V**). En substituant le nitrate de cuivre tri-hydrate par le nitrate de cadmium hexa-hydrate tout en gardant le même mode opératoire que pour les quatre premiers complexes, nous avons obtenu un monomère  $[\text{Cd}(\text{NAN})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**VI**) et un polymère de coordination à deux dimensions  $[\text{Cd}(\text{DDS})_2(\text{NO}_3^-)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**IV**).

-Le premier complexe (I) cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique  $P2_12_12$  du système orthorhombique. Dans ce complexe, l'atome de cuivre occupe une position spéciale et adopte une géométrie pyramide à base carrée. L'empilement cristallin du complexe est constitué de chaînes monomériques, la jonction entre entités est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles de type O-H...O, N-H...O et C-H...O qui assurent la tridimensionnalité du cristal. L'évaluation de l'activité antimicrobienne de ce complexe a donnée de bons résultats sur les deux souches bactériennes à gram négatif et positif *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. Les propriétés déjà existantes du ligand vis à vis des souches bactériennes à gram-positif *Staphylococcus aureus* *Bacillus cereus* et *Bacillus subtilis* ont été améliorées. L'activité enzymatique (Urease) du complexe a montré d'excellents résultats en comparaison avec le composé de références. Les mesures magnétiques ont révélé que le complexe (**I**) présente de faibles interactions antiferromagnétiques entre molécules via les interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles phényles.

-Le deuxième complexe cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Cu(II) qui se trouve en position spéciale, est de

type  $[\text{CuO}_4\text{N}_2]$  et présente une géométrie octaédrique déformée dû à l'effet Jahn-Teller. L'empilement cristallin du complexe est constitué par un enchaînement de couches monomériques. La stabilité de la structure est assurée par des liaisons hydrogène de type O-H...O, N-H...O et C-H...O. L'évaluation de l'activité antimicrobienne de ce complexe a donnée des résultats comparables à ceux du complexe (I). Les mesures magnétiques ont révélé que le complexe (II) présente de faibles interactions paramagnétiques entre molécules.

-Le troisième complexe étant un co-crystal ionique, est formé de deux entités cationiques, deux entités anioniques, deux molécules neutres de DDS et trois molécules d'eau de solvation, toutes les entités constituant la structure du complexe (III) sont cristallographiquement indépendantes. Le complexe (III) cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique  $P2_1$  du système monoclinique. Les centres métalliques Cu(II) des deux entités cationiques adoptent une géométrie octaédrique *cis*-distordue "CDO" formée par deux molécules de 2,2'-bipyridine chélates, et un anion nitrate chélate. La structure est riche en interaction intermoléculaire, en plus d'un réseau complexe de liaisons hydrogène, des interactions de type  $\pi\cdots\pi$ , C-H... $\pi$  et anion- $\pi$  entre les cycles chélates assurent la jonction entre les différentes entités et de ce fait la tridimensionnalité du complexe. Les mesures magnétiques du complexe (III) ont révélé la présence de faibles interactions antiferromagnétiques entre molécules via les différentes interactions entre les cycles aromatiques.

- Le quatrième complexe est un polymère de coordination à deux dimensions et à base de cadmium, il cristallise dans le groupe d'espace centro-symétrique  $P2_1/n$  du système monoclinique, avec une unité asymétrique formée d'un centre métallique  $\text{Cd}^{\text{II}}$  hexa-coordiné à une molécule de DDS, une molécule d'eau et deux anions nitrate bidentates adoptant deux modes de coordination distinct, l'un bidentate chélate et le second bidentate pontant en mode. Le polyèdre de coordination autour de l'ion  $\text{Cd}^{\text{II}}$  est une bipyramide pentagonale distordue.

L'évaluation de l'activité antibactérienne de ce complexe a donnée de bons résultats sur les souches bactériennes à gram négatif *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*, contrairement à l'activité nulle du ligand sur ces souches. Nous avons obtenu d'excellent résultats sur les souches bactériennes à gram positif sur lesquelles il a été testé et ce en améliorant considérablement les propriétés déjà existantes du ligand. Les propriétés photoluminescences du polymère à l'état solide et liquide (EtOH) montrent que le Cd-CPs a une bonne émission et peut-être un bon candidat en tant que matériaux fluorescent.

-Le cinquième complexe est un polymère de coordination unidimensionnel à base de cuivre, il cristallise dans le groupe d'espace non centro-symétrique  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique. L'empilement cristallin est formé par des chaînes polymériques, où chacune d'elles est bâtie à partir d'un enchainement d'une unité de formule  $[\text{Cu}_2(\text{DDS})_2 \text{Cl}_4 (\text{H}_2\text{O})_2]$ . Les deux atomes de cuivre Cu1 et Cu2 adoptent respectivement une géométrie octaédrique déformée dû à l'effet Jahn-Teller et pyramidale à base carrée déformée. Ils sont liés par un pont chlorure via un atome de chlore et par un double pont via les deux molécules de DDS.

-Le dernier complexe est un monomère à base de cadmium, il cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique. La structure est formée par deux molécules 4-nitroaniline, deux anions nitrate, et deux molécules d'eau, où l'ion métallique présente une géométrie octaédrique légèrement déformée. L'empilement cristallin est formé par des chaînes monomériques liées entre elles via des liaisons hydrogène générant ainsi un réseau tridimensionnel. L'évaluation de l'activité enzymatique (Urease) du complexe à donner d'excellent résultats, deux fois meilleurs que ceux obtenue par le composé de référence thio-urée.

L'évaluation de l'activité antioxydante par les tests DPPH, ABTS, et CUPRAC des complexes de **I** à **IV** n'a montrer aucune activité significatif, seul le complexe (I) a montrer une très faible activité d'inhibition DDPH.

Les mesures des propriétés ONL des complexes (I) et (III) n'ont donné aucun résultat.

**Références :**

- [1] Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F. Shriver & Atkins' Inorganic chemistry, 5<sup>th</sup> edition Freeman and Company, New York, (2006).
- [2] Tharmaraj, P., Kodimunthiri, D., Prakash, P., Sheela, C.D. *J. Coord. Chem*, 62(17), (2009), 2883-2892.
- [3] (a) Thompson, M.E., Djurovich, P.E., Barlow, S., Marder, S. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, 12, (2007), 101-194. (b) Ogwuegbu, M.O.C, Chileshe, F. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 21(6), (2000), 497-525. (c) Jazzar, R., Soleilhavoup, M., Bertrand, G. *Chemical Reviews*, 120(9), (2020), 4141-4168S.
- [4] Wilkinson, S.G., Gillard, R.D., McCleverty, J.A. Pergamon press, (1987).
- [5] Bhatt, V. D., Ram, S.R. *Chem. Sci. J*, 63, (2012), 1-11.
- [6] Keskioglu, E., Gunduzalp, A.B., Cete, S. *Spectrochim. Acta*, 70A, (2008), 634-640.
- [7] Lippard, S.J., Berg, J.M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, (1994).
- [8] Solomon, E.I., Sundaram, U.M., Machonkin, T.E. *Chem. Rev*, 96, (1996), 2563.
- [9] Klinman, J.P. *Chem. Rev*, 96, (1996), 2541.
- [10] Drzewiecka, A., Koziol, A.E., Klepka, M.T., Wolska, A., Przybylinska, H., Jimenez- Pulido, S.B., Ostrowska, K., Struga, M., Kossakowski, J., Lis, T. *Polyhedron*, 43, (2012), 71.
- [11] (a) Kim, C. R., Uemura, T., Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev*, 45, (2016), 3828–3845. (b) Shah, M. S., Tsapatsis, M., Siepmann, J. I. *Chem. Rev*, 117, (2017), 9755– 9803. (c) He, Y.-P., Tan, Y.-X., Zhan, J. *Chem. Commun*, 49, (2013), 11323–11325. (d) Krause, S., Bon, V., Senkovska, I., Stoeck, U., Wallacher, D. *Nature*, 532, (2016), 348–352. (e) He, Y., Zhou, W., Qian, G., Chen, B. *Chem. Soc. Rev*, 43, (2014), 56-57. (f) Yang, Q., Liu, D., Zhong, C., Li, J. R. *Chem. Rev*, 113, (2013), 8261. (g) DeCoste, J. B., G. Peterson, W. *Chem. Rev*, 114, (2014), 5695. (h) Jeazet, H. B. T., Staudt, C., Janiak, C. *Dalton Trans*, 41, (2012), 14003. (i) Luo, F., Yan, C., Dang, L., Krishna, R., Zhou, W., Wu, H., Dong, X., Han, Y., Hu, T. L., O'Keeffe, M., Wang, L., Luo, M., Lin, R. B., Chen, B. *J. Am. Chem. Soc*, 138, (2016), 5678. (j) Fan, C. B., L. L. Gong., L. Huang., F. Luo., R. Krishna., X. F. Yi., A. M. Zheng., L. Zhang., S. Z. Pu., X. F. Feng., Luo, M. B., Guo, G. C. *Angew. Chem, Int. Ed*, 56, (2017), 7900.
- [12] (a) Sigel, H., Martin, R.B. *Chem. Soc. Rev*, 23, (1994), 83. (b) Pan, L., Huang, X., Li, J. J. *Solid State Chem*, 152, (2000), 236. (c) Arranz-Mascaros, P., Lopez-Garzon, R., Gutierrez-Valero, M.D., Godino-Salido, M.L., Moreno, J.M. *Inorg. Chim. Acta*, 304, (2000), 137. (d) Sanchiz, J., Esparza, P., Dominguez, S., Mederos, A., Saysell, D., Sanchez, A., Ruano, R., Arrieta, J.M. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, (2001), 1559. (e) Mendoza-Diaz, G., Rigotti, G., Piro, O.E., Sileo, E.E. *Polyhedron*, 24, (2005), 777. (f) Grevy, J.M., Tellez, F., Bernes, S., Noth, H., Contreras, R., Barba-Behrens, N. *Inorg. Chim. Acta*, 339, (2002), 532. (g) Acuna-Cueva, E.R., Faure, R., Illan-Cabeza, A., Jimenez-Pulido, S.B., Moreno-Carretero, M.N., Quiros-Olozabal, M. *Inorg. Chim. Acta*, 342, (2003), 209. (h) Hueso-Urena, F., Jimenez-Pulido, S.B., Moreno-Carretero, M.N., Quiros- Olozabal, M., Salas-Peregrin, J.M. *Inorg. Chim. Acta*, 277, (1998), 103. (i) Niklas, N., Hampel, F., Liehr, G., Zahl, A., Alsfasser, R. *Chem. Eur. J*, 23, (2001), 5135. (j) Romero, M.A., Moreno, M.N., Ruiz, J., Sanchez, M.P., Nieto, F. *Inorg. Chem*, 25, (1986), 1498. (k) Barszcz, B., Hodorowicz, S., Stadnicka, K., Jablon´ ska-Wawrzycka, A. *Polyhedron*, 24, (2005), 627. (l) Barszcz, B., Jablon´ ska-

Wawrzycka, A., Stadnicka, K., Hodorowicz, S. *Inorg. Chem. Commun.*, 8, (2005), 951. **(m)** Barszcz, B., Jabłon´ska-Wawrzycka, A., Stadnicka, K., Jezierska, J. *Polyhedron*, 27, (2008), 3500. **(n)** Barszcz, B., Hodorowicz, S., Jabłon´ska-Wawrzycka, A., Stadnicka, K. *J. Coord.Chem*, 58, (2005), 203. **(o)** De, A., Sahu, A., Paul, S., Joshi, M., Choudhury, A. R., Biswas, B. *J. Mol. Struct.*, 1167, (2018), 187–193.

**[13]** **(a)** Ali, M. A., Mirza, A. H., Nazimuddin, M., Rahman, H., Butcher, R. J. *Trans. Met. Chem*, 27, (2002), 268. **(b)** Lowther, M. D., Wacholtz, W. F., Mague, J. T. *J. Chem. Cryst*, 31, (2001), 295. **(c)** Hakimi, M., Moeini, K., Mardani, Z., Khorrami, F. *J. Korean Chem. Soc.*, 57, (2013), 352. **(d)** Abu-Youssef, M. A.M., Langer, V. *Polyhedron*, 25, (2006), 1187. **(e)** Mua, Y., Xie, J., Ran, Y., Han, B., Qin, G. *Polyhedron*, 89, (2015), 20. **(f)** Saghatforoush, L., Matarranz, L. V., Chalabian, F., Ghamamy, S., Katouzian, F. *J. Chem. Sci.*, 124, (2012), 577. **(g)** Vickers, S. M., Frischmann, P. D., MacLachlan, M. J. *Inorg. Chem*, 50, (2011), 2957. **(h)** Reger, D. L., Wright, T. D., Semeniuc, R. F., Grattan, T. C., Smith, M. D. *Inorg. Chem*, 40, (2001), 6212. **(i)** Haldar, R., Bonakala, S., Kanoo, P., Balasubramanian, S., Maji, T. K. *Cryst. Eng. Comm*, 16, (2014), 4877. **(j)** Dang, D., Li, M., Bai, Y., Zhou, R. *Spec. Chim. Acta. Part A*, 103, (2013), 101. **(k)** Ray, S., Konar, S., Jana, A., Jana, S., Patra, A., Chatterjee, S., Golen, J. A., Rheingold, A. L., Mandal, S. S., Kar, S. K. *Polyhedron*, 33, (2012), 82. **(l)** Majumder, A., Rosair, G. M., Mallick, A., Chattopadhyay, N., Mitra, S. *Polyhedron*, 25, (2006), 1753.

**[14]** **(a)** Yin, W.-X., Liu, Y.-T., Ding, Y.-J., Lin, Q., Lin, X.-M., Wu, C.-L., Cai, Y.-P. *CrystEngComm*, 17(19), (2015), 3619–3626. **(b)** Banerjee, S., Drew, M. G., Ghosh, A. *Polyhedron*, 22(21), (2003), 2933–2941. **(c)** Babu, C. N., Suresh, P., Sampath, N., Prabusankar, G. *J. Mol. Struct.*, 1075, (2014), 147–153. **(d)** Forouzandeh, F., Keypour, H., Zebarjadian, M. H., Mahmoudabadi, M., Hosseinzadeh, L., Karamian, R., Gable, R. W. *Polyhedron*, (2019). **(e)** Majumdar, D., Biswas, J. K., Mondal, M., Babu, M. S. S., Das, S., Metre, R. K., Mishra, D. *ChemistrySelect*, 3(11), (2018), 2912–2925. **(f)** Keypour, H., Mahmoudabadi, M., Shoostari, A., Bayat, M., Mohsenzadeh, F., Gable, R. W. *J. Mol. Struct.*, 1155, (2018), 196–204. **(g)** Ahmad, S., Saleem, M., Georgieva, I., Ruffer, T., Schaarschmidt, H. Lang., S. Ali. *Polyhedron*, 149 (2018), 126–133. **(h)** D. Majumdar., D. Das., S. S. Sreejith, D., Nag, S., Dey, S., Mondal, S., Mishra, D. *Inorganica. Chimica. Acta*, (2019), 119069. **(i)** Das, K., Konar, S., Jana, A., Barik, A. K., Roy, S., Kar, S. K. *J. Mol. Struct.*, (2013), 1036, 392–401. **(j)** Mandal, S., Saha, R., Saha, M., Pradhan, R., Butcher, R. J., Saha, N. C. *J. Mol. Struct.*, 1110, (2016), 11–18. **(k)** Beheshti, A., Nozarian, K., Ghamari, N., Mayer, P., Motamedi, H. *J. Solid State Chem*, 258, (2018), 618–627. **(l)** Biabani, M., Saravani, H., Eigner, V., Dusek, M. *J. Mol. Struct.*, 1166, (2018), 470–478. **(m)** Guo, X.-Z., Chen, S.-S., Li, W.-D., Han, S.-S., Deng, F., Qiao, R., Zhao, Y. *ACS Omega*, 4(7), (2019), 11540–11553. **(n)** Zou, R.-Q., Bu, X.-H., Zhang, R.-H. *Inorg. Chem*, 43(17), (2004), 5382–5386. **(o)** Deng, X.-J., Gu, W., Liu, X., Ju, H.-D., He, H.-X., Wang, B.-L., Weng, Z.-H. *J. Mol. Struct.*, (2019), 127212. **(p)** Dai, J.-C., Wu, X.-T., Fu, Z.-Y., Cui, C.-P., Hu, S.-M., Du, W.-X., Sun, R.-Q. *Inorg. Chem*, 41(6), (2002), 1391–1396. **(q)** Zou, R.-Q., Bu, X.-H., Zhang, R.-H. *Inorg. Chem*, 43(17), (2004), 5382–5386.

**[15]** **(a)** Stavila, V., Tanlin, A. A., Allendorf, M. D. *Chem. Soc. Rev.*, 43, (2014), 5994. **(b)** Maza, W. A., Haring, A. J., Ahrenholtz, S. R., Epley, C. C., Lin, a, S. Y., Morris, A. J. *Chem. Sci*, 7, (2016), 719. **(c)** Sun, L., Campbell, M. G., Dincă, M. *Angew. Chem, Int. Ed.*, 55, (2016), 3566. **(d)** Yan, W., Han, L. J., Jia, H. L., Shen, K., Wang, T., Zheng, H. G. *Inorg. Chem*, 55, (2016), 8816. **(e)** Luo, M. B., Xiong, Y. Y., Wu, H. Q., Feng, X. F., Li, J. Q., Luo, F. *Angew. Chem, Int. Ed.*, 56, (2017), 16376.

**[16]** (a) Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.*, 38, (2009), 1353. (b) Dechambenoit, P., Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011), 3249. (c) Han, S. D., Zhao, J. P., Liu, S. J., Bu, X. H. *Coord. Chem. Rev.*, 32, (2015), 289–290. (d) Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.*, 38, (2009), 1353–1379. (e) Xia, W., Mahmood, A., Zou, R. Q., Xu, Q. *Energy Environ. Sci.*, 8, (2015), 1837–1866. (f) Guo, F. S., Day, B. M., Chen, Y. C., Tong, M. L., Mansikkamaki, A., Layfield, R. A. *Science*, (2018). (g) Weber, B., Bauer, W., Obel, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, (2008), 10098–10101. (h) Liu, J., Chen, Y. C., Liu, J. L., Vieru, V., Ungur, L., Jia, J. H., Chibotaru, L. F., Lan, Y., Wernsdorfer, W., Gao, S., Chen, X. M., Tong, M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 138, (2016), 5441–5450. (i) Ge, J. Y., Chen, Z., Wang, H. Y., Wang, H., Wang, P., Duan, X., Huo, D. *New J. Chem.*, 42, (2018), 17968–17974. (j) Wang, J. L., Liu, Q., Lv, X. J., Wang, R. L., Duan, C. Y., Liu, T. *Dalton Trans.*, 45, (2016), 18552–18558.

**[17]** (a) Hu, Z., Deibert, B. J., Li, J., *Chem. Soc. Rev.*, 43, (2014), 5815. (b) Lin, R. B., Liu, S. Y., Ye, J. W., Li, X. Y., Zhang, J. P. *Adv. Sci.*, 3, (2016), 1500434. (c) Liu, D., Lu, K., Poon, C., Lin, W. *Inorg. Chem.*, 53, (2014), 1916. (d) Zhang, L., Kang, Z., Xin, X., Sun, D. *CrystEngComm*, 18, (2016), 193. (e) Song, W. C., Cui, X. Z., Liu, Z. Y., Yang, E. C., Zhao, X. J. *Sci. Rep.*, 6, (2016), 34780. (f) Lustig, W. P., Mukherjee, S., Rudd, N. D., Desai, A. V., Li, J., Ghosh, S. K. *Chem. Soc. Rev.*, 46, (2017), 3242–3285. (g) Mehta, J., Bhardwaj, N., Bhardwaj, S. K., Kim, K. H., A. Deep. *Coord. Chem. Rev.*, 322, (2016), 30–40. (h) Kumar, P., Deep, A., Kim, K. H. *Trends. Analyt. Chem.*, 73, (2015), 39–53. (i) Lei, J., Qian, R., Ling, P., Cui, L., Ju, H. *Trends. Analyt. Chem.*, 58, (2014), 71–78.

**[18]** (a) Rimoldi, M., Howarth, A. J., DeStefano, M. R., Lin, L., Goswami, S., Li, P., Hupp, J. T., Farha, O. K. *ACS Catal.*, 7, (2017), 997–1014. (b) Zhu, L., Liu, X.-Q., Jiang, H.-L., Sun, L.-B. *Chem. Rev.*, 117, (2017), 8129–8176. (c) Rogge, S. M. J., Bavykina, A., Hajek, J., Garcia, H., Olivos-Suarez, A. I. *Chem. Soc. Rev.*, 46, (2017), 3134–3184. (d) Yang, Q.-H., Xu, Q., Jiang, H.-L. *Chem. Soc. Rev.*, 46, (2017), 4774–4808. (e) Zhao, M., Ou, S., Wu, C. D. *Acc. Chem. Res.*, 47, (2014), 1199. (f) Yoon, M., Srirambalaji, R., Kim, K. *Chem. Rev.*, 112, (2012), 1196. (g) Huang, Y. B., Liang, J., Wang, X. S., Cao, R. *Chem. Soc. Rev.*, 46, (2017), 126.

**[19]** (a) Li, Y.-P., Wang, X.-X., Li, S.-N., Sun, H.-M., Jiang, Y.-C. *Cryst. Growth Des.*, 17, (2017), 5634–5639. (b) Medishetty, R., Nalla, V., Nemeč, L., Henke, S., Mayer, D. *Adv. Mater.*, 29, (2017), 1605637. (c) Liu, M., Quah, H. S., Wen, S., Wang, J., Kumar, P. S. *J. Mater. Chem. C*, 5, (2017), 2936–2941. (d) Tan, M., Chen, R., Yang, S., Liu, Q. *Opt. Mater.*, 66, (2017), 197–200.

**[20]** (a) Jackson, S. L., Rananaware, A., Rix, C., Bhosale, S. V., Latham, K. *Cryst. Growth Des.*, 16, (2016), 3067–3071. (b) Ordonez, C., Fonari, M., Lindline, J., Wei, Q., Timofeeva, T. *Cryst. Growth Des.*, 14, (2014), 5452–5465. (c) So, M. C., Wiederrecht, G. P., Mondloch, J. E., Hupp, J. T., Farha, O. K. *Chem. Commun.*, 51, (2015), 3501–3510. (d) Guo, Y., Feng, X., Han, T., Wang, S., Lin, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, (2014), 15485–15488. (e) He, Y.-P., Tan, Y.-X., Zhang, J. *J. Mater. Chem. C*, 2, (2014), 4436–4441. (f) Zhang, M., Feng, G., Song, Z., Zhou, Y. P., Chao, H. Y., Yuan D., Tan, T. T., Guo, Z., Hu, Z., Tang, B. Z., Liu, B., Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, (2014), 7241–7244. (g) Gong, Q., Hu, Z., Deibert, B. J., Emge, T. J., Teat, S. J., Banerjee, D., Mussman, B., Rudd, N. D., Li, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, (2014), 16724–16727. (h) Yan, X., Cook, T. R., Wang, P., Huang, F., Stang, P. J. *Nat. Chem.*, 7, (2015), 342–348. (i) Zhao, X., Li, Y., Chang, Z., Chen, L., Bu, X. H. *Dalton Trans.*, 45, (2016), 14888–14892.

**[21]** (a) Wu, C.-D., Ayyappan, P., Evans, O.R., Lin, W. *Cryst. Growth Des.*, 7, (2007), 1690. (b) Deng, H., Qiu, Y.-C., Li, Y.-H., Liu, Z.-H., Zeng, R.-H., Zeller, M., Batten, S.R. *Chem. Commun.*, 19, (2008), 2239. (c) Zhang, J.-Y., Yue, Q., Jia, Q.-X., Cheng, A.-L., Gao, E.-Q., *CrystEngComm*, 10, (2008), 1443. (d) Joarder, B., Chaudhari,

- A.K., Ghosh, S.K. *Inorg. Chem*, 51, (2012), 4644. (e) Qin, J., Qin, N., Geng, C.-H., Ma, J.-P., Liu, Q.-K., Wu, D., Zhao, C.-W., Dong, Y.-B. *CrystEngComm*, 14, (2012), 8499. (f) Hou, S., Liu, Q.-K., Ma, J.-P., Dong, Y.-B. *Inorg. Chem*, 52, (2013), 3225. (g) Sun, Y.-Q., Deng, S., Liu, Q., Ge, S.-Z., Chen, Y.-P. *Dalton Trans*, 42, (2013), 10503. (h) Chen, D.-S., Sun, L.-B., Liang, Z.-Q., Shao, K.-Z., Wang, S. Z. -M., Xing, H.-Z. *Cryst.Growth Des*, 13, (2013), 4092. (i) Cui, Z., Qi, J., Xu, X., Liu, L., Wang, Y. J. *Solid State Chem*, 205, (2013), 142. (j) Sun, J., Zhang, D., Wang, L., Zhang, R., Wang, J., Zeng, Y., Zhan, J., Xu, J., Fan, Y. *J.Solid State Chem*, 206, (2013), 286.
- [22] (a) Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T, et al. *Porous Nat. Mater*, 9, (2010), 172178. (b) Gao, P.F., Zheng, L.L., Liang, L.J., Yang, X.X., Li, Y.F., Huang, C.Z. *J. Mater. Chem, B*, 1, (2013), 3202-3208. (c) Hocarjada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P.K., Maurin, G., Couvreur, P., Ferey, G., Morris, R.E., Serre, C. *Chem. Rev*, 112, (2012), 1232
- [23] Banwell, C. N., McCash, E. M. New York, Tata McGraw Hill, (1994).
- [24] Kemp, W. *Organic Spectroscopy*, Palgrave, New York, (2011).
- [25] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley, New Delhi, (2005).
- [26] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, sixth ed, John Wiley, Hoboken, (2009).
- [27] Tinoco, I., Sauer, K., Wang, J. C. *Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences*, Third Edition, Prentice Hall: New Jersey, (1995), 86.
- [28] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, third edition, Wiley, Chichester, (2001).
- [29] Bellamy, L. J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, (1975), 83.
- [30] Xiee, D., Park, J. G., Faddak, M., Zhao, J., Khanjoun, H. J. *Biomater. Apps*, 21, (2006), 147.
- [31] McLachlan. R. D., Carter, V. B. *Spectrochimica. Acta. Part A: Molecular Spectroscopy*, 26(5), (1970), 1121–1127.
- [32] Fearheller, W. R., Katon, J. E., *Spectrochimica Acta*, 20(7), (1964), 1099–1108.
- [33] Hathaway, B. J., Holah, D. G., Hudson, M. J. *Chem. Soc*, 871, (1963), 4586-4589
- [34] Gatehouse, B. M., Livingstone, S. E., Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc*, (1957), 4222.
- [35] (a) Lever, A. B. P., Mantovani, E., Ramaswamy, B. S. *Canadian Journal of Chemistry*, 49 (11), (1971), 1957-1964. (b) Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectra*, 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [36] Curtis, N. F., Curtis, Y. M. *Inorg. Chem*, 4, (1965), 804.
- [37] Addison, C. C., Logan, N., Wallwork, S. C., Barner, C. D., *Rev, Q. Chem. Soc*, 25, (1971), 289.
- [38] Sathyanarayana, D.N. *Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications*, 1996 New Age International Pvt Ltd, (2007).
- [39] Durgaprasad, G., Sathyanarayana, D. N., Patel, C. C. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44, (1971), 316.
- [40] (a) Singh, B., Sing, R., Aggarywal, N. *Polyhydron R. C*, 4, (1985), 401-416. (b) Atio, Y., Schlapfer, C.W., Cordes, M., Nakamoto, K. *Applied spectra*, 27, (1973), 213-219. (c) Arif, M., Qurashi, M. M. R., Shad, M .A. J. *Coord. Chem*, 64, (2011), 1914-1930

- [41] Rüede, J. E., Thorton, D. A. *J. Mol. Struct*, 34(1), (1976), 75–81
- [42] KAVITHA, E., Sundaraganesan, N., Sebastian, S. *Indi. J. Pure & App. Phys*, 48, (2010), 20-30.
- [43] Bruker. APEX2, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2006).
- [44] Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, A., Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr*, 26, (1993), 343-350
- [45] Sheldrick, G. M. *Acta. Cryst*, A64, (2008), 112–122
- [46] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst*, 45, (2012), 849–854.
- [47] Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., Rijn, J. V., Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton trans*, (1984), 1349-1356.
- [48] Javier, T., Carmen, D., Mohamed, S. F, et al. *Inorg. Chem*, 40, (2001), 3077.
- [49] (a) Bray, D. J., Clegg, J. K., Jolliffe, K. A., Lindoy, L. F., Wei, G. J. *Coord. Chem*, 61, (2008), 63. (b) ang, S., Li, B. D., Wang, R. Y., Wu, B. L., Zhang, H. Y. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem*, 39, (2009), 355. (c) Padhi, S. K., Manivannan, V. *Inorg. Chem*, 45, (2006), 7994.
- [50] Valdés-Martínez, J., Toscano, R. A., Ramirez-Ortíz, J. *Polyhedron*, 14(5), (1995), 579-583.
- [51] (a) Bettencourt-Dias, A., Scott, V. J., Hugdal, S. *Inorg. Chim. Acta*, 363(14), (2010), 4088–4095. (b) de Oliveira, M. C. B., Scarpellini, M., Neves, A., Terenzi, H., Bortoluzzi, A. J., Szpoganics, B., Greatti, A., Mangrich, A. S., de Souza, E. M., Fernandez, P. M., Soares, M. R. *Inorg. Chem*, 44(4), (2005), 921-929.
- [52] (a) Cameron, A. F., Forrest, K. P., Taylor, D. W., Nuttall, R. H. *J. Chem. Soc, A*, (1971) , 2492-2496. (b) Cameron, A. F., Forrest, K. P., Nuttall, R. H. *J.C.S. Dalton*, (1972), 1603-1608. (c) Garaj, J., Gazo, J. *Chem. Zvesti*, 23, (1969), 829–842. (d) Beves, J. E., Constable, E. C., Housecroft, C. E., Neuburger, M., & Schaffner, S. *CrystEngComm*, (2008) 10(3), 344–348. (e) Fang, X., Yuan, X., Song, Y.-B., Wang, J.-D., & Lin, M.-J. *CrystEngComm*, (2014) 16(38), 9090–9095. (f) Whitehead, G. F. S., Ferrando-Soria, J., Carthy, L., Pritchard, R. G., Teat, S. J., Timco, G. A., & Winpenny, R. E. P. *Dalton Transactions*, (2016) 45(4), 1638–1647.
- [53] Kleywegt, G. J., Wiesmeijer, W. G. R., Van Driel, G. J., Driessen, W. L., Reedijk, J., Noordik, J. H. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, (10), (1985), 2177–2184.
- [54] (a) Hathaway, B. J. *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., ed., Pergamon: Oxford, (1987), ch. 53. (b) Martinez-Bulit, P., Garza-Ortíz, A., Mijangos, E., Barrón-Sosa, L., Sánchez-Bartéz, F., Gracia-Mora, I., Barba-Behrens, N. J. *Inorg. Biochem*, 142, (2015), 1–7.
- [55] (a) Du, Z. -X., Han, M. -L., Hou, H. -W. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 63(5), (2007), m1354–m1355. (b) Lin, G. -W., Wang, Y., Jin, Q. -M., Yang, T. -T., Song, J. -M., Lu, Y. *Inorganica Chimica Acta*, 382, (2012), 35–42. (c) Ovens, J. S., Leznoff, D. B. *Chemistry of Materials*, 27(5), (2015), 1465–1478. (d) Akhuli, B., Ghosh, P. *Dalton Transactions*, 42(16), (2013), 5818.
- [56] (a) Sletten, J. *Acta. Chem.Scand, A*, (1982), 36, 583. (b) Miminoshvili, E. B., Miminoshvili, K. E., Zazashvili, S. R., Beridze, L. A. *Zh. Strukt. Khim*, (2008), 49, 347. (c) Zhang, P. -P., Peng, J., Tian, A. -X., Sha, J. -Q., Pang, H. -J., Chen, Y., Wang, Y. -H. *J. Mol. Struct*, 931(1-3), (2009), 50–54. (d) Bakalbassis, E. G., Bozopoulos, A. P., Mrozinski, J., Rentzeperis, P. J., Tsipis, C. A. *Inorganic Chemistry*, 27(3), (1988), 529–532. (e) Bryan, R. F., Poltak, R. J., Tomita, K. I. *Acta. Crystallographica*, 14(11), (1961), 1125–1130. (f) Mitsui, Y., Iitaka, Y., Sakaguchi, H. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(6), (1976), 1634–1638.

- (g) Roseiro, A. P. S., Adão, P., Galvão, A. M., Costa Pessoa, J., Botelho do Rego, A. M., Carvalho, M. F. N. N. *Inorg. Chem. Frontiers*, 2(11), (2015), 1019–1028.
- [57] Jahn, H. A., Teller, E. *Proc. Roy. Soc.*, A161, (1937), 220-235.
- [58] Braga, D., Grepioni, F., Maini, L., Prosperi, S., Gobetto, R., Chierotti, M.R.. *Chem. Commun*, 46, (2010), 7715.
- [59] Duggirala, N. K., Smith, A. J., Wojtas, L., Shytle, R. D., Zaworotko, M. J. *Cryst. Growth Des*, 14, (2014), 6135.
- [60] Smith, A. J., Kim, S. H., Duggirala, N. K., Jin, J., Wojtas, L., Ehrhart, J, et al. *Mol. Pharm*, 10, (2013), 4728.
- [61] Kumar, S., Nanda, A. A Review. *Mol. Cryst. LIQ. Cryst*, 667(1), (2018), 54–77.
- [62] Simmons, C. J., Hathaway, B. J., Amornjarusiri, K., Santarsiero, B. D., Clearfield, A. J. *Am. Chem. Soc.*, 109, (1987), 1947.
- [63] Simmons, C. J. *New. J. Chem*, 17, (1993), 77.
- [64] Walsh, A., Walsh, B., Murphy, B., Hathaway, B. J. *Acta. Crystallogr. Sect, B* 37, (1981), 1512.
- [65] Hill, S. J., Hubberstey, P., Li, W.-S. *Polyhedron*, 16, (1997), 2447.
- [66] Murphy, B., Roberts, G., Tyagi, S., Hathaway, B. J. *J. Mol. Struc*, 698(1-3), (2004), 25–36.
- [67] Marjani, K., Davies, S. C., Durrant, M. C., Hughes, D. L, Khodamorad, N., Samodi, A. *Acta Cryst. E Structure Reports Online*, 61(1), (2004), m11–m14.
- [68] Nakai, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 53, (1980), 1321–1326.
- [69] Fereday, R. J., Hodgson, P., Tyagi, S., Hathaway, B. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1981), 2070–2077.
- [70] Catalan, K. J., Jackson, S., Zubkowski, J. D., Perry, D. L., Valente, E. J., Feliu, L. A., Polanco, A. *Polyhedron*, 14, (1995), 2165–2171.
- [71] Prasad, B. L. V., Sato, H., Enoki, T., Cohen, S., Radhakrishnan, T. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1999), 25–29.
- [72] Patel, R. N., Singh, Y. P., Yogendra, S., Butcher, J. R. *Polyhedron*, (2016), 104, 116.
- [73] Proctor, I. M., Stephens, F. S. *J. Chem. Soc, A*, (1969), 1248,1256.
- [74] Nakai, H. *bull. chem. soc. Jpn*, 53, (1980), 1321-1326.
- [75] Hathaway, B. J., Billing, D.E. *Coord. chem.Rev*, 5, (1970), 143.
- [76] Fitzgerald, W., Murphy, B., Tyagi, S., Walsh, B., Walsh, A., Hathaway, B. J. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, (1981), 2271.
- [77] (a) Dakovic, M., Vinkovic, M., Roca, S., Popovic, Z., Vickovic, I., Vikic-Topic, D., Lukac, J., Dakovic, N., Kusic, Z. *J. Coord. Chem*, 65, (2012), 1017. (b) Mao, S., Zhang, H., Shen, K., Xu, Y., Shi, X., Wu, H. *Polyhedron*, 134, (2017), 336-344. (c) Li, G-B., He, J-R., Pan, M., Deng, H-Y., Liu, J-M., Su, C.-Y. *Dalton Trans*, 41,(2012), 4626.
- [78] (a) Song, Y., Yu, J., Li, Y., Li, G., Xu, R. *Angew. Chem. Int. Ed*, 43, (2004), 2399. (b) Azumaya, I., Uchida, D., Kato, T., Tokoyama, A., Tanatani, A., Takayanagi, H., Yokozawa, T. *Angew. Chem. Int. Ed*, 43, (2004), 1360. (c) Wang, P., Moorefield, C.N., Panzer, M., Newkome, G.R. *Chem. Commun*, (2005), 465. (d) Megens, R. P.,

- Roelfes, G. *EUJ*, 17(31), (2011), 8514–8523. (e) Yi, L., Yang, X., Lu, T., Cheng, P. *Crystal Growth & Design*, 5, 3, (2005), 1215-1219. (f) Janiak, C. *Dalton Trans*, (2003), 2781.
- [79]** (a) Henke, W., Kremer, S., Reinen, D. *Inorg. Chem*, 22, (1983), 2858; (b) Nielson, A., S. Veltze., Bond, A. D., McKenzie, C.J. *Polyhedron*, 26, (2007), 1649. (c) Kani, Y., Ohba, S., Ito, S., Nishida, Y., *Acta Cryst*, C56, (2000), 195. (d) Marsh, W.E., Patel, K.C., Hatfield, W.E., Hodgson, D. J. *Inorg. Chem*, 22, (1983), 511; (e) Lee, H.W., Sengottuvelan, N., Seo, H.J., Choi, J.S., Kang, S.K., Kim, Y.I. *Bull. Korean Chem. Soc*, 29, (2008), 1711. (f) Alves, L. G., Souto, M., Madeira, F., Adão, P., Munhá, R. F., Martins, A. M. J. *Organo Chem*, 760, (2014), 130–137. (g) Lachkar, M., Halime, I., Bezgour, A., El Bali, B., Dusek, M., Fejfarova, K., Choudhary, M. I. *Med. Chem. Res*, 21(12), (2012), 4290–4300. (h) Zhang, X., Wu, X. X., Guo, J.-H., Huo, J.-Z., Ding, B. J. *Mol. Struc*, 1127, (2017), 183–190. (i) Shankar, K., Das, B., Baruah, J. B. *RSC Adv*, 3(48), (2013), 26220. (j) Elsaïdi, S. K., Mohamed, M. H., Wojtas, L., Cairns, A. J., Eddaoudi, M., Zaworotko, M. J. *Chem Commu*, 49(74), (2013), 8154.
- [80]** (a) Wang, R., Hong, M., Weng, J., Cao, R., Liang, Y., Zhao, Y. *Acta Cryst*, Sect E. 57(8), (2001), m344–m345. (b) Chen, X.-D., Mak, T. C. W. *Inorg. Chim. Acta*, 359(2), (2006). 685–689. (c) Wang, D.-Z., Zhang, Q., Zhang, J.-B., Wu, Y.-G., Cao, L.-H., Ma, P.-Y. *Polyhedron*, 42(1), (2012), 216–226. (d) Yu, Z.-X., Wang, X.-P., Feng, Y. *Acta Cryst*, Sect. C. 60(4), (2004), m194–m196.
- [81]** (a) Zhurova, E. A., Tsirelson, V. G., Stash, A. I., Pinkerton, A. A. J. *American Chem.Soci*, 124(17), (2002), 4574–4575. (b) Viglianti, L., Xie, N., Y. Sung, H. H., Voityuk, A. A., Leung, N. L. C., Tu, Y., Tang, B. Z. *Angew.Chem Int.Ed*, 59, (2020), 8552. (c) Das, M., Ghosh, B. N., Bauzá, A., Rissanen, K., Frontera, A., Chattopadhyay, S. *RSC Advances*, 5(89), (2015), 73028–73039. (d) Pakiari, A. H., Eskandari, K. J. *Mol. Struc: THEOCHEM*, 806(1-3), (2007), 1–7.
- [82]** (a) Gaynes, R. *Emerging Inf. Dis*, 23(5), (2017), 849–853. (b) Finkelstein, R., Birkeland, J. M. *Science*, 87(2263), (1938), 441–442. (c) Nelson, M. L., Levy, S. B. A. *N-Y Aca. of Sci*, 1241(1), (2011), 17–32. (d) King, E.Q., Lewis, C.N., Welch, H. J. *Am.Med. Assoc*, 143, (1950), 1–4.
- [83]** (a) Ahmad, I., Aqil, F., Owais, M., Wilkinson, J. M. Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006). (b) Vanden Berghe, D. A., Vlietinck, A. J., Dey, P. M., Harbone, J. D. *Method in Plant Biochemistry*, Academic Press, London, (1991), 47-69.
- [84]** (a) Cooper, K. E. *Nature*, 176 (1955), 510. (b) Finn, R. K. *Anal. Chem*, 31, (1959), 975. (c) Smith, M. D., P. L. Navilliat. *J. Microbiol. Meth*, 28, (1997), 21.
- [85]** Eloff, J. *Planta. Med*, 64 (08), (1998), 711–713.
- [86]** (a) Murray, P.R., Baron, E.J., Pfaller, M.A., Tenover, F.C., Tenover, R.H. *Manual of Clinical Microbiology* 6th Ed. ASM, Washington, (1995). (b) Ozer, H., Sokmen, M., Gulluce, M., Adiguzel, A., Kilic, H., Sahin, F., Sokmen, A., Baris, O. *IT. J. Food Sci*, 18, (2006), 73–83.
- [87]** (a) Kezzal, K. *Les antibiotiques*, (1993), 4-15. (b) Ponce, A.G., Fritz, R., del Valle, C., Roura, S.I. *LW u.- Technol*, 36, (2003), 679-684.
- [88]** Coats, E. A., Cordes, H.-P., Kulkarni, V. M., Richter, M., Schaper, K.-J., Wiese, M., Seydel J. K. *Mol. Inform*, 4(3), (1985), 99–109.
- [89]** Costa, N. J. S., Bombardieri, C.R., Kuribayashi, J.S., De Camargo, M.M., Andrade, L.H., Kagohara, E., Esposito, B. P. *Chem. Biodivers*, 5, (2008), 2156–2159.

- [90] Denis, F., Ploy, M.-C., Martin, C., Bingen, E., Quentin, R. Editions Masson, Paris, (2008).
- [91] Halliwell, B., Gutteridge, J.M.C. Free Radicals in Biology and Medicine. 2nd ed.; Oxford University Press: London, (1989).
- [92] Sies, H. *Exp.Physiol*, 82, (1997), 291.
- [93] Halliwell, B. *Free Radicals Res. Commun*, 9, (1990), 1.
- [94] (a) Floegel, A., Kim, D. O., Chung, S. J., Song, W. O., Fernandez, M. L., Bruno, R. S., Koo, S. I., Chun, O. K. *Inter. J. Food Sci. Nutri*, 61, (2010), 600. (b) Pellegrini, N., Serafini, M., Colombi, B., Del Rio, D., Salvatore, S., Bianchi, M., Brighenti, F. *J. Nutri*, 133, (2003), 2812.
- [95] (a) Apak, R., Guclu, K., Ozyurek, M., Karademir, S. E. *Microchim. Acta*, 160, (2008), 413. (b) Benzie, I. F. F., Strain, J. J. *Methods Enzymol*, 299, (1999), 15. (c) Ghiselli, A., Serafini, M., Maiani, G., Azzini, E., Ferro-Luzzi, A. *Free Radic. Biol. Med*, 18, (1995), 29. (d) Kooy, N. W., Royall, J. A., Ischiropoulos, H., Beckman, J. S. *Free Radic. Biol. Med*, 16, (1994), 149. (e) Kunchandy, E., Rao, M. N. *Int. J. Pharm*, 58, (1990), 237. (f) Meyer, A. S., Isaksen, A. *Trends Food Sci. Technol*, 6, (1995), 300. (g) Prieto. P., Pineda, M., Aguilar, M. *Anal. Biochem*, 269, (1999), 337. (h) Prior, R. L., Hoang, H., Gu, L. J. *Agric. Food Chem*, 51, (2003), 3273.
- [96] (a) Umesh, B., Jagtap, S. N., Panaskar Bapat, V. A. *Plant Foods Hum. Nutr*, 65, (2010), 99. (b). Sapakal, V. D., Shikalgar, T. S., Ghadge, R. V., Adnaik, R. S., Naikwade, N. S., Magdum, C. S. *J. Herbal Med. Toxicol*, 2, (2008), 1. (c). McCord, J., Fridovich, I. *J. Biol. Chem*, 244, (1969), 6049. (d) Kakkar, P., Das, B., Viswanathan, P.N. *Ind. J. Biochem. Biophys*, 21, (1984), 131.
- [97] Isik, M., Korkmaz, M., Bursal, E., Gulcin, I., Koka, E. *Int. J. Pharmacol*, 11, (2015), 366-371.
- [98] Blois *Nature*, M.S. 4617 (181), (1958), 1119-1200.
- [99] Contreras Guzman, E.S., Strong, F.C. *J. Assoc. off. Analyt. Chem*, 65, (1982), 1215.
- [100] (a) Burton, G. W., Doba, T., Gabe, E. J., Hughes, L., Lee, F. L., Prasad, L., Ingold, K. U. *J. Am.Chem. Soc*, 107, (1985), 7053. (b) Jovanovic, S. V., Steenken, S., Tosic, M., Marjanovic, B., Simic, M. G. *J. Am. Chem.Soc*, 116, (1994), 4846.
- [101] (a) Salah, N., Miller, N.J., Paganga, G., Tijburg, L., Bolwell, G.P., Rice- Evans, C. *Arch. Biochem. Biophys*, 322(2), (1995), 339-46. (b). Rice-Evans, C.A., Miller, N.J., Bolwell, G.P., Bramley, P.M., Pridham, J.B. *Free Radic. Res*, 22(4), (1995), 375-83
- [102] Gulcin, I. *Chem. Biol. Inter*, 179, (2009), 71.
- [103] Dejian, J. H., Boxin, O., Donald, P. L. *J. Agric. Food Chem*, 53, (2005), 1841.
- [104] Re, J., Roberta, P., Nicoletta, P., Anna, P., Ananth, R.I., Catherine, R.E. *Free Rad. Bio. Med*, 26, (1999), 1231.
- [105] Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. *Free Radical Bio. Med*, 26, (1999), 1231–1237.
- [106] (a) Badarinath, A.V., Rao, K.M., Chetty, C.M., Ramkanth, S., Rajan, T.V., Gnanaprakash, K. *Int. J. PharmTech. Res*, 2(2), (2010), 1276-85. (b) Resat, A., Kubilay, G., Mustafa, O., Esin, C.S. *Original Paper. Microchim. Acta*, 160, (2008), 413-9.
- [107] Apak, R., Güçlü, K., Ozyürek, M., Bektas Oglu, B., Bener, M. *Methods Mol. Biol*, 477, (2008), 163-93

- [108] R. Apak., K. Guclu., M. Ozyurek., S. E. Karademir. *J. Agri. and Food Chem.* 52 (2004), 7970–7981.
- [109] (a) Karplus, P.A., Pearson, M.A., Hausinger, R.P. *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 330-337. (b) Sumner, J.B. *J. Biol. Chem.* 69 (1926) 435-441.
- [110] (a) Zonia, L.E., Stebbins, N.E., Polacco, J.C. *Plant Physiol* 107 (1995) 1097-1103. (b) Collins, C.M., DÓrazio, S.E.F. *Mol. Microbiol.* 9 (1993) 907-913. (c) Montecucco, C., Rappuoli, R., Nat, C. *R. Rev. Mol. Cell Biol.* 2 (2001) 457-466. (d) Zhengping, W., Van Cleemput, O., Demeyer, P., Baert, L., *Biol. Fertil. Soils* 11 (1991) 41-47
- [111] (a) Burne, R.A., Chen, Y.Y. *Microb. Infect.*, 2, (2000) 533. (b) Follmer, C., Clin, J., *Pathol.*, 63, (2010) 424. (c) Konieczna, I., Zarnowiec, P., Kwinkowski, M., Kolesinska, B., Fraczyk, J., Kaminski, Z., Kaca, W. *Curr. Protein Pept. Sci.*, 13, (2012) 789. (d) Rutherford, J.C. *PLoS Pathog.*, 10 (5), (2014) e1004062.
- [112] Mobley, H.L. *Aliment. Pharmacol. Ther.*, 10 (Suppl) (1996) 57-64.
- [113] Sahrawat, K.L. *Plant Soil*, 57(1980) 335
- [114] Krajewska, B. *J. Mol. Catal. B. Enzym.* 59 (2009) 9-21
- [115] Follmer, C., Clin, J. *J. Pathol* 63(5) (2010) 424-430.
- [116] Ibrar, A., Khan, I., Abbas, N. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 346(6) (2013) 423-446
- [117] (a) Amtu, Z., Atta-ur-Rahman, I., Siddiqui, R.A., Choudhary, M.I. *Curr. Med. Chem.* 9 (2002) 1323-1348. (b) Zaborska, W., Kot, M., Superata, K. *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* 17 (2002) 247-253. (c) Pearson, M.A., Michel, L.O., Hausinger, R.P., Karplus, P.A. *Biochemistry* 36 (1997) 8164-8172
- [118] (a) Zaborska, W., Krajewska, B., Olech, Z. *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* 19 (2004) 65-69. (b) Zaborska, W., Krajewska, B., Leszko, M., Olech, Z. *J. Mol. Catal. B: Enzym* 13 (2001) 103-108.
- [119] (a) Asato, E., Kamamut, K. Akamin, a. Y. Fukami, e. T., Nukada, R., Mikuriya, M., Deguchi, S., Yokota, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 70 (1997) 639-648. (b) Khan, M.I., Baloch, M.K., Ashfaq, M. *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* 22 (2007) 343-350. (c) Ara, R., Ashiq, U., Mahroof-Tahir, M., Maqsood, Z.T., Khan, K.M., Lodhi, M.A., Choudhary, M. I. *Chem. Biodivers* 4 (2007) 58-71. (d) Hou, P., You, Z.-L., Zhang, L., Ma, X.-L., Ni, L.-L. *Transit. Met. Chem.* 33 (2008) 1013-1017. (e) You, Z.-L., Han, X., Zhang, G.-N. *Z. Anorg, Allg. Chem.* 634 (2008) 142-146. (f) You Z.-L., Han X., Zhang G.-N.. *Z Anorg Allg Chem.* 634(1) (2008) 142–146. (g) Shi D.-H., Zhang L., Ni L.-L., Bai S., You Z.-L. *Synth React Inorg Met-Org Nano-Metal Chem.* 40(5) (2010) 359–363.
- [120] Taha, M., Ullah, H., Al Muqarrabun, L. M. R., Khan, M. N., Rahim, F., Ahmat, N., Khan, K. M. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 26(1) (2018) 152–160.
- [121] (a) Taha M., Ismail N.H., Imran S., Wadood A., Rahim F., Khan K.M. *Bioorg Chem.* 66 (2016) 80–87. (b) Rauf M.K., Zaib S., Talib A., Ebihara M., Badshah A., Bolte M. *Bioorg Med Chem.* 24 (2016) 4452–4463. (c) Saeed A., Zaib S., Pervez A., Mumtaz A., Shahid M., Iqbal J. *Med Chem Res.* 22 (2013) 3653–3662
- [122] Kataria, R., Khatkar, A. *BMC. Chemistry* 13 (41) (2019) 1-17.
- [123] (a) Newton Harvey, E., Philadelphia, J. H. FURST Company, Baltimore, Maryland (USA), (1957), Chap 1, 11-43. (b) Smet, P.F., Poelman, D., Hehlen, M.P. *Persistent Phosphors, Opt. Mater. Express*, 2, (2012), 452–454. (c) Holsa, J. *Electrochem. Soc. Interface*, 18(4), (2009), 42–45.

- [124]** (a) Murthy, K., Virk, H.S. *Trans. Tech. Publ*, (2014) (b) Shionoya, S., Yen, W.M., Yamamoto, H. *Phosphor Handbook*: CRC press, (2006). (c) Valeur, B., Berberan-Santos, M.N. *John Wiley & Sons*, (2012). (d) Chmyrov, A. *investigations & applications*, (2010). (e) Valeur, B., Berberan-Santos, M.N. *J. Chem. Edu*, 88(6), 52011), 731-738.
- [125]** (a) Stokes, G. G. *Philos. Trans. R. Soc. Lon*, 142, (1852), 463. (b) Gispert, J. R. *Coordination Chemistry*. Wiley-VCH, (2008), 483.
- [126]** Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (2006).
- [127]** (a) Zheng, S.L., Zhang, J.P., Chen, X.M., Ng, S.W. *J. Solid State Chem*, 172, (2003), 45. (b) Yi, L., Zhu, L.N., Ding, B., Cheng, P., Liao, D.Z., Yan, S.P., Jiang, Z.H. *Inorg. Chem. Commun*, 6, (2003), 1209. (c) Das, D., Chand, B.G., Sarker, K.K., Dinda, J., Sinha, C. *Polyhedron*, 25, (2006), 23-33.
- [128]** (a) Fan, R.Q., Wang, L.Y., Chen, H., Zhou, G.P., Yang, Y.L., Hasi, W., Cao, W.W. *Polyhedron*, 33, (2012), 90. (b) Fan, R.Q., Zhang, Y.J., Yin, Y.B., Su, Q., Yang, Y.L., Hasi, W. *Synth. Met*, 159, (2009), 1106.
- [129]** Zhu, H., Ströbele, M., Yu, Z., Wang, Z., Meyer, H.-J., You, X. *Inorg. Chem. Commun*, 4, (2001), 577.



---

## CHAPITRE III

---

Synthèse, caractérisation, étude structurale et propriétés optiques non linéaires de nouveaux composés hybrides à base d'anion nitrate et du 4,4'-Diamino diphenyl Sulfone



## I- Introduction :

En raison de son comportement pluridisciplinaire [1-3], la conception et la synthèse de structures moléculaires à l'état solide a suscité l'intérêt des chercheurs de différents pôles scientifiques tel que la chimie, la médecine, la physique, et la cristallographie. La plupart des travaux de recherches ont porté sur la conception de structures moléculaires via des liaisons covalentes et ioniques, mais plus encore sur l'assemblage de molécules riches en interactions non covalentes telles que les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les interactions  $\pi$ - $\pi$  [4-6]. De plus, les différentes interactions intermoléculaires des structures assurent un équilibre optimal dans l'empilement moléculaire des cristaux. Par conséquent, même un petit changement dans la conception et l'assemblage des composés moléculaires peut donner lieu à des structures cristallines avec des interactions et surtout des liaisons hydrogène différentes et modifier l'empilement cristallin de la structure [7]. La liaison hydrogène joue un rôle crucial dans le contrôle des propriétés et de l'architecture moléculaire des matériaux cristallins en raison de sa force modérée, sa directionnalité et sa flexibilité [8,9]. On retrouve ce type d'interactions dans les complexes de coordinations, les polymères, ou bien les composés hybrides. Ces derniers ont reçu énormément d'attention durant les dernières décennies, grâce à leur capacité de combiner les propriétés des composés organiques et inorganiques dans un seul et unique matériau [10-19]. En plus du rôle important qu'ils ont dans le métabolisme cellulaire, les composés hybrides organiques-inorganiques constituent une vaste famille de matériaux d'importance technologique considérable telque l'élaboration de revêtements fonctionnels anticorrosion, antisalissure, antinature, antireflets, autonettoyants, isolants. Ils trouvent aussi application dans les domaines micro-optique, la micro-électronique ainsi que celui de la photonique. En effet, du fait de la nature (molécule, ionique, liaison hydrogène, etc..) des composants organiques et inorganiques, de nombreuses combinaisons peuvent être faites pour élaborer de nouveaux matériaux de manière à présenter une structure cristalline, ainsi que des propriétés, biologiques, électrochimiques, magnétiques, électroniques ou optique intéressantes [20-24], et ce du fait de leurs richesses en interactions et notamment en liaisons hydrogène. Indubitablement c'est grâce aux ponts hydrogène que certains matériaux interviennent dans le transfert d'énergie [25].

Les composés hybrides organiques inorganiques ont reçus beaucoup d'attention dans le domaine de l'optique non linéaire. En effet, afin de pallier à la saturation et limitations des propriétés rencontrées avec les composés organiques et inorganiques, les chercheurs se sont tournés vers les composés hybrides organique-inorganique, dans le but d'optimiser les

propriétés optiques non linéaires de certaines molécules, en y associant une entité anionique [21,26]. L'efficacité de conversion optique non linéaire de ces matériaux est corrélée à la haute polarisabilité du système  $\pi$ -conjuguées de la partie organique et au réseau développé d'interactions intermoléculaires entre les entités organiques (cations) et les entités inorganiques (anions), ce qui favorise le transfert de charge dans les matériaux [26-28].

Les composés hybrides **(4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate (I)**, **(4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate (II)** et **Bis [di(4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate (III)]** étudiés dans ce chapitre, ont été obtenus d'abord après une tentative de synthèse de complexes de coordination à base de DDS et nitrate de fer, puis à nouveau synthétiser en utilisant l'acide nitrique. Les composés sont caractérisés par spectroscopie Infrarouge, l'étude de la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique et différence ATG/DSC est réalisée pour les deux composés **(I)** et **(II)**. La caractérisation par diffraction des RX sur monocristal, l'étude structurale, et l'étude qualitative et quantitative par l'analyse des surfaces Hirshfeld des trois composés hybrides sont détaillés dans ce chapitre. On y détaille aussi les résultats de l'investigation des propriétés antibactériennes des deux composés hybride **(I)** et **(II)**. Vu que ces composés obtenus présentent des structures non centro symétriques, qualité principale pour des composés active pour l'ONL, nous a poussé à effectuer des tests afin d'étudier leurs propriétés. Les résultats obtenus sont corrélés par un calcul théorique de l'hyperpolarisabilité de second ordre.

## II- Synthèse des composés hybrides

Les composés hybrides **(I)**, **(II)** et **(III)** ont été obtenus par voie douce en faisant réagir le ligand 4,4'-diaminodiphényl sulfone (DDS) avec le nitrate de fer (III) nonahydraté  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en variant la stœchiométrie pour chaque synthèse.

Le composé hybride **(I)** a été obtenu après une évaporation lente d'une solution éthanolique du mélange ligand DDS (0.1243 g, 0.50 mmol) et sel métallique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.02019 g, 0.50 mmol) avec une stœchiométrie de 1:1. Les composés hybrides **(II)** et **(III)** ont été obtenus par le même mode opératoire avec une stœchiométrie 1:2 (Schéma 1).

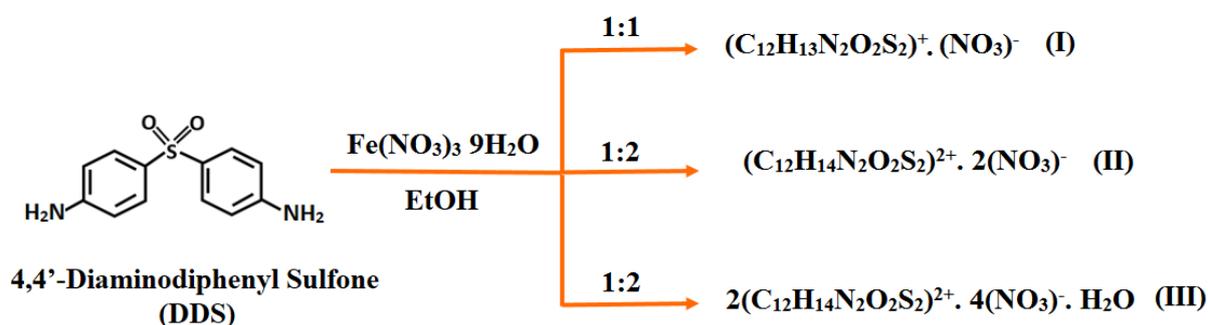


Schéma réactionnelle 1

Les composés hybrides **(I)** et **(II)** ont pu être synthétisés en utilisant un autre mode opératoire (Schéma 2), et ce en faisant réagir le ligand DDS et l'acide nitrique dans l'éthanol. Des cristaux jaunâtres de **(I)** et **(II)** ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante d'une solution mixte de ligand DDS (0.1243 g, 0.50 mmol) et acide nitrique (0.0315 g, 0.50mmol) avec un rapport stœchiométrique de 1:1 pour le composé **(I)** et 1:2 pour le composé **(II)**.



Schéma réactionnelle 2

### III- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

Les spectres ATR-IR des composés **(I)** et **(II)** étudiés dans ce chapitre ont été enregistrés dans un domaine de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  au moyen d'un spectrophotomètre Nicolet-Nexus (Thermo Fisher) en utilisant une plaque de cristal de diamant.

Les spectres IR des composés hybrides **(I)**, **(II)** et **(III)** ont été comparés à celui de la molécule de DDS afin d'apprécier la différence entre les quatre composés, ce qui a permis de mettre en évidence les différentes bandes caractéristiques de chaque composé.

Les pics caractéristiques des groupements amine dans le spectre IR du ligand sont observés vers 3200  $\text{cm}^{-1}$  [29-30]. Le spectre IR du composé **(I)** contrairement aux spectres IR de la DDS et des composés **(II)** et **(III)** montre que les pics des fonctions amine sont fractionnés en deux, nous retrouvons ces bandes vers 2800 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ , un tel déplacement des pics est due, d'une part à la protonation d'un des deux amines et d'autre part du fait de leurs engagement dans différent types de liaisons hydrogène. Ainsi les pics observés à 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  et 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués respectivement aux bandes d'élongations symétriques et asymétrique de la fonction amine non protoné ( $-\text{NH}_2$ ) et celle de l'amine protoné ( $-\text{NH}_3^+$ ) [30-37]. Sur le spectre IR du composé **(II)** seuls les bandes d'élongations symétriques et asymétriques attribués au groupement amine protoné ( $-\text{NH}_3^+$ ) sont observées vers 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IR du composé **(III)** montre la présence de plusieurs pics à partir de 2800  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués aux bandes d'élongations de groupement amine protoné. Les vibrations de déformation des fonctions amine apparaissent entre 1530-1632  $\text{cm}^{-1}$  pour les composés **(I)**, **(II)** et **(III)**.

Un léger déplacement des pics des cycles aromatiques et des bandes de vibrations symétriques et asymétriques du groupement sulfonyle est observé pour les trois composés en comparaison avec le spectre IR du ligand. Les bandes de vibrations des cycles aromatiques pour les trois composés hybrides **(I)**, **(II)** et **(III)** sont observées entre 2500-2900  $\text{cm}^{-1}$ , 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  et entre 600-900  $\text{cm}^{-1}$ . Un large pic vers 2626  $\text{cm}^{-1}$  (**I**), 2581  $\text{cm}^{-1}$  (**II**) et à 2605  $\text{cm}^{-1}$  (**III**) correspond aux vibrations d'élongation de C-H. Les bandes de vibrations d'élongations des liaisons C=C sont observés vers 1490  $\text{cm}^{-1}$  pour les trois composés, tandis que les pics entre 690-900  $\text{cm}^{-1}$  appartiennent aux vibrations de déformations des liaisons C-H [38-39]. On observe les vibrations d'élongation de la liaison C-N vers 1184  $\text{cm}^{-1}$  pour la molécule de DDS ainsi que pour les trois composés hybrides. Les bandes respectivement entre 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  (faibles), 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  (fortes) et 690-

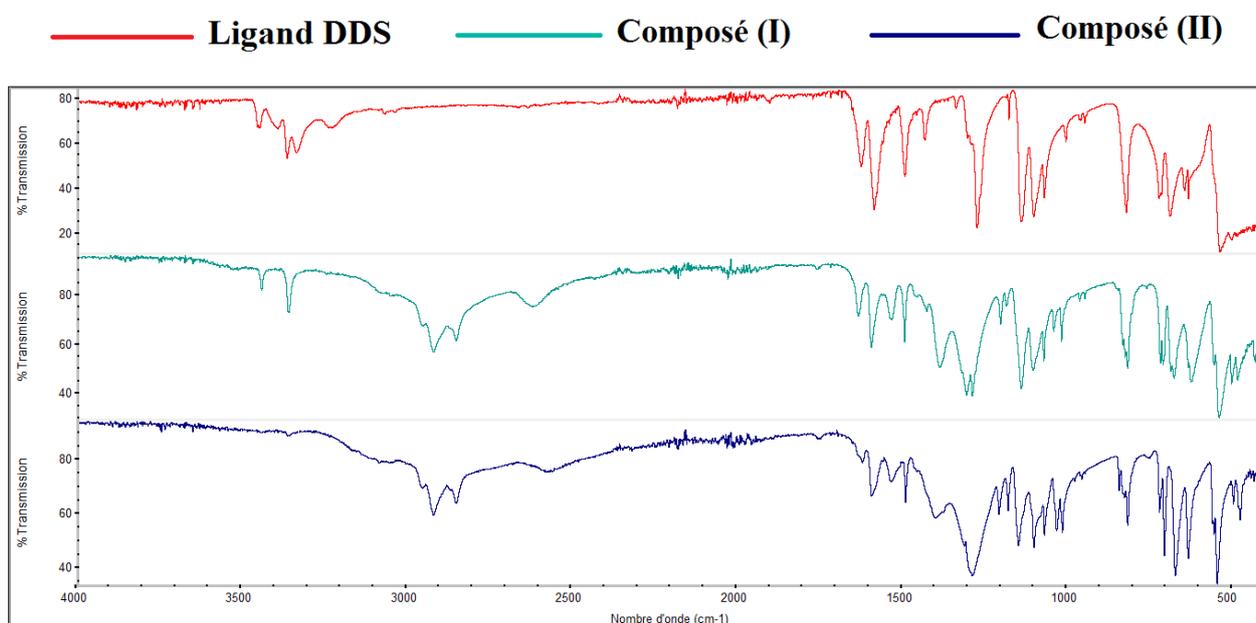
900  $\text{cm}^{-1}$  (faibles) sont dues aux vibrations d'élongations C-H, C=C et de déformation C-H du groupement aromatique.

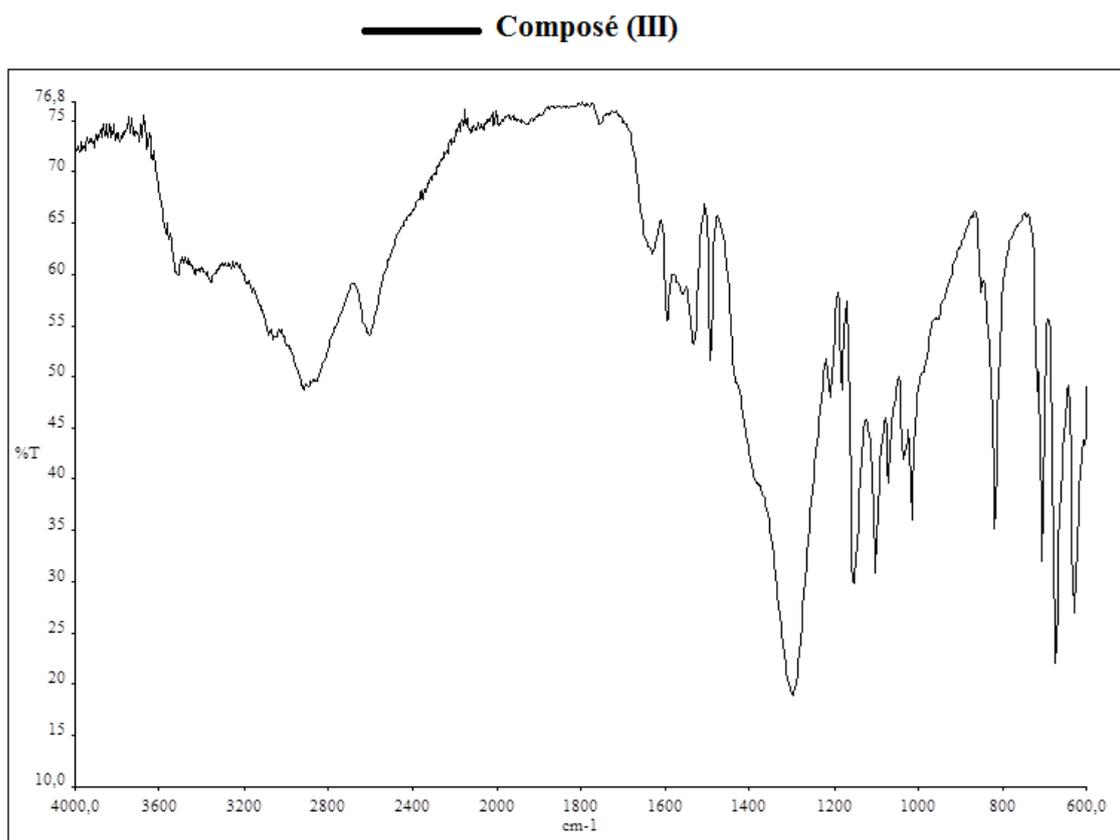
Les pics vers 1290  $\text{cm}^{-1}$  et 1150  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques du groupement sulfonyle des composés hybrides [40], tandis que ceux de la molécule de DDS apparaissent à 1279 et 1143  $\text{cm}^{-1}$ .

Sur les spectres IR des trois composés les bandes de vibrations caractéristiques de l'anion nitrate ont été difficilement localisées en raison de chevauchement ou épaulement avec d'autres pics caractéristiques au ligand. Ces différentes bandes sont représentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 1** : Fréquences de vibrations anions nitrate :

		Fréquences de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ )		
		v3	v2	v4
Composés	(I)	1327	836	715-724
	(II)	1321	834-851	715-727
	(III)	1323	852	710-720





**Figure 1** : Spectres Infrarouge du ligand DDS et des composés (I), (II) et (III).

## IV- Résolution structurale par diffraction des Rayons X sur monocristal

### IV-1. Enregistrement des intensités :

La collecte des données cristallographiques a été réalisée à température ambiante sur un diffractomètre à quatre cercles Brucker APPEX II équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD sur monocristal, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du Mo. Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont résumées dans le tableau II.

### IV-2. Résolution et affinement de la structure

L'utilisation de la chaîne de programme disponible sur l'interface WinGX a permis la résolution et l'affinement de la structure, des composés **(I)**, **(II)** et **(III)**. Le modèle structural a été établi par les méthodes directes au moyen du logiciel SIR92, l'affinement des atomes par la méthode des moindres carrés grâce au logiciel SHELXL97 a été effectué en définissant les facteurs d'agitation thermique comme anisotropes, contrairement aux atomes d'hydrogène dont les facteurs d'agitation thermique ont été fixés comme isotropes. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone des cycles aromatiques et aux groupements ( $\text{NH}_2$ ) et ( $\text{NH}_3$ ) ont été placés par calcul géométrique avec des distances, C-H = 0.93 Å, N-H = 0.86 Å (amino), 0.91 Å et 0.85 Å (azaniumyl) tel que  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C,N})$ . Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier et affinés en utilisant des contraintes sur les distances (OH=0.85(1) Å, H...H=1.39(2) Å, avec  $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ ).

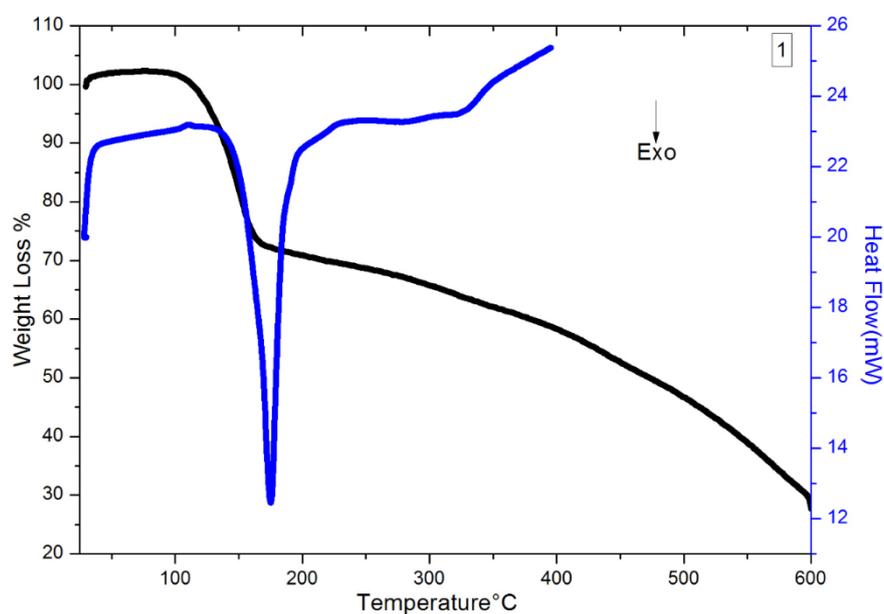
**Tableau 2 :** Données Cristallographiques, Conditions d'enregistrement des composés hybrides (I), (II) et (III) :

Composé	I	II	III
Formule	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> O <sub>17</sub> S <sub>2</sub>
$M_r$	311.31	374.33	766.66
Température / K	293	293	293
Longueur d'onde/ Å	0.71073	0.71073	0.71073
Système cristallin	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_1$	$Pna2_1$	$P2_12_12_1$
a / Å	6.0565 (5)	7.743 (5)	9.366 (5)
b / Å	7.4686 (6)	9.124 (5)	15.203 (5)
c / Å	15.3426 (14)	22.091 (5)	23.070 (5)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	98.432 (4)	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	686.50 (10)	1560.7 (14)	3285.1 (2)
Z	2	4	4
Réfl mesurées	7388	12465	22152
Réfl indépendantes	3702	4930	9858
Réfl collectés [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3406	3722	5434
Nbr de paramètres	191	226	466
Nbr de restrictions	1	1	3
$R_{int}$	0.019	0.030	0.045
$R1 / wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.036 / 0.102	0.043 / 0.107	0.063 / 0.201
G.O.F	1.04	1.03	0.98
Paramètre de Flack <sup>[41]</sup>	0.04 (6)	0.13 (7)	0.02 (9)
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>3</sup> )	0.26 / -0.25	0.35 / -0.21	0.94 / -0.29

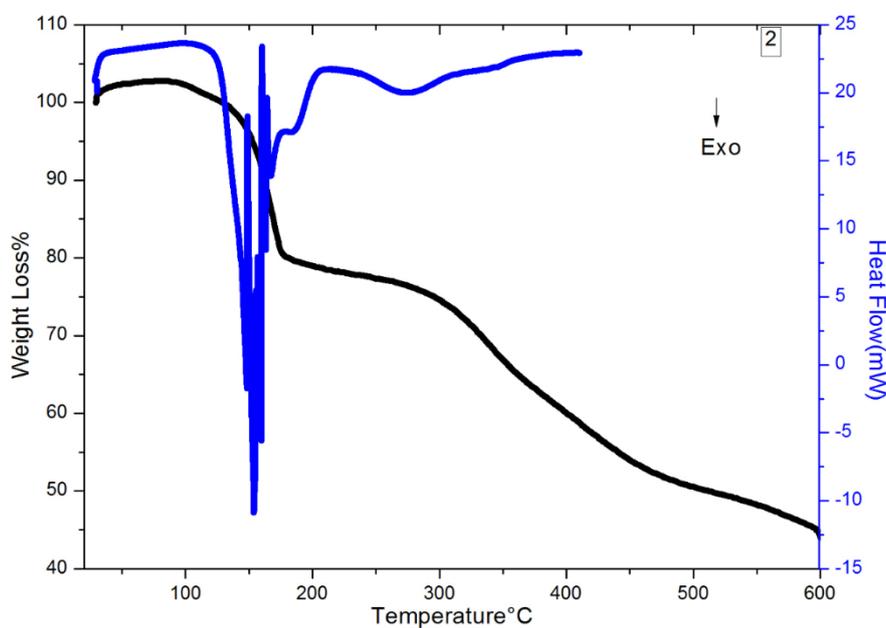
## V. Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un appareil de type PERKIN ELMER DIAMOND avec une température variant de 30 jusqu'à 600°C avec un pas de 10°C/min sous flux d'azote. Les courbes TG montrent deux palier de décomposition pour le composé (I) tandis que trois palier de décomposition sont observés pour le composé (II). La courbe du composé (I) montre une décomposition de la masse initiale de 23% entre 98°C et 168°C, tandis que le composé (II) montre une décomposition de 30.4% de la masse initiale entre 130°C et 179°C, ce qui correspond à la perte des anions nitrates pour les deux composés. Cette première perte de poids des composés

(I) et (II) s'accompagne de pics endothermiques respectivement à 172°C et entre 154 et 155°C. Une décomposition totale du composé (I) est observée à partir de 180°C. Le second palier de décomposition du composé (II) correspond au groupement amine avec une perte de masse de 7% entre 180 et 294°C. Une décomposition totale du composé (II) est observée à partir de 300 °C.



**Figure 2 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composé (I)

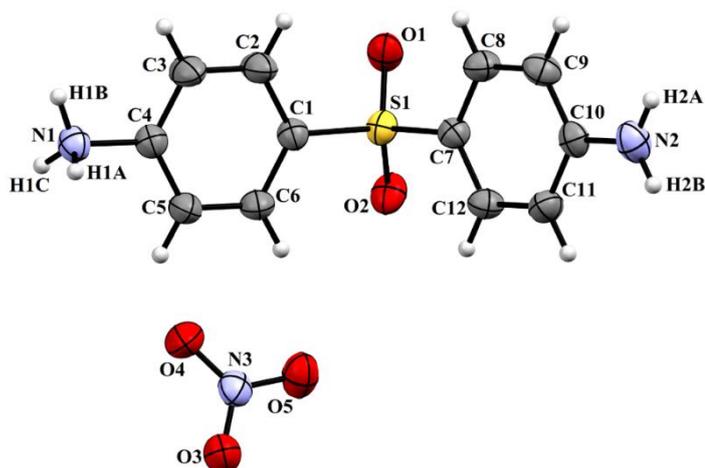


**Figure 3 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du composé (II).

## VI. Etude structurale et Analyse des surfaces Hirshfeld

### VI-1- Description structurale du composé (I) (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate

Le composé hybride (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate (**I**) cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique  $P2_1$  du système monoclinique. L'unité asymétrique (**Fig.4**) est formée par une entité cationique, la molécule de DDS monoprotoné et une entité anionique qui est l'anion nitrate.



**Figure 4** : Ortep <sup>[42]</sup> de l'unité asymétrique du (4-amino,4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate.

L'empilement cristallin est formé par des couches mixtes anion nitrate-cation DDS, parallèle au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ . Chaque couche est édifée par une alternance de chaînes cationiques et anioniques qui se déploient en zigzag le long de l'axe  $\vec{b}$  (**Fig.5**). Les entités cationiques appartenant à la même chaîne sont liées via la liaison hydrogène moyenne N2-H2A...O1<sup>vi</sup> (tableau 3). La jonction entre les chaînes cationiques est assurée via les anions nitrates donnant naissance à un réseau 2D de liaisons hydrogène.

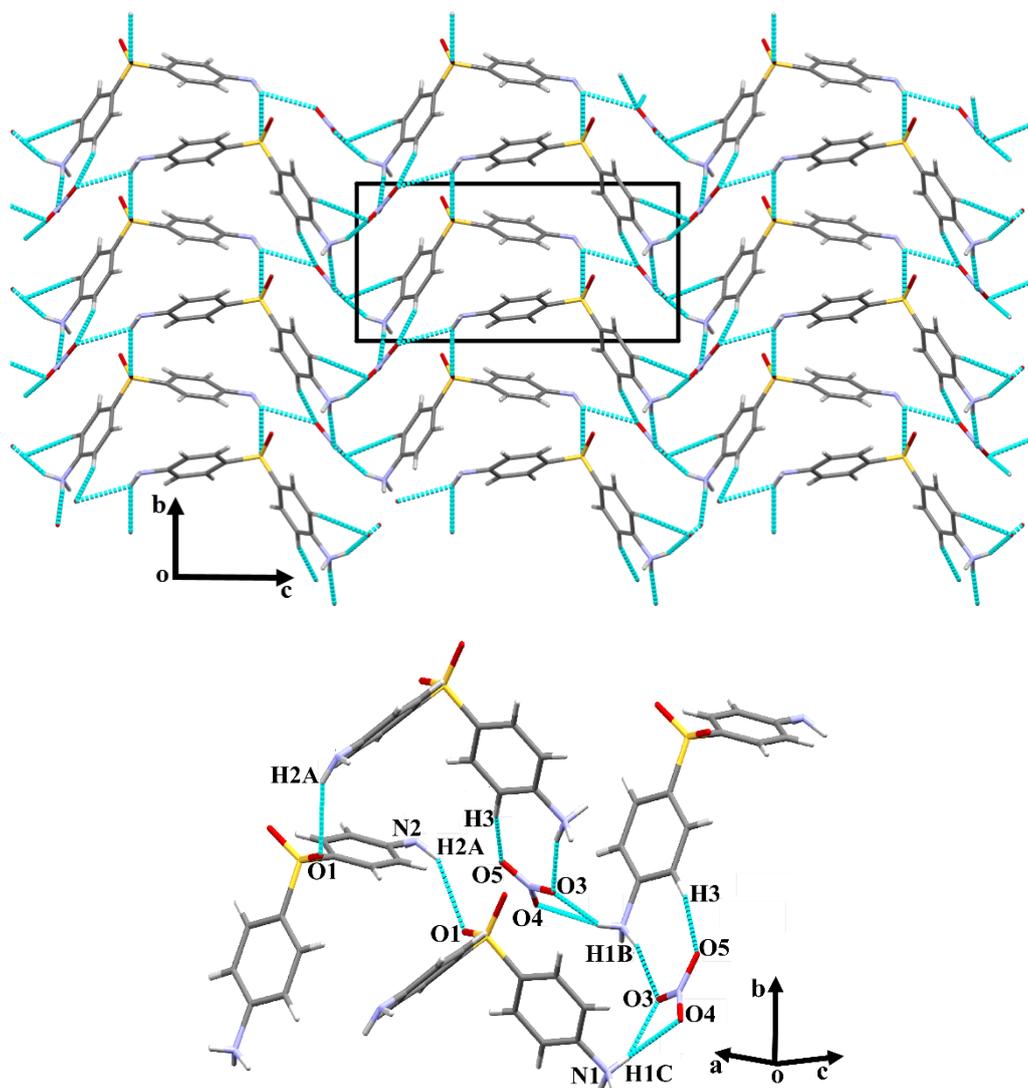


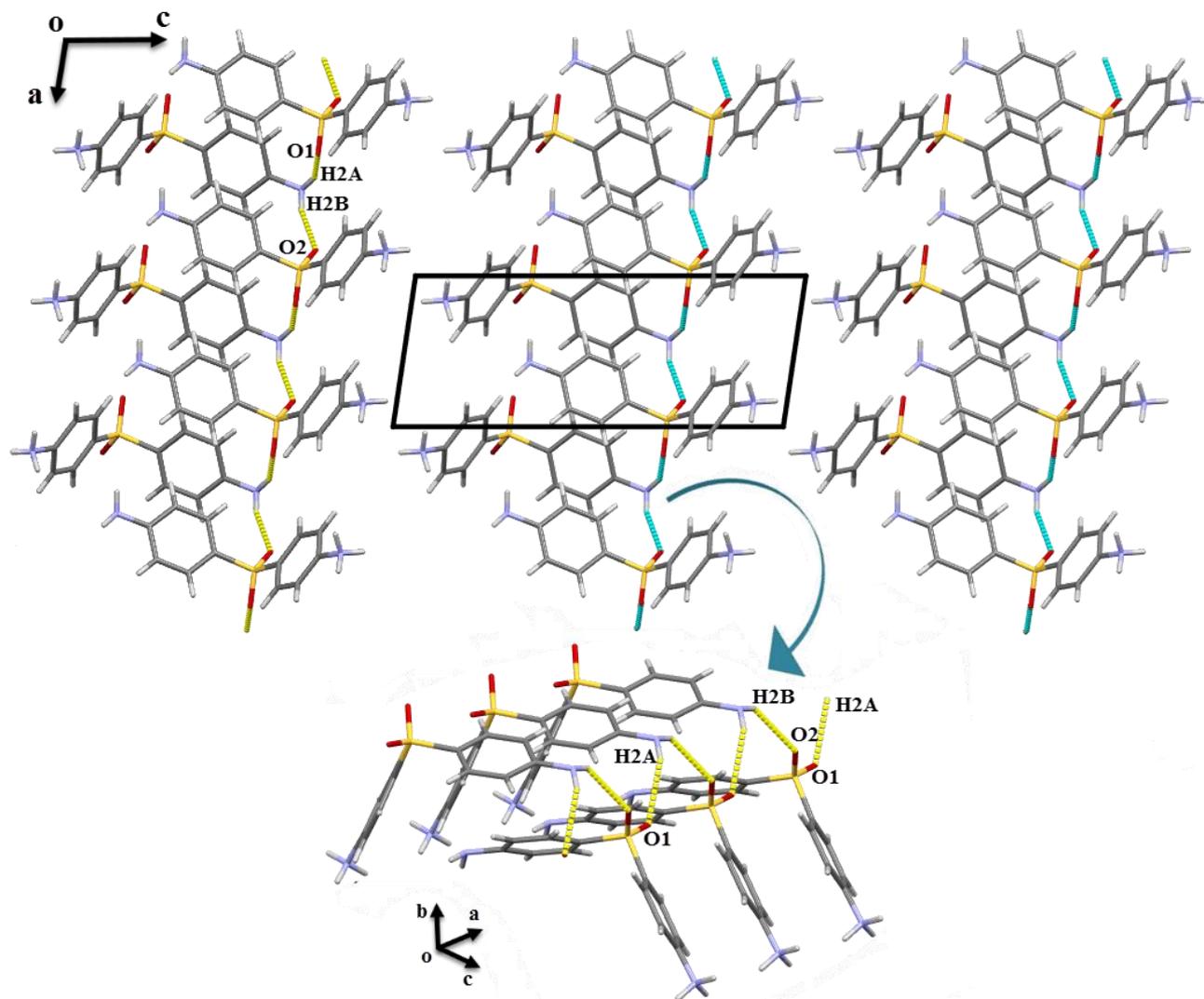
Figure 5 : L'empilement cristallin et jonction entre entités appartenant à la même couche.

Tableau 3 : Liaisons hydrogène (Å, °) du composé (I)

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A	n°
N1—H1A···O5 <sup>i</sup>	0.8900	1.9100	2.769(3)	161.00	<b>1</b>
N1—H1B···O3 <sup>ii</sup>	0.8900	2.0300	2.892(2)	162.00	<b>2</b>
N1—H1C···O3 <sup>iii</sup>	0.8900	2.0200	2.856(2)	156.00	<b>3</b>
N1—H1C···O4 <sup>iii</sup>	0.8900	2.5800	3.217(3)	129.00	<b>4</b>
N2—H2A···O1 <sup>iv</sup>	0.9100	2.4000	3.203 (2)	147.00	<b>5</b>
N2—H2B···O2 <sup>v</sup>	0.8500	2.4200	3.109(2)	139.00	<b>6</b>
C3—H3···O5 <sup>ii</sup>	0.9300	2.3200	3.220(3)	163.00	<b>7</b>
C5—H5···O4 <sup>iii</sup>	0.9300	2.6600	3.404(3)	137.32	<b>8</b>

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

La jonction entre les couches cationique est principalement assurée par la combinaison de deux liaisons hydrogène inter-cationiques de type N-H...O entre les atomes d'hydrogène du groupement amine et les atomes d'oxygène du groupement sulfonyle (**Fig.6**).



**Figure 6** : Jonction entre couches

La combinaison des huit différentes liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...O et C-H...O (Tableau 3), entre entités cationiques et anioniques génère un réseau tridimensionnel (**Fig.7**).

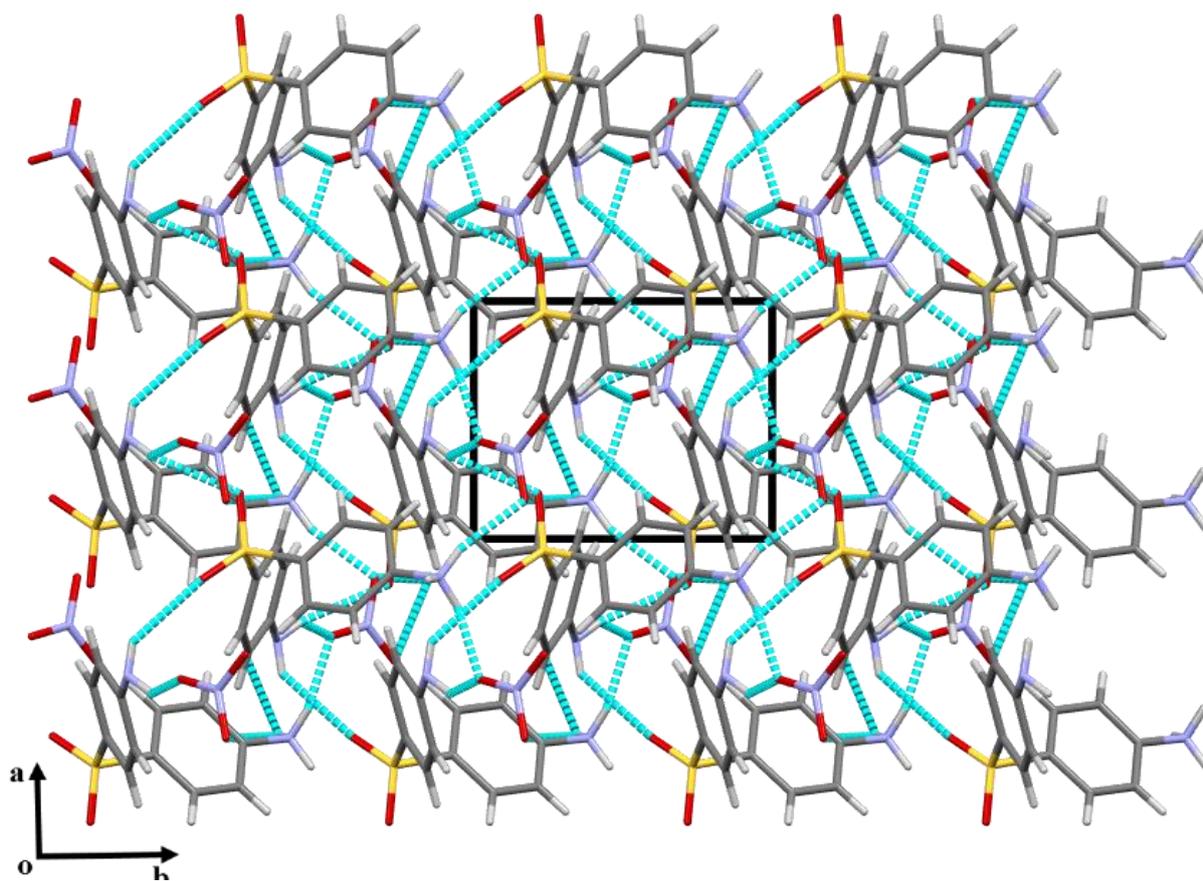
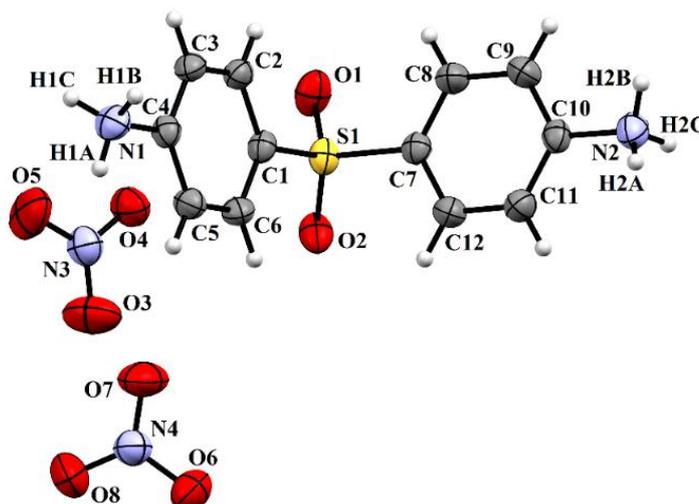


Figure 7 : Réseau à trois dimensions de la structure du composé.

## VI-2- Description structurale du composé (4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate

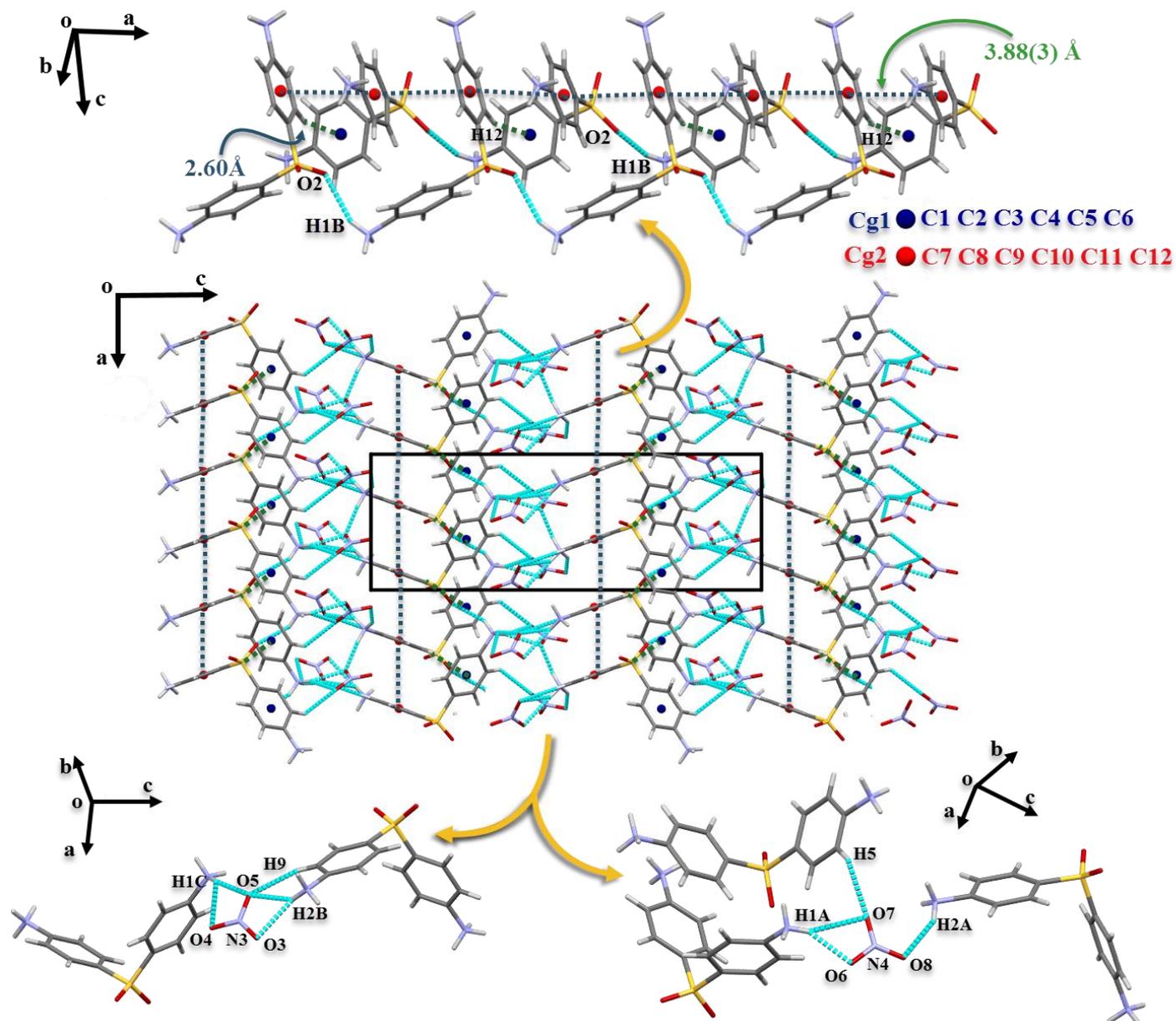
Le composé hybride (4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique  $Pna2_1$  du système orthorhombique. L'unité asymétrique (**Fig.8**) est formée par un cation DDS doublement protoné et deux anions nitrates.



**Figure 8** : Ortep de l'unité asymétrique du composé (4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate.

L'édifice cristallin est constitué par des/de couches mixtes (cation DDS diprotoné - anions nitrate) parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Chaque couche est engendrée par une alternance de files cationiques et doubles files anioniques qui se déploient le long de l'axe  $\vec{a}$ , à  $c=1/4$  et  $3/4$  (**Fig.9**). Les entités cationiques appartenant à la même file sont liées via la liaison hydrogène N1-H1B...O2<sup>ii</sup> (tableau 4) formant une chaîne infinie qui se déploie le long de l'axe  $\vec{a}$ . La jonction entre les chaînes cationiques est assurée principalement par la combinaison binaire des liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...O et C-H...O ayant lieu entre les atomes d'hydrogène H1A et H5 portés respectivement par l'atome d'azote N1 et l'atome de carbone C5 du ligand DDS, et l'atome d'oxygène O7 de l'anion nitrate, donnant naissance à une chaîne infinie qui se déploie en zigzag suivant la direction [100] (**Fig.9**). La présence d'une liaison hydrogène de type C-H... $\pi$  établie entre le centre de gravité du cycle aniline C1-C6 (Cg1) et l'atome d'hydrogène H12 de l'atome de carbone C12 avec une distance H12-Cg1 de 2.60Å et un angle C12-H12...Cg1 de 156°, ainsi qu'une interaction intermoléculaire de type  $\pi$ - $\pi$ , entre deux centroïdes C7-C12 (Cg2) de deux entités cationiques différentes avec une distance Cg2...Cg2 de 3.88(3) Å (**Fig.9**) vient renforcer la jonction entre les chaînes cationiques.

L'anion nitrate N(3)-O<sub>3</sub>, fortement accepteur via les atomes d'oxygènes O3, O4 et O5 est principalement responsable de la jonction entre les chaînes cationiques, et ce par la formation de quatre liaisons hydrogène moyennes de type N-H...O, impliquant les atomes d'hydrogène H1C et H2B respectivement des atomes d'azote N1 et N2 des deux groupements amines (**Fig.9**) engendrant un réseau 2D de liaisons hydrogène.



**Figure 9 :** Jonction entre chaînes et doubles chaînes cationiques via les liaisons hydrogène et les interactions de type C-H... $\pi$  et  $\pi$ ... $\pi$ .

**Tableau 4** Liaisons hydrogène (Å, °) du composé (II)

<b>D—H...A</b>	<b>D—H</b>	<b>H...A</b>	<b>D...A</b>	<b>D—H...A</b>	<b>n°</b>
<b>N1—H1A...O6<sup>i</sup></b>	0.8900	2.0700	2.867(3)	148.00	<b>5</b>
<b>N1—H1A...O7<sup>i</sup></b>	0.8900	2.5000	3.332(3)	157.00	<b>6</b>
<b>N1—H1B...O2<sup>ii</sup></b>	0.8900	2.2300	3.059(3)	154.00	<b>7</b>
<b>N1—H1B...O4<sup>ii</sup></b>	0.8900	2.2300	3.059(3)	154.00	<b>8</b>
<b>N1—H1C...O4<sup>iii</sup></b>	0.8900	2.4600	3.136(3)	133.00	<b>9</b>
<b>N1—H1C...O5<sup>iii</sup></b>	0.8900	2.0200	2.858(4)	157.00	<b>10</b>
<b>N2—H2A...O8<sup>iv</sup></b>	0.8900	2.1400	2.943(4)	150.00	<b>1</b>
<b>N2—H2B...O3<sup>iv</sup></b>	0.8900	2.2300	3.039(4)	151.00	<b>2</b>
<b>N2—H2B...O5<sup>iii</sup></b>	0.8900	2.1800	2.947(4)	145.00	<b>3</b>
<b>N2—H2C...O6<sup>v</sup></b>	0.8900	1.8400	2.728(4)	173.00	<b>4</b>
<b>C2—H2...O1<sup>iii</sup></b>	0.9300	2.5900	3.206(3)	124.00	<b>13</b>
<b>C5—H5...O7</b>	0.9300	2.4500	3.190(4)	137.00	<b>12</b>
<b>C9—H9...O5<sup>iv</sup></b>	0.9300	2.4100	3.188(4)	142.00	<b>11</b>
<b>C12—H12...Cg1<sup>vi</sup></b>	0.9300	2.6000	3.467(3)	156.00	<b>14</b>

*Codes de symétrie* : (i)  $x+1/2, -y+1/2, z$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $x+1/2, -y+3/2, z$ ; (iv)  $-x+1/2, y-1/2, z-1/2$ ; (v)  $-x, -y, z-1/2$ ; (vi)  $x-1/2, -y+1/2, z$ .

*Cg1 est le centroïde du cycle C1-C6*

La jonction entre les couches mixtes est assurée par les entités anioniques via les liaisons hydrogène de type N-H...O et C-H...O formées entre les entités cationiques et anioniques, générant une structure tridimensionnelle (**Fig.10**).

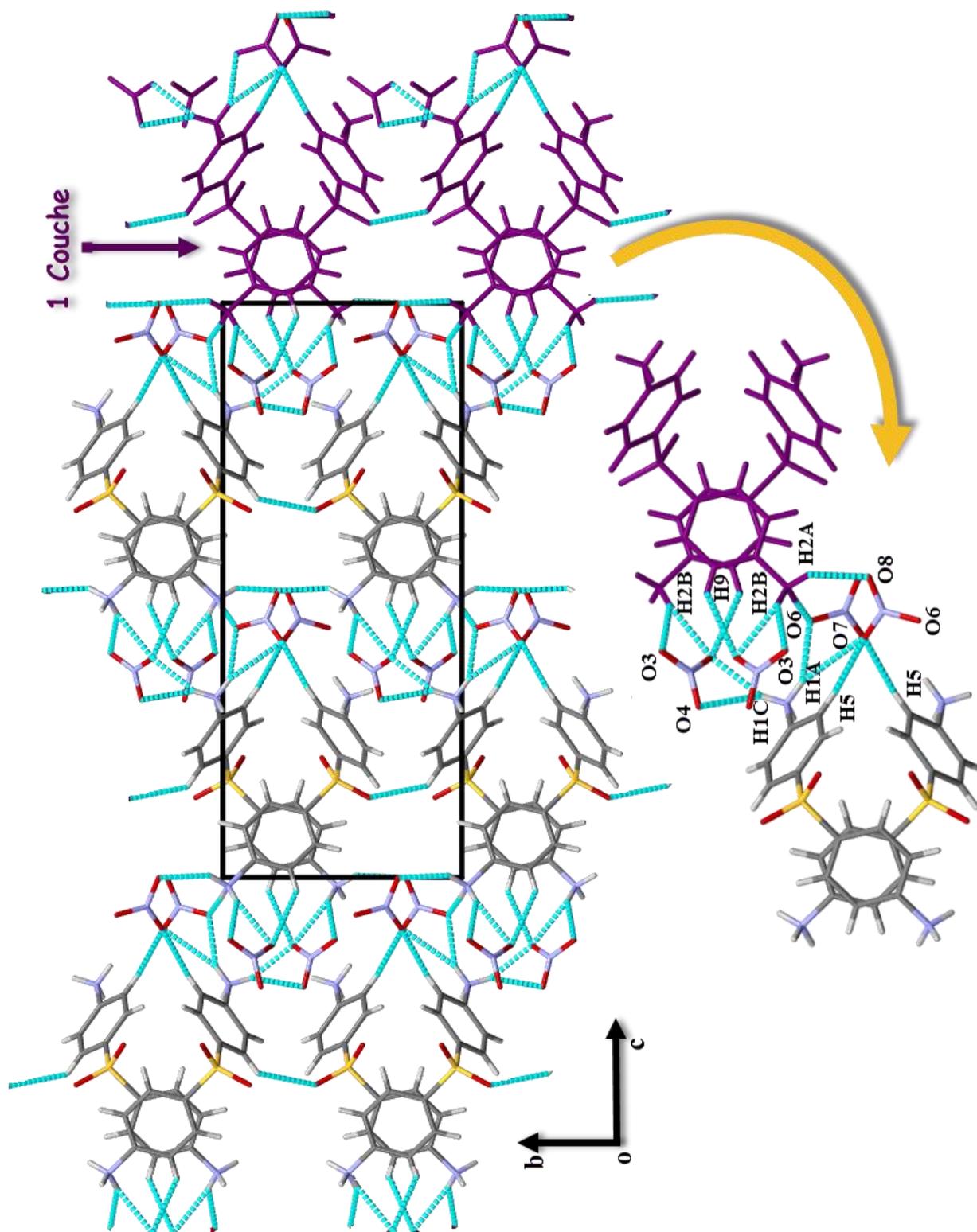
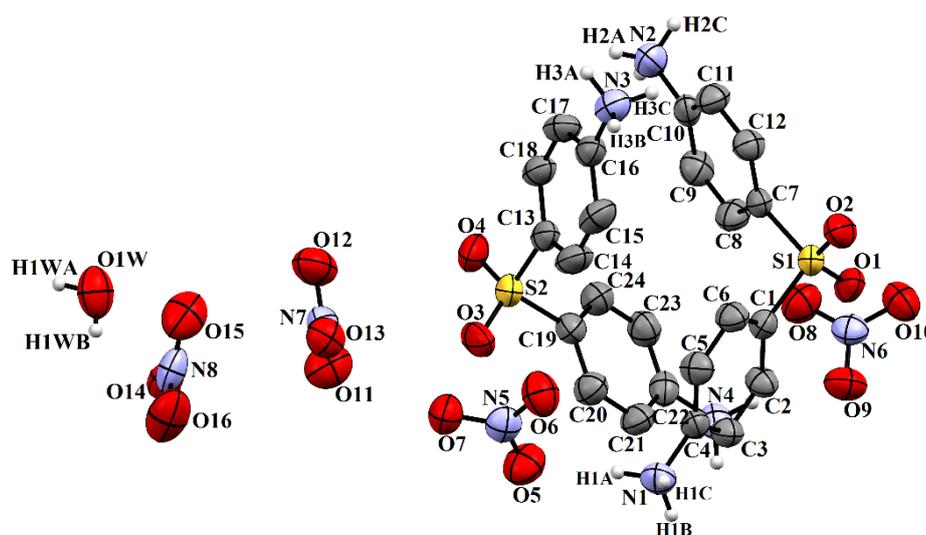


Figure 10 : jonction entre les couches mixtes.

### VI-3- Description structurale du composé Bis[di(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate

Le composé hybride Bis[di(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate cristallise dans le groupe d'espace non centrosymétrique  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique. Deux cations DDS **A** et **B** cristallographiquement indépendantes, quatre anions nitrate, et une molécule d'eau de solvatation, forment l'unité asymétrique du composé (**Fig.11**), où les deux entités cationiques sont diprotonées.



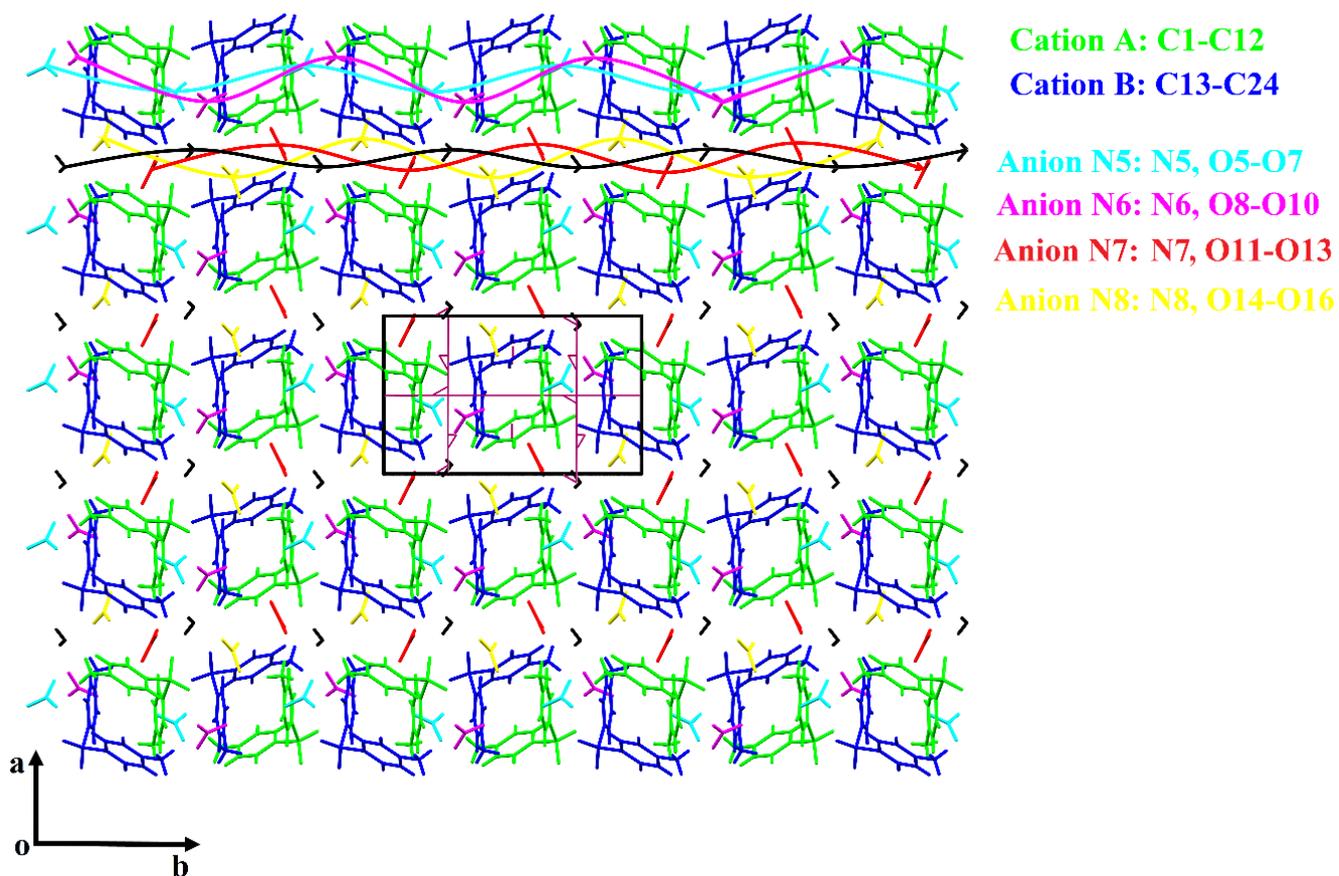
**Figure 11:** Ortep de l'unité asymétrique du composé hybride Bis[di(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate (III).

« Les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques sont omis pour plus de clarté »

La structure peut être décrite comme une succession de couches mixtes anions nitrate, cations DDS et molécules d'eau parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  (**Fig.12**). Chaque couche est formée par :

(a) Des doubles chaînes cationiques qui se développent en alternance sur un axe hélicoïdale  $2_1$  parallèle à la direction  $[010]$  à  $a=1/2$ .

(b) Deux doubles chaînes anioniques cristallographiquement indépendantes se déployant le long de l'axe  $\vec{b}$  à  $a=0$  et  $1/2$ , entre lesquelles est formé une chaîne de molécules d'eau.



**Figure 12 :** Edifice cristallin du composé hybride Bis[di(4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate.

La cohésion du cristal est assurée via 31 liaisons hydrogène fortes, moyennes et faibles de type N-H...O, O-H...O et C-H...O (Tablea 5), assurant la tridimensionalité de la structure.

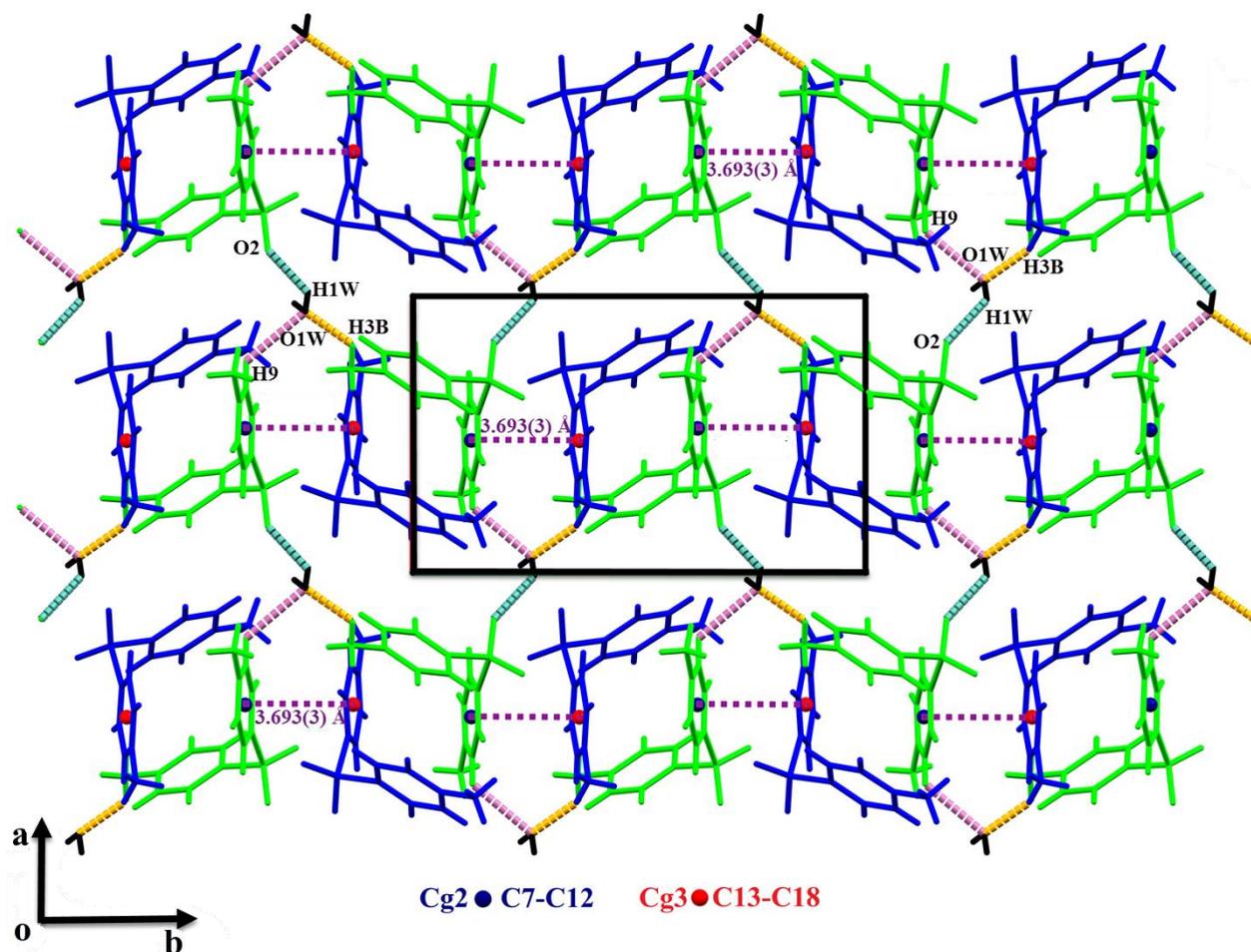
**Tableau 5** : Liaisons hydrogène (Å, °) du composé (III)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	n°
N1—H1A...O5	0.8900	2.0600	2.947 (5)	174.00	<b>1</b>
N1—H1A...O6	0.8900	2.4900	3.144 (5)	130.00	<b>2</b>
N1—H1B...O11 <sup>i</sup>	0.8900	2.3400	2.996 (5)	130.00	<b>3</b>
N1—H1B...O13 <sup>i</sup>	0.8900	2.0800	2.962 (5)	171.00	<b>4</b>
N1—H1C...O5 <sup>i</sup>	0.8900	2.2300	3.096 (5)	164.00	<b>5</b>
N1—H1C...O7 <sup>i</sup>	0.8900	2.1800	2.898 (5)	137.00	<b>6</b>
N2—H2A...O14 <sup>ii</sup>	0.8900	1.9500	2.812 (5)	163.00	<b>7</b>
N2—H2B...O12 <sup>ii</sup>	0.8900	2.0700	2.947 (5)	167.00	<b>9</b>
N2—H2C...O6 <sup>iii</sup>	0.8900	2.0900	2.962 (5)	168.00	<b>10</b>
N3—H3A...O8 <sup>iv</sup>	0.8900	2.1100	2.961 (5)	159.00	<b>11</b>
N3—H3A...O10 <sup>iv</sup>	0.8900	2.3500	3.112 (5)	143.00	<b>12</b>
N3—H3B...O1W <sup>iii</sup>	0.8900	1.9100	2.748 (6)	156.00	<b>13</b>
N3—H3C...O13 <sup>iii</sup>	0.8900	2.0400	2.900 (5)	161.00	<b>14</b>
N4—H4A...O8	0.8900	2.3300	3.061 (5)	139.00	<b>16</b>
N4—H4A...O9	0.8900	2.1200	2.987 (5)	163.00	<b>17</b>
N4—H4B...O14 <sup>i</sup>	0.8900	1.9900	2.868 (4)	167.00	<b>18</b>
N4—H4B...O16 <sup>i</sup>	0.8900	2.4700	3.139 (6)	132.00	<b>19</b>
N4—H4C...O9 <sup>v</sup>	0.8900	2.0700	2.946 (5)	168.00	<b>20</b>
N4—H4C...O10 <sup>v</sup>	0.8900	2.3300	2.993 (5)	131.00	<b>21</b>
O1W-H1W...O2 <sup>vii</sup>	0.86(4)	2.17(5)	2.834(5)	134.00 (5)	<b>22</b>
O1W-H2W...O12 <sup>vi</sup>	0.85(4)	2.19(6)	2.940(6)	147.00(5)	<b>23</b>
C3-H3...O16	0.9300	2.6200	3.348 (5)	135.00	<b>24</b>
C9-H9...O1W	0.9300	2.6000	3.272 (4)	130.00	<b>25</b>
C11—H11...O13 <sup>iii</sup>	0.9300	2.5400	3.179 (6)	126.00	<b>26</b>
C12—H12...O12 <sup>iii</sup>	0.9300	2.5900	3.498 (6)	166.00	<b>27</b>
C17-H17...O14 <sup>ii</sup>	0.9300	2.5300	3.194 (5)	128.00	<b>28</b>
C18-H18...O15 <sup>ii</sup>	0.9300	2.4600	3.351 (6)	160.00	<b>29</b>
C21-H21...O14 <sup>i</sup>	0.9300	2.5200	3.227 (4)	133.00	<b>30</b>
C14-H14...O7	0.9300	2.6300	3.403 (5)	141.00	<b>31</b>

**Codes de symétrie:** (i)  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ; (vi)  $2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (vii)  $1+x, -1+y, z$

*Cg1 est le centroïde du cycle C1-C6*

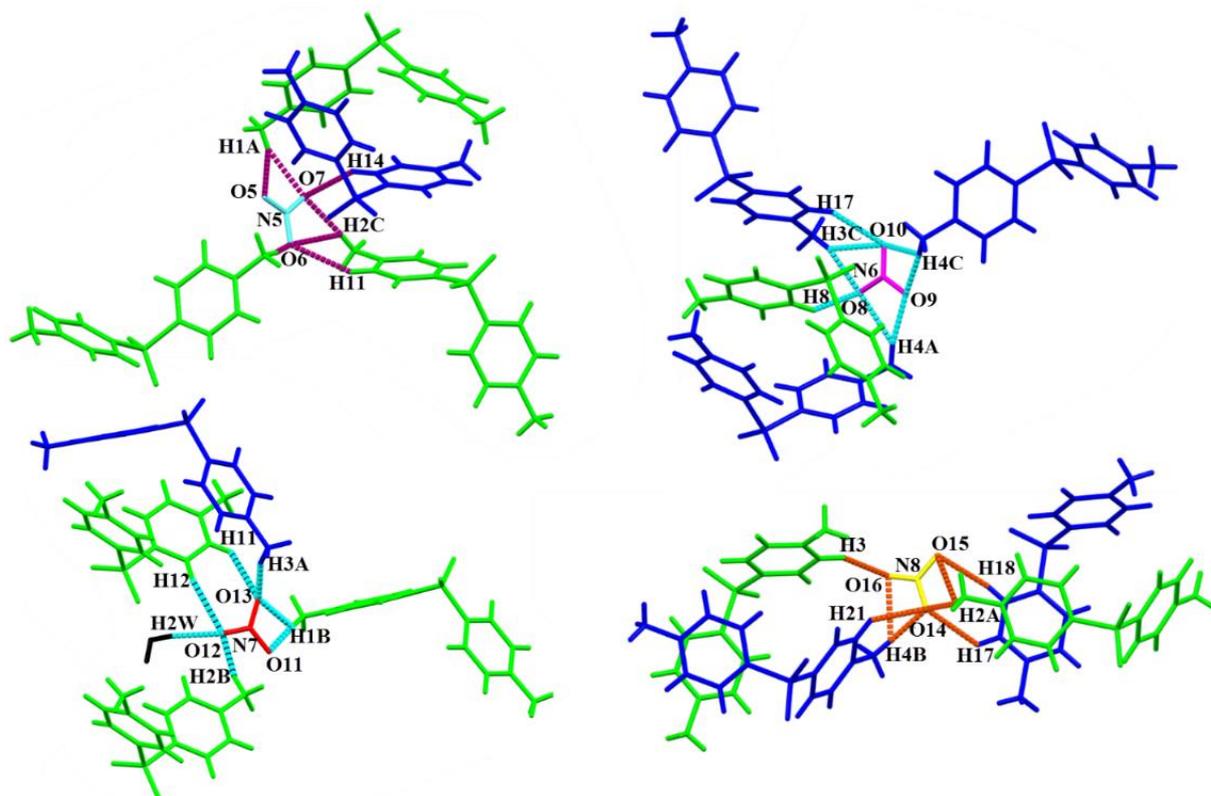
La jonction entre les entités cationiques est assurée via la molécule d'eau qui joue un double rôle en tant que donneur et accepteur et renforcée par une interaction intermoléculaire de type  $\pi \dots \pi$  entre deux centres de gravité Cg2 et Cg3 de deux cycles benzenyle de ligands DDS, avec Cg2 le centroïde du cycle C7-C12 du cation **A** et Cg3 le centroïde du cycle C13-C18 du cation **B** et une distance Cg3...Cg2 = 3.693(3) Å (**Fig.13**).



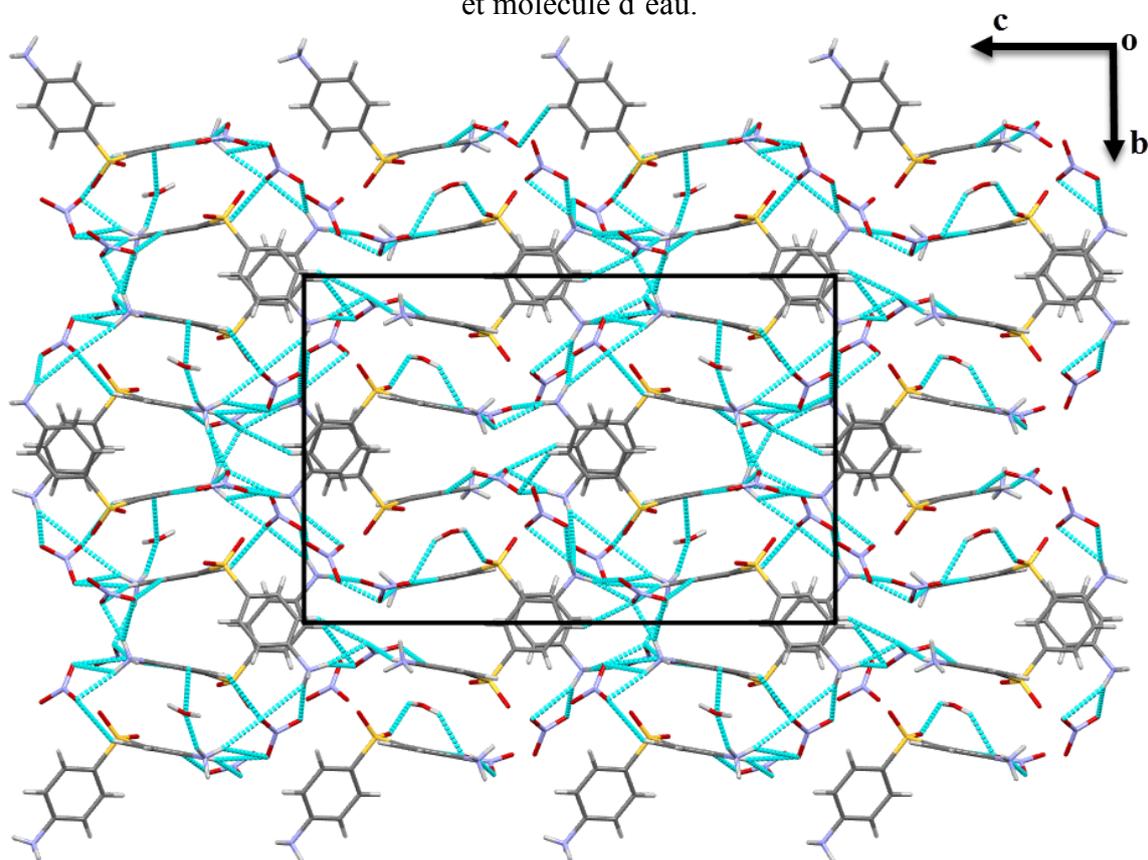
**Figure 13** : Liaisons hydrogène cations-molécule d'eau et interactions  $\pi \dots \pi$

(i)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$

Chaque anion nitrate établi plus ou moins six liaisons hydrogène moyennes et fortes de type N-H...O et O-H...O avec les entités cationiques et la molécule d'eau (**Fig.14**), générant ainsi un réseau tridimensionnel (**Fig.15**).



**Figure 14 :** Liaisons hydrogène établie entre les entités anioniques, et les entités cationiques et molécule d'eau.



**Figure 15 :** Réseau tridimensionnel du composé (III).

#### VI.4. Etude comparative :

Contrairement au composé (I) la protonation de la molécule de DDS a lieu sur les deux atomes d'azote N1/N2, N1/N2 et N3/N4 des deux groupements amine, respectivement pour le composé (II) et (III). Cette protonation est mise en évidence par la modification des distances et angles de liaison autour des atomes de carbones porteurs des groupements amine protoné.

**Tableau 6 :** Distances et Angles entités cationiques des composés (I), (II), (III) et DDS

		Distances (Å)			
		Composé (III)	Composé (II)	Composé (I)	DDS
Cation A	N1-C4	1.453 (5)	1.457 (3)	1.468(3)	1.386 (3)
	C4-C3	1.378 (6)	1.3779 (3)	1.386(3)	1.390 (3)
	C4-C5	1.354 (5)	1.383 (3)	1.382(3)	1.403 (3)
	N2-C10	1.462 (5)	1.461 (3)	1.382(2)	1.385 (3)
	C10-C9	1.363 (6)	1.384 (3)	1.396(3)	1.390 (3)
	C10-C11	1.384 (6)	1.376 (3)	1.407(3)	1.381 (3)
Cation B	N3-C16	1.445 (6)			
	C16-C15	1.385 (6)			
	C16-C17	1.363 (6)			
	N4-C22	1.469 (5)			
	C22-C21	1.397 (6)			
	C22-C23	1.376 (6)			

		Angles (°)			
		Composé (III)	Composé (II)	Composé (I)	DDS
Cation A	N1-C4-C3	117.7(3)	118.57 (19)	118.72 (18)	119.63 (3)
	N1-C4-C5	120.3(4)	119.29 (9)	119.20 (16)	121.13 (3)
	C3-C4-C5	122.0(4)	122.1 (2)	122.07 (19)	119.22 (3)
	N2-C10-C9	119.7(4)	119.43 (18)	120.30 (17)	122.02 (3)
	N2-C10-C11	119.7(3)	118.82 (17)	121.06 (17)	118.88 (3)
	C9-C10-C11	120.6(4)	121.71 (18)	118.62 (16)	119.09 (3)
Cation B	N3-C16-C15	119.1(4)			
	N3-C16-C17	119.7(3)			
	C15-C16-C17	121.2(4)			
	N4-C22-C21	119.0(3)			
	N4-C22-C23	119.4(4)			
	C21-C22-C23	121.6(4)			

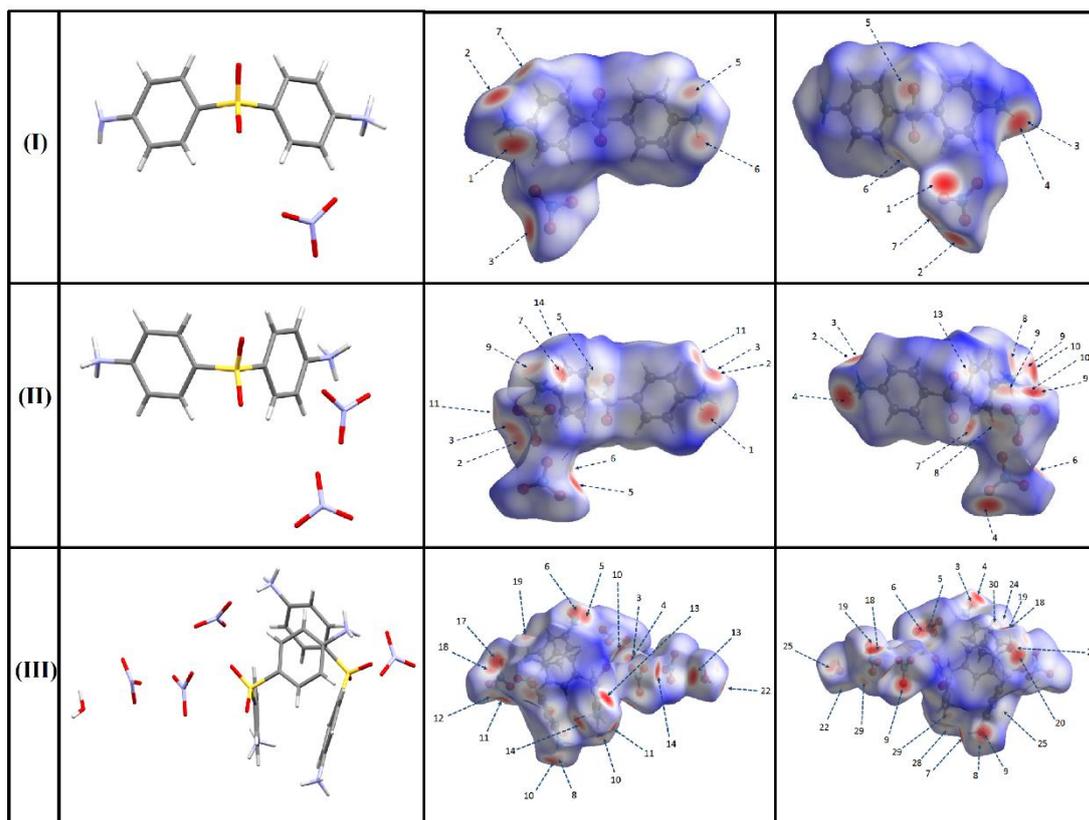
L'étude conformationnelle des trois composés a mis en évidence une différence des angles de rotation des cycles benzéniques autour de de la liaison S-C, avec des angles de torsions [C7-S1-C1-C6], [C1-S1-C7-C8], [C19-S2-C13-C14] et [C13-S2-C19-C24] de -93.48 (16), -91.28 (16) ° (I), -93.87(17), -92.13(16)° (II), -76.1(3)°, -78.7(4)°, -76.1(3)° et -84.1(4)° (III). La déviation des cycles anilines des composés hybrides est définie par : [Aa (N1/C1-C6), Ab (N2/C7-C12)] pour le composé (I), [Ba (N1/C1-C6), Bb (N2/C7-C12)] pour le composé (II)

et [Ca (N1/C1-C6), Cb (N2/C7-C12), Cc (N3/C13-C16), et Cd (N4/C19-C24)] pour le composé **(III)**, par rapport au plan moyen est respectivement de 0.0175, 0.0055 (**I**), 0.0110 et 0.0151 (**II**), 0.0044, 0.0120 et 0.0114, 0.0072 pour le composé **(III)**. L'angle dièdre entre les plans, contenant les cycles Aa/Ab, Ba/Bb, Ca/Cc et Cc/Cd, est respectivement de l'ordre de 66.64 (5)° (**I**); 77.93 (7)° (**II**), et 70.03(18)°, 69.69 (19)° (**III**).

On note l'absence de liaisons hydrogène inter-cationique de type N-H...O entre le groupement donneur amine, et les atomes d'oxygène du groupement sulfonyle, pour le composé hybride **(III)**, alors que cette liaison est responsable de la jonction des entités cationiques entre eux et de ce fait la formation de chaînes cationiques pour les deux composés hybrides (**I**) et (**II**). En effet le composé hybride (**I**) présente deux liaisons hydrogène de type N-H...O entre les deux atomes d'hydrogène de l'amine non protoné et les deux atomes d'oxygène du groupement sulfonyle, tandis que le composé hybride (**II**) présente une seule liaison hydrogène de même type. La jonction entre entités cationiques dans le composé **(III)** est assurée par la présence de liaisons hydrogène de type O-H...O, entre les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau, et les atomes d'oxygène du groupement sulfonyle.

#### VI.5. Analyse des Surfaces Hirshfeld (HS) des composés (**I**), (**II**) et (**III**)

L'analyse des surfaces Hirshfeld comprenant la surface moléculaire dépeinte en modes  $d_{norm}$ , « *Shape index* » et « *Curvedness* » ainsi que l'empreinte digitales 2D ont été générées en utilisant le logiciel « *CrystalExplorer 17* » pour les composés (**I**), (**II**) et (**III**) afin d'évaluer et confirmer les interactions intermoléculaires citées ci-dessus et de fournir également des données quantitatives sur leurs contributions relatives aux surfaces de Hirshfeld. Pour chaque molécule, deux faces sont représentées avec une rotation de 180° l'une par rapport à l'autre (**Fig.16**). Les surfaces  $d_{norm}$  ont été représentées sur une plage de couleur (-0,6255 à 1,2682), (-0,6870 à 1,3252) et (-0.6263 à 1.6086) respectivement pour les composés (**I**), (**II**) et (**III**). Les différentes surfaces  $d_{norm}$  des trois composés présentent des taches rouges variant en taille et en intensité. Cette différence constitue un bon indicateur sur la force des interactions intermoléculaires des composés étudiés, ainsi plus la liaison hydrogène est forte plus la tâche est intense. Les taches rouges, qui correspondent aux donneurs/accepteurs de liaisons hydrogène présentes dans chaque composé, sont numérotées. Chaque numéro est attribué à une interaction du tableau des liaisons hydrogène de chaque composé.

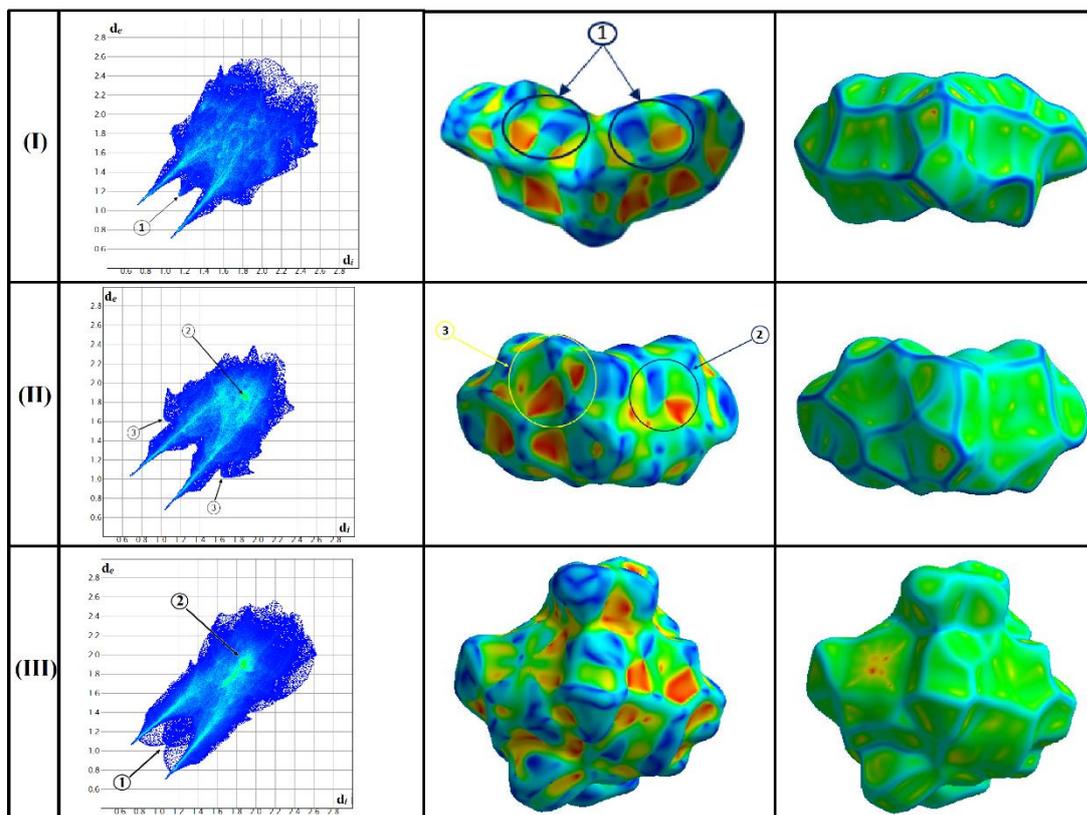


**Figure 16 :** Surfaces  $d_{\text{norm}}$  d'Hirshfeld pour les composés (I), (II) et (III)

Les graphes d'empreintes digitales 2D "Deux dimensions" « *2 Dimensional Fingerprints Plots 2D-FPs* » des interactions des composés, et les surface HS en mode « *Curvedness* » et « *Shape-index* » sont illustrés sur la figure 18. Les graphes d'empreinte 2D du composé **(I)** montrent un nuage distinct entre les deux extrémités pointues (labelle 1) correspondant à l'empreinte d'interactions H... H avec  $d_e \approx d_i \approx 1,18\text{\AA}$ . Ce nuage se produit lorsque le contact le plus court est entre trois atomes, plutôt qu'un contact direct à deux atomes (**Fig.17**). L'absence de taches de couleurs verte-bleu lorsque  $d_e \approx d_i \approx 1,8\text{\AA}$  sur le graphe 2DFPs du composé (I) indique l'absence d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$ . Cette observation est d'autant vérifiée par l'absence de triangle bleu-rouge sur la surface moléculaire dépeinte en mode « *shape-index* » mais aussi dans le mode « *curvedness* » où les surface autour des cycles aromatiques sont bien délimités.

Contrairement au graphe 2DFPs du composé **(I)**, les graphes 2DFPs des composé **(II)** et **(III)** présentent chacun une tache verte-bleu à respectivement  $d_e \approx d_i \approx 1,83\text{\AA}$  et  $1,85\text{\AA}$ , (labelle 2). Ces taches sont spécifiques aux interactions  $\pi$ - $\pi$ , leurs présences ainsi que celle de triangles convexe bleu-rouge sur la surface en « *shape-index* » de la molécule, accompagné de surface plate faiblement délimitée sur la surface en « *curvedness* » indiquent clairement l'existence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  au sein de la structure des deux composés. En plus des interactions  $\pi$ - $\pi$ , on

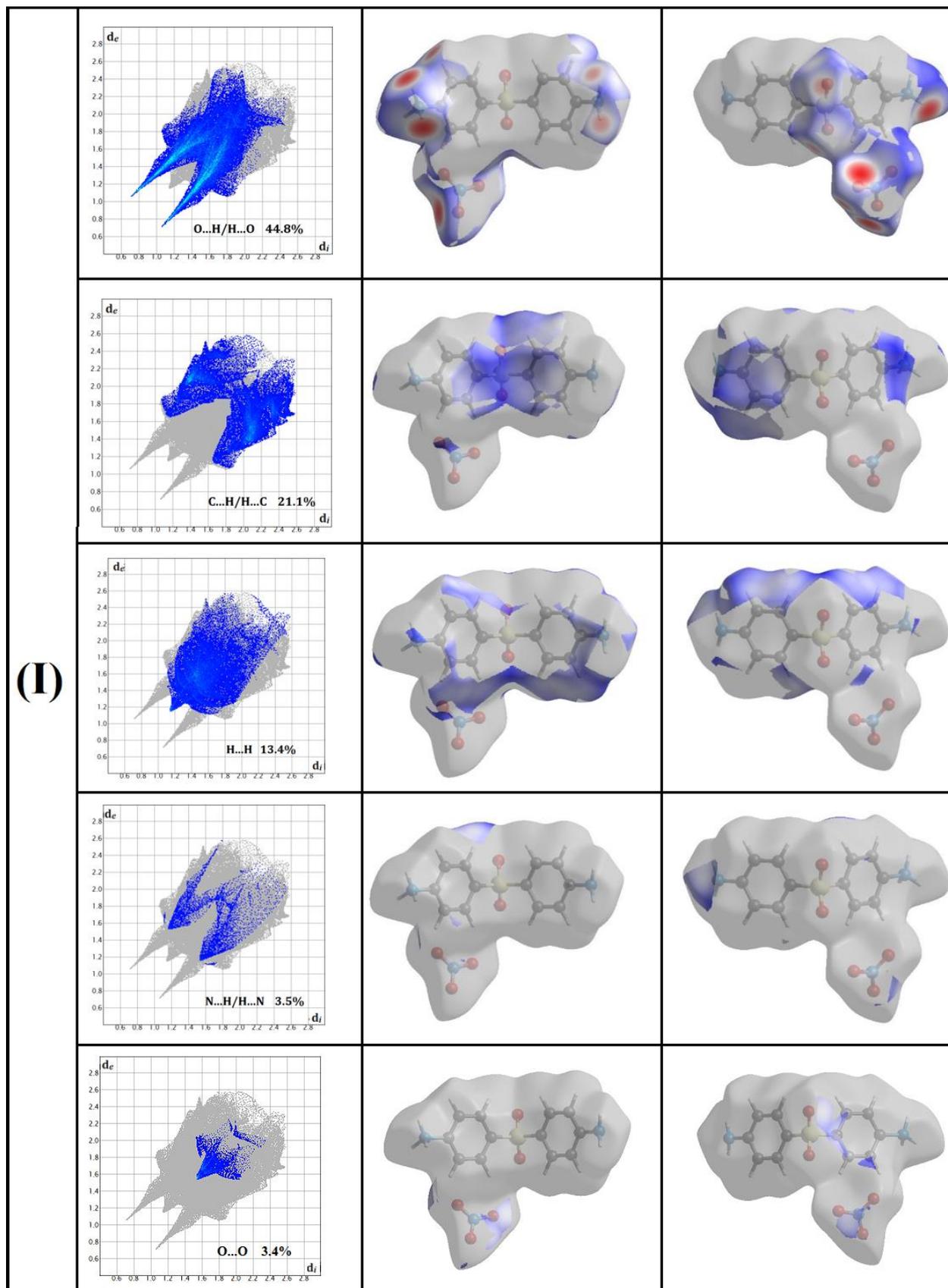
note la présence d'interactions C-H...  $\pi$  pour le composé **(II)**. Ce type d'interactions est facilement identifiable par leur empreinte caractéristique en forme d'ailes, sur la surface « *shape-index* ». Tout comme pour le composé **(I)**, le graphe 2DFPs du composé **(III)** présente un nuage indiquant la présence d'interactions H...H. Interaction faiblement présente dans le composé **(II)**.



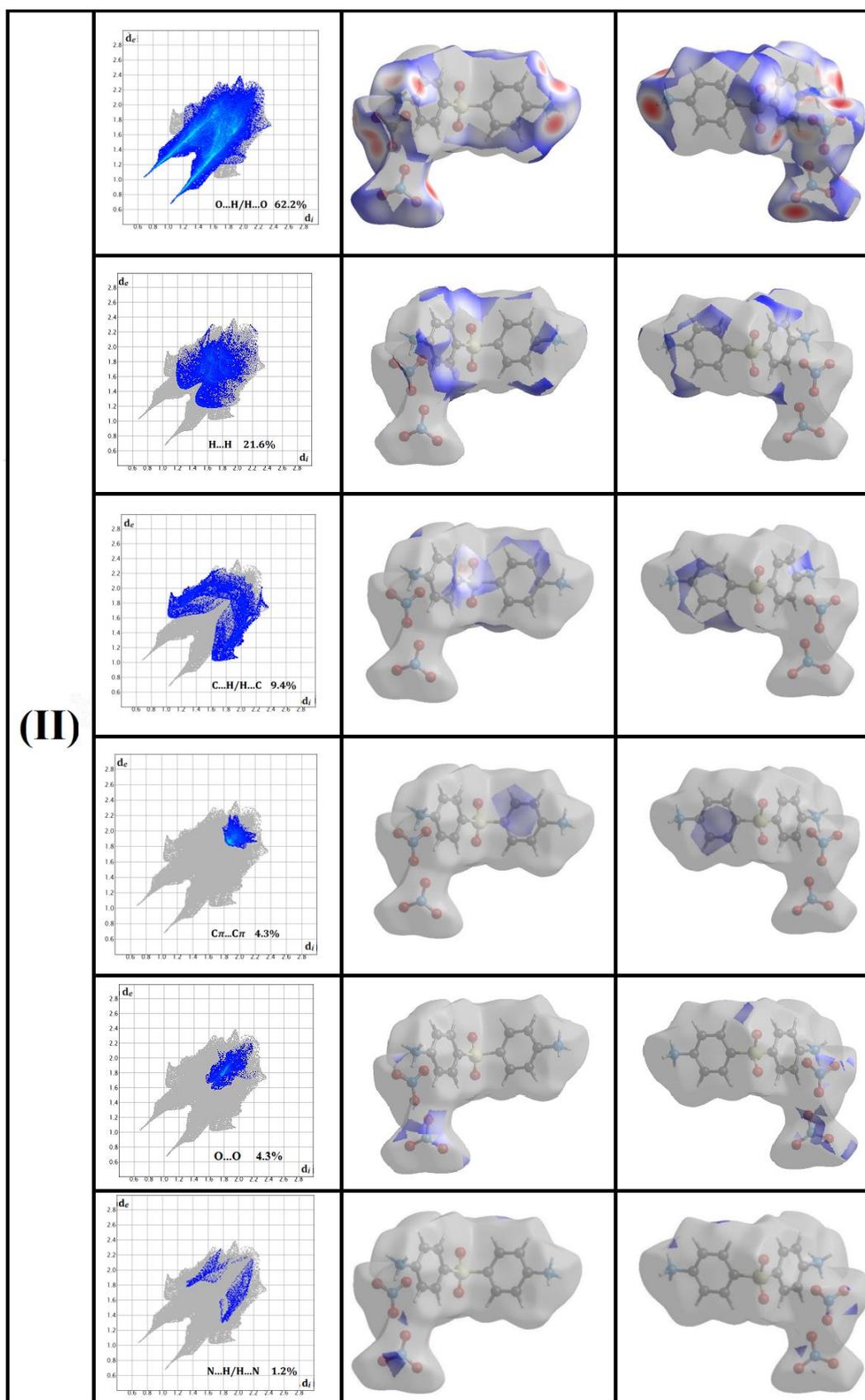
**Figure 17** : Surface Hirshfeld dépeinte en mode shape index et Curvedness et graph de l'empreinte digitale 2D-FPs

Les graphes 2D-FPs peuvent être fractionnés. Ainsi pour chaque type de contact correspond une empreinte avec leur contribution respective exprimée en pourcentage ce qui permet de déterminer le degré d'importance de chaque interaction. Les graphes 2D-FPs ainsi que la contribution relative des différentes interactions des composés **(I)**, **(II)** et **(III)** représentés sur la figure 19 indiquent clairement la prédominance d'interactions de type O...H/H...O pour les trois composés, avec une contribution relative respectivement de 44.8, 62.2 et 69.8%. Les interactions de types C...H/H...C représentent 21.1, 9.4 et 2.3% de la surface Hirshfeld global respectivement pour les composés **(I)**, **(II)** et **(III)**.

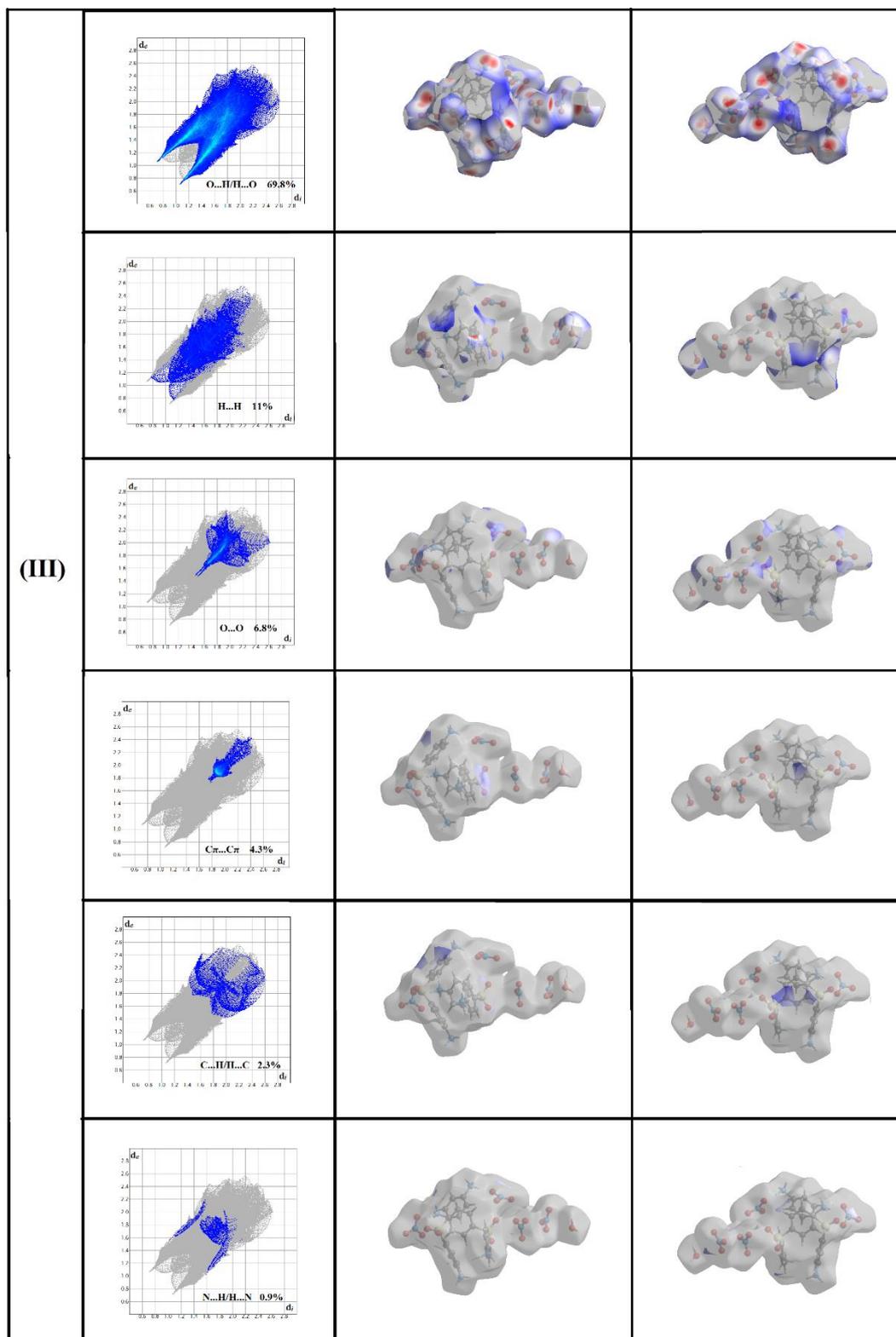
En plus des interactions citées ci-dessus, d'autres interactions peuvent être observées et quantifier sur le graphe 2D-FPs (**Fig.18**). Certaines d'entre elles sont des interactions de types O...O/O...O. Ces interactions sont présentes dans les trois composés avec différents pourcentages, mais majoritairement dans le composé **(III)** avec un taux de 6.8 %, ce qui fait d'elle la troisième plus importante interaction présente dans ce composé. Ces interactions ont lieux entre les atomes d'oxygène des anions nitrate entre eux, mais aussi entre anions nitrate et molécules d'eau avec une distance variant entre 2.90 et 3.10 Å, une distance inférieure au rayon de Van der Waals.



**Figure 18 a :** Surface  $d_{norm}$  et Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale du composé (I)



**Figure 18 b :** Surface  $d_{\text{norm}}$  et Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale du composé (II)



**Figure 18 c :** Surface  $d_{\text{norm}}$  et Empreinte Digital 2D-FPs des différents contacts de la surface et le taux de contribution de la surface totale du composé (III)

## VII. Propriétés Biologique :

### VII.1. Propriétés Antibactériennes :

L'activité antibactérienne des composés hybrides (I), (II) et de la molécule de DDS a été réalisée selon le même protocole opératoire que celui utilisé pour les complexes de coordination (Chapitre 2). Les tests ont été réalisés sur les souches à gram positif et négatifs suivantes : *Escherichia coli* ATCC25922 *salmonella.typh* ATCC13311 *s.areus* ATCC25923 et *Bacillus.ser* ATCC10876.

Les résultats de l'activité antibactérienne représentés dans le tableau 7, montrent que les composés hybrides ont une activité antibactérienne comparable à celle de la DDS pour la souche bactérienne *Bacillus.ser*, tandis qu'on observe une activité légère pour la souche bactérienne à gram négatif *Escherichia coli* en ce qui concerne le composé hybride (I). Ces résultats sont très intéressants du fait que les deux composés hybrides (I) et (II) sont solubles dans l'eau, contrairement à la molécule de DDS qui est insoluble dans l'eau entraînant une faible biodisponibilité et une haute résistance microbienne.

**Tableau 7 :** Diamètres des zones d'inhibition (mm) des produits de synthèse testés vis-à-vis des bactéries à *Gram négatif et positif*.

Concentration (mg/ml)	Gram négatif						Gram positif					
	Escherichia coli			salmonella.typhi			s.areus			Bacillus.ser		
	20	10	5	20	10	05	20	10	05	20	10	05
DDS	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	AN	21	19	14
(I)	12	10	10	7	AN	AN	AN	AN	AN	18	13	AN
(II)	11	10	AN	AN	AN	AN	12	10	AN	20	15	13

AN : Activité nul

## VIII. Propriétés Optique Non Linéaire (ONL)

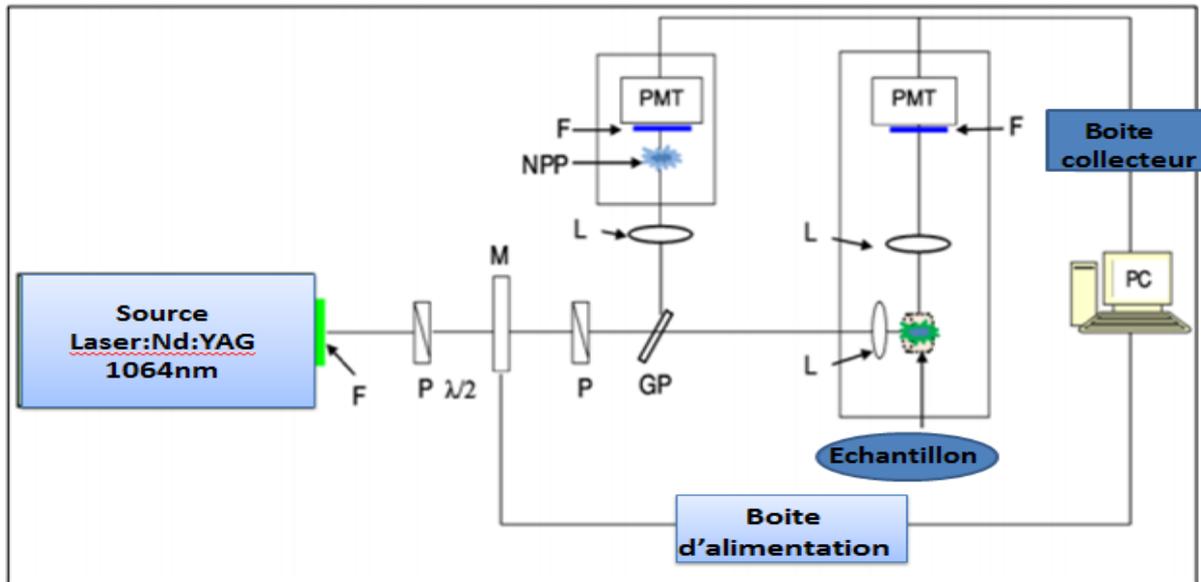
### VIII.1. Réponse d'ONL par un test direct

Un test préliminaire est nécessaire afin de déterminer si les composés ont une réponse ONL ou non. Les poudres des composés **(I)**, **(II)** et **(III)**, sont exposées directement à un faisceau du laser nanoseconde, le résultat étant l'émission d'une lumière verte clairement observable à l'œil nu (**Fig.19**). Les composés hybrides **(I)** et **(II)** présentent une réponse ONL à  $\lambda_0=532$  nm contrairement au composé **(III)** qui ne présente aucune réponse.



**Figure 19** : observation à l'œil nu du résultat d'un test rapide

La réponse quadratique ONL des deux premiers composés a été évaluée en effectuant une étude de SHG (*Second Harmonic Generation*) sur des échantillons en poudre. Les échantillons sont finement broyés à partir de cristaux des composés, préalablement sélectionnés au moyen d'un microscope polarisé. La taille des particules joue un rôle important pour permettre de comparer divers échantillons de différents matériaux entre eux, elle est de l'ordre de  $50\mu\text{m}$  [43] Une représentation schématique de la configuration du montage de SHG est montrée dans la (**Fig.20**).



**Figure 20:** Schéma du montage expérimental de la seconde harmonique.

Les mesures ont été effectuées en adaptant et perfectionnant la technique de *Kurtz et Perry* [44], en utilisant un montage où le signal de seconde harmonique est collecté à  $90^\circ$  du faisceau incident, et en faisant varier l'intensité du faisceau incident fondamental, ce qui permet d'améliorer considérablement la précision des mesures ONL. Le porte-échantillon est constitué de deux lames de pyrex. La poudre est placée en sandwich entre deux lames, séparées par une épaisseur de 0.3 mm. Un faisceau laser d'une longueur d'onde  $\lambda=1.064 \mu\text{m}$  est émis par un laser *Q-Switched Nd<sup>3+</sup>: YAG laser nanoseconde déclenché (SAGA de Thales Laser)* avec un taux de répétition de 10 Hz, les impulsions émises par cette source sont d'une durée de 10 ns et 6 ns pour les composés (I) et (II) respectivement. Un filtre de type *Schott RG 1000* est utilisé pour éliminer toute lumière visible provenant de la source laser ou de l'environnement du laboratoire. L'intensité fondamentale du faisceau entrant est rendue variable en utilisant la rotation d'une lame demi-onde placée entre deux polariseurs croisés. Le faisceau incident de source laser est divisé en deux ; la plus grande partie étant envoyée sur l'échantillon des composés (I) et (II), et l'autre sur un échantillon de référence (poudre de KDP). Les échantillons sont ensuite placés dans une cellule. La détection est assurée par un tube photomultiplicateur (Model : Hamamatsu) connecté à un ordinateur synchronisé avec le laser. L'ensemble cellule et photomultiplicateur sont placés dans une chambre noire. Le faisceau laser harmonique ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) émis par les échantillons (I) et (II) est orienté selon un angle d'incidence de  $45^\circ$  par rapport au faisceau laser fondamental à  $1.064 \mu\text{m}$ . Le signal SHG à  $532 \text{ nm}$  est focalisé sur un photomultiplicateur à l'aide de deux lentilles de collection. Deux filtres vitreux colorés BG-18 sont utilisés pour éliminer les photons IR à  $1.064 \mu\text{m}$  à l'entrée du photodétecteur. Ensuite le signal détecté est

traité par un échantillonneur-intégrateur ou « boxcar » (*Stanford research System*) pour éliminer le bruit entre les impulsions laser et pour moyenniser le signal sur plusieurs tirs du laser. Une faible intensité de faisceau IR de référence est extraite par une lame de verre placée à un angle d'incidence  $45^\circ$ , pour être envoyé sur un composé de référence fortement non linéaire le KDP [45]. Cet échantillon de KDP émet un fort signal de SHG qui est proportionnel au carré de l'intensité du faisceau laser incident. La variation du signal de SHG émis par les échantillons (I) et (II) est enregistrée sur l'ordinateur en fonction du signal de SHG de la référence fournie par la poudre de KDP.

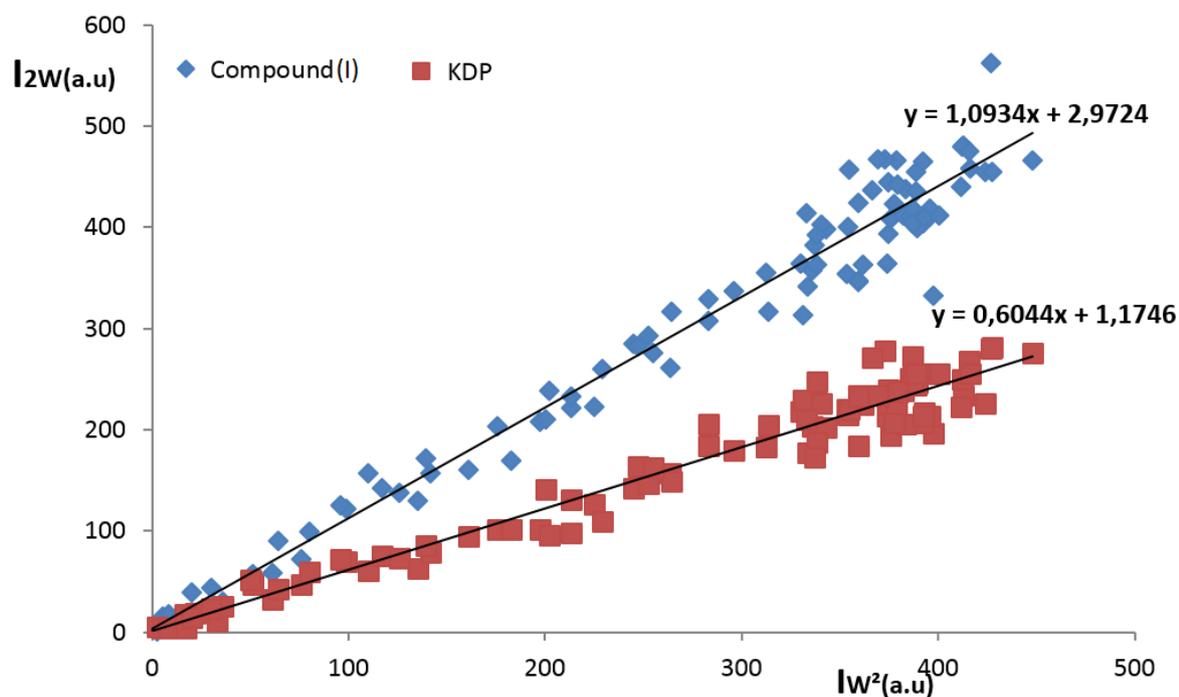
Le processus ONL, qui se déroule dans les échantillons, convertit le rayonnement à 1064 nm en lumière verte ( $\lambda = 532$  nm) lorsque la lumière laser Nd: YAG passe dans l'échantillon, ce qui confirme la génération de seconde harmonique (SHG).

### VIII.2. Réponse SHG par un test approfondi à l'ambiante :

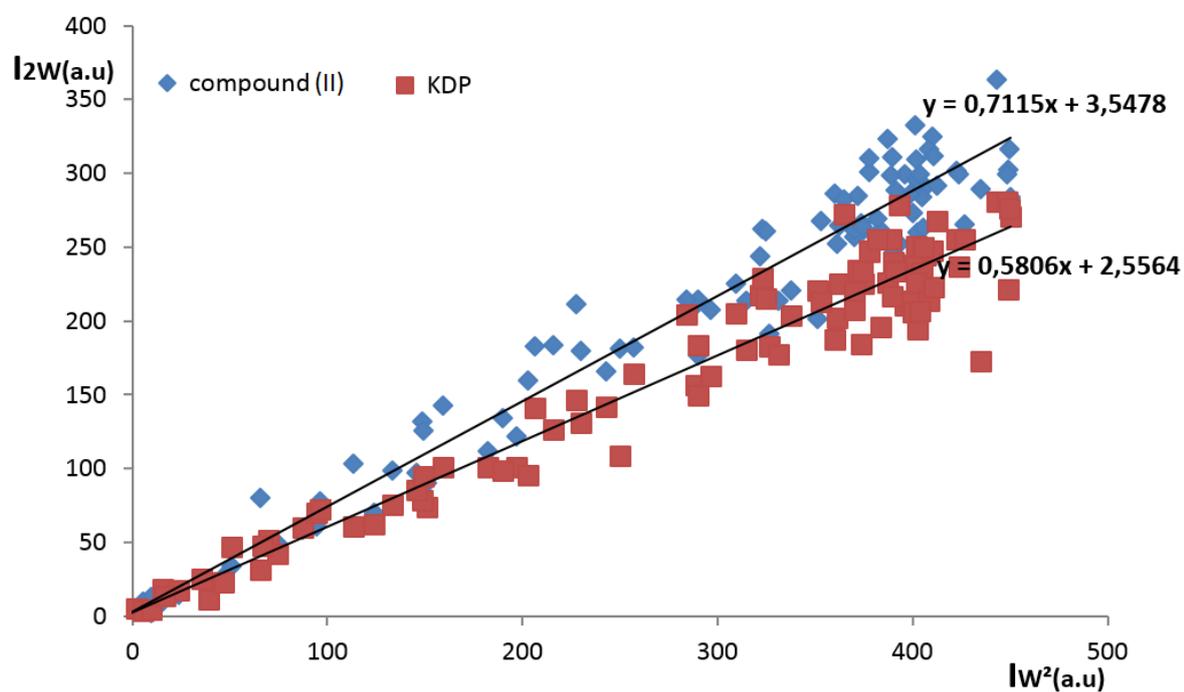
La variation de l'intensité des signaux de second harmonique émise par les échantillons des composés (I) et (II) est enregistrée en fonction du signal de référence (KDP). La dépendance du signal ( $I_{2\omega}$ ) en fonction du carré de l'intensité laser incidente ( $I_{\omega}$ )<sup>2</sup> est indiquée dans les figures 21 et 22 respectivement pour les composés (I) et (II). Cette variation est linéaire pour l'échantillon de KDP et les composés (I) et (II), ce qui confirme bien que les deux composés possèdent une réponse non linéaire à 532 nm par doublement de fréquence. Par ailleurs, les deux courbes présentent successivement deux pentes X très proches et égales à ( $X_{KDP} = 0.60$  et  $X(I) = 1.09$ ) pour le composé (I) et de ( $X_{KDP} = 0.58$  et  $X(II) = 0.71$ ) pour le composé (II). Cette proximité des deux valeurs de X montre que les composés (I) et (II) présentent une efficacité de conversion plus forte que celle du KDP, plus précisément dans un rapport d'environ 2 et 1.23 fois par rapport au KDP.

La valeur de la susceptibilité effective non linéaire du deuxième ordre  $\chi^{(2)}_{\text{eff}}$  à 1064 nm des composés (I) et (II) est égal à :

$$\chi^{(2)}_{\text{eff}}(I) = 0.88 \text{ pm/V} \text{ et } \chi^{(2)}_{\text{eff}}(II) = 0.54 \text{ pm/V}$$



**Figure 21 :** Evolution de la réponse non linéaire (SHG) pour le premier composé et du KDP



**Figure 22 :** Evolution de la réponse non linéaire (SHG) pour le deuxième composé et du KDP.

### VIII.3. Interprétation de la réponse SHG du test approfondi à l'ambiante :

La non-linéarité des composés (I) et (II) dépend de la nature et de la longueur de la chaîne conjuguée, ainsi que de la présence d'un processus de transfert de charge asymétrique [46]. L'efficacité de la réponse NLO peut être facilement modifiée non seulement par le changement des groupements donneurs-accepteurs mais aussi du squelette  $\pi$  conjugué. De plus, la différence d'électronégativité entre les groupes terminaux générerait un transfert de charge effectif interne des groupes donneurs aux groupes accepteurs [47].

La molécule (4-amino, 4'-azaniumyldiphényl) sulfone nitrate contient un groupement amine donneur d'électrons et un groupement azaniumyl accepteurs d'électrons tous deux liés aux cycles benzéniques à la position para. Un axe de transfert de charge est formé dans la molécule via les cycles benzéniques. Ainsi, la molécule DDS possède une structure push-pull où le transfert de charge se fait d'un bout à l'autre de la molécule. Cela garantit la délocalisation de la charge électronique au sein de la molécule, ce qui contribue fortement à la pré-disponibilité de la molécule à posséder une non-linéarité optique [48]. Contrairement au composé (I) la molécule (4,4'-diazaniumylphényl) sulfone dinitrate du composé (II) ne présente pas de groupement donneurs d'électrons Mais elle est plus riche en terme d'interactions intermoléculaires notamment par la présence d'interactions de type  $\pi \dots \pi$  et C-H...  $\pi$  entre entités cationiques, favorisant l'efficacité de la génération de la seconde harmonique des matériaux non linéaires [58]. L'absence d'un groupement donneur dans la structure du composé (II) expliquerait la diminution de la réponse ONL de ce composé.

Il est intéressant de noter que la disposition géométrique des molécules à l'intérieur d'un cristal est essentielle pour obtenir une non-linéarité effective importante, en plus de la structure cristalline non centro-symétrique. Les composés (I) et (II) ont un réseau tridimensionnel riche en liaisons hydrogène de type N-H... O et C-H... O, en plus de liaisons de type C-H...  $\pi$  et des interactions de type  $\pi \dots \pi$  pour le composé (II). La présence de la liaison hydrogène de type N-H...O établie entre les atomes d'hydrogène du groupement amine et les atomes d'oxygène du groupement sulfonyle, crée un pont entre les entités cationiques ce qui favorise et assure un transfert de charge effective entre les différents groupements au sein de la structure et crée un bon équilibre entre le processus de transfert de charge moléculaire et supramoléculaire.

#### VIII.4. Calculs de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité :

La réponse optique non linéaire d'une molécule isolée dans un champ électrique  $E(\omega)$  peut être présentée comme une expansion en série de Taylor du moment dipolaire total  $\mu$ , induit par le champ :

$$\mu = \mu_0 + \alpha_i E_i + \beta_{jk} E_j E_k + \dots \quad (\text{V-1})$$

Où  $\alpha$  est la polarisabilité linéaire,  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent et  $\beta_{ijk}$  sont les premiers composants tensoriels d'hyperpolarisabilité.

Des calculs théoriques ont été effectués afin d'évaluer les propriétés NLO moléculaire des deux composés hybrides **(I)** et **(II)**. Le calcul de l'hyperpolarisation est utile pour comprendre la relation structure-propriétés non linéaires. La polarisabilité ( $\alpha_0$ ) et l'hyperpolarisabilité de premier ordre ( $\beta$ ) des deux composés ont été calculées à l'aide de B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) level of basis set [49] et sont indiquées dans le tableau 8.

Les calculs de la polarisabilité linéaire isotrope ( $\alpha_{\text{tot}}$ ) et de la première hyperpolarisabilité ( $\beta_{\text{tot}}$ ) sont basés sur les équations suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\beta_{\text{tot}} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2}$$

Les valeurs calculées des polarisabilités et des hyperpolarisabilités issues de la production gaussienne ont été converties de l'unité atomiques (a.u) aux unités électrostatiques (esu  $\alpha$ , 1 a.u.=0.148210<sup>-22</sup>esu et  $\beta$ , 1 a.u.=8.639310<sup>-33</sup>esu).

La polarisabilité ( $\alpha_{\text{tot}}$ ) des composés étudiés est calculée comme étant de 1.4053264x10<sup>-22</sup>esu et 1.6089008x10<sup>-22</sup>esu respectivement pour les composés mono-protoné et di-protoné.

La valeur  $\beta$  calculée est très utile car elle indique clairement le sens de la délocalisation de la charge ou de la polarisation. La polarisabilité de premier ordre calculée ( $\beta$ ) est de 1.05597x10<sup>-28</sup> esu et 1.07641 x 10<sup>-28</sup> esu respectivement pour les composés **(I)** et **(II)**. La polarisabilité totale de premier ordre ( $\beta$ ) des deux composés est environ 815 fois supérieure à celle de l'urée (0.13x10<sup>-30</sup>esu) [59]. En outre, comme le montre le tableau 8 ci-dessous, la valeur la plus élevée de la première hyperpolarisabilité ( $\beta=2.919 \times 10^{-29}$  esu pour le composé **(I)** et  $\beta=2.93892 \times 10^{-29}$  esu pour le composé **(II)**) adhère à la direction (xyz), ce qui indique une délocalisation

substantielle du nuage d'électrons perpendiculaire à l'axe de la liaison et la participation d'orbital électronique  $\pi$  dans la charge intramoléculaire [50].

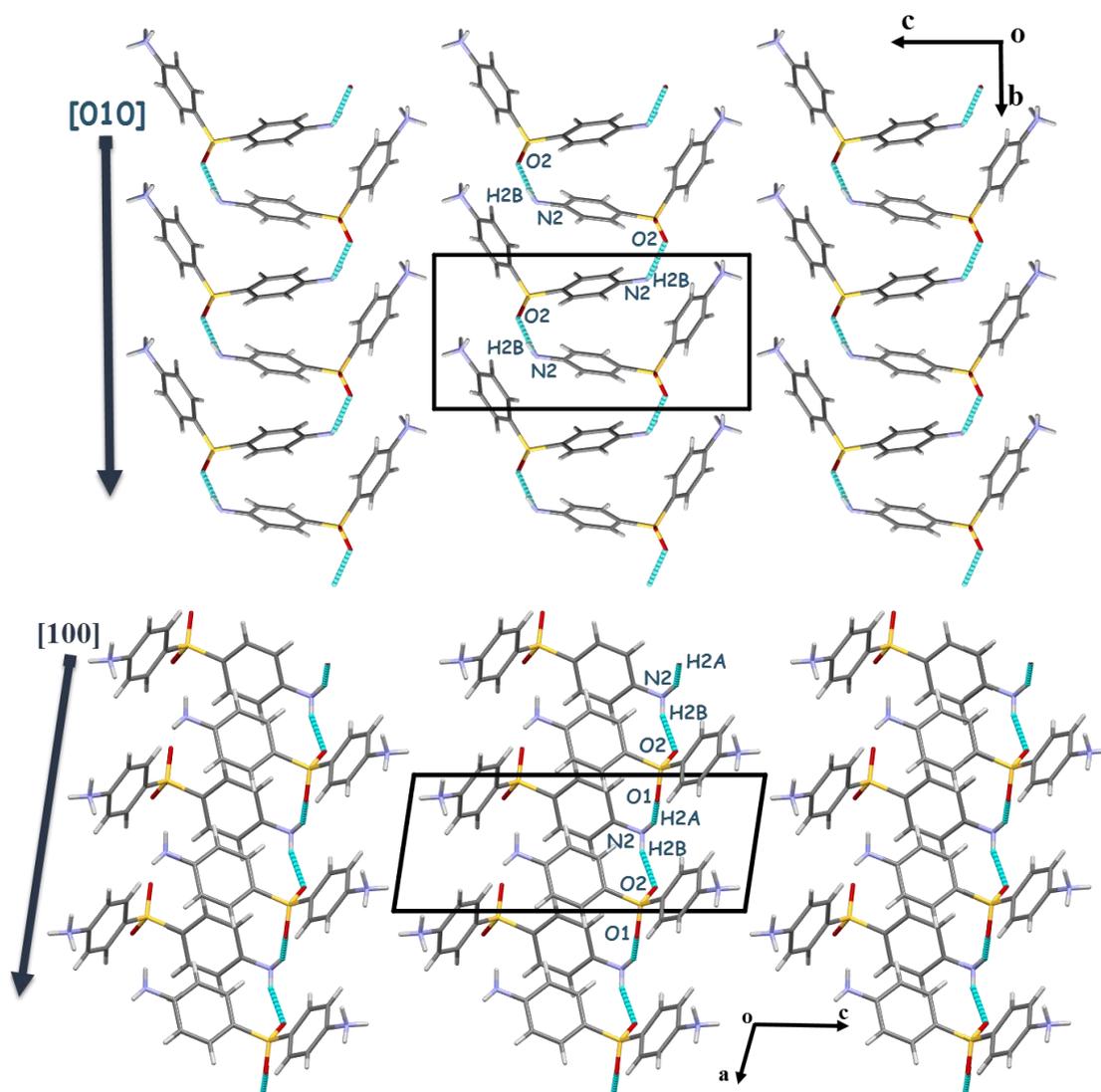
Ainsi, en nous basant sur la valeur de  $\beta_{tot}$  nous pouvons affirmer que la réponse optique non linéaire des composés (I) et (II), est la délocalisation électronique dans les différentes entités. De ce fait les composés peuvent-être de bons candidats pour des applications en ONL, comme diapositif électro-optique.

**Table 8 :** Les valeurs calculées de polarisabilité ( $\alpha$ ) et de l'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) des composés (I) et (II)

Hyperpolr (I)	esu	Polarisa (I)	esu	HyperPolr (II)	esu	Polarisa (II)	esu
$\beta_{xxx}$	-3,0008E-29	$\alpha_{xx}$	8.253126E-23	$\beta_{xxx}$	-2.98818E-29	$\alpha_{xx}$	8.450139E-23
$\beta_{xxy}$	-4,8634E-29	$\alpha_{xy}$	-3.4404942E-24	$\beta_{xxy}$	-5.07427E-29	$\alpha_{xy}$	-3.3904877E-24
$\beta_{xyy}$	-3,97343E-29	$\alpha_{yy}$	9.8853332E-23	$\beta_{xyy}$	-4.00022E-29	$\alpha_{yy}$	9.9893402E-23
$\beta_{yyy}$	-4,13736E-29	$\alpha_{xz}$	-2.42231331E-23	$\beta_{yyy}$	-4.14009E-29	$\alpha_{xz}$	-2.37038947E-23
$\beta_{xxz}$	8,79477E-30	$\alpha_{yz}$	-1.6378088E-23	$\beta_{xxz}$	8.89846E-30	$\alpha_{yz}$	-1.7239883E-23
$\beta_{xyz}$	2,91991E-29	$\alpha_{zz}$	2.4021335E-22	$\beta_{xyz}$	2.93892E-29	$\alpha_{zz}$	2.9827545E-22
$\beta_{yyz}$	1,22767E-29			$\beta_{yyz}$	1.12891E-29		
$\beta_{xzz}$	8,23899E-30			$\beta_{xzz}$	7.9818E-30		
$\beta_{yzz}$	8,52692E-30			$\beta_{yzz}$	8.65608E-30		
$\beta_{zzz}$	5,92672E-30			$\beta_{zzz}$	6.22134E-30		
<b><math>\beta_{TOTAL}</math></b>	<b>1,05597E-28</b>	<b><math>\alpha_{total}</math></b>	<b>1.4053264E-22</b>	<b><math>\beta_{TOTAL}</math></b>	<b>1.07641E-28</b>	<b><math>\alpha_{total}</math></b>	<b>1.6089008E-22</b>

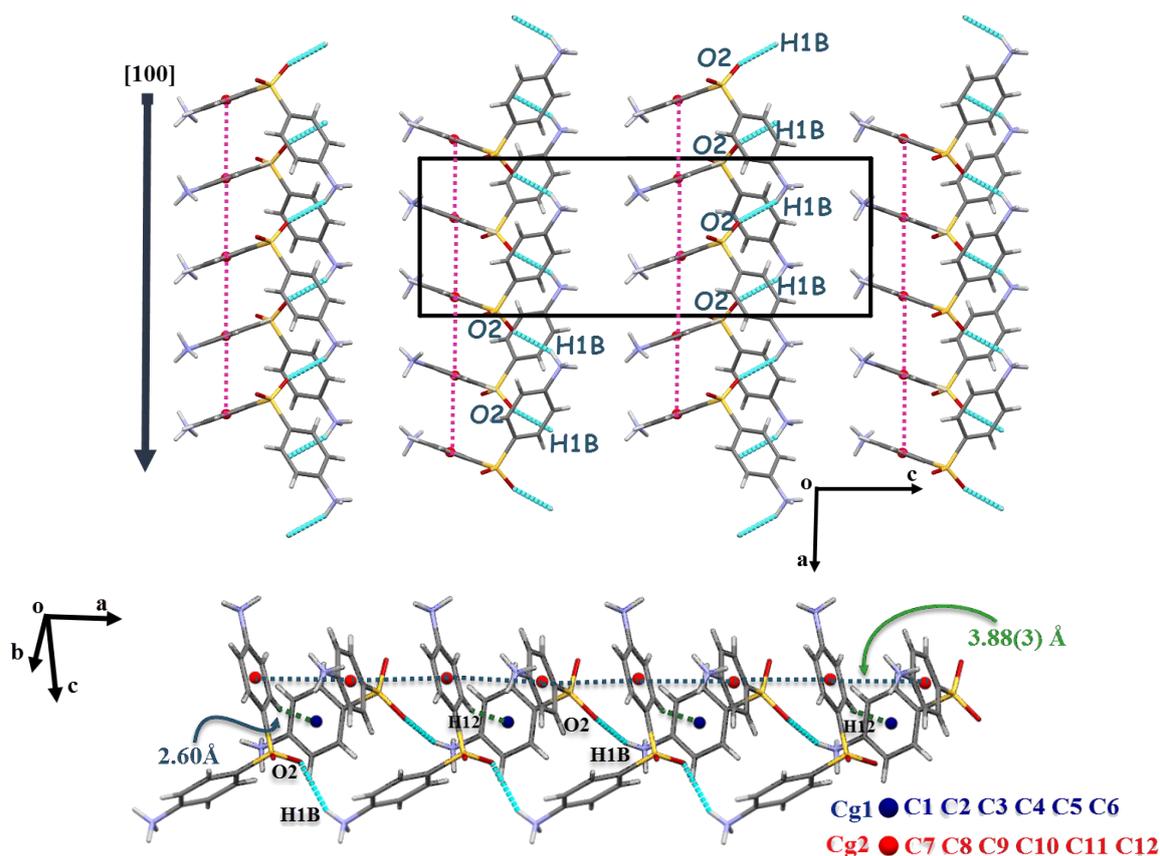
### VIII.5. Corrélation structure propriétés

Contrairement aux composés (I) et (II) le composé (III) ne présente pas de propriétés optiques non linéaires de second ordre. Tandis que le composé hybride (I) présente deux liaisons hydrogène de type N-H...O entre les deux atomes d'hydrogène du groupement amine non protoné et des deux atomes d'oxygène du groupement sulfonyle, ces liaisons créent deux ponts de transfert de charges suivant les rangés [010] et [100] (Fig.23).



**Figure 23 :** Jonction direct entre entités cationiques et axes de transfert de charge dans la structure du composé (I)

Le composé hybride (II) présente une seule liaison hydrogène de même type (Fig.24). Comme mentionné auparavant, l'absence de groupement donneur d'électrons au sein de la molécule du composé (II) expliquerait le fait que la réponse ONL est meilleure pour le composé (I).



**Figure 24 :** Jonction direct entre entités cationiques et axe de transfert de charge dans la structure du composé (II).

Le composé **(III)** cristallise dans un groupe d'espace non centro-symétrique. Il présente un réseau tridimensionnelle très riches en liaisons hydrogène et interactions, mais ne présente pas de propriétés ONL. Ceci est probablement due à l'absence d'un groupement donneur d'électrons au sein de la molécule et de la liaison inter-cationique de type N-H...O entre les groupements amine et sulfonyle. Cela crée un pont entre les entités cationiques, favorisant le transfert de charge électronique en créant une chaîne qui s'étend à l'infinie (**Fig.25**). L'insertion de la molécule d'eau entre les entités cationiques augmente la distance interatomique entre eux, expliquant l'absence de liaison hydrogène entre cations. De plus, il est important de noter que la structure du composé **(III)** n'est pas chiral et que ce composé est donc probablement constitué d'un mélange racémique d'énantiomère. Même si la chiralité ne constitue pas une caractéristique primordiale/prérequis à la non-linéarité d'un composé, la présence d'une quantité égal d'énantiomère au sein de la structure annulerait la polarisation au sein d'un groupe non centro-symétrique.

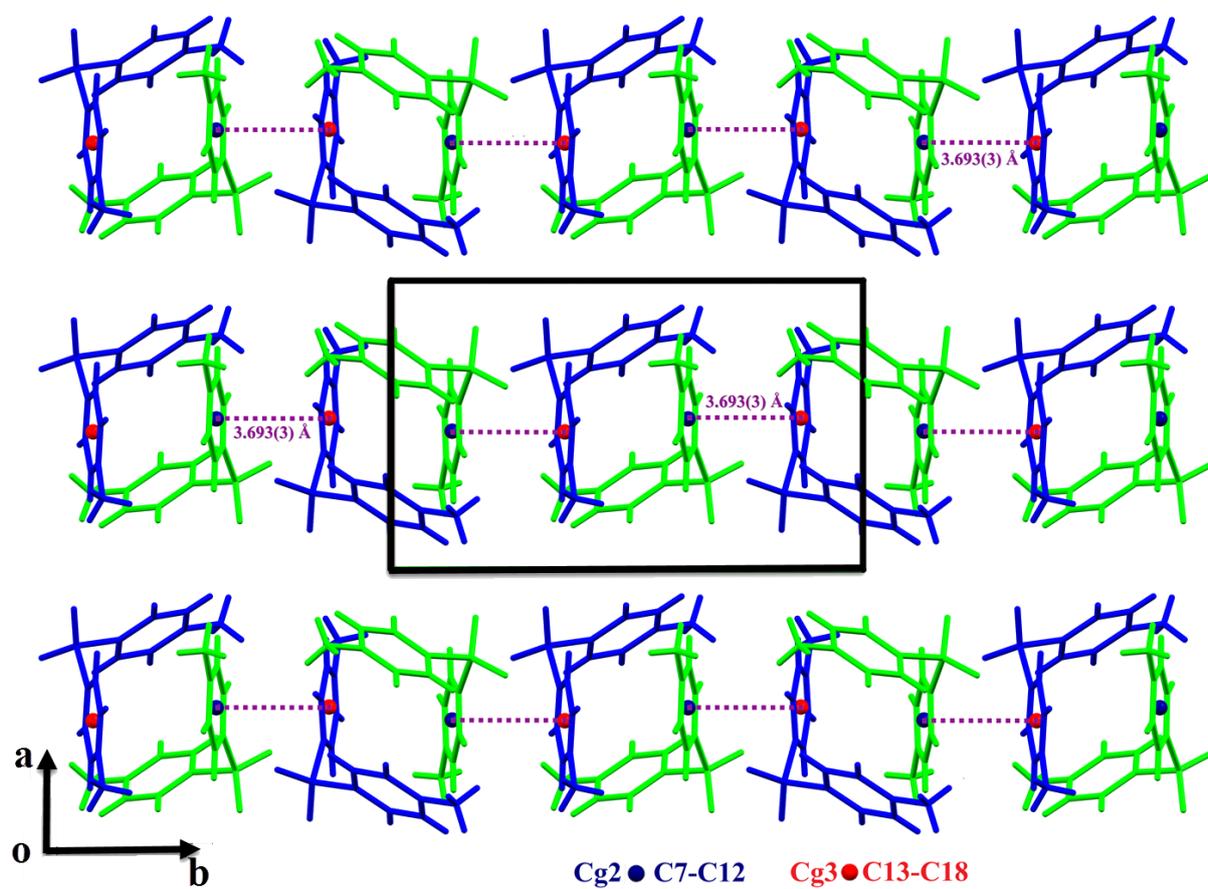


Figure 25 : Jonction direct entre entités cationiques dans la structure du composé (III).

**Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons présenté trois composés hybrides, (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate, (4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate et Bis [bis (4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate. Nous avons détaillé la méthode de synthèse, leur caractérisation par spectroscopie infrarouge ainsi que le comportement thermique des composés (I) et (II). La caractérisation par diffraction des RX sur monocristal et l'analyse des surfaces Hirshfeld des trois composés nous a permis de réaliser une étude structurale qualitative et quantitative et une étude comparative des trois composés. Nous avons rapporté dans ce chapitre l'investigation des propriétés optiques non linéaire des composés synthétisés.

- Le composé (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate cristallise dans le groupe d'espace non Centro symétrique  $P2_1$  du système monoclinique. L'unité asymétrique de ce composé est constituée d'une entité cationique à savoir le ligand dapson monoproté et une entité anionique, qui est l'anion nitrate. Sa structure cristalline est constituée d'une succession de couches mixtes cation-anions parallèle au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ . Les liaisons hydrogène moyennes et faibles de type N-H...O et C-H...O assurent la tridimensionnalité de l'édifice cristallin. L'étude des propriétés optiques non linéaires a montré une efficacité de conversion non linéaire supérieure à celle du KDP avec un rapport de 2 fois.
- Le composé (4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate cristallise dans le groupe d'espace non centro symétrique  $Pna2_1$  du système orthorhombique. L'unité asymétrique de ce composé est constituée d'une entité cationique diproté et de deux entités anioniques nitrate. La structure cristalline est constituée d'une succession de couches mixtes cation-anions parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . En plus des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion au sein du cristal, des interactions intermoléculaires de type  $\pi... \pi$  viennent renforcer la jonction entre les différentes entités. L'étude des propriétés optiques non linéaires a montré une efficacité de conversion non linéaire supérieure à celle du KDP avec un rapport de 1.23 fois.
- Le composé Bis [bis (4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate cristallise dans le groupe d'espace non centro symétrique  $P2_12_12_1$  du système monoclinique. L'unité asymétrique de ce composé est constituée de deux entités cationiques diprotés quatre entités anioniques nitrate et une molécule d'eau. Sa structure cristalline est constituée d'une succession de couches mixtes anions nitrate cation DDS et molécule d'eau parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La jonction entre les différentes entités et la tridimensionnalité de la structure moléculaire du composé (III) est assurée par des liaisons hydrogène fortes, moyennes et

faibles, de type O-H...O, N-H...O, C-H...O et, C-H... $\pi$ , et est renforcée par des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ ... $\pi$ . L'investigation des propriétés optiques non linéaires a montré que ce composé est inactif.

L'étude structurale nous a permis de déterminer l'importance des interactions intermoléculaires dans la stabilité de la structure cristalline de la molécule mais aussi leur rôle dans l'amélioration des propriétés optiques non linéaires des composés.

Le calcul de l'hyperpolarisabilité de second ordre des composés **(I)** et **(II)** nous a permis de faire la corrélation entre structure et propriétés optiques non linéaires.

**Références :**

- [1]. Desiraju, G.R. Chemistry beyond the molecule. *Nature*, 412, (2001), 397–400.
- [2]. Moulton, B., Zaworotko, M.J. *Chem. Rev.*, 101, (2001), 1629–1658.
- [3]. Janiak, C. *Dalton Trans.*, (2003), 2781–2804.
- [4]. Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, (2005), 4670–4679.
- [5]. Pitt, M.A., Johnson, D.W. *Chem. Soc. Rev.*, 36, (2007), 1441–1453.
- [6]. Aakeroy, C.B., Champness, N.R., Janiak, C. *Cryst. Eng. Comm.*, 12, (2010), 22–43.
- [7]. Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, (2002), 48–76.
- [8]. Del Bene, J.E., Elguero, J., Alkorta, I. *Molecules*, 23 (4), (2018), 906.
- [9]. Biradha, K. *Cryst eng comm*, 5, (2003), 374–384.
- [10]. Judeinstein, P., Sanchez, C. *J. Mater. Chem.*, 6, (1996), 511–525.
- [11]. Asefa, T., Yoshina-Ishii, C., J. MacLachlan, M., Ozin, G.A. *J. Mater. Chem.*, 10, (2000), 1751–1755.
- [12]. Boury, B., Corriu, R. J. P. *Adv. Mater.*, 12, (2000), 989–992.
- [13]. Kimizuka, N., Kunitake, T. *Adv. Mater.*, 8, (1996), 89–91
- [14]. Giannelis, E. P. *Adv. Mater.*, 8, (1996), 29–35
- [15]. Kryszewski, M. *Synth. Met.*, 109, (2000), 47–54
- [16]. Backov, R., Bonnet, B., Jones, D. J., Rozière, J. *Chem. Mater.*, 9, (1997), 1812–1818
- [17]. Wen, J., Wilkes, G. L. *Chem. Mater.*, 8, (1996), 1667–1681.
- [18]. Toledo, E. A., Gushiken, Y., De Castro, S. C. J. *Colloid Interf. Sci.*, 225, (2000), 455–459
- [19]. Chen, J. I., Chareonsak, R., Puengpipat, V., Marturunkakul, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, (1999), 1341–1346.
- [20]. Bringley, J.F., Rajeswaran, M. *Acta. Cryst.*, E62, (2006), m1304–m1305.
- [21]. Steiner, T. *Angew Chem. Int Ed.*, 41, (2002), 48–76
- [22]. Kressge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuni, J. C., Beck, J. S. *Nature*, 359, (1992), 710–712.
- [23]. Hussain, F., Kortz, U., Keita, B., Nadjo, L., Pope, M. T. *Inorg. Chem.*, 45, (2006), 761–766.
- [24]. Shen, Y., Liu, J., Jiang, J., Liu, B., Dong, S. *J. Phys. Chem. B* 107, 36, (2003), 9744–9748.
- [25]. (a) Krasilnikov, P. M., Mamonov, P. A., Knox, P. P., Paschenko, V. Z., & Rubin, A. B. *Bioch& Biophys Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1767(6), (2007), 541–549. (b) Grabowski, S. *Crystals*, 6(5), (2016), 59–63. (c) Elgabarty, H., Kampfrath, T., Bonthuis, D. J., Balos, V., Kaliannan, N. K., Loche, P. *Science Ad*, 6(17), (2020), 70–74. (d) Chipem, F. A. S., Mishra, A., Krishnamoorthy, G. *Physic Chemis*, 14(25), (2012), 8775. (e) Irrera, S., Roldan, A., Portalone, G., De Leeuw, N. H. *J. Phys Chem C*, 117(8), (2013), 3949–3957. (f) Cheng, T., Shen, D. X., Meng, M., Mallick, S., Cao, L., Patmore, N. J. *Nature Com*, 10(1), (2019), 1531.
- [26]. Mrad, M. L., Ben Nasr, C., Rzaigui, M. *E-J. Chem.*, 7(3), (2010), 887–893.
- [27]. Marchewka, M. K., Debrus, S., Ratajczak, H. *Cryst. Growth Des.*, 3, 4, (2003), 587–892.
- [28]. Ohashi, K., Inokuchi, Y., Izutsu, H., Hino, K., Yamamoto, N., Nishi, N., Sekiya, H. *Chem. Phys. Lett.*, 323, (2000), 43–48.
- [29]. Nakanaga, T., Ito, F., Miyawaki, J., Sugawara, K., Takeo, H. *Chem. Phys. Lett.*, 261, (1996), 414–420.
- [30]. Heacock, R.A., Marion, L. *Can. J. Chem.*, 34, (1956), 1782–1795.
- [31]. Marchewka, M. K., Pietraszko, A. *J. Phys. Chem. Solids*, 66, (2005), 1039–1048.
- [32]. Panicker, C.Y., Varghese, H.T., Eapen, P.E., Raju, K., Ganguli, S., Beegum, F., Mary, Y.S. *Int. J. Chem. Sci.*, 8(1), (2010), 176–182.

- [33]. Smith, B.C. *Spectroscopy*, 34 (9), (2019), 30–37.
- [34]. Ivanova, B., Spitteller, M. *Spectrochim. Acta*, A 77, (2010), 849–855.
- [35]. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd edn, Wiley, West Sussex, 332, (2001)
- [36]. Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, (1945).
- [37]. Miller, F.A. *J. Raman Spectrosc*, 19, (1988), 219-221.
- [38]. McLachlan, R. D., Carter, V. B. *Spectrochimica. Acta. Part A: Mol.Spect*, 26(5), (1970), 1121–1127.
- [39]. Fearheller, W. R., Katon, J. E. *Spectrochimica. Acta*, 20(7), (1964), 1099–1108.
- [40]. Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, (1963).
- [41]. Flack, H.D. *Acta Crystallogr*, A39, (1983), 876-881.
- [42]. Farrugia, L.J. *J. Appl. Crystallogr*, 45, (2012), 849-854.
- [43]. Ihara, R., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. *Sci. Tech. Adv. Mat*, 6, (2005), 138-142.
- [44]. Kurtz, S.K., Perry, T.T. *J. Appl. Phys*, 39, (1968), 3798-3813.
- [45]. Uematsu, Y. *Jpn. J. Appl. Phys*, 13, (1974), 1362–1368.
- [46]. Henchiri, R., Ennaceur, N., Cordier, M., Ledoux-Rak, I., Elaloui, E. *J. Phys. Chem. Solid*, 106, (2017), 58-64.
- [47]. Kumar, C.S.C., Govindarasu, K., Fun, H.K., Kavitha, E., Chandraju, S., Quah, C.K.. *J. Mol. Struct*, 1085 (2015), 63-77.
- [48]. Kumar, A., Kumar, R., Gupta, A., Tandon, P., D'silva, E.D. *J. Mol. Struct*, 1150, (2017), 166-178.
- [49]. Praveen Menezes, A., Jayarama, A. *J. Mol.Struct*, 1075, (2014), 246-253.
- [50]. Frisch, M.J, et *al.* *Gaussian 09 Revision A.1*, Gaussian Inc, Wallingford. CT, (2009).
- [51]. Ennaceur, N., Jalel, B., Henchiri, R., Cordier, M., Ledoux-Rak, I. *J. Mol. Struct*, 1151, (2018), 126-134.



---

# CONCLUSION GENERALE

---



## CONCLUSION GENERALE

Un travail de recherche n'est jamais vraiment terminé, et la feuille de route mise au point au départ n'est pas définitive, il arrive que les objectifs changent et évoluent en cours de route en fonction des résultats obtenus et des obstacles rencontrés.

Nous concluons cette thèse mais pas le travail entrepris, l'occasion est de faire une rétrospective et de redéfinir nos objectifs et d'ouvrir un nouveau chapitre.

Les objectifs de départ étaient la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale de nouveaux complexes de coordinations à base de différents métaux de transition selon les différents modes de coordination possibles de la molécule de départ à savoir la dapsonne (DDS) et d'étudier leurs propriétés physiques et biologiques dans le but d'améliorer les propriétés déjà existantes de la DDS et d'en réduire la toxicité.

Au cours de notre travail nous avons pu synthétiser six complexes de coordination à base de DDS, dont :

- Quatre à base de Cuivre (II) :

\*un monomère **aqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone-  $\kappa$ N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) copper (II)**.

\*un composé hybride **Diaqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N,N')-bis(N,N'-dimethylformamide-  $\kappa$ O) copper (II) dinitrate**,

\*un co-crystal ionique **Bis(2,2'-bipyridyl- $\kappa^2$ N,N')-(nitrate- $k^2$ O,O') copper (II) Nitrate bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone) Tri-hydrate**,

\*un polymère de coordination **catena-poly[cyclo-bis( $\mu$ 2-4,4'-diaminodiphenylsulfone- $k^2$ N,N')-diaqua ( $\mu$ 2-chlorido) -(trichloro) dicopper(II)] monohydrate**.

- Deux complexes à base de Cadmium (II):

\*un monomère **diaqua-bis(4-nitroaniline  $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium (II)**,

\*un polymère à deux dimensions **catena-[( $\mu$ 2,-4,4'-sulfonyldianiline  $k^2$ N:N')-aqua-( $\mu$ 2-nitrate- $k^2$ O:O') (di nitrate- $k^2$ O,O') cadmium]**.

Les complexes (I) et (VI) cristallisent respectivement dans les groupes d'espace,  $P2_12_12$  et  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique. Par contre, les complexes (II), (III), (IV) et (V), cristallisent respectivement dans les groupes d'espaces  $P2_1/c$ ,  $P2_1$ ,  $P2_1/n$ ,  $P2_1/c$  du système monoclinique. Les propriétés magnétiques des complexes de Cu(II) ont montré que les complexes (I) et (II) présentaient des propriétés faiblement paramagnétiques, tandis que le

complexe (III) présente de faibles propriétés antiferromagnétiques. Les propriétés de luminescence du polymère à 2D de cadmium ont montré que le complexe (IV) présente une émission vers la partie verte du spectre visible.

❖ L'évaluation de l'activité biologique des complexes (I), (II) et (IV) sur les souches bactériennes à Gram négatif : *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, et à Gram positif : *Staphylococcus aureus*; *Enterococcus faecalis*; *Bacillus cereus*; *Bacillus subtilis*, a montré une amélioration globale de l'activité antibactérienne des composés synthétisés en comparaison avec les propriétés de la molécule de DDS libre.

❖ L'évaluation de l'activité antioxydante des complexes (I), (II), (III) et (IV) par les méthodes de piégeages des radicaux libres DPPH, piégeage des radicaux cationiques ABTS et le pouvoir de réduction des ions cuivriques CUPRAC, a montré que les complexes testés ne possèdent aucun pouvoir antioxydant.

❖ L'évaluation de l'activité enzymatique Urease des complexes (I) et (VI) a donné de bon résultats notamment pour le complexe (VI) où le %IC50 été meilleur que celui du composé de référence : la thio-urée.

❖ Les propriétés ONL des complexes (I), (III) et (VI) ont été évaluées. Les complexes (I) et (III) ne possèdent pas de propriétés ONL, cependant le complexe (VI) présente des propriétés ONL prometteuse, les résultats obtenue pour ce dernier sont en cours de traitement.

Trois composés hybrides organique-inorganique à base de DDS et anion nitrate ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des RX sur monocristal. Les composés (**4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl**) sulfone nitrate, (**4,4'-diazaniumyldiphenyl**) sulfone dinitrate et **Bis [di (4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate** cristallisent respectivement dans les groupes d'espace non-centro symétriques,  $P2_1$  du système monoclinique,  $Pna2_1$  et  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique. L'évaluation des propriétés antibactériennes des composés hybride (I) et (II) à donner des résultats comparables à ceux de la molécule de DDS. Des résultats très intéressants et très encourageants vu la solubilité dans l'eau des deux composés hybrides. Les propriétés ONL des trois composés hybrides ont été évaluées. Les composés (I) et (II) présentent tous les deux de bons résultats ONL avec un rapport respectivement de 2 et 1.23 fois celui du KDP. Le troisième composé ne présente pas de propriété ONL.



---

# PERSPECTIVES

---



## Perspectives

Vu les résultats obtenues, la diversité des composés obtenue et le fait que chaque composé représente à lui seul un axe de recherche à part entière, plusieurs possibilités de recherches s'offrent à nous.

Tout d'abord dans la continuité des résultats présentés dans cette thèse, nous avons entamé des procédures afin d'évaluer la toxicité et les propriétés enzymatique des composés obtenues.

Compte tenu du fait que la molécule de DDS est une bonne candidate pour l'ONL, nous envisageons de mieux explorer cette voie en ciblant d'une part la synthèse de nouveaux composés hybrides mais aussi des complexes de coordination, d'autre part en synthétisant de nouveaux dérivés de la DDS.

De plus vu la solubilité des composés hybrides dans l'eau, propriété très recherchée pour les composés à base de DDS et ces dérivés, la synthèse de nouveaux composés hybrides dans le but d'étudier leurs propriétés biologique ainsi que leurs solubilité dans l'eau est un axe très intéressant.

L'obtention d'un co-cristal ionique en utilisant la 2,2'-bipyridine nous encourage à essayer d'aller dans cette direction, en essayons d'obtenir des composés iso structuraux avec d'autres métaux de transition, mais aussi en essayant de substituer la partie cationique à savoir la DDS par d'autres molécules, et d'évaluer leurs propriétés magnétique, mais aussi leurs activité catalytique. Le co-cristal ionique fait actuellement l'objet de calculs théorique afin de faire une corrélation structure- propriété magnétique, et d'essayer de prévoir les propriétés catalytiques du complexe.

Malgré les résultats obtenus les limitations rencontrés, notamment dans la synthèse de complexes de coordination avec d'autres métaux de transition que le cuivre et le cadmium reste un challenge à relever, mais aussi une des raisons qui nous pousse à travailler avec d'autres molécules afin d'élaborer d'autres composés ayant de bonnes propriétés biologiques et optiques non-linéaire.



---

# PUBLICATIONS

---





## Crystal structure of bis[bis(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate

Amani Hind Benahsene, Lamia Bendjeddou and Hocine Merazig

*Acta Cryst.* (2017). E73, 1721–1725



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.





# Crystal structure of bis[bis(4-azaniumylphenyl)sulfone] tetranitrate monohydrate

Amani Hind Benahsene, Lamia Bendjeddou\* and Hocine Merazig

Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire, Structurale 'CHEMS', Faculté des Sciences Exactes, Campus Chaabet Ersas, Université Frères Mentouri Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria. \*Correspondence e-mail: bendjeddoulamia@gmail.com

Received 22 September 2017

Accepted 12 October 2017

Edited by G. Smith, Queensland University of Technology, Australia

**Keywords:** dapsone; 4,4'-diphenylsulfones; crystal structure; protonation; hydrogen-bonding; nitrate salt.

**CCDC reference:** 1579678

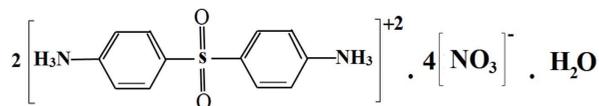
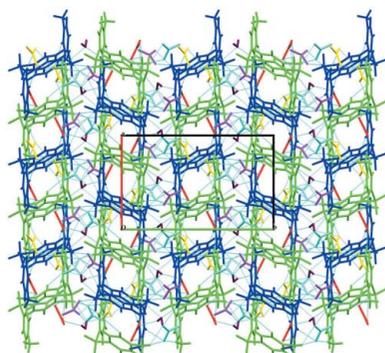
**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

In the title compound, the hydrated tetra(nitrate) salt of dapsone (4,4'-diaminodiphenylsulfone),  $2C_{12}H_{14}N_2O_2S^{2+} \cdot 4NO_3^- \cdot H_2O$  {alternative name: bis[bis(4,4'-diazaniumylphenyl)sulfone] tetranitrate monohydrate}, the cations are conformationally similar, with comparable dihedral angles between the two benzene rings in each of 70.03 (18) and 69.69 (19)°. In the crystal, mixed cation–anion–water molecule layers lying parallel to the (001) plane are formed through N–H...O, O–H...O and C–H...O hydrogen-bonding interactions and these layers are further extended into an overall three-dimensional supramolecular network structure. Inter-ring  $\pi$ – $\pi$  interactions are also present [minimum ring centroid separation = 3.693 (3) Å].

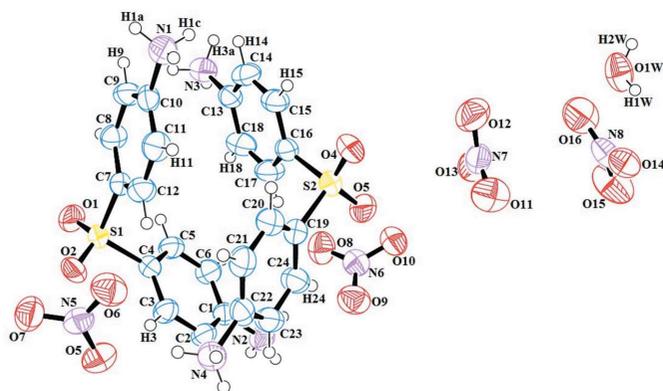
## 1. Chemical context

Dapsone (4,4'-diaminodiphenylsulfone), a very weak Lewis base (pKa ca 2), is a drug that has been used to treat a diversity of diseases including tuberculosis, leprosy, malaria and AIDS-related pneumonia (Wilson *et al.*, 1991). The crystal structure of dapsone was first reported in 1970 (Dickenson *et al.*, 1970) and redetermined a number of times (Bocelli & Cantoni, 1990; Su *et al.*, 1992; Bertolasi *et al.*, 1993). The structure of its partial (0.33) hydrate has also been determined (Kus'mina *et al.*, 1981; Bel'skii *et al.*, 1983). To the best of our knowledge there are no reported polymorphic forms of dapsone.

Sulfones are good hydrogen-bond acceptors since their ability to participate as such in hydrogen-bonding interactions is increased by the highly polar nature of the sulfur–oxygen bond (Almarsson & Zaworotko, 2004; Eccles *et al.*, 2010). In order to enrich the knowledge of such kinds of compound and to investigate the effect of hydrogen bonding on the chemical and structural features, we report here the synthesis and crystal structure analysis of a new salt of dapsone, the hydrated dinitrate  $2C_{12}H_{14}N_2O_2S^{2+} \cdot 4NO_3^- \cdot H_2O$ . In terms of other compounds containing the ammonio-substituted dapsone cation species, only the mono-ammonio–dapsone salt 4-(4-aminophenylsulfonyl)anilinium 2-carboxy-4,6-dinitrophenolate monohydrate has been reported (Smith & Wermuth, 2013). Surprisingly, the literature has not revealed any other crystal structure containing the (4,4'-diammonio)-substituted diphenylsulfone.



OPEN ACCESS



**Figure 1**  
The asymmetric unit of the title compound, showing the atom-numbering scheme for the two cations (*A*, left and *B*, right), the four nitrate anions and the water molecule of solvation. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

## 2. Structural commentary

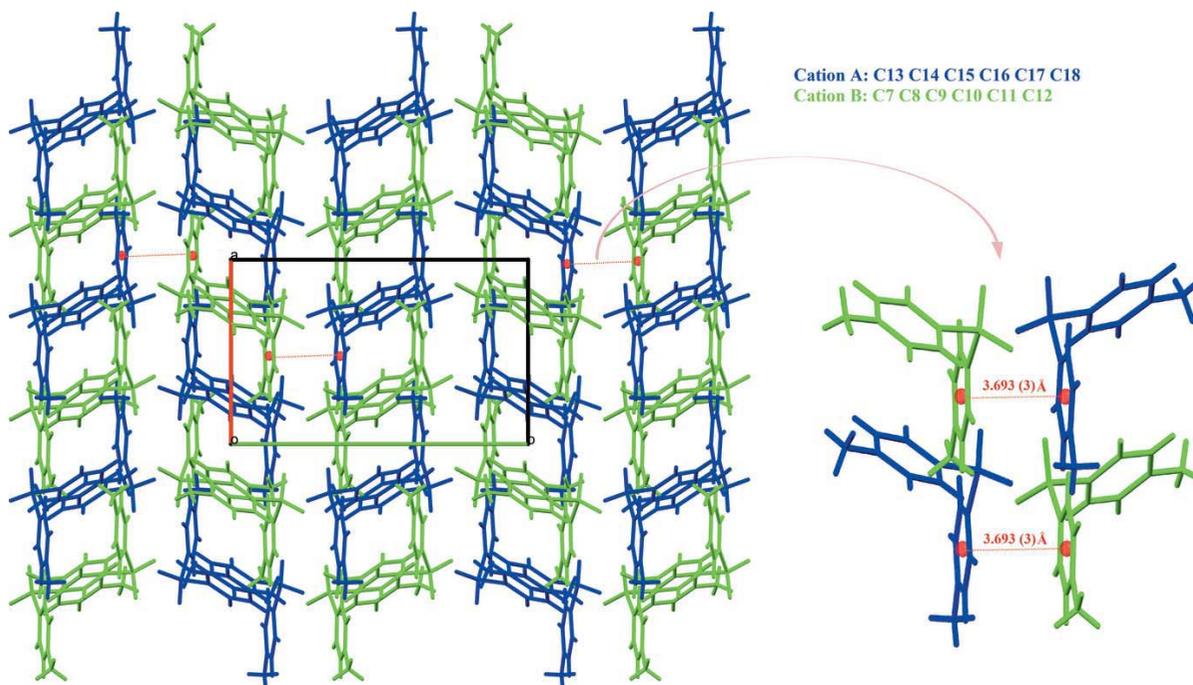
The title compound crystallizes in the orthorhombic space group  $P2_12_12_1$  with two (4,4'-diammoniodiphenyl)sulfone cations (*A* and *B*), four nitrate anions and one water molecule (O1W) in the asymmetric unit (Fig. 1). The diamino-diphenylsulfone unit is protonated at both N1 and N2 in *A* and N3 and N4 in *B*. The two cations are conformationally similar with the dihedral angles between the benzene rings of the anilinic moieties of cation *A* [defined by (N2/C1–C6) (*Aa*) and (N1/C7–C12) (*Ab*)] and cation *B* [defined by (N3/C13–C18) (*Ba*) and (N4/C19–C24) (*Bb*)] are 70.03 (18) and 69.69 (19)°, respectively. As expected the anilinium groups are planar with

**Table 1**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

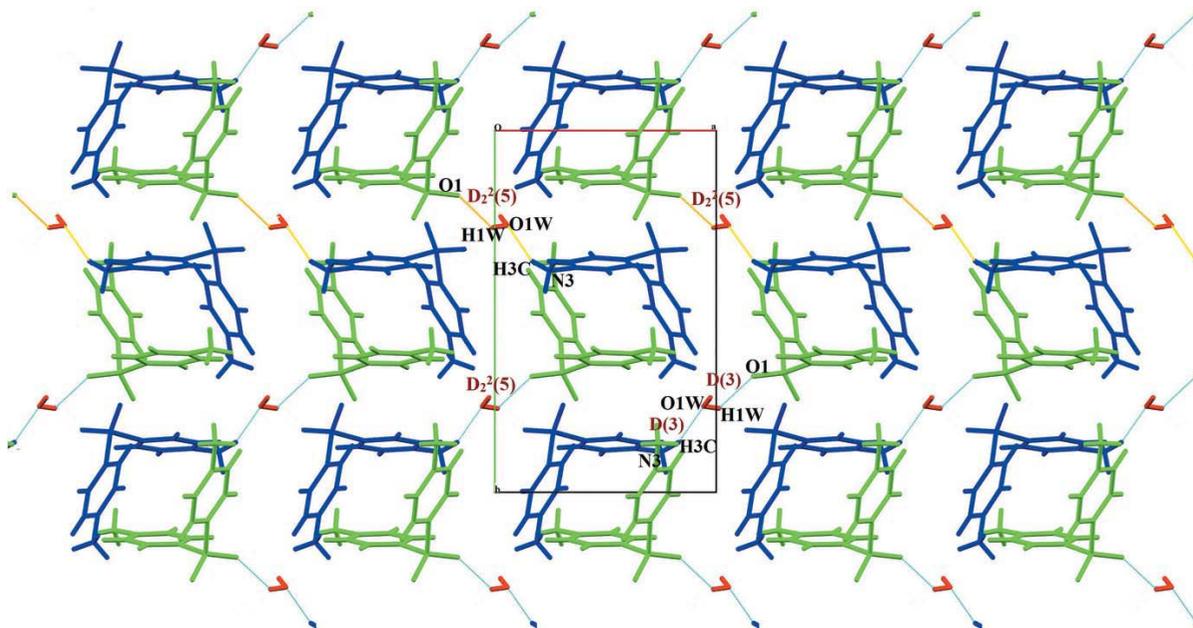
<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
N1–H1A···O8 <sup>i</sup>	0.89	2.0800	2.959 (4)	169
N1–H1A···O10 <sup>i</sup>	0.89	2.4400	3.057 (4)	127
N1–H1B···O14 <sup>ii</sup>	0.89	1.9300	2.796 (4)	163
N1–H1C···O12 <sup>ii</sup>	0.89	2.0500	2.920 (5)	166
N2–H2A···O8	0.89	2.2800	3.132 (4)	160
N2–H2A···O9	0.89	2.3300	2.937 (5)	125
N2–H2B···O11 <sup>iii</sup>	0.89	2.1300	3.015 (5)	176
N2–H2B···O13 <sup>iii</sup>	0.89	2.3900	2.979 (4)	124
N2–H2C···O9 <sup>iii</sup>	0.89	2.5600	3.086 (5)	119
N2–H2C···O10 <sup>iii</sup>	0.89	2.0400	2.912 (5)	166
N3–H3A···O6 <sup>iv</sup>	0.89	2.1000	2.957 (4)	161
N3–H3A···O7 <sup>iv</sup>	0.89	2.3700	3.115 (5)	141
N3–H3B···O13 <sup>i</sup>	0.89	2.0500	2.906 (4)	163
N3–H3C···O1W <sup>i</sup>	0.89	1.9100	2.740 (5)	154
N4–H4A···O5	0.89	2.1000	2.982 (4)	169
N4–H4A···O6	0.89	2.3900	3.071 (4)	134
N4–H4B···O5 <sup>v</sup>	0.89	2.0800	2.960 (5)	171
N4–H4B···O7 <sup>v</sup>	0.89	2.3800	2.988 (5)	125
N4–H4C···O14 <sup>iii</sup>	0.89	1.9800	2.861 (4)	169
N4–H4C···O15 <sup>iii</sup>	0.89	2.5000	3.111 (5)	126
O1W–H1W···O1 <sup>vi</sup>	0.86 (4)	2.18 (5)	2.834 (5)	133 (5)
O1W–H2W···O12 <sup>vii</sup>	0.85 (4)	2.19 (6)	2.940 (6)	147 (5)
C9–H9···O10 <sup>i</sup>	0.93	2.6000	3.359 (5)	139
C9–H9···O13 <sup>i</sup>	0.93	2.5700	3.206 (5)	126
C14–H14···O7 <sup>iv</sup>	0.93	2.5000	3.295 (5)	143
C14–H14···O14 <sup>ii</sup>	0.93	2.5300	3.194 (5)	128
C15–H15···O16 <sup>ii</sup>	0.93	2.4600	3.351 (6)	160
C23–H23···O14 <sup>iii</sup>	0.93	2.5200	3.227 (4)	133

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ ; (ii)  $-x+2, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ ; (iii)  $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ ; (v)  $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, -z+1$ ; (vi)  $x+1, y-1, z$ ; (vii)  $-x+2, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ .

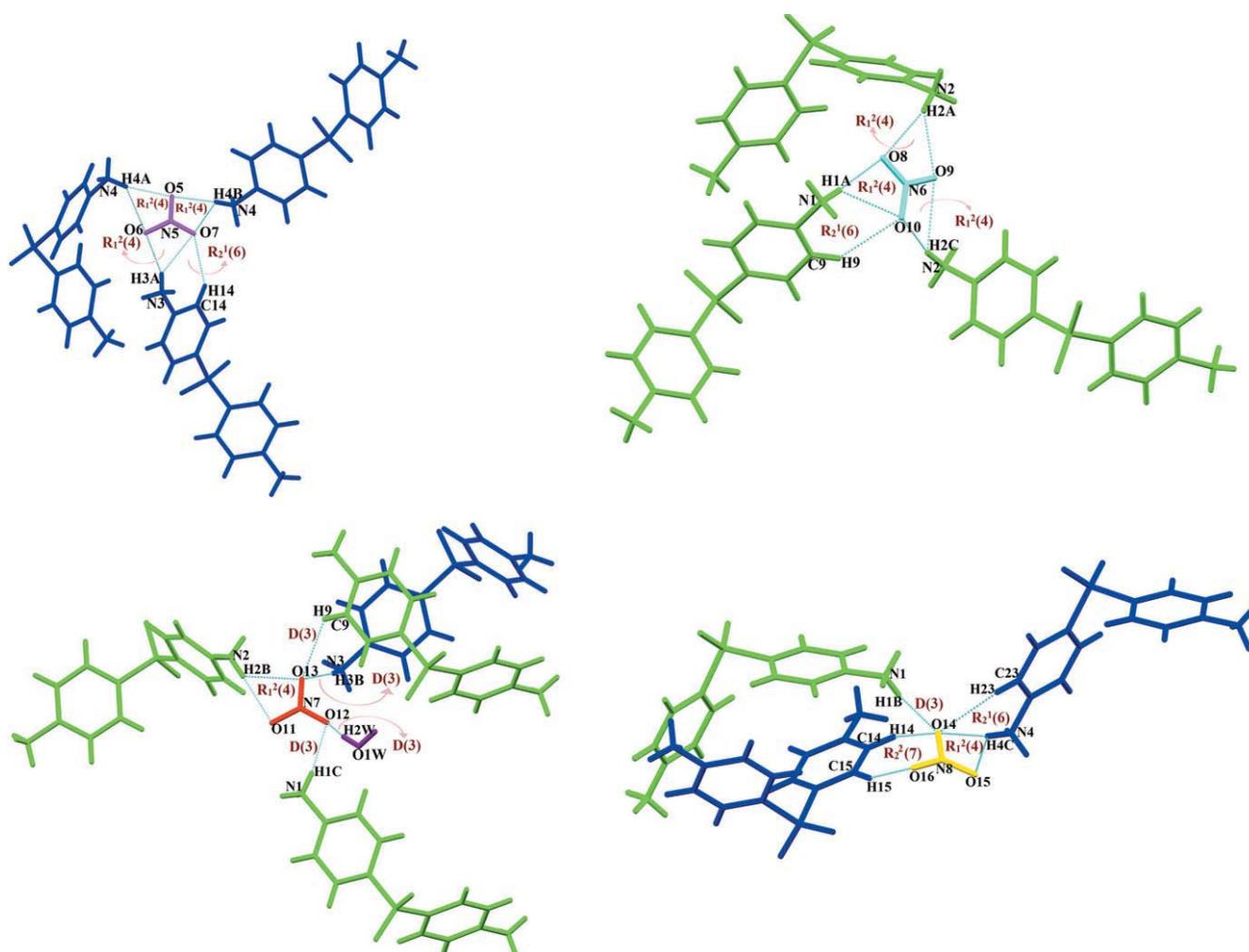
maximum r.m.s. deviations of 0.0044, 0.0120, 0.0114 and 0.0072 Å, respectively.



**Figure 2**  
Part of the crystal structure, showing double cationic chains and  $\pi$ – $\pi$  associations, with nitrate anions and the water molecule omitted.



**Figure 3**  
Part of the crystal structure, with nitrate anions omitted, showing the dual role of the water molecule in hydrogen bonding (dashed lines) and aggregation of  $D(3)$  and  $D_2^2(5)$  motifs via  $O-H\cdots O$  and  $N-H\cdots O$  interactions.



**Figure 4**  
Hydrogen-bond interactions around each nitrate anion and aggregation of  $R_1^2(4)$ ,  $R_2^1(6)$ ,  $R_2^2(7)$  and  $D(3)$  motifs.

### 3. Supramolecular features

The hydrogen-bonded supramolecular assembly in the crystal of the title compound is generated by a total of 28 independent interactions, dominated by anilinium  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen bonds involving only nitro-O acceptors and a single water acceptor, but no sulfone O atoms are involved (Table 1). The water molecule forms two hydrogen bonds, to sulfone  $\text{O1}^{\text{vi}}$  and nitro  $\text{O12}^{\text{vii}}$  acceptors. The two cations *A* and *B* are associated through  $\pi$ - $\pi$  interactions [ring centroid separation  $CgAb\cdots CgBa^i = 3.693(3) \text{ \AA}$  [symmetry code: (i)  $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$ ]] and form double cationic chain sub-structures that extend along the *a*-axis direction (Fig. 2). The water molecule  $\text{O1W}$ , which plays a dual role as both donor and acceptor in hydrogen-bonding interactions, bridges the cations *via* one sulfonyl group (Fig. 3) and also bridges one nitro group, giving the combination of the hydrogen-bond sequence  $\text{N3}-\text{H}\cdots\text{O1W}/\text{O1W}-\text{H}\cdots\text{O1}$ , involving a  $D^2_2(5)$  bond motif (Fig. 3). The cations and anions are interlinked by the ammonio  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{nitro})$  hydrogen bonds through rings and finite chains involving  $R^1_1(4)$ ,  $R^1_2(6)$ ,  $R^2_2(7)$  and  $D(3)$  motifs (Fig. 4), generating a three-dimensional hydrogen-bonded network structure in which a number of  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{nitro})$  interactions are also found (Fig. 5).

### 4. Database survey

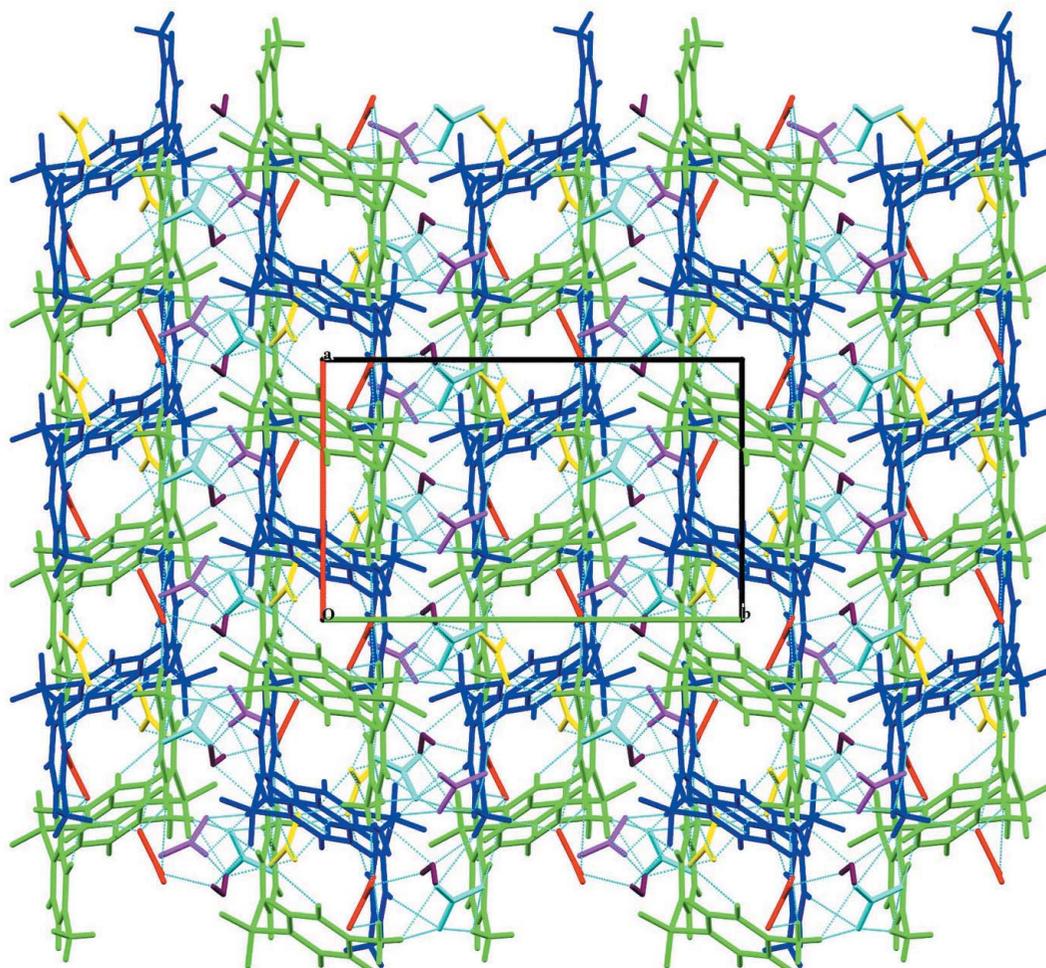
A search of the Cambridge Structural Database (Version 5.38; Groom *et al.*, 2016) shows 20 hits concerning the 4,4'-diaminodiphenyl sulfone. Only one containing a protonated dapsone species, the mono-cationic (4-ammonio-4'-aminodiphenyl)sulfone, a phenolate (Smith & Wermuth, 2013).

### 5. Synthesis and crystallization

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (20.19 mg, 0.50 mmol) in EtOH (2 ml) was added dropwise to 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (12.41 mg, 0.50 mmol) in EtOH (5 ml), with continuous stirring at room temperature for 72 h. Slow evaporation of this solution yielded yellow crystals suitable for X-ray analysis within 5 d.

### 6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. The aromatic H atoms were placed at calculated positions with  $\text{C}-\text{H}$  fixed at  $0.93 \text{ \AA}$  and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . All  $\text{N}-\text{H}$  atoms were located by difference methods but were subsequently restrained in the refinement with  $\text{N}-\text{H} = 0.89 \text{ \AA}$  and  $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$ . The H atoms of the



**Figure 5**  
The overall crystal packing in the three-dimensional structure in the unit cell viewed along *c*. The red lines represent nitrate anions.

water molecule were also located in a Fourier map and were allowed to ride with a restrained O–H bond length = 0.85 (1) Å and H··H = 1.39 (2) Å and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$ . Although not of relevance in this achiral compound, the Flack absolute structure parameter (Flack, 1983) was determined as 0.02 (9) for 4494 Friedel pairs.

## Acknowledgements

This work was supported by the Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université Frères Mentouri Constantine, Algeria. Thanks are due to MESRS and ATRST (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et l'Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie, Algérie) for financial support via the PNR program.

## References

- Almarsson, Ö. & Zaworotko, M. J. (2004). *Chem. Commun.* pp. 1889.
- Bel'skii, V. K., Chernikova, N. Yu., Rotatu, V. K. & Kruchinin, M. M. (1983). *Kristallografiya*, **28**, 690–694.
- Bertolasi, V., Ferretti, V., Gilli, P. & De Benedetti, P. G. (1993). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 213–219.
- Bocelli, G. & Cantoni, A. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 2257–2259.
- Bruker (2006). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dickinson, C., Stewart, J. M. & Ammon, H. L. (1970). *J. Chem. Soc. D*, pp. 920–921.
- Eccles, K. S., Elcoate, C. J., Stokes, S. P., Maguire, A. R. & Lawrence, S. E. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 4243–4245.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- Kus'mina, L. G., Struchkov, Yu. T., Novozhilova, N. V. & Tudorovskaya, G. L. (1981). *Kristallografiya*, **26**, 690–694.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.

**Table 2**

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	$2\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^{2+} \cdot 4\text{NO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$
$M_r$	766.68
Crystal system, space group	Orthorhombic, $P2_12_12_1$
Temperature (K)	293
$a, b, c$ (Å)	9.366 (5), 15.203 (5), 23.070 (5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3285.1 (2)
$Z$	4
Radiation type	Mo $K\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.25
Crystal size (mm)	0.1 × 0.04 × 0.03
Data collection	
Diffractionmeter	Bruker APEXII CCD
Absorption correction	—
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	22152, 9858, 5434
$R_{\text{int}}$	0.045
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.715
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0.063, 0.201, 0.98
No. of reflections	9858
No. of parameters	466
No. of restraints	3
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.94, -0.29
Absolute structure	(Flack, 1983), 4494 Friedel pairs
Absolute structure parameter	0.02 (9)

Computer programs: *APEX2* (Bruker, 2006), *SAINT* (Bruker, 2006), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL97* (Sheldrick, 2008) within *WinGX* (Farrugia, 2012), *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012), *Mercury* (Macrae et al., 2006) and *POVRay* (Persistence of Vision, 2004).

Persistence of Vision (2004). *POVray*. Persistence of Vision Raytracer Pty Ltd, Victoria, Australia. URL: <http://www.pov-ray.org/>.

Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

Smith, G. & Wermuth, U. D. (2013). *J. Chem. Crystallogr.* **43**, 664–670.

Su, G.-B., Feng, P., He, Y.-P. & Guo, S.-W. (1992). *Jiegou Huaxue* **11**, 293–296.

Wilson, J. D., Braunwald, E., Isselbacher, K. J., Petersdorf, R. G., Martin, J. B., Fauci, A. S. & Root, R. K. (1991). *Harrison's Principles of Internal Medicine*, 12th ed, pp. 320, 647, 787. New York: McGraw-Hill.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2017). E73, 1721-1725 [https://doi.org/10.1107/S2056989017014803]

## Crystal structure of bis[bis(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate

Amani Hind Benahsene, Lamia Bendjeddou and Hocine Merzig

### Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINTE* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008) within *WinGX* (Farrugia, 2012); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012); software used to prepare material for publication: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2006) and *POVRay* (Persistence of Vision, 2004).

### Bis[bis(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate

#### Crystal data

$2\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^{2+}\cdot 4\text{NO}_3^-\cdot \text{H}_2\text{O}$

$M_r = 766.68$

Orthorhombic,  $P2_12_12_1$

Hall symbol: P 2ac 2ab

$a = 9.366$  (5) Å

$b = 15.203$  (5) Å

$c = 23.070$  (5) Å

$V = 3285.1$  (2) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F(000) = 1592$

$D_x = 1.55$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 4292 reflections

$\theta = 2.8$ – $30.6^\circ$

$\mu = 0.25$  mm<sup>-1</sup>

$T = 293$  K

Prism, yellow

$0.1 \times 0.04 \times 0.03$  mm

#### Data collection

Bruker APEXII CCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

$\phi$  and  $\omega$  scans

22152 measured reflections

9858 independent reflections

5434 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.045$

$\theta_{\text{max}} = 30.6^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 2.8^\circ$

$h = -13 \rightarrow 10$

$k = -20 \rightarrow 21$

$l = -20 \rightarrow 32$

#### Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.063$

$wR(F^2) = 0.201$

$S = 0.98$

9858 reflections

466 parameters

3 restraints

Primary atom site location: structure-invariant  
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
map

Hydrogen site location: inferred from  
neighbouring sites

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1089P)^2]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.94$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.29$  e Å<sup>-3</sup>

Absolute structure: (Flack, 1983), 4494 Friedel pairs

Absolute structure parameter: 0.02 (9)

*Special details*

**Geometry.** All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

**Refinement.** Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R- factors based on ALL data will be even larger.

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.30537 (10)	0.66966 (6)	0.36491 (3)	0.0460 (2)
S2	0.73567 (13)	0.33251 (6)	0.34908 (4)	0.0573 (3)
O1	0.1674 (3)	0.6792 (2)	0.33905 (11)	0.0662 (8)
O2	0.3663 (4)	0.74142 (16)	0.39709 (11)	0.0641 (8)
N1	0.7194 (4)	0.6046 (2)	0.17307 (13)	0.0632 (9)
N2	0.2628 (4)	0.3644 (2)	0.52443 (12)	0.0534 (8)
C1	0.2741 (4)	0.4383 (2)	0.48528 (13)	0.0438 (8)
C2	0.2055 (5)	0.4351 (2)	0.43285 (15)	0.0526 (11)
C3	0.2172 (4)	0.5057 (2)	0.39507 (14)	0.0509 (13)
O3	0.6919 (4)	0.25896 (17)	0.38437 (12)	0.0774 (10)
C4	0.2981 (4)	0.5777 (2)	0.41134 (13)	0.0424 (7)
O4	0.8628 (4)	0.3279 (2)	0.31386 (12)	0.0797 (10)
C5	0.3660 (4)	0.5804 (2)	0.46487 (14)	0.0483 (8)
C6	0.3540 (4)	0.5102 (2)	0.50192 (14)	0.0485 (8)
C7	0.4267 (4)	0.6429 (2)	0.30900 (13)	0.0390 (7)
C8	0.3757 (4)	0.6264 (2)	0.25382 (14)	0.0486 (8)
C9	0.4746 (4)	0.6132 (3)	0.20947 (15)	0.0530 (9)
C10	0.6172 (4)	0.6166 (2)	0.22081 (15)	0.0449 (8)
C11	0.6665 (4)	0.6310 (3)	0.27560 (16)	0.0571 (10)
C12	0.5709 (5)	0.6446 (3)	0.32016 (16)	0.0558 (12)
N3	0.2464 (4)	0.3877 (2)	0.18676 (13)	0.0581 (8)
N4	0.8110 (4)	0.6370 (2)	0.50927 (13)	0.0579 (8)
O5	0.5968 (3)	0.7800 (2)	0.49317 (12)	0.0697 (8)
O6	0.7370 (4)	0.7782 (2)	0.41897 (13)	0.0752 (9)
O7	0.5916 (4)	0.88673 (19)	0.43116 (13)	0.0716 (8)
C13	0.3656 (5)	0.3788 (2)	0.22676 (15)	0.0501 (9)
C14	0.5035 (5)	0.3837 (3)	0.20635 (15)	0.0554 (10)
C15	0.6167 (5)	0.3731 (2)	0.24417 (15)	0.0528 (9)
C16	0.5899 (5)	0.3571 (2)	0.30186 (14)	0.0484 (9)
C17	0.4495 (5)	0.3514 (3)	0.32251 (15)	0.0636 (11)
C18	0.3379 (5)	0.3635 (3)	0.28489 (17)	0.0648 (11)
C19	0.7558 (4)	0.4240 (2)	0.39558 (14)	0.0503 (9)
C20	0.8352 (5)	0.4962 (3)	0.37815 (16)	0.0585 (10)

---

C21	0.8536 (5)	0.5659 (3)	0.41473 (16)	0.0580 (10)
C22	0.7930 (4)	0.5624 (2)	0.46966 (16)	0.0491 (8)
C23	0.7158 (5)	0.4897 (3)	0.48763 (15)	0.0553 (10)
C24	0.6959 (5)	0.4201 (3)	0.45057 (15)	0.0560 (9)
N5	0.6416 (4)	0.8159 (2)	0.44782 (13)	0.0550 (8)
O8	0.3116 (4)	0.2214 (2)	0.42874 (15)	0.0777 (12)
O9	0.4742 (4)	0.2291 (2)	0.49463 (14)	0.0799 (9)
O10	0.4700 (3)	0.1205 (2)	0.43431 (13)	0.0703 (8)
N6	0.4179 (4)	0.1904 (2)	0.45266 (14)	0.0563 (8)
O11	1.0082 (4)	0.1199 (3)	0.39162 (15)	0.0863 (14)
O12	0.9768 (4)	0.1153 (3)	0.29935 (14)	0.0909 (11)
O13	0.8139 (3)	0.0628 (2)	0.35749 (13)	0.0666 (7)
N7	0.9327 (4)	0.0995 (3)	0.34960 (16)	0.0635 (9)
O14	1.2484 (3)	-0.05892 (19)	0.38079 (11)	0.0620 (7)
O15	1.0556 (4)	-0.1246 (3)	0.40490 (17)	0.1024 (13)
O16	1.0780 (4)	-0.0673 (3)	0.32060 (17)	0.0936 (11)
N8	1.1241 (4)	-0.0855 (2)	0.36797 (18)	0.0632 (9)
O1W	0.9435 (4)	-0.2379 (3)	0.27703 (17)	0.0861 (10)
H1A	0.69946	0.64248	0.14476	0.0760*
H1B	0.71292	0.54993	0.15959	0.0760*
H1C	0.80755	0.61427	0.18596	0.0760*
H2A	0.26874	0.31454	0.50439	0.0640*
H2B	0.33346	0.36669	0.55019	0.0640*
H2C	0.17936	0.36658	0.54281	0.0640*
H3	0.15161	0.38603	0.42270	0.0630*
H4	0.17140	0.50466	0.35932	0.0612*
H6	0.41919	0.62942	0.47551	0.0580*
H7	0.39929	0.51103	0.53780	0.0580*
H8	0.27809	0.62423	0.24647	0.0580*
H9	0.44306	0.60197	0.17197	0.0640*
H11	0.76413	0.63164	0.28288	0.0690*
H12	0.60380	0.65478	0.35759	0.0670*
H3A	0.26860	0.36256	0.15311	0.0700*
H3B	0.22780	0.44444	0.18109	0.0700*
H3C	0.16968	0.36146	0.20164	0.0700*
H4A	0.75103	0.67985	0.49938	0.0690*
H4B	0.90036	0.65667	0.50711	0.0690*
H4C	0.79262	0.61977	0.54538	0.0690*
H14	0.52045	0.39426	0.16724	0.0660*
H15	0.71014	0.37657	0.23074	0.0630*
H17	0.43220	0.33958	0.36142	0.0760*
H18	0.24430	0.36140	0.29828	0.0780*
H20	0.87605	0.49724	0.34142	0.0700*
H21	0.90570	0.61489	0.40308	0.0690*
H23	0.67743	0.48804	0.52479	0.0660*
H24	0.64326	0.37130	0.46210	0.0670*
H1W	1.012 (4)	-0.232 (4)	0.3016 (18)	0.1290*
H2W	0.974 (6)	-0.262 (4)	0.2464 (14)	0.1290*

---

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
S1	0.0579 (6)	0.0387 (4)	0.0416 (4)	0.0132 (4)	0.0042 (4)	0.0004 (3)
S2	0.0848 (8)	0.0408 (4)	0.0462 (4)	0.0166 (5)	0.0009 (5)	-0.0036 (4)
O1	0.063 (2)	0.0803 (19)	0.0551 (14)	0.0293 (16)	0.0019 (13)	0.0090 (14)
O2	0.106 (2)	0.0354 (12)	0.0515 (14)	0.0031 (14)	0.0146 (15)	-0.0086 (11)
N1	0.066 (2)	0.066 (2)	0.0571 (17)	0.0138 (18)	0.0114 (17)	0.0058 (16)
N2	0.057 (2)	0.0562 (17)	0.0471 (15)	-0.0021 (15)	0.0056 (14)	0.0091 (14)
C1	0.048 (2)	0.0424 (17)	0.0409 (16)	0.0046 (15)	0.0074 (14)	0.0033 (13)
C2	0.060 (2)	0.0470 (19)	0.0507 (18)	-0.0112 (18)	-0.0043 (18)	-0.0008 (16)
C3	0.061 (3)	0.053 (2)	0.0388 (16)	-0.0028 (18)	-0.0073 (16)	-0.0036 (15)
O3	0.138 (3)	0.0358 (13)	0.0580 (15)	0.0072 (16)	-0.0079 (19)	0.0059 (12)
C4	0.046 (2)	0.0422 (17)	0.0393 (15)	0.0050 (15)	0.0010 (14)	-0.0039 (13)
O4	0.095 (2)	0.081 (2)	0.0631 (15)	0.0410 (19)	0.0049 (16)	-0.0148 (16)
C5	0.053 (2)	0.0477 (19)	0.0444 (17)	-0.0042 (16)	-0.0104 (16)	0.0013 (15)
C6	0.055 (2)	0.052 (2)	0.0379 (16)	-0.0008 (17)	-0.0070 (15)	0.0032 (15)
C7	0.0455 (19)	0.0329 (15)	0.0386 (15)	0.0020 (13)	-0.0010 (13)	0.0015 (12)
C8	0.041 (2)	0.060 (2)	0.0454 (17)	0.0019 (17)	-0.0036 (15)	0.0012 (16)
C9	0.058 (3)	0.064 (2)	0.0377 (16)	0.0023 (19)	-0.0045 (16)	-0.0064 (16)
C10	0.044 (2)	0.0390 (17)	0.0517 (19)	0.0063 (15)	0.0092 (16)	0.0058 (14)
C11	0.044 (2)	0.066 (2)	0.061 (2)	0.0043 (19)	-0.0061 (17)	-0.0006 (19)
C12	0.057 (2)	0.065 (2)	0.0452 (17)	0.0061 (19)	-0.0100 (17)	-0.0074 (17)
N3	0.061 (2)	0.063 (2)	0.0504 (15)	-0.0046 (17)	0.0062 (16)	-0.0037 (14)
N4	0.060 (2)	0.0552 (17)	0.0588 (17)	0.0040 (16)	-0.0192 (16)	-0.0112 (15)
O5	0.071 (2)	0.084 (2)	0.0544 (15)	-0.0047 (17)	0.0026 (15)	0.0124 (15)
O6	0.065 (2)	0.088 (2)	0.0731 (19)	0.0049 (18)	0.0114 (16)	-0.0076 (16)
O7	0.084 (2)	0.0550 (17)	0.0759 (18)	0.0000 (16)	-0.0108 (18)	0.0090 (15)
C13	0.066 (2)	0.0405 (18)	0.0444 (17)	-0.0001 (17)	0.0082 (17)	-0.0025 (14)
C14	0.070 (3)	0.059 (2)	0.0377 (16)	-0.011 (2)	0.0049 (18)	0.0057 (16)
C15	0.062 (2)	0.055 (2)	0.0418 (17)	-0.0037 (19)	0.0119 (17)	-0.0011 (16)
C16	0.073 (3)	0.0311 (15)	0.0410 (16)	0.0004 (16)	0.0041 (17)	-0.0022 (13)
C17	0.083 (3)	0.069 (3)	0.0386 (17)	0.000 (2)	0.0142 (19)	0.0015 (18)
C18	0.071 (3)	0.074 (3)	0.050 (2)	-0.001 (2)	0.014 (2)	-0.0085 (19)
C19	0.059 (2)	0.0466 (18)	0.0456 (17)	0.0111 (18)	-0.0043 (17)	-0.0001 (15)
C20	0.070 (3)	0.055 (2)	0.0510 (19)	0.005 (2)	0.0057 (19)	-0.0003 (17)
C21	0.063 (3)	0.048 (2)	0.063 (2)	0.0006 (19)	-0.0015 (19)	0.0048 (18)
C22	0.044 (2)	0.0480 (19)	0.0555 (19)	0.0057 (16)	-0.0094 (17)	-0.0065 (16)
C23	0.067 (3)	0.056 (2)	0.0435 (18)	-0.0021 (19)	0.0001 (17)	-0.0053 (16)
C24	0.065 (3)	0.053 (2)	0.0502 (19)	-0.0029 (19)	0.0025 (18)	-0.0056 (16)
N5	0.058 (2)	0.063 (2)	0.0449 (15)	-0.0029 (17)	-0.0085 (15)	-0.0002 (15)
O8	0.066 (2)	0.073 (2)	0.094 (2)	0.0072 (17)	-0.0080 (19)	0.0010 (17)
O9	0.076 (2)	0.090 (2)	0.0737 (18)	-0.0019 (19)	-0.0081 (18)	-0.0174 (18)
O10	0.069 (2)	0.0683 (19)	0.0733 (17)	0.0112 (16)	0.0057 (16)	-0.0074 (15)
N6	0.052 (2)	0.057 (2)	0.0606 (18)	-0.0048 (16)	0.0093 (16)	0.0007 (16)
O11	0.063 (2)	0.110 (3)	0.086 (2)	-0.012 (2)	-0.0061 (19)	-0.013 (2)
O12	0.082 (2)	0.117 (3)	0.0738 (19)	0.017 (2)	0.0103 (18)	0.0278 (19)
O13	0.0531 (18)	0.0745 (19)	0.0723 (17)	-0.0014 (15)	-0.0003 (15)	0.0061 (15)

N7	0.064 (2)	0.064 (2)	0.063 (2)	0.0171 (19)	0.0051 (19)	0.0120 (18)
O14	0.0541 (18)	0.0684 (17)	0.0635 (16)	-0.0024 (15)	0.0120 (14)	-0.0060 (14)
O15	0.096 (3)	0.082 (2)	0.130 (3)	-0.024 (2)	0.054 (3)	-0.012 (2)
O16	0.066 (2)	0.116 (3)	0.099 (2)	0.007 (2)	-0.014 (2)	-0.026 (2)
N8	0.054 (2)	0.058 (2)	0.078 (2)	0.0040 (17)	0.014 (2)	-0.0212 (19)
O1W	0.057 (2)	0.077 (2)	0.124 (3)	0.0099 (17)	-0.007 (2)	-0.011 (2)

*Geometric parameters (Å, °)*

S1—O1	1.431 (3)	C8—C7	1.383 (5)
S1—O2	1.438 (3)	C8—C9	1.395 (5)
S1—C4	1.762 (3)	C8—H8	0.93
S1—C7	1.766 (3)	N7—O12	1.254 (5)
S2—O3	1.443 (3)	C22—C23	1.384 (6)
S2—O4	1.444 (4)	C22—C21	1.390 (5)
S2—C19	1.766 (4)	C20—C21	1.366 (5)
S2—C16	1.787 (4)	C20—C19	1.386 (5)
O13—N7	1.258 (5)	C20—H20	0.93
O14—N8	1.267 (5)	O16—N8	1.207 (5)
O5—N5	1.253 (4)	C4—C3	1.383 (5)
N1—C10	1.470 (5)	C13—C14	1.376 (6)
N1—H1B	0.89	C13—C18	1.386 (5)
N1—H1C	0.89	C13—N3	1.455 (5)
N1—H1A	0.89	C3—H4	0.93
O9—N6	1.250 (4)	C14—C15	1.383 (6)
N2—C1	1.445 (4)	C14—H14	0.93
N2—H2A	0.89	C15—C16	1.376 (5)
N2—H2C	0.89	C15—H15	0.93
N2—H2B	0.89	C16—C17	1.401 (6)
O6—N5	1.253 (4)	C24—C23	1.373 (5)
O7—N5	1.235 (4)	C24—C19	1.388 (5)
O10—N6	1.243 (4)	C24—H24	0.93
N4—C22	1.466 (5)	N8—O15	1.221 (5)
N4—H4A	0.89	C9—C10	1.362 (6)
N4—H4B	0.89	C9—H9	0.93
N4—H4C	0.89	C12—C7	1.375 (5)
O8—N6	1.233 (5)	C12—C11	1.379 (6)
O1W—H2W	0.848 (10)	C12—H12	0.93
O1W—H1W	0.859 (10)	C23—H23	0.93
C1—C2	1.371 (5)	C10—C11	1.363 (5)
C1—C6	1.379 (5)	C21—H21	0.93
O11—N7	1.239 (5)	C11—H11	0.93
C2—C3	1.388 (5)	C17—C18	1.371 (6)
C2—H3	0.93	C17—H17	0.93
C5—C6	1.372 (5)	C18—H18	0.93
C5—C4	1.389 (5)	N3—H3C	0.89
C5—H6	0.93	N3—H3A	0.89
C6—H7	0.93	N3—H3B	0.89

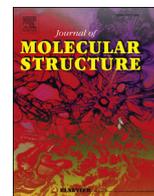
O1—S1—O2	119.81 (19)	C14—C13—C18	121.1 (4)
O1—S1—C4	107.38 (19)	C14—C13—N3	119.9 (3)
O2—S1—C4	107.65 (15)	C18—C13—N3	119.0 (4)
O1—S1—C7	107.45 (16)	C4—C3—C2	119.1 (3)
O2—S1—C7	107.26 (17)	C4—C3—H4	120.5
C4—S1—C7	106.61 (15)	C2—C3—H4	120.5
O3—S2—O4	120.9 (2)	C13—C14—C15	119.8 (3)
O3—S2—C19	107.32 (16)	C13—C14—H14	120.1
O4—S2—C19	107.0 (2)	C15—C14—H14	120.1
O3—S2—C16	106.8 (2)	C16—C15—C14	119.4 (4)
O4—S2—C16	107.32 (17)	C16—C15—H15	120.3
C19—S2—C16	106.67 (17)	C14—C15—H15	120.3
C10—N1—H1B	109.5	C15—C16—C17	120.7 (4)
C10—N1—H1C	109.5	C15—C16—S2	119.1 (3)
H1B—N1—H1C	109.5	C17—C16—S2	119.8 (3)
C10—N1—H1A	109.5	C23—C24—C19	118.8 (4)
H1B—N1—H1A	109.5	C23—C24—H24	120.6
H1C—N1—H1A	109.5	C19—C24—H24	120.6
C1—N2—H2A	109.5	O16—N8—O15	123.7 (5)
C1—N2—H2C	109.5	O16—N8—O14	117.9 (4)
H2A—N2—H2C	109.5	O15—N8—O14	118.4 (4)
C1—N2—H2B	109.5	C10—C9—C8	120.3 (3)
H2A—N2—H2B	109.5	C10—C9—H9	119.8
H2C—N2—H2B	109.5	C8—C9—H9	119.8
C22—N4—H4A	109.5	C7—C12—C11	119.7 (3)
C22—N4—H4B	109.5	C7—C12—H12	120.2
H4A—N4—H4B	109.5	C11—C12—H12	120.2
C22—N4—H4C	109.5	C12—C7—C8	121.0 (3)
H4A—N4—H4C	109.5	C12—C7—S1	119.4 (3)
H4B—N4—H4C	109.5	C8—C7—S1	119.5 (3)
H2W—O1W—H1W	111 (3)	C24—C23—C22	120.0 (3)
C2—C1—C6	121.9 (3)	C24—C23—H23	120
C2—C1—N2	119.3 (3)	C22—C23—H23	120
C6—C1—N2	118.8 (3)	O8—N6—O10	119.5 (4)
C1—C2—C3	119.3 (3)	O8—N6—O9	120.5 (4)
C1—C2—H3	120.4	O10—N6—O9	120.0 (4)
C3—C2—H3	120.4	C20—C19—C24	121.0 (3)
O7—N5—O5	120.9 (4)	C20—C19—S2	120.3 (3)
O7—N5—O6	120.3 (4)	C24—C19—S2	118.6 (3)
O5—N5—O6	118.8 (4)	C9—C10—C11	121.1 (3)
C6—C5—C4	119.6 (3)	C9—C10—N1	119.3 (3)
C6—C5—H6	120.2	C11—C10—N1	119.6 (3)
C4—C5—H6	120.2	C20—C21—C22	118.8 (4)
C5—C6—C1	119.1 (3)	C20—C21—H21	120.6
C5—C6—H7	120.4	C22—C21—H21	120.6
C1—C6—H7	120.4	C10—C11—C12	119.7 (4)
C7—C8—C9	118.1 (4)	C10—C11—H11	120.1

C7—C8—H8	120.9	C12—C11—H11	120.1
C9—C8—H8	120.9	C18—C17—C16	119.5 (3)
O11—N7—O12	119.2 (4)	C18—C17—H17	120.3
O11—N7—O13	120.2 (4)	C16—C17—H17	120.3
O12—N7—O13	120.6 (4)	C17—C18—C13	119.5 (4)
C23—C22—C21	121.1 (3)	C17—C18—H18	120.3
C23—C22—N4	119.4 (3)	C13—C18—H18	120.3
C21—C22—N4	119.5 (4)	C13—N3—H3C	109.5
C21—C20—C19	120.2 (4)	C13—N3—H3A	109.5
C21—C20—H20	119.9	H3C—N3—H3A	109.5
C19—C20—H20	119.9	C13—N3—H3B	109.5
C3—C4—C5	121.0 (3)	H3C—N3—H3B	109.5
C3—C4—S1	118.9 (3)	H3A—N3—H3B	109.5
C5—C4—S1	120.0 (3)		
C6—C1—C2—C3	0.4 (6)	O1—S1—C7—C12	169.1 (3)
N2—C1—C2—C3	-179.5 (3)	O2—S1—C7—C12	39.0 (3)
C4—C5—C6—C1	-0.3 (6)	C4—S1—C7—C12	-76.0 (3)
C2—C1—C6—C5	-0.3 (6)	O1—S1—C7—C8	-6.5 (3)
N2—C1—C6—C5	179.6 (3)	O2—S1—C7—C8	-136.6 (3)
C6—C5—C4—C3	0.7 (6)	C4—S1—C7—C8	108.3 (3)
C6—C5—C4—S1	176.9 (3)	C19—C24—C23—C22	0.8 (6)
O1—S1—C4—C3	36.4 (3)	C21—C22—C23—C24	-1.2 (6)
O2—S1—C4—C3	166.7 (3)	N4—C22—C23—C24	178.8 (4)
C7—S1—C4—C3	-78.5 (3)	C21—C20—C19—C24	-1.2 (6)
O1—S1—C4—C5	-139.8 (3)	C21—C20—C19—S2	-178.4 (3)
O2—S1—C4—C5	-9.6 (4)	C23—C24—C19—C20	0.4 (6)
C7—S1—C4—C5	105.3 (3)	C23—C24—C19—S2	177.6 (3)
C5—C4—C3—C2	-0.6 (6)	O3—S2—C19—C20	161.2 (3)
S1—C4—C3—C2	-176.8 (3)	O4—S2—C19—C20	30.0 (4)
C1—C2—C3—C4	0.0 (6)	C16—S2—C19—C20	-84.6 (4)
C18—C13—C14—C15	0.2 (6)	O3—S2—C19—C24	-16.0 (4)
N3—C13—C14—C15	-178.4 (3)	O4—S2—C19—C24	-147.2 (3)
C13—C14—C15—C16	0.3 (6)	C16—S2—C19—C24	98.2 (3)
C14—C15—C16—C17	0.2 (6)	C8—C9—C10—C11	1.5 (6)
C14—C15—C16—S2	173.8 (3)	C8—C9—C10—N1	-178.5 (3)
O3—S2—C16—C15	-135.2 (3)	C19—C20—C21—C22	0.8 (6)
O4—S2—C16—C15	-4.1 (3)	C23—C22—C21—C20	0.4 (6)
C19—S2—C16—C15	110.3 (3)	N4—C22—C21—C20	-179.6 (4)
O3—S2—C16—C17	38.5 (3)	C9—C10—C11—C12	-1.7 (6)
O4—S2—C16—C17	169.5 (3)	N1—C10—C11—C12	178.3 (3)
C19—S2—C16—C17	-76.1 (3)	C7—C12—C11—C10	0.4 (6)
C7—C8—C9—C10	0.0 (6)	C15—C16—C17—C18	-1.2 (6)
C11—C12—C7—C8	1.0 (6)	S2—C16—C17—C18	-174.8 (3)
C11—C12—C7—S1	-174.6 (3)	C16—C17—C18—C13	1.7 (6)
C9—C8—C7—C12	-1.2 (5)	C14—C13—C18—C17	-1.3 (6)
C9—C8—C7—S1	174.4 (3)	N3—C13—C18—C17	177.4 (4)

## Hydrogen-bond geometry (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1—H1A $\cdots$ O8 <sup>i</sup>	0.89	2.0800	2.959 (4)	169
N1—H1A $\cdots$ O10 <sup>i</sup>	0.89	2.4400	3.057 (4)	127
N1—H1B $\cdots$ O14 <sup>ii</sup>	0.89	1.9300	2.796 (4)	163
N1—H1C $\cdots$ O12 <sup>ii</sup>	0.89	2.0500	2.920 (5)	166
N2—H2A $\cdots$ O8	0.89	2.2800	3.132 (4)	160
N2—H2A $\cdots$ O9	0.89	2.3300	2.937 (5)	125
N2—H2B $\cdots$ O11 <sup>iii</sup>	0.89	2.1300	3.015 (5)	176
N2—H2B $\cdots$ O13 <sup>iii</sup>	0.89	2.3900	2.979 (4)	124
N2—H2C $\cdots$ O9 <sup>iii</sup>	0.89	2.5600	3.086 (5)	119
N2—H2C $\cdots$ O10 <sup>iii</sup>	0.89	2.0400	2.912 (5)	166
N3—H3A $\cdots$ O6 <sup>iv</sup>	0.89	2.1000	2.957 (4)	161
N3—H3A $\cdots$ O7 <sup>iv</sup>	0.89	2.3700	3.115 (5)	141
N3—H3B $\cdots$ O13 <sup>i</sup>	0.89	2.0500	2.906 (4)	163
N3—H3C $\cdots$ O1W <sup>i</sup>	0.89	1.9100	2.740 (5)	154
N4—H4A $\cdots$ O5	0.89	2.1000	2.982 (4)	169
N4—H4A $\cdots$ O6	0.89	2.3900	3.071 (4)	134
N4—H4B $\cdots$ O5 <sup>v</sup>	0.89	2.0800	2.960 (5)	171
N4—H4B $\cdots$ O7 <sup>v</sup>	0.89	2.3800	2.988 (5)	125
N4—H4C $\cdots$ O14 <sup>iii</sup>	0.89	1.9800	2.861 (4)	169
N4—H4C $\cdots$ O15 <sup>iii</sup>	0.89	2.5000	3.111 (5)	126
O1W—H1W $\cdots$ O1 <sup>vi</sup>	0.86 (4)	2.18 (5)	2.834 (5)	133 (5)
O1W—H2W $\cdots$ O12 <sup>vii</sup>	0.85 (4)	2.19 (6)	2.940 (6)	147 (5)
C9—H9 $\cdots$ O10 <sup>i</sup>	0.93	2.6000	3.359 (5)	139
C9—H9 $\cdots$ O13 <sup>i</sup>	0.93	2.5700	3.206 (5)	126
C14—H14 $\cdots$ O7 <sup>iv</sup>	0.93	2.5000	3.295 (5)	143
C14—H14 $\cdots$ O14 <sup>ii</sup>	0.93	2.5300	3.194 (5)	128
C15—H15 $\cdots$ O16 <sup>ii</sup>	0.93	2.4600	3.351 (6)	160
C23—H23 $\cdots$ O14 <sup>iii</sup>	0.93	2.5200	3.227 (4)	133

Symmetry codes: (i)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, -y+1/2, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x+1/2, -y+3/2, -z+1$ ; (vi)  $x+1, y-1, z$ ; (vii)  $-x+2, y-1/2, -z+1/2$ .



## Two nitrates of dapsons: New candidates for non-linear optical materials

Amani Hind Benahsene<sup>a,\*</sup>, Rokaya HENCHIRI<sup>b,c</sup>, Nasreddine ENNACEUR<sup>b,c</sup>, Mauro CARCELLI<sup>d</sup>, Houcine MERAZIG<sup>a</sup>, Lamia BENDJEDDOU<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> Laboratory of Materials, Energy and Environment UR 14/ES 26 University of Gafsa, 2100 Gafsa, Tunisia

<sup>c</sup> Laboratory of Quantum and Molecular Photonics, Institut d'Alembert, École normale supérieure Paris-Saclay, 94230 Cachan, France

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 21 July 2018

Received in revised form

3 October 2018

Accepted 4 October 2018

Available online 16 October 2018

#### Keywords:

Crystal structure

X-ray diffraction

Optical materials

High nonlinearity

Hirshfeld analyses

### ABSTRACT

Non-linear optical properties (NLO) and hyperpolarizability calculations of two new hybrid organic-inorganic compounds were investigated. Compound (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate (1) and [(4,4'-diazaniumylphenyl) sulfone] dinitrate (2) were prepared from dapsons (DDS) and characterized. Their structures were established by X-ray single-crystal analysis. While [4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate] is mono-protonated, [(4,4'-diazaniumylphenyl) sulfone] dinitrate is di-protonated. The crystals were stabilized by a three-dimensional network of intermolecular hydrogen bonds. The Hirshfeld surface analysis with 2D Fingerprint plots have revealed that the O/H, C/H, H/H and N/H contacts in 1 and the O/H, C/H, H/H, N/H and C/C contacts in 2 are the main intermolecular interactions.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

### 1. Introduction

The expansion of new NLO materials has been constantly highlighted thanks to their wide-ranging applications in the fields of laser technology, optical communication and data storage [1,2]. Furthermore, to consider any nonlinear optical crystal for a likely application in optical parametric oscillation, frequency mixing, electro-optic modulation and second harmonic generation (SHG), some requirements need to be met. The most important ones are low optical loss, high thermal and mechanical stabilities as well as large nonlinear optical susceptibility [3]. Over the past years, hybrid compounds have been the interest of many researchers thanks to their exceptional ability of combining the outstanding properties of organic compounds with those of inorganic materials, aiming to produce materials with a non-centrosymmetric cell, large

polarizabilities and a strong non-linear optical coefficient (first and second hyperpolarizability) [4–10]. The emergence of crystal chirality that can be achieved by linking the push-pull molecules (electron donor and acceptor groups) in an appropriate manner to the intermolecular hydrogen bonds is the most important requirement for the development of molecular materials with efficient SHG properties [11–13]. The enhancement of optical response in organic compound is favoured by the presence of both high levels of the  $\pi$ -conjugated charge transfer and the milieu of the conjugated system and ionic appearance of the structure delocalizing the  $\pi$ -electrons through the conjugation [14]. To form charge transfer systems which crystallize in non-centrosymmetric manner and exhibit extremely large nonlinear optical coefficients, structural diversity and flexibility organic molecular compounds with one or more aromatic systems in conjugated position are used [15].

Given that the above-mentioned conditions, 4-Aminophenyl sulfones can be considered as an initial good class of molecules. They are much known for their biological and pharmacological activities as antibacterial and antileprotic agents. It has been proven that the biological activities of the 4-aminophenyl (4- substituted phenyl) sulfones are associated with the electronic structure of the

\* Corresponding author. Unité de Recherche Chimie de l'Environnement et Moléculaire, Structurale 'CHEMS', Faculté des Sciences Exactes, Campus Chaabet Ersas, Université Frères Mentouri Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria.

E-mail addresses: [amani.benhahsene@hotmail.com](mailto:amani.benhahsene@hotmail.com) (A.H. Benahsene), [nasr.ennaceur@yahoo.fr](mailto:nasr.ennaceur@yahoo.fr) (N. Ennaceur).

common  $p\text{-NH}_2^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$  moiety modulated by the 4'-substituents via intramolecular interactions [16]. Since they have good electron donor and acceptor groups as well as hydrogen bond acceptors and donors, they can be good candidates for Non-linear optical (NLO) properties.

Dapsone, (4,4'-diaminodiphenyl sulfone, DDS) is a drug that treats several diseases, namely tuberculosis, leprosy, malaria and AIDS-related pneumonia [17]. The crystal structure of DDS was first reported in 1970 [18] and redetermined a number of times [19–21] four polymorphs of DDS are known; its partial (0.33) hydrate has also been determined [22].

The present paper reports the synthesis, crystal structure and physical properties of two new salts of dapsone with excellent nonlinear coefficient: (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate (1) and bis(4-azaniumylphenyl)sulfone dinitrate (2). Their crystal structures were determined by X-Ray diffraction and found to be crystallized in the non-centrosymmetric space groups  $Pna2_1$  and  $P2_1$ , as it is required for offering NLO properties. The optical and thermal stability as well as the second harmonic generation properties of the two compounds were also reported.

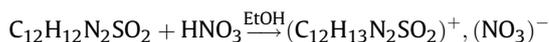
In terms of other compounds containing the ammonio-substituted dapsone cation species, only the mono-ammonio-dapsone salt 4-(4-aminophenylsulfonyl)anilinium 2-carboxy-4,6-dinitrophenolate monohydrate [23], and di-ammonio-dapsone salt bis[bis(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate [24] have been reported.

## 2. Experimental

All reagents along with the used solvent were obtained from Sigma Aldrich and utilized without further purification. The ATR-IR spectra of the two crystals were recorded by means of a Nicolet-Nexus (Thermo Fisher) spectrophotometer by using a diamond crystal plate in the range of  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . The TGA and DSC studies were conducted on a PERKIN ELMER DIAMOND instrument with a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  in the temperature range from 30 to  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in nitrogen atmosphere. A platinum crucible was used to heat the sample. The UV-Vis spectra were recorded on an Evolution 260 Bio Thermo spectrophotometer by using cells of 1 cm path length using ethanol as solvent for better stabilization of excited state. Crystals suitable for single crystal X-ray diffraction were selected and the lattice parameters were determined using an APEX CCD area-detector diffractometer.

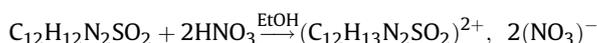
### 2.1. Synthesis of (4-amino,4'-azaniumyldiphenyl) sulfonenitrate (1)

The (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate crystals were grown from a of 4,4'-diaminodiphenyl sulfone and nitric acid at 1:1 stoichiometric ratio in ethanol. A yellow crystal was obtained after few days of slow evaporation:



### 2.2. Synthesis of [(4,4'-diazaniumylphenyl) sulfone] dinitrate (2)

The [(4,4'-diazaniumylphenyl) sulfone] dinitrate compound was prepared by slow evaporation of the solution containing a 1:2 stoichiometric mixture of 4,4'-diaminodiphenyl sulfone and nitric acid in ethanol with the following reaction:



After a one-week period, yellowish crystals were obtained.

### 2.2.1. Crystal structure analysis

X-ray diffraction data were acquired at 293 K on a Bruker APEX II CCD diffractometer employing graphite crystal monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation ( $k = 0.71073\text{ \AA}$ ). Data collection, indexing with reduction and absorption corrections were carried out using APEX2, SAINT and SADABS programs, respectively [25]. The structures were solved using direct methods (SIR92) [26] and refined by full-matrix least-squares techniques on  $F^2$  with SHELXL-2014 [27] operating within WinGX [28]. All non-H atoms were refined anisotropically. The aromatic H atoms were placed at calculated positions with C–H fixed at  $0.93\text{ \AA}$  and  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.2\text{Ueq}(\text{C})$ . All N–H atoms were located by difference methods but were then restrained in the refinement with  $\text{N–H} = 0.86(\text{amino}), 0.91\text{ \AA}$  and  $0.85\text{ \AA}$  (azaniumyl) and  $\text{Uiso} = 1.2\text{Ueq}(\text{N})$ . Although the Flack absolute structure parameter [29] is not relevant in this achiral compounds, it was identified as 0.03 (6) for 2022 Friedel pairs (1) and 0.13 (7) for 2105 Friedel pairs (2). General crystallographic details for both compounds are provided in . The final atomic coordinates, the selected bond distances and bond angles are presented in Tables 1–3, respectively. The crystals of (1) and (2) belong to monoclinic and orthorhombic systems, respectively, with a non-centrosymmetric space group of  $P2_1$  and  $Pna2_1$ , respectively.

## 2.3. Physical measurements

### 2.3.1. ATR-IR study

To study the title hybrid materials (1 and 2) the focus was on their vibrational properties using infrared absorption. The ATR-IR spectra measured between  $4000\text{ and }400\text{ cm}^{-1}$  are shown in Fig. 1. The spectral data and the vibrational assignments are listed in Table 2. These assignments were realized by comparison with DDS and the previous results reported in the literature for similar compounds [30–34], in particular, the bands for the groups  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2$  and  $\text{NO}_3$  were assigned.

**2.3.1.1. Vibration of  $\text{NH}_3$  group.** In the 4,4'-diaminodiphenylsulfone, two amino groups ( $\text{NH}_2$ ) are present. Owing to the reaction that occurred leading to the growth of (1), one amino group has been protonated, while in (2) both the two amino groups are protonated.

**Table 1**

Single-crystal X-ray data and structure refinement details for compound (1) and (2).

Compound	1	2
Formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}$
$M_r$	$M_r = 311.31$	$M_r = 374.33$
Temperature/K	293	293
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group, $N^\circ$	$P2_1$ , 4	$Pna2_1$ , 33
a/ $\text{\AA}$	6.0565 (5)	7.743 (5)
b/ $\text{\AA}$	7.4686 (6)	9.124 (5)
c/ $\text{\AA}$	15.3426 (14)	22.091 (5)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	98.432 (4)	90
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	686.50 (10)	1560.7 (14)
Z	2	4
$D_c$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.506	1.593
Collected Reflections	7388	12465
Independent reflections/ $R_{\text{int}}$ [ $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ ]	3702/0.019	4930/0.030
Data/restraints/parameters	3702/191/1	4930/226/1
Reflections with $ I  > 2\sigma(I)$	3406	3722
$R_i/wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.033/0.1021	0.043/0.107
Goodness-of-fit on $F^2$	1.02	1.03
Flack parameter:	0.03 (6)	0.13 (7)
Friedel pairs	2022	2105
Largest diff. Peak & hole $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e } \text{\AA}^{-3}$ )	0.26/−0.25	0.35/−0.21

**Table 2**

Assignment of IR band frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$ : Stretching/ $\tau$ : Torsion/ $\delta$ : in plane bending/ $\gamma$  out of plane bending/ $t$ : twisting/ $\rho$ : rocking/ $s$ : symmetric/ $as$ : asymmetric/ $\delta_s$ :scissoring/ $\omega$ : wagging.

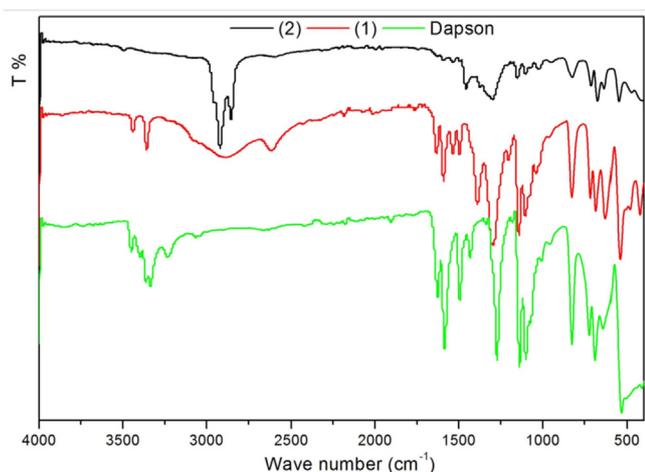
Band frequencies for compound (1) and (2) crystals $\text{cm}^{-1}$	Assignment
3512	$\nu_{as}\text{NH}_2$
3424	$\nu_s\text{NH}_2$
1600–1700	$\delta_s\text{NH}_2$
613	$\delta_{\omega}\text{NH}_2$
3000	$\nu_s\text{NH}_3$
3230	$\nu_{as}\text{NH}_3$
1725	$\delta\text{NH}_3$
3400–3000	$\nu\text{N-H}$
3113–3075	$\nu\text{C-H}_{\text{aromatic}}$
1600–1000	$\delta\text{C-H}_{\text{aromatic}}$
1100–600	$\gamma\text{C-H}_{\text{aromatic}}$
1622–1504	$\nu\text{C-C}$
1542–1446	$\nu\text{C-N}$
1280–1250	$\nu\text{C-NH}_2$
800	$\nu_s\text{C-N}$
950–500	$\gamma\text{C-C C-C-N}$
1350 and 1160	$\nu\text{SO}_2$
1160,1050 and 610	$\delta\text{S=O}$
710–685	$\nu\text{S-C}$
700 and 780	$\text{S-C}_{\text{aromatic}}$
1100 and 1150	$\nu\text{SNO}_3^-$
740 and 760	$\gamma\text{NO}_3^-$
690	$\delta(\text{NO}_3^-)$

**Table 3**

Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A	Labels (Fig.)
N1—H1A...O5 <sup>i</sup>	0.8900	1.9100	2.769 (3)	161.00	1
N1—H1B...O3 <sup>ii</sup>	0.8900	2.0300	2.892 (2)	162.00	2
N1—H1C...O3 <sup>iii</sup>	0.8900	2.0200	2.856 (2)	156.00	3
N1—H1C...O4 <sup>iii</sup>	0.8900	2.5800	3.217 (3)	129.00	4
N2—H2A...O1 <sup>iv</sup>	0.9100	2.4000	3.203 (3)	147.00	5
N2—H2B...O2 <sup>v</sup>	0.8500	2.4200	3.109 (2)	139.00	6
C3—H3...O5 <sup>ii</sup>	0.9300	2.3200	3.220 (3)	163.00	7

Symmetry codes: (i)  $x, y-1, z$ ; (ii)  $x-1, y-1, z$ ; (iii)  $-x+1, y-1/2, -z$ . (iv)  $-x, y-1/2, -z+1$  (v)  $-x+1, y+1/2, -z+1$

**Fig. 1.** The IR spectra of dapson and the two compounds.

The symmetric and asymmetric stretching modes of the amino group occurs at  $3424\text{ cm}^{-1}$  and  $3512\text{ cm}^{-1}$ , respectively, which accords well with previously reported spectral studies for other compounds [35–38]. The scissoring mode of  $\text{NH}_2$  brings about its characteristic frequencies in the  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  region. The  $\text{NH}_2$

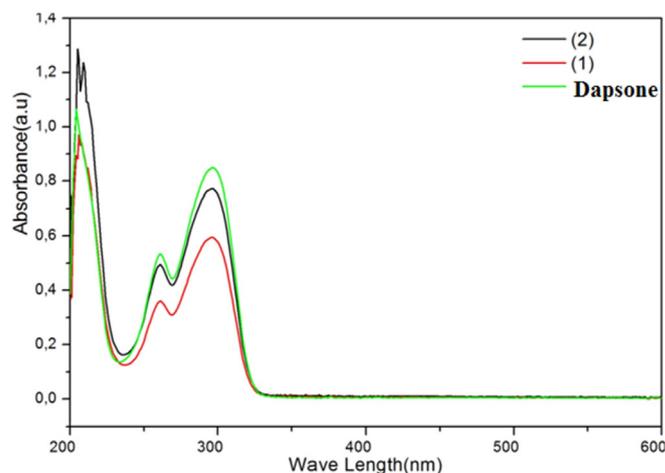
wagging mode is observed in the ATR-IR spectrum as strong bands centred at  $613\text{ cm}^{-1}$ . As the N–H bond of  $\text{NH}_3^+$  is involved in hydrogen bonds NH/O with the nitrate anion for (1), and NH/O with the nitrate anion and sulfone for 2, the wave numbers of this mode are shifted towards lower values. As expected for the title compounds (1 and 2), the asymmetric stretching modes  $\text{NH}_3$  are observed as large bands at  $3230\text{ cm}^{-1}$ . The symmetric stretch mode of  $\text{NH}_3$  group appears at  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; the bending vibrations of  $\text{NH}_3$  groups give the bands at  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

**2.3.1.2. Vibrations of  $\text{SO}_2$  group.** S=O bands are observed at  $1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$  and  $610\text{ cm}^{-1}$ , respectively [39]. The S–C bond is highly polarisable, and therefore produces stronger spectral activity.

**2.3.1.3. Nitrate anion vibrations.** For the two title compounds, the symmetric stretching vibrations are observed at  $1100$  and  $1150\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The excitation of the IR inactive mode is due to the local crystalline environment. The observed bands at  $740$  and  $760\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the out-of-plane  $\text{NO}_3^-$  vibration. The doubly degenerate asymmetric stretching vibration occurs at  $1300$  and  $1260\text{ cm}^{-1}$ . The  $\delta(\text{NO}_3^-)$  in-plane bending vibration is observed at  $690\text{ cm}^{-1}$ . These data indicate well that in this case, the selection rules for  $D_{3h}$  point group do not hold for the crystalline state.

### 2.3.2. Optical study

The UV–Vis spectral analysis was performed to understand the electronic transitions of the two materials under study compared with DDS. Their experimental absorption spectra were recorded in liquid phase using ethanol as a solvent and presented in Fig. 2. The absorption spectra of (1), (2), and DDS exhibit three distinct absorption bands centred at  $220$ ,  $270$  and  $300\text{ nm}$ , respectively, with a small difference due, in fact, to the presence of the second nitrate ion in (2). The increase in the band at  $270\text{ nm}$  is ascribed to the presence of hyper-conjugation interactions in the benzene ring which is assigned to  $\pi \rightarrow \pi^*$  electronic transition. The peak at  $300\text{ nm}$ , which arises due to the electronic transitions from a lone pair of electron present in the electronegative atoms to the  $\pi$  electrons in the benzene ring [30,38,40], which is assigned to the  $n \rightarrow \pi^*$  transition. The strong and intense absorption band at  $220$  are also assigned to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions within S=O group. All these kinds of electronic delocalization were found to improve the response of the two crystals to the optical field.

**Fig. 2.** UV–visible absorption spectrum.

### 2.3.3. Thermal analysis

The thermal stability of compounds (1) and (2) are measured by TGA and the experimental results are shown in Figs. 3 and 4. TG curve reveals that there are two steps of weight losses for (1), while three steps of weight loss for (2). This is due to the presence of two nitrate anions, which boost the network of hydrogen bonds between organic and mineral entities [37,38]. The first decomposition starts at 371 K and ends at 441 K for compound (1), while for compound (2) it starts at 403 K and ends at 452 K, and corresponds to the loss of the nitrate anions (experimental weight loss: 23%, 30.4% and theoretical weight loss: 20%, 33%). The second weight loss for compound (2) corresponds to the loss of the amino group and occurs between a temperature range of 453–567 K (experimental weight loss: 7% and theoretical weight loss: 9%). The destruction of the organic entities and the volatilisation of the compounds starts from 453 K to 573 K, respectively for compounds (1) and (2). The DSC measurements result matches well the weight loss observed in the TGA plots. Moreover, the sharpness of the endothermic peak proves the good degree of crystallinity and purity of the two samples 1 and 2. For (1), the thermogram shows an endothermic peak at 445 K assigned to decomposition, while for (2), the thermogram presents intensive endothermic peaks between 418 and 428 K, and a weak peak at 543 K that corresponds to the destruction and the volatilisation of the compound into gaseous products, such as SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>.

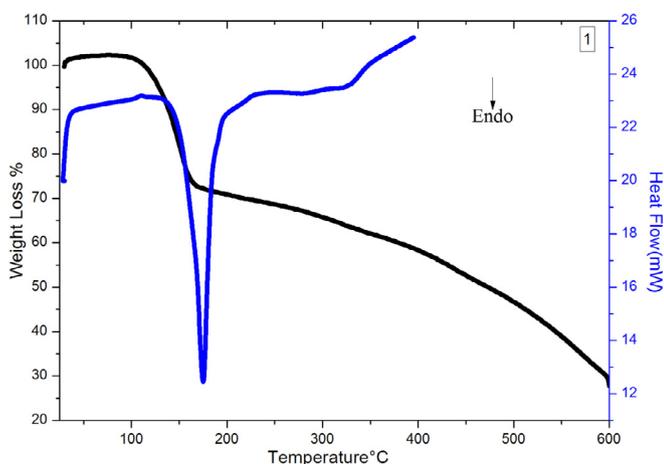


Fig. 3. TGA/DSC thermograms for compound 1.

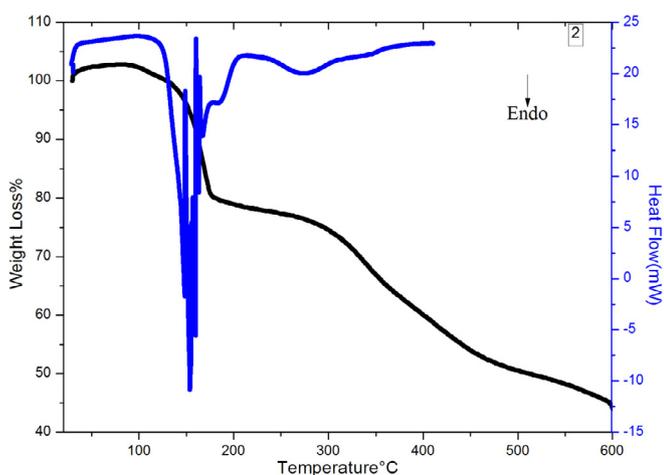


Fig. 4. TGA/DSC thermograms for compound 2.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural description of compound 1

In compound (1), a single proton-transfer has occurred to N1 of the starting DDS molecule (Fig. 5). The ammonium group gives four intermolecular N–H...O hydrogen-bonding interactions with O-atom acceptors of the nitrate anions, while amino group gives two intermolecular N–H...O hydrogen-bonding interactions with one O-atom acceptors of the nitrate anions and one with a sulfone O-atom acceptor (Table 3), resulting in a three-dimensional crystal structure (Fig. 6).

### 3.2. Structural description of compound 2

Unlike in compound 1, in (2), a double proton-transfer occurred to N1 and N2 of the DDS molecule (Fig. 7). The azaniumyl groups gave nine intermolecular N–H...O hydrogen-bonding interactions, with eight O-atom acceptors of nitrate anions (Table 4). One  $\pi$ - $\pi$  (3.877 (3) Å) and one C–H ...  $\pi$  (2.600 Å) interactions form double cationic chain sub-structures that extend along the a-axis direction (Fig. 8), generating a three-dimensional hydrogen-bonded network structure (Fig. 9).

A comparison of the conformational features of the DDS species in (1) and (2) shows differences in the rotation of the benzene rings about the S–C bonds [torsion angles C6–C1–S1–C7 and C1–S1–C7–C8–93.48 (16), –91.28 (16)° (1) and –93.87(17), –92.13(16)° (2), respectively], with inter-ring dihedral angles of 66.64 (5) (1) and 77.93 (7) (2) [defined by Aa (N1/C1–C6), Ab (N2/C7–C12)] and cation (II) [defined by Ba (N1/

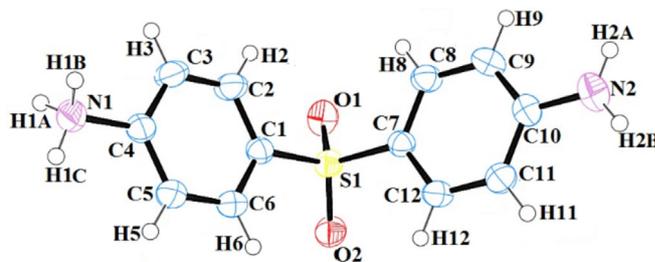


Fig. 5. The asymmetric unit of the title compound, showing the atom-numbering scheme for compound 1.

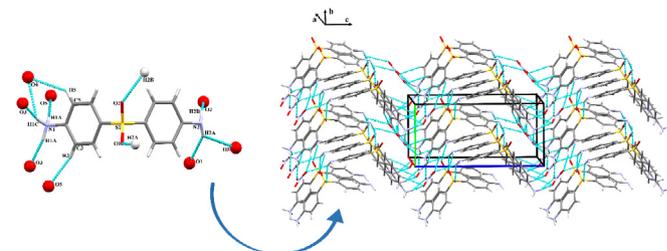


Fig. 6. Hydrogen bonds around (4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone and part of the crystal structure of (1), showing the network of hydrogen bonds.

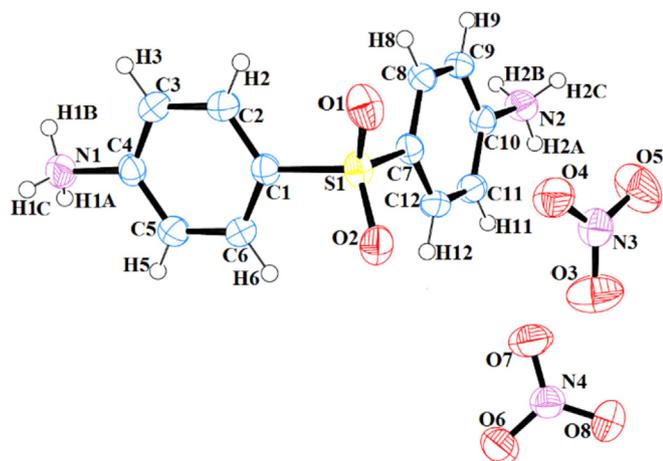


Fig. 7. The asymmetric unit of the title compound, showing the atom-numbering.

**Table 4**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °) Cg2 is the centroid of the C7–C12 ring.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A	Labels (Fig.)
N1–H1A...O8 <sup>i</sup>	0.8900	2.1400	2.943 (4)	150.00	1
N1–H1B...O3 <sup>i</sup>	0.8900	2.2300	3.039 (4)	151.00	2
N1–H1B...O5 <sup>i</sup>	0.8900	2.1800	2.947 (4)	145.00	3
N1–H1C...O6 <sup>ii</sup>	0.8900	1.8400	2.728 (4)	173.00	4
N2–H2A...O6 <sup>iii</sup>	0.8900	2.0700	2.867 (3)	148.00	5
N2–H2A...O7 <sup>iii</sup>	0.8900	2.5000	3.332 (3)	157.00	6
N2–H2B...O1 <sup>iv</sup>	0.8900	2.2300	3.059 (3)	154.00	7
N2–H2B...O4 <sup>iv</sup>	0.8900	2.2300	3.059 (3)	154.00	8
N2–H2C...O4 <sup>v</sup>	0.8900	2.4600	3.136 (3)	133.00	9
N2–H2C...O5 <sup>v</sup>	0.8900	2.0200	2.858 (4)	157.00	10
C5–H5...O5 <sup>i</sup>	0.9300	2.4100	3.188 (4)	142.00	11
C9–H9...O7	0.9300	2.4500	3.190 (4)	137.00	12
C12–H12...O2 <sup>v</sup>	0.9300	2.5900	3.206 (3)	124.00	13
C2–H2...Cg2 <sup>vi</sup>	0.9300	2.6000	3.467 (3)	156.00	14

Symmetry codes: (i)  $-x + 1/2, y - 1/2, z - 1/2$ ; (ii)  $-x, -y, z - 1/2$ ; (iii)  $x + 1/2, -y + 1/2, z$ ; (iv)  $x + 1, y, z$ ; (v)  $x + 1/2, -y + 3/2, z$ ; (vi)  $x - 1/2, -y + 1/2, z$ .

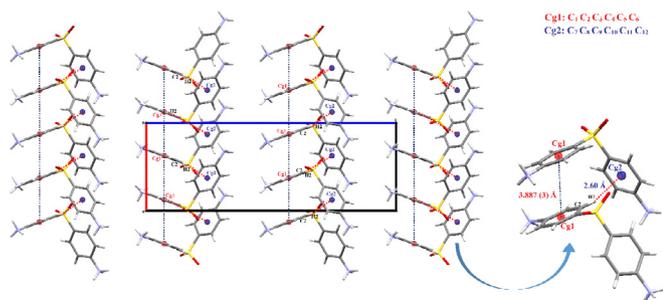


Fig. 8. Part of the crystal structure of (2), showing  $\pi \dots \pi$  and C–H  $\dots \pi$  interactions with omitted nitrate anions.

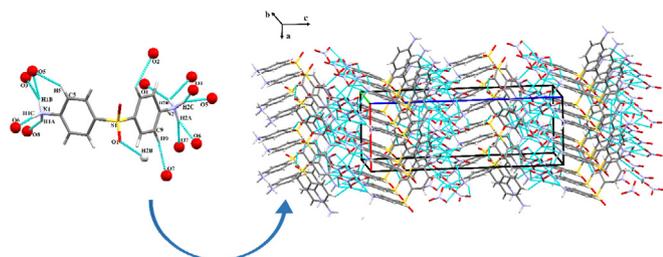


Fig. 9. Hydrogen bonds around (4,4'-diazaniumphenyl) sulfone and part of the crystal structure of (2), showing the network of hydrogen bonds.

C1–C6), Bb (N2/C7–C12)]. As expected the anilinium groups are planar with maximum r.m.s. deviations of 0.0175, 0.0055 and 0.0110 and 0.0151, respectively.

### 3.3. Hirshfeld surface analysis

Apart from being a fashion method, Hirshfeld surface (HS) analysis is a complementary method with X-Ray diffraction to entirely explore the crystal structure and interaction of a new compound. Actually, it allows to investigate detailed aspects of molecular packing like polymorphism and other aspects of supra-molecular arrangement [41–47].

The HS analysis and the associated 2D fingerprint plots (FPs) were generated by using CrystalExplorer 17 program [48]. Crystal structures were imported from CIF files, where H–X bond lengths were set to neutron values (C–H = 1.083 Å, O–H = 0.983 Å, N–H = 1.009 Å) [49]. Shape-index and curvedness two colored properties based on the local curvature of the surface can be specified [50]. The scale of the properties mapped onto HS, and in particular  $d_e$ , varies according to the atom types and intermolecular interactions present in the structure. The 2D FPs has been generally represented by using the standard 0.5–2.8 Å view with the  $d_e$  and  $d_i$  distance scales displayed on the graph axes. Curvedness and shape index are always mapped on the HS between  $-4.0$  (red) and  $+0.4$  (blue), and between  $-1.0$  (red) and  $+1.0$  (blue) respectively [41–48]. HS analysis comprising  $d_{norm}$ , shape index-surfaces curvedness, and 2D FPs were generated for (1) and (2) to affirm the intermolecular interactions cited above and to offer quantitative data for the relative contributions to HS. The two different orientations of the HS diagram for the whole DDS molecule together with nitrate anion for (1) and (2) are shown in (Fig. 10). The  $d_{norm}$  surfaces of compounds 1 and 2 show red spots, indicating close contacts due to N–H...O and C–H...O interactions for 1, and N–H...O, C–H...O and C–H... $\pi$  for 2.

All contact distances to the HS can be summarized in the form of 2DFPs, whose shapes are characteristic for certain close-contact environments [42]. The 2D FP of the full interactions in 1 and 2 are presented in Fig. 11 beside the shape index and curvedness. The 2D fingerprint plots of compound 1 reveals a distinct splitting of the short H...H fingerprint labelled 1 at  $d_e \approx d_i \approx 1,18$  Å. This splitting is specific to a three-centred contact. It happens when the contact between three atoms compared to a direct two-atom contact is the shortest (Fig. 11) in the shape index surface that shows no  $\delta$ - $\delta$  or C–H... $\delta$  interaction. The presence of  $\delta$ - $\delta$  stacking in compound 2 is evident on HS (Fig. 11), as a clearly-visible wide flat region on the curvedness surface along with the characteristic patterns of red (negative) and blue (positive) triangles labelled 2 (Fig. 11) on the

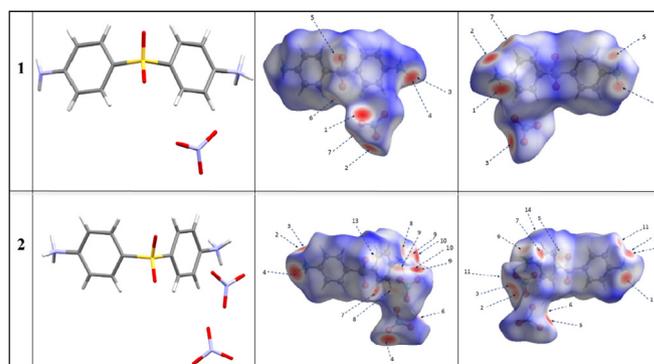
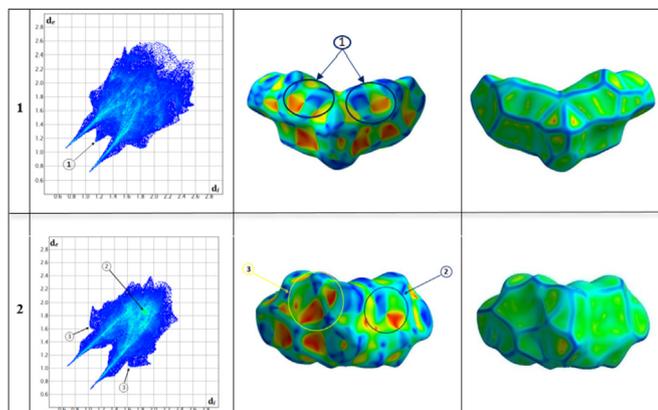


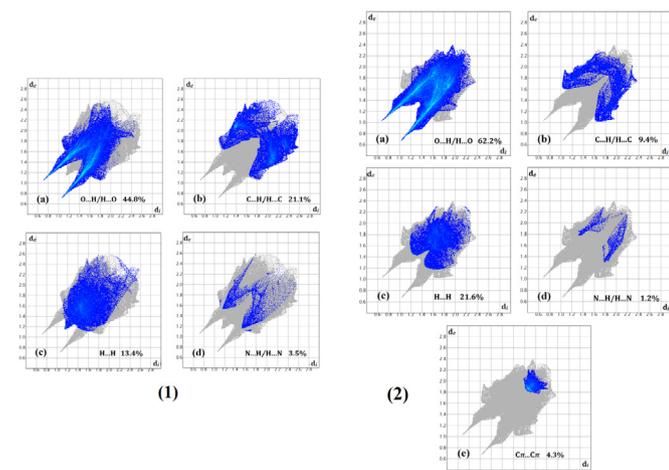
Fig. 10. Views of two orientations in the Hirshfeld surfaces mapped with  $d_{norm}$  for compound 1 and 2.



**Fig. 11.** (a) 2D fingerprint plots Hirshfeld surface mapped with (b) shape index and (c) curvedness for the title compounds.

shape index surface [42,51]. This conclusion is further evident from the fingerprint plot that displays this interaction as a region of pale blue/green color on the diagonal at around  $d_e \approx d_i \approx 1.85 \text{ \AA}$  also labelled 2. Together with the aforementioned  $\pi$ - $\pi$  stacking motif, the crystal structure of 2 features a C–H ...  $\pi$  interaction that can be identified on the 2D fingerprint plot (label 3 Fig. 11) as a distinct pattern of a pair of 'wings' [41–42]. Moreover, the shape index map red color marking depression above the  $\pi$ -electron system and the corresponding blue regions adjacent to the H atoms.

Each 2D fingerprint plot can be split into respective close contacts, and their contributions can be expressed by a percentage share [42,51]. The relative contributions of different interactions for 1 and 2 are presented in Fig. 12. For 1 and 2, the packing of the molecules is primarily driven by the O/H, C/H and H/H interactions as we note the presence of  $C\pi/C\pi$  interaction for 2 corresponding to 4.3% of the HS. The O/H interactions are the shortest contact in both 1 and 2 they comprise 44.8% of the HS for 1, whereas that for 2 is 62.2% and represent more than the half of the total interaction in the molecule. The fingerprint shows two symmetrical sharp spikes near a  $d_e + d_i \sim 1.8 \text{ \AA}$  corresponding to the N–H ... O interactions. C/H contacts in 1 and 2 comprise 21.1% and 9.4% and for H/H contacts it represents 13.4 and 21.6% of the HS, respectively. The N/H contacts represent the smallest contribution in both 1 and 2 with a percentage of 3.5 and 1.2%, respectively. The quantitative examination



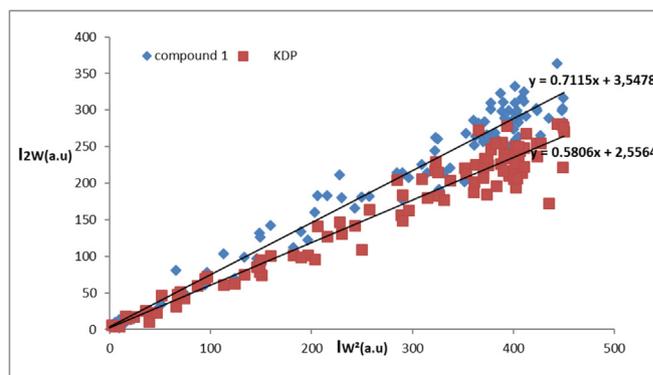
**Fig. 12.** Two-dimensional fingerprints showing (a) O...H/H...O (b) C...H/H...C (c) H...H/H...H (d) N...H/H...N (e) C...C/C...C contacts in the title compounds (1) and (2), with the percentages of contacts contributing to the total Hirshfeld surface area.

of 2D fingerprint plots revealed that N–H ... O interactions for 1 and 2 play the most important contribution to the total HS, and therefore the major roles in the crystal packing.

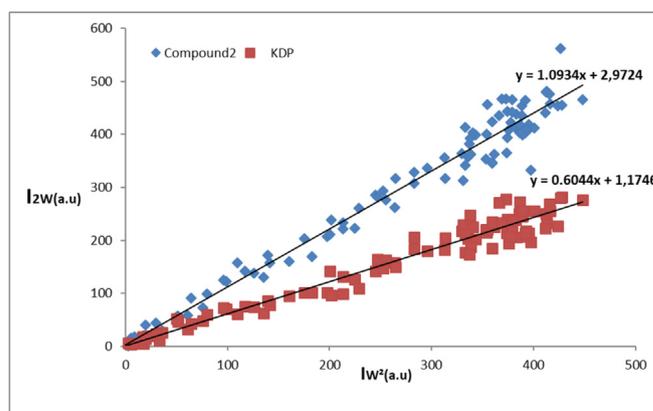
### 3.4. Non-linear optic study

#### 3.4.1. Second harmonic generation study

The second harmonic generation conversion efficiency of non-linear optical materials of (1) and (2) was assessed by the modified Kurtz and Perry powder technique [52] (Fig. 13) and (Fig. 14). A Q-switched Nd:YAG laser with fundamental laser beam of 1064 nm wavelength, 8 ns (1) pulse width with 10 Hz pulse rate was made to fall normally on the sample cell containing powdered material. A laser beam of 1064 nm wavelength is passed through iris diaphragm to remove flash lamp components around laser beam, then passed through 1064 nm interference filter to eliminate other components present in the laser beam. The laser beam was allowed to happen on the sample surface at an angle 45, packed in sample holder with front of 1 mm-thick quartz plate. The output light was collected at an angle 90 that was passed through 532 nm interference filter to get rid of IR components. The green light emission confirms the presence of the second harmonic generation. The intensity was measured and compared with that of 532 nm light by potassium dihydrogen phosphate (KDP) polycrystalline material. It is found that the relative SHG efficiency of (1) is 1.23 times that of KDP besides the SHG efficiency of (2) is nearly 2 times that of KDP. This large nonlinearity depends on the nature and length of the  $\pi$ -conjugated chain, as well as the presence of asymmetrical charge



**Fig. 13.** Power dependence of  $I_{2w}$  vs  $I_w^2$  of 4,4'-diaminodiphenylsulfonate (1), single crystals and KDP.



**Fig. 14.** Power dependence of  $I_{2w}$  vs  $I_w^2$  of 4,4'-diaminodiphenylsulfone dinitrate (2) single crystals and KDP.

**Table 5**  
Calculated polarizability ( $\alpha$ ) and the first hyperpolarizability ( $\beta$ ) components (esu.) for (1) and (2).

HyperPolar (1)	esu	Polarisa (1)	Esu	HyperPolar (2)	esu	Polarisa (2)	esu
$\beta_{xxx}$	-3.0008E-29	$\alpha_{xx}$	8.253126E-23	$\beta_{xxx}$	-2.98818E-29	$\alpha_{xx}$	8.450139E-23
$\beta_{xxy}$	-4.8634E-29	$\alpha_{xy}$	-3.4404942E-24	$\beta_{xxy}$	-5.07427E-29	$\alpha_{xy}$	-3.3904877E-24
$\beta_{xyy}$	-3.97343E-29	$\alpha_{yy}$	9.8853332E-23	$\beta_{xyy}$	-4.00022E-29	$\alpha_{yy}$	9.9893402E-23
$\beta_{yyy}$	-4.13736E-29	$\alpha_{xz}$	-2.42231331E-23	$\beta_{yyy}$	-4.14009E-29	$\alpha_{xz}$	-2.37038947E-23
$\beta_{xxz}$	8.79477E-30	$\alpha_{yz}$	-1.6378088E-23	$\beta_{xxz}$	8.89846E-30	$\alpha_{yz}$	-1.7239883E-23
$\beta_{xyz}$	2.91991E-29	$\alpha_{zz}$	2.4021335E-22	$\beta_{xyz}$	2.93892E-29	$\alpha_{zz}$	2.9827545E-22
$\beta_{yyz}$	1.22767E-29			$\beta_{yyz}$	1.12891E-29		
$\beta_{xzz}$	8.23899E-30			$\beta_{xzz}$	7.9818E-30		
$\beta_{yzz}$	8.52692E-30			$\beta_{yzz}$	8.65608E-30		
$\beta_{zzz}$	5.92672E-30			$\beta_{zzz}$	6.22134E-30		
$\beta_{TOTAL}$	1.05597E-28	$\alpha_{total}$	1.4053264E-22	$\beta_{TOTAL}$	1.07641E-28	$\alpha_{total}$	1.6089008E-22

transfer process [37]. The magnitude of NLO response can be easily altered by the electronic changing donor-acceptor and the  $\pi$ -backbone. Furthermore, the difference in electronegativity between the end groups would generate the internal effective field of charge transfer from donor to acceptor groups [53]. Indeed, the 4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl sulfone/(4,4'-diazaniumylphenyl) sulfone molecule contains a strong electron donor amino/azaniumyl group attached to the para-position of the two benzene rings. A charge transfer axis is formed in the molecule by the electron transfer from the benzene moiety to the sulfone group via the conjugation path way formed by carbon-carbon double bond. Therefore, DDS molecule possesses a push-pull structure where the charge transfer is from one end of the molecule to the other. This ensures the delocalization of the electronic charge within the molecule, which helps the molecule to possess optical nonlinearity [54]. Moreover, it is trustworthy to note that the geometrical arrangement of molecules inside a crystal is critical to yield large effective nonlinearity, along with the non-centrosymmetric crystal structure. In addition, the hydrogen bonds network plays a significant role in the crystal packing, and these kinds of interactions increase the charge distribution between the two rings with the nitrate anions. Furthermore, parallel stacking and  $\pi$ - $\pi$  interaction favor the second harmonic generation efficiency of the nonlinear materials [55]. In the present case, the intermolecular C-H...O and N-H...O hydrogen bonds (Fig. 9) create a delicate balance between the molecular, and the supramolecular charge transfer processes by creating an enantiomorphic structure. These average and weak intermolecular hydrogen bonds help molecules to stack in parallel layers in ahead-to-tail fashion along the crystallographic b and c axes.

#### 3.4.2. Hyperpolarizability calculations

Quantum chemical methods were used for assessing the molecular NLO property of (1) and (2). The calculation of hyperpolarizability is useful in understanding the relationship of the structure depended their nonlinear properties. Polarizability ( $\alpha_0$ ) and first-order hyperpolarizability ( $\beta$ ) of (1) and (2) were calculated using B3LYP/6-311++G (d,p) level of basis set [56] and shown in Table 5.

The calculations of the isotropic linear polarizability ( $\alpha_{tot}$ ) and the first hyperpolarizability ( $\beta_{tot}$ ) are based on the following equations:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2}$$

The calculated values of the polarizabilities and the hyperpolarizabilities from Gaussian output were converted from atomic units (a.u) into electrostatic units (esu).  $\alpha: 1 \text{ a.u} = 0.148210^{-24} \text{ esu}$  and  $\beta: 1 \text{ a.u} = 8.639310^{-33} \text{ esu}$ . The polarizability ( $\alpha_{tot}$ ) of the title compounds was computed to be  $1.4053264 \times 10^{-22} \text{ esu}$  and  $1.6089008 \times 10^{-22} \text{ esu}$  for mono-nitrate and di-nitrate, respectively.

The calculated  $\beta$  value is very useful as this clearly indicates the direction of charge delocalization or polarization. The calculated  $\beta$  is  $1.05597 \times 10^{-28} \text{ esu}$  and  $1.07641 \times 10^{-28} \text{ esu}$  for (1) and (2), respectively. The total first-order  $\beta$  for the two compounds is approximately 815 times greater than that of urea ( $0.13 \times 10^{-30} \text{ esu}$ ). Furthermore, as shown in the table below, the highest value of the first hyperpolarizability ( $\beta = 2.919 \times 10^{-29} \text{ esu}$  for compound (1) and  $\beta = 2.93892 \times 10^{-29} \text{ esu}$  for (2)) is adhered to the direction (xyz) and this indicates a substantial delocalization of electron cloud perpendicular to the bond axis and the involvement of  $\pi$  orbitals in intra-molecular charge [57].

#### 4. Conclusion

The synthesis of the two new salts of DDS, nitrate (1) and dinitrate (2) has been realized at room temperature by slow evaporation technique. The spectroscopic properties are in good agreement with the results of X-ray structural analyses. The TG/DSC techniques have confirmed the thermal stability of the two compounds up to 300 K. The structural study showed that the three-dimensional hydrogen-bonded supramolecular assembly in both compounds is generated by moderate and weak interactions dominated by N-H...O hydrogen bonds, in addition to the  $\pi$ - $\pi$  and C-H ...  $\pi$  interactions in compound (2). Concerning the hirshfeld surface analysis, it allows a much more scrutiny to confirm and quantify the supramolecular interactions within the crystal.

The UV-Vis spectral analysis reveals the presence of three distinct absorption bands which arise owing to the excitation of electrons of the aromatic ring systems, hence making the two compounds 1 and 2 a strong candidates for many applications.

The SHG activities of compounds (1) and (2) have been measured. In compound (1), the SHG activity was 1.23 times that of KDP, used as reference, while in (2), it was nearly 2 times that of KDP.

In synergy with other theoretical studies through the Coupled-Perturbed HF theory, using the B3LYP/6-311++G (d,p) level of basis set which shows a high value of the first hyperpolarizability ( $\beta_{tot}$ ), which indicates a substantial delocalization of electron.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université

Frères Mentouri Constantine, Algeria.

Thanks are due to MESRS and ATRST (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et l'Agence Thématique de Recherche en Sciences et Technologie, Algérie) for financial support via the PNR program.

### Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC N° 1843984 for compound (1) and CCDC N° 1843985 for compound (2). Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk) or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### References

- [1] X. Zhang, M. Li, Z. Shi, Z. Cui, Prepare organic/inorganic hybrid nonlinear optical material containing two-dimensional spindle-type chromophores, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1404–1406.
- [2] X. Zhang, X. Jiang, Y. Li, Z. Lin, G. Zhang, Y. Wu, Isoxazolone-based single crystals with large second harmonic generation effect, *CrystEngComm* 17 (2015) 7316–7322.
- [3] V. Vasudevan, R. RameshBabu, K. Ramamurthi, Surface topography and optical studies on polystyrene (PS) coated L-Lysine monohydrochloride dihydrate (L-LMHCl) single crystals, *Mater. Lett.* 68 (2012) 277–279.
- [4] A. Apostoluk, D. Chapron, G. Gadret, B. Sahraoui, J.-M. Nunzi, C.F. Debuisschert, P. Raimond, Quasi-phase-matched gratings printed by all-optical poling in polymer films, *Opt. Lett.* 27 (2002) 2028–2030.
- [5] B. Sahraoui, X. Nguyen Phu, M. Sallé, A. Gorgues, Electronic and nuclear contributions to the third-order nonlinear optical susceptibilities of new p-N, N'-dimethylaniline tetrathiafulvalene derivatives, *Opt. Lett.* 23 (1998) 1811–1813.
- [6] B. Derkowska, J.C. Mulatier, I. Fuks, B. Sahraoui, X. Nguyen Phu, C. Andraud, Third-order optical nonlinearities in new octupolar molecules and their dipolar subunits, *J. Opt. Am. Soc. Am. B* 18 (2001) 610–616.
- [7] Ts. Kolev, I.V. Kityk, J. Ebothe, B. Sahraoui, Intrinsic hyperpolarizability of 3-dicyanomethylene-5,5-dimethyl-1-[2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl]-cyclohexene nanocrystallites incorporated into the photopolymer matrices, *Chem. Phys. Lett.* 443 (2007) 309–312.
- [8] I. Guezguez, A. Ayadi, K. Ordon, K. Iliopoulos, D.G. Branzea, A. Migalska-Zalas, M. Makowska-Janusik, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, Zinc induced a dramatic enhancement of the nonlinear optical properties of an azo-based iminopyridine ligand, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7545–7553.
- [9] D.S. Chemla, J. Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York, 1997.
- [10] P.C.R. Kumar, V. Ravindrachary, K. Janardhana, H.R. Manjunath, P. Karegouda, V. Crasta, M.A. Sridhar, Optical and structural properties of chalcone NLO crystal, *J. Mol. Struct.* 1005 (2011) 1–7.
- [11] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering: from molecule to crystal*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (27) (2013) 9952–9967.
- [12] M. Makowska-Janusik, S. Tkaczyk, I.V. Kityk, Origin of the photoinduced optical second harmonic generation arising in N-phenyl microcrystalline films B, *J. Phys. Chem.* 110 (13) (2006) 6492–6498.
- [13] L. Jothi, K. Ramamurthi, Growth and characterization of an organic NLO crystal: 4-chloro-4-methyl benzylidene aniline, *Ind. J. Sci. Technol.* 4 (6) (2011) 666–669.
- [14] I. Turki, Z. Elaoud, T. Mhiri, S. Kamoun, P. Gravereau, S. Pechev, Crystal structure of bis 4-benzyl piperidinium bis dihydrogenmonophosphate trihydrogenmonophosphate, *J. Chem. Crystallogr.* 36 2 (2006) 111–116.
- [15] M. Krishnakumar, S. Karthick, K. Thirupugalmani, S. Brahadeeswaran, Second and third-order nonlinear optical and DFT calculations on 2-amino-5-chloro pyridinium-L-tartrate: a phasematchable organic single crystal, *Opt. Mater.* 66 (2017) 79–93.
- [16] P.G. De Benedetti, U. Folli, D. Iarossi, C. Frassinetti, Experimental and theoretical study of electronic substituent effects in 4-aminoaryl (4-substituted aryl) sulphones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1985) 1527.
- [17] J.D. Wilson, E. Braunwald, K.J. Isselbacher, R.G. Petersdorf, J.B. Martin, A.S. Fauci, R.K. Root, Harrison's Principles of Internal Medicine, twelfth ed., McGraw-Hill, New York, 1991 pp 320, 647, 787.
- [18] C. Dickenson, J.M. Stewart, H.L. Ammon, The X-ray crystal structure of the antimalarial and antileprotic drug, 4,4'-diaminodiphenyl sulphone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 920–921.
- [19] G. Bocelli, A. Cantoni, Stereochemical studies of oligomers. XXVII. Reinvestigation of the structure of 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, *Acta Crystallogr. C* 46 (1990) 2257–2259.
- [20] G.-B. Su, P. Feng, Y.-P. He, S.-W. Guo, Crystal structure and NLO properties of 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DAPS), *Jiegou Huaxue* 11 (1992) 293–296.
- [21] D.E. Braun, H. Krüger, V. Kahlenberg, U.J. Griesser, Molecular level understanding of the reversible phase transformation between forms III and II of dapsone, *Crys. Growth*. 17 (10) (2017) 5054–5060.
- [22] L.G. Kus'mina, Yu. T. Struchkov, N.V. Novozhilova, G.L. Tudorovskaya, *Kristallografiya* 26 (1981) 690–694.
- [23] G. Smith, &U. D. Wermuth, 4-(4-Amino-phenyl-sulfon-yl)anilinium toluene-4-sulfonate, *J. Chem. Crystallogr.* 43 (2013) 664–670.
- [24] A.H. Benahsene, L. Bendjeddou, H. Merazig, Crystal structure of bis[bis(4-azaniumylphenyl) sulfone] tetranitrate monohydrate, *Acta Crystallogr. E* 73 (2017) 1721–1725.
- [25] Bruker, APEX2, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
- [26] A. Altomare, G. Cascarano, A. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 343–350.
- [27] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 64 (2008) 112–122.
- [28] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854.
- [29] H.D. Flack, *Acta Crystallogr. A* 39 (1983) 876–881.
- [30] N. Ennaceur, R. Henchiri, B. Jalel, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, E. Elaloui, Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization supported by DFT calculations of organoarsenic compound, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 25–32.
- [31] N. Elleuch, Y. Abid, H. Feki, Spectroscopic and theoretical study of the charge transfer interaction effect on the vibrational modes and nonlinear optical properties in L-asparaginium nitrate crystal, *J. Mol. Struct.* 1120 (2016) 79–85.
- [32] M.B. Mary, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, A. Vibrational spectral analysis of L-lysine L-lysium dichloride nitrate, *J. Spectrochim. Acta* 61 (2005) 3124–3130.
- [33] M.B. Mary, V. Sasirekha, V. Ramakrishnan, Laser Raman and infrared spectral studies of dl-phenylalaninium nitrate, *J. Spectrochim. Acta A* 62 (2005) 446–452.
- [34] B.J.M. Rajkumar, V. Ramakrishnan, Infrared and Raman spectra of L-valine nitrate and L-leucine nitrate, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1107–1112.
- [35] S. Ramaswamy, M. Umadevi, R.K. Rajaram, V. Ramakrishnan, Infrared and Raman spectral studies of L-ornithine nitrate, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 806–812.
- [36] M.M.A. Jinnah, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, Vibrational spectral studies of (β-alanine) β-alanine nitrate, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 956–960.
- [37] R. Henchiri, N. Ennaceur, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, E. Elaloui, Synthesis, X-Ray crystal structure and highly non-linear optical properties of inorganic-organic hybrid compound: 1,4-Diazabicyclo-octane oxonium tri-nitrates single crystal, *J. Phys. Chem. Solid.* 106 (2017) 58–64.
- [38] N. Ennaceur, B. Jalel, R. Henchiri, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, Synthesis, structure and characterization of a hybrid centrosymmetric material (4-dimethylaminopyridinium nitrate gallic acid monohydrate) well-designed for non-linear optics, *J. Mol. Struct.* 1151 (2018) 126–134.
- [39] M.M.A. Jinnah, M. Umadevi, V. Ramakrishnan, Vibrational spectral studies of (β-alanine) β-alanine nitrate, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 956–960.
- [40] Nejla Chihouai, Besma Hamdi, Ridha Zouari, Structural study, spectroscopic analysis and dielectric properties of new hybrid organic-inorganic compound, *J. Mol. Struct.* 1147 (2017) 48–55.
- [41] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals, *CrystEngComm* 4 (2002) 378–392.
- [42] (a) J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces, *Chem. Commun.* (2007) 3814–3816; (b) M.A. Spackman, J.J. McKinnon, D. Jayatilaka, Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals, *CrystEngComm* 10 (2008) 377–388; (c) M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32; (d) F.L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta* 44 (1977) 129–138; (e) H.F. Clausen, M.S. Chevallier, M.A. Spackman, B.B. Iversen, Three new co-crystals of hydroquinone: crystal structures and Hirshfeld surface analysis of intermolecular interactions, *New J. Chem.* 34 (2010) 193–199.
- [43] (a) S.K. Seth, I. Saha, C. Estarellas, A. Frontera, T. Kar, S. Mukhopadhyay, Supramolecular self-assembly of M-IDA complexes involving lone-pair...π interactions: crystal structures, hirshfeld surface analysis, and DFT calculations [H2IDA = iminodiacetic acid, M = Cu(II), Ni(II)], *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 3250–3265; (b) S.K. Seth, D. Sarkar, A.D. Jana, T. Kar, On the possibility of tuning molecular edges to direct supramolecular self-assembly in coumarin derivatives through cooperative weak forces: crystallographic and hirshfeld surface analyses, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4837–4849; (c) S.K. Seth, D. Sarkar, A. Roy, T. Kar, Insight into supramolecular self-assembly directed by weak interactions in acetophenone derivatives: crystal structures and Hirshfeld surface analyses, *CrystEngComm* 13 (2011) 6728–6741; (d) P. Manna, S.K. Seth, A. Das, J. Hemming, R. Prendergast, M. Helliwell, S.R. Choudhury, A. Frontera, S. Mukhopadhyay, Anion induced formation of supramolecular associations involving lone pair-π and Anion-π interactions in Co(II) malonate complexes: experimental observations, hirshfeld surface analyses and DFT studies, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3557–3571; (e) M. Mitra, S.K. Seth, S.R. Choudhury, P. Manna, A. Das, M. Helliwell, A. Bauzá, A. Frontera, S. Mukhopadhyay, MII-Malonate complexes (M = Mg, Cu, Ni and Co) characterized by layered structures: experimental observation, hirshfeld

- surface analysis and theoretical study, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 4679–4685; (f) S.K. Seth, Tuning the formation of MOFs by pH influence: X-ray structural variations and Hirshfeld surface analyses of 2-amino-5-nitropyridine with cadmium chloride, *CrystEngComm* 15 (2013) 1772–1781.
- [44] M.A. Spackman, P.G. Byrom, A novel definition of a molecule in a crystal, *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 215–220.
- [45] J.J. McKinnon, A.S. Mitchell, M.A. Spackman, Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2136–2141.
- [46] J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 60 (2004) 627–668.
- [47] (a) A.L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J.J. McKinnon, B. Kahr, Hirshfeld surfaces identify inadequacies in computations of intermolecular interactions in crystals: pentamorphic 1,8-dihydroxyanthraquinone, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 4517–4525; (b) A. Parkin, G. Barr, W. Dong, C.J. Gilmore, D. Jayatilaka, J.J. McKinnon, M.A. Spackman, C.C. Wilson, Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting, *CrystEngComm* 9 (2007) 648–652.
- [48] M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer17*, University of Western Australia, 2017.
- [49] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) S1–S19.
- [50] J.J. Koenderink, A. van Doorn, Surface shape and curvature scales, *J. Image Vis. Comput.* 10 (1992) 557–564.
- [51] Q.-L. Liu, L.-J. Yang, Y.-H. Luo, B.-W. Sun, Lanthanide-based coordination compounds based on 4-(4-carboxyphenyl)-1,2,4-triazole: synthesis, structures, Hirshfeld surface and luminescence properties, *New J. Chem.* 40 (2016) 3892–3898.
- [52] S.K. Kurtz, T.T. Perry, A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3798–3813.
- [53] C.S.C. Kumar, K. Govindarasu, H.K. Fun, E. Kavitha, S. Chandrāju, C.K. Quah, Synthesis, molecular structure, spectroscopic characterization and quantum chemical calculation studies of (2E)-1-(5-chlorothiophen-2-yl)-3-(2,3,4-trimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one, *J. Mol. Struct.* 1085 (2015) 63–77.
- [54] A. Kumar, R. Kumar, A. Gupta, P. Tandon, E.D. D'silva, Molecular structure, nonlinear optical studies and spectroscopic analysis of chalcone derivative (2E)-3-[4-(methylsulfanyl) phenyl]-1-(3-bromophenyl) prop-2-en-1-one by DFT calculations, *J. Mol. Struct.* 1150 (2017) 166–178.
- [55] A. Praveen Menezes, A. Jayarama, Role of direction of charge transfer on the nonlinear optical behavior of pyridine substituted chalcone derivatives, *J. Mol. Struct.* 1075 (2014) 246–253.
- [56] M.J. Frisch, et al., *Gaussian 09 Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [57] N. Ennaceur, B. Jalel, R. Henchiri, M. Cordier, I. Ledoux-Rak, Synthesis, structure and characterization of a hybrid centrosymmetric material (4-dimethylaminopyridinium nitrategallic acid monohydrate) well-designed for nonlinear optics, *J. Mol. Struct.* 1151 (2018) 126–134.



---

# ANNEXES

---



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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> */ <i>U</i> <sub>eq</sub>
Cu1	0.5000	0.5000	0.37063 (11)	0.0151 (2)
S1	0.11614 (10)	0.22654 (8)	0.0954 (2)	0.0208 (4)
O1W	0.5000	0.5000	0.0283 (6)	0.0255 (12)
O1	0.0837 (3)	0.16597 (19)	0.2451 (5)	0.0249 (10)
O2	0.1328 (2)	0.19691 (19)	-0.1106 (6)	0.0241 (9)
O3	0.3582 (2)	0.51921 (18)	0.3835 (5)	0.0197 (9)
O4	0.3792 (3)	0.47248 (19)	0.6908 (5)	0.0252 (9)
O5	0.2357 (3)	0.5055 (3)	0.5829 (5)	0.0399 (10)
N1	0.4869 (3)	0.3732 (2)	0.3741 (6)	0.0162 (9)
N2	-0.1893 (3)	0.4815 (3)	0.0465 (7)	0.0410 (14)
N3	0.3223 (3)	0.4984 (3)	0.5583 (6)	0.0216 (10)
C1	0.2247 (4)	0.2691 (3)	0.1826 (7)	0.0198 (13)
C2	0.2488 (4)	0.2665 (3)	0.3872 (8)	0.0194 (13)
C3	0.3347 (4)	0.3009 (3)	0.4493 (7)	0.0198 (13)
C4	0.3975 (4)	0.3369 (3)	0.3105 (7)	0.0154 (13)
C5	0.3723 (4)	0.3380 (3)	0.1028 (9)	0.0194 (13)
C6	0.2860 (4)	0.3053 (3)	0.0420 (7)	0.0187 (13)
C7	0.0326 (3)	0.3075 (3)	0.0841 (7)	0.0183 (14)
C8	-0.0183 (4)	0.3310 (3)	0.2565 (7)	0.0278 (16)
C9	-0.0911 (4)	0.3889 (3)	0.2453 (8)	0.0293 (16)
C10	-0.1164 (4)	0.4255 (3)	0.0581 (8)	0.0262 (14)
C11	-0.0616 (4)	0.4040 (3)	-0.1130 (9)	0.0265 (14)
C12	0.0107 (4)	0.3462 (3)	-0.1001 (7)	0.0245 (13)
H1W	0.547 (3)	0.486 (3)	-0.048 (6)	0.038*
H1A	0.4986	0.3555	0.5017	0.019*
H1B	0.5334	0.3518	0.2946	0.019*
H2A	-0.2220	0.4937	0.1533	0.049*
H2B	-0.2030	0.5049	-0.0677	0.049*
H2	0.2076	0.2420	0.4811	0.023*
H3	0.3508	0.2999	0.5863	0.024*
H5	0.4141	0.3607	0.0075	0.023*
H6	0.2685	0.3075	-0.0943	0.022*
H8	-0.0027	0.3071	0.3813	0.033*
H9	-0.1241	0.4042	0.3626	0.035*
H11	-0.0747	0.4295	-0.2371	0.032*
H12	0.0457	0.3325	-0.2158	0.029*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0111 (6)	0.0200 (4)	0.0141 (4)	-0.0005 (4)	0.000	0.000
S1	0.0159 (9)	0.0243 (7)	0.0224 (7)	-0.0038 (6)	0.0019 (7)	-0.0004 (7)
O1W	0.020 (4)	0.042 (3)	0.015 (3)	-0.006 (3)	0.000	0.000
O1	0.020 (3)	0.0243 (19)	0.030 (2)	-0.0060 (17)	0.0053 (19)	0.0112 (18)
O2	0.020 (2)	0.033 (2)	0.0194 (19)	-0.0016 (18)	0.003 (2)	-0.008 (2)
O3	0.012 (2)	0.030 (2)	0.0171 (18)	0.0034 (15)	0.0047 (17)	0.0052 (19)
O4	0.026 (3)	0.032 (2)	0.0169 (18)	0.0041 (18)	-0.0056 (19)	-0.0006 (16)
O5	0.011 (2)	0.069 (3)	0.040 (2)	0.011 (2)	0.0104 (19)	0.012 (3)
N1	0.013 (3)	0.024 (2)	0.0116 (19)	0.000 (2)	0.003 (2)	-0.0023 (19)
N2	0.038 (4)	0.056 (4)	0.029 (3)	0.018 (3)	0.005 (2)	0.005 (3)
N3	0.020 (3)	0.025 (2)	0.020 (2)	0.000 (3)	0.000 (2)	-0.001 (3)
C1	0.015 (4)	0.023 (3)	0.021 (3)	0.000 (3)	-0.004 (3)	0.000 (3)
C2	0.013 (4)	0.027 (3)	0.018 (3)	-0.004 (2)	0.007 (3)	0.005 (3)
C3	0.019 (4)	0.026 (3)	0.014 (3)	0.001 (3)	-0.003 (3)	0.002 (2)
C4	0.013 (4)	0.017 (3)	0.017 (3)	0.001 (2)	-0.002 (3)	-0.003 (2)
C5	0.015 (4)	0.026 (3)	0.017 (3)	-0.004 (3)	0.007 (3)	0.006 (3)
C6	0.018 (4)	0.025 (3)	0.013 (3)	-0.005 (3)	0.000 (3)	0.000 (2)
C7	0.015 (4)	0.022 (3)	0.017 (3)	-0.002 (2)	0.003 (2)	-0.001 (3)
C8	0.029 (5)	0.035 (3)	0.019 (3)	-0.001 (3)	0.000 (3)	0.002 (2)
C9	0.031 (4)	0.036 (3)	0.021 (3)	0.011 (3)	0.005 (3)	0.002 (3)
C10	0.024 (4)	0.027 (3)	0.028 (3)	0.002 (3)	-0.001 (3)	-0.001 (3)
C11	0.029 (4)	0.032 (3)	0.019 (3)	0.001 (3)	-0.002 (3)	0.004 (3)
C12	0.019 (4)	0.030 (3)	0.025 (3)	-0.006 (3)	0.007 (4)	-0.002 (3)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
Cu1—O3	2.002 (3)	N2—C10	1.353 (7)
Cu1—O3 <sup>i</sup>	2.002 (3)	C2—C1	1.389 (7)
Cu1—N1 <sup>i</sup>	2.023 (3)	C2—C3	1.378 (7)
Cu1—N1	2.023 (3)	C4—C3	1.389 (7)
Cu1—O1W	2.253 (4)	C4—C5	1.412 (7)
O3—N3	1.298 (5)	C6—C1	1.386 (7)
O4—N3	1.249 (5)	C6—C5	1.370 (7)
O5—N3	1.222 (5)	C7—C8	1.389 (7)
S1—O1	1.449 (3)	C7—C12	1.393 (7)
S1—O2	1.454 (4)	C8—C9	1.373 (7)
S1—C1	1.754 (5)	C10—C9	1.407 (7)
S1—C7	1.737 (5)	C11—C10	1.403 (7)
N1—C4	1.435 (6)	C12—C11	1.366 (7)
Angles de liaisons (°)			
O3—Cu—O3 <sup>i</sup>	175.13 (18)	C4—N1—Cu	118.3 (3)
O3—Cu—N1 <sup>i</sup>	86.38 (14)	C5—C6—C1	120.3 (5)
O3 <sup>i</sup> —Cu—N1 <sup>i</sup>	93.56 (14)	C8—C7—C12	118.7 (4)
O3—Cu—N1	93.56 (14)	C8—C7—S1	120.4 (4)
O3 <sup>i</sup> —Cu—N1	86.38 (14)	C12—C7—S1	120.7 (4)
N1 <sup>i</sup> —Cu—N1	178.7 (2)	C6—C1—C2	120.7 (5)
O3—Cu—O1W	92.43 (9)	C6—C1—S1	118.3 (4)
O3 <sup>i</sup> —Cu—O1W	92.43 (9)	C2—C1—S1	121.0 (4)
N1 <sup>i</sup> —Cu—O1W	90.65 (11)	C3—C4—C5	119.0 (5)
N1—Cu—O1W	90.65 (11)	C3—C4—N1	121.4 (4)
O1—S1—O2	118.0 (2)	C5—C4—N1	119.6 (5)
O1—S1—C7	108.2 (2)	C6—C5—C4	119.8 (5)
O1—S1—C1	107.6 (2)	C11—C12—C7	120.8 (5)
O2—S1—C7	107.9 (2)	C2—C3—C4	121.1 (5)
O2—S1—C1	107.0 (2)	C9—C8—C7	120.9 (5)
C7—S1—C1	107.9 (2)	C12—C11—C10	121.0 (5)
N3—O3—Cu	112.4 (3)	N2—C10—C11	121.6 (5)
C3—C2—C1	119.1 (5)	N2—C10—C9	120.6 (5)
O5—N3—O4	124.4 (4)	C11—C10—C9	117.8 (5)
O5—N3—O3	118.4 (4)	C8—C9—C10	120.6 (5)
O4—N3—O3	117.2 (4)		

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

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>*</sup> / <i>U</i> <sub>eq</sub>	Occ. (<1)
Cu1	0.5000	0.5000	0.5000	0.04153 (16)	
S1	0.48898 (8)	-0.05076 (8)	0.68476 (2)	0.04435 (19)	
O1W	0.4217 (3)	0.3143 (3)	0.43649 (9)	0.0796 (7)	
O1	0.6419 (2)	-0.0091 (2)	0.71557 (8)	0.0634 (6)	
O2	0.4841 (2)	-0.1880 (2)	0.65748 (7)	0.0575 (5)	
O3	0.6648 (3)	0.3654 (3)	0.53431 (10)	0.0857 (9)	
O41	0.163 (3)	-0.344 (3)	0.5966 (7)	0.080 (5)	0.492 (10)
O42	0.175 (3)	-0.310 (3)	0.5882 (8)	0.077 (5)	0.508 (10)
O5	-0.0844 (3)	-0.2986 (3)	0.60221 (10)	0.0941 (8)	
O6	-0.0162 (3)	-0.3153 (4)	0.52914 (9)	0.1074 (11)	
N1	0.3113 (2)	0.4324 (2)	0.53718 (7)	0.0398 (5)	
N2	-0.0730 (3)	0.0019 (3)	0.80090 (10)	0.0620 (7)	
N3	0.8178 (3)	0.1968 (2)	0.57896 (9)	0.0506 (6)	
N4	0.0232 (3)	-0.3148 (3)	0.57411 (9)	0.0555 (6)	
C1	0.4363 (3)	0.0914 (3)	0.64069 (9)	0.0387 (5)	
C2	0.4613 (4)	0.2369 (3)	0.65566 (9)	0.0499 (7)	
C3	0.4154 (3)	0.3501 (3)	0.62198 (9)	0.0480 (6)	
C4	0.3460 (3)	0.3172 (3)	0.57335 (9)	0.0372 (5)	
C5	0.3196 (4)	0.1714 (3)	0.55891 (9)	0.0484 (6)	
C6	0.3633 (3)	0.0582 (3)	0.59281 (10)	0.0481 (6)	
C7	0.3284 (3)	-0.0468 (3)	0.72169 (9)	0.0384 (5)	
C8	0.3453 (3)	0.0372 (3)	0.76546 (9)	0.0444 (6)	
C9	0.2130 (3)	0.0521 (3)	0.79188 (10)	0.0482 (6)	
C10	0.0591 (3)	-0.0132 (3)	0.77477 (10)	0.0446 (6)	
C11	0.0451 (3)	-0.0973 (3)	0.73063 (10)	0.0503 (6)	
C12	0.1772 (3)	-0.1136 (3)	0.70434 (10)	0.0459 (6)	
C131	0.9020 (10)	0.2676 (12)	0.6171 (3)	0.074 (2)	0.492 (10)
C132	0.9155 (10)	0.1802 (12)	0.6320 (3)	0.080 (3)	0.508 (10)
C141	0.8406 (14)	0.0324 (10)	0.5732 (5)	0.099 (4)	0.492 (10)
C142	0.8111 (13)	0.0806 (10)	0.5470 (4)	0.083 (3)	0.508 (10)
C151	0.7066 (8)	0.2611 (9)	0.5414 (3)	0.053 (2)	0.508 (10)
C152	0.7418 (7)	0.3253 (7)	0.5683 (3)	0.0391 (18)	0.492 (10)
H1WB	0.473 (3)	0.284 (4)	0.4128 (9)	0.083*	
H1WA	0.3184 (14)	0.304 (4)	0.4255 (11)	0.083*	
H1A	0.2748	0.5113	0.5529	0.048*	

H1B	0.2267	0.4023	0.5142	0.048*	
H2B	-0.0624	0.0520	0.8283	0.074*	
H2A	-0.1669	-0.0388	0.7900	0.074*	
H2	0.5089	0.2585	0.6883	0.060*	
H3	0.4312	0.4480	0.6320	0.058*	
H5	0.2723	0.1494	0.5263	0.058*	
H6	0.3433	-0.0395	0.5833	0.058*	
H8	0.4462	0.0831	0.7767	0.053*	
H9	0.2255	0.1063	0.8215	0.058*	
H11	-0.0557	-0.1428	0.7190	0.060*	
H12	0.1658	-0.1691	0.6750	0.055*	
H13A	0.9790	0.2010	0.6358	0.111*	0.492 (10)
H13B	0.8260	0.3053	0.6385	0.111*	0.492 (10)
H13C	0.9622	0.3480	0.6048	0.111*	0.492 (10)
H13D	0.9172	0.0782	0.6418	0.120*	0.508 (10)
H13E	0.8625	0.2376	0.6554	0.120*	0.508 (10)
H13F	1.0277	0.2145	0.6319	0.120*	0.508 (10)
H14A	0.7709	-0.0015	0.5437	0.148*	0.492 (10)
H14B	0.8104	-0.0176	0.6021	0.148*	0.492 (10)
H14C	0.9551	0.0118	0.5701	0.148*	0.492 (10)
H14D	0.7093	0.0847	0.5242	0.125*	0.508 (10)
H14E	0.8148	-0.0098	0.5658	0.125*	0.508 (10)
H14F	0.9044	0.0844	0.5285	0.125*	0.508 (10)
H151	0.6602	0.1935	0.5175	0.064*	0.508 (10)
H152	0.7565	0.3935	0.5944	0.047*	0.492 (10)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0425 (3)	0.0447 (3)	0.0388 (3)	0.00944 (18)	0.01090 (18)	0.01497 (18)
S1	0.0426 (4)	0.0510 (4)	0.0387 (3)	0.0078 (3)	0.0024 (3)	0.0098 (3)
O1W	0.0703 (15)	0.0989 (18)	0.0730 (16)	-0.0135 (14)	0.0217 (13)	-0.0397 (14)
O1	0.0416 (11)	0.0872 (16)	0.0584 (13)	0.0036 (9)	-0.0046 (9)	0.0158 (11)
O2	0.0703 (13)	0.0513 (12)	0.0521 (12)	0.0209 (9)	0.0129 (10)	0.0060 (9)
O3	0.0615 (14)	0.104 (2)	0.098 (2)	0.0414 (13)	0.0337 (13)	0.0706 (16)
O41	0.079 (9)	0.114 (13)	0.043 (3)	0.040 (8)	-0.005 (4)	-0.020 (6)
O42	0.048 (4)	0.085 (7)	0.094 (12)	0.001 (4)	-0.011 (6)	-0.030 (7)
O5	0.0766 (17)	0.134 (2)	0.0761 (18)	0.0006 (16)	0.0247 (14)	0.0011 (16)
O6	0.0805 (18)	0.189 (3)	0.0500 (15)	-0.0044 (18)	-0.0004 (13)	-0.0077 (17)
N1	0.0428 (11)	0.0421 (12)	0.0348 (11)	0.0056 (9)	0.0066 (9)	0.0069 (9)
N2	0.0546 (15)	0.0783 (18)	0.0542 (15)	0.0024 (12)	0.0121 (12)	-0.0052 (12)
N3	0.0539 (14)	0.0427 (13)	0.0541 (14)	0.0117 (10)	0.0029 (11)	0.0085 (11)
N4	0.0579 (16)	0.0566 (15)	0.0507 (15)	0.0074 (12)	0.0022 (13)	-0.0081 (11)
C1	0.0374 (13)	0.0461 (14)	0.0327 (12)	-0.0001 (10)	0.0052 (10)	0.0052 (10)
C2	0.0659 (17)	0.0528 (16)	0.0289 (13)	-0.0102 (13)	-0.0014 (12)	0.0026 (11)
C3	0.0683 (17)	0.0398 (14)	0.0355 (13)	-0.0078 (12)	0.0059 (12)	-0.0007 (11)
C4	0.0366 (12)	0.0437 (14)	0.0326 (12)	0.0024 (10)	0.0092 (10)	0.0067 (10)
C5	0.0641 (17)	0.0470 (15)	0.0314 (13)	-0.0013 (12)	-0.0028 (12)	-0.0012 (11)
C6	0.0624 (17)	0.0385 (13)	0.0418 (14)	-0.0008 (12)	0.0008 (12)	0.0018 (11)
C7	0.0443 (13)	0.0385 (12)	0.0311 (12)	-0.0001 (10)	0.0006 (10)	0.0076 (10)
C8	0.0469 (14)	0.0466 (15)	0.0369 (13)	-0.0050 (11)	-0.0040 (11)	0.0020 (11)
C9	0.0600 (17)	0.0489 (15)	0.0338 (13)	0.0001 (13)	-0.0010 (12)	-0.0044 (11)
C10	0.0505 (15)	0.0433 (14)	0.0397 (14)	0.0035 (11)	0.0052 (11)	0.0055 (11)
C11	0.0472 (15)	0.0527 (16)	0.0497 (16)	-0.0104 (12)	0.0019 (12)	-0.0061 (13)
C12	0.0541 (16)	0.0450 (14)	0.0374 (13)	-0.0057 (12)	0.0019 (11)	-0.0068 (11)
C131	0.066 (5)	0.086 (6)	0.067 (5)	0.014 (4)	-0.006 (4)	-0.001 (5)
C132	0.082 (5)	0.088 (6)	0.061 (5)	0.023 (5)	-0.026 (4)	0.010 (4)
C141	0.115 (7)	0.042 (5)	0.127 (10)	0.019 (4)	-0.031 (7)	-0.010 (5)
C142	0.114 (7)	0.046 (5)	0.084 (6)	0.030 (4)	-0.005 (5)	-0.011 (4)
C151	0.054 (4)	0.057 (4)	0.050 (4)	0.000 (3)	0.013 (3)	-0.009 (4)
C152	0.043 (3)	0.033 (3)	0.043 (4)	0.000 (2)	0.011 (2)	-0.001 (3)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
Cu1—O3	1.945 (2)	C4—C3	1.384 (3)
Cu1—O3 <sup>i</sup>	1.945 (2)	C3—C2	1.385 (4)
Cu1—N1	2.030 (2)	C3—H3	0.9300
Cu1—N1 <sup>i</sup>	2.030 (2)	C2—H2	0.9300
Cu1—O1W <sup>i</sup>	2.419 (2)	C7—C12	1.388 (4)
Cu1—O1W	2.419 (2)	C7—C8	1.392 (4)
S1—O2	1.441 (2)	C12—C11	1.366 (4)
S1—O1	1.444 (2)	C12—H12	0.9300
S1—C7	1.739 (3)	C11—C10	1.402 (4)
S1—C1	1.763 (2)	C11—H11	0.9300
O1W—H1WB	0.852 (10)	C10—C9	1.399 (4)
O1W—H1WA	0.854 (10)	C9—C8	1.369 (4)
O3—C151	1.013 (7)	C9—H9	0.9300
O3—C152	1.097 (6)	C8—H8	0.9300
N1—C4	1.428 (3)	C131—H13A	0.9600
N1—H1A	0.9000	C131—H13B	0.9600
N1—H1B	0.9000	C131—H13C	0.9600
N2—C10	1.363 (4)	C132—H13D	0.9600
N2—H2B	0.8600	C132—H13E	0.9600
N2—H2A	0.8600	C132—H13F	0.9600
N3—C131	1.319 (8)	C141—H14A	0.9600
N3—C152	1.329 (6)	C141—H14B	0.9600
N3—C142	1.355 (8)	C141—H14C	0.9600
N3—C151	1.387 (7)	C142—H14D	0.9600
N3—C141	1.511 (9)	C142—H14E	0.9600
N3—C132	1.542 (8)	C142—H14F	0.9600
C1—C6	1.375 (3)	C151—H151	0.9300
C1—C2	1.384 (4)	C152—H152	0.9300
C6—C5	1.386 (4)	O5—N4	1.236 (3)
C6—H6	0.9300	O6—N4	1.208 (3)
C5—C4	1.385 (4)	O41—N4	1.24 (2)
C5—H5	0.9300	O42—N4	1.24 (2)
Angles de liaisons (°)			
O3—Cu1—O3 <sup>i</sup>	180.00 (15)	C5—C4—N1	119.8 (2)
O3—Cu1—N1	95.22 (9)	C4—C3—C2	119.8 (2)
O3 <sup>i</sup> —Cu1—N1	84.78 (9)	C4—C3—H3	120.1

O3—Cu1—N1 <sup>i</sup>	84.78 (9)	C2—C3—H3	120.1
O3 <sup>i</sup> —Cu1—N1 <sup>i</sup>	95.22 (9)	C1—C2—C3	119.9 (2)
N1—Cu1—N1 <sup>i</sup>	180.00 (9)	C1—C2—H2	120.0
O3—Cu1—O1W <sup>i</sup>	90.19 (13)	C3—C2—H2	120.0
O3 <sup>i</sup> —Cu1—O1W <sup>i</sup>	89.81 (13)	C12—C7—C8	120.2 (2)
N1—Cu1—O1W <sup>i</sup>	90.30 (9)	C12—C7—S1	119.51 (19)
N1 <sup>i</sup> —Cu1—O1W <sup>i</sup>	89.70 (9)	C8—C7—S1	119.84 (19)
O3—Cu1—O1W	89.81 (13)	C11—C12—C7	119.7 (2)
O3 <sup>i</sup> —Cu1—O1W	90.19 (13)	C11—C12—H12	120.2
N1—Cu1—O1W	89.70 (9)	C7—C12—H12	120.2
N1 <sup>i</sup> —Cu1—O1W	90.30 (9)	C12—C11—C10	121.1 (3)
O1W <sup>i</sup> —Cu1—O1W	180.000 (1)	C12—C11—H11	119.4
O2—S1—O1	118.66 (13)	C10—C11—H11	119.4
O2—S1—C7	109.68 (12)	N2—C10—C9	120.9 (3)
O1—S1—C7	108.43 (13)	N2—C10—C11	120.7 (3)
O2—S1—C1	107.48 (12)	C9—C10—C11	118.3 (3)
O1—S1—C1	107.83 (13)	C8—C9—C10	120.8 (2)
C7—S1—C1	103.70 (11)	C8—C9—H9	119.6
Cu1—O1W—H1WB	130 (2)	C10—C9—H9	119.6
Cu1—O1W—H1WA	118 (2)	C9—C8—C7	119.8 (2)
H1WB—O1W—H1WA	105 (2)	C9—C8—H8	120.1
C151—O3—C152	52.9 (4)	C7—C8—H8	120.1
C151—O3—Cu1	149.8 (6)	N3—C131—H13A	109.5
C152—O3—Cu1	151.5 (4)	N3—C131—H13B	109.5
C4—N1—Cu1	117.61 (15)	H13A—C131—H13B	109.5
C4—N1—H1A	107.9	N3—C131—H13C	109.5
Cu1—N1—H1A	107.9	H13A—C131—H13C	109.5
C4—N1—H1B	107.9	H13B—C131—H13C	109.5
Cu1—N1—H1B	107.9	N3—C132—H13D	109.5
H1A—N1—H1B	107.2	N3—C132—H13E	109.5
C10—N2—H2B	120.0	H13D—C132—H13E	109.5
C10—N2—H2A	120.0	N3—C132—H13F	109.5
H2B—N2—H2A	120.0	H13D—C132—H13F	109.5
C131—N3—C152	85.3 (7)	H13E—C132—H13F	109.5
C131—N3—C142	147.4 (6)	N3—C141—H14A	109.5
C152—N3—C142	124.5 (7)	N3—C141—H14B	109.5
C131—N3—C151	125.4 (7)	H14A—C141—H14B	109.5
C152—N3—C151	40.5 (3)	N3—C141—H14C	109.5

C142—N3—C151	84.1 (7)	H14A—C141—H14C	109.5
C131—N3—C141	120.1 (6)	H14B—C141—H14C	109.5
C152—N3—C141	154.2 (6)	N3—C142—H14D	109.5
C142—N3—C141	33.3 (5)	N3—C142—H14E	109.5
C151—N3—C141	114.5 (7)	H14D—C142—H14E	109.5
C131—N3—C132	35.0 (5)	N3—C142—H14F	109.5
C152—N3—C132	116.7 (6)	H14D—C142—H14F	109.5
C142—N3—C132	118.8 (5)	H14E—C142—H14F	109.5
C151—N3—C132	156.3 (6)	O3—C151—N3	134.1 (8)
C141—N3—C132	86.8 (6)	O3—C151—H151	113.0
C6—C1—C2	120.5 (2)	N3—C151—H151	113.0
C6—C1—S1	120.3 (2)	O3—C152—N3	131.6 (7)
C2—C1—S1	119.14 (19)	O3—C152—H152	114.2
C1—C6—C5	119.6 (2)	N3—C152—H152	114.2
C1—C6—H6	120.2	O6—N4—O41	126.1 (10)
C5—C6—H6	120.2	O6—N4—O5	119.9 (3)
C4—C5—C6	120.3 (2)	O41—N4—O5	113.5 (10)
C4—C5—H5	119.8	O6—N4—O42	115.1 (10)
C6—C5—H5	119.8	O41—N4—O42	19 (2)
C3—C4—C5	119.9 (2)	O5—N4—O42	124.2 (10)
C3—C4—N1	120.2 (2)		

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

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

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Cu1	0.65317 (7)	0.24632 (4)	0.10927 (5)	0.0406 (2)
Cu2	0.30124 (7)	0.75011 (5)	0.39893 (5)	0.0446 (2)
S2	-0.32410 (19)	0.52555 (10)	0.03159 (15)	0.0512 (5)
S1	0.02290 (19)	0.43885 (10)	0.71781 (15)	0.0528 (5)
O15	-0.3273 (6)	0.4627 (2)	0.0021 (4)	0.0689 (17)
O13	-0.0990 (4)	0.4166 (2)	0.7361 (4)	0.0575 (14)
N7	0.2320 (6)	0.8123 (3)	0.4842 (4)	0.0413 (15)
N3	0.5726 (6)	0.1880 (3)	0.1946 (4)	0.0393 (15)
O14	0.0303 (5)	0.4968 (3)	0.6708 (4)	0.0698 (17)
C36	0.2982 (6)	0.8111 (3)	0.2274 (5)	0.0337 (15)
N1	0.5147 (5)	0.2496 (3)	-0.0085 (3)	0.0430 (12)
N9	0.3598 (6)	0.8109 (3)	0.3124 (4)	0.0495 (16)
N4	0.5972 (5)	0.3080 (3)	0.1938 (4)	0.0374 (14)
O16	-0.4438 (5)	0.5535 (3)	0.0448 (4)	0.0679 (16)
N2	0.7181 (6)	0.1806 (3)	0.0328 (4)	0.0436 (15)
N8	0.1757 (6)	0.7285 (2)	0.2784 (4)	0.0422 (15)
O1	0.7743 (6)	0.3083 (3)	0.0584 (4)	0.0632 (16)
C16	0.5466 (6)	0.2845 (3)	0.2655 (5)	0.0359 (17)
O4	0.4337 (7)	0.6858 (3)	0.3554 (4)	0.0773 (19)
O8	0.2302 (7)	0.4020 (4)	0.2323 (5)	0.092 (2)
C21	0.1939 (7)	0.7176 (4)	0.5582 (5)	0.0393 (18)
C31	0.1916 (7)	0.7685 (3)	0.2094 (5)	0.0412 (17)
N13	0.3478 (7)	0.4537 (3)	1.0697 (5)	0.073 (2)
H13B	0.4193	0.4730	1.0733	0.088*
H13A	0.3241	0.4365	1.1174	0.088*
N10	0.5372 (7)	0.6970 (4)	0.4066 (6)	0.0631 (19)
C11	0.5280 (7)	0.2175 (3)	0.2628 (5)	0.0387 (18)
O7	0.2731 (6)	0.3199 (4)	0.1660 (5)	0.088 (2)
N15	0.0034 (7)	0.5435 (4)	0.3824 (5)	0.072 (2)
H15B	-0.0211	0.5638	0.4273	0.087*
H15A	0.0771	0.5262	0.3882	0.087*
C1	0.5407 (7)	0.2111 (3)	-0.0737 (5)	0.0402 (17)
C59	-0.2539 (6)	0.5700 (3)	-0.0478 (5)	0.0425 (18)
N5	0.8806 (7)	0.3054 (4)	0.1104 (6)	0.071 (2)

O12	0.6329 (8)	0.4962 (4)	0.5922 (7)	0.123 (3)
O6	0.6335 (7)	0.6711 (3)	0.3924 (6)	0.102 (2)
N6	0.2470 (6)	0.6912 (3)	0.4893 (4)	0.0457 (16)
O5	0.5303 (7)	0.7365 (4)	0.4669 (4)	0.088 (2)
C37	0.3370 (7)	0.8517 (3)	0.1623 (5)	0.0470 (19)
H37	0.2932	0.8531	0.1038	0.056*
N11	0.2314 (7)	0.3448 (5)	0.2307 (6)	0.070 (2)
C26	0.1823 (7)	0.7860 (4)	0.5547 (5)	0.043 (2)
C64	-0.2541 (7)	0.6341 (3)	-0.0435 (5)	0.0458 (18)
H64	-0.2865	0.6537	0.0048	0.055*
C53	-0.2252 (7)	0.5310 (4)	0.1353 (5)	0.0459 (19)
C22	0.1588 (7)	0.6815 (4)	0.6286 (5)	0.048 (2)
H22	0.1218	0.6999	0.6760	0.058*
C6	0.6521 (7)	0.1711 (3)	-0.0514 (5)	0.0416 (17)
O2	0.8831 (7)	0.2690 (3)	0.1749 (4)	0.091 (2)
C54	-0.1069 (8)	0.5034 (4)	0.1469 (5)	0.053 (2)
H54	-0.0777	0.4822	0.0987	0.063*
C15	0.5564 (7)	0.1274 (4)	0.1840 (6)	0.054 (2)
H15	0.5878	0.1077	0.1354	0.064*
C17	0.5150 (7)	0.3224 (4)	0.3355 (5)	0.048 (2)
H17	0.4821	0.3054	0.3856	0.058*
C32	0.1117 (7)	0.7678 (3)	0.1276 (5)	0.0442 (19)
H32	0.1236	0.7951	0.0807	0.053*
C44	0.2734 (7)	0.4504 (4)	0.9898 (6)	0.0496 (19)
C13	0.4512 (8)	0.1228 (5)	0.3151 (7)	0.069 (3)
H13	0.4105	0.1003	0.3568	0.083*
C14	0.4946 (8)	0.0934 (4)	0.2431 (6)	0.058 (2)
H14	0.4824	0.0511	0.2345	0.069*
O3W	-0.1455 (8)	0.5828 (4)	0.5529 (7)	0.109 (2)
H3WA	-0.1050	0.5533	0.5814	0.164*
H3WB	-0.2198	0.5684	0.5377	0.164*
C55	-0.0319 (7)	0.5072 (4)	0.2298 (5)	0.054 (2)
H55	0.0477	0.4883	0.2368	0.064*
C56	-0.0728 (8)	0.5390 (4)	0.3040 (5)	0.051 (2)
C48	0.0810 (7)	0.3207 (4)	0.6718 (6)	0.056 (2)
H48	0.0539	0.3088	0.7268	0.068*
C41	0.1200 (6)	0.4439 (3)	0.8222 (5)	0.0419 (17)
C27	0.1262 (8)	0.8217 (4)	0.6172 (6)	0.057 (2)

H27	0.0903	0.8032	0.6649	0.069*
C62	-0.1627 (7)	0.6401 (4)	-0.1843 (6)	0.060 (2)
C20	0.6132 (7)	0.3696 (3)	0.1894 (6)	0.052 (2)
H20	0.6473	0.3858	0.1393	0.062*
C47	0.0883 (7)	0.3828 (4)	0.6516 (5)	0.051 (2)
C24	0.2321 (8)	0.5928 (4)	0.5568 (7)	0.062 (2)
H24	0.2448	0.5503	0.5543	0.075*
N12	0.5463 (11)	0.5008 (5)	0.5253 (7)	0.089 (3)
C7	0.6930 (8)	0.1263 (4)	-0.1094 (6)	0.055 (2)
H7	0.6494	0.1203	-0.1673	0.067*
C35	0.0815 (8)	0.6875 (3)	0.2645 (5)	0.051 (2)
H35	0.0709	0.6598	0.3111	0.062*
C33	0.0149 (8)	0.7253 (4)	0.1182 (6)	0.058 (2)
H33	-0.0414	0.7248	0.0647	0.069*
C18	0.5331 (8)	0.3858 (4)	0.3297 (6)	0.062 (2)
H18	0.5125	0.4119	0.3758	0.075*
C30	0.2250 (8)	0.8735 (4)	0.4759 (6)	0.052 (2)
H30	0.2566	0.8915	0.4260	0.063*
C58	-0.2671 (7)	0.5626 (3)	0.2085 (6)	0.052 (2)
H58	-0.3465	0.5816	0.2011	0.062*
C40	0.4620 (8)	0.8493 (4)	0.3353 (6)	0.061 (2)
H40	0.5039	0.8488	0.3944	0.073*
C29	0.1741 (9)	0.9118 (4)	0.5364 (6)	0.060 (2)
H29	0.1736	0.9545	0.5291	0.072*
C10	0.8213 (8)	0.1463 (4)	0.0581 (6)	0.056 (2)
H10	0.8666	0.1533	0.1151	0.068*
C42	0.0799 (7)	0.4161 (3)	0.8993 (6)	0.052 (2)
H42	0.0020	0.3958	0.8949	0.063*
C4	0.3353 (8)	0.2866 (4)	-0.1048 (6)	0.071 (3)
H4	0.2650	0.3127	-0.1135	0.085*
C5	0.4124 (7)	0.2872 (4)	-0.0246 (5)	0.0495 (19)
H5	0.3943	0.3144	0.0209	0.059*
C34	-0.0009 (8)	0.6837 (4)	0.1854 (6)	0.058 (2)
H34	-0.0650	0.6540	0.1780	0.070*
C19	0.5821 (9)	0.4095 (4)	0.2546 (7)	0.066 (2)
H19	0.5937	0.4520	0.2485	0.079*
O11	0.4550 (9)	0.4659 (4)	0.5224 (6)	0.116 (3)
O1W	0.2546 (8)	0.4843 (4)	0.3810 (7)	0.114 (3)

H1WA	0.2374	0.4597	0.3363	0.171*
H1WB	0.3184	0.4680	0.4128	0.171*
C28	0.1248 (9)	0.8848 (4)	0.6069 (7)	0.069 (3)
H28	0.0895	0.9094	0.6490	0.083*
C57	-0.1936 (8)	0.5662 (4)	0.2906 (6)	0.055 (2)
H57	-0.2242	0.5870	0.3386	0.067*
C46	0.2342 (7)	0.4746 (3)	0.8297 (6)	0.049 (2)
H46	0.2603	0.4935	0.7784	0.058*
C12	0.4671 (8)	0.1845 (4)	0.3260 (6)	0.059 (2)
H12	0.4377	0.2047	0.3751	0.070*
C25	0.2656 (8)	0.6309 (4)	0.4903 (6)	0.057 (2)
H25	0.3038	0.6133	0.4429	0.068*
C60	-0.2052 (7)	0.5412 (4)	-0.1205 (5)	0.055 (2)
H60	-0.2031	0.4982	-0.1229	0.066*
N16	-0.1194 (7)	0.6739 (4)	-0.2523 (5)	0.082 (2)
H16B	-0.1191	0.7136	-0.2497	0.098*
H16A	-0.0924	0.6554	-0.2979	0.098*
C43	0.1563 (7)	0.4190 (3)	0.9825 (6)	0.053 (2)
H43	0.1299	0.4001	1.0336	0.063*
C45	0.3101 (7)	0.4780 (3)	0.9111 (6)	0.048 (2)
H45	0.3873	0.4990	0.9145	0.057*
C63	-0.2070 (8)	0.6691 (4)	-0.1096 (6)	0.057 (2)
H63	-0.2047	0.7120	-0.1047	0.069*
C9	0.8641 (9)	0.1010 (4)	0.0037 (7)	0.063 (2)
H9	0.9359	0.0777	0.0235	0.076*
C61	-0.1612 (8)	0.5740 (4)	-0.1871 (6)	0.059 (2)
H61	-0.1297	0.5537	-0.2351	0.070*
C2	0.4645 (8)	0.2081 (4)	-0.1575 (6)	0.057 (2)
H2	0.4830	0.1802	-0.2021	0.069*
C3	0.3611 (8)	0.2473 (5)	-0.1731 (5)	0.068 (2)
H3	0.3099	0.2471	-0.2289	0.082*
C8	0.7973 (9)	0.0915 (4)	-0.0804 (8)	0.069 (3)
H8	0.8235	0.0609	-0.1183	0.083*
O3	0.9693 (8)	0.3322 (5)	0.0893 (7)	0.170 (5)
N14	0.1705 (7)	0.2494 (5)	0.4649 (4)	0.095 (3)
H14B	0.1908	0.2609	0.4128	0.114*
H14A	0.1606	0.2107	0.4760	0.114*
C49	0.1128 (8)	0.2763 (4)	0.6128 (5)	0.061 (2)

H49	0.1068	0.2347	0.6278	0.073*
C39	0.5026 (9)	0.8883 (4)	0.2717 (7)	0.065 (2)
H39	0.5726	0.9139	0.2874	0.078*
C23	0.1783 (8)	0.6196 (4)	0.6287 (6)	0.059 (2)
H23	0.1559	0.5953	0.6762	0.071*
C51	0.1696 (9)	0.3543 (5)	0.5132 (6)	0.073 (3)
H51	0.2039	0.3655	0.4604	0.088*
C38	0.4404 (8)	0.8895 (4)	0.1854 (6)	0.060 (2)
H38	0.4678	0.9160	0.1421	0.072*
C52	0.1374 (9)	0.3996 (5)	0.5695 (6)	0.073 (3)
H52	0.1472	0.4411	0.5548	0.087*
C50	0.1539 (8)	0.2929 (5)	0.5306 (6)	0.067 (2)
O9	0.1960 (9)	0.3148 (5)	0.2906 (5)	0.133 (4)
O10	0.5589 (15)	0.5387 (6)	0.4709 (8)	0.203 (7)
O2W	0.5640 (19)	0.0514 (8)	-0.2869 (9)	0.208 (5)
H2WA	0.5455	0.0466	-0.3441	0.312*
H2WB	0.6279	0.0279	-0.2729	0.312*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0494 (5)	0.0405 (5)	0.0329 (4)	0.0000 (5)	0.0097 (3)	0.0004 (5)
Cu2	0.0608 (5)	0.0432 (5)	0.0308 (4)	-0.0068 (5)	0.0094 (4)	0.0021 (5)
S2	0.0537 (12)	0.0514 (14)	0.0471 (12)	-0.0122 (9)	0.0008 (9)	0.0041 (10)
S1	0.0522 (12)	0.0505 (13)	0.0546 (13)	-0.0039 (9)	0.0022 (9)	0.0095 (11)
O15	0.109 (5)	0.040 (3)	0.055 (4)	-0.018 (3)	-0.005 (3)	-0.004 (3)
O13	0.044 (3)	0.071 (4)	0.056 (4)	-0.003 (2)	0.003 (2)	-0.001 (3)
N7	0.051 (4)	0.042 (4)	0.031 (4)	0.003 (3)	0.005 (3)	0.005 (3)
N3	0.049 (4)	0.038 (4)	0.031 (4)	-0.006 (3)	0.004 (3)	-0.003 (3)
O14	0.075 (4)	0.054 (4)	0.076 (4)	-0.003 (3)	-0.003 (3)	0.022 (3)
C36	0.042 (4)	0.028 (4)	0.031 (4)	-0.001 (3)	0.005 (3)	-0.001 (3)
N1	0.048 (3)	0.046 (3)	0.035 (3)	-0.002 (4)	0.007 (2)	-0.003 (4)
N9	0.062 (4)	0.046 (4)	0.042 (4)	-0.013 (3)	0.015 (3)	-0.004 (3)
N4	0.047 (3)	0.032 (4)	0.033 (4)	-0.001 (3)	0.008 (3)	0.003 (3)
O16	0.040 (3)	0.101 (5)	0.064 (4)	-0.004 (3)	0.011 (3)	0.012 (3)
N2	0.045 (3)	0.040 (4)	0.046 (4)	0.007 (3)	0.008 (3)	0.009 (3)
N8	0.052 (4)	0.038 (4)	0.035 (3)	-0.008 (3)	0.002 (3)	0.003 (3)
O1	0.074 (4)	0.075 (4)	0.042 (4)	0.002 (3)	0.011 (3)	0.000 (3)
C16	0.038 (4)	0.042 (5)	0.026 (4)	-0.002 (3)	-0.003 (3)	0.000 (4)
O4	0.080 (5)	0.101 (5)	0.051 (4)	-0.003 (4)	0.008 (4)	0.018 (4)
O8	0.111 (6)	0.082 (5)	0.080 (5)	0.010 (4)	0.001 (4)	-0.020 (4)
C21	0.040 (4)	0.041 (5)	0.037 (5)	-0.004 (3)	0.002 (3)	0.004 (4)
C31	0.052 (4)	0.036 (4)	0.038 (4)	0.000 (3)	0.017 (3)	0.000 (3)
N13	0.078 (5)	0.085 (6)	0.055 (5)	-0.015 (4)	-0.002 (4)	0.013 (4)
N10	0.059 (5)	0.075 (6)	0.056 (5)	0.005 (4)	0.009 (4)	0.006 (4)
C11	0.041 (4)	0.039 (5)	0.036 (5)	-0.004 (3)	0.004 (3)	0.003 (4)
O7	0.089 (5)	0.106 (6)	0.070 (5)	-0.001 (4)	0.017 (4)	-0.003 (4)
N15	0.066 (4)	0.096 (6)	0.050 (4)	-0.017 (4)	-0.015 (4)	0.000 (4)
C1	0.052 (4)	0.038 (4)	0.032 (4)	-0.015 (3)	0.011 (3)	-0.005 (3)
C59	0.049 (4)	0.045 (5)	0.032 (4)	-0.002 (3)	-0.002 (3)	-0.006 (3)
N5	0.050 (5)	0.106 (7)	0.061 (5)	-0.019 (4)	0.021 (4)	-0.016 (5)
O12	0.115 (7)	0.088 (6)	0.161 (9)	0.018 (5)	-0.001 (6)	-0.051 (6)
O6	0.072 (5)	0.095 (5)	0.140 (7)	0.023 (4)	0.024 (4)	-0.003 (5)
N6	0.058 (4)	0.046 (4)	0.033 (4)	-0.003 (3)	0.003 (3)	0.002 (3)
O5	0.109 (5)	0.103 (6)	0.054 (4)	0.016 (4)	0.015 (3)	0.004 (4)
C37	0.059 (5)	0.044 (4)	0.038 (4)	0.008 (4)	0.007 (4)	0.018 (4)
N11	0.066 (5)	0.089 (7)	0.052 (5)	0.001 (4)	-0.002 (4)	-0.006 (5)

C26	0.048 (5)	0.059 (6)	0.022 (4)	-0.002 (4)	0.002 (3)	0.007 (4)
C64	0.053 (4)	0.041 (5)	0.043 (5)	0.001 (3)	0.006 (3)	-0.004 (4)
C53	0.049 (4)	0.044 (5)	0.045 (5)	-0.011 (4)	0.008 (3)	0.000 (4)
C22	0.059 (5)	0.052 (6)	0.036 (5)	-0.009 (4)	0.012 (4)	0.003 (4)
C6	0.053 (4)	0.031 (4)	0.045 (5)	-0.010 (3)	0.022 (4)	-0.002 (3)
O2	0.118 (6)	0.113 (7)	0.042 (4)	0.008 (4)	0.005 (3)	0.003 (4)
C54	0.063 (5)	0.055 (5)	0.044 (5)	-0.002 (4)	0.019 (4)	0.006 (4)
C15	0.061 (5)	0.048 (5)	0.050 (5)	-0.007 (4)	-0.001 (4)	-0.008 (4)
C17	0.045 (4)	0.063 (6)	0.036 (5)	0.006 (4)	0.004 (3)	-0.007 (4)
C32	0.056 (5)	0.047 (5)	0.030 (4)	0.005 (3)	0.006 (3)	-0.001 (3)
C44	0.050 (5)	0.044 (5)	0.053 (5)	-0.004 (4)	0.000 (4)	0.003 (4)
C13	0.063 (6)	0.080 (7)	0.067 (7)	-0.004 (5)	0.021 (5)	0.034 (6)
C14	0.058 (5)	0.038 (5)	0.076 (7)	-0.009 (4)	0.005 (5)	0.011 (5)
O3W	0.094 (6)	0.130 (7)	0.105 (7)	-0.007 (5)	0.016 (5)	-0.003 (5)
C55	0.051 (4)	0.056 (5)	0.052 (6)	-0.004 (4)	-0.005 (4)	0.012 (4)
C56	0.060 (5)	0.054 (5)	0.039 (5)	-0.014 (4)	0.004 (4)	0.004 (4)
C48	0.065 (5)	0.061 (6)	0.045 (5)	0.009 (4)	0.015 (4)	0.006 (4)
C41	0.041 (4)	0.045 (4)	0.040 (4)	-0.005 (3)	0.005 (3)	0.000 (4)
C27	0.065 (5)	0.069 (7)	0.039 (5)	-0.001 (4)	0.014 (4)	0.006 (5)
C62	0.040 (4)	0.088 (7)	0.052 (6)	-0.012 (4)	0.004 (4)	0.015 (5)
C20	0.062 (5)	0.040 (5)	0.055 (5)	-0.006 (4)	0.013 (4)	0.010 (4)
C47	0.052 (4)	0.067 (6)	0.035 (4)	-0.010 (4)	0.007 (3)	0.006 (4)
C24	0.067 (6)	0.045 (5)	0.076 (7)	-0.008 (4)	0.013 (5)	-0.004 (5)
N12	0.105 (8)	0.075 (7)	0.081 (7)	0.007 (6)	-0.015 (6)	-0.023 (6)
C7	0.063 (5)	0.052 (5)	0.055 (5)	-0.010 (4)	0.020 (4)	-0.019 (4)
C35	0.073 (5)	0.038 (5)	0.044 (5)	-0.006 (4)	0.012 (4)	0.007 (4)
C33	0.054 (5)	0.075 (6)	0.042 (5)	0.002 (4)	-0.003 (4)	-0.011 (4)
C18	0.069 (6)	0.067 (7)	0.049 (6)	0.012 (5)	-0.001 (5)	-0.024 (5)
C30	0.065 (5)	0.047 (5)	0.046 (5)	0.004 (4)	0.010 (4)	0.019 (4)
C58	0.053 (5)	0.039 (5)	0.063 (6)	-0.004 (3)	0.009 (4)	0.003 (4)
C40	0.075 (6)	0.065 (6)	0.041 (5)	-0.032 (5)	0.005 (4)	-0.002 (4)
C29	0.082 (6)	0.038 (5)	0.062 (6)	0.013 (4)	0.013 (5)	0.006 (5)
C10	0.063 (5)	0.049 (5)	0.059 (6)	0.005 (4)	0.013 (4)	0.003 (4)
C42	0.044 (4)	0.047 (5)	0.066 (6)	-0.013 (3)	0.009 (4)	0.007 (4)
C4	0.052 (5)	0.093 (8)	0.066 (6)	0.008 (4)	0.001 (5)	0.017 (6)
C5	0.061 (5)	0.052 (5)	0.037 (4)	-0.001 (4)	0.010 (4)	-0.009 (4)
C34	0.066 (5)	0.065 (6)	0.043 (5)	-0.020 (4)	0.003 (4)	-0.007 (4)
C19	0.076 (6)	0.043 (5)	0.078 (7)	0.006 (4)	0.010 (5)	-0.014 (5)

O11	0.118 (7)	0.116 (7)	0.107 (7)	-0.011 (6)	-0.017 (6)	0.013 (5)
O1W	0.103 (6)	0.120 (7)	0.112 (7)	0.043 (5)	-0.017 (5)	-0.038 (5)
C28	0.090 (7)	0.043 (6)	0.073 (7)	0.013 (5)	0.005 (6)	-0.003 (5)
C57	0.063 (5)	0.049 (5)	0.053 (5)	-0.006 (4)	0.005 (4)	-0.003 (4)
C46	0.042 (4)	0.049 (5)	0.056 (6)	-0.004 (3)	0.010 (4)	0.011 (4)
C12	0.072 (6)	0.049 (6)	0.055 (6)	0.001 (4)	0.012 (4)	0.015 (4)
C25	0.084 (6)	0.028 (5)	0.059 (6)	-0.006 (4)	0.012 (5)	0.000 (4)
C60	0.067 (5)	0.054 (5)	0.043 (5)	0.003 (4)	0.000 (4)	0.000 (4)
N16	0.087 (5)	0.094 (6)	0.070 (5)	-0.019 (4)	0.027 (4)	0.021 (5)
C43	0.056 (5)	0.050 (5)	0.053 (6)	-0.011 (4)	0.009 (4)	0.010 (4)
C45	0.044 (4)	0.031 (4)	0.069 (6)	-0.009 (3)	0.013 (4)	0.005 (4)
C63	0.072 (5)	0.043 (5)	0.057 (6)	-0.012 (4)	0.008 (4)	0.011 (4)
C9	0.061 (5)	0.054 (6)	0.078 (7)	0.005 (4)	0.023 (5)	0.005 (5)
C61	0.069 (5)	0.062 (6)	0.047 (5)	0.002 (4)	0.016 (4)	-0.005 (4)
C2	0.068 (6)	0.065 (6)	0.039 (5)	-0.017 (4)	0.011 (4)	-0.009 (4)
C3	0.070 (5)	0.085 (6)	0.047 (5)	0.003 (6)	-0.006 (4)	-0.011 (6)
C8	0.059 (6)	0.050 (6)	0.107 (9)	-0.003 (4)	0.045 (6)	-0.019 (6)
O3	0.105 (7)	0.244 (13)	0.168 (10)	-0.109 (8)	0.042 (6)	-0.008 (8)
N14	0.111 (6)	0.131 (7)	0.041 (4)	0.040 (7)	0.004 (4)	-0.007 (6)
C49	0.075 (6)	0.066 (6)	0.045 (5)	0.010 (4)	0.017 (4)	0.002 (4)
C39	0.072 (6)	0.057 (6)	0.069 (7)	-0.024 (4)	0.020 (5)	0.003 (5)
C23	0.072 (6)	0.059 (6)	0.046 (5)	-0.020 (4)	0.004 (4)	0.018 (5)
C51	0.090 (7)	0.096 (8)	0.038 (5)	-0.019 (6)	0.028 (5)	-0.012 (5)
C38	0.083 (6)	0.044 (5)	0.056 (6)	-0.004 (4)	0.025 (5)	0.020 (4)
C52	0.084 (6)	0.084 (7)	0.051 (6)	-0.020 (5)	0.012 (5)	0.007 (5)
C50	0.064 (6)	0.083 (7)	0.051 (6)	0.013 (5)	-0.006 (4)	-0.020 (5)
O9	0.144 (7)	0.195 (9)	0.063 (5)	-0.053 (7)	0.029 (5)	0.037 (6)
O10	0.294 (17)	0.185 (12)	0.127 (10)	-0.008 (11)	0.013 (10)	0.087 (9)
O2W	0.257 (19)	0.222 (17)	0.145 (11)	-0.014 (11)	0.024 (10)	-0.036 (11)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
Cu1—N4	1.966 (6)	O3W—H3WA	0.8500
Cu1—N2	1.988 (6)	O3W—H3WB	0.8500
Cu1—N3	2.041 (6)	C55—C56	1.405 (11)
Cu1—O1	2.057 (6)	C55—H55	0.9300
Cu1—O2	2.555 (7)	C56—C57	1.399 (11)
Cu1—N1	2.136 (5)	C48—C49	1.365 (11)
Cu2—N6	1.978 (6)	C48—C47	1.378 (10)
Cu2—N9	1.983 (6)	C48—H48	0.9300
Cu2—N7	2.037 (6)	C41—C46	1.372 (10)
Cu2—O4	2.127 (7)	C41—C42	1.397 (10)
Cu2—O5	2.526 (7)	C27—C28	1.372 (11)
Cu2—N8	2.140 (6)	C27—H27	0.9300
S2—O15	1.425 (5)	C62—N16	1.365 (10)
S2—O16	1.437 (5)	C62—C63	1.397 (11)
S2—C59	1.749 (8)	C62—C61	1.430 (11)
S2—C53	1.751 (8)	C20—C19	1.362 (11)
S1—O13	1.432 (5)	C20—H20	0.9300
S1—O14	1.438 (6)	C47—C52	1.423 (11)
S1—C41	1.750 (7)	C24—C25	1.361 (11)
S1—C47	1.751 (8)	C24—C23	1.390 (12)
N7—C30	1.330 (10)	C24—H24	0.9300
N7—C26	1.346 (9)	N12—O10	1.167 (13)
N3—C11	1.325 (9)	N12—O11	1.222 (12)
N3—C15	1.326 (10)	C7—C8	1.360 (12)
C36—N9	1.343 (9)	C7—H7	0.9300
C36—C37	1.398 (9)	C35—C34	1.373 (11)
C36—C31	1.455 (9)	C35—H35	0.9300
N1—C1	1.327 (9)	C33—C34	1.364 (11)
N1—C5	1.350 (10)	C33—H33	0.9300
N9—C40	1.372 (9)	C18—C19	1.380 (12)
N4—C16	1.342 (9)	C18—H18	0.9300
N4—C20	1.343 (9)	C30—C29	1.375 (12)
N2—C10	1.335 (10)	C30—H30	0.9300
N2—C6	1.366 (9)	C58—C57	1.361 (11)
N8—C35	1.330 (9)	C58—H58	0.9300
N8—C31	1.363 (8)	C40—C39	1.369 (11)

O1—N5	1.285 (9)	C40—H40	0.9300
C16—C17	1.390 (10)	C29—C28	1.352 (12)
C16—C11	1.462 (8)	C29—H29	0.9300
O4—N10	1.277 (10)	C10—C9	1.375 (11)
O8—N11	1.237 (10)	C10—H10	0.9300
C21—N6	1.348 (10)	C42—C43	1.388 (11)
C21—C22	1.385 (10)	C42—H42	0.9300
C21—C26	1.483 (9)	C4—C5	1.355 (11)
C31—C32	1.389 (10)	C4—C3	1.370 (12)
N13—C44	1.338 (10)	C4—H4	0.9300
N13—H13B	0.8600	C5—H5	0.9300
N13—H13A	0.8600	C34—H34	0.9300
N10—O6	1.203 (9)	C19—H19	0.9300
N10—O5	1.242 (9)	O1W—H1WA	0.8500
C11—C12	1.393 (11)	O1W—H1WB	0.8500
O7—N11	1.224 (9)	C28—H28	0.9300
N15—C56	1.332 (10)	C57—H57	0.9300
N15—H15B	0.8600	C46—C45	1.365 (11)
N15—H15A	0.8600	C46—H46	0.9300
C1—C2	1.394 (11)	C12—H12	0.9300
C1—C6	1.467 (10)	C25—H25	0.9300
C59—C64	1.386 (10)	C60—C61	1.340 (11)
C59—C60	1.392 (10)	C60—H60	0.9300
N5—O3	1.177 (9)	N16—H16B	0.8600
N5—O2	1.232 (9)	N16—H16A	0.8600
O12—N12	1.267 (11)	C43—H43	0.9300
N6—C25	1.318 (10)	C45—H45	0.9300
C37—C38	1.375 (11)	C63—H63	0.9300
C37—H37	0.9300	C9—C8	1.369 (12)
N11—O9	1.192 (10)	C9—H9	0.9300
C26—C27	1.390 (11)	C61—H61	0.9300
C64—C63	1.375 (10)	C2—C3	1.382 (12)
C64—H64	0.9300	C2—H2	0.9300
C53—C54	1.378 (11)	C3—H3	0.9300
C53—C58	1.396 (11)	C8—H8	0.9300
C22—C23	1.354 (11)	N14—C50	1.378 (11)
C22—H22	0.9300	C6—C7	1.396 (10)
C54—C55	1.379 (11)	N14—H14B	0.8600

C54—H54	0.9300	N14—H14A	0.8600
C15—C14	1.366 (11)	C49—C50	1.385 (12)
C15—H15	0.9300	C49—H49	0.9300
C17—C18	1.387 (11)	C39—C38	1.362 (12)
C17—H17	0.9300	C39—H39	0.9300
C32—C33	1.369 (10)	C23—H23	0.9300
C32—H32	0.9300	C51—C52	1.355 (12)
C44—C45	1.402 (11)	C51—C50	1.365 (13)
C44—C43	1.406 (10)	C51—H51	0.9300
C13—C12	1.350 (12)	C38—H38	0.9300
C13—C14	1.365 (11)	C52—H52	0.9300
C13—H13	0.9300	O2W—H2WA	0.8499
C14—H14	0.9300	O2W—H2WB	0.8500
<b>Angles de liaisons (°)</b>			
N4—Cu1—N2	175.2 (3)	C57—C56—C55	117.2 (7)
N4—Cu1—N3	81.2 (2)	C49—C48—C47	121.4 (8)
N2—Cu1—N3	96.2 (2)	C49—C48—H48	119.3
N4—Cu1—O1	92.2 (2)	C47—C48—H48	119.3
N2—Cu1—O1	89.1 (2)	C46—C41—C42	119.6 (7)
N3—Cu1—O1	162.3 (2)	C46—C41—S1	121.2 (6)
N3—Cu1—O2	109.5 (2)	C42—C41—S1	119.2 (6)
N1—Cu1—O2	146.1 (2)	C28—C27—C26	118.5 (8)
N4—Cu1—O2	88.5 (2)	C28—C27—H27	120.7
N2—Cu1—O2	88.5 (2)	C26—C27—H27	120.7
O1—Cu1—O2	53.6 (2)	N16—C62—C63	121.1 (9)
N4—Cu1—N1	105.4 (2)	N16—C62—C61	120.4 (8)
N2—Cu1—N1	79.2 (3)	C63—C62—C61	118.4 (7)
N3—Cu1—N1	103.1 (2)	N4—C20—C19	123.4 (8)
O1—Cu1—N1	94.4 (2)	N4—C20—H20	118.3
N6—Cu2—N9	177.7 (3)	C19—C20—H20	118.3
N6—Cu2—N7	81.5 (2)	C48—C47—C52	118.0 (8)
N9—Cu2—N7	97.2 (3)	C48—C47—S1	121.1 (6)
N6—Cu2—O4	92.2 (3)	C52—C47—S1	120.6 (7)
N9—Cu2—O4	88.2 (2)	C25—C24—C23	117.8 (8)
N7—Cu2—O4	156.5 (3)	C25—C24—H24	121.1
N7—Cu2—O5	103.3 (3)	C23—C24—H24	121.1
N9—Cu2—O5	88.4 (3)	O10—N12—O11	124.4 (14)
O4—Cu2—O5	53.7 (3)	O10—N12—O12	117.4 (14)

N6—Cu2—O5	89.9 (3)	O11—N12—O12	118.3 (12)
N6—Cu2—N8	102.6 (2)	C8—C7—C6	119.4 (8)
N9—Cu2—N8	79.6 (2)	C8—C7—H7	120.3
N7—Cu2—N8	115.1 (2)	C6—C7—H7	120.3
O4—Cu2—N8	88.4 (2)	N8—C35—C34	124.0 (7)
O15—S2—O16	116.9 (4)	N8—C35—H35	118.0
O15—S2—C59	108.4 (4)	C34—C35—H35	118.0
O16—S2—C59	108.2 (3)	C34—C33—C32	121.6 (7)
O15—S2—C53	108.7 (4)	C34—C33—H33	119.2
O16—S2—C53	107.2 (4)	C32—C33—H33	119.2
C59—S2—C53	107.0 (3)	C19—C18—C17	119.0 (8)
O13—S1—O14	119.1 (3)	C19—C18—H18	120.5
O13—S1—C41	107.5 (3)	C17—C18—H18	120.5
O14—S1—C41	108.1 (4)	N7—C30—C29	124.0 (8)
O13—S1—C47	107.3 (4)	N7—C30—H30	118.0
O14—S1—C47	106.5 (4)	C29—C30—H30	118.0
C41—S1—C47	107.8 (4)	C57—C58—C53	121.1 (8)
C30—N7—C26	118.0 (7)	C57—C58—H58	119.4
C30—N7—Cu2	128.2 (5)	C53—C58—H58	119.4
C26—N7—Cu2	113.8 (5)	C39—C40—N9	120.4 (8)
C11—N3—C15	120.8 (7)	C39—C40—H40	119.8
C11—N3—Cu1	112.7 (5)	N9—C40—H40	119.8
C15—N3—Cu1	126.4 (5)	C28—C29—C30	117.3 (9)
N9—C36—C37	119.6 (6)	C28—C29—H29	121.3
N9—C36—C31	116.5 (6)	C30—C29—H29	121.3
C37—C36—C31	123.9 (7)	N2—C10—C9	123.2 (8)
C1—N1—C5	118.8 (6)	N2—C10—H10	118.4
C1—N1—Cu1	112.8 (5)	C9—C10—H10	118.4
C5—N1—Cu1	128.3 (5)	C43—C42—C41	120.0 (7)
C36—N9—C40	120.5 (6)	C43—C42—H42	120.0
C36—N9—Cu2	116.8 (5)	C41—C42—H42	120.0
C40—N9—Cu2	122.7 (6)	C5—C4—C3	119.8 (8)
C16—N4—C20	118.5 (6)	C5—C4—H4	120.1
C16—N4—Cu1	115.1 (5)	C3—C4—H4	120.1
C20—N4—Cu1	126.3 (5)	N1—C5—C4	122.2 (7)
C10—N2—C6	118.8 (7)	N1—C5—H5	118.9
C10—N2—Cu1	124.4 (6)	C4—C5—H5	118.9
C6—N2—Cu1	116.8 (5)	C33—C34—C35	117.3 (7)

C35—N8—C31	117.7 (6)	C33—C34—H34	121.4
C35—N8—Cu2	130.7 (5)	C35—C34—H34	121.3
C31—N8—Cu2	111.3 (4)	C20—C19—C18	118.6 (8)
N5—O1—Cu1	106.8 (5)	C20—C19—H19	120.7
N4—C16—C17	121.3 (7)	C18—C19—H19	120.7
N4—C16—C11	114.8 (7)	H1WA—O1W—H1WB	104.5
C17—C16—C11	124.0 (8)	C29—C28—C27	120.9 (9)
N10—O4—Cu2	104.3 (6)	C29—C28—H28	119.5
N6—C21—C22	120.2 (8)	C27—C28—H28	119.5
N6—C21—C26	115.8 (7)	C58—C57—C56	121.1 (8)
C22—C21—C26	124.0 (8)	C58—C57—H57	119.5
N8—C31—C32	121.7 (6)	C56—C57—H57	119.5
N8—C31—C36	115.4 (6)	C45—C46—C41	121.0 (7)
C32—C31—C36	122.9 (6)	C45—C46—H46	119.5
C44—N13—H13B	120.0	C41—C46—H46	119.5
C44—N13—H13A	120.0	C13—C12—C11	119.1 (8)
H13B—N13—H13A	120.0	C13—C12—H12	120.5
O6—N10—O5	124.7 (9)	C11—C12—H12	120.5
O6—N10—O4	119.6 (9)	N6—C25—C24	123.6 (8)
O5—N10—O4	115.7 (8)	N6—C25—H25	118.2
N3—C11—C12	119.9 (7)	C24—C25—H25	118.2
N3—C11—C16	116.0 (7)	C61—C60—C59	121.6 (8)
C12—C11—C16	124.1 (8)	C61—C60—H60	119.2
C56—N15—H15B	120.0	C59—C60—H60	119.2
C56—N15—H15A	120.0	C62—N16—H16B	120.0
H15B—N15—H15A	120.0	C62—N16—H16A	120.0
N1—C1—C2	121.6 (7)	H16B—N16—H16A	120.0
N1—C1—C6	116.0 (6)	C42—C43—C44	120.2 (7)
C2—C1—C6	122.3 (7)	C42—C43—H43	119.9
C64—C59—C60	118.9 (7)	C44—C43—H43	119.9
C64—C59—S2	121.0 (6)	C46—C45—C44	121.0 (7)
C60—C59—S2	119.9 (6)	C46—C45—H45	119.5
O3—N5—O2	125.2 (10)	C44—C45—H45	119.5
O3—N5—O1	119.1 (10)	C64—C63—C62	120.0 (8)
O2—N5—O1	115.4 (7)	C64—C63—H63	120.0
C25—N6—C21	119.1 (7)	C62—C63—H63	120.0
C25—N6—Cu2	126.1 (6)	C8—C9—C10	117.8 (8)
C21—N6—Cu2	114.7 (5)	C8—C9—H9	121.1

C38—C37—C36	119.6 (7)	C10—C9—H9	121.1
C38—C37—H37	120.2	C60—C61—C62	120.1 (8)
C36—C37—H37	120.2	C60—C61—H61	119.9
O9—N11—O7	121.2 (10)	C62—C61—H61	120.0
O9—N11—O8	121.5 (10)	C3—C2—C1	118.7 (8)
O7—N11—O8	117.3 (9)	C3—C2—H2	120.6
N7—C26—C27	121.2 (8)	C1—C2—H2	120.6
N7—C26—C21	114.2 (7)	C4—C3—C2	118.8 (8)
C27—C26—C21	124.7 (8)	C4—C3—H3	120.6
C63—C64—C59	120.9 (7)	C2—C3—H3	120.6
C63—C64—H64	119.5	C7—C8—C9	120.8 (8)
C59—C64—H64	119.5	C7—C8—H8	119.6
C54—C53—C58	119.0 (8)	C9—C8—H8	119.6
C54—C53—S2	121.2 (6)	C50—N14—H14B	120.0
C58—C53—S2	119.9 (6)	C50—N14—H14A	120.0
C23—C22—C21	120.1 (8)	H14B—N14—H14A	120.0
C23—C22—H22	119.9	C48—C49—C50	120.4 (8)
C21—C22—H22	119.9	C48—C49—H49	119.8
N2—C6—C7	120.0 (7)	C50—C49—H49	119.8
N2—C6—C1	115.1 (6)	C38—C39—C40	119.8 (8)
C7—C6—C1	124.9 (7)	C38—C39—H39	120.1
C53—C54—C55	120.1 (8)	C40—C39—H39	120.1
C53—C54—H54	120.0	C22—C23—C24	119.2 (8)
C55—C54—H54	119.9	C22—C23—H23	120.4
N3—C15—C14	121.3 (8)	C24—C23—H23	120.4
N3—C15—H15	119.4	C52—C51—C50	122.7 (9)
C14—C15—H15	119.4	C52—C51—H51	118.6
C18—C17—C16	119.2 (8)	C50—C51—H51	118.6
C18—C17—H17	120.4	C39—C38—C37	120.1 (7)
C16—C17—H17	120.4	C39—C38—H38	120.0
C33—C32—C31	117.7 (7)	C37—C38—H38	120.0
C33—C32—H32	121.1	C51—C52—C47	118.9 (9)
C31—C32—H32	121.1	C51—C52—H52	120.6
N13—C44—C45	121.0 (8)	C47—C52—H52	120.6
N13—C44—C43	120.8 (8)	C51—C50—N14	120.1 (9)
C45—C44—C43	118.2 (7)	C51—C50—C49	118.4 (8)
C12—C13—C14	120.2 (8)	N14—C50—C49	121.4 (10)
C12—C13—H13	119.9	H2WA—O2W—H2WB	104.5

C14—C13—H13	119.9	C54—C55—C56	121.5 (8)
C13—C14—C15	118.7 (8)	C54—C55—H55	119.2
C13—C14—H14	120.7	C56—C55—H55	119.2
C15—C14—H14	120.6	N15—C56—C57	122.6 (8)
H3WA—O3W—H3WB	104.5	N15—C56—C55	120.2 (8)

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

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Cd1	0.43261 (3)	0.54132 (4)	0.737279 (11)	0.02874 (11)
S1	0.74634 (9)	0.27163 (13)	1.01201 (4)	0.0322 (2)
O8	-0.0047 (2)	0.5606 (4)	0.68556 (12)	0.0386 (6)
O3	0.4060 (3)	0.8570 (4)	0.69393 (12)	0.0418 (7)
O2	0.6870 (3)	0.1332 (4)	1.04348 (11)	0.0450 (7)
O1	0.8299 (3)	0.4058 (4)	1.04548 (11)	0.0464 (7)
O1W	0.6226 (3)	0.3883 (4)	0.77740 (15)	0.0518 (8)
H1WA	0.617 (4)	0.289 (4)	0.796 (2)	0.078*
H1WB	0.7026 (16)	0.419 (6)	0.780 (2)	0.078*
O6	0.2029 (2)	0.5013 (3)	0.68877 (12)	0.0334 (6)
N1	0.3598 (3)	0.6080 (4)	0.82442 (12)	0.0276 (7)
H1A	0.354	0.7301	0.8281	0.033*
H1B	0.2788	0.561	0.8233	0.033*
O7	0.1450 (2)	0.7326 (3)	0.73687 (11)	0.0348 (6)
N2	0.4402 (3)	0.3968 (4)	0.64828 (13)	0.0319 (7)
H2A	0.4728	0.2836	0.6558	0.038*
H2B	0.3573	0.3847	0.629	0.038*
O5	0.5767 (3)	1.0234 (4)	0.68408 (16)	0.0595 (9)
O4	0.6006 (3)	0.7573 (4)	0.72484 (13)	0.0485 (7)
C2	0.4128 (3)	0.3774 (5)	0.90140 (15)	0.0278 (8)
H2	0.331	0.3233	0.8897	0.033*
C3	0.5016 (3)	0.2985 (5)	0.94522 (15)	0.0297 (8)
H3	0.4813	0.1896	0.9626	0.036*
C5	0.6521 (4)	0.5467 (5)	0.93827 (17)	0.0351 (9)
H5	0.7321	0.604	0.9513	0.042*
C9	0.7164 (4)	0.5219 (5)	0.57185 (17)	0.0371 (9)
H9	0.8024	0.4855	0.5705	0.045*
C11	0.5343 (4)	0.7193 (5)	0.53863 (16)	0.0321 (8)
H11	0.4979	0.8164	0.5154	0.039*
C1	0.4445 (3)	0.5370 (5)	0.87457 (15)	0.0250 (8)
C7	0.5161 (4)	0.4862 (5)	0.61023 (15)	0.0279 (8)
C4	0.6217 (3)	0.3830 (5)	0.96325 (14)	0.0273 (8)
C6	0.5631 (4)	0.6239 (5)	0.89404 (16)	0.0342 (9)
H6	0.5824	0.7342	0.8772	0.041*
C8	0.6441 (4)	0.4341 (5)	0.60922 (17)	0.0372 (9)
H8	0.6819	0.3402	0.6336	0.045*

N4	0.1118 (3)	0.5987 (4)	0.70370 (13)	0.0284 (7)
N3	0.5277 (3)	0.8834 (4)	0.70023 (14)	0.0354 (7)
C10	0.6612 (3)	0.6638 (5)	0.53643 (15)	0.0276 (8)
C12	0.4613 (3)	0.6307 (5)	0.57542 (16)	0.0325 (8)
H12	0.3755	0.6678	0.5769	0.039*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cd1	0.03052 (17)	0.02900 (18)	0.02760 (17)	-0.00369 (11)	0.00746 (11)	-0.00069 (11)
S1	0.0335 (5)	0.0401 (6)	0.0227 (5)	0.0126 (4)	0.0039 (4)	-0.0002 (4)
O8	0.0243 (15)	0.0460 (17)	0.0433 (16)	-0.0039 (12)	-0.0016 (12)	-0.0070 (13)
O3	0.0279 (15)	0.0465 (17)	0.0513 (17)	-0.0024 (13)	0.0073 (12)	-0.0076 (14)
O2	0.0478 (17)	0.0553 (18)	0.0351 (15)	0.0218 (14)	0.0168 (13)	0.0167 (13)
O1	0.0439 (17)	0.0564 (19)	0.0345 (15)	0.0132 (14)	-0.0065 (13)	-0.0185 (13)
O1W	0.0275 (15)	0.0487 (19)	0.078 (2)	0.0008 (14)	0.0050 (15)	0.0131 (16)
O6	0.0288 (14)	0.0311 (15)	0.0414 (15)	0.0052 (11)	0.0085 (12)	-0.0065 (11)
N1	0.0273 (16)	0.0235 (15)	0.0321 (16)	0.0033 (13)	0.0055 (13)	0.0023 (13)
O7	0.0352 (15)	0.0271 (15)	0.0391 (15)	0.0022 (11)	-0.0024 (12)	-0.0087 (12)
N2	0.0299 (17)	0.0335 (17)	0.0345 (17)	-0.0053 (13)	0.0111 (14)	-0.0028 (14)
O5	0.074 (2)	0.0312 (17)	0.081 (2)	-0.0141 (16)	0.0371 (19)	0.0068 (16)
O4	0.0365 (16)	0.0369 (17)	0.072 (2)	-0.0002 (13)	0.0071 (15)	0.0025 (14)
C2	0.0230 (19)	0.031 (2)	0.0308 (19)	-0.0011 (16)	0.0075 (15)	-0.0034 (16)
C3	0.035 (2)	0.028 (2)	0.0290 (19)	0.0023 (16)	0.0143 (16)	0.0042 (15)
C5	0.029 (2)	0.036 (2)	0.039 (2)	-0.0013 (17)	-0.0010 (16)	-0.0051 (18)
C9	0.028 (2)	0.043 (2)	0.043 (2)	0.0080 (17)	0.0144 (17)	0.0093 (18)
C11	0.033 (2)	0.029 (2)	0.033 (2)	0.0000 (16)	0.0017 (16)	0.0028 (16)
C1	0.0269 (19)	0.0238 (18)	0.0244 (18)	0.0044 (15)	0.0045 (14)	-0.0017 (15)
C7	0.027 (2)	0.031 (2)	0.0266 (19)	-0.0082 (15)	0.0080 (15)	-0.0101 (15)
C4	0.0267 (19)	0.032 (2)	0.0226 (18)	0.0051 (16)	0.0032 (14)	-0.0027 (15)
C6	0.038 (2)	0.025 (2)	0.037 (2)	-0.0034 (17)	-0.0008 (17)	0.0029 (17)
C8	0.036 (2)	0.038 (2)	0.040 (2)	0.0112 (17)	0.0112 (18)	0.0113 (18)
N4	0.0308 (18)	0.0259 (17)	0.0285 (16)	0.0008 (13)	0.0047 (13)	0.0022 (13)
N3	0.039 (2)	0.0270 (18)	0.0431 (19)	-0.0014 (16)	0.0154 (16)	-0.0032 (15)
C10	0.0284 (19)	0.029 (2)	0.0261 (18)	-0.0030 (15)	0.0063 (15)	-0.0051 (15)
C12	0.0217 (19)	0.040 (2)	0.037 (2)	0.0018 (17)	0.0093 (16)	-0.0046 (18)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
Cd1—N1	2.301 (3)	N2—C7	1.424 (4)
Cd1—O1W	2.313 (3)	O5—N3	1.226 (4)
Cd1—N2	2.314 (3)	O4—N3	1.264 (4)
Cd1—O4	2.395 (3)	C2—C3	1.372 (5)
Cd1—O6	2.465 (3)	C2—C1	1.384 (5)
Cd1—O7 <sup>i</sup>	2.499 (3)	C3—C4	1.386 (5)
Cd1—O3	2.511 (3)	C5—C6	1.374 (5)
S1—O2	1.437 (3)	C5—C4	1.385 (5)
S1—O1	1.442 (3)	C9—C8	1.383 (5)
S1—C4	1.761 (3)	C9—C10	1.383 (5)
S1—C10 <sup>ii</sup>	1.765 (3)	C11—C10	1.378 (5)
O8—N4	1.237 (4)	C11—C12	1.381 (5)
O3—N3	1.254 (4)	C1—C6	1.385 (5)
O6—N4	1.269 (4)	C7—C8	1.377 (5)
N1—C1	1.425 (4)	C7—C12	1.389 (5)
O7—N4	1.254 (4)	C10—S1 <sup>iv</sup>	1.765 (3)
O7—Cd1 <sup>iii</sup>	2.499 (3)		

Angles de liaisons (°)			
N1—Cd1—O1W	97.51 (11)	N4—O7—Cd1 <sup>iii</sup>	141.6 (2)
N1—Cd1—N2	158.10 (11)	C7—N2—Cd1	115.7 (2)
O1W—Cd1—N2	89.02 (12)	N3—O4—Cd1	98.4 (2)
N1—Cd1—O4	107.98 (11)	C3—C2—C1	120.3 (3)
O1W—Cd1—O4	77.58 (11)	C2—C3—C4	119.2 (3)
N2—Cd1—O4	93.82 (10)	C6—C5—C4	119.5 (3)
N1—Cd1—O6	89.61 (10)	C8—C9—C10	120.1 (3)
O1W—Cd1—O6	144.23 (10)	C10—C11—C12	120.0 (3)
N2—Cd1—O6	73.41 (10)	C2—C1—C6	120.2 (3)
O4—Cd1—O6	133.20 (9)	C2—C1—N1	120.6 (3)
N1—Cd1—O7 <sup>i</sup>	79.77 (10)	C6—C1—N1	119.1 (3)
O1W—Cd1—O7 <sup>i</sup>	75.59 (10)	C8—C7—C12	120.1 (3)
N2—Cd1—O7 <sup>i</sup>	81.69 (10)	C8—C7—N2	120.5 (3)
O4—Cd1—O7 <sup>i</sup>	152.85 (9)	C12—C7—N2	119.3 (3)
O6—Cd1—O7 <sup>i</sup>	71.27 (8)	C5—C4—C3	120.9 (3)
N1—Cd1—O3	96.90 (10)	C5—C4—S1	118.2 (3)
O1W—Cd1—O3	129.32 (10)	C3—C4—S1	120.5 (3)

N2—Cd1—O3	94.97 (10)	C5—C6—C1	119.9 (3)
O4—Cd1—O3	51.76 (10)	C7—C8—C9	119.8 (3)
O6—Cd1—O3	83.97 (9)	O8—N4—O7	122.3 (3)
O7 <sup>i</sup> —Cd1—O3	154.98 (9)	O8—N4—O6	120.2 (3)
O2—S1—O1	118.50 (18)	O7—N4—O6	117.5 (3)
O2—S1—C4	108.65 (17)	O5—N3—O3	123.2 (3)
O1—S1—C4	109.56 (18)	O5—N3—O4	120.0 (3)
O2—S1—C10 <sup>ii</sup>	108.67 (17)	O3—N3—O4	116.7 (3)
O1—S1—C10 <sup>ii</sup>	107.66 (17)	C11—C10—C9	120.1 (3)
C4—S1—C10 <sup>ii</sup>	102.63 (16)	C11—C10—S1 <sup>iv</sup>	120.3 (3)
N3—O3—Cd1	93.1 (2)	C9—C10—S1 <sup>iv</sup>	119.6 (3)
N4—O6—Cd1	120.6 (2)	C11—C12—C7	119.8 (3)
C1—N1—Cd1	112.5 (2)		

Codes de symétries: (i)  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$ .

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

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Cu1	0.34238 (11)	0.50395 (3)	0.20348 (2)	0.03302 (17)
Cu2	0.17293 (12)	0.49010 (3)	0.53427 (2)	0.03729 (19)
S1	0.0805 (2)	0.22421 (6)	0.36258 (5)	0.0305 (3)
S2	0.5956 (2)	0.75212 (6)	0.38424 (5)	0.0326 (3)
Cl1	0.6545 (4)	0.47765 (11)	0.24269 (9)	0.0705 (5)
Cl2	0.5043 (2)	0.49637 (7)	0.12019 (5)	0.0390 (3)
Cl3	0.4943 (3)	0.44558 (9)	0.55650 (7)	0.0529 (4)
Cl4	-0.0077 (3)	0.51898 (9)	0.46749 (6)	0.0543 (4)
O1W	-0.0896 (8)	0.4003 (3)	0.1246 (2)	0.0527 (11)
O1	0.0242 (11)	0.5343 (3)	0.1835 (2)	0.0754 (16)*
O2	0.156 (2)	0.5121 (6)	0.2727 (5)	0.152 (4)*
O3	-0.1289 (7)	0.1975 (2)	0.35426 (16)	0.0417 (10)
O4	0.2575 (7)	0.1792 (2)	0.36801 (15)	0.0433 (10)
O5	0.4739 (8)	0.8134 (2)	0.38312 (16)	0.0435 (10)
O6	0.8232 (7)	0.7570 (2)	0.38901 (15)	0.0441 (10)
N1	0.2689 (8)	0.4034 (2)	0.19425 (16)	0.0313 (9)
N2	0.0290 (10)	0.3982 (3)	0.53835 (18)	0.0457 (13)
N3	0.4221 (8)	0.6042 (2)	0.20067 (17)	0.0351 (10)
N4	0.2691 (8)	0.5868 (2)	0.54745 (16)	0.0362 (11)
C1	0.2257 (9)	0.3604 (2)	0.23491 (18)	0.0273 (10)
C2	0.0187 (10)	0.3480 (3)	0.2483 (2)	0.0417 (14)
C3	-0.0260 (10)	0.3074 (4)	0.2877 (2)	0.0430 (14)
C4	0.1376 (9)	0.2789 (3)	0.31362 (19)	0.0308 (11)
C5	0.3429 (10)	0.2911 (3)	0.3007 (2)	0.0366 (12)
C6	0.3924 (9)	0.3318 (3)	0.2612 (2)	0.0375 (13)
C7	0.0673 (9)	0.2747 (3)	0.41475 (19)	0.0311 (11)
C8	-0.1176 (9)	0.3115 (3)	0.4233 (2)	0.0395 (13)
C9	-0.1259 (10)	0.3521 (3)	0.4648 (2)	0.0431 (14)
C10	0.0424 (11)	0.3548 (3)	0.49629 (19)	0.0364 (13)
C11	0.2251 (12)	0.3182 (3)	0.4875 (2)	0.0443 (15)
C12	0.2355 (10)	0.2789 (3)	0.4459 (2)	0.0385 (13)
C13	0.4620 (9)	0.6392 (3)	0.24512 (19)	0.0293 (11)
C14	0.6646 (10)	0.6405 (3)	0.2650 (2)	0.0401 (13)
C15	0.7042 (10)	0.6735 (3)	0.3074 (2)	0.0377 (13)
C16	0.5417 (9)	0.7073 (3)	0.3309 (2)	0.0324 (12)
C17	0.3381 (10)	0.7066 (3)	0.3111 (2)	0.0392 (13)

C18	0.3002 (9)	0.6718 (3)	0.2691 (2)	0.0353 (12)
C19	0.4977 (10)	0.7032 (3)	0.43205 (19)	0.0312 (11)
C20	0.6258 (10)	0.6552 (3)	0.4526 (2)	0.0418 (14)
C21	0.5497 (11)	0.6172 (3)	0.4913 (2)	0.0409 (14)
C22	0.3450 (10)	0.6273 (3)	0.50833 (19)	0.0321 (11)
C23	0.2128 (10)	0.6745 (3)	0.4868 (2)	0.0375 (13)
C24	0.2915 (10)	0.7126 (3)	0.4488 (2)	0.0354 (12)
H1AW	-0.129	0.3597	0.1247	0.079*
H1A	0.1547	0.4016	0.1746	0.038*
H1B	0.3773	0.3849	0.1777	0.038*
H2A	-0.1093	0.405	0.545	0.055*
H2B	0.085	0.3762	0.5639	0.055*
H3A	0.5389	0.608	0.182	0.042*
H3B	0.3166	0.6257	0.1851	0.042*
H4A	0.1589	0.6086	0.5611	0.043*
H4B	0.3725	0.5851	0.57	0.043*
H2	-0.0918	0.3671	0.2307	0.05*
H3	-0.166	0.2994	0.2968	0.052*
H5	0.4521	0.2719	0.3187	0.044*
H6	0.5328	0.3397	0.2524	0.045*
H8	-0.232	0.3091	0.402	0.047*
H9	-0.2467	0.3775	0.471	0.052*
H11	0.3388	0.32	0.509	0.053*
H12	0.3589	0.2551	0.4392	0.046*
H14	0.7747	0.6184	0.2491	0.048*
H15	0.8402	0.6733	0.3206	0.045*
H17	0.2286	0.7297	0.3264	0.047*
H18	0.1632	0.6701	0.2565	0.042*
H20	0.7622	0.6482	0.4407	0.05*
H21	0.636	0.585	0.5057	0.049*
H23	0.0743	0.6804	0.4977	0.045*
H24	0.2056	0.7448	0.4342	0.042*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cu1	0.0409 (4)	0.0267 (3)	0.0314 (3)	-0.0027 (3)	-0.0021 (3)	0.0033 (3)
Cu2	0.0488 (4)	0.0298 (3)	0.0333 (3)	-0.0030 (3)	-0.0035 (3)	0.0001 (3)
S1	0.0420 (7)	0.0224 (6)	0.0270 (6)	-0.0030 (5)	0.0034 (5)	-0.0008 (5)
S2	0.0422 (7)	0.0258 (6)	0.0296 (6)	-0.0069 (5)	-0.0001 (6)	0.0000 (5)
Cl1	0.0735 (13)	0.0585 (11)	0.0796 (13)	0.0029 (10)	-0.0109 (11)	0.0091 (10)
Cl2	0.0467 (7)	0.0355 (6)	0.0349 (6)	-0.0037 (6)	-0.0061 (6)	0.0039 (6)
Cl3	0.0448 (8)	0.0478 (9)	0.0663 (10)	0.0089 (7)	-0.0074 (8)	-0.0013 (8)
Cl4	0.0639 (10)	0.0484 (9)	0.0505 (9)	0.0016 (8)	-0.0172 (8)	0.0039 (7)
O1W	0.048 (3)	0.052 (3)	0.058 (3)	0.004 (2)	-0.005 (2)	-0.004 (2)
O3	0.045 (2)	0.039 (2)	0.041 (2)	-0.0165 (19)	0.0050 (18)	-0.0049 (18)
O4	0.059 (3)	0.031 (2)	0.040 (2)	0.0124 (18)	0.010 (2)	0.0027 (17)
O5	0.062 (3)	0.0282 (19)	0.040 (2)	0.0007 (19)	0.005 (2)	0.0009 (18)
O6	0.044 (2)	0.050 (2)	0.039 (2)	-0.021 (2)	-0.0050 (18)	-0.0023 (19)
N1	0.040 (2)	0.027 (2)	0.027 (2)	-0.0004 (18)	0.0000 (18)	0.0059 (17)
N2	0.071 (4)	0.036 (3)	0.030 (2)	-0.013 (3)	0.012 (2)	-0.008 (2)
N3	0.047 (3)	0.029 (2)	0.029 (2)	-0.003 (2)	-0.005 (2)	0.0015 (19)
N4	0.051 (3)	0.031 (2)	0.026 (2)	-0.006 (2)	0.004 (2)	0.0013 (18)
C1	0.037 (3)	0.022 (2)	0.023 (2)	0.001 (2)	-0.001 (2)	0.0035 (19)
C2	0.037 (3)	0.050 (4)	0.038 (3)	0.011 (3)	-0.002 (3)	0.018 (3)
C3	0.034 (3)	0.055 (4)	0.040 (3)	-0.001 (3)	0.006 (2)	0.019 (3)
C4	0.039 (3)	0.028 (2)	0.026 (2)	0.004 (2)	0.003 (2)	0.001 (2)
C5	0.036 (3)	0.036 (3)	0.038 (3)	0.005 (2)	-0.005 (3)	0.010 (2)
C6	0.028 (3)	0.040 (3)	0.045 (3)	0.001 (2)	0.001 (2)	0.013 (3)
C7	0.040 (3)	0.029 (3)	0.025 (2)	-0.001 (2)	0.003 (2)	0.003 (2)
C8	0.032 (3)	0.046 (3)	0.041 (3)	0.005 (2)	-0.001 (2)	-0.011 (3)
C9	0.035 (3)	0.050 (3)	0.044 (3)	0.002 (3)	0.008 (3)	-0.016 (3)
C10	0.055 (4)	0.030 (3)	0.024 (2)	-0.008 (3)	0.007 (2)	-0.004 (2)
C11	0.061 (4)	0.040 (3)	0.032 (3)	0.004 (3)	-0.010 (3)	-0.002 (2)
C12	0.042 (3)	0.034 (3)	0.039 (3)	0.009 (2)	-0.007 (3)	-0.001 (2)
C13	0.034 (3)	0.025 (2)	0.030 (2)	-0.006 (2)	0.000 (2)	0.000 (2)
C14	0.034 (3)	0.041 (3)	0.045 (3)	0.000 (3)	-0.002 (3)	-0.007 (3)
C15	0.032 (3)	0.038 (3)	0.043 (3)	0.000 (2)	-0.002 (2)	-0.005 (2)
C16	0.040 (3)	0.028 (3)	0.029 (2)	-0.005 (2)	-0.001 (2)	0.003 (2)
C17	0.032 (3)	0.046 (3)	0.039 (3)	0.002 (3)	-0.004 (2)	-0.005 (3)
C18	0.028 (3)	0.037 (3)	0.040 (3)	0.000 (2)	-0.006 (2)	-0.002 (2)
C19	0.042 (3)	0.025 (2)	0.027 (2)	-0.001 (2)	0.001 (2)	0.001 (2)

C20	0.041 (3)	0.042 (3)	0.042 (3)	0.002 (3)	0.008 (3)	0.006 (3)
C21	0.042 (3)	0.041 (3)	0.039 (3)	0.009 (3)	0.004 (2)	0.012 (3)
C22	0.041 (3)	0.028 (2)	0.027 (2)	-0.003 (2)	0.000 (2)	0.000 (2)
C23	0.035 (3)	0.036 (3)	0.041 (3)	0.003 (2)	0.004 (2)	0.002 (2)
C24	0.039 (3)	0.033 (3)	0.035 (3)	0.004 (2)	-0.004 (2)	0.001 (2)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
Cu1—N3	2.064 (5)	C13—C14	1.388 (8)
Cu1—N1	2.075 (5)	C16—C15	1.386 (8)
Cu1—O1	2.165 (7)	C16—C17	1.392 (9)
Cu1—O2	2.239 (12)	C4—C5	1.363 (9)
Cu1—Cl1	2.302 (2)	C4—C3	1.375 (8)
Cu1—Cl2	2.5078 (15)	N2—C10	1.446 (7)
Cu2—N2	2.048 (5)	C7—C12	1.364 (8)
Cu2—N4	2.056 (5)	C7—C8	1.398 (8)
Cu2—Cl4	2.2328 (17)	C1—C2	1.377 (8)
Cu2—Cl3	2.2935 (19)	C1—C6	1.396 (8)
Cu2—Cl2 <sup>i</sup>	2.6229 (15)	C22—C21	1.387 (9)
S1—O4	1.440 (4)	C22—C23	1.390 (8)
S1—O3	1.441 (4)	C19—C20	1.373 (8)
S1—C7	1.752 (5)	C19—C24	1.391 (9)
S1—C4	1.768 (5)	C17—C18	1.369 (8)
S2—O6	1.443 (5)	C12—C11	1.386 (9)
S2—O5	1.444 (4)	C23—C24	1.382 (9)
S2—C19	1.748 (5)	C10—C9	1.369 (9)
S2—C16	1.750 (6)	C10—C11	1.384 (10)
Cl2—Cu2 <sup>ii</sup>	2.6229 (15)	C6—C5	1.391 (8)
N1—C1	1.433 (6)	C20—C21	1.391 (8)
N3—C13	1.428 (7)	C3—C2	1.380 (8)
N4—C22	1.426 (7)	C15—C14	1.360 (9)
C13—C18	1.376 (8)	C9—C8	1.398 (8)

Angles de liaisons (°)			
N3—Cu1—N1	170.78 (19)	C18—C13—C14	119.0 (5)
N3—Cu1—O1	86.8 (2)	C18—C13—N3	120.6 (5)
N1—Cu1—O1	91.9 (2)	C14—C13—N3	120.4 (5)
N3—Cu1—O2	95.1 (4)	C15—C16—C17	119.6 (5)
N1—Cu1—O2	93.2 (3)	C15—C16—S2	119.7 (4)
O1—Cu1—O2	73.0 (4)	C17—C16—S2	120.7 (5)
N3—Cu1—Cl1	91.75 (15)	C5—C4—C3	120.2 (5)
N1—Cu1—Cl1	91.56 (15)	C5—C4—S1	120.1 (4)
O1—Cu1—Cl1	166.69 (18)	C3—C4—S1	119.7 (4)
O2—Cu1—Cl1	93.9 (3)	C10—N2—Cu2	117.8 (4)

N3—Cu1—Cl2	85.72 (14)	C12—C7—C8	120.6 (5)
N1—Cu1—Cl2	85.48 (13)	C12—C7—S1	120.7 (5)
O1—Cu1—Cl2	99.37 (17)	C8—C7—S1	118.6 (4)
O2—Cu1—Cl2	172.3 (3)	C2—C1—C6	120.0 (5)
Cl1—Cu1—Cl2	93.71 (7)	C2—C1—N1	119.7 (5)
N2—Cu2—N4	164.05 (19)	C6—C1—N1	120.3 (5)
N2—Cu2—Cl4	92.89 (18)	C21—C22—C23	120.8 (5)
N4—Cu2—Cl4	93.00 (15)	C21—C22—N4	118.9 (5)
N2—Cu2—Cl3	91.7 (2)	C23—C22—N4	120.2 (6)
N4—Cu2—Cl3	93.26 (16)	C20—C19—C24	120.5 (5)
Cl4—Cu2—Cl3	140.19 (8)	C20—C19—S2	119.4 (5)
N2—Cu2—Cl2 <sup>i</sup>	81.63 (14)	C24—C19—S2	120.1 (4)
N4—Cu2—Cl2 <sup>i</sup>	82.57 (13)	C18—C17—C16	119.6 (6)
Cl4—Cu2—Cl2 <sup>i</sup>	119.63 (7)	C7—C12—C11	121.0 (6)
Cl3—Cu2—Cl2 <sup>i</sup>	100.16 (6)	C24—C23—C22	118.6 (6)
O4—S1—O3	119.6 (3)	C9—C10—C11	120.9 (5)
O4—S1—C7	108.1 (3)	C9—C10—N2	118.8 (6)
O3—S1—C7	107.4 (3)	C11—C10—N2	120.3 (6)
O4—S1—C4	107.8 (3)	C5—C6—C1	118.2 (5)
O3—S1—C4	107.1 (3)	C19—C20—C21	119.5 (6)
C7—S1—C4	106.0 (2)	C4—C3—C2	119.7 (6)
O6—S2—O5	118.2 (3)	C17—C18—C13	120.9 (5)
O6—S2—C19	108.7 (3)	C1—C2—C3	120.5 (5)
O5—S2—C19	107.5 (3)	C14—C15—C16	119.9 (6)
O6—S2—C16	107.7 (3)	C10—C9—C8	120.5 (6)
O5—S2—C16	108.2 (3)	C4—C5—C6	121.3 (5)
C19—S2—C16	105.9 (2)	C15—C14—C13	120.9 (6)
Cu1—Cl2—Cu2 <sup>ii</sup>	129.80 (6)	C23—C24—C19	120.7 (5)
C1—N1—Cu1	121.7 (3)	C22—C21—C20	119.9 (6)
C13—N3—Cu1	119.0 (3)	C7—C8—C9	118.2 (6)
C22—N4—Cu2	119.9 (4)	C10—C11—C12	118.8 (6)

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

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cd1	0.5000	0.5000	0.5000	0.03454 (13)
O1W	0.64920 (19)	0.7456 (4)	0.55590 (18)	0.0368 (5)
O1	1.1692 (2)	0.2801 (4)	0.52719 (19)	0.0415 (6)
O2	1.22054 (19)	0.4088 (4)	0.69789 (19)	0.0417 (5)
O3	0.4303 (2)	0.4966 (4)	0.65203 (19)	0.0479 (6)
O4	0.6263 (2)	0.5165 (4)	0.7463 (2)	0.0522 (7)
O5	0.5000 (2)	0.4950 (4)	0.83105 (19)	0.0530 (7)
N1	0.6394 (2)	0.2370 (4)	0.5636 (2)	0.0326 (6)
N2	1.1400 (3)	0.3285 (4)	0.6040 (3)	0.0472 (7)
N3	0.5212 (2)	0.5035 (3)	0.7455 (2)	0.0285 (5)
C1	0.7671 (2)	0.2588 (4)	0.5783 (2)	0.0285 (6)
C2	0.8029 (3)	0.1989 (5)	0.4937 (3)	0.0353 (7)
C3	0.9249 (3)	0.2223 (5)	0.5046 (3)	0.0342 (7)
C4	1.0117 (2)	0.3054 (4)	0.5997 (2)	0.0272 (6)
C5	0.9755 (3)	0.3647 (5)	0.6849 (2)	0.0327 (7)
C6	0.8528 (3)	0.3421 (5)	0.6738 (2)	0.0333 (7)
H1W	0.700 (3)	0.740 (8)	0.524 (3)	0.103*
H2W	0.693 (3)	0.752 (6)	0.6255 (10)	0.054*
H1A	0.6082	0.1364	0.5159	0.039*
H1B	0.6386	0.1991	0.6297	0.039*
H2	0.7451	0.1427	0.4294	0.042*
H3	0.9487	0.1816	0.4473	0.041*
H5	1.0334	0.4196	0.7496	0.039*
H6	0.8284	0.3831	0.7307	0.040*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cd1	0.02162 (17)	0.0433 (2)	0.0435 (2)	0.00253 (14)	0.01792 (13)	0.00626 (16)
O1W	0.0283 (11)	0.0495 (14)	0.0356 (12)	-0.0039 (10)	0.0155 (10)	-0.0020 (11)
O1	0.0293 (12)	0.0568 (15)	0.0483 (14)	-0.0003 (11)	0.0259 (11)	-0.0060 (11)
O2	0.0218 (11)	0.0582 (14)	0.0418 (13)	-0.0059 (11)	0.0087 (9)	-0.0064 (12)
O3	0.0272 (11)	0.0825 (19)	0.0289 (11)	-0.0047 (12)	0.0051 (9)	0.0013 (12)
O4	0.0254 (12)	0.085 (2)	0.0490 (14)	-0.0028 (12)	0.0177 (10)	0.0049 (13)
O5	0.0474 (15)	0.087 (2)	0.0325 (12)	0.0100 (13)	0.0237 (11)	0.0016 (13)
N1	0.0220 (12)	0.0347 (14)	0.0429 (15)	-0.0005 (10)	0.0144 (11)	0.0032 (11)
N2	0.0380 (16)	0.0456 (17)	0.0588 (19)	0.0029 (13)	0.0193 (14)	0.0062 (15)
N3	0.0265 (12)	0.0311 (12)	0.0302 (12)	0.0011 (11)	0.0136 (10)	0.0007 (11)
C1	0.0191 (13)	0.0284 (14)	0.0397 (16)	0.0021 (11)	0.0132 (12)	0.0051 (12)
C2	0.0226 (14)	0.0423 (17)	0.0379 (17)	-0.0008 (13)	0.0083 (13)	-0.0071 (14)
C3	0.0281 (16)	0.0400 (17)	0.0373 (16)	0.0029 (13)	0.0158 (13)	-0.0045 (14)
C4	0.0195 (13)	0.0290 (14)	0.0338 (15)	0.0029 (11)	0.0112 (11)	0.0030 (12)
C5	0.0248 (15)	0.0422 (17)	0.0298 (15)	-0.0014 (13)	0.0089 (12)	-0.0018 (13)
C6	0.0267 (15)	0.0444 (18)	0.0330 (15)	0.0035 (13)	0.0160 (12)	0.0002 (14)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
Cd1—O1W <sup>i</sup>	2.317 (2)	O3—N3	1.269 (3)
Cd1—O1W	2.317 (2)	N3—O4	1.226 (3)
Cd1—N1 <sup>i</sup>	2.342 (3)	C4—C3	1.382 (4)
Cd1—N1	2.342 (3)	C4—C5	1.386 (4)
Cd1—O3 <sup>i</sup>	2.406 (3)	C4—N2	1.483 (4)
Cd1—O3	2.406 (3)	C1—C2	1.377 (4)
O2—N2	1.336 (4)	C1—C6	1.380 (4)
O1—N2	1.217 (4)	C5—C6	1.391 (4)
O5—N3	1.228 (3)	C2—C3	1.384 (4)
N1—C1	1.434 (3)		
Angles de liaisons (°)			
O1W <sup>i</sup> —Cd1—O1W	180.00 (8)	O4—N3—O5	122.9 (3)
O1W <sup>i</sup> —Cd1—N1 <sup>i</sup>	95.91 (10)	O4—N3—O3	118.4 (3)
O1W—Cd1—N1 <sup>i</sup>	84.09 (10)	O5—N3—O3	118.7 (3)
O1W <sup>i</sup> —Cd1—N1	84.09 (10)	C3—C4—C5	119.2 (3)
O1W—Cd1—N1	95.91 (10)	C3—C4—N2	117.3 (3)
N1 <sup>i</sup> —Cd1—N1	180.000 (1)	C5—C4—N2	123.4 (3)
O1W <sup>i</sup> —Cd1—O3 <sup>i</sup>	101.51 (8)	C2—C1—C6	120.1 (3)
O1W—Cd1—O3 <sup>i</sup>	78.49 (8)	C2—C1—N1	118.7 (3)
N1 <sup>i</sup> —Cd1—O3 <sup>i</sup>	96.35 (9)	C6—C1—N1	121.2 (3)
N1—Cd1—O3 <sup>i</sup>	83.65 (9)	C4—C5—C6	120.1 (3)
O1W <sup>i</sup> —Cd1—O3	78.49 (8)	C1—C2—C3	119.9 (3)
O1W—Cd1—O3	101.51 (8)	C1—C6—C5	119.9 (3)
N1 <sup>i</sup> —Cd1—O3	83.65 (9)	O1—N2—O2	122.6 (3)
N1—Cd1—O3	96.35 (9)	O1—N2—C4	122.4 (3)
O3 <sup>i</sup> —Cd1—O3	180.000 (1)	O2—N2—C4	115.0 (3)
C1—N1—Cd1	120.82 (18)	C4—C3—C2	120.7 (3)
N3—O3—Cd1	111.33 (18)		

Codes de symétries: (i) -x+1, -y+1, -z+1.

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

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
S1	0.04776 (6)	0.76647 (5)	0.29948 (2)	0.03283 (11)
O2	0.1701 (2)	0.90970 (19)	0.26545 (9)	0.0442 (3)
O1	-0.1905 (2)	0.7836 (2)	0.29674 (8)	0.0444 (3)
O3	0.8378 (2)	0.8292 (2)	0.06979 (10)	0.0517 (4)
N1	0.1621 (3)	0.1159 (2)	0.08475 (10)	0.0384 (3)
H1B	0.043	0.046	0.0844	0.046*
H1A	0.2846	0.0549	0.1058	0.046*
H1C	0.1711	0.1518	0.0301	0.046*
O5	0.5899 (3)	0.9800 (2)	0.12706 (11)	0.0545 (4)
C12	0.3861 (2)	0.7760 (3)	0.43912 (10)	0.0358 (3)
H12	0.4754	0.8218	0.4	0.043*
O4	0.4871 (3)	0.7661 (3)	0.03589 (12)	0.0702 (5)
N2	0.4250 (3)	0.6591 (3)	0.67455 (10)	0.0452 (4)
H2B	0.5654	0.6425	0.6821	0.054*
H2A	0.349	0.5781	0.7032	0.054*
C7	0.1641 (3)	0.7284 (2)	0.40904 (10)	0.0311 (3)
C4	0.1415 (2)	0.2728 (3)	0.14073 (9)	0.0329 (3)
C3	-0.0421 (3)	0.2849 (3)	0.18479 (13)	0.0449 (4)
H3	-0.1466	0.193	0.1809	0.054*
C8	0.0315 (3)	0.6575 (2)	0.46791 (12)	0.0377 (4)
H8	-0.1154	0.6245	0.448	0.045*
C10	0.3403 (3)	0.6817 (2)	0.58657 (11)	0.0335 (3)
C9	0.1188 (3)	0.6366 (3)	0.55552 (12)	0.0394 (4)
H9	0.0288	0.5917	0.5946	0.047*
C11	0.4716 (3)	0.7546 (3)	0.52699 (11)	0.0389 (3)
H11	0.6179	0.7888	0.547	0.047*
C2	-0.0674 (3)	0.4355 (3)	0.23454 (14)	0.0440 (4)
H2	-0.1899	0.4462	0.2643	0.053*
C6	0.2779 (3)	0.5558 (3)	0.19715 (12)	0.0392 (4)
H6	0.3847	0.6461	0.2023	0.047*
C5	0.3030 (3)	0.4045 (3)	0.14688 (12)	0.0406 (4)
H5	0.4265	0.3921	0.1178	0.049*
N3	0.6355 (3)	0.8569 (2)	0.07724 (10)	0.0415 (3)
C1	0.0909 (3)	0.5707 (2)	0.23983 (11)	0.0320 (3)

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
S1	0.03792 (18)	0.02687 (18)	0.03301 (18)	0.00128 (16)	0.00286 (12)	0.00091 (16)
O2	0.0635 (8)	0.0289 (6)	0.0391 (7)	-0.0076 (6)	0.0044 (6)	0.0050 (5)
O1	0.0388 (6)	0.0476 (8)	0.0448 (6)	0.0100 (6)	0.0001 (5)	-0.0061 (7)
O3	0.0501 (8)	0.0566 (9)	0.0492 (8)	-0.0017 (6)	0.0095 (6)	-0.0080 (6)
N1	0.0457 (8)	0.0325 (7)	0.0380 (7)	-0.0004 (6)	0.0096 (6)	-0.0025 (6)
O5	0.0562 (8)	0.0508 (9)	0.0538 (9)	0.0092 (7)	-0.0010 (7)	-0.0112 (7)
C12	0.0334 (6)	0.0375 (8)	0.0376 (7)	-0.0018 (7)	0.0090 (5)	0.0043 (8)
O4	0.0638 (9)	0.0818 (12)	0.0688 (10)	-0.0348 (11)	0.0227 (8)	-0.0281 (11)
N2	0.0493 (8)	0.0513 (10)	0.0347 (7)	0.0121 (7)	0.0052 (6)	0.0022 (7)
C7	0.0333 (7)	0.0285 (8)	0.0318 (7)	0.0000 (5)	0.0057 (5)	0.0015 (5)
C4	0.0377 (6)	0.0289 (7)	0.0322 (6)	0.0011 (7)	0.0057 (5)	0.0024 (7)
C3	0.0457 (8)	0.0340 (10)	0.0591 (10)	-0.0130 (7)	0.0208 (8)	-0.0077 (8)
C8	0.0322 (7)	0.0403 (9)	0.0408 (9)	-0.0038 (6)	0.0057 (6)	0.0043 (7)
C10	0.0397 (8)	0.0280 (8)	0.0334 (7)	0.0083 (6)	0.0068 (6)	-0.0005 (6)
C9	0.0403 (8)	0.0398 (10)	0.0399 (8)	0.0009 (7)	0.0120 (7)	0.0097 (7)
C11	0.0316 (7)	0.0452 (10)	0.0392 (8)	-0.0020 (8)	0.0027 (6)	-0.0005 (8)
C2	0.0409 (8)	0.0380 (10)	0.0575 (11)	-0.0089 (7)	0.0217 (8)	-0.0086 (8)
C6	0.0388 (8)	0.0395 (9)	0.0413 (9)	-0.0110 (7)	0.0124 (7)	-0.0039 (7)
C5	0.0402 (8)	0.0418 (10)	0.0427 (9)	-0.0070 (7)	0.0158 (7)	-0.0063 (8)
N3	0.0508 (9)	0.0430 (9)	0.0317 (7)	-0.0064 (7)	0.0092 (6)	0.0019 (6)
C1	0.0373 (7)	0.0286 (8)	0.0306 (7)	-0.0007 (6)	0.0069 (6)	0.0010 (6)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
S1—O2	1.4420 (14)	C7—C8	1.398 (2)
S1—O1	1.4431 (12)	C4—C5	1.380 (2)
S1—C7	1.7480 (16)	C4—C3	1.386 (2)
S1—C1	1.7646 (17)	C3—C2	1.380 (3)
O3—N3	1.265 (2)	C3—H3	0.93
N1—C4	1.469 (2)	C8—C9	1.379 (3)
N1—H1B	0.89	C8—H8	0.93
N1—H1A	0.89	C10—C9	1.397 (2)
N1—H1C	0.89	C10—C11	1.406 (2)
O5—N3	1.252 (2)	C9—H9	0.93
C12—C11	1.381 (2)	C11—H11	0.93
C12—C7	1.402 (2)	C2—C1	1.387 (2)
C12—H12	0.93	C2—H2	0.93
O4—N3	1.226 (2)	C6—C5	1.389 (3)
N2—C10	1.382 (2)	C6—C1	1.393 (2)
N2—H2B	0.8502	C6—H6	0.93
N2—H2A	0.9113	C5—H5	0.93

Angles de liaisons (°)			
O2—S1—O1	119.24 (9)	C9—C8—C7	119.86 (15)
O2—S1—C7	108.23 (8)	C9—C8—H8	120.1
O1—S1—C7	107.62 (7)	C7—C8—H8	120.1
O2—S1—C1	107.68 (8)	N2—C10—C9	120.25 (16)
O1—S1—C1	106.38 (8)	N2—C10—C11	121.18 (16)
C7—S1—C1	107.13 (8)	C9—C10—C11	118.54 (15)
C4—N1—H1B	109.5	C8—C9—C10	121.12 (15)
C4—N1—H1A	109.5	C8—C9—H9	119.4
H1B—N1—H1A	109.5	C10—C9—H9	119.4
C4—N1—H1C	109.5	C12—C11—C10	120.83 (15)
H1B—N1—H1C	109.5	C12—C11—H11	119.6
H1A—N1—H1C	109.5	C10—C11—H11	119.6
C11—C12—C7	119.76 (14)	C3—C2—C1	119.57 (16)
C11—C12—H12	120.1	C3—C2—H2	120.2
C7—C12—H12	120.1	C1—C2—H2	120.2
C10—N2—H2B	111.8	C5—C6—C1	119.24 (16)
C10—N2—H2A	114.3	C5—C6—H6	120.4

H2B—N2—H2A	113.8	C1—C6—H6	120.4
C12—C7—C8	119.84 (15)	C4—C5—C6	118.93 (16)
C12—C7—S1	120.47 (11)	C4—C5—H5	120.5
C8—C7—S1	119.62 (12)	C6—C5—H5	120.5
C5—C4—C3	122.06 (18)	O4—N3—O5	120.78 (18)
C5—C4—N1	119.23 (14)	O4—N3—O3	120.63 (18)
C3—C4—N1	118.70 (16)	O5—N3—O3	118.59 (16)
C2—C3—C4	119.02 (17)	C2—C1—C6	121.14 (16)
C2—C3—H3	120.5	C2—C1—S1	118.67 (12)
C4—C3—H3	120.5	C6—C1—S1	120.16 (13)

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

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
S1	0.03128 (6)	0.47528 (5)	0.66946 (2)	0.03358 (11)
O2	0.0006 (2)	0.61210 (17)	0.63910 (9)	0.0490 (4)
O1	-0.10073 (19)	0.41507 (19)	0.70838 (8)	0.0447 (4)
O4	0.0094 (2)	0.6602 (2)	0.80937 (8)	0.0529 (4)
N1	0.2129 (3)	0.0228 (2)	0.48515 (9)	0.0447 (4)
H1A	0.2594	-0.0546	0.5035	0.054*
H1B	0.2879	0.0593	0.4586	0.054*
H1C	0.1171	-0.0043	0.4659	0.054*
O6	0.0947 (3)	0.05723 (19)	0.93481 (10)	0.0582 (5)
O3	0.0017 (3)	0.5310 (3)	0.89079 (12)	0.0759 (7)
N2	0.6786 (2)	0.5277 (2)	0.81337 (9)	0.0418 (4)
H2A	0.6724	0.4702	0.8459	0.05*
H2C	0.6889	0.6206	0.825	0.05*
H2B	0.77	0.5025	0.7913	0.05*
O8	0.1264 (4)	0.2325 (3)	0.99949 (9)	0.0769 (7)
O7	0.2353 (3)	0.2483 (2)	0.91014 (10)	0.0728 (6)
C8	0.2456 (3)	0.4023 (2)	0.76270 (9)	0.0344 (4)
H8	0.1591	0.3374	0.7744	0.041*
C1	0.0817 (2)	0.3427 (2)	0.61374 (9)	0.0302 (4)
N4	0.1539 (3)	0.1818 (2)	0.94906 (9)	0.0450 (4)
C7	0.2238 (2)	0.48945 (19)	0.71180 (9)	0.0300 (3)
C10	0.5223 (3)	0.5107 (2)	0.77736 (10)	0.0312 (4)
C12	0.3514 (3)	0.58770 (19)	0.69345 (9)	0.0321 (4)
H12	0.3355	0.6458	0.6593	0.038*
C4	0.1710 (3)	0.1345 (2)	0.53019 (9)	0.0330 (4)
C11	0.5017 (3)	0.5972 (2)	0.72672 (10)	0.0336 (4)
H11	0.5886	0.6617	0.7151	0.04*
C3	0.1132 (3)	0.0908 (2)	0.58623 (10)	0.0378 (4)
H3	0.1051	-0.0083	0.5956	0.045*
N3	0.0611 (3)	0.6311 (2)	0.86061 (9)	0.0445 (4)
C6	0.1411 (3)	0.3868 (2)	0.55765 (10)	0.0403 (5)
H6	0.1514	0.4859	0.5485	0.048*
C9	0.3971 (3)	0.4124 (2)	0.79595 (10)	0.0351 (4)
H9	0.414	0.3544	0.83	0.042*
C2	0.0671 (3)	0.1958 (2)	0.62849 (10)	0.0355 (4)
H2	0.0268	0.1678	0.6664	0.043*

O5	0.1811 (4)	0.7067 (2)	0.88196 (11)	0.0806 (7)
C5	0.1854 (3)	0.2812 (2)	0.51497 (10)	0.0416 (5)
H5	0.2241	0.3087	0.4768	0.05*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
S1	0.02764 (19)	0.0363 (2)	0.0368 (2)	0.00342 (17)	-0.0017 (2)	-0.0080 (2)
O2	0.0506 (10)	0.0378 (8)	0.0587 (10)	0.0141 (6)	-0.0120 (8)	-0.0077 (7)
O1	0.0262 (7)	0.0635 (9)	0.0445 (8)	-0.0055 (7)	0.0056 (6)	-0.0158 (7)
O4	0.0536 (10)	0.0630 (11)	0.0420 (9)	-0.0062 (8)	-0.0093 (7)	0.0054 (8)
N1	0.0466 (12)	0.0456 (10)	0.0420 (10)	-0.0076 (8)	0.0092 (8)	-0.0114 (8)
O6	0.0548 (11)	0.0476 (9)	0.0722 (13)	-0.0069 (7)	0.0049 (10)	-0.0068 (9)
O3	0.0668 (14)	0.0845 (16)	0.0765 (16)	-0.0052 (11)	-0.0011 (12)	0.0360 (13)
N2	0.0322 (9)	0.0493 (10)	0.0439 (10)	-0.0083 (8)	-0.0049 (8)	0.0007 (8)
O8	0.103 (2)	0.0827 (14)	0.0452 (11)	-0.0197 (12)	0.0135 (11)	-0.0151 (10)
O7	0.0880 (16)	0.0569 (12)	0.0735 (13)	-0.0099 (10)	0.0341 (12)	0.0088 (10)
C8	0.0325 (10)	0.0373 (9)	0.0336 (9)	-0.0084 (7)	0.0035 (7)	0.0010 (8)
C1	0.0255 (8)	0.0326 (8)	0.0325 (9)	-0.0008 (7)	-0.0003 (7)	-0.0039 (7)
N4	0.0468 (11)	0.0427 (9)	0.0456 (10)	-0.0004 (8)	0.0034 (8)	0.0026 (8)
C7	0.0242 (8)	0.0321 (8)	0.0336 (9)	-0.0006 (6)	0.0005 (7)	-0.0064 (7)
C10	0.0264 (8)	0.0368 (9)	0.0306 (8)	-0.0016 (7)	-0.0009 (7)	-0.0044 (7)
C12	0.0357 (10)	0.0269 (8)	0.0336 (9)	-0.0019 (7)	0.0038 (7)	-0.0016 (7)
C4	0.0280 (9)	0.0378 (9)	0.0333 (9)	-0.0031 (7)	0.0018 (7)	-0.0081 (8)
C11	0.0329 (10)	0.0324 (9)	0.0356 (9)	-0.0078 (7)	0.0054 (8)	-0.0015 (7)
C3	0.0434 (11)	0.0322 (9)	0.0379 (10)	-0.0025 (8)	0.0042 (9)	-0.0008 (8)
N3	0.0422 (11)	0.0483 (11)	0.0430 (10)	0.0029 (8)	-0.0033 (8)	-0.0026 (8)
C6	0.0518 (14)	0.0339 (9)	0.0353 (10)	-0.0045 (8)	0.0052 (9)	0.0023 (8)
C9	0.0342 (10)	0.0391 (10)	0.0321 (9)	-0.0030 (8)	0.0001 (8)	0.0016 (8)
C2	0.0389 (11)	0.0365 (9)	0.0311 (9)	-0.0039 (8)	0.0039 (8)	0.0012 (8)
O5	0.0941 (17)	0.0746 (12)	0.0732 (13)	-0.0242 (12)	-0.0442 (13)	0.0016 (11)
C5	0.0530 (14)	0.0416 (10)	0.0302 (10)	-0.0056 (9)	0.0070 (9)	0.0016 (8)

**Paramètres géométriques**

<b>Distances interatomiques (Å)</b>			
S1—O2	1.4369 (19)	C8—C7	1.388 (3)
S1—O1	1.4443 (18)	C1—C6	1.381 (3)
S1—C7	1.765 (2)	C1—C2	1.385 (3)
S1—C1	1.7691 (19)	C7—C12	1.395 (3)
O4—N3	1.230 (3)	C10—C11	1.379 (3)
N1—C4	1.461 (3)	C10—C9	1.383 (3)
O6—N4	1.265 (3)	C12—C11	1.379 (3)
O3—N3	1.221 (3)	C4—C3	1.376 (3)
N2—C10	1.456 (3)	C4—C5	1.384 (3)
O8—N4	1.225 (3)	C3—C2	1.384 (3)
O7—N4	1.227 (3)	N3—O5	1.250 (3)
C8—C9	1.387 (3)	C6—C5	1.391 (3)

<b>Angles de liaisons (°)</b>			
O2—S1—O1	119.43 (11)	C11—C10—C9	122.08 (19)
O2—S1—C7	108.86 (10)	C11—C10—N2	118.59 (18)
O1—S1—C7	108.06 (10)	C9—C10—N2	119.29 (19)
O2—S1—C1	107.79 (11)	C11—C12—C7	118.93 (18)
O1—S1—C1	108.09 (9)	C3—C4—C5	121.69 (18)
C7—S1—C1	103.45 (9)	C3—C4—N1	118.87 (17)
C9—C8—C7	119.57 (18)	C5—C4—N1	119.41 (18)
C6—C1—C2	121.33 (19)	C12—C11—C10	119.60 (17)
C6—C1—S1	119.91 (15)	C4—C3—C2	119.35 (18)
C2—C1—S1	118.70 (15)	O3—N3—O4	122.8 (2)
O8—N4—O7	122.7 (2)	O3—N3—O5	119.2 (2)
O8—N4—O6	120.2 (2)	O4—N3—O5	118.1 (2)
O7—N4—O6	117.1 (2)	C1—C6—C5	119.23 (19)
C8—C7—C12	121.19 (19)	C10—C9—C8	118.62 (19)
C8—C7—S1	119.35 (15)	C3—C2—C1	119.37 (19)
C12—C7—S1	119.45 (16)	C4—C5—C6	119.0 (2)

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

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	0.30527 (12)	0.66963 (6)	0.36489 (4)	0.0460 (3)
S2	0.73554 (14)	0.33246 (7)	0.34909 (4)	0.0571 (3)
O1	0.3665 (4)	0.74134 (17)	0.39707 (12)	0.0630 (9)
O13	0.8132 (4)	0.0629 (2)	0.35733 (14)	0.0658 (8)
O14	1.2481 (4)	-0.0591 (2)	0.38086 (12)	0.0638 (8)
O9	0.5966 (4)	0.7806 (2)	0.49316 (13)	0.0700 (9)
O2	0.1670 (4)	0.6788 (2)	0.33891 (12)	0.0657 (9)
N3	0.2467 (4)	0.3881 (3)	0.18670 (14)	0.0590 (9)
H3A	0.2699	0.3642	0.1528	0.071*
H3C	0.2271	0.4449	0.1817	0.071*
H3B	0.1703	0.3609	0.2010	0.071*
O3	0.6934 (5)	0.25881 (18)	0.38427 (13)	0.0761 (11)
N2	0.7189 (4)	0.6053 (3)	0.17334 (14)	0.0638 (10)
H2C	0.7003	0.6443	0.1456	0.077*
H2A	0.7113	0.5511	0.1590	0.077*
H2B	0.8072	0.6137	0.1865	0.077*
O5	0.4742 (4)	0.2287 (2)	0.49451 (14)	0.0792 (10)
N1	0.2636 (4)	0.3650 (2)	0.52513 (14)	0.0550 (9)
H1A	0.3233	0.3228	0.5139	0.066*
H1C	0.1747	0.3443	0.5253	0.066*
H1B	0.2869	0.3828	0.5606	0.066*
O8	0.7368 (4)	0.7781 (2)	0.41902 (14)	0.0744 (10)
O10	0.5927 (4)	0.8866 (2)	0.43140 (14)	0.0704 (9)
O7	0.4716 (4)	0.1206 (2)	0.43450 (14)	0.0706 (9)
O4	0.8626 (4)	0.3273 (2)	0.31395 (13)	0.0787 (10)
N4	0.8116 (4)	0.6375 (2)	0.50903 (14)	0.0566 (9)
H4A	0.7566	0.6818	0.4973	0.068*
H4C	0.9025	0.6546	0.5091	0.068*
H4B	0.7862	0.6214	0.5447	0.068*
O6	0.3118 (4)	0.2216 (2)	0.42893 (17)	0.0770 (10)
O1W	0.9442 (4)	-0.2373 (2)	0.27646 (19)	0.0850 (11)
H1WA	1.0123	-0.2696	0.2646	0.128*
H1WB	0.9146	-0.2563	0.3090	0.128*
C4	0.2731 (4)	0.4387 (2)	0.48522 (14)	0.0424 (8)
O11	1.0070 (4)	0.1197 (3)	0.39119 (16)	0.0853 (11)
C5	0.2060 (5)	0.4355 (3)	0.43330 (17)	0.0516 (10)

H5	0.1530	0.3861	0.4231	0.062*
N6	0.6412 (4)	0.8158 (2)	0.44792 (14)	0.0538 (9)
C2	0.3649 (5)	0.5805 (3)	0.46492 (15)	0.0471 (9)
H2	0.4177	0.6297	0.4756	0.056*
C3	0.3531 (5)	0.5104 (3)	0.50199 (16)	0.0489 (9)
H3	0.3982	0.5112	0.5379	0.059*
C12	0.3755 (5)	0.6263 (3)	0.25355 (16)	0.0483 (9)
H12	0.2779	0.6241	0.2464	0.058*
N7	0.9299 (5)	0.0989 (3)	0.34934 (17)	0.0639 (10)
C22	0.7944 (5)	0.5626 (3)	0.46939 (17)	0.0498 (9)
O12	0.9744 (4)	0.1152 (3)	0.29897 (16)	0.0902 (12)
C24	0.8354 (5)	0.4966 (3)	0.37808 (18)	0.0591 (11)
H24	0.8755	0.4979	0.3412	0.071*
O15	1.0762 (4)	-0.0664 (3)	0.32051 (18)	0.0948 (13)
C1	0.2977 (4)	0.5775 (2)	0.41144 (14)	0.0424 (8)
C16	0.3647 (5)	0.3790 (3)	0.22658 (16)	0.0495 (10)
C6	0.2167 (5)	0.5062 (3)	0.39537 (16)	0.0502 (10)
H6	0.1700	0.5053	0.3598	0.060*
C17	0.5012 (5)	0.3839 (3)	0.20640 (16)	0.0549 (11)
H17	0.5180	0.3945	0.1673	0.066*
C18	0.6155 (5)	0.3729 (3)	0.24438 (16)	0.0528 (10)
H18	0.7087	0.3764	0.2307	0.063*
C13	0.5905 (5)	0.3569 (2)	0.30194 (15)	0.0478 (10)
C20	0.6957 (5)	0.4198 (3)	0.45049 (16)	0.0561 (10)
H20	0.6428	0.3709	0.4619	0.067*
N8	1.1218 (5)	-0.0854 (3)	0.3679 (2)	0.0643 (10)
C11	0.4721 (5)	0.6133 (3)	0.20952 (16)	0.0532 (10)
H11	0.4399	0.6023	0.1721	0.064*
C8	0.5707 (5)	0.6445 (3)	0.32021 (17)	0.0549 (10)
H8	0.6035	0.6547	0.3577	0.066*
C7	0.4264 (4)	0.6428 (2)	0.30877 (14)	0.0385 (8)
C21	0.7156 (5)	0.4897 (3)	0.48767 (16)	0.0565 (11)
H21	0.6768	0.4883	0.5248	0.068*
N5	0.4187 (4)	0.1902 (3)	0.45261 (16)	0.0571 (9)
C19	0.7564 (5)	0.4239 (3)	0.39569 (16)	0.0510 (10)
C10	0.6171 (4)	0.6165 (2)	0.22079 (16)	0.0445 (9)
O16	1.0538 (5)	-0.1245 (3)	0.40448 (19)	0.1011 (14)
C23	0.8544 (5)	0.5664 (3)	0.41499 (18)	0.0582 (11)

H23	0.9068	0.6154	0.4035	0.070*
C9	0.6658 (5)	0.6310 (3)	0.27562 (18)	0.0561 (10)
H9	0.7634	0.6318	0.2829	0.067*
C14	0.4490 (6)	0.3514 (3)	0.32247 (17)	0.0638 (13)
H14	0.4314	0.3396	0.3614	0.077*
C15	0.3365 (6)	0.3637 (3)	0.28466 (18)	0.0644 (12)
H15	0.2428	0.3617	0.2980	0.077*

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

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
S1	0.0582 (6)	0.0384 (5)	0.0416 (4)	0.0134 (4)	0.0045 (4)	0.0001 (4)
S2	0.0840 (9)	0.0409 (5)	0.0463 (5)	0.0161 (5)	0.0010 (5)	-0.0036 (4)
O1	0.103 (3)	0.0350 (14)	0.0513 (15)	0.0014 (15)	0.0123 (16)	-0.0084 (12)
O13	0.0480 (19)	0.075 (2)	0.0739 (19)	-0.0022 (16)	-0.0001 (16)	0.0052 (16)
O14	0.060 (2)	0.0687 (19)	0.0627 (17)	-0.0019 (16)	0.0144 (15)	-0.0062 (15)
O9	0.071 (2)	0.085 (2)	0.0538 (16)	-0.0044 (18)	0.0021 (16)	0.0134 (17)
O2	0.063 (2)	0.078 (2)	0.0552 (15)	0.0290 (17)	0.0000 (14)	0.0080 (15)
N3	0.063 (2)	0.063 (2)	0.0510 (17)	-0.0050 (19)	0.0062 (18)	-0.0035 (16)
O3	0.134 (3)	0.0349 (15)	0.0589 (17)	0.0047 (18)	-0.010 (2)	0.0061 (13)
N2	0.068 (3)	0.066 (2)	0.0577 (19)	0.015 (2)	0.0127 (19)	0.0059 (18)
O5	0.077 (3)	0.089 (3)	0.0716 (19)	-0.003 (2)	-0.0113 (19)	-0.0185 (19)
N1	0.060 (2)	0.0547 (19)	0.0499 (17)	-0.0015 (17)	0.0078 (17)	0.0095 (16)
O8	0.065 (2)	0.086 (2)	0.072 (2)	0.0041 (19)	0.0122 (18)	-0.0072 (18)
O10	0.078 (2)	0.0557 (18)	0.0772 (19)	-0.0002 (18)	-0.0109 (19)	0.0084 (16)
O7	0.073 (2)	0.066 (2)	0.0726 (19)	0.0117 (18)	0.0045 (18)	-0.0075 (17)
O4	0.091 (3)	0.083 (2)	0.0621 (17)	0.042 (2)	0.0037 (18)	-0.0136 (17)
N4	0.059 (2)	0.0550 (19)	0.0558 (19)	0.0022 (17)	-0.0183 (17)	-0.0100 (16)
O6	0.064 (2)	0.072 (2)	0.095 (2)	0.0063 (18)	-0.009 (2)	0.0014 (19)
O1W	0.055 (2)	0.075 (2)	0.125 (3)	0.0115 (18)	-0.004 (2)	-0.006 (2)
C4	0.045 (2)	0.0424 (19)	0.0401 (17)	0.0038 (16)	0.0075 (16)	0.0031 (15)
O11	0.064 (2)	0.108 (3)	0.084 (2)	-0.013 (2)	-0.004 (2)	-0.010 (2)
C5	0.058 (3)	0.047 (2)	0.050 (2)	-0.0091 (19)	-0.0027 (19)	-0.0006 (17)
N6	0.056 (2)	0.061 (2)	0.0445 (17)	-0.0033 (18)	-0.0091 (16)	0.0005 (16)
C2	0.050 (2)	0.046 (2)	0.0447 (18)	-0.0030 (18)	-0.0110 (17)	0.0015 (17)
C3	0.055 (3)	0.052 (2)	0.0388 (18)	0.0009 (19)	-0.0040 (17)	0.0027 (17)
C12	0.040 (2)	0.059 (2)	0.0458 (19)	0.0043 (19)	-0.0030 (17)	0.0010 (18)
N7	0.068 (3)	0.064 (2)	0.060 (2)	0.020 (2)	0.004 (2)	0.0104 (19)
C22	0.048 (2)	0.046 (2)	0.055 (2)	0.0057 (19)	-0.0113 (19)	-0.0083 (18)

O12	0.082 (3)	0.113 (3)	0.075 (2)	0.018 (2)	0.012 (2)	0.027 (2)
C24	0.071 (3)	0.055 (3)	0.051 (2)	0.004 (2)	0.006 (2)	-0.0007 (19)
O15	0.066 (3)	0.121 (3)	0.097 (3)	0.006 (2)	-0.015 (2)	-0.026 (3)
C1	0.045 (2)	0.0416 (19)	0.0401 (17)	0.0040 (17)	0.0017 (16)	-0.0042 (15)
C16	0.063 (3)	0.041 (2)	0.0449 (19)	-0.0010 (19)	0.0077 (19)	-0.0017 (16)
C6	0.060 (3)	0.051 (2)	0.0401 (18)	-0.003 (2)	-0.0058 (18)	-0.0019 (17)
C17	0.067 (3)	0.060 (3)	0.0373 (18)	-0.010 (2)	0.0056 (19)	0.0069 (17)
C18	0.065 (3)	0.052 (2)	0.0408 (19)	-0.004 (2)	0.0106 (19)	-0.0015 (18)
C13	0.072 (3)	0.0305 (18)	0.0407 (18)	-0.0020 (17)	0.0071 (18)	-0.0036 (15)
C20	0.065 (3)	0.053 (2)	0.050 (2)	-0.004 (2)	0.003 (2)	-0.0038 (18)
N8	0.052 (2)	0.059 (2)	0.082 (3)	0.0030 (19)	0.014 (2)	-0.025 (2)
C11	0.056 (3)	0.065 (3)	0.0387 (18)	0.004 (2)	-0.0019 (18)	-0.0055 (18)
C8	0.055 (3)	0.066 (3)	0.0440 (19)	0.005 (2)	-0.0096 (18)	-0.0083 (19)
C7	0.046 (2)	0.0305 (17)	0.0389 (17)	0.0016 (15)	0.0000 (15)	0.0009 (14)
C21	0.071 (3)	0.058 (2)	0.0410 (19)	-0.001 (2)	-0.0004 (19)	-0.0067 (17)
N5	0.050 (2)	0.059 (2)	0.062 (2)	-0.0058 (19)	0.0093 (18)	0.0021 (18)
C19	0.059 (3)	0.049 (2)	0.0455 (19)	0.011 (2)	-0.0046 (19)	0.0002 (17)
C10	0.045 (2)	0.0376 (19)	0.051 (2)	0.0064 (16)	0.0098 (17)	0.0059 (16)
O16	0.094 (3)	0.081 (3)	0.127 (3)	-0.023 (2)	0.053 (3)	-0.012 (2)
C23	0.063 (3)	0.048 (2)	0.064 (3)	0.000 (2)	0.002 (2)	0.005 (2)
C9	0.045 (3)	0.063 (3)	0.061 (2)	0.003 (2)	-0.0073 (19)	-0.001 (2)
C14	0.085 (4)	0.068 (3)	0.0386 (19)	-0.002 (2)	0.014 (2)	-0.0001 (19)
C15	0.070 (3)	0.075 (3)	0.049 (2)	-0.002 (3)	0.016 (2)	-0.009 (2)

## Paramètres géométriques

Distances interatomiques (Å)			
S1—O2	1.434 (3)	C2—C3	1.370 (5)
S1—O1	1.438 (3)	C2—C1	1.386 (5)
S1—C1	1.766 (4)	C2—H2	0.9300
S1—C7	1.769 (4)	C3—H3	0.9300
S2—O3	1.438 (3)	C12—C11	1.375 (6)
S2—O4	1.442 (4)	C12—C7	1.383 (5)
S2—C19	1.769 (4)	C12—H12	0.9300
S2—C13	1.779 (4)	N7—O12	1.259 (5)
O13—N7	1.236 (5)	C22—C23	1.376 (6)
O14—N8	1.284 (5)	C22—C21	1.397 (6)
O9—N6	1.245 (4)	C24—C23	1.372 (6)
N3—C16	1.445 (5)	C24—C19	1.391 (6)
N3—H3A	0.8900	C24—H24	0.9300
N3—H3C	0.8900	O15—N8	1.209 (5)
N3—H3B	0.8900	C1—C6	1.375 (5)
N2—C10	1.462 (5)	C16—C17	1.362 (6)
N2—H2C	0.8900	C16—C15	1.385 (6)
N2—H2A	0.8900	C6—H6	0.9300
N2—H2B	0.8900	C17—C18	1.394 (6)
O5—N5	1.244 (5)	C17—H17	0.9300
N1—C4	1.453 (5)	C18—C13	1.370 (5)
N1—H1A	0.8900	C18—H18	0.9300
N1—H1C	0.8900	C13—C14	1.411 (7)
N1—H1B	0.8900	C20—C21	1.378 (6)
O8—N6	1.255 (5)	C20—C19	1.388 (6)
O10—N6	1.229 (5)	C20—H20	0.9300
O7—N5	1.240 (5)	N8—O16	1.213 (5)
N4—C22	1.469 (5)	C11—C10	1.384 (6)
N4—H4A	0.8900	C11—H11	0.9300
N4—H4C	0.8900	C8—C9	1.376 (6)
N4—H4B	0.8900	C8—C7	1.377 (6)
O6—N5	1.237 (5)	C8—H8	0.9300
O1W—H1WA	0.8499	C21—H21	0.9300
O1W—H1WB	0.8500	C10—C9	1.363 (6)
C4—C5	1.354 (5)	C23—H23	0.9300
C4—C3	1.378 (6)	C9—H9	0.9300

O11—N7	1.247 (5)	C14—C15	1.381 (7)
C5—C6	1.390 (5)	C14—H14	0.9300
C5—H5	0.9300	C15—H15	0.9300

Angles de liaisons (°)			
O2—S1—O1	120.1 (2)	C23—C24—C19	120.2 (4)
O2—S1—C1	107.2 (2)	C23—C24—H24	119.9
O1—S1—C1	107.64 (17)	C19—C24—H24	119.9
O2—S1—C7	107.21 (17)	C6—C1—C2	121.1 (3)
O1—S1—C7	107.26 (19)	C6—C1—S1	118.9 (3)
C1—S1—C7	106.73 (17)	C2—C1—S1	119.9 (3)
O3—S2—O4	120.1 (2)	C17—C16—C15	121.3 (4)
O3—S2—C19	107.42 (18)	C17—C16—N3	119.7 (3)
O4—S2—C19	107.1 (2)	C15—C16—N3	119.1 (4)
O3—S2—C13	107.3 (2)	C1—C6—C5	118.7 (3)
O4—S2—C13	107.31 (18)	C1—C6—H6	120.6
C19—S2—C13	106.96 (18)	C5—C6—H6	120.6
C16—N3—H3A	109.5	C16—C17—C18	120.0 (4)
C16—N3—H3C	109.5	C16—C17—H17	120.0
H3A—N3—H3C	109.5	C18—C17—H17	120.0
C16—N3—H3B	109.5	C13—C18—C17	119.9 (4)
H3A—N3—H3B	109.5	C13—C18—H18	120.0
H3C—N3—H3B	109.5	C17—C18—H18	120.0
C10—N2—H2C	109.5	C18—C13—C14	119.8 (4)
C10—N2—H2A	109.5	C18—C13—S2	119.9 (4)
H2C—N2—H2A	109.5	C14—C13—S2	120.0 (3)
C10—N2—H2B	109.5	C21—C20—C19	118.4 (4)
H2C—N2—H2B	109.5	C21—C20—H20	120.8
H2A—N2—H2B	109.5	C19—C20—H20	120.8
C4—N1—H1A	109.5	O15—N8—O16	124.1 (5)
C4—N1—H1C	109.5	O15—N8—O14	117.5 (4)
H1A—N1—H1C	109.5	O16—N8—O14	118.3 (5)
C4—N1—H1B	109.5	C12—C11—C10	120.1 (4)
H1A—N1—H1B	109.5	C12—C11—H11	119.9
H1C—N1—H1B	109.5	C10—C11—H11	119.9
C22—N4—H4A	109.5	C9—C8—C7	119.3 (4)
C22—N4—H4C	109.5	C9—C8—H8	120.4
H4A—N4—H4C	109.5	C7—C8—H8	120.4

C22—N4—H4B	109.5	C8—C7—C12	121.2 (4)
H4A—N4—H4B	109.5	C8—C7—S1	119.0 (3)
H4C—N4—H4B	109.5	C12—C7—S1	119.6 (3)
H1WA—O1W—H1WB	109.5	C20—C21—C22	119.7 (4)
C5—C4—C3	122.0 (3)	C20—C21—H21	120.1
C5—C4—N1	120.3 (4)	C22—C21—H21	120.1
C3—C4—N1	117.8 (3)	O6—N5—O7	120.2 (4)
C4—C5—C6	119.7 (4)	O6—N5—O5	120.0 (4)
C4—C5—H5	120.1	O7—N5—O5	119.8 (4)
C6—C5—H5	120.1	C20—C19—C24	121.4 (4)
O10—N6—O9	120.8 (4)	C20—C19—S2	118.2 (3)
O10—N6—O8	119.9 (4)	C24—C19—S2	120.4 (3)
O9—N6—O8	119.3 (4)	C9—C10—C11	120.6 (4)
C3—C2—C1	119.6 (4)	C9—C10—N2	119.7 (4)
C3—C2—H2	120.2	C11—C10—N2	119.7 (4)
C1—C2—H2	120.2	C24—C23—C22	118.7 (4)
C2—C3—C4	118.9 (3)	C24—C23—H23	120.7
C2—C3—H3	120.5	C22—C23—H23	120.7
C4—C3—H3	120.5	C10—C9—C8	120.1 (4)
C11—C12—C7	118.7 (4)	C10—C9—H9	120.0
C11—C12—H12	120.7	C8—C9—H9	120.0
C7—C12—H12	120.7	C15—C14—C13	119.8 (4)
O13—N7—O11	120.6 (4)	C15—C14—H14	120.1
O13—N7—O12	121.2 (4)	C13—C14—H14	120.1
O11—N7—O12	118.2 (5)	C14—C15—C16	119.2 (4)
C23—C22—C21	121.7 (4)	C14—C15—H15	120.4
C23—C22—N4	119.3 (4)	C16—C15—H15	120.4
C21—C22—N4	119.0 (4)		

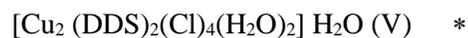
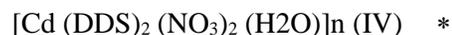
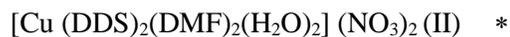
## ملخص

4,4'-diamino diphenyl sulfone المعروف باسم الـديسبن هو أبسط السلفون، تم توليفه لأكثر من قرن ومعروف

بنشاطه المضاد للبكتيريا ومضاد للالتهابات.

يهدف العمل المقدم في هذه الرسالة إلى التوليف والتوصيف والدراسة الهيكلية للمركبات الجديدة التي تحتوي على مصفوفة جزيء بالإضافة إلى تقييم الأنشطة البيولوجية للمركبات التي تم الحصول عليها، ولكن أيضاً فحص خصائصها المغناطيسية، الإشعاعية الضوئية والبصرية الاخطية.

خلال بحثنا تمكنا الحصول على تسعة مركبات جديدة منها ستة مركبات معقدة وثلاث مركبات هجينة عضوية-لا عضوية.



تم تشخيص المركبات الستة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء. تم تحديد بنية البلورات عن طريق المعطيات المتحصل عنها بواسطة

الأشعة السينية، حيث تم تعزيز الدراسة الهيكلية من خلال دراسة إضافية، وهي تحليل أسطح هير شفيدل. تمت دراسة الخواص

المغناطيسية للمركبات المعقدة (I)، (II) و (III) حيث يتميز كلا المركبين (I) و (II) بمغناطيسية مسايرة أما المركب (III) فهو يتميز

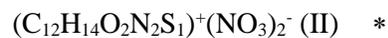
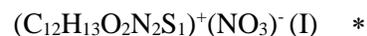
بمغناطيسية حديدية مضادة. الاستفسار على الخواص الإشعاعية الضوئية في الحالة الصلبة والسائلة للمركب المعقد (IV) يكشف على

انبعاث في المنطقة الخضراء. تم تقييم الخصائص البيولوجية للمجمعات (I)، (II) و (IV) ومقارنتها مع تلك الخاصة بالجزيء الأصلي

حيث تدل النتائج المتحصل عنها على أن المعقدات لها نشاط مضاد للبكتيريا أفضل من نشاط المركب DDS. كما تم تقييم الخصائص

المضادة للأوكسدة للمركبات (I)، (II)، و (IV). و تقييم الخصص الانزيمية UREASE للمركبات (I) و (VI).

المركبات الهجينة المتحصل عليها هي:



حيث تم تمييزها بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية. ولقد استنتجنا من تقييم خصائصها البصرية الاخطية أن المركبين

(I) و (II) يمتلكان نشاط بقيمة 1.23 و 2 مرات منا KDP اما بالنسبة للمركب (III) فهو لا يمتلك خصائص بصرية لاخطية، كما تم

تقييم الخصائص البيولوجية للمجمعات الهجينة (I) و (II).

**الكلمات الدالة:** المعادن الانتقالية، DDS (Dapsone)، انكسار الأشعة السينية (DRX)، مركبات معقدة، الخصائص المغناطيسية، الخواص

الإشعاعية الضوئية، الخصائص البيولوجية.

## **Abstract:**

The 4,4'-diamino diphenyl sulfone, better known as Dapsone (DDS) is the simplest sulfone. Synthesized for over a century and better known for its antibacterial and anti-inflammatory activity. The work presented in this thesis has for aim the synthesis, the characterization and the structural study of new compounds having for matrix the molecule of DDS, as well as the evaluation of their biological activities and the investigation of their magnetic, luminescent and non-linear optical properties.

During our research we were able to synthesize nine new compounds:

- Six new complexes with the DDS ligand, four based on Cu (II): one monomeric complex the **aqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) copper (II)**, an organic-inorganic hybrid compound **Diaqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N,N')-bis(N,N'-dimethylformamide- $\kappa$ O) copper (II) dinitrate**, an ionic co-crystal **Bis(2,2'-bipyridyl- $\kappa^2$ N,N')-(nitrate- $\kappa^2$ O,O') copper (II) Nitrate bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone) Trihydrate**, a two-dimensional cadmium (II) coordination polymer **catena-[( $\mu_2$ -4,4'-sulfonyldianiline  $\kappa^2$ N:N')-aqua-( $\mu_2$ -nitrate- $\kappa^2$ O:O') (di nitrate- $\kappa^2$ O,O') cadmium]**, a copper 1D-MOF's **catena-poly[cyclo-bis( $\mu_2$ -4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa^2$ N,N')-diaqua ( $\mu_2$ -chlorido) -(trichloro) dicopper(II)] monohydrate**, the last compound is a p-nitroaniline cadmium coordination complex **diaqua-bis(4-nitroaniline  $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium (II)**. The coordination complexes were characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction on powder and single crystal, their structural study was reinforced by an additional study, namely the Hirshfeld surface analysis. The magnetic properties of complexes (I), (II) and (III) have been studied both (I) and (II) have paramagnetic properties while (III) shows week antiferromagnetic coupling. The luminescent properties of the complex (IV) were investigated in solid and liquid state with a strong emission in the green region. The biological properties of complexes (I), (II) and (IV) as well as those of the DDS molecule were assessed, the results obtained shows a clear improvement of the antibacterial activity of the synthesized complexes in comparison with those of the parent molecule. Antioxydant activities of compounds (I), (II), (III) and (IV) was investigated neither of the compounds is a good antioxydant inhibitor. Enzymatic UREASE activity of compound (I) and (VI) were assessed. IC<sub>50</sub> of compound (VI) proved better inhibitor activity than Thiourea. Even though IC<sub>50</sub> of compound (I) couldn't be measured, the compound showed promising inhibitory activity.

- Three new hybrid compounds, namely **(4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate**, **(4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate** and **Bis [di (4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate]** were characterized by IR spectroscopy, and X-ray diffraction on single crystal were obtained, their nonlinear optical properties were evaluated, compound (I) and (II) showed good properties respectively of 2 and 1.23 times those of KDP, while (III) showed no NLO property. Antibacterial activities of compounds (I) and (II) showed comparable results to that of DDS molecule, and in contrario to the DDS molecule hybrid compound was water-soluble.

**Keywords:** Dapsone (DDS), Coordination complexes, Hybrid organic-inorganic, X-Ray diffraction, Hirshfeld surface analysis, biological activity, magnetic, luminescent, Nonlinear optical properties (ONL).

## Résumé :

La 4,4'-diamino diphenyle sulfone, plus connue sous le nom de Dapsone (DDS) est la plus simple sulfone synthétisée depuis plus d'un siècle et est connue pour son activité antibactérienne et anti-inflammatoire. Le travail présenté dans cette thèse a pour but la synthèse, la caractérisation et l'étude structurale de nouveaux composés ayant pour matrice la molécule de DDS, ainsi que l'évaluation des activités biologiques des composés obtenues, mais aussi l'investigation de leurs propriétés magnétiques, luminescentes et optiques non-linéaires.

Au cours de nos recherches nous avons pu synthétiser neuf nouveaux composés. Six nouveaux complexes avec le ligand DDS, quatre à base de Cu (II) et deux à base de Cd (II) :

- **aqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone-  $\kappa$ N,N')-(dinitrato- $\kappa$ O) copper (II)**
- **Diaqua-bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone- $\kappa$ N,N')-bis(N,N'-dimethylformamide-  $\kappa$ O) copper (II) dinitrate**
- **Bis(2,2'-bipyridyl- $\kappa^2$ N,N')-(nitrate- $\kappa^2$ O,O') copper (II) Nitrate bis(4,4'-diaminodiphenylsulfone) Trihydrate.**
- **catena-[( $\mu_2$ -4,4'-sulfonyldianiline  $\kappa^2$ N:N')-aqua-( $\mu_2$ -nitrate- $\kappa^2$ O:O') (di nitrate- $\kappa^2$ O,O') cadmium].**
- **catena-poly[cyclo-bis( $\mu_2$ -4,4'-diaminodiphenylsulfone-  $\kappa^2$ N,N')-diaqua ( $\mu_2$ -chlorido) -(trichloro) dicopper(II)] monohydrate.**
- **diaqua-bis(4-nitroaniline  $\kappa$ N)-(dinitrato- $\kappa$ O) cadmium (II).**

Les composés ont été caractérisés par spectroscopie IR, diffraction des RX sur poudre et monocristal, l'étude structurale a été renforcée par une étude complémentaire à savoir l'analyse des surfaces Hirshfeld. Les propriétés magnétiques des complexes (I), (II) et (III) montrent que ces derniers ont un comportement quasi paramagnétique avec un faible couplage antiferromagnétique. L'investigation des propriétés de luminescence du complexe (IV) effectuée à l'état solide et liquide, montre que le polymère présente une forte émission de la lumière verte. Les propriétés biologiques des complexes (I), (II) et (IV) ainsi que ceux de la molécule de DDS ont été évalués leurs CMI et CMB ont été déterminés, le résultat obtenu montre une nette amélioration de l'activité des complexes synthétisés en comparaison des propriétés de la molécule mère. Les activités anti-oxidantes des composés (I), (II), (III) et (IV) n'ont montré aucune activité inhibitrice. L'évaluation de l'activité enzymatique Urease des complexes (I) et (VI). Le composé (VI) a montré une meilleure activité inhibitrice que le composé de référence thio-urée. L'IC50 du composé (I) reste à déterminer.

Trois nouveaux composés hybrides à savoir : **(4-amino, 4'-azaniumyldiphenyl) sulfone nitrate (I)**, **(4,4'-diazaniumyldiphenyl) sulfone dinitrate (II)** et **Bis [di(4-azaniumylphenyl) sulfone tetranitrate monohydrate (III)]**. Caractérisés par spectroscopie IR, et diffraction des RX sur monocristal, leurs propriétés optiques non linéaires ont révélé que les composés (I) et (II) présentent tous de bons résultats avec un rapport de 2 et 1.23 fois celui du KDP. Les propriétés antibactériennes des composés (I) et (II) ont montré des résultats comparables à ceux de la molécule de DDS, on souligne la solubilité des composés hybrides dans l'eau, contrairement à la molécule de DDS.

**Mots clés :** Dapsone (DDS), Complexes de coordination, Composés hybrides, Diffraction des RX, propriétés biologique, magnétique, de luminescence, propriétés optiques non linéaire.