

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de BATNA 1
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat troisième cycle

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

Oussama KHAOUA

Thème :

**Synthèse et Etude des Complexes de Coordination et des
Matériaux Cristallins à Propriétés Magnétiques et à Propriétés Electriques**

Soutenue le 04/06/2023

Devant le Jury :

Hamada HABA	Professeur	Université de Batna-1	Président
Noura BENBELLAT	Maitre de conférences A	Université de Batna-1	Rapporteur
Samira ZEROUAL	Maitre de conférences A	Université de Batna-1	Co-Rapporteur
Soumia MOUFFOUK	Maitre de conférences A	Université de Batna-1	Examinatrice
Adel BEGHIDJA	Professeur	Université de Constantine-1	Examineur
Nadjib MELKEMI	Professeur	Université de Biskra	Examineur

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ

سورة البقرة ﴿٣٢﴾

مقدمة

الحمد لله الذي خلق الإنسان في أحسن تقويم وأمدّه بالفهم وحبّاه بالتكريم، سبحانه.. رفع شأن العلم فأقسم بالقلم، وامتنّ على الإنسان فعلمه ما لم يكن يعلم. وأشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له الملك الحق المبين، أعز العلم وأهله وذمّ الجهل وحزبه ورفع الدرجات في النعيم المقيم لطلاب العلم والعاملين به. وأشهد أن سيدنا محمداً عبد الله ورسوله وصفيه من خلقه وحبّيبه، أعرف الخلق بالله وأخشاهم له.

الحمد لله الذي ألهمنا التوفيق والسداد، ويسر لنا الأسباب، وذلّل لنا الصعاب، وفتح لنا الأبواب، الحمد لله الذي ذكرنا في الامتحانات ما نسينا، وعلمنا ما جهلنا. الحمد لله الذي وفقنا لإنجاز هذا العمل، هذا وما كان من توفيق فمن الله وحده، وما كان من خطأ أو سهو أو زلل أو نسيان فمني ومن الشيطان.

DÉDICACE

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices,

leur amour, leur tendresse,

leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chers frères et sœurs, et toute ma famille,

A tous mes collègues et mes amis

OUSSAMA...

Remerciements

Ce travail de recherche en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en troisième cycle LMD, spécialité chimie des matériaux, a été réalisé sous la direction du **Dr BENBELLAT Noura** et co-direction du **Dr ZEROUAL Samira** au sein du laboratoire de chimie des Matériaux et des Vivantes : Activités & Réactivité (LCMVAR) de la Faculté des Sciences de la Matière, Université de Batna1, en collaboration avec le **Pr HABA Hamada** et **Dr MOUFFOUK Soumia**, Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement (LCCE), Faculté des sciences de la matière, Université de Batna-1, le **Dr GOLHEN Stéphane**, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), UMR 6226, CNRS-Université de Rennes, France et le **Pr CHERMETTE Henry**, Institut des Sciences Analytiques de Lyon, UMR 5280, CNRS-Université Lyon 1, France.

Avant tout, je dois remercier ALLAH, le tout-puissant, pour m'avoir donnée la volonté, la santé et la patience pour finir ce travail.

J'ai eu la chance et le plaisir d'effectuer ce travail à l'Université de Batna 1 Hadj Lakhdar, ma ville natale et la ...

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mon encadreur Dr. **BENBELLAT Noura** qui a guidé, suivi le déroulement et l'exécution des travaux de cette thèse en me prodiguant tout aide possible, sa disponibilité, pour la confiance qu'elle m'a accordé tout au long de ma formation, et en me consacrant son temps précieux. Grand merci pour son soutien et ses conseils avisés.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à Dr. **ZEROUAL Samira** pour avoir co-dirigé cette thèse et fait bénéficier de ses compétences scientifiques dans le domaine de la chimie théorique.

Je tiens également à témoigner toute ma gratitude envers **HABA Hamada**, Professeur, à l'Université de Batna-1 d'avoir contribué dans ce travail, et pour leur renseignement durant ma formation doctoral. Qu'il trouve ici mes sincères considérations et mon profond respect, également d'avoir accepté de présider ce jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **BEGHIDJA Adel**, Professeur à l'université de Constantine-1, et à Monsieur **MELKEMI Nadjib**, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'assister à la présentation de ce travail.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ce travail :

- ✚ Le docteur **GOLHEN Stéphane** pour la résolution des structures cristallines, l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD) et les études magnétiques.
- ✚ Le professeur **CHERMETTE Henry** pour m'avoir aidé et renseigné dans la partie de la modélisation.
- ✚ Le Professeur **DJABALLAH Yassine** et Monsieur **BERTRAND Lefevre** pour la réalisation des analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle (ATG-DSC-ATD).
- ✚ La Docteur **MOUFFOUK Soumia**, de m'avoir aidé et renseigné et corrigé la partie des activités biologiques.
- ✚ Monsieur **THIERRY Guizouarn** pour les études magnétiques.

J'aimerais également remercier vivement Monsieur **MESSOUDI Abdelatif** Professeur, Université Batna-1 de m'avoir aidé et m'intégré au sein du laboratoire LCMVAR et pour leur soutien.

Je tien également me représente mes salutations et mon respect à tous les enseignants qui ont été derrière moi et derrière ma carrière.

J'adresse mes remerciements particuliers au docteur **AOURAGH Abdelatif**, docteur **BOUCHKIOUA Saad**, et docteur **MOUFFOUK Chaïma**.

Je remercie évidemment tous mes collègues du laboratoire LCMVAR et LCCE de l'Université de Batna-1, pour l'échange des conseils en particulier : **LAMRAOUI Hamoudi** et **LAARBI Younes**.

Je ne saurais oublier de remercier chaleureusement toute ma famille, mes chers parents qui m'ont toujours encouragé, mes chers oncles qui ont toujours été compréhensifs, mes sœurs et mon frère.

Enfin, mes sincères remerciements vont aussi à tous les membres de laboratoire LCMVAR, sans oublier les ingénieurs des laboratoires de la faculté de chimie, n'oubliant pas à remercier tous mes amis avec qui j'ai passé de bons moments et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail par un soutien moral ou matériel.

LISTE DES ABREVIATIONS

A	ADF	Amsterdam Density Functional
	ATCC	American Type Culture Collection
B	BCP	Bond Critical Point
	BDE	Bond Dissociation Energy
	BEDT-TTF	Bis-éthylènedithiotétrathiafulvalène
	BHT	Butylate Hydroxytoluene
	BV	Orbitale basse vacante
C	<i>C. Albicans</i>	<i>Candida Albicans</i>
	C.T.C	Complexe à transfert de charge
D	DFT	Théorie de la Fonctionnelle de Densité
	DMSO	Diméthylsulfoxyde
	DPPH	1, 1-diphényl-2-picrylhydrazyl
E	<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
	E_{ox}	Potentiel d'oxydation
F	FRAP	Pouvoir réducteur du fer
G	GGA	Approximation du Gradient Généralisé
H	HOMO	Highest Occupied Molecular Orbitals
	HF	Hartree-Fock
	HMTSF-TCNQ	Hexamethylene-tetraselenafulvalinium tetracyanoquinodimethanide
I	ICT	Intramolecular Charge Transfer
	IC₅₀	Concentration Inhibitrice à 50 %

	Isoq	Isoquinoléine
K	<i>K. pneumoniae</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
L	LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbitals
	LMCT	Ligand-Metal Charge Transfer
	LSDA	Local Spin Density Approximation
M	MMCT	Metal-Metal Charge Transfer
	MLCT	Metal-Ligand Charge Transfer
	ml	Milliliters
	MeOH	Méthanol
O	OMF	Orbitales Moléculaires Frontières
	HO	Orbitale haute occupée
P	PW91	Perdew-Wang-1991
	Pf	Point de fusion
	pm	Picomètre
	<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
	PDT	Photothérapie dynamique
Q	QTAIM	Quantum Theory Atom In Molecules
R	Rdt	Rendement
S	S.I.R.	Sels d'ions radicaux
	<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
	<i>S.pneumoniae</i>	<i>Streptococcus</i>
T	TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
	TTF	Tétrathiafulvalène
	TZP	Triple Zeta Polarisée
	TCNQ	Tétracyanoquinodiméthane
	Tc	Température critique ou curie
	TTF	Tétrathiafulvalène

TMTSF	Tétraméthyltétrasélenafulvalène
TTF-CH=CH-py	4-éthényl pyridine triméthyltétrathiafulvalène
TM-I	Transition métal-isolant
TSF-TCNQ	Tetraselenafulvalinium tetracyanoquinodi-methanide
U UV-Vis	Ultra-Violet Visible
V VSCD	Valence Shell Charge depletion
VSCC	Valence Shell Charge Concentration
Z ZORA	Zero Order Regular Approximation

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Quelques applications des complexes de coordination	5
Figure 2. Catalyseurs tolérants au monoxyde de carbone pour l'évolution et l'absorption d'hydrogène	5
Figure 3. La distribution de la densité électronique dans les orbitales d.....	11
Figure 4. Echelle de couleur pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge	21
Figure 5. Images microscopiques des différents micro-organismes	25
Figure 6. Structure générale d'une bactérie.....	26
Figure 7. Différentes formes de bactéries	26
Figure 8. Structure de la paroi des bactéries à Gram-négatif et à Gram-positif.....	27
Figure 9. La bactérie Escherichia coli	27
Figure 10. La bactérie Pseudomonas aeruginosa	28
Figure 11. La bactérie Staphylococcus aureus	28
Figure 12. La bactérie Klebsiella pneumoniae	29
Figure 13. Image de la bactérie Streptococcus pneumoniae	29
Figure 14. La bactérie Candida albicans	30
Figure 15. Mycoses cutanées.....	30
Figure 16. La réaction inflammatoire	34
Figure 17. Structures de bromure de pérylène, TCNQ, et TTF.....	36
Figure 18. Sel à transfert de charge TTF-TCNQ ;(a) vue selon l'axe b, (b) Vue des piles de donneurs et d'accepteurs.	36
Figure 19. Sel à valence mixte (TM-TSF) ₂ PF ₆ ; a) Vue selon l'axe a. b) Vue d'une pile de radicaux cations.....	37
Figure 20. Structure du matériau hybride [BEDT-TTF] ₃ [MnCr(C ₂ O ₄) ₃] : (a) Vue des couches bimétalliques de [MnCr(C ₂ O ₄) ₃] ; (b) Structure de la couche organique (BEDT-TTF).....	37
Figure 21. (a) structure cristalline du trans-Cu(hfac) ₂ (TTF-CH=CH-py) ₂ , (b) structure cristalline du Cis-Mn(hfac) ₂ (TTF-CH=CH-py) ₂	38
Figure 22. Co ₂ (PhCOO) ₄ (TriMeTTF-CH=CH-py) ₂	39
Figure 23. La formation schématique des microstructures hybrides du EDT-TTF-4-py.....	39
Figure 24. L'intégration des matériaux à base de TTF dans les composites, les OFET, les matériaux thermoélectriques et les biomatériaux	40
Figure 25. Voltamogramme du TTF à 10 ⁻³ M, CH ₃ CN, V = 100 mV.s ⁻¹ , Bu ₄ NPF ₆ (10 ⁻¹ M) / ECS (Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl)	41
Figure 26. Conformation bateau et chaise adoptées par le TTF et ses dérivés à l'état solide.....	41
Figure 27. Empilement de TTF-TCNQ.....	42
Figure 28. Evolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température ..	42
Figure 29. Recouvrement du SIR (TMTSF) ₂ PF ₆ , (a) système colonnaire.....	43
Figure 30. Evolution de la conductivité en fonction de la température.	44
Figure 31. Transition métal-supraconducteur.	45
Figure 32. Polymères greffés par un dérivé de TTF.....	45
Figure 33. : Les complexes de C ₆₀ -tétrathiafulvalène	46
Figure 34. Echange électronique entre TTF et TCNQ	46
Figure 35. Complexe de coordination à base de cobalt et d'un dérivé TTF	47
Figure 36. Recouvrements du SIR (TMTSF) ₂ PF ₆	49
Figure 37. Structure cristalline du (BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	50
Figure 38. Complexe conducteur à taux de transfert de charge partiel (cas ou $\rho = 0,5$).....	51

Figure 39. Structure cristalline de (TMTSF) ₂ ClO ₄	51
Figure 40. Image microscopique du [Co(Isoq) ₄ Cl ₂].0.5H ₂ O (1)	55
Figure 41. Image des cristaux du Complexe (2)	55
Figure 42. Image microscopique des cristaux du complexe (3).....	56
Figure 43. Image microscopique des cristaux du complexe (4).....	56
Figure 44. Résumé de la procédure de l'activité antibactérienne.....	58
Figure 45. Résumé du protocole de l'activité antibactérienne	59
Figure 46. L'activité anti-inflammatoire par la méthode de dénaturation de l'albumine d'œuf	60
Figure 47. L'activité antioxydante par la méthode de piégeage du radical libre DPPH	63
Figure 48. Image microscopique du TMTTF-TCNQ.....	64
Figure 49. Image microscopique du 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène –TCNQ	65
Figure 50. Image microscopique du 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylène- dithio) tétrathiafulvalène–TCNQ	65
Figure 51. Image microscopique du 4,5-Diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène–TCNQ	66
Figure 52. Image microscopique du 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène–TCNQ	66
Figure 53. Image microscopique du TTF-TCNQ.....	67
Figure 54. Schéma d'étiquetage du composé (1) avec symétrie i : 1-x, 1-y, 1-z.....	69
Figure 55. Vues des surfaces de Hirshfeld cartographiées sur dnorm (gauche), courbure (au milieu) et indice de forme (droite) pour le complexe mononucléaire (1), mis en évidence les interactions intermoléculaires C···H et Cl···H	70
Figure 56. Les tracés d'empreintes digitales 2D du complexe (1) montrant les différentes zones de contacts intermoléculaires (H···H, C···H/H···C, O···H/H···O, C···C, H···N/N···H, C···N/N···C, C···O, O···O, Cl···O, Cl···H/ H··· Cl, et N···N)	72
Figure 57. Contributions des contacts interatomiques à la surface de Hirshfeld du complexe (1) ...	73
Figure 58. Vue des surfaces de Hirshfeld calculées au niveau des centres ioniques du complexe (1), en montrant (a) la distance d _e externe à la surface dans la plage de 1,0131 à 1,7496 Å, (b) l'indice de forme (shape-index) (S) de -1.0 à +1.0 (u.a.).....	73
Figure 59. Les représentations d'empreintes digitales bidimensionnels du complexe (1), en considérant uniquement la surface de Hirshfeld du centre ionique	74
Figure 60. Le spectre FT-IR en mode ATR du complexe (1)	74
Figure 61. Le spectre d'absorption UV-Vis du complexe (1) (dans l'éthanol).....	75
Figure 62. Thermogrammes ATG–DTG–DSC du complexe mononucléaire (1).....	76
Figure 63. Les données de susceptibilité magnétique molaire du complexe mononucléaire (1) recueillies sous le champ appliqué de 0.1T	77
Figure 64. Structure optimisée du complexe (1)	78
Figure 65. Orbitales HOMO et LUMO de la structure optimisée du complexe (1) en montrant la distribution de la densité électronique.....	79
Figure 66. La surface de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (1) calculée au niveau de la théorie B3LYP/6-311G(d,p).....	81
Figure 67. Les structures des bactéries utilisées pour le docking moléculaire.....	82
Figure 68. Les représentations 3D et 2D de la conformation la plus stable du complexe mononucléaire (1) dans le site actif des protéines.	85
Figure 69. Schéma d'étiquetage du complexe (2) avec une symétrie i : -x, 1-y, 1-z.....	86
Figure 70. Courbes ATG-ATD du complexe (2), masse de l'échantillon 21,2 mg, vitesse de chauffage 10°C min ⁻¹ , atmosphère : argon	88

Figure 71. Spectre infrarouge à transformer de Fourier (FT-IR) du complexe (2). a) Spectre théorique, b) Spectre expérimentale	90
Figure 72. Spectre UV-Vis expérimental du complexe (2).....	90
Figure 73. Spectres UV-Vis électroniques expérimental (Exp) et simulés (Calc) du complexe (2).	91
Figure 74. La structure moléculaire optimisée du complexe (2).....	94
Figure 75. Vue selon l'axe 'b' cristallographique (a) : Interactions intermoléculaires (b) : Interactions intramoléculaires	95
Figure 76. Présentation schématique des orbitales frontières moléculaires du complexe (1+)	97
Figure 77. Présentation schématique des orbitales frontières moléculaires du complexe (3+)	97
Figure 78. Présentation schématique (OMFs) du complexe dicationique (2).....	98
Figure 79. Présentation schématique des orbitales moléculaires frontières du complexe (2).....	99
Figure 80. Représentation AIM en montrant les différents BCPs du complexe (2). Les BCP sont désignés par des sphères roses (les atomes H sont omis pour des raisons de clarté).....	102
Figure 81. Surface NCI du complexe (2). Le seuil de gradient est $s = 0,35$ u.a. et l'échelle de couleurs est $0,143 < \rho < 0,726$ u.a.	103
Figure 82. La surface 3D de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (2).....	104
Figure 83-a. Structure du complexe $\text{Co}_2(\square\square\square\square\text{Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3) ($i = -x, 1-y, 1-z$).....	106
Figure 84. Les tracés des surfaces de Hirshfeld cartographiées sur d_{norm} (gauche), courbure (milieu) et indice de forme (droite) du complexe (3), mettant en évidence différents contacts intramoléculaires	108
Figure 85. Les représentations d'empreintes digitales 2D du complexe dimérique (3) mis en évidence les différentes zones de contacts intermoléculaires.....	109
Figure 86. Contributions des contacts interatomiques à la surface de Hirshfeld du complexe (3).	110
Figure 87. Vue des surfaces de Hirshfeld calculées des centres Co^{II} , mis en évidence (a) la distance externe (d_e) à la surface dans la plage de 1,0131 à 1,7496 Å, (b) l'indice de forme de $-1,0$ à $+1,0$ (u.a.)	110
Figure 88. Les représentations d'empreintes digitales bidimensionnels en considérant uniquement la surface de Hirshfeld du centre Co^{II} du complexe (3).	111
Figure 89. Spectre FT-IR en mode ATR du complexe (3).....	112
Figure 90. Spectre UV-Vis du complexe (3) dans l'éthanol	112
Figure 91. L'analyse ATG-DTG-DSC du complexe (3)	113
Figure 92. Les données de la susceptibilité magnétique molaire du complexe (3) recueillies sous un champ appliqué de 0.1T, (a) Pour un seul ion de cobalt, (b) Pour deux ions de cobalt.....	114
Figure 93. La structure optimisée du complexe (3).....	115
Figure 94. Les orbitales HOMO et LUMO de la structure optimisée du complexe (3) en montrant la distribution de la densité électronique.....	116
Figure 95. La surface de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (3).....	117
Figure 96. Les représentations 3D et 2D de la conformation la plus stable du complexe binucléaire (3) dans le site de chaque protéine.	120
Figure 97. Schéma d'étiquetage du complexe (4) (ii: $1-x, -y, 2-z$).....	121
Figure 98. Représentations 3D des surfaces de Hirshfeld du complexe (4) : d_{norm} (gauche), courbure (milieu) et indice de forme (droite), mis en évidence différents contacts intermoléculaires	123
Figure 99. La représentation des empreintes digitales 2D du complexe (4) mis en évidence les différentes zones de contacts intermoléculaires	126
Figure 100. Contributions en pourcentage des contacts.....	126
Figure 101. Vue des surfaces de Hirshfeld calculées pour les centres $\text{Co}(\text{II})$; a) la distance externe (d_e) à la surface dans la plage de 0,9917 à 1,9903 Å, (b) l'indice de forme (S) de $-1,0$ à $+1,0$ (u.a.)	126

Figure 102. Les tracés d'empreintes digitales bidimensionnels en considérant seulement la surface de Hirshfeld du centre Co(II) dans le complexe trinucéaire (4)	127
Figure 103. Spectre FTIR du complexe (4) en mode ATR	127
Figure 104. Spectre UV-Vis du complexe (4) dans l'éthanol	128
Figure 105. L'analyse ATG-DTG-DSC du complexe trinucéaire (4)	129
Figure 106. Les données de susceptibilité magnétique molaire du complexe (4) recueillies sous le champ appliqué de 0.1T.	130
Figure 107. La structure optimisée du complexe (4).....	131
Figure 108. Les orbitales HOMO et LUMO de la structure optimisée du complexe (4) en montrant la distribution de la densité électronique.....	131
Figure 109. La surface de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (4).....	133
Figure 110. Les représentations 3D et 2D de la conformation la plus stable du complexe trinucéaire (4) dans le site actif de chaque protéine	137
Figure 111. Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique pour l'activité antioxydante totale (Moyenne \pm SD de trois essais).....	141
Figure 112. Activité anti-inflammatoire in vitro des complexes Co ^{II} (1), (3) et (4)	143
Figure 113. Activité anti-inflammatoire in vitro du complexe (2).....	143
Figure 114. Fréquence d'absorption ν_{CN} (cm ⁻¹) du TCNQ en fonction du degré de transfert de charge ρ	146
Figure 115. Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du matériau (D1) – TCNQ.....	148
Figure 116. Vue du cœur donneur (D2) perpendiculairement au plan du groupe pyridine [55].....	149
Figure 117. Structure moléculaire optimisée du 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -TTF	150
Figure 118. Structure moléculaire optimisée du 4,5-méthylènedithio-4',5'-(4-	150
Figure 119. Structure moléculaire optimisée du 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -TTF.....	151
Figure 120. Structure moléculaire optimisée du 4,5-dipentylthio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -TTF.....	151
Figure 121. Structure moléculaire optimisée du 4,5-Diméthoxyloxy-carbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -TTF.....	151
Figure 122. Structure moléculaire optimisée du 4,5- Bis (2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) TTF	152
Figure 123. Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO des donneurs étudiés et l'accepteur TCNQ.	155
Figure 124. Représentations 3D du Potentiel électrostatique moléculaire du TTFs sélectionnés...156	

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1. Alignement des moments magnétiques pour un composé ferromagnétique	9
Schéma 2. Alignement des moments magnétiques pour un composé antiferromagnétique	9
Schéma 3. Alignement des moments magnétiques pour un composé ferrimagnétique	10
Schéma 4. Les étapes typiques d'un Docking moléculaire	24
Schéma 5. Les trois états d'oxydation du TTF	40
Schéma 6. Création d'une bande de valence lors de la formation du TTF-TCNQ	42
Schéma 7. Empilement colonnaires alterné.....	47
Schéma 8. Empilement colonnaires séparé	48
Schéma 9. Empilement des SIR	48

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques.....	10
Tableau 2. Géométrie des différents types d'hybridation dans les complexes de coordination	11
Tableau 3. Les angles sélectionnés [°] pour le complexe (1).....	68
Tableau 4. Données cristallines et affinement de la structure du composé (1).....	69
Tableau 5. Résumé des courts contacts interatomiques (Å) dans le composé (1)	71
Tableau 6. Les données de la décomposition thermique du composé mononucléaire (1).....	77
Tableau 7. Les valeurs sélectionnées de l'énergie d'interaction du second ordre calculée (E^2) des liaisons métal-ligand dans le complexe (1)	80
Tableau 8. Les résultats des descripteurs globaux de réactivité pour le complexe (1)	80
Tableau 9. Données cristallines et affinement de la structure du complexe (2)	86
Tableau 10. Longueurs de liaison sélectionnées [Å] et angles [°] du complexe (2).....	87
Tableau 11. Les données de la décomposition thermique du complexe (2)	88
Tableau 12. Paramètres optimisés sélectionnés pour le complexe (2) à l'état gaz : Les valeurs λ_{calc} , l'énergie totale, la contribution majeure, la force de l'oscillateur (f) et le caractère de transition électronique	92
Tableau 13. Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de la structure optimisée du complexe (2) (longueur de liaison [Å] et angles [°]).....	94
Tableau 14. Les énergies (E) et le pourcentage atomique (%) de quelques orbitales moléculaires (OMs) du complexe (2) calculés par la méthode BLYP/TZP. (Où: H=HOMO et L=LUMO).	98
Tableau 15. Les valeurs CAH calculées à différents états d'oxydation du complexe (2)	100
Tableau 16. Paramètres topologiques obtenus à partir de l'analyse AIM du complexe (2).....	100
Tableau 17. Énergies de décomposition (eV) des liaisons Métal-ligands dans le complexe (2), où : Pyr = Pyridine, $\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz = benzoate bidenté, et μ_1 -Benz = benzoate ponté.....	102
Tableau 18. Les valeurs des descripteurs de la réactivité globale du complexe (2)	104
Tableau 19. Les indices de Fukui du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	105
Tableau 20. Valeurs de longueurs de liaisons du cœur de coordination du complexe (3).....	107
Tableau 21. Les données cristallines et affinement de la structure $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)...	107
Tableau 22. Contacts interatomiques (Å) dans le composé (3)	108
Tableau 23. Les données de la décomposition thermique du complexe (3)	113
Tableau 24. Les valeurs sélectionnées de l'énergie d'interaction de second ordre calculées (E_2) des liaisons métal-ligand dans le complexe (3)	116
Tableau 25. Les paramètres de réactivité globale du complexe (3).....	117
Tableau 26. Les liaisons hydrogènes impliquées entre le composé (3) et la protéine bactérienne	118
Tableau 27. Données cristallines et affinement de la structure du complexe (4)	121
Tableau 28. Les paramètres géométriques sélectionnés du complexe tri-nucléaire (4).....	122
Tableau 29. Contacts interatomiques (Å) dans le composé (4)	124
Tableau 30. Les données de la décomposition thermique du complexe trinuéaire (4)	129
Tableau 31. Les valeurs sélectionnées de l'énergie d'interaction de second ordre calculée (E_2) des liaisons métal-ligand dans le complexe (4)	132
Tableau 32. Résultats des descripteurs globaux de réactivité du complexe (4).....	133
Tableau 33. Les liaisons hydrogènes impliquées dans le complexe (4) avec les protéines bactériennes ($d \leq 4$ Å)	134
Tableau 34. Activité antimicrobienne des complexes synthétisés (1, 2, 3 et 4) et standards.	138
Tableau 35. Résultats des activités antioxydantes des complexes Co^{II} (1, 2, 3 et 4) et standards ..	140

Tableau 36. Les morphologies des CTC préparés	145
Tableau 37. Fréquences de vibration du groupement CN des CTC synthétisés	145
Tableau 38. Fréquences de vibration ν_{CN} et taux de transfert de charge ρ des produits de références	146
Tableau 39 Les résultats de taux de transfert de charge attribués aux CTC synthétisés.....	147
Tableau 40. Les résultats de mesure de la conductivité des matériaux obtenus	148
Tableau 41. Présentation schématique des orbitales frontières des TTFs sélectionnés	152

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	3
I.1. LES COMPLEXES DE COORDINATION	4
I.1.1. Historique sur les complexes de coordination.....	4
I.1.2. Les complexes de coordination	6
I.1.3. Liaisons de coordination	6
I.1.4. Structure d'un complexe	6
I.1.5. Généralités et propriétés des métaux de transition.....	7
I.1.6. Le magnétisme	7
I.1.7. Les différents comportements magnétiques	8
a. Le diamagnétisme.....	8
b. Le paramagnétisme.....	8
c. Le ferromagnétisme	9
d. L'antiferromagnétique et le ferrimagnétique.....	9
I.1.8. Classification des matériaux magnétiques	10
I.1.8.1. Théorie des liaisons de valence	10
I.1.8.2. Théorie du champ cristallin	11
I.1.9. Domaines d'application des complexes de coordination.....	11
I.2. APPROCHES THEORIQUES ET METHODOLOGIES DE CALCUL.....	13
I.2.1. Pourquoi la modélisation moléculaire ?	13
a. La mécanique quantique.....	13
b. La mécanique moléculaire	14
c. Dynamique moléculaire	14
I.2.2. Principe de la chimie quantique et l'équation de schrödinger.....	14
I.2.3. Résolutions approchées	15
I.2.4. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
I.2.5. Approximations utilisées en DFT	15
a. Approximation de la densité locale	16
b. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	16
c. Fonctionnelles hybrides.....	16
I.2.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	17

I.2.7. Orbitales Frontières moléculaires (FMOs)	17
I.2.8. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	17
I.2.9. Étude de la nature de la liaison chimique	18
a. Théorie des atomes dans une molécule (AIM).....	18
b. Analyse de la décomposition d'énergie (EDA)	19
c. L'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO).....	19
I.2.10. Les Interactions Non-Covalentes (NCI Plot).....	20
I.2.11. Les descripteurs globaux de réactivité.....	21
I.2.12. Fonctions de Fukui	21
I.2.13. Docking moléculaire (Amarrage)	22
a. Les outils du Docking moléculaire.....	22
a.1. Le récepteur.....	22
a.2. Le ligand.....	23
b. Le processus du Docking	23
I.3. RAPPEL BIOLOGIQUE	24
I.3.1. Généralités sur les micro-organismes et les antimicrobiens.....	24
I.3.2. Les Bactéries.....	25
I.3.3. Les classifications bactériennes	25
I.3.4. Espèces bactériennes	27
I.3.5. Infections bactériennes	29
I.3.6. Infections Fongiques.....	30
I.3.7. Les antibiotiques.....	30
I.3.8. Types d'antibiotiques	31
I.3.9. Paramètres d'activité.....	31
I.3.10. Les antifongiques.....	31
I.3.11. Mécanismes de la résistance aux antifongiques	32
I.3.12. Évaluation de l'activité antibactérienne	32
I.3.13. Activité anti-inflammatoire	32
a. Les mécanismes d'inflammation.....	32
b. Les anti-inflammatoires	33
I.3.14. Pouvoir antioxydant.....	34
I.3.15. L'activité anti-radicalaire	34
I.4. MATERIAUX CRISTALLINS.....	34
I.4.1. Historique sur les matériaux cristallins	35
I.4.2. Présentation générale du motif TTF et ses applications	40
I.4.2.1. Propriétés physico-chimiques du TTF	40

I.4.2.2. Evolution de la conductivité électrique du TTF-TCNQ en fonction de la température	41
I.4.3. Généralités sur les matériaux organiques à base de TTF	43
I.4.4. Diverses classes de conducteurs organiques à base de TTF	45
I.4.4.1. Les polymères conducteurs	45
I.4.4.2. Les dérivés du fullerène (C60)	45
I.4.4.3. Les matériaux organiques cristallins	46
I.4.5. Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques	47
I.4.5.1. Facteur structural	47
I.4.5.2. Facteur électronique	49
CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTAL	52
1. Techniques de caractérisation physicochimique	52
2. Étude cristallographique par des rayons-X	52
3. Les propriétés magnétiques	53
4. Etude structurale par la DFT	53
5. Docking moléculaire	53
A : LES COMPLEXES DE COORDINATION	54
A.1. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE COORDINATION	54
A.1.1. Synthèse du complexe mononucléaire Dichloro-tetra Isoquinoléine -cobalt(II)-0.5hydrate (1) [Co(Isoq) ₄ Cl ₂].0.5H ₂ O (1)	54
A.1.2. Synthèse du complexe binucléaires Di-μ-benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)] Co ₂ (μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz) ₂ (μ ₁ -Benz) ₂ (Pyr) ₄ (2)	54
A.1.3. Synthèse du complexe binucléaires Tetrakis(μ-benzoato-κ ² O:O')bis {[4-(diméthylamino)pyridine-κN ¹]cobalt(II)} Co ₂ (μ ₁ -Benz) ₄ (DMAP) ₂ (3)	55
A.1.4. Synthèse du complexe trinucléaire Co ₃ (μ ₁ -Benz) ₄ (μ ₁ -H ₂ O) ₂ (Benz) ₄ (H ₂ O) ₂ (4)	55
A.2. ETUDE BIOLOGIQUE DES COMPLEXES DE COORDINATION	56
A.2.1. Matériels et méthodes	56
A.2.2. Activité antibactérienne	56
A.2.2.1. Micro-organismes :	56
A.2.2.2. Activité antimicrobienne des complexes (1, 3 et 4)	57
A.2.2.3. L'activité antibactérienne du complexe (2)	58
A.2.3. Activité anti-inflammatoire	59
A.2.3.1. Activité anti-inflammatoire des complexes (1, 3 et 4)	59
A.2.3.2. Activité anti-inflammatoire du complexe (2)	59
A.2.4. Activité antioxydante	60

A.2.4.1. Activité antioxydante des complexes (1, 3, et 4)	60
A.2.4.2. Activité antioxydant du complexe (2)	61
A.2.5. Analyse statistique.....	62
B : MATERIAUX CRISTALLINS	63
B.1. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE (CTC)	63
B.1.1. Synthèse de Tétraméthyltétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane	63
B.1.2. Synthèse-de-4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathia-fulvalène-tétracyanoquinodiméthane (D1)	63
B.1.3. Synthèse de 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène tétracyanoquinodiméthane (D2).	64
B.1.4. Synthèse de 4,5-Diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (D3).....	65
B.1.5. Synthèse de 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -tétrathiafulvalène tétracyanoquinodiméthane (D4).....	65
B.1.6. Synthèse de tétrathiafulvalène – tétracyanoquinodiméthane (TTF – TCNQ).....	66
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION	67
A : LES COMPLEXES DE COORDINATION.....	67
A.1. ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES COMPLEXES DE COORDINATION.....	67
A.1.1. Etude du complexe de coordination Dichloro-tétraisoquinoléine- cobalt(II)-0.5hydrate Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5H ₂ O (1)	67
A.1.1.1. Etude Cristallographique du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5H ₂ O (1)	67
A.1.1.2. Analyse de surface de Hirshfeld (ASH) du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5 H ₂ O (1).....	69
A.1.1.3. Les spectres d'absorption FT-IR et UV-Visible du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5 H ₂ O (1)	73
A.1.1.4. Stabilité thermique du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5 H ₂ O (1).....	74
A.1.1.5. Etude des propriétés magnétiques du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5 H ₂ O (1)	75
A.1.1.6. Etude structurale du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ (1)	76
a) Analyse des orbitales moléculaires frontières du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5 H ₂ O (1).....	77
b) Analyse de l'orbitale de la liaison naturelle (NBO) du complexe (1).....	77
c) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe mononucléaire (1).....	78
d) Potentiel électrostatique de surface (ESP) du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5 H ₂ O (1)	79
e) Etudes par le Docking moléculaire du complexe Co(Isoq) ₄ Cl ₂ 0.5 H ₂ O (1)	79
A.1.2. Etude du complexe de coordination Di-μ-benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)] Co ₂ (μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz) ₂ (μ ₁ -Benz) ₂ (Pyr) ₄ (2)	83

A.1.2.1. Etude cristallographique du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	83
A.1.2.2. Stabilité thermique du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	85
A.1.2.3. Etude spectroscopique IR du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	86
A.1.2.4. Etude des spectres UV-Visible du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	88
A.1.2.5. Etude structurale du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	91
a) La structure optimisée du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	91
b) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) du complexe (2)	94
c) L'analyse de la charge atomique de Hirshfeld (CAH) du complexe (2)	97
d) Analyse AIM du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	98
e) L'énergie de dissociation des liaisons (EDA) du complexe (2)	100
f) Interactions non-covalentes (NCI Plot) du $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)	101
g) Analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) du complexe (2)	101
h) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe (2)	102
i) Les descripteurs locaux de la réactivité du complexe (2)	103
A.1.3. Etude du complexe de coordination Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$) bis {[4-(dimethylamino)pyridine- κN^1]cobalt(II)} $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	104
A.1.3.1. Etude cristallographique du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	104
A.1.3.2. Analyse de surface de Hirshfeld (ASH) du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	106
A.1.3.3. Spectres d'absorption FTIR et UV-Vis du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	109
A.1.3.4. Stabilité thermique du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	110
A.1.3.5. Etude des propriétés magnétiques du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	111
A.1.3.6. Etude structurale du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	112
a) La structure optimisée du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	112
b) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) du complexe (3)	112
d) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	114
e) Potentiel électrostatique de surface (ESP) du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	114
f) Etudes par le Docking moléculaire du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)	115
A.1.4. Etude du complexe trinuaire $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (4)	118
A.1.4.1. Etude cristallographique du complexe $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (4)	118
A.1.4.2. Analyse de la surface de Hirshfeld (ASH) du complexe (4)	120
A.1.4.3. Spectres d'absorption IR et UV-Visible du complexe (4)	124
A.1.4.4. Stabilité thermique du complexe $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (4)	125
A.1.4.5. Etude des propriétés magnétiques du complexe (4)	126
A.1.4.6. Etude structurale du complexe trimère $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (4)	127
a) La structure optimisée du complexe $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (4)	127

b) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFS) du complexe (4).....	128
c) Analyse de l'orbitale de la liaison naturelle (NBO) du complexe (4).....	128
d) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe (4)	129
e) Potentiel électrostatique de surface (ESP) du complexe (4).....	130
f) Etude du docking moléculaire du complexe (4).....	130
A.2. EVALUATION DES ACTIVITES BIOLOGIQUES.....	134
A.2.1. Activité antimicrobienne des complexes de coordination	134
A.2.2. Activité antioxydante des complexes de coordination.....	136
A.2.3. Activité anti-inflammatoire des complexes de coordination	138
B : LES MATERIAUX CRISTALLINS.....	140
B.1. CARACTERISATION DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE SYNTHETISES (CTC).....	140
B.1.1. Morphologies des complexes de transfert de charge synthétisés	140
B.1.2. Analyse des spectres infra-rouges des CTC synthétisés	141
B.1.3. Calcul des Taux de transfert de charge (estimé par spectroscopie IR)	141
B.1.4. Mesure de la conductivité électrique des matériaux cristallins.....	143
B.2. ETUDE STRUCTURALE DES MATERIAUX CRISTALLINS	145
B.2.1. L'optimisations des géométries.....	145
B.2.1.1. Le 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène	145
B.2.1.2. Le 4, 5-méthylènedithio-4', 5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène.....	146
B.2.1.3. Le 4, 5-triméthylènedithio-4', 5-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène.....	146
B.2.1.4. Le 4, 5-dipentylthio-4', 5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène	146
B.2.1.5. Le 4, 5-Diméthoxyoxycarbonyl-4', 5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène.....	147
B.2.1.6. Le 4,5- Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène.....	147
B.2.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) des TTFs sélectionnés	148
B.2.3. Le potentiel électrostatique moléculaire	151
CONCLUSION GENERALE.....	153
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	156
ANNEXES
RESUME

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des complexes de métaux de transition (ou chimie de coordination) trouve ses racines dans les travaux du chimiste Swiss Alfred Werner, qui a découvert également le phénomène de stéréochimie dans ces composés au 19^{ème} siècle [1]. Les complexes de coordination ont fait l'objet de nombreux travaux au cours des dernières décennies [2–4], surtout ils ont connu un développement étonnant du fait de leurs nombreuses applications en catalyse [5], en biologie [6] et en industrie pharmaceutique [7].

Aujourd'hui, un intérêt considérable a été porté pour les complexes de coordination à base des ligands hétérocycliques azotés et oxygénés (les isoquinoléines, les pyridines, les sulfamides, les acides benzoïques, ...etc.). Ces ligands possèdent des cavités électroniques suffisamment riches en électrons pour accueillir les ions métalliques, notamment le cobalt (Co). Les composés contenant des hétérocycles sont des composés extrêmement utiles en pharmacie et en médecine [8]. En effet, la majorité des médicaments actuellement utilisés contiennent des hétérocycles dans leur composition chimique. Ils sont préparés par des méthodes peu onéreuses, tout en respectant l'environnement en particulier la non toxicité et la quantité de rejets lors des synthèses est donc un des défis majeurs de la recherche en chimie pour les prochaines années.

La lutte contre les bactéries pathogènes constitue une nécessité pour protéger l'état de santé de l'être humain. Mais malheureusement celles-ci sont en développement génétique permanent, cette caractéristique leur permet d'acquérir une résistance aux antibiotiques [9].

Les espèces réactives de l'oxygène sont des entités chimiques comprenant des radicaux libres tels que l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), le radical hydroxyle ($\bullet OH$), le radical peroxy (ROO^{\bullet}) et le radical alcoxy (RO^{\bullet}), ainsi que des molécules non radicalaires comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxygène singulet (1O_2). Ces espèces sont bénéfiques pour les organismes vivants à faible concentration [10]. Cependant, la production incontrôlée de ces espèces accompagnée d'un dysfonctionnement des systèmes antioxydants provoque plusieurs altérations métaboliques et endommage les macromolécules biologiques (lipides, ADN et protéines). Ainsi, cela pourrait entraîner de nombreuses maladies telles que le cancer, le diabète, l'asthme, le vieillissement, les maladies cardiovasculaires, neurodégénératives et inflammatoires [11].

Pour ces raisons, les complexes métalliques à propriétés antimicrobiennes, antioxydantes et également anti-inflammatoires semblent être une recherche prometteuse pour concevoir une nouvelle méthodologie thérapeutique de nouveaux composés efficaces dans les industries médicales, pharmaceutiques et alimentaires, ainsi que dans d'autres domaines [12].

Dans un deuxième temps, la conductivité et la supraconductivité ont longtemps été réservées aux composés inorganiques. Les propriétés conductrices des composés organiques sont remontées en 1954, lorsque deux chercheurs japonais mirent en évidence le caractère conducteur du bromure de pérylène ($\sigma = 10^1 \text{ S} \cdot \Omega^{-1}$) [13]. En 1973 Cowan et ses collaborateurs [14] démontrent qu'en associant le motif TTF (tetrathiafulvalene) avec un accepteur TCNQ (tetracyanoquinodimethane), un complexe à transfert de charge cristallin formait présentant un comportement métallique à température ambiante, avec une conductivité électrique qui atteint jusqu'à 500 Scm^{-1} est comparable à celle des métaux [15]. Ces résultats furent à l'origine de plusieurs matériaux conducteurs et supraconducteurs.

Le TTF et ses dérivés ont été étudiés pour leurs applications potentielles en raison de leur faible potentiel d'oxydation et de leurs excellentes capacités de donneur d'électrons. Il a été démontré que ces unités peuvent être oxydées de manière réversible en radical cation $\text{TTF}^{\bullet+}$ et dication TTF^{2+} [16]. En raison de cette stabilité, le TTF a été utilisé dans la thérapie du cancer (photothérapie dynamique : PDT) par intercalation des molécules TTF avec des bases d'ADN en formant un photosensibilisateur [17]. Le TTF-TCNQ a été utilisé dans les réactions enzymatiques, ces cristaux sont incorporés dans les capteurs de glucose à haute performance [18]. En biomédecine, le TTF est utilisé dans la fabrication des biosenseurs pour la détection électrochimique du lactate de sueur (technique de tatouage) afin d'évaluer le degré de l'effort physique [19].

Parallèlement, les domaines de la chimie computationnelle et théorique sont devenus des outils complémentaires pour des expérimentations ultérieures, donnant des résultats au-delà des possibilités expérimentales et dans des conditions parfaitement contrôlées de pureté, de pression, de température, ...etc. Ils impliquent l'utilisation de méthodes de calcul théoriques pour déterminer une représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et évaluer les propriétés physico-chimiques associées. Dans ce contexte, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable pour simuler certains phénomènes chimiques dans lesquels l'énergie d'un système électronique est définie par sa densité électronique. Elle est utilisée pour étudier les propriétés structurales, spectroscopiques et la réactivité chimique des différents systèmes.

Notre travail s'inscrit dans ce cadre de recherche et concerne, d'une part, la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques et biologiques de nouveaux complexes de coordination à base des hétérocycles comme ligands et le cobalt comme centre de coordination. Et d'autre part, la préparation et la détermination des propriétés de transport des matériaux cristallins de type complexes de transfert de charge préparés entre un donneur d'électrons- π dérivé du tétrathiafulvalène (TTF) et un accepteur d'électrons- π le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).

Ce manuscrit se répartit en trois chapitres :

Le premier chapitre résume une étude bibliographique sur les travaux antérieurs effectués sur les complexes de coordination d'intérêt biologique, il décrit également quelques rappels bibliographiques sur les méthodes théoriques utilisées dans notre contexte. Il traite aussi quelques nouvelles applications du motif TTF, suivi d'un bref rappel sur le développement des matériaux moléculaires conducteurs et magnétiques à base des dérivés du TTF.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, synthèse et caractérisation des complexes de coordination et des complexes de transfert de charge à base de ligands dérivés du TTF, ainsi que les méthodes de calcul théoriques utilisées. Enfin, les protocoles expérimentaux utilisés pour l'évaluation des activités biologiques et antioxydantes ont été décrits.

Le troisième chapitre regroupe les résultats et la discussion, il est divisé en trois parties :

- Etude physico-chimique des complexes de cobalt (II) par les méthodes spectrales et thermiques.
- Etude biologique ; Activité antimicrobienne (*in vitro*), Activité anti-inflammatoire et Activité antioxydante des complexes de coordination synthétisés.
- Etude des propriétés électriques des complexes de transfert de charge synthétisés à partir des donneurs- π tétrathiafulvalène pyridines dissymétriquement substitués.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I.
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. LES COMPLEXES DE COORDINATION

I.1.1. Historique sur les complexes de coordination

Tout au long du XIX^e siècle, une variété de composés inorganiques complexes a été préparée en faisant réagir des sels métalliques avec des molécules organiques ou inorganiques neutres [20]. En 1892, Alfred Werner, le grand chimiste Swiss, a proposé la théorie de la coordination [1]. Il a passé le reste de sa carrière à l'agrandir et à l'affiner en recevant le premier prix Nobel de chimie en 1913 pour ses travaux en chimie inorganique. Ces travaux ont mobilisé les chercheurs chimistes, physiciens et théoriciens à développer la chimie de coordination. Ce qui conduit en 1944 à la découverte de l'anisotropie magnétique dans les complexes octaédriques par E.K. Zavoisky [21]. Entre 1950 et 1956, Sir Geoffrey Wilkinson a développé le concept d'effet chélate qui explique la plus grande stabilité de certains composés de coordination [22]. Par la suite, leurs applications en chimie analytique y compris les dosages colorimétriques et spectrophotométriques ont été envisagées [23,24]. En 1962, la découverte de l'activation de C-H par les métaux, ouvre de nouvelles voies pour la synthèse organique [25].

Le prix Nobel de chimie 1973 a été décerné conjointement à Ernst Otto Fischer et Geoffrey Wilkinson "pour leurs travaux pionniers, réalisés indépendamment, sur la chimie des composés organométalliques dits sandwich", bien précisément les métallocènes.

Dans la période 1970-1977, des avancées en cristallographie ont conduit à la détermination de structures complexes au niveau atomique [26,27]. Par la suite, les chercheurs ont montré l'importance des complexes des métaux de transition dans le développement de la catalyse homogène [28,29].

La théorie de Werner s'est avérée extrêmement utile dans le développement des ions métalliques impliqués dans des réactions biochimiques, et la formation de clusters, où un certain nombre de centres métalliques se réunissent dans un seul composé. D'où, le développement de nouveaux ligands pour les complexes de coordination, tels que les carbènes N-hétérocycliques (NHC) et les phosphines [30–32].

En 2010, les complexes de coordination ont été appliqués dans la science des matériaux, y compris l'utilisation des organométalliques (Metal-Organic Framework : MOF) pour le stockage et la séparation des gaz [33,34].

En outre, de nouvelles applications des complexes de coordination en médecine ont été développées, comme par exemple le cisplatine qui a été utilisé comme médicament anticancéreux [35,36]. La figure 1 montre quelques applications récentes des complexes de coordination.

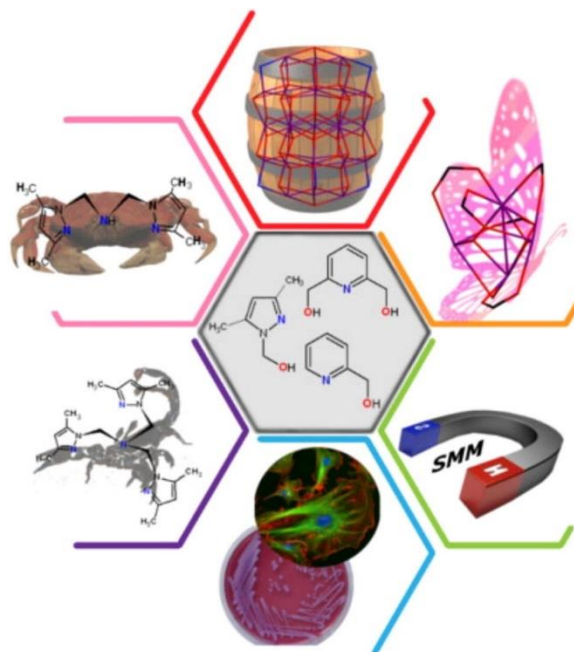


Figure 1. Quelques applications des complexes de coordination [37]

La fonctionnalisation de nanotubes de carbone multi-parois par des complexes moléculaires à empilement- π a trouvé son application dans le domaine des catalyseurs, un exemple typique est celui de la libération et l'absorption de H_2 , où le piégeage des molécules H_2 s'effectue via un mécanisme de cyclisation à six centres stables [38] (**Figure 2**).

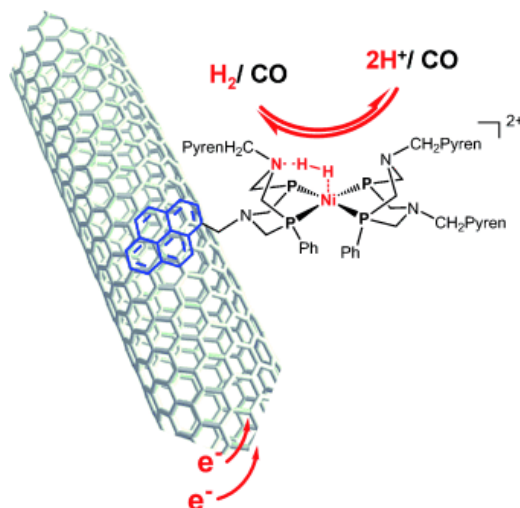


Figure 2. Catalyseurs tolérants au monoxyde de carbone pour l'évolution et l'absorption d'hydrogène

Des études récentes se sont concentrées sur le développement de nouveaux complexes de coordination pour la catalyse, parmi eux, l'utilisation de complexes biomimétiques pour l'activation des petites molécules [39].

La modélisation moléculaire joue un rôle de plus en plus important à la conception et à la découverte de nouveaux complexes de coordination aux propriétés souhaitées et aussi, elle permet de fournir des informations qui sont inaccessibles par l'expérience [40].

En 2023, les efforts ainsi poursuivis se sont concrétisés aux applications des complexes de coordination en chimiothérapie et en imagerie, y compris l'utilisation de complexes radiomarqués pour l'imagerie (TEP) [41].

I.1.2. Les complexes de coordination

Un complexe de coordination peut être défini comme une entité composée d'un ou plusieurs atomes métalliques constituant un cœur entouré d'un certain nombre de molécules ou d'ions appelés ligands ou coordinats. Cette entité peut être électriquement neutre, chargée positivement ou négativement ; donc un ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par des sites donneurs libres pour former une liaison de coordination [42].

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit :



M : atome central (métal).

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal).

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal).

Z : charge du complexe (si elle n'est pas nulle).

l : nombre de ligands de type **L** coordonnés.

x : nombre de ligands de type **X** coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement [43].

I.1.3. Liaisons de coordination

La liaison de coordination est une liaison entre l'élément centrale et le ligand. Elle peut être le résultat d'une simple interaction électrostatique ou de véritables liaisons covalentes. Ces liaisons mettent fréquemment en jeu des doublets électroniques non-liants présents sur des atomes de ligands. Certains ligands possèdent plusieurs doublets libres, ils forment plusieurs liaisons avec un même cation, on parle alors de ligands polydentés et de complexes chélates [44].

I.1.4. Structure d'un complexe

La structure d'un complexe dépend généralement de son nombre de coordination, qui correspond au nombre de liaisons entre les ligands et l'atome central. Le nombre de coordination d'un ligand est

compris entre 2 et 9. Les nombres de coordination les plus fréquents sont 4 et 6. Le nombre dépend de :

- ✓ La taille de l'atome ou de l'ion central,
- ✓ Des interactions stériques entre les ligands,
- ✓ Des interactions électroniques.

La plupart des ions peuvent accepter plusieurs nombres de coordination, en adoptant alors des géométries différentes.

Les métaux de transition de la série 3d, qui incluent les métaux d'intérêt biologique et qui sont les plus abondants sur terre tels que le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre ... , leur nombre de coordination est habituellement compris entre 4 et 6. Les métaux de transition des séries 4d et 5d peuvent avoir un nombre de coordination plus grand (> 6) [45].

I.1.5. Généralités et propriétés des métaux de transition

Les éléments de transition forment de nombreux composés de coordination grâce à la présence de la sous couche d'orbitales d incomplète [46]. Leur configuration externe reste en principe la même, avec une orbitale S saturée. Il y a cependant quelques exceptions (chrome, cuivre...) pour lesquelles l'orbitale S n'est pas occupée que par un seul électron. En effet ces éléments possèdent de petits ions, très chargés avec des orbitales vides capables de recevoir des doublets électroniques, apportés par d'autres groupes appelés ligands ou coordinats.

Tous les éléments de transition ont quelques propriétés communes :

Ce sont tous des métaux, relativement durs, dont les températures de fusion et d'ébullition élevées, conduisent la chaleur et l'électricité. En plus, ils ont une faible électronégativité ; donc un bon caractère réducteur. Enfin, ils peuvent former des ions à différents états d'oxydation, en raison de leur structure électronique. Les éléments de transition et leurs composés présentent très souvent des propriétés catalytiques [47,48].

I.1.6. Le magnétisme

Les matériaux magnétiques moléculaires sont synthétisés par les chimistes à partir de molécules bien choisies qui doivent posséder au sein de leurs structures un ou plusieurs électrons non appariés.

Le spin d'un électron peut être comparé à une petite barre aimantée. Ainsi l'électron ressemble à un aimant pouvant interagir avec un champ magnétique, ce qui produit une levée de dégénérescence de spin et d'orbitales [49].

Tout corps placé dans un champ magnétique \vec{H} acquiert une aimantation \vec{M} , où l'induction magnétique \vec{B} totale dans la substance s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (1)$$

Dans le système international (SI), \vec{H} et \vec{M} s'expriment en $A.m^{-1}$. La réponse du matériau vis-à-vis de ce champ est caractérisée par une grandeur qui résume les propriétés magnétiques du matériau nommée la susceptibilité magnétique χ , si M est linéaire en champ alors :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

La susceptibilité magnétique est sans unité. Par contre, la susceptibilité magnétique molaire très utilisée s'exprime en mol^{-1} . Elle est la somme de deux contributions, celle due au diamagnétisme et celle due au paramagnétisme :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (3)$$

Lorsqu'une des deux grandeurs est majoritaire, le composé est nommé par ce comportement majoritaire.

I.1.7. Les différents comportements magnétiques

a. Le diamagnétisme

La matière est généralement diamagnétique. Ce phénomène est dû à l'interaction du champ magnétique avec le cortège électronique. En effet, lorsqu'un champ magnétique est appliqué à un atome, ses électrons sont soumis à une force de Lorentz, et vont donc prendre une trajectoire circulaire. Ces électrons vont alors créer un champ induit de sens opposé au champ appliqué [50]. Dans ce cas, la susceptibilité magnétique est négative et caractérisé par sa grandeur très faible en valeur absolue. Le diamagnétisme est une caractéristique des atomes de gaz rares. Cette forme de magnétisme peut être observée dans certains composés où les ions possèdent des couches électroniques complètes [51].

b. Le paramagnétisme

Le paramagnétisme est observé dans les solides qui possèdent des électrons non appariés et par suite un moment magnétique de spin ($\vec{\mu}_s$) couplé à un moment magnétique orbital ($\vec{\mu}_L$). En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques tendent à s'aligner dans le sens du champ appliqué, tandis que l'agitation thermique tend à les empêcher. L'aimantation s'annule dès que le champ magnétique est supprimé. A très basse température l'agitation thermique étant minimal, et le moment magnétique résultant est non nul. La susceptibilité paramagnétique est positive et supérieur en valeur absolue à celle observée pour un comportement diamagnétique. Cette forme de magnétisme est très sensible à la variation de température. Selon la loi de Curie, la susceptibilité d'une matière paramagnétique est inversement proportionnelle à la température, Où "C" est une constante parfois appelée constante de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (4)$$

c. Le ferromagnétisme

Certains matériaux présentent une aimantation spontanée en absence de tout champ magnétique extérieur. Un tel comportement suggère un arrangement régulier des spins électroniques et des moments magnétiques. Cet arrangement est décrit par un alignement parallèle de ces spins dans une même direction générée par des interactions dites ferromagnétique (**Schéma 1**).

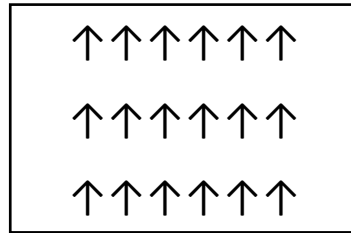


Schéma 1. Alignement des moments magnétiques pour un composé ferromagnétique

L’aimantation dans un matériau ferromagnétique augmente brusquement en champ faible à la température de transition Tc. Une aimantation spontanée apparaît dans le matériau en dessous d’une température critique Tc appelée température de Curie. Au-delà, de cette température, les spins se comportent comme dans un système paramagnétique [50].

Les matériaux ferromagnétiques sont couramment utilisés dans les magnétoscopes (les bandes d’enregistrement), les écouteurs, les voitures, les téléphones, ils sont utilisés dans les cartes de crédit et les billets de banque etc....

d. L’antiferromagnétique et le ferrimagnétique

Contrairement aux substances ferromagnétiques, un matériau antiferromagnétique possède un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Dans ce cas, la variation thermique de l’inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance polycristalline, trouve son minimum à une température critique dite température de Néel TN. En dessous de cette température, un tel comportement a pour origine l’apparition d’un arrangement antiparallèle des moments magnétiques individuels présents dans le matériau sous forme de deux sous-réseaux d’aimantations égales et opposées de sorte qu’en l’absence de champ magnétique appliqué (**Schéma 2**), l’aimantation totale est nulle.

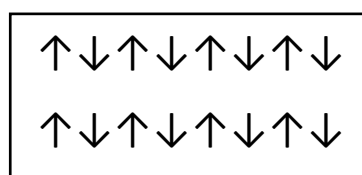


Schéma 2. Alignement des moments magnétiques pour un composé antiferromagnétique

Le ferrimagnétisme correspond à des interactions entre proches voisins, mais entre des moments d'amplitudes différentes, ce qui donne lieu à une aimantation résultante non nulle (**Schéma 3**). Notons que la plupart des applications relèvent du comportement ferrimagnétique : les ferrites (céramiques).

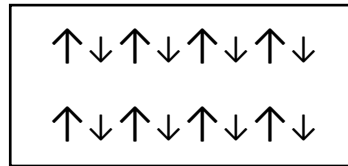


Schéma 3. Alignement des moments magnétiques pour un composé ferrimagnétique

I.1.8. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont généralement classés en deux catégories : les matériaux doux et les matériaux durs (aimants permanents). Les matériaux magnétiques doux peuvent être aimantés à l'aide de champs magnétiques faibles. Ils sont utilisés dans les machines électriques pour canaliser et concentrer le flux magnétique. Les matériaux magnétiques durs conservent leur état d'aimantation initial même lors de l'application d'un champ magnétique relativement élevé. Ils sont utilisés comme source de champ magnétique dans les machines électriques. Sur la base du comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation, il existe quatre principaux types de matériaux (Tableau 1) [52].

Tableau 1. Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques

Type de matériaux	Susceptibilité magnétique (sans unité)	Exemples
Diamagnétique	-1×10^{-5}	Cu, Au
Paramagnétique	10^{-5} à 10^{-3}	Al, Pt
Ferromagnétique	50 à 10000	Fe, Ni, Co
Ferrimagnétique	3000	FeO, ZnO

I.1.8. Les théories de la nature des liaisons

De nombreuses approches ont été proposées pour expliquer la nature de la liaison dans les composés de coordination telle que la Théorie des Liaisons de Valence (TLV), la Théorie du Champ Cristallin (TCC), la Théorie du Champ Ligand (TCL) et la Théorie Orbitale Moléculaire (TOM).

I.1.8.1. Théorie des liaisons de valence

Cette théorie a été la première application réussie de la théorie des liaisons aux composés de coordination. La théorie a été faite par Pauling, elle est étroitement liée à l'hybridation et à la géométrie des composés non complexes. L'idée de base de la théorie est que la formation d'un complexe est une réaction entre une base de Lewis (ligand ; donneur d'électrons) et un acide de Lewis

(métal ou ion métallique ; accepteur d'électrons) avec la formation d'une liaison coordonnée (liaison dative) entre le ligand et le métal [53]. Les différents types d'hybridation et de géométries des composés de coordination sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2. Géométrie des différents types d'hybridation dans les complexes de coordination

Nombre de coordination	Hybridation	Géométrie
4	sp^3	Tétraédrique
4	dsp^2	Plan carré
5	sp^3d	Bipyramidale trigonale
6	sp^3d^2 ou d^2sp^3	Octaédrique

I.1.8.2. Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin développée par Bethe [54], a été utilisée pour décrire la structure électronique des ions métalliques dans les cristaux, qui sont entourés des ions oxydes ou d'autres anions en créant un champ électrostatique dont la symétrie dépend de la structure cristalline [55].

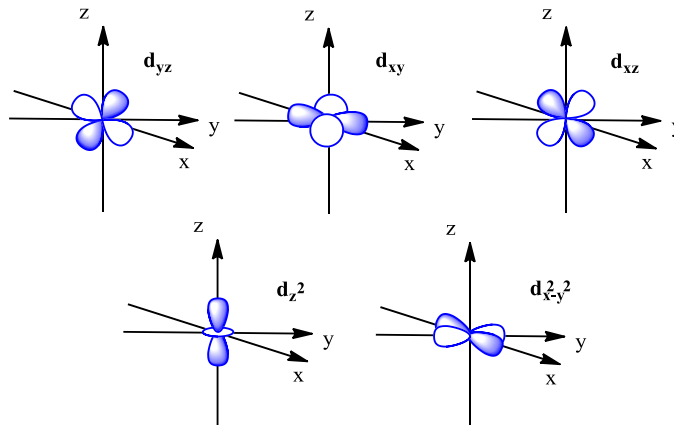


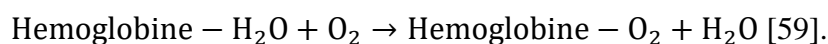
Figure 3. La distribution de la densité électronique dans les orbitales d

La figure 3 montre la distribution de la densité électronique dans les orbitales d. Les électrons du ligand constituent un champ électrostatique autour du métal. Si l'on imagine d'abord un cas hypothétique dans lequel les cinq orbitales d sont placées dans un champ négatif à symétrie sphérique, alors en raison de la répulsion entre le champ et les électrons d, tous les niveaux d seront augmentés d'une quantité égale d'énergie [56].

I.1.9. Domaines d'application des complexes de coordination

Les complexes de coordination sont utilisés dans plusieurs domaines et de ce fait un grand nombre de recherches ont été consacrées à l'étude de ces composés.

- **En chimie des solutions :** les complexes de coordination ont été appliqués à la solubilisation des métaux contenus dans un minerai tel que : l'or est solubilisé comme un complexe cyanuré, et dans la caractérisation de la présence d'une espèce chimique par la formation d'un complexe coloré [57].
- **Pigments de coloration :** l'exemple le plus célèbre est celui du ferrocyanure ferrique de potassium $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (Bleu de Prusse) qui est utilisé comme pigment [58].
- **Composés naturels :** l'hémoglobine est un complexe octaédrique du fer (hème) qui est un constituant essentiel du sang, où l'eau et l'oxygène peuvent être remplacés par CN^- et CO en formant des complexes plus stables (rapidement mortels) :



- **En médecine :** en chimie antitumorale, le complexe $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ est utilisé sous sa forme active (Cis) dans le traitement du cancer par un mécanisme d'échange de ligands Cl^- (labiles) avec des atomes d'azote de l'ADN, ce complexe est responsable de la reproduction cellulaire [7]. Une classe bien connue de médicaments organométallique pouvant être relevée comme celle des complexes d'or (I) utilisés dans le traitement de l'arthrite [60], tel que : l'auranofine (complexe d'or) et les sels de bismuth (III) qui présentent une toxicité pour la bactérie responsable des ulcères gastro intestinaux [61].
- **En biologie :** les complexes de coordination ont montré diverses applications biologiques : antifongique, antivirale, insecticide, anti-inflammatoire, anti-tumorale, cytotoxique et antimicrobienne ; les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et Fe montrent une activité bactériostatique contre B. Sublitis, S. Aureus, E. Coli, et ... etc. [62].
- **En industrie :** les biofilms sont employés pour traiter les eaux usées et les décharges, pour dépolluer des sites contaminés et enfin, pour mobiliser les métaux lourds d'un sol ou d'un déchet par un mécanisme de complexation (procédé de biolixiviation) [63].
- **En magnétisme :** ils sont utilisés comme aimants moléculaires (taille étendue) ou molécules à spin élevé (taille nano). Grzegorz Leniec et ses collaborateurs identifient de fortes interactions antiferromagnétiques entre les complexes de Gd^{III} avec un moment magnétique décroissant et la température [64].
- **En polymère :** ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines naturelles (gomme), comme initiateur d'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényle et vinyle, comme par exemple, les composés de fer [65].
- **Autres utilisations :** les complexes de coordination ont été utilisés dans des domaines diversifiés, comme celui des matériaux pour l'optique, électriques, catalytiques, magnétiques.

Les matériaux microporeux de ces complexes sont également intéressants, c'est le cas des complexes à base de ligands organiques azotés et oxygénés [66].

I.2. APPROCHES THEORIQUES ET METHODOLOGIES DE CALCUL

La modélisation moléculaire joue un rôle de plus en plus important dans tous les domaines scientifiques grâce au développement des études empiriques. Elle permet de fournir des informations qui sont inaccessibles par l'expérience ; en regroupant plusieurs domaines tels que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire et la chimie quantique. Cette dernière applique les principes de la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour faire résoudre l'équation de Schrödinger [67]. En effet, cette équation étant très complexe, sa simplification en système d'équation mono-électronique facilite sa résolution numérique ; notamment grâce à quelques approximations. Ce qui conduit au développement des ressources informatiques et des méthodes de calculs plus puissantes. La connaissance de la structure électronique des molécules est très importante pour comprendre la géométrie, les propriétés et la réactivité d'un tel système.

I.2.1. Pourquoi la modélisation moléculaire ?

La science informatique est essentielle pour la recherche chimique. Les logiciels facilitent le traitement et l'analyse des données et contribuent de manière significative à la compréhension des phénomènes scientifiques par le biais de représentations visuelles. Aujourd'hui, la recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques et biochimiques sont souvent associés à des études de modélisation moléculaire. La chimie computationnelle peut être définie comme l'application de principes mathématiques et théoriques pour résoudre des problèmes chimiques [68].

La modélisation moléculaire représente un ensemble de techniques et d'outils qui permettent d'effectuer des investigations informatiques et de résoudre des problèmes chimiques sans passer par le laboratoire, elle permet de déterminer la représentation graphique de la géométrie des atomes dans une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée [69].

a. La mécanique quantique

Au tournant du XX^e siècle, les mystères non résolus de la physique ont donné naissance à la discipline de la mécanique quantique, une branche de la physique qui vise à expliquer les phénomènes qui se produisent dans les plus petites échelles dans la nature [70,71].

La chimie quantique est essentiellement basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux dans les systèmes moléculaires.

b. La mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire est une approche empirique basée sur des modèles mécaniques dans lesquels les atomes sont assimilés à des sphères dures non interpénétrées de masses données, tandis que les liaisons et les angles de valence sont assimilés à des ressorts. L'idée d'assimiler des molécules dans des modèles mécaniques revient à Andrews (1930), qui a étudié les grands systèmes biologiques à l'aide des méthodes de la mécanique moléculaire (MM). Les autres méthodes basées sur des solutions approchées de l'équation de Schrödinger ne sont pas adaptées aux grands systèmes biologiques. Les méthodes de mécanique moléculaire (MM), également appelées méthodes de champ de force, sont largement utilisées pour calculer la géométrie et les énergies des macromolécules en ignorant les mouvements des électrons et donc les effets quantiques [72], cela permet :

- ✚ D'étudier les systèmes dans leur globalité : protéines et non plus seulement les acides aminés ; effet de solvant et force ionique adaptée.
- ✚ D'explorer les surfaces d'énergie potentielle à l'aide des méthodes telles que la dynamique moléculaire [73].

c. Dynamique moléculaire

Il existe différentes manières de décrire la structure électronique des systèmes moléculaires de manière quantique, la dynamique moléculaire consiste à étudier les trajectoires moléculaires en appliquant les lois de la mécanique newtonienne classique [74].

En raison de la taille du système étudié et de l'échelle temporelle du processus de calcul, l'utilisation de la mécanique quantique pour modéliser l'évolution d'un système dans le temps n'est généralement pas incluse. L'algorithme calcule de manière itérative les forces sur chaque particule pour trouver les nouvelles positions d'une dite particule soumise à ces forces, puis calcule de nouvelles forces qui déplacent la particule vers une nouvelle position [75].

I.2.2. Principe de la chimie quantique et l'équation de schrödinger

L'équation de Schrödinger a été proposée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, c'est une équation fondamentale en mécanique quantique [67]. Il décrit l'évolution des particules massives non relativistes au cours du temps et donc le même principe que les relations fondamentales de la dynamique en mécanique classique.

Où, pour un système composé de N noyaux et n électrons en régime permanent l'équation de Schrödinger est décrite par la relation suivante (Eq.5) :

$$\Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (5)$$

Où :

E : désigne l'énergie totale du système étudié à l'état fondamental.

Ψ : est la fonction d'onde qui contient toutes les informations sur les propriétés dynamiques du système.

(r et R) : sont respectivement les positions des électrons et des noyaux

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien non relativiste du système, qui réunit toutes les contributions énergétiques du système.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (**Equation 5**) est impossible dans les systèmes poly-électroniques et multiélectroniques. Cependant, il est possible d'arriver à des solutions approchées grâce à des approximations successives différentes.

I.2.3. Résolutions approchées

Nous pouvons simplifier l'équation de Schrödinger en appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer [76] où le mouvement des noyaux est supposé plus lent que celui des électrons et la distribution de ces derniers au sein d'une molécule dépend de la position des noyaux fixés. Il existe plusieurs méthodes qui ont été conçues et appliquées afin de résoudre l'équation de Schrödinger multiélectroniques, parmi lesquelles celles considérant l'énergie d'un système électronique comme une fonctionnelle de sa densité, dites Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

I.2.4. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité (en anglais, Density Functional Theory ; **DFT**) est une méthode de calcul quantique qui permet, en principe, d'étudier les structures électroniques de manière précise. Au début des années 2000, c'était l'une des méthodes les plus couramment utilisées en informatique quantique en physique de la matière condensée et en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de différentes tailles ; de quelques atomes à des centaines d'atomes. La DFT est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [77]. Le premier théorème stipule qu'une densité électronique donnée correspond à une seule fonction d'onde. Le deuxième théorème suppose que la densité électronique en fonction de l'énergie obéit au principe variationnel. Par conséquent, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, l'état du système électronique peut être entièrement compris en déterminant la densité électronique du système électronique, et la densité électronique de l'état fondamental peut être obtenue en minimisant l'énergie du système.

I.2.5. Approximations utilisées en DFT

L'objectif des développements récents dans le cadre de la méthode de la fonctionnelle de la densité est de calculer l'énergie échange-corrélation. Nous présentons ci-après les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

a. Approximation de la densité locale

Dans l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation), la densité est localement traitée comme un gaz uniforme d'électrons, c'est-à-dire variant peu localement. Même si en introduisant la densité de spin (LSDA pour Local Spin Density Approximation), ce type d'approximation conduit généralement à des erreurs supérieures à l'énergie de corrélation.

b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La méthode LDA est basée sur un modèle de gaz d'électrons et suppose donc une densité électronique uniforme. Or, les systèmes atomiques ou moléculaires sont souvent très différents des gaz d'électrons homogènes, et plus généralement, on peut considérer tous les systèmes réels comme inhomogènes, c'est-à-dire avec variation spatiale de la densité électronique. Des méthodes dites GGA (Generalized Gradient Approximation), parfois appelées méthodes non locales, ont été développées pour rendre compte de cette variation de densité en exprimant l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité et de son gradient (le gradient et sa première dérivée).

Globalement, la fonction GGA est structurée selon deux types de procédures différentes. L'une de nature empirique, consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus pour un grand nombre de molécules. On peut donner des exemples de fonctionnelles construites à partir de cette procédure, fonctionnelles commutatives notées B (Becke88)[78], PW (Perdew-Wang) [79] ou encore mPW (Perdew-Wang modifié) [80]. Le deuxième processus consiste à construire des fonctionnelles basées sur les principes de la mécanique quantique comme les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [81], P86 (Perdew86) [82] et PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [83].

c. Fonctionnelles hybrides

Dès les années 90 et à côté de l'expérimentation ; de nouvelles approximations apparaissent en fournissant des énergies, des structures et des propriétés moléculaires. Ces approximations consistent à ajouter à la fonctionnelle d'échange-corrélation de type Kohn et Sham un terme d'échange non local provenant de la méthode Hartree-Fock.

La première fonctionnelle de type hybride incluant trois paramètres a été proposée par Becke, en 1993 (B3) [84].

I.2.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

Les propriétés des états excités et des énergies d'excitation en particulier, présentent un intérêt considérable, où un certain nombre de stratégies ont été proposées par Kohn et Sham [85]. Cependant, ces méthodes manquent de bases théoriques solides, mais fournissent des énergies d'excitation calculées pour des molécules relativement grosses.

Une autre approche tout à fait différente basée sur la DFT en fonction du temps (TD-DFT) [86–88], plus prometteuse pour le calcul des énergies d'excitation. C'est une extension de DFT ayant des bases conceptuelles et informatiques analogues. Elle est basée sur les propriétés de l'état fondamental, à savoir les énergies orbitales.

Aujourd'hui, la méthode TD-DFT prend de l'ampleur dans le domaine de calcul de diverses propriétés, en particulier les spectres d'absorption UV-Visible. Les énergies d'excitation par TD-DFT peuvent être calculées avec une précision de 0,1 eV mais la valeur réelle dépend de manière significative du système et du type d'excitation considéré.

I.2.7. Orbital Frontières moléculaires (FMOs)

Le calcul FMO permet d'expliquer la réactivité chimique des molécules et de prédire leurs activités biologiques [89]. L'interaction entre HOMO et LUMO est un facteur important dans la définition des interactions chimiques quantiques. Leur mécanisme d'action est connu en DFT sous le nom de transfert de charge d'électrons. Plus l'écart entre ces orbitales frontières ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) est grand, plus la réactivité diminue. Les molécules à grand écart sont plus stables que les molécules à petit écart, ces dernières sont généralement plus polarisables [90].

I.2.8. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

La surface ESP (ou MEP) permet d'estimer la réactivité des composés aux attaques électrophiles et nucléophiles, aussi elle fournit des informations nécessaires pour les sites les plus réactifs du système moléculaire [91–95].

Les valeurs de potentiel électrostatique à la surface sont représentées par cinq couleurs différentes, le potentiel varie dans l'ordre : rouge > orange > jaune > vert > bleu. Les régions les plus chargées négativement sont caractérisées par le rouge ; il suggère les sites privilégiés d'une éventuelle attaque électrophile. Tandis que, la valeur la plus positive qui apparaît en bleu foncé, indique les sites privilégiés pour une attaque nucléophile. Les valeurs MEP ont été calculées en utilisant la formule suivante [96].

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{(R_A - r)} - \int \frac{\rho(r')}{(r' - r)} dr' \quad (6)$$

Où $V(r)$ représente le potentiel moléculaire électrostatique, Z_A est la charge du noyau attribuée à R_A , $\rho(r')$ est la fonction de densité électronique de la molécule et r' est la variable d'intégration fictive.

I.2.9. Étude de la nature de la liaison chimique

L'interaction entre un métal de transition (Co, Ni, Cu, ...) et un ligand reste encore mal connue parce que la connaissance de la liaison se heurte souvent à l'insuffisance des modèles théoriques concernant la liaison chimique. La difficulté de modéliser la liaison métal-ligand est intrinsèquement liée à la forte polarisabilité des métaux de transition qui possèdent une structure électronique à couche d ouverte.

a. Théorie des atomes dans une molécule (AIM)

En 1960, le professeur Richard Bader a développé une approche topologique basée sur l'étude de la densité électronique (la théorie AIM) [97]. Cette approche est un modèle de chimie quantique qui caractérise la liaison chimique et permet le calcul de certaines propriétés physiques en divisant la molécule en volumes atomiques contenant chacun un noyau.

La particularité de la théorie AIM réside dans la distinction entre les différents types de liaisons à partir de la densité électronique, plutôt que basées sur des considérations orbitales ou géométriques, elle permettra de localiser des points critiques de densité correspondant à des spécificités topologiques. Le point critique correspond à des points stationnaires du vecteur gradient de champ lié à la densité de charge, $\nabla(r^{\rightarrow})=0$.

Quatre particularités topologiques sont identifiées et correspondent à un point critique :

- NCP : point critique du noyau (en anglais : *nuclei critical point*).
- BCP : point critique de la liaison (en anglais : *bond critical point*).
- RCP : point critique du cycle (en anglais : *ring critical point*).
- CCP : point critique du cage (en anglais : *cage critical point*).

Pour accéder à ces points critiques, il faut parcourir la densité électronique $\rho(r)$ et leur Laplacien $\nabla^2\rho(r)$. Espinosa et al., ont divisés l'interaction atomique en trois catégories selon l'énergie potentielle $V(r)$, le signe de la densité de l'énergie électronique totale $H(r)$ et l'énergie cinétique lagrangienne $G(r)$ [98–102]. La première classe représente l'interaction covalente pure ($\rho(r) > 0,15$, $\nabla^2\rho(r) < 0$, $H(r) < 0$, $|V|/G > 2$). La deuxième classe est liée à une interaction pure en couche fermée conditionnée par ($\rho(r) < 0,07$, $\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) > 0$, $|V|/G < 1$) et la troisième classe

correspond aux interactions intermédiaires avec ($0,07 < \rho(r) < 0,15$, $\nabla^2\rho(r) < 0$, $H(r) < 0$, $1 < |V|/G < 2$).

b. Analyse de la décomposition d'énergie (EDA)

Ziegler-Rauk a développé l'approche de l'énergie de dissociation des liaisons [103]. Celle-ci permet de calculer l'énergie de liaison d'un système moléculaire et de le décomposer en différents fragments chimiques d'intérêt. Cette procédure donne un aperçu pour étudier et quantifier les propriétés chimiques et la nature de n'importe quelle liaison. L'énergie totale de liaison est divisée en trois termes dont chacune a une signification physique spécifique, l'énergie orbitale (ΔE_{orb}) explique les interactions entre les orbitales occupées et vacantes, l'énergie répulsive de Pauli (ΔE_{pauli}) et l'énergie électrostatique (ΔE_{elsta}). La séparation entre ces différentes contributions (Eq.7) donne un aperçu à la nature de la liaison [104].

$$BDE = \Delta E_{str} + \Delta E_{orb} = \Delta E_{ele} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{orb} = \Delta E_{orb+pauli} + \Delta E_{ele} \quad (7)$$

La somme des énergies des interactions orbitales et de Pauli ; ($\Delta E_{pauli} + \Delta E_{orb}$), reflète la nature covalente des interactions métal-ligand impliquées. La somme de l'énergie de répulsion de Pauli (ΔE_{pauli}), et l'énergie électrostatique (ΔE_{elsta}) de leurs termes spatiaux reflètent la nature ionique des interactions étudiées.

c. L'analyse NBO

En chimie quantique, une orbitale de liaison naturelle ou NBO [105,106] est une orbitale de liaison calculée avec une densité électronique maximale. Les NBO font partie d'une séquence d'ensembles d'orbitales naturelles localisées qui comprennent les « orbitales atomiques naturelles » (NAO), les « orbitales hybrides naturelles » (NHO), les « orbitales de liaison naturelle » (NBO) et les « orbitales moléculaires naturelles (semi-) localisées » (NLMO). Ces ensembles localisés naturels sont intermédiaires entre les orbitales atomiques de base (AO) et les orbitales moléculaires (MO) :

$$\text{Orbitale atomique} \rightarrow \text{NAO} \rightarrow \text{NHO} \rightarrow \mathbf{NBO} \rightarrow \text{NLMO} \rightarrow \text{Orbitale moléculaire}$$

Les orbitales naturelles (localisées) sont utilisées en chimie computationnelle pour calculer la distribution de la densité électronique dans les atomes et dans les liaisons entre atomes. Ils ont le "caractère d'occupation maximale" dans les régions localisées à un centre et deux centres de la molécule.

Cette analyse permet d'obtenir des informations détaillées sur la charge électronique portée par chaque atome, l'ordre et la nature des liaisons.

Dans le formalisme NBO, la densité électronique est décrite comme suit :

- Paires d'électrons du cœur (CR),
- Paires d'électrons non liés (paires libres, LP)
- Paires d'électrons de liaison (liaison, BD),

Les deux derniers types de paires d'électrons constituent le squelette de la structure de Lewis. Les NBO résiduels connus sous le nom de non-Lewis (NL) décrivent les effets de résonance associés à la délocalisation. Ils correspondent aux lacunes qui existent dans une molécule donnée, avec une description donnée par la théorie de Lewis [107]. Cette différence permet d'estimer la proximité existante entre la fonction d'onde et le modèle de Lewis associé au système étudié

I.2.10. Les Interactions Non-Covalentes (NCI Plot)

L'analyse des propriétés physiques et structurales des complexes de coordination et de transfert de charge repose principalement sur le comportement d'un ensemble de liaisons covalentes, mais aussi sur diverses interactions non covalentes.

Le principe analytique des différentes interactions non covalentes implique toutes les forces d'échange entre les ions et les dipôles du système étudié. Typiquement, la distribution des dipôles et des charges ponctuelles fait partie de la densité de charge apparente (ρ) [108,109].

La quantification la plus appropriée de la force (énergie) des interactions non covalentes est basée principalement sur la variation et la distribution de ρ dans l'espace [110–112] ; pour décrire les forces de van der Waals, il suffit d'analyser des régions de faible densité pour visualiser et quantifier approximativement les interactions faibles [113]. La visualisation de l'ensemble d'interactions permet d'exploiter et d'attribuer une couleur à chaque type d'interaction :

- Type I : Interactions stabilisantes (en bleu).
- Type II : Interactions déstabilisantes (en rouge).
- Type II : Interactions faibles (en vert).

La figure 6 représente les différentes isosurfaces de gradient coloré par signe $\lambda_{(H)}\rho$ dans l'espace réel.

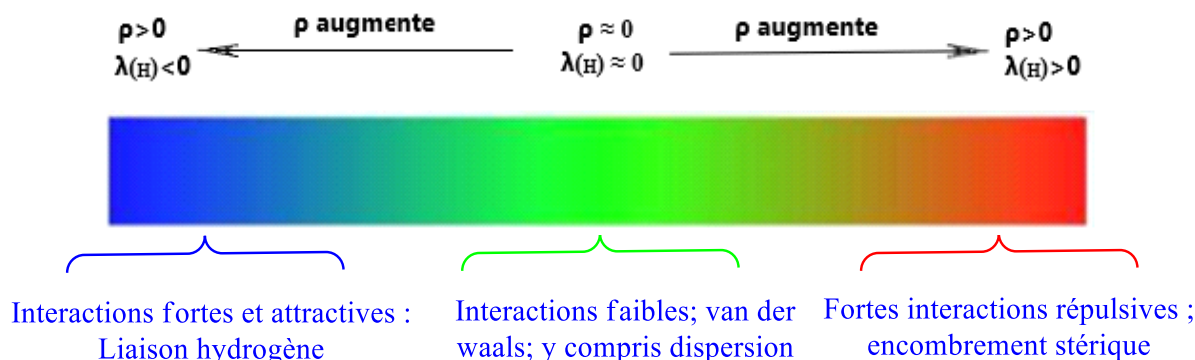


Figure 4. Echelle de couleur pour la représentation des interactions NCI suivant un ordre croissant de densité de charge [114]

Les isosurfaces de la représentation 3D de l'ensemble des Interactions NCI, permet de classer les interactions dans un système, selon la couleur des isosurfaces. Le rouge et le jaune représentent respectivement les interactions fortement répulsives et faiblement répulsives, tandis que le bleu et le vert représentent respectivement les interactions fortement attractives et faiblement attractives.

I.2.11. Les descripteurs globaux de réactivité

La théorie des Orbitales Moléculaires Frontières (FMO) [115,116] et le principe HSAB (Hard and Soft Acides and Bases) [117] permettent de comprendre la réactivité et la sélectivité de certains systèmes chimiques. L'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), la douceur chimique (S) et l'indice d'électrophilicité (ω) sont connus comme les descripteurs de réactivité globaux. Leurs valeurs sont calculées à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO).

Selon le théorème de Koopmans [96], le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) peuvent être donnés par les équations suivantes [118] :

$$I = -E_{HOMO} \quad A = -E_{LUMO} \quad (8)$$

L'indice d'électronégativité (χ), le potentiel chimique (μ) et la dureté chimique (η) sont définis comme suit [119,120] :

$$\chi = -\mu = -\frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (9)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (10)$$

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (11)$$

La douceur chimique (S) est définie comme l'inverse de la dureté globale (η) :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (12)$$

L'indice d'électrophilicité globale (ω) introduit par Parr et al. [118] est donné comme suit :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (13)$$

I.2.12. Fonctions de Fukui

La fonction de Fukui (FF) [121–123] est l'un des descripteurs de la fonctionnelle de la densité locale largement utilisée à modéliser la réactivité chimique et le site de sélectivité [124–127].

En chimie la question la plus fréquente pour l'étude de la réactivité locale est souvent « *quel atome ou groupement fonctionnel est plus réactif ?* ». Pour répondre à cette question il faudra donc condenser les fonctions de Fukui sur des atomes ou groupements fonctionnels [128]. La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier [128] :

$$f_k^+ = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad \text{Pour une attaque nucléophile} \quad (14)$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad \text{Pour une attaque électrophile} \quad (15)$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2}(q_k(N + 1) - q_k(N - 1)) \quad \text{Pour une attaque radicalaire} \quad (16)$$

$q_k(N)$: population électronique de l'atome k dans la molécule neutre

$q_k(N-1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule cationique

$q_k(N+1)$: population électronique de l'atome k dans la molécule anionique

I.2.13. Docking moléculaire (Amarrage)

Le Docking (ancrage, amarrage ou arrimage moléculaire) est une technique informatique de calcul dont le but est de prédire l'affinité et les interactions possibles entre deux molécules : un ligand (substrats, activateurs ou inhibiteurs) et les acides aminés qui composent la structure protéique (protéine cible ou récepteur). Ils permettent la régulation de certains processus biologiques ainsi que la transmission de signaux ou la catalyse de diverses réactions biochimiques, il est facile à mettre en œuvre et rapide par rapport aux méthodes expérimentales. Dans le domaine de la chimie théorique, il est défini comme une méthode de prédiction de la conformation la plus favorable (position relative et orientation) de deux molécules en interaction en formant un complexe stable. La connaissance de cette conformation préférentielle permet alors d'estimer la force de liaison (binding affinity) entre ces deux structures. Cependant, chaque programme d'amarrage diffère des autres dans son algorithme d'échantillonnage, la façon dont il gère la flexibilité des ligands et des protéines, et sa fonction d'évaluation complexe [129].

a. Les outils du Docking moléculaires

a.1. Le récepteur

La première approche majeure de l'étude et de la conception de molécules biologiquement actives par modélisation moléculaire est celle qui est basée sur la structure des récepteurs. Celle-ci est basée sur l'exploitation de la structure moléculaire tridimensionnelle de la protéine cible. Le PDB (Protein Data

Bank) (<http://www.rcsb.org/pdb/>) est la base de référence mondial d'informations sur la structure tridimensionnelle des protéines et des acides nucléiques. Ces molécules proviennent de tous les règnes biologiques.

a.2. Le ligand

Dans le Docking moléculaire, la sélection des ligands est une étape très importante. Ce choix doit être pertinent car la spécificité du site actif ciblé évite les tests moléculaires inutiles, ce donneur doit également être sous forme 3D. Actuellement, il existe deux façons d'obtenir la structure chimique d'un ligand donné : La première est au niveau de la base de données de structures chimiques appelées bibliothèques chimiques ou espaces chimiques.

La deuxième approche consiste à utiliser des ligands issus de la PDB ou de la littérature, qui peuvent être construits à l'aide des logiciels de constructions moléculaires tels que Arguslab, ChemDraw, Titan ou Sybil...etc.

b. Le processus du Docking

La procédure générale du Docking moléculaire (**Schéma 4**) comprend essentiellement deux étapes complémentaires :

- ✚ Le Docking proprement dit est l'étape de sélection, consiste à placer le ligand dans le site actif de la protéine et à échantillonner les conformations, positions et orientations possibles, en ne retenant que celles qui représentent les modes d'interactions les plus favorables.
- ✚ Le scoring (ou fonction de score) est l'étape de classement qui permet d'évaluer ces conformations par un calcul rapide de leur énergie d'interaction entre le ligand et la protéine, c.à.d. donner un score aux conformations obtenues lors du Docking. Ce score permettra de retenir la meilleure conformation parmi toutes celles proposées.

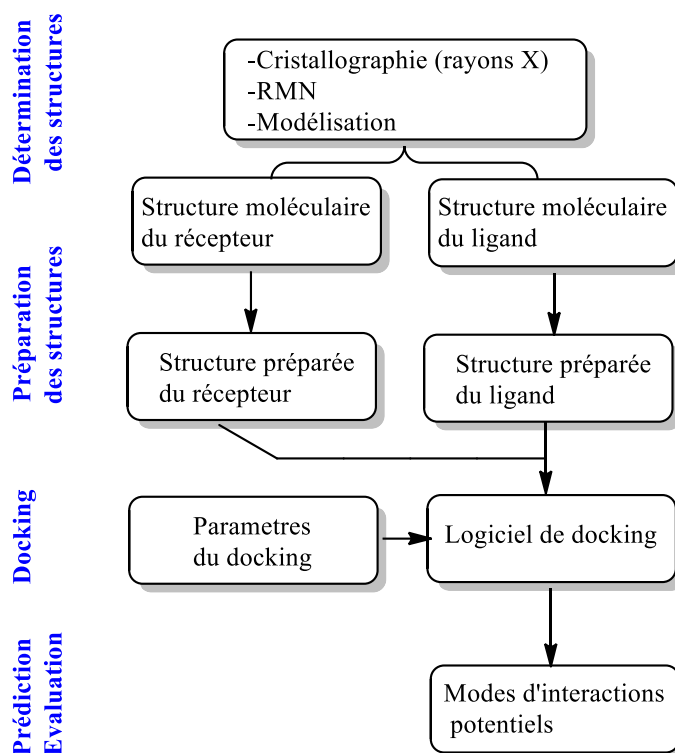


Schéma 4. Les étapes typiques d'un Docking moléculaire

I.3. RAPPEL BIOLOGIQUE

I.3.1. Généralités sur les micro-organismes et les antimicrobiens

La lutte contre les bactéries nocives pour l'homme, les animaux, les plantes et de nombreux aliments détruits ou altérés par leur reproduction est nécessaire pour protéger la santé humaine. Les premiers signes d'une thérapie antimicrobienne réussie remontent à l'antiquité. Dans les civilisations égyptienne, grecque, chinoise et arabe, des extraits de plantes auraient été utilisés à cette fin. Sans comprendre le mécanisme d'action de ces remèdes naturels, beaucoup d'entre eux sont appliqués jusqu'à nos jours. Avec la découverte accidentelle de la pénicilline par Fleming en 1928 et la découverte d'autres antibiotiques tels que la streptomycine, le chloramphénicol et l'érythromycine par Waksman en 1949, le développement des médicaments antibactériens a progressé à travers le monde [130].

Les maladies infectieuses causées par des virus, des bactéries et des eucaryotes parasites sont un problème de santé publique qui a émergé au cours des dernières décennies, avec de nouvelles dimensions et caractéristiques. L'hygiène et les antibiotiques ont été des armes très efficaces pour contrôler ces maladies infectieuses. L'augmentation de la mortalité associée aux maladies infectieuses est directement liée à plusieurs micro-organismes qui présentent une résistance aux médicaments antimicrobiens. Le manque de traitements efficaces est la principale cause de ce problème [131,132].

Les produits synthétiques se sont avérés être d'excellents agents antimicrobiens. Ces dernières années, on s'est intéressé aux complexes de coordination contenant des ligands hétérocycliques, qui présentent des activités biologiques spécifiques souvent associées à la présence de groupements organiques fonctionnels. La microbiologie est définie comme l'étude des micro-organismes ou organismes invisibles à l'œil nu : virus, bactéries, algues, champignons et protozoaires (**Figure 5**).


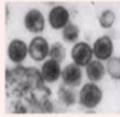
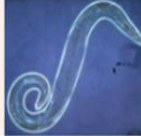

microorganisme	bactérie	virus	protozoaire	champignon
Photo				
Taille	1µm	0,01 µm	10 à 100 µm	10 µm
Organisation	1 cellule sans noyau	Une capsule Matériel génétique	1 cellule à noyau	1 cellule à noyau et paroi épaisse

Figure 5. Images microscopiques des différents micro-organismes [133]

I.3.2. Les Bactéries

Les bactéries sont des cellules procaryotes et leur ADN n'est pas situé dans le noyau. La majorité des bactéries contiennent des structures circulaires d'ADN extra chromosomiques appelées plasmides. Hormis le ribosome, il n'y a pas d'autres organites dans le cytoplasme et la taille du ribosome est plus petite que celle des cellules eucaryotes. La structure bactérienne est représentée dans la figure 6.

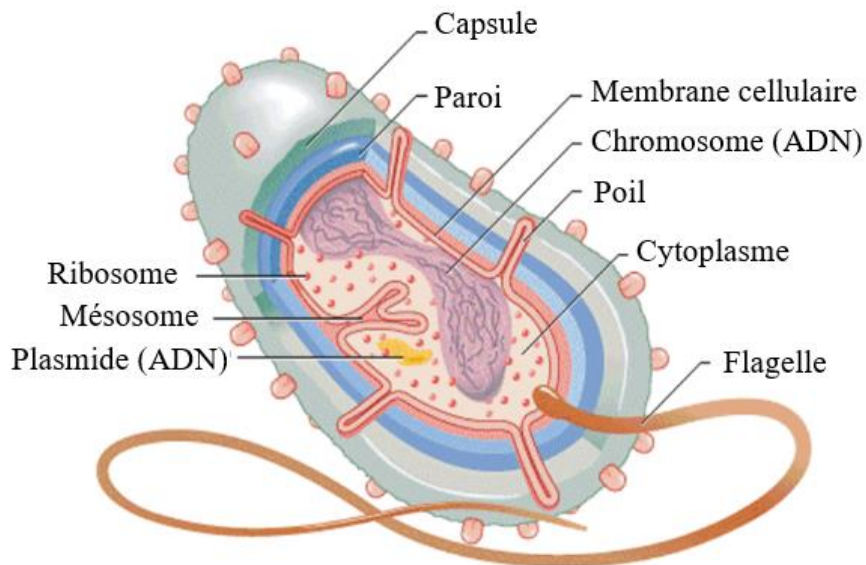


Figure 6. Structure générale d'une bactérie [133].

I.3.3. Les classifications bactériennes

La forme des cellules bactériennes varie d'une espèce bactérienne à l'autre. Les plus courantes sont :

- Bactéries sous forme de « coques ou coccus » rondes, isolées, enchaînées, groupées (nombre variable de cellules) : *Staphylococcus*, *Streptococcus*, etc...
- Des « bâtonnets ou bacilles » bactériens allongés, séparés en chaînes ou en amas, de longueur et de diamètres variables : *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Bacillus*, etc... Les bacilles n'ont pas tous la même forme, certains sont fusiformes ou s'incurvent « vibrions » et « spiralee », comme *Treponema* (**Figure 7**).
- Une classe particulière de bactéries filamenteuses, proches des moisissures : les actinomycètes.

La plupart des biologistes utilisent la coloration à Gram, ce qui permet de distinguer deux types de bactéries : les bactéries Gram-positif bleu-violet et les bactéries Gram-négatif roses [134].

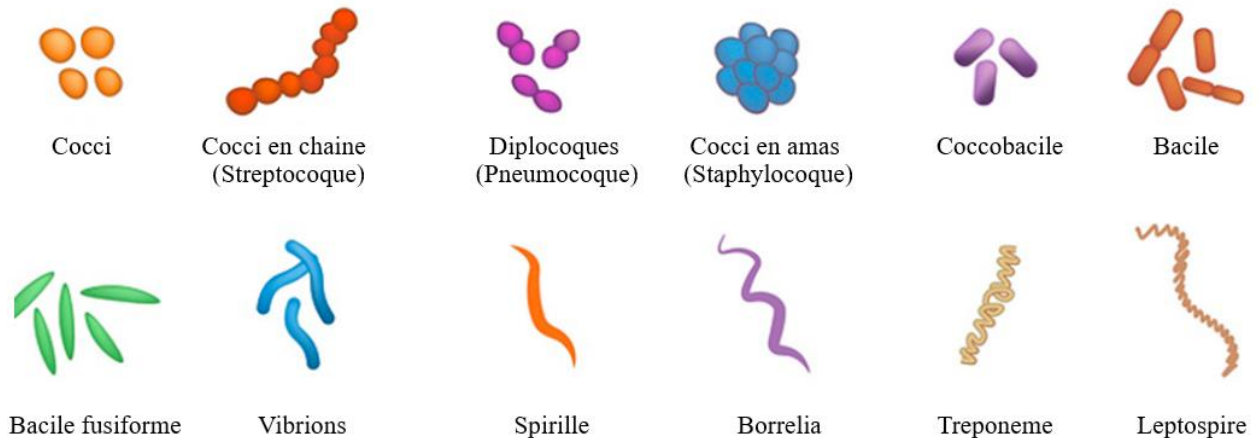


Figure 7. Différentes formes de bactéries

La différence entre ces deux types se situe au niveau de leur membrane (**Figure 8**), les bactéries Gram-positif ont une paroi cellulaire épaisse et continue (20 à 80 nm), cette dernière est constituée principalement de peptides liés de manière covalente à d'autres polymères de la paroi cellulaire, tels que l'acide téichoïques, les polysaccharides et phospholipides. Les Gram-négatif ont une couche mince de peptidoglycane (5 nm à 10 nm) et une structure de membrane externe à l'extérieur de la couche.

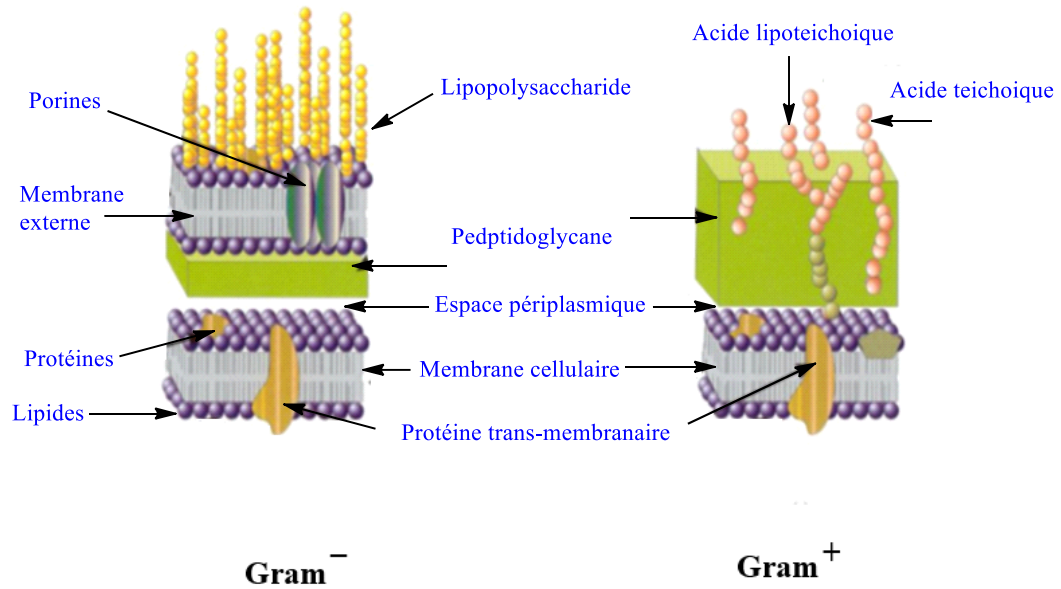


Figure 8. Structure de la paroi des bactéries à Gram-négatif et à Gram-positif

Une classification simplifiée des bactéries selon leurs besoins en oxygène en tant que bactéries aérobies ou anaérobies. Les bactéries aérobies vivent dans l'air ou dans un environnement contenant de l'air. Elles font référence aux conditions de vie dans lesquelles l'air existe. En revanche, les bactéries anaérobies vivent ou fonctionnent en absence ou en milieu dépourvu d'air. Lorsque leur environnement est favorable, en termes de nutriments, de température, de pH, et d'oxygène, les bactéries pourront alors survivre et se multiplier. Dans certains cas, les bactéries peuvent être significativement pathogènes et provoquer une maladie légère ou grave [134].

I.3.4. Espèces bactériennes

Les agents pathogènes fréquemment rencontrés dans les infections nosocomiales sont :

a. *Escherichia coli*

C'est une bactérie Gram-négatif de la famille des *Enterobacteriaceae* (**Figure 9**) qui se développe en 24 heures en milieu gélosé à 37°C, en formant des colonies rondes, lisses aux bords réguliers. Elle est virulente (pouvoir pathogène) provoque les infections intestinales (diarrhées) et extra-intestinales (infections urinaires, méningites) [135].



Figure 9. La bactérie *Escherichia coli*

b. Pseudomonas aeruginosa

Ce sont des bacilles à Gram-négatif de la famille des *Pseudomonas* (**Figure 10**). Elles poussent facilement en grandes colonies en milieu ordinaire à 30°C. Elles causent des infections cutanées chez les brûlés et se développent dans les poumons des personnes atteintes de mucoviscidose. Cela peut également entraîner des infections des voies urinaires et des infections des branches [136].

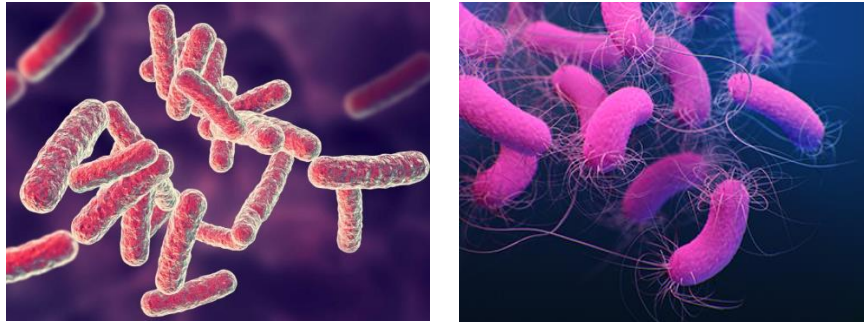


Figure 10. La bactérie *Pseudomonas aeruginosa*

c. Staphylococcus aureus

Ce sont des Cocci à Gram-positif (environ 1 µm de diamètre) de la famille des *Micro coccaceae* (**Figure 11**). La souche pousse abondamment en milieu gélosé (colonies de 1 à 2 mm de diamètre). La culture est obtenue en 18 à 24 heures à 37°C.

Le plus souvent, les *Staphylococcus aureus* sont plus pathogènes pour l'homme, ce sont des commensaux de la peau et des muqueuses des humains et des animaux. Ce sont généralement des abcès cutanés et muqueux qui se présentent sous forme d'abcès superficiels ou profonds. [137].

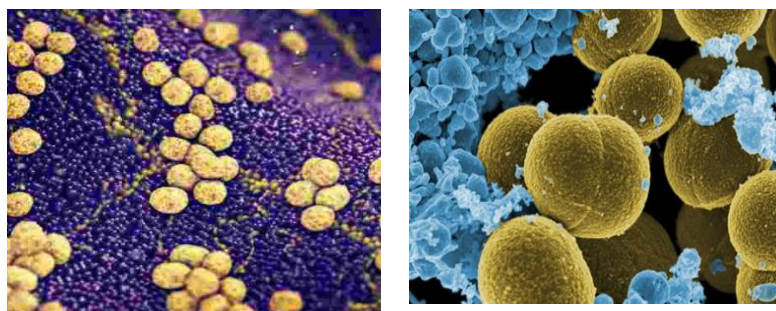


Figure 11. La bactérie *Staphylococcus aureus*

d. Klebsiella pneumoniae

L'espèce *Klebsiella pneumoniae* (**Figure 12**) est un bacille à Gram-négatif, immobile, non sporulé, anaérobie facultatif et qui appartient à la famille des *Enterobacteriaceae*. La croissance est obtenue sur les milieux non sélectifs et sélectifs pour le lactose ; après 24 heures d'incubation à 37°C.

Les isolats de *Klebsiella* proviennent des eaux de surface, des eaux usées industrielles, du sol et du bois. A cause de ce type de bactéries, diverses plantes et aliments peuvent provoquer une infection

des voies urinaires et une co-infection bronchique dans la bronchite chronique, voire des abcès pulmonaires [138].

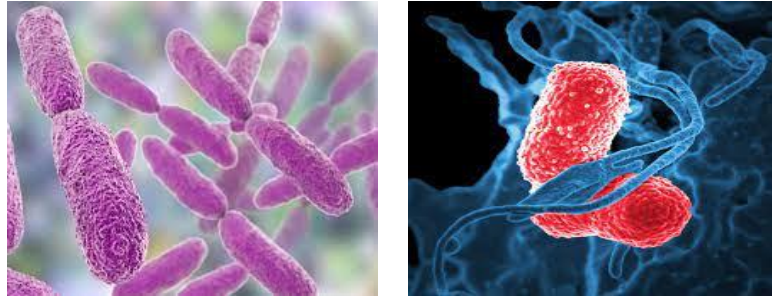


Figure 12. La bactérie *Klebsiella pneumoniae*

e. *Streptococcus pneumoniae*

Les Cocci à Gram-positif sont disposés en chaînes, ils ont un métabolisme anaérobie mais qu'ils peuvent être cultivés en présence d'O₂. Ce sont des bactéries exigeantes qui se distinguent des staphylocoques par la présence de catalase [133].

Les streptocoques pathogènes *Streptococcus pyogenes*, *Streptococcus galactis*, ou *streptocoques bêta hémolytiques* et *Streptococcus pneumoniae* ou *pneumocoque* (**Figure 13**) provoquent le plus souvent des infections superficielles ou profondes.

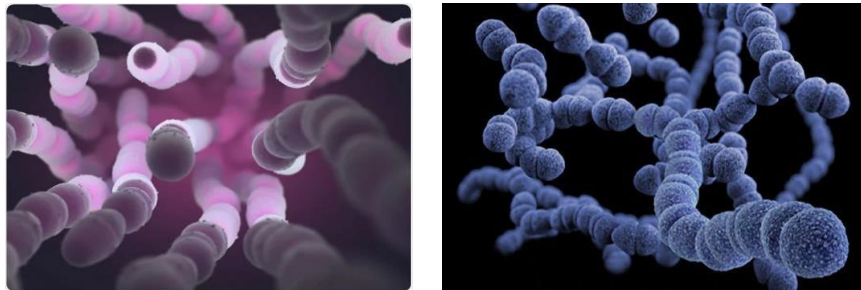


Figure 13. Image de la bactérie *Streptococcus pneumoniae*

f. *Candida albicans*

Le *Candida albicans* (**Figure 14**) est un champignon microscopique, également connu sous le nom de levure, présent naturellement dans les muqueuses humaines, à savoir la bouche, les intestins, l'œsophage et les muqueuses de la peau et des organes génitaux. Ce champignon est un commensal saprophyte, c'est-à-dire qu'il se nourrit de matière organique décomposée présente dans l'intestin : sa présence est donc utile chez les personnes en bonne santé. En revanche, si des déficits immunitaires, des déséquilibres hormonaux ou des traitements antibiotiques répétés altèrent le microbiote intestinal, celui-ci peut se développer anormalement, devenir pathogène et provoquer des infections : c'est ce qu'on appelle la candidose [139].



Figure 14. La bactérie *Candida albicans*

I.3.5. Infections bactériennes

Les infections bactériennes sont responsables de maladies allant de l'angine bénigne aux épidémies de choléra et de peste. Les bactéries sont des micro-organismes très adaptables qui peuvent provoquer des maladies graves ou une simple colonisation de la peau. Elles sont capables de survivre et de se reproduire dans l'environnement. Certains forment des spores qui peuvent survivre pendant des décennies.

I.3.6. Infections Fongiques

La plupart des champignons sont des saprophytes, à l'exception des champignons parasites pathogènes qui peuvent infecter les plantes et les animaux. Or, les teignes, dermatophytes, sont pour la plupart des champignons strictement parasites.

Le développement d'infections fongiques chez l'homme et l'animal dépend souvent de facteurs prédisposants tels que la présence de pathologies concomitantes (SIDA), d'évènements associés (chirurgie, traitement antibiotique, ...etc.) ou de facteurs environnementaux (conditions d'élevage favorisant les contacts étroits, etc...) [140]. L'incidence des infections à levures a augmenté et leurs localisations se sont diversifiées, le genre *Candida*, *Candida albicans* reste l'espèce la plus couramment rencontrée. Pathologiquement, le *Candida albicans* est à l'origine de 70 à 80 % des cas humains de candidose. Dans les champignons ou pathologies fongiques, trois types de mycoses humaines sont fréquentes et prévalentes : la dermatophytose, le pityriasis versicolore et la candidose cutanéomuqueuse (**Figure 15**). D'autres sont rares mais profondes et graves [141].



Figure 15. Mycoses cutanées

Les infections fongiques restent les plus graves et leur fréquence a considérablement augmenté ces dernières années, principalement en raison de l'augmentation du nombre de patients immunodéprimés et des interventions médicales et chirurgicales invasives.

I.3.7. Les antibiotiques

L'antibiothérapie est l'un des plus grands succès médicaux du dernier siècle. Avec la découverte de la pénicilline par Alexander Fleming en 1928 et son utilisation pendant la Seconde Guerre mondiale, de nombreuses familles d'antibiotiques ont été découvertes, ce qui a permis de réduire considérablement le taux de mortalité des maladies infectieuses au XXe siècle. Associés à certains vaccins antibactériens, les antibiotiques se sont révélés efficaces contre les grandes épidémies : tuberculose, lèpre, peste, ...etc.

Les antibiotiques sont des agents antibactériens non toxiques ou peu-toxiques pour le corps humain ou animal. Tous ces antimicrobiens se caractérisent par leur mécanisme d'action, qui soutient leur toxicité sélective. Il ne fait aucun doute que les antibiotiques sont l'un des groupes de médicaments les plus largement utilisés en médecine. Dès la première moitié du XXe siècle, leur application clinique a fondamentalement modifié le pronostic des maladies infectieuses bactériennes. Cependant, ces substances ont montré certains inconvénients et limites d'utilisation, qui peuvent se résumer comme suit :

- Effets secondaires et toxicité des molécules antimicrobiennes sur l'organisme traité.
- Les bactéries infectieuses deviennent de plus en plus résistantes et résistent aux antibiotiques.
- Difficultés rencontrées dans le traitement des maladies nécessitant la destruction des bactéries pathogènes indépendamment des défenses du patient (chez les patients immunodéprimés).

I.3.8. Types d'antibiotiques

Les antibiotiques peuvent être des bactéricides qui stoppent le développement des micro-organismes par mort cellulaire, avec ou sans lyse et à des doses plus élevées, soit bactériostatiques qui arrêtent le développement des micro-organismes par inhibition partielle ou totale de leur croissance et à faible dose.

I.3.9. Paramètres d'activité

L'analyse de l'activité d'un antibiotique donné contre les bactéries conduit à la définition d'un certain nombre de paramètres quantitatifs et qualitatifs, pour chaque antibiotique, le diamètre d'inhibition est mesuré en millimètres (mm), et des inférences de sensibilité ou de résistance sont déduites. Deux concentrations critiques d'antibiotiques sont définies [142] :

CMI : Concentration minimale inhibitrice. En pratique, la CMI est définie comme la plus faible concentration d'antibiotique permettant une inhibition complète (bactériostatique) de la croissance bactérienne après 18 à 24 heures à 37°C.

CMB : Concentration minimale bactéricide, c'est-à-dire la concentration la plus faible pouvant détruire ou tuer (stériliser) 99,99 % des bactéries après avoir été en contact avec des antibiotiques

pendant 18 à 24 heures. Le rapport de la concentration minimale bactéricide et de la concentration minimale inhibitrice (CMB/CMI) permet de caractériser l'effet de l'antibiotique étudié sur une souche bactérienne donnée :

- Lorsque le rapport CMB/CMI = 1, l'antibiotique est dit « bactéricide absolu »
- S'il est proche de 1, l'antibiotique est dit « bactéricide »
- S'il est supérieur à 2, l'antibiotique est dit simplement « bactériostatique ».

I.3.10. Les antifongiques

Les antifongiques sont des molécules capables de détruire spécifiquement les différents champignons impliqués en mycologie médicale (fongicide), ou au moins de réduire leur prolifération (fongistatique). Ils sont classés en fonction de plusieurs données [142] :

- Selon la localisation du mycose (typiques et systémiques) ;
- Selon les cibles sur champignon (Paroi, Membrane, Noyau (ADN et ARN)) ;
- Selon la nature chimique : Les polyènes (L'amphotéricine B, La nystatine), les azolés (Le miconazole, Le fluconazole...), les dérivés pyrimidiques (Le 5-fluorocytosine), et les échinocandines.

I.3.11. Mécanismes de la résistance aux antifongiques

Tout comme chez les bactéries, il existe deux types de résistances chez les champignons :

- a. La résistance intrinsèque :** présente naturellement chez toutes les souches d'une même espèce ou d'un même genre. Elle peut être due à une concentration insuffisante de l'agent antifongique dans la cellule ou à une faible affinité de l'agent antifongique pour sa cible.
- b. La résistance acquise :** induite par un processus de sélection génétique sous l'effet de l'application répétée de médicaments antifongiques. Ce type est un processus dynamique qui peut être observé dans n'importe quelle espèce fongique et antifongique.

I.3.12. Évaluation de l'activité antibactérienne

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'activité antibactérienne *in vitro*, parmi lesquelles la méthode de diffusion sur disques (Antibiogramme). C'est une technique utilisée en bactériologie médicale appelée méthode de disques ou méthode par diffusion en milieu gélosé, elle consiste à utiliser des disques de papier imprégnés des différents produits à tester, puis déposés à la surface d'une gélose uniformémentensemencée avec une suspension de la bactérie à étudier. Après incubation, les colonies se développent à la surface de la gélose laissant des zones vierges autour des disques appelées zones d'inhibition. Plus le diamètre de la zone d'inhibition est grand, plus la souche est sensible à la substance testée, plus il est petit plus la bactérie est résistante. Donc, le diamètre de

ces zones d'inhibition est proportionnel à l'activité antibactérienne de la substance sur la souche testée. Les antibiotiques sont utilisés comme des médicaments de référence (gentamicine et la pénicilline).

I.3.13. Activité anti-inflammatoire

a. Les mécanismes d'inflammation

L'inflammation ou réponse inflammatoire est la réponse d'un tissu vivant et vascularisé à une agression d'origine chimique, physique ou biologique pour maintenir son intégrité. L'inflammation est souvent un processus bénéfique dont le but est de mobiliser le système immunitaire pour éliminer les agents pathogènes et réparer les lésions tissulaires. Parfois, l'inflammation peut être préjudiciable en raison de l'agressivité de l'agent pathogène, de sa persistance, du site de l'inflammation ou encore du dérèglement du processus inflammatoire.

La figure 16 illustre la séquence des événements impliqués dans la formation des foyers inflammatoires [143], en particulier :

- Vasodilatation, permettant à de grandes quantités de sang de s'écouler dans les lésions inflammatoires.
- Adhésion des leucocytes à l'endothélium vasculaire.
- Augmentation de la perméabilité capillaire, permettant l'exsudation des macromolécules.
- Migration des leucocytes, en particulier des neutrophiles et des monocytes, à travers l'endothélium vasculaire jusqu'au site de l'inflammation.
- Activation des globules blancs (leucocytes) [144].

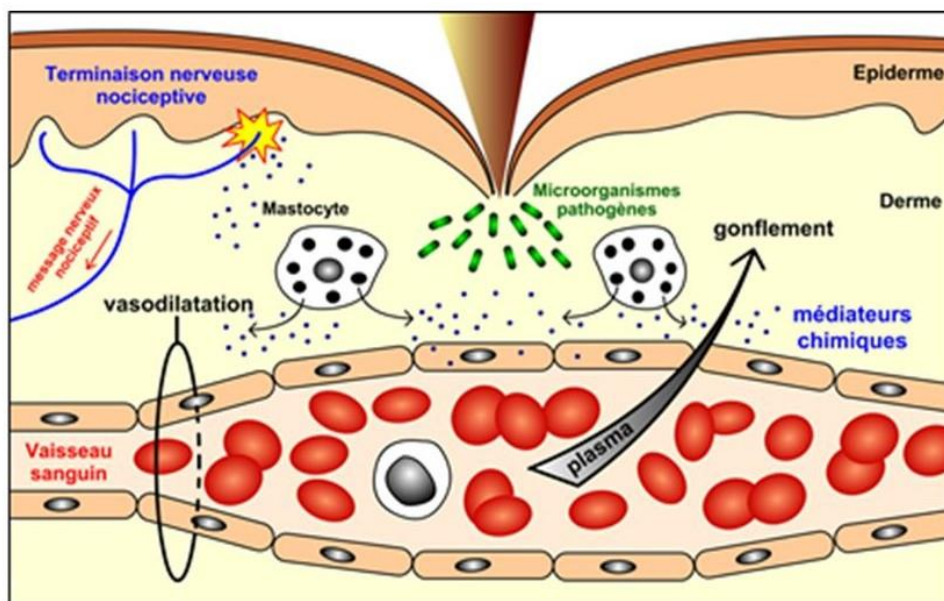


Figure 16. La réaction inflammatoire [143]

b. Les anti-inflammatoires

Les anti-inflammatoires sont des médicaments qui réduisent ou inhibent le processus inflammatoire. Il existe deux grandes classes d'anti-inflammatoires : les anti-inflammatoires non stéroïdiens et les anti-inflammatoires stéroïdiens.

b.1. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont parmi les médicaments thérapeutiques les plus utilisés dans le monde en raison de leurs propriétés anti-inflammatoires, antipyrétiques et analgésiques. Actuellement, il existe plus de 50 AINS sur le marché mondial [144,145].

b.2. Les anti-inflammatoires stéroïdiens

Les anti-inflammatoires stéroïdiens (AIS) sont une grande classe de médicaments dérivés du cortisol qui est le principal glucocorticoïde surrénalien. Les glucocorticoïdes sont des substances dérivées du cholestérol dont la production est stimulée par l'hormone adrénocorticotrope (ACTH) libérée par l'hypophyse antérieure selon le cycle nocturne [146].

I.3.14. Pouvoir antioxydant

Depuis ces dernières années, l'importance accordée aux antioxydants naturels, en relation avec leurs propriétés pharmacologiques et thérapeutiques, a augmenté considérablement. Des recherches scientifiques dans diverses spécialités ont été développées pour la synthèse de nouveaux composés à partir de ligands organiques et des métaux de transitions.

I.3.15. L'activité anti-radicalaire

Les radicaux libres sont générés dans notre organisme sous l'action de divers déclencheurs externes (UV, rayonnements ionisants, fumées de combustion, poussières d'amiante et de silice, conservateurs, médicaments, pesticides, solvants, etc...) et également dans le cadre des phénomènes biologiques tels que la respiration cellulaire.

Parmi ces radicaux libres, il existe des espèces réactives de l'oxygène telles que les radicaux superoxydes ; ($O_2^{\cdot-}$), hydroxyle (OH^{\cdot}) et peroxydes (ROO^{\cdot}), et les molécules peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et oxygène singulet (1O_2).

La production permanente de ces molécules réactives dans notre organisme peut s'avérer dangereuse par ses dérivés actifs lesquels sont physiologiquement inévitables. Lorsque cet équilibre est perturbé par les radicaux libres, un "stress oxydatif" se produit. Néanmoins, cette toxicité est contrôlée par la

présence de système de défense efficace veillant à diminuer la concentration en radicaux libres. Ces mécanismes de défense peuvent se résumer à :

- Des systèmes enzymatiques spécifiques.
- Des antioxydants d'origine alimentaire ou synthétique.

Système antioxydants enzymatique Endogènes: Superoxyde dismutase, Glutathion peroxydase, Catalase(s), Lipases, Protéases, Endonucléase (éliminent les molécules oxydées), Albumine, Ferritine (complexent les ions divalents).

Système antioxydants d'origine Alimentaire: Vitamine E (les tocophérols), Vitamine C (acide ascorbique), Taurine Caroténoïdes (lycopène, lutéine...), Polyphénols, Minéraux et oligo-éléments (le sélénium). De nombreuses méthodes ont été développées pour déterminer l'activité antioxydante des aliments, des extraits ou de molécules de synthèse.

I.4. MATERIAUX CRISTALLINS

I.4.1. Historique sur les matériaux cristallins

L'histoire des matériaux organiques conducteurs remonte à 1954, lorsque H. Akamatu a signalé que le bromure de pérylène est hautement conducteur [147]. Suite à cette première découverte, en 1960, une série de sels conducteurs a été synthétisé à partir de l'accepteur organique tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) [148]. En 1962, Wudl et ses collaborateurs ont décrit la synthèse d'une molécule donneur d'électrons- π (TTF : tétrathiafulvalène) [149], et bientôt suivie par les premières mesures de conductivité du sel de chlorure de TTF [150]. Le pas fondamental a été franchi en 1973 par Cowan et ses collaborateurs [151] avec la formation du premier vrai conducteur "organométallique" de type complexe à transfert de charge (CTC) en associant l'accepteur TCNQ et le donneur organique TTF : TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) [152–154] (**Figure 17**). Ce matériau organique a montré une excellente conductivité ($\sigma_{300K} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$, $\sigma_{60K} = 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$) comparable à celle des métaux (Cu : $\sigma_{300K} = 6 \cdot 10^5 \text{ S.cm}^{-1}$).

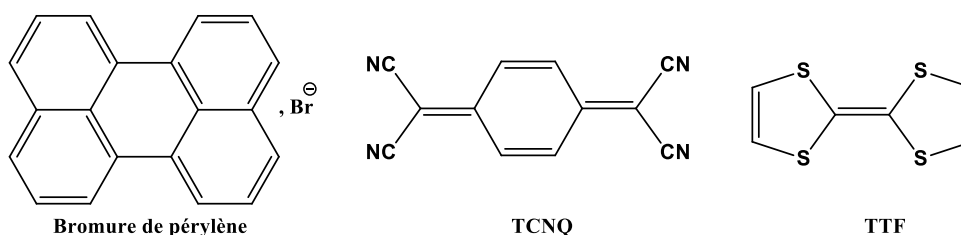


Figure 17. Structures de bromure de pérylène, TCNQ, et TTF

Cette découverte a encouragé les chercheurs à synthétiser de nombreux matériaux organiques conducteurs de type TTF-TCNQ présentant une conductivité élevée à température ambiante tel que : (TSF-TCNQ) [155], (HMTSF-TCNQ) [156] et (HMTSF-2, 5-DMTCNQ) [157].

Malheureusement à basse température, la plupart des CTC subit une transition métal-isolant connue sous le nom (transition de Peierls) due à la déformation structurelle qui est connue pour tous les systèmes monodimensionnels (**Figure 18**). À noter que dans le composé TTF-TCNQ, une transition structurelle et électronique a lieu en dessous de 60 K, conduisant à un comportement semi-conducteur.

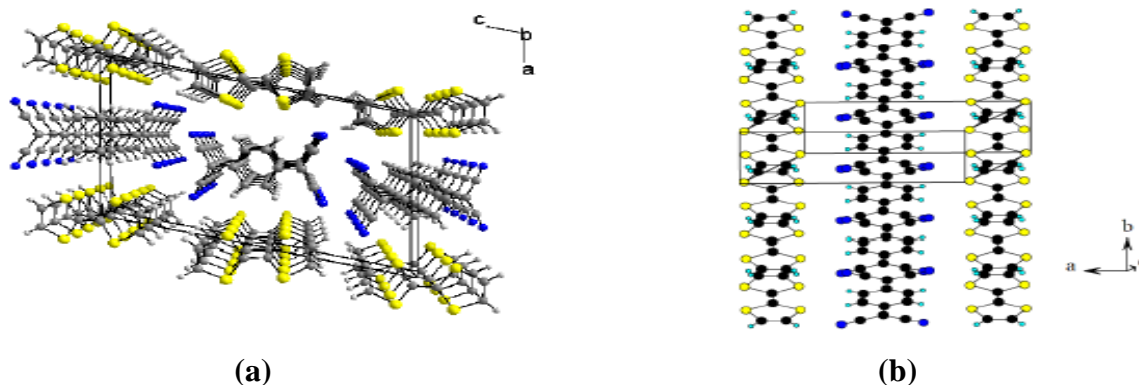


Figure 18. Sel à transfert de charge TTF-TCNQ ;(a) vue selon l'axe b, (b) Vue des piles de donneurs et d'accepteurs.

Pour cette raison, les chercheurs ont fait de nombreux efforts pour améliorer et mieux comprendre les performances et les propriétés conductrices de ces matériaux organiques. Ce qui conduit au début des années 1980 à la découverte du premier sel d'ions organiques ou radicalaires supraconducteur à base d'un dérivé du TTF où les atomes de soufre sont remplacés par le sélénium : le tétraméthyltétrasélenofulvalène (TMTSF)₂(PF₆) à une pression de 13 kbar [158] (**Figure 19**), suivi de la découverte du premier matériau organique supraconducteur à pression ambiante (TMTSF)₂ClO₄ [159]. Dans ces deux sels dits de Bechgaard, les donneurs se trouvent dans un état de valence mixte ($\rho = +0.5$ (é/molécule)).

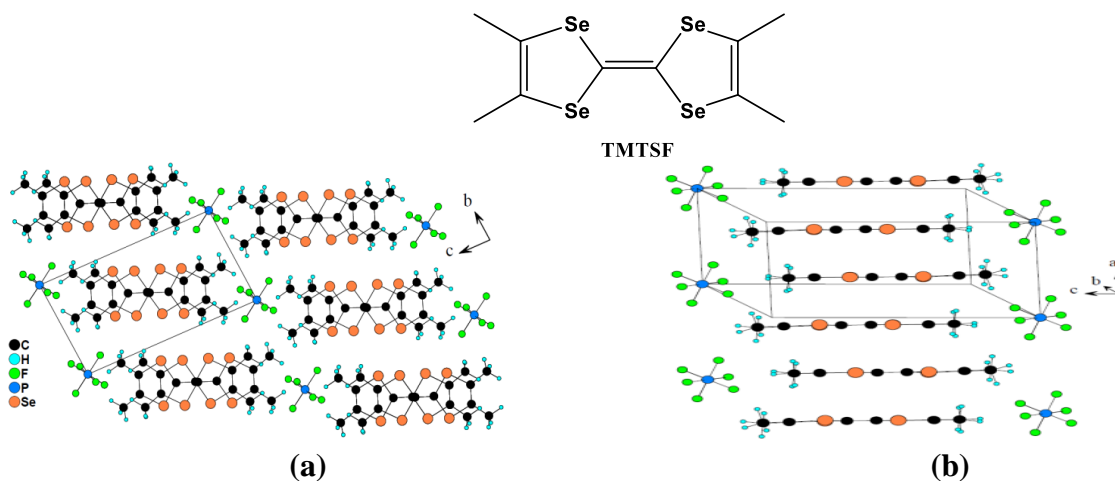


Figure 19. Sel à valence mixte (TM-TSF)₂PF₆ ; **a)** Vue selon l'axe a. **b)** Vue d'une pile de radicaux cations

En 1992, la synthèse du premier système moléculaire à propriétés multiples adapté aux applications dans le domaine électrique et magnétique a mobilisé les chimistes, les physiciens et les théoriciens. Ce premier conducteur moléculaire incorporant des ions paramagnétiques a montré un état métallique stable et une interaction ferromagnétique entre les ions Cu^{2+} : $(\text{BEDT-TTF})_3\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [160]. Les efforts ainsi poursuivis se sont concrétisés par la synthèse du premier supraconducteur paramagnétique : $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_4(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})$ $T_c = 6\text{-}8\text{ K}$ par P. Day en 1995 [111]. Suivi en 2000 par la synthèse du complexe ferromagnétique conducteur $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [161] (**Figure 20**) et le sel $(\text{BETS})_3[\text{MnCr}(\text{ox})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ qui montre une aimantation à $T_c = 5.3\text{ K}$ et une conductivité électrique à température ambiante de l'ordre de (1 S cm^{-1}) . Au-dessous de 150 K , la conductivité de ce sel diminue, indique un comportement semi-conducteur. La structure cristalline de ce complexe révèle une alternance de couches constituées de molécules de donneurs organiques partiellement oxydées.

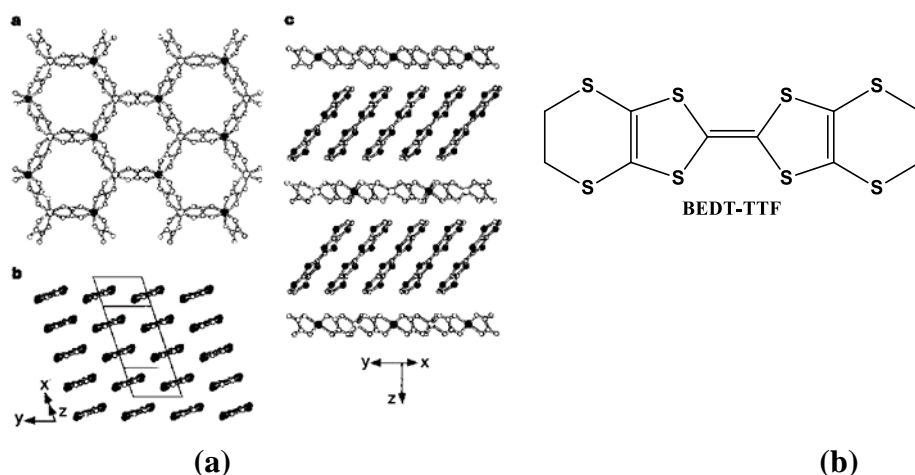


Figure 20. Structure du matériau hybride $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$: (a) Vue des couches bimétalliques de $[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$; (b) Structure de la couche organique (BEDT-TTF).

En 2003, Miyazaki et ses collaborateurs [162] ont développé une nouvelle série de matériaux hybrides organique/inorganique impliquant une coordination entre un métal de transition paramagnétique et un dérivé du TTF, le TTF-CH=CH-py , où les ligands se placent soit en position trans soit en position cis (**Figure 21**). Leur oxydation par électrocristallisation a permis d'isoler des sels à cations radicaux de formule $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2](\text{PF}_6)_n \cdot \text{Solv}$, $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ qui sont soit totalement oxydés ($n = 2$) soit à valence mixte ($n = 1$). Les propriétés magnétiques du complexe $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{TTF-CH=CH-py})_2$ mesurées de 5 à 300 K , révèlent un comportement paramagnétique qui correspond au spin isolé $S = 1/2$ du $\text{Cu}(\text{II})$.

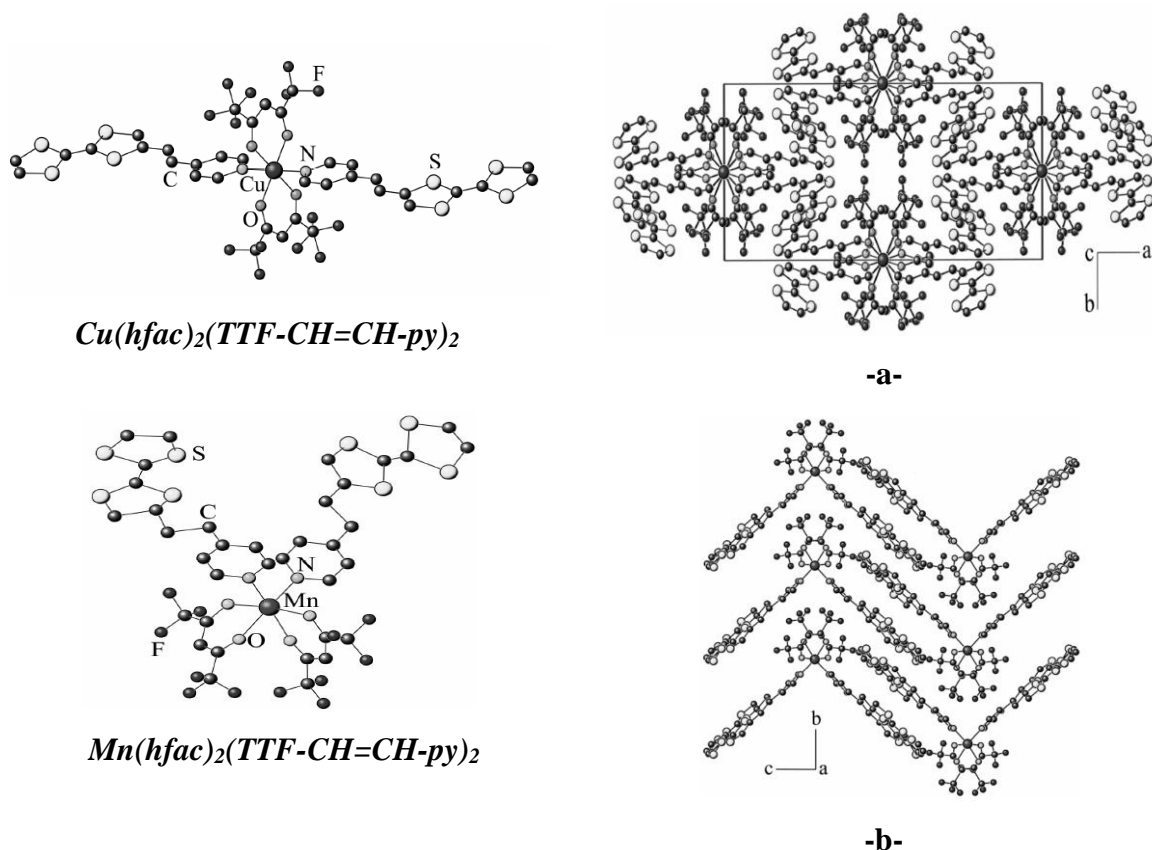


Figure 21. (a) structure cristalline du *trans*-Cu(hfac)₂(TTF-CH=CH-py)₂, (b) structure cristalline du *Cis*-Mn(hfac)₂(TTF-CH=CH-py)₂

Suivant ce même type d'approche, En 2006, N. Benbellat et ses collaborateurs ont réussi à lier de manière covalente le donneur TriMeTTF-CH=CH-pyridine, à la brique magnétique [M (hfac)₂] (M=Co(II), Cu(II), Mn(II) où hfac = hexafluoroacétylacétonate), selon un mode de coordination original pontant symétrique [2], suivi en 2012 par la synthèse de complexe mononucléaire totalement oxydé le [Cu(hfac)₂(4-methylthio-5-(3-picolylthio)-4,5-dimethylenedithio-TTF)₂][PF₆][3]. Le complexe Co₂(PhCOO)₄(TriMeTTF-CH=CH-py)₂ (**Figure 22**) a montré un caractère paramagnétique au-dessus de 70K. ce dimère de cobalt ouvre des perspectives intéressantes, pour la synthèse et l'étude des matériaux bifonctionnels à valence mixte stables grâce à la diversité des contre ions.

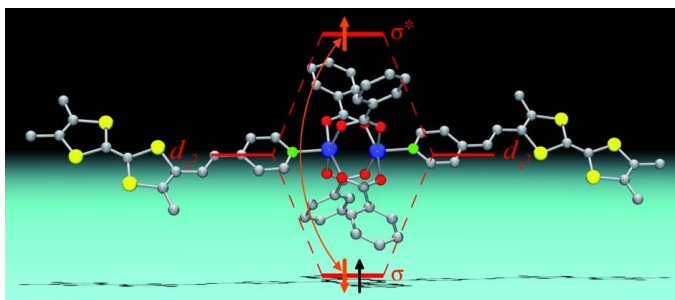


Figure 22. Co₂(PhCOO)₄(TriMeTTF-CH=CH-py)₂

Ces dernières années, le développement de micro- et nanostructures unidimensionnelles (1D) a reçu une attention considérable pour leurs applications électroniques magnétiques et optiques [163,164].

Dans cette orientation, Xia et ses collaborateurs ont montré que la molécule donneur- π (EDT-TTF-4-py = 4-éthylènedithiotétrathiafulvalenyl-pyridine) a une forte tendance à remonter le long d'une direction spécifique et pourrait former des micro/nanocristaux de conducteur moléculaire magnétique [165] (**Figure 23**).

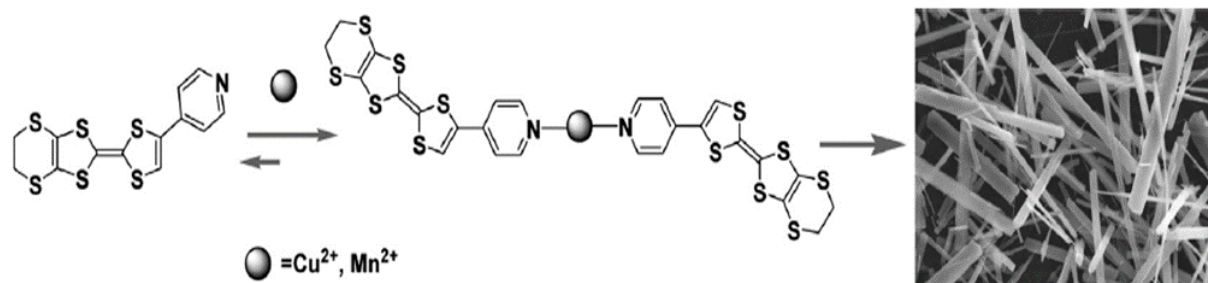


Figure 23. La formation schématique des microstructures hybrides du EDT-TTF-4-py

En 2014, le TTF a été exploré comme matériau potentiel pour le stockage d'énergie, avec des études portant sur son utilisation dans les supercondensateurs et les batteries [166]. Par la suite, ils ont découvert la possibilité d'être utilisés comme aimants moléculaires, présentant une forte anisotropie magnétique et un comportement de transition de spin [167]. En 2017, ces matériaux à base de TTF ont été étudiés pour leur utilisation potentielle en catalyse pour diverses réactions chimiques [168]. En 2019, les matériaux à base de TTF ont été explorés pour une utilisation en spintronique, avec le développement des valves de spin dans des dispositifs électroniques [169].

En 2020, les matériaux à base de TTF ont montré leur utilisation dans les transistors à effet de champ organiques (OFET), en démontrant leur potentiel dans les dispositifs électroniques flexibles [170].

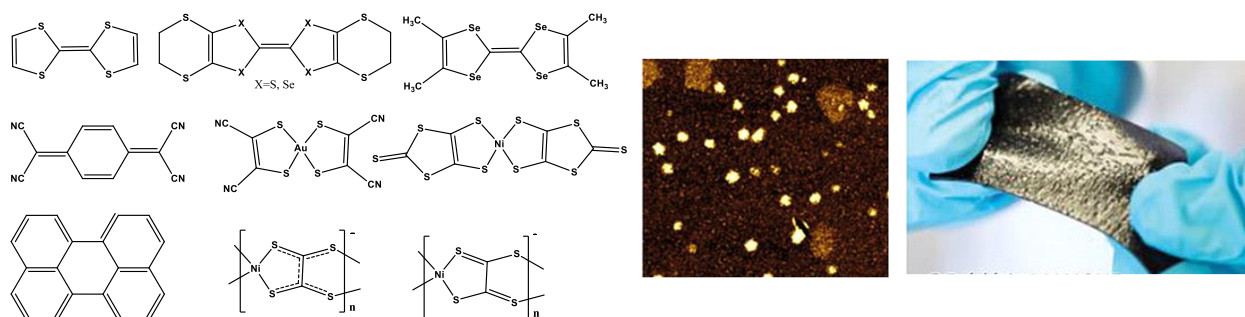


Figure 24. L'intégration des matériaux à base de TTF dans les composites, les OFET, les matériaux thermoélectriques et les biomatériaux [170]

Ensuite, des propriétés de fluorescence retardée thermiquement activée (TADF) ont été attribués aux dérivés du TTF, ce qui les rend utiles dans le développement de diodes électroluminescentes organiques (OLED) efficaces [171]. Ce motif a été étudié comme matériau potentiel pour la chimie quantique, finalisé par le développement des qubits à base de TTF [172].

Récemment, les matériaux à base de TTF ont montré une activité photo-catalytique efficace pour diverses réactions chimiques [173].

I.4.2. Présentation générale du motif TTF et ses applications

I.4.2.1. Propriétés physico-chimiques du TTF

Selon Martin Bryce [174], le TTF s'oxyde de façon réversible et séquentielle successivement en espèces cation radical $\text{TTF}^{+\bullet}$ puis dication TTF^{2+} (Schéma 5).

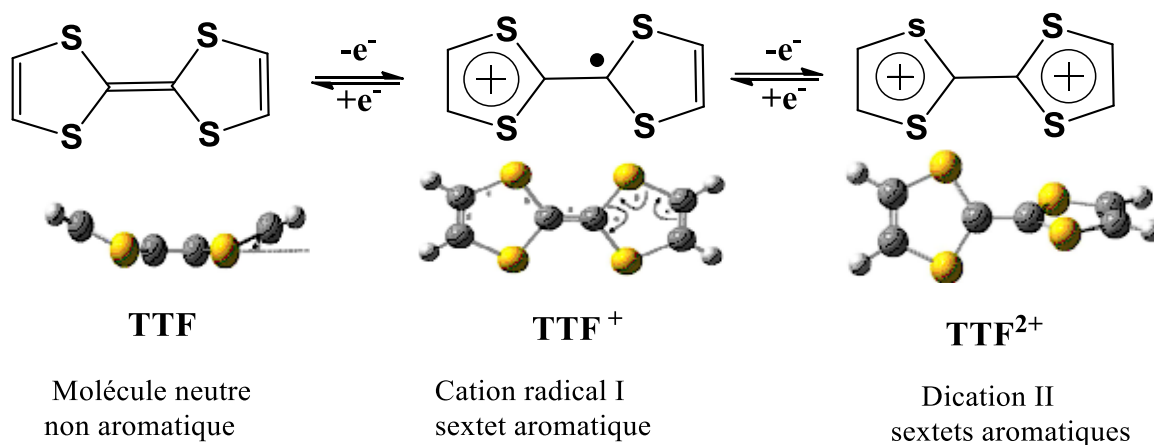


Schéma 5. Les trois états d'oxydation du TTF

Le voltammogramme réalisé sur le dérivé TTF illustre cette stabilité en observant deux vagues d'oxydoréduction ($E_1^{1/2} = 0,34$ V et $E_2^{1/2} = 0,78$ V (vs Ag/AgCl, CH_3CN)) [175] dans une fenêtre de potentiels relativement accessibles (**Figure 25**).

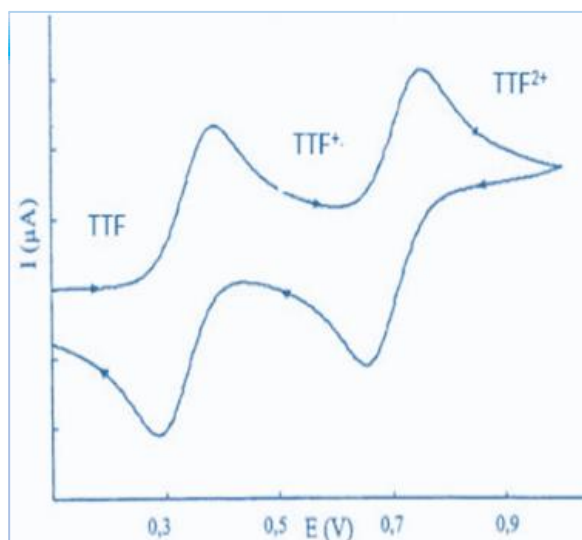


Figure 25. Voltammogramme du TTF à 10^{-3} M, CH_3CN , $V = 100$ mV.s⁻¹, Bu_4NPF_6 (10^{-1} M) / ECS (Hg/Hg₂Cl₂/KCl)

Les dérivés de TTF (**Figure 26**) favorisent la formation des dimères en forme de feuilles très empilées ou bidimensionnels stabilisés par des interactions intermoléculaires π - π et de courtes interactions S...S plus petites que la somme des rayons de van der Waals du soufre [$R_{VDW}(S) = 3,7 \text{ \AA}$] [176].

Cette stabilité lui permet le développement des matériaux supraconducteurs [151,177], de structures supramoléculaires [178] et des matériaux hybrides supraconducteurs et magnétiques [179].

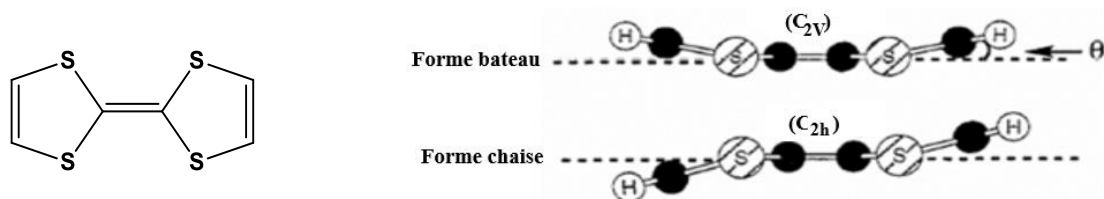


Figure 26. Conformation bateau et chaise adoptées par le TTF et ses dérivés à l'état solide [174].

Enfin, la molécule de TTF est suffisamment stable chimiquement dans de nombreuses conditions de synthèse, à l'exception des milieux réactionnels fortement acides ou oxydants.

I.4.2.2. Evolution de la conductivité électrique du TTF-TCNQ en fonction de la température

Il est important de noter que les complexes organiques de transfert de charge présentent des structures parfaitement ordonnées comme l'illustre l'exemple du TTF et TCNQ [160] où les molécules s'empilent le long de la direction "b", qui représente l'orientation de la chaîne (**Figure 27**). Les matériaux à une dimension (1D) présentent deux types de comportement : métallique et isolant.

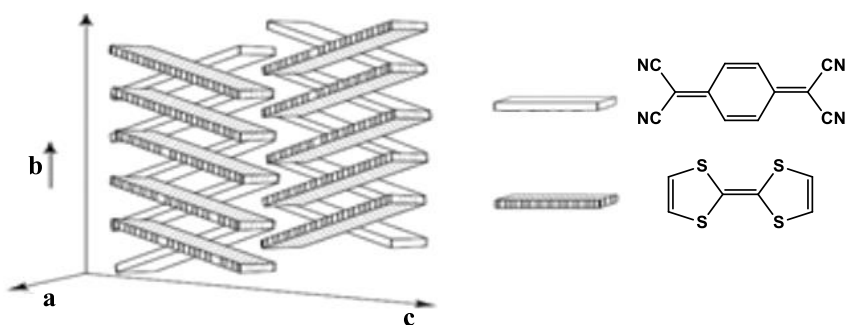


Figure 27. Empilement de TTF-TCNQ

Dans la plage de température de 60 ~ 300K, la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la température (ou la résistivité augmente avec Température), ce qui est une caractéristique du comportement du métal. En dessous de 60K, on observe le comportement inverse, le système devient isolant. Le passage d'un état à l'autre est appelé transition métal-isolant (**Figure 28**).

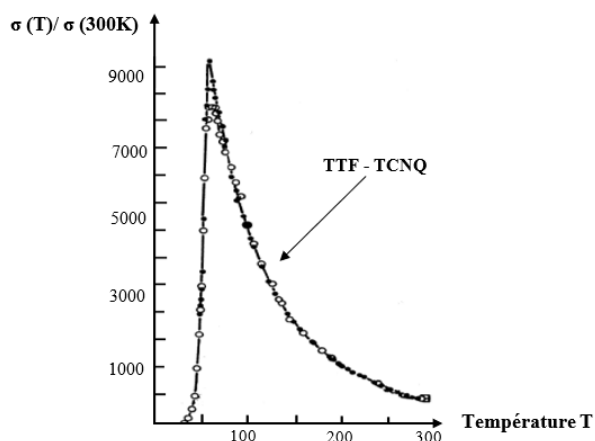


Figure 28. Evolution de la conductivité du complexe TTF–TCNQ en fonction de la température « Transition métal–isolant » [180]

La conductivité électrique dans les matériaux organiques conducteurs nécessite la création d'une bande de conduction qui a déjà existé dans le cas des métaux (**Schéma 6**).

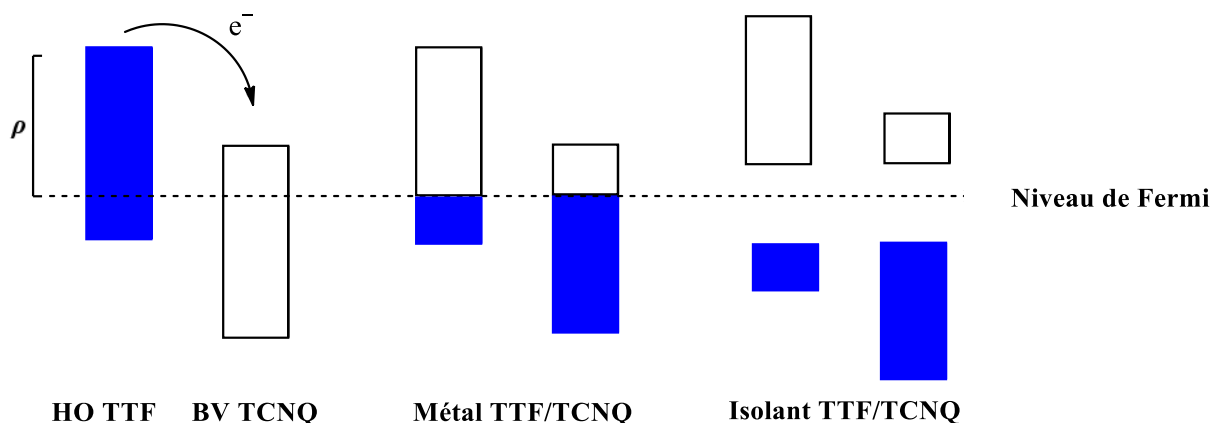


Schéma 6. Création d'une bande de valence lors de la formation du TTF-TCNQ

Le réseau unidimensionnel (1D) présente de bons contacts intra chaînes et aucun contact inter chaînes. Par conséquent, en dessous de la température de transition métal-isolant (TM-I), le réseau cristallin subit des vibrations, créant un grand écart d'énergie entre l'HOMO et l'LUMO. Les spins des ions radicaux sont ensuite appariés en modifiant la périodicité du réseau et donc la distance intermoléculaire le long de la chaîne de donneurs ou d'accepteurs. Cela rend le système semi-conducteur voire isolant. Ce phénomène peut être évité en augmentant la dimensionnalité du matériau [181] par deux méthodes : physique et chimique.

a. Méthode physique

L'application d'une haute pression sur un matériau (1D) fait parfois disparaître la transition métal-isolant. Cette méthode conduit à un ordre moléculaire et peut réduire les distances interatomiques ou intermoléculaires dans le réseau cristallin. Un exemple typique est le cas de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [158]. Il

subit une transition métal-isolant à environ 12K à pression ambiante et devient supraconducteur à 12Kbar avec une température critique de 0,9K [182]. La figure 29 montre la projection de la structure du sel (TMTSF)₂PF₆ où les colonnes ordonnées de donneur sont séparées par les anions.

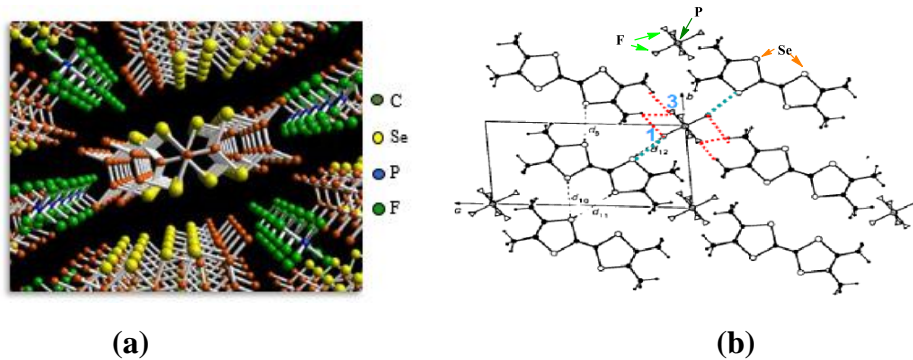


Figure 29. Recouvrement du SIR (TMTSF)₂PF₆, (a) système colonnaire (b) courts contacts Se...Se et fortes interactions Se...F sous l'effet de pression [158]

b. Méthodes chimiques

Il existe également des conducteurs qui ne subissent pas de distorsion structurale à basse température. La plupart de ces matériaux sont des structures colonnaires avec de forts contacts inter chaînes, qui assurent la stabilité du réseau. Ils forment ce que l'on appelle des systèmes bidimensionnels (2D). De ce fait l'ingénierie moléculaire a mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales sur le motif TTF pour accéder à des matériaux pluridimensionnels. Parmi ces modifications celles citées ci-dessous :

- Remplacement des atomes de soufre par des atomes de sélénium (Se) ou de tellure (Te).
- Augmentation du nombre d'hétéroatomes dans le donneur (polychalcogénéation).
- Introduction d'une dissymétrie.
- Introduction d'un système π conjugué entre les hétérocycles 1,3 dithioles du TTF.

I.4.3. Généralités sur les matériaux organiques à base de TTF

• Conductivité électrique des matériaux cristallins

La conductivité électrique d'un matériau est la capacité à permettre le passage du courant. En fonction de la valeur de conductivité à température ambiante (σ_{RT}), les matériaux sont classés dans l'une des trois catégories suivantes :

- **Matériaux conducteurs** : $1 < \sigma < 10^6$ dont font partie les métaux (Cu, Hg, métaux précieux).
- **Matériaux semi-conducteurs** : $10^{-5} < \sigma < 1$ comme le silicium, le germanium, ...
- **Matériaux isolants** : $\sigma < 10^{-5}$ comme le soufre, le téflon, ...

La conductivité mesurée à température ambiante est insuffisante pour caractériser les propriétés électriques des matériaux. En effet, une autre notion importante concerne l'évolution de la conductivité avec la température [183]. Deux cas peuvent généralement être observés :

- **Comportement métallique** : la conductivité augmente par l'abaissement de la température.
- **Comportement semi-conducteur** : la conductivité diminue avec l'abaissement de la température (**Figure 30**).

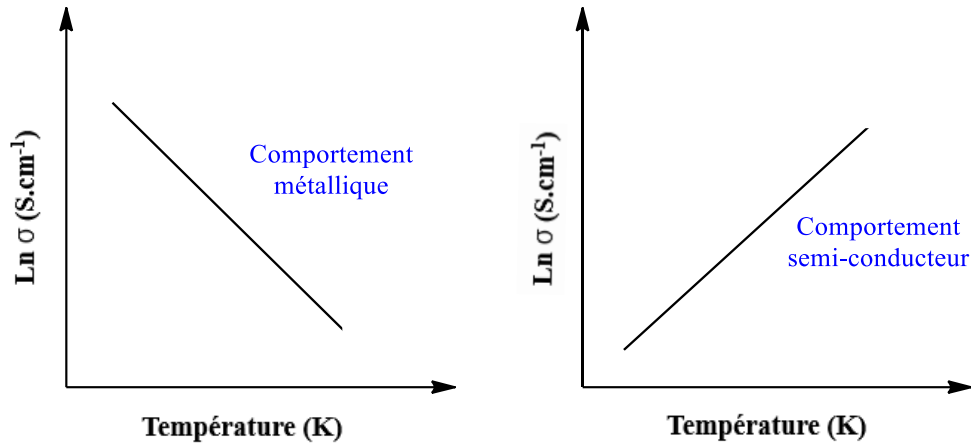


Figure 30. Evolution de la conductivité en fonction de la température.

- **Transition métal-supraconducteur**

Parfois, certains matériaux ne suivent pas un modèle de croissance régulier lorsque la température est abaissée. Leur résistivité devient quasi nulle en dessous d'une température critique (T_c), donc le matériau devient supraconducteur (**Figure 31**).

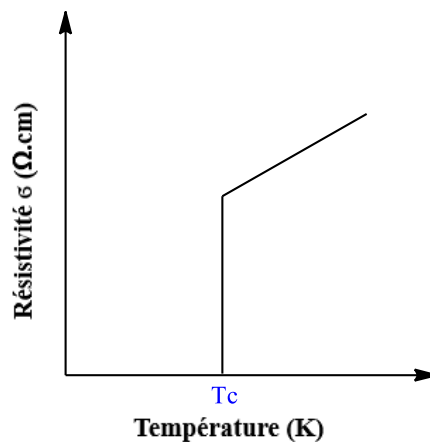


Figure 31. Transition métal-supraconducteur.

I.4.4. Diverses classes de conducteurs organiques à base de TTF

I.4.4.1. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs portant des unités TTF et leurs dérivés peuvent être utilisés dans les domaines des semi-conducteurs organiques (**Figure 32**), des affichages électrochimiques, des disques vidéo pour le stockage d'informations et des résines de masquage [179]. Les résines sont caractérisées par deux paramètres :

- La sensibilité traduit la capacité d'une résine à subir une modification structurale sous l'action d'un rayonnement.
- Le rapport de contraste ou la capacité de la résine à fournir une très bonne résolution.

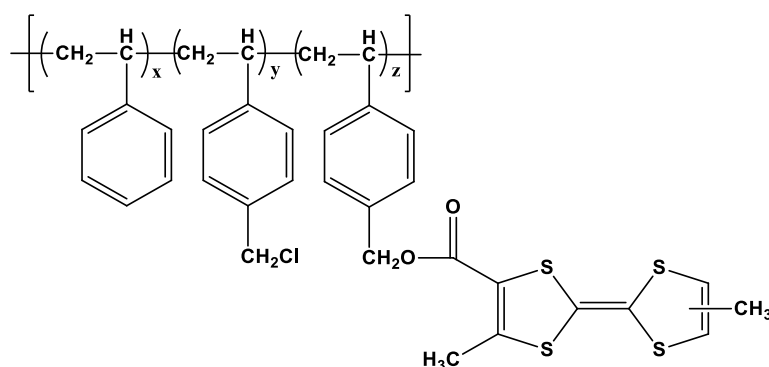


Figure 32. Polymères greffés par un dérivé de TTF [184]

I.4.4.2. Les dérivés du fullerène (C₆₀)

Martín et col. [185] ont rapporté des matériaux organiques à base de TTF associés au fullerène C₆₀ via un lien accepteur appelé dyade TTF-A-C₆₀ (**Figure 33**), possédaient une densité électronique hautement polarisables autour des molécules, une condition préalable aux propriétés optiques non linéaires (NLO). Les effets NLO ont des applications dans la technologie laser et d'autres dispositifs photoniques.

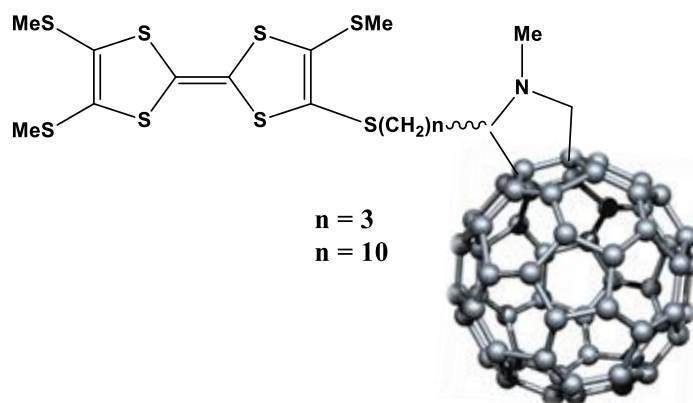


Figure 33. : Les complexes de C₆₀-tétrathiafulvalène

I.4.4.3. Les matériaux organiques cristallins

Les matériaux cristallins conducteurs en générale sont une combinaison de deux molécules ou plus dans laquelle une fraction de la charge électronique est transférée entre les entités moléculaires. Il existe deux types de matériaux cristallins :

a. Les complexes de transfert de charge « CTC » D_nA_m

Ce sont des systèmes stables, généralement obtenus par l'interaction entre un donneur riche en électrons- π (D) (tel que TTF) et un accepteur (A) d'électrons- π (tel que le TCNQ), qui sont issus de l'échange d'électrons entre eux (**Figure 34**).

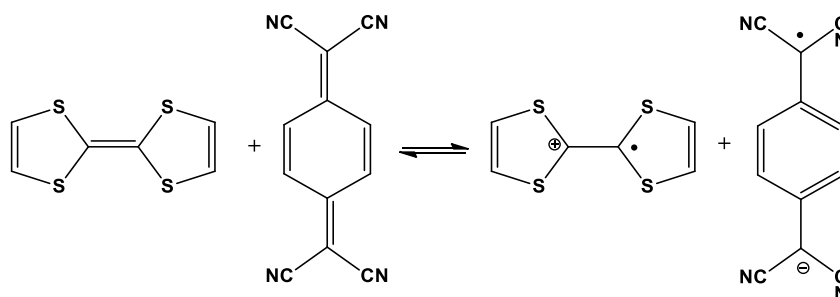
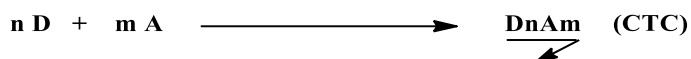


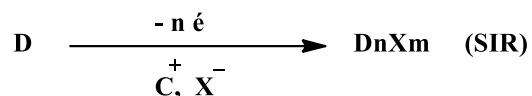
Figure 34. Echange électronique entre TTF et TCNQ

La réaction d'oxydation entre le donneur (D) et l'accepteur (A) pour former le complexe peut s'exprimer comme suit :



b. Les sels d'ions radicaux « SIR » D_nX_m

Ce sont également des entités stables à l'état solide, qui résultent de l'association d'un donneur d'électrons π (tel que TTF) et d'un contre-ion X (tel que BF_4^- , SCN^- , PF_6^- , ...). Cet anion (X^-) assure la neutralité électrique du système. La conductivité de ces matériaux est généralement de type métallique, d'où le terme « métaux organiques ».



c. Les matériaux hybrides organique-inorganique

Les matériaux hybrides organique/inorganique impliquant une coordination entre un métal de transition paramagnétique et un TTF aromatique azoté lié par l'intermédiaire d'un pont conjugué covalent ce qui permet d'envisager des matériaux à propriétés multiples (**Figure 35**).

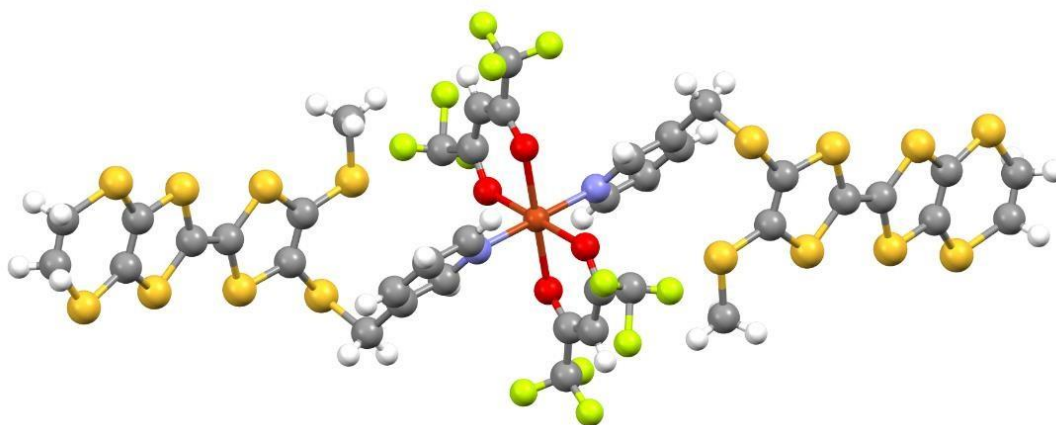


Figure 35. Complexe de coordination à base de cobalt et d'un dérivé TTF [186]

I.4.5. Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que la conductivité de tels systèmes est principalement attribuée à deux facteurs fondamentaux :

I.4.5.1. Facteur structural

a. Complexes de transfert de charge (CTC)

Des études structurales des CTC par diffraction des rayons X ont montré que deux types d'empilement moléculaire peuvent exister :

Le premier est un empilement colonnaire alterné (sandwich) entre le donneur D et l'accepteur A (**Schéma 7**). Cette disposition est préjudiciable à la délocalisation des électrons libres, conduisant à des composés isolants. Un exemple typique est l'hexaméthylènetétrasélénafulvalène-tétracyanoquinodiméthane-(HMTF-TCNQ) [187].

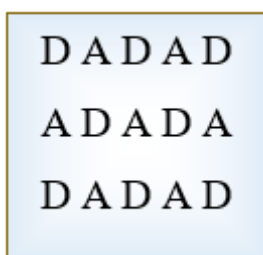
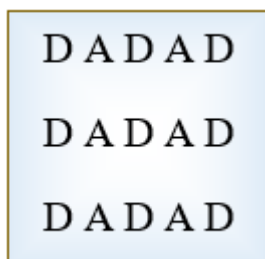


Schéma 7. Empilement colonnaires alterné

Le second est un empilement colonnaire formé de colonnes donneurs et accepteurs juxtaposées (**Schéma 8**). Par conséquent, les molécules donneurs et accepteurs doivent être plutôt planes avec un faible encombrement stérique pour favoriser un empilement régulier du type séparé. Cette propriété semble être critique pour la conductivité de ces systèmes.

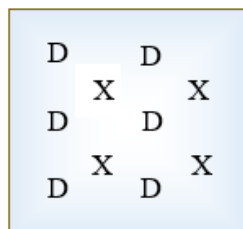
**Schéma 8.** Empilement colonnaires séparé

La délocalisation des électrons libres le long des piliers est avantageuse car ce motif d'empilement permet un recouvrement orbital intra-pilier (intracolonnaire) efficace.

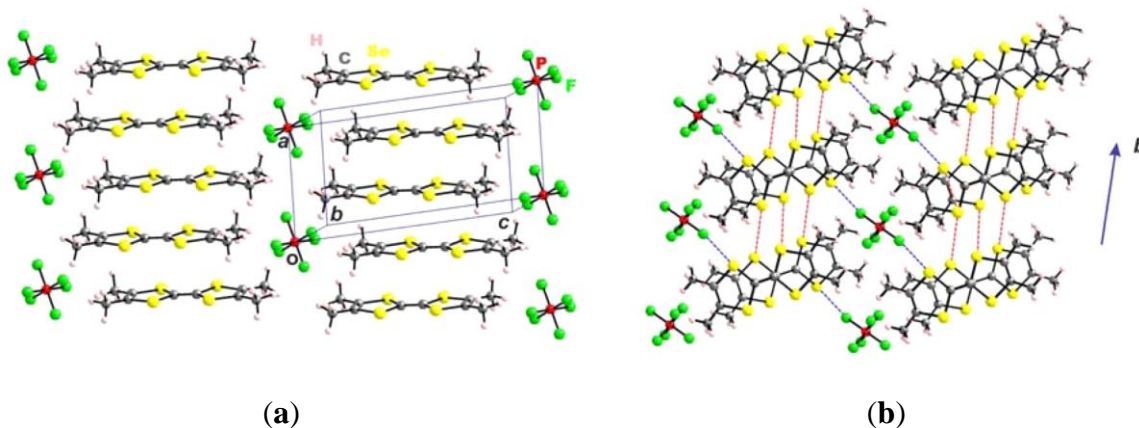
Cette disposition a été observée dans la structure cristalline du complexe conducteur TTF-TCNQ. [188] (**Figure 27**).

b. Les sels d'ions radical (SIR)

Pour les SIR, les études structurales ont aussi montré que les matériaux conducteurs présentent le plus souvent des structures régulières de donneurs. Les anions (X^-), qui assurent la neutralité électrique du système, se placent entre les colonnes des donneurs (**Schéma 9**). En fonction de son volume et de sa géométrie, le contre ion peut cependant influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs et de ce fait il peut modifier les propriétés de conduction.

**Schéma 9.** Empilement des SIR

Dans ce mode, les structures s'empilent comme des plaques pour former des colonnes moléculaires séparées par des colonnes d'anions inorganiques (**Figure 36**). Il existe un fort chevauchement entre les nuages d'électrons des molécules adjacentes le long de l'axe d'empilement [189].

**Figure 36.** Recouvrements du SIR (TMTSF)₂PF₆

(a) Les molécules organiques quasi-planaires s'empilent le long de l'axe a et sont séparées par des anions PF_6 dans la direction c^* . (b) Projection de la structure $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ le long de la direction de la pile. Cette projection montre en rouge l'emplacement des interactions inter-empilement dans la couche donneuse (a, b) à travers les contacts courts $\text{Se}\cdots\text{Se}$ et en bleu les interactions donneur-anion $\text{Se}\cdots\text{F}$ à contact court.

Il convient également de noter que certains SIR, en particulier ceux de la série BEDT-TTF, offrent d'excellentes vues des supraconducteurs malgré l'absence de structures colonnaires séparée. Un exemple représentatif est le supraconducteur de sel $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ à $T_C = 10,4 \text{ K}$ (**Figure 37**).

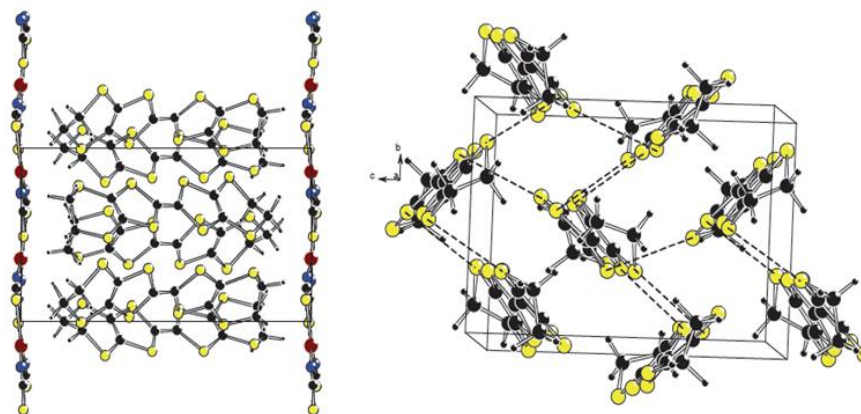


Figure 37. Structure cristalline du $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ [190]

On note, que les conditions structurelles ne sont pas les seules à influencer la conductivité des matériaux organiques. Il est également nécessaire de satisfaire certains facteurs d'ordre électronique.

I.4.5.2. Facteur électronique

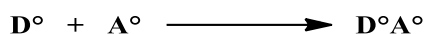
La conductivité électrique des matériaux cristallins CTC et SIR à base de TTF peut s'expliquer par le déplacement d'électrons libres le long des chaînes donneurs et accepteurs. La présence d'électrons libres et leur déplacement dépendent du taux de transfert de charge. Ce dernier stabilise le matériau en minimisant l'énergie de formation des cristaux. On écrira généralement $\text{D}^{+p} \text{A}^{-p}$, pour signifier que le transfert de charge n'est pas nécessairement complet. On peut citer ci-après les différents types de taux de transfert de charge.

a. Les complexes de transfert de charge (CTC)

Le transfert de charge entre le donneur **D** et l'accepteur **A** se traduit par la présence d'électrons libres dans le complexe. Ce transfert de charges peut être plus ou moins important et se caractérise par un taux de transfert de charges ρ dont la valeur peut varier entre 0 et 1. Nous représentons trois cas de transfert de charge :

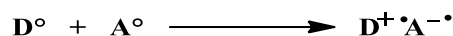
➤ **Premier cas : $\rho = 0$ (D^0, A^0)**

Dans ce cas, le transfert de charge est nul. On a alors un complexe moléculaire isolant puisqu'il n'y a pas d'électrons libres.



➤ **Second cas : $\rho = 1$ (D^+, A^-)**

Dans ce cas, le transfert de charge entre le donneur (D) et l'accepteur (A) est total. Le complexe est donc ionique. Avec tous les donneurs (ou tous les accepteurs) d'un même état d'oxydation, la délocalisation des électrons libres implique la dismutation des radicaux cationiques (ou anioniques) en dications (ou dianions) et espèces neutres, ce qui est énergétiquement défavorable (forte répulsion coulombienne).



➤ **Troisième cas : $0 < \rho < 1$ ($D^{\delta+}, A^{\delta-}$)**

Dans ce cas, le transfert de charge est partiel. Les donneurs (ou accepteurs) existent dans différents états d'oxydation, qui permet aux électrons libres de se délocaliser. Le complexe est alors conducteur dans le cas d'une structure favorable (**Figure 38**). Ainsi, le taux de transfert de charge du complexe conducteur TTF-TCNQ est de 0,59 [191].

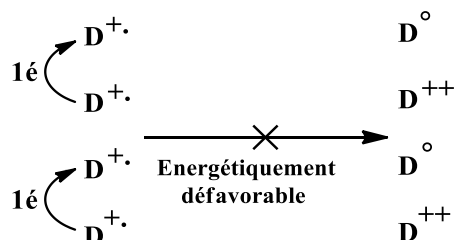


Figure 38. Complexe conducteur à taux de transfert de charge partiel (cas où $\rho = 0,5$)

b. Les sels d'ions radicals (SIR)

Les SIR doivent avoir des valences mixtes pour prétendre à la conductivité. Le SIR de la famille TTF peut être exprimé par la formule D_nX_m . L'anion X^- agit comme compensation de charge, ce qui implique la règle $n > m$. La plupart des SIR conducteurs de la série TTF ont une stoechiométrie $(TTF)_2(\text{anion})_1$ tel que $(TMTSF)_2ClO_4$ [159] (**Figure 39**).

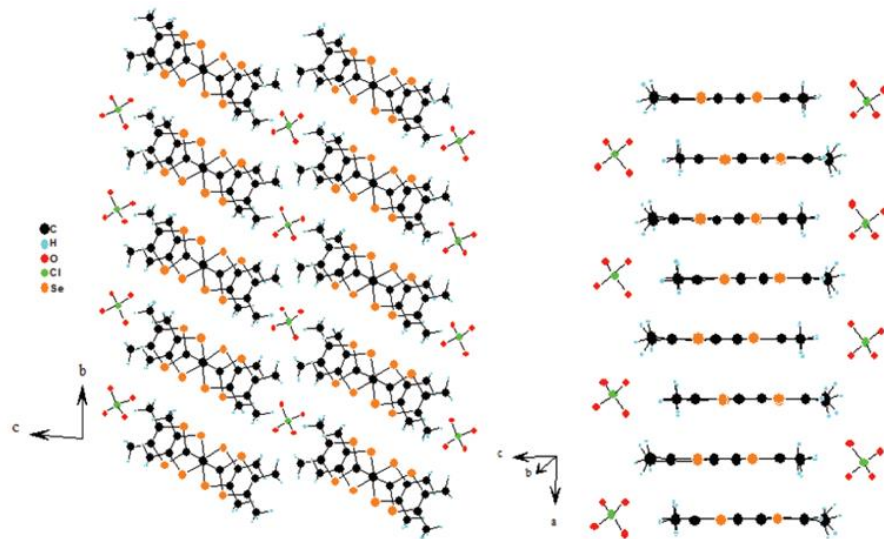


Figure 39. Structure cristalline de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

CHAPITRE II.
PARTIE EXPERIMENTAL

CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTAL

1. Techniques de caractérisation physicochimique

Les spectres d'absorption IR sont enregistrés dans la région du nombre d'onde 4000–400 cm^{-1} sur un spectromètre Perkin–Elmer FT–IR en utilisant le mode ATR et des pastilles de KBr. Les spectres électroniques UV-Visible sont enregistrés dans l'éthanol absolu (98%) et dans le DMSO dans la gamme spectrale 190-1100 nm, sur un spectrophotomètre UV-Vis modèle Thermo Scientific Evolution 220. Les mesures biologiques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis SHIMADZU UV-1700. Les points de fusion (non corrigés) sont déterminés à l'aide d'un appareil BÜCHI à point de fusion scientifique (B-545) au niveau du laboratoire LCCE (Université de Batna 1). L'analyse thermique est réalisée sur deux instruments thermiques :

- Labsys evo 1600 TG-DTA/DSC (Setaram) à l'Université de Rennes 1-France, les mesures sont effectuées sur des échantillons d'environ 48 à 52 mg, chauffés à une vitesse de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans des creusets en platine sous atmosphère d'azote, dans la gamme 25 à 600 $^{\circ}\text{C}$.
- Mettler Toledo TGA/DSC lab sys Evo-gas à une balance UMX1, en utilisant un creuset en platine au Laboratoire d'Etude Physico-Chimiques des Matériaux (LEPCM) (Université de Batna 1), les mesures ATG/DTA sont prises sur un échantillon de 21,2 mg sous une atmosphère d'argon, dans la plage de température de 40 à 350 $^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de chauffe 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La morphologie des complexes de transfert de charge synthétisés est déterminée au sein du laboratoire de Physico Toxicologie, Pathologie Cellulaires et Moléculaires–Biomolécules (LPTPCMB) (Université de Batna 2), à l'aide d'un microscope Optical Technology (OPTECH), le grossissement (Gr) utilisé : 10 X, 40 X.

2. Étude cristallographique par des rayons-X

Les mesures cristallographiques sont effectuées à 150 K à l'aide de deux diffractomètres :

- Un diffractomètre Bruker APEX3 équipé d'un rayonnement Mo- $K\alpha$ provenant d'un tube scellé microfocus Incoatec ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).
- Un diffractomètre APEXII Bruker-AXS équipé d'un rayonnement Mo- $K\alpha$ monochromatique en graphite.

Les structures sont résolues par des méthodes directes avec SHELXT raffinées par des techniques de moindres carrés à matrice complète basées sur F^2 avec SHELXL à l'aide du programme WINGX. La résolution est effectuée aussi par des méthodes directes avec SIR-97, ce qui révèle les atomes non-hydrogène des molécules. Tous les atomes non-hydrogènes sont raffinés avec des paramètres

thermiques anisotropes. Les atomes H sont finalement inclus dans leurs positions calculées. Les surfaces de Hirshfeld (HS) sont étudiées à l'aide du logiciel Crystal Explorer.

3. Les propriétés magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été enregistrées sur un "Système de mesure des propriétés physiques (PPMS) de chez Quantum Design", en appliquant un champ de 0.1 T. Les courbes du produit χ_{MT} en fonction de la température sont étudiées, (χ_M est la susceptibilité magnétique molaire par ion cobalt (II)).

4. Etude structurale par la DFT

Le calcul théorique est effectué à l'aide des logiciels (ADF 2016, ADF 2023 et Gaussian 16) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

-L'optimisation de la géométrie de l'état fondamental (Ground State -GS-) des composés est réalisée à l'état gaz au moyen du logiciel Gaussian 16 et GaussView 6.0. La densité fonctionnelle hybride DFT/B3LYP (fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee – Yang – Parr) et l'ensemble de bases combinées de 6–311G(d,p) sont appliquées pour tous les atomes, la base LANL2DZ est ajoutée pour le Cobalt. Les fichiers d'informations cristallographiques (CIF) des composés étudiés sont utilisés comme point de départ pour effectuer l'ensemble de calculs.

-Dans le cas du programme ADF (Amsterdam Density Functional), le calcul est traité au niveau du GGA (Generalized Gradient Approximation), avec la fonction d'échange-corrélation BLYP (Becke pour l'échange) ; Lee, Yang, Parr pour la corrélation), et la base TZP (Triple Zeta Polarisé). L'approximation des corrections relativistes utilisant l'hamiltonien ZORA (Zero-Order Regular Approximation) est utilisée. Les paramètres d'intégration et les critères de convergence énergétique sont fixés à 6 et 10^{-6} , respectivement. Les programmes DGrid/Basin et ChemCraft 1.4 sont utilisés pour le calcul AIM et la représentation des points critiques, respectivement.

Le logiciel ChemDraw Ultra version 12.0 est utilisé pour la représentation des structures. Les graphes et les spectres sont réalisés avec le programme Origin 2022.

5. Docking moléculaire

L'étude d'amarrage moléculaire est réalisée à l'aide du programme Autodock 4.1 vina. Les structures cristallines des protéines sont isolées et téléchargées à partir de la base de données (<http://www.rcsb.org/pdb>). Les erreurs sont résolues et les sites actifs probables des protéines sont prédits à l'aide du logiciel Molegro Virtual Docker (MVD 7.0). La meilleure conformation ancrée

avec l'énergie minimisée est analysée et les interactions Protéine-ligand sont visualisées à l'aide de Discovery Studio Visualizer 2021 (BIOVIA) (https://www.3dsbiovia.com/products/collaborativescience/biovia_discovery-studio/visualization-download.php).

A : LES COMPLEXES DE COORDINATION

A.1. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE COORDINATION

A.1.1. Synthèse du complexe mononucléaire Dichloro-tetra Isoquinoléine -cobalt(II)-0.5hydrate (**1**) [Co(Isoq)₄Cl₂].0.5H₂O (**1**)

Le complexe mononucléaire (**1**) est obtenu comme suit : (240 mg, 1 mmol) de CoCl₂.6H₂O sont solubilisés dans un mélange éthanol/eau distillée (20 mL, 2:1), en agitant vigoureusement pendant 20 min. Ensuite, (0,24 mL, 2 mmol) d'isoquinoléine sont ajoutés goutte à goutte à la première solution pendant 20 minutes. Après, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation vigoureuse, à température ambiante pendant 2h 30 min, puis laissé s'évaporer lentement. Après cinq jours, avant l'évaporation complète du solvant, des cristaux roses sont obtenus et isolés (**Figure 40**). Rdt: 0.323g (26 %); Pf: 200 °C.

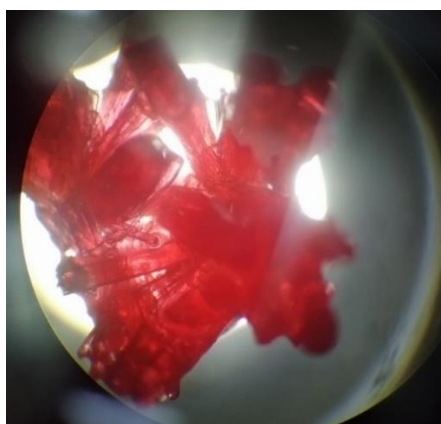


Figure 1. Image microscopique du [Co(Isoq)₄Cl₂].0.5H₂O (**1**)

A.1.2. Synthèse du complexe binucléaires Di-μ-benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)]

Co₂(μ₂(η₁-η₁)-Benz)₂(μ₁-Benz)₂(Pyr)₄ (**2**)

(15 g, 1 eq) d'acide benzoïque sont dissous dans l'éthanol à chaud (200 mL). La solution résultante est agitée pendant 2h, filtrée sur (8,5 g) de carbonate de cobalt II basique (2Co (CO₃). 3Co (OH)₂) et chauffée à reflux pendant 6h. Ensuite, (20 mL, 2 éq) de pyridine sont ajoutés à la solution éthanolique résultante et chauffés à nouveau pendant 1h. Le mélange est immédiatement filtré pour éliminer les espèces n'ayant pas réagi. Les cristaux violets sont obtenus par l'évaporation lente du solvant, puis lavés avec de l'éthanol froid et séchés (**Figure 41**). Rdt: 2.5 g (5.3 %); Pf: 269.3°C.

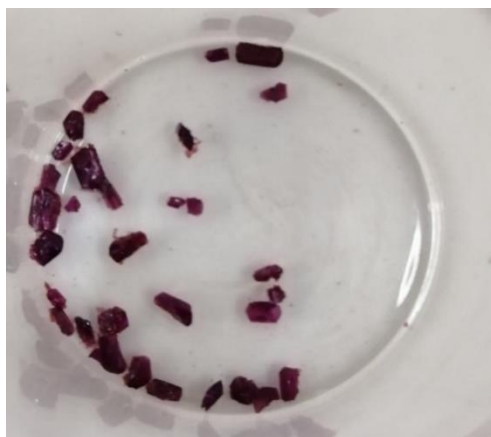


Figure 2. Image des cristaux du $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (**2**)

A.1.3. Synthèse du complexe binucléaire Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$)bis{[4-(diméthyl-amino)pyridine- κN^1]cobalt(II)} $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3**)**

(244,3 mg, 2 mmol) de N,N-diméthyl-4-aminopyridine dissoute dans 7 mL d'eau distillée (chauffée légèrement pour dissoudre le ligand) est ajouté lentement au bout de 20 min sous agitation à une solution de sel de Co préparée en dissolvant (240 mg, 1 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et d'acide benzoïque (241 mg, 2 mmol) dans 13 mL d'éthanol. Ensuite le mélange réactionnel est laissé sous agitation vigoureuse pendant 2 heures, puis, filtré. Après 7 jours d'évaporation lente du filtrat à température ambiante, des monocristaux noirs obtenus sont recueillis, lavés avec une quantité minimale d'éthanol/eau (1/1) à froid et séchés à l'air (**Figure 42**). Rdt: 0.223g (14.2 %); Pf: 264 °C.

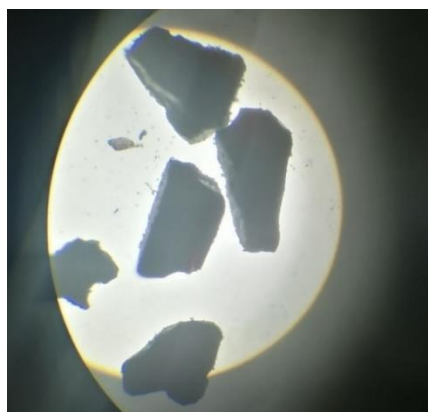


Figure 3. Image microscopique des cristaux du $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**).

A.1.4. Synthèse du complexe trinucléaire $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (4**)**

Une solution (240 mg, 2 mmol) de l'acide benzoïque dans 7 mL d'eau distillée, est ajoutée lentement pendant 20 minutes à température ambiante à une solution de (238 mg, 1 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 13 mL d'éthanol absolu. Le mélange est maintenu sous agitation vigoureuse pendant 2h30. Un agrégat de monocristaux rose foncé est apparu après 7 jours. Les cristaux formés sont recueillis, filtrés, lavés

soigneusement avec une quantité minimale de mélange froid d'éthanol absolu/d'eau distillée, et finalement séchés à l'air (**Figure 43**). Rdt: 0.192g (8%); Pf: 266 °C.

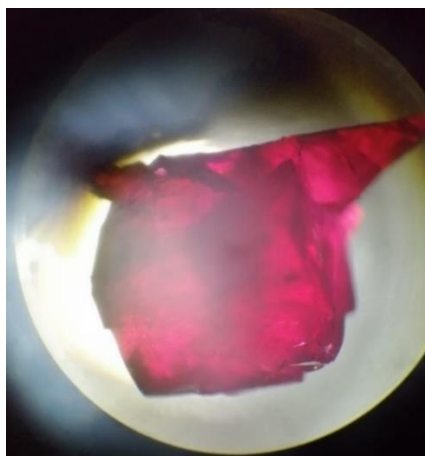


Figure 4. Image microscopique des cristaux du complexe (**4**)

A.2. ETUDE BIOLOGIQUE DES COMPLEXES DE COORDINATION

A.2.1. Matériels et méthodes

Afin d'obtenir des cristaux de haute qualité et d'obtenir de bonnes conditions de manipulation, la purification des matériaux de départ s'est avérée être une étape importante. Tous les solvants utilisés dans les expériences ont été achetés auprès de PROLAB, MERK EUROLAB. Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), l'acide trichloracétique (TCA), le ferricyanure de potassium ($K_3Fe[CN]_6$), le chlorure ferrique ($FeCl_3$), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich Chemie et FlukaChemie. Les molécules de référence utilisées dans cette étude, à savoir le butylate hydroxytoluène (BHT) ($C_{15}H_{24}O$), le butylate hydroxyanisole (BHA) ($C_{11}H_{16}O_2$) et l'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$), ont été achetées auprès de Sigma-Aldrich.

A.2.2. Activité antibactérienne

A.2.2.1. Micro-organismes :

L'activité antimicrobienne des complexes Co^{II} (**1**, **3**, et **4**) a été évaluée contre cinq bactéries de différents Grams et une souche de champignons. Parmi ces souches, quatre sont de référence de l'American Type Culture Collection dont *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 1117) et *Candida albicans* (ATCC 90029). Les souches de pathologie clinique (*Escherichia coli*, *Klebsilla pneumoniae* et *Staphylococcus aureus*) ont été isolées du patient atteint et identifiées au Laboratoire de Microbiologie Centre Hospitalier Universitaire-Batna (CHU-Batna).

A.2.2.2. Activité antimicrobienne des complexes (1, 3 et 4)

Les complexes de cobalt (II) mentionnés précédemment ont été testés pour leurs activités antimicrobiennes en utilisant la méthode de diffusion sur disque de gélose, contre cinq souches bactériennes dont deux à Gram-positif (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 et *Streptococcus*) et trois à Gram-négatif (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* DMS 1117 et *Klebsiella pneumoniae*) ainsi qu'une souche de champignon (*Candida albicans* ATCC 90029).

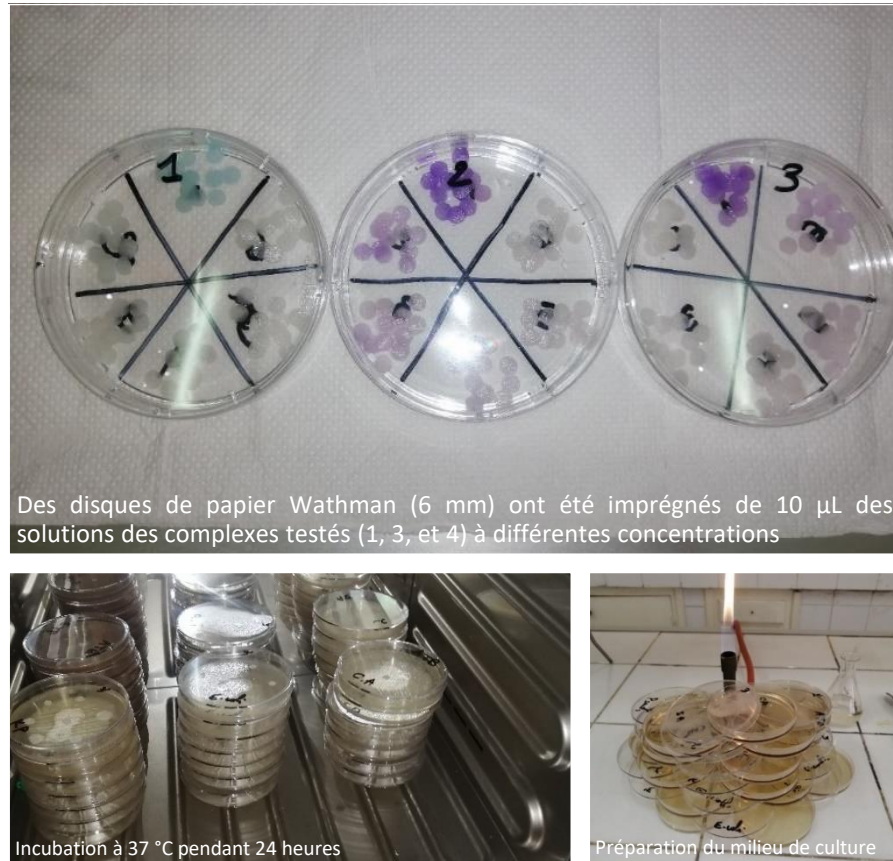


Figure 5. Résumé de la procédure de l'activité antibactérienne

Dans 5 ml de bouillon nutritif, une ou plusieurs colonies ont été dissoutes jusqu'à ce que les cellules en suspension atteignent la turbidité de l'étalon 0,5 McFarland. Les inoculums bactériens ont été étalés sur la surface de la gélose Muller Hinton à l'aide d'un écouvillon stérile. De plus, des disques de papier Wathman d'un diamètre de 6 mm ont été découpés et stérilisés à l'autoclave puis imbibés de 10 μ l des différentes concentrations (10, 5, 2,5, 1,25 et 0,625 mg/mL) des échantillons sont soigneusement déposés à la surface de la gélose inoculée avec des pinces stériles (**Figure 44**). Le DMSO a été utilisé comme contrôle négatif tandis que la pénicilline et la gentamicine ont été utilisées comme contrôle positif. Les boîtes préparées ont été incubées à 37°C pendant 24 heures. L'activité antibactérienne a été évaluée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition en millimètres (mm) et la valeur a été exprimée comme la moyenne \pm SD de trois essais ($p < 0,05$). Pour estimer l'activité antifongique, la même méthode expérimentale pour l'activité antibactérienne a été appliquée

en utilisant la gélose de Sabouraud. En effet, les boîtes de Pétri ont été incubées à 30°C pendant 72 heures.

A.2.2.3. L'activité antibactérienne du complexe (2)

L'activité antibactérienne du complexe "di- μ -benzoato-bis [benzoatodipyridine-cobalt (II)]" avec la formule générale $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ a été évaluée par le test de diffusion sur disque d'agar, contre six souches bactériennes. Une ou plusieurs colonies de chaque culture pure ont été transférées dans 5 ml de bouillon nutritif. La suspension bactérienne a été homogénéisée et incubée à 37 °C pendant 10-24 heures. Après incubation, une lecture de la densité optique (DO) de 1 mL d'inoculum a été effectuée par un spectrophotomètre à 625 nm. L'opacité doit être équivalente à 0,5 McFarland. Un échantillon de chaque inoculum a été utilisé pour inoculer des boîtes de Pétri contenant du Mueller Hinton par la technique de l'écouvillonnage. Des disques de papier Wathman (6 mm) ont été imprégnés de 10 μl des solutions des complexes testés à différentes concentrations (62,5, 125, 250, 500 et 1000 $\mu\text{g/mL}$) et déposés soigneusement sur la surface de la gélose inoculée à l'aide de pinces stériles. Les disques des contrôles négatifs ont été imprégnés de diméthylsulfoxyde (DMSO) (**Figure 45**). Les boîtes de Pétri ont été incubées à 37 °C pendant 24 heures. Les essais ont été réalisés en triplicata (trois boîtes pour chaque concentration de la solution et chaque souche). Les résultats ont été donnés par les diamètres des zones d'inhibition autour des disques produits et les valeurs ont été exprimées en moyennes \pm SD de trois mesures ($p < 0,05$). La même procédure expérimentale pour l'activité antibactérienne a été appliquée pour estimer l'activité antifongique en utilisant la gélose Sabouraud. Les boîtes de Pétri ont été incubées à 30 °C pendant 72 heures.

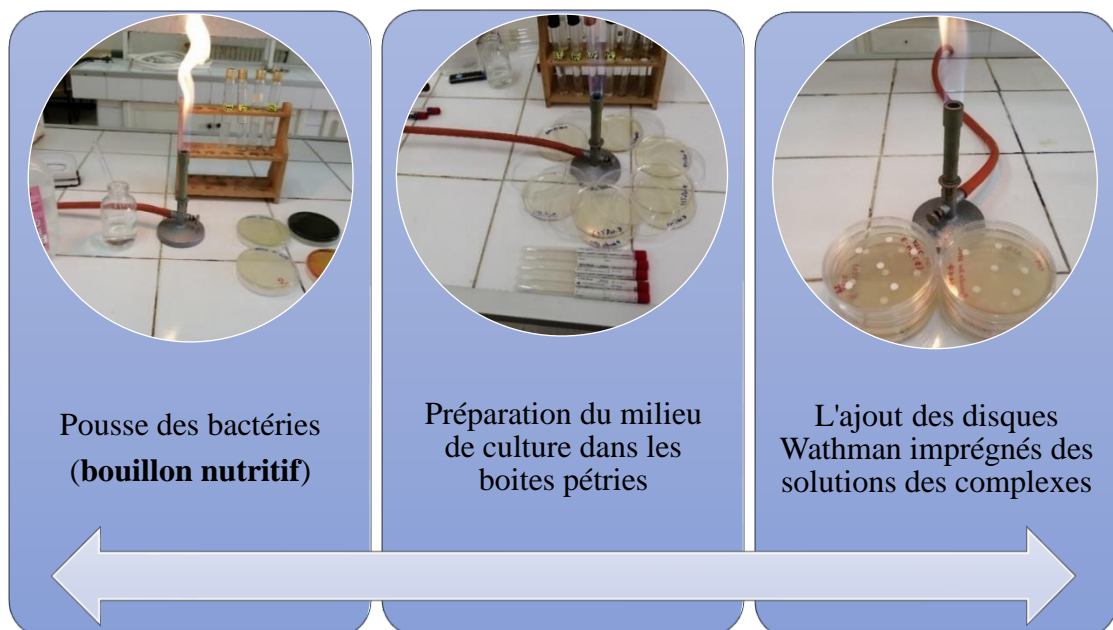


Figure 6. Résumé du protocole de l'activité antibactérienne

A.2.3. Activité anti-inflammatoire

A.2.3.1. Activité anti-inflammatoire des complexes (1, 3 et 4)

L'effet anti-inflammatoire *in vitro* des complexes métalliques (1, 3 et 4) a été testé à l'aide de la technique de dénaturation de l'ovalbumine [192]. En bref, 2 mL de différentes concentrations des complexes testés ou du médicament de référence ont été ajoutés à un mélange de 200 µl d'albumine d'œuf (provenant d'œufs de poule frais) et de 2,8 ml de solution saline tamponnée au phosphate (PBS, pH 6,4). Les solutions résultantes ont été incubées pendant 15 minutes à 37°C puis chauffées pendant 5 minutes à 70°C. Les absorbances ont été lues à 660 nm et les pourcentages d'inhibition de la dénaturation des protéines ont été mesurés par la formule suivante :

$$\% \text{ inhibition} = 100 \times [(V_s / V_c) - 1]$$

Où, V_s : absorbance de l'échantillon, V_c : absorbance du contrôle.

A.2.3.2. Activité anti-inflammatoire du complexe (2)

L'activité anti-inflammatoire a été testée par la méthode de dénaturation de l'albumine d'œuf décrite par Sunmathi et ses collaborateurs [192]. 2 mL de différentes concentrations de l'échantillon ou du diclofénac sodique comme médicament standard ont été ajoutés à un mélange réactionnel contenant 200 µl d'albumine d'œuf (provenant d'œuf de poule frais) et 2,8 mL de solution saline tamponnée au phosphate (PBS, pH 6,4). Les solutions obtenues ont été incubées à 37°C pendant 15 min puis chauffées à 70°C pendant 5 min (**Figure 46**). Après refroidissement à température ambiante, l'absorbance a été mesurée à 660 nm. Une solution témoin a été préparée en remplaçant l'échantillon par de l'eau bidistillée et le pourcentage d'inhibition de la dénaturation des protéines a été calculé comme suit :

$$\% \text{ Inhibition} = 100 \times [V_s / (V_c - 1)]$$

Où, V_s : absorbance de l'échantillon, V_c : absorbance du contrôle. Chaque expérience a été réalisée en triple et les résultats ont été enregistrés sous forme de moyenne (valeurs \pm SD).

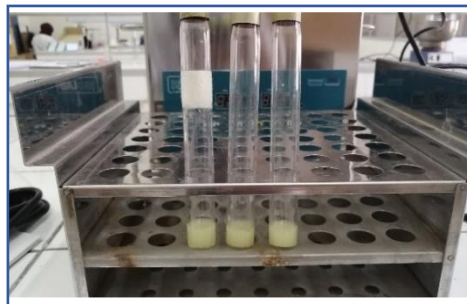


Figure 7. L'activité anti-inflammatoire par la méthode de dénaturation de l'albumine d'œuf

A.2.4. Activité antioxydante

A.2.4.1. Activité antioxydante des complexes (**1**, **3**, et **4**)

a. Activité de piégeage des radicaux DPPH

L'activité antioxydante des complexes Co^{II} (**1**, **3**, et **4**) a été estimée à l'aide du radical libre DPPH [193]. En effet, 25 μl de différentes dilutions des échantillons (complexes ou standards) ont été ajoutés à 975 μl de DPPH (0,025 mg/ml) préparé dans du méthanol. Le mélange résultant a été maintenu à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante. Les absorbances ont été mesurées à 517 nm. Le pourcentage d'inhibition de chaque échantillon a été calculé comme suit :

$$I\% = [(A_{\text{Blanc}} - A_{\text{Echantillon}}) / A_{\text{Blanc}}] \times 100$$

b. Capacité antioxydante totale

La capacité antioxydante totale des complexes $\text{Co}(\text{II})$ a été évaluée par la méthode au phosphomolybdène [194]. 100 μL d'échantillons ont été combinés avec 900 μL de solution de réactif (acide sulfurique 0,6 M, phosphate de sodium 28 mM et molybdate d'ammonium 4 mM). Les tubes préparés ont été incubés pendant 90 minutes à 95°C. Après refroidissement à température ambiante, les absorbances ont été relevées à 695 nm contre un blanc. La capacité antioxydante des échantillons a été exprimée en μg d'équivalents d'acide ascorbique par mg de complexe (μg d'EAA/mg de complexe).

c. Dosage du thiocyanate ferrique

Pour estimer la quantité de peroxyde produite au cours des premières étapes de l'oxydation des lipides, le dosage du thiocyanate ferrique a été réalisé sur les complexes métalliques (**1**, **3** et **4**), ainsi que sur les molécules de référence (BHA, BHT, acide ascorbique et quercétine) par la méthode décrite par Takao et ses collaborateurs en 1994 [195]. Le mélange réactionnel contenant 400 μL d'échantillons (complexes Co^{II} ou standards) à la concentration de 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 400 μL d'acide linoléique et 800 μL de tampon phosphate (pH 7,4) a été incubé pendant 1 heure à 40°C. Une aliquote de 100 μL des solutions résultantes a été ajoutée à 5 mL d'éthanol (70 %) et 100 μL de thiocyanate d'ammonium (30 %).

Après 3 minutes, 100 μL de FeCl_2 préparé dans de l'acide chlorhydrique (3,5 %) ont été ajoutés au mélange. Les absorbances ont été lues après 7 jours à 500 nm. Le pourcentage d'inhibition de la peroxydation lipidique a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Inhibition (\%)} = (1 - (A_{\text{échantillon}} / A_{\text{Blanc}})) \times 100$$

Analyse statistique

Les expériences ont été réalisées en triple et les résultats ont été donnés en moyenne \pm écart type ($p < 0,05$). Les données ont été analysées par ANOVA unidirectionnelle (GraphPad Prism 5) et par le test de Tukey.

La CI_{50} a été utilisée pour estimer l'activité de piégeage des radicaux DPPH, la capacité antioxydante totale, le pouvoir réducteur du fer, la capacité de piégeage du peroxyde d'hydrogène, et le pourcentage d'inhibition pour déterminer les dosages anti-inflammatoires et de thiocyanate ferrique.

A.2.4.2. Activité antioxydant du complexe (2)

L'activité antioxydante du complexe $Co_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)_2(\mu_1-Benz)_2(Py)_4$ a été évaluée *in vitro* via leur capacité à piéger les radicaux libres et à réduire les métaux de transition en utilisant quatre techniques différentes.

a- Pouvoir antioxydant réducteur ferrique (FRAP)

Pour évaluer le pouvoir réducteur ferrique des complexes métalliques, 100 μ L de solutions d'échantillons ont été ajoutés à 500 μ L de tampon phosphate (0,2 M ; pH 6,6) et 500 μ L de solution de ferrocyanide (1%). Le mélange a été incubé pendant 20 minutes à 50 °C, puis 500 μ L de TCA (10 %) ont été ajoutés.

Après incubation, le mélange a été centrifugé pendant 10 min à 3000 rpm. 500 μ L de la solution surnageante ont été mélangés avec 500 μ L d'eau distillée et 100 μ L de $FeCl_3$ (0,1 %), les valeurs de l'absorbance ont été enregistrées à 700 nm. L'activité antioxydante réductrice a été mesurée en utilisant la courbe de calibration de l'acide ascorbique et les résultats ont été exprimés en μ g EAA/mg [196].

b- Capacité antioxydante totale (TAC)

La capacité antioxydante totale du complexe testé a été déterminée par le test au phosphomolybdène [196]. 100 μ L de l'échantillon ont été ajoutés à 900 μ L d'un mélange de réactifs (acide sulfurique 0,6 M, phosphate de sodium 28 mM, et molybdate d'ammonium 4 mM). Les solutions préparées ont été incubées à 95 °C pendant 90 minutes.

Après refroidissement à température ambiante, l'absorbance a été lue à 695 nm. La capacité antioxydante totale a été calculée selon la courbe d'étalonnage préparée à partir de l'acide ascorbique et les résultats ont été exprimés en μ g EAA/mg.

c- Capacité de piégeage du peroxyde d'hydrogène

L'essai de piégeage du peroxyde d'hydrogène a été réalisé selon la méthode de Ruch et ses collaborateurs [197]. Une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 43 mM) a été préparée dans un

tampon phosphate (0,1 M, pH 7,4). Tous les échantillons (complexe Co (II) et standards antioxydants) ont été préparés à la concentration de 100 µg/mL dans le tampon phosphate. Les échantillons préparés ont été ajoutés à 0,6 ml de solution de H₂O₂. L'absorbance du mélange réactionnel a été lue à 230 nm après 10 minutes d'incubation. La solution blanche contenant le tampon phosphate sans peroxyde d'hydrogène a été utilisée pour calculer les pourcentages d'inhibition comme suit :

$$\text{Activité (\%)} = [(A_{\text{Blanc}} - A_{\text{échantillon}}) / A_{\text{Blanc}}] \times 100$$

A_{Blank} est l'absorbance du blanc et A_{Sample} est l'absorbance de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées en triplicata et les résultats ont été transmis sous forme de moyenne (valeurs ± SD).

d- Activité de piégeage des radicaux DPPH

Le piégeage du radical libre DPPH a été estimé par la méthode décrite par Blois [193]. 25 µL de solutions d'échantillons (complexes ou standards) à différentes concentrations ont été ajoutés à 975 µL de DPPH (0,025 mg/mL), puis le mélange a été maintenu dans l'obscurité à température ambiante pendant 30 minutes (**Figure 47**). Le blanc a été préparé en ajoutant 25 µL de méthanol à 975 µL de réactif DPPH et l'absorbance a été mesurée à 517 nm. Le pourcentage de l'activité de piégeage des radicaux DPPH de chaque échantillon a été calculé comme suit :

$$\text{Activité (\%)} = [(A_{\text{Blanc}} - A_{\text{échantillon}}) / A_{\text{Blanc}}] \times 100$$

A_{Blank} est l'absorbance du blanc et A_{échantillon} est l'absorbance de l'échantillon. Les expériences ont été réalisées en triplicata et les résultats ont été transmis sous forme de moyenne (valeurs ± SD).



Figure 8. L'activité antioxydante par la méthode de piégeage du radical libre DPPH

Analyse statistique

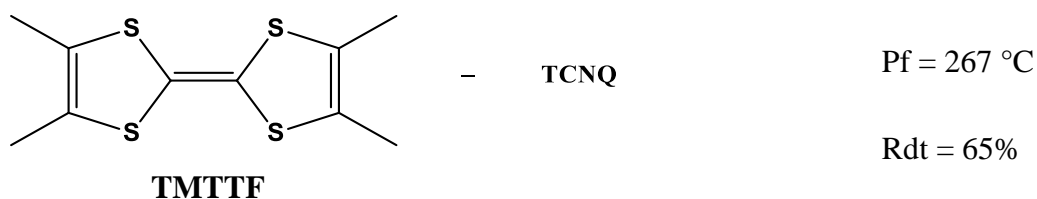
Les résultats ont été donnés sous forme de moyennes ± SD (p <0,05) pour trois répétitions pour chaque échantillon et les valeurs ont été calculées par analyse de régression linéaire et exprimées en : µg EAA/mg pour la capacité antioxydante totale et le pouvoir antioxydant réducteur ferrique, IC50 pour le test de piégeage des radicaux libres DPPH et en pourcentage d'inhibition (%) pour les tests

anti-inflammatoires et de piégeage du peroxyde d'hydrogène. Les différences significatives entre les moyennes ont été déterminées par une ANOVA à sens unique, suivie du test de Duncan et toutes les statistiques ont été réalisées à l'aide de Graph Pad prism 5.04.

B : MATERIAUX CRISTALLINS

B.1. SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE (CTC)

B.1.1. Synthèse de Tétraméthyltétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane



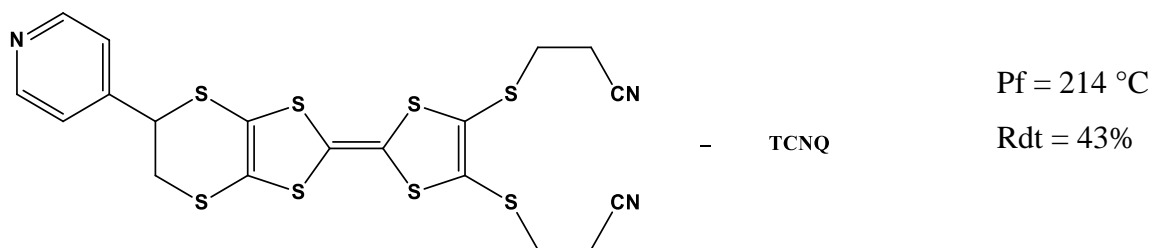
Une solution miel (0,26 g, 1 mmol) de composé TMTTF dans 30 mL de CH₂Cl₂ est mélangé à chaud avec une solution verte (0,204 g, 1 mmol) de TCNQ dans 30 mL de CH₂Cl₂. Le mélange devient instantanément noir ce qui indique la formation du matériau. Le bécher est couvert d'un papier aluminium et placé à disposition stable dans le laboratoire pour assurer la bonne formation du matériau. Des trous au niveau du papier aluminium sont nécessaires pour évaporer le solvant. Après quelques jours on constate la formation de cristaux sous forme de cheveux noirs, qui sont collectés par filtration, rincés avec CH₂Cl₂ froid et séchés à l'air libre (**Figure 48**).



Figure 9. Image microscopique du TMTTF-TCNQ

B.1.2. Synthèse-de-4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène- tétracyanoquinodiméthane (D1) .

Même mode opératoire que pour le matériau TMTTF-TCNQ, obtenu avec (0,27 g, 1 mmol) de 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (poudre orange) dans 30 ml de dichloroéthane.



Après un jour et à l'aide d'une pipette pasteur, une quantité d'hexane est ajoutée sur les parois du bécher juste pour recouvrir le mélange. Après quelques jours le précipité formé est alors filtré, lavé avec de l'hexane et séché à l'air libre. Le matériau trouvé est sous forme d'une poudre noire (**Figure 49**).

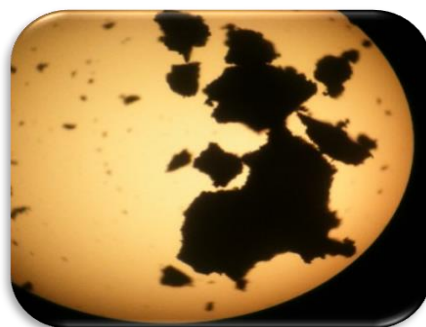
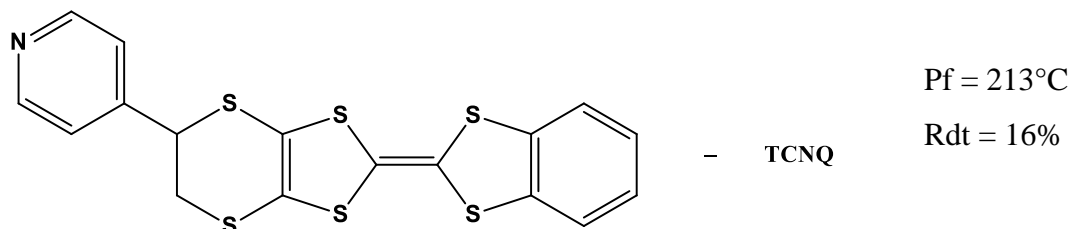


Figure 10. Image microscopique du 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène –TCNQ

B.1.3. Synthèse de 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène tétracyano-quinodiméthane (D2).

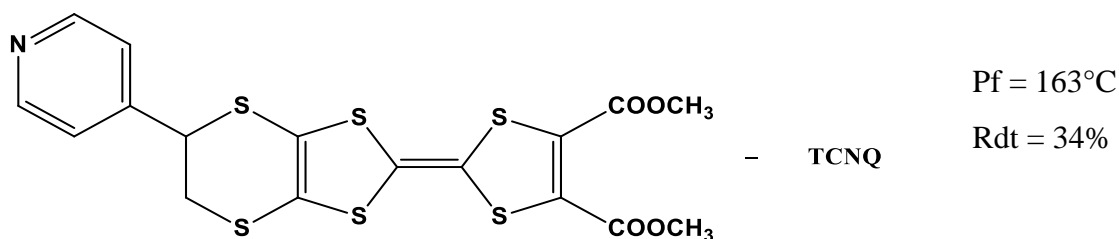


Même mode opératoire que pour le matériau TMTTF-TCNQ avec (0,21 g, 1 mmol) de 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (poudre jaune) dans 30 mL de CH₂Cl₂. Le matériau trouvé est sous forme des aiguilles rouge (**Figure 50**).



Figure 11. Image microscopique du 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylène- dithio) tétrathiafulvalène–TCNQ

B.1.4. Synthèse de 4,5-Diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (D3).

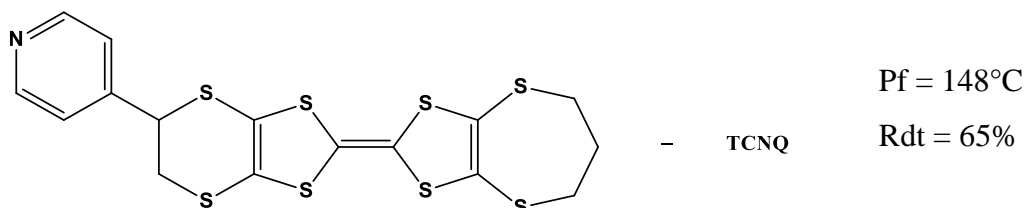


Même mode opératoire que pour le matériau TMTTF-TCNQ avec (0,24 g, 1 mmol) de 4,5-diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (cristaux noirs) dans 30 mL de CH₂Cl₂. Le matériau est isolé sous forme de poudre noire (**Figure 51**).



Figure 12. Image microscopique du 4,5-Diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-TCNQ

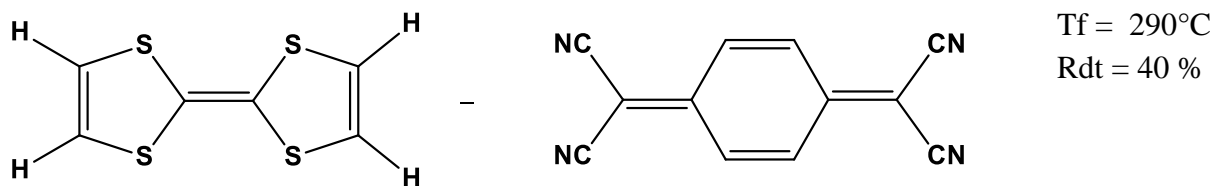
B.1.5. Synthèse de 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (D4)



Même procédure avec les mêmes étapes que pour le matériau précédant avec (0,24 g, 1mmol) de 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (poudre orange) dans 30 mL de dichloroéthane. Le matériau est recueilli sous forme de cristaux noirs (**Figure 52**).



Figure 13. Image microscopique du 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-TCNQ

B.1.6. Synthèse de tétrathiafulvalène – tétracyanoquinodiméthane (TTF – TCNQ)

Même procédure utilisée pour le TMTTF-TCNQ avec (0,09 g, 1 mmol) de TTF (poudre orange) dans 30 mL de dichloroéthane. Le matériau est obtenu sous forme de poudre noire (**Figure 53**).



Figure 14. Image microscopique du TTF-TCNQ

CHAPITRE III.
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

A : LES COMPLEXES DE COORDINATION

A.1. ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DES COMPLEXES DE COORDINATION

A.1.1. Etude du complexe de coordination Dichloro-tétraisoquinoléine- cobalt(II)-0.5hydrate $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

A.1.1.1. Etude Cristallographique du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Le composé (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec une molécule de solvant aqueux par unité asymétrique du système monoclinique centrosymétrique, sous forme de deux complexes $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2$ (Co1 et Co2) (**Figure 54**). Un ligand isoquinoléine d'un complexe de cobalt est désordonné (**Figure 54-a**). Au cours du raffinement, le ligand isoquinoléine de Co1, portant l'atome N4, a révélé de grands paramètres de déplacement anisotrope. Une autre molécule d'isoquinoléine (marquée B) a été trouvée à proximité de la première (marquée A), les isoquinoléines A et B sont assez coplanaires (l'angle moyen entre les deux plans construits avec les dix atomes d'isoquinoléine est de $2,8(4)^\circ$, mais tordus de 180° et avec un angle N4B-Co1-N4A de $17,2(2)^\circ$). Les facteurs d'occupation des fragments d'isoquinoléine A et B ont été affinés en tant que variable libre pour A et (variable libre 1) pour B et trouvés proches de 0,5. Pour les derniers raffinements, les facteurs d'occupation ont été fixés à 0,5 pour les isoquinoléines A et B. Le facteur d'occupation pour la molécule de solvant de l'eau est trouvé puis fixé à 0,5. Les deux chlorures sont en position trans pour les deux complexes $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2$ (Co1 et Co2) et forment des angles similaires Cl-Co-Cl ; $179,89(8)^\circ$ et $179,86(6)^\circ$ respectivement, alors que les plans des isoquinoléines sont en position trans et forment des angles proches de 90° (**Tableau 3**).

Tableau 1. Les angles sélectionnés [$^\circ$] pour le complexe (**1**)

Angle	Valeur ($^\circ$)
N1/N3	$87.4(1)^\circ$
N2/N4A	$88.1(3)^\circ$
N2/N4B	$85.4(3)^\circ$
N5/N7	$85.2(1)^\circ$
N6/N8	$85.6(1)^\circ$

Les contacts impliquant la molécule d'eau sont de $3,12(2)\text{Å}$ avec Cl3 du complexe Co2 et de $2,5084\text{Å}$ avec H13 appartenant au complexe Co2. Le court contact O1W - O1W (1-x, 1-y, 1-z) de $2,41(3)\text{Å}$ est pris avec précaution car le facteur d'occupation de la molécule d'eau est de 0,5.

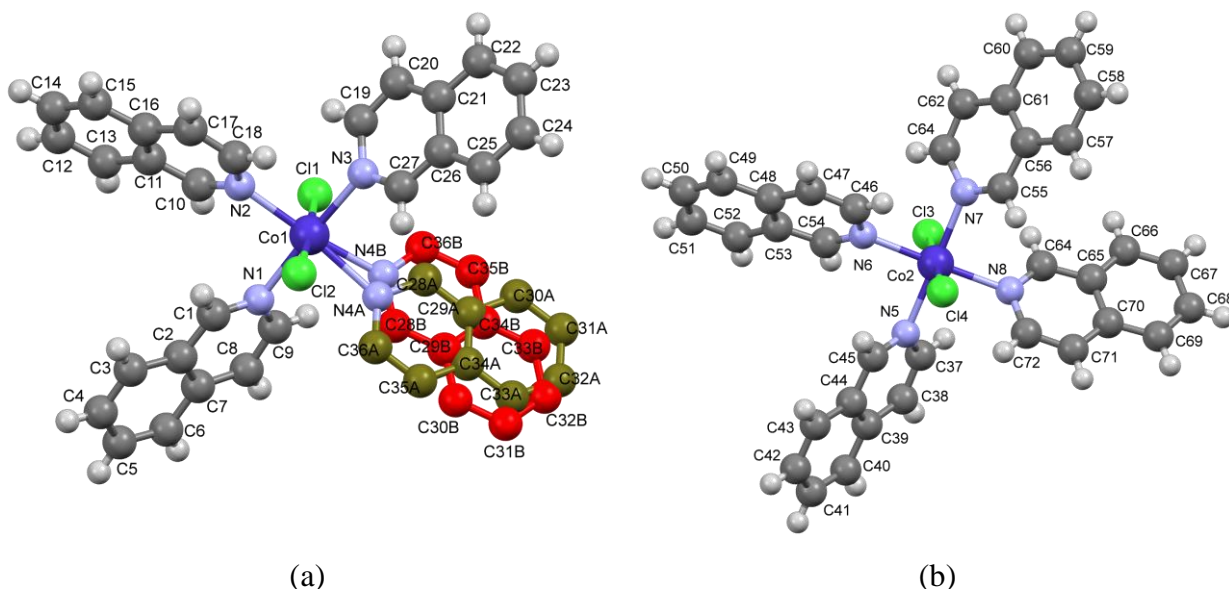


Figure 1. Schéma d'étiquetage du composé (**1**) avec symétrie i : 1-x, 1-y, 1-z

Tableau 2. Données cristallines et affinement de la structure du composé (**1**)

Couleur de cristal	Rose
Forme de cristal	En forme d'aiguilles
CCDC n°	2255422
Formule empirique	$C_{144}H_{112}Cl_8Co_4N_{16}O$
Formule de poids	2601.81
Température	150 K
Longueur d'onde	0.71073
Système du cristal	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/n$
a [Å]	19.464(4)
b [Å]	16.993(3)
c [Å]	20.732(3)
α [°]	90
β [°]	114.570(6)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	6236.3(19)
Z	2
Densité (calculée)	1.386
Coefficient d'absorption [mm ⁻¹]	0.755
F(0 0 0)	2680
Taille du cristal	0.66 x 0.21 x 0.15
Plage θ pour la collecte de données	2.160 to 27.500°
Plages d'indices	$-25 \leq h \leq 25$; $-22 \leq k \leq 22$, $-26 \leq l \leq 26$
Réflexions recueillies	76153
Réflexions indépendantes	14242 [R(int) = 0.0674]
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F^2
Qualité d'ajustement sur F^3	1.124
Indices R finaux [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0910$, $wR_2 = 0.2164$
Indices R (toutes les données)	$R_1 = 0.1178$, $wR_2 = 0.2342$
Différence la plus grande. pic et trou [e.Å ⁻³]	0.858 et -1.222
Complétude à θ	25.242° 99.8 %

Correction d'absorption	Semi-empirique des équivalents
Max. et min. transmission	0.7456 et 0.5544
Données / contraintes / paramètres	14242 / 0 / 828

A.1.1.2. Analyse de surface de Hirshfeld (ASH) du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

La visualisation des surfaces de Hirshfeld (SH) a été évaluée dans le but de l'investigation des interactions intermoléculaires dans la structure cristalline obtenue.

Les figures illustrées par la suite montrent une vue du SH tridimensionnel des deux complexes mononucléaires qui sont contenus dans la maille, la représentation des distances de contact normalisées (d_{norm}) est donnée dans la plage de -0,3144 à 1,6157 u.a. Les indices de courbure et de forme sont également présentés dans la gamme -4.000 à 0.400 u.a. et -1.000 à 1.000 u.a., respectivement (**Figure 55**).

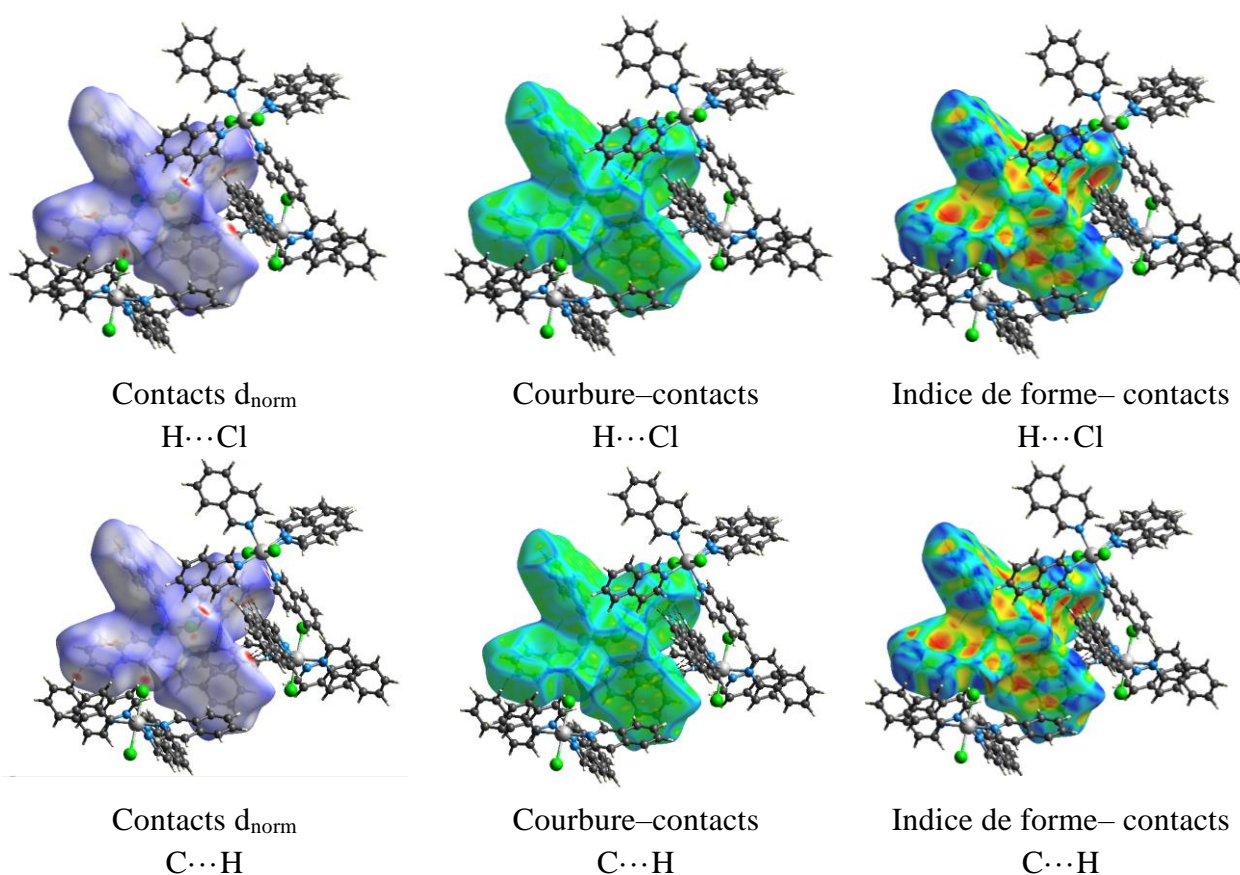


Figure 2. Vues des surfaces de Hirshfeld cartographiées sur d_{norm} (gauche), courbure (au milieu) et indice de forme (droite) pour le complexe mononucléaire (**1**), mis en évidence les interactions intermoléculaires $\text{C}\cdots\text{H}$ et $\text{Cl}\cdots\text{H}$

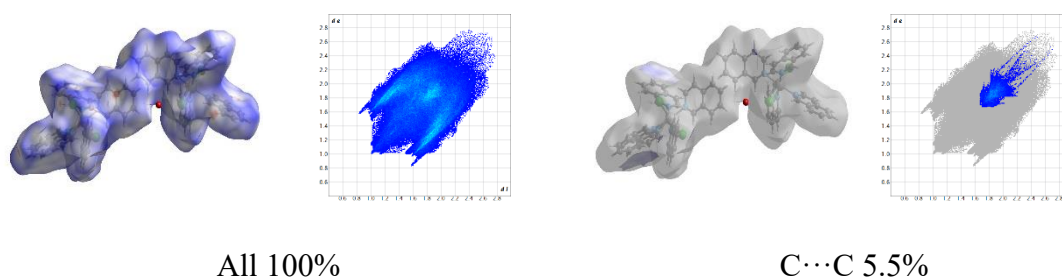
La structure moléculaire du complexe (**1**) montre des dépressions circulaires intenses (en rouge) sur la surface de Hirshfeld cartographiée d_{norm} , qui signifient des contacts $\text{H}\cdots\text{Cl}$ et $\text{C}\cdots\text{H}$ à savoir $\text{H17}\cdots\text{Cl4}$ (2,702Å), $\text{H47}\cdots\text{Cl2}$ (2,855 Å), $\text{C3}\cdots\text{H68}$ (2,708 Å), $\text{C34A}\cdots\text{H43}$ (2,650 Å),

C33A...H43 (2,646 Å), C47...H31A (2,800 Å), C48...H30A (2,726 Å) et C49...H30A (2,794 Å). Une surface de couleur claire étendue indique des contacts plus faibles et des distances plus longues. Le tableau 5 résume les courts-contacts interatomiques du composé (**1**).

Tableau 3. Résumé des courts contacts interatomiques (Å) dans le composé (**1**)

Contact	Distance (Å)	Opération de symétrie	Contact	Distance (Å)	Opération de symétrie (op.1)
C51 ... C15	3.355	x, y, z			
H68 ... C3	2.708	x, y, z	H66 ... C11	2.869	x, y, z
H71 ... C12	2.774	x, y, z	H66 ... C14	2.878	x, y, z
H59 ... H35A	2.344	x, y, z	H66 ... C15	2.763	x, y, z
C60 ... H35A	2.880	x, y, z	H66 ... C16	2.744	x, y, z
H60 ... C35A	2.880	x, y, z	C69 ... H3	2.818	x, y, z
H60 ... H35A	2.312	x, y, z	C70 ... H3	2.813	x, y, z
H43 ... C34A	2.650	x, y, z	H38 ... C11	2.764	x, y, z
H43 ... C33A	2.646	x, y, z	H47 ... C12	2.855	x, y, z
C47 ... H31A	2.800	x, y, z	C14 ... H17	2.702	x, y, z
C48 ... H30A	2.726	x, y, z	H41 ... H50	2.245	x, y, z
C49 ... H30A	2.794	x, y, z	H37 ... H58	2.331	x, y, z
H52 ... C21	2.844	x, y, z	H50 ... C14	2.835	x, y, z
H52 ... C22	2.858	x, y, z	C13 ... O1W	3.116	x, y, z
H57 ... C5	2.897	x, y, z	O1W ... C13	3.169	x, y, z
H58 ... C8	2.885	x, y, z	O1W ... H13	2.508	x, y, z
C61 ... H12	2.802	x, y, z	O1W ... O1W	2.408	x, y, z

Les représentations d'empreintes digitales 2D ci-après (**Figure 56**) montrent que les interactions H...H, représentées par une pointe centrale, constituent la contribution majeure à la stabilité cristalline de l'ordre de 49 % du SH total. Les contacts C...H/H...C représentent 34% de la surface totale de Hirshfeld. Ils apparaissent dans le tracé d'empreintes digitales 2D sous forme d'une paire d'ailes. Un très faible pourcentage des interactions de type liaison hydrogène O...H/ H...O de l'ordre de 2,2% de la surface totale de Hirshfeld a été observé. Ces interactions s'établissent entre une molécule d'eau située entre deux unités asymétriques et les atomes d'hydrogène du ligand l'isoquinoléine. Ce type d'interactions est représenté dans la surface d_{norm} tridimensionnelle sous forme de taches circulaires rouge près des atomes d'hydrogène de l'isoquinoléine (**Figure 55**).



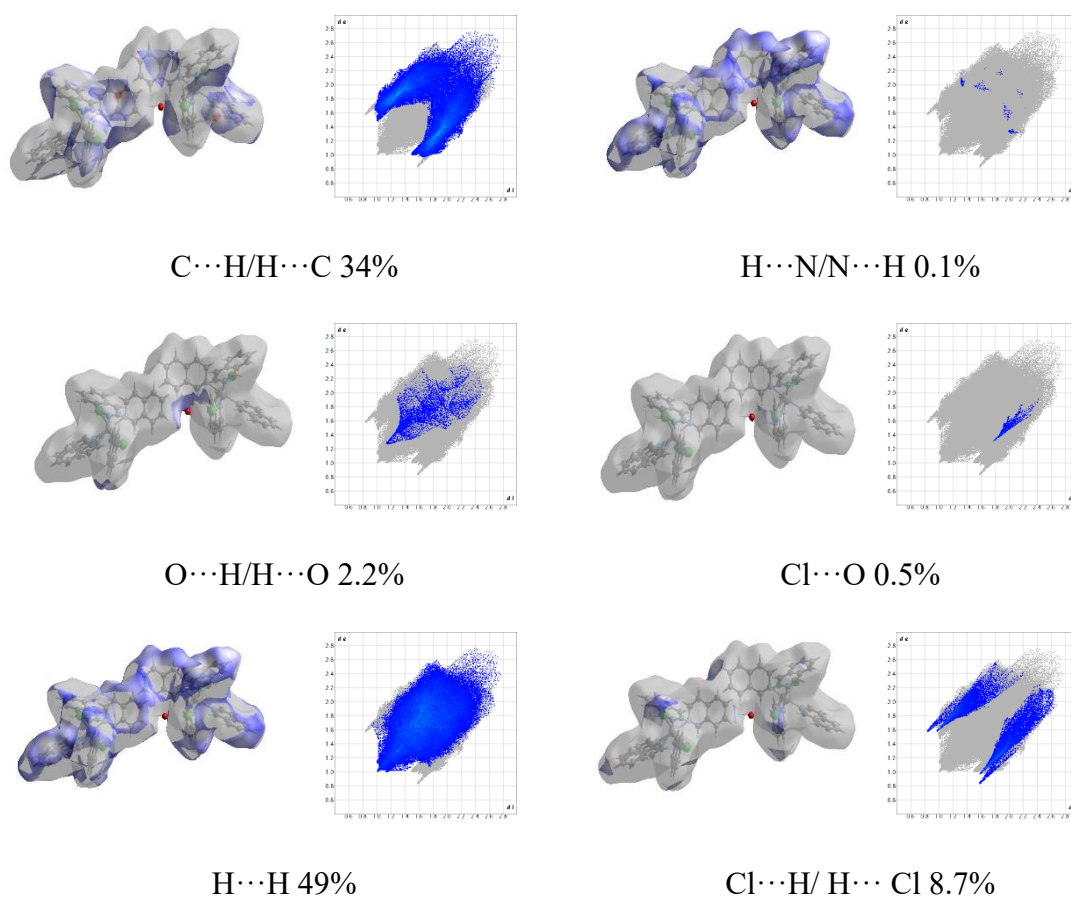


Figure 3. Les tracés d'empreintes digitales 2D du complexe **(1)** montrant les différentes zones de contacts intermoléculaires ($H \cdots H$, $C \cdots H/H \cdots C$, $O \cdots H/H \cdots O$, $C \cdots C$, $H \cdots N/N \cdots H$, $C \cdots N/N \cdots C$, $C \cdots O$, $O \cdots O$, $Cl \cdots O$, $Cl \cdots H/ H \cdots Cl$, et $N \cdots N$)

En outre, d'autres interactions avec une contribution quantitative mineure à la durabilité de l'empilement cristallin sont remarquées : $C \cdots C$ (5,5 %), $H \cdots N/N \cdots H$ (0,1 %), $Cl \cdots O$ (0,5 %) et $Cl \cdots H/ H \cdots Cl$ (8,7 %). La figure 57 illustre toutes les Contributions en pourcentage des contacts interatomiques à la surface de Hirshfeld du complexe $Co(Isoq)_4Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ **(1)**.

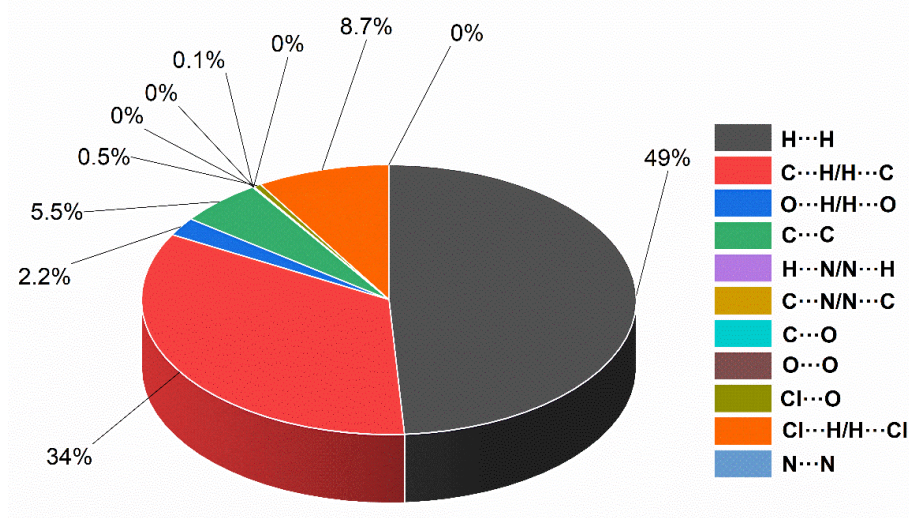


Figure 4. Contributions des contacts interatomiques à la surface de Hirshfeld du complexe **(1)**

Pour l'investigation de la géométrie du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, il est nécessaire de calculer les surfaces de Hirshfeld des centres métalliques de l'unité asymétrique (**Figure 58**). Les différentes géométries de coordination autour des centres métalliques qui se reflètent également dans les empreintes digitales 2D sont illustrées par la figure 59.

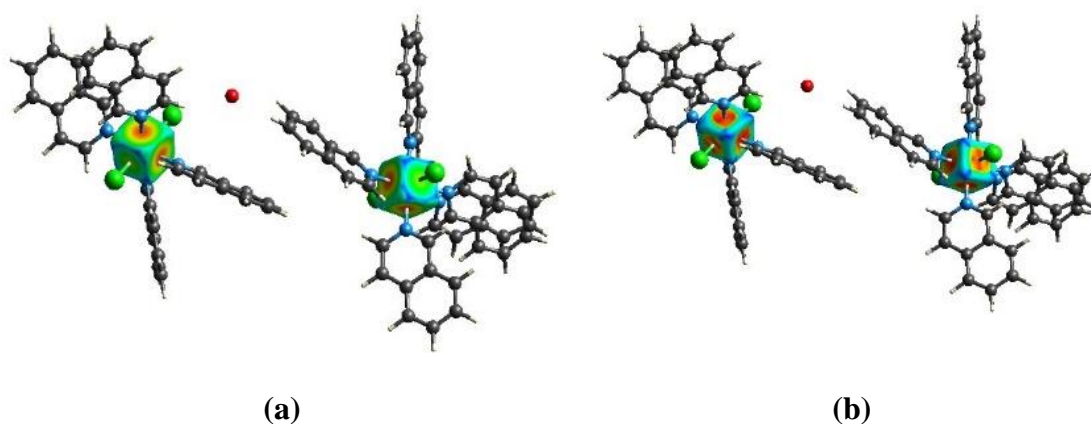


Figure 5. Vue des surfaces de Hirshfeld calculées au niveau des centres ioniques du complexe (**1**), en montrant (a) la distance d_e externe à la surface dans la plage de 1,0131 à 1,7496 Å, (b) l'indice de forme (shape-index) (S) de -1.0 à $+1.0$ (u.a.)

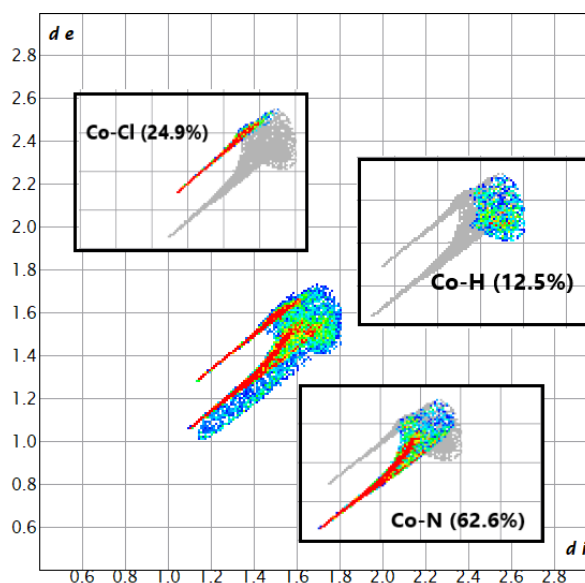


Figure 6. Les représentations d'empreintes digitales bidimensionnelles du complexe (**1**), en considérant uniquement la surface de Hirshfeld du centre ionique

La figure 59 montre que l'ion Cobalt présente deux distributions alignées parallèles de points rouges ($d_e + d_i \sim 1,6$ Å ; d_e : partie inférieure et d_i : partie supérieure) correspondent aux liaisons coordonnées Co-N (62,6 %) et Co-Cl (24,9 %), respectivement, avec approximativement mêmes pentes ; $(\text{Co-Cl}) > (\text{Co-N})$.

A.1.1.3. Les spectres d'absorption FT-IR et UV-Visible du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (1)

Les spectres FT-IR (**Figure 60**) et UV-Visible (**Figure 61**) mis en évidence les différentes bandes caractéristiques du complexe (1).

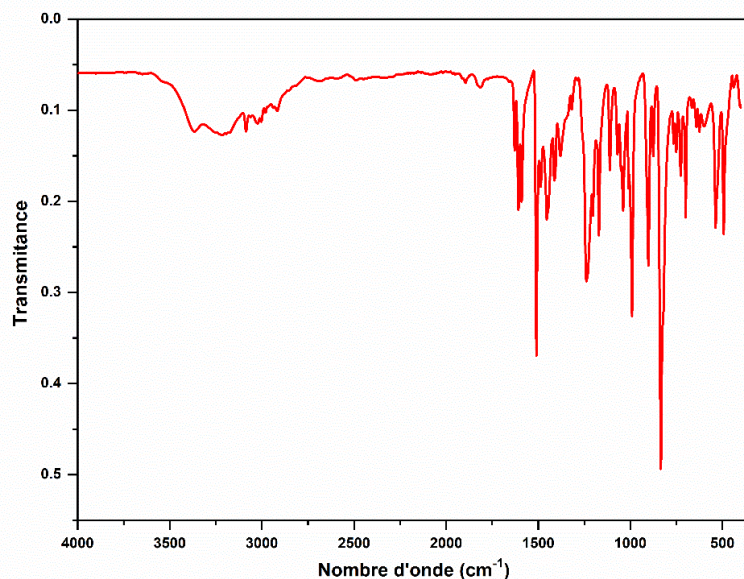


Figure 7. Le spectre FT-IR en mode ATR du complexe (1)

Le spectre FT-IR du complexe mononucléaire 1 montre une bande de vibration d'élongation de la liaison Co-Cl dans la région $725\text{--}539 \text{ cm}^{-1}$ et celle du Co-N vers 491 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des molécules d'eau apparaissent dans l'intervalle $3350\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$. Les vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques apparaissent vers $3089\text{--}2919 \text{ cm}^{-1}$. La déformation de ces liaisons est observé vers 1037 cm^{-1} et hors du plan à 989 cm^{-1} .

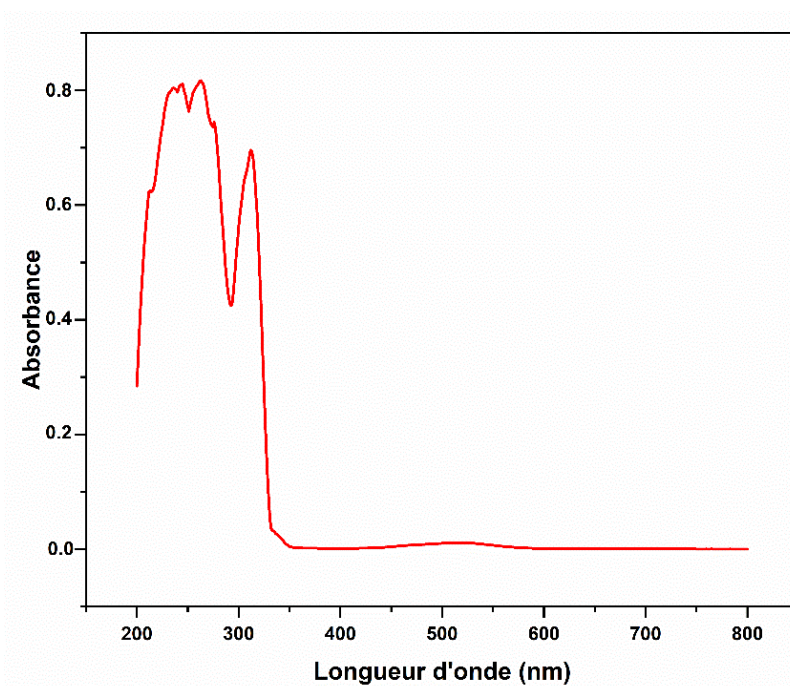


Figure 8. Le spectre d'absorption UV-Vis du complexe (1) (dans l'éthanol)

Le spectre d'absorption UV-Visible du complexe mononucléaire (**1**) fait apparaître des bandes d'absorption dans le domaine de l'UV dues aux transitions intra ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. Où, les transition $\pi \rightarrow \pi^*$ apparaissent dans l'intervalle de 213 à 263 nm et les transition $n \rightarrow \pi^*$ à 276 et 312 nm (Figure 61). La transition $d \rightarrow d$ des ions Co(II) apparaît à 517 nm. Ces résultats confirment l'existence de la liaison ligand – métal.

A.1.1.4. Stabilité thermique du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Dans le but de caractériser le complexe (**1**) isolé sous forme de solide et d'obtenir des informations sur sa stabilité thermique, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse calorimétrique différentielle à balayage (ATG–DSC) a été évaluée. Le thermogramme a été enregistré dans la plage de température ambiante jusqu'à 600 °C à une vitesse de 10 °C/min, et sous une atmosphère d'azote. Le thermogramme obtenu est donné dans la figure 62, les données des étapes de décomposition sont résumées dans le tableau 6.

Comme premier aperçu, les thermogrammes ATG–DSC obtenus indiquent que toutes les étapes de décomposition sont présentées par une fusion suivie d'une évaporation, cela indique également qu'il n'y a pas eu de dégradation oxydative de ce complexe.

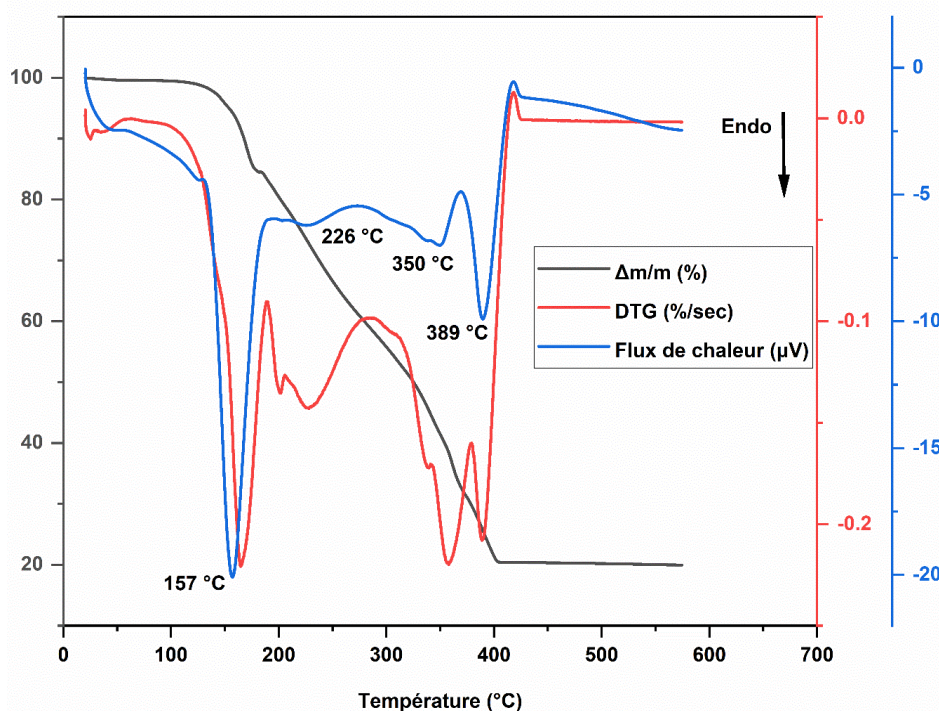


Figure 9. Thermogrammes ATG–DTG–DSC du complexe mononucléaire (**1**)

Le thermogramme ATG peut être analysé comme ayant quatre étapes de décomposition. La première se situe à une température comprise entre 96 et 189 °C, ce qui montre des pertes de masse d'environ 16% impliquant l'élimination des molécules d'eau superficielles. Ce pourcentage peut être

un peu plus élevé que d'habitude, du fait des conditions de stockage (voir § de synthèse). Cette perte s'accompagne d'un fort pic endothermique à 157 °C (courbe DSC). La perte suivante, dans la plage de température de 189 à 283 °C, peut être due à la déshydratation des molécules de l'eau co-cristallisées, est accompagnée d'une perte de masse d'environ 25%. Selon la littérature [198,199], le sel de CoCl₂ est thermiquement très stable jusqu'à 600°C. Les étapes de décomposition dans la plage de température de 350 à 420 °C correspondent à l'élimination des fractions organiques avec une perte de masse, au total d'environ 40 %. Ceci est dû à la perte des entités isoquinoléines (C₉H₇N) qui s'échappent ensuite vers le volatil. Enfin, dans l'intervalle de 420 à 580 °C, le CoCl₂ et les oxydes métalliques stables (Co₃O₄) donnent un résidu de 20 %.

Tableau 4. Les données de la décomposition thermique du composé mononucléaire (**1**)

Range de Température (°C)	TG (T _{max}) (°C)	DSC range de Température (°C)	DSC (T _{max}) (°C)	Perte de masse (%)	Contribution de la perte de masse et masse Résiduelle (%)
96–189	164	129–190	157	16	Eau externe
189–283	225	194–273	226	25	Eau Coordonné
284–378	358	280–369	350	29	(C ₉ H ₇ N)
378–418	388	370–418	389	11	(C ₉ H ₇ N)
					20

A.1.1.5. Etude des propriétés magnétiques du complexe Co(Isoq)₄Cl₂ 0.5 H₂O (**1**)

Les résultats de mesure de la susceptibilité magnétique molaire du complexe mononucléaire Co(Isoq)₄Cl₂ 0.5H₂O (**1**) effectuée sur un "Système de mesure des propriétés physiques (PPMS) de chez Quantum Design sont illustrés dans la figure 63. La mesure du produit χ_{MT} en fonction de la température a été réalisée sur un échantillon sous forme de poudre dans un intervalle de 2 à 300 K. La valeur de la susceptibilité magnétique molaire (χ_{MT}) par ion cobalt (II) obtenue à température ambiante (300K) est d'environ 4,0 cm³ K mol⁻¹. Cette valeur est beaucoup plus grande que la valeur de spin uniquement attendue de 1,875 cm³ K mol⁻¹ pour l'ion cobalt (II) mononucléaire (S = 3/2, g = 2,0).

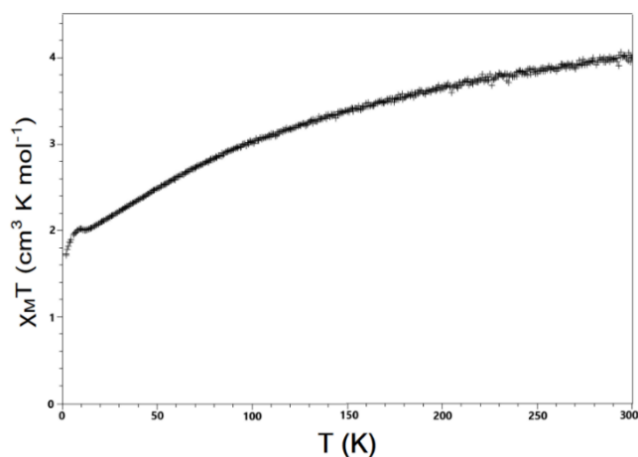


Figure 10. Les données de susceptibilité magnétique molaire du complexe mononucléaire (**1**) recueillies sous le champ appliqué de 0.1T. Au refroidissement, le produit χ_{MT} diminue progressivement jusqu'à atteindre un minimum $1,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K, à côté d'une légère augmentation à 10 K, comme il a été déjà remarqué dans certains cas [200–202]. Le ralentissement en dessous de 80 K est attribué à l'effet de l'anisotropie magnétique de l'ion cobalt (II) plutôt qu'aux interactions intermoléculaires dues aux longues distances entre les ions Co (II) [203]. Les résultats ont montré que le complexe étudié est paramagnétique.

A.1.1.6. Etude structurale du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2$ (**1**)

La structure optimisée du complexe (**1**) (**Figure 64**) est obtenue par la méthode DFT et le niveau B3LYP/6–311G(d,p) et LANL2DZ pour les ions Co(II).

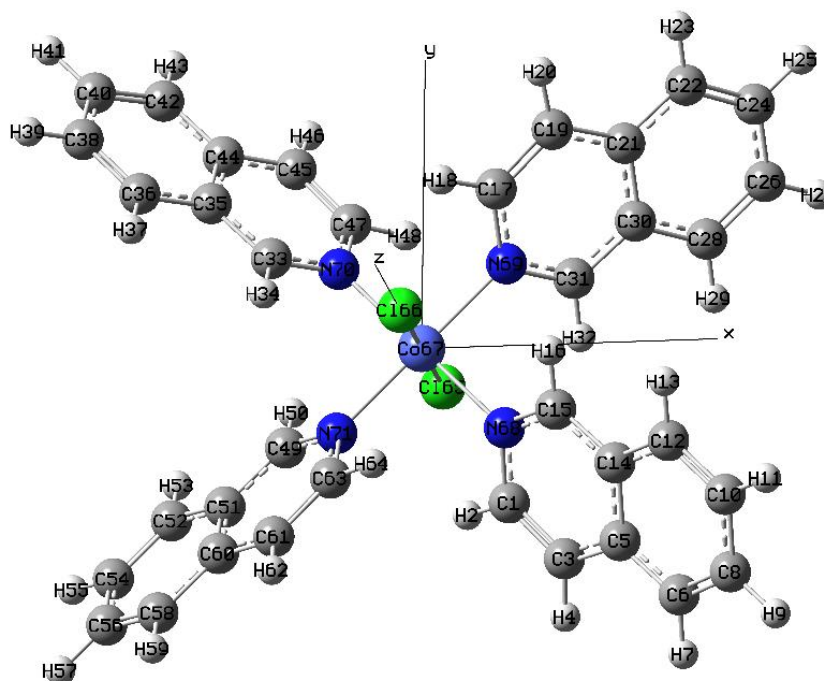


Figure 11. Structure optimisée du complexe (**1**)

a) Analyse des orbitales moléculaires frontières du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (1**)**

Le gap énergétique entre les orbitales moléculaires frontières (OMFs), HOMO et LUMO, du composé (**1**) a été évalué sur la base de la structure optimisée (**Figure 64**). Les orbitales frontières sont illustrées dans la figure 65. Au niveau de l'HOMO, nous pouvons remarquer que la distribution électronique est principalement délocalisée sur les ligands isoquinoléines et une légère localisation sur le Co(II). Soulignant qu'une jonction ou un recouvrement orbitalaire π - π a été observé entre chaque deux paires de fragments d'isoquinoléine dont l'un est perpendiculaire à l'autre. Tandis que LUMO a montré une distribution principalement localisée sur le métal et les atomes du chlore ce qui révèle un transfert de charge Ligand→Métal (LM) et un transfert de charge Ligand→Ligand (LL).

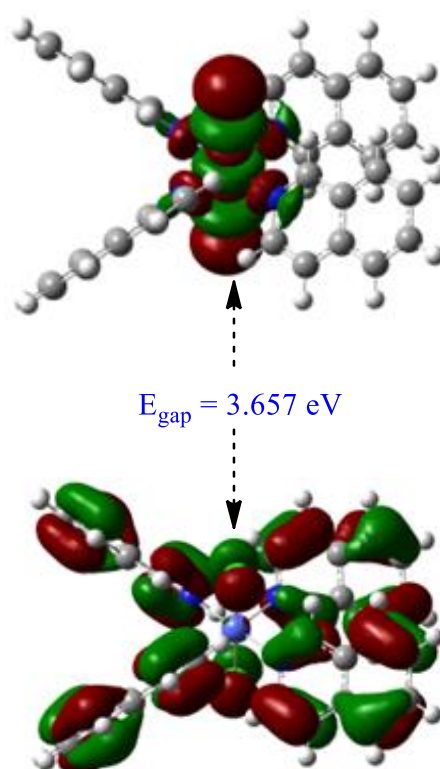


Figure 12. Orbitales HOMO et LUMO de la structure optimisée du complexe (**1**) en montrant la distribution de la densité électronique

b) Analyse de l'orbitale de la liaison naturelle (NBO) du complexe (1**)**

L'interaction intense entre les donneurs et les accepteurs d'électrons de la structure (**1**) a été évaluée en déterminant les énergies de stabilisation plus élevées (E_2). En raison du rôle important de l'effet de la délocalisation, l'étude NBO a été réalisée pour étudier les interactions entre les liaisons dans les environnements de coordination des ions Co(II). Les interactions donneur-accepteur pourraient être décrites comme un don d'électrons des NBO donneurs de paires non liées des atomes N et Cl aux orbitales hybrides métalliques vides. Les résultats sont récapitulés dans le tableau 7. L'analyse

NBO du complexe (**1**) indique que le doublet libre [LP(1)] de l'atome N et celui du Cl [LP(4)] sont responsables des interactions importantes avec les orbitales anti-liantes de l'ion Co (LP*), ils ont été nommés interactions n/n*. L'énergie d'interaction entre l'ion métallique et les atomes de chlorure est supérieure à celle entre les ions métalliques et les atomes d'azote ; les liaisons Co-Cl sont plus fortes que les liaisons Co-N. Donc, le don d'électrons le plus fort est de l'orbitale à paire libre (LP) des atomes de chlorure, [LP (4) Cl (65, 66)] vers les orbitales anti-liantes LP* (4) de l'ion Co67. La valeur énergétique E^2 est 77,85 kcal/mol.

Tableau 5. Les valeurs sélectionnées de l'énergie d'interaction du second ordre calculée (E^2) des liaisons métal-ligand dans le complexe (**1**)

Donneur	→	Accepteur	E2 (kcal/mol)
LP (1) N68	→	LP* (6) Co67	35.02
LP (1) N69	→	LP* (6) Co67	35.02
LP (1) N70	→	LP* (6) Co67	35.02
LP (1) N71	→	LP* (6) Co67	35.02
LP (3) Cl65	→	LP* (4) Co67	24.59
LP (4) Cl65	→	LP* (4) Co67	77.85
LP (3) Cl66	→	LP* (6) Co67	24.59
LP (4) Cl66	→	LP* (4) Co67	77.85

LP: Donneur de paire libre (N et Cl), LP* : Accepteur à orbital anti-liant de valence non rempli (Co)

La configuration électronique naturelle de l'atome de Co à l'état fondamental de ce complexe est rapportée comme suit : Co 57 [core]4s(0.30)3d(7.38)4p(0.02)4d(0.01), les données fournies révèlent que l'orbital "d" coquille est plus vacant et le complexe octaédrique (**1**) contient un ion Co (d^7).

c) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe mononucléaire (**1**)

Selon Domingo et Pérez, les résultats d'électrophilicité révèlent que ce complexe a un caractère électrophile fort ($\omega > 1,5$ eV) [204]. Par conséquent, la valeur de douceur ($0,284$ eV⁻¹) conduit à un processus de transfert de charge moyen qui suggère une réactivité biologique modérée. La valeur élevée de dureté ($3,542$ eV) indique une grande résistance à la déformation lors des petites perturbations.

L'énergie d'ionisation élevée ($5,525$ eV) et la valeur négative du potentiel chimique ($-3,754$ eV) (**Tableau 8**) indiquent que ce composé ne se décompose pas facilement en ses éléments. Selon le concept d'électronégativité de Pauling [204], le complexe a une grande capacité à attirer vers lui les électrons. Cela pourrait être un autre effet sur l'affinité de liaisons envers les protéines bactériennes.

Tableau 6. Les résultats des descripteurs globaux de réactivité pour le complexe (**1**)

E_H (eV)	E_L (eV)	I (eV)	A (eV)	μ (eV)	χ (eV)	η (eV)	S (eV ⁻¹)	ω (eV)
-5,525	-1,983	5,525	1,983	-3,754	3,754	3,542	0,284	1,989

Avec : E_H : Energie de HOMO, E_L : Energie de LUMO. $I = -E_H$, $A = -E_L$, $\chi = -\mu = -1/2(E_L + E_H)$, $\mu = 1/2(E_L + E_H)$, $\eta = (E_L - E_H)$, $S = 1/\eta$, et $\omega = \mu^2/2\eta$.

d) Potentiel électrostatique de surface (ESP) du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

A ce stade, la représentation 3D de la carte ESP du complexe (**1**) a été calculée au même niveau théorique que l'optimisation. La figure 66 indique que la région neutre avec un potentiel proche de zéro se trouve autour des ligands aromatiques isoquinoléines. Les régions négatives se localisent sur les atomes Cl.

Les zones positives entourent les hydrogènes périphériques. Ces résultats impliquent également que ce complexe peut être profondément lié au potentiel électrostatique moléculaire positif des microorganismes étudiés.

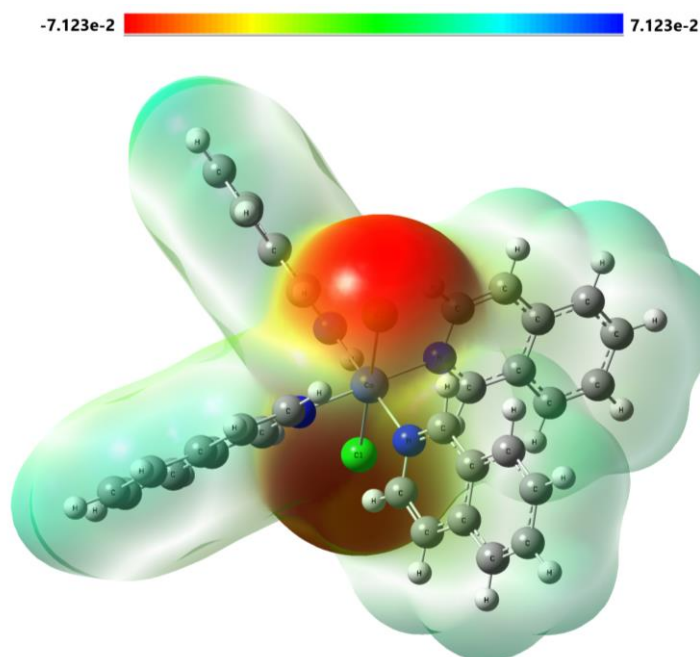


Figure 13. La surface de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (**1**) calculée au niveau de la théorie B3LYP/6-311G(d,p)

e) Etudes par le Docking moléculaire du complexe $\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Le docking ou l'amarrage moléculaire a été évalué pour une meilleure compréhension des résultats de l'activité biologique obtenues contre certaines bactéries cliniques. Cela donne un aperçu sur les interactions moléculaires qui s'établissent entre le composé synthétisé et les structures bactériennes

correspondantes. La figure 67 regroupe, les structures cristallographiques des protéines bactériennes testées expérimentalement (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptocoque pneumonie*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonie*), et la protéine ovalbumine.

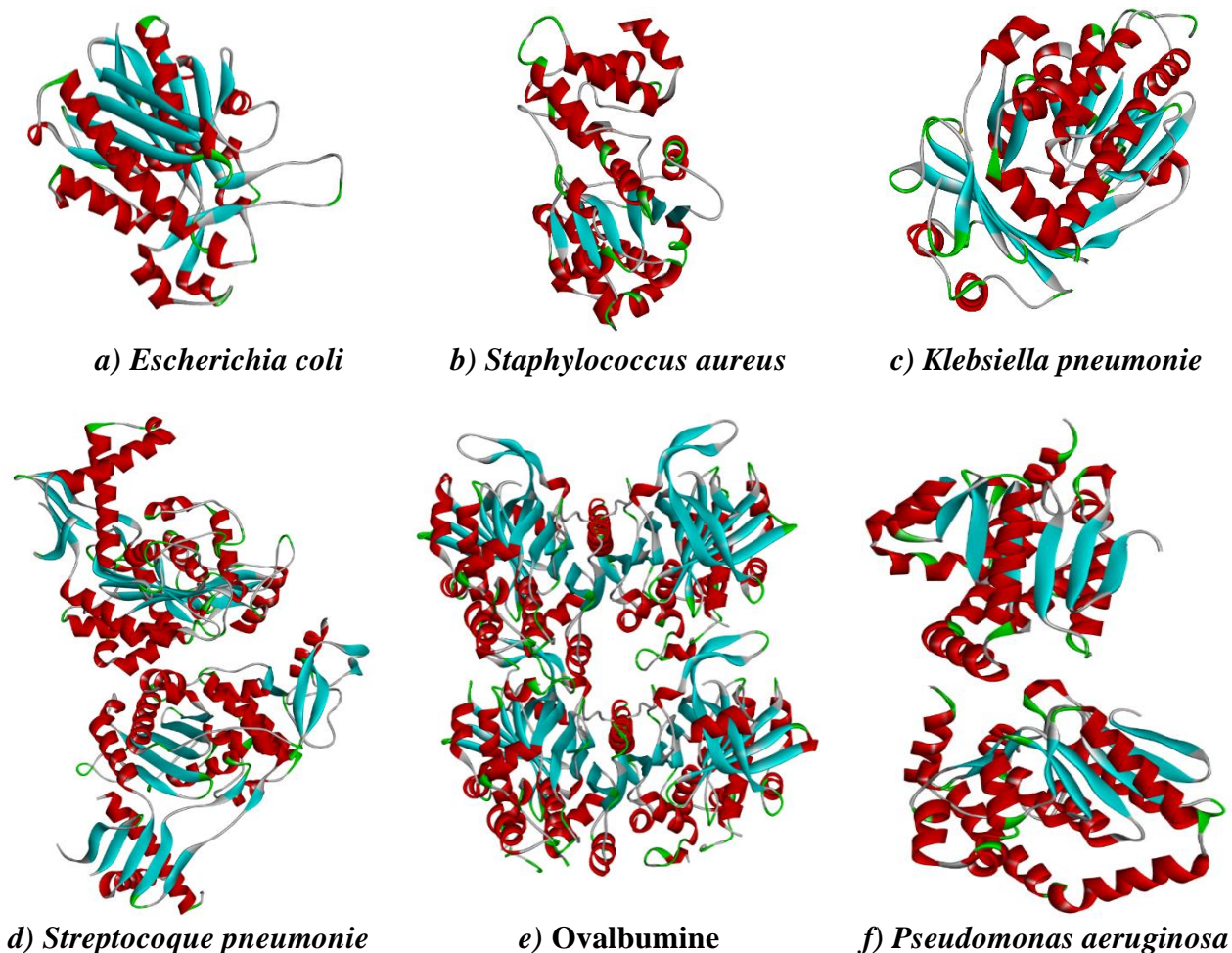


Figure 14. Les structures des bactéries utilisées pour le docking moléculaire

Les résultats montrent que ce complexe mononucléaire peut se lier efficacement aux récepteurs, entraînant des interactions distinctes (**Figure 68**). La plage de valeurs d'énergie de liaison calculée est entre $-11,0$ kcal/mol et $-6,6$ kcal/mol.

Plus l'énergie de liaison relative est négative, plus la capacité de liaison à la protéine est forte. Les résultats détaillés sont regroupés dans l'annexe. Les résidus d'acides aminés ARG (36, 151) TRP (32), ALA (208), GLU (211) et GLY (152, 209) constituent le site actif de la 1hnj-Gyrase A (*E. coli*) avec un score de liaison de $-8,9$ kcal/mol. Le ligand (complexe **1**) interagit dans le site actif de la protéine de *Staphylococcus aureus* (1ijj-Gyrase A) via les acides aminés : GLU (62, 112), PHE (232, 273, 306), HIS (47, 50), ASP (195), LEU (223), SER (82, 194), LYS (84), ARG (88), GLY (49, 83), VAL (224), ALA (239) et PRO (53) avec un score de liaison de l'ordre de $-8,7$ kcal/mol.

La protéine *S. pneumoniae* (2xd5 Gyrase A) interagit avec ce ligand à travers les résidus d'acides aminés : ARG (88, 350), LYS (84, 603), TYR (598), ASP (195, 453), GLY (49, 83), HIS (47, 50), ALA (239, 345), LEU (223, 344), PHE (232, 341), GLN (348), SER (82) et VAL (224). La conformation la plus stable a une affinité -10,0 kcal/mol.

Les résultats du docking moléculaire du composé (**1**) dans le site actif du *P. aeruginosa* (7bor-gyrase A, C), montrent que la meilleure conformation à l'intérieur de cette protéine comprend les résidus d'acides aminés suivants : ARG (A:248, C:77, 208C, 219C), LYS (A:23, A:24, C:211), GLU (C:90, C:205, C:216), ASP (A:22), ALA (C:26, C:212), SER (C:86), LEU (C:40) et ILE (C:215, C:222), le complexe (protéine-ligand) possède également un excellent score de l'ordre de -11,0 kcal/mol.

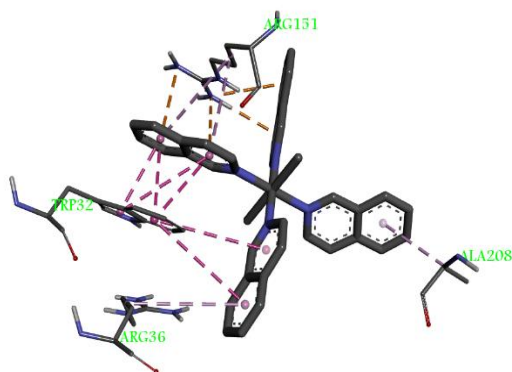
En plus, un score de -9,9 kcal/mol a été observé avec *Klebsiella pneumoniae* à travers les acides aminées LEU106, ILE10, LEU13, VAL17, ALA305 via des interactions hydrophobiques (Pi-Alkyl).

Enfin, la modélisation de l'activité anti-inflammatoire a montré un score d'amarrage de -8,6 kcal/mol en utilisant la protéine ovalbumine (1ova Gyrase B, D), les résidus d'acides aminés responsables de l'interaction ligand-récepteur sont : GLU (B:261, B:212, D:129), VAL (B:43, B:210, B : 389), ALA (B:46, D:87F), SER (D:319, D:87C, B:265), ASP (D:87B), LYS (B:42, D:69, D:83A), et GLN (B:262).

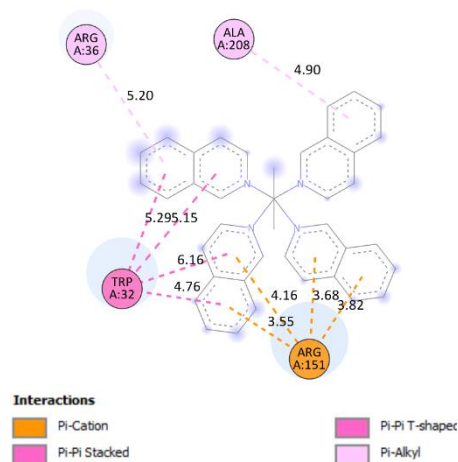
Les interactions les plus courantes qui s'établissent entre le ligand et l'accepteur conduisant à une grande stabilité du complexe (ligand-accepteur) sont Pi-Cation ; Pi-Anion, Pi-Donneur, Pi-Pi Empilé, Pi-Alkyl, Charges Attractives, les liaisons hydrogènes, ...etc.

Le complexe Co(Isoq)₄Cl₂·0.5H₂O (**1**) a montré une bonne activité biologique vis-à-vis des bactéries étudiées et la protéine ovalbumine malgré l'absence des liaisons hydrogènes qui améliorent généralement l'activité biologique.

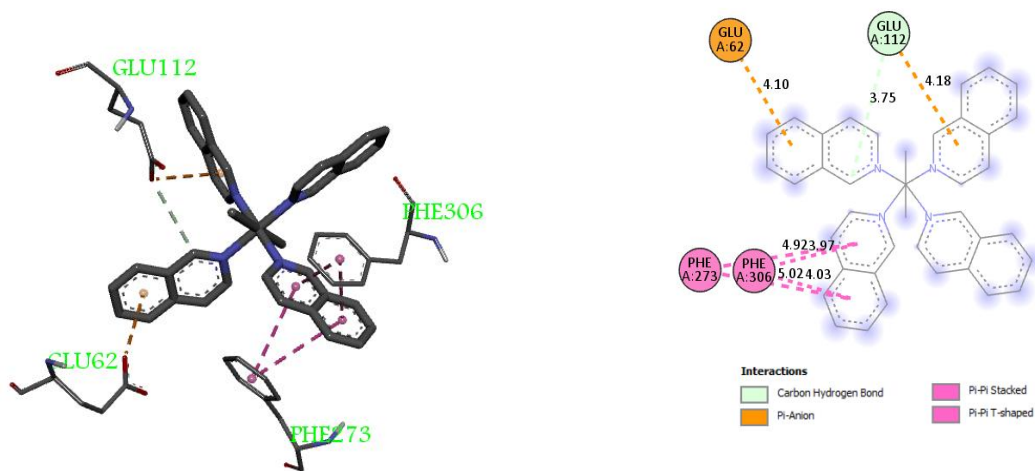
Les représentations 3D



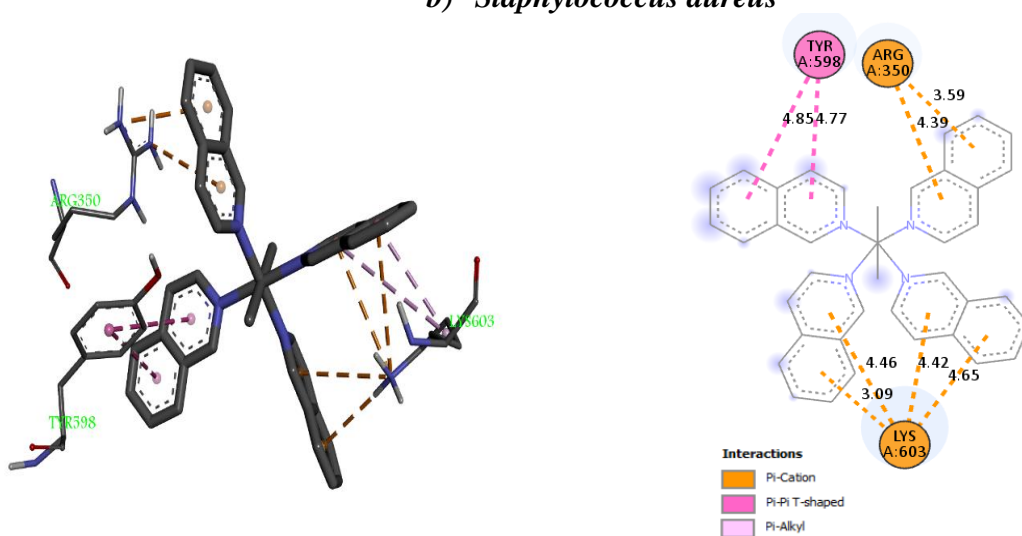
Les représentations 2D



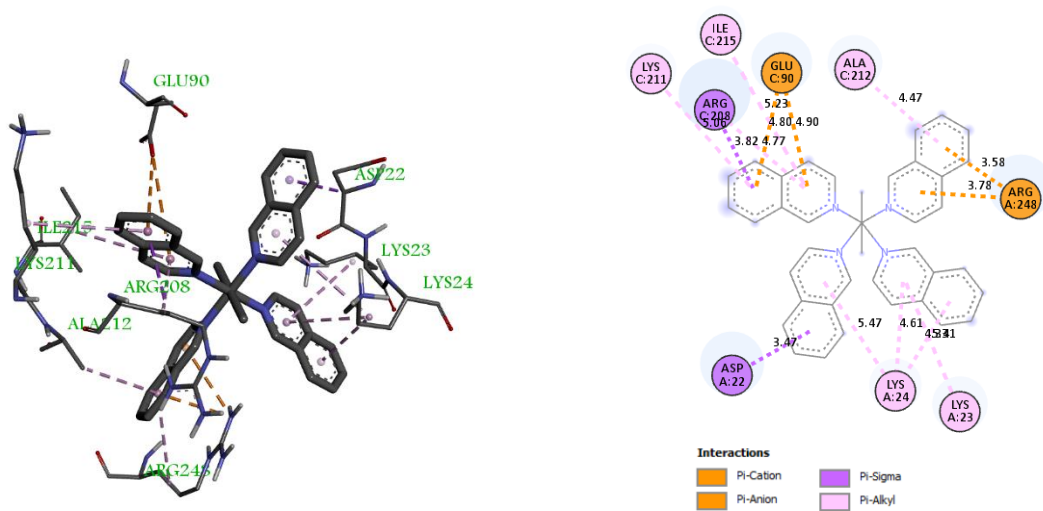
a) *Escherichia Coli*



b) *Staphylococcus aureus*



c) *Streptococcus pneumoniae*



d) *Pseudomonas aeruginosa PAO1*

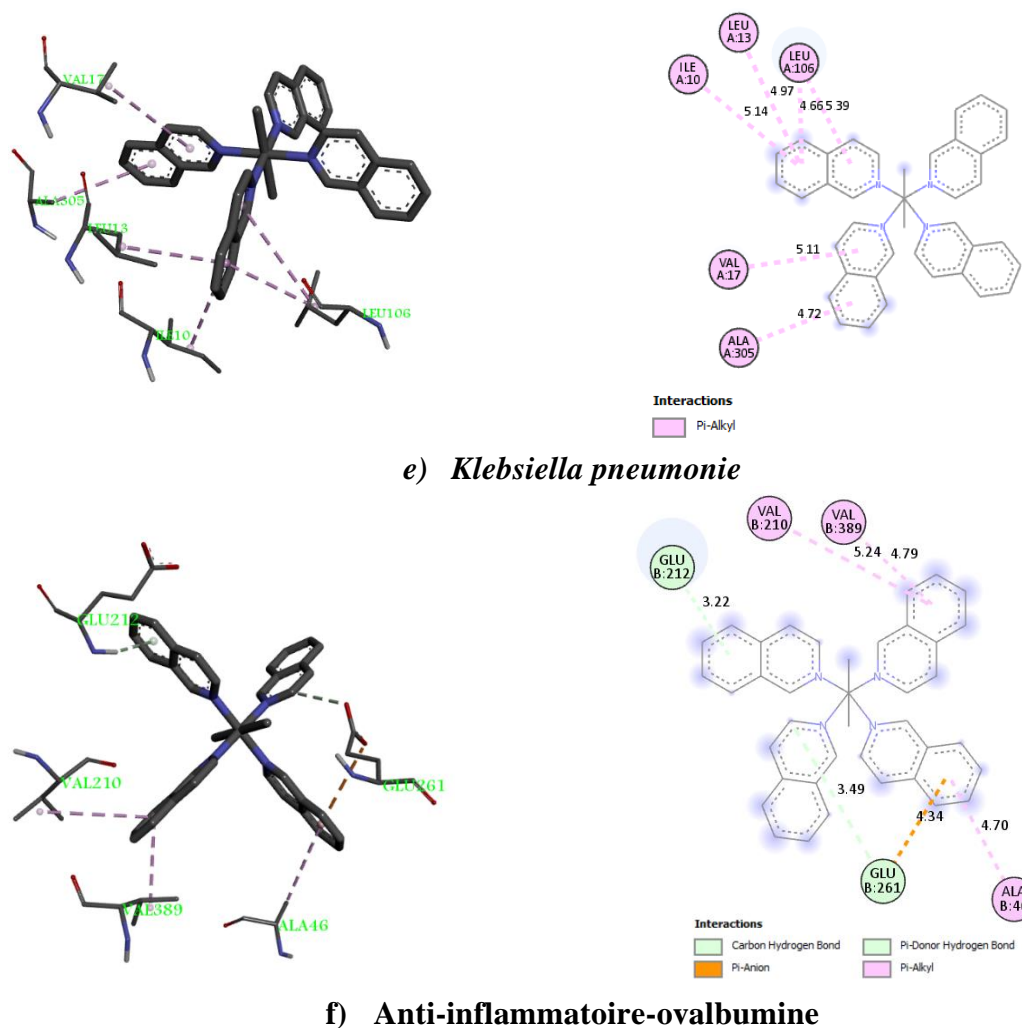


Figure 15. Les représentations 3D et 2D de la conformation la plus stable du complexe mononucléaire (**1**) dans le site actif des protéines.

A.1.2. Etude du complexe de coordination Di- μ -benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)] $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (**2**)

A.1.2.1. Etude cristallographique du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (**2**)

Le composé binucléaire (**2**) cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$. La sphère de coordination octaédrique désordonnée de Co^{II} est constituée de 4 atomes d'oxygène provenant de 3 ions benzoate ; où l'un agit comme $(\mu_1(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$ via aux atomes O1 et O2, deux ions benzoate pontants centrosymétriques $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$ grâce à Oⁱ3 et Oⁱ4 (i : -x, 1-y, 1-z) et deux atomes d'azote (N1 et N2) provenant de deux molécules pyridines en position trans) (**Figure 69**). Les données cristallographiques du complexes (**2**) sont récapitulées dans le tableau 9.

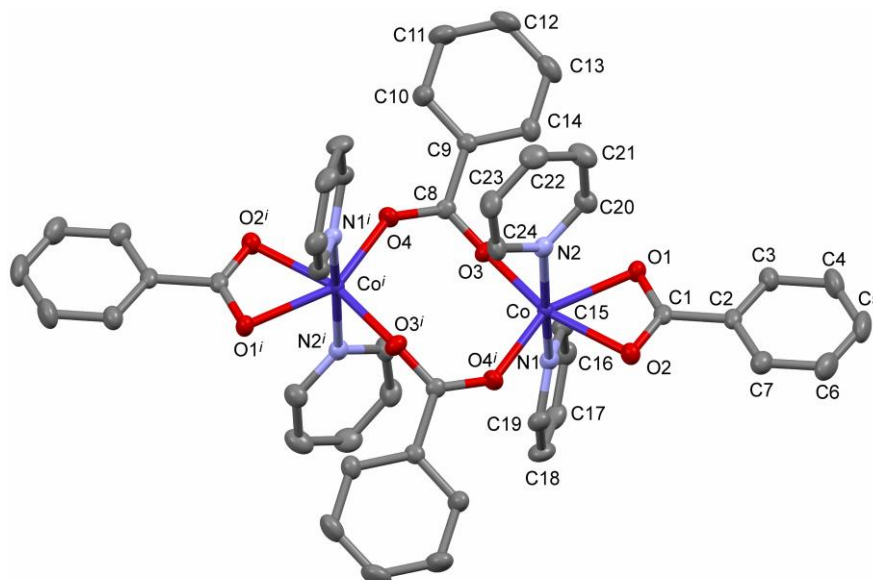


Figure 16. Schéma d'étiquetage du complexe (**2**) avec une symétrie $i : -x, 1-y, 1-z$

La sphère de coordination octaédrique des ions cobalt est déformée, avec des longueurs de liaisons allant de 2.0170(14) à 2.2092(15) Å et des angles allant de 86.13(6)° à 106.56(6)°. Les paramètres géométriques des fragments CO₂ μ_2 -pontants et des μ_1 -benzoates sont légèrement différents, les angles O-C-O de 125.2(2)° et 120.6(2)° respectivement (**Tableau 10**). Le cycle phényle du (μ_1 -Benz) forme un angle de 5.61(23)° avec le plan du CO₂, le Co^{II} étant dans le plan du phényle avec (0.0038(47) Å en-dessus), alors que ceux du μ_2 -benzoate forment un angle de 10.55(7)°, l'ion cobalt est légèrement en dehors du plan du cycle phényle (0.416(5) Å en-dessous).

Tableau 7. Données cristallines et affinement de la structure du complexe (**2**)

Formule empirique	C ₄₈ H ₄₀ Co ₂ N ₄ O ₈
La masse (g/mol)	918.70
Température	150(2) K
Longueur d'onde	0.71073 Å
Système Cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /c
Dimensions de l'unité	a = 12.5200(6)Å, b = 8.2570(3)Å, c = 20.5277(10)Å
	$\beta = 100.456(2)^\circ$
Volume	2086.87(16) Å ³
Z	2
Densité (calculé)	1.462 Mg/m ³
Coefficient d'Absorption	0.856 mm ⁻¹
F(000)	948
Range Thêta pour la collection des donnés	1.654 to 27.502°.
Indices de ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 26
Réflexions collectés	7948
Réflexions Independent	4762 [R(int) = 0.0269]

Complétece de theta = 25.242°	99.9 %
Méthode de Raffinements	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / paramètres	4762 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	1.011
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0867
Indices R (toutes les données)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1019
Différence la plus grande. pic et trou	0.347 et -0.503 e.Å ⁻³

Tableau 8. Longueurs de liaison sélectionnées [Å] et angles [°] du complexe (**2**)

Distance	Valeur	Distance	Valeur
Co-O(..)	2.0170(14)	Co-O(4)#1	2.0311(13)1
Co-O(2)	2.1515(14)	Co-N(1)	2.1510(17)
Co-N(2)	2.1660(17)	Co-O(1)	2.2092(15)
O(1)-C(1)	1.267(2)	O(2)-C(1)	1.268(2)
O(3)-C(8)	1.254(2)	O(4)-C(8)	1.257(2)
Angle	Valeur	Angle	Valeur
O(3)-Co-O(4)#1	106.56(6)	O(3)-Co-N(1)	86.13(6)
O(3)-Co-N(2)	87.34(6)	O(3)-Co-O(1)	101.37(6)
O(3)-Co-O(2)	161.99(6)	O(2)-Co-N(1)	92.18(6)
O(2)-Co-N(2)	92.08(6)	O(2)-Co-O(1)	60.63(5)
O(4)#1-Co-O(2)	91.36(6)	O(4)#1-Co-N(1)	90.14(6)
O(4)#1-Co-N(2)	97.77(6)	O(4)#1-Co-O(1)	151.27(6)
N(1)-Co-O(1)	85.06(6)	N(2)-Co-O(1)	90.05(6)
N(1)-Co-N(2)	170.91(6)		
O(3)-C(8)-O(4)	125.17(19)	O(1)-C(1)-O(2)	120.56(18)

Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : #1 -x,-y+1,-z+1

A.1.2.2. La stabilité thermique du complexe Co₂(μ₂(η¹-η¹)-Benz)₂(μ₁-Benz)₂(Pyr)₄ (**2**)

Les caractéristiques de décomposition thermique de ce complexe (**2**) ont été étudiées dans la gamme de température [35-350°C], en utilisant des techniques d'analyse thermique (ATG et ATD) sous argon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 11. Le thermogramme ATG (**Figure 70**) montre trois étapes de décomposition. Généralement, la décomposition dans l'analyse TG se fait par perte partielle de la partie organique. Soulignant que les liaisons Co-N sont moins stables que les liaisons Co-O, cela peut être dû à l'effet mésomère des atomes d'oxygène. Le complexe (**2**) est thermiquement stable jusqu'à 107,7 °C. Au-delà de cette température, la première décomposition intervient avec une perte de poids de 22,87 % (4,848 mg), accompagnée d'un pic endothermique à 163,9 °C, qui revient à la perte de quatre ligands pyridine (C₅H₅N), on note que selon l'étude de l'énergie de dissociation des liaisons (EDA), la liaison Co-N est plus ionique que la liaison Co-O ce qui explique la perte des molécules pyridines.

La deuxième décomposition a été détectée dans l'intervalle 177,8-248,3°C, indiquant une perte de poids de 10,89% (2,309 mg). Les deux pics endothermiques successifs montrés sur le thermogramme

ATD à 232,5 et 243,5 °C, dûs à l'élimination de deux benzoates bidentés ($(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$) et de deux benzoates pontés ($(\mu_1\text{-Benz})$) respectivement ; ceci s'explique par la tension angulaire du ($(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benzoate})$) qui présente moins de stabilité que les benzoates pontés. Le thermogramme ATD présente un dernier pic endothermique à 269,3 °C correspond au point de fusion.

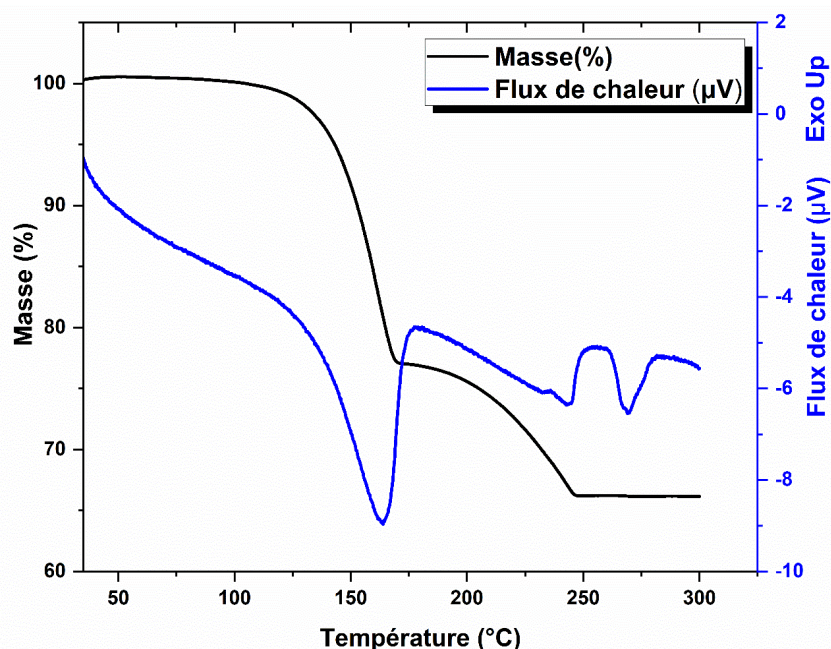


Figure 17. Courbes ATG-ATD du complexe (**2**), masse de l'échantillon 21,2 mg, vitesse de chauffage 10°C min⁻¹, atmosphère : argon

Tableau 9. Les données de la décomposition thermique du complexe (**2**)

ATG T [°] _{range} /°C	ATD T _{max.peaks} /°C	Nature du pic	Perte de Masse %(mg)	Décomposition	Résidu* %(mg)
107-170	163.9	Endo	22.87 (4.848)	4(Pyr)	66.24 (14.043)
178-248		Endo	10.89 (2.309)	2($(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$) 2($(\mu_1\text{-Benz})$)	
---	269.3	Endo	0.00	---	

* La masse résiduelle a été mesurée à 300 °C.

A.1.2.3. Etude spectroscopique IR du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (**2**)

Le spectre Infra-Rouge expérimental et le spectre calculé du complexe (**2**) sont présentés dans la figure 71. Les fréquences vibrationnelles théoriques ont été obtenues en utilisant la méthode BLYP et l'ensemble de base TZP.

Le spectre IR expérimental présente une forte bande d'absorption à 1215cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation des liaisons C-O, cette bande est apparue dans le spectre théorique au nombre d'onde 1291cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 1444 et 1489cm^{-1} attribuées au mode de

vibrations d'élongation des C=C et C-C aromatiques, respectivement, sont observées à 1433 et 1476 cm^{-1} dans le spectre théorique. La vibration visualisée sur le spectre théorique à 678 cm^{-1} est identifiée comme les modes de déformation C=C et C-C aromatiques, expérimentalement, la bande correspondante est observée à 686 cm^{-1} . La bande à 1570 cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation de -C=N- aromatique, est observée sur le spectre calculé à 1576 cm^{-1} . La bande à 1398 cm^{-1} attribuée au mode de vibration d'élongation de la liaison =C-N= aromatique, est apparue dans le spectre calculé à 1303 cm^{-1} . La vibration d'élongation des liaisons C-H aromatiques apparue dans la région 3039-3062 cm^{-1} , cependant ce mode est observé dans le spectre calculé à 3076 cm^{-1} . Les vibrations de déformation dans le plan du C-H ont été obtenues dans la gamme 1011-1050 cm^{-1} , alors que les valeurs expérimentales sont apparues entre 1013-1073 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 668, 680, 699, 702 et 746 cm^{-1} dues aux modes de déformation hors plan des liaisons C-H aromatiques, alors que dans le spectre expérimental sont détectées à 702, 720 et 767 cm^{-1} .

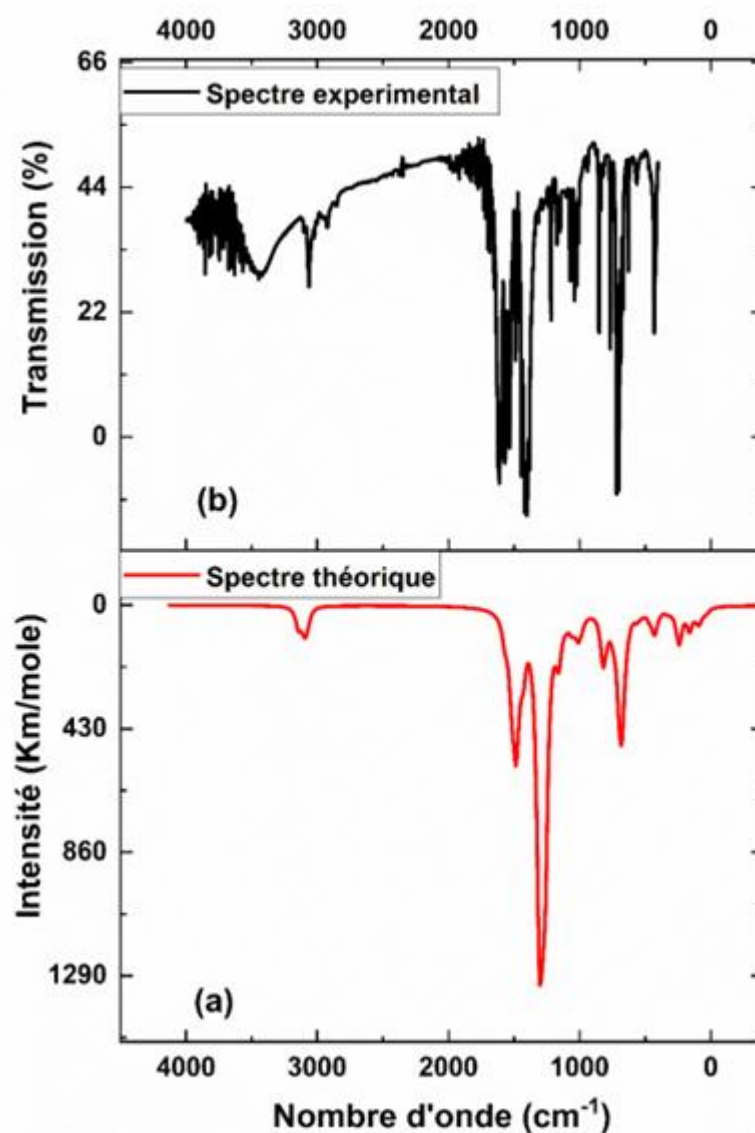


Figure 18. Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) du complexe (2). a) Spectre théorique, b) Spectre expérimentale

Une bande de faible intensité provient de la vibration d'élongation de la liaison Co-O est observée à 567 cm^{-1} expérimentalement et à 563 cm^{-1} théoriquement. Les vibrations de déformation du Co-O sont détectées à 430 et 433 cm^{-1} dans le spectre IR calculé et le spectre expérimental, respectivement. La bande de vibration d'élongation du Co-N est comprise entre 641 - 643 cm^{-1} , tandis que la vibration de déformation correspondante se trouve à 468 cm^{-1} . On note que la bande positionnée à 3434 cm^{-1} est attribuée à la vibration des liaisons OH de l'eau comprimée dans la pastille de KBr.

En conclusion, les données expérimentales et théoriques sont complémentaires les unes aux autres. Les valeurs des fréquences de vibration expérimentales et calculées sont proches en termes de positions et d'intensités, ceci atteste de la fiabilité bien connue de la DFT au niveau GGA pour le calcul des spectres vibrationnels [205].

A.1.2.4. Etude des spectres UV-Visible du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (**2**)

Le spectre d'absorption électrique du complexe (**2**) a été enregistré à 298 K dans la gamme de 190-800 nm en utilisant le DMSO comme solvant (**Figure 72**). Dans la gamme UV, les longueurs d'onde 259 nm, 265 nm, 270 nm et 277 nm sont attribuées aux transitions π - π^* des cycles benzoates et pyridines, tandis que les bandes d'absorption dans la gamme [330-370 nm], représentent les transitions n - π^* . Enfin, la gamme du visible montre une bande d'absorption à 552 nm correspond à la transition d-d des ions Co(II).

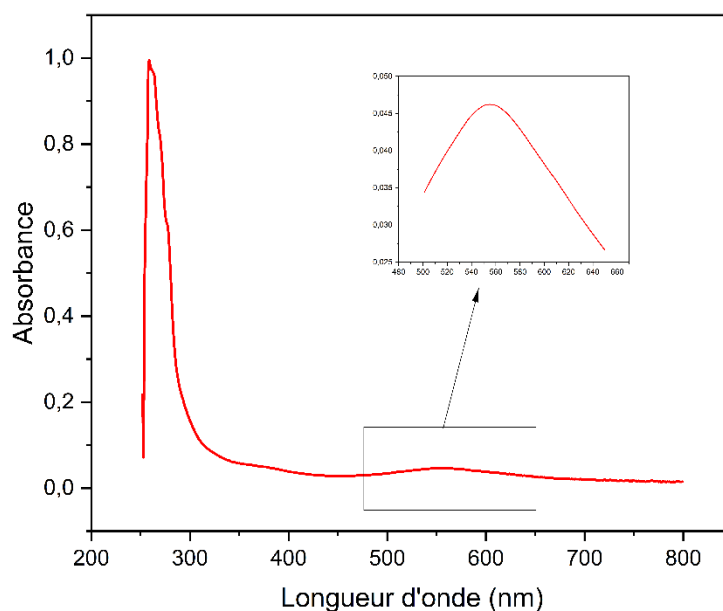


Figure 19. Spectre UV-Vis expérimental du complexe (**2**)

Pour une meilleure compréhension du spectre UV-Visible expérimental du complexe actuel, les transitions électroniques, les énergies d'excitation électronique, la force d'oscillation, les contributions

majeures et leurs caractères correspondants ont été étudiés. Les spectres électroniques expérimental et théorique en phase gazeuse sont donnés dans la (Figure 73). Les résultats sont résumés dans le tableau 12.

Les spectres présentés sont presque similaires en termes de forme. Les transitions sont énergétiquement fortement sous-estimées au niveau du GGA, comme cela a déjà été souligné avec les spectres TD-DFT des composés organiques [206], et également avec quelques complexes métalliques [207]. Le spectre théorique est significativement amélioré en utilisant le potentiel modèle SOAP développé par Baerends et al. [208], et encore plus avec les fonctionnels hybrides (B3LYP, PBE0). Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par Liao et ses collaborateurs [209] lors de l'étude des complexes d'iridium (III), et avec les conclusions de Latouche et ses collaborateurs [210] qui ont obtenu le meilleur accord avec les fonctionnelles hybrides, et même les transitions sont surestimées avec la fonctionnelle séparée en gamme pour leurs complexes de Pt(II) ou Ir(III). Dans notre cas, la fonctionnelle (CAMY-B3LYP) fournit un spectre très proche du spectre expérimental.

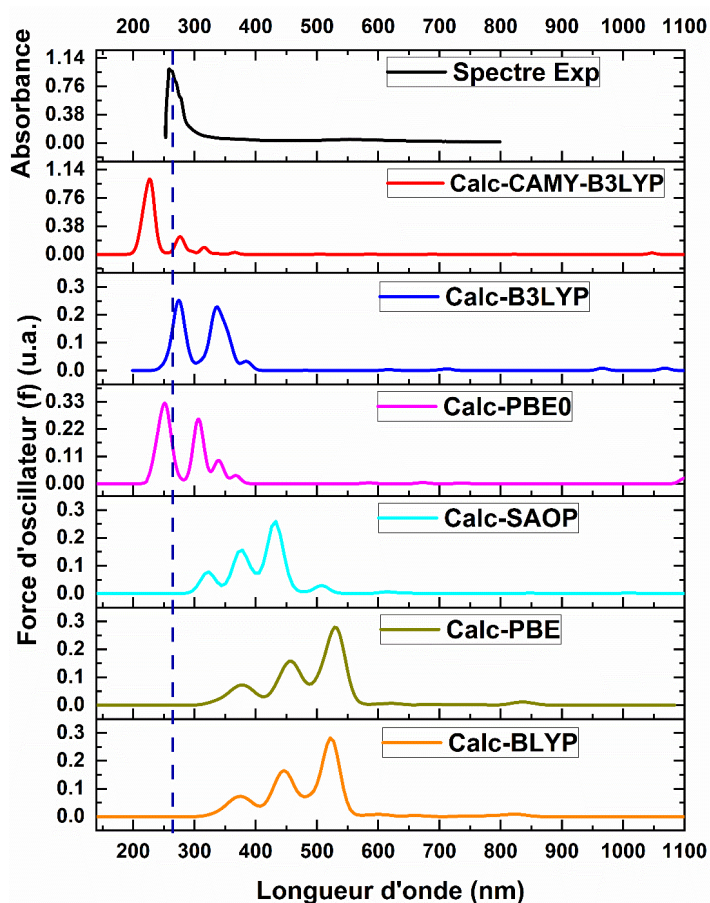


Figure 20. Spectres UV-Vis électroniques expérimental (Exp) et simulés (Calc) du complexe (2)

Le calcul théorique indique que trois bandes peuvent être observées : la première est un ML^{CT} [Co \rightarrow (μ_1 -Benz)], la deuxième est un MLCT [Co \rightarrow Pyr], et la troisième est un L^{MCT}

$[(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-\text{Benz}) \rightarrow \text{Co}]$ avec un certain mélange de transition Co (d-d) (voir annexes). Ces bandes théoriques montrent un grand décalage vers le haut dans les spectres GGA (BLYP et PBE) par rapport au spectre expérimental, leurs bandes d'absorption au niveau de ces deux méthodes sont 387 nm, 460 nm, 552 nm pour PBE, et 409 nm, 479 nm, 569 nm pour BLYP.

Les mêmes bandes sont observées à des valeurs de longueur d'onde plus petites : 373 nm, 402 nm, et 451 nm pour le modèle SAOP. Les intensités de ces bandes d'absorption sont ordonnées du plus petit au plus grand. De plus, le décalage rouge par rapport à l'expérience est réduit avec les hybrides PBE0 et B3LYP (PBE0 plus réduit que B3LYP), les longueurs d'onde d'absorption correspondantes sont 258 nm, 315 nm, et 347 nm pour PBE0. 286 nm, 346 nm, et 385 nm pour B3LYP, leurs intensités sont dans l'ordre inverse par rapport aux valeurs d'absorption des bandes GGA précédentes.

Avec le spectre CAM-B3LYP, les bandes d'absorption sont obtenues à 226 nm, 281 nm, et 317 nm. La valeur maximale de l'intensité de l'oscillateur à la longueur d'onde 226 nm (1,006 u.a.), représente la transition électronique H-3 \rightarrow L+6 avec un transfert de charge métal-ligand $[\text{Co} \rightarrow (\mu_1-\text{Benz})]$. Toutes les transitions situées dans le domaine UV, éventuellement sont étendus au proche violet. Les bandes des transitions Co[d-d] sont à peine visibles, leurs valeurs de force d'oscillation sont au moyen 0,0001 u.a.

Tableau 10. Paramètres optimisés sélectionnés pour le complexe **(2)** à l'état gaz : Les valeurs λ_{calc} , l'énergie totale, la contribution majeure, la force de l'oscillateur (f) et le caractère de transition électronique

λ_{calc} (nm)	Energie (eV)	(f) (u.a)	La contributions	Le caractère		
B3LYP						
286	4.979	0.247	H-4 \rightarrow L+6	(58.3%)	Co \rightarrow (μ_1 -Benz)	(ML''CT)
			H-4 \rightarrow L+10	(14.3%)	Co \rightarrow Pyr	(MLCT)
346	4.416	0.189	H-3 \rightarrow L+2	(47.5%)	Co \rightarrow Pyr	(MLCT)
			H-4 \rightarrow L+1	(37.9%)	Co \rightarrow Pyr	(MLCT)
			H-6 \rightarrow L+1	(11.0%)	Co \rightarrow Pyr	(MLCT)
385	4.077	0.033	H-12 \rightarrow L	(25.8%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-\text{Benz}) \rightarrow \text{Co}$	(L'MCT)
			H-18 \rightarrow L	(65.9%)	$(\mu_1-\text{Benz}) \rightarrow \text{Co}$	
CAMY- B3LYP						
226	7.455	1.006	H-3 \rightarrow L+6	(24.0%)	Co \rightarrow (μ_1 -Benz)	(ML''CT)
281	6.839	0.209	H-4 \rightarrow L+2	(39.5%)	Co \rightarrow Pyr	(MLCT)
			H-3 \rightarrow L+1	(35.1%)	Co \rightarrow Pyr	(MLCT)
317	6.180	0.094	H-18 \rightarrow L	(31.9%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-\text{Benz}) \rightarrow \text{Co}$	(L'MCT)
PBE0						

258	5.596	0.325	H-5→L+5	(36.5%)	Co →(μ ₁ -Benz)	(ML''CT)
315	5.003	0.261	H-3→L+2	(44.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
347	4.706	0.093	H-20→L	(51.4%)	(μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz)→Co	(L'MCT)
			H-7→L+5	(34.7%)	(μ ₁ -Benz)/(μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz)→Co	(L'L''CT)
SAOP						
373	3.304	0.078	H-6→L+9	18.8%	Co →(μ ₁ -Benz)	(ML'CT)
			H-6→L+8	39.7%	Co→(μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz)	(ML''CT)
			H-3→L+12	13.8%	Co →Pyr	(MLCT)
402	3.085	0.156	H-1→L+14	(99.9%)	Co →Pyr	(MLCT)
451	2.364	0.259	H-10→L	(66.0%)	(μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz)→Co	(L'MCT)
			H-3→L+3	(21.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
PBE						
409	3.032	0.072	H-3→L+16	(91.8%)	Co →(μ ₁ -Benz)	(ML''CT)
479	2.582	0.157	H-3→L+14	(98.4%)	Co →Pyr	(MLCT)
569	2.170	0.279	H-7→L	(49.2%)	(μ ₁ -Benz)/(μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz)→Co	(L''MCT) / (L'MCT)
			H→L+3	(19.7%)	Co→Co	(MC)
BLYP						
387	3.201	0.073	H-4→L+15	(99.9%)	Co →(μ ₁ -Benz)	(ML''CT)
460	2.685	0.165	H-4→L+12	(95.5%)	Co →Pyr	(MLCT)
552	2.176	0.283	H-7→L	(70.2%)	(μ ₁ -Benz)/(μ ₂ (η ₁ -η ₁)-Benz)→Co	(L''MCT) / (L'MCT)
			H-1→L+4	(17.6%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-2→L+5	(4.8%)	Co→Co	(MC)
			H-1→L+4	(2.9%)	Co→Co	(MC)
			H-5→L+6	(2.4%)	Co →Pyr	(MLCT)

H: HOMO, L: LUMO, M: Métal, CT: Transfert de Charge, L: Pyr (Pyridine), L': μ₂(η₁-η₁)-Benz et L'': (μ₁-Benz)

A.1.2.5. Etude structurale du complexe Co₂(μ₂(η₁-η₁)-Benz)₂(μ₁-Benz)₂(Pyr)₄ (**2**)

a) La structure optimisée du complexe Co₂(μ₂(η₁-η₁)-Benz)₂(μ₁-Benz)₂(Pyr)₄ (**2**)

La structure moléculaire du complexe (**2**) a été entièrement optimisée à leurs états ; neutre et oxydés 1+, 2+ et 3+ en utilisant la méthode DFT-BLYP au niveau de la base TZP (**Figure 74**).

Les résultats ont été comparés aux données cristallographiques du monocristal. Les paramètres géométriques : longueur des liaisons, angles et angles dièdres sont regroupés dans le tableau 13.

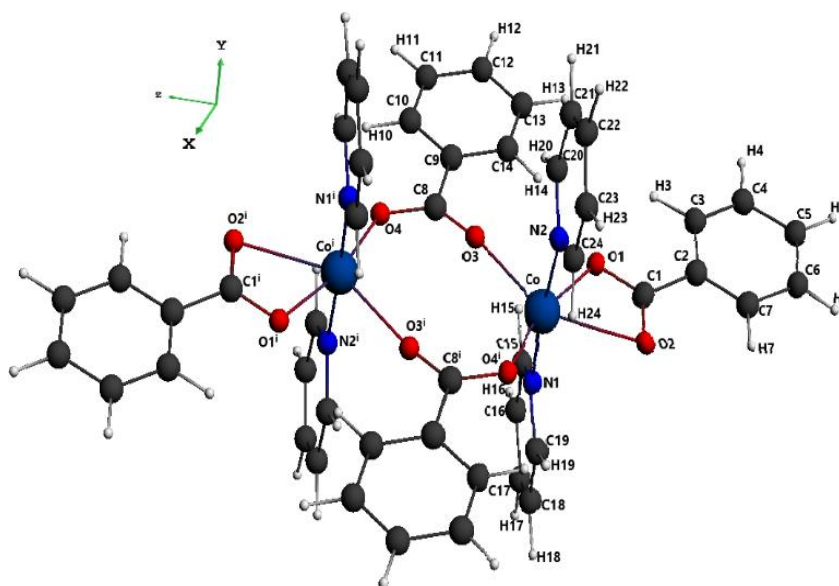


Figure 21. La structure moléculaire optimisée du complexe (**2**)

Tableau 11. Paramètres géométriques calculés et expérimentaux de la structure optimisée du complexe (**2**) (longueur de liaison [Å] et angles [°])

Degré d'oxydation	Valeurs Expérimentales		Valeurs Calculées		
	(0)	(0)	(1+)	(2+)	(3+)
Longueur de liaison					
Co-O(3)	2.0170(13)	1.964	1.982	1.963	1.965
Co-O(2)	2.1514(13)	1.989	2.046	1.979	2.042
Co-N(2)	2.1659(15)	1.975	1.992	2.009	2.018
O(1)-C(1)	1.267(2)	1.262	1.290	1.305	1.296
O(3)-C(8)	1.254(2)	1.302	1.289	1.282	1.292
Co-O(4) ⁱ	2.0310(12)	2.364	2.081	1.972	1.969
Co-N(1)	2.1511(15)	1.980	2.003	2.019	2.027
Co-O(1)	2.2089(13)	2.499	2.099	1.971	2.047
O(2)-C(1)	1.268(2)	1.308	1.296	1.303	1.300
O(4)-C(8)	1.257(2)	1.254	1.268	1.278	1.284
Angles					
O(3)-Co-O(4) ⁱ	106.55(5)	108.60	106.80	110.10	102.0
O(3)-Co-N(2)	87.34(5)	90.70	92.40	92.20	92.40
O(3)-Co-O(2)	162.01(5)	165.30	160.60	158.40	158.80
O(2)-Co-N(2)	92.09(5)	89.60	89.30	89.00	88.10
O(4) ⁱ -Co-O(2)	91.35(5)	86.20	92.20	91.40	99.10
O(4) ⁱ -Co-N(2)	97.76(5)	92.50	94.60	92.70	95.00
N(1)-Co-O(1)	85.07(5)	88.90	88.40	88.70	87.10
N(1)-Co-N(2)	170.92(6)	177.50	176.50	177.30	175.0
O(3)-Co-N(1)	86.12(5)	89.80	88.30	89.20	89.00
O(3)-Co-O(1)	101.38(5)	106.60	96.60	91.60	94.40
O(2)-Co-N(1)	92.18(5)	89.40	89.00	88.90	89.10
O(2)-Co-O(1)	60.63(5)	58.70	64.20	66.80	64.50
O(4) ⁱ -Co-N(1)	90.14(5)	89.60	88.50	89.00	89.00
O(4) ⁱ -Co-O(1)	151.27(5)	144.80	156.30	158.10	163.10
N(2)-Co-O(1)	90.06(5)	88.70	88.20	88.70	88.50

O(3)-C(8)-O(4)	125.18(17)	126.60	127.40	128.60	123.30
O(1)-C(1)-O(2)	120.56(17)	121.50	116.90	113.10	114.40
Energie (eV)		-643.2	-639.2	-631.8	-619.6

Transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents i : $-x, -y+1, -z+1$

Des interactions inter et intramoléculaires responsables de la stabilité du complexe dimérique (**2**) ont été observées. Tous les contacts intermoléculaires plus courts que les rayons de van der Waals se développent dans le plan bc (**Figure 75**): entre l'hydrogène et l'atome d'oxygène O2 du μ_1 -benzoate $O2 \cdots H18^{ii} = 2,477 \text{ \AA}$, $O2 \cdots H16^{iii} = 2,597 \text{ \AA}$ et entre le cycle phényle du μ_2 -benzoate $C9 \cdots H22^{iv} = 2,764 \text{ \AA}$. (ii : $x, 1/2+y, 3/2-z$; iii : $x, y+1, z$; iv : $x, y-1, z$).

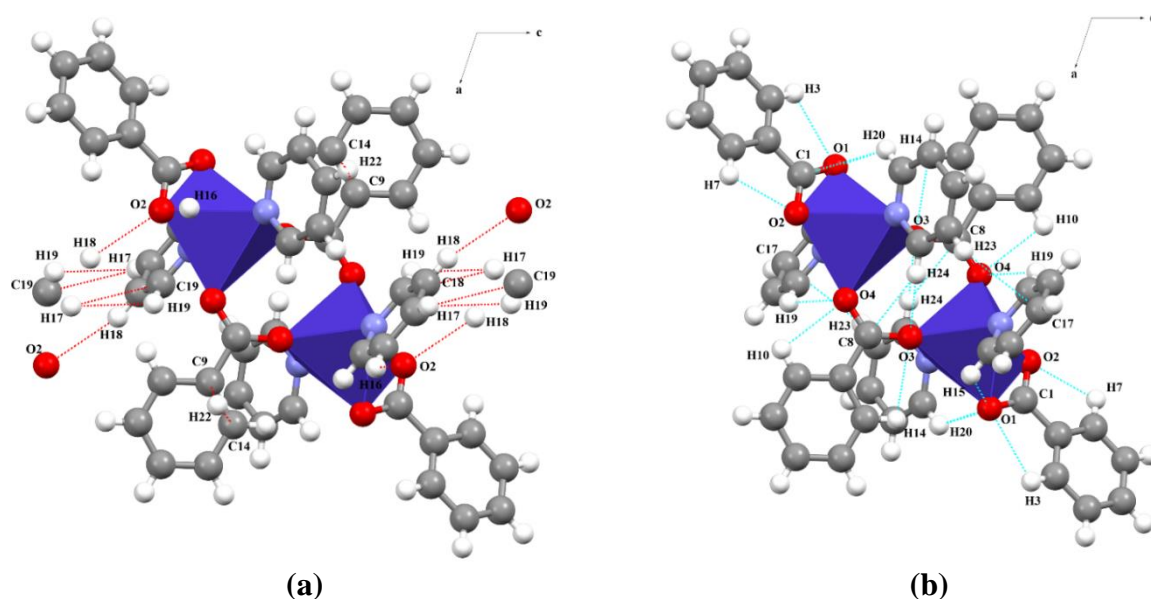


Figure 22. Vue selon l'axe 'b' cristallographique (a) : Interactions intermoléculaires (b) : Interactions intramoléculaires

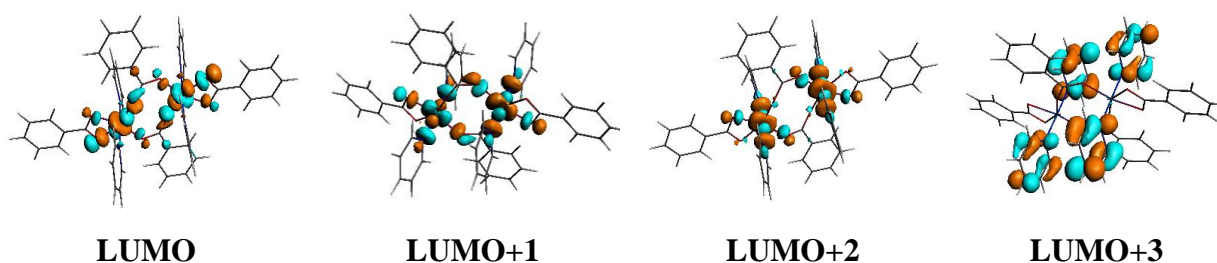
Des interactions intramoléculaires inter-ligands ont été observées (**Figure 75-b**) : entre H-pyridine et O-(μ_1 -Benz) $H24 \cdots O3$ et $H19 \cdots O4$, entre H-pyridine et l'atome d'oxygène du ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz) ; $H20 \cdots O1$ et $H15 \cdots O1$ et entre les cycles cis pyridine $H23 \cdots C17$.

L'ion Co^{II} se trouve dans une géométrie octaédrique déformée. Les longueurs de liaison calculées (Co-O) sont comprises entre 1,964 et 2,364 Å, non loin de la plage de valeurs expérimentales de 2,0170(13)-2,2089(13) Å. Les longueurs de liaison (Co-N) en positions apicales montrent une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. Une différence remarquable a été observée au niveau des longueurs de liaisons chélatants Co-O et Co-N lors du passage à l'état oxydé (+1). Les longueurs de liaisons Co-O(1) et Co-Oⁱ(4) diminuent de 2,499 à 2,099 Å et 2,364 à 2,081 Å, respectivement. Tandis que, les longueurs de liaisons Co-O(3) et Co-O(2) augmentent légèrement de 1,964 à 1,982 Å et de 1,989 à 2,046 Å, respectivement.

Les distances calculées/expérimentales (Co...Co) sont (4,764/4,518 Å). Lors du passage à l'état oxydé (+3), l'angle O(4)#1-Co-O(1) augmente de 144,8° à 163,1°, cependant les deux angles O(3)-Co-O(1) et O(1)-Co-O(2) diminuent de 106,6° à 94,4° et de 121,5° à 114,4°, respectivement, ceci confirme que l'oxydation s'effectue au niveau des ions cobalt. Cette oxydation est confirmée par la diminution de la longueur de liaison Co-O(1) (de 2,499 Å à 2,047 Å), l'augmentation de la charge Hirshfeld de l'ion Co de 0,169 e⁻ à 0,274 e⁻, et la diminution celle de l'atome d'oxygène O(1) de -0,260 e⁻ à -0,161 e⁻ ceci est dû à l'effet mésomère donneur de l'atome d'oxygène. L'angle O(1)-Co-O(2) du (μ₂(η₁-η₁)-Benz) a une tension angulaire élevée (calc/exp : 58,7/60,63(5)°), ce qui rend les liaisons Co-O(1) et Co-O(2) faciles à détruire, tandis qu'une relaxation spatiale de l'angle O(3)-Co-Oⁱ(4) du (μ₁-Benz) a été observée (calc/exp : 108,60°/106,55(6)°). Tous les cycles pyridine sont perpendiculaires au plan des ligands benzoates où les valeurs des angles calc/exp O(2)-Co-N(2) et Oⁱ(4)-Co-N(1) sont 89.6/92.09(5)° et 89.6/90.14(5)°, respectivement. Les angles dièdres (mentionnés dans l'annexe) C(9)-O(4)-Co-O(5) = 358,9° et C(9)-O(2)-Co-O(54) = 178,5°, confirment la planéité de cette partie du complexe.

b) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) du complexe (2)

A l'état neutre, les orbitales moléculaires frontières (OMFs), HOMO et LUMO, sont principalement constituées d'orbitales Co - d_{z²} et O - p_z, les atomes concernés sont O(1), Oⁱ(1), O(4), et Oⁱ(4). HOMO-1 et HOMO-2 ont montré des orbitales Co - d_{xz} tandis qu'une distribution sur les orbitales N - p_z, C - p_z et C - p_x des cycles pyridiniques a été observée dans le cas de LUMO+1, LUMO+2 avec une faible localisation sur le Co - d_{x²-y²}. Cependant l'HOMO-3 présente Co - d_{x²-y²} et O - p_y; et LUMO+3 a montré une distribution sur les orbitales O - d_{x²-y²} et N - p_y. Tous les HOMO et LUMO sélectionnés dans le complexe [Co₂(μ₂(η₁ - η₁) - Benz)₂(μ₁ - Benz)₂(Pyr)₄]¹⁺ ont montré des orbitales d des ions cobalt et quelques orbitales P des atomes d'oxygènes, à l'exception LUMO+3, présente une localisation sur les cycles pyridine (**Figure 76**).



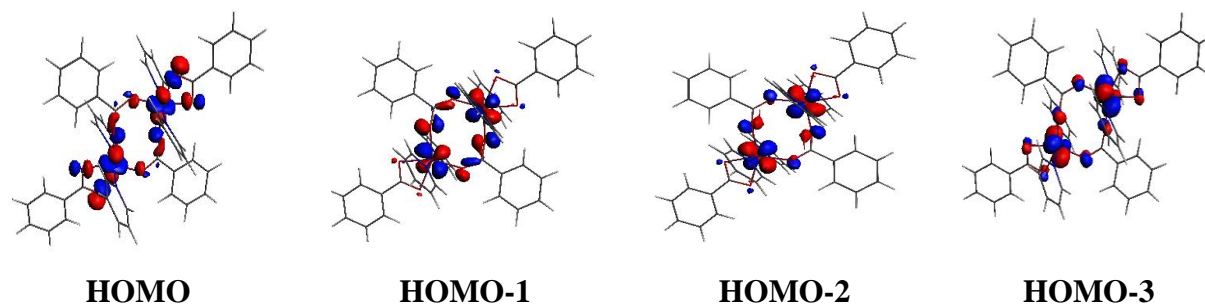


Figure 23. Présentation schématique des orbitales frontières moléculaires du complexe (1+)

HOMO-1 et HOMO-3 du complexe $[\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1 - \eta_1) - \text{Benz})_2(\mu_1 - \text{Benz})_2(\text{Pyr})_4]^{3+}$ possèdent une distribution sur les orbitales $\text{Co} - d_{xz}$ et $\text{C} - p_y$ des $(\mu_2(\eta_1 - \eta_1) - \text{Benzoates})$, l'HOMO a montré une $\text{C} - p_y$. Cependant, l'HOMO-2 a apparu les orbitales $\text{Co} - d_{xy}$ et les orbitales $\text{C} - p_y$ du $(\mu_2(\eta_1 - \eta_1) - \text{Benzoates})$ et du $\mu - \text{Benzoates}$ (**Figure 77**).

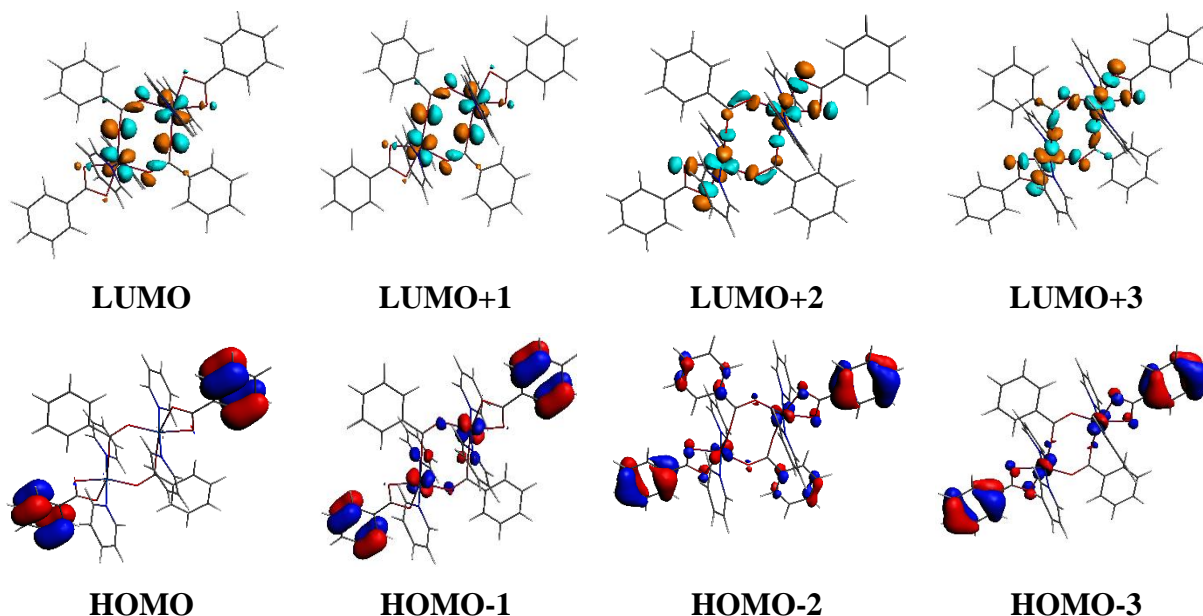


Figure 24. Présentation schématique des orbitales frontières moléculaires du complexe (3+)

HOMO-1 et HOMO-2 du complexe dicationique présentent des orbitales bi-coordonnées des benzoates $\text{C} - p_y$ et HOMO-3 montre des orbitales $\text{C} - p_y$ et $\text{Co} - d_{yz}$. Dans le cas de LUMO et LUMO+1, la densité électronique est localisée sur $\text{O} - p_z$, $\text{Co} - d_{x^2-y^2}$, tandis que les LUMO+2 et LUMO+3 sont majoritairement constitués d'orbitales $\text{Co} - d_{z^2}$ (**Figure 78**).

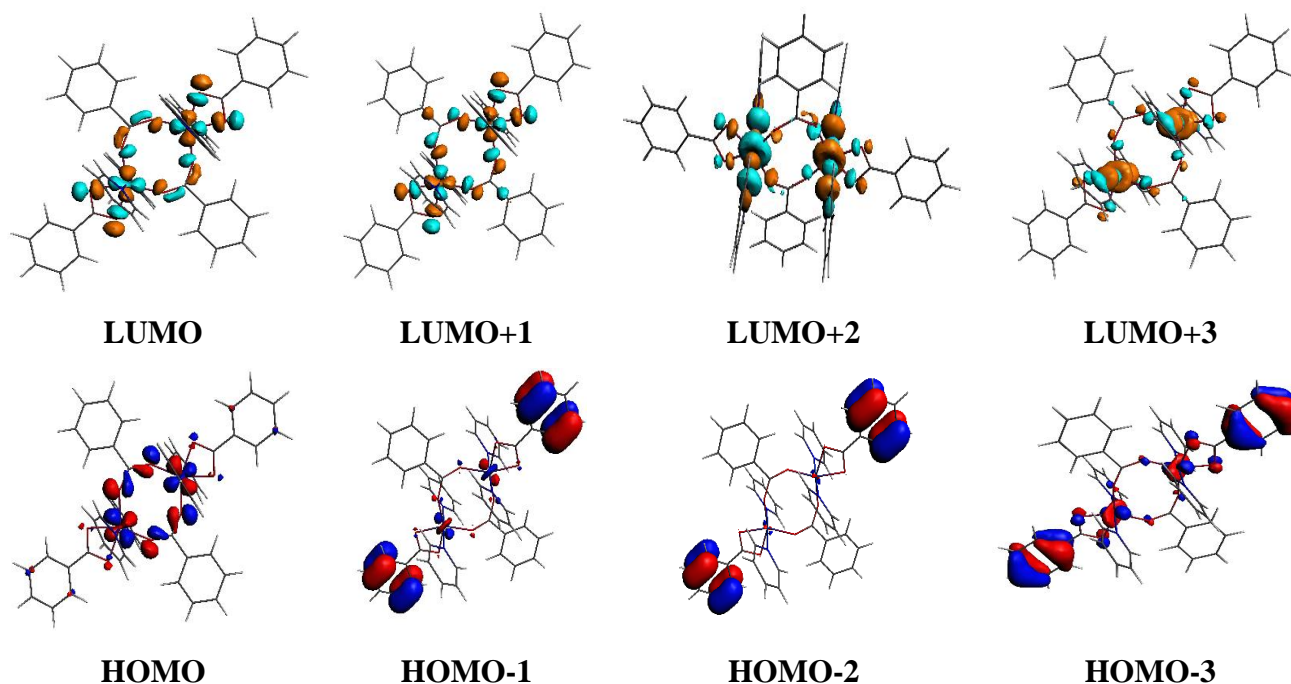


Figure 25. Présentation schématique (OMFs) du complexe dicationique (**2**)

Pour conclure, le gap énergétique entre HOMO et LUMO des états neutre et oxydés 0, 1+, 2+ et 3+ sont 0,039 eV, 0,161 eV, 1,533 eV et 0,013 eV, respectivement. Ce qui révèle une réactivité chimique élevée pour le composé (**2**); ceci est traduit par les différentes interactions de transfert de charge éventuelles qui ont lieu au sein du complexe étudié. L'ensemble des résultats des (OMFs) est présenté dans le tableau 14 et la figure 79.

Tableau 12. Les énergies (E) et le pourcentage atomique (%) de quelques orbitales moléculaires (OMs) du complexe (**2**) calculés par la méthode BLYP/TZP. (Où: H=HOMO et L=LUMO).

Orbital	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
Energie (eV)	-1.748	-1.845	-1.884	-2.876	-2.915	-3.498	-3.590	-3.894
Co (%)	59.94	17.74	5.84	73.38	84.41	88.20	93.93	89.38
O (%)	9.95	3.41	0.00	4.89	9.57	5.11	1.24	3.62
N (%)	14.64	20.42	22.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C (%)	2.37	50.51	60.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

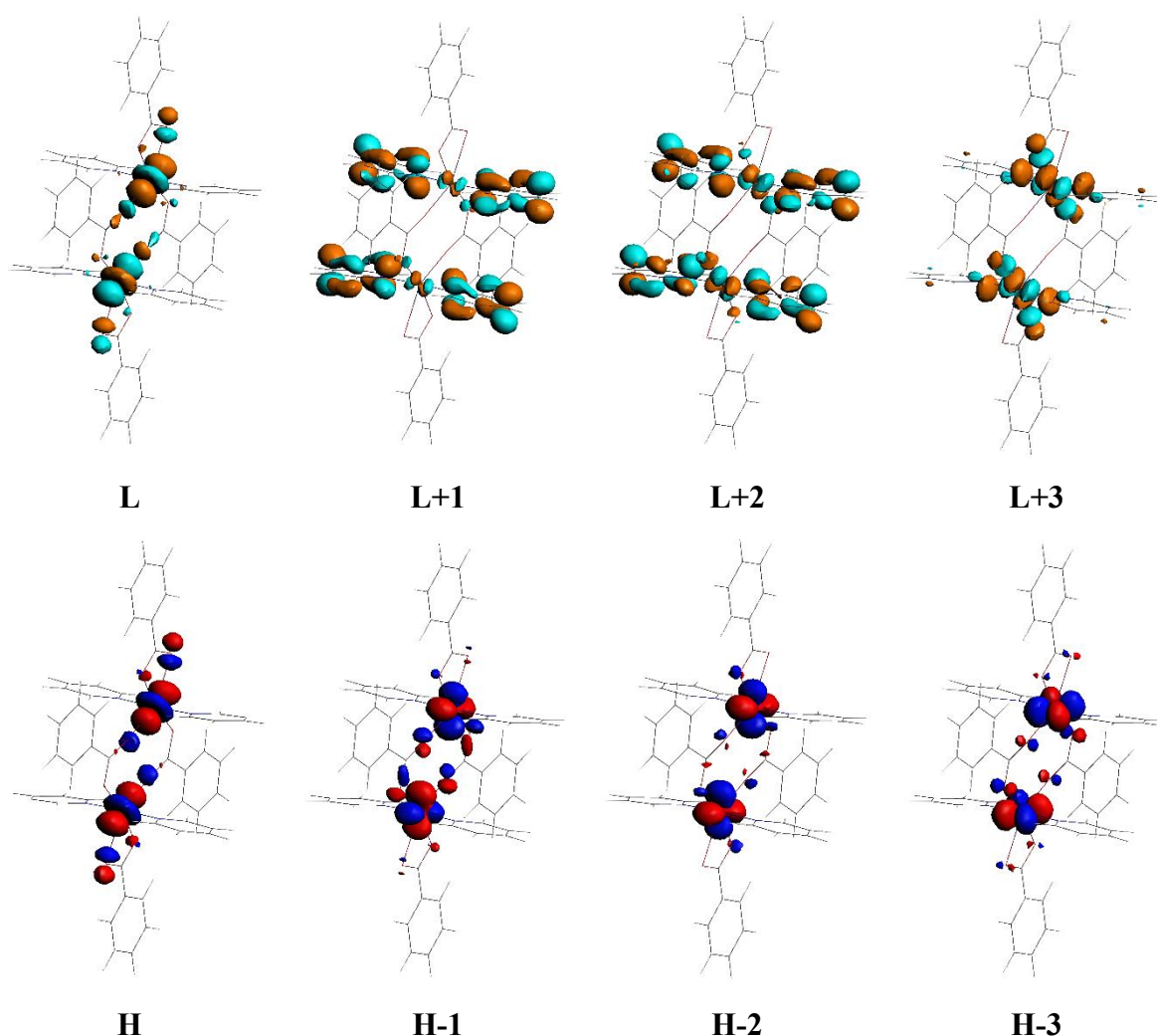


Figure 26. Présentation schématique des orbitales moléculaires frontières du complexe (2)

c) L'analyse de la charge atomique de Hirshfeld (CAH) du complexe (2)

Dans un système moléculaire, l'analyse CAH exprime certaines propriétés telles que les polarisabilités des liaisons, les structures électroniques, les moments dipolaires moléculaires et la réactivité chimique. La CAH du complexe dimérique (2) à différents états oxydés est calculée à partir des structures optimisées, les résultats sont résumés dans le tableau 15. La valeur CAH des ions cobalt (II) dans le complexe neutre est de 0,169 e-, un léger changement a été observé au niveau des états d'oxydation (1+) et (2+) et devient 0,274 e- à l'état (3+). L'environnement de coordination est chargé négativement, ce qui montre l'existence d'une attraction électrostatique et un effet de donation des ligands benzoates et pyridines. Ainsi, les liaisons Co-N et Co-O suggèrent une contribution ionique. Une diminution de charge a été constatée au niveau des atomes d'oxygène. Cependant la charge de l'atome d'azote reste constante au cours de l'oxydation. L'effet de rétro-donation a été vérifié au niveau des charges atomiques des carbones carboxylate C(1) et C(8) qui augmentent avec l'état d'oxydation ; de 0,166 à 0,200 e-, et de 0,172e- à 0,207 e- ; respectivement.

Tableau 13. Les valeurs CAH calculées à différents états d'oxydation du complexe (2)

Degré d'oxydation	(0)	(1+)	(2+)	(3+)
Atome				
Co	0.169	0.253	0.220	0.274
C(1)	0.166	0.178	0.197	0.200
O(1)	-0.260	-0.228	-0.160	-0.161
O(2)	-0.205	-0.188	-0.162	-0.166
C(8)	0.172	0.183	0.199	0.207
O ⁱ (4)	-0.221	-0.216	-0.175	-0.164
O ⁱ (3)	-0.198	-0.185	-0.172	-0.153
C(24)	0.045	0.050	0.051	0.051
C(20)	0.049	0.052	0.051	0.050
N(2)	-0.042	-0.044	-0.043	-0.046
C(15)	0.048	0.051	0.050	0.049
C(19)	0.044	0.049	0.049	0.050
N(1)	-0.042	-0.045	-0.042	-0.045
O(3)	-0.198	-0.185	-0.172	-0.153

d) Analyse AIM du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2)

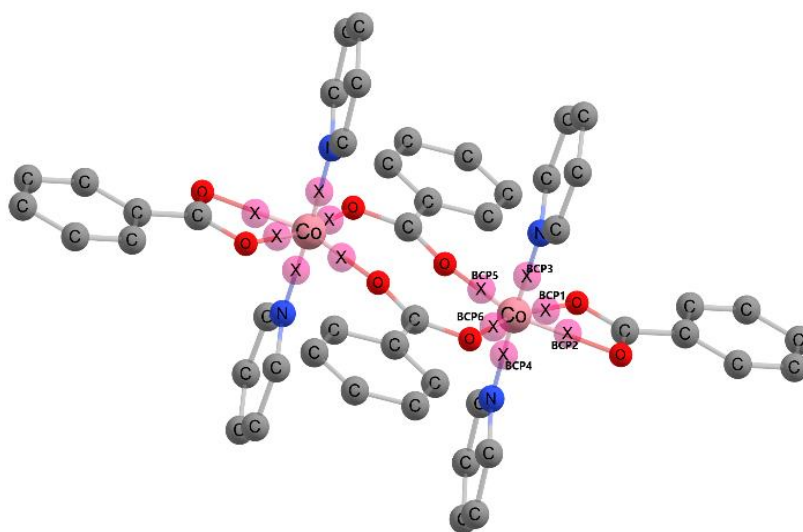
Douze points critiques de liaison (BCP) ont été observés au niveau de l'environnement de coordination (Co-N et Co-O) et treize autres faisant intervenir les interactions intramoléculaires (**Tableau 16, Figure 80 (a, b)**). Une interaction électrostatique a été observée entre les ions cobalt et les atomes de coordination des ligands, ceci est confirmé par les valeurs de la densité électronique $\rho(\text{BCP})$ (0,03 et 0,1 (u.a.) et les valeurs positives de Laplacien ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). Deux liaisons Co-Oⁱ(4) et Co-O(1) sont apparues moins ionique. On remarque également l'existence de deux types d'interactions $\pi\cdots\pi$, la première interaction a été créée entre chaque paire cis-pyridine ; schématisée par BCP13 et BCP13*.

Tableau 14. Paramètres topologiques obtenus à partir de l'analyse AIM du complexe (2)

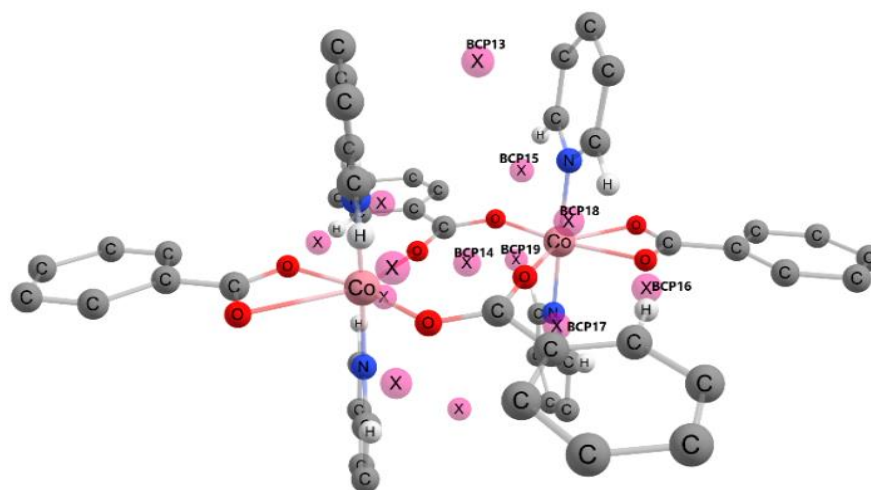
BCPs	Type de Contact	Distances (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$ \mathbf{V}(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$	$\mathbf{H}(\mathbf{r})$
(a)						
BCP1*	Co ⁱ -O ⁱ (2)	1.989	0.0829	0.4366	1.1266	-0.0158
BCP1	Co-O(2)	1.989	0.0829	0.4366	1.1266	-0.0158
BCP2*	Co ⁱ -O ⁱ (1)	2.499	0.0349	0.1327	1.0687	-0.0024
BCP2	Co-O(1)	2.499	0.0349	0.1327	1.0687	-0.0024

BCP3*	Co ⁱ -N ⁱ (2)	1.975	0.0956	0.4844	1.1552	-0.0222
BCP3	Co-N(2)	1.975	0.0956	0.4844	1.1552	-0.0222
BCP4*	Co ⁱ -N ⁱ (1)	1.980	0.0950	0.4819	1.1541	-0.0219
BCP4	Co-N(1)	1.980	0.0950	0.4819	1.1541	-0.0219
BCP5*	Co ⁱ -O ⁱ (4)	2.364	0.0363	0.1799	1.0212	-0.0010
BCP5	Co-O(4)	2.364	0.0363	0.1799	1.0212	-0.0010
BCP6*	Co ⁱ -O ⁱ (3)	1.964	0.0860	0.5001	1.1050	-0.0147
BCP6	Co-O(3)	1.964	0.0860	0.5001	1.1050	-0.0147
<i>(b)</i>						
BCP13*	Pyridine---Pyridine	5.0535	0.0004	0.0011	0.4835	9.71e-005
BCP13	Pyridine---Pyridine	5.0535	0.0004	0.0011	0.4835	9.71e-005
BCP14	O ⁱ (4)---O(4)	3.197	0.0069	0.0254	0.7478	0.0013
BCP15*	C ⁱ (24)-H ⁱ (24)---O ⁱ (3)	2.433	0.0134	0.0573	0.8080	0.0023
BCP15	C(24)-H(24)---O(3)	2.433	0.0134	0.0573	0.8080	0.0023
BCP16*	C(10)-H(10)---O ⁱ (2)	2.558	0.0079	0.0310	0.7186	0.0017
BCP16	C ⁱ (10)-H ⁱ (10)---O(2)	2.558	0.0079	0.0310	0.7186	0.0017
BCP17*	C ⁱ (19)-H ⁱ (19)---O(4)	2.481	0.0093	0.0374	0.7675	0.0018
BCP17	C(15)-H(15)---O ⁱ (4)	2.481	0.0093	0.0374	0.7675	0.0018
BCP18*	C ⁱ (20)-H ⁱ (20)---O(4)	2.595	0.0109	0.0438	0.7805	0.0020
BCP18	C(20)-H(20)---O ⁱ (4)	2.595	0.0109	0.0438	0.7805	0.0020
BCP19*	C ⁱ (19)-H ⁱ (19)---O ⁱ (3)	2.419	0.0130	0.0549	0.8132	0.0022
BCP19	C(19)-H(19)---O(3)	2.419	0.0130	0.0549	0.8132	0.0022

La deuxième interaction se situe entre les atomes O(4) et Oⁱ(4) au point critique (BCP14) avec une distance de 3,197 Å. De plus, les valeurs de densités électroniques et Laplacien $0,002 < \rho(\text{BCP})$, $\nabla^2\rho(\text{BCP}) < 0,04$ trouvées sont attribuées aux faibles interactions intermoléculaires C-H---O, représentant les liaisons Hydrogènes comme il a été mentionné par Rozas et al. [211].



(a)



(b)

Figure 27. Représentation AIM en montrant les différents BCPs du complexe (**2**). Les BCP sont désignés par des sphères roses (les atomes H sont omis pour des raisons de clarté)

e) L'énergie de dissociation des liaisons (EDA) du complexe (**2**)

L'énergie de dissociation des liaisons des complexe (**2**) a été évaluée pour le complexe (**2**) en utilisant l'approche de Ziegler-Rauk [103]. Afin de calculer l'énergie de liaison du cœur de coordination, trois fragmentations ont été considérées ; les cycles pyridines, le $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$ et la paire benzoates pontés $(\mu_1\text{-Benz})$. L'énergie de liaison totale est divisée en trois termes ; l'énergie orbitale (ΔE_{orb}) qui explique les interactions entre l'orbite occupée et l'orbite vacante, l'énergie répulsive de Pauli (ΔE_{pauli}) et l'énergie électrostatique (ΔE_{elsta}). Où $(\Delta E_{pauli} + \Delta E_{orb})$ donne le degré de covalence des liaisons. La séparation entre les différentes contributions (**Eq. 7**) donne un aperçu sur la nature de la liaison [212].

$$EDL = \Delta E_{str} + \Delta E_{orb} = \Delta E_{elstat} + \Delta E_{pauli} + \Delta E_{orb} \quad (7)$$

A partir des résultats présentés dans le tableau 17, les liaisons $Co - N_{pyr}$ et $Co - O_{benz}$ ont une contribution ionique, ce qui est en bonne accord avec les résultats du CAH obtenus. En conclusion, la liaison $Co-(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$ est plus ionique que les $Co-(\mu_1\text{-Benz})$.

Tableau 15. Énergies de décomposition (eV) des liaisons Métal-ligands dans le complexe (**2**), où : Pyr = Pyridine, $\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$ = benzoate bidenté, et $\mu_1\text{-Benz}$ = benzoate ponté

	EDA(eV)	Ionique (%)	Covalente (%)
Co- Pyr	+100.000	99	1
Co-$\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$	+100.002	96	4
Co-$(\mu_1\text{-Benz})$	+197.818	92	8

f) Interactions non-covalentes (NCI Plot) du $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2**)**

Le NCI plot (**Figure 81**) a été présenté afin de caractériser les interactions intramoléculeaires responsables de la stabilité du complexe (**2**).

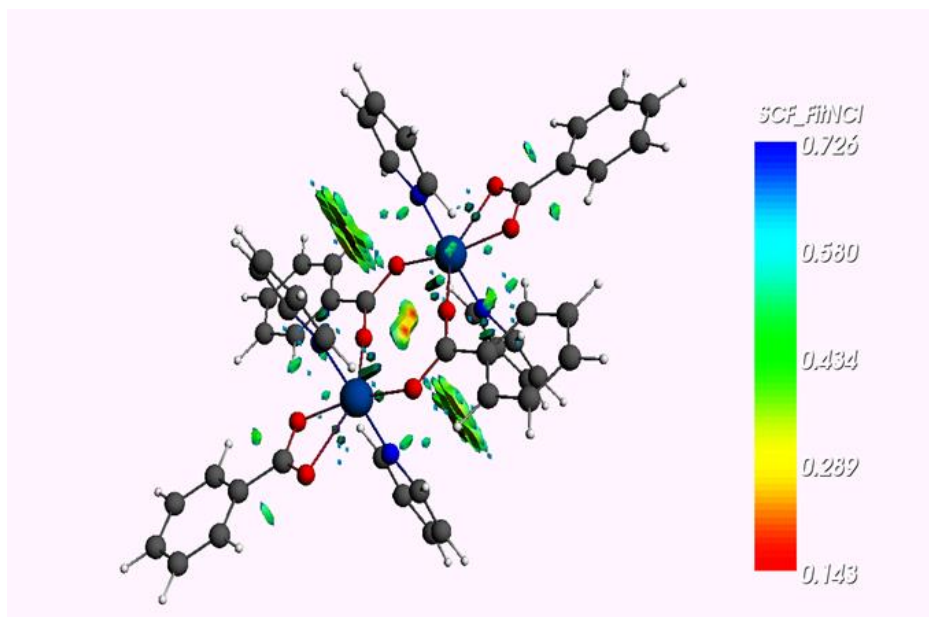


Figure 28. Surface NCI du complexe (**2**). Le seuil de gradient est $s = 0,35$ u.a. et l'échelle de couleurs est $0,143 < \rho < 0,726$ u.a.

Des faibles interactions attractives inter-ligands entre les groupes -CH en position ortho des cycles pyridines et des atomes d'oxygènes des ligands benzoates ; $\text{O}^i(4) \cdots \text{H}15\text{-C}(15)$, $\text{O}(2) \cdots \text{H}15\text{-C}(15)$, $\text{O}(3) \cdots \text{H}19\text{-C}(19)$, $\text{O}(3) \cdots \text{H}24\text{-C}(24)$, $\text{O}(2) \cdots \text{H}20\text{-C}(20)$, $\text{O}^i(4) \cdots \text{H}20\text{-C}(20)$, $\text{O}(4) \cdots \text{H}^i20\text{-C}^i20$, $\text{O}^i(2) \cdots \text{H}^i20\text{-C}^i20$, $\text{O}^i(3) \cdots \text{H}19\text{-C}19$ et $\text{O}^i(2) \cdots \text{H}19\text{-C}(19)$ et entre les atomes d'hydrogène du $\mu_1\text{-Benzoate}$ et l'oxygène de $\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$: $\text{O}^i(2) \cdots \text{H}(10)\text{-C}(10)$ et $\text{O}(2) \cdots \text{H}^i(10)\text{-C}^i(10)$. Des interactions intra-ligand ont été également observées dans le ligand ponté ($\mu_1\text{-Benz}$) ; $\text{O}^i(4) \cdots \text{H}(10)\text{-C}(10)$, $\text{O}(4) \cdots \text{H}^i(10)\text{-C}^i(10)$, $\text{O}^i(3) \cdots \text{H}^i(14)\text{-C}^i(14)$, et $\text{O}(3) \cdots \text{H}(14)\text{-C}(14)$. Même type d'interaction a été observé dans le ligand ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$) ; $\text{O}(2) \cdots \text{H}(7)\text{-C}(7)$, $\text{O}(1) \cdots \text{H}(3)\text{-C}(3)$, $\text{O}^i(1) \cdots \text{H}^i(3)\text{-C}^i(3)$ et $\text{O}^i(2) \cdots \text{H}^i(7)\text{-C}^i(3)$. Les cycles cis-pyridine ont montrés de fortes interactions attractives inter-ligands de type $\pi\text{-}\pi$.

Une interaction répulsive de faible intensité a été observée entre $\text{O}^i(4)$ et $\text{O}(4)$. Nous avons constaté que le tracé NCI est en bon accord avec les résultats de l'AIM présentés précédemment.

g) Analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) du complexe (2**)**

L'analyse MEP du complexe (**2**) (**Figure 82**) montre que le potentiel le plus négatif est autour des atomes d'oxygène, notamment $\text{O}(1)$, et $\text{O}^i(1)$, ce qui suggère les sites privilégiés pour une éventuelle attaque électrophile. Tandis que, les potentiels positifs ont été attribués aux atomes d'hydrogènes

des ligands. Les atomes de carbones Cⁱ(8), C (8), C(1) et Cⁱ (1) se trouvent dans la région verte représentant le potentiel neutre. L'analyse MEP prouve l'existence des liaisons hydrogènes, ce qui est en accord avec les études AIM et NCI.

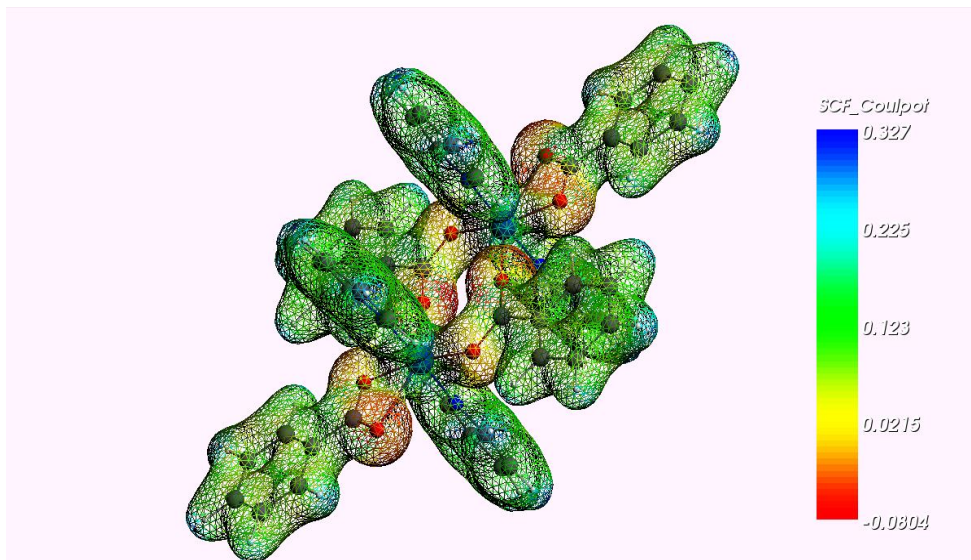


Figure 29. La surface 3D de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (2)

h) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe (2)

A partir des résultats des descripteurs de réactivité globaux de la structure moléculaire neutre du complexe $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (Tableau 18), l'énergie d'ionisation élevée (2,915 eV) et la valeur négative du potentiel chimique (-2,895 eV) suggèrent la stabilité du complexe (décomposition difficile en éléments). Les électrons du complexe présentent une faible résistance à la déformation lors des petites perturbations ($\eta = 0,039$ eV). Un faible gap énergétique indique une grande douceur chimique ($S = 25.64 \text{ eV}^{-1}$), ce qui prouve sa grande réactivité chimique et biologique. La valeur très élevée de l'indice d'électrophilicité (107,5 eV), suggère un bon caractère électrophile du complexe.

Tableau 16. Les valeurs des descripteurs de la réactivité globale du complexe (2)

Paramètres	Valeurs
Potentiel d'ionisation (I)	2.915
Affinité électronique (A)	2.876
Électronégativité (χ)	2.895
Potentiel chimique (μ)	-2.895
Mollesse chimique (S)	25.64
Douceur chimique (η)	0.039
Indice d'électrophilicité (ω)	107.5

* Toutes les valeurs sont données en (eV) à l'exception la Mollesse chimique est donnée en (eV^{-1}).

i) Les descripteurs locaux de la réactivité du complexe (2)

Les plus probables sites nucléophiles, électrophiles ou radicalaires ont été déterminés en utilisant le calcul des indices de Fukui. Ce mode de calcul est complémentaire au calcul MEP. Son importance réside dans la modélisation de la réactivité chimique et de la sélectivité du site [213,214]. Ces indices sont exprimés en fonction de la variation des charges de Hirshfeld (q_i) des atomes, qui s'accompagnent d'une variation du nombre total d'électrons (N).

Les résultats des indices de Fukui présentés dans le tableau 19 montrent que les ions Co sont des sites les plus réactifs via les attaques nucléophiles et les radicaux libres, suivis par les atomes d'oxygènes O(1) et Oⁱ(1). Les atomes d'hydrogènes H(6), H(11), H(12), H(13), Hⁱ(6), Hⁱ(11), Hⁱ(12) et Hⁱ(13) sont très réactifs vis-à-vis des attaques radicalaires. Les atomes de carbones C(2) et Cⁱ(2) sont des sites les plus réactifs vis-à-vis les attaques électrophiles.

Tableau 17. Les indices de Fukui du complexe Co₂(μ₂(η₁-η₁)-Benz)₂(μ₁-Benz)₂(Pyr)₄ (2)

Atome	f_k^+	f_k^-	f_k^0	Atome	f_k^+	f_k^-	f_k^0
Co	0.084	-0.010	0.037	C13	0.012	0.014	0.013
H3	0.005	0.008	0.0065	C14	0.004	0.013	0.009
H4	0.01	0.017	0.0135	C9	-0.005	0.014	0.005
H5	0.011	0.027	0.019	C8	0.011	0.005	0.008
H6	0.008	0.042	0.025	O4	0.005	0.008	0.007
H7	0.000	0.017	0.0085	O3	0.013	0.005	0.009
C3	0.005	0.010	0.008	H24	0.005	0.002	0.0035
C4	0.012	0.012	0.012	H23	0.012	0.006	0.009
C5	0.016	0.012	0.014	H22	0.014	0.005	0.0095
C6	0.010	0.013	0.012	H21	0.01	0.009	0.0095
C7	0.002	0.008	0.005	H20	0.002	0.003	0.0025
C2	-0.004	0.034	0.015	C24	0.005	0.001	0.003
C1	0.012	0.004	0.008	C23	0.013	0.003	0.008
O1	0.032	0.015	0.024	C22	0.019	0.003	0.011
O2	0.017	0.006	0.012	C21	0.011	0.002	0.0065
H10	-0.001	0.01	0.0045	C20	0.003	0.001	0.002
H11	0.008	0.047	0.0275	N2	-0.002	0.000	-0.001
H12	0.012	0.036	0.024	C15	0.003	0.001	0.002
H13	0.01	0.031	0.0205	C16	0.011	0.003	0.007
H14	0.002	0.013	0.0075	C17	0.018	0.004	0.011

C10	0.001	0.016	0.009	C18	0.014	0.003	0.0085
C11	0.008	0.016	0.012	C19	0.005	0.001	0.003
C12	0.016	0.011	0.014	N1	-0.003	0.000	-0.0015

A.1.3. Etude du complexe de coordination Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2O:O'$) bis{[4-(diméthylamino)pyridine- κN^1]cobalt(II)} $Co_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

A.1.3.1. Etude Cristallographique du complexe $Co_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

La structure cristalline du complexe binucléaire $[Co_2(C_7H_5O_2)_4(C_7H_{10}N_2)_2]$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique $P2_1/n$, il se compose d'une roue à aubes de dicobalt tétragonale, les pales étant les quatre ligands μ -benzoate et l'axe des deux ligands 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP). Le schéma d'étiquetage est donné à la figure 83-a.

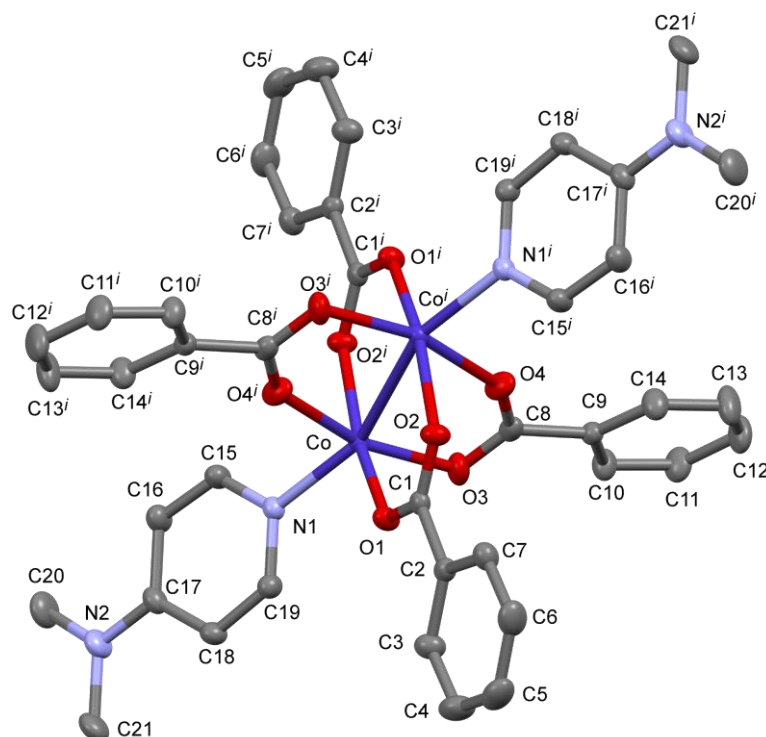


Figure 30-a. Structure du complexe $Co_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**) ($i = -x, 1-y, 1-z$)

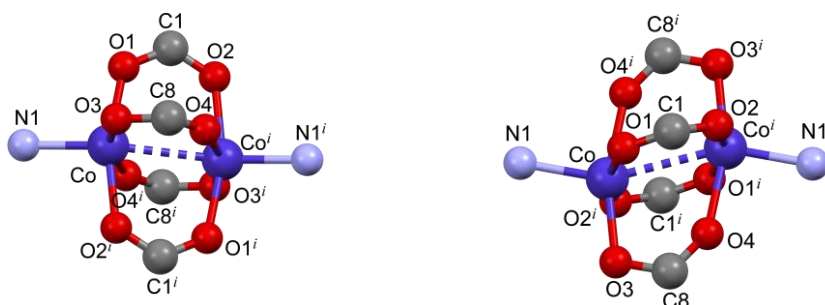


Figure 83-b: Vue de la roue à aubes « paddle-wheel » de cobalt désordonnée du complexe (**2**) avec symétrie $i : -x, 1-y, 1-z$

Les cycles phényle et la partie carboxylate du benzoate sont assez plans, les angles étant de $3,7(3)^\circ$ et $14,8(2)$ pour le benzoate avec O1-C1-O2 et O3-C8-O4 respectivement. Néanmoins, la roue à aubes est perturbée car la partie carboxylate de deux aubes adjacentes forme un angle de $85,6(2)^\circ$ et l'axe N1-Co...Coⁱ forme un angle de $154,61(4)^\circ$, le contact Co-Co dans la roue à aubes est de $2,8360(5)$ Å. Une vue de la roue à aubes « Paddle-wheel » est donnée à la figure 1-b. Le contact intermoléculaire le plus court impliquant des atomes autres que l'hydrogène est supérieur à $3,4$ Å, ce qui signifie que la molécule est assez isolée.

Trois liaisons du cœur de coordination sont apparues homogènes Co—O [$2,031$ - $2,034$ Å], la quatrième liaison est un peu plus longue Co—O(4)#1 ($2,1368(12)$ Å). La distance Co—N(1) est de [$2,0470(14)$ Å] (**Tableau 20**).

Tableau 18. Valeurs de longueurs de liaisons du cœur de coordination du complexe (**3**).

Liaison	Longueur de liaison (Å)
Co—N(1)	2.0470(14)
Co—O(3)	2.0340(13)
Co—O(1)	2.0307(12)
Co—O(2)#1	2.0338(12)
Co—O(4)#1	2.1368(12)

Tableau 19. Les données cristallines et affinement de la structure $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

Couleur de cristal	Rose
Forme de cristal	Bâtonnée
CCDC n°	2255421
Formule empirique	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_4$
Formule de poids	423.32
Température	150 K
Longueur d'onde	0.71073
Système du cristal	Monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/n$
a [Å]	10.1206(17)
b [Å]	11.1405(16)
c [Å]	17.212(3)
α [°]	90
β [°]	$95.378(6)^\circ$
γ [°]	90
Volume [Å ³]	1932.1(5)
Z	4
Densité (calculée)	1.455
Coefficient d'absorption [mm^{-1}]	0.918
F(0 0 0)	876
Taille du cristal	0.37 x 0.34 x 0.19
Plage θ pour la collecte de données	2.726 to 27.480°
Plages d'indices	$-13 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 14, -22 \leq l \leq 22$
Réflexions recueillies	15604

Réflexions indépendantes	4397 [R(int) = 0.0436]
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²
Qualité d'ajustement sur F ³	1.047
Indices R finaux [I > 2 sigma(I)]	R ₁ = 0.0301, wR ₂ = 0.0879
Indices R (toutes les données)	R ₁ = 0.0337, wR ₂ = 0.091
Différence la plus grande. pic et trou [e.Å ⁻³]	0.341 et -0.421
Complétude à θ	25.242° 99.6 %
Correction d'absorption	Semi-empirique des équivalents
Max. et min. transmission	0.840 et 0.719
Données / contraintes / paramètres	4397 / 0 / 253

A.1.3.2. Analyse de surface de Hirshfeld (ASH) du complexe Co₂(μ -Benz)₄(DMAP)₂ (**3**)

L'analyse de surface de Hirshfeld du composé (**3**) (Figure 84) a montré des contacts normalisés (d_{norm}) dans la plage de -0,1259 à 1,4686 u.a. Leurs indices de courbure et de forme sont également présentés dans la gamme -4.000 à 0.400 u.a et -1.000 à 1.000 ua, respectivement.

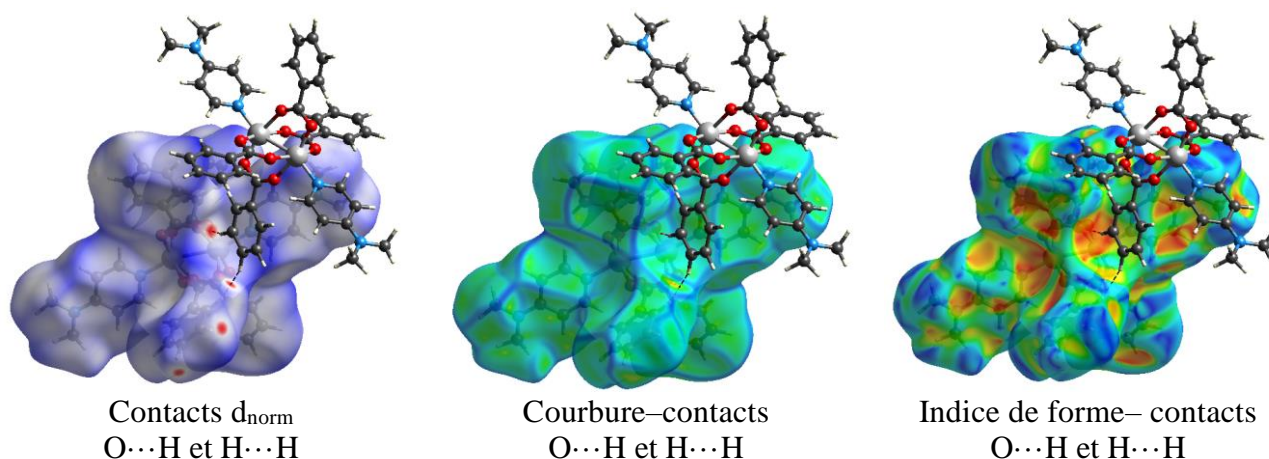


Figure 31. Les tracés des surfaces de Hirshfeld cartographiées sur d_{norm} (gauche), courbure (milieu) et indice de forme (droite) du complexe (**3**), mettant en évidence différents contacts intramoléculaires

Les taches cartographiées rouges des contacts d_{norm} représentent les interactions O2...H11 (2,584 Å) et H12...H10 (2,291 Å). Ces interactions sont représentées par des régions orange et verte dans les cartographiées de l'indice de forme et de courbure, respectivement (Tableau 22).

Tableau 20. Contacts interatomiques (Å) dans le composé (**3**)

Contact	Distance (Å)	Opération de symétrie
C9 ... H21	2.857	-x, 1-y, 1-z
O2 ... H11	2.584	x, y, z
H7 ... H10	2.386	x, y, z
H10 ... H12	2.291	-x, 1-y, 1-z
C9 ... H4	2.848	x, y, z

Les représentations d'empreintes digitales 2D illustrent les différentes zones de contacts intermoléculaires présentes dans le complexe (**3**) ; ($H\cdots H$, $C\cdots H/H\cdots C$, $O\cdots H/H\cdots O$, $C\cdots C$, $H\cdots N/N\cdots H$, $C\cdots N/N\cdots C$, $C\cdots O$, $O\cdots O$, $Cl\cdots O$, $Cl\cdots H/ H\cdots Cl$, et $N\cdots N$) (**Figure 85**). Les interactions $H\cdots H$ ont une allure d'une pointe symétrique, constituent la contribution majeure à la stabilité cristalline ; comprenant 49,6 % de la surface de Hirshfeld totale.

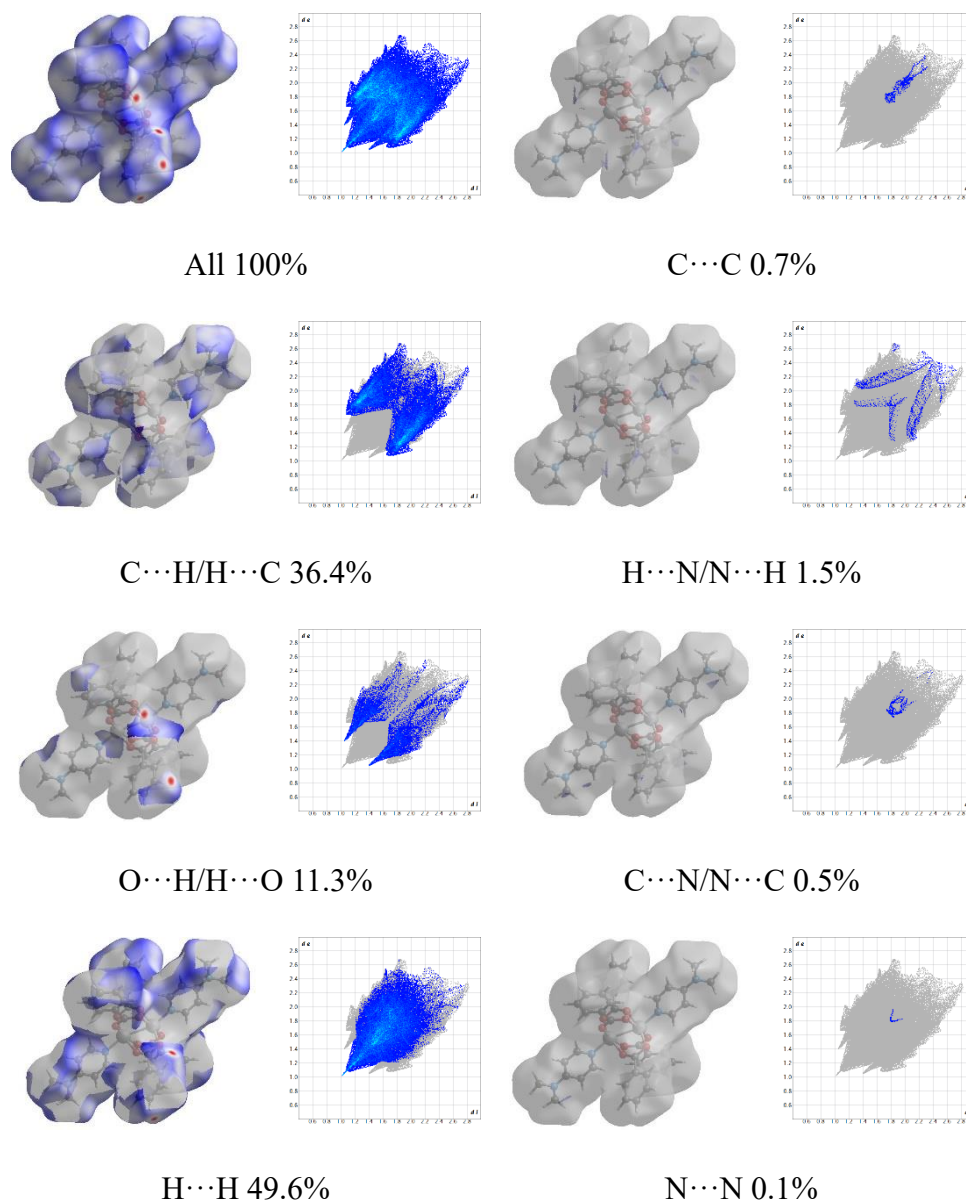


Figure 32. Les représentations d'empreintes digitales 2D du complexe dimérique (**3**) mis en évidence les différentes zones de contacts intermoléculaires

Les contacts $C\cdots H/H\cdots C$ (36,4 %) apparaissent dans la représentation d'empreintes digitales 2D sous forme d'une paire d'ailes. La stabilité du composés (**3**) est principalement due à la formation des interactions de type liaisons hydrogènes intramoléculaires, à savoir les contacts $H\cdots O/O\cdots H$, avec une proportion 11,3 %. De plus, d'autres interactions avec une contribution quantitative mineure responsables à la durabilité de l'empilement cristallin ont été envisagées : $C\cdots C$ (0,7 %),

H···N/N···H (1,5 %), C···N/N···C (0,5 %), et N···N (0,1 %). Les résultats quantitatifs de l'analyse de surface de Hirshfeld sont illustrés dans la figure 86.

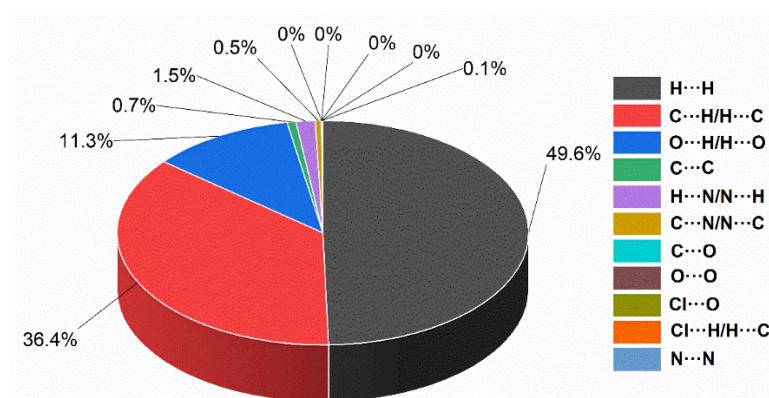


Figure 33. Contributions des contacts interatomiques à la surface de Hirshfeld du complexe (3)

Les empreintes digitales 2D de lion métallique du complexe (3) ont été présentées pour la même raison mentionnée précédemment.



Figure 34. Vue des surfaces de Hirshfeld calculées des centres Co^{II}, mis en évidence (a) la distance externe (de) à la surface dans la plage de 1,0131 à 1,7496 Å, (b) l'indice de forme de -1.0 à +1.0 (u.a.)

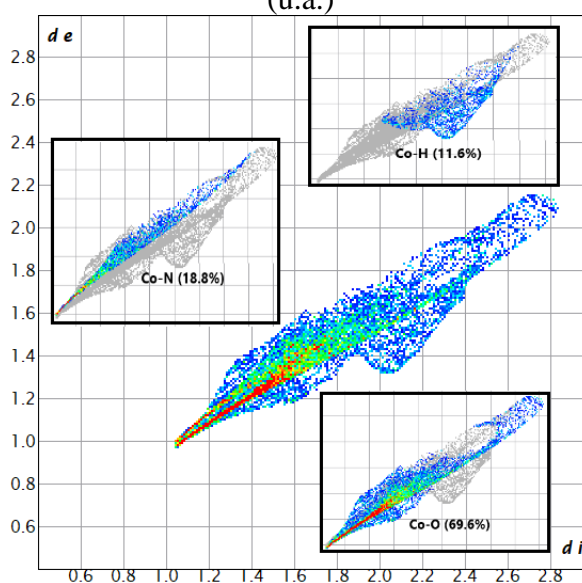


Figure 35. Les représentations d'empreintes digitales bidimensionnelles en considérant uniquement la surface de Hirshfeld du centre Co^{II} du complexe (3).

A partir de la figure 88, la distribution des points rouges alignés au niveau du cœur de coordination ont des pontes légèrement différentes ; $d_e + d_i \sim 1,4 \text{ \AA}$ (partie supérieure) et $d_e + d_i \sim 1,7 \text{ \AA}$ (partie inférieure) pour les liaisons Co – N et Co – O, respectivement. Ceci conduit à une géométrie légèrement déformée. Les bandes Co–O (69,6 %) sont dominantes par rapport aux bandes Co–N (18,8 %), le pourcentage 11,6 % est attribué aux interactions $\text{Co} \cdots \text{H}$. La surface de Hirshfeld 3D déformée au niveau de l'angle N1–Co–O4 (**Figure 87**) confirme la distorsion de la géométrie de la pyramide à base carrée.

A.1.3.3. Les spectres d'absorption FTIR et UV-Vis du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

Les spectres FT-IR et UV-Visible expérimentaux du complexe (**3**) sont présentés dans la figure 89, et la figure 90, respectivement.

Le spectre FT-IR du complexe binucléaire **3** présente une bande de vibration d'élongation de la liaison Co-O vers 432 cm^{-1} et une bande de vibration d'élongation de la liaison Co-N à 459 cm^{-1} . La bande à 3214 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H des molécules d'eau. Les vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques apparaissent vers $3057\text{--}2925 \text{ cm}^{-1}$. La déformation de ces liaisons est observé vers 1016 cm^{-1} et hors du plan à 948 cm^{-1} . La bande de vibration d'élongation de la liaison C-O apparaît à 1286 cm^{-1} .

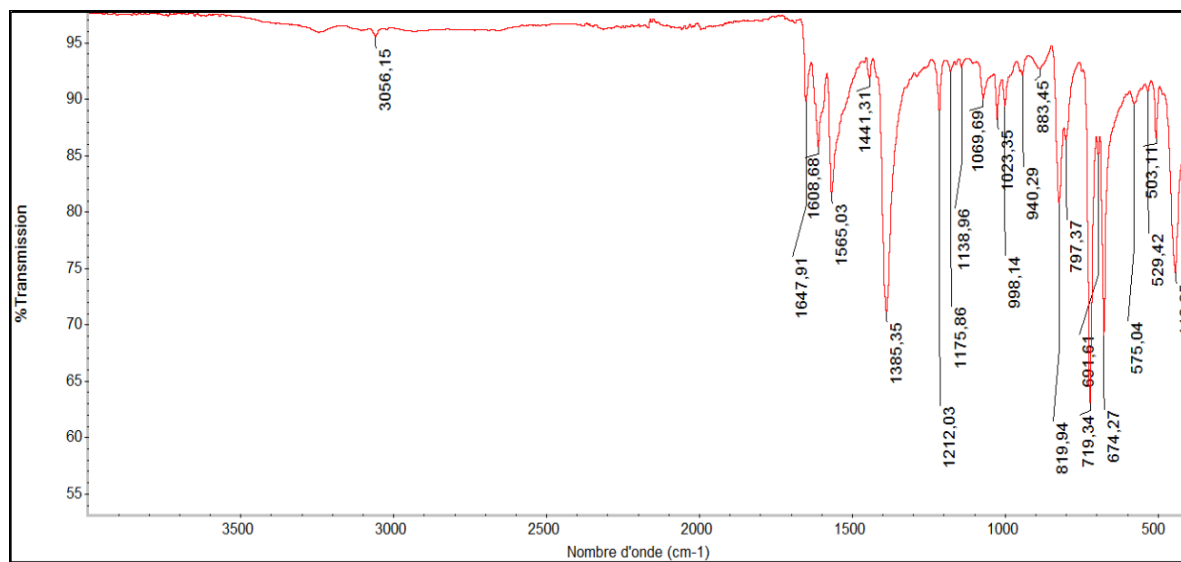


Figure 36. Spectre FT-IR en mode ATR du complexe (**3**)

Le spectre d'absorption UV-Visible du complexe binucléaire (**3**) fait apparaître des bandes d'absorption dans le domaine de l'UV dues aux transitions intra ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. Où, les transition $\pi \rightarrow \pi^*$ apparaissent dans l'intervalle de 201 à 216 nm et les transition $n \rightarrow \pi^*$ à 259 nm

(Figure 90). La transition $d \rightarrow d$ des ions Co(II) apparaît à 568 nm. Ces résultats confirment l'existence de la liaison ligand – métal.

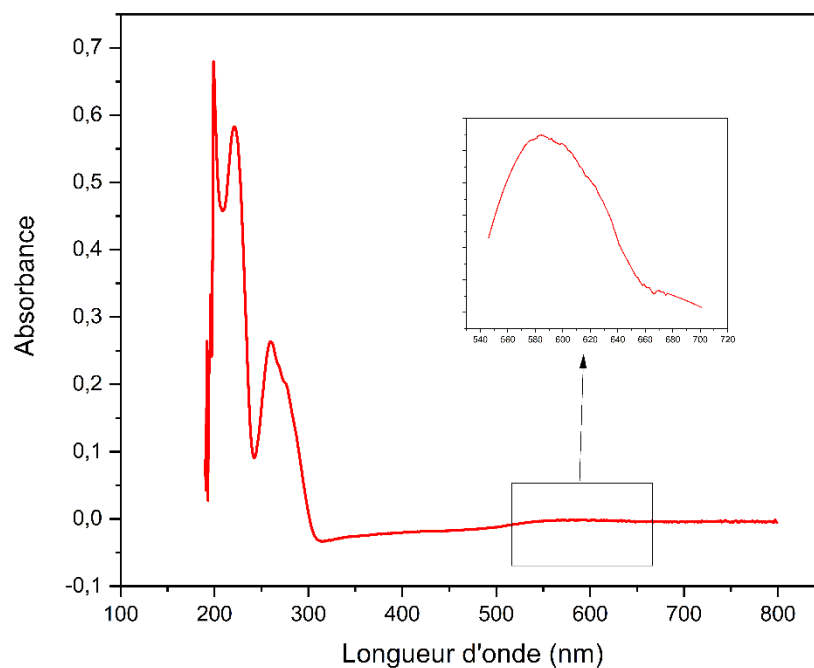


Figure 37. Spectre UV-Vis du complexe **(3)** dans l'éthanol

A.1.3.4. Stabilité thermique du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ **(3)**

Le complexe **(3)** à ligand mixte présente une étape de déshydratation des molécules d'eau (2%) et deux étapes de décomposition thermique (**Figure 91**).

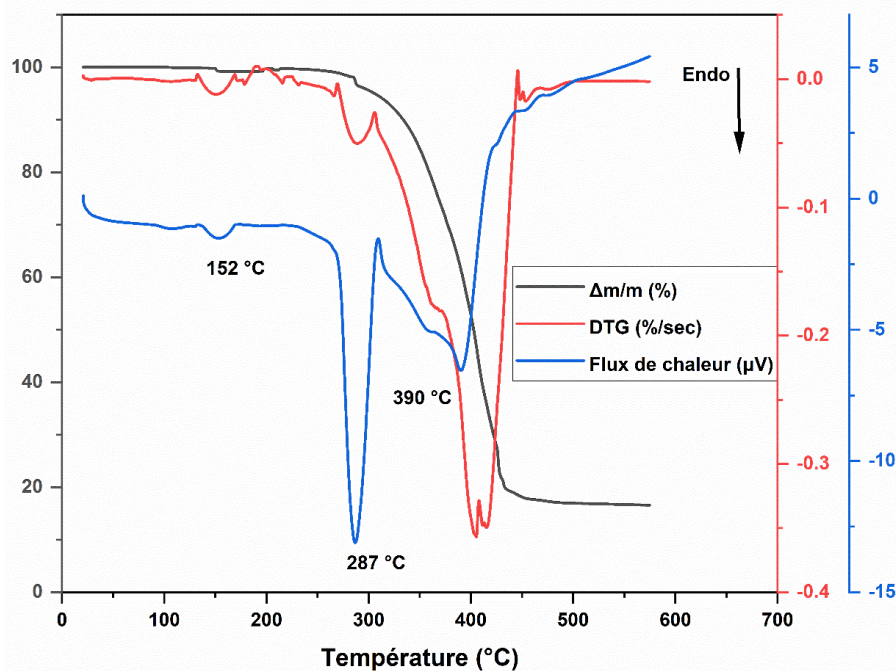


Figure 38. L'analyse ATG-DTG-DSC du complexe **(3)**

La déshydratation se déroule entre 133-169 °C, accompagnée d'un pic endothermique à 152 °C. La première étape de décomposition a lieu dans l'intervalle 269-306 °C, correspond à la perte des ligands DMAP (4%), accompagnée d'un pic endothermique à 287 °C.

La deuxième décomposition s'effectue entre 306 à 456 °C, avec un pic endothermique sur la courbe DSC à 390 °C, cela est dû au processus de fusion lors de la perte des ligands benzoate, avec une perte de masse d'environ 78 %. La masse résiduelle (16 %) revient aux oxydes de cobalt (**Tableau 23**).

Tableau 21. Les données de la décomposition thermique du complexe **(3)**

Range de Temperature (°C)	TG (T _{max}) (°C)	DSC range de Température (°C)	DSC (T _{max}) (°C)	Perte de masse (%)	Contribution de la perte de masse et masse Résiduelle (%)
133–169	151	133–171	152	2	H ₂ O
269–306	289	260–309	287	4	DMAP
306–456	405	309–457	390	78	Benzoates
					16

A.1.3.5. Etude des propriétés magnétiques du complexe Co₂(μ₁-Benz)₄(DMAP)₂ **(3)**

A partir des données de la susceptibilité magnétique molaire du complexe **(3)** (**Figure 92**), la valeur χ_{MT} obtenu de l'ordre de 5,70 cm³ K mol⁻¹ est beaucoup plus grande que la valeur d'un seul spin (2,75 cm³ K mol⁻¹) pour un dimère des ions locaux indépendants S = 3/2, suggérant une contribution du moment cinétique orbital [215].

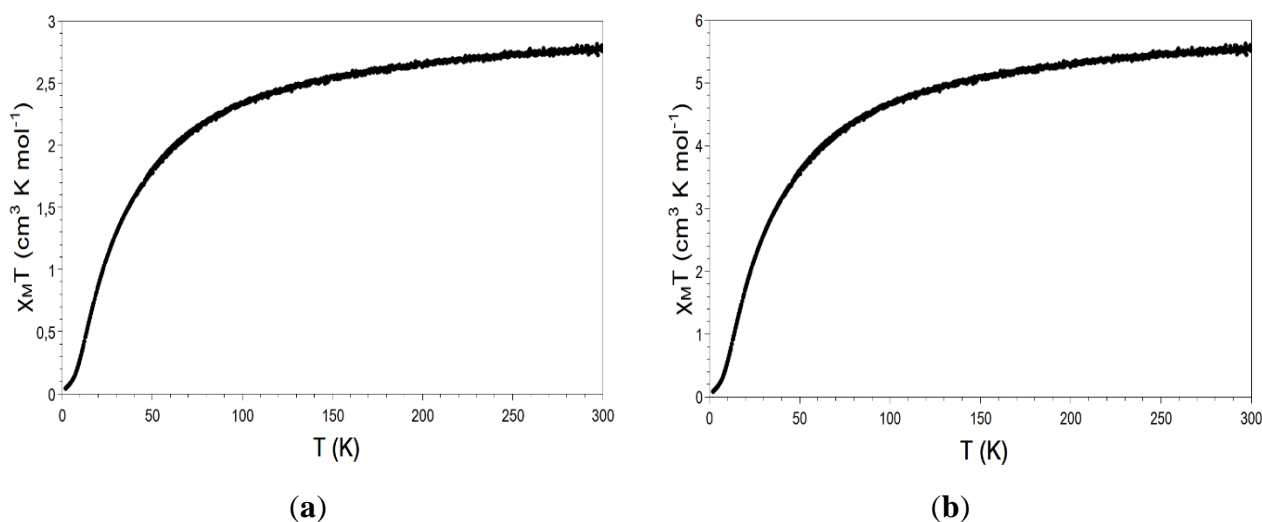


Figure 39. Les données de la susceptibilité magnétique molaire du complexe **(3)** recueillies sous un champ appliqué de 0.1T , (a) Pour un seul ion de cobalt, (b) Pour deux ions de cobalt

La valeur χ_{MT} diminue également progressivement à partir de la température ambiante jusqu'à 50 K, puis elle décroît rapidement jusqu'à température mesurée 2 K où $\chi_{MT} = 0,1$ cm³ K mol⁻¹. Ce

comportement est attribué à l'effet du couplage spin-orbite plutôt qu'à l'interaction d'échange antiferromagnétique produite entre les centres de cobalt (II) [216]. Les résultats obtenus révèlent un caractère paramagnétique du complexe **(3)**.

A.1.3.6. Etude structurale du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ **(3)**

a) La structure optimisée du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ **(3)**

La structure optimisée du complexe **(3)** (**Figure 93**) est obtenue par la méthode DFT en utilisant la base B3LYP/6-311G (d,p) pour tous les atomes, le potentiel LANL2DZ a été ajoutée pour l'ion métallique.

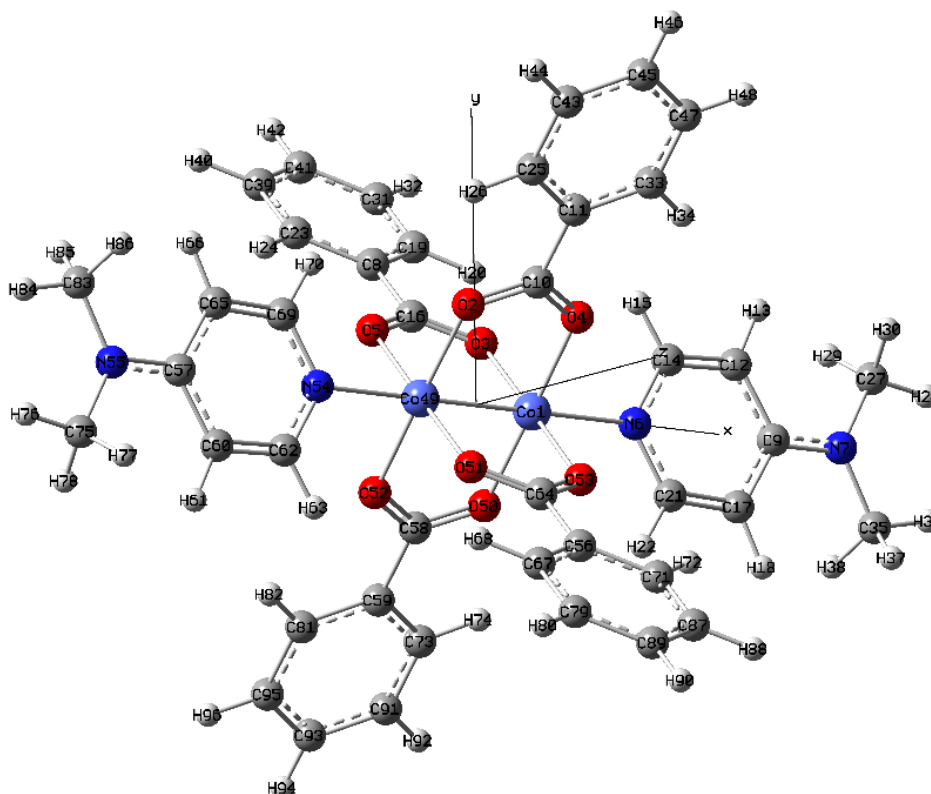


Figure 40. La structure optimisée du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ **(3)**

b) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) du complexe **(3)**

Les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ **(3)** (**Figure 94**) présentent deux types de transfert de charge ; métal→ligand (MLCT) et métal centré (MC). Au niveau de l'HOMO, deux interactions liantes ont été observées ; entre les dimères ions cobalt et entre l'ion cobalt et l'atome d'azote de l'unité DMAP. Cependant, l'LUMO présente une distribution de densité électronique le long des ions cobalt et des ligands benzoate.

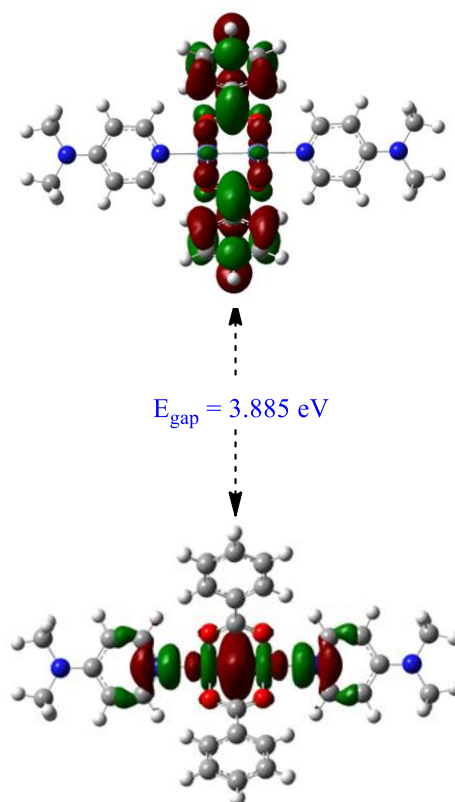


Figure 41. Les orbitales HOMO et LUMO de la structure optimisée du complexe **(3)** en montrant la distribution de la densité électronique

c) Analyse de l'orbitale de la liaison naturelle (NBO) du $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

L'énergie d'interaction des ions métalliques avec les atomes d'oxygène est supérieure à celle entre les ions métalliques et les atomes d'azote, donc les liaisons Co-O sont plus fortes que les Co-N ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement (ATG-DSC).

La valeur énergétique la plus élevée E2 (29,45 kcal/mol) correspond aux interactions suivantes : LP (2)O2→LP*(5)Co49, LP(2)O4→LP*(5)Co1, LP(2) O3→LP*(5)Co1, LP(2)O5→LP*(5) Co49, LP(2)O50→LP*(5)Co1, LP(2)O52→LP*(5)Co49, LP(2)O51→LP*(5)Co49 et LP(2)O53→LP*(5)Co. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau 24. Par symétrie, l'ion Co à l'état fondamentale est de configuration électronique :

Co [core]4s(0.34)3d(7.46)4p(0.03), cette configuration suggère un dimère d^7-d^7 .

Tableau 22. Les valeurs sélectionnées de l'énergie d'interaction de second ordre calculées (E2) des liaisons métal-ligand dans le complexe **(3)**

Donneur	→	Accepteur	E2 (kcal/mol)	Donneur	→	Accepteur	E2 (kcal/mol)
LP (1) O2	→	LP* (5) Co49	11.94	LP (1) O50	→	LP* (5) Co1	11.94
LP (2) O2	→	LP* (5) Co49	29.45	LP (2) O50	→	LP* (5) Co1	29.45
LP (1) O4	→	LP* (5) Co1	11.94	LP (1) O52	→	LP* (5) Co49	11.94
LP (2) O4	→	LP* (5) Co1	29.45	LP (2) O52	→	LP* (5) Co49	29.46

LP (1) O3	→	LP* (5) Co1	11.94	LP (1) O51	→	LP* (5) Co49	11.94
LP (2) O3	→	LP* (5) Co1	29.45	LP (2) O51	→	LP* (5) Co49	29.46
LP (1) O5	→	LP* (5) Co49	11.94	LP (1) O53	→	LP* (5) Co1	11.94
LP (2) O5	→	LP* (5) Co49	29.45	LP (2) O53	→	LP* (5) Co1	29.46
LP (1) N6	→	LP* (5) Co1	15.06	LP (1) N54	→	LP* (5) Co49	15.06

LP: Donneur de paire(s) non-liant(s) (O, N), LP* : Accepteur à orbital anti-liant de valence non rempli (Co)

d) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

La valeur d'électrophilicité révèle que ce complexe a un caractère moyennement électrophile, par conséquent, la valeur de douceur ($0,257 \text{ eV}^{-1}$) suggère une réactivité biologique modérée (**Tableau 25**). La valeur élevée de dureté (3.884 eV) indique une grande résistance à la déformation lors des petites perturbations car la stabilité moléculaire s'est avérée corrélée à la dureté [217]. L'énergie d'ionisation élevée (4.719 eV) et la valeur négative du potentiel chimique (-2.777 eV) indiquent que ce composé est difficilement à se décomposer à leurs éléments. La valeur d'électronégativité du complexe suggère un pouvoir moyennement fort d'attirer un électron vers lui.

Tableau 23. Les paramètres de réactivité globale du complexe (**3**)

E_H (eV)	E_L (eV)	I (eV)	A (eV)	μ (eV)	χ (eV)	η (eV)	S (eV^{-1})	ω (eV)
-4.719	-0.834	4.719	0.834	-2.777	2.777	3.884	0.257	0.992

e) Potentiel électrostatique de surface (ESP) du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

La représentation 3D de la carte ESP du complexe (**3**) a été calculée au niveau de la théorie B3LYP/6-311G(d,p) (**Figure 95**).

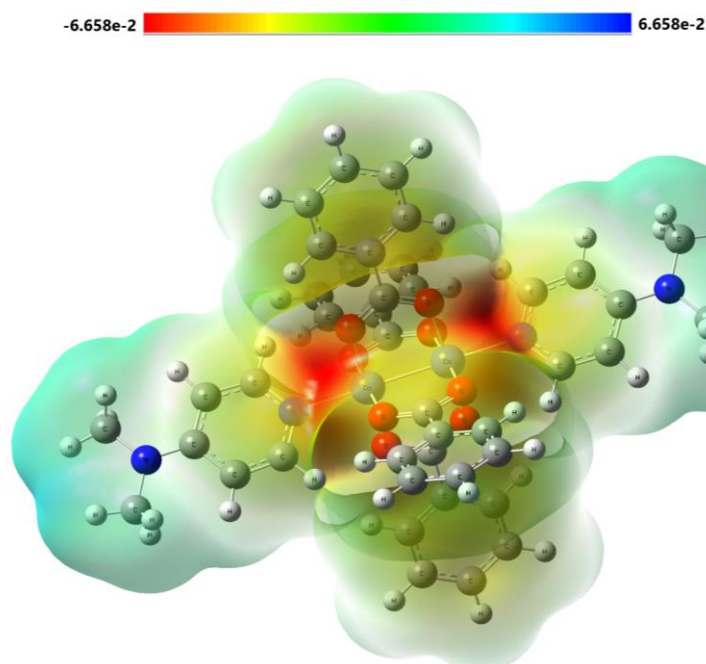


Figure 42. La surface de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (**3**)

La région neutre avec un potentiel proche de zéro se trouve autour des systèmes aromatiques (DMAP et benzoate). Les atomes d'oxygène se situent dans les régions négatives. Les zones positives entourent les hydrogènes périphériques.

f) Etudes par le Docking moléculaire du complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (**3**)

Les résidus d'acides aminés ARG (36, 151) TRP (32), ALA (208), GLU (211) et GLY (152, 209) constituent le site actif de la *E. coli* avec un score de liaison $-7,9$ kcal/mol. Le ligand interagit avec la protéine *Staphylococcus aureus* (1jjj) à travers : GLU (62, 112), PHE (232, 273, 306), HIS (47, 50), ASP (195), LEU (223), SER (82, 194), LYS (84), ARG (88), GLY (49, 83), VAL (224), ALA (239) et PRO (53) avec un score de liaison de $-9,0$ kcal/mol (**Figure 96 (a-f)**). La protéine *S. pneumoniae* (2xd5) montre des interactions avec le composé (**3**) à travers les résidus d'acides aminés : ARG (88, 350), LYS (84, 603), TYR (598), ASP (195, 453), GLY (49, 83), HIS (47, 50), ALA (239, 345), LEU (223, 344), PHE (232, 341), GLN (348), SER (82) et VAL (224) avec une énergie de liaison de $-7,7$ kcal/mol. Une bonne cohérence entre le ligand (**3**) et la protéine *P. aeruginosa* (7bor) a été observée ($-9,1$ kcal/mol) vis-à-vis des résidus d'acides aminés : ARG (A:248, C:77, 208C, 219C), LYS (A:23, A:24, C:211), GLU (C:90, C:205, C:216), ASP (A:22), ALA (C:26, C:212), SER (C:86), LEU (C:40) et ILE (C:215, C:222). Une autre meilleure conformation a été trouvée entre le composé (**3**) et la protéine *Klebsiella pneumoniae* (-9.1 kcal/mol) vis-à-vis les résidus d'acides aminés suivants : GLN (A:21), VAL(A:44), VAL (A:49), VAL (A:17), VAL(A:101), LEU(A:106), LEU(A:13), et ILE (A:10) et à travers trois types d'interactions : liaisons hydrogènes, Sigma-Pi, et Alkyl-Pi.

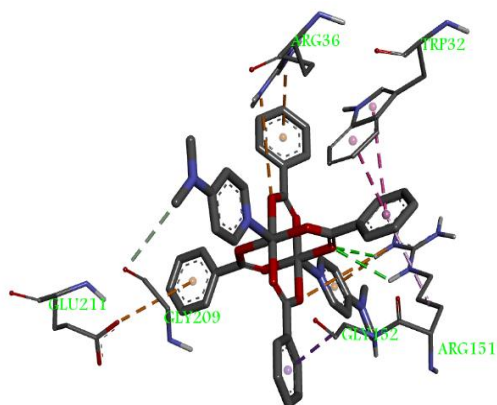
Enfin, les résidus d'acides aminés responsables de la liaison du ligand-récepteur de l'ovalbumine (1ova Gyrase B, D) sont GLU (B:261, B:212, D:129), VAL (B:43, B:210, B : 389), ALA (B:46, D:87F), SER (D:319, D:87C, B:265), ASP (D:87B), LYS (B:42, D:69, D:83A), et GLN (B:262) avec un score d'amarrage de $-7,4$ kcal/mol. Le complexe dimérique (**3**) a acquis seulement des interactions de type liaison Hydrogène avec les protéines *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, et l'ovalbumine. Les résidus d'acides aminés impliqués sont : ARG (151), ARG (248), ARG (219) et LYS (69), dont les distances sont dans l'intervalle de $[2,418-3,059 \text{ \AA}]$. Ces résultats révèlent une bonne activité antibactérienne et anti-inflammatoire du complexe (**3**) (**Tableau 26**).

Tableau 24. Les liaisons hydrogènes impliquées entre le composé (**3**) et la protéine bactérienne

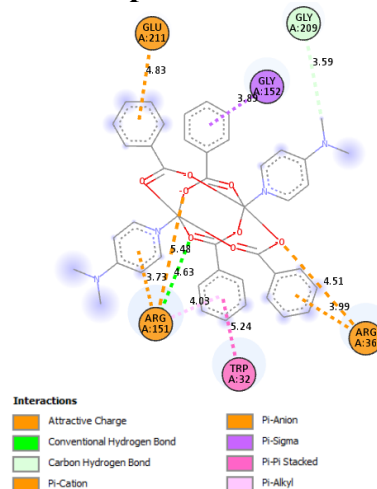
Récepteur	Résidu	Distance ($d \leq 4, \text{ \AA}$)
<i>Escherichia coli</i> (PDB ID: 1hnj)	ARG151:HE – O4	3.059
	ARG151:HH22 – O4	2.953
<i>Staphylococcus aureus</i> (PDB ID: 1jjj)	/	/

<i>Streptococcus pneumoniae</i> (PDB ID: 2xd5)	/	/
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (PDB ID: 7bor)	ARG248:HH22 – O3	3.011
	ARG219:HH22 – O2	2.418
<i>Klebsiella pneumoniae</i> (PDB ID: 3rp6)	/	/
Egg albumin (PDB ID: 1ova)	LYS69:HZ1 – O1	2.635

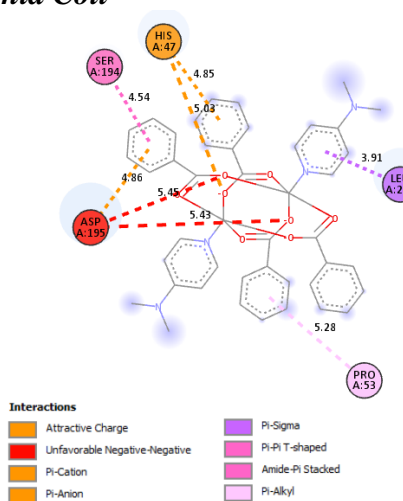
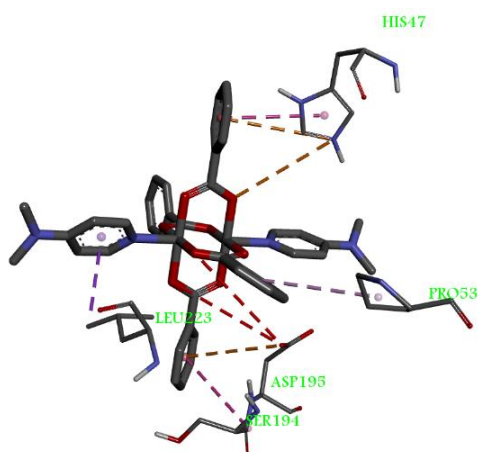
Les représentations 3D



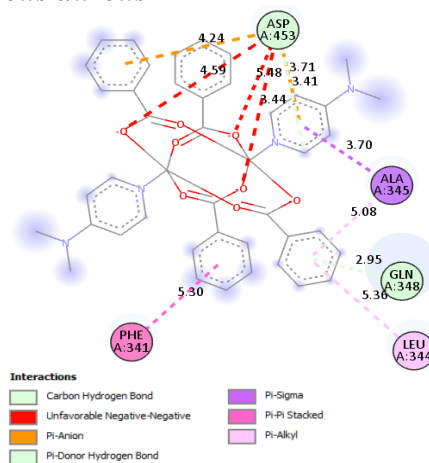
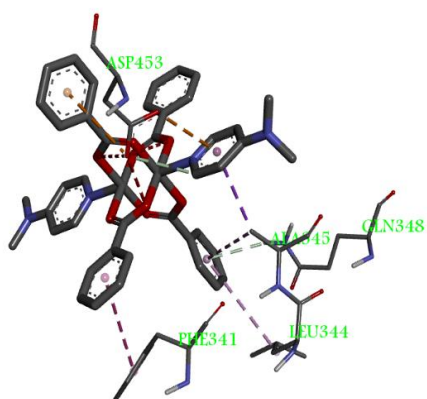
Les représentations 2D



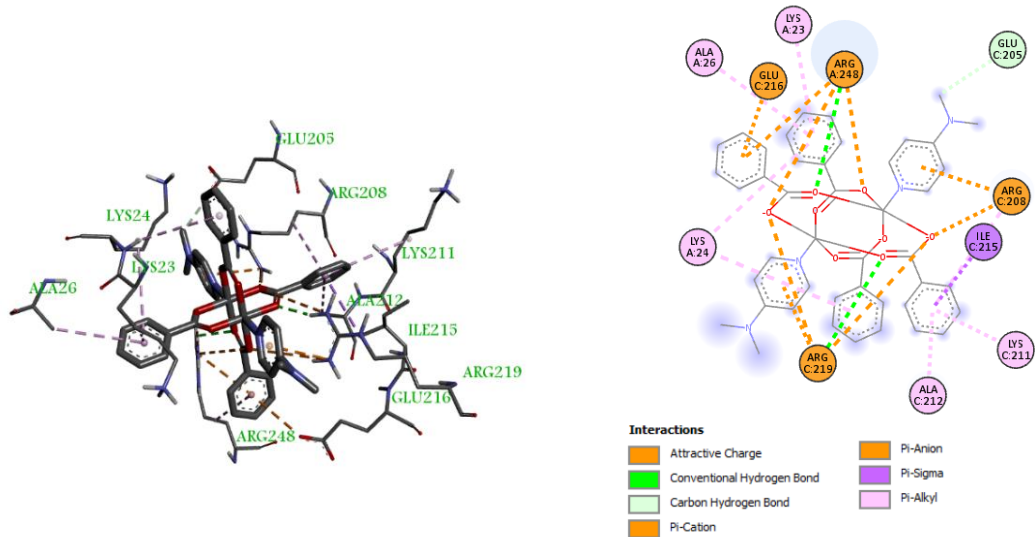
a) *Escherichia Coli*



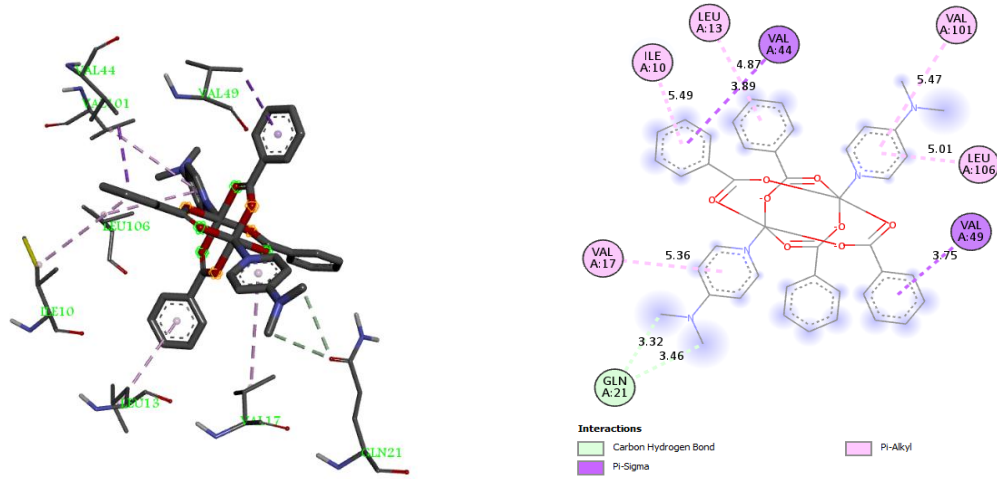
b) *Staphylococcus aureus*



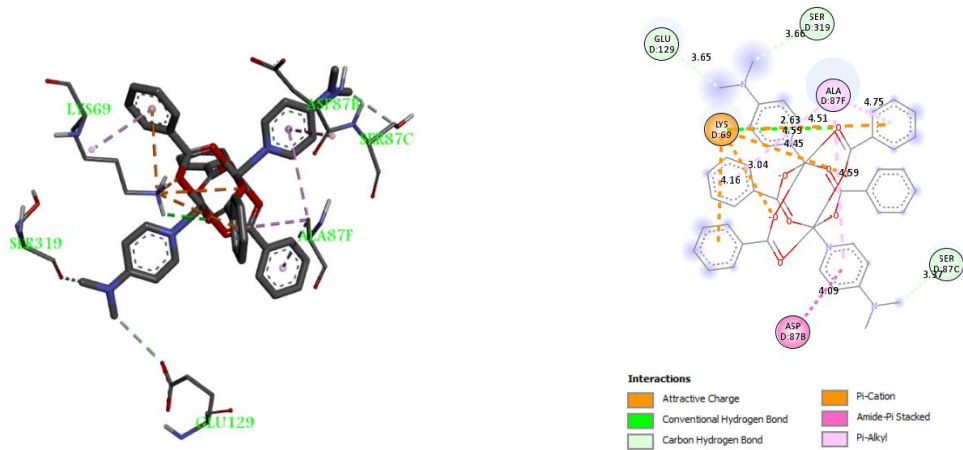
c) *Streptococcus pneumoniae*



d) *Pseudomonas aeruginosa* PAO1



e) *Klebsiella pneumoniae*



f) Ovalbumine

Figure 43. Les représentations 3D et 2D de la conformation la plus stable du complexe binucléaire (3) dans le site de chaque protéine.

A.1.4. Etude du complexe trinuaire $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (**4**)

A.1.4.1. Etude cristallographique du complexe $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (**4**)

Le complexe $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (**Figure 97**) cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1, les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 27. Le complexe est constitué de trois ions Co^{II} , chaque deux ions cobalt sont liés entre eux via deux ponts benzoate et deux molécules d'eau.

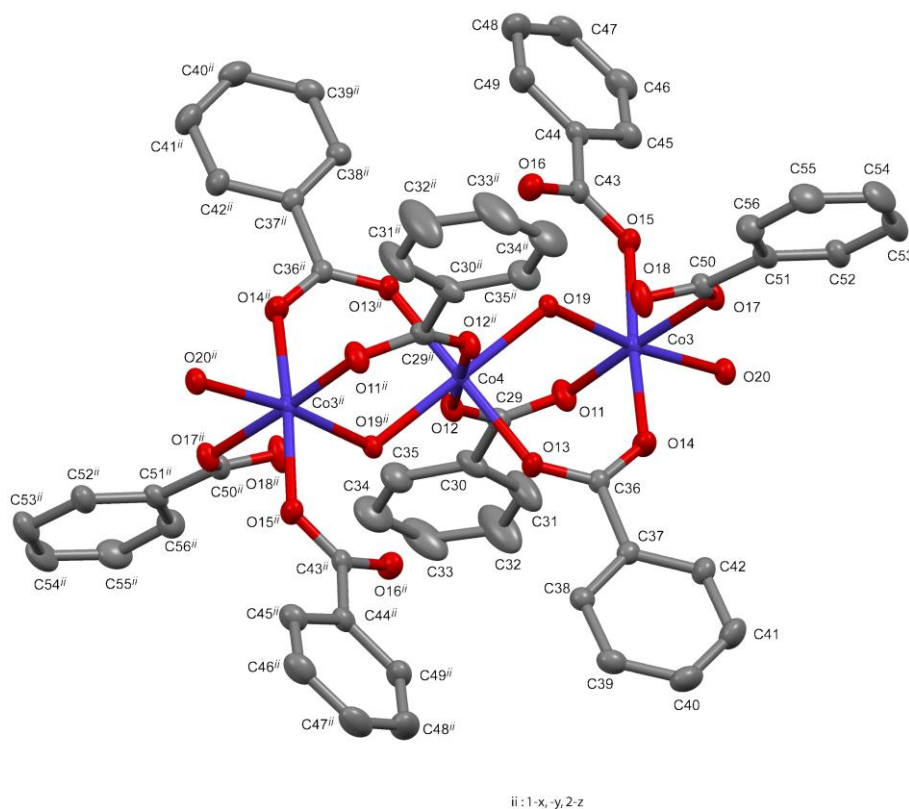


Figure 44. Schéma d'étiquetage du complexe (**4**) (ii: 1-x, -y, 2-z)

L'ion central Co(4) présente une géométrie octaédrique plus ordinaire où les atomes O(12) et Oⁱⁱ(12) des ligands benzoates occupent les positions apicales avec des distances Co(4)-O(12) et Co(4)-Oⁱⁱ(12) 2.1139(15) Å. Le plane carré est formé par les atomes d'oxygènes ; deux en position trans appartiennent au ligands benzoate Co(4)-O(13) et Co(4)-Oⁱⁱ(13) à 2.0787(15) Å, et deux autres aussi en position trans proviennent des molécules d'eau Co(4)-O(19) et Co(4)-Oⁱⁱ(19) à 2.0552(15)Å.

Tableau 25. Données cristallines et affinement de la structure du complexe (**4**)

Couleur de cristal	Rose foncée
Forme de cristal	Bâtonnet
CCDC n°	2255423
Formule empirique	$\text{C}_{70}\text{H}_{60}\text{Co}_3\text{O}_{25}$
Formule de poids	1477.97
Température	150 K
Longueur d'onde	0.71073

Système du cristal	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	12.818(2)
b [Å]	16.921(3)
c [Å]	17.842(3)
α [°]	71.738(7)
β [°]	72.555(6)
γ [°]	73.051(6)
Volume [Å ³]	3421.5(10)
Z	2
Densité (calculée)	1.435
Coefficient d'absorption [mm ⁻¹]	0.800
F(0 0 0)	15220
Taille du cristal mm ³	0.280 x 0.220 x 0.160
Plage θ pour la collecte de données	2.470 to 27.465°
Plages d'indices	-14 ≤ h ≤ 16, 21 ≤ k ≤ 21, 23 ≤ l ≤ 23
Réflexions recueillies	83992
Réflexions indépendantes	15512 [R(int) = 0.0431]
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²
Qualité d'ajustement sur F ³	1.020
Indices R finaux [I > 2 sigma(I)]	R ₁ = 0.0435, wR ₂ = 0.1134
Indices R (toutes les données)	R ₁ = 0.0614, wR ₂ = 0.1298
Différence la plus grande. pic et trou [e.Å ⁻³]	0.721 et -0.714
Complétude à θ	25.242° 99.6 %
Correction d'absorption	Semi-empirique des équivalents
Max. et min. transmission	0.7456 et 0.7008
Données / contraintes / paramètres	15512 / 60 / 946

Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents : i = 1-x, -y, 2-z.

Par symétrie, chaque ion cobalt à l'extrémité est lié à quatre molécules benzoate ; deux pontées et deux autres mono-coordonnées. Les deux liaisons de coordination avec les ligands benzoate mono-coordonnées ; Co3-O17 (2.1672 (15)) Å et Co3-O15 (2.1746(16))Å sont apparus un peu plus longues que celles des deux ligands benzoate pontés ; Co3-O11 (2.0593(16)) Å et Co3-O14 (2.0491(16)) Å. Deux molécules d'eau ; Co(3)-O(19) et Co(3)-O(20) situés à des distances 2.1013(15) Å et à 2.0836(16), respectivement, occupent les positions apicales de la sphère octaédrique. Les angles O-Co-O varient entre 85.89° et 96.55°. L'irrégularité du cœur de coordination révèle une géométrie octaédrique déformée de l'ion cobalt (**Tableau 28**).

Tableau 26. Les paramètres géométriques sélectionnés du complexe tri-nucléaire (**4**).

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
Co(3)-O(20)	2.0836(16)	Co(4)-O(19)	2.0552(15)
Co(3)-O(19)	2.1013(15)	Co(4)-O(13)	2.0787(15)
Co(3)-O(17)	2.1672(15)	Co(4)-O(12)	2.1139(15)
Co(3)-O(15)	2.1746(16)	Co(4)-O ⁱⁱ (19)	2.0552(15)
Co(3)-O(14)	2.0491(16)	Co(4)-O ⁱⁱ (12)	2.1140(15)
Co(3)-O(11)	2.0593(16)	Co(4)-O ⁱⁱ (13)	2.0786(15)

A.1.4.2. Analyse de la surface de Hirshfeld (ASH) du complexe (4)

La figure 98 montre une vue 3D des SH du composé trimère, des distances de contact normalisés (d_{norm}) ont été représentées dans la plage de 0,6086 à 1,7633 u.a. Leurs indices de courbure et de forme sont obtenus dans la gamme -4.000 à 0.400 u.a. et -1.000 à 1.000 u.a., respectivement.

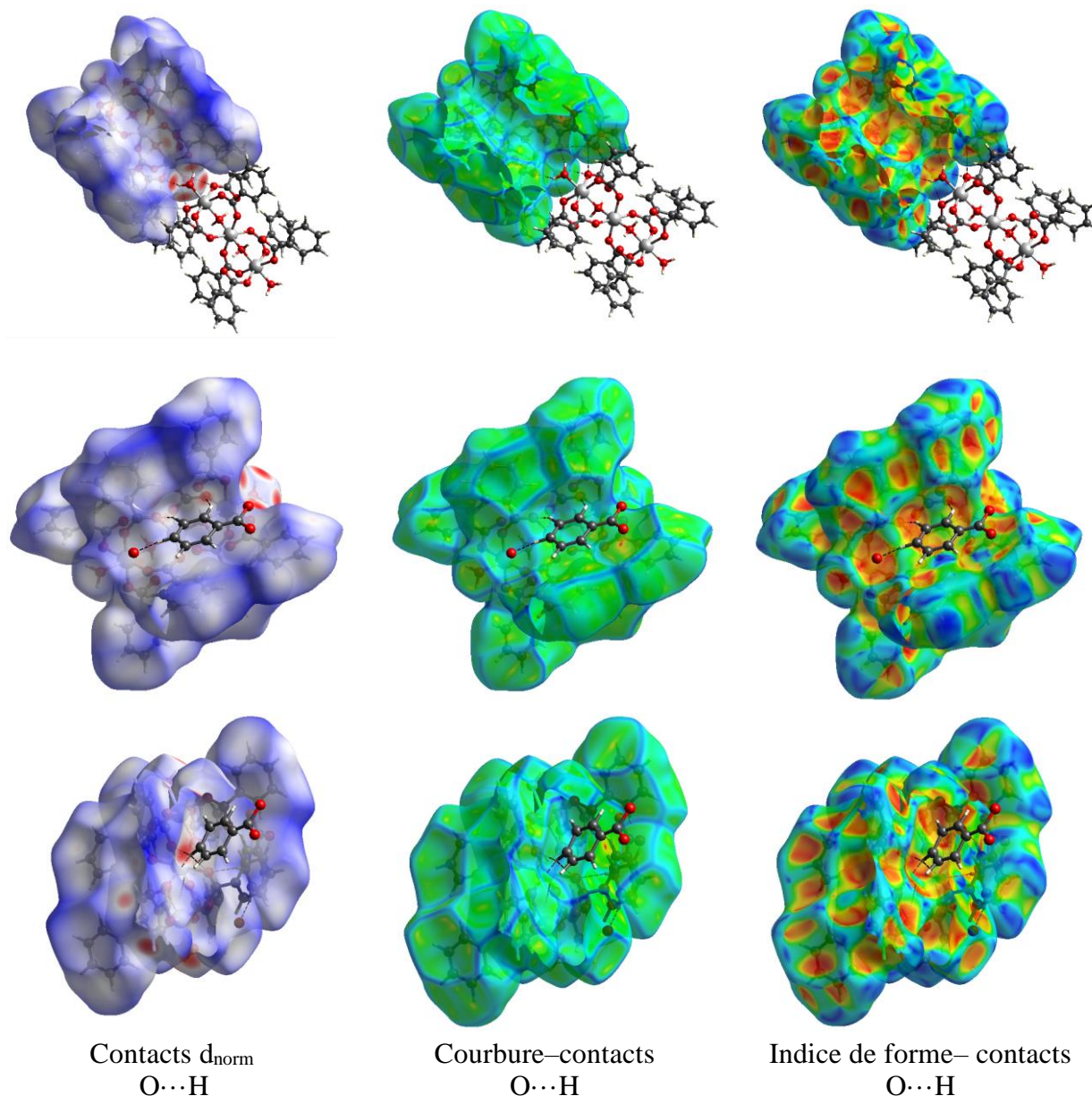


Figure 45. Représentations 3D des surfaces de Hirshfeld du complexe (4) : d_{norm} (gauche), courbure (milieu) et indice de forme (droite), mis en évidence différents contacts intermoléculaires

Le complexe (4) présente des forts contacts de type liaison Hydrogène entre chaque deux molécules adjacentes en formant un réseau cristallin qui ressemble à celui des oxydes lamellaires [217]. Les molécules adjacentes se contactent via deux ponts similaires formés par des liaisons hydrogènes. Ces liaisons hydrogènes inter-complexes s'établissent entre les deux hydrogènes de la molécule d'eau coordonnée au cobalt de l'extrémité du premier complexe et les atomes d'oxygène appartient à deux différents groupements benzoates mono-coordonnés du deuxième

complexe en formant un cycle à six centres ; O15···H1T (2,073 Å), O17···H2T (2,062 Å), O5···H3T (2,119 Å) et O7···H4T (2,013 Å).

De plus, un autre type de liaisons hydrogènes entre les molécules adjacentes s'établit entre l'hydrogène, en position ortho, du benzoate mono-coordonnée appartient au premier motif complexe et l'oxygène du benzoate mono-coordonnée du deuxième motif complexe ; O16···H63 (2,447 Å), O6···H59 (2,343 Å).

On note qu'une molécule d'acide benzoïque et une molécule d'eau libres co-cristallisent avec une molécule de complexe dans la maille cristalline grâce aux liaisons hydrogènes suivantes :

- L'hydrogène en position ortho de l'acide benzoïque libre avec l'oxygène du carbonyle d'un ligand benzoate mono-coordonné.
- L'hydrogène en position méta de l'acide benzoïque libre avec l'oxygène du ligand benzoate ponté de l'ion central.
- L'hydrogène en position para est coordonné à une molécule d'eau libre.

La force des liaisons hydrogènes a été distinguée en se basant sur l'échelle de couleur des taches, allant du rouge foncé vers le rouge clair, la distance inter-atomes ; O1···H68B (1,929 Å) représente la liaison hydrogène la plus importante, suivi par O6···H59 (2,343 Å), O8···H68B (2,579 Å), O3···H60 (2,611 Å) et O3···H68B (2,760 Å) (**Tableau 29**).

Toutes les surfaces bleu et orange vif autour des atomes et des cycles présentés dans le tracé d'indice de forme correspondent aux interactions inter-complexes ; entre l'orbitale sphérique de l'atome d'hydrogène du ligand benzoate et les orbitales p des cycles benzoates (recouvrement maximal du cycle aromatique) : H19··· π (C₅₁₋₅₆), H20··· π (C₅₁₋₅₆), H12··· π (C₃₀₋₃₄), H48··· π (C₂₃₋₂₈), H49··· π (C₂₃₋₂₈), H5··· π (C₉₋₁₄), et H6··· π (C₉₋₁₄).

Tableau 27. Contacts interatomiques (Å) dans le composé (**4**)

Contact	Distance (Å)	Opération de Symétrie	Contact	Distance (Å)	Opération de Symétrie
O6 ... O9	2.540	x, y, z	H25 ... C31	2.858	x, y, z
O8 ... O9	2.552	x, y, z	O5 ... H3T	2.119	x, y, z
O5 ... O20	2.827	x, y, z	O7 ... H4T	2.013	x, y, z
O7 ... O20	2.761	x, y, z	H2T ... O17	2.062	x, y, z
O10 ... O15	2.826	x, y, z	H1T ... C43	2.826	x, y, z
O10 ... O17	2.774	x, y, z	H1T ... O15	2.073	x, y, z
O2 ... O1W	2.926	x, y, z	C11 ... H55	2.868	x, y, z
H6 ... C14	2.862	x, y, z	C12 ... H54	2.826	x, y, z
C7 ... C53	3.363	x, y, z	H27 ... C39	2.851	2-x, 1-y, 1-z
C7 ... H53	2.774	x, y, z	H19 ... C53	2.863	x, y, z
H7 ... C53	2.769	x, y, z	H19 ... C54	2.890	x, y, z
H7 ... H53	2.387	x, y, z			

H14	...	C46	2.836	x, y, z	O3	...	H60	2.611	x, y, z
C15	...	H3T	2.797	x, y, z	O6	...	C59	3.104	2-x, 1-y, 1-z
H17	...	H52	2.367	x, y, z	O6	...	H59	2.343	2-x, 1-y, 1-z
C18	...	H42	2.834	x, y, z	O10	...	H62	2.693	2-x, 1-y, 1-z
H24	...	H45	2.350	x, y, z	C10	...	C64A	3.264	2-x, 1-y, 1-z
H24	...	O15	2.690	x, y, z	C11	...	C65A	3.381	2-x, 1-y, 1-z
C25	...	C31	3.333	x, y, z	C7	...	O1W	3.200	2-x, 1-y, 1-z

La représentation d'empreintes digitales 2D (**Figure 99**) indiquent que les interactions H \cdots H, représentées par une pointe symétrique, constituent la contribution majeure à la stabilité cristalline, soit 47 %. Suivi par les contacts C \cdots H/H \cdots C, qui représentent 31.5 % de la surface totale de Hirshfeld. Ils apparaissent dans l'empreinte digitale 2D sous forme d'une paire d'ailes. Le reste des interactions (O \cdots H/H \cdots O, C \cdots C, H \cdots N/N \cdots H, C \cdots N/N \cdots C, C \cdots O, O \cdots O, Cl \cdots O, Cl \cdots H/H \cdots Cl, et N \cdots N) constituent la contribution mineure à la stabilité du complexe (**4**).

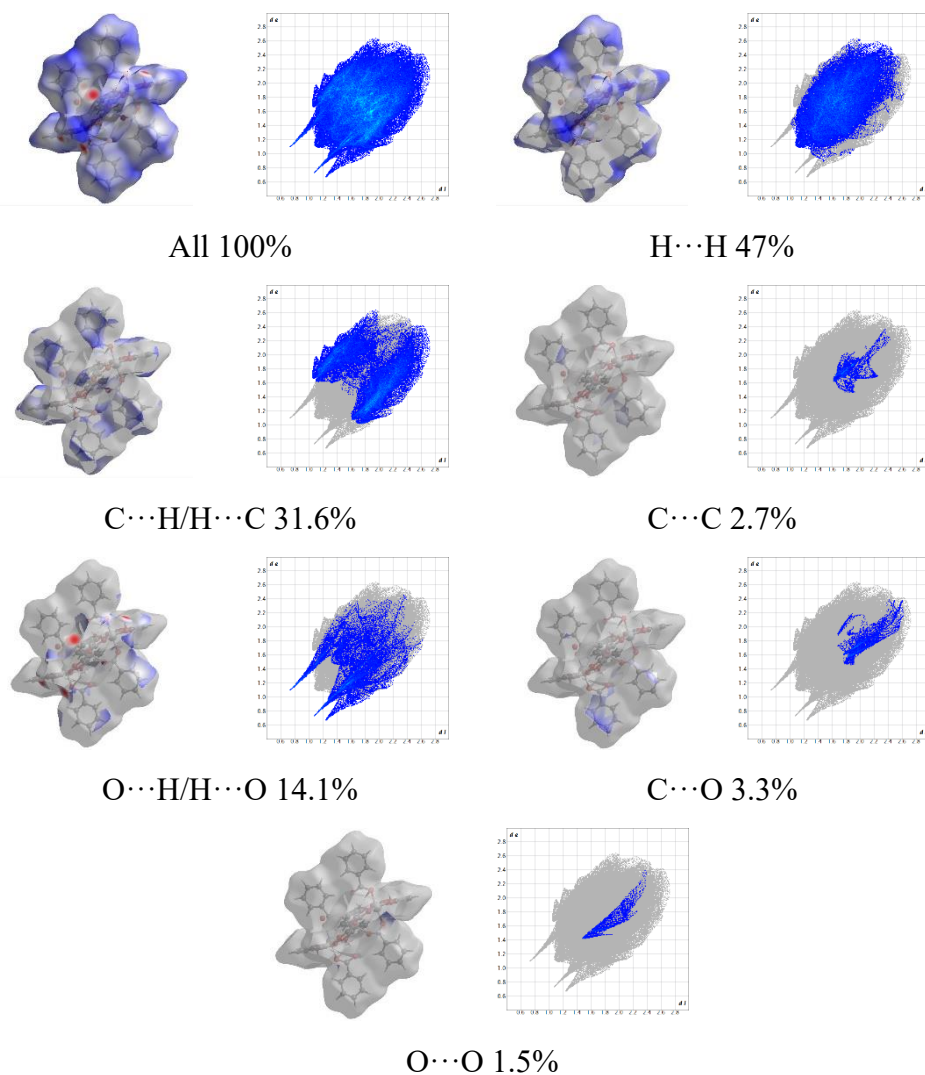


Figure 46. La représentation des empreintes digitales 2D du complexe (**4**) mis en évidence les différentes zones de contacts intermoléculaires

La stabilité du composé (**4**) est principalement due à la formation des interactions de type liaisons hydrogènes intramoléculaires fournis par les différents types de molécules d'eau coordonnées, à savoir les contacts $H\cdots O/O\cdots H$, qui représentent une proportion significative d'environ 14,1 %. De plus, d'autres interactions avec une contribution quantitative mineure à l'empilement cristallin ; $C\cdots C$ (2,7 %), $C\cdots O$ (3,3 %) et $O\cdots O$ (1,5 %). Les résultats quantitatifs de l'analyse de la surface de Hirshfeld sont illustrés dans la figure 100.

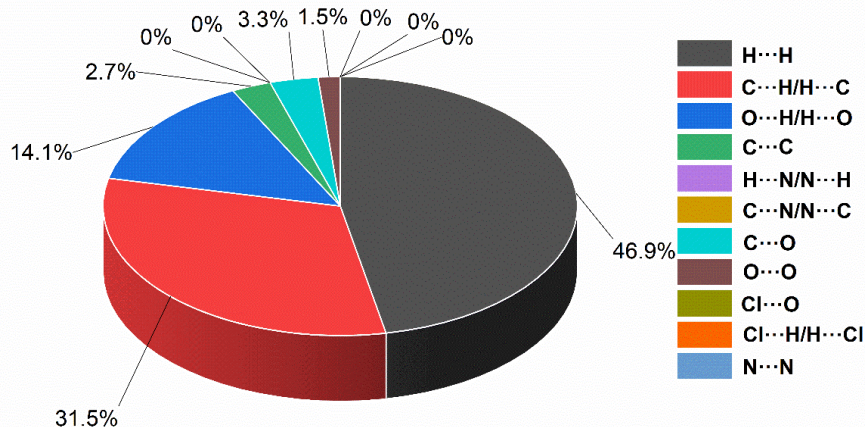


Figure 47. Contributions en pourcentage des contacts

La géométrie de coordination des centres métalliques se reflète également dans les empreintes digitales 2D illustrées dans la figure 101. Seulement les surfaces de Hirshfeld autour les atomes métalliques sont pris en compte.

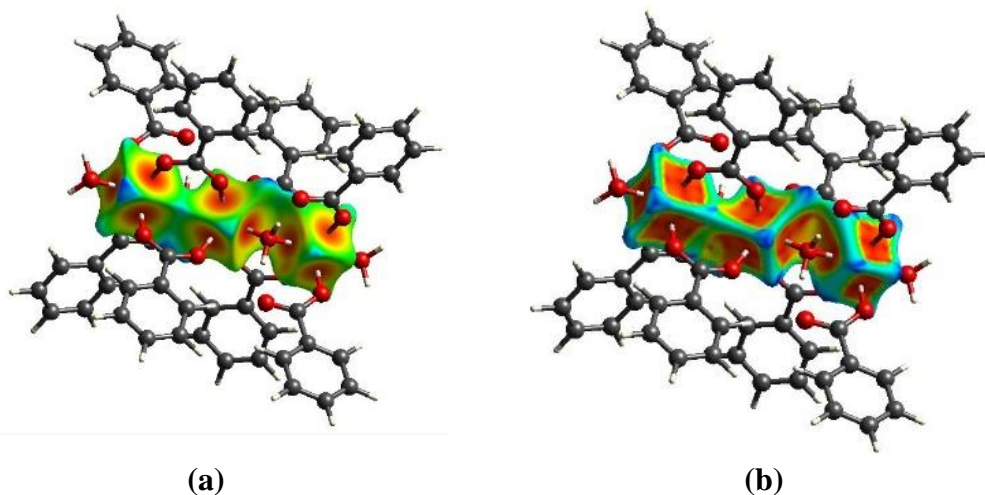


Figure 48. Vue des surfaces de Hirshfeld calculées pour les centres Co (II) ; a) la distance externe (d_e) à la surface dans la plage de 0,9917 à 1,9903 Å, (b) l'indice de forme (S) de $-1,0$ à $+1,0$ (u.a)

Dans la région d'empreinte digitale 2D du Co, les interactions interatomiques indiquent que l'atome de Co a 85,4 % de contacts de type Co–O, et les 14,6 % de contacts restants sont attribués à $H\cdots Co$. Les points rouges alignés superposés pour $d_e + d_i \sim 1,7$ confirme la géométrie symétrique de la coordination (**Figure 102**).

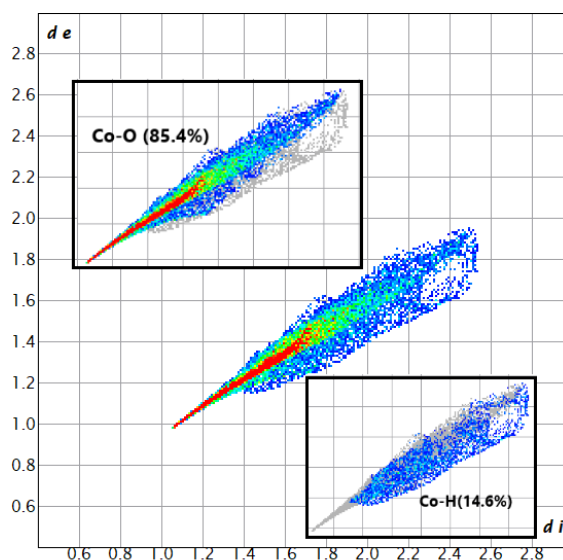


Figure 49. Les tracés d'empreintes digitales bidimensionnels en considérant seulement la surface de Hirshfeld du centre Co(II) dans le complexe trinuéaire (**4**)

A.1.4.3. Spectres d'absorption IR et UV-Visible du complexe (**4**)

Les spectres d'absorption FT-IR et UV-Visible sont représentés dans la figure 103 et la figure 104, respectivement.

Le spectre FT-IR du complexe trinuéaire **4** présente une bande de vibration d'élongation de la liaison Co-O vers 440 cm^{-1} . Une bande à 3242 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H des molécules d'eau. Les vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques apparaissent vers $3089\text{--}2919\text{ cm}^{-1}$. La déformation de ces liaisons est observé vers 1023 cm^{-1} et hors du plan à 998 cm^{-1} . La bande de vibration d'élongation de la liaison C=O apparaît à 1647 cm^{-1} et celle du C-O à 1069 cm^{-1} .

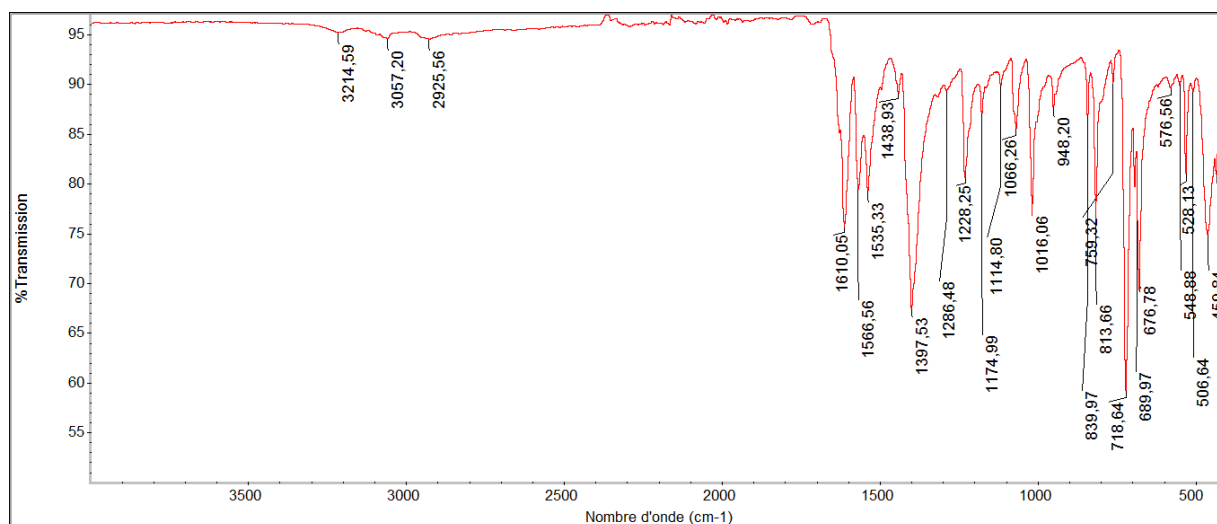


Figure 50. Spectre FTIR du complexe (**4**) en mode ATR

Le spectre d'absorption UV-Visible du complexe trinuéaire (**4**) fait apparaître des bandes d'absorption dans le domaine de l'UV dues aux transitions intra ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. Où, les

transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ apparaissent dans l'intervalle [201-223] et les transitions $n \rightarrow \pi^*$ à 260, 279 nm (Figure 104). La transition $d \rightarrow d$ des ions Co(II) apparaît dans l'intervalle 517-568 nm. Ces résultats confirment l'existence de la liaison ligand – métal.

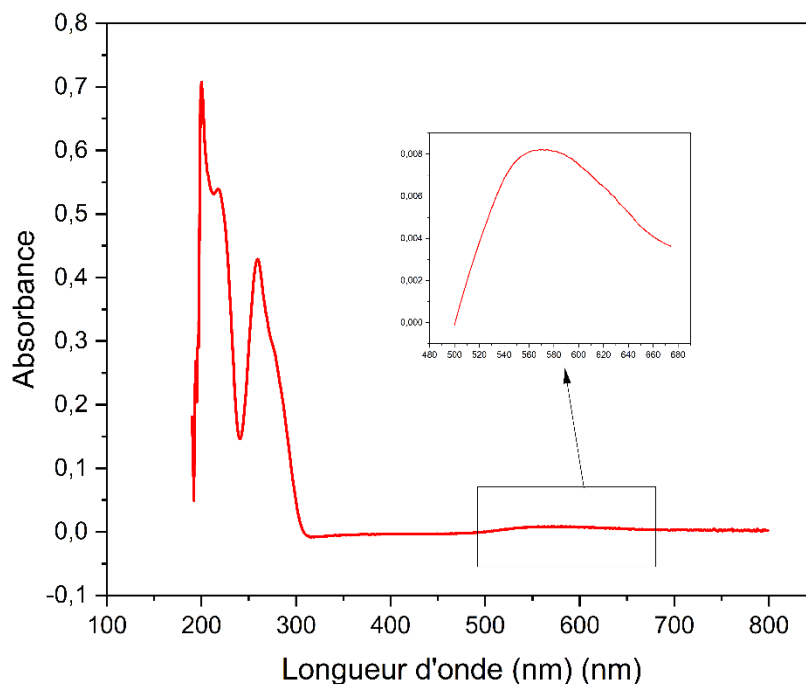


Figure 51. Spectre UV-Vis du complexe **(4)** dans l'éthanol

A.1.4.4. Stabilité thermique du complexe $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ **(4)**

Dans cette étude, quatre pics endothermiques à 96 °C, 129 °C, 265 °C et 391 °C sont observés sur le thermogramme DSC (**Figure 105**). La première perte de masse se produit vers 88 °C, correspond à la libération des molécules d'eau superficielles, ceci est cohérent avec la structure monocristalline. 6% du poids ont été perdus entre 104 et 154 °C en définissant la deuxième étape de décomposition, cela fait référence à l'élimination des molécules d'eau co-cristallisées (molécules d'eau de l'extrémité et celle pontée - voir rayons X).

Un fort pic endothermique est observé à 129 °C. La deuxième perte de masse de 11 % (**Tableau 30**) se situe dans la plage de température de 210 à 290 °C, qui s'accompagne d'un pic endothermique à 129 °C. Cette perte est probablement due à la dégradation de l'acide benzoïque libre (en tant qu'impureté) dans la structure cristalline. À une température plus élevée, une dernière étape de décomposition apparaît sur les courbes ATG dans la plage de température de 291 à 469 °C. A ce stade la perte de poids devient constante est représenté 64 % de la perte du poids totale, ceci peut être expliqué par la fusion des ligands benzoates décomposés.

En effet, ceci est confirmé par un pic endothermique dans le tracé DSC à 392°C, avec une température maximale de dégradation (T_{max}) 406°C. Un dernier petit pic endothermique apparaît à 488 °C, sans aucune perte de masse, qui peut représenter le point de fusion du poids résiduel qui

est d'environ 17 %. La composition de la masse résiduelle peut être attribuée au carbonate métallique ou à l'oxyde métallique.

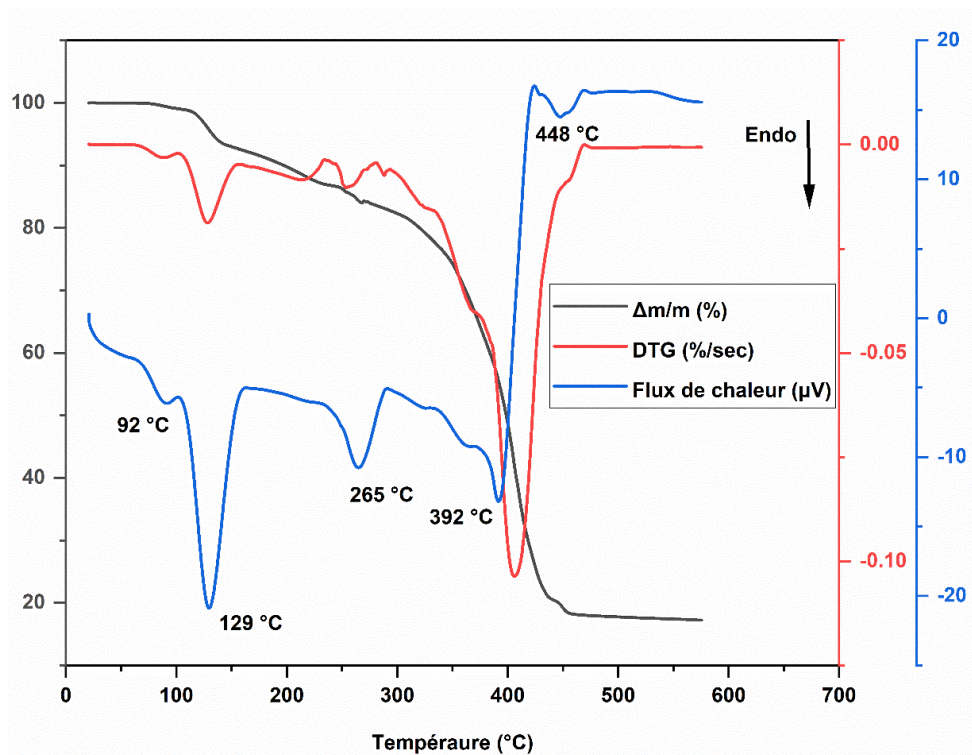


Figure 52. L'analyse ATG–DTG–DSC du complexe trinucléaire (4)

Tableau 28. Les données de la décomposition thermique du complexe trinucléaire (4)

Range de Temperature (°C)	TG (T _{max}) (°C)	DSC range de Température (°C)	DSC (T _{max}) (°C)	Perte de masse (%)	Contribution de la perte de masse Résiduelle (%)
70–103	88	66–101	92	2	Molécules d'eau non-coordonnés
104–154	128	102–160	129	6	Molécules d'eau Coordonnés
161–279	253	210–290	265	11	Benzoates non-coordonnés
291–469	406	291–424	392	64	Benzoates Coordonnés
---	---	425–469	448		

17

A.1.4.5. Etude des propriétés magnétiques du complexe (4)

Les données magnétiques du complexe (4) (Figure 106) confirment leur caractère paramagnétique. Lors d'un refroidissement, le produit χ_{MT} ($9,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) décroît lentement à partir de la température ambiante et atteint une valeur minimale $2,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K.

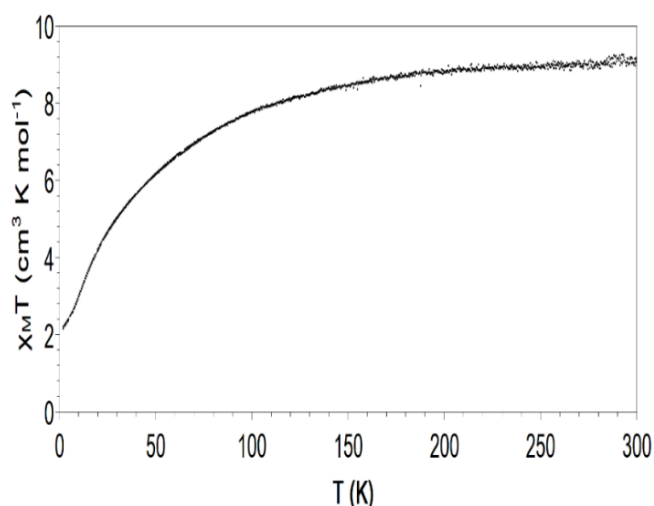


Figure 53. Les données de susceptibilité magnétique molaire du complexe **(4)** recueillies sous le champ appliqué de 0.1T.

A.1.4.6. Etude structurale du complexe trimère $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ **(4)**

a) La structure optimisée du complexe $\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{Benz})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ **(4)**

La structure optimisée du complexe tri-nucléaire **(4)** est obtenue au niveau de la méthode DFT, LANL2DZ est appliquée aux ions Co(II) et B3LYP/6–311G(d,p) pour le reste des atomes. Les cycles benzéniques ont été remplacés par des groupements méthyles pour des raisons de calcul. La structure optimisée est illustrée dans la figure 107.

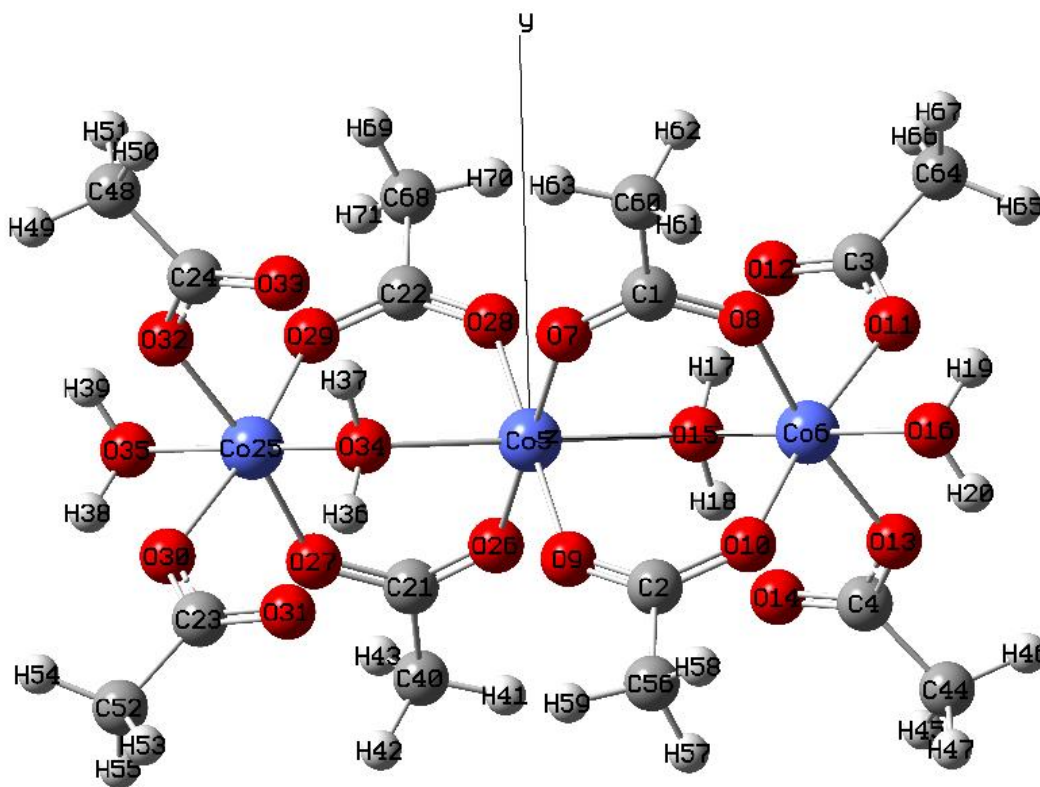


Figure 54. La structure optimisée du complexe **(4)**

b) Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFS) du complexe (4)

A partir des représentations des orbitales frontières du complexe (4) (Figure 108), la densité électronique de l'HOMO est principalement localisée sur l'ion cobalt central et leur environnement de coordination. Cependant, au niveau de l'orbitale LUMO, un déplacement du nuage électronique vers les cœurs de coordination des extrémités a été observé. Ce déplacement est accompagné par des transferts de charge de type Métal→Métal et Métal→Ligand.

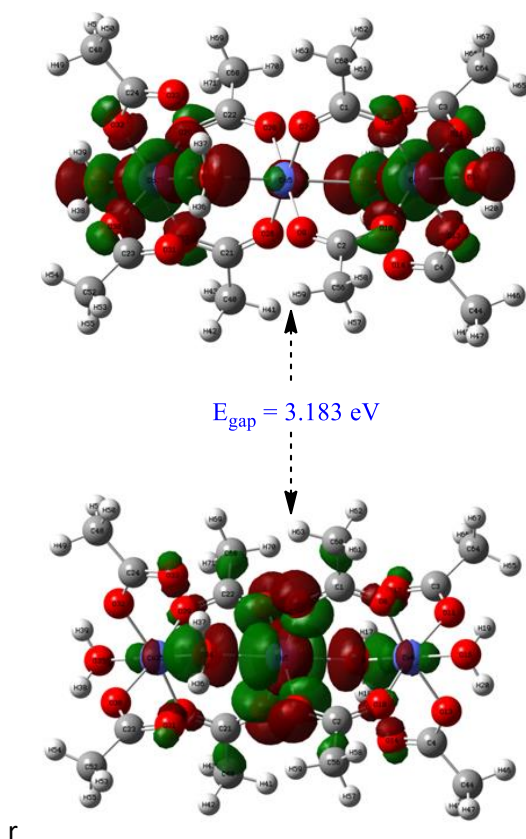


Figure 55. Les orbitales HOMO et LUMO de la structure optimisée du complexe (4) en montrant la distribution de la densité électronique

c) Analyse de l'orbitale de la liaison naturelle (NBO) du complexe (4)

L'analyse des orbitales naturelles du complexe (4) indique que les énergies d'interactions entre l'ion métallique centrale Co5 et les atomes du cœur de coordination sont supérieures à celle entre les ions métalliques des extrémités Co6 et Co25 et leurs cœurs de coordination.

La valeur énergétique E_2 au niveau de l'ion central est de l'ordre de 12 kcal/mol, ce qui correspond à LP(2)O9→LP*(5)Co5, LP(2)O9→LP*(6)Co5, LP(2)O26→LP*(5)Co5, LP(2)O26→LP*(6)Co5, LP(2)O28→LP*(5)Co5, LP(2)O28→LP*(6)Co5, LP(2)O7→LP*(5)Co5 et LP(2)O7→LP*(5)Co5. En note que ces liaisons sont plus fortes que celles attribuées aux Co6-O et Co25-O. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau 31.

Tableau 29. Les valeurs sélectionnées de l'énergie d'interaction de second ordre calculée (E2) des liaisons métal-ligand dans le complexe (4)

Donneur	→	Accepteur	E2 (kcal/mol)	Donneur	→	Accepteur	E2 (kcal/mol)
LP (1)O7	→	LP* (5)Co5	1.20	LP (2)O16	→	LP* (5)Co6	3.02
LP (1)O7	→	LP* (6)Co 5	6.95	LP (1)O26	→	LP* (5)Co5	1.20
LP (1)O9	→	LP* (5) Co 5	1.47	LP (1)O26	→	LP* (6)Co5	6.95
LP (1)O9	→	LP* (6) Co 5	6.85	LP (2)O26	→	LP* (5)Co5	10.31
LP (2) O9	→	LP* (5)) Co 5	12.11	LP (2)O26	→	LP* (6)Co5	12.11
LP (2) O9	→	LP* (6)) Co 5	12.10	LP (1)O28	→	LP* (5)Co5	1.47
LP (1)O15	→	LP* (6)Co5	6.52	LP (1)O28	→	LP* (6)Co5	6.85
LP (1)O11	→	LP* (4)Co6	0.74	LP (2)O28	→	LP* (5)Co5	12.10
LP (2)O11	→	LP* (4) Co6	1.70	LP (2)O28	→	LP* (6)Co5	12.09
LP (2)O11	→	LP* (6) Co6	0.78	LP (1)O27	→	LP* (5)Co25	0.33
LP (1)O13	→	LP* (4)Co6	0.72	LP (1)O29	→	LP* (5)Co25	0.32
LP (1)O10	→	LP* (5)Co6	0.32	LP (1)O39	→	LP* (4)Co25	0.74
LP (1)O8	→	LP* (5)Co6	0.33	LP (2)O30	→	LP* (4)Co25	1.70
LP (1)O34	→	LP* (6)Co5	6.52	LP (2)O30	→	LP* (6)Co25	0.78
LP (1)O29	→	LP* (5)Co25	0.32	LP (2)O32	→	LP* (4)Co25	1.66
LP (1)O34	→	LP* (6)Co5	6.52	LP (2)O32	→	LP* (6)Co25	0.79
LP (1)O16	→	LP* (4)Co6	0.07	LP (2)O35	→	LP* (4)Co25	1.29
LP (1)O16	→	LP* (5)Co6	0.27	LP (2)O35	→	LP* (5)Co25	3.02
LP (2)O16	→	LP* (4)Co6	1.29				

LP: Donneur de paire (s) isolée(s) (O), LP*: Accepteur à orbital anti-liant de valence non rempli (Co)

La configuration électronique naturelle des atomes de Co à l'état fondamentale de ce complexe est rapportée comme suit :

Co 5 [core]4S(0.13)3d(4.17)

Co 25 [core]3d(3.60)4p(0.01)5S(0.14)

Co 56 [core]3d(3.60)4p(0.01)5S(0.14)

Les données fournies confirment que le complexe octaédrique possède une "d" coquille plus vacante, et les ions Co (II) sont à l'état $[d^7-d^7-d^7]$.

d) Les paramètres globaux de la réactivité du complexe (4)

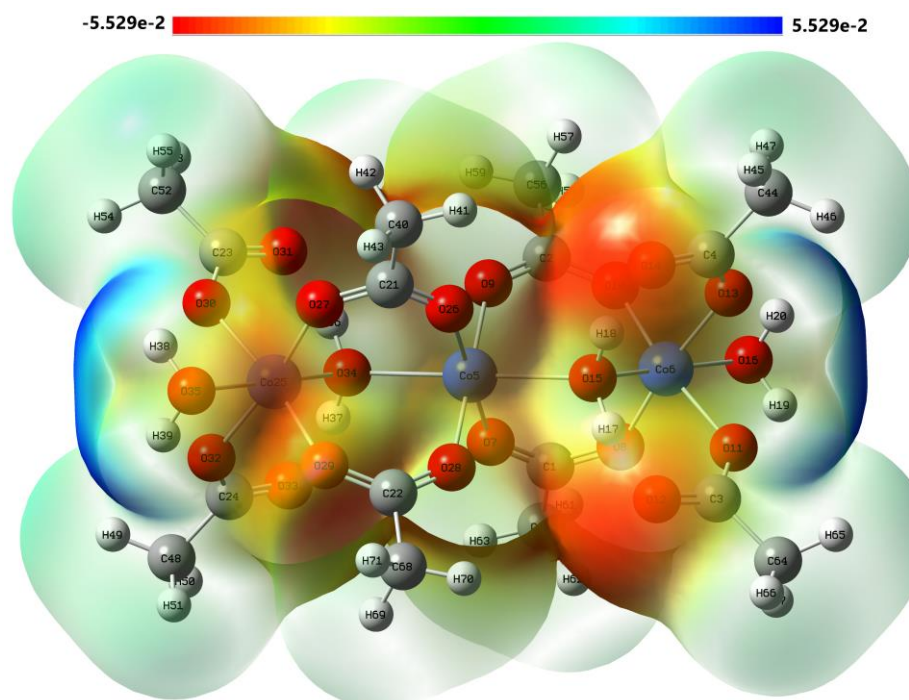
Les indices globaux de la réactivité ont été calculés à partir des énergies des orbitales HOMO et LUMO. Le complexe (4) a montré un caractère fortement électrophile ($\omega = 2.598$ (eV)), qui est responsable de l'activité antioxydante. La valeur de douceur ($0,314$ eV⁻¹) conduit à un processus de transfert de charge important, donc une activité biologique élevée. En appliquant le concept d'électronégativité de Pauling, ce composé a une grande capacité à attirer un électron vers lui, grâce au grand nombre d'atomes d'oxygènes. Cela améliore l'affinité de liaison vis-à-vis les protéines bactériennes. Les résultats sont indiqués dans le tableau 32.

Tableau 30. Résultats des descripteurs globaux de réactivité du complexe (4)

E_H (eV)	E_L (eV)	I (eV)	A (eV)	μ (eV)	χ (eV)	η (eV)	S (eV ⁻¹)	ω (eV)
-5.658	-2.475	5.658	2.475	-4.067	4.067	3.183	0.314	2.598

e) Potentiel électrostatique de surface (ESP) du complexe (4)

La représentation 3D de ESP du complexe (4) a été réalisée à partir de la géométrie optimisée. La figure 109 indique que la région neutre avec un potentiel proche de zéro se trouve autour des groupements méthyles. Les atomes d'oxygènes confirment leur nucléophilicité. Cependant, les hydrogènes périphériques apparaissent dans la région faiblement électrophile. Les groupements -OH₂ des extrémités présentent un caractère fortement électrophile. Ces résultats impliquent que ce complexe prouve leur aptitude d'être profondément liés au potentiel électrostatique moléculaire positif des microorganismes.

**Figure 56.** La surface de potentiel électrostatique moléculaire du complexe (4)**f) Etude du docking moléculaire du complexe (4)**

Les présentations 3D et 2D des interactions ligand-récepteur données dans la figure 110 (a-f), et les interactions de type liaisons hydrogènes sont regroupées dans le tableau 33.

Les interactions entre le composé (4) et la protéine de chaque bactérie testée expérimentalement sont comme suit :

Les acides aminés ARG (36, 151) TRP (32), ALA (208), GLU (211) et GLY (152, 209) constituent le site active de l'E. coli (1hnj-Gyrase A) avec lequel le complexe tri-nucléaire s'interagit avec un

score de liaison de $-7,3$ kcal/mol. Le ligand interagit également avec la protéine de *Staphylococcus aureus* à travers les résidus d'acides aminés suivants : GLU (62, 112), PHE (232, 273, 306), HIS (47, 50), ASP (195), LEU (223), SER (82, 194), LYS (84), ARG (88), GLY (49, 83), VAL (224), ALA (239) et PRO (53) avec un score de $-8,9$ kcal/mol. La protéine *S. pneumonia* (2xd5) interagit avec une énergie de liaison par affinité de $-9,2$ kcal/mol à travers les résidus d'acides aminés ARG (88, 350), LYS (84, 603), TYR (598), ASP (195, 453), GLY (49, 83), HIS (47, 50), ALA (239, 345), LEU (223, 344), PHE (232, 341), GLN (348), SER (82) et VAL (224).

Une meilleure conformation dont l'énergie de liaison ($-7,3$ kcal/mol) est obtenue avec la protéine *P. aeruginosa* (7bor-gyrase A, C) via les acides aminés : ARG (A:248, C:77, 208C, 219C), LYS (A:23, A:24, C:211), GLU (C:90, C:205, C:216), ASP (A:22), ALA (C:26, C:212), SER (C:86), LEU (C:40) et ILE (C:215, C:222).

Différents types d'interactions (Charges Attractives, Liaisons Hydrogènes Conventionnelles, ...) ont été développés entre le ligand (**4**) et la protéine *Klebsiella pneumoniae* (PDB ID: 3rp6) : par les liens d'acides aminés : LYS36, HIS157, ASP285, SER156, ARG103, ILE264, et VAL32 avec une affinité de -8.5 kcal/mol. L'activité anti-inflammatoire a été modélisée en utilisant la protéine ovalbumine (PDB ID ; 1ova), les acides aminés responsables de cette activité sont : GLU (B:261, B:212, D:129), VAL (B:43, B:210, B : 389), ALA (B:46, D:87F), SER (D:319, D:87C, B:265), ASP (D:87B), LYS (B:42, D:69, D:83A), et GLN (B:262). Le score de $-6,6$ kcal/mol indique une activité anti-inflammatoire modérée.

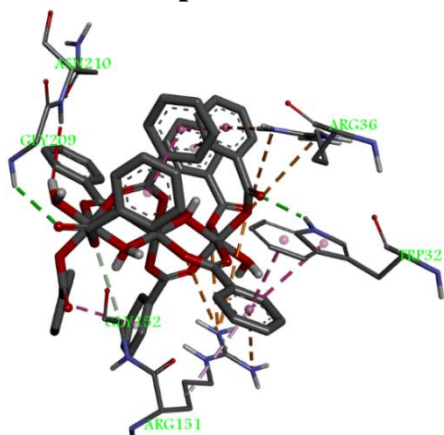
Les liaisons Hydrogènes formées entre le ligand (**4**) et les protéines mentionnées précédemment ont été trouvées avec des distances D–H...A comprises entre [$1,761-2,779$ Å] (où D : donneur, A : accepteur). Cela est principalement mise en jeu par les résidus d'acides aminés suivant : TRP (A:32), GLY (A:209), SER (A:82), PHE (A:232), GLU (A:349), SER (A:86), GLU (A:90), HIS(A:157), ASP(A:285), LYS (A:42), GLU (A:261) et SER (A:265).

Tableau 31. Les liaisons hydrogènes impliquées dans le complexe (**4**) avec les protéines bactériennes ($d \leq 4$ Å)

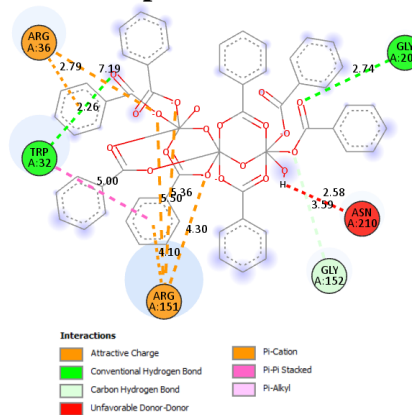
Récepteur	Résidus	Distance (Å)
<i>Escherichia coli</i> (PDB ID: 1hnj)	TRP32:HE1 – O6	2.256
	GLY209:HN – O8	2.745
<i>Staphylococcus aureus</i> (PDB ID: 1jjj)	SER82:O – H2T	2.765
	SER82:O – H1T	2.475
	PHE232:O – H2T	2.149
	GLU349:OE2 – H1T	1.761
<i>Streptococcus pneumonia</i> (PDB ID: 2xd5)	SER86:HG – O3	2.478
	GLU90:OE2 – H2T	2.381
	HIS157:HN – O6	2.368
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (PDB ID: 7bor)	HIS157:HD1 – O6	1.912
	ASP285:OD2 – H2T	2.154

Egg albumin (PDB ID: 1ova)	ASP285:OD2 – H1T	2.477
	LYS42:HZ3 – O10	1.908
	GLU261:OE1 – H2W	2.651
	GLU261:OE1 – H1W	2.779
	GLU261:O – H2T	2.387
	SER265:OG – H2T	2.038

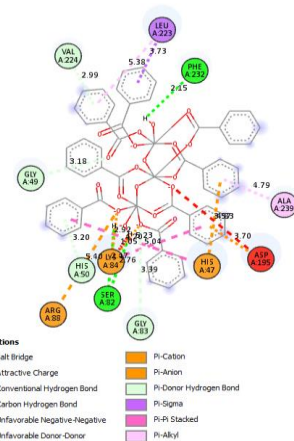
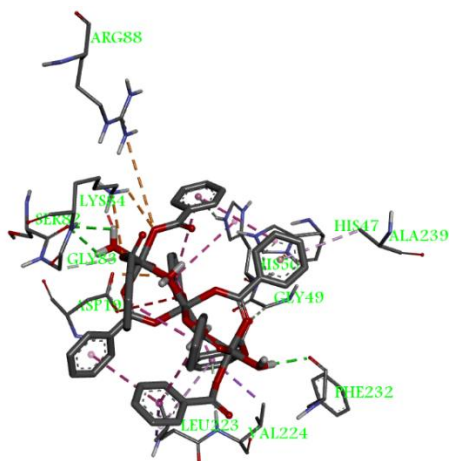
Les représentations 3D



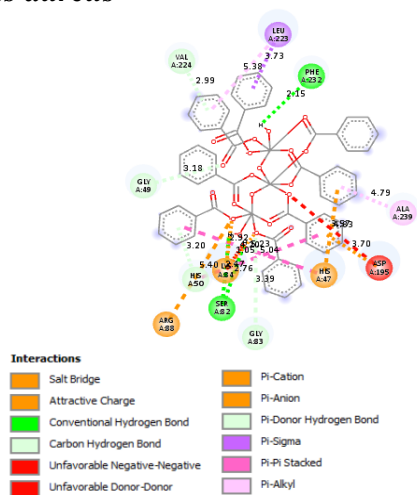
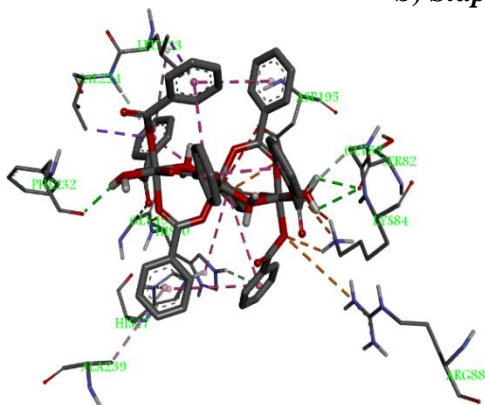
Les représentations 2D



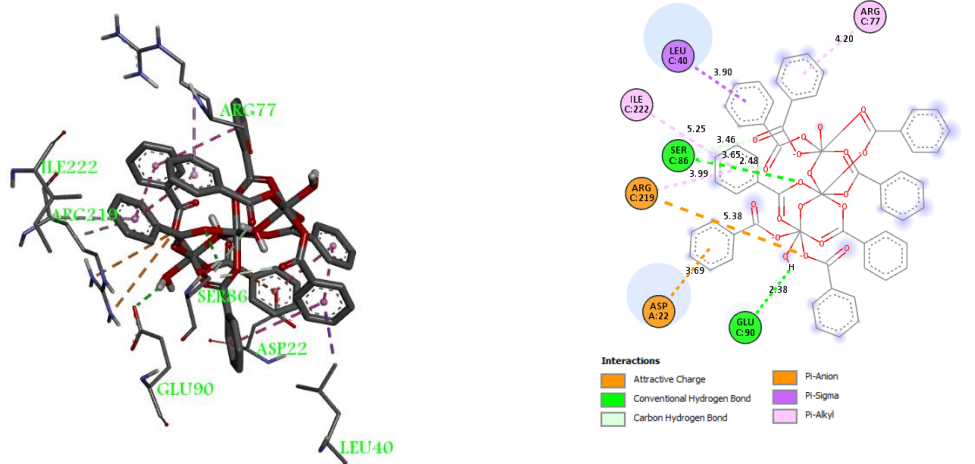
a) *Escherichia Coli*



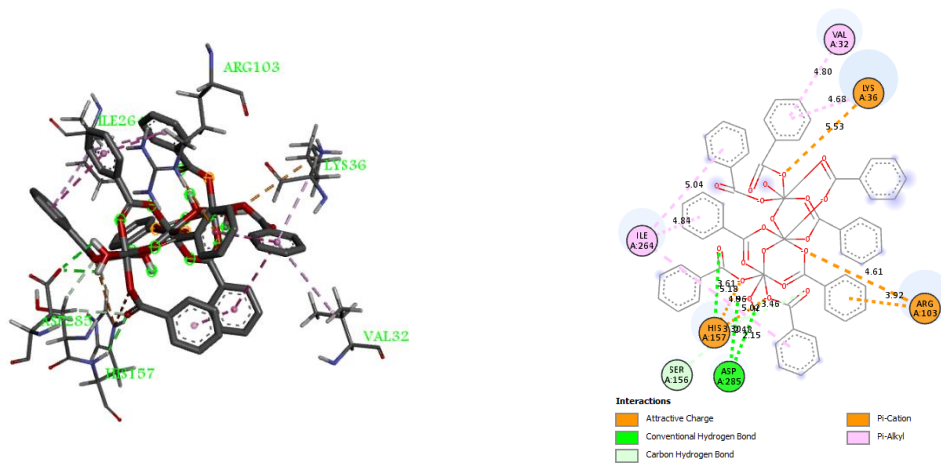
b) *Staphylococcus aureus*



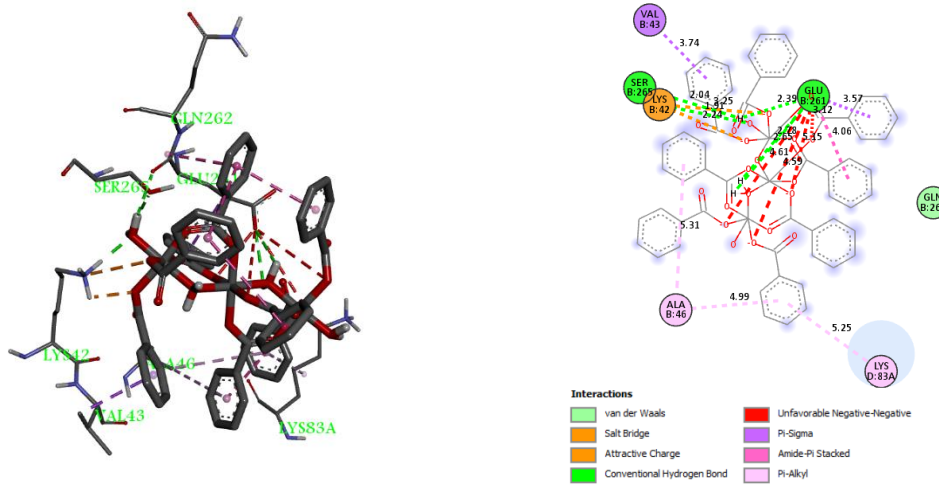
b) *Streptococcus pneumoniae*



c) *Pseudomonas aeruginosa* PAO1



e) *Klebsiella pneumoniae*



f) Ovalbumine

Figure 57. Les représentations 3D et 2D de la conformation la plus stable du complexe trinuécléaire (4) dans le site actif de chaque protéine

A.2. EVALUATION DES ACTIVITES BIOLOGIQUES

A.2.1. Activité antimicrobienne des complexes de coordination

Les complexes synthétisés (**1**), (**2**), (**3**) et (**4**) ont été testés pour leur activité antimicrobienne par la méthode de diffusion sur disque d'agar, contre six souches bactériennes et un champignon pathogène en utilisant différentes concentrations. Les résultats de l'activité sont présentés dans le tableau **34** et ont été comparés à la gentamicine et à la pénicilline comme médicaments de référence.

Les résultats de l'activité antimicrobienne ont montré que tous les complexes testés (**1**, **2**, **3** et **4**) ainsi que les standards (pénicilline et gentamicine) étaient biologiquement actifs contre au moins quatre souches microbiennes. De plus, les complexes métalliques (**2**), (**3**) et (**4**) ont révélé une bonne activité contre toutes les souches à Gram-positives et à Gram-négatives testées avec des valeurs de concentration minimale inhibitrice (CMI) allant de 2,5 mg/mL à 31,25 µg/mL.

Le complexe (**2**) s'est avéré le plus actif contre toutes les souches testées par rapport aux autres complexes (**1**), (**3**) et (**4**). En effet, la plus grande zone d'inhibition a été observée contre la souche de champignon *C. albicans* ATCC 90029 avec une valeur de CMI à 31,25 µg/mL. En outre, une forte activité antibactérienne a été détectée contre toutes les souches bactériennes testées avec des valeurs de CMI comprises entre 625 et 250 µg/mL. Le complexe (**4**) a montré une large zone d'inhibition contre la souche à Gram-négative *K. pneumonia* avec une CMI de l'ordre de 312.5 mg/mL. Les complexes testés (**1**), (**3**) et (**4**) n'ont montré aucune zone d'inhibition vis-à-vis la souche fongique *C. albicans*. Cependant, tous les complexes métalliques testés étaient moins actifs par rapport aux antibiotiques de référence.

La résistance aux antibiotiques est actuellement l'une des menaces les plus graves pour la santé mondiale, la sécurité alimentaire et le développement. Ce phénomène est causé par le mauvais usage des antibiotiques, que les traitements soient trop courts/longs ou à des doses inappropriées. En conséquence, un nombre croissant d'infections, telles que la pneumonie, la tuberculose ou la gonorrhée, et la salmonellose, deviennent de plus en plus difficiles à traiter avec des antibiotiques usagés qui perdent leur efficacité. Pour cette raison, il est nécessaire de développer de nouvelles approches plus pratiques pour lutter contre ces pathologies.

Actuellement, l'utilisation de complexes d'ions métalliques comme agents antimicrobiens est l'une des nouvelles stratégies utilisées pour inhiber la croissance microbienne. En effet, les complexes d'ions métalliques sont absorbés dans les parois cellulaires des micro-organismes, ce qui perturbe les processus respiratoires des cellules et empêche ainsi la synthèse des protéines nécessaires à la croissance ultérieure des micro-organismes [219].

Tableau 32. Activité antimicrobienne des complexes synthétisés (**1**, **2**, **3** et **4**) et standards.

Complexes/ standards	Dilution (mg/ml)	Zone d'inhibition (mm)							
		<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>K. pneumoniae</i>	<i>S. aureus</i> ATCC 25923	STP	<i>F. cereoginosa</i> ATCC 1117	<i>C. albicans</i> ATCC 90029	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
(1)	10	10 ± 0.3	16 ± 0.3	-	12 ± 0.1	8 ± 0.5	-	NT	NT
	5	7 ± 0.2	10 ± 0.1	-	9 ± 0.2	7 ± 0.3	-	-	-
	2.5	-	7 ± 0.5	-	8 ± 0.3	-	-	-	-
	1.25	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.625	-	-	-	-	-	-	-	-
CMI (mg/ml)	2.5	1.25	1.25	1.25	2.5	-	-	-	-
(3)	10	9 ± 0.4	17 ± 0.2	13 ± 0.3	14 ± 0.1	12 ± 0.1	-	NT	NT
	5	7 ± 0.3	12 ± 0.3	9 ± 0.2	10 ± 0.2	10 ± 0.3	-	-	-
	2.5	-	9 ± 0.4	8 ± 0.4	10 ± 0.3	9 ± 0.5	-	-	-
	1.25	-	8 ± 0.3	-	8 ± 0.5	8 ± 0.4	-	-	-
	0.625	-	-	-	-	-	-	-	-
CMI (mg/ml)	2.5	0.625	1.25	0.625	0.625	-	-	-	-
(4)	10	7 ± 0.2	21 ± 0.1	7 ± 0.1	13 ± 0.3	9 ± 0.1	-	NT	NT
	5	-	18 ± 0.3	-	12 ± 0.2	7 ± 0.3	-	-	-
	2.5	-	14 ± 0.5	-	8 ± 0.5	-	-	-	-
	1.25	-	10 ± 0.2	-	7 ± 0.4	-	-	-	-
	0.625	-	7 ± 0.3	-	-	-	-	-	-
CMI (mg/ml)	5	0.3125	5	0.625	2.5	-	-	-	-
(2)	1	15 ± 0.3	12 ± 0.3	10 ± 0.6	NT	8 ± 0.5	26 ± 0.1	10 ± 0.3	12 ± 0.1
	0.5	9 ± 0.2	8 ± 0.1	8 ± 0.3	-	7 ± 0.3	20 ± 0.4	8 ± 0.1	9 ± 0.2
	0.25	7 ± 0.5	-	8 ± 0.2	-	-	15 ± 0.3	-	8 ± 0.3
	0.125	-	-	8 ± 0.5	-	-	11 ± 0.6	-	-
	0.0625	-	-	-	-	-	9 ± 0.6	-	-
CMI (mg/ml)	0.125	0.25	0.0625	-	0.25	0.03125	0.25	0.25	0.125
Pénicilline	10 µg/disk	40 ± 0.3	23 ± 0.3	32 ± 0.4	32 ± 0.4	32 ± 0.3	20 ± 0.4	-	-
Gentamicine	10 µg/disk	38 ± 0.2	27 ± 0.1	34 ± 0.2	41 ± 0.5	39 ± 0.1	19 ± 0.2	-	-

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± SD de trois mesures (p < 0,05). (-) Aucune zone d'inhibition autour des disques. CMI : la concentration minimale inhibitrice. NT : non testé

Les résultats de l'activité antimicrobienne pourraient s'expliquer par la bonne coordination de l'ion métallique avec les ligands chélateurs pyridine et benzoate, entraînant le chevauchement de l'orbite du ligand et le partage partiel de la charge positive de l'ion avec les groupes donneurs, induisant une

diminution dans la polarité de l'ion métallique. Ainsi, l'amélioration du caractère lipophile du complexe d'ions métalliques. Cela améliore la pénétration des complexes à travers les membranes lipidiques, entraînant la désactivation des sites de liaison sur les enzymes des microorganismes [220,221], la présence de ligands donneurs (N) comme les groupes pyridines et les effets chélateurs dans le complexe Co^{II} peuvent contribuer à l'amélioration de l'activité antimicrobienne. De plus, le rôle important du groupe benzoate en tant que ligand dans la délivrance de complexes aux cellules bactériennes peut améliorer les effets antimicrobiens [222].

De plus, tous les complexes testés sont hydrosolubles montrant leur compatibilité avec les systèmes physiologiques humains et leur perspective pour la pharmacologie humaine après des tests de toxicité *in vivo* [222].

A.2.2. Activité antioxydante des complexes de coordination

Dans cette étude, les complexes Co^{II} (**1**, **2**, **3** et **4**) ainsi que les molécules de référence (BHA, BHT, acide ascorbique et quercétine) ont été testés pour leurs activités antioxydantes en utilisant cinq méthodes différentes à savoir le piégeage des radicaux libres DPPH, la capacité antioxydante totale (CAT), le pouvoir antioxydant réducteur du fer (FRAP), le piégeage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'activité antioxydante par thiocyanate ferrique (FTC). En effet, tous les échantillons testés agissent comme antioxydants dans la plupart des systèmes testés et les résultats sont présentés dans le tableau 35.

Tableau 33. Résultats des activités antioxydantes des complexes Co^{II} (**1**, **2**, **3** et **4**) et standards

Complexes/ standards	Test DPPH ^a IC ₅₀ (µg/mL)	Test FTC ^a % d'inhibition	Test CAT ^a µg EAA/mg pr	Test H ₂ O ₂ % d'inhibition	Test FRAP µg EAA/mg pr
1	ND	65.01 ± 1.14	10.68 ± 0.013	NT	NT
3	380.05 ± 0.26	82.75 ± 0.75	9.09 ± 0.043	NT	NT
4	ND	54.0 ± 0.32	7.29 ± 0.064	NT	NT
2	24,8 ± 0,55	NT	29.23 ± 0.008	65.78 ± 0.67	4.94 ± 0.01
BHA^b	6.82 ± 0.49	41.92 ± 0.43	-	NT	-
BHT^b	22.32 ± 0.02	87.31 ± 0.27	-	NT	-
Acide Ascorbique^b	3.10 ± 0.002	61.86 ± 1.26	-	62.32 ± 0.26	-
Quercetine^b	NT	46.07 ± 0.25	-	NT	-

^a Les valeurs sont exprimées en moyennes ± SD de trois mesures ($p < 0,05$), ^b Composés de référence, NT : Non testé, ND : non détecté.

Dans le dosage au thiocyanate ferrique (FTC), le composé (**3**) a présenté une bonne activité antioxydante avec un pourcentage d'inhibition égal à 82,75%, supérieur à celui des composés (**1**), (**4**), BHA, quercétine et acide ascorbique. Mais, cette activité était légèrement inférieure à celle du BHT

(87,31%) à la concentration de 100 µg/mL. Les deux complexes (**1**) et (**4**) ont montré une forte activité antioxydante que le BHA et la quercétine à la même concentration.

La capacité antioxydante totale (CAT) des complexes testés (**1-4**) a été évaluée par la méthode au phosphomolybdène et les résultats sont exprimés en µg équivalents d'acide ascorbique par milligramme de complexe en utilisant la courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique (**Figure 111**). En fait, le composé (**2**) a montré une forte activité antioxydante totale ($29,23 \pm 0,008 \mu\text{g EAA/mg pr}$) suivi respectivement par les composés (**1**), (**3**) et (**4**).

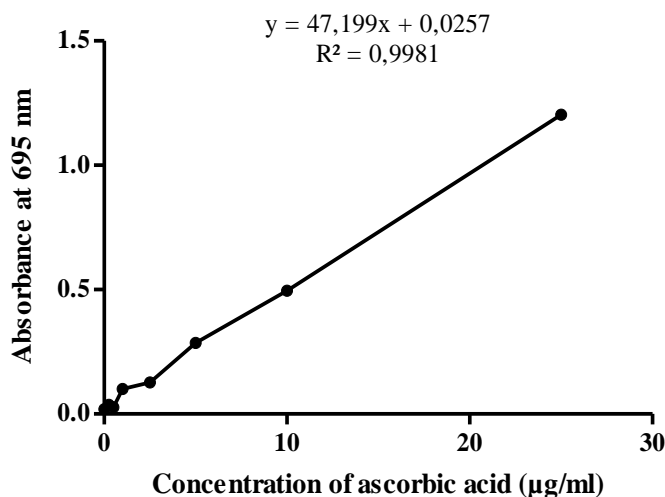


Figure 58. Courbe d'étalonnage de l'acide ascorbique pour l'activité antioxydante totale (Moyenne \pm SD de trois essais)

La forte activité antioxydante observée dans le test au thiocyanate ferrique et la capacité antioxydante totale pourraient s'expliquer par la polarité des complexes testés. En effet, les antioxydants non polaires peuvent présenter un pouvoir antioxydant plus fort dans les émulsions car ils se concentrent dans la phase lipidique et les antioxydants polaires restent dans la phase aqueuse et sont donc moins efficaces pour protéger les lipides [223].

Le complexe (**2**) a montré une forte capacité à piéger les radicaux libres DPPH avec un pourcentage d'inhibition de $24,8 \pm 0,55\%$ à une concentration de 100 µg/mL. De plus, les composés (**3**) et (**4**) ont présenté une activité antioxydante modérée avec des valeurs de pourcentage d'inhibition à $54,75 \pm 0,56$ et $32,53 \pm 0,77 \%$, respectivement à la concentration de 400 µg/mL. Cependant, cette activité est inférieure à celle des molécules de référence.

Plusieurs chercheurs ont rapporté que l'activité antioxydante des complexes de cobalt est plus active que celle des ligands contre le radical libre DPPH [224,225]. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'activité antioxydante des ligands libres augmente lors de la coordination avec un ion métallique, entraînant l'acquisition d'un centre métallique supplémentaire pour le piégeage des radicaux libres

par ces composés, ce qui induit une augmentation de la capacité de ces molécules à stabiliser les électrons non appariés et ainsi piéger les radicaux libres [226].

Dans le test FRAP, le complexe (**2**) a révélé une bonne capacité à réduire le fer, avec une valeur de $4,94 \pm 0,01 \mu\text{g EAA/mg pr}$. Ce résultat est en accord avec les données de Jafari et al., 2017 [227], qui indiquent la forte activité du complexe de cobalt (II) pour réduire le fer III en fer II.

Les résultats d'activité antioxydante ont montré la capacité du complexe (**2**) à piéger les radicaux libres H_2O_2 avec un pourcentage d'inhibition de $65,78 \pm 0,67\%$ par rapport à l'acide ascorbique ($62,32 \pm 0,26\%$) utilisé comme molécule de référence. Le peroxyde d'hydrogène est une espèce moléculaire très importante en raison de sa capacité à pénétrer les membranes biologiques. Cette espèce réagit avec les ions métalliques comme le fer et le cuivre via des réactions de Fenton ou de Haber-Weiss en présence d' $\text{O}_2^{\bullet-}$ pour générer des radicaux hydroxyles dans les cellules et peut provoquer de nombreux effets toxiques [228]. La puissante activité de piégeage de H_2O_2 observée dans le composé (**2**) pourrait être expliquée par les paramètres de réactivité locale obtenus par la méthode DFT, qui indiquent que les atomes d'hydrogène : H(6), H(11), H(12), H(13), $\text{H}^i(6)$, $\text{H}^i(11)$, $\text{H}^i(12)$ et $\text{H}^i(13)$ des cycles benzoate et pyridine, sont des sites très réactifs vis-à-vis des attaques des radicaux libres.

La puissante activité antioxydante des complexes (**1-4**) dans la plupart des essais pourraient être attribuée à la présence d'une configuration électronique à couche ouverte [229]. En fait, des recherches antérieures ont rapporté que la complexation du métal de transition 3d avec des ligands facilite le transfert d'électrons en augmentant l'activité antioxydante des complexes [230].

En revanche, d'autres chercheurs ont attribué la forte activité antioxydante du complexe Co (II) à la nature des ligands attachés [231–233].

A.2.3. Activité anti-inflammatoire des complexes de coordination

Les propriétés anti-inflammatoires *in vitro* des complexes Co^{II} (**1**, **2**, **3**, et **4**) ont été testées pour évaluer leur capacité à inhiber la dénaturation de l'ovalbumine et les résultats sont illustrés dans les figures 112 et 113. Selon les résultats obtenus, tous les composés testés et le médicament standard (diclofénac) préviennent la dénaturation des protéines d'une manière dépendante de la concentration. A la concentration de 1 mg/mL, le composé (**3**) a montré l'effet anti-inflammatoire le plus élevé avec un pourcentage d'inhibition de 35,23%, suivi du composé (**1**) (30,92%) et enfin le composé (**4**) qui a montré l'activité anti-inflammatoire la plus faible à 2,71%. De plus, à une concentration de 4 mg/mL, le complexe (**2**) a présenté un effet anti-inflammatoire modéré avec un pourcentage d'inhibition égal à 11,48 %. En revanche, tous les complexes métalliques testés étaient moins actifs que le médicament de référence qui inhibe complètement la dénaturation des protéines à la concentration de 1 mg/mL.

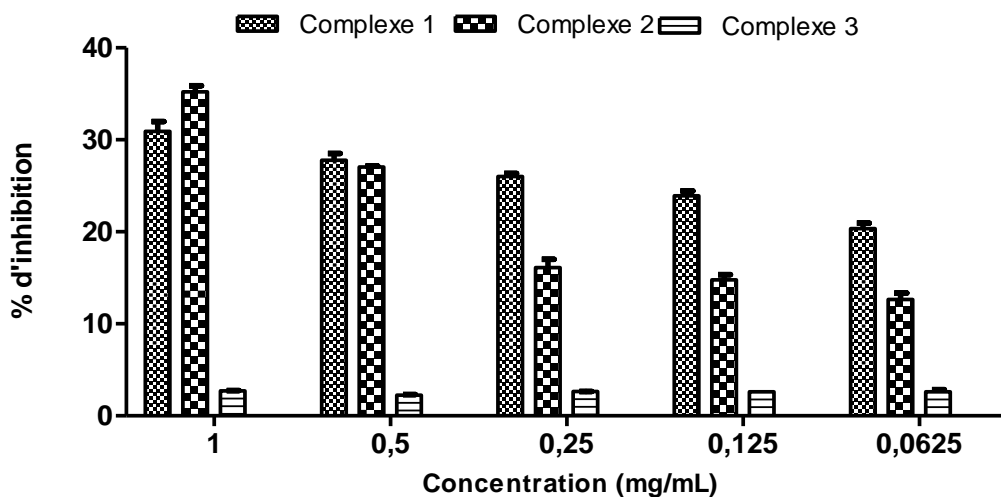


Figure 59. Activité anti-inflammatoire *in vitro* des complexes Co^{II} (1), (3) et (4)

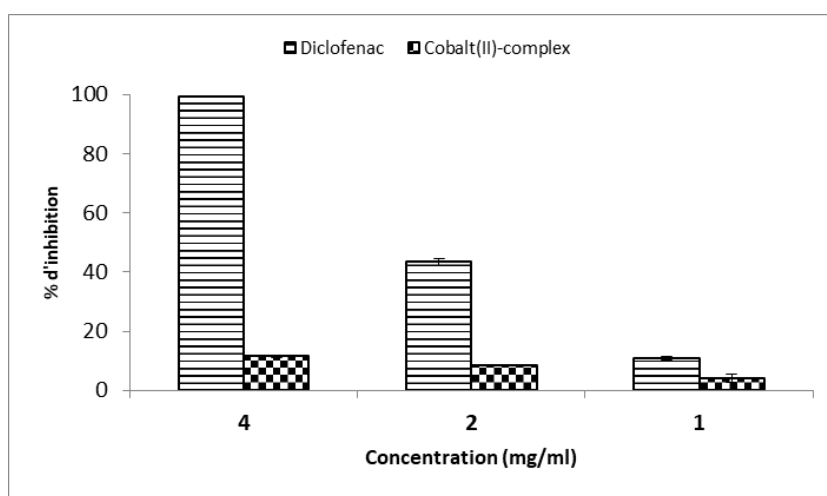


Figure 60. Activité anti-inflammatoire *in vitro* du complexe (2)

La dénaturation des protéines est générée sous l'action de divers agents physiques et/ou chimiques qui modifient la force électrostatique et hydrophobiques de disulfure ainsi que les liaisons hydrogène des protéines, affectant leur solubilité [234]. La dénaturation des composants protéiques intracellulaires est associée à des lésions tissulaires, entraînant des maladies inflammatoires telles que la polyarthrite rhumatoïde. Par conséquent, il existe des preuves claires que la capacité des médicaments ou des composés synthétiques à inhiber la dénaturation des protéines avec une activité anti-inflammatoire potentielle [50].

En effet, plusieurs études ont montré que de nombreux anti-inflammatoires non stéroïdiens tels que le diclofénac, l'ibuprofène, le fenclofénac et l'acéclofénac ont des groupes acides carboxyliques dans leurs structures provoquant une irritation gastrique [235]. Par conséquent, le composé (4) a présenté l'effet anti-inflammatoire le plus faible avec une valeur de 2,71 % même s'il contient sept groupes carboxyle. Ce résultat pourrait s'expliquer par le recouvrement des groupements carboxyles sur le complexe [236].

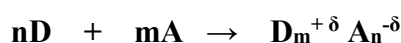
B : LES MATERIAUX CRISTALLINS

Dans cette deuxième partie, nous allons présenter l'étude des matériaux cristallins de type complexes de transfert de charge (CTC) préparés à partir des donneurs- π déjà synthétisés par Dr BENBELLAT Noura [160]. Ces molécules ont été choisies, d'une part comme donneurs d'électrons- π précurseurs de matériaux cristallins (CTC) et d'autre part comme ligands de matériaux à propriétés électriques et magnétiques dans le but d'établir dans le domaine des conducteurs-magnétiques, des interactions π -d entre les électrons de conduction de la partie organique et les spins localisés du système métallique inorganique. Malheureusement, tous les matériaux hybrides synthétisés ont été isolés à l'état poudre, de ce fait leur propriétés magnétiques n'ont pas été étudiés.

B.1. CARACTERISATION DES COMPLEXES DE TRANSFERT DE CHARGE SYNTHETISES (CTC)

Pour obtenir les (CTC), nous avons utilisé la méthode de synthèse directe d'oxydoréduction en solution. Les deux constituants équimolaires dérivés du TTF et TCNQ sont dissous séparément dans un même solvant à l'ébullition, puis les deux solutions chaudes obtenues sont filtrées. Ensuite, les deux filtrats issus sont recueillis puis mélangés à chaud dans un seul bécher.

Deux complexes sont précipités à chaud sous forme de cristaux, d'autres sont précipités sous forme de poudre ou de cristaux après refroidissement lent de la solution résultante et évaporation partielle du solvant. La réaction d'échange électronique entre le donneur (TTF) et l'accepteur (TCNQ), peut être résumée par l'équation suivante :



B.1.1. Les morphologies des complexes de transfert de charge synthétisés

Les morphologies des complexes de transfert de charge synthétisés ont été obtenues à l'aide d'un microscope Optical Technology (OPTECH). Le grossissement (Gr) utilisé : 10 X, 40 X.

Les aspects morphologiques sont résumés dans le tableau 36.

Tableau 34. Les morphologies des CTC préparés

Donneur-Accepteur	Solvant	Résultats
Tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTTF-TCNQ))	CH ₂ Cl ₂	Cheveux noirs
4,5 -Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'- (4-pyridyléthylènedithio)-tétrathiafulvalène - tétracyanoquinodiméthane (D1-TCNQ)	(CH ₂) ₂ Cl ₂	Poudre noire
4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)-tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (D2-TCNQ)	CH ₂ Cl ₂	Monocristaux rouges
4,5-diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (D3-TCNQ)	CH ₂ Cl ₂	Poudre noire
4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (D4-TCNQ)	(CH ₂) ₂ Cl ₂	Cristaux noirs
4,5-tétracyanoéthylène tétrathiafulvalène (TCETTF-TCNQ)	Hexane	Négatif
Tétrathiafulvalène (TTF-TCNQ)	(CH ₂) ₂ Cl ₂	Poudre noire

B.1.2. Analyse des spectres infra-rouges des CTC synthétisés

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés à partir de pastilles KBr sur un spectromètre (JASCOFI / IR 4100) à transformer de Fourier (F.T.I.R). Le spectre IR permet de contrôler les propriétés conductrices du matériau résultant en se basant sur l'apparition et la position de la bande d'adsorption caractéristique du groupement CN. Les valeurs des bandes d'absorption attribuées au groupement CN des complexes de transfert de charge synthétisés sont déduites à partir des spectres expérimentaux infra-rouge, ces valeurs sont représentées dans le tableau 37.

Tableau 35. Fréquences de vibration du groupement CN des CTC synthétisés

N°	Composé	$\nu_{\text{CN}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
1	TCNQ	222.56
2	TMTTF –TCNQ	199.42
3	D1–TCNQ	2167,5
4	D2–TCNQ	2205,2
5	D3–TCNQ	2226,42
6	D4-TCNQ	2167.7

B.1.3. Calcul des Taux de transfert de charge (estimé par spectroscopie IR)

A partir des produits de références des sels de transfert de charge impliquant le TCNQ qu'on a pu mettre en évidence une relation linéaire [237] entre la fréquence d'absorption des fonctions nitriles

de l'accepteur TCNQ (ν_{CN}) et le degré de transfert de charge ρ (la charge portée par l'accepteur ou le donneur), cette relation est illustrée par une droite représentée dans la figure 114. Les fréquences de vibration ν_{CN} et les taux de transfert de charge ρ des produits de références sont regroupés dans le tableau 38.

Tableau 36. Fréquences de vibration ν_{CN} et taux de transfert de charge ρ des produits de références

Composé	ν_{CN} (cm^{-1})	ρ (e^- / molécule)
TCNQ	2227	0.00
TMTSF - TCNQ	2204	0.57
TTF - TCNQ	2202	0.59
TSF - TCNQ	2197	0.63
HMTTF - TCNQ	2195	0.72
HMTSF - TCNQ	2193	0.74
TCNQ ⁻ , Na ⁺	2187	1.00

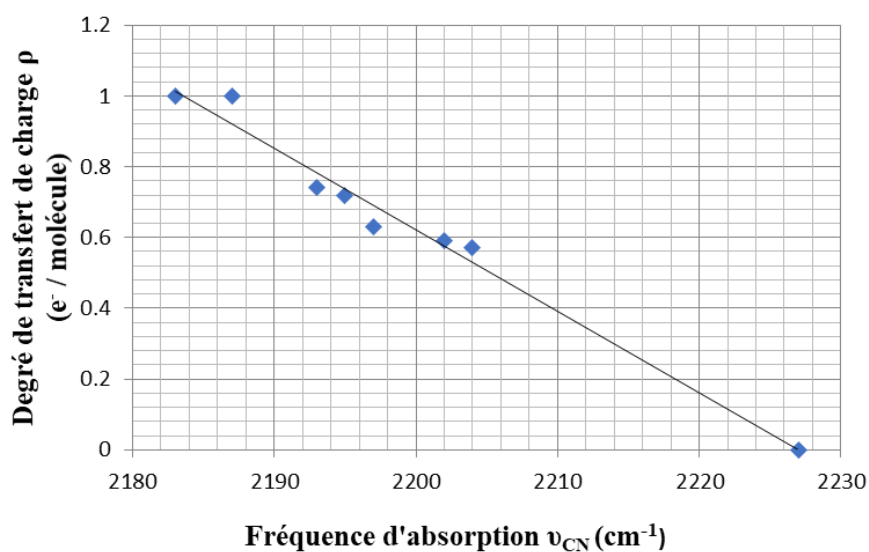


Figure 61. Fréquence d'absorption ν_{CN} (cm^{-1}) du TCNQ en fonction du degré de transfert de charge ρ

A partir des spectres IR (enregistrés dans le KBr) des différents complexes préparés CTC, nous avons pu déterminer les valeurs des fréquences d'allongement des groupements nitriles (ν_{CN}). Ces valeurs sont reportées sur la droite tracée précédemment $f(\rho) = \nu_{\text{CN}}$ (**Figure 114**), ce qui nous a alors permis d'attribuer à chaque matériau une valeur approximative, de taux de transfert de charge (ρ). Ces résultats sont regroupés dans le tableau 39.

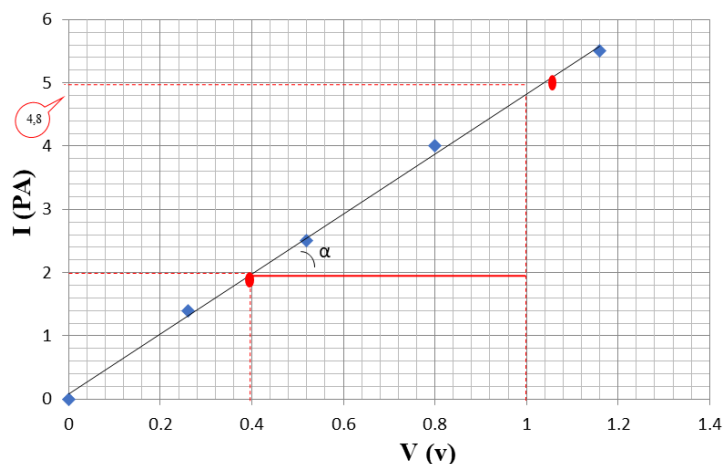
Tableau 37 Les résultats de taux de transfert de charge attribués aux CTC synthétisés.

Composé	$\nu_{CN}(cm^{-1})$	ρ (e ⁻ /molécule)
TMTTF-TCNQ	2199,42	0,64
(D1) -TCNQ	2189,77	0,86
(D2) -TCNQ	2205,20	0,50
(D3) -TCNQ	2226,42	0,02
(D4) -TCNQ	2222,56	1,00

La valeur de ρ observée pour le matériau 4,5-Diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) - tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D3-TCNQ**) est voisine de 0, ceci semble indiquer que le complexe est moléculaire. Dans le cas des matériaux Tétraméthyltétrathiafulvalène-tétracyanoquino-diméthane (**TMTTF-TCNQ**), 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D1-TCNQ**) et 4,5-Benzo-4',5'-(4-pyridyléthylène-dithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D2-TCNQ**) où les valeurs de ρ observées sont entre 0 et 1, ceci indique que les complexes peuvent être alors conducteurs. Le 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D4-TCNQ**) présente un taux de transfert de charge totale donc le complexe formé est ionique.

B.1.4. Mesure de la conductivité électrique des matériaux cristallins

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant tension ($I = f(V)$). En variant la tension de polarisation de 0 – 20 V, le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617). La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de la résistance, à partir de la loi d'Ohm ($V = RI$). Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique) (**Figure 115**).

**Figure 62.** Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du matériau (D1) – TCNQ

Donc à partir de cette courbe qui présente la caractéristique ohmique ($I = f(V)$), on peut extraire la pente qui nous permet de calculer la résistivité de l'échantillon. À travers celle-ci, on peut déduire la conductivité σ à température ambiante qui est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = (L/Wd)(1/R)$$

σ : La conductivité électrique du matériau ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

R : La résistance (Ω).

W : La largeur de l'électrode.

d : L'épaisseur de la pastille à caractériser.

L : La distance entre les deux électrodes.

- **Calcul de la pente ($\frac{1}{R}$) à partir de la courbe du complexe (D1-TCNQ)**

$$\left(\frac{1}{R}\right) = \text{Pente} = \text{tg}(\alpha) = \frac{(4,8-2) \cdot 10^{-12}}{1-0,4} = \boxed{4,746 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1}}$$

- **Calcul de la conductivité**

$$\sigma = \left(\frac{L}{Wd}\right) \left(\frac{1}{R}\right) = \frac{0,15}{1,3 \cdot 0,07} 4,746 \cdot 10^{-12}$$

$$\boxed{\sigma = 7,82 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}}$$

Les résultats obtenus des matériaux CTC synthétisés sont reportés dans le tableau 40.

Tableau 38. Les résultats de mesure de la conductivité des matériaux obtenus

Matériaux	d (cm)	L (cm)	W (cm)	$\frac{1}{R}$ (Ω^{-1})	σ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
(D1)-TCNQ	0,074	0,15	1,3	$4,746 \cdot 10^{-12}$	$7,823 \cdot 10^{-12}$
(D2)-TCNQ	0,069	0,19	1,3	$0,909 \cdot 10^{-9}$	$1,925 \cdot 10^{-9}$
(D3)-TCNQ	0,055	0,22	1,3	$2 \cdot 10^{-9}$	$6,154 \cdot 10^{-9}$
(D4)-TCNQ	0,066	0,20	1,3	$1,083 \cdot 10^{-9}$	$2,524 \cdot 10^{-9}$

Malheureusement, la mesure de la conductivité réalisée sur des poudres compactées avec la méthode de deux pointes a montré un caractère isolant pour tous les matériaux synthétisés.

Les déterminations du taux de transfert de charge ont montré que les complexes **TMTTF-TCNQ**, 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio)-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D1-TCNQ**) et 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D2-TCNQ**) qui sont des isolants, présentent successivement des degrés de transfert de charge partiels (0,64 é/molécule, 0,86 é/molécule et 0,50 é/molécule). Leurs structures présentent probablement des défauts d'empilement (diades, tétrades.). La non planéité du donneur **D2** a été confirmé avec les RX, ou le groupement « benzo » se situé dans le même plan du cœur TTF tandis

que le cycle pyridine se trouve dans un plan perpendiculaire par rapport au plan TTF (**Figure 116**) ce qui provoque l'éloignement des molécules de donneur les unes par rapport aux autres dans la même chaîne.

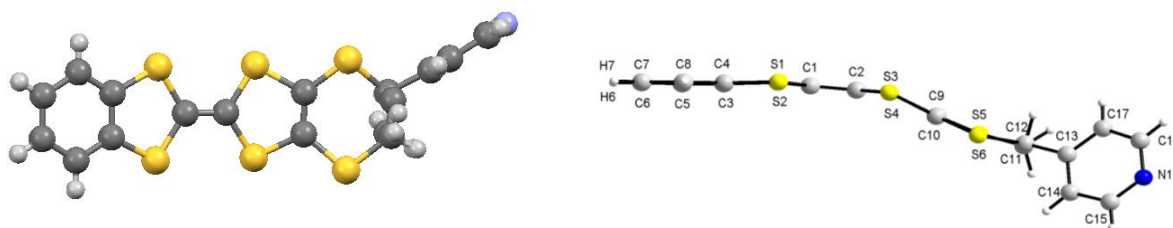


Figure 63. Vue du cœur donneur (**D2**) perpendiculairement au plan du groupe pyridine [55]

Cependant, le complexe moléculaire 4,5-diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D3-TCNQ**), leur taux de transfert de charge est nul ($\rho = 0,02$ é/molécule) et le complexe ionique 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D4-TCNQ**), leur taux de transfert de charge est total ($\rho = 1$ é/molécule), ces valeurs sont déjà une raison suffisante pour expliquer leurs contre-performances électriques.

B.2. ETUDE STRUCTURALE DES MATERIAUX CRISTALLINS

B.2.1. L'optimisations des géométries

Les structures du donneurs mentionnés précédemment ont été complètement optimisées à l'état neutre avec la fonctionnelle hybride B3LYP. Les structures optimisées sont données ci-après :

B.2.1.1. Le 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène

La figure 118 représente la structure optimisée du 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène.

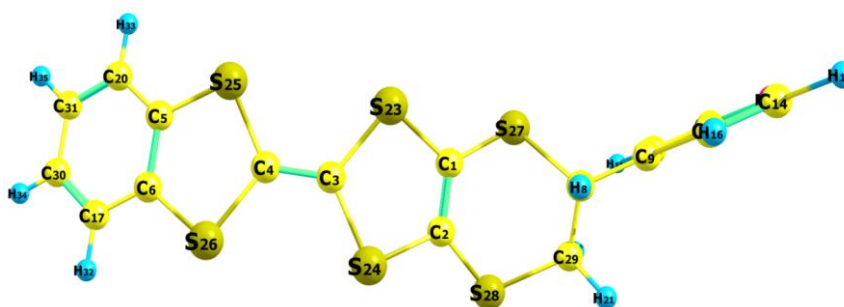


Figure 64. Structure moléculaire optimisée du 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -TTF

B.2.1.2. Le 4, 5-méthylènedithio-4', 5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène

La structure moléculaire optimisée du 4,5-méthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylène-dithio) tétrathiafulvalène est illustrée par la figure 119.

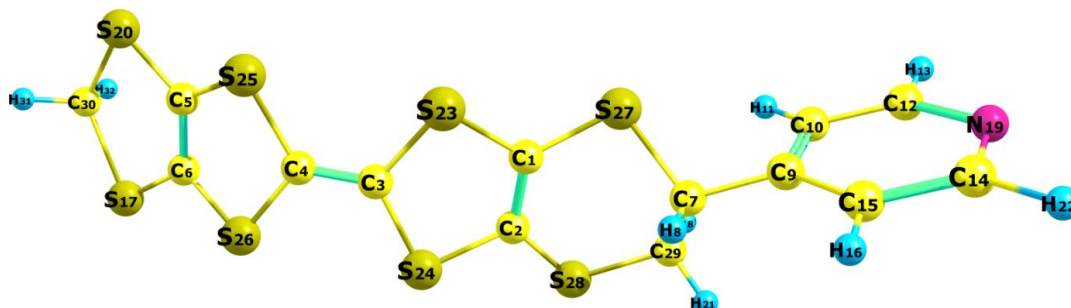


Figure 65. Structure moléculaire optimisée du 4,5-méthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) - TTF

B.2.1.3. Le 4, 5-triméthylènedithio-4', 5-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène

Le 4,5-triméthylènedithio-4',5-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène (**Figure 119**) a été optimisé avec la même fonctionnels utilisée pour la molécule 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène précédente.

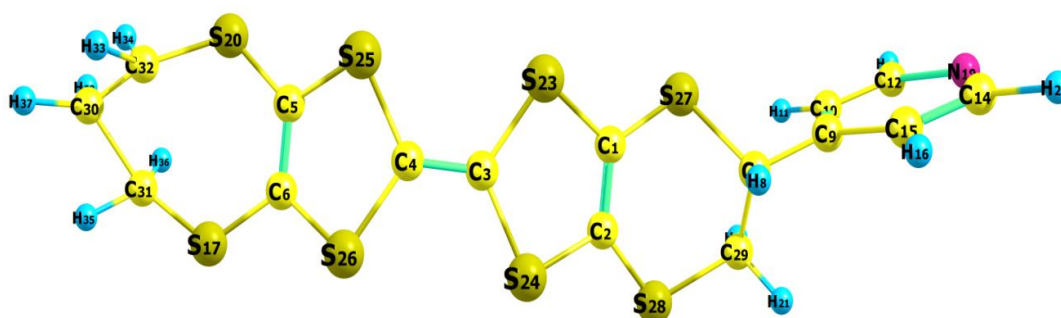


Figure 66. Structure moléculaire optimisée du 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) -TTF

B.2.1.4. Le 4, 5-dipentylthio-4', 5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène

La figure 120 représente la structure moléculaire optimisée du 4,5-dipentylthio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène.

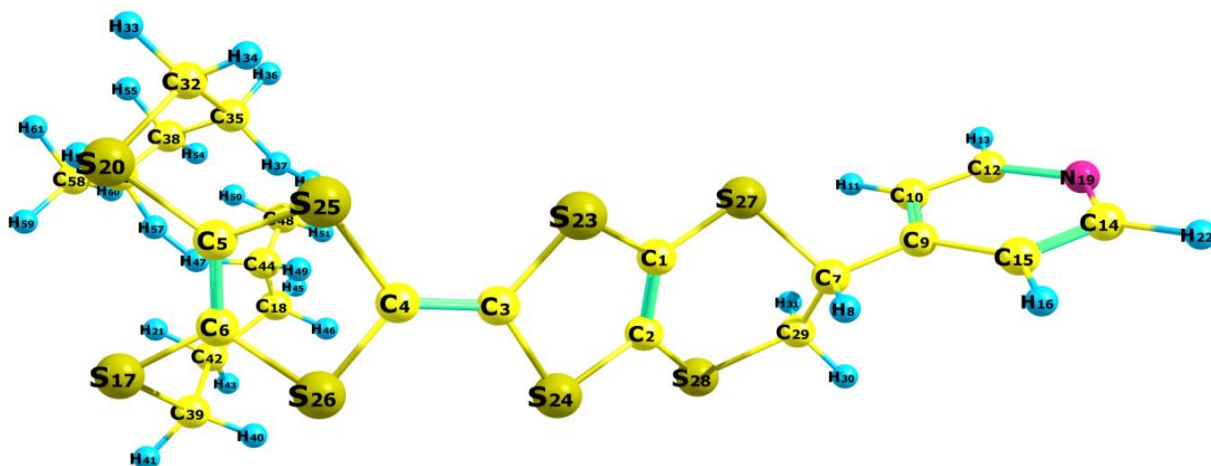


Figure 67. Structure moléculaire optimisée du 4,5-dipentylthio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)-TTF

B.2.1.5. Le 4, 5-Diméthoxyoxycarbonyl-4', 5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène

La représentation structurale Ball-stick de la molécule 4,5-diméthoxyoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène optimisée à l'état neutre est illustrée dans la figure 121.

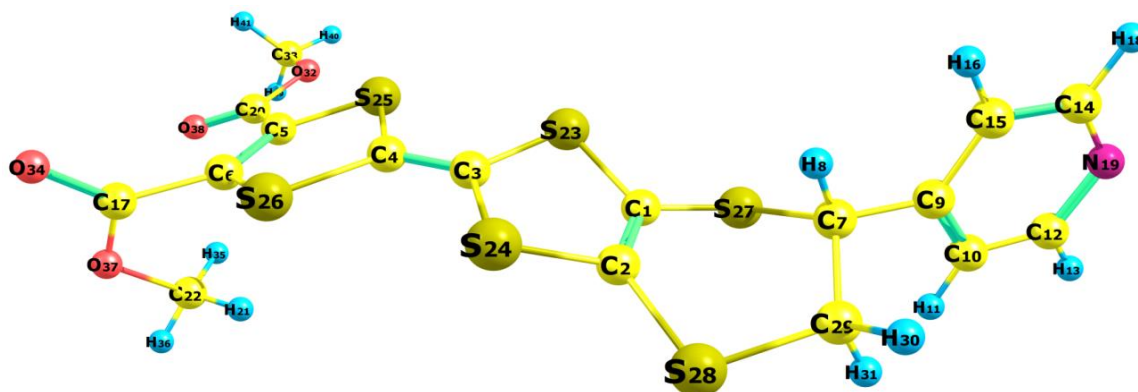


Figure 68. Structure moléculaire optimisée du 4,5-Diméthoxyoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)-TTF

B.2.1.6. Le 4,5- Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène

Ce dernier composé 4,5-Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène a été optimisé de la même manière que les TTFs précédents. La structure moléculaire est représentée dans la figure 122.

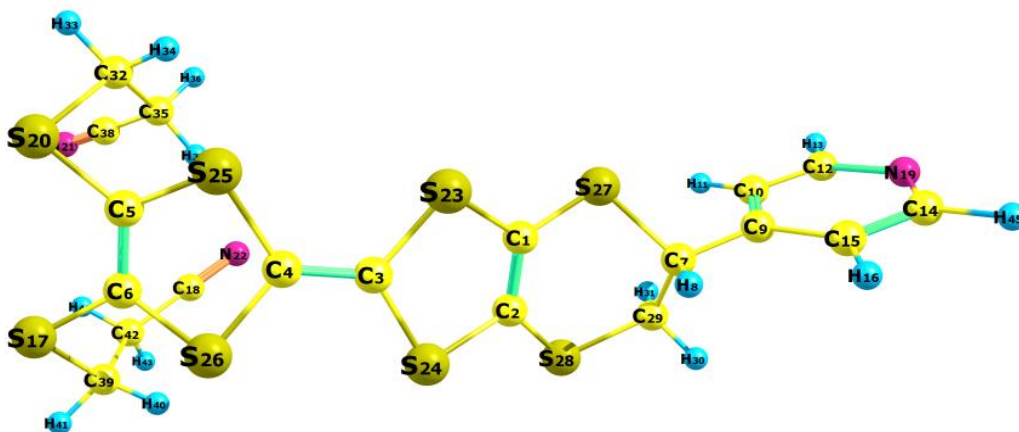


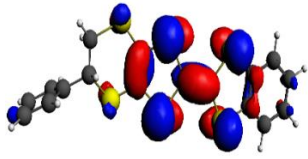
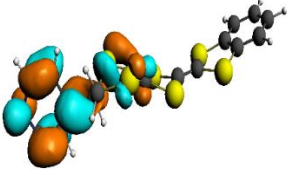
Figure 69. Structure moléculaire optimisée du 4,5- Bis (2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) TTF

Les résultats de calcul géométriques (longueurs de liaison, angles et angles dièdres) obtenus sur tous les TTF mono-pyridine dérivés du ET (BEDT-TTF) avec la fonctionnelle hybride : B3LYP à base TZP sont discutés ci-après.

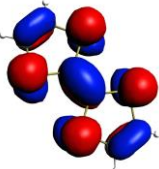
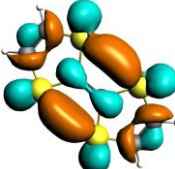
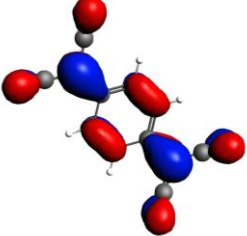
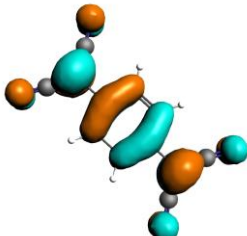
B.2.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs) des TTFs sélectionnés

Le tableau 41 représente les orbitales moléculaires (OM) de la structure optimisée des molécules de type BEDT-TTF. Les orbitales HOMO (orbitale la plus haute occupé) et LUMO (orbitale la plus basse vacante) jouent un rôle important dans le Transfert de Charge Intermoléculaires (en anglais ICT), donc ces orbitales frontières sont responsables à la conductivité des matériaux. Les caractéristiques topologiques de ces niveaux énergétiques sont importantes pour interpréter la stabilité cinétique et par conséquent le potentielle de la réactivité chimique et les propriétés électriques.

Tableau 39. Présentation schématique des orbitales frontières des TTFs sélectionnés

Composé	HOMO	Gap (eV)	LUMO	
Le 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène	 <p>Pz-S30 (14.50%) Pz-S31 (13.29%) E_{HOMO} = -4.271 eV</p>	2.033	 <p>Py-C8 (20.90%) Py-N29 (17, 60%) E_{LUMO} = -2.238 eV</p>	D2

<p>Le 4, 5-méthylènedithio- 4', 5' -(4- pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</p>		<p>1.949</p>		<p>Le 4, 5-triméthylènedithio- 4', 5'-(4- pyridyléthylènedithio) TTF</p>		<p>1.895</p>		<p>D4</p>	
<p>Le 4, 5-dipentylthio-4', 5' - (4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</p>		<p>2.160</p>		<p>Le 4, 5- Diméthylloxycarbonyl-4', 5' -(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</p>		<p>1.701</p>		<p>D3</p>	
<p>Le 4,5- Bis(2-cyanoéthylthio) -4', 5' -(4- pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</p>		<p>2.407</p>		<p>Pz-S32 (12.34%) Pz-S33 (10.84%) E_{HOMO} = -4.118 eV</p>	<p>Py-C8 (16.90%) Py-N18 (14.20%) E_{LUMO} = -2.223 eV</p>	<p>Pz-S32 (13.43%) Pz-S38 (11.83%) E_{HOMO} = -4.548 eV</p>	<p>Py-C8 (21.39%) Pz-S56 (17.89%) E_{LUMO} = -2.388 eV</p>	<p>Pz-S37 (13.59%) Pz-S38 (12.72%) E_{HOMO} = -4.514 eV</p>	<p>Py-C6 (10.46%) E_{LUMO} = -2.813 eV</p>
<p>Le 4,5- Bis(2-cyanoéthylthio) -4', 5' -(4- pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène</p>		<p>2.407</p>		<p>Pz-S37 (13.59%) Pz-S38 (12.72%) E_{HOMO} = -4.443 eV</p>	<p>Py-C8 (21, 39%) Py-N43 (17, 38%) E_{LUMO} = -2.036 eV</p>				

TTF		3.655	
	Px-S1, S2, S3,S4 (15 %) Px-C11, C10 (11%) $E_{\text{HOMO}} = -4.709 \text{ eV}$		Py-S4, S2 (13%) Py-S1, S3 (12%) $E_{\text{LUMO}} = -1.054 \text{ eV}$
TCNQ		2.559	
	Px-C5, C6 (16%) Px-N13, N14, N15, N16 (7%) $E_{\text{HOMO}} = -7.615 \text{ eV}$		Px-C5, C6 (15%) Px-C9, C10 (7%) $E_{\text{LUMO}} = -5.056 \text{ eV}$

Le gap énergétique calculé (HOMO-LUMO) pour les molécules étudiées sont : 2.033 eV, 1.949 eV, 1.895 eV, 2.160, 1.701 eV, et 2.407 eV, respectivement. Les orbitales HOMO sont localisés majoritairement sur le coeur TTF, tandis que les orbitales LUMOs sont réparties sur la partie accepteur des systèmes étudiés (benzène, cyanure, cycle dithiole,). Les résultats obtenus concernant le gap énergétique des molécules étudiées sont classées dans l'ordre suivant : 2.407 > 2.033 > 2.160 > 1.949 > 1.895 > 1.701, donc la molécule 4,5-Bis (2-cyanoéthylthio)-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène avec le gap (2,407 eV) est la plus stable des molécules étudiés et la molécule 4,5-Diméthylloxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyl-éthylènedithio) tétrathiafulvalène est la moins stable. L'étude théorique de transfert de charge entre les ligands synthétisés (TTF, D1, D2, D3, D4) et la molécule accepteur (TCNQ) a été effectuée, les orbitales frontières moléculaires sont représentées dans la figure 123.

Le gap énergétique entre les molécules donneur d'électrons- π et l'accepteur d'électrons- π varie entre 0.347 eV et 0.938 eV où : $\text{TTF-TCNQ} < \text{D3-TCNQ} < \text{D1-TCNQ} < \text{D2-TCNQ} < \text{D4-TCNQ}$. Ces résultats montrent qu'un transfert de charge peut avoir lieu aisément par émission des électrons des donneurs vers l'accepteur TCNQ conduisant aux matériaux conducteurs si la condition électronique est favorable (transfert de charge partiel). Malheureusement, les résultats expérimentaux ont indiqué que tous ces matériaux possèdent un caractère isolant, alors cette contre-performance peut être expliqué par des défauts structuraux dans l'empilement des matériaux formés (ex : dimères, tétramères, ...etc.).

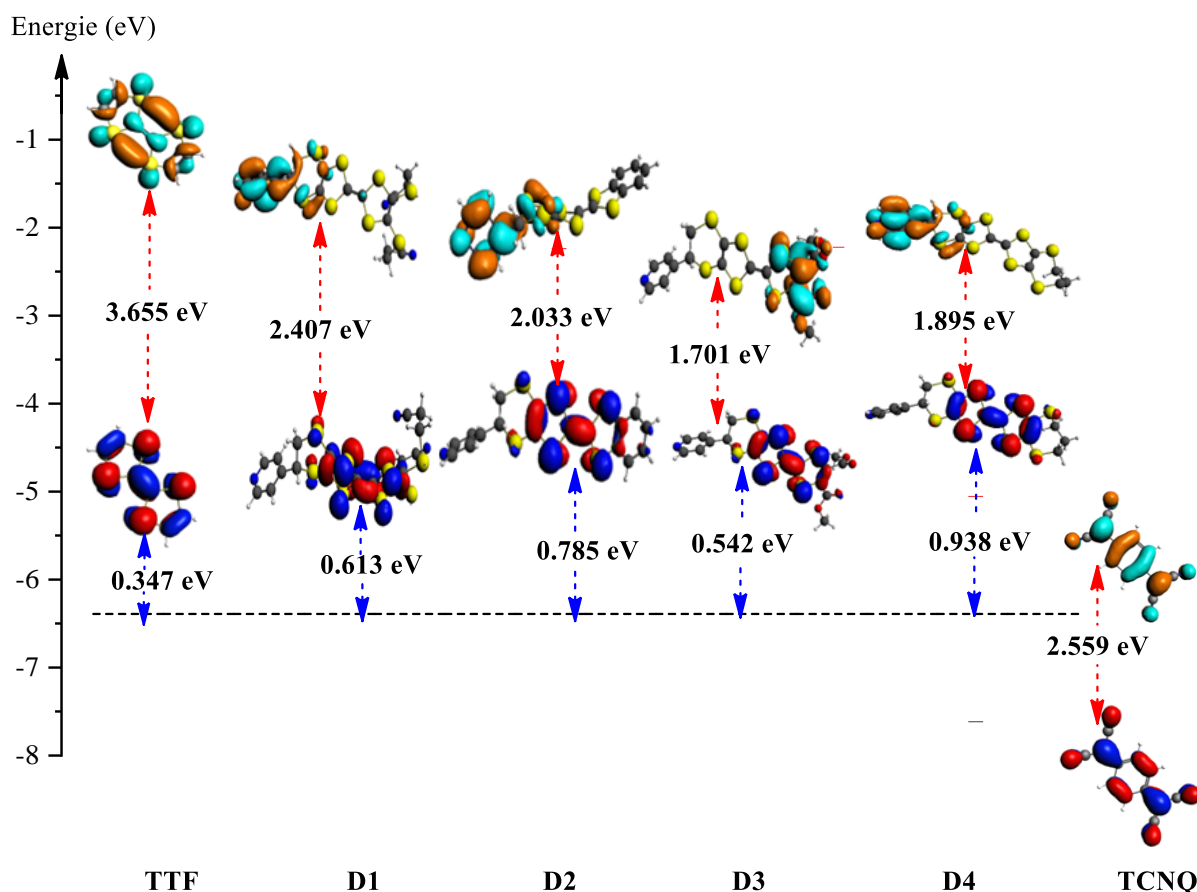


Figure 70. Diagramme énergétique des orbitales HOMO et LUMO des donneurs étudiés et l'accepteur TCNQ.

B.2.3. Le potentiel électrostatique moléculaire

Le Potentiel électrostatique moléculaire (MEP en anglais) est couramment utilisé pour expliquer les interactions électrostatiques dans divers systèmes chimiques et pour savoir les sites qui sont concernés par la réactivité (electrophilique, nucléophilie, ...).

Dans notre travail, le MEP des géométries optimisées est calculé par la méthode hybride B3LYP en utilisant la même base que l'optimisation TZP. Le graphique de surface de chaque composé est représenté dans la figure 124. Les valeurs de potentiels électrostatiques sont classées par le code de couleur (allant du Blue vers le rouge). Les valeurs les plus négatives caractérisées en rouge, indiquent le site privilégié à une attaque électrophile. Les régions les plus chargées positivement en bleu foncé indiquent à son tour l'emplacement le plus favorisé pour une attaque nucléophile. Les potentiels les plus négatifs sont concentrés autour des atomes d'azotes et beaucoup plus sur les atomes d'oxygènes. Tandis que les potentiels positifs se situent à la périphérie, en particulier au niveau des atomes d'hydrogènes des molécules.

L'électrophilicité des atomes hydrogènes de l'unité BEDT-TTF est légèrement prononcée. La couleur verte représente la couleur intermédiaire (neutre). En passant du rouge au jaune, l'électronégativité diminue, du bleu clair au bleu foncé l'électrophilicité augmente, comme le montre la figure 124.

Le MEP de la molécule 4,5-Diméthoxyxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène suggère principalement une éventuelle attaque électrophile sur l'atome d'azote et les atomes oxygènes. Les représentations 3D du Potentiel électrostatique moléculaire du TTFs sélectionnés est montrée ci-après :

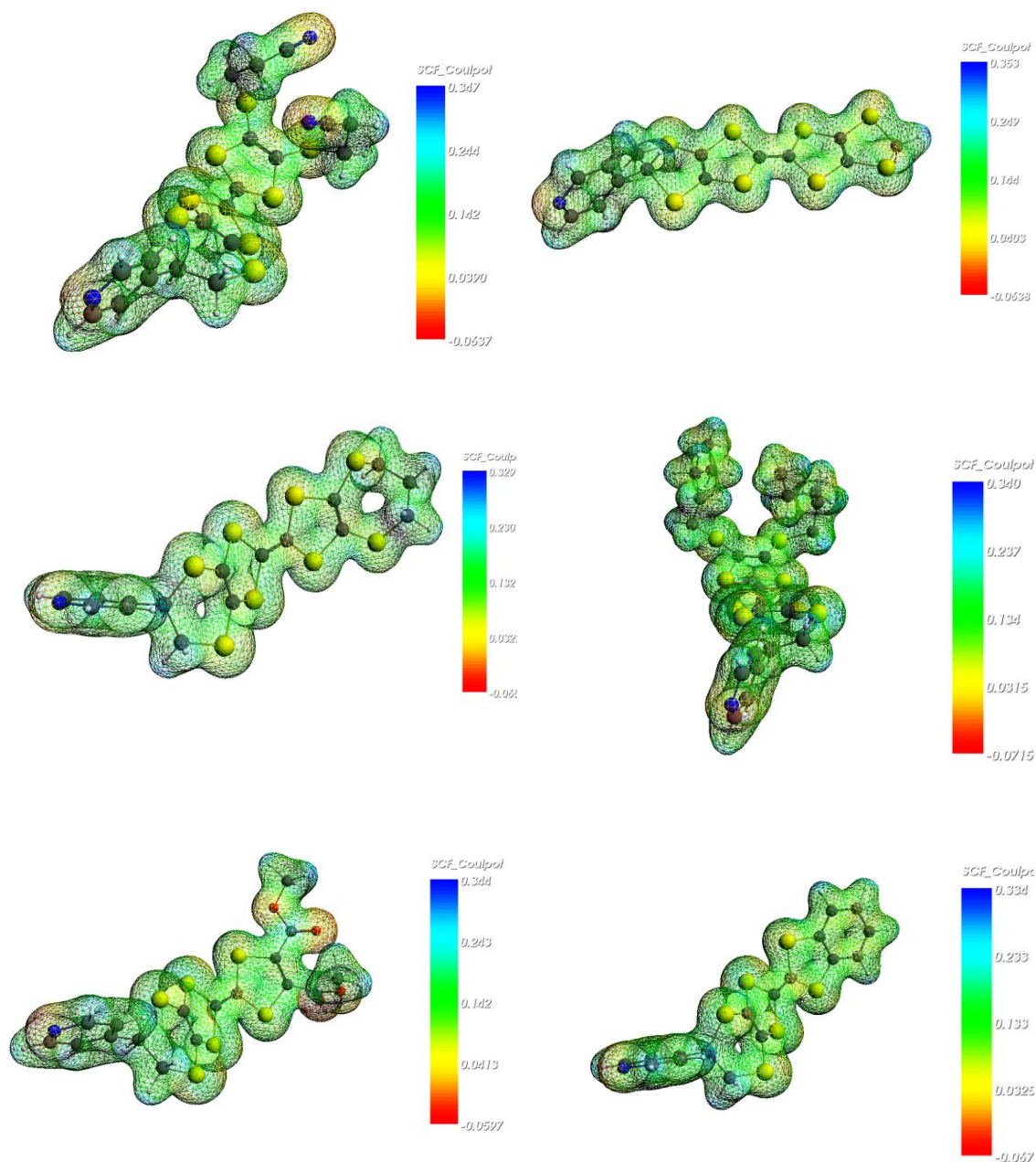


Figure 71. Représentations 3D du Potentiel électrostatique moléculaire du TTFs sélectionnés.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La chimie de coordination est devenue un sujet brûlant dans les études récentes, notamment celles avec des ligands organiques contenant des hétéroatomes comme sites de coordination, fournissant un grand nombre de complexes utiles avec de nombreuses applications potentielles dans des domaines diversifiés telles que le domaine de la biologie (les activités antifongiques, antibactériennes et anticancéreuses), le domaine des conducteurs et l'échange magnétique. Ces propriétés sont directement reliées à la structure cristalline du complexe de coordination et/ou le matériau cristallin.

Au cours de ce travail et dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé quatre nouveaux complexes de coordination à base de ligands hétérocycliques oxygénés et/ou azotés et d'ion cobalt (II) ; mononucléaire ($\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (**1**), binucléaires ($\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$) (**2**), $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$) (**3**), et trinucléaire ($\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$) (**4**). Leurs structures ont été confirmées par les rayons X sur monocristal. Les complexes mononucléaire et bi nucléaires se cristallisent dans un système monoclinique, cependant le complexe tri-nucléaire se cristallise dans un système triclinique. Les ions centraux ont des géométries octaédriques déformées, à l'exception des ions cobalt du Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$) bis{[4-(diméthylamino)pyridine- κN^1] cobalt(II)} qui ont une géométrie pyramide à base carrée.

Des caractérisations supplémentaires ont été effectuées sur ces complexes de coordination par des méthodes spectroscopiques (UV-Vis, FTIR), thermique (point de fusion, ATG, ATD, DSC) et magnétiques dans le but d'étudier leurs propriétés physicochimiques. Les analyses thermiques ont montré que tous ces complexes métalliques sont stables thermiquement, où le complexe $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$) (**3**) est apparu le plus stable suivi par le complexe ($\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$) (**4**), ($\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (**1**) et ($\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$) (**2**). L'étude des propriétés magnétiques a révélé un comportement paramagnétique des complexes (**1**), (**3**), et (**4**).

Nous avons également étudié les propriétés structurales, énergétiques et électroniques des complexes synthétisés en utilisant des méthodes de modélisation moléculaire basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec des programmes (ADF2023, et GAUSSIAN). Les indices de réactivité ont montré que les complexes synthétisés peuvent être de bons candidats envers les structures des protéines bactériennes grâce à leur grande réactivité chimique.

Les interactions entre les ligands (complexes synthétisés) et les sites actifs des protéines à travers les acides aminés correspondant ont été étudiées par le Docking moléculaire. Le complexe (**1**) interagit dans le site actif de la protéine *S. pneumoniae* (2xd5 Gyrase A) en donnant une conformation plus

stable à une affinité de -10,0 kcal/mol. Le complexe (**2**) interagit avec la protéine *Staphylococcus aureus* (1jj) en montrant un score de liaison de -9,0 kcal/mol. Une meilleure conformation a été trouvée entre le composé (**3**) et la protéine *Klebsiella pneumonia* avec un score (-9.1 kcal/mol). La protéine *S. pneumonia* (2xd5 Gyrase A) interagit avec le complexe (**4**) avec une énergie de liaison par affinité de -9,2 kcal/mol

Les résultats obtenus ont montré une bonne corrélation entre les données expérimentales et théoriques ce qui confirme la bonne fiabilité des méthodes théoriques utilisées.

Les propriétés biologiques des quatre complexes de coordination ; activité antibactérienne, anti-inflammatoire, et antioxydante ont été évaluées par différentes techniques. Les résultats de l'activité antimicrobienne par la diffusion sur disque d'agar contre six souches bactériennes et un champignon pathogène a révélé que les complexes synthétisés (**1**, **2**, **3** et **4**) étaient biologiquement actifs contre au moins quatre souches microbiennes. Les complexes métalliques (**2**, **3** et **4**) ont montré une bonne activité contre toutes les souches à Gram-positif et Gram-négatif testées, avec des valeurs de concentration minimale inhibitrice (CMI) allant de 2,5 mg/mL à 31,25 µg/mL. Le complexe (**2**) s'est avéré le plus actif contre toutes les souches testées. En effet, la plus grande zone d'inhibition a été observée contre la souche fongique *Candida albicans* ATCC 90029 avec une valeur de CMI de 31,25 µg/mL

Les propriétés anti-inflammatoires de ces complexes ont été examinées également en mesurant leurs capacités à inhiber la dénaturation de l'ovalbumine. A 1 mg/mL de concentration, le composé (**3**) a montré l'activité anti-inflammatoire la plus élevée avec un pourcentage d'inhibition de 35,23%, suivi du composé (**1**) (30,92%), et enfin du composé (**4**), avec un pourcentage de 2,71 %. Cependant, le complexe (**2**) à 4 mg/mL, a présenté un effet anti-inflammatoire modéré avec un pourcentage d'inhibition égal à 11,48 %.

Enfin, l'activité antioxydante a été évaluée par différentes méthodes parmi lesquelles (DPPH, FRAP, dosage au thiocyanate ferrique, et ...), les résultats ont été comparés avec des molécules de référence (BHA, BHT, acide ascorbique et quercétine). Le complexe (**3**) a présenté une meilleure activité antioxydante dans le dosage au thiocyanate ferrique avec un pourcentage d'inhibition égal à 82,75%. Le composé (**2**) a montré une meilleure activité antioxydante totale ($29,23 \pm 0,008 \mu\text{g EAA/mg}$ par rapport aux autres composés). Également, le même complexe a montré une forte capacité à piéger les radicaux libres DPPH avec un pourcentage d'inhibition de $24,8 \pm 0,55\%$ à une concentration de 100 µg/mL. Aussi, ce complexe a révélé une meilleure capacité à réduire le fer, avec une valeur de $4,94 \pm 0,01 \mu\text{g EAA/mg}$, et une capacité remarquable à piéger les radicaux libres H_2O_2 avec un pourcentage d'inhibition de $65,78 \pm 0,67\%$ par rapport à l'acide ascorbique ($62,32 \pm 0,26\%$).

Dans un deuxième temps, nous avons préparé des matériaux cristallins de type complexes de transfert de charge (CTC) à partir des donneurs d'électrons- π déjà synthétisés dérivés du TTF et la

molécule accepteur d'électrons- π tétracyanoquinodiméthane (TCNQ). Malheureusement, les mesures de la conductivité réalisées sur des poudres compactées avec la méthode de deux pointes révèlent un caractère isolant pour les quatre matériaux synthétisés. Les déterminations du taux de transfert de charge ont montré que les complexes, 4,5 -Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'- (4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquino-diméthane (**D1-TCNQ**) et 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio)tétrathiafulvalène-tétracyano-quinodiméthane (**D2-TCNQ**), présentent successivement un degré de transfert de charge partiel (0,86 é/molécule et 0,50 é/molécule). Cependant, le complexe moléculaire 4,5-diméthoxycarbonyl-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D3-TCNQ**) a montré un taux de transfert de charge nul ($\rho = 0,02$ é/molécule) et le complexe ionique 4,5-triméthylènedithio-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (**D4-TCNQ**) leur taux de transfert de charge est total ($\rho = 1$ é/molécule).

L'analyse des orbitales moléculaires des dérivés TTF sélectionnés et la molécule accepteur (TCNQ) montre que l'orbitale HOMO de la géométrie du cœur TTF des dérivés donneurs est responsable de l'effet de la donation. Cependant, l'orbitale LUMO est principalement délocalisée sur le motif TCNQ ce qui confirme son caractère accepteur. Également, l'étude théorique de ces dérivés a montré un gap énergétique faible entre les orbitales frontières de ces derniers avec le TCNQ ; ce qui permet aux électrons de la couche périphérique de se déplacer aisément vers LUMO de l'accepteur, afin d'élaborer des matériaux conducteurs. En conclusion, les propriétés isolantes reviennent à l'irrégularité de l'empilement colonnaire des matériaux synthétisés.

Dans ce contexte, il serait intéressant de poursuivre notre travail par des études *in vivo* pour tester l'efficacité et la toxicité de ces complexes de coordination afin de trouver la forme d'administration idéale dans le but de développer de nouvelles molécules thérapeutiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.K. Zavoisky, Magnetic Anisotropy of Complexes, *Journal of Physics (USSR)*. 8 (1944) 345–347.
- [2] N. Benbellat, K.S. Gavrilenko, Y. le Gal, O. Cador, S. Golhen, A. Gouasmia, J.M. Fabre, L. Ouahab, Co(II)-Co(II) paddlewheel complex with a redox-active ligand derived from TTF., *Inorg Chem*. 45 (2006) 10440–10442.
- [3] N. Benbellat, Y. le Gal, S. Golhen, A. Gouasmia, L. Ouahab, Synthesis, characterization and X-ray structures of tetrathiafulvalene-type electron donors bearing one pyridine group, *Synth Met*. 162 (2012) 1789–1797.
- [4] J.F. Wang, R.Y. Li, P. Li, W.K. Dong, Exploring coordination behaviors, structural characterizations and theoretical calculations of structurally different Cu(II), Co(II) and Ni(II) emissive complexes constructed from a salamo-based ligand and 4,4'-bipy, *Inorg. Chem Acta*. 518 (2021) 120247.
- [5] K. Kowalski. A brief survey on the application of metal-catalyzed azide–alkyne cycloaddition reactions to the synthesis of ferrocenyl-x-1, 2, 3-triazolyl-R (x= none or a linker and R= organic entity) compounds with anticancer activity." *Coord Chem Rev* 479 (2023) 214996.
- [6] S. Nasiri Sovari, F. Zobi, Recent Studies on the Antimicrobial Activity of Transition Metal Complexes of Groups 6–12, *Chemistry (Easton)*. 2 (2020) 418–452.
- [7] É. N. Oiyé, M. F. M. Ribeiro, J. M. T. Katayama, M. C. Tadini, M. A. Balbino, I. C. Eleotério, M. F. Oliveira. Electrochemical sensors containing Schiff bases and their transition metal complexes to detect analytes of forensic, pharmaceutical and environmental interest. A review. *Crit Rev Anal Chem*, 49 (2019) 488-509.
- [8] A. Kumar, A.K. Singh, H. Singh, V. Vijayan, D. Kumar, J. Naik, S. Thareja, J.P. Yadav, P. Pathak, M. Grishina, A. Verma, H. Khalilullah, M. Jaremko, A.H. Emwas, P. Kumar, Nitrogen Containing Heterocycles as Anticancer Agents: A Medicinal Chemistry Perspective, *Pharm*. 16 (2023) 299.
- [9] R. Urban-Chmiel, A. Marek, D. Stępień-Pyśniak, K. Wieczorek, M. Dec, A. Nowaczek, J. Osek, Antibiotic Resistance in Bacteria-A Review, *Antibiotics*. 11 (2022).
- [10] Y. R. Li, Z. Jia, M. Trush, Defining ROS in Biology and Medicine, *Reactive Oxygen Species*. 1 (2016) 9–21.
- [11] A. Phaniendra, D.B. Jestadi, L. Periyasamy, Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases, *Indian J. Clin. Biochem*. 30 (2015) 11–26.
- [12] D. Hannachi, N. el Houda Amrane, L. Merzoud, H. Chermette, Exploring the antioxidant activity of thiaflavan compounds: a quantum chemical study, *New J. Chem*. 45 (2021) 13451–13462.
- [13] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Organic Semiconductors with High Conductivity. I. Complexes between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Halogens, *Bull. Chem. Soc. Japan*. 29 (1956) 213–218.
- [14] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex, *J Am Chem Soc*. 95 (1973) 948–949.
- [15] K. Nakamura, K. Nakabayashi, K. Imoto, S.I. Ohkoshi, Room-temperature bistability in a cobalt-octacyanidotungstate framework showing a charge-transfer phase transition with a red-blue color change, *Inorg Chem Front*. 10 (2023) 850–859.

- [16] J. L. Segura, N. Martín, New Concepts in Tetrathiafulvalene Chemistry, *Angew. Chem.* 40 (2001) 1372–1409.
- [17] L. Zhang, Y. Li, J.C. Yu, Chemical modification of inorganic nanostructures for targeted and controlled drug delivery in cancer treatment, *J Mater Chem B.* 2 (2014) 452–470.
- [18] T. Shu, J. Wang, X. Li, X. Wang, S. Wang, Cytochrome P450 2D6 biosensor for perphenazine based on multi-walled carbon nanotube/ionic liquid and tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane salt/ionic liquid gels, *Elec. chem Acta.* 439 (2023) 141656.
- [19] R. Das, S. Nag, P. Banerjee, Electrochemical Nanosensors for Sensitization of Sweat Metabolites: From Concept Mapping to Personalized Health Monitoring, *Mol.* 28 (2023) 1259.
- [20] R.H. Holm, The early history of coordination chemistry, *Angew. Chem Inter Ed.* 42 (2003) 3550–3565.
- [21] Z. E., Paramagnetic Relaxation of Liquid Solution for Perpendicular Fields, *J. Phys. U. S. S. R.* 9 (1945) 211.
- [22] G. Wilkinson, Chelating agents and coordinative bonding, *J Am Chem Soc.* 77 (1955) 3701–3707.
- [23] R.A. Whiteker, N. Davidson, Ion-Exchange and Spectrophotometric Investigation of Iron(III) Sulfate Complex Ions, *J Am Chem Soc.* 75 (1953) 3081–3085.
- [24] H.U.D. Wiesendanger, W.H. Jones, C.S. Garner, Exchange of Ammonia between Metal-Ammine Cations and Solvent in Liquid Ammonia, *J Chem Phys.* 27 (1957) 668.
- [25] L. Vaska, J.W. DiLuzio, Activation of Hydrogen by a Transition Metal Complex at Normal Conditions Leading to a Stable Molecular Dihydride, *J Am Chem Soc.* 84 (1962) 679–680.
- [26] W.C. Hamilton, The revolution in crystallography, *Science* (1979). 169 (1970) 133–141.
- [27] M. Ladd, R. Palmer, Structure determination by X-ray crystallography: Analysis by X-rays and neutrons, Springer US, 1977.
- [28] C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters, *Coord Chem Rev.* 143 (1995) 407–455.
- [29] J.C. Bayon, C. Claver, A.M. Masdeu-Bulto, Homogeneous catalysis with transition metal complexes containing sulfur ligands, *Coord Chem Rev.* 193–195 (1999) 73–145.
- [30] T.M. Trnka, J.P. Morgan, M.S. Sanford, T.E. Wilhelm, M. Scholl, T.L. Choi, S. Ding, M.W. Day, R.H. Grubbs, Synthesis and activity of ruthenium alkylidene complexes coordinated with phosphine and N-heterocyclic carbene ligands, *J Am Chem Soc.* 125 (2003) 2546–2558.
- [31] R. Dorta, N.M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C.D. Hoff, S.P. Nolan, Steric and electronic properties of N-heterocyclic carbenes (NHC): A detailed study on their interaction with Ni(CO)₄, *J Am Chem Soc.* 127 (2005) 2485–2495.
- [32] S. Díez-González, S.P. Nolan, Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding, *Coord Chem Rev.* 251 (2007) 874–883.
- [33] R. Zou, A.I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao, D.D. Hickmott, Storage and separation applications of nanoporous metal–organic frameworks, *Cryst. Eng. Comm.* 12 (2010) 1337–1353.
- [34] F. David, Metal-organic frameworks: applications from catalysis to gas storage, John Wiley & Sons, 2011.
- [35] C.M. Che, F.M. Siu, Metal complexes in medicine with a focus on enzyme inhibition, *Curr Opin Chem Biol.* 14 (2010) 255–261.
- [36] A.M. Florea, D. Büsselberg, Cisplatin as an Anti-Tumor Drug: Cellular Mechanisms of Activity, Drug Resistance and Induced Side Effects, *Cancers.* 3 (2011) 1351–1371.
- [37] J. Masternak, M. Z-Machnik, M. Kowalik, A. J-Wawrzycka, P. Rogala, A. Adach, B. Barszcz,

- Recent advances in coordination chemistry of metal complexes based on nitrogen heteroaromatic alcohols. Synthesis, structures and potential applications, *Coord Chem Rev*, 327–328 (2016) 242–270.
- [38] P.D. Tran, A. Le Goff, J. Heidkamp, B. Jusselme, N. Guillet, S. Palacin, H. Dau, M. Fontecave, V. Artero, Noncovalent Modification of Carbon Nanotubes with Pyrene-Functionalized Nickel Complexes: Carbon Monoxide Tolerant Catalysts for Hydrogen Evolution and Uptake, *Angew. Chem.* 123 (2011) 1407–1410.
- [39] A.E. Boncella, E.T. Sabo, R.M. Santore, J. Carter, J. Whalen, J.D. Hudspeth, C.N. Morrison, The expanding utility of iron-sulfur clusters: Their functional roles in biology, synthetic small molecules, maquettes and artificial proteins, biomimetic materials, and therapeutic strategies, *Coord Chem Rev.* 453 (2022) 214229.
- [40] A. Lunghi, S. Sanvito, Computational design of magnetic molecules and their environment using quantum chemistry, machine learning and multiscale simulations, *Nat Rev Chem.* 6 (2022) 761–781.
- [41] L. Melendez-Alafort, G. Ferro-Flores, L. De Nardo, B. Ocampo-García, C. Bolzati, Zirconium immune-complexes for PET molecular imaging: Current status and prospects, *Coord Chem Rev.* 479 (2023) 215005.
- [42] N. Dawar., J. Devi., B. Kumar., A. Dubey., Synthesis, Characterization, Pharmacological Screening, Molecular Docking, DFT, MESP, ADMET Studies of Transition Metal (II) Chelates of Bidentate Schiff Base Ligand. *Inor. Chem. Comm.* (2023), 110567.
- [43] A.W. Parkins, R.C. Poller., Structure and Bonding in Organometallic Compounds. An Introduction to Organometallic Chemistry. Palgrave, London, (1986) 42-79.
- [44] M. Winter, 2. Complexes, *La Chimie Du Bloc-d.* (2021) 9–28.
- [45] J. Wen, F. Wang, X. Zhang, Asymmetric hydrogenation catalyzed by first-row transition metal complexes, *Chem Soc Rev.* 50 (2021) 3211–3237.
- [46] J.A. McCleverty, T.J. Meyer, Section I: Ligands, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology.* 1 (2003) 25–39.
- [47] S.T. Oyama, Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides, *Catal Today.* 15 (1992) 179–200.
- [48] X.Y. Zhang, W.L. Yu, J. Zhao, B. Dong, C.G. Liu, Y.M. Chai, Recent development on self-supported transition metal-based catalysts for water electrolysis at large current density, *Appl Mater Today.* 22 (2021) 100913.
- [49] M.H. Levitt, J. Wiley, Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance, John Wiley & Sons (2013).
- [50] H. L. Stormer, Nobel lecture: the fractional quantum Hall effect. *Rev of Mod Phys*, 71 (1999) 875.
- [51] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, Magnetic properties of transition metal compounds. New York: Springer-Verlag, 1977.
- [52] J. F. Schenck, The role of magnetic susceptibility in magnetic resonance imaging: MRI magnetic compatibility of the first and second kinds." *Med phys* 23 (1996) 815-850.
- [53] D. Nicholls, Complexes and first-row transition elements (A Macmillan chemistry text), Macmillan, 1974.
- [54] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T.J. Cahill, T. Zeng, G. Manca, From Widely Accepted Concepts in Coordination Chemistry to Inverted Ligand Fields, *Chem Rev.* 116 (2016) 8173–8192.

- [55] R. R. Crichton, *Basic Coordination Chemistry for Biologists In Biological Inorganic Chemistry*, 2012.
- [56] R. Hoffmann, S. Alvarez, C. Mealli, A. Falceto, T.J. Cahill, T. Zeng, G. Manca, *From Widely Accepted Concepts in Coordination Chemistry to Inverted Ligand Fields*, *Chem Rev.* 116 (2016) 8173–8192.
- [57] X. Lou, Y. Zhang, J. Qin, Z. Li, *A Highly Sensitive and Selective Fluorescent Probe for Cyanide Based on the Dissolution of Gold Nanoparticles and Its Application in Real Samples*, *Chem – A Euro J.* 17 (2011) 9691–9696.
- [58] A. Abbaspour, M.A. Kamyabi, *Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode*, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 584 (2005) 117–123.
- [59] M.F. Perutz, J.K.M. Sanders, D.H. Chenery, R.W. Noble, R.R. Pennelly, L.W.M. Fung, C. Ho, I. Giannini, D. Porschke, H. Winkler, *Interactions between the Quaternary Structure of the Globin and the Spin State of the Heme in Ferric Mixed Spin Derivatives of Hemoglobin*, *Bio. Chem.* 17 (1978) 3640–3652.
- [60] D.H. Brown, W.E. Smith, *The chemistry of the gold drugs used in the treatment of rheumatoid arthritis*, *Chem Soc Rev.* 9 (1980) 217–240.
- [61] R. Wang, H. Li, T.K.Y. Ip, H. Sun, *Bismuth drugs as antimicrobial agents*, *Adv Inorg Chem.* 75 (2020) 183–205.
- [62] Bitu, Md Nur Amin, et al. "Anti-pathogenic activity of cu (II) complexes incorporating Schiff bases: a short review." *Amer J Hetero Chem* 5 (2019): 11-23..
- [63] P. Sharma, A.K. Pandey, S.H. Kim, S.P. Singh, P. Chaturvedi, S. Varjani, *Critical review on microbial community during in-situ bioremediation of heavy metals from industrial wastewater*, *Environ Technol Innov.* 24 (2021) 101826.
- [64] G. Leniec, S.M. Kaczmarek, J. Typek, B. Kołodziej, E. Grech, W. Schilf, *Spectroscopic and Magnetic Properties of Gadolinium Macroacyclic and Macrobicyclic Complexes*, *Solid State Phenomena.* 128 (2007) 199–205.
- [65] R.M. Islamova, *Iron compounds in controlled radical polymerization: Ferrocenes, (clathro)chelates, and porphyrins*, *Russian Journal of General Chemistry* 86 (2016) 125–143.
- [66] S. Li, F. Huo, *Metal–organic framework composites: from fundamentals to applications*, *Nanoscale.* 7 (2015) 7482–7501.
- [67] E. Schrödinger, *Quantisierung als eigenwertproblem*, *Ann Phys.* 385 (1926) 361–376.
- [68] H. G. Martin, *Quantum chemistry and molecular processes*, *J. Phys Chem* 100 (1996) 13213-13225.
- [69] H. D. Holtje, W. Sippl, D. Rognan, G. Folkers, *Molecular modeling*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [70] H. Price, *Time's arrow & Archimedes' point: new directions for the physics of time*. Oxford University Press, USA, 1996.
- [71] A. D. Sokal, *Transgressing the boundaries: Toward a transformative hermeneutics of quantum gravity*. *Soc text*, 46/47 (1996) 217-252.
- [72] A. D. Mackerell Jr, M. Feig, C. L. Brooks III, *Extending the treatment of backbone energetics in protein force fields: Limitations of gas-phase quantum mechanics in reproducing protein conformational distributions in molecular dynamics simulations*. *J. comp chem*, 25 (2004) 1400-1415.
- [73] M. Iannuzzi, L. Alessandro, P. Michele, *Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using Car-Parrinello molecular dynamics*. *Phys Rev Lett* 90 (2003) 238302.

- [74] S. A. Adcock, J. A. McCammon. Molecular dynamics: survey of methods for simulating the activity of proteins." *Chem rev* 106 (2006) 1589-1615.
- [75] A. Witkin, Physically based modeling: principles and practice constrained dynamics. *Comput graph* 9 (1997) 27.
- [76] M. Born, J R Oppenheimer, On the Quantum Theory of Molecules, *Ann Phys.* 84 (1927) 457.
- [77] K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional, *Electronic Density Functional Theory: recent progress and new directions* (1998) 81–111.
- [78] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys Rev A (Coll Park)*. 38 (1988) 3098.
- [79] J.P. Perdew, K. Burke, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys Rev B.* 54 (1996) 16533.
- [80] C. Adamo, V. Barone, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models, *J Chem Phys.* 108 (1998) 664.
- [81] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys Rev A (Coll Park)*. 38 (1988) 3098–3100.
- [82] J.P. Perdew, W. Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys Rev B.* 33 (1986) 8800..
- [83] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett.* 77 (1996) 3865.
- [84] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J Chem Phys.* 98 (1993) 5648.
- [85] S. Grimme, Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules, *Chem Phys Lett.* 259 (1996) 128–137.
- [86] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, v. Barone, Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model, *J Chem Phys.* 124 (2006) 094107.
- [87] M.E. Casida, H. Chermette, D. Jacquemin, Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids, *J Mol Struc.* 914 (2009) 1–2.
- [88] M.E. Casida, Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids, *J Mol Struc* 914 (2009) 3–18.
- [89] V.K. Choudhary, A.K. Bhatt, D. Dash, N. Sharma, DFT calculations on molecular structures, HOMO–LUMO study, reactivity descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (IV) 2-chloridophenylacetohydroxamate complexes, *J. Comp. Chem.* 40 (2019) 2354–2363.
- [90] A. B. Gündüzalp, N. Özbek, N. Karacan, Synthesis, characterization, and antibacterial activity of the ligands including thiophene/furan ring systems and their Cu(II), Zn(II) complexes, *Med. Chem. Res.* 21 (2012) 3435–3444.
- [91] P. Politzer, P. R. Laurence, K. Jayasuriya, Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena, *Environ Health Perspect.* 61 (1985) 191–202.
- [92] J. S. Murray, P. Politzer, The electrostatic potential: an overview, *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci.* 1 (2011) 153–163.
- [93] S. R. Gadre, C. H. Suresh, N. Mohan, Electrostatic Potential Topology for Probing Molecular Structure, Bonding and Reactivity, *Molecules.* 26 (2021) 3289.

- [94] S. Lakshminarayanan, v. Jeyasingh, K. Murugesan, N. Selvapalam, G. Dass, Molecular electrostatic potential (MEP) surface analysis of chemo sensors: An extra supporting hand for strength, selectivity & non-traditional interactions, *J. Photochem Photobiol.* 6 (2021) 100022.
- [95] J. M. Campanario, E. Bronchalo, M. A. Hidalgo, An effective approach for teaching intermolecular interactions, *J Chem Educ.* 71 (1994) 761.
- [96] T. Koopmans, T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica.* 1 (1934) 104–113.
- [97] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [98] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins., from weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems, *J Chem Phys.* 117 (2002) 5529.
- [99] A. N. Egorova, V.G. Tsirel'son, , Electron distribution and chemical bonding in M₃(XO₄)₂ molecules (M = Mg, Cu; X = P, V) as determined by Ab initio calculations, *Rus J Inorg Chem.* 51 (2006) 941–948.
- [100] D. Marabello, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni, An experimental (120 K) and theoretical electron-density study of KMnO₄ and KClO₄, *Acta Crys A.* 60 (2004) 494–501.
- [101] C. Bo, M. Costas, J.M. Poblet, M.M. Rohmer, M. Benard, Electronic Structure of Rh₂(μ-CO)(CO)₂(H₂PCH₂PH₂)₂. An Example of a Non-A-Frame Structure, *Inorg Chem.* 35 (1996) 3298–3306.
- [102] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, , Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors, *J Am Chem Soc.* 122 (2000) 11154–11161.
- [103] T. Ziegler, A. Rauk, On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method, *Theor Chim Acta.* 46 (1977) 1–10.
- [104] T. Lu, F. Chen, Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm, *J Mol Grap Model.* 38 (2012) 314–323.
- [105] E.D. Glendening, C.R. Landis, F. Weinhold, Natural bond orbital methods, *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci.* 2 (2012) 1–42.
- [106] E. D. Glendening, K.B. J, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO 7.0, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison. (2018).
- [107] T.M. Lowry, Valence and the structure of atoms and molecules. By Prof. G. N. Lewis. Pp. 172. American Chemical Monograph Series. *J Soc Chem Indus.* 43 (1924) 17–17.
- [108] J. Contreras-García, W. Yang, E.R. Johnson, Analysis of hydrogen-bond interaction potentials from the electron density: Integration of noncovalent interaction regions, *J Phys Chem A.* 115 (2011) 12983–12990.
- [109] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, revealing noncovalent interactions, *J Am Chem Soc.* 132 (2010) 6498–6506.
- [110] E. Scrocco, J. Tomasi, Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials, *Adv Quan Chem.* 11 (1978) 115–193.
- [111] J. Andres, S. Berski, J. Contreras-Garcia, P. Gonzalez-Navarrete, Following the molecular mechanism for the NH₃+ LiH→ LiNH₂+ H₂ chemical reaction: a study based on the joint use of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and noncovalent interaction (NCI) index, *J Phys Chem A.* 118 (2014) 1663–1672.

- [112] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, Revealing Noncovalent Interactions, *J Am Chem Soc.* 132 (2010) 6498–6506.
- [113] J. Contreras-García, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang, NCIPLLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions, *J Chem Theory Comput.* 7 (2011) 625–632.
- [114] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions, *J Chem Theory Comput.* 4 (2008) 1849–1868.
- [115] K. Fukui, Teijiro Yonezawa, Haruo Shingu, A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, *J Chem Phys.* 20 (1952) 722.
- [116] K. Fukui, Teijiro Yonezawa, Chikayoshi Nagata, Haruo Shingu, Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules, *J Chem Phys.* 22 (1954) 1433.
- [117] R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *J Am Chem Soc.* 85 (1963) 3533–3539.
- [118] H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density functional theory, *J Comput Chem.* 20 (1999) 129–154.
- [119] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, Electronegativity: The density functional viewpoint, *J Chem Phys.* 68 (2008) 3801.
- [120] R.G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity Index, *J Am Chem Soc.* 121 (1999) 1922–1924.
- [121] K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science* (1979). 218 (1982) 747–754.
- [122] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity, *J Am Chem Soc.* 106 (1984) 4049–4050.
- [123] P.W. Ayers, M. Levy, Perspective on “Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity,” *Theo Chem Acc.* 103 (2000) 353–360.
- [124] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Local softness and chemical reactivity in the molecules CO, SCN– and H₂CO, *J Mol Struct: Theochem.* 163 (1988) 305–313.
- [125] W. Langenaeker, F. De Proft, P. Geerlings, Electron correlation effects on Fukui functions, *J Mol Struct: Theochem.* 362 (1996) 175–179.
- [126] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, New Dual Descriptor for Chemical Reactivity, *J Phys Chem A.* 109 (2004) 205–212.
- [127] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Chemical reactivity indices for the complete series of chlorinated benzenes: Solvent effect, *J Phys Chem A.* 110 (2006) 2739–2745.
- [128] W. Yang, W.J. Mortier, The Use of Global and Local Molecular Parameters for the Analysis of the Gas-Phase Basicity of Amines, *J Am Chem Soc.* 108 (1986) 5708–5711.
- [129] V. Zoete, A. Grosdidier, O. Michielin. Docking, virtual high throughput screening and in silico fragment-based drug design. *J Cell Mol Med* 13 (2009) 238-248.
- [130] H. C. Neu, Aztreonam: The First Monobactam, *Medical Clinics of North America.* 72 (1988) 555–566.
- [131] F. Baquero, S. Pneumococci, Gram-positive resistance: challenge for the development of new antibiotics., *J Anti-micr Chem.* 39 (1997) 1–6.
- [132] M. N. Alekshun, S.B. Levy, Molecular Mechanisms of Antibacterial Multidrug Resistance, *Cell.* 128 (2007) 1037–1050.

- [133] T. Hart, P. Shears, Atlas de poche de microbiologie de Tony Hart - Poche, Flammarion, Paris, 1997.
- [134] J. P. Flandrois, Association des professeurs de bactériologie-virologie-hygiène hospitalière des facultés de médecine., Bactériologie médicale, (1997) 309.
- [135] J. L. Avril, H. Dabernat, F. Denis, H. Monteil, Bactériologie clinique., Ellipses. 3 (2000) 602.
- [136] J. P. Dedet, La microbiologie, de ses origines aux maladies émergentes, Dunod, 2007.
- [137] V.K. Singh, S. Utaida, L.S. Jackson, R.K. Jayaswal, B.J. Wilkinson, N.R. Chamberlain, Role for dnaK locus in tolerance of multiple stresses in *Staphylococcus aureus*, *Microbiology (N Y)*. 153 (2007) 3162–3173.
- [138] E. D. Candan, N. Aksöz, *Klebsiella pneumoniae*: characteristics of carbapenem resistance and virulence factors, *Acta Biochim Pol.* 62 (2015).
- [139] F.C. Odds, *Candida and Candidosis: A Review and Bibliography*. 2nd Edition. (1988).
- [140] J. Hamoir, M. Goret, B.U. de L. -Ul. D. des maladies infectieuses et parasitaires P. et pathologie des maladies parasitaires Mignon, P.U. de L.-Ul. D. de sciences fonctionnelles P. pharmacothérapie et toxicologie Gustin, News on antifungal drugs registered in Belgium for the treatment of dermatophytosis in domestic carnivores., *Ann Med Vet.* 145 (2009).
- [141] M. Perilli, A. Felici, A. Oratore, G. Cornaglia, G. Bonfiglio, G.M. Rossolini, G. Amicosante, Characterization of the chromosomal cephalosporinases produced by *Acinetobacter lwoffii* and *Acinetobacter baumannii* clinical isolates, *Anti-microb Agents Chemother.* 40 (1996) 715–719.
- [142] C. Lacroix, M. Dubach, M. Feuilhade, Les échinocandines : une nouvelle classe d'antifongiques, *Med Mal Infect.* 33 (2003) 183–191.
- [143] R. Busse, I. Fleming, Vascular endothelium and blood flow, *Handb Exp Pharmacol.* 176 (2006) 43–78.
- [144] N. Jean-François. Immunologie clinique et allergologie : compte rendu du Séminaire 2001, Faculté de médecine, CHU Lyon-Sud, 31 mai et 1er juin 2001. Montrouge : John Libbey Eurotext, 2001.
- [145] H. Blain, J.Y. Jouzeau, P. Netter, C. Jeandel, Les anti-inflammatoires non stéroïdiens inhibiteurs sélectifs de la cyclooxygénase 2. Intérêt et perspectives, *Revue de Médecine Interne.* 21 (2000) 978–988.
- [146] P.J. Barnes, Anti-inflammatory Actions of Glucocorticoids: Molecular Mechanisms, *Clin Sci.* 94 (1998) 557–572.
- [147] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex, *Nature* 1954 173:4395. 173 (1954) 168–169.
- [148] D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives, *J Am Chem Soc.* 82 (1960) 6408–6409.
- [149] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, Bis-1,3-dithiolium chloride: an unusually stable organic radical cation, *J Chem Soc D: Chemical Communications.* (1970) 1453–1454.
- [150] F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, Electrical Conductivity by the Bis-1,3-dithiole-Bis-1,3-dithiolium System, *J Am Chem Soc.* 94 (1972) 670–672.
- [151] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex, *J Am Chem Soc.* 95 (1973) 948–949.
- [152] R. Mayer, B. Gebhardt, Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XXXIII. Präparative Synthese und Folgereaktionen des Isotrithions (1.3-Dithiol-thions-(2)) und Isodithions (1.3-Dithiol-ons-(2)), *Chem Ber.* 97 (1964) 1298–1307.

- [153] H. Prinzbach, H. Berger, A. Lüttringhaus, Protonenaktivität im 1.3-Dithiolium-System, *Angew. Chem.* 77 (1965) 453–454.
- [154] D.S. Acker, W.R. Hertler, Substituted Quinodimethans. I. Preparation and Chemistry of 7, 7, 8, 8-Tetracyano Quino Dimethan, *J Am Chem Soc.* 84 (1962) 3370–3374.
- [155] S. Etemad, T. Penney, E.M. Engler, B.A. Scott, P.E. Seiden, dc Conductivity in an Isostructural Family of Organic Metals, *Phys Rev Lett.* 34 (1975) 741.
- [156] A. N. Bloch, D.O. Cowan, K. Bechgaard, R.E. Pyle, R.H. Banks, T.O. Poehler, Low-Temperature Metallic Behavior and Resistance Minimum in a New Quasi One-Dimensional Organic Conductor, *Phys Rev Lett.* 34 (1975) 1561.
- [157] C.S. Jacobsen, K. Mortensen, J.R. Andersen, K. Bechgaard, Transport properties of some derivatives of tetrathiafulvalene-tetracyano- p -quinodimethane (TTF-TCNQ), *Phys Rev B.* 18 (1978) 905.
- [158] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆, *Journal de Physique Lettres.* 41 (1980) 95–98.
- [159] K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott, Superconductivity in an Organic Solid. Synthesis, Structure, and Conductivity of Bis(tetramethyltetraselenafulvaenium) Perchlorate, (TMTSF)₂ClO₄, *J Am Chem Soc.* 103 (1981) 2440–2442.
- [160] P. Day, E. Coronado, Molecular materials combining magnetic and conducting properties. *J. Magn: Mol Mater V*, (2004) 105-159.
- [161] J. Wang, X. Wang, Y. Geng, C. Tung, L. Wu, Colorimetric and electrochemical Pb²⁺ detection by imine-bridged tetrathiafulvalene-pyridine derivatives, *Science in China Series B: Chemistry.* 52 (2009) 765–770.
- [162] A. Miyazaki, K. Okabe, T. Enoki, F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, T. Toita, J. Yamada, Weak ferromagnetism of (BDH-TTP) [M(isoq)₂(NCS)₄] (M = Cr, *Synth Met.* 137 (2003) 1195–1196.
- [163] F. Zwick, M. Grioni, G. Margaritondo, V. Vescoli, L. Degiorgi, B. Alavi, G. Grüner, The transition from a pseudogapped metal to an insulator: photoemission and optics of (TMTSF)₂ReO₄, *Solid State Commun.* 113 (1999) 179–184.
- [164] L. Degiorgi, D. Jérôme, Transport and Optics in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors, *J Phys Soc Japan.* 75 (2006) 051004–051004.
- [165] X. Xiao, W. Pan, Z. Wang, L. Shen, J. Fang, H. Gao, X. Li, H. Fujiwara, Self-ordering of organic-metal hybrid microstructures based on tetrathiafulvalene derivatives, *Synth Met.* 189 (2014) 42–46.
- [166] C.N.R. Rao, K. Gopalakrishnan, A. Govindaraj, Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements, *Nano Today.* 9 (2014) 324–343.
- [167] F. Pointillart, B. le Guennic, O. Cador, O. Maury, L. Ouahab, Lanthanide Ion and Tetrathiafulvalene-Based Ligand as a “magic” Couple toward Luminescence, Single Molecule Magnets, and Magnetostructural Correlations, *Acc Chem Res.* 48 (2015) 2834–2842.
- [168] S. Zhang, O. Oms, L. Hao, R. Liu, M. Wang, Y. Zhang, H.Y. He, A. Dolbecq, J. Marrot, B. Keita, L. Zhi, P. Mialane, B. Li, G. Zhang, High Oxygen Reduction Reaction Performances of Cathode Materials Combining Polyoxometalates, Coordination Complexes, and Carbonaceous Supports, *ACS Appl Mater Interfaces.* 9 (2017) 38486–38498.
- [169] I. Choudhuri, P. Bhauriyal, B. Pathak, Recent Advances in Graphene-like 2D Materials for Spintronics Applications, *Chem Mat.* 31 (2019) 8260–8285.

- [170] K. Jacob, D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, Nanoparticles of Molecular Conductors and Superconductors: Progress Over the Last Ten Years, *Eur J Inorg Chem.* 2020 (2020) 4237–4246.
- [171] W. Li, M. Li, W. Li, Z. Xu, L. Gan, K. Liu, N. Zheng, C. Ning, D. Chen, Y.C. Wu, S.J. Su, Spiral Donor Design Strategy for Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters, *ACS Appl Mater Interfaces.* 13 (2021) 5302–5311.
- [172] O. Cador, B. le Guennic, L. Ouahab, F. Pointillart, Decorated Tetrathiafulvalene-Based Ligands: Powerful Chemical Tools for the Design of Single-Molecule Magnets, *Eur J Inorg Chem.* 2020 (2020) 148–164.
- [173] Y. Cui, Y. Li, Y. Liu, D. Shang, Y. Liu, L. Xie, S. Zhan, W. Hu, High-efficiency photocatalytic degradation of rhodamine 6G by organic semiconductor tetrathiafulvalene in weak acid–base environment, *Chem Comm.* 58 (2022) 4251–4254.
- [174] M.R. Bryce, Functionalised tetrathiafulvalenes: new applications as versatile π -electron systems in materials chemistry, *J Mater Chem.* 10 (2000) 589–598.
- [175] Z. Yu, H. Tian, E. Gabrielsson, G. Boschloo, M. Gorlov, L. Sun, L. Kloo, Tetrathiafulvalene as a one-electron iodine-free organic redox mediator in electrolytes for dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 2 (2012) 1083–1087.
- [176] S. S. Batsanov, Van der Waals Radii of Elements, *Inorganic Materials* 2001 37:9. 37 (2001) 871–885.
- [177] E. M. Conwell, Chapter 1 Introduction to Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Semiconductors and Semimetals.* 27 (1988) 1–27.
- [178] M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry II, *Chem Soc Rev.* 29 (2000) 153–164.
- [179] J. Pereira, D. Belo, Q. Wan, M. Wakizaka, H. Zhang, Y. Shen, N. Funakoshi, C.-M. Che, S. Takaishi, M. Yamashita, A New Organic Conductor of Tetramethyltetraselenafulvalene (TMTSF) with a Magnetic Dy(III) Complex, *Magn. Chem* 9 (2023) 77.
- [180] L. B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, Superconducting fluctuations and the peierls instability in an organic solid, *Solid State Commun.* 12 (1973) 1125–1132.
- [181] N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling, K. Bechgaard, IUCr, The structure of di(2,3,6,7-tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium) hexafluorophosphate, (TMTSF)₂PF₆, the first superconducting organic solid. *Acta Cryst B: Struc Cryst and Cryst Chem*, 37(1981), 1236-1240.
- [182] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. L. Greene, Superconductivity in a New Family of Organic Conductors, *Phys Rev Lett.* 50 (1983) 270.
- [183] J. U. von Schütz, M. Bair, H.J. Gross, U. Langohr, H.P. Werner, H.C. Wolf, D. Schmeißer, K. Graf, W. Göpel, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, The conducting salts of N, N'-dicyanoquinonediimine (DCNQI), *Synth Met.* 27 (1988) 249–256.
- [184] G. Wegner, Polymers with Metal-Like Conductivity-A Review of their Synthesis, Structure and Properties. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361-381.
- [185] N. Martín, I. Pérez, L. Sá Nchez, C. Seoane, Synthesis and Properties of the First Highly Conjugated Tetrathiafulvalene Analogues Covalently Attached to [60]Fullerene., *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 5690–5695.
- [186] N. Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. Gouasmia, L. Ouahab, Synthesis, characterization and X-ray structures of tetrathiafulvalene-type electron donors bearing one pyridine group, *Synth Met.* 162 (2012) 1789–1797.

- [187] K. Murata, K. Yokogawa, K. Kobayashi, K. Masuda, T. Sasaki, Y. Seno, N.R. Tamilselvan, H. Yoshino, J.S. Brooks, D. Jérôme, K. Bechgaard, M. Uruichi, K. Yakushi, Y. Nogami, R. Kato, Field-Induced Successive Phase Transitions in the Charge Density Wave Organic Conductor HMTSF-TCNQ, *J Phys soc Japan*, 79(10) 103702.
- [188] T. J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan, IUCr, The crystal structure of the 1:1 radical cation–radical anion salt of 2,2'-bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)., *Acta Cryst.* 30 (1974) 763–768.
- [189] K. Medjanik, A. Chernenkaya, X. Kozina, S.A. Nepijko, G. Öhrwall, P. Foury-Leylekian, P. Alemany, G. Schönhense, E. Canadell, J.P. Pouget, Near-Edge x-ray absorption fine structure investigation of the quasi-One-Dimensional organic conductor (TMTSF)₂PF₆, *J Phys Chem A*. 120 (2016) 8574–8583.
- [190] D. Chasseau, J. Gaultier, M. Rahal, L. Ducasse, M. Kurmoo, P. Day, Pressure dependence of the structural and electronic properties of the molecular superconductor, (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, *Synth Met.* 42 (1991) 2039–2042.
- [191] Y. Fujihara, Y. Fujihara, H. Kobayashi, S. Takaishi, T. Tomai, M. Yamashita, M. Yamashita, M. Yamashita, I. Honma, Electrical Conductivity-Relay between Organic Charge-Transfer and Radical Salts toward Conductive Additive-Free Rechargeable Battery, *ACS Appl Mater Interfaces*. 12 (2020) 25748–25755.
- [192] D. Sunmathi, R. Sivakumar, K. Ravikumar, In vitro Anti-inflammatory and Antiarthritic activity of ethanolic leaf extract of *Alternanthera sessilis* (L.) R.Br. ex-DC and *Alternanthera philoxeroides* (Mart.)Griseb, *Int. J. Adv. Pharm. Biol. Chem.* 5 (2016) 2277–4688.
- [193] M. S. Blois, Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical, *Nature*. 181 (1958) 1199–1200.
- [194] O. Khaoua, N. Benbellat, S. Zeroual, S. Mouffouk, S. Golhen, A. Gouasmia, H. Chermette, H. Haba, combined experimental, computational studies (synthesis, crystal structural, DFT calculations, spectral analysis) and biological evaluation of the new homonuclear complex Di- μ -benzoato-bis [benzoatodipyridine-cobalt (II)], *J Mol Struct.* 1273 (2023) 134331.
- [195] T. Takao, F. Kitatani, N. Watanabe, A. Yagi, K. Sakata. A Simple Screening Method for Antioxidants and Isolation of Several Antioxidants Produced by Marine Bacteria from Fish and Shellfish. *Biosci Biotechnol Biochem.* 58 (1994) 1780–1783
- [196] S. Mouffouk, L. Marcourt, M. Benkhaled, K. Boudiaf, J. L. Wolfender, H. Haba, Two New Prenylated Isoflavonoids from *Erinacea anthyllis* with Antioxidant and Antibacterial Activities, *Nat Prod Commun.* 12 (2017) 1065–1068.
- [197] R.J. Ruch, S. jun Cheng, J.E. Klaunig, Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea, *Carcinogenesis*. 10 (1989) 1003–1008.
- [198] S.K. Mishra, S.B. Kanungo, Thermal dehydration and decomposition of cobalt chloride hydrate (CoCl₂.xH₂O)., *J Therm Anal* 38 (1992) 2437–2454
- [199] D. Wu, Z. Tan, X. Feng, W.A. Anderson, Q. Li, Regeneration of cobalt complexes by thermal decomposition and acid treatment for NO absorption, *Chem Eng J.* 315 (2017) 233–242.
- [200] K. Chakarawet, P.C. Bunting, J.R. Long, Large Anisotropy Barrier in a Tetranuclear Single-Molecule Magnet Featuring Low-Coordinate Cobalt Centers, *J Am Chem Soc.* 140 (2018) 2058–2061.

- [201] G. Z. Huang, Z.Y. Ruan, J.Y. Zheng, J.Y. Wu, Y.C. Chen, Q.W. Li, M.N. Akhtar, J.L. Liu, M.L. Tong, Enhancing single-molecule magnet behavior of linear CoII-DyIII CoII complex by introducing bulky diamagnetic moiety, *Sci. China Chem.* 61 (2018) 1399–1404.
- [202] S. Zhang, L. Lu, J. Wang, X. Tan, B. An, A. Singh, A. Kumar, H. Sakiyama, J. Wang, Photocatalytic and magnetic properties of two new Co (II) cluster-based metal-organic frameworks, *Inorg Chem Commun.* 111 (2020) 107563.
- [203] L. Chen, S.Y. Chen, Y.C. Sun, Y.M. Guo, L. Yu, X.T. Chen, Z. Wang, Z.W. Ouyang, Y. Song, Z.L. Xue, Slow magnetic relaxation in mononuclear seven-coordinate cobalt (II) complexes with easy plane anisotropy, *Dalton Trans.* 44 (2015) 11482–11490.
- [204] L.R. Domingo, P. Pérez, The nucleophilicity N index in organic chemistry, *Org Biomol Chem.* 9 (2011) 7168–7175.
- [205] H. Chermette, Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry, *Coord Chem Rev.* 178–180 (1998) 699–721.
- [206] C. Latouche, D. Skouteris, F. Palazzetti, v. Barone, TD-DFT benchmark on inorganic Pt (II) and Ir (III) complexes, *J Chem Theory Comput.* 11 (2015) 3281–3289.
- [207] E. A. Perpète, J. Preat, J. M. André, D. Jacquemin, An ab initio study of the absorption spectra of indirubin, isoindigo, and related derivatives, *J. Phys Chem A.* 110 (2006) 5629–5635.
- [208] O.V. Gritsenko, P.R.T. Schipper, E.J. Baerends, Ensuring proper short-range and asymptotic behavior of the exchange-correlation Kohn-Sham potential by modeling with a statistical average of different orbital model potentials, *Int J Quant Chem.* 76 (2000) 407–419.
- [209] J. L. Liao, P. Rajakannu, S. H. Liu, G. H. Lee, P. T. Chou, A. K. Y. Jen, Y. Chi, Iridium (III) Complexes Bearing Tridentate Chromophoric Chelate: Phosphorescence Fine-Tuned by Phosphine and Hydride Ancillary, *Inorg Chem.* 57 (2018) 8287–8298.
- [210] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, TD-DFT Performance for the Visible Absorption Spectra of Organic Dyes: Conventional versus Long-Range Hybrids, *J Chem Theo Comput.* 4 (2007) 123–135.
- [211] S. Trabelsi, N. Issaoui, S.A. Brandán, F. Bardak, T. Roisnel, A. Atac, H. Marouani, Synthesis and physic-chemical properties of a novel chromate compound with potential biological applications, bis(2-phenylethylammonium) chromate(VI), *J Mol Struct.* 1185 (2019) 168–182.
- [212] M. Seth, T. Ziegler, Range-separated exchange functionals with Slater-type functions, *J Chem Theo Comput.* 8 (2012) 901–907.
- [213] R. G. Parr, W. Yang, Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, *J Am Chem Soc.* 106 (2002) 4049–4050.
- [214] K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Sci* (1979). 218 (1982) 747–754.
- [215] M. le Han, L. Bai, P. Tang, X.Q. Wu, Y.P. Wu, J. Zhao, D.S. Li, Y.Y. Wang, Biphenyl-2,4,6,3',5'-pentacarboxylic acid as a tecton for six new Co(II) coordination polymers: pH and N-donor ligand-dependent assemblies, structure diversities and magnetic properties, *Dalton Trans.* 44 (2015) 14673–14685.
- [216] A. Laachir, F. Rhoufal, S. Guesmi, E.M. Ketatni, L. Jouffret, E.K. Hlil, N. Sergent, S. Obbade, F. Bentiss, Cobalt (II) coordination complex with 2,5-bis(pyridine-2-yl)-1,3,4-thiadiazole and thiocyanate as co-ligand: Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, spectroscopic, thermal and magnetic properties, *J Mol Struct.* 1208 (2020) 127892.
- [217] R. G. Parr, P.K. Chattaraj, Principle of Maximum Hardness, *J Am Chem Soc.* 113 (1991) 1854–1855.

- [218] D. Janwery, F.H. Memon, A.A. Memon, M. Iqbal, F.N. Memon, W. Ali, K.H. Choi, K.H. Thebo, Lamellar Graphene Oxide-Based Composite Membranes for Efficient Separation of Heavy Metal Ions and Desalination of Water, *ACS Omega*. 8 (2023) 7648–7656.
- [219] A. A. Al-Amiery, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, Antifungal and antioxidant activities of pyrrolidone thiosemicarbazone complexes, *Bioinorg Chem Appl.* (2012) 1–6.
- [220] S. Shaygan, H. Pasdar, N. Foroughifar, M. Davallo, F. Motiee, Cobalt (II) Complexes with Schiff Base Ligands Derived from Terephthalaldehyde and ortho-Substituted Anilines: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity, *Appl Sci*. 8 (2018) 385.
- [221] B. B. Beyene, A. M. Mihirteu, M. T. Ayana, A. W. Yibeltal, Synthesis, characterization and antibacterial activity of metalloporphyrins: Role of central metal ion, *Results Chem*. 2 (2020) 100073.
- [222] S. Mohanapriya, Muthukumar, S. Vairam, Synthesis, characterization, thermal behavior and antimicrobial activity of 3-methyl benzoate complexes of transition metal with hydrazine, *Bull Chem Soc Ethiop*. 30 (2016) 241–252.
- [223] J. R. Hyatt, S. Zhang, C. C. Akoh, Comparison of antioxidant activities of selected phenolic compounds in O/W emulsions and bulk oil. *Food Chem*. 349 (2021) 129037.
- [224] M. Imamovic, M. Imamovic, E. Horozic, V. Salkovic, A. Pasalic, N. Hadzic, Metal complexes as potential agents for neutralizing free radicals: a review of in vitro studies, *Acta Medica Saliniana*. 52 (2023).
- [225] T. Ashraf, B. Ali, H. Qayyum, M.S. Haroone, G. Shabbir, Pharmacological aspects of schiff base metal complexes: A critical review, *Inorg Chem Commun*. 150 (2023) 110449.
- [226] A. Terbouche, C. A.R. Terbouche, Z. Bendjilali, H. Berriah, H. Lakhdari, D. Lerari, K. Bachari, D. Mezaoui, N. Bensiradj, J. P. Guegan, D.r Hauchard, Synthesis, spectral characterization, molecular modeling, antibacterial and antioxidant activities and stability study of binuclear Pd(II) and Ru(III) complexes with novel bis-[1-(2-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylidene]amino)ethyl]-1-ethyl-3-phenylthiourea] ligand: Application to detection of cholesterol, *Spect. Acta Part A: Mol and Bio Spect*, 205 (2018) 146-159.
- [227] M. Jafari, M. Salehi, M. Kubicki, A. Arab, A. Khaleghian, DFT studies and antioxidant activity of Schiff base metal complexes of 2-aminopyridine. Crystal structures of cobalt (II) and zinc(II) complexes, *Inorg Chim Acta*. 462 (2017) 329–335.
- [228] F. Collin, Chemical Basis of Reactive Oxygen Species Reactivity and Involvement in Neurodegenerative Diseases, *Int J Mol Sci*. 20 (2019) 2407.
- [229] C. Wang, Y. Wu, Y. Qu, K. Zhao, J. Xu, X. Xia, H. Wu, Synthesis, structure and antioxidant properties of manganese (II), zinc(II) and cobalt(II) complexes with bis(benzimidazol-2-ylmethyl)allylamine, *Trans Metal Chem*. 45 (2020) 523–529.
- [230] G. Swiderski, A. Jabłonska-Trypuc, M. Kalinowska, R. Swisłocka, D. Karpowicz, M. Magnuszewska, W. Lewandowski, Spectroscopic, Theoretical and Antioxidant Study of 3d-Transition Metals (Co (II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) Complexes with Cichoric Acid, *Materials*. 13 (2020) 3102.
- [231] U. Sani, S. Dailami, Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activity and Antioxidant Studies of Metal (II) Complexes of Schiff Base Derived from 2 – Hydroxy - 1- Naphthaldehyde and Hydrazine Monohydrate, *Chem Search Journal*. 6 (2016) 35–41.
- [232] S Trifunski, D Ardelean, Synthesis, characterization and antioxidant activity of Co (II) and Cd (II) complexes with quercetin, *Revista De Chimie* . 67 (2016) 2422–2424.

- [233] N. Amiri, S. Nour, M. Hajji, T. Roisnel, T. Guerfel, G. Simonneaux, H. Nasri, Synthesis, structure, photophysical properties and biological activity of a cobalt (II) coordination complex with 4,4'-bipyridine and porphyrin chelating ligands, *J Saudi Chem Soc.* 23 (2019) 781–794.
- [234] G. Sangeetha, R. Vidhya, in vitro anti-inflammatory activity of different parts of *Pedaliium murex* (L.), *Inter J Herbal Med.* 4 (2016) 31-36.
- [235] C. Dendrinou-Samara, G. Tsotsou, L. V. Ekateriniadou, A.H. Kortsaris, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, D.A. Kyriakidis, D.P. Kessissoglou, Anti-inflammatory drugs interacting with Zn (II), Cd(II) and Pt(II) metal ions, *J Inorg Biochem.* 71 (1998) 171–179.
- [236] M. A Kale, Rupesh Shelke, Rajesh B Nawale, B NAWALE, Rajesh, Zinc-aceclofenac complex: Synthesis, hydrolysis study and antiinflammatory studies, *Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Inflammatory and Anti-Allergy Agents)*. 13 (2014) 36–44.
- [237] J.S. Chappell, W.A. Bryden, M. Maxfield, D.O. Cowan, A.N. Bloch, T.O. Poehler, Degree of Charge Transfer in Organic Conductors by Infrared Absorption Spectroscopy, *J Am Chem Soc.* 103 (1981) 2442–2443.

ANNEXES

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement pour le composé
Dichloro-tétraisoquinoléine- cobalt(II)-0.5hydrate Co(Isoq)₄Cl₂ 0.5H₂O (1)**

Formule brute	C ₁₄₄ H ₁₁₂ Cl ₈ Co ₄ N ₁₆ O
Masse moléculaire, g mol ⁻¹	2601.81
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
a [Å]	19.464(4)
b [Å]	16.993(3)
c [Å]	20.732(3)
α [°]	90
β [°]	114.570(6)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	6236.3(19)
Z	2
Densité (calculée)	1.386
Coefficient d'absorption [mm ⁻¹]	0.755
F(0 0 0)	2680
Taille du cristal	0.66 x 0.21 x 0.15
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	150
Longueur d'onde, Å	0.71073
Gamme de θ pour la collecte (θ _{min} ; θ _{max}), °	2.160 ; 27.500
Limite des indices	-25 ≤ h ≤ 25, -22 ≤ k ≤ 22, -26 ≤ l ≤ 26
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	76153
Réflexions indépendantes	14242 [R(int) = 0.0674]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Correction d'absorption	Semi-empirique des équivalents
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données / contraintes / paramètres	14242 / 0 / 828
G.O.F. en F ²	1.124
Indices R finaux [I > 2 sigma(I)]	R ₁ = 0.0910, wR ₂ = 0.2164
Indices R (toutes les données)	R ₁ = 0.1178, wR ₂ = 0.2342
Différence la plus grande. pic et trou [e.Å ⁻³]	0.858 et -1.222
Complétude à θ	25.242° 99.8 %
Max. et min. transmission	0.7456 et 0.5544

Coordonnées atomiques (x 10⁴) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents (Å² x 10³) pour le composé Dichloro-tétraisoquinoléine- cobalt (II)-0.5hydrate Co(Isoq)₄Cl₂ 0.5H₂O (1)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1630(3)	3642(3)	88(3)	31(1)
C(2)	1196(3)	3209(3)	366(3)	29(1)
C(3)	876(4)	3568(4)	798(3)	35(1)
C(4)	445(4)	3124(4)	1040(3)	41(2)
C(5)	323(4)	2317(4)	864(3)	40(2)
C(6)	644(4)	1953(4)	471(3)	38(1)
C(7)	1093(3)	2395(3)	212(3)	31(1)
C(8)	1453(4)	2067(3)	-192(3)	36(1)
C(9)	1876(4)	2541(3)	-422(3)	37(1)
N(2)	3130(3)	4696(3)	241(3)	32(1)
C(10)	3331(3)	4346(4)	861(3)	33(1)
C(11)	3593(3)	4753(4)	1515(3)	35(1)
C(12)	3750(4)	4370(4)	2161(3)	42(2)
C(13)	3984(4)	4785(5)	2769(4)	54(2)
C(14)	4067(5)	5605(6)	2761(4)	64(2)
C(15)	3925(4)	6005(5)	2152(4)	51(2)
C(16)	3674(4)	5583(4)	1498(3)	38(1)
C(17)	3482(4)	5945(4)	825(3)	40(1)
C(18)	3212(4)	5494(4)	233(3)	35(1)
C(19)	3979(4)	4810(4)	-900(3)	38(1)

C(20)	4370(4)	5175(4)	-1224(3)	40(1)
C(21)	3988(4)	5470(4)	-1921(3)	35(1)
C(22)	4345(4)	5837(4)	-2312(3)	45(2)
C(23)	3931(5)	6065(5)	-2999(4)	51(2)
C(24)	3156(5)	5948(4)	-3324(3)	49(2)
C(25)	2789(4)	5619(4)	-2958(3)	42(2)
C(26)	3194(4)	5371(3)	-2255(3)	33(1)
C(27)	2841(4)	4996(4)	-1867(3)	35(1)
C(37)	8265(3)	4461(3)	5392(3)	31(1)
C(38)	8592(4)	3983(3)	5077(3)	33(1)
C(39)	8908(3)	4303(3)	4631(3)	31(1)
C(40)	9249(4)	3842(4)	4272(4)	44(2)
C(41)	9529(5)	4203(4)	3846(4)	52(2)
C(42)	9472(4)	5020(4)	3743(4)	49(2)
C(43)	9148(4)	5484(4)	4082(3)	39(1)
C(44)	8861(3)	5122(3)	4534(3)	29(1)
C(45)	8520(3)	5578(3)	4895(3)	28(1)
C(46)	6984(4)	7420(3)	4857(3)	38(1)
C(47)	6596(4)	7854(4)	4268(4)	44(2)
C(48)	6253(4)	7480(4)	3612(3)	37(1)
C(49)	5834(4)	7882(5)	2962(4)	50(2)
C(50)	5524(5)	7474(5)	2348(4)	62(2)
C(51)	5621(5)	6659(5)	2330(4)	56(2)
C(52)	6006(4)	6249(4)	2939(3)	45(2)
C(53)	6322(3)	6644(4)	3586(3)	33(1)
C(54)	6724(3)	6267(4)	4237(3)	33(1)
C(55)	7483(4)	6997(4)	6930(3)	33(1)
C(56)	7133(3)	7410(3)	7312(3)	32(1)
C(57)	7551(4)	7740(4)	7978(3)	38(1)
C(58)	7189(4)	8120(4)	8334(3)	44(2)
C(59)	6394(4)	8163(4)	8028(3)	46(2)
C(60)	5972(4)	7857(4)	7372(3)	41(1)
C(61)	6336(3)	7466(3)	6990(3)	31(1)
C(62)	5939(4)	7135(4)	6317(3)	37(1)
C(63)	6332(3)	6741(4)	6005(3)	35(1)
C(64)	8021(3)	5088(3)	7219(3)	29(1)
C(65)	8427(3)	4781(3)	7904(3)	30(1)
C(66)	8060(4)	4490(4)	8317(3)	36(1)
C(67)	8479(4)	4205(4)	8981(3)	46(2)
C(68)	9274(4)	4190(4)	9254(3)	48(2)
C(69)	9640(4)	4457(4)	8865(3)	40(1)
C(70)	9227(3)	4764(3)	8175(3)	31(1)
C(71)	9555(3)	5062(4)	7734(3)	34(1)
C(72)	9115(3)	5352(4)	7089(3)	32(1)
Cl(1)	3633(1)	3105(1)	-273(1)	64(1)
Cl(2)	1587(1)	5002(1)	-1133(1)	42(1)
Cl(3)	6674(1)	4983(1)	5516(1)	38(1)
Cl(4)	8678(1)	6954(1)	6114(1)	35(1)
Co(1)	2604(1)	4035(1)	-733(1)	32(1)
Co(2)	7683(1)	5975(1)	5818(1)	25(1)
N(1)	1960(3)	3333(3)	-291(2)	32(1)
N(3)	3207(3)	4715(3)	-1224(2)	34(1)
N(5)	8225(3)	5261(3)	5304(2)	26(1)
N(6)	7045(3)	6620(3)	4846(3)	34(1)
N(7)	7107(3)	6667(3)	6317(2)	31(1)
N(8)	8336(3)	5380(3)	6820(2)	28(1)
C(28A)	2244(4)	3095(4)	-2159(3)	42(3)
N(4A)	1874(5)	3421(4)	-1776(3)	31(3)
C(36A)	1089(5)	3433(5)	-2063(4)	44(3)
C(35A)	675(4)	3119(5)	-2734(4)	44(3)
C(34A)	1045(4)	2794(4)	-3116(3)	51(4)
C(29A)	1830(4)	2782(4)	-2829(3)	45(4)
C(30A)	2200(5)	2456(5)	-3212(4)	63(5)

C(31A)	1786(6)	2143(6)	-3882(5)	66(5)
C(32A)	1001(6)	2155(7)	-4169(4)	86(10)
C(33A)	630(5)	2480(6)	-3787(4)	57(5)
O(1W)	4992(7)	4965(11)	4417(6)	98(5)
C(28B)	1474(4)	3274(4)	-2120(3)	40(3)
N(4B)	2241(4)	3329(4)	-1686(3)	30(3)
C(36B)	2766(3)	3019(5)	-1909(3)	41(3)
C(35B)	2525(4)	2655(5)	-2567(4)	41(3)
C(34B)	1757(4)	2601(4)	-3002(3)	44(4)
C(29B)	1232(3)	2911(4)	-2779(3)	47(4)
C(30B)	464(3)	2857(6)	-3213(4)	55(4)
C(31B)	223(4)	2493(7)	-3872(4)	73(7)
C(32B)	748(6)	2183(6)	-4095(3)	70(7)
C(33B)	1515(5)	2237(5)	-3660(3)	58(4)

**Distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés] pour le composé
Dichloro-tétraisoquinoléine- cobalt (II)-0.5hydrate Co(Isoq)₄Cl₂ 0.5H₂O (1)**

C(1)-N(1)	1.313(7)	N(1)-C(1)-C(2)	124.1(5)
C(1)-C(2)	1.411(8)	C(1)-C(2)-C(7)	118.1(5)
C(2)-C(7)	1.415(8)	C(1)-C(2)-C(3)	121.8(5)
C(2)-C(3)	1.422(8)	C(7)-C(2)-C(3)	120.1(5)
C(3)-C(4)	1.370(9)	C(4)-C(3)-C(2)	119.4(6)
C(4)-C(5)	1.413(10)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(6)
C(5)-C(6)	1.364(9)	C(6)-C(5)-C(4)	121.7(6)
C(6)-C(7)	1.415(8)	C(5)-C(6)-C(7)	119.5(6)
C(7)-C(8)	1.413(8)	C(8)-C(7)-C(6)	123.5(6)
C(8)-C(9)	1.371(8)	C(8)-C(7)-C(2)	117.4(5)
C(9)-N(1)	1.368(7)	C(6)-C(7)-C(2)	119.1(5)
N(2)-C(10)	1.320(7)	C(9)-C(8)-C(7)	119.5(5)
N(2)-C(18)	1.367(7)	N(1)-C(9)-C(8)	123.2(5)
N(2)-Co(1)	2.161(5)	C(10)-N(2)-C(18)	118.0(5)
C(10)-C(11)	1.414(8)	C(10)-N(2)-Co(1)	120.7(4)
C(11)-C(12)	1.405(8)	C(18)-N(2)-Co(1)	121.2(4)
C(11)-C(16)	1.420(9)	N(2)-C(10)-C(11)	123.8(6)
C(12)-C(13)	1.347(10)	C(12)-C(11)-C(10)	122.4(6)
C(13)-C(14)	1.403(12)	C(12)-C(11)-C(16)	120.1(6)
C(14)-C(15)	1.356(11)	C(10)-C(11)-C(16)	117.4(5)
C(15)-C(16)	1.429(9)	C(13)-C(12)-C(11)	120.2(7)
C(16)-C(17)	1.426(9)	C(12)-C(13)-C(14)	120.3(7)
C(17)-C(18)	1.353(9)	C(15)-C(14)-C(13)	122.0(7)
C(19)-C(20)	1.358(9)	C(14)-C(15)-C(16)	119.2(7)
C(19)-N(3)	1.376(8)	C(11)-C(16)-C(17)	117.8(6)
C(20)-C(21)	1.413(8)	C(11)-C(16)-C(15)	118.2(6)
C(21)-C(22)	1.413(8)	C(17)-C(16)-C(15)	124.0(6)
C(21)-C(26)	1.416(9)	C(18)-C(17)-C(16)	119.2(6)
C(22)-C(23)	1.368(9)	C(17)-C(18)-N(2)	123.7(6)
C(23)-C(24)	1.388(11)	C(20)-C(19)-N(3)	122.4(6)
C(24)-C(25)	1.358(9)	C(19)-C(20)-C(21)	120.2(6)
C(25)-C(26)	1.404(8)	C(22)-C(21)-C(20)	124.6(6)
C(26)-C(27)	1.409(8)	C(22)-C(21)-C(26)	117.9(6)
C(27)-N(3)	1.313(7)	C(20)-C(21)-C(26)	117.4(5)
C(37)-C(38)	1.355(8)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(7)
C(37)-N(5)	1.369(7)	C(22)-C(23)-C(24)	121.1(6)
C(38)-C(39)	1.416(8)	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(6)
C(39)-C(44)	1.405(8)	C(24)-C(25)-C(26)	120.3(7)
C(39)-C(40)	1.420(8)	C(25)-C(26)-C(27)	122.1(6)
C(40)-C(41)	1.361(9)	C(25)-C(26)-C(21)	120.0(5)
C(41)-C(42)	1.402(10)	C(27)-C(26)-C(21)	117.9(5)
C(42)-C(43)	1.370(9)	N(3)-C(27)-C(26)	123.8(6)
C(43)-C(44)	1.415(8)	C(38)-C(37)-N(5)	122.9(5)
C(44)-C(45)	1.419(7)	C(37)-C(38)-C(39)	120.3(5)

C(45)-N(5)	1.321(7)	C(44)-C(39)-C(38)	116.9(5)
C(46)-C(47)	1.356(9)	C(44)-C(39)-C(40)	119.3(5)
C(46)-N(6)	1.365(8)	C(38)-C(39)-C(40)	123.8(6)
C(47)-C(48)	1.395(10)	C(41)-C(40)-C(39)	119.4(6)
C(48)-C(49)	1.425(9)	C(40)-C(41)-C(42)	121.2(6)
C(48)-C(53)	1.430(9)	C(43)-C(42)-C(41)	121.0(6)
C(49)-C(50)	1.352(12)	C(42)-C(43)-C(44)	118.8(6)
C(50)-C(51)	1.401(12)	C(39)-C(44)-C(43)	120.3(5)
C(51)-C(52)	1.361(9)	C(39)-C(44)-C(45)	118.9(5)
C(52)-C(53)	1.393(9)	C(43)-C(44)-C(45)	120.8(5)
C(53)-C(54)	1.401(8)	N(5)-C(45)-C(44)	122.6(5)
C(54)-N(6)	1.300(8)	C(47)-C(46)-N(6)	123.0(6)
C(55)-N(7)	1.301(7)	C(46)-C(47)-C(48)	119.5(6)
C(55)-C(56)	1.426(8)	C(47)-C(48)-C(49)	123.8(6)
C(56)-C(57)	1.396(8)	C(47)-C(48)-C(53)	118.3(6)
C(56)-C(61)	1.414(8)	C(49)-C(48)-C(53)	117.8(6)
C(57)-C(58)	1.374(8)	C(50)-C(49)-C(48)	120.0(7)
C(58)-C(59)	1.410(10)	C(49)-C(50)-C(51)	121.3(7)
C(59)-C(60)	1.367(9)	C(52)-C(51)-C(50)	120.7(8)
C(60)-C(61)	1.427(8)	C(51)-C(52)-C(53)	119.9(7)
C(61)-C(62)	1.402(8)	C(52)-C(53)-C(54)	123.5(6)
C(62)-C(63)	1.364(8)	C(52)-C(53)-C(48)	120.2(6)
C(63)-N(7)	1.379(8)	C(54)-C(53)-C(48)	116.2(6)
C(64)-N(8)	1.316(7)	N(6)-C(54)-C(53)	125.0(6)
C(64)-C(65)	1.407(7)	N(7)-C(55)-C(56)	123.5(6)
C(65)-C(66)	1.412(8)	C(57)-C(56)-C(61)	121.0(5)
C(65)-C(70)	1.419(8)	C(57)-C(56)-C(55)	122.0(6)
C(66)-C(67)	1.365(8)	C(61)-C(56)-C(55)	117.0(5)
C(67)-C(68)	1.411(10)	C(58)-C(57)-C(56)	120.0(6)
C(68)-C(69)	1.357(10)	C(57)-C(58)-C(59)	119.7(6)
C(69)-C(70)	1.417(8)	C(60)-C(59)-C(58)	121.3(6)
C(70)-C(71)	1.410(8)	C(59)-C(60)-C(61)	119.9(6)
C(71)-C(72)	1.346(8)	C(62)-C(61)-C(56)	119.0(5)
C(72)-N(8)	1.382(7)	C(62)-C(61)-C(60)	123.0(6)
Cl(1)-Co(1)	2.415(2)	C(56)-C(61)-C(60)	118.0(5)
Cl(2)-Co(1)	2.4373(18)	C(63)-C(62)-C(61)	119.0(6)
Cl(3)-Co(2)	2.4622(17)	C(62)-C(63)-N(7)	122.8(5)
Cl(4)-Co(2)	2.4307(17)	N(8)-C(64)-C(65)	124.2(5)
Co(1)-N(4B)	2.163(5)	C(64)-C(65)-C(66)	121.9(5)
Co(1)-N(3)	2.177(5)	C(64)-C(65)-C(70)	118.1(5)
Co(1)-N(1)	2.189(5)	C(66)-C(65)-C(70)	120.0(5)
Co(1)-N(4A)	2.287(6)	C(67)-C(66)-C(65)	119.8(6)
Co(2)-N(5)	2.158(4)	C(66)-C(67)-C(68)	120.4(6)
Co(2)-N(7)	2.161(5)	C(69)-C(68)-C(67)	121.0(6)
Co(2)-N(6)	2.175(5)	C(68)-C(69)-C(70)	120.4(6)
Co(2)-N(8)	2.181(4)	C(71)-C(70)-C(69)	124.5(6)
C(28A)-N(4A)	1.3900	C(71)-C(70)-C(65)	117.0(5)
C(28A)-C(29A)	1.3900	C(69)-C(70)-C(65)	118.4(5)
N(4A)-C(36A)	1.3900	C(72)-C(71)-C(70)	120.2(6)
C(36A)-C(35A)	1.3900	C(71)-C(72)-N(8)	123.5(5)
C(35A)-C(34A)	1.3900	N(2)-Co(1)-N(4B)	171.8(2)
C(34A)-C(29A)	1.3900	N(2)-Co(1)-N(3)	91.30(18)
C(34A)-C(33A)	1.3900	N(4B)-Co(1)-N(3)	84.4(2)
C(29A)-C(30A)	1.3900	N(2)-Co(1)-N(1)	91.34(18)
C(30A)-C(31A)	1.3900	N(4B)-Co(1)-N(1)	93.0(2)
C(31A)-C(32A)	1.3900	N(3)-Co(1)-N(1)	177.23(19)
C(32A)-C(33A)	1.3900	N(2)-Co(1)-N(4A)	171.0(2)
C(28B)-N(4B)	1.3900	N(3)-Co(1)-N(4A)	92.5(2)
C(28B)-C(29B)	1.3900	N(1)-Co(1)-N(4A)	84.7(2)
N(4B)-C(36B)	1.3900	N(2)-Co(1)-Cl(1)	88.76(14)
C(36B)-C(35B)	1.3900	N(4B)-Co(1)-Cl(1)	84.3(2)
C(35B)-C(34B)	1.3900	N(3)-Co(1)-Cl(1)	90.73(14)
C(34B)-C(29B)	1.3900	N(1)-Co(1)-Cl(1)	90.17(14)

C(34B)-C(33B)	1.3900	N(4A)-Co(1)-Cl(1)	99.3(2)
C(29B)-C(30B)	1.3900	N(2)-Co(1)-Cl(2)	88.24(14)
C(30B)-C(31B)	1.3900	N(4B)-Co(1)-Cl(2)	98.8(2)
C(31B)-C(32B)	1.3900	N(3)-Co(1)-Cl(2)	90.16(14)
C(32B)-C(33B)	1.3900	N(1)-Co(1)-Cl(2)	89.07(14)
		N(4A)-Co(1)-Cl(2)	83.6(2)
		Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	176.89(8)
		N(5)-Co(2)-N(7)	178.17(19)
		N(5)-Co(2)-N(6)	91.92(17)
		N(7)-Co(2)-N(6)	87.67(18)
		N(5)-Co(2)-N(8)	89.88(16)
		N(7)-Co(2)-N(8)	90.58(17)
		N(6)-Co(2)-N(8)	177.32(19)
		N(5)-Co(2)-Cl(4)	90.41(13)
		N(7)-Co(2)-Cl(4)	91.37(14)
		N(6)-Co(2)-Cl(4)	88.62(15)
		N(8)-Co(2)-Cl(4)	89.38(14)
		N(5)-Co(2)-Cl(3)	89.52(13)
		N(7)-Co(2)-Cl(3)	88.70(14)
		N(6)-Co(2)-Cl(3)	91.26(15)
		N(8)-Co(2)-Cl(3)	90.74(14)
		Cl(4)-Co(2)-Cl(3)	179.86(6)
		C(1)-N(1)-C(9)	117.6(5)
		C(1)-N(1)-Co(1)	122.7(4)
		C(9)-N(1)-Co(1)	119.7(4)
		C(27)-N(3)-C(19)	118.3(5)
		C(27)-N(3)-Co(1)	119.8(4)
		C(19)-N(3)-Co(1)	121.7(4)
		C(45)-N(5)-C(37)	118.3(5)
		C(45)-N(5)-Co(2)	121.3(4)
		C(37)-N(5)-Co(2)	120.3(4)
		C(54)-N(6)-C(46)	117.8(5)
		C(54)-N(6)-Co(2)	121.7(4)
		C(46)-N(6)-Co(2)	120.4(4)
		C(55)-N(7)-C(63)	118.7(5)
		C(55)-N(7)-Co(2)	120.7(4)
		C(63)-N(7)-Co(2)	120.6(4)
		C(64)-N(8)-C(72)	117.0(5)
		C(64)-N(8)-Co(2)	122.2(4)
		C(72)-N(8)-Co(2)	120.5(4)
		N(4A)-C(28A)-C(29A)	120.0
		C(28A)-N(4A)-C(36A)	120.0
		C(28A)-N(4A)-Co(1)	117.1(3)
		C(36A)-N(4A)-Co(1)	122.6(3)
		N(4A)-C(36A)-C(35A)	120.0
		C(36A)-C(35A)-C(34A)	120.0
		C(29A)-C(34A)-C(35A)	120.0
		C(29A)-C(34A)-C(33A)	120.0
		C(35A)-C(34A)-C(33A)	120.0
		C(30A)-C(29A)-C(34A)	120.0
		C(30A)-C(29A)-C(28A)	120.0
		C(34A)-C(29A)-C(28A)	120.0
		C(29A)-C(30A)-C(31A)	120.0
		C(30A)-C(31A)-C(32A)	120.0
		C(33A)-C(32A)-C(31A)	120.0
		C(32A)-C(33A)-C(34A)	120.0
		N(4B)-C(28B)-C(29B)	120.0
		C(28B)-N(4B)-C(36B)	120.0
		C(28B)-N(4B)-Co(1)	118.9(3)
		C(36B)-N(4B)-Co(1)	120.5(3)
		C(35B)-C(36B)-N(4B)	120.0
		C(34B)-C(35B)-C(36B)	120.0
		C(35B)-C(34B)-C(29B)	120.0

	C(35B)-C(34B)-C(33B)	120.0
	C(29B)-C(34B)-C(33B)	120.0
	C(30B)-C(29B)-C(34B)	120.0
	C(30B)-C(29B)-C(28B)	120.0
	C(34B)-C(29B)-C(28B)	120.0
	C(31B)-C(30B)-C(29B)	120.0
	C(32B)-C(31B)-C(30B)	120.0
	C(31B)-C(32B)-C(33B)	120.0
	C(32B)-C(33B)-C(34B)	120.0

Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement pour le composé Di- μ -benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)] Co₂($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)₂(μ_1 -Benz)₂(Pyr)₄ (2)

Formule brute	C ₄₈ H ₄₀ Co ₂ N ₄ O ₈
Masse moléculaire, g mol ⁻¹	918.70
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/c
a [Å]	12.5200(6)
b [Å]	8.2570(3)
c [Å]	20.5277(10)
α [°]	90
β [°]	100.456(2)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	2086.87(16)
Z	2
Densité (calculée)	1.462
Coefficient d'absorption [mm ⁻¹]	0.856
F(0 0 0)	948
Taille du cristal	0.4 x 0.36 x 0.3
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	150(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Gamme de θ pour la collecte (θ_{\min} ; θ_{\max}), °	2.366 ; 27.502
Limite des indices	-16 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 26
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	7947
Réflexions indépendantes	4761 [R(int) = 0.0269]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Correction d'absorption	Semi-empirique des équivalents
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données / contraintes / paramètres	4761 / 0 / 280
G.O.F. en F ²	0.925
Indices R finaux [I > 2 sigma(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0866
Indices R (toutes les données)	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0933
Différence la plus grande. pic et trou [e.Å ⁻³]	0.339 et -0.455
Complétude à θ	25.242° 99.9 %
Max. et min. transmission	0.7456 et 0.6153

Coordonnées atomiques (x 10⁴) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents (Å² x 10³) pour le composé Di- μ -benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)] Co₂($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)₂(μ_1 -Benz)₂(Pyr)₄ (2)

	x	y	z	U(eq)
Co	1247(1)	5217(1)	5940(1)	17(1)
O(1)	2936(1)	4799(1)	6449(1)	22(1)
O(4)	296(1)	4026(2)	4058(1)	23(1)
O(2)	1808(1)	6307(1)	6893(1)	22(1)
O(3)	1205(1)	3943(2)	5098(1)	24(1)
N(2)	1777(1)	7273(2)	5426(1)	21(1)
N(1)	902(1)	2958(2)	6381(1)	20(1)
C(8)	1156(1)	3938(2)	4482(1)	18(1)
C(1)	2733(1)	5656(2)	6923(1)	19(1)

C(2)	3593(2)	5931(2)	7521(1)	20(1)
C(15)	1544(2)	1682(2)	6316(1)	24(1)
C(9)	2200(1)	3731(2)	4225(1)	18(1)
C(14)	3194(2)	3797(2)	4659(1)	23(1)
C(20)	2840(2)	7580(2)	5461(1)	26(1)
C(10)	2178(2)	3429(2)	3556(1)	25(1)
C(7)	3406(2)	7002(2)	8016(1)	28(1)
C(19)	94(2)	2721(2)	6714(1)	24(1)
C(24)	1081(2)	8198(2)	5014(1)	26(1)
C(23)	1406(2)	9423(2)	4631(1)	30(1)
C(16)	1394(2)	172(2)	6570(1)	26(1)
C(3)	4584(2)	5141(2)	7586(1)	28(1)
C(22)	2492(2)	9688(2)	4660(1)	32(1)
C(21)	3228(2)	8762(2)	5089(1)	33(1)
C(6)	4206(2)	7273(3)	8566(1)	37(1)
C(13)	4152(2)	3549(2)	4420(1)	33(1)
C(18)	-109(2)	1245(2)	6992(1)	31(1)
C(17)	552(2)	-57(2)	6912(1)	29(1)
C(12)	4119(2)	3226(3)	3754(1)	37(1)
C(4)	5383(2)	5419(3)	8143(1)	38(1)
C(11)	3138(2)	3158(3)	3323(1)	35(1)
C(5)	5190(2)	6474(3)	8626(1)	41(1)

**Distances [en Angströms] et angles interatomiques [en degrés] pour le composé
Di- μ -benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)] Co₂($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)₂(μ_1 -Benz)₂(Pyr)₄ (2)**

Co-O(3)	2.0170(13)	O(3)-Co-O(4)#1	106.55(5)
Co-O(4)#1	2.0310(12)	O(3)-Co-O(2)	162.01(5)
Co-O(2)	2.1514(13)	O(4)#1-Co-O(2)	91.35(5)
Co-N(1)	2.1511(15)	O(3)-Co-N(1)	86.12(5)
Co-N(2)	2.1659(15)	O(4)#1-Co-N(1)	90.14(5)
Co-O(1)	2.2089(13)	O(2)-Co-N(1)	92.18(5)
Co-C(1)	2.5099(19)	O(3)-Co-N(2)	87.34(5)
O(1)-C(1)	1.267(2)	O(4)#1-Co-N(2)	97.76(5)
O(4)-C(8)	1.257(2)	O(2)-Co-N(2)	92.09(5)
O(2)-C(1)	1.268(2)	N(1)-Co-N(2)	170.92(6)
O(3)-C(8)	1.254(2)	O(3)-Co-O(1)	101.38(5)
N(2)-C(24)	1.339(2)	O(4)#1-Co-O(1)	151.27(5)
N(2)-C(20)	1.343(2)	O(2)-Co-O(1)	60.63(5)
N(1)-C(19)	1.334(2)	N(1)-Co-O(1)	85.07(5)
N(1)-C(15)	1.346(2)	N(2)-Co-O(1)	90.06(5)
C(8)-C(9)	1.506(2)	O(3)-Co-C(1)	131.67(6)
C(1)-C(2)	1.497(3)	O(4)#1-Co-C(1)	121.39(6)
C(2)-C(3)	1.386(3)	O(2)-Co-C(1)	30.34(5)
C(2)-C(7)	1.398(3)	N(1)-Co-C(1)	87.91(6)
C(15)-C(16)	1.377(3)	N(2)-Co-C(1)	91.75(6)
C(9)-C(10)	1.391(3)	O(1)-Co-C(1)	30.30(5)
C(9)-C(14)	1.394(3)	C(1)-O(1)-Co	88.11(11)
C(14)-C(13)	1.391(3)	C(8)-O(4)-Co#1	135.43(12)
C(20)-C(21)	1.381(3)	C(1)-O(2)-Co	90.66(11)
C(10)-C(11)	1.390(3)	C(8)-O(3)-Co	148.74(12)
C(7)-C(6)	1.385(3)	C(24)-N(2)-C(20)	116.83(17)
C(19)-C(18)	1.389(3)	C(24)-N(2)-Co	122.22(13)
C(24)-C(23)	1.387(3)	C(20)-N(2)-Co	120.65(13)
C(23)-C(22)	1.367(3)	C(19)-N(1)-C(15)	117.25(16)
C(16)-C(17)	1.381(3)	C(19)-N(1)-Co	124.85(12)
C(3)-C(4)	1.395(3)	C(15)-N(1)-Co	117.90(12)
C(22)-C(21)	1.384(3)	O(3)-C(8)-O(4)	125.18(17)
C(6)-C(5)	1.383(3)	O(3)-C(8)-C(9)	117.80(16)
C(13)-C(12)	1.386(3)	O(4)-C(8)-C(9)	116.95(16)
C(18)-C(17)	1.385(3)	O(1)-C(1)-O(2)	120.56(17)
C(12)-C(11)	1.379(3)	O(1)-C(1)-C(2)	120.03(16)
C(4)-C(5)	1.374(3)	O(2)-C(1)-C(2)	119.40(16)

	O(1)-C(1)-Co	61.59(9)
	O(2)-C(1)-Co	58.99(9)
	C(2)-C(1)-Co	178.27(14)
	C(3)-C(2)-C(7)	119.57(18)
	C(3)-C(2)-C(1)	120.36(17)
	C(7)-C(2)-C(1)	120.07(17)
	N(1)-C(15)-C(16)	123.11(18)
	C(10)-C(9)-C(14)	119.58(17)
	C(10)-C(9)-C(8)	120.22(17)
	C(14)-C(9)-C(8)	120.17(17)
	C(9)-C(14)-C(13)	119.75(19)
	N(2)-C(20)-C(21)	123.26(18)
	C(9)-C(10)-C(11)	120.30(19)
	C(6)-C(7)-C(2)	120.2(2)
	N(1)-C(19)-C(18)	123.48(17)
	N(2)-C(24)-C(23)	123.33(18)
	C(22)-C(23)-C(24)	118.95(19)
	C(15)-C(16)-C(17)	119.02(18)
	C(2)-C(3)-C(4)	119.8(2)
	C(23)-C(22)-C(21)	118.8(2)
	C(20)-C(21)-C(22)	118.8(2)
	C(5)-C(6)-C(7)	119.7(2)
	C(12)-C(13)-C(14)	120.16(19)
	C(17)-C(18)-C(19)	118.31(18)
	C(18)-C(17)-C(16)	118.83(18)
	C(11)-C(12)-C(13)	120.28(19)
	C(5)-C(4)-C(3)	120.2(2)
	C(12)-C(11)-C(10)	119.9(2)
	C(4)-C(5)-C(6)	120.6(2)

**Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement pour le composé
Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2 O:O'$) bis{[4-(diméthylamino)pyridine- κN^1]cobalt(II)} Co₂(μ_1 -Benz)₄(DMAP)₂ (3)**

Formule brute	C ₂₁ H ₂₀ Co N ₂ O ₄
Masse moléculaire, g mol ⁻¹	423.32
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 21/n
a [Å]	10.1206(17)
b [Å]	11.1405(16)
c [Å]	17.212(3)
α [°]	90
β [°]	95.378(6)
γ [°]	90
Volume [Å ³]	1932.1(5)
Z	4
Densité (calculée)	1.455
Coefficient d'absorption [mm ⁻¹]	0.918
F(0 0 0)	876
Taille du cristal	0.37 x 0.34 x 0.19
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	150(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Gamme de θ pour la collecte (θ_{\min} ; θ_{\max}), °	2.180 ; 27.480
Limite des indices	-13 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Conditions d'affinement :	
Réflexions collectées	15607
Réflexions indépendantes	4400 [R(int) = 0.0436]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Correction d'absorption	Semi-empirique des équivalents
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données / contraintes / paramètres	4400 / 0 / 253
G.O.F. en F ²	1.197
Indices R finaux [I > 2 sigma(I)]	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0880

Indices R (toutes les données)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.1043
Différence la plus grande. pic et trou [$\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.632 et -0.824
Complétude à θ	25.242° 99.7 %
Max. et min. transmission	0.840 et 0.719

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents ($\text{Å}^2 \times 10^3$) pour le composé Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$) bis{[4-(diméthylamino)pyridine- κN^1]cobalt(II)} $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)

	x	y	z	U(eq)
Co	1279(1)	5396(1)	5299(1)	15(1)
O(2)	-248(1)	3970(1)	3828(1)	21(1)
O(3)	1922(1)	3930(1)	5930(1)	28(1)
O(1)	1765(1)	4628(1)	4295(1)	20(1)
O(4)	-88(1)	3374(1)	5416(1)	28(1)
N(1)	2830(1)	6582(1)	5423(1)	17(1)
N(2)	5989(2)	9024(1)	5661(1)	28(1)
C(9)	1114(2)	2015(2)	6263(1)	18(1)
C(17)	4969(2)	8232(2)	5584(1)	21(1)
C(1)	994(2)	4055(1)	3810(1)	16(1)
C(2)	1600(2)	3405(1)	3169(1)	17(1)
C(18)	5014(2)	7180(2)	5131(1)	21(1)
C(19)	3950(2)	6407(2)	5073(1)	20(1)
C(8)	972(2)	3191(2)	5838(1)	20(1)
C(16)	3794(2)	8414(2)	5949(1)	24(1)
C(10)	2105(2)	1872(2)	6871(1)	24(1)
C(15)	2785(2)	7587(2)	5853(1)	23(1)
C(14)	242(2)	1079(2)	6069(1)	26(1)
C(7)	814(2)	2714(2)	2638(1)	23(1)
C(21)	7161(2)	8833(2)	5254(1)	31(1)
C(11)	2199(2)	820(2)	7303(1)	29(1)
C(3)	2962(2)	3460(2)	3115(1)	24(1)
C(20)	5985(2)	10021(2)	6208(1)	35(1)
C(13)	351(2)	20(2)	6489(1)	36(1)
C(12)	1314(2)	-98(2)	7112(1)	34(1)
C(6)	1375(2)	2067(2)	2064(1)	31(1)
C(5)	2727(2)	2113(2)	2013(1)	34(1)
C(4)	3519(2)	2807(2)	2539(1)	32(1)

Distances [en Angströms] et angles interatomiques[en degrés] pour le composé Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$) bis{[4-(diméthylamino)pyridine- κN^1]cobalt(II)} $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$ (3)

Co-O(1)	2.0307(12)	O(1)-Co-O(2)#1	163.15(5)
Co-O(2)#1	2.0338(12)	O(1)-Co-O(3)	91.43(5)
Co-O(3)	2.0340(13)	O(2)#1-Co-O(3)	92.59(5)
Co-N(1)	2.0470(14)	O(1)-Co-N(1)	96.66(5)
Co-O(4)#1	2.1368(12)	O(2)#1-Co-N(1)	98.09(5)
Co-Co#1	2.8360(6)	O(3)-Co-N(1)	105.01(6)
O(2)-C(1)	1.264(2)	O(1)-Co-O(4)#1	87.07(5)
O(3)-C(8)	1.265(2)	O(2)#1-Co-O(4)#1	84.36(5)
O(1)-C(1)	1.261(2)	O(3)-Co-O(4)#1	163.17(6)
O(4)-C(8)	1.255(2)	N(1)-Co-O(4)#1	91.82(6)
N(1)-C(15)	1.346(2)	O(1)-Co-Co#1	81.10(4)
N(1)-C(19)	1.347(2)	O(2)#1-Co-Co#1	82.08(4)
N(2)-C(17)	1.354(2)	O(3)-Co-Co#1	100.34(4)
N(2)-C(21)	1.449(3)	N(1)-Co-Co#1	154.61(4)
N(2)-C(20)	1.457(3)	O(4)#1-Co-Co#1	62.86(4)
C(9)-C(14)	1.387(2)	C(1)-O(2)-Co#1	124.92(11)
C(9)-C(10)	1.389(2)	C(8)-O(3)-Co	104.76(11)
C(9)-C(8)	1.500(2)	C(1)-O(1)-Co	126.32(11)
C(17)-C(16)	1.411(2)	C(8)-O(4)-Co#1	147.51(13)

C(17)-C(18)	1.411(2)	C(15)-N(1)-C(19)	116.03(14)
C(1)-C(2)	1.499(2)	C(15)-N(1)-Co	121.96(11)
C(2)-C(7)	1.387(2)	C(19)-N(1)-Co	122.01(11)
C(2)-C(3)	1.392(2)	C(17)-N(2)-C(21)	120.55(16)
C(18)-C(19)	1.374(2)	C(17)-N(2)-C(20)	120.78(16)
C(16)-C(15)	1.373(2)	C(21)-N(2)-C(20)	118.44(15)
C(10)-C(11)	1.386(2)	C(14)-C(9)-C(10)	119.54(16)
C(14)-C(13)	1.383(3)	C(14)-C(9)-C(8)	120.63(15)
C(7)-C(6)	1.387(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.81(15)
C(11)-C(12)	1.379(3)	N(2)-C(17)-C(16)	121.98(16)
C(3)-C(4)	1.391(3)	N(2)-C(17)-C(18)	122.09(16)
C(13)-C(12)	1.386(3)	C(16)-C(17)-C(18)	115.93(15)
C(6)-C(5)	1.380(3)	O(1)-C(1)-O(2)	125.23(15)
C(5)-C(4)	1.387(3)	O(1)-C(1)-C(2)	117.46(15)
		O(2)-C(1)-C(2)	117.30(14)
		C(7)-C(2)-C(3)	119.45(16)
		C(7)-C(2)-C(1)	120.24(15)
		C(3)-C(2)-C(1)	120.27(15)
		C(19)-C(18)-C(17)	119.68(16)
		N(1)-C(19)-C(18)	124.30(16)
		O(4)-C(8)-O(3)	124.40(16)
		O(4)-C(8)-C(9)	117.52(15)
		O(3)-C(8)-C(9)	118.08(15)
		C(15)-C(16)-C(17)	119.89(16)
		C(11)-C(10)-C(9)	120.67(16)
		N(1)-C(15)-C(16)	124.17(16)
		C(13)-C(14)-C(9)	119.87(17)
		C(6)-C(7)-C(2)	120.63(18)
		C(12)-C(11)-C(10)	119.23(17)
		C(4)-C(3)-C(2)	119.64(17)
		C(14)-C(13)-C(12)	120.06(18)
		C(11)-C(12)-C(13)	120.57(18)
		C(5)-C(6)-C(7)	120.03(18)
		C(6)-C(5)-C(4)	119.68(18)
		C(5)-C(4)-C(3)	120.57(19)

Données cristallographiques et conditions d'enregistrement et d'affinement pour le composé

Co₃(μ₁-Benz)₄(μ₁-H₂O)₂(Benz)₄(H₂O)₂ (4)

Formule brute	C70 H60 Co3 O25
Masse moléculaire, g mol ⁻¹	1477.97
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	12.818(2)
b [Å]	16.921(3)
c [Å]	17.842(3)
α [°]	71.738(7)
β [°]	72.555(6)
γ [°]	73.051(6)
Volume [Å ³]	3421.5(10)
Z	2
Densité (calculée)	1.435
Coefficient d'absorption [mm ⁻¹]	0.800
F(0 0 0)	1522
Taille du cristal	0.280 x 0.220 x 0.160
Conditions d'enregistrement :	
Température, K	150(2)
Longueur d'onde, Å	0.71073
Gamme de θ pour la collecte (θ _{min} ; θ _{max}), °	2.470 ; 27.465
Limite des indices	-14 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23
Conditions d'affinement :	

Réflexions collectées	83992
Réflexions indépendantes	15512 [R(int) = 0.0431]
Programme d'affinement	SHELXL-97
Correction d'absorption	Semi-empirique des équivalents
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données / contraintes / paramètres	15512 / 60 / 946
G.O.F. en F ²	1.020
Indices R finaux [I > 2 sigma(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.1134
Indices R (toutes les données)	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1298
Différence la plus grande. pic et trou [e.Å ⁻³]	0.721 et -0.714
Complétude à θ	25.242° 99.6 %
Max. et min. transmission	0.7456 et 0.7008

Coordonnées atomiques (x 10⁴) et paramètres de déplacement isotropiques équivalents (Å² x 10³) pour le composé Co₃(μ_1 -Benz)₄(μ_1 -H₂O)₂(Benz)₄ (H₂O)₂ (4)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7407(2)	5548(1)	5549(1)	18(1)
C(2)	6416(2)	6282(1)	5430(1)	21(1)
C(3)	6573(2)	7093(2)	4979(2)	28(1)
C(4)	5650(2)	7764(2)	4887(2)	37(1)
C(5)	4571(2)	7639(2)	5243(2)	36(1)
C(6)	4414(2)	6836(2)	5687(2)	32(1)
C(7)	5332(2)	6163(2)	5777(2)	26(1)
C(8)	9050(2)	3794(1)	4476(1)	18(1)
C(9)	9140(2)	3443(1)	3770(1)	19(1)
C(10)	9716(2)	3791(1)	2991(1)	22(1)
C(11)	9862(2)	3421(2)	2360(1)	27(1)
C(12)	9436(2)	2710(2)	2498(2)	31(1)
C(13)	8844(2)	2372(2)	3272(2)	31(1)
C(14)	8698(2)	2738(1)	3903(2)	24(1)
C(15)	8398(2)	4108(1)	7773(1)	19(1)
C(16)	7879(2)	4275(1)	8602(1)	23(1)
C(17)	6852(2)	4076(2)	9050(1)	28(1)
C(18)	6360(2)	4293(2)	9788(2)	37(1)
C(19)	6889(3)	4692(2)	10084(2)	43(1)
C(20)	7929(3)	4861(2)	9658(2)	44(1)
C(21)	8424(2)	4657(2)	8915(2)	33(1)
C(22)	10194(2)	2086(1)	6360(1)	22(1)
C(23)	10709(2)	1156(1)	6656(1)	23(1)
C(24)	10049(2)	568(2)	7112(1)	27(1)
C(25)	10560(3)	-278(2)	7408(2)	37(1)
C(26)	11721(3)	-527(2)	7261(2)	40(1)
C(27)	12375(2)	58(2)	6809(2)	36(1)
C(28)	11873(2)	897(2)	6499(2)	30(1)
C(29)	7611(2)	-444(1)	9442(1)	20(1)
C(30)	8655(2)	-1103(2)	9606(1)	28(1)
C(31)	9670(2)	-859(2)	9417(2)	48(1)
C(32)	10641(3)	-1470(2)	9533(2)	64(1)
C(33)	10605(3)	-2324(2)	9828(2)	56(1)
C(34)	9596(3)	-2567(2)	10036(2)	47(1)
C(35)	8610(2)	-1958(2)	9941(2)	34(1)
C(36)	5881(2)	1251(1)	10498(1)	18(1)
C(37)	5857(2)	1571(1)	11206(1)	19(1)
C(38)	5333(2)	1200(1)	11994(1)	21(1)
C(39)	5248(2)	1542(2)	12630(1)	26(1)
C(40)	5688(2)	2243(2)	12489(2)	33(1)
C(41)	6229(2)	2606(2)	11706(2)	33(1)
C(42)	6312(2)	2271(2)	11066(2)	25(1)
C(43)	6553(2)	913(1)	7188(1)	19(1)
C(44)	7113(2)	725(1)	6370(1)	22(1)

C(45)	8111(2)	973(2)	5917(1)	26(1)
C(46)	8650(2)	738(2)	5195(2)	33(1)
C(47)	8198(3)	270(2)	4912(2)	37(1)
C(48)	7189(3)	44(2)	5344(2)	38(1)
C(49)	6650(2)	268(2)	6078(1)	30(1)
C(50)	4635(2)	2916(1)	8611(1)	21(1)
C(51)	4070(2)	3835(1)	8349(1)	23(1)
C(52)	4687(2)	4460(2)	7938(1)	27(1)
C(53)	4129(2)	5307(2)	7705(2)	34(1)
C(54)	2972(3)	5521(2)	7848(2)	38(1)
C(55)	2361(2)	4898(2)	8247(2)	37(1)
C(56)	2903(2)	4060(2)	8508(2)	28(1)
C(57)	7900(2)	8291(2)	2009(2)	42(1)
C(58)	7540(3)	7589(2)	2468(2)	57(1)
C(59)	8286(4)	6799(3)	2716(3)	77(2)
C(60)	7887(4)	6102(3)	3221(3)	68(1)
C(61)	6808(3)	6130(2)	3490(2)	54(1)
C(62)	6018(3)	6844(2)	3277(2)	55(1)
C(63)	6365(3)	7565(2)	2776(2)	53(1)
O(21)	7116(3)	9064(3)	1748(2)	104(1)
O(22)	9102(3)	8272(4)	1718(3)	143(2)
C(64A)	7678(3)	-2885(2)	6947(2)	23(1)
C(65A)	7420(20)	-2567(8)	7580(5)	30(1)
C(66A)	6951(3)	-3015(2)	8389(2)	32(1)
C(67A)	6734(4)	-2674(2)	9004(3)	24(1)
C(68A)	6824(3)	-1855(2)	8915(3)	29(1)
C(69A)	7281(4)	-1400(3)	8160(4)	33(1)
C(70A)	7543(3)	-1731(3)	7513(3)	37(1)
O(23A)	7544(8)	-3719(5)	7021(5)	117(3)
O(24A)	8197(8)	-2409(6)	6104(4)	124(3)
C(64B)	7252(6)	-2129(4)	8143(4)	23(1)
C(65B)	7490(50)	-2422(18)	7502(11)	30(1)
C(66B)	8006(6)	-1960(5)	6696(5)	32(1)
C(67B)	8163(10)	-2341(6)	6099(6)	24(1)
C(68B)	8187(6)	-3124(4)	6133(5)	29(1)
C(69B)	7655(9)	-3629(7)	6914(7)	33(1)
C(70B)	7419(7)	-3246(5)	7515(6)	37(1)
O(24B)	6723(14)	-2470(11)	8983(7)	124(3)
O(23B)	7343(17)	-1273(9)	8081(11)	117(3)
Co(1)	10000	5000	5000	14(1)
Co(2)	8217(1)	3631(1)	6289(1)	16(1)
Co(3)	6689(1)	1429(1)	8678(1)	17(1)
Co(4)	5000	0	10000	15(1)
O(1)	8362(1)	5712(1)	5261(1)	24(1)
O(2)	7197(1)	4829(1)	5949(1)	25(1)
O(3)	9557(1)	4374(1)	4329(1)	24(1)
O(4)	8472(1)	3466(1)	5150(1)	26(1)
O(5)	7869(1)	3774(1)	7499(1)	22(1)
O(6)	9306(1)	4327(1)	7403(1)	26(1)
O(7)	9152(1)	2346(1)	6644(1)	21(1)
O(8)	10829(1)	2552(1)	5870(1)	33(1)
O(9)	9721(1)	4036(1)	6018(1)	17(1)
O(10)	6808(1)	3071(1)	6701(1)	21(1)
O(11)	7754(1)	266(1)	8985(1)	27(1)
O(12)	6689(1)	-668(1)	9754(1)	22(1)
O(13)	5377(1)	664(1)	10651(1)	22(1)
O(14)	6384(2)	1619(1)	9811(1)	26(1)
O(15)	7020(1)	1309(1)	7445(1)	22(1)
O(16)	5672(1)	653(1)	7567(1)	26(1)
O(17)	5679(1)	2695(1)	8317(1)	22(1)
O(18)	4032(1)	2419(1)	9101(1)	29(1)
O(19)	5236(1)	957(1)	8960(1)	17(1)
O(20)	8046(1)	2017(1)	8259(1)	22(1)

O(1W)	6195(3)	4679(2)	4740(3)	97(1)
-------	---------	---------	---------	-------

**Distances [en Angströms] et angles interatomiques[en degrés] pour le composé
Co₃(μ_1 -Benz)₄(μ_1 -H₂O)₂(Benz)₄(H₂O)₂ (4)**

C(1)-O(1)	1.253(3)	O(1)-C(1)-O(2)	125.9(2)
C(1)-O(2)	1.263(3)	O(1)-C(1)-C(2)	117.13(19)
C(1)-C(2)	1.510(3)	O(2)-C(1)-C(2)	116.95(19)
C(2)-C(7)	1.387(3)	C(7)-C(2)-C(3)	118.9(2)
C(2)-C(3)	1.394(3)	C(7)-C(2)-C(1)	120.5(2)
C(3)-C(4)	1.390(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.6(2)
C(4)-C(5)	1.387(4)	C(4)-C(3)-C(2)	119.8(2)
C(5)-C(6)	1.379(4)	C(3)-C(4)-C(5)	120.8(2)
C(6)-C(7)	1.388(3)	C(6)-C(5)-C(4)	119.4(2)
C(8)-O(3)	1.251(3)	C(5)-C(6)-C(7)	120.0(2)
C(8)-O(4)	1.261(3)	C(2)-C(7)-C(6)	121.0(2)
C(8)-C(9)	1.514(3)	O(3)-C(8)-O(4)	127.0(2)
C(9)-C(14)	1.391(3)	O(3)-C(8)-C(9)	116.76(19)
C(9)-C(10)	1.396(3)	O(4)-C(8)-C(9)	116.24(19)
C(10)-C(11)	1.392(3)	C(14)-C(9)-C(10)	119.3(2)
C(11)-C(12)	1.387(4)	C(14)-C(9)-C(8)	119.9(2)
C(12)-C(13)	1.393(4)	C(10)-C(9)-C(8)	120.67(19)
C(13)-C(14)	1.389(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(2)
C(15)-O(6)	1.252(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(2)
C(15)-O(5)	1.270(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.6(2)
C(15)-C(16)	1.508(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(2)
C(16)-C(21)	1.394(3)	C(9)-C(14)-C(13)	120.6(2)
C(16)-C(17)	1.394(3)	O(6)-C(15)-O(5)	125.3(2)
C(17)-C(18)	1.392(3)	O(6)-C(15)-C(16)	117.06(19)
C(18)-C(19)	1.380(4)	O(5)-C(15)-C(16)	117.60(19)
C(19)-C(20)	1.384(5)	C(21)-C(16)-C(17)	119.5(2)
C(20)-C(21)	1.390(4)	C(21)-C(16)-C(15)	119.2(2)
C(22)-O(8)	1.251(3)	C(17)-C(16)-C(15)	121.2(2)
C(22)-O(7)	1.275(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(2)
C(22)-C(23)	1.507(3)	C(19)-C(18)-C(17)	120.4(3)
C(23)-C(24)	1.394(3)	C(18)-C(19)-C(20)	120.1(2)
C(23)-C(28)	1.393(3)	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)
C(24)-C(25)	1.393(3)	C(20)-C(21)-C(16)	120.1(3)
C(25)-C(26)	1.390(4)	O(8)-C(22)-O(7)	124.7(2)
C(26)-C(27)	1.381(4)	O(8)-C(22)-C(23)	117.4(2)
C(27)-C(28)	1.388(4)	O(7)-C(22)-C(23)	117.86(19)
C(29)-O(11)	1.252(3)	C(24)-C(23)-C(28)	119.9(2)
C(29)-O(12)	1.259(3)	C(24)-C(23)-C(22)	121.4(2)
C(29)-C(30)	1.510(3)	C(28)-C(23)-C(22)	118.6(2)
C(30)-C(35)	1.393(4)	C(23)-C(24)-C(25)	119.6(2)
C(30)-C(31)	1.393(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120.1(3)
C(31)-C(32)	1.390(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.3(2)
C(32)-C(33)	1.384(5)	C(26)-C(27)-C(28)	120.0(3)
C(33)-C(34)	1.382(5)	C(27)-C(28)-C(23)	120.2(2)
C(34)-C(35)	1.395(4)	O(11)-C(29)-O(12)	126.3(2)
C(36)-O(13)	1.255(3)	O(11)-C(29)-C(30)	116.4(2)
C(36)-O(14)	1.261(3)	O(12)-C(29)-C(30)	117.27(19)
C(36)-C(37)	1.513(3)	C(35)-C(30)-C(31)	119.6(2)
C(37)-C(42)	1.391(3)	C(35)-C(30)-C(29)	120.2(2)
C(37)-C(38)	1.395(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.1(2)
C(38)-C(39)	1.392(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.1(3)
C(39)-C(40)	1.380(4)	C(33)-C(32)-C(31)	120.1(3)
C(40)-C(41)	1.392(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.0(3)
C(41)-C(42)	1.390(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.5(3)
C(43)-O(16)	1.253(3)	C(34)-C(35)-C(30)	119.5(3)
C(43)-O(15)	1.269(3)	O(13)-C(36)-O(14)	126.9(2)
C(43)-C(44)	1.508(3)	O(13)-C(36)-C(37)	116.91(19)
C(44)-C(49)	1.388(3)	O(14)-C(36)-C(37)	116.22(19)

C(44)-C(45)	1.395(3)	C(42)-C(37)-C(38)	119.6(2)
C(45)-C(46)	1.387(3)	C(42)-C(37)-C(36)	119.6(2)
C(46)-C(47)	1.383(4)	C(38)-C(37)-C(36)	120.70(19)
C(47)-C(48)	1.385(4)	C(39)-C(38)-C(37)	119.9(2)
C(48)-C(49)	1.397(4)	C(40)-C(39)-C(38)	120.4(2)
C(50)-O(18)	1.258(3)	C(39)-C(40)-C(41)	119.8(2)
C(50)-O(17)	1.271(3)	C(42)-C(41)-C(40)	120.1(2)
C(50)-C(51)	1.501(3)	C(37)-C(42)-C(41)	120.1(2)
C(51)-C(52)	1.391(3)	O(16)-C(43)-O(15)	125.0(2)
C(51)-C(56)	1.394(3)	O(16)-C(43)-C(44)	117.47(19)
C(52)-C(53)	1.395(3)	O(15)-C(43)-C(44)	117.49(19)
C(53)-C(54)	1.383(4)	C(49)-C(44)-C(45)	119.4(2)
C(54)-C(55)	1.381(4)	C(49)-C(44)-C(43)	119.4(2)
C(55)-C(56)	1.383(3)	C(45)-C(44)-C(43)	121.2(2)
C(57)-C(58)	1.335(5)	C(46)-C(45)-C(44)	119.9(2)
C(57)-O(21)	1.438(5)	C(47)-C(46)-C(45)	120.5(2)
C(57)-O(22)	1.465(5)	C(46)-C(47)-C(48)	120.0(2)
C(58)-C(59)	1.426(5)	C(47)-C(48)-C(49)	119.7(3)
C(58)-C(63)	1.448(5)	C(44)-C(49)-C(48)	120.4(2)
C(59)-C(60)	1.369(6)	O(18)-C(50)-O(17)	124.9(2)
C(60)-C(61)	1.312(6)	O(18)-C(50)-C(51)	117.1(2)
C(61)-C(62)	1.365(4)	O(17)-C(50)-C(51)	118.01(19)
C(62)-C(63)	1.370(5)	C(52)-C(51)-C(56)	119.6(2)
C(64A)-C(65A)	1.316(8)	C(52)-C(51)-C(50)	121.3(2)
C(64A)-O(23A)	1.431(8)	C(56)-C(51)-C(50)	119.1(2)
C(64A)-O(24A)	1.519(8)	C(51)-C(52)-C(53)	119.5(2)
C(65A)-C(66A)	1.442(9)	C(54)-C(53)-C(52)	120.4(3)
C(65A)-C(70A)	1.430(8)	C(55)-C(54)-C(53)	120.0(2)
C(66A)-C(67A)	1.317(5)	C(54)-C(55)-C(56)	120.2(3)
C(67A)-C(68A)	1.380(5)	C(55)-C(56)-C(51)	120.3(2)
C(68A)-C(69A)	1.374(8)	C(58)-C(57)-O(21)	120.5(3)
C(69A)-C(70A)	1.350(7)	C(58)-C(57)-O(22)	120.5(3)
C(64B)-C(65B)	1.305(15)	O(21)-C(57)-O(22)	118.9(4)
C(64B)-O(23B)	1.454(13)	C(57)-C(58)-C(59)	122.5(4)
C(64B)-O(24B)	1.454(12)	C(57)-C(58)-C(63)	123.3(3)
C(65B)-C(66B)	1.463(16)	C(59)-C(58)-C(63)	114.2(4)
C(65B)-C(70B)	1.418(15)	C(60)-C(59)-C(58)	121.0(4)
C(66B)-C(67B)	1.348(11)	C(61)-C(60)-C(59)	121.6(3)
C(67B)-C(68B)	1.299(10)	C(60)-C(61)-C(62)	122.5(4)
C(68B)-C(69B)	1.471(13)	C(61)-C(62)-C(63)	118.6(4)
C(69B)-C(70B)	1.338(12)	C(62)-C(63)-C(58)	122.1(3)
Co(1)-O(9)#1	2.0444(15)	C(65A)-C(64A)-O(23A)	122.0(5)
Co(1)-O(9)	2.0445(15)	C(65A)-C(64A)-O(24A)	121.7(5)
Co(1)-O(1)#1	2.0898(15)	O(23A)-C(64A)-O(24A)	116.2(5)
Co(1)-O(1)	2.0898(15)	C(64A)-C(65A)-C(66A)	122.6(6)
Co(1)-O(3)#1	2.1038(15)	C(64A)-C(65A)-C(70A)	122.5(6)
Co(1)-O(3)	2.1039(15)	C(66A)-C(65A)-C(70A)	114.8(6)
Co(2)-O(4)	2.0535(16)	C(67A)-C(66A)-C(65A)	120.2(5)
Co(2)-O(2)	2.0839(16)	C(66A)-C(67A)-C(68A)	123.4(4)
Co(2)-O(9)	2.1039(15)	C(69A)-C(68A)-C(67A)	118.7(4)
Co(2)-O(10)	2.1134(16)	C(68A)-C(69A)-C(70A)	119.7(4)
Co(2)-O(5)	2.1463(16)	C(69A)-C(70A)-C(65A)	122.7(5)
Co(2)-O(7)	2.1538(15)	C(65B)-C(64B)-O(23B)	121.6(11)
Co(3)-O(14)	2.0491(16)	C(65B)-C(64B)-O(24B)	131.1(12)
Co(3)-O(11)	2.0593(16)	O(23B)-C(64B)-O(24B)	106.8(11)
Co(3)-O(20)	2.0836(16)	C(64B)-C(65B)-C(66B)	122.3(13)
Co(3)-O(19)	2.1013(15)	C(64B)-C(65B)-C(70B)	124.7(13)
Co(3)-O(17)	2.1672(15)	C(66B)-C(65B)-C(70B)	112.6(11)
Co(3)-O(15)	2.1746(16)	C(67B)-C(66B)-C(65B)	114.4(9)
Co(4)-O(19)	2.0552(15)	C(66B)-C(67B)-C(68B)	130.5(10)
Co(4)-O(19)#2	2.0552(15)	C(69B)-C(68B)-C(67B)	116.6(8)
Co(4)-O(13)#2	2.0786(15)	C(68B)-C(69B)-C(70B)	112.2(9)
Co(4)-O(13)	2.0787(15)	C(65B)-C(70B)-C(69B)	130.9(11)

Co(4)-O(12)	2.1139(15)	O(9)#1-Co(1)-O(9)	180.0
Co(4)-O(12)#2	2.1140(15)	O(9)#1-Co(1)-O(1)#1	93.21(6)
		O(9)-Co(1)-O(1)#1	86.79(6)
		O(9)#1-Co(1)-O(1)	86.79(6)
		O(9)-Co(1)-O(1)	93.21(6)
		O(1)#1-Co(1)-O(1)	180.0
		O(9)#1-Co(1)-O(3)#1	90.47(6)
		O(9)-Co(1)-O(3)#1	89.53(6)
		O(1)#1-Co(1)-O(3)#1	91.62(7)
		O(1)-Co(1)-O(3)#1	88.38(7)
		O(9)#1-Co(1)-O(3)	89.53(6)
		O(9)-Co(1)-O(3)	90.47(6)
		O(1)#1-Co(1)-O(3)	88.38(7)
		O(1)-Co(1)-O(3)	91.62(7)
		O(3)#1-Co(1)-O(3)	180.00(8)
		O(4)-Co(2)-O(2)	89.53(7)
		O(4)-Co(2)-O(9)	93.81(6)
		O(2)-Co(2)-O(9)	97.29(6)
		O(4)-Co(2)-O(10)	90.69(7)
		O(2)-Co(2)-O(10)	90.35(7)
		O(9)-Co(2)-O(10)	171.16(6)
		O(4)-Co(2)-O(5)	176.83(6)
		O(2)-Co(2)-O(5)	90.40(7)
		O(9)-Co(2)-O(5)	89.35(6)
		O(10)-Co(2)-O(5)	86.14(6)
		O(4)-Co(2)-O(7)	89.14(6)
		O(2)-Co(2)-O(7)	175.01(6)
		O(9)-Co(2)-O(7)	87.59(6)
		O(10)-Co(2)-O(7)	84.86(6)
		O(5)-Co(2)-O(7)	90.66(6)
		O(14)-Co(3)-O(11)	91.84(7)
		O(14)-Co(3)-O(20)	91.66(7)
		O(11)-Co(3)-O(20)	89.77(7)
		O(14)-Co(3)-O(19)	93.20(6)
		O(11)-Co(3)-O(19)	96.55(6)
		O(20)-Co(3)-O(19)	171.90(6)
		O(14)-Co(3)-O(17)	88.61(7)
		O(11)-Co(3)-O(17)	175.65(6)
		O(20)-Co(3)-O(17)	85.89(7)
		O(19)-Co(3)-O(17)	87.75(6)
		O(14)-Co(3)-O(15)	176.48(6)
		O(11)-Co(3)-O(15)	90.74(7)
		O(20)-Co(3)-O(15)	85.95(6)
		O(19)-Co(3)-O(15)	88.89(6)
		O(17)-Co(3)-O(15)	88.65(6)
		O(19)-Co(4)-O(19)#2	180.0
		O(19)-Co(4)-O(13)#2	88.76(6)
		O(19)#2-Co(4)-O(13)#2	91.24(6)
		O(19)-Co(4)-O(13)	91.24(6)
		O(19)#2-Co(4)-O(13)	88.76(6)
		O(13)#2-Co(4)-O(13)	180.0
		O(19)-Co(4)-O(12)	93.26(6)
		O(19)#2-Co(4)-O(12)	86.74(6)
		O(13)#2-Co(4)-O(12)	89.21(6)
		O(13)-Co(4)-O(12)	90.79(6)
		O(19)-Co(4)-O(12)#2	86.74(6)
		O(19)#2-Co(4)-O(12)#2	93.26(6)
		O(13)#2-Co(4)-O(12)#2	90.79(6)
		O(13)-Co(4)-O(12)#2	89.21(6)
		O(12)-Co(4)-O(12)#2	180.0
		C(1)-O(1)-Co(1)	135.72(14)
		C(1)-O(2)-Co(2)	132.84(14)
		C(8)-O(3)-Co(1)	137.18(14)

	C(8)-O(4)-Co(2)	131.24(14)
	C(15)-O(5)-Co(2)	127.44(14)
	C(22)-O(7)-Co(2)	124.79(14)
	Co(1)-O(9)-Co(2)	116.74(7)
	C(29)-O(11)-Co(3)	133.72(15)
	C(29)-O(12)-Co(4)	134.15(14)
	C(36)-O(13)-Co(4)	137.13(14)
	C(36)-O(14)-Co(3)	132.22(14)
	C(43)-O(15)-Co(3)	127.27(14)
	C(50)-O(17)-Co(3)	124.25(14)
	Co(4)-O(19)-Co(3)	116.63(7)

Paramètres optimisés sélectionnés pour le complexe (2) en phase gazeuse. Les valeurs λ_{calc} , l'énergie totale, la contribution majeure, la force de l'oscillateur (f) et le caractère de transition électronique sont rapportés

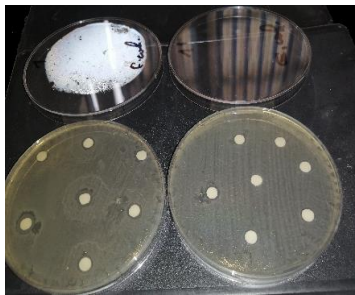
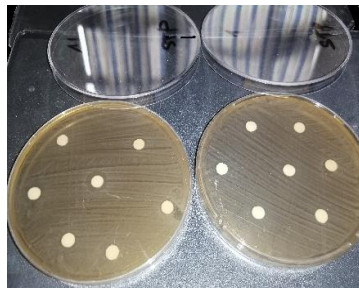
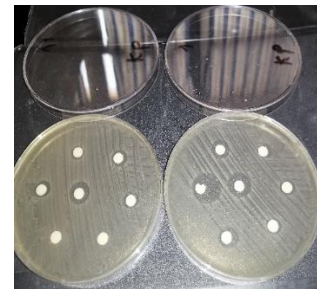
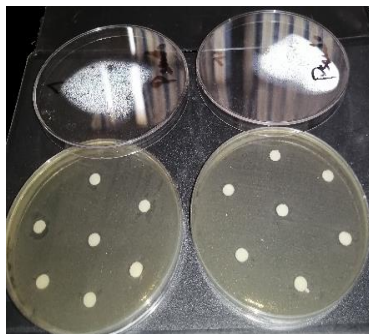
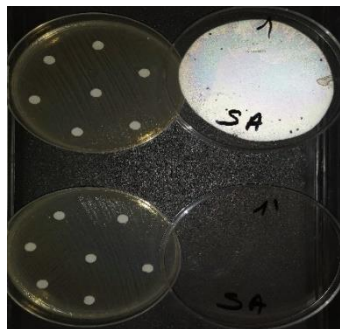
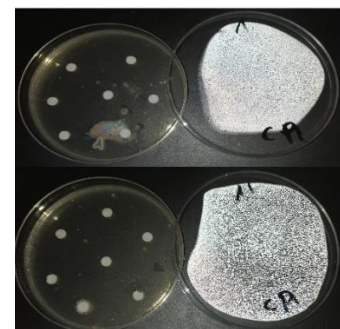
λ_{calc} [nm]	Energie (eV)	(f) (a.u.)	Contributions Majeure		Caractère	
BLYP						
386	3.301	0.063	H-4→L+17	(99.2%)	Co →(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz)	(ML'CT)
387	3.201	0.073	H-4→L+15	(99.9%)	Co →(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
400	3.108	0.045	H-3→L+16	(38.0%)	Co →(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
406	3.040	0.037	H-19→L	(99.4%)	(μ_1 -Benz) → Co	
			H-9→L	(38.0%)	(μ_1 -Benz) → Co	
428	2.893	0.112	H-2→L+18	(94.5%)	Co →(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz)	(ML'CT)
431	2.866	0.139	H-13→L	(36.5%)	(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz) →Co	(L'MCT)
			H-5→L+13	(35.3%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-4→L+5	(10.0%)	Co →Co	(MC)
438	2.658	0.159	H-9→L	(41.1%)	(μ_1 -Benz) → Co	
			H-6→L+12	(33.1%)	Co →Pyr	(MLCT)
447	2.799	0.165	H-6→L+11	(34.2%)	Co →(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz)	(ML'CT)
			H-5→L+8	(26.5%)	Co →(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
			H-4→L+13	(19.6%)	Co →(μ_1 -Benz)	
449	2.743	0.158	H-5→L+9	(76.9%)	Co →(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz)	(ML'CT)
457	2.608	0.138	H-4→L+9	(83.5%)	Co →(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz)	(ML'CT)
			H-4→L+8	(6.4%)	Co →(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
460	2.685	0.165	H-4→L+12	(95.5%)	Co →Pyr	(MLCT)
463	2.670	0.113	H→L+19	(99.3%)	Co →Pyr	(MLCT)
477	2.573	0.071	H-4→L+8	(85.3%)	Co →(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
			H-4→L+9	(7.9%)	Co →(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz)	(ML'CT)
484	2.544	0.072	H-3→L+11	(93.9%)	Co →(μ_2 (η_1 - η_1) -Benz)	(ML'CT)
490	2.526	0.079	H-3→L+10	(40.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-5→L+5	(31.1%)	Co →Co	(MC)
			H-6→L+4	(17.0%)	Co →Co	(MC)
505	2.444	0.158	H-3→L+7	(99.0%)	Co →(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
519	1.815	0.259	H-2→L+5	(34.0%)	Co →Co	(MC)
			H-1→L+4	(21.5%)	Co →Co	(MC)
			H-6→L+4	(11.4%)	Co →Co	(MC)
524	2.374	0.283	H-5→L+6	(71.5%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-6→L+6	(17.4%)	Co →Pyr	(MLCT)
525	2.358	0.271	H-5→L+5	(35.1%)	Co →Co	(MC)
			H-6→L+4	(33.7%)	Co →Co	(MC)
			H-2→L+5	(8.2%)	Co →Co	(MC)
535	2.314	0.225	H-2→L+13	(43.2%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-6→L+2	(37.4%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-5→L+1	(9.0%)	Co →Pyr	(MLCT)
539	2.222	0.162	H-4→L+4	(58.4%)	Co →Co	(MC)
			H-6→L+3	(31.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
544	2.277	0.101	H-2→L+12	(98.7%)	Co →Pyr	(MLCT)

552	2.176	0.283	H-7→L	(70.2%)	$(\mu_1\text{-Benz}) / (\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$	(L''MCT) / (L'MCT)
			H-1→L+4	(17.6%)	→Co	(MLCT)
			H-2→L+5	(4.8%)	Co→Pyr	(MC)
			H-1→L+4	(2.9%)	Co→Co	(MC)
			H-5→L+6	(2.4%)	Co→Pyr	(MLCT)
554	2.235	0.027	H→L+18	(99.9%)	Co→ $(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
562	2.200	0.007	H-2→L+9	(96.7%)	Co→ $(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
571	2.165	0.005	H-2→L+8	(77.8%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-3→L+4	(14.8%)	Co→Co	(MC)
586	2.079	0.006	H-3→L+3	(88.1%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-4→L+6	(9.9%)	Co→Pyr	(MLCT)
605	2.042	0.008	H-1→L+7	(99.4%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
620	1.962	0.005	H-4→L+1	(80.1%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-5→L+1	(6.8%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-3→L+2	(6.4%)	Co→Pyr	(MLCT)
658	1.822	0.004	H-2→L+6	(80.2%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-1→L+3	(6.4%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-6→L	(5.6%)	Co→Co	(MC)
699	1.723	0.0004	H-1→L+5	(53.4%)	Co→Co	(MC)
			H-2→L+4	(44.7%)	Co→Co	(MC)
795	1.554	0.005	H-2→L+1	(94.7%)	Co→Pyr	(MLCT)
CAMX- B3LYP						
226	7.455	1.006	H-3→L+6	(24.0%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-16→L+1	(28.3%)	$(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$ →Pyr	(L'LCT)
			H-15→L+2	(24.0%)	$(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$ →Pyr	(L'LCT)
			H→L+40	(25.8%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-17→L	(80.9%)	$(\mu_1\text{-Benz})$ →Pyr	(L'LCT)
235	7.326	0.558	H-2→L+6	(47.5%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-2→L+7	(20.1%)	Co→ $(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
			H-1→L+12	(19.3%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-1→L+12	(22.7%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-1→L+9	(49.7%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+33	(42.6%)	Co→ $(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
			H→L+31	(38.8%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H→L+42	(63.5%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H→L+40	(26.2%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-5→L+3	(26.6%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-3→L+4	(24.8%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-30→L	(20.9%)	$(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz}) / (\mu_1\text{-Benz})$ →Co	(L'MCT) / (L''MCT)
			H-1→L+5	(36.9%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-29→L	(39.6%)	$(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz}) / (\mu_1\text{-Benz})$ →Co	(L'MCT) / (L''MCT)
			H-22→L	(82.8%)	Pyr→Co	(LMCT)
			H-5→L+2	(32.1%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-9→L	(52.8%)	$(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$ →Co	(L'MCT)
281	6.839	0.209	H-4→L+2	(39.5%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-3→L+1	(35.1%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+27	(31.2%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-26→L	(63.0%)	$(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz}) / (\mu_1\text{-Benz})$ →Co	(L'MCT) / (L''MCT)
			H-1→L+3	(35.8%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+25	(49.7%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H→L+28	(32.5%)	Co→ $(\mu_2(\eta_1\text{-}\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
298	6.519	0.034	H-1→L+2	(50.8%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-2→L+1	(42.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+24	(52.5%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+27	(32.5%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+22	(71.8%)	Co→ $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-11→L	(46.2%)	$(\mu_1\text{-Benz})$ →Co	(L''MCT)

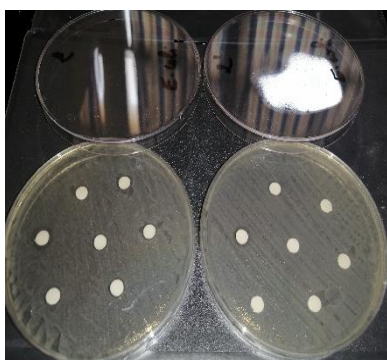
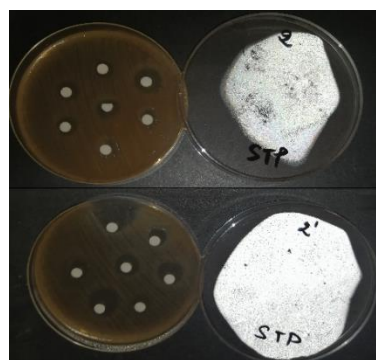
317	6.180	0.094	H-18→L	(31.9%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Co	(L'MCT)
			H-15→L	(60.1%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Co	(L'MCT)
			H-17→L	(28.9%)	(μ_1 -Benz)→Co	(L''MCT)
			H-18→L	(68.8%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Co	(L'MCT)
340	4.969	0.008	H→L+17	(99.4%)	Co→($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)	(ML'CT)
			H→L+16	(92.4%)	Co→Pyr	(MLCT)
365	6.210	0.027	H-19→L	(80.8%)	(μ_1 -Benz)→Co	(L''MCT)
			H→L+13	(75.5%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+7	(99.2%)	Co→(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
			H→L+7	(90.8%)	Co→($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)	(ML'CT)
			H-4→L+19	(36.1%)	Co→Co	(MC)
505	4.397	0.004	H→L+12	(98.1%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+11	(97.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+9	(83.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-1→L+19	(37.6%)	Co→Co	(MC)
586	4.095	0.005	H→L+6	(81.0%)	Co→(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
688	5.450	0.0002	H-6→L	(42.9%)	Co→Co	(MC)
			H-5→L	(50.1%)	Co→Co	(MC)
			H→L+4	(34.5%)	Co→Pyr	(MLCT)
823	3.652	0.001	H→L+3	(64.2%)	Co→Pyr	(MLCT)
B3LYP						
282	4.823	0.172	H→L+33	(82.8%)	Co→($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)	(ML'CT)
			H-4→L+6	(58.3%)	Co→(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
286	4.979	0.247	H-4→L+6	(58.3%)	Co→(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
			H-4→L+10	(14.3%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-3→L+5	(84.9%)	Co→(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
			H-6→L+4	(55.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+27	(55.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H→L+25	(55.0%)	Co→($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz) / (μ_1 -Benz)	(ML'CT) / (ML''CT)
			H-17→L	(76.2%)	(μ_1 -Benz)→Co	(L''MCT)
346	4.416	0.189	H-3→L+2	(47.5%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-4→L+1	(37.9%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-6→L+1	(11.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-13→L	(83.1%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Co	(L'MCT)
			H-1→L+3	(69.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
380	4.083	0.030	H-1→L+2	(58.6%)	Co→Pyr	(MLCT)
385	4.077	0.033	H-12→L	(25.8%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Co	(L'MCT)
			H-18→L	(65.9%)	(μ_1 -Benz)→Co	(L''MCT)
			H→L+19	(99.6%)	Co→Pyr / ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)	(MLCT) / (ML'CT)
558	5.208	0.0002	H-1→L+14	(43.2%)	Co→Co	(MC)
			H-1→L+13	(38.0%)	Co→Co	(MC)
616	2.642	0.003	H→L+12	(96.7%)	Co→Pyr	(MLCT)
713	3.726	0.005	H-5→L	(50.6%)	Co→Co	(MC)
SAOP						
326	3.636	0.078	H-29→L	(55.5%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Co	(L'MCT)
			H-8→L+1	(99.7%)	(μ_1 -Benz) / ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Pyr	(L''LCT) / (L'LCT)
			H-6→L+13	(87.1%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-4→L+13	(58.0%)	Co→Pyr	(MLCT)
			H-6→L+9	(65.5%)	Co→(μ_1 -Benz)	(ML''CT)
373	3.304	0.078	H-6→L+9	18.8%	Co→(μ_1 -Benz)	(ML'CT)
			H-6→L+8	39.7%	Co→($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)	(ML''CT)
			H-3→L+12	13.8%	Co→Pyr	(MLCT)
400	3.074	0.073	H-23→L	(42.9%)	(μ_1 -Benz) / ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz)→Co	(L''MCT) / (L'MCT)
			H-1→L+14	(99.9%)	Co→Pyr	(MLCT)
402	3.085	0.156	H-1→L+14	(99.9%)	Co→Pyr	(MLCT)

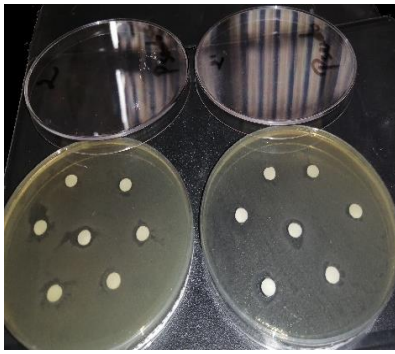
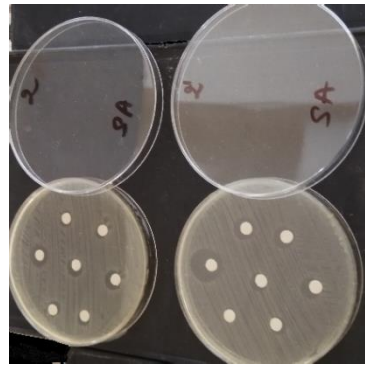
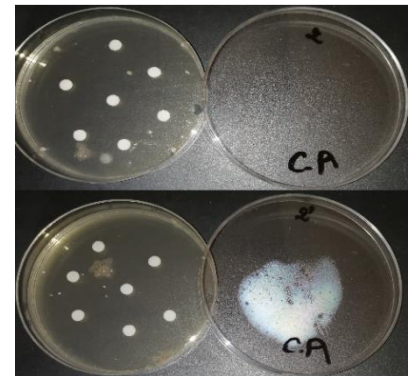
			H-10→L	(66.0%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT)
451	2.364	0.259	H-10→L	(66.0%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT)
			H-3→L+3	(21.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-4→L+1	(58.0%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H→L+18	(99.7%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
			H-2→L+4	(93.4%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-1→L+5	(61.2%)	Co →Co	(MC)
			H-14→L	(98.6%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT)
536	2.301	0.002	H-1→L+2	(97.8%)	Co →Pyr	(MLCT)
558	2.167	0.001	H-7→L	(90.9%)	$(\mu_1\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT)
632	1.947	0.003	H→L+8	(69.1%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
704	1.374	0.0001	H-5→L	(71.1%)	Co →Co	(MC)
PBEO						
258	5.596	0.325	H-5→L+5	(36.5%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-3→L+8	(37.2%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H→L+1	(79.9%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
			H-29→L	(70.8%)	$(\mu_1\text{-Benz}) / (\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT) / (L'MCT)
			H-3→L+2	(44.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
315	5.003	0.261	H-3→L+2	(44.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H→L+22	(97.6%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-1→L+2	(56.6%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-2→L+1	(37.0%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-20→L	(51.4%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT)
347	4.706	0.093	H-20→L	(51.4%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT)
			H-7→L+5	(34.7%)	$(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow(\mu_1\text{-Benz})$	(L'L''CT)
369	4.619	0.032	H-19→L	(75.7%)	$(\mu_1\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L'MCT)
			H→L+19	(88.9%)	Co →Pyr	(MLCT)
585	2.909	0.003	H→L+12	(90.5%)	Co →Pyr	(MLCT)
671	2.642	0.004	H→L+6	(92.5%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
738	3.870	0.0002	H-7→L	(55.6%)	Co →Co	(MC)
PBE						
381	3.245	0.071	H-4→L+18	(99.4%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
409	3.032	0.072	H-3→L+16	(91.8%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
469	2.634	0.136	H-6→L+7	(39.7%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-4→L+12	(35.9%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-5→L+8	(18.6%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
472	2.623	0.119	H-1→L+16	(99.6%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
479	2.582	0.157	H-3→L+14	(98.4%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-4→L+9	(81.7%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
			H-3→L+11	(94.5%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$	(ML'CT)
			H-3→L+7	(98.4%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
536	2.307	0.255	H-5→L+6	(64.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-5→L+4	(25.3%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-4→L+6	(61.9%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-2→L+13	(94.9%)	Co →Pyr	(MLCT)
569	2.170	0.279	H-7→L	(49.2%)	$(\mu_1\text{-Benz}) / (\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})\rightarrow\text{Co}$	(L''MCT) / (L'MCT)
			H→L+3	(19.7%)	Co →Co	(MC)
			H-1→L+14	(90.7%)	Co →Pyr	(MLCT)
			H-2→L+9	(97.3%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$	(MLCT)
			H-3→L+4	(58.1%)	Co →Co	(MC)
			H-3→L+4	(34.4%)	Co →Co	(MC)
631	1.960	0.005	H-1→L+7	(99.2%)	Co → $(\mu_1\text{-Benz})$	(ML''CT)
			H-4→L+1	(83.2%)	Co →Pyr	(MLCT)
680	1.759	0.003	H-2→L+6	(77.7%)	Co →Pyr	(MLCT)

760	1.587	0.001	H-1 → L+4	(58.2%)	Co → Co	(MC)
	2.634	0.001	H-4 → L+12	(35.9%)	Co → Pyr	(MLCT)
781	1.564	0.007	H → L+9	(73.4%)	Co → $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)$	(ML'CT)
852	1.434	0.011	H-1 → L+2	(45.5%)	Co → Pyr	(MLCT)
			H → L+3	(43.0%)	Co → Co	(MC)

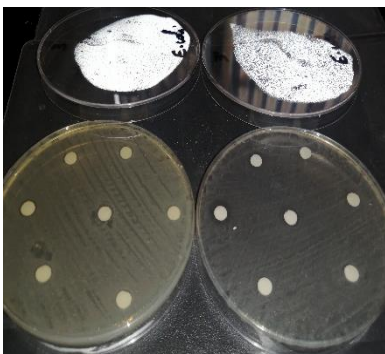
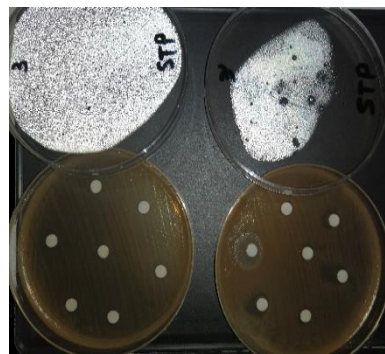
*E. coli**Streptocoque**K. pneumoniae**P. aeruginosa**S. aureus**C. albicans*

Résultats de l'activité antimicrobienne du complexe Dichloro-tétraisoquinoléine- cobalt(II)-0.5hydrate $Co(Isoq)_4Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ (1) contre les six souches bactériennes (en duplicata)

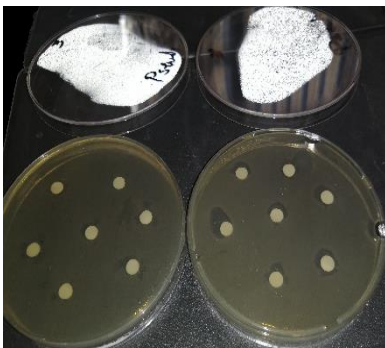
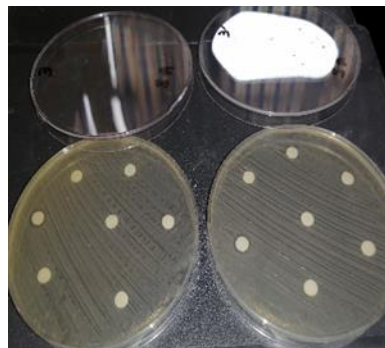
*E. coli**Streptocoque**K. pneumoniae*

*P. aeruginosa**S. aureus**C. albicans*

Résultats de l'activité antimicrobienne du complexe Tetrakis(μ -benzoato- $\kappa^2O:O'$) bis{[4-(diméthylamino)-pyridine- κN^1]cobalt(II)} $Co_2(\mu_1$ -Benz) $_4$ (DMAP) $_2$ (3) contre les six souches bactériennes (en duplicata)

*E. coli*

Streptocoque

*K. pneumoniae**P. aeruginosa**S. aureus**C. albicans*

Résultats de l'activité antimicrobienne du complexe $Co_3(\mu_1$ -Benz) $_4(\mu_1$ -H $_2$ O) $_2$ (Benz) $_4$ (H $_2$ O) $_2$ (4)

*E. coli*

Streptocoque



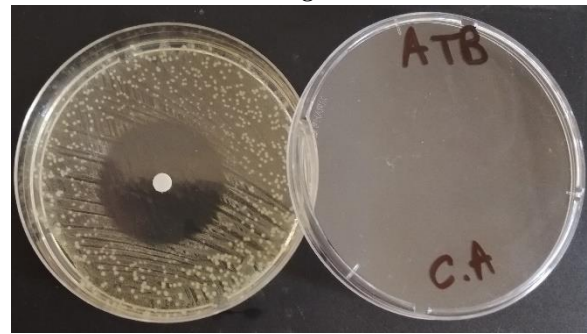
K. pneumoniae



P. aeruginosa



S. aureus

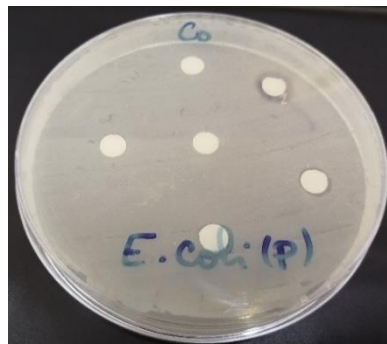


C. albicans

Résultats de l'activité antimicrobienne de médicament de référence (Gentamicine)



E. coli ATCC 25922



E. coli (p)



E. coli (2) ATCC



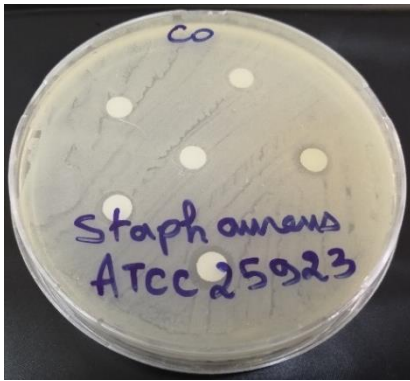
E. coli (1)



Pseudo ATCC 1117



Pseudo ATCC



S. aureus ATCC 25923



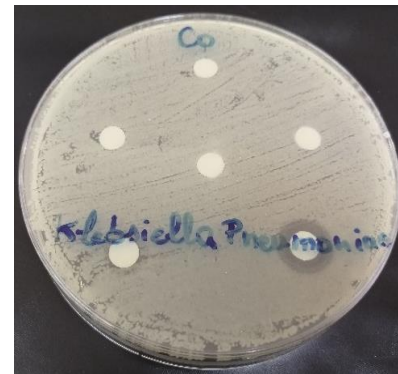
Staph P



Staph A ATCC

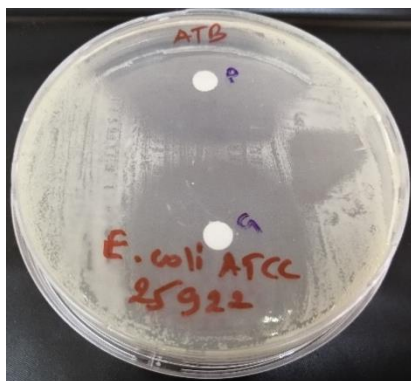


C. albicans



K. pneumoniae

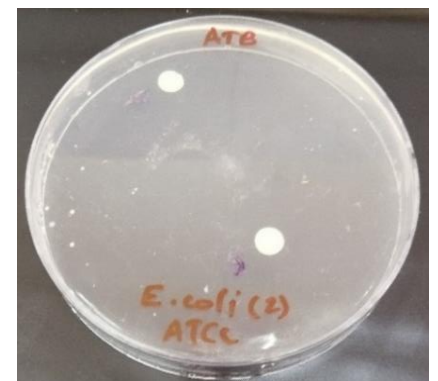
Résultats de l'activité antimicrobienne du complexe Di- μ -benzoato-bis [benzoato-dipyridine-cobalt (II)] $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ (2) contre les six souches bactériennes (en duplicata)



E-coli ATCC 25922



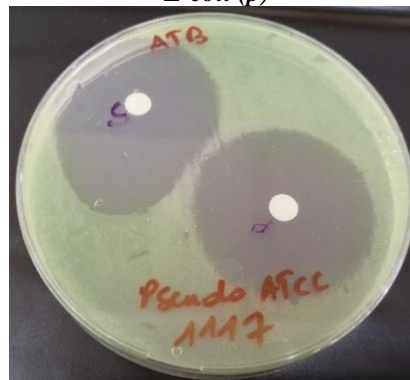
E-coli (p)



E-coli (2) ATCC



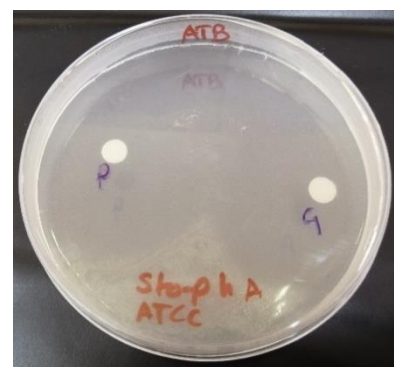
E-coli (1)



Pseudo ATCC 1117



Pseudo ATCC

*S. Aureus* ATCC 25923*S. pneumoniae*

Staph. A ATCC

*C. Albicans**K. pneumoniae*

Résultats de l'activité antimicrobienne de médicament de référence (Gentamicine)
(la Gentamicine et la Pénicilline)

Résultats du Docking moléculaire des composés synthétisés (1), (3), et (4) ciblant les protéines bactériennes (*E. coli*, *K. pneumoniae*, *S. aureus*, *S. pneumoniae*, *P. aeruginosa*, ...) et activité anti-inflammatoire (albumine d'œuf).

Code	Affinité (kcal/ mol)	Interactions contraignantes	
		Type d'interaction	Résidu d'acide aminé
Cible: <i>E. coli</i> (PDB ID: 1HNJ)			
<u>(1)</u>	-8.9	Pi-Cation Pi-Cation ;Pi-Donneur Liaison Hydrogène Pi-Pi empilé Pi-Pi empilé Pi-Alkyle	A:ARG151 A:ARG151 A:TRP32 A:TRP32 A:ARG36, A:ALA208, A:ARG151
<u>(2)</u>	-7.9	Charges attractives Liaison hydrogène conventionnelle Liaison Carbone Hydrogène Pi-Cation ;Pi-Donneur Liaison Hydrogène Pi-Anion Pi-Sigma Pi-Pi empilé Pi-Alkyle	A:ARG36, A:ARG151 A:ARG151 A:GLY209 A:ARG36, A:ARG151 A:GLU211 A:GLY152 A:TRP32 A:ARG151
<u>(3)</u>	-7.3	Charges attractives Liaison hydrogène conventionnelle Liaison Carbone Hydrogène Pi-Cation ;Pi-Donneur Liaison Hydrogène	A:ARG36, A:ARG151 A:TRP32, A:GLY209 A:GLY152 A:ARG36

		Pi-Cation	A:ARG151
		Pi-Pi empilé	A:TRP32
		Pi-Alkyle	A:ARG151
Cible: <i>Staphylococcus aureus</i> (PDB ID: 1JIJ)			
(1)	-8.7	Liaison Carbone Hydrogène	A:GLU112
		Pi-Anion	A:GLU62, A:GLU112
		Pi-Pi empilé	A:PHE306
		Pi-Pi empilé	A:PHE273
(2)	-9.0	Charges attractives	A:HIS47
		Pi-Cation	A:HIS47
		Pi-Anion	A:ASP195
		Pi-Sigma	A:LEU223
		Pi-Pi empilé	A:HIS47
		Pi-Alkyle	A:PRO53
		Amide-Pi empilé	A:SER194; ASP195
(3)	-8.9	Pont de sel; Charge attractive	A:LYS84
		Charges attractives	A:LYS84, A:ARG88
		Liaison hydrogène conventionnelle	A:SER82, A:PHE232
		Liaison Carbone Hydrogène	A:GLY49, A:GLY83
		Pi-Cation	A:HIS47
		Pi-Anion	A:ASP195
		Pi-Donneur Liaison Hydrogène	A:HIS50, A:VAL224
		Pi-Sigma	A:LEU223, A:VAL224
		Pi-Pi empilé	A:HIS47, A:HIS50
		Pi-Alkyle	A:ALA239, A:LEU223
Cible: <i>Streptococcus pneumonia</i> (PDB ID: 2XD5)			
(1)	-10.0	Pi-Cation	A:ARG350, A:LYS603
		Pi-Cation ;Pi-Donneur Liaison Hydrogène	A:LYS603
		Pi-Pi empilé	A:TYR598
		Pi-Alkyle	A:LYS603
(2)	-7.7	Liaison Carbone Hydrogène	A:ASP453
		Pi-Anion	A:ASP453
		Pi-Donneur Liaison Hydrogène	A:GLN348
		Pi-Sigma	A:ALA345
		Pi-Pi empilé	A:PHE341
		Pi-Alkyle	A:LEU344, A:ALA345
(3)	-9.2	Pont de sel; Charge attractive	A:LYS84
		Charges attractives	A:LYS84, A:ARG88
		Liaison hydrogène conventionnelle	A:SER82, A:PHE232
		Liaison Carbone Hydrogène	A:GLY49, A:GLY83
		Pi-Cation	A:HIS47
		Pi-Anion	A:ASP195
		Pi-Donneur Liaison Hydrogène	A:HIS50, A:VAL224
		Pi-Sigma	A:LEU223, A:VAL224
		Pi-Pi empilé	A:HIS47, A:HIS50
		Pi-Alkyle	A:ALA239, A:LEU223
Cible: <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (PDB ID: 7BOR)			
(1)	-11.0	Pi-Cation	A:ARG248, A:LYS24
		Pi-Anion	C:GLU90

		Pi-Sigma	A:ASP22, C:ARG208
		Pi-Alkyle	C:ARG208, C:ILE215, C:LYS211, A:ARG248, C:ALA212, A:LYS23, A:LYS24
(2)	-9.1	Charges attractives	A:ARG248, C:ARG208, C:ARG219
		Liaison hydrogène conventionnelle	A:ARG248, C:ARG219
		Liaison Carbone Hydrogène	C:GLU205
		Pi-Cation	A:ARG248, C:ARG208, C:ARG219
		Pi-Anion	C:GLU216
		Pi-Sigma	C:ILE215
		Pi-Alkyle	A:LYS24, A:LYS23, A:ALA26, C:ARG208, C:LYS211, C:ALA212, A:ARG248
(3)	-7.3	Charges attractives	C:ARG219
		Liaison hydrogène conventionnelle	C:SER86, C:GLU90
		Liaison Carbone Hydrogène	C:SER86
		Pi-Anion	A:ASP22
		Pi-Sigma	C:LEU40
		Pi-Alkyle	C:ARG219, C:ILE222, C:ARG77
Cible: ovalbumine (PDB ID: 1OVA)			
(1)	-8.6	Liaison Carbone Hydrogène	B:GLU261
		Pi-Anion	B:GLU261
		Pi-Donneur Liaison Hydrogène	B:GLU212
		Pi-Alkyle	B:VAL210, B:VAL389, B:ALA46
(2)	-7.4	Charges attractives	D:LYS69
		Liaison hydrogène conventionnelle	D:LYS69
		Liaison Carbone Hydrogène	D:GLU129, D:SER319, D:SER87C
		Pi-Cation	D:LYS69
		Amide-Pi empilé	D:ASP87B ; SER87C
		Pi-Alkyle	D:ALA87F, D:LYS69
(3)	-6.6	Pont de sel; Charge attractive	B:LYS42
		Charges attractives	B:LYS42
		Liaison hydrogène conventionnelle	B:LYS42, B:GLU261, B:SER265
		Pi-Sigma	B:VAL43, B:GLU261
		Amide-Pi empilé	B:GLU261 ; GLN262
		Pi-Alkyle	B:ALA46, D:LYS83A

RESUME

La synthèse des complexes de coordination à base des ligands hétérocycliques et des matériaux cristallins fait l'objet de nombreuses études actuelles en raison de leurs innombrables applications dans des domaines aussi variés, notamment en biologie, en magnétisme, ...

L'objectif de ce travail était de synthétiser de nouveaux complexes de coordination à base de cobalt et de ligands organiques, possédant des propriétés magnétiques et de trouver leurs applications dans le domaine de la biologie en plus de synthétiser des matériaux cristallins de type complexes de transfert de charge à propriétés électriques.

Dans ce cadre, nous avons synthétisé quatre nouveaux complexes de coordination : mononucléaire ($\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), binucléaires ($\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$), $\text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2$), et trinucléaire ($\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$).

En plus, nous avons préparé quatre nouveaux complexes de transfert de charge à partir des dérivés du TTF dissymétriquement substitués :

- Le 4,5-Benzo-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène
- Le 4, 5-Triméthylènedithio-4', 5-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène
- Le 4, 5-Diméthoxy-carbonyl-4', 5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène
- Le 4,5- Bis(2-cyanoéthylthio) -4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène

L'ensemble de ces nouveaux complexes de coordination est caractérisé par des méthodes spectroscopiques (IR, UV-Visible), et thermiques (ATG, ATD, et DSC). Les cristaux de bonne qualité ont permis une détermination structurale via les rayons-X. Les interactions responsables de la stabilité de l'empilement cristallin de ces composés sont étudiées par l'analyse des surfaces de Hirshfeld. Ensuite, ces complexes ont été l'objet des tests d'activités biologiques ; antimicrobienne, anti-inflammatoire et antioxydante. Les interactions possibles entre les sites actifs des protéines et les ligands (complexes de coordination) ont été étudiées par le Docking moléculaire. Les mesures magnétiques pour trois complexes révèlent un comportement paramagnétique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour interpréter les résultats obtenus expérimentalement (Infra-Rouge, UV-Vis, Activités biologiques, ...). Les mesures de conductivité réalisées sur des poudres compactées des complexes de transfert de charge révèlent un comportement isolant pour tous les CTC synthétisés.

Mots clés : Complexes de coordination, Complexes à transfert de charge, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Activités biologiques, Magnétisme, Conductivité électrique.

ABSTRACT

The synthesis of coordination complexes based on heterocyclic ligands and crystalline materials is the subject of numerous current studies because of their innumerable applications in such varied fields, in particular in biology, magnetism, ...etc.

The objective of this work was to synthesize new coordination complexes based on cobalt and organic ligands having magnetic properties and find their applications in the biological field in addition to synthesize crystalline materials of charge transfer complex type with electrical properties.

In this context, we have synthesized four new coordination complexes: mononuclear **(Co(Isoq)₄Cl₂·0.5H₂O)**, binuclear **(Co₂(μ₂(η₁-η₁)-Benz)₂(μ₁-Benz)₂(Pyr)₄, Co₂(μ₁-Benz)₄(DMAP)₂)**, and trinuclear **(Co₃(μ₁-Benz)₄(μ₁-H₂O)₂(H₂O)₄(H₂O)₂)**.

In addition, we have prepared four new charge transfer complexes from dissymmetrically substituted TTF derivatives:

- 4,5-benzo-4',5'-(4-pyridylethylenedithio) tetrathiafulvalene
- 4, 5-trimethylenedithio-4', 5-(4-pyridylethylenedithio) tetrathiafulvalene
- 4, 5-Dimethyloxycarbonyl-4', 5'-(4-pyridylethylenedithio) tetrathiafulvalene
- 4,5-Bis(2-cyanoethylthio)-4',5'-(4-pyridylethylenedithio) tetrathiafulvalene

All of these new coordination complexes are characterized by spectroscopic (IR, UV-Visible) and thermal (ATG, ATD, and DSC) methods. The good quality of the obtained crystals allowed structural determination via X-rays. The interactions responsible for the stability of the crystal packing in these compounds are studied by the analysis of Hirshfeld surfaces. Then, these complexes were the subject of biological activity tests; antimicrobial, anti-inflammatory, and antioxidant activity. The possible interactions between active sites of proteins and ligands (coordination complexes) have been studied by molecular docking. Magnetic measurements for three complexes reveal paramagnetic behavior. The density functional theory (DFT) is used to interpret the results obtained experimentally (Infra-Red, UV-Vis, biological activities, ...etc.). The conductivity measurements carried out on the compacted powders of the charge transfer complexes reveal an insulating (isolate) behavior for all synthesized CTCs.

Keywords: Coordination complexes, Charge transfer complexes, Density functional theory, Biological activities, Magnetism, Electrical conductivity.

ملخص

إن تصنيع معقدات الترابط القائمة على الروابط الحلقية غير المتجانسة والمواد البلورية هي موضوع العديد من الدراسات الحالية بفضل تطبيقاتها التي لا حصر لها في مجالات متنوعة، لا سيما في علم الأحياء، والمغناطيسية، ... إلخ.

يهدف هذا العمل الى تصنيع معقدات ترابط جديدة تعتمد على الكوبالت والروابط العضوية التي لها خصائص مغناطيسية وكذلك إيجاد تطبيقاتها في المجال البيولوجي ، بالإضافة الى تصنيع معقدات بلورية ذات ناقلية للشحنات الكهربائية.

في هذا السياق ، قمنا بتصنيع أربعة معقدات تنسيق جديدة: أحادية النواة $(\text{Co}(\text{Isoq})_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$ وثنائية النواة $(\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2 (\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4, \text{Co}_2(\mu_1\text{-Benz})_4(\text{DMAP})_2)$ وثلاثية النواة $(\text{Co}_3(\mu_1\text{-Benz})_4(\mu_1\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2)$. بالإضافة إلى ذلك ، قمنا بإعداد أربعة مجمعات جديدة لنقل الشحنة من مشتقات رباعي ثيا الفلفالين المستبدلة بشكل غير متناظر:

- بنزو-5'4'- (4-بيريدين ايثيلان ثنائي ثيو) رباعي ثيا الفلفالين.
 - 5'4' - ثلاثي ميثيلان ثنائي ثيو -5'4'- (4-بيريدين ايثيلان ثنائي ثيو) رباعي ثيا الفلفالين.
 - 5'4' - ثنائي ميثيل اوكسي كربونيل -5'4'- (4-بيريدين ايثيلان ثنائي ثيو) رباعي ثيا الفلفالين.
 - 5'4' - ثنائي (2-سيانو ايثيل ثيو) -5'4'- (4-بيريدين ايثيلان ثنائي ثيو) رباعي ثيا الفلفالين
- تم تحليل خصائص جميع معقدات الترابط الجديدة هذه بالطرق الطيفية (الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية) والطرق الحرارية (نقطة الانصهار / DSC / ATD / ATG). يتم الحصول على معقدات الترابط على شكل بلورات ذات نوعية جيدة ، مما يسمح بتحديد هيكلية عبر الأشعة السينية .
- تمت دراسة التفاعلات المسؤولة عن استقرار الشبكة البلورية لهذه المركبات من خلال تحليل أسطح هيرشفيلد. بعد ذلك ، خضعت هذه المجمعات لاختبارات النشاط البيولوجي؛ كمضادات الجراثيم ومضادات الالتهابات ومضادات الأكسدة.

تم كذلك دراسة التفاعلات المحتملة بين المواقع النشطة للبروتينات والروابط عن طريق الالتحام الجزيئي. القياسات المغناطيسية لثلاثة معقدات بينت أنها ذات طبيعة بارامغناطيسية. استخدمت نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لتفسير النتائج التي تم الحصول عليها تجريبياً (الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية ، الأنشطة البيولوجية ، ... إلخ). كشفت قياسات الناقلية التي أجريت على مساحيق مضغوطة لمعقدات النقل الشحني عن طبيعتها العازلة

الكلمات المفتاحية: معقدات الترابط ، معقد انتقال الشحنة ، نظرية الكثافة الوظيفية ، الأنشطة البيولوجية، المغناطيسية ، الناقلية الكهربائية.



Combined experimental, computational studies (synthesis, crystal structural, DFT calculations, spectral analysis) and biological evaluation of the new homonuclear complex Di- μ -benzoato-bis [benzoatodipyridine-cobalt (II)]

Oussama Khaoua^a, Noura Benbellat^{a,d,*}, Samira Zeroual^a, Soumia Mouffouk^b, Stéphane Golhen^c, Abdelkrim Gouasmia^d, Henry Chermette^e, Hamada Haba^b

^a Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivantes: Activité & Réactivité (LCMVAR), Département de chimie, Faculté des sciences de la matière, Université de Batna-1, Algérie

^b Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement, Département de chimie (LCCE), Faculté des sciences de la matière, Université de Batna-1, Algérie

^c Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes)—UMR 6226, F-35000 Rennes, France

^d Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie, Faculté des sciences et de la technologie, Université Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie

^e Institut des Sciences Analytiques de Lyon, UMR 5280 CNRS-Université Lyon 1, F-69622 VILLEURBANNE Cedex, France



ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2022

Revised 10 October 2022

Accepted 11 October 2022

Available online 12 October 2022

Keywords:

Binuclear complex

X-ray crystallography

DFT

UV-Vis electronic properties

Biological activities

ABSTRACT

A binuclear cobalt(II) benzoate complex with pyridine as auxiliary ligands has been synthesized and identified by UV-Vis, IR spectroscopy, and TG-DTA analysis. The molecular structure of the complex was determined by single-crystal X-ray diffraction (SCXRD). Thermogravimetric analysis shows two steps decomposition of the present complex. The Co (II) ions are in a distorted octahedral environment [CoN₂O₄]. The crystal structure was stabilized by different intramolecular/ intermolecular interactions, including Van der Waals, hydrogen bonding, donor-acceptor, and π - π interactions between the pyridine rings. Furthermore, all density functional theory (DFT) calculations have been performed in the gas phase using the GGA-BLYP functional and the TZP basis set, and for the Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations, several functionals have been used, namely the GGA BLYP and PBE, the hybrids B3LYP and PBE0, the SAOP potential model, and finally the range-separated CAMY-B3LYP functional with the TZP basis set. Good consistency was observed between the calculated and the experimental results. The bond dissociation energies (BDE) were calculated using the fragment analysis. The intermolecular interactions were investigated through the Molecular Electrostatic Potential (MEP) and supported by Hirshfeld charges analysis. To characterize the non-covalent interactions in the complex, (NCI plot) index has been computed and supported by AIM analysis. Also, the global and local reactivity descriptors have been calculated to highlight the reactive sites in the molecular structure. Moreover, the antimicrobial activity was evaluated by agar disk diffusion assay against seven pathogenic strains, and the antioxidant activity was estimated using four different techniques. In addition, the *in vitro* anti-inflammatory activity was assessed by the albumin denaturation method.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Coordination chemistry of transition metals based on Co has gained importance for its capability to bind dioxygen reversibly [1]. Especially, those possessing an auxiliary ligand have been a subject of intensive research in recent years [2–4]. On the purpose of their interest structures, some of these hybrid compounds ex-

hibit interesting applications which have been expanded to pharmacological and biological activities such as antimicrobial [5], anti-inflammatory [6], anticancer [7], antidiabetic, antimalaria [8], and antioxidant activities in addition to their catalytic properties in redox reactions [9], benzoate is used as an antimicrobial agent in edible coatings [10]. Also, sodium benzoate is used in cosmetic and food industries. The nitrogen atoms of heterocyclic ligands like isoquinoline and pyridine are easily coordinated to the metal center [11]. The impressive effectiveness of antimicrobial agents has stimulated their extended and frequent applications in human and animal health. This created selective pressure on microbial groups,

* Corresponding author at: Chemistry, University of Batna1, Batna, Algeria.
E-mail addresses: noura.benbellat@univ-batna.dz (N. Benbellat), Henry.Chermette@univ-lyon1.fr (H. Chermette).

which led to the emergence of resistant microbes. Therefore, it is necessary to find novel strategies for the improvement of new drugs that target multiple cellular processes to enhance their efficacy against multiple micro-organisms, including bacteria, viruses, and fungi. Recently, antibiotic development studies have shown that metal ion complexes caused various types of damage to microbial cells due to membrane degradation, protein disruption, and oxidative stress. These particular modes of action, together with the wide range of 3D geometries that metal complexes can adopt, make them suitable for the development of new antimicrobial drugs [12].

Reactive oxygen species (ROS) are chemical species comprising free radicals such as superoxide anion (O_2^-), hydroxyl radical ($HO\cdot$), peroxy radical ($ROO\cdot$) and alkoxy radical ($RO\cdot$), as well as non-radical molecules like hydrogen peroxide (H_2O_2) and singlet oxygen (1O_2). These species are beneficial to live organisms at low concentrations [13]. However, the uncontrolled production of these species accompanied by a dysfunction of the antioxidant systems causes several metabolic alterations and damages the biological macromolecules (lipids, DNA, and proteins). Thus, this could lead to many diseases such as cancer, diabetes, asthma, aging, cardiovascular, neurodegenerative, and inflammatory diseases [14]. Therefore, research on metal complexes with antioxidant properties is a promising strategy for the development of new effective antioxidants useful in medicine, pharmaceutical, and food industries, as well as other fields [15].

The aim of the present paper is the synthesis, characterization, spectroscopic analysis, DFT calculations, and biological activities of the new cobalt (II) coordination complex based on pyridine and benzoate ligands. To the best of our knowledge, there are no previous reports on experimental and theoretical calculations, as well as biological properties of the studied compound di- μ -benzoato-bis[benzoatodipyridine-cobalt (II)], also named by the (μ -benzoato)-(μ -benzoato)-bis(benzoato)-[tetrakis(pyridine)]-di-cobalt.

2. Materials and methods

2.1. Materials

In order to obtain crystals of high quality and to achieve good handling conditions, purification of starting materials was found to be an important step and hence, the recrystallized salts were used for the growth of crystals of the studied material. All solvents used in the experiments were purchased from PROLAB, MERK EUROLAB. 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), trichloroacetic acid (TCA), potassium ferricyanide ($K_3Fe(CN)_6$), ferric chloride ($FeCl_3$), dimethyl sulfoxide (DMSO), hydrogen peroxide (H_2O_2), and ammonium molybdate ($(NH_4)_2MoO_4$) were obtained from Sigma-Aldrich Chemie and FlukaChemie. The reference molecules used in this study as butylate hydroxytoluene (BHT) ($C_{15}H_{24}O$), butylate hydroxyanisole (BHA) ($C_{11}H_{16}O_2$) and ascorbic acid ($C_6H_8O_6$) were purchased from Sigma-Aldrich Co, ST Louis, Mo.

2.2. Characterization techniques

The FT-IR spectrum was registered in the 400–4000 cm^{-1} region with a Perkin-Elmer spectrometer using ATR techniques. The electronic spectrum was recorded in DMSO as solvent with a spectrophotometer UV-Vis Thermo Scientific Evolution 220 model in the 240–800 nm region. UV-Vis spectrophotometer SHIMADZU UV-1700 was used for the biological measurements. Thermal analysis was realized on a Mettler Toledo TGA/DSC lab sys Evo-gas system using a UMX1 balance and platinum crucible. TG/DTA measurement was taken on a 21.2 mg sample in argon atmosphere, within the 40–350°C temperature range at Batna-1 University. Crystallographic data of purple crystal were collected at 150K on an APEXII

Bruker-AXS diffractometer equipped with graphite monochromated Mo- $K\alpha$ radiation. The structure was solved by direct methods with SIR-97 [16], which revealed the non-hydrogen atoms of the molecules. Refinement was performed by full-matrix least-square techniques based on F^2 with SHELXL [17] with the aid of the WINGX [18] program. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal.

2.3. Micro-organisms

The bacterial strains from the American Type Culture Collection (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 1117) and the fungi strain (*Candida albicans* ATCC 90029), as well as the pathogenic bacteria (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* and *Staphylococcus aureus*), were supplied by the Laboratory of Bacteriology, University Hospital Center-Batna (CHU).

2.4. Biological activities

2.4.1. Antimicrobial activity

The antibacterial activity of the complex “di- μ -benzoato-bis[benzoatodipyridine-cobalt (II)]” with general formula $Co_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)_2(\mu_1-Benz)_2(Pyr)_4$ was evaluated by the agar disk diffusion assay [19], against six bacterial strains. One or several colonies from each pure culture were transferred into 5 mL of nutrient broth. The bacterial suspension was homogenized and incubated at 37°C for 10–24 hours. After incubation, a reading of the optical density (OD) of 1 mL of inoculum was made by a spectrophotometer at 625 nm. Opacity must be equivalent to 0.5 McFarland. A sample from each inoculum was used to inoculate Petri dishes containing Mueller Hinton by swabbing technique. Whatman paper discs (6 mm) were impregnated with 10 μ L of the tested complex solutions at different concentrations (62.5, 125, 250, 500, and 1000 μ g/mL) and filed carefully on the surface of the inoculated agar with sterile forceps. The discs of the negative controls were impregnated with dimethyl sulfoxide (DMSO). The Petri dishes were incubated at 37°C for 24h. The assays were performed in triplicate (three boxes for each concentration of the solution and each strain). The results were given by the diameters of zones of inhibition around the discs produced and the values were expressed as means \pm SD of three measurements ($p < 0.05$). The same experimental procedure for antibacterial activity was applied to estimate antifungal activity using Sabouraud agar. The Petri dishes were incubated at 30°C for 72 hours.

2.4.2. Antioxidant activities

The antioxidant activity of the $Co_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)_2(\mu_1-Benz)_2(Pyr)_4$ complex was evaluated *in vitro* via their ability to scavenge free radicals and to reduce transition metals using four different techniques.

2.4.2.1. Ferric reducing antioxidant power (FRAP). To evaluate the ferric reducing capacity metal complex, 100 μ L of sample solutions were added to 500 μ L of phosphate buffer (0.2 M; pH 6.6) and 500 μ L of ferrocyanide solution (1%). The mixture was incubated for 20 min at 50°C and then, 500 μ L of TCA (10 %) were added. After incubation, the mixture was centrifuged for 10 min at 3000 rpm. 500 μ L of the supernatant solution were mixed with 500 μ L of distilled water and 100 μ L of $FeCl_3$ (0.1 %), the values of the absorbance were recorded at 700 nm. The reducing antioxidant activity was measured using the calibration curve of the ascorbic acid and the results were expressed as μ g EAA/mg [20].

2.4.2.2. Total antioxidant capacity (TAC). The total antioxidant capacity of the tested complex was determined by phosphomolybdenum assay [20]. 100 μL of the sample were added to 900 μL of reagents mixture (0.6 M sulfuric acid, 28 mM sodium phosphate, and 4 mM ammonium molybdate). The prepared solutions were incubated at 95°C for 90 min. After cooling at room temperature, the absorbance was read at 695 nm. The total antioxidant capacity was calculated according to the calibration curve prepared from ascorbic acid and the results were expressed as $\mu\text{g EAA/mg}$.

2.4.2.3. Hydrogen peroxide scavenging capacity. The hydrogen peroxide scavenging assay was performed according to the method of Ruch et al. [21]. A solution of hydrogen peroxide (H_2O_2 , 43 mM) was prepared in phosphate buffer (0.1 M, pH 7.4). All the samples (Co (II)-complex and antioxidant standards) were prepared at the concentration of 100 $\mu\text{g/mL}$ in phosphate buffer. The prepared samples were added to 0.6 mL of H_2O_2 solution. The absorbance of the reaction mixture was read at 230 nm after 10 minutes of incubation. The blank solution containing the phosphate buffer without hydrogen peroxide was used to calculate the percentages of inhibition as follows:

$$\text{Activity (\%)} = \left[\frac{(A_{\text{Blank}} - A_{\text{Sample}})}{A_{\text{Blank}}} \right] \times 100$$

A_{Blank} is the absorbance of blank and A_{Sample} is the absorbance of the sample. The experiments were performed in triplicate and the results were transmitted as mean (values \pm SD).

2.4.2.4. DPPH radical scavenging activity. The scavenging of the free radical DPPH was estimated by the method described by Blois [22]. 25 μL of sample solutions (complex or standards) at different concentrations were added to 975 μL of DPPH (0.025 mg/mL), then the mixture was kept in the darkness at room temperature for 30 minutes. The blank was prepared by adding 25 μL of methanol to 975 μL of DPPH reagent and the absorbance was measured at 517 nm. The percentage of DPPH radical-scavenging activity of each sample was calculated as follows:

$$\text{Activity (\%)} = \left[\frac{(A_{\text{Blank}} - A_{\text{Sample}})}{A_{\text{Blank}}} \right] \times 100$$

A_{Blank} is the absorbance of blank and A_{Sample} is the absorbance of the sample. The experiments were performed in triplicate and the results were transmitted as mean (values \pm SD).

2.4.3. Egg albumin denaturation method

The anti-inflammatory activity was tested by egg albumin denaturation method described by Sunmathiet al. [23]. 2 mL of different concentrations of the sample or diclofenac sodium as a standard drug were added to a reaction mixture containing 200 μL of egg albumin (from fresh hen's egg) and 2.8 mL of phosphate-buffered saline (PBS, pH 6.4). The obtained solutions were incubated at 37°C for 15 min and then heated at 70°C for 5 min. After cooling at room temperature, the absorbance was measured at 660 nm. A control solution was prepared by replacing the sample with double-distilled water and the percentage of inhibition of protein denaturation was calculated as follows:

$$\% \text{ inhibition} = 100 \times \left[\frac{(V_s/V_c) - 1}{V_s/V_c} \right]$$

Where, V_s : absorbance of the sample, V_c : absorbance of control. Each experiment was done in triplicate and the results were recorded as a mean (values \pm SD).

2.4.4. Statistical analysis

The results were given as the means \pm S.D ($p < 0.05$) for three replicates for each sample and values were calculated by linear regression analysis and expressed as: $\mu\text{g EAA/mg}$ for total antioxidant capacity and ferric reducing antioxidant power, IC_{50} for DPPH free radical-scavenging assay and as a percentage of inhibition (%)

for the anti-inflammatory and hydrogen peroxide scavenging assays. Significant differences between means were determined by one-way ANOVA, followed by the Duncan test and all the statistics were carried out using Graph Pad prism 5.04.

3. Computational details

Full geometry optimization was carried out in the gas phase on the dimeric cobalt complex at their neutral, 1+, 2+ and 3+ oxidation states, by the density functional theory (DFT) method using the ADF quantum chemistry package [24]. The starting geometry for the calculation was taken from the experimentally single-crystal structure. All the calculations were treated at the Generalized Gradient Approximation (GGA) level, with the BLYP exchange-correlation functional [25] (Becke for exchange [25]; Lee, Yang, Parr for correlation [26]), with the TZP basis set. The vibrational frequency computations were performed to ensure that the achieved optimized geometry represents local minima. The Time-Dependent DFT (TD-DFT) method [27] has been applied to calculate the excited states of the dimeric motif in gas phase. Their corresponding electronic transitions at the singlet and triplet spin states are investigated. An AIM analysis was performed with DGrid/Basin program [28], the critical points were represented by the Chem craft 1.4 program [29]. The Bond Decomposition Energy (BDE) developed by Ziegler [30] gives information on the type of links. It can be expressed by three terms; orbital energy, electrostatic interaction, and Pauli component. The calculation of the "Non-Covalent Interaction" plot (NCI plot) and the molecular electrostatic potential properties have been investigated. Fukui indices were calculated using the analytical method considering Hirshfeld atomic charges. The gap energy, ionization potential (I), electron affinity (A), chemical potential (μ) and hardness (η) can be calculated by the Koopmans' theorem [31], softness (S), electronegativity (χ) and global electrophilicity index (ω) were all examined using the equations (3-8) [32-34].

4. Results and discussion

4.1. Preparation of the complex

The synthesis of the title complex was carried as follows: 15 g, (1 eq) of benzoic acid were dissolved in hot ethanol (200 mL). The resulting solution was stirred for 2h, filtered into (8.5 g) of basic cobalt II carbonate ($2\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$) and heated under reflux for 6h. Then, 20 mL, (2 eq) of pyridine was added to the resulting ethanolic solution and heated for 1 hour again, and immediately filtered to remove unreacted species. The violet single crystals precipitated on cooling, washed with cold ethanol and dried, yielded 2.5 g (5.3 %).

4.2. Description of the molecular structure

The centrosymmetric dinuclear $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ compound crystallizes in the centrosymmetric $\text{P2}_1/\text{c}$ space group (Details are given in Table 1). The distorted octahedral coordination sphere of Co^{II} is made up of 4 oxygen atoms from 3 benzoate ions, one acting as $\mu_1(\eta_1-\eta_1)$ thanks to O1 and O2 atoms, two centrosymmetric bridging $\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ benzoate ions thanks to O3 and O4ⁱ (i: -x, 1-y, 1-z) and two nitrogen atoms (N1 and N2) in trans positions from two pyridine molecules) (see Fig. 1).

The octahedral coordination sphere of cobalt ions is distorted, with bonds lengths ranging from 2.0170(13) to 2.2089(13)° and angles from 86.12(5)° to 106.55(5)°. The geometries of CO_2 fragments of μ_2 bridging and of μ_1 benzoates are quite similar with O-C-O angles of 125.18(17)° and 120.56(17)° respectively (see Table 2). The phenyl ring of the μ_1 benzoate form an angle of 5.61(22)° with the

Table 1
Crystal data and structure refinement for $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$.

Empirical formula	C48 H40 Co2 N4 O8
Formula weight	918.70
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.5200(6)Å, b = 8.2570(3)Å, c = 20.5277(10)Å β = 100.456(2)°.
Volume	2086.87(16) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.462 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.856 mm ⁻¹
F(000)	948
Theta range for data collection	2.366 to 27.502°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	7947
Independent reflections	4761 [R(int) = 0.0269]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4761 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F ²	0.925
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0866
R indices (all data)	R1 = 0.0468, wR2 = 0.0933
Largest diff. peak and hole	0.339 and -0.455 e.Å ⁻³

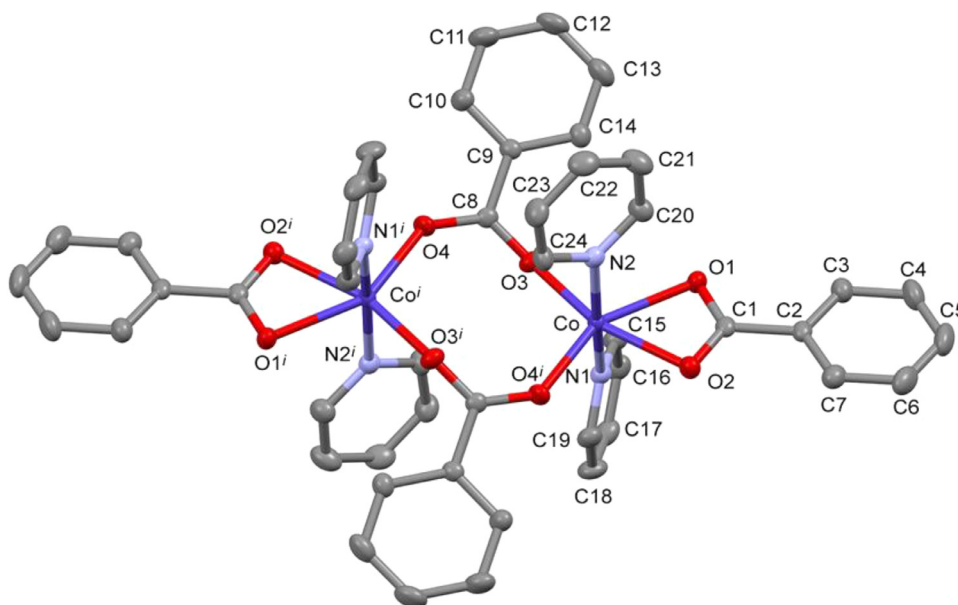


Fig. 1. Labelling scheme of $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ with symmetry $i: -x, 1-y, 1-z$

CO_2 plane, the Co^{II} being in the phenyl plan (0.0044(43) Å above) whereas those of the μ_2 benzoate form an angle of 10.55(7)°, the cobalt ion is 0.416(4) Å below the phenyl ring.

The present molecular structure was fully optimized at their neutral and oxidized states 1+, 2+, and 3+ using the DFT-BLYP method at TZP level of theory (see Fig. 2). The results were compared to the X-ray crystallographic parameters (Table 2). All the chelating calculated geometrical parameters, bonds length, angles, and dihedral angles concern one cobalt (II) ion and its environment.

According to the structure represented in (Fig. 3-a), all intermolecular contact shorter than the van der Waals radii are developed in the bc plane: between hydrogen and oxygen atom O2 from μ_1 benzoate $\text{O2}\dots\text{H18}^{\text{ii}} = 2.477$ Å, $\text{O2}\dots\text{H16}^{\text{iii}} = 2.597$ Å and between phenyl ring of from μ_2 benzoate $\text{C9}\dots\text{H22}^{\text{iv}} = 2.764$ Å. (ii: $x, \frac{1}{2}+y, 3/2-z$; iii: $x, y+1, z$; iv: $x, y-1, z$). The intramolecular interactions (Fig. 3-b) do exhibit two forms: the first type is observed

between the H-pyridine and O-(μ_1 -Benz) ring $\text{H24}\dots\text{O3}$ and $\text{H19}\dots\text{O4}$, the same type of interaction is also observed between H-pyridine rings and oxygen atom of the ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz); $\text{H20}\dots\text{O1}$ and $\text{H15}\dots\text{O1}$. The second type is the chelation contacts, it is observed between cis pyridine rings, they are mentioned as $\text{H23}\dots\text{C17}$.

In addition to the intermolecular/intramolecular interactions present in the studied structure (Fig. 3. a - 3. b), the pair of bridged benzoates controls the stability of the dimeric complex. The Co^{II} ion is found in a deformed octahedral geometry caused by the variation in the (Co-O) bond lengths. The calculated (Co-O) bond lengths are in the range of 1.964-2.364 Å, not far from the experimental values range 2.0170(13)-2.2089(13) Å. The Cobalt (II) ion coordinates two nitrogen atoms in the apical positions. Experimental and theoretical (Co-N) bond lengths values show a good correlation. A remarkable difference is observed in the Co-O and Co-N chelating bond lengths values when comparing the neutral

Table 2
Selected calculated and experimental geometrical parameters bond lengths [Å] and angles [°] for the complex.

Oxidation state	Experimental values		Calculated values		
	(0)	(0)	(1+)	(2+)	(3+)
Bond length					
Co-O(3)	2.0170(13)	1.964	1.982	1.963	1.965
Co-O(2)	2.1514(13)	1.989	2.046	1.979	2.042
Co-N(2)	2.1659(15)	1.975	1.992	2.009	2.018
O(1)-C(1)	1.267(2)	1.262	1.290	1.305	1.296
O(3)-C(8)	1.254(2)	1.302	1.289	1.282	1.292
Co-O(4) ⁱ	2.0310(12)	2.364	2.081	1.972	1.969
Co-N(1)	2.1511(15)	1.980	2.003	2.019	2.027
Co-O(1)	2.2089(13)	2.499	2.099	1.971	2.047
O(2)-C(1)	1.268(2)	1.308	1.296	1.303	1.300
O(4)-C(8)	1.257(2)	1.254	1.268	1.278	1.284
Bond angles					
O(3)-Co-O(4) ⁱ	106.55(5)	108.60	106.80	110.10	102.0
O(3)-Co-N(2)	87.34(5)	90.70	92.40	92.20	92.40
O(3)-Co-O(2)	162.01(5)	165.30	160.60	158.40	158.80
O(2)-Co-N(2)	92.09(5)	89.60	89.30	89.00	88.10
O(4) ⁱ -Co-O(2)	91.35(5)	86.20	92.20	91.40	99.10
O(4) ⁱ -Co-N(2)	97.76(5)	92.50	94.60	92.70	95.00
N(1)-Co-O(1)	85.07(5)	88.90	88.40	88.70	87.10
N(1)-Co-N(2)	170.92(6)	177.50	176.50	177.30	175.0
O(3)-Co-N(1)	86.12(5)	89.80	88.30	89.20	89.00
O(3)-Co-O(1)	101.38(5)	106.60	96.60	91.60	94.40
O(2)-Co-N(1)	92.18(5)	89.40	89.00	88.90	89.10
O(2)-Co-O(1)	60.63(5)	58.70	64.20	66.80	64.50
O(4) ⁱ -Co-N(1)	90.14(5)	89.60	88.50	89.00	89.00
O(4) ⁱ -Co-O(1)	151.27(5)	144.80	156.30	158.10	163.10
N(2)-Co-O(1)	90.06(5)	88.70	88.20	88.70	88.50
O(3)-C(8)-O(4)	125.18(17)	126.60	127.40	128.60	123.30
O(1)-C(1)-O(2)	120.56(17)	121.50	116.90	113.10	114.40
Energy (eV)		-643.2	-639.2	-631.8	-619.6

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms *i*: -x,-y+1,-z+1.

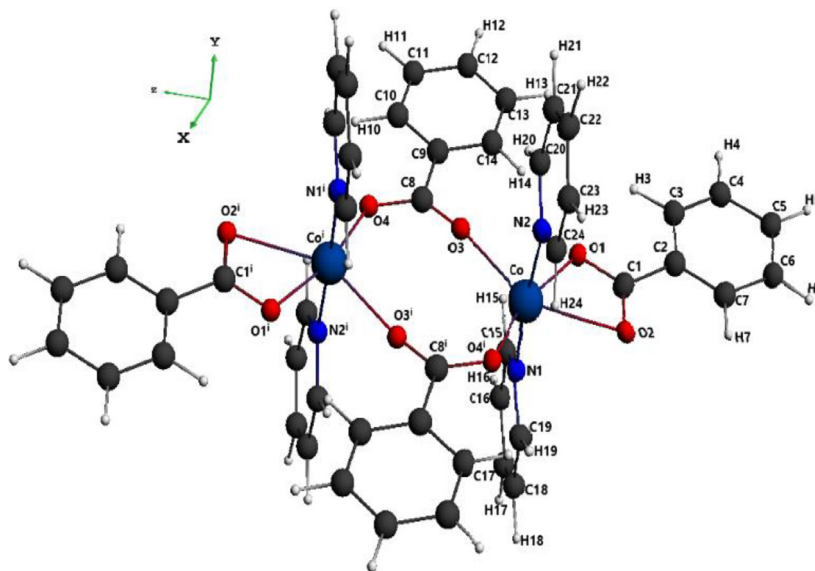


Fig. 2. Optimized molecular structure of $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Py})_4$.

state with the first oxidized state: the bond lengths Co-O(1) and Co-Oⁱ(4) decrease from 2.499 to 2.099 Å and 2.364 to 2.081 Å, respectively (see Table 2). The calculated/experimental (Co...Co) distances are (4.764 / 4.518 Å). When increasing the oxidation order from the neutral to 3+ oxidized state, the bond angle O(4)#1-Co-O(1) increases from 144.8° to 163.1°, while O(3)-Co-O(1) and (O(1)-Co-O(2) angles decrease from 106.6° to 94.4° and from 121.5° to 114.4°, respectively, this may indicate that the oxidation mecha-

nism concerns the cobalt ions. The cobalt oxidation is confirmed by the decrease of the Co-O(1) bond length value (from 2.499 Å to 2.047 Å), and the increases in Co Hirshfeld atomic charge value from 0.169 e⁻ to 0.274 e⁻ with respect to the same oxidation order, whereas it decreases in the case of oxygen atom O(1) (from -0.260 e⁻ to -0.161 e⁻, see Table 4). This change in atomic charge and Co-O bond length could be explained by the donor mesomeric effect of the oxygen atom. The bond angle O(1)-Co-O(2) has a high angu-

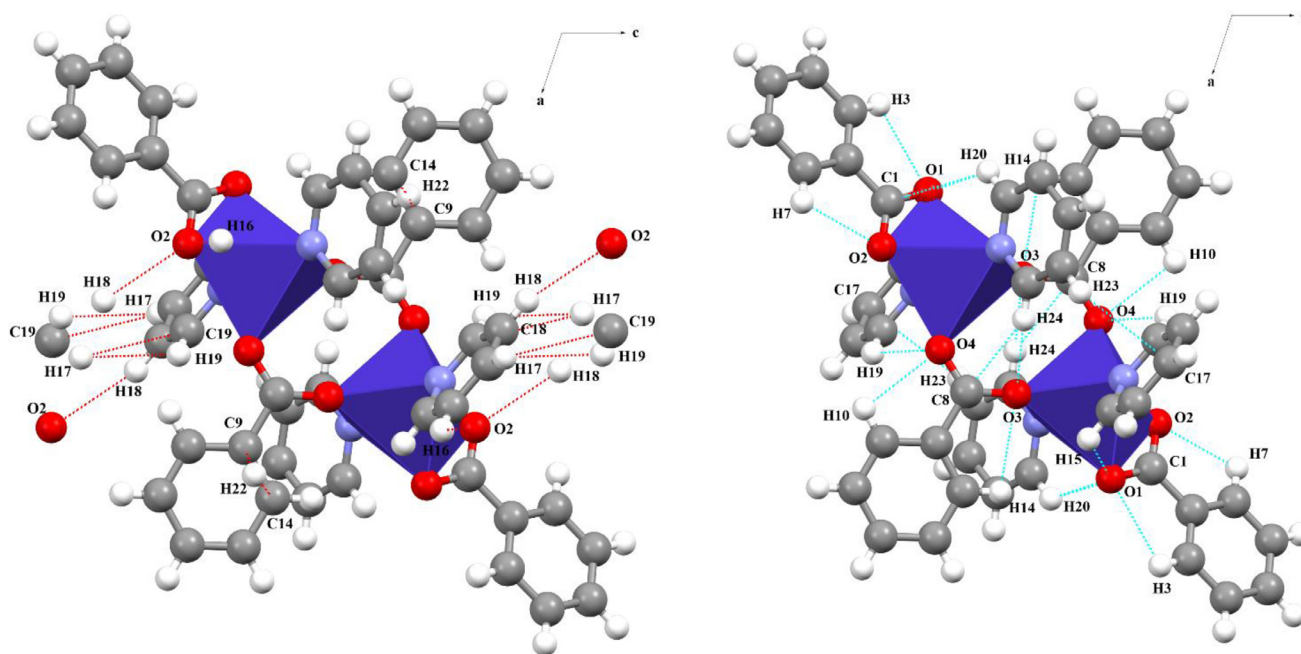


Fig. 3. View down crystallographic 'b' axis (a): Intermolecular interactions contacts (b): Intramolecular interactions contacts

lar tension (calc/exp: $58.7/60.63(5)^\circ$), which makes the links (Co-O) easy to be destroyed, while the opposite angle $O(3)-Co-O(4)^i$ is more stable (calc/exp: $108.60^\circ/106.55(6)^\circ$). From these results, we notice that the metal ions lie in a deformed square plane. The angles $O(2)-Co-N(2)$ and $O(4)^i-Co-N(1)$ with the values (calc/exp: $89.6/92.09(5)^\circ$) and (calc/exp: $89.6/90.14(5)^\circ$) respectively, confirm that all pyridine rings are perpendicular on the plane which contains the benzoate ligands. The dihedral angles (mentioned in SI) $C(9)-O(4)-Co-O(5) = 358.9^\circ$ and $C(9)-O(2)-Co-O(54) = 178.5^\circ$, confirm the planarity of this part of the complex.

4.2.1. Energy and HOMO-LUMO Analysis

In the neutral state, the frontier molecular orbitals (FMOs), HOMO, and LUMO are mainly constituted by $Co-d_{z^2}$ and $O-p_z$ orbitals, the concerned atoms are O (1), O^i (1), O (4), and O^i (4). HOMO-1 and HOMO-2 display a $Co-d_{xz}$ orbitals while the LUMO+1, LUMO+2 are located on the $N-p_z$, $C-p_z$ and $C-p_x$ orbitals of the pyridine rings and a low localization on the $Co-d_{x^2-y^2}$ orbitals. The HOMO-3 is made up by $Co-d_{x^2-y^2}$ and $O-p_y$ orbitals, while the LUMO+3 concerns $Co-d_{x^2-y^2}$ and $N-p_y$ orbitals. All the selected HOMOs and LUMOs in the complex $[Co_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)_2(\mu_1-Benz)_2(Py)_4]^{1+}$ are centered on the cobalt ions d-orbitals and some of oxygen p-orbitals, the LUMO+3 excepted, which is centered on the pyridine rings (see-Fig. S1). In the $[Co_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)_2(\mu_1-Benz)_2(Py)_4]^{3+}$ the HOMO-1 and HOMO-3 are centered on the $Co-d_{xz}$ and $C-p_y$ orbitals of the $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)$ ates. The HOMO is centered on the $C-p_y$ orbitals. However, the HOMO-2 is located on the $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-Benz)$ ates, μ -Benzates $C-p_y$ orbitals and the $Co-d_{xy}$ orbitals (see-Fig. S3). On the dicationic complex, the HOMO-1 and HOMO-2 are centered on the bicoordinated benzoates $C-p_y$ orbitals. The HOMO-3 is centered also on the $C-p_y$ orbitals in addition to the $Co-d_{yz}$ orbitals. The LUMO and LUMO+1 are localized on $O-p_z$, $Co-d_{x^2-y^2}$ orbitals, while the LUMO+2 and LUMO+3 are mainly made by $Co-d_{z^2}$ orbitals (see-Fig. S2). As a conclusion, in the studied compound, the lower energy gap that separates the occupied orbitals (HOMOs) from the unoccupied orbitals (LUMOs) at the neutral, 1+, 2+ and 3+ oxidized states are 0.039 eV, 0.161 eV, 1.533 eV, and 0.013 eV respectively. This sug-

gests a high chemical reactivity and low kinetic stability. These values can explain the different eventual charge transfer interactions that take place within the studied complex. The results of the orbital molecular boundaries analysis are shown in Table 3 and Fig. 4.

4.3. The Hirshfeld atomic charge analysis (HAC)

In a molecular system, the (HAC) [35] analysis enlighten some properties such as the polarizabilities of the bonds, electronic structures, molecular dipole moments, and the chemical reactivity. The Hirshfeld atomic charge of the title dimeric complex at different oxidized states are computed from the optimized structure, the results are summarized in Table 4. The HAC value of the cobalt (II) ions in the uncharged complex is $0.169 e^-$, it is barely varied when applying the formal charge (1+) and (2+) and it becomes $0.274 e^-$ at (3+) oxidized state. The atoms directly attached to the metal ion (Nitrogen and Oxygen) are negatively charged, that shows the existence of an electrostatic attraction and donation effect of benzoate and pyridine ligands. So, the Cobalt-Nitrogen and Cobalt-Oxygen bonds suggest ionic contribution. The nitrogen HAC is unchanged at all the oxidation states, while those of oxygen atoms decrease as previously noticed. The results also indicate that the carbon atoms of bridging carboxylate C(8) are the poorest electron site with an atomic charge of about $(0.172 e^-)$. Coming after, the carbon C(1) of the μ_1 -benzoate holds $q = 0.166 e^-$. Their atomic charges increase with the oxidation state of the system C(1) from 0.166 to $0.200 e^-$, and C(8) from $0.172 e^-$ to $0.207 e^-$. All other carbon atomic charges C(20), C(19), C(15), and C(24) remain unchanged during oxidation.

4.4. AIM calculation: topological parameters at bond critical points (BCPs)

To understand the various intramolecular/intermolecular interactions in molecular systems which play an important role in crystal structures, a topological study was performed using Atoms in Molecules theory developed by Bader [36,37]. It provides a description of molecules and more particularly of their chemical bonds. This theory is based on the study of the electron density $\rho(r)$ and their Laplacian $\nabla^2\rho(r)$. A BCP represents the topological descrip-

Table 3
Energy (E) and atomic percentage (%) of some molecular orbital (OMs) of the $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ calculated by the BLYP / TZP method. (where: **H**=HOMO and **L**=LUMO)

Orbital	L+3	L+2	L+1	L	H	H-1	H-2	H-3
Energy (eV)	-1.748	-1.845	-1.884	-2.876	-2.915	-3.498	-3.590	-3.894
Co (%)	59.94	17.74	5.84	73.38	84.41	88.20	93.93	89.38
O (%)	9.95	3.41	0.00	4.89	9.57	5.11	1.24	3.62
N (%)	14.64	20.42	22.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C (%)	2.37	50.51	60.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

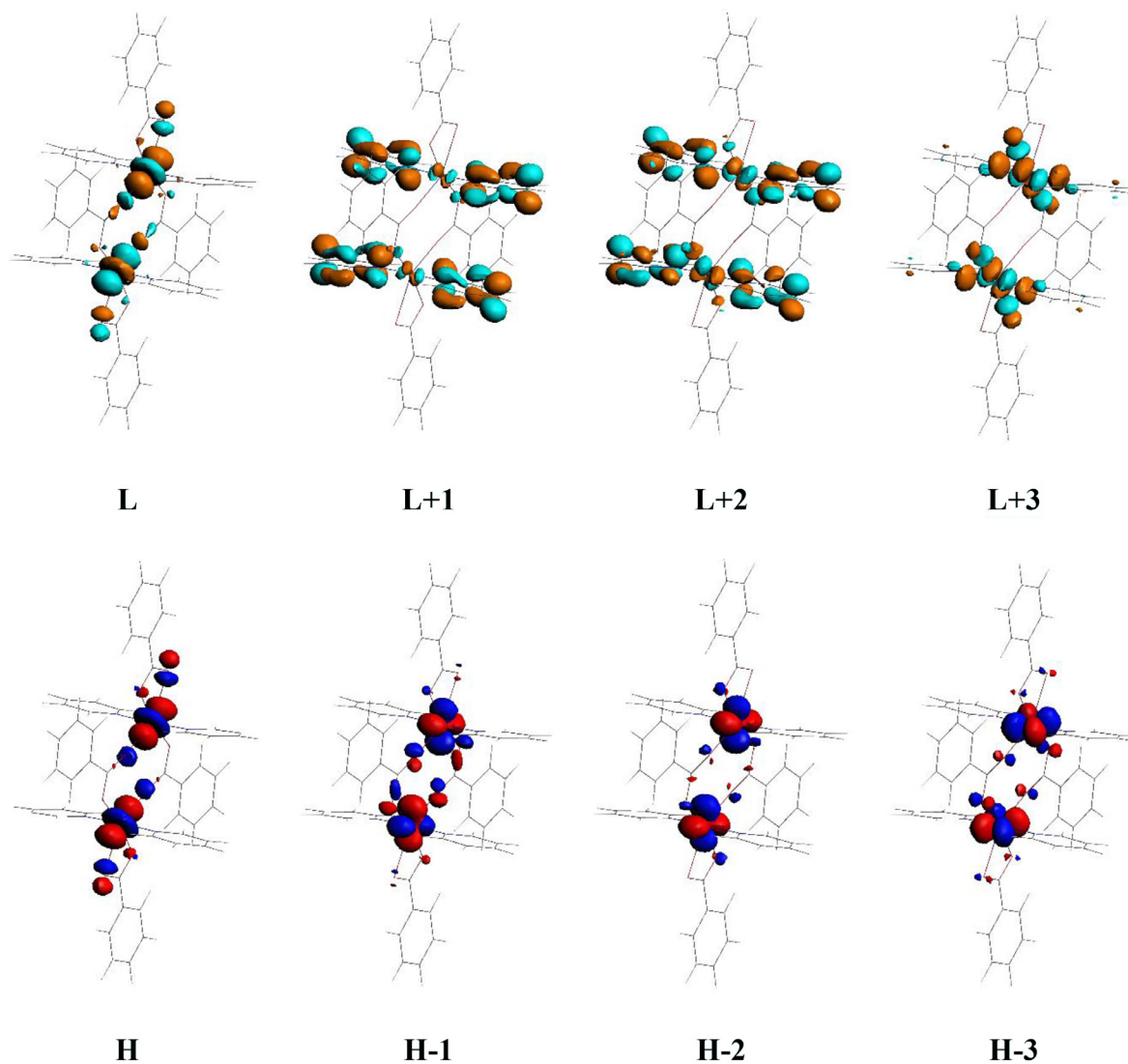


Fig. 4. Schematic presentation of the frontier molecular orbitals of the complex $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$.

tion of the interaction between pair of atoms. Furthermore, Espinosa et al. divided the atomic interaction into three categories according to the Potential energy $V(r)$, sign of the Total electron energy density $H(r)$, and the Lagrangian kinetic energy $G(r)$ [38–42]. The first class represents the pure covalent interaction ($\rho(r) > 0.15$, $\nabla^2\rho(r) < 0$, $H(r) < 0$, $|V|/G > 2$). The second class is related to a pure closed-layer interaction conditioned by ($\rho(r) < 0.07$, $\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) > 0$, $|V|/G < 1$) and the third class corresponds to the intermediate interactions with ($0.07 < \rho(r) < 0.15$, $\nabla^2\rho(r) < 0$, $H(r) < 0$, $1 < |V|/G < 2$). Twelve BCP in each coordinate Covalent bond (Co-N and Co-O) and thirteen others referring to the intramolecular interactions were observed, Table S5

and Fig. S4 (a, b). The $\rho(\text{BCPs})$ at cobalt bonds lie in the 0.03–0.1 (a.u.) range. The strong local depletion (Laplacian > 0) confirms an electrostatic interaction between cobalt and oxygen or nitrogen atoms of ligand. The bands Co-N(2), Co-N(1), Co-O(3), and Co-O(2) are more ionic than Co-Oⁱ(4) and Co-O(1). We notice also the existence of two types of $\pi \cdots \pi$ interactions, the first one was founded between each pair of cis-pyridine rings, at BCP13 and BCP13* with pyridine...pyridine distances 5.054 Å. The second is localized between O(4) and Oⁱ(4) atoms at the BCP14 crossed by the symmetric axis in (0.000, 0.000, 0.000), with O(4)...Oⁱ(4) distance about 3.197 Å. Furthermore, the bond critical points studies along the C-H...O intermolecular paths show that the electron densities $\rho(\text{BCP})$

Table 4

Hirshfeld charge analysis of the dimer complex at different oxidation states using BLYP functional and TZP basis set.

Oxidation state	(0)	(1+)	(2+)	(3+)
Atom				
Co	0.169	0.253	0.220	0.274
C(1)	0.166	0.178	0.197	0.200
O(1)	-0.260	-0.228	-0.160	-0.161
O(2)	-0.205	-0.188	-0.162	-0.166
C(8)	0.172	0.183	0.199	0.207
Oⁱ(4)	-0.221	-0.216	-0.175	-0.164
Oⁱ(3)	-0.198	-0.185	-0.172	-0.153
C(24)	0.045	0.050	0.051	0.051
C(20)	0.049	0.052	0.051	0.050
N(2)	-0.042	-0.044	-0.043	-0.046
C(15)	0.048	0.051	0.050	0.049
C(19)	0.044	0.049	0.049	0.050
N(1)	-0.042	-0.045	-0.042	-0.045
O(3)	-0.198	-0.185	-0.172	-0.153

Table 5

Decomposition Energies (eV) of the bonds Metal-ligands in the studied complex, where: Pyr = Pyridine, $\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz = bidentate benzoate, and μ_1 -Benz = bridged benzoate.

	BDE(eV)	Ionic(%)	Covalent (%)
Co- Pyr	+100.000	99	1
Co-$\mu_2(\eta_1-\eta_1)$-Benz	+100.002	96	4
Co-(μ_1-Benz)	+197.818	92	8

values are in 0.002-0.04 (a.u.) range and the Laplacian $\nabla^2\rho(\text{BCP})$ values are found in a 0.002-0.04 (a.u.) range. According to Rozas et al., it is a typical range for H-bonding interactions [43]. In addition, the positive values of $\rho(\text{BCP})$ and $\nabla^2\rho(\text{BCP})$ are characteristics of weak H-Bonding interactions [44].

4.5. Bond Decomposition Energy analysis (BDE)

The Bond Dissociation Energy was evaluated for the present dimeric complex using Ziegler-Rauk approach [30]. It allows the calculation of the binding energy of a molecular system and decomposes it into different interest chemical fragments. The procedure gives an insight into the nature of the bonds. We have considered three cases of fragments to calculate their binding energy to the central cobalt ions; the pyridine rings, the $(\mu_2(\eta_1-\eta_1))$ -Benz, and the pair of bridged benzoates (μ_1 -Benz). The total binding energy is divided into three terms, Orbital energy (ΔE_{orb}) which explains the interactions between occupied and vacant orbital, the repulsive Pauli's energy (ΔE_{pauli}) and Electrostatic energy (ΔE_{elsta}). The separation between the different contributions (Equation 1) gives an overview of the nature of the link [45].

$$BDE = \Delta E_{\text{str}} + \Delta E_{\text{orb}} = \Delta E_{\text{elsta}} + \Delta E_{\text{pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (1)$$

$\Delta E_{\text{pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$ give the degree of covalence of the bonds. From the results shown in Table 5, the bonds $\text{Co}-N_{\text{pyr}}$ and $\text{Co}-O_{\text{benz}}$ have an ionic contribution, which confirms the results obtained from the Hirshfeld charge. The bond $\text{Co}-(\mu_2(\eta_1-\eta_1))$ -Benz is more ionic than $\text{Co}-(\mu_1$ -Benz) bonds.

4.6. Non-covalent interaction(NCI plot)

The (NCI plot) [46-48] has been presented in order to characterize the intramolecular interactions in the dimeric complex. According to the isosurfaces color code, red and yellow represent the repulsive and weak repulsive interactions respectively, while blue and green represent the attractive and weak attractive interactions, respectively. The general observation of the NCI plot index is presented in Fig. 5.

We notice that the weak attractive interactions are located between the -CH groups in the ortho-position of pyridine rings and benzoate oxygen atoms; ($\text{O}^i(4)\cdots\text{H15-C}(15)$, $\text{O}(2)\cdots\text{H15-C}(15)$, $\text{O}(3)\cdots\text{H19-C}(19)$, $\text{O}(3)\cdots\text{H24-C}(24)$, $\text{O}(2)\cdots\text{H20-C}(20)$, $\text{O}^i(4)\cdots\text{H20-C}(20)$, $\text{O}(4)\cdots\text{H}^i20\text{-C}^i20$, $\text{O}^i(2)\cdots\text{H}^i20\text{-C}^i20$, $\text{O}^i(3)\cdots\text{H19-C19}$ and $\text{O}^i(2)\cdots\text{H19-C}(19)$. This type of interaction is also observed in (μ_1 -Benz) which is represented by: ($\text{O}^i(4)\cdots\text{H}(10)\text{-C}(10)$ and $\text{O}(4)\cdots\text{H}(10)\text{-C}(10)$). The same type of interaction is observed in $\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz): ($\text{O}(2)\cdots\text{H}(7)\text{-C}(7)$, $\text{O}(1)\cdots\text{H}(3)\text{-C}(3)$, $\text{O}^i(1)\cdots\text{H}^i(3)\text{-C}^i(3)$ and $\text{O}^i(2)\cdots\text{H}^i(7)\text{-C}^i(3)$). Strong attractive π - π interactions are observed between cis-pyridine rings. Other interactions are shown between the hydrogen atoms of μ_1 -Benzoate and the oxygen of $\mu_2(\eta_1-\eta_1)$ -Benz): ($\text{O}^i(2)\cdots\text{H}(10)\text{-C}(10)$ and $\text{O}(2)\cdots\text{H}^i(10)\text{-C}^i(10)$) contact. The μ_1 -Benzoate itself represents this type of interactions ($\text{O}^i(3)\cdots\text{H}^i(14)\text{-C}^i(14)$ and $\text{O}(3)\cdots\text{H}(14)\text{-C}(14)$). The low intensity of repulsive interactions is observed only between $\text{O}^i(4)$ and $\text{O}(4)$ ($\text{O}^i(4)\cdots\text{O}(4)$). The NCI plot confirms the AIM results and suggests that the C-H \cdots O interactions control the stabilization of the assembly.

4.7. Molecular electrostatic potential (MEP) analysis

The electrostatic interactions (weak intermolecular and hydrogen bonding) have been evaluated using the same level of theory as the optimization. The 3D MEP surface provides the necessary information for the most reactive sites in the molecular system [49-53]. The electrostatic potential values at the surface are represented by five different colors, the color-coded surface indicates that the potential increase in order: red < orange < yellow < green < blue. The most negatively charged regions are characterized by red; it suggests the favored sites for a possible electrophilic attack. While, the most positive value which appears in dark blue, indicates the favored sites for a nucleophilic attack. The MEP values were calculated for the complex $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1))$ -Benz) $_2(\mu_1$ -Benz) $_2(\text{Pyr})_4$ using the following formula [31].

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{(R_A - \mathbf{r})} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} d\mathbf{r}' \quad (2)$$

where $V(\mathbf{r})$ represents the electrostatic molecular potential, Z_A is the charge of nucleus allocated at R_A . and $\rho(\mathbf{r}')$ is the electron density function of the molecule and \mathbf{r}' is the dummy integration variable. Fig. 6 shows that the most negative potential is concentrated around the oxygen atoms, especially the $\text{O}(1)$, and $\text{O}^i(1)$, which suggests the favored sites for a possible electrophilic attack. The green region is concentrated around the carbon atoms, it represents the neutral potential. The deepest green color is around the $\text{C}^i(8)$, $\text{C}(8)$, $\text{C}(1)$ and, $\text{C}^i(1)$, whereas the positive potentials are peripheral at the external H atoms of the ligand units. The MEP results prove the existence of H-bonding in agreement with AIM and NCI index studies (§ 4-4 and § 4-6).

4.8. Global reactivity descriptors

Electron affinity (A), Ionization potential (I), Electronegativity (χ), Chemical potential (μ), Chemical hardness (η), Chemical softness (S), and Electrophilicity index (ω) are known as the global reactivity descriptors. Their values are calculated from the frontier molecular orbitals energies (HOMO and LUMO). The calculations are investigated on the uncharged molecular structure $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1))$ -Benz) $_2(\mu_1$ -Benz) $_2(\text{Pyr})_4$. According to Koopmans' theorem [31], the ionization potential (I) and electron affinity (A) can be denoted by the following equations [34]:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad A = -E_{\text{LUMO}} \quad (3)$$

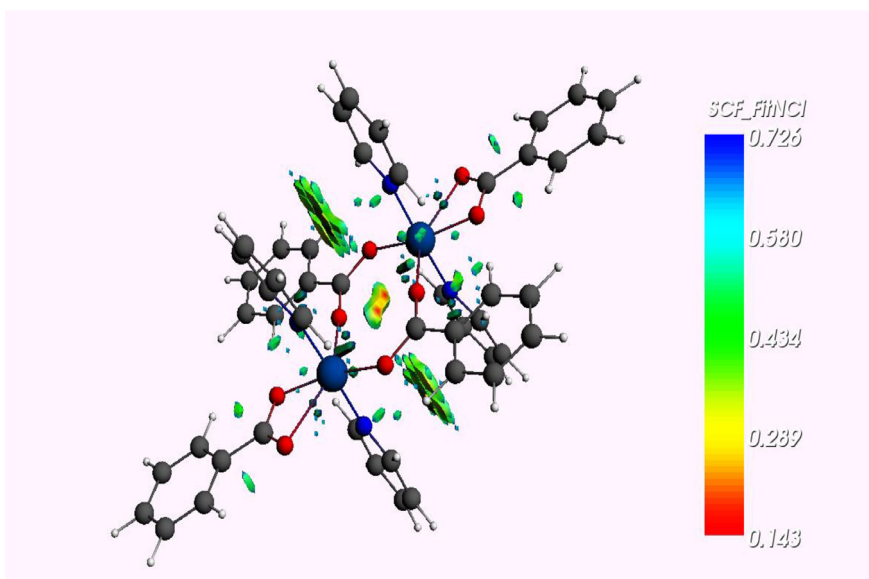


Fig. 5. NCI surface of the assembly in the synthesized complex. The gradient cut-off is $s = 0.35$ a.u., and the color scale is $0.143 < \rho < 0.726$ au.

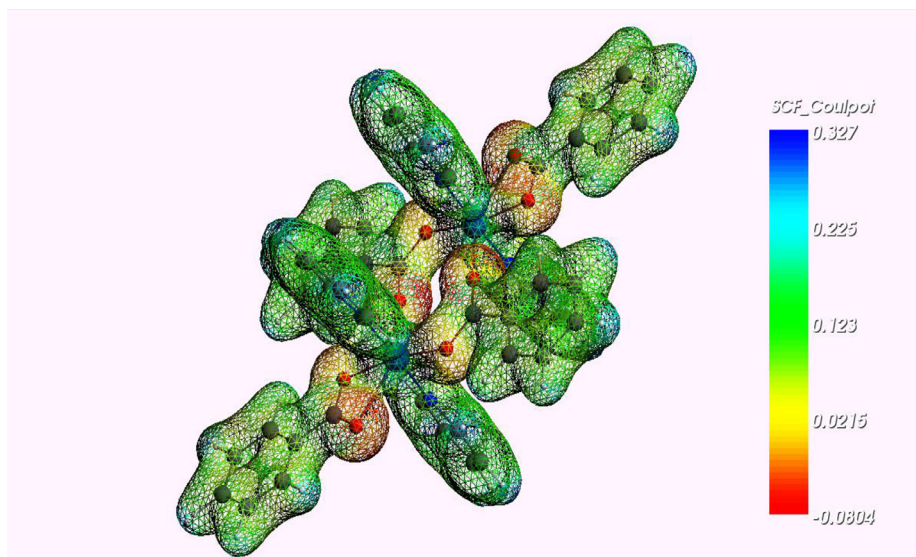


Fig. 6. The 3D MEP surfaces of the complex at the neutral state calculated with DFT-BLYP method at TZP basis set.

The electronegativity (χ) index, the chemical potential (μ) and chemical hardness (η) are defined as [32,33]:

$$\chi = -\mu = -\frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (4)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (5)$$

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (6)$$

The chemical softness (S) is defined as the inverse of the global hardness (η):

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (7)$$

The global electrophilicity index (ω) as introduced by Parr et al. [34] are denoted as:

$$\omega = \mu^2/2\eta \quad (8)$$

From the results shown in Table 6, the high ionization energy (2.915 eV) and the negative value of the chemical potential (-2.895

Table 6

Global reactivity descriptors of the $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)-\text{Benz})_2(\mu_1-\text{Benz})_2(\text{Pyr})_4$.

Parameters	Values
Ionization potential (I)	2.915
Electron affinity (A)	2.876
Electronegativity (χ)	2.895
Chemical potential (μ)	-2.895
Global chemical softness (S)	25.64
Global chemical hardness (η)	0.039
Electrophilicity index (ω)	107.5

*All values are given in (eV) with the exception of the global chemical softness S is given in (eV^{-1}).

eV) suggest the stability of the title compound which means that it will not decompose easily into its elements. The electrons of the complex present a low resistance to the deformation during the small perturbations ($\eta = 0.039$ eV). Low gap energy indicates

high chemical softness ($S = 25.64 \text{ eV}^{-1}$) of the title compound, this proves its high chemical and biological reactivity. The very high value of the electrophilicity index (107.5 eV), suggests a good electrophilic character of the complex.

4.9. Local reactivity descriptors

The most probable nucleophilic, electrophilic, or radical sites are investigated on the molecular structure. It leads to some reactivity indexes not accessible with other quantum methods, such as the Fukui functions which are given by:

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (9)$$

$\rho(\mathbf{r})$ is defined as the electronic density of the system and N their electrons number at the constant external potential $v(\mathbf{r})$. These descriptors are often condensed on atomic values calculated using different approximations such as Hirshfeld [35], Mulliken [54], or natural orbital [55] by exploitation of the electronic population around an atom (k). Its importance lies in modeling the chemical reactivity and site selectivity [56,57]. In the aim of our study, they are given in terms of the variation of the Hirshfeld charges (q_i) of the atoms, which is accompanied by a change in the total number of electrons (N) in the dimeric complex, these can be written respectively as:

$$\text{For electrophilic attack} \quad f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (10)$$

$$\text{For nucleophilic attack} \quad f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (11)$$

$$\text{For radical attack} \quad f_k^0 = 1/2(q_k(N+1) - q_k(N-1)) \quad (12)$$

Where $q_k(N)$, $q_k(N+1)$ and $q_k(N-1)$ are the electronic population of k atom in neutral, anionic, and cationic molecule respectively. Parr and Yang have shown that the atoms with higher values of the Fukui function (f_k) are more prone to reactivity under the corresponding types of attack. [58] The results shown in Table S6 are carried out using single point calculations. They indicate that the Co^{II} ions (Co and Co^{I}) are the most reactive sites for the attacks of nucleophilic and free radical, followed by the oxygen atoms $\text{O}(1)$ and $\text{O}^{\text{I}}(1)$. The hydrogen atoms $\text{H}(6)$, $\text{H}(11)$, $\text{H}(12)$, $\text{H}(13)$, $\text{H}^{\text{I}}(6)$, $\text{H}^{\text{I}}(11)$, $\text{H}^{\text{I}}(12)$, and $\text{H}^{\text{I}}(13)$ are very reactive to the radical attacks because the corresponding C-H bonding is weakened under the effect of the Hydrogen bonding. The carbon atoms $\text{C}(2)$ and $\text{C}^{\text{I}}(2)$ are the most reactive sites prone to electrophilic attacks.

4.10. Infra-red analysis

The experimental and the calculated IR spectra of the complex $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ have been investigated. The theoretical vibrational frequencies were obtained by using the BLYP method and the TZP basis set. The corresponding spectra are shown in Fig. 7.

4.10.1. C-O vibrations

The experimental IR spectrum exhibits a strong absorption band at 1215 cm^{-1} which may be assigned to the stretching vibration mode of C-O bonds. It is found in the theoretical spectrum at wave number 1291 cm^{-1} .

4.10.2. C-C, C=C vibrations

The experimental infrared spectrum shows absorption bands at 1444 and 1489 cm^{-1} attributed to the stretching vibrations mode of the aromatic C=C and C-C, respectively. In the calculated spectrum, they are observed at 1433 and 1476 cm^{-1} . The vibration

predicted in the theoretical spectrum at 678 cm^{-1} is identified as the aromatic C=C and C-C deformation modes. In the experimental spectrum, it is observed in 686 cm^{-1} .

4.10.3. -C=N- vibrations

The experimental infrared spectrum displays a band at 1570 cm^{-1} corresponding to the stretching vibration mode of the aromatic C=N-. It is absorbed in the calculated spectrum at 1576 cm^{-1} .

4.10.4. =C=N= vibrations

The experimental infrared spectrum reveals a band at 1398 cm^{-1} attributed to the stretching vibration mode of the aromatic =C=N=. It is observed in the calculated spectra at 1303 cm^{-1} .

4.10.5. C-H vibrations

The stretching vibration mode of the aromatic C-H bonds appears in the region $3039\text{-}3062 \text{ cm}^{-1}$, which is observed in the calculated spectrum at 3076 cm^{-1} . In-plane C-H bending vibrations were obtained in the range $1011\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$, while the experimental range values are $1013\text{-}1073 \text{ cm}^{-1}$. The absorption bands at 668 , 680 , 699 , 702 and 746 cm^{-1} are due to the out-of-plane bending modes of C-H bonds in the calculated spectrum. In the experimental spectrum, they are detected at 702 , 720 , and 767 cm^{-1} .

4.10.6. Metal - ligand vibrations

A weak band at 567 cm^{-1} comes from the stretching vibration of the M-O linkage of the Co-O groups, while in our calculation this absorption band is found at 563 cm^{-1} . The bending vibrations of Co-O are detected at 430 and 433 cm^{-1} in the calculated and experimental IR spectra, respectively. The vibration band of the Co-N is found in the range of $641\text{-}643 \text{ cm}^{-1}$, while the corresponding out-of-plane bending vibration is located at 468 cm^{-1} . We have to mention that the band positioned at 3434 cm^{-1} is assigned to the vibration of OH bonds of water compressed in the KBr pellet.

In conclusion, the experimental and theoretical data are complementary to each other. Indeed, the theoretical spectrum provides a help in the determination of the nature of the vibrations. The experimental and calculated values of the vibration frequencies are close in terms of position and intensity, attesting the well-known reliability of DFT at GGA level for the calculation of the vibrational spectra [59].

4.11. UV-Visible absorption

The optical absorbance spectrum of this crystal was recorded at 298 K in the range of $190\text{-}800 \text{ nm}$ in DMSO as solvent (Fig. 8). In the UV range [$190\text{-}400 \text{ nm}$], the wavelengths 259.1 nm , 264.7 nm , 270 nm , and 277 nm may represent the $\pi\text{-}\pi^*$ transitions of the benzoate and pyridine rings while the absorption bands in the range [$330\text{-}370 \text{ nm}$], may refer the $n\text{-}\pi^*$ of the benzoate ligands. However, the visible spectrum recorded in the range of $400\text{-}800 \text{ nm}$ reveals the absorption band at 552.4 nm may be due to the d-d transition of the cobalt (II) ions.

For a deeper understanding of the experimental UV-Visible spectrum of the present complex; electronic transitions, electronic excitation energies, oscillating strength, major contributions, and their corresponding character have been investigated. The calculated UV-Visible spectra were performed using the Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) [27,60,61], employing the PBE gradient-corrected exchange-correlation functional of Perdew-Burke-Ernzerhof [62], the BLYP exchange-correlation functional by Becke [63], and Lee, Yang, and Parr [64], two well-established hybrid functionals (B3LYP [65], PBE0 [66]), the SAOP potential model [67] and the range-separated CAM-B3LYP [68],

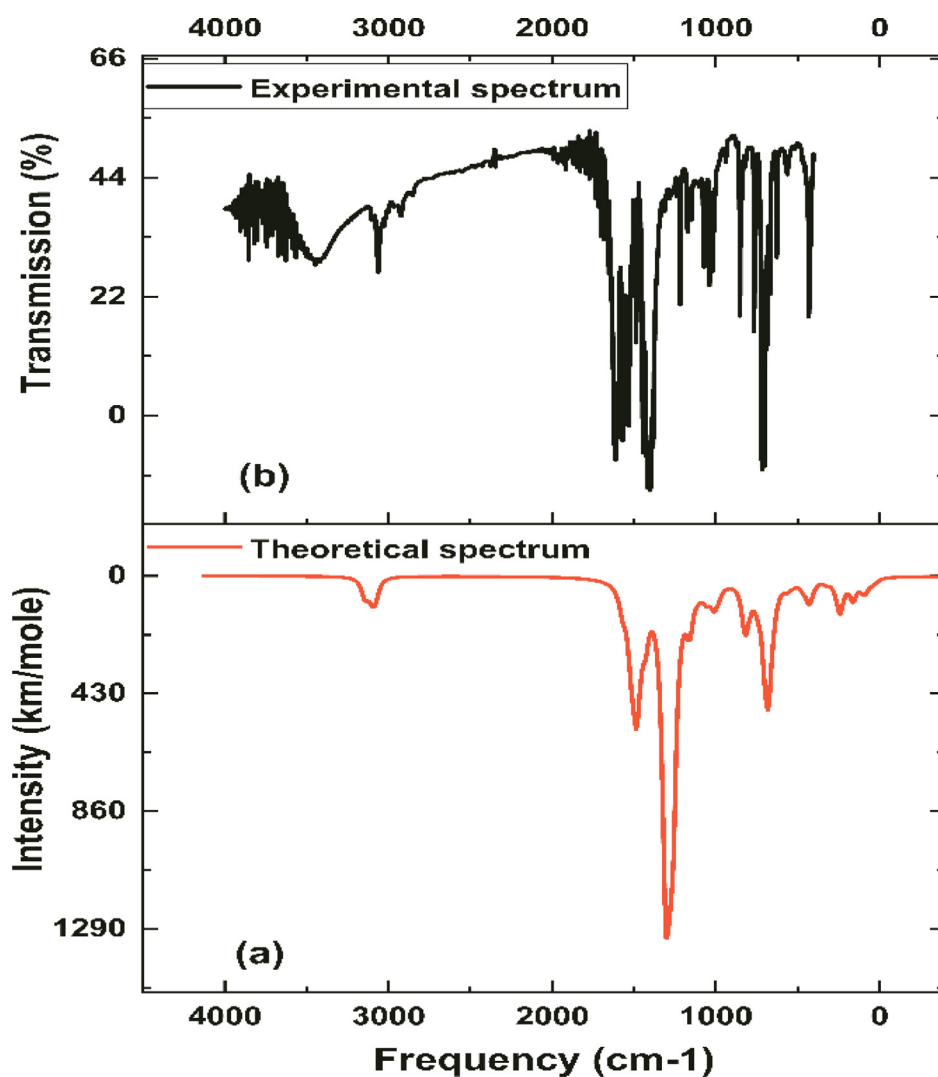


Fig. 7. Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of the $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ complex. a) Theoretical spectrum, b) Experimental spectrum in KBr pellet.

with the TZP basis set [24]. The experimental and theoretical electronic spectra in gas phase are given in Fig. 8. The results are summarized in Table 7.

The experimental and calculated wavelength spectra are almost similar in terms of the shape of the spectra, which, at theoretical level show three bands clearly visible with the hybrid functionals. Their relative intensity is, however, strongly dependent on the class of the functional (GGA, hybrid, range-separated). Moreover, the transitions are energetically strongly underestimated at the GGA level, as it is already pointed out in TD-DFT benchmarks of organic compounds [69–71], and also of a few metal complexes. [72–75] The theoretical spectrum is significantly improved when using the SOAP model potential developed by Baerends et al. [67], and even more with hybrid functionals (B3LYP, PBE0). This agrees with the good agreement found by Liao et al. in their study of iridium (III) complexes [76], and with the conclusions of Latouche et al. [72] who obtained the best agreement with the hybrid functionals, and even overestimated transitions with the range-separated functional for their Pt(II) or Ir(III) complexes. In our case, the range-separated functional CAM-B3LYP [68], as implemented in ADF with a Yukawa potential to separate the short/long ranges [77], (CAMY-B3LYP) delivers a spectrum which is also very close to the experimental one. Indeed, it could also deliver underestimated transition

wavelengths, since the truncation of the experimental spectrum in the UV domain provides only a superior limit of the peak position.

All theoretical calculations indicate that three bands may be observed: the first one is a ML^{CT} $\text{Co} \rightarrow (\mu_1\text{-Benz})$, the second band is MLCT $\text{Co} \rightarrow \text{Pyr}$, the third one is L^{MCT} $(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}) \rightarrow \text{Co}$ with some mixture of Co-d-d transition (see-Table S7). These theoretical bands show a large redshift in GGA spectra (BLYP and PBE) with respect to the experimental spectrum, their absorption bands at the level of these two methods are 387 nm, 460 nm, 552 nm for PBE, and 409 nm, 479 nm, 569 nm for BLYP. The same bands are observed at smaller wavelength values: 373 nm, 402 nm, and 451 nm for SAOP model. The intensities of these absorption bands are ordered from smallest to largest. Further, the red shift with respect to experiment is reduced with hybrids PBE0 and B3LYP (PBE0 more reduced than B3LYP), the corresponding absorption wavelengths are 258 nm, 315 nm, and 347 nm for PBE0. 286 nm, 346 nm, and 385 nm for B3LYP, their intensities are in reverse order compared to the previous GGA band absorption values. With the CAM-B3LYP spectrum, the absorption bands are obtained at 226 nm, 281 nm, and 317 nm.

The maximum value of the oscillator strength is reached at the wavelength 226 nm (1.006 a.u.), representing the $\text{H-3} \rightarrow \text{L+6}$ electronic transition with a Metal-Ligand-Charge-Transfer $\text{Co} \rightarrow (\mu_1\text{-Benz})$. All the transitions are in the UV domain, possibly

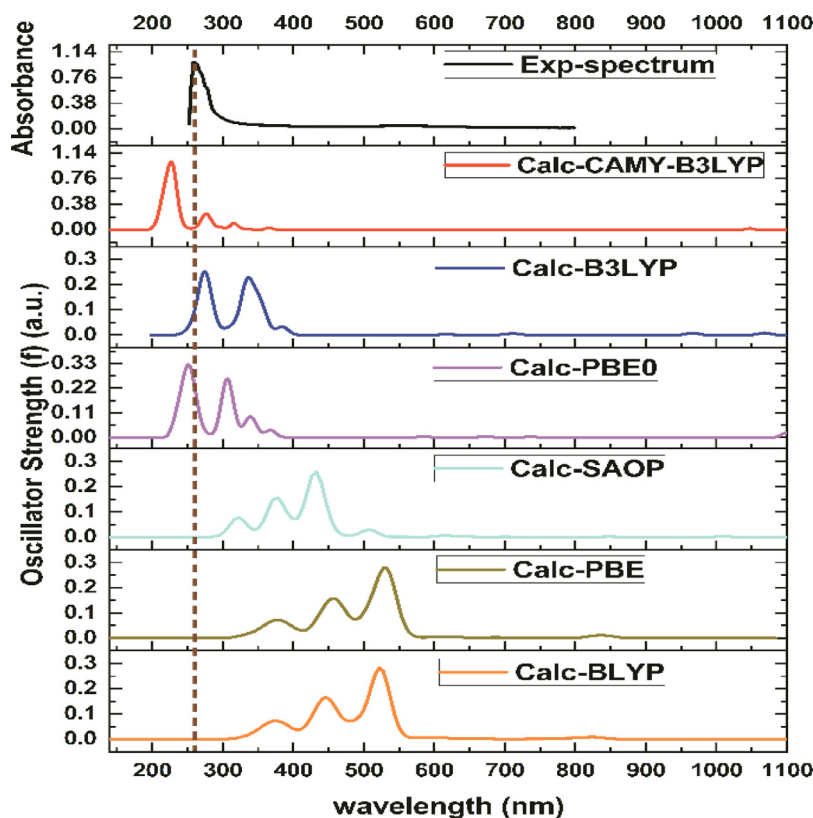


Fig. 8. Experimental (Exp) and simulated (Calc) electronic UV-Vis spectra of $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$.

extended to the near purple. The bands from Co-d-d transitions are assumed to be hardly visible, their oscillator strength values are in the average of 0.0001 a.u. ($f = 0.00074$ a.u.). Unfortunately, the limitation of the experimental spectrophotometer does not let access the bands at wavelengths smaller than 250 nm (vacuum UV).

4.12. Biological activities

4.12.1. Antimicrobial activity

The $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ complex was tested for its *in vitro* antimicrobial activity in the open conditions under visible/white light by the agar disk diffusion assay against six bacterial strains and one pathogenic fungi using different concentrations. The results of the antimicrobial activity are presented in Table 8 and are compared with gentamycin and penicillin as commercially available drugs.

The tested complex was found to be active against all the tested strains. Indeed, the greatest zone of inhibition was observed against the fungi strain *C. Albicans* ATCC 90029 with a minimum inhibitory concentration value at $31.25 \mu\text{g/mL}$. Moderate antibacterial activity was detected against all the tested bacterial strains with values of MIC ranging from 62.5 to $250 \mu\text{g/mL}$.

Metal ion complexes are absorbed into the cell walls of microorganisms, which disrupt the respiratory processes of cells and thus prevent the synthesis of proteins necessary for the further growth of microorganisms. Consequently, the use of metal ion complexes as antimicrobial agents is essential for inhibiting microbial growth [78]. The results of antimicrobial activity could be explained by the good coordination of the metal ion with the chelating pyridine and benzoate ligands, resulting in the overlap of the ligand orbital and partial sharing of the positive charge of the ion with the donor groups, inducing a decrease in the polarity of the metal ion. Thus, it enhances the lipophilic character of the metal ion complex. This improves evidently the penetration of the com-

plexes through the lipid membranes, leading to the deactivation of the bonding sites on enzymes of the microorganisms [79,80]. According to Kouris et al. [81], the presence of N-donor ligands like the pyridine groups and the chelating effects in the Co (II) complex may contribute to the enhancement of antimicrobial activity. Moreover, the important role of the benzoate group as a ligand in delivering complexes to bacterial cells may improve the antimicrobial effects [82].

4.12.2. Antioxidant activities

The antioxidant properties of the synthesized complex were evaluated using four different methods namely DPPH and H_2O_2 radical scavenging activities, total antioxidant capacity and ferric reducing antioxidant power. The tested complex and the reference molecules (BHA, BHT and ascorbic acid) showed antioxidant activity in all the tested systems and the results are illustrated in Table 9.

The results of the antioxidant activity indicated the potent capacity of the tested complex to scavenge free radicals H_2O_2 with a percentage of inhibition at $65.78 \pm 0.67\%$ compared to ascorbic acid as reference. Moreover, a good antioxidant ability to reduce iron and molybdenum transition metals was observed in TAC and FRAP assays, with values of 29.23 ± 0.008 and $4.94 \pm 0.01 \mu\text{g EAA/mg}$, respectively. But, in the DPPH test, the Co (II)-complex exhibited a moderate antioxidant activity with a value of $24.8 \pm 0.55\%$ at the concentration of $100 \mu\text{g/mL}$, compared to BHA, BHT, and ascorbic acid as references.

The result of the FRAP test is in agreement with data from Jafari et al. [83], which indicated the high activity of the cobalt (II) complex to reduce iron III into iron II. In addition, Benhassine et al. [84] reported the moderate antioxidant activity of Co(II)-complex in DPPH assay which is consistent with the results of the present study.

Table 7

Selected optimized parameters for the complex $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ in gas phase. The values λ_{calc} , total energy, major contribution, the oscillator strength (f) and the electronic transition character are reported.

λ_{calc} [nm]	Energy (eV)	Oscillator Strength (f) (a.u.)	Major contributions	Character
B3LYP				
286	4.979	0.247	H-4→L+6 (58.3%)	Co → ($\mu_1\text{-Benz}$) (ML''CT)
346	4.416	0.189	H-4→L+10 (14.3%)	Co → Pyr (MLCT)
			H-3→L+2 (47.5%)	Co → Pyr (MLCT)
			H-4→L+1 (37.9%)	Co → Pyr (MLCT)
			H-6→L+1 (11.0%)	Co → Pyr (MLCT)
385	4.077	0.033	H-12→L (25.8%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)→Co (L'MCT)
			H-18→L (65.9%)	($\mu_1\text{-Benz}$)→Co
CAMY- B3LYP				
226	7.455	1.006	H-3→L+6 (24.0%)	Co → ($\mu_1\text{-Benz}$) (ML''CT)
281	6.839	0.209	H-4→L+2 (39.5%)	Co → Pyr (MLCT)
			H-3→L+1 (35.1%)	Co → Pyr (MLCT)
317	6.180	0.094	H-18→L (31.9%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)→Co (L'MCT)
PBEO				
258	5.596	0.325	H-5→L+5 (36.5%)	Co → ($\mu_1\text{-Benz}$) (ML''CT)
315	5.003	0.261	H-3→L+2 (44.7%)	Co → Pyr (MLCT)
347	4.706	0.093	H-20→L (51.4%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)→Co (L'MCT)
			H-7→L+5 (34.7%)	($\mu_1\text{-Benz}$)/($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)→Co (L'L'CT)
SAOP				
373	3.304	0.078	H-6→L+9 (18.8%)	Co → ($\mu_1\text{-Benz}$) (ML'CT)
			H-6→L+8 (39.7%)	Co→($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$) (ML''CT)
			H-3→L+12 (13.8%)	Co → Pyr (MLCT)
402	3.085	0.156	H-1→L+14 (99.9%)	Co → Pyr (MLCT)
451	2.364	0.259	H-10→L (66.0%)	($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)→Co (L'MCT)
			H-3→L+3 (21.7%)	Co → Pyr (MLCT)
PBE				
409	3.032	0.072	H-3→L+16 (91.8%)	Co → ($\mu_1\text{-Benz}$) (ML''CT)
479	2.582	0.157	H-3→L+14 (98.4%)	Co → Pyr (MLCT)
569	2.170	0.279	H-7→L (49.2%)	($\mu_1\text{-Benz}$)/($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)→Co (L''MCT) / (L'MCT)
			H→L+3 (19.7%)	Co→Co (MC)
BLYP				
387	3.201	0.073	H-4→L+15 (99.9%)	Co → ($\mu_1\text{-Benz}$) (ML''CT)
460	2.685	0.165	H-4→L+12 (95.5%)	Co → Pyr (MLCT)
552	2.176	0.283	H-7→L (70.2%)	($\mu_1\text{-Benz}$)/($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)→Co (L''MCT) / (L'MCT)
			H-1→L+4 (17.6%)	Co → Pyr (MLCT)
			H-2→L+5 (4.8%)	Co→Co (MC)
			H-1→L+4 (2.9%)	Co→Co (MC)
			H-5→L+6 (2.4%)	Co → Pyr (MLCT)

Where **H**: HOMO, **L**: LUMO, **M**: Metal, **C**: Charge, **T**: Transfer, **L**: Pyr (Pyridine), **L'**: $\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$ and **L''**: ($\mu_1\text{-Benz}$).

Table 8

Results of the antimicrobial activity of $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$.

Dilution (mg/mL)	Inhibition zone (mm)						
	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>E. coli</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>S. aureus</i> ATCC 25923	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 1117	<i>C. albicans</i> ATCC 90029
1	15 ± 0.3	10 ± 0.3	12 ± 0.3	10 ± 0.6	12 ± 0.1	8 ± 0.5	26 ± 0.1
0.5	9 ± 0.2	8 ± 0.1	8 ± 0.1	8 ± 0.3	9 ± 0.2	7 ± 0.3	20 ± 0.4
0.25	7 ± 0.5	-	-	8 ± 0.2	8 ± 0.3	-	15 ± 0.3
0.125	-	-	-	8 ± 0.5	-	-	11 ± 0.6
0.0625	-	-	-	-	-	-	9 ± 0.6
MIC ($\mu\text{g/mL}$)	125	250	250	62.5	125	250	31.25

Values expressed are means ± SD of three measurements ($p < 0.05$). (-) No zones of inhibition around the discs. MIC: the minimum inhibitory concentration.

Table 9

Antioxidant properties of $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$.

Extract and standards	DPPH assay ^a % of inhibition	H ₂ O ₂ assay ^a % of inhibition	FRAP assay ^a $\mu\text{g EAA/mg}$	TAC assay ^a $\mu\text{g EAA/mg}$
Co complex	24.8 ± 0.55	65.78 ± 0.67	4.94 ± 0.01	29.23 ± 0.008
BHA ^b	98.08 ± 0.86	NT	NT	NT
BHT ^b	94.05 ± 0.9	NT	NT	NT
Ascorbic acid ^b	96.1 ± 0.18	62.32 ± 0.26	NT	NT

^a Values expressed are means ± SD of three measurements ($p < 0.05$).

^b Reference compounds; NT: not tested.

Hydrogen peroxide is a molecular species, which is very important because of its capacity to penetrate biological membranes. This species reacts with metal ions like iron and copper via Fenton or Haber-Weiss reactions in the presence of $\text{O}_2^{\cdot-}$ to generate hydroxyl radicals in cells and can cause many toxic effects [85].

The powerful antioxidant activity of the tested complex in all most assays could be assigned to the presence of an open-shell electronic configuration in cobalt (II)-complex which exhibits a better antioxidant activity [86]. In fact, previous research reported that the complexation of 3d-transition metal with ligands facili-

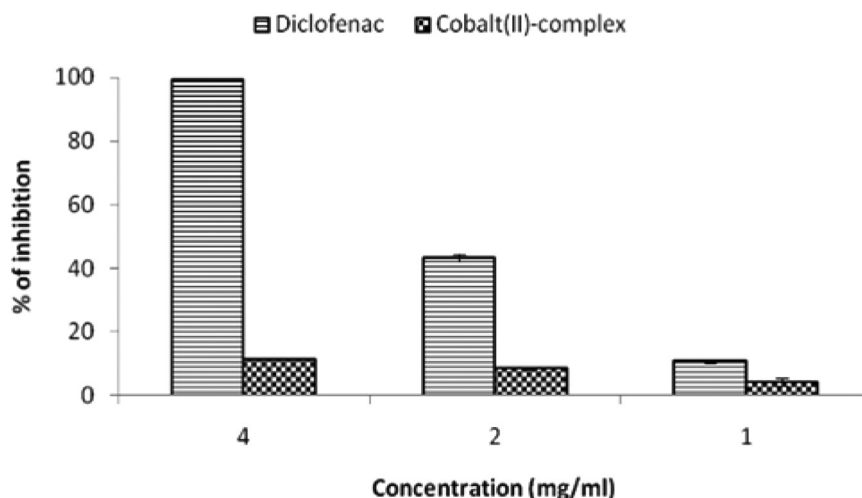


Fig. 9. *In vitro* anti-inflammatory effect of Co (II) complex.

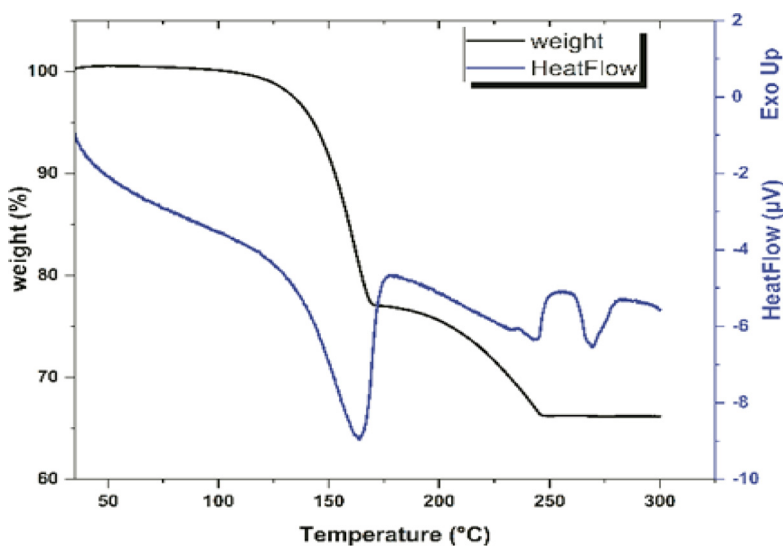


Fig. 10. TG-DTA curves of the dimeric cobalt complex, sample mass 21.2 mg, heating rate $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosphere: argon.

tates electron transfer increasing the antioxidant activity of complexes [87]. In contrast, other researchers attributed the strong antioxidant activity of the Co (II)-complex to the nature of attached ligands [88–90]. It is very important to mention that the experimental results are in good agreement with the local reactivity parameters obtained by the DFT method, which indicate that the hydrogen atoms: H(6), H(11), H(12), H(13), Hⁱ(6), Hⁱ(11), Hⁱ(12), and Hⁱ(13) of the benzoate and pyridine rings, are very reactive sites for the attacks of free radicals.

4.12.3. Anti-inflammatory activity

The *in vitro* anti-inflammatory activity of di- μ -benzoato-bis [benzoatodipyridine-cobalt (II)] complex and diclofenac sodium as standard drug was evaluated by egg albumin denaturation test and the results were expressed as percentage of inhibition. The data revealed that the tested complex and standard drug prevent the denaturation of albumin in concentration dependent manner (Fig. 9). Diclofenac showed the maximum percentage of inhibition (99.23%) at the concentration of 4 mg/mL. Moreover, at the same concentration the tested complex exhibited a moderate anti-inflammatory effect with a percentage of inhibition at 11.48 %. The moderate anti-inflammatory activity of cobalt (II)-complex could be attributed to the interactions between the active centers in the

tested complex with the aliphatic region around the lysine residue on the albumin protein [91].

4.13. Thermogravimetric analysis (TG-DTA)

The thermal decomposition characteristics of the present complex have been investigated in the range of temperature [35–350°C], using thermal analytical techniques (TGA and DTA) under argon. The results are collected in Table 10. The TG-thermogram (Fig. 10) shows three steps of decomposition. Generally, the decomposition in TGA analysis comes via partial loss of the organic moiety. The Co-N bonds are less stable than the Co-O bonds. It is explained by the mesomeric effect of oxygen atoms.

The title complex is thermally stable up to 107.7°C. Above this temperature, comes the first step of the decomposition with weight loss of 22.87 % (4.848 mg), accompanied by an endothermic peak at 163.9°C. It is stable up to 140.8°C on the DTA thermogram, which reasonably accounted for the loss of four pyridine ligands ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), according to BDE analysis which shows that the Co-N connection is more ionic than Co-O. The second stage was detected at 177.8–248.3°C intervals, displaying a weight loss of 10.89% (2.309 mg). Two successively endothermic peaks are shown on the DTA thermogram at 232.5 and 243.5°C may due to the removal

Table 10
Thermal results TG-DTA of $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$.

	TG T _{range} /°C	DTA T _{max-peaks} /°C	Peak nature	Mass loss %(mg)	Decomposition assignment	Residual %(mg)
Stage (I)	107-170	163.9	Endo	22.87 (4.848)	4(Pyr)	66.24
Stage (II)	178-248		Endo	10.89 (2.309)	2($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz}$)	(14.043)
Stage (III)	—	269.3	Endo	0.00	—	

Process under argon atmosphere, the residual mass was measured at 300°C

of two bidentate benzoate ($(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})$) and two bridged benzoates ($\mu_1\text{-Benz}$) respectively; this is explained by the angular force of the ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benzoate}$) which presents less stability than the bridged once. The DTA thermogram exhibits a final endothermic peak at 269.3°C corresponding to the melting point

5. Conclusion

In this paper, the complex $\text{Co}_2(\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benz})_2(\mu_1\text{-Benz})_2(\text{Pyr})_4$ has been synthesized and characterized. X-ray crystallographic analysis revealed that pair of cobalt (II) ions are coordinated by two bridged benzoate ligands, each cobalt has two pyridine rings and ($\mu_2(\eta_1-\eta_1)\text{-Benzoate}$) with (O-Co-O) band angle of about 60°. The synthesized compound has been characterized by different spectroscopic and analytical techniques such as UV-Visible analysis, FT-IR and Thermal analysis (TG and DTA). Density Functional Theory (DFT) calculations were used to achieve more details and accuracy in the assignment of the experimental data, also to explain some physical and chemical properties such as the band gaps of materials, the energies of dissociating molecular, the origin of the electronic transitions in UV-Vis absorption spectrum, the intermolecular/ intramolecular interactions and the chemical reactivity. The optimized molecular geometry shows that the Co (II) ions coordinated in a slightly distorted octahedral environment, where the (Co-O) bond length variations are in 2.031-2.209 Å range. All the donating sites are almost in the same plane, the pyridine rings are in apical octahedral positions. The Hirshfeld atomic charges analysis suggests that the highest concentration of the negative charge is located around the oxygen atoms especially O(1), while the Co atom, C(8), and C(1) have the highest electronic deficit; they are the most prone to a nucleophilic attack. This is in good agreement with the features of a MEP plot. The calculated band gaps suggest a high chemical reactivity and low kinetic stability of the complex at different oxidation states; the dicationic state is founded slightly more stable than the other oxidation states. The studied molecular structure shows many types of intramolecular/intermolecular, attractive and repulsive interactions. They were investigated using the NCI plot and AIM analysis; $\pi\text{-}\pi$ interactions located between cis-pyridine rings are founded. All of these interactions control the stability of the complex. The bond dissociation energies results mention that all cobalt ion-ligand bands have ionic contributions. Moreover, the electronic spectrum provided assignments for characteristic absorption bands. Good agreement between the experimental and the calculated frequencies has been observed. The thermal analysis revealed that the complex is thermally stable up to 107.7°C. However, the melting point is at 269.3°C. Furthermore, the present investigation indicates interesting *in vitro* biological activities. Indeed, it can be concluded that the tested complex could be used as a good agent with antioxidant properties against pathological damage due to free radicals inducing inflammations and infectious diseases. Moreover, the results of the antimicrobial activity encourage *in silico*/docking study of this metal complex with microbial genomes. This could give better insight into metal-genome interactions at the molecular level.

Author contributions

OK executed the research, optimized methods and participated in conceptualizing the study, drafting and revising the manuscript; NB conceived the study, wrote the manuscript and supervised the study; SZ participated in conducting the study, entering data and drafting the manuscript. SM participated in conducting the biological investigation, collecting and entering biological data and revising the manuscript; SG solved and refined the crystallographic data and performed the experimental structural analysis; AG revised the manuscript, HH conceptualized and designed the study, analyzed data, drafted and revised the manuscript; and HC participated in conducting the investigation, entering data and drafting the manuscript. All authors read and approved the final manuscript submission.

Declaration of Competing Interest

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

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgments

The authors wish gratefully to express thanks to the DGRSDT and the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for PRFU Project (B00L01UN050120180007). X-Ray data collection was performed at the Centre de Diffractométrie X from the *Institut des Sciences Chimiques de Rennes* (UMR 6226 Université de Rennes – CNRS). SG thanks Thierry Roisnel for data collection. The authors gratefully acknowledge GENCI/CINES for HPC resources/computer time (Project cpt2130), and PSMN of ENS Lyon for computing resources.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.molstruc.2022.134331](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134331).

References

- [1] M. Pajak, M. Woźniczka, A. Vogt, A. Kufelnicki, Reversible uptake of molecular oxygen by heteroligandCo(II)-l- α -amino acid-imidazole systems: equilibrium models at full mass balance, *Chem. Cent. J.* 11 (2017) 90.
- [2] N. Benbellat, K.S. Gavrilenko, Y. le Gal, O. Cador, S. Golhen, A. Gouasmia, J.M. Fabre, L. Ouahab, Co(II)-Co(II) paddlewheel complex with a redox-active ligand derived from TTF, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10440–10442.
- [3] N. Benbellat, Y. le Gal, S. Golhen, A. Gouasmia, L. Ouahab, Synthesis, characterization and X-ray structures of tetrathiafulvalene-type electron donors bearing one pyridine group, *Synth. Met.* 162 (2012) 1789–1797.
- [4] J.F. Wang, R.Y. Li, P. Li, W.K. Dong, Exploring coordination behaviors, structural characterizations and theoretical calculations of structurally different Cu(II), Co(II) and Ni(II) emissive complexes constructed from a salamo-based ligand and 4,4'-bipy, *Inorganica Chimica Acta* 518 (2021) 120247.
- [5] S. NasiriSovari, F. Zobi, Recent studies on the antimicrobial activity of transition metal complexes of groups 6–12, *Chemistry (Easton)* 2 (2020) 418–452.

- [6] A.A. García-Valdivia, F. Jannus, A. García-García, D. Choquesillo-Lazarte, B. Fernández, M. Medina-O'Donnell, J.A. Lupiáñez, J. Cepeda, F.J. Reyes-Zurita, A. Rodríguez-Diéguez, Anti-cancer and anti-inflammatory activities of a new family of coordination compounds based on divalent transition metal ions and indazole-3-carboxylic acid, *J. Inorg. Biochem.* 215 (2021) 111308.
- [7] S. Talebi, V. Amani, M. Saber-Tehrani, A. Abedi, Improvement of the biological activity of a new cobalt(III) complex through loading into a nanocarrier, and the characterization thereof, *ChemistrySelect* 4 (2019) 13235–13240.
- [8] L. Yang, D.C. Crans, S.M. Miller, A. la Cour, O.P. Anderson, P.M. Kaszynski, M.E. Godzala, L.T.D. Austin, G.R. Willisky, Cobalt(II) and cobalt(III) dipicolinate complexes: Solid state, solution, and in vivo insulin-like properties, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4859–4871.
- [9] M. Manjunatha, V. Srinivasan, S. HaseenBuvabi, Biological studies of novel 22-membered N2O2 diazadioxo macrocyclic bis-triazoles transition metal complexes: synthesis and physicochemical studies, *Mater. Today: Proc.* 47 (2021) 4538–4547.
- [10] X. Fan, J. Dong, R. Min, Y. Chen, X. Yi, J. Zhou, S. Zhang, Cobalt(II) complexes with thiosemicarbazone as potential antitumor agents: Synthesis, crystal structures, DNA interactions, and cytotoxicity, *J. Coord. Chem.* 66 (2013) 4268–4279.
- [11] G. Wei, N. Lin, Y. Gu, X. Ren, G. Zhao, S. Guang, J. Feng, H. Xu, High selectivity improvement of chemosensors through hydrogen-induced emission (HIE) for detection of Hg²⁺ in vivo and in vitro, *Sens. Actuat. B* 321 (2020) 128532.
- [12] M. Claudel, J.v. Schwarte, K.M. Fromm, New antimicrobial strategies based on metal complexes, *Chemistry (Easton)* 2 (2020) 849–899.
- [13] Y.R. Li, Z. Jia, M. Trush, Defining ROS in biology and medicine, *React. Oxyg. Spec.* 1 (2016) 9–21.
- [14] A. Phaniendra, D.B. Jestadi, L. Periyasamy, Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases, *Indian J. Clin. Biochem.* 30 (2015) 11–26.
- [15] D. Hannachi, N. el HouadaAmrane, L. Merzoud, H. Chermette, Exploring the antioxidant activity of thiaflavan compounds: a quantum chemical study, *New J. Chem.* 45 (2021) 13451–13462.
- [16] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 115–119.
- [17] G.M. Sheldrick, IUCr, a short history of SHELX, *Acta Crystallogr.* 64 (2007) 112–122.
- [18] L.J. Farrugia, IUCr, WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* 45 (2012) 849–854.
- [19] C. Mouffouk, L. Hambaba, H. Haba, S. Mouffouk, C. Bensouici, Evaluation of cytotoxic effect, anti-cholinesterase, hemolytic and antibacterial activities of the species scabiosastellata L, *Curr. Bioact. Compd.* 16 (2018) 72–79.
- [20] S. Mouffouk, L. Marcourt, M. Benkhaled, K. Boudiaf, J.L. Wolfender, H. Haba, Two new prenylated isoflavonoids from erinaceanthyllis with antioxidant and antibacterial activities, *Nat. Prod. Commun.* 12 (2017) 1065–1068.
- [21] R.J. Ruch, S. jun Cheng, J.E. Klauinig, Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea, *Carcinogenesis* 10 (1989) 1003–1008.
- [22] M.S. Blois, Antioxidant determinations by the use of a stable free radical, *Nature* 181 (1958) 1199–1200.
- [23] D. Sunmathi, R. Sivakumar, K. Ravikumar, In vitro anti-inflammatory and antiarthritic activity of ethanolic leaf extract of *Alternanthera sessilis* (L.) R.Br. ex DC and *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb, *Int. J. Adv. Pharm., Biol. Chem.* 5 (2) (2016) 2277–4688.
- [24] E.J. Baerends, T. Ziegler, A.J. Atkins, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, D.V. Chulhai, L. Deng, R.M. Dickson, J.M. Dieterich, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G. van Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E. van Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C.A. Peeples, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodriguez, P. Ros, R. Rüger, P.R.T. Schipper, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Verhoof, L. Ver-sluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev, ADF2016.01, ADF2016.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2016 <http://www.Scm.Com> (n.d.).
- [25] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [27] G. Scalmani, M.J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 094107.
- [28] M. Kohout, DGrid, DGrid, Version 4.3, Radebeul. (n.d.).
- [29] Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <https://www.chemcraftprog.com>, Chemcraft - Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations. <https://www.chemcraftprog.com> (n.d.).
- [30] T. Ziegler, A. Rauk, On the calculation of bonding energies by the Hartree-Fock Slater method, *Theor. Chim. Acta* 46 (1977) 1–10.
- [31] T. Koopmans, T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwertenzu den EinzelnenElektronenEines Atoms, *Physica* 1 (1934) 104–113.
- [32] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: the density functional viewpoint, *J. Chem. Phys.* 68 (2008) 3801.
- [33] R.G. Parr, L.v. Szentpály, S. Liu, Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1922–1924.
- [34] H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density functional theory, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 129–154.
- [35] F.L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta* 44 (1977) 129–138.
- [36] v. Tognetti, L. Joubert, Density functional theory and Bader's atoms-in-molecules theory: towards a vivid dialogue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 14539–14550.
- [37] R.F.W. Bader, H. Essén, The characterization of atomic interactions, *J. Chem. Phys.* 80 (1983) 1943–1960.
- [38] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, From weak to strong interactions: a comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H...F–Y systems, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 5529.
- [39] A.N. Egorova, V.G. Tsirel'son, Electron distribution and chemical bonding in M3(XO4)2 molecules (M = Mg, Cu; X = P, V) as determined by Ab initio calculations, *Russ. J. Inorg. Chem.* 51 (2006) 941–948.
- [40] D. Maraballo, R. Bianchi, G. Gervasio, F. Cargnoni, An experimental (120 K) and theoretical electron-density study of KMnO₄ and KClO₄, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 60 (2004) 494–501.
- [41] C. Bo, M. Costas, J.M. Poblet, M.M. Rohmer, M. Benard, Electronic structure of Rh₂(μ-CO)(CO)₂(H₂PCH₂PH₂)₂. An example of a non-A-frame structure, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 3298–3306.
- [42] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11154–11161.
- [43] S. Trabelsi, N. Issaoui, S.A. Brandán, F. Bardak, T. Roisnel, A. Atac, H. Marouani, Synthesis and physico-chemical properties of a novel chromate compound with potential biological applications, bis(2-phenylethylammonium) chromate(VI), *J. Mol. Struct.* 1185 (2019) 168–182.
- [44] P. Su, Z. Chen, W. Wu, An energy decomposition analysis study for intramolecular non-covalent interaction, *Chem. Phys. Lett.* 635 (2015) 250–256.
- [45] T. Lu, F. Chen, Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm, *J. Mol. Graphics Modell.* 38 (2012) 314–323.
- [46] E. Scrocco, J. Tomasi, Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials, *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 115–193.
- [47] J. Andres, S. Berski, J. Contreras-García, P. Gonzalez-Navarrete, Following the molecular mechanism for the NH₃ + LiH → LiNH₂ + H₂ chemical reaction: a study based on the joint use of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and noncovalent interaction (NCI) index, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 1663–1672.
- [48] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing noncovalent interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 6498–6506.
- [49] P. Politzer, P. R Laurence, K. Jayasuriya, Molecular electrostatic potentials: an effective tool for the elucidation of biochemical phenomena, *Environ. Health Perspect.* 61 (1985) 191–202.
- [50] J.S. Murray, P. Politzer, The electrostatic potential: an overview, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 153–163.
- [51] S.R. Gadre, C.H. Suresh, N. Mohan, Electrostatic potential topology for probing molecular structure, *Bond. React. Molec.* 26 (2021) 3289.
- [52] S. Lakshminarayanan, v. Jayasingh, K. Murugesan, N. Selvapalam, G. Dass, Molecular electrostatic potential (MEP) surface analysis of chemo sensors: an extra supporting hand for strength, selectivity & non-traditional interactions, *J. Photochem. Photobiol.* 6 (2021) 100022.
- [53] J.M. Campanario, E. Bronchalo, M.A. Hidalgo, An effective approach for teaching intermolecular interactions, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 761.
- [54] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions, I, *J. Chem. Phys.* 23 (2004) 1833.
- [55] A.E. Reed, F. Weinhold, Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer, *J. Chem. Phys.* 78 (1988) 4066.
- [56] R.G. Parr, W. Yang, Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (2002) 4049–4050.
- [57] K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *Science* (1979) 218 (1982) 747–754.
- [58] W. Yang, W.J. Mortier, The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (2002) 5708–5711.
- [59] H. Chermette, Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 699–721.
- [60] M.E. Casida, H. Chermette, D. Jacquemin, Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 914 (2009) 1–2.
- [61] M.E. Casida, Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 914 (2009) 3–18.
- [62] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.

- [63] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [64] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [65] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [66] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [67] O.V. Gritsenko, P.R.T. Schipper, E.J. Baerends, Ensuring proper short-range and asymptotic behavior of the exchange-correlation Kohn-Sham potential by modeling with a statistical average of different orbital model potentials, *Int. J. Quantum Chem.* 76 (2000) 407–419.
- [68] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57.
- [69] A. Stolaroff, J. Rio, C. Latouche, Accurate computations to simulate the phosphorescence spectra of large transition complexes: simulated colors match experiment, *New J. Chem.* 43 (2019) 11903–11911.
- [70] A. Stolaroff, C. Latouche, Accurate Ab initio calculations on various PV-based materials: which functional to be used? *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 8467–8478.
- [71] C. Latouche, D. Skouteris, F. Palazzetti, V. Barone, TD-DFT benchmark on inorganic Pt (II) and Ir (III) complexes, *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015) 3281–3289.
- [72] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G.E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, TD-DFT performance for the visible absorption spectra of organic dyes: conventional versus long-range hybrids, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2007) 123–135.
- [73] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G. Scalmani, M.J. Frisch, R. Kobayashi, C. Adamo, Assessment of the efficiency of long-range corrected functionals for some properties of large compounds, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 144105.
- [74] E.A. Perpète, F. Maurel, D. Jacquemin, TD-DFT investigation of diarylethene dyes with cyclopentene, dihydrothiophene, and dihydropyrrole bridges, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 5528–5535.
- [75] E.A. Perpète, J. Preat, J.M. André, D. Jacquemin, An ab initio study of the absorption spectra of indirubin, isoindigo, and related derivatives, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 5629–5635.
- [76] J.L. Liao, P. Rajakannu, S.H. Liu, G.H. Lee, P.T. Chou, A.K.Y. Jen, Y. Chi, Iridium(III) complexes bearing tridentate chromophoric chelate: phosphorescence fine-tuned by phosphine and hydride ancillary, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 8287–8298.
- [77] M. Seth, T. Ziegler, Range-separated exchange functionals with Slater-type functions, *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 901–907.
- [78] A.A. Al-Amieri, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, Antifungal and antioxidant activities of pyrrolidone thiosemicarbazone complexes, *Bioinorg. Chem. Appl.* (2012) 1–6.
- [79] S. Shaygan, H. Pasdar, N. Foroughifar, M. Davallo, F. Motiee, Cobalt (II) complexes with schiff base ligands derived from terephthalaldehyde and ortho-substituted anilines: synthesis, Charact. *Antibact. Activ. Appl. Sci.* 8 (2018) 385.
- [80] B.B. Beyene, A.M. Mihirteu, M.T. Ayana, A.W. Yibeltal, Synthesis, characterization and antibacterial activity of metalloporphyrins: role of central metal ion, *Result. Chem.* 2 (2020) 100073.
- [81] E. Kouris, S. Kalogiannis, F. Perdih, I. Turel, G. Psomas, Cobalt(II) complexes of sparfloxacin: characterization, structure, antimicrobial activity and interaction with DNA and albumins, *J. Inorg. Biochem.* 163 (2016) 18–27.
- [82] S. Mohanapriya, S.Vairam Muthukumar, Synthesis, characterization, thermal behavior and antimicrobial activity of 3-methyl benzoate complexes of transition metal with hydrazine, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 30 (2016) 241–252.
- [83] M. Jafari, M. Salehi, M. Kubicki, A. Arab, A. Khaleghian, DFT studies and antioxidant activity of Schiff base metal complexes of 2-aminopyridine. Crystal structures of cobalt(II) and zinc(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta* 462 (2017) 329–335.
- [84] A. Benhassine, H. Boulebd, B. Anak, A. Bouraiou, S. Bouacida, M. Bencharif, A. Belfaitah, Cobalt(II) complexes based on (1-methyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl) methanol derivative: synthesis, crystal structure, spectroscopy, DFT calculations, and antioxidant activity, *J. Coord. Chem.* 71 (2018) 311–328.
- [85] F. Collin, Chemical basis of reactive oxygen species reactivity and involvement in neurodegenerative diseases, *Int. J. Mol. Sci.* 20 (2019) 2407.
- [86] C. Wang, Y. Wu, Y. Qu, K. Zhao, J. Xu, X. Xia, H. Wu, Synthesis, structure and antioxidant properties of manganese(II), zinc(II) and cobalt(II) complexes with bis(benzimidazol-2-ylmethyl)allylamine, *Transition Met. Chem.* 45 (2020) 523–529.
- [87] G. Swiderski, A. Jabłonska-Trypuc, M. Kalinowska, R. Swisłocka, D. Karpowicz, M. Magnuszewska, W. Lewandowski, Spectroscopic, theoretical and antioxidant study of 3d-transition metals (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) complexes with cichoric acid, *Materials* 13 (2020) 3102.
- [88] U. Sani, S. Dailami, Synthesis, characterization, antimicrobial activity and antioxidant studies of metal (II) complexes of schiff base derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and hydrazine monohydrate, *ChemSearch J.* 6 (2016) 35–41.
- [89] S Trifunski, D Ardelean, Synthesis, characterization and antioxidant activity of Co (II) and Cd (II) complexes with quercetin, *Rev. Chim.* 67 (2016) 2422–2424.
- [90] N. Amiri, S. Nouir, M. Hajji, T. Roisnel, T. Guerfel, G. Simonneaux, H. Nasri, Synthesis, structure, photophysical properties and biological activity of a cobalt(II) coordination complex with 4,4'-bipyridine and porphyrin chelating ligands, *J. Saudi Chem. Soc.* 23 (2019) 781–794.
- [91] W. Lad, A. O'connar, L. Latore, O. Dennis, S. Ringer, J.A. Whittaker, J. Conrad, B. Vogler, H. Rosner, W. Kraus, The in vitro anti-denaturation effects induced by natural products and non-steroidal compounds in heat treated (immunogenic) bovine serum albumin is proposed as a screening assay for the detection of anti-inflammatory compounds, without the use of animals, in the early stages of the drug discovery process, *West Indian Med. J.* 57 (2008) 327–331.