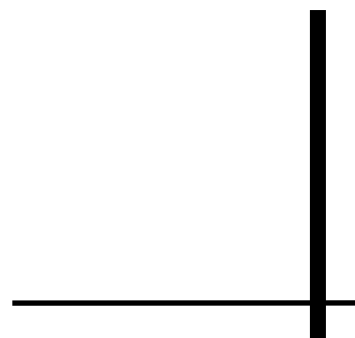


*Structures étendues et discrètes dans
la chimie de coordination en utilisant
des ligands type base de Schiff
tridentates et cyano bis-phosphonates*

Résumé



Catalin MAXIM

Thèse en cotutelle entre l'Université de Bucarest, Roumanie et l'Université d'Angers, France

soutenue le 18 Décembre 2009 à Bucarest

Sommaire

A. Partie bibliographique

Chapitre I

- I.1** Métalo-ligands utilisés dans la thèse
- I.2** Complexes cuivre(II)-bases de Schiff tridentates, précurseurs pour des systèmes hétérométalliques
 - I.2.1 Systèmes avec une structure discrète
 - I.2.2 Systèmes étendus monodimensionnels
- I.3** Références bibliographiques

B. Résultats et Discussion

Chapitre II

- Complexes cationiques [Cu-base de Schiff tridentate], précurseurs pour des systèmes supramoléculaires multi métalliques*
- II.1** Synthèse et caractérisation des précurseurs [Cu-base de Schiff tridentate]
 - II.1.1 Synthèse et caractérisation du précurseur [Cu(salampy)(H₂O)(ClO₄)]
 - II.1.2 Synthèse et caractérisation du précurseur [Cu₂(saldmen)₂(μ-H₂O)(H₂O)₂](ClO₄)₂·2H₂O
 - II.1.3 Synthèse et caractérisation du précurseur [Cu₂(salaepypH)₂(μ-OH)(H₂O)₂](ClO₄)₃·0.5 H₂O

- II.2 Systèmes homo métalliques discrets et étendus type [Cu-base de Schiff tridentate]-anion carboxylate**
- II.2.1 Synthèse et caractérisation du composé [Cu₂(salampy)₂(H₂trim)₂]
- II.2.2 Synthèse et caractérisation du composé ¹_∞[Cu₂(salaepy)₂(Htrim)]
- II.2.3 Synthèse et caractérisation du composé [Cu₂(salampy)₂(Hhiza)]
- II.2.4 Synthèse et caractérisation du composé [Cu₂(salaepy)₂(tfa)]
- II.2.5 Synthèse et caractérisation du composé [Cu(saldmen)(Hfum)]
- II.2.6 Synthèse et caractérisation du composé [Cu₄(salepy)₄(muc)](ClO₄)₂
- II.3 Systèmes Multimétalliques type [Cu-base de Schiff tridentate]-[M(CN)₂]⁻**
- II.3.1 Synthèse et caractérisation du composé {Cu(saldmen)(H₂O)[Ag(CN)₂]}₂
- II.3.2 Synthèse et caractérisation du composé ¹_∞{Cu₂(salaepypH)₂(CN)[Ag(CN)₂]}·2ClO₄·4H₂O}
- II.3.3 Synthèse et caractérisation des composés ¹_∞{Cu^{II}(salaepy)[M^I(CN)₂]}₂
- II.4 Systèmes homo métalliques [Cu-base de Schiff tridentate]-bpe**
- II.4.1 Synthèse et caractérisation du composé ¹_∞[Cu(salaepy)(bpe)(ClO₄)(CH₃OH)]
- II.4.2 Caractérisation spectrale du composé ¹_∞[Cu(salaepy)(bpe)(ClO₄)(CH₃OH)]
- II.5 Systèmes hétérométalliques [Cu-base de Schiff tridentate] -anion Reinecke**
- II.5.1 Synthèse et caractérisation structurale du composé [Cu₂(salaepy)₂{Cr(SCN)₄(NH₃)₂}₂]
- II.5.2 Caractérisation spectrale et magnétique du composé [Cu₂(salaepy)₂{Cr(SCN)₄(NH₃)₂}₂]
- II.6 FeCu₆ une molécule absente de la famille MCu₆**
- II.6.1 Synthèse et caractérisation structurale des composés [Cu^{II}(saldmen)(H₂O)]₆{M^{III}(CN)₆}(ClO₄)₃·8H₂O (M = Co^{III}, Fe^{III}, Cr^{III})
- II.6.2 Caractérisation spectrale des composés [Cu^{II}(saldmen)(H₂O)]₆{M^{III}(CN)₆}(ClO₄)₃·8H₂O
- II.6.3 Caractérisation magnétique des composés [Cu^{II}(saldmen)(H₂O)]₆{M^{III}(CN)₆}(ClO₄)₃·8H₂O
- II.7 Vers des nouveaux composés photomagnétiques en utilisant des complexes cationiques [Cu-base de Schiff tridentate]**
- II.7.1 Caractérisation structurale du composé pentanucléaire [Mo(CN)₈{Cu(salampy)}₂{Cu(salampy)(H₂O)}₂].6H₂O
- II.7.2 Caractérisation structurale du composé decanucléaire [Mo(CN)₈{Cu(salaepy)}₃{Cu(salaepy)(H₂O)}₂].10H₂O
- II.7.3 Caractérisation spectrale des composés avec des propriétés photomagnétiques
- II.7.4 Caractérisation photomagnétique
- II.8 Références bibliographiques**
- Chapitre III Systèmes [Zn-base de Schiff tridentate]**
- III.1 Synthèse et caractérisation des précurseurs [Zn-base de Schiff tridentate]**

- III.1.1 Synthèse et caractérisation du composé $[\text{Zn}_3(\text{saldmen})_3(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$
- III.1.2 Synthèse et caractérisation du composé $[\text{Zn}_2(\text{salaepy})_2](\text{NO}_3)_2$
- III.2 **Synthèse et caractérisation du composé $\{\text{Zn}(\text{salaepy})[\text{Au}(\text{CN})_2]\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**
- III.3 **Références bibliographiques**
- Chapitre IV** *Structures étendues et discrètes obtenues en utilisant le ligand cyano bis-phosphonate*
- IV.1 Synthèse et caractérisation des ligands cyano bis-phosphonates (bifCN)
- IV.2 Synthèse et caractérisation du composé $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- IV.3 Synthèse et caractérisation du composé ${}^2_{\infty}\{[(\text{Fe}(\text{bifCN})_3)_3\text{Ag}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{ClO}_4\}$
- IV.4 Synthèse et caractérisation des composés type $[(\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O})_2) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Ln = La, Pr, Nd)
- IV.5 Synthèse et caractérisation des composés type $[(\text{Ln}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O})) \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)
- IV.6 Synthèse et caractérisation du composé $[(\text{Eu}(\text{bifCN})_3(\text{H}_2\text{O}))_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- IV.7 **Références bibliographiques**
- Chapitre V** *Systèmes homométalliques obtenus en utilisant le ligand de symétrie C3 tri(fofonat)-1,3,5-triazine*
- V.1 Synthèse et caractérisation du composé 2,4,6-tris(dimetoxi-phosphonate)-1,3,5-triazine (L)
- V.2 Synthèse et caractérisation structurale des systèmes multimétalliques contenant le ligand tris(phosphonate)-triazine (L)
- V.3 Caractérisation spectrale des systèmes multimétalliques contenant le ligand tris(phosphonate)-triazine (L)
- V.4 Caractérisation magnétique des systèmes multimétalliques contenant le ligand tris(phosphonate)-triazine (L)
- V.5 **Références bibliographiques**

Conclusions

Annexes

Les combinaisons complexes polynucléaires présentent un très grand intérêt dans la chimie de coordination d'aujourd'hui.¹ Il y a des systèmes oligo-nucléaires, qui présentent des nucléarités différentes, ou des polymères de coordination mono-, bi- et tridimensionnels. Les combinaisons complexes oligo-nucléaires (avec des ions métalliques identiques ou différents) présentent des propriétés intéressantes (magnétiques, optiques ou électrochimiques). Par ailleurs, les systèmes aux structures étendues constituent un chapitre important de l'ingénierie cristalline: obtention des aimants monodimensionnels (*Single Chain Magnets*), systèmes pour l'adsorption des petites molécules, catalyse, conducteurs moléculaires.

Les moyens employés pour diriger la synthèse vers un certain type d'architecture moléculaire reposent à la fois sur l'ion métallique et sa préférence pour une certaine stéréochimie de coordination, et sur la morphologie du ligand utilisé en tant qu'espaceur.² L'utilisation d'autres ligands pour bloquer une partie des sites de coordination de l'ion métallique peut permettre la synthèse d'un certain polymère de coordination, avec une certaine dimensionnalité.

En utilisant des ligands qui peuvent répondre à un certain objectif, la chimie coordinative est une partie importante de la chimie supramoléculaire, notamment la chimie métallo-supramoléculaire.

Les investigations cette thèse de doctorat se trouvent dans cette partie de la chimie coordinative. On a synthétisé une famille de systèmes complexes homo- et hétéro-métalliques en utilisant des combinaisons complexes de cuivre(II)-base de Schiff tridentate comme précurseurs, ainsi que des nouveaux ligands phosphonates intéressants dans l'ingénierie cristalline.

¹ (a) Constable, E. C. in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, ed. Lehn, J.-M.; Atwood, L.; Davis, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F., Pergamon, Oxford, **1996**, Vol. 9, 213. (b) Kitagawa, S.; Matsuda, R. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2490. (c) Perry IV, J. J.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1400

² (a) S. Kitakawa, T. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2334; (b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 357; (c) G. R. Desiraju, in F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibasaki (Eds.) *Stimulating Concepts in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim. **1999**, p. 293

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre est partagé en deux sous-chapitres, qui consistent en une discussion des différents résultats de la littérature des systèmes étendus et discrets obtenus par l'utilisation des bases de Schiff tridentates. Le premier sous-chapitre analyse les métallo-ligands utilisés dans la thèse et les raisons pour lesquelles nous avons utilisé ces précurseurs dans la stratégie *building-block*.

Le deuxième sous-chapitre se décompose en deux parties. La première regroupe les données bibliographiques des systèmes discrets homo-, et hétéro-nucléaires générés par des complexes cationiques cuivre(II)-base de Schiff tridentate et différents métalo-ligands.³ Dans la deuxième partie, nous présenterons les structures cristallines des polymères de coordination des complexes cationiques cuivre(II)-base de Schiff tridentate et divers co-ligands. Pour une partie des composés nous avons aussi présenté les propriétés magnétiques

Les contributions originales sont présentées dans les chapitres II-V.

Le deuxième chapitre regroupe entièrement les résultats de la préparation et caractérisation des systèmes moléculaires et supramoléculaires construits en utilisant des unités *building-block* monocationiques $[\text{Cu}(\text{base de Schiff tridentate})]^+$, schéma II.1.

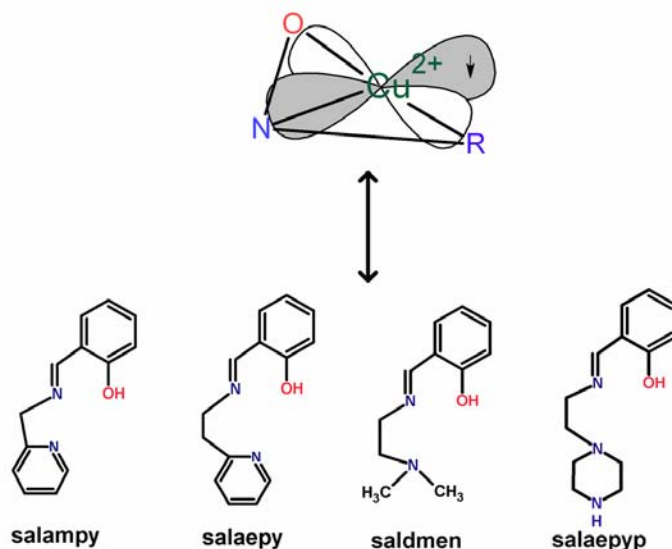


Schéma II.1 Ligands base de Schiff utilisés pour l'obtention des complexes multi métalliques

On a synthétisé trois nouveaux précurseurs, mono- et binucléaires: $[\text{Cu}(\text{salampy})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]$, $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et

³ (a) K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Progr. Inorg. Chem.*, **45**, **1997**, 283; (b) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scullier, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **190-192**, **1999**, 1023; (c) M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.*, **198**, **2000**, 313; (d) J. Černák, M. Orendáč, I. Potočňák, J. Chomič, A. Orendáčová, J. Skoršepa, A. Feher, *Coord. Chem. Rev.*, **224**, **2002**, 51

$[\text{Cu}_2(\text{salaepyp})_2(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Le deuxième composé représente un cas rare d'un complexe qui présente une molécule d'eau en pont (figure II.7).

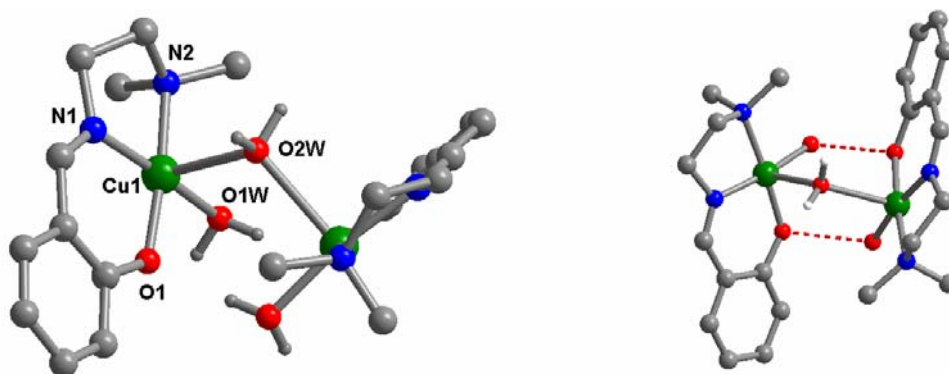


Figure II.7 Structure cristalline du composé 1 et liaison hydrogène intermoléculaires.

Les trois ligands type base de Schiff tridentates sont obtenus par la réaction de l'aldéhyde salicylique avec 2-aminométhyle-pyridine (Hsalampy), N,N-diméthylethylendiamine (Hsaldmen) et 2-aminoethyle-pipérazine (Hsalaepyp). Un quatrième précurseur,⁴ connu dans la littérature, a été obtenu par l'utilisation de la base de Schiff dérivée de l'aldéhyde salicylique et 2-aminoethyle-pyridine (Hsalaepy).

En partant de ces quatre précurseurs nous avons obtenu une chimie extrêmement riche et intéressante en utilisant les ligands suivants comme *spacer*:

(1) *anions polycarboxylate* (dérivés de l'acide trimésique, téréphthalique, fumarique, muconique, 5-hydroxy-isophthalique). Le composé $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{H}_2\text{trim})_2]$ **4** s'obtient par la réaction du complexe mononucléaire **1** et l'acide trimésique.

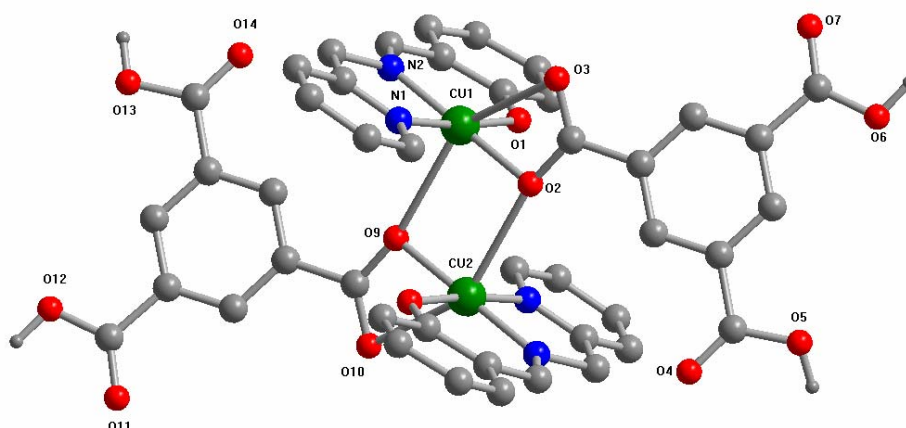


Figure II.21 Structure cristalline du composé 4

⁴ Y. Ye-Gao, C. Chung-Kai, W. Wing-Tak, *Chem. J. of Chinese Universities*, **1998**, *19*, 1546.

Les ions de cuivre(II) sont connectés par deux ponts monoatomiques carboxylate, provenant de deux molécules d'acide trimésique monodéprotoné (figure II.21). Au niveau supramoléculaire les unités dinucléaires interagissent par des interactions non covalentes de π - π *stacking*, formées entre les noyaux aromatiques des anions trimésate (3.60 – 3.79 Å), conduisant à des chaînes supramoléculaires au long d'axe *a*. Les investigations cryomagnétiques d'espèce **4** relève de faibles interactions antiferromagnétiques à travers le pont carboxylate ($J = -14,7 \text{ cm}^{-1}$), figure II.27.

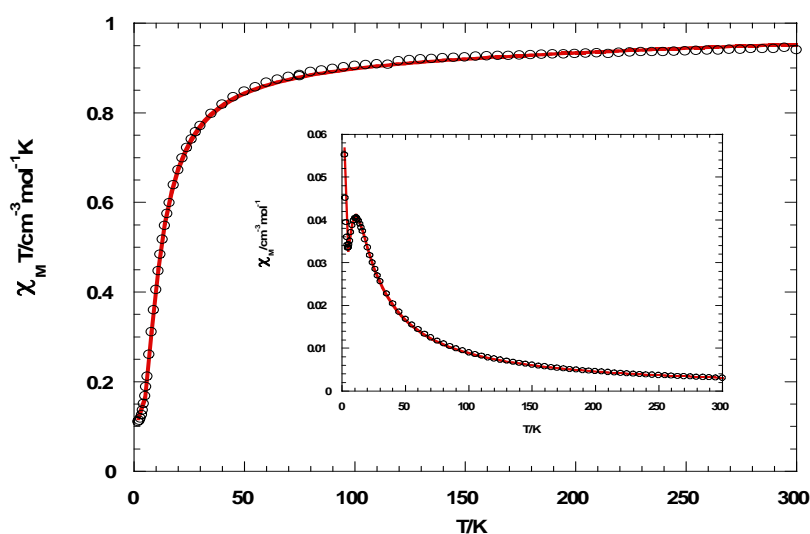


Figure II.27 Etude magnétique du composé **4**

Le composé **5** a été obtenu en utilisant l'acide trimésique comme co-ligand, mais en changeant le degré de protonation de l'acide, *i.e.* deux moles d'hydroxyde de lithium à un mol d'acide pour ce composé, et aussi le dérivé d'amino-ethylpyridine.

La structure du complexe est du type polymère, monodimensionnelle, dans laquelle les unités dinucléaires sont connectées par les ponts 1,3-trimésate (figure II.28).

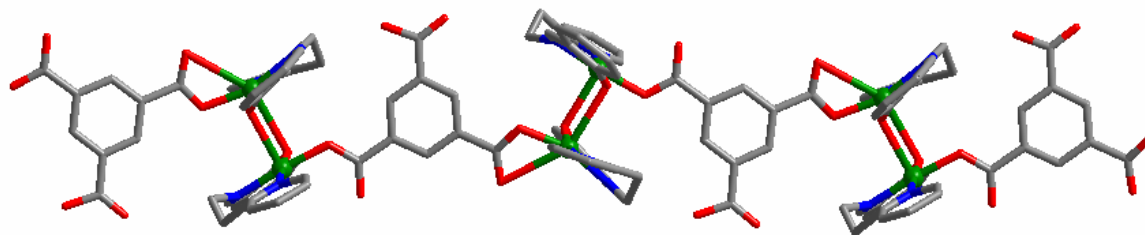


Figure II.28 La structure monodimensionnelle du composé **5**

Les chaînes interagissent par des liaisons d'hydrogène formés entre les groupements OH d'un carboxylate libre et l'atome d'oxygène d'un autre groupement carboxylate adjacent, conduisant à des couches dans le plan *ab* (figure II.30).

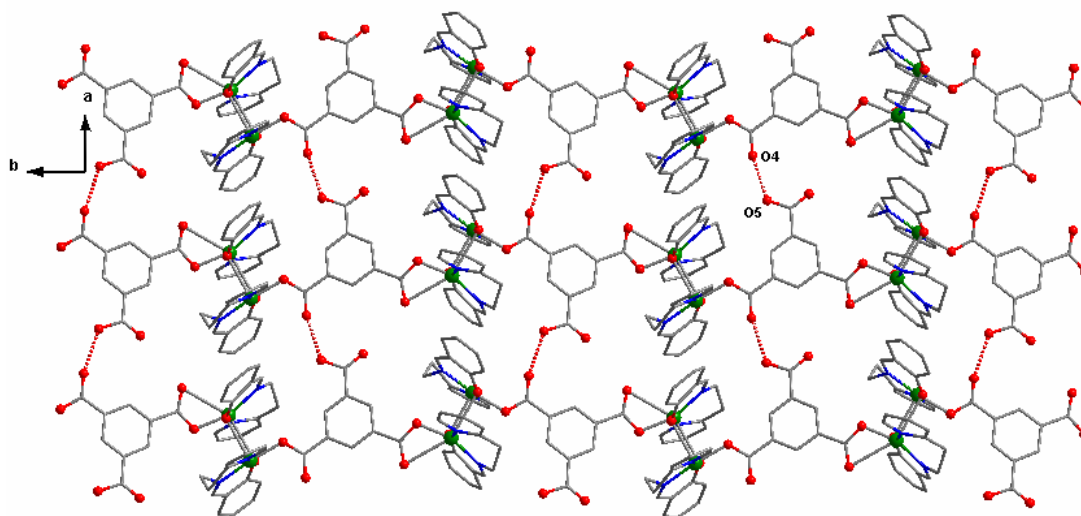


Figure II.30 Structure bidimensionnelle formée par des liaisons d'hydrogène dans le complexe **5**.

Pour l'obtention du complexe $[\text{Cu}_2(\text{salampy})_2(\text{Hhiza})]$ **6** on a choisi l'acide hydroxyisophthalique et le composé mononucléaire **1**. Le composé **6** est un complexe dinucléaire, dans lequel deux unités Cu-base de Schiff tridentate sont liées par un groupement carboxylate bidentate en pont. Les groupements carboxylate non-coordinés d'un dimère réalisent des liaisons d'hydrogène avec les groupements hydroxy des unités adjacentes, conduisant à une chaîne en *zig-zag* (figure II.35).

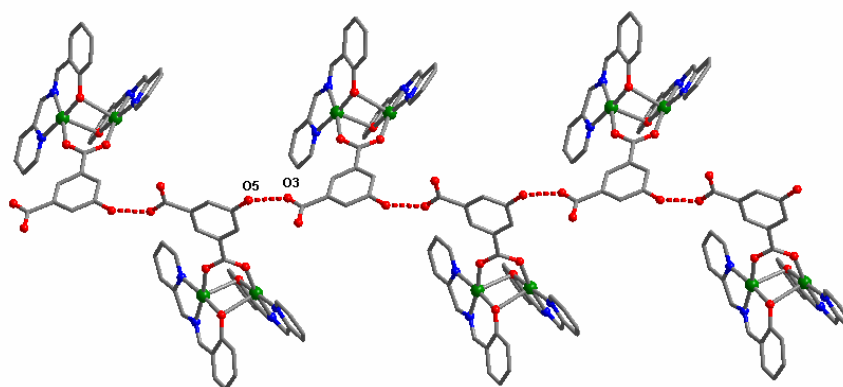


Figure II.35. Chaînes supramoléculaires dans **6**.

En utilisant comme espaceur l'anion muconique on obtient le composé **9**, un tétranucléaire symétrique, dans lequel deux unités Cu-base de Schiff tridentate sont liées par un pont acide muconique. (figure II.47).

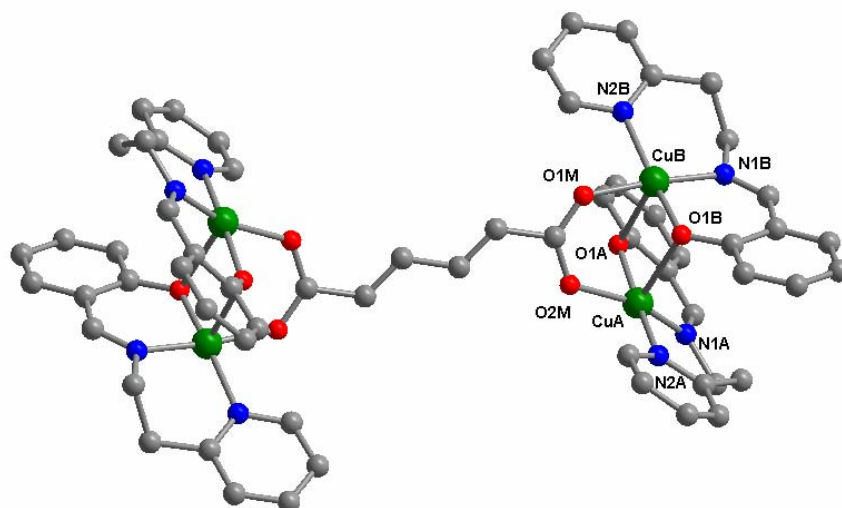


Figure II 47. Structure tetranucléaire du composé 9.

Au niveau supramoléculaire on observe l'apparition des chaînes grâce à des interactions aromatiques, conduisant à une architecture *brick-wall*. Nous avons effectué une étude magnétique pour ce composé. A cause des interactions aromatiques on a introduit le terme de Weiss, θ , et nous avons obtenu les paramètres suivants: $J = -2.07 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0.81 \text{ K}$, $g = 2.11$.

(2) *anions dicyanométallate*, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Le complexe $\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}$ **10** s'obtient par la réaction entre le composé $[\text{Cu}_2(\text{saldmen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **2** et le complexe métallique $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. La structure cristalline consiste en dimères supramoléculaires qui se forment grâce à des liaisons d'hydrogène établies entre les complexes bimétalliques $\{\text{Cu}(\text{saldmen})(\text{H}_2\text{O})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\}$. Les dimères tétramétalliques interagissent par la suite par des liaisons d'hydrogène établies entre la molécule d'eau situé dans la position axiale et un atome d'azote du groupement cyano non-coordiné, pour donner une double chaîne supramoléculaire (figure II.55).

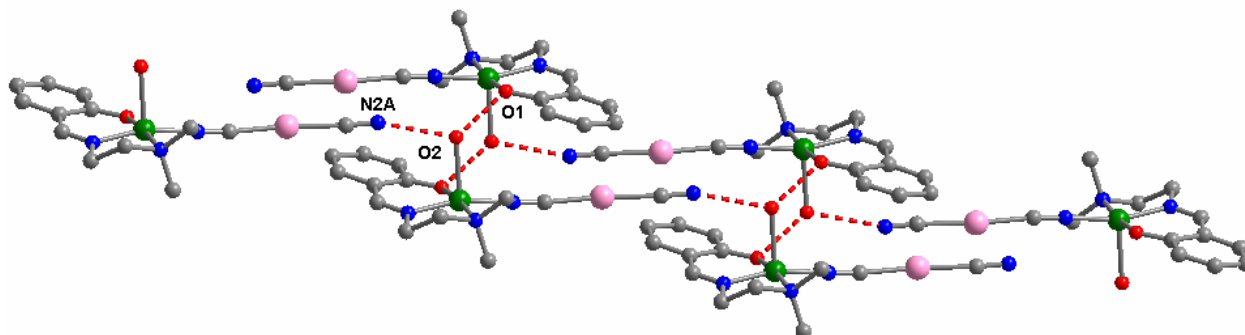


Figure II.55 Chaînes supramoléculaires en 10.

L'unité centrale du système hétéro-métallique ${}^1_{\infty}\{\text{Cu}_2(\text{salaepyp})_2(\text{CN})[\text{Ag}(\text{CN})_2]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ **11** est représentée par le dimère Cu(II)-(CN)-Cu(II). Ensuite ces dimères sont liés par des ponts $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ pour conduire à une structure monodimensionnelle, type chaîne en zig-zag (figure II.62).

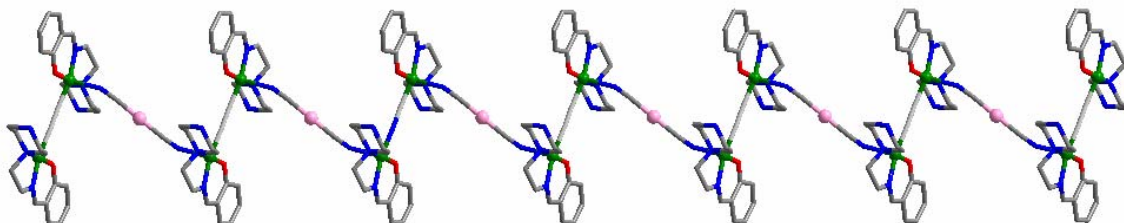


Figure II.62 La structure du composé **11**.

Les complexes ${}_{\infty}\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{salaepy})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]\}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{\text{I}}$ **12**, Ag^{I} **13**) s'obtiennent en partant du précurseur dérivé d'aminoethylpyridine et $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, respectivement KCN. La structure est monodimensionnelle, de type chaîne bimétallique $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$, respectivement $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$, formée à l'aide des pont cyanure (figure II.70).

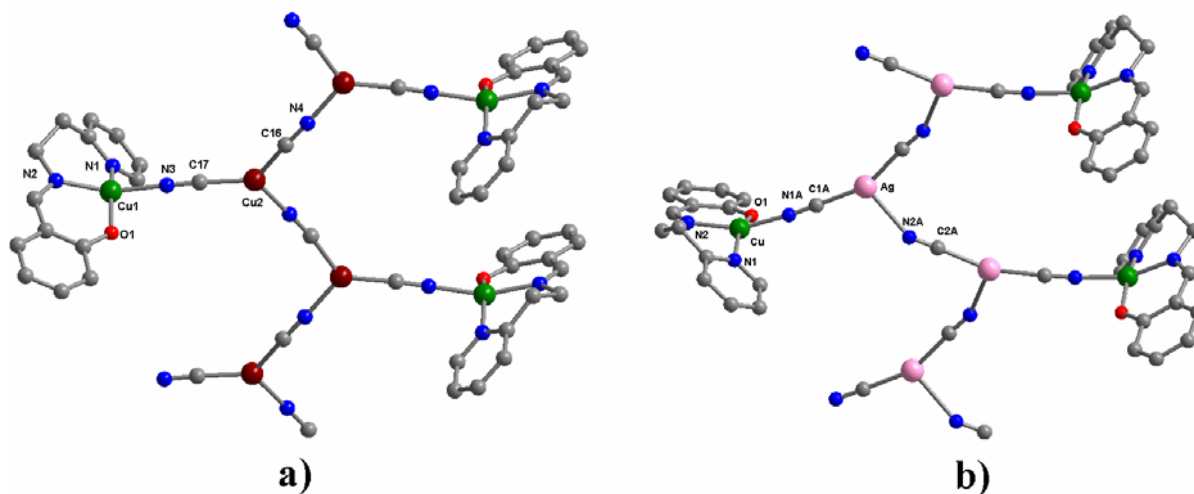


Figure II.70 a) Structure cristalline du composé **12** b) Structure cristalline du composé **13**.

Les mesures magnétiques des complexes **10** et **11** ont relevé des interactions faibles antiferromagnétiques pour **10**, $J = -1.78 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -1.03 \text{ K}$, $g = 2.18$, et de interactions fortes pour **11** (figure II.69), $J = -55.23 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -2.3 \text{ K}$.

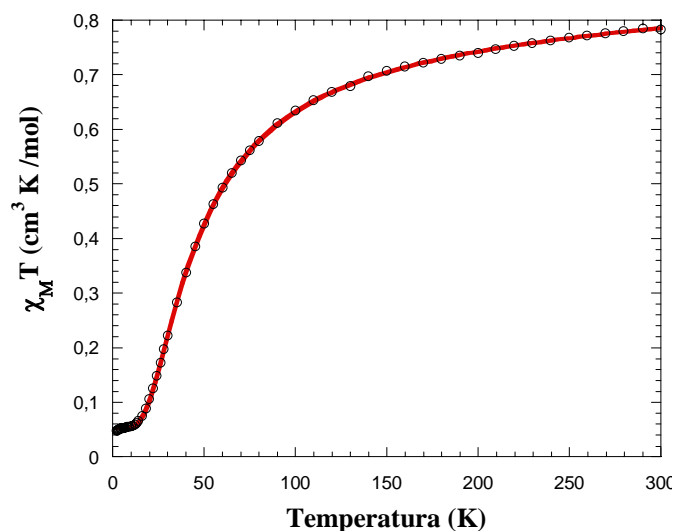


Figure II.69 Etude magnétique du composé 11.

(3) *ligands linéaires divergents* (bis-pyridyl-éthène). Le composé $^1_\infty[\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{bpe})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})]$ **14** a été synthétisé en utilisant la stratégie *node and spacer*. Comme noeud on a choisi le complexe cationique Cu-base de Schiff tridentate, et comme espaceur le bis-pyridyl-éthène (bpe), en rapport 1:1. La structure est de type polymère de coordination, une chaîne en *zig-zag*, dans lequel les unités mononucléaires sont liées par des ponts bis-pyridyl-éthène (figure II.75). Au niveau structural il y a deux chaînes différentes cristallographiquement, associées aux ions de cuivre Cu1 et Cu2. Ces deux chaînes se propagent au long des directions cristallographiques [1 0 -1], respectivement [1 -1 0].

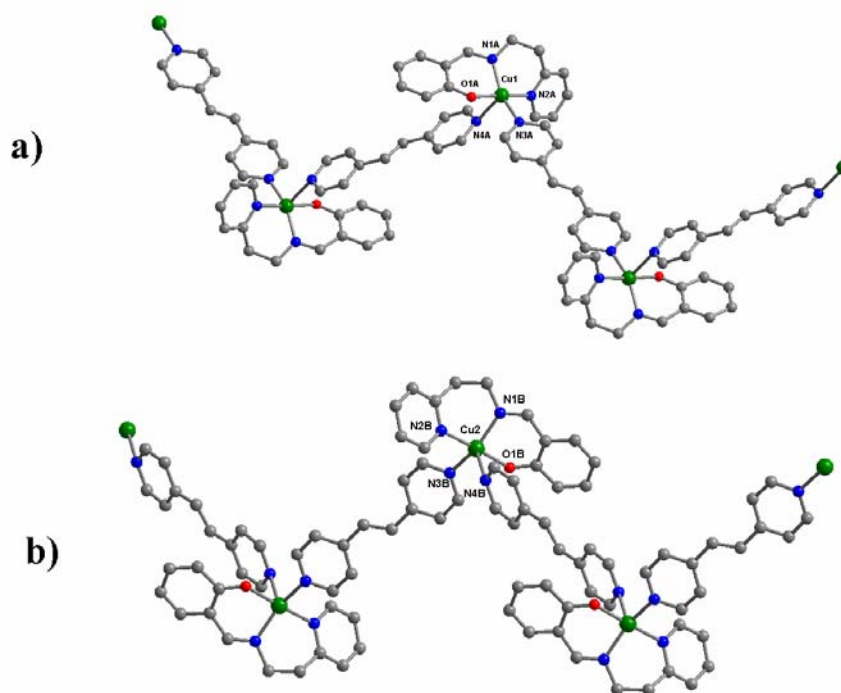


Figura II 75 Structure cristalline du composé 14.

(4) *métallo-ligands* (anion Reinecke, hexacyano-métallates; octacyano-molibdate).

Un premier système est le complexe tétranucléaire symétrique Cr(III)-Cu(II)-Cu(II)-Cr(III) [$\{Cu_2(salaepy)_2\{Cr(SCN)_4(NH_3)_2\}_2$] figure II.81.

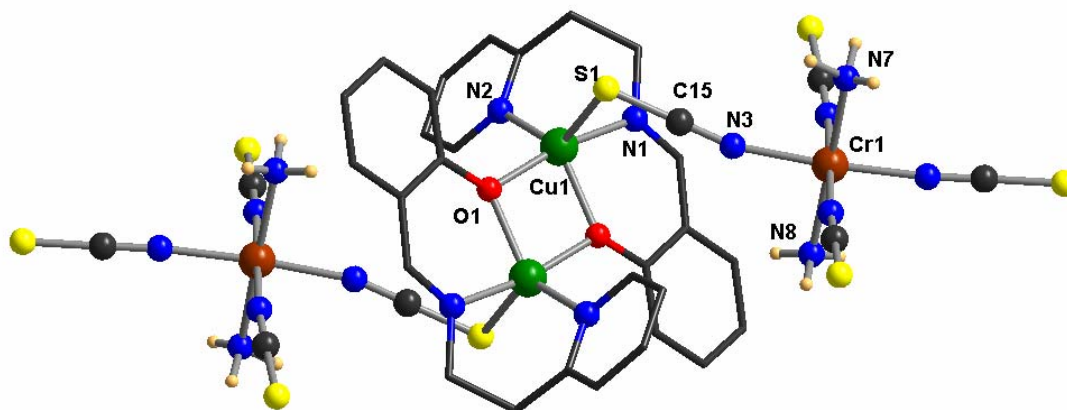


Figure II. 81 Structure tétranucléaire du composé 15.

Les ions Cr(III) et Cu(II) sont connectés par des ponts sulfocyanure. Les deux unités $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$ sont situées en *trans* par rapport au plan de l'unité dinucléaire Cu(II)-Cu(II). L'étude magnétique du composé a démontré un très fort couplage antiferromagnétique intra-dimères Cu(II)-Cu(II), figure II.86.

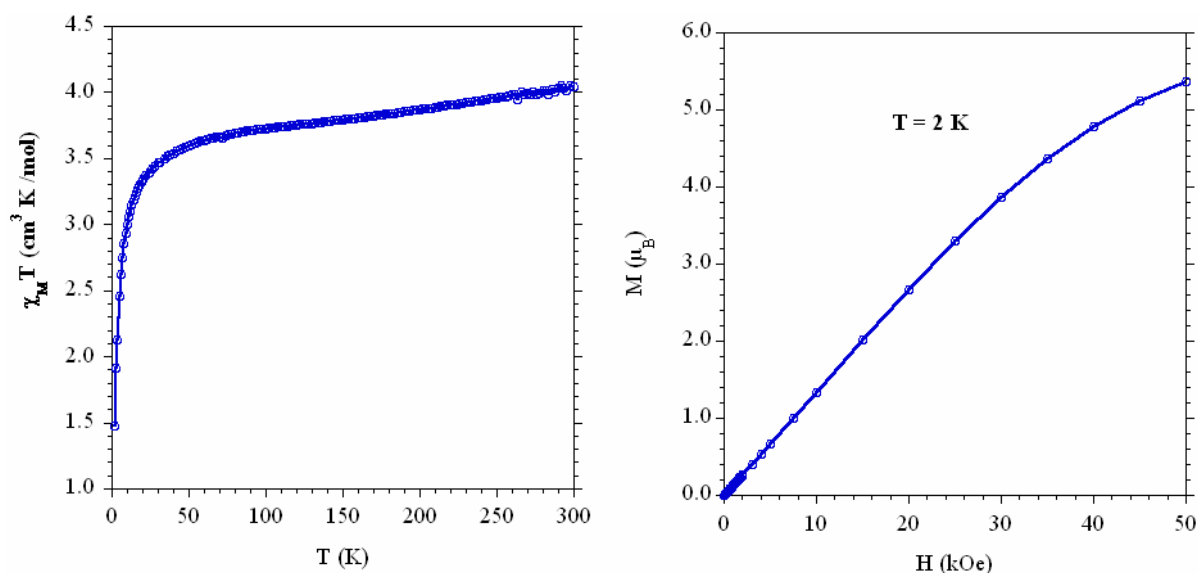


Figure II. 86 Etude magnétique du composé 15

Nous avons obtenu une famille de complexes heptanucléaires $[\{Cu^{II}(saldmen)(H_2O)\}_6\{M^{III}(CN)_6\}](ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ($M = Co^{III}, Fe^{III}, Cr^{III}$), le dérivé $[Cu^{II}_6Fe^{III}]$ étant le premier composé de ce type dans la littérature. La structure de l'unité

heptanucléaire est formée d'une unité centrale $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ entourée de six ions de cuivre(II) liés par des ponts cyanures (figure II.87).

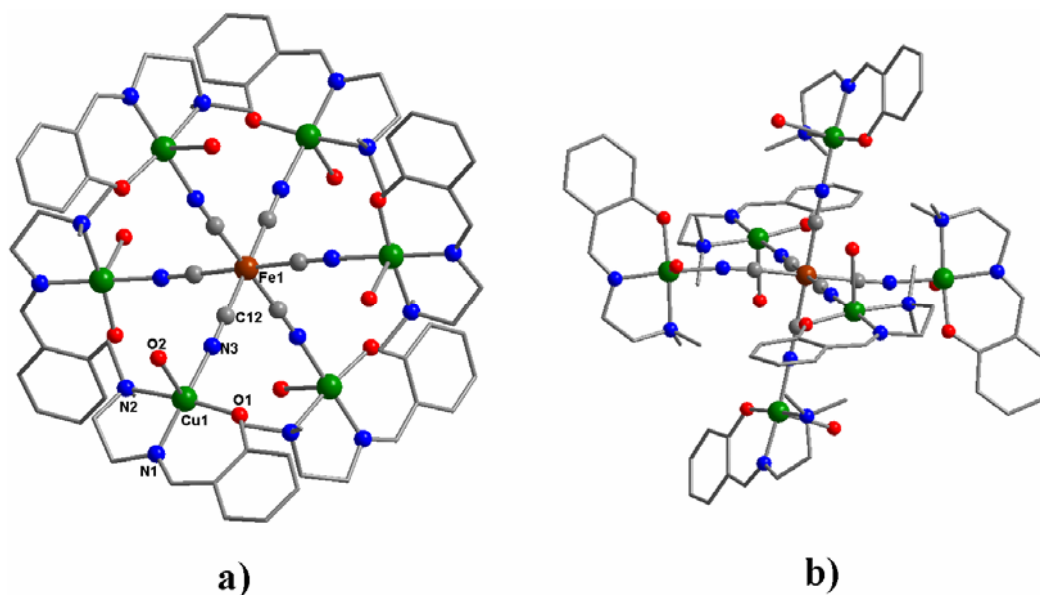


Figure II. 87 Structure du *cluster* heptanucléaire: a) sur l'axe cristallographique c b) vue latérale

L'analyse d'empilement des complexes a relevé la présence de *clusters* de huit molécules d'eau avec une structure supramoléculaire unique. Dans notre cas, les huit molécules d'eau forment un *cluster* type bicyclo[2,2,2]octane (figure II.89).

Très intéressant est le fait que ce cluster représente un fragment de la structure de glace I_h , prévues par des calculs théoriques.⁵

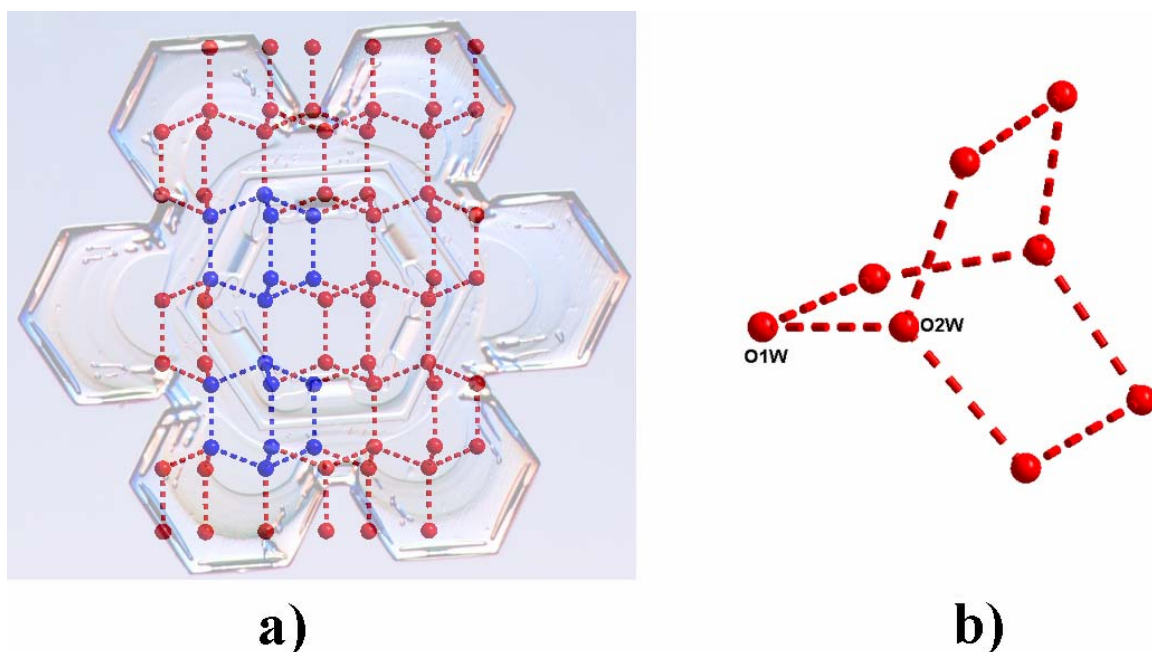


Figure II. 89 a) Structure de la glace I_h b) Structure du *cluster* du composé 17.

⁵ P. L. Moore Plummer, *J. Phys. Chem. B*, **1977**, 101, 6247.

Les topologies des *clusters* d'eau de huit molécules peuvent avoir les conformations du cyclooctane (couronne, bain, bain-chaise), qui sont construites en utilisant des synthons tétraédriques. Une autre topologie possible est celle du cube.⁶ Un autre cluster avec une conformation de type bain de cyclooctane a été publié par Atwood.⁷

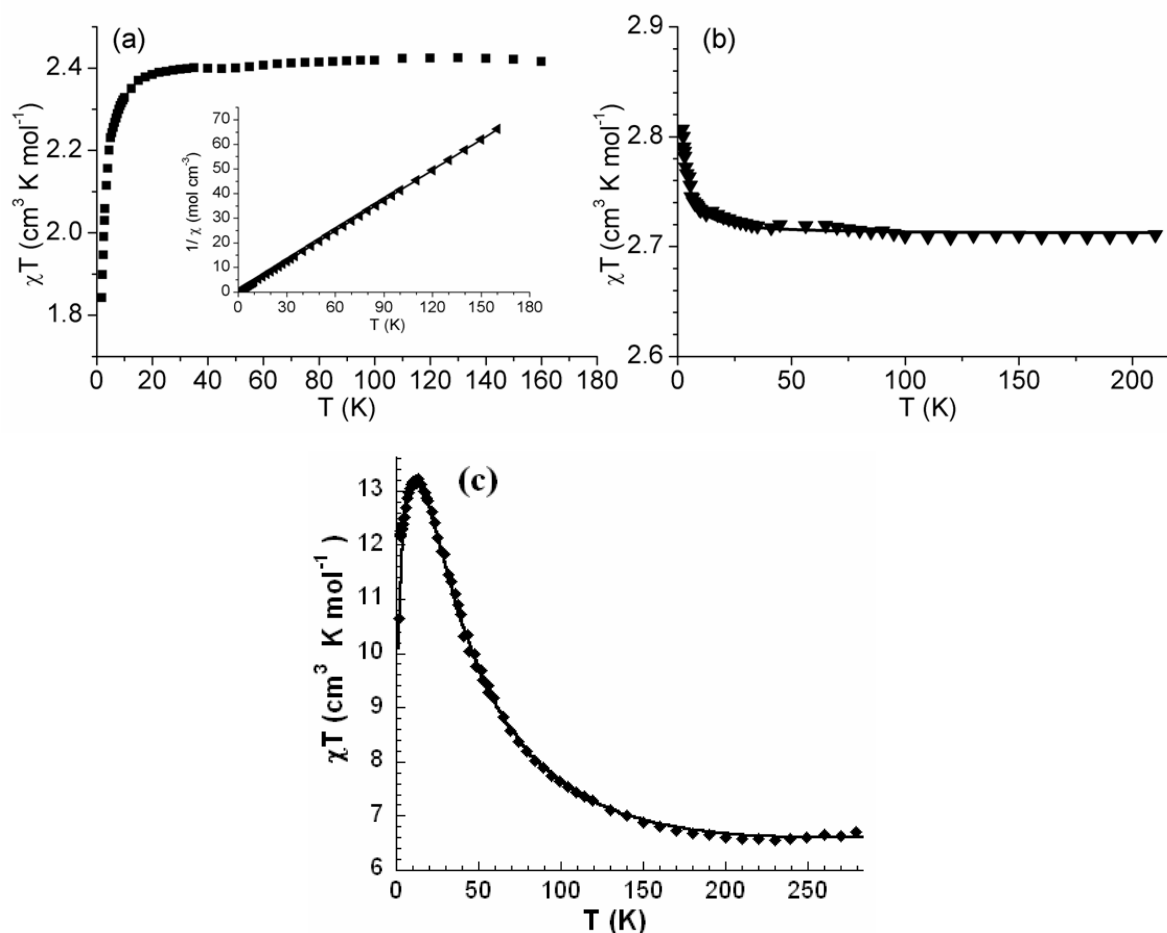


Figure II.93 a) Etude magnétique du composé **CoCu₆**.
b) Etude magnétique du composé **FeCu₆**. c) Etude magnétique du composé **CrCu₆**.

Pour modéliser les données magnétiques du composé **17**, nous avons considéré l'interaction entre Cu(II) et Fe(III), mais aussi des interactions antiferromagnétiques entre les ions de cuivre(II), qui ont été fixées à la valeur obtenue pour le dérivé de cobalt(III).

Le modèle nous donne les résultats suivants: $J_{\text{CuFe}} = +0.87 \text{ cm}^{-1}$; $g_{\text{av}} = 2.04$ (J_{CuCu} fixé à -0.3 cm^{-1}), figure II.93, et pour **CrCu₆** $J_{\text{CuCr}} = +30.1 \text{ cm}^{-1}$

⁶ W. B. Blanton, S. W. Gordon-Wylie, G. R. Clark, K. D. Jordan, J. T. Wood, U. Geiser, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3551.

⁷ J. L. Atwood, L. J. Barbour, T. J. Ness, C. L. Raston, P. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7192

Nous avons caractérisé de nouveaux systèmes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{IV}}$ qui possèdent des propriétés photomagnétiques, à savoir un complexe pentanucléaire $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salamphy})\}_2\{\text{Cu}(\text{salamphy})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **19** (figure II.95) et un complexe décanucléaire $[\text{Mo}(\text{CN})_8\{\text{Cu}(\text{salaepy})\}_3\{\text{Cu}(\text{salaepy})(\text{H}_2\text{O})\}_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **20** (figure II.98), avec son complexe isostructural de tungstène.

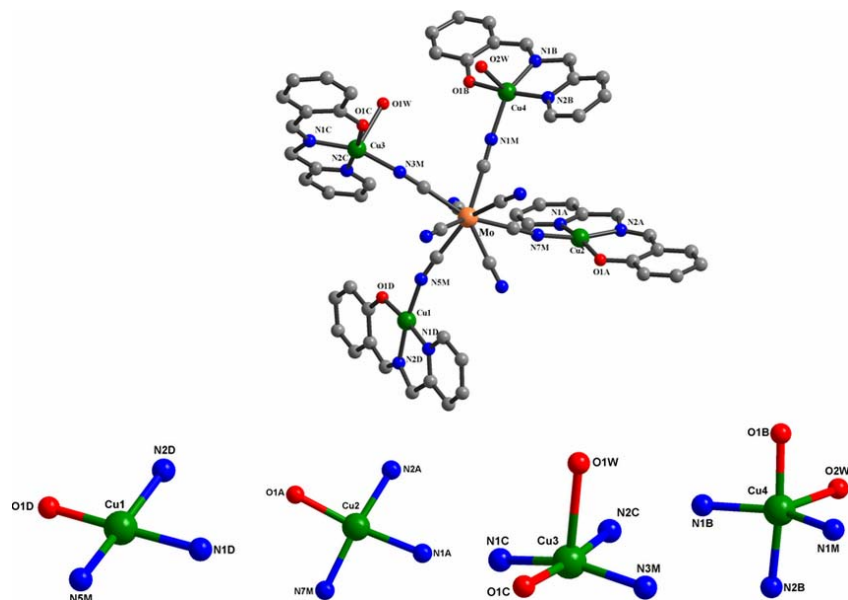


Figure II. 95 Structure du composé **19** *au-dessus*, stéréochimies des ions de cuivre(II) *au-dessous*.

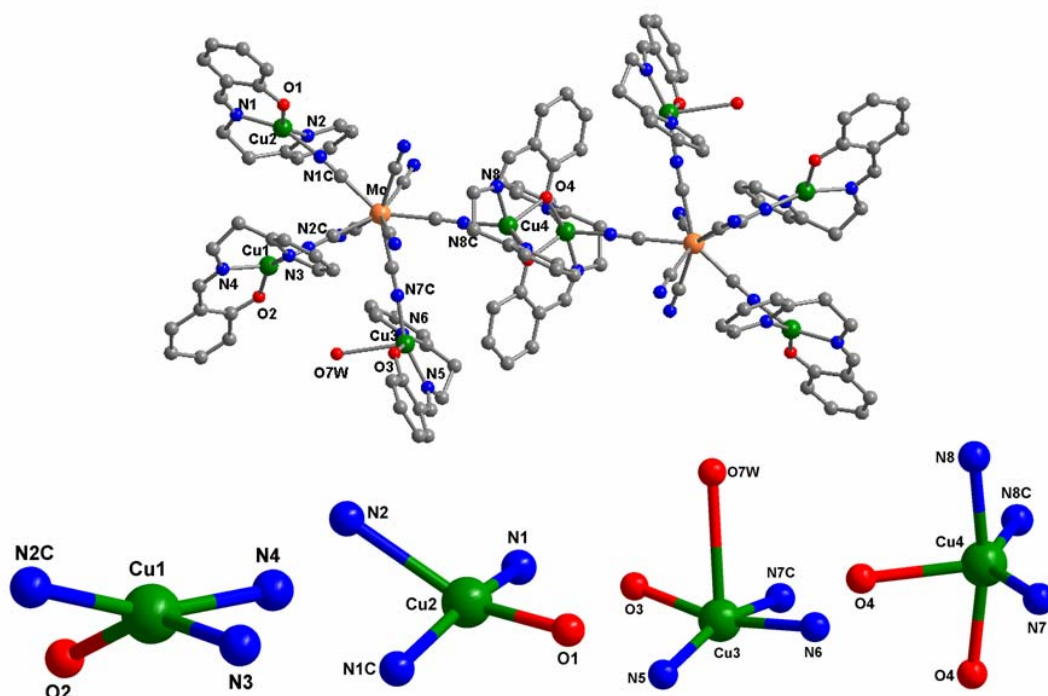


Figure II. 98 Structure du composé **20** *au-dessus*, stéréochimies des ions de cuivre(II) *au-dessous*.

Les spectres de réflexion diffuse sur solide dans le domaine UV-VIS des composés **19**, **20** et du précurseur utilisé sont présentés dans la figure II.102. Les spectres UV-Vis des

complexes **19** et **20** présentent des bandes d'absorption à 390 nm et 603 nm pour **19** (389 nm et 637 nm pour **20**), dues à des transitions d-d des précurseurs $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ et $[\text{Cu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^2$. De nouvelles bandes apparaissent à 470 nm pour le complexe pentanucléaire et à 504 nm pour le complexe décanucléaire, et celles-ci peuvent être attribuées à un transfert de charge métal-métal entre Cu^{II} et Mo^{IV} .

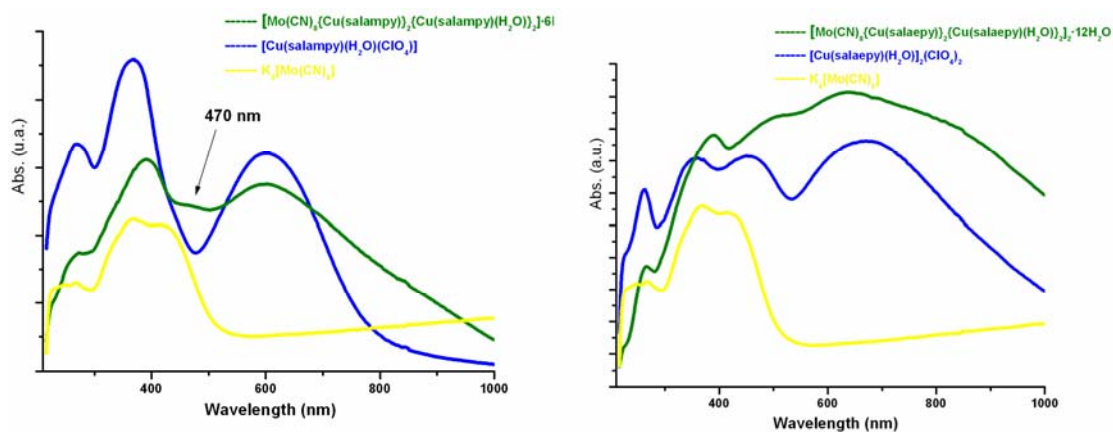


Figure II. 102 Les spectres de réflexion diffuse sur solide dans le domaine UV-VIS.

Le composé pentanucléaire montre des interactions antiferromagnétiques figure II.103, à travers les ponts diamagnétiques $[\text{NC}-(\text{Mo}(\text{CN})_6-\text{CN})]$. Pour estimer la magnitude de ces interactions les valeurs expérimentales ont été modélisées à l'aide de l'équation de Bleaney-Bowers pour deux dimères $\text{Cu}1\cdots\text{Cu}4$ et $\text{Cu}2\cdots\text{Cu}3$.⁸ Nous avons obtenu les paramètres suivants: $J = -0.25(1)$ K et $g = 2.03(1)$ ($R = 3 \times 10^{-4}$). Ce photomagnétisme réversible peut être interprété comme un transfert de charge métal-métal entre l'espèce donneur $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ et l'unité accepteur $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})]^+$, conduisant à l'ion paramagnétique $\text{Mo}(\text{V})-(d^1, S = 1/2)$ et l'espèce diamagnétique cuivre(I)-($d^{10}, S = 0$).

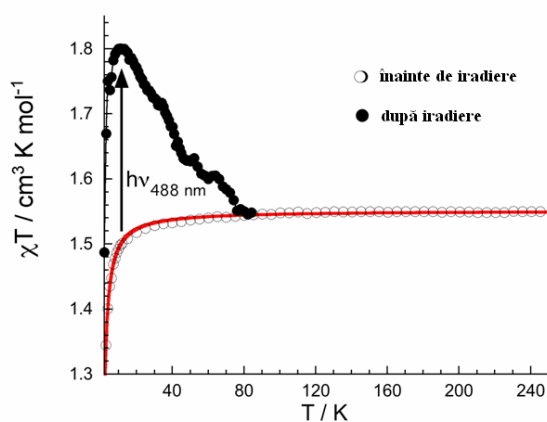


Figure II. 103 Propriétés photomagnétiques du composé **19** : (○) avant d'irradiation; (●) après irradiation.

⁸ C.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203.

La nature tridentates des ligands utilisés a permis un très bon contrôle sur les propriétés magnétiques des combinaisons complexes obtenues: ce type de ligand oriente l'accès à d'autres ligands dans la position basale du polymère de coordination de l'ion de cuivre(II) (majorité des cas pyramide à base carrée), ce qui conduit à une interaction forte entre les ions métalliques connectés par les ligands en pont. La stratégie utilisée a prouvé son efficacité. Les interactions $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ et $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ sont ferromagnétiques, et les ligands utilisés favorisent les propriétés photomagnétiques des système $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mo}^{\text{IV}}$.

Le chapitre III est consacré aux complexes de zinc(II), obtenus en utilisant les ligands Hsaldmen et Hsalaepy. Nous avons utilisé l'ion de zinc pour obtenir de nouveaux matériaux avec des propriétés de luminescence. Un premier complexe, $[\text{Zn}_3(\text{saldmen})_3(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$ **22** (figure III.1), présente une structure de type hétérocubane, avec trois ions de zinc(II) aux sommets d'un cube. Le système $[\text{Zn}_2(\text{salaepy})_2](\text{NO}_3)_2$ **23** est un dinucléaire qui contient deux ions de zinc liés par un pont phénoxo.

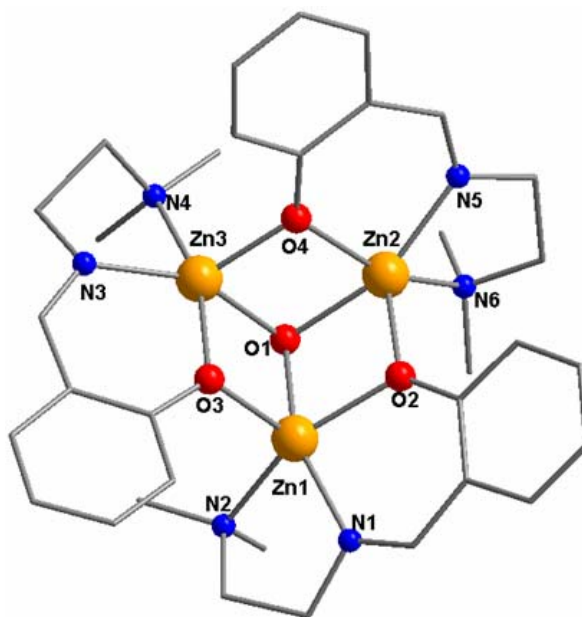


Figure III.1 Structure cristalline du composé **22**.

En utilisant l'anion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ comme *spacer* nous avons obtenu la combinaison complexe $[\text{Zn}(\text{salaepy})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **24**, un tétranucléaire avec une structure hélicoïdale (figure III.11).

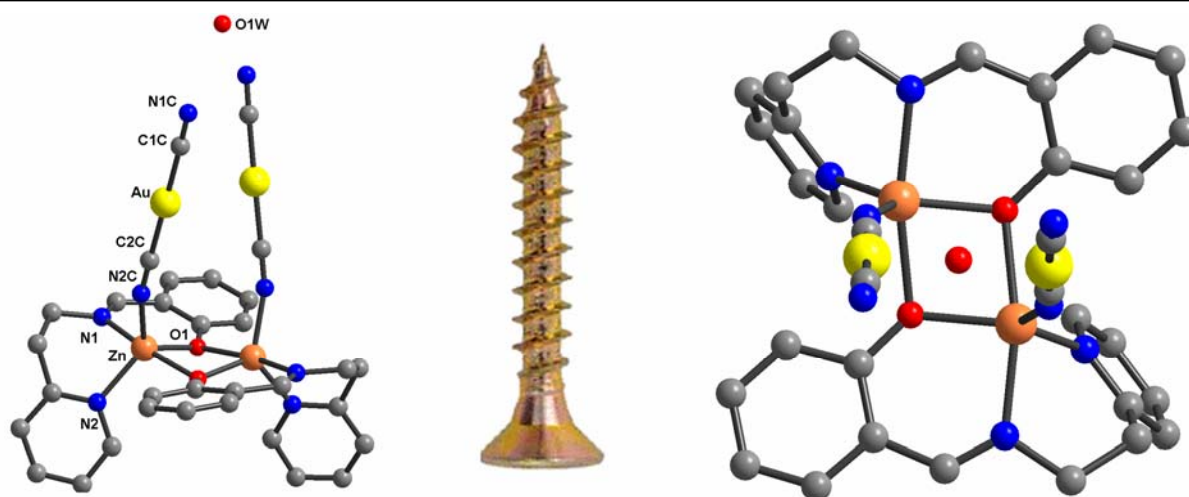


Figure III.11 Structure cristalline du composé 24.

Dans ce système les interactions or-or jouent un rôle important dans l'architecture supramoléculaire du cristal, induisant aussi des propriétés différentes par rapport aux complexes qui contiennent seulement les ions de zinc(II), figure III.14.

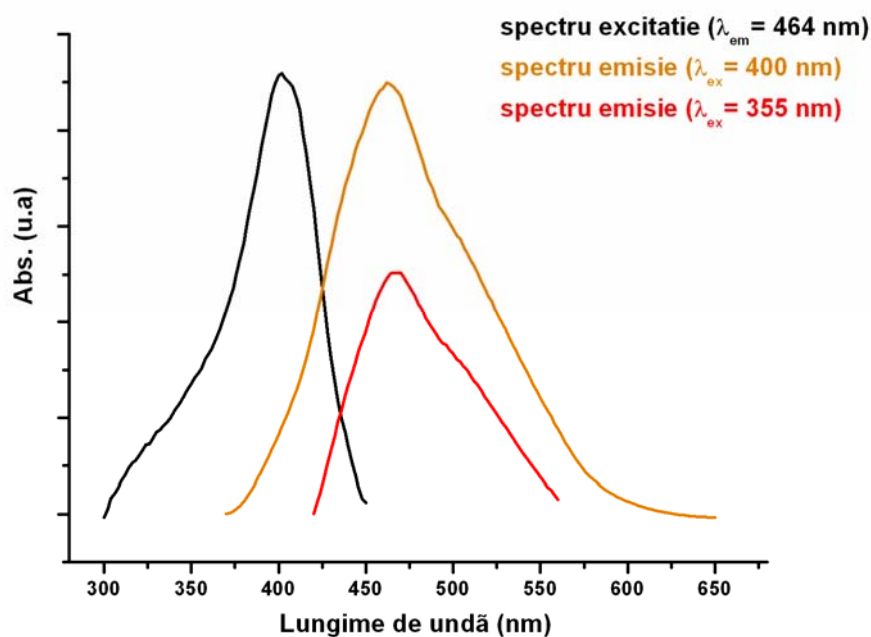


Figure III.14 Propriétés lumineuses du système Zn(II)-Au(I).

Le chapitre IV décrit la synthèse du ligand cyano-bisphosphonate, utilisé pour l'ingénierie cristalline de divers édifices et pour l'obtention de complexes luminescents de lanthanides. Dans un premier temps on présente la synthèse et la caractérisation du ligand (schéma IV.3). La présence des deux ligands, neutre et anionique, est démontrée par des spectres ^{31}P NMR. Il y a une différence majeure entre les spectres des ligands, pour le ligand

neutre on observe un déplacement (δ , ppm) de -2.8, et pour le ligand anionique un déplacement (δ , ppm) de 30.1.

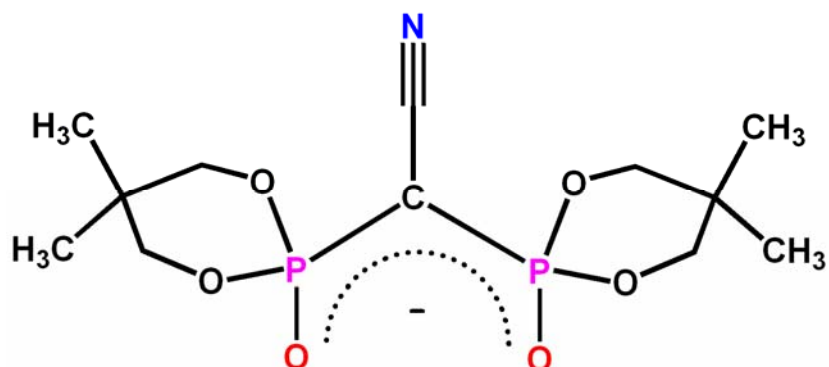


Schéma IV.3 Le ligand anionique **bifCN**.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{bifCN})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **25** présente une symétrie de type C_3 , l'unité asymétrique contenant une molécule de ligand et un ion de fer(III) avec un facteur d'occupation de 0.333. La stéréochimie de l'ion métallique est d'octaèdre distordu (figure IV.2).

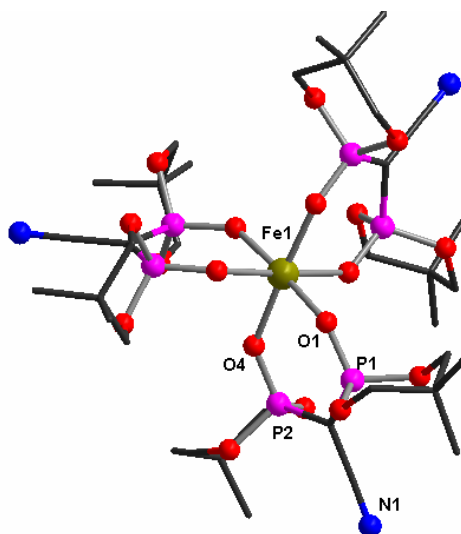


Figure IV.2 Structure cristalline du composé **25**.

Nous avons réussi l'obtention d'un polymère de coordination 2-D, ${}^2_{\infty}\{[(\text{Fe}(\text{bifCN})_3)_3\text{Ag}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{ClO}_4\}$ **26**, en utilisant le composé **25** comme unité de construction. Au niveau supramoléculaire on observe l'apparition d'un réseau 2D, de type *nid d'abeille* (figure IV.8).

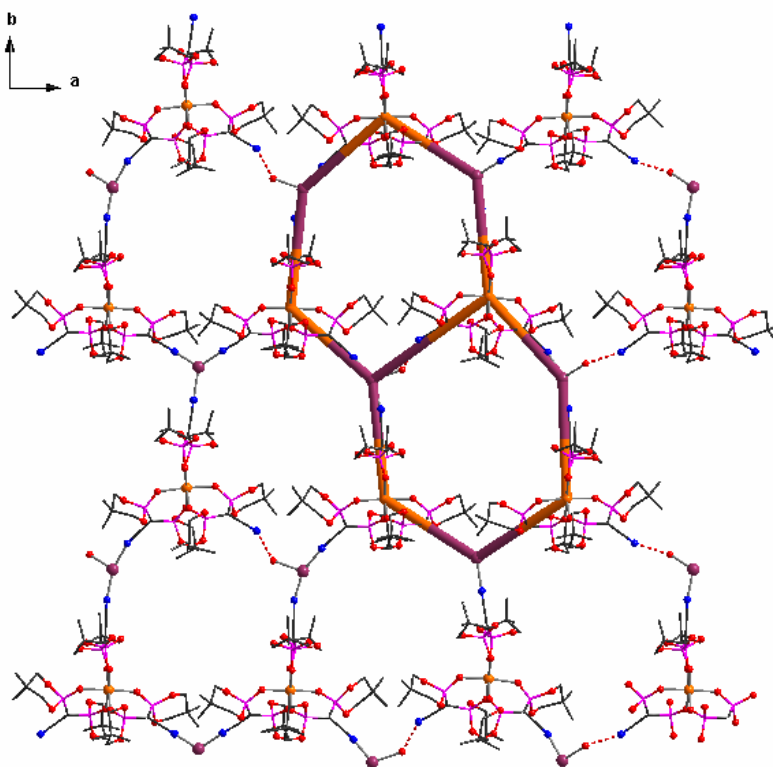


Figure IV.8 Empilement du composé 26

Nous avons aussi obtenu onze complexes de lanthanides qui appartiennent à trois types structuraux: $[(Ln(bifCN)_3(H_2O)_2)] \cdot H_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd$), figure IV.13; $[(Ln(bifCN)_3(H_2O))] \cdot 8H_2O$ ($Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$), figure IV.18; $[(Eu(bifCN)_3(H_2O))_2] \cdot 2H_2O$. Les complexes d'euprium et terbium sont luminescents.

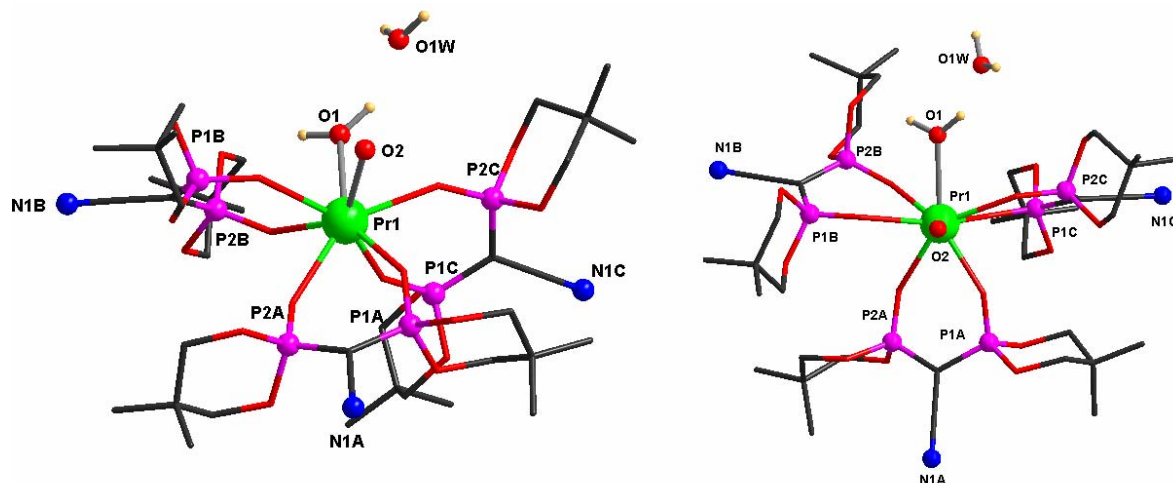


Figure IV.13 Structure cristalline du composé 29.

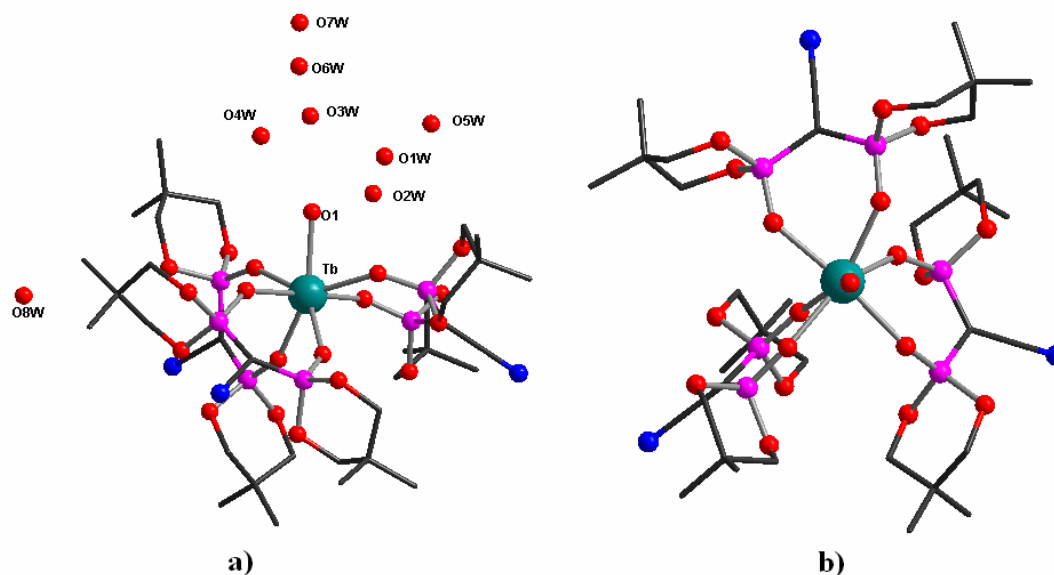


Figure IV.18 Structure cristalline du composé 33.

Dans le chapitre V est décrite la chimie de coordination d'un nouveau ligand, le 2,4,6-tris(diméthoxy-phosphonate)-1,3,5-triazine (figura V.1). On présente la caractérisation par diffraction des rayons X du ligand **L** = 2,4,6-tris(diméthoxy-phosphonate)-1,3,5-triazine **38**, ainsi que la synthèse et caractérisation structurale et magnétique de nouveaux complexes homométalliques qui contiennent les ions Cu(II), Mn(II) et Co(II). Une autre étude a été réalisée sur l'espèce réduite du ligand L, à travers une série d'analyses d'électrochimie, EPR, ainsi que des calculs théoriques, pour déterminer la stabilité et la délocalisation de l'électron célibataire.

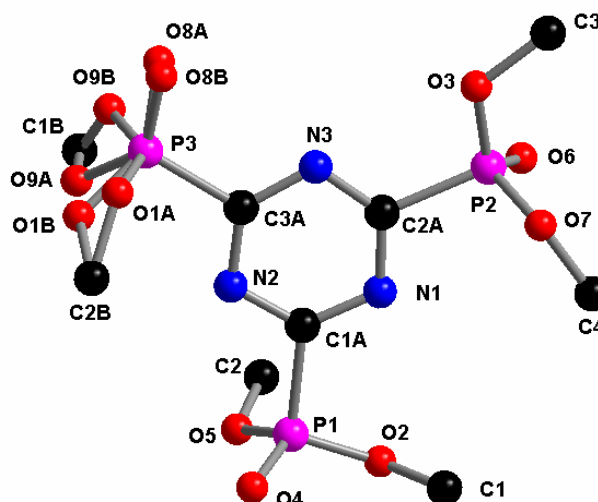


Figure V.1 Structure cristalline du composé 38.

Pour tester la capacité de coordination du ligand, nous avons utilisé des précurseurs métal-hexafluoroacétylacétonate. Il est connu le fait que les groupements hfac⁻ présentent un

caractère accepteur de densité électronique, augmentant ainsi la capacité de coordination des ligands au centre métallique. La stratégie de synthèse est simple, schéma IV.3, par réaction directe entre le ligand et les fragments $[M(\text{hfac})_2]$, la seule observation étant que le solvant doit être sec.

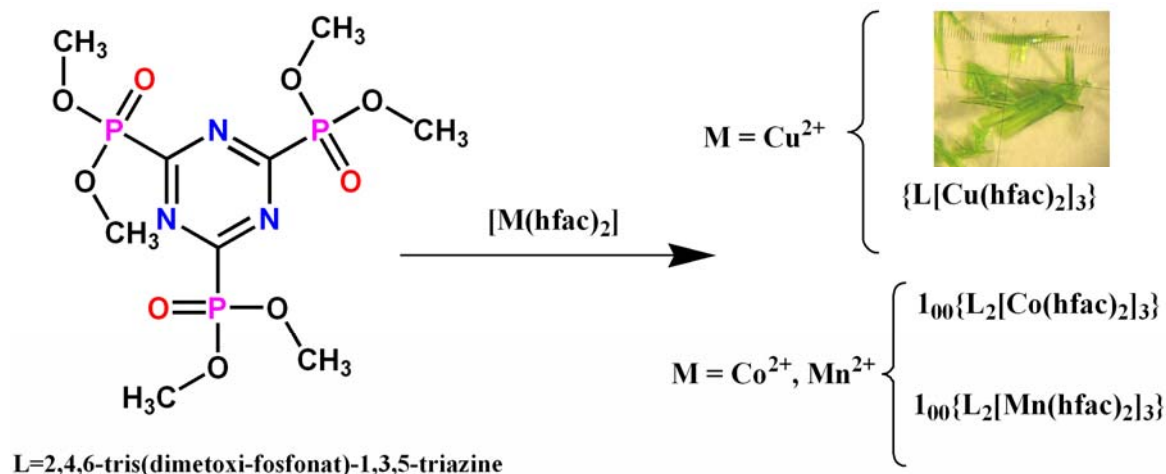


Schéma IV.3 Obtention des systèmes contenant le ligand L.

La structure cristalline du complexe **39** consiste en une unité trinuécléaire, les fragments $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ étant connectés par le ligand tris(phosphonato)-triazine (figure V.8).

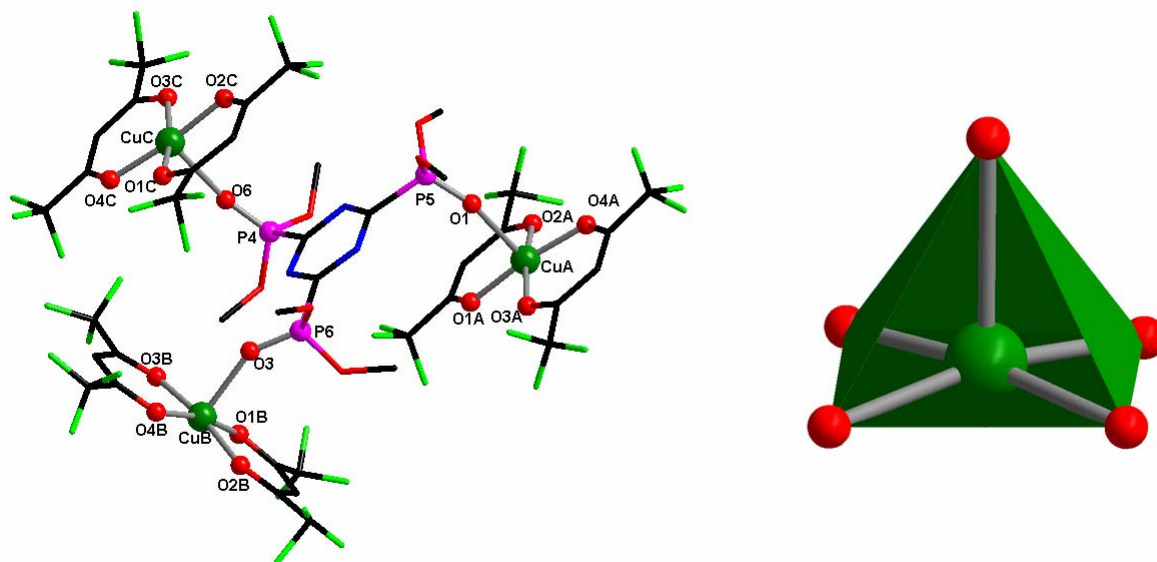


Figure V.8 Structure cristalline du composé **39** $\{\text{L}[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3\}$

Les composés **40** $1_{\infty}\{\text{L}_2[\text{Co}(\text{hfac})_2]_3\}$ et **41** $1_{\infty}\{\text{L}_2[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_3\}$ sont isostructuraux et présentent une structure monodimensionnelle (figure V.11).

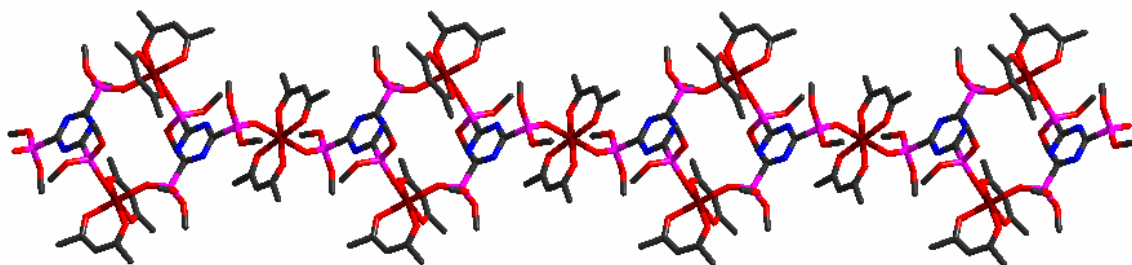


Figure V.11 Structure cristalline du composé **40**

Les études effectuées dans le cadre de la thèse se sont concrétisées en un nombre de 41 nouveaux composés, caractérisés spectroscopiquement et structuralement, ainsi que d'un point de vue magnétisme pour certains d'entre eux. Les résultats obtenus reflètent la versatilité des unités cationiques $[\text{Cu}(\text{base de Schiff tridentate})]^+$, ainsi que l'importance des nouveaux ligands phosphonate dans l'ingénierie cristalline.