

Propriétés magnétiques et structurales de complexes moléculaires supportés par des ligands de type acyle-hydrazone

David Specklin

▶ **To cite this version:**

David Specklin. Propriétés magnétiques et structurales de complexes moléculaires supportés par des ligands de type acyle-hydrazone. Chimie inorganique. Université de Strasbourg, 2014. Français. ⟨NNT : 2014STRAF060⟩. ⟨tel-01360009⟩

HAL Id: tel-01360009

https://theses.hal.science/tel-01360009v1

Submitted on 5 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie – UMR 7177

THÈSE

présentée par :

David Specklin

soutenue le : **12 novembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : CHIMIE

Propriétés magnétiques et structurales de complexes moléculaires supportés par des ligands de type acyle-hydrazone

THÈSE dirigée par :

M. WELTER Richard	Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. GROS Claude	Professeur, Université de Bourgogne
M. MANDON Dominique	Docteur, Université de Brest

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. CHETCUTI Michael	Professeur, Université de Strasbourg

Tables des matières*

Chapitre 1. Ligands Acyle-hydrazones

1.1. Introduction …….. 5

1.2. Acyle-/aroyle-hydrazones …….. 6

1.3. Complexes des ligands acyle-hydrazones …….. 9

1.4. Application …….. 15

1.5. Réactivité organique …….. 18

1.6. Références …… 22

Chapitre 2. Magnétisme moléculaire de complexes de chrome, manganèse et fer

2.1. Introduction …….. 27

2.2. Synthèses des complexes de Cr (III), Mn (III), (IV) et Fe (III) …….. 41

2.3. Propriétés structurales des complexes binucléaires de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III) …… 53

2.4. Propriétés magnétiques de complexes binucléaires de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III) …... 66

2.5. Conclusions …….. 83

2.6. Références …….. 86

Chapitre 3. Polymères de coordination de métaux alcalins et alcalino-terreux

3.1. Introduction …….. 91

3.2. Synthèses des ligands sulfonates et polymères de coordinations …….. 107

3.3. Structure des complexes de Li, Na, K et Ba des ligands L^{S} et L^{Ac} …….. 118

3.4. Paramètres influençant la formation des réseaux de coordination …….. 137

3.5. Conclusions …….. 145

3.6. Références …….. 147

Chapitre 4. Polymères de coordination de métaux alcalins et alcalino-terreux

4.1. Introduction …….. 153

4.2. Synthèse de ligands …….. 159

4.3 Premiers essais de coordination des ligands $L^{A\text{-}NO}$ et $L^{A\text{-}PNP}$ …….. 166

4.4. Conclusions et perspectives …….. 168

4.5. Références …….. 171

Partie expérimentale

Modes opératoires – Chapitre 2 …….. 176

Modes opératoires – Chapitre 3 …….. 182

Modes opératoires – Chapitre 4 …….. 188

*Une table des matières détaillée sera disponible en début de chaque chapitre.

Introduction générale

Le laboratoire DECOMET explore depuis plusieurs années la chimie de coordination de ligands bidentes et tridentes aroyle-hydrazones de métaux de transitions. En 2006, Un complexe binucléaire de Mn (III) montrant le plus fort couplage ferromagnétique pour un couple Mn^{III}-Mn^{III} a été observé avec le ligand 2-salicyloyhdrazono-1,3-dithiolane.[1] Ce complexe très intéressant dont il a été montré, par calculs DFT, que la force du couplage découle d'une géométrie imposée par un le ligand a été suivi au laboratoire par une étude systématique de cette famille de ligand.[2] Les propriétés de ces ligands seront présentées lors du premier chapitre tandis que les études réalisées dans le cadre du magnétisme moléculaire sont l'objet du second chapitre.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont été riche en surprises avec notamment la synthèse d'un sel de ligand portant un dérivé sulfonate, formant un « metal-organic framework » à l'état solide, ayant amené à une étude de plusieurs polymères de coordinations qui sera décrite dans le troisième chapitre. Une autre surprise a été la découverte d'un complexe montrant une photoréduction spontanée et réversible du Fe (III) à Fe (II), la perspective de l'utilisation d'une telle réactivité dans le domaine du stockage d'énergie a mené au dépôt d'un brevet.[3] Cette photo réactivité intéressante nous a poussées à nous pencher sur les possibilités de développement d'un projet lié photomagnétisme, dont les résultats préliminaires en vue de la formation de complexes aux propriétés magnétiques commutés par la lumière font l'objet du quatrième chapitre.

Bien que tous les chapitres portent sur la chimie de coordination des ligands acyle-hydrazone, ils sont chacun axés sur un domaine bien spécifique. En conséquence, une introduction détaillée concernant l'état des connaissances et les enjeux des domaines abordés sera présente au début de chaque chapitre.

---

[1] Beghidja, C.; Rogez, G.; Kortus, J.; Wesolek, M.; Welter, R. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 3140.

[2] *Sélection d'articles :* a) Bouslimani, N.; Clement, N.; Rogez, G.; Turek, P.; Bernard, M.; Dagorne, S.; Martel, D.; Cong, H. N.; Welter, R. *Inorg Chem* **2008**, *47*, 7623. b) Clement, N.; Toussaint, C.; Rogez, G.; Loose, C.; Kortus, J.; Brelot, L.; Choua, S.; Dagorne, S.; Turek, P.; Welter, R. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4579. c) Domingo, A.; Specklin, D.; Rosa, V.; Mameri, S.; Robert, V.; Welter, R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 2552.

[3] R. Welter, Pat., WO 2009/130562 A1, **2009**; « Method and device for producing and storing energy ».

Composition de la thèse

Le **chapitre 1** est une présentation générale des ligands de la famille acyle-hydrazones issue d'un travail de recherche bibliographique. Dans un premier temps est décris leurs modes de coordination et la propriété des ligands de cette famille de pouvoir subir une isomérisation capable de modifier leur coordination. Cela est suivi d'une présentation des complexes décris dans la littérature en fonction de la denticité des ligands acyle-hydrazones et de la dimensionnalité des complexes formés. La suite du chapitre présente sommairement les multiples applications dont on pu faire preuve les molécules de la familles acyle-hydrazone et leurs complexes. Et enfin, pour clore le chapitre une partie de la réactivité organique des acyle-hydrazones est présenté.

Le **chapitre 2** est composé des travaux de recherche réalisés sur le magnétisme moléculaire de complexes binucléaires portants des ligands aroyle-hydrazones. A la suite d'une présentation du magnétisme moléculaire et des « single-molecule magnet » issue d'un travail bibliographique, il y est présenté la synthèse et l'étude de six nouveaux complexes binucléaires de chrome (III), manganèse (IV) et fer (III) à l'aide de la cristallographie par diffraction de rayon X sur monocristaux et de mesures par magnétomètre SQUID. Les études de ces six complexes sont suivies par une présentation de leurs relations magnéto-structurales mis en perspective avec l'ensemble des complexes binucléaires étudiés au laboratoire DECOMET ainsi que les complexes similaires oublié par d'autres groupes de recherches.

Le **chapitre 3** porte sur l'étude de «metal-organic frameworks » (MOF) et de polymères de coordinations de métaux alcalin et alcalino-terreux portant des ligands aroyle-hydrazones fonctionnalisés par un groupement sulfonate. A la suite d'une présentation de tels objets issue d'une recherche bibliographique, il y est présenté en premier lieu un MOF de potassium dont la structure à l'état solide est composée à 40 % d'espace vide sous la forme de canaux le long de l'axe *c*. Ce premier exemple est suivit de la présentation des propriétés structurales de huit complexes de lithium, sodium, potassium et baryum de dimensionnalités allant de 0-D à 3-D. Le chapitre se clos sur la présentation des facteurs influençant la formation des réseaux de coordinations.

Le **chapitre 4** est une présentation des résultats préliminaires du développement d'un sujet de photomagnétisme au laboratoire. A la suite d'une présentation, issue d'un recherche bibliographique, de certain des mécanismes de commutations présent dans les systèmes photomagnétiques actuelle, il est présenté la synthèse de ligands à base d'anthracène en vue du développement de systèmes photomagnétiques. Les deux ligands présentés comportent les

sites de coordinations aroyle-hydrazones ou diphosphines PNP en position 2 et 6 de l'anthracène. Le chapitre se clos sur la présentation de premiers tests de complexation avec des métaux de transitions ainsi qu'une présentation des développements envisagés pour obtenir à terme des systèmes photomagnétiques.

CHAPITRE 1.

LIGANDS ACYLE-HYDRAZONES

Tables des matières

Ligands acyle-hydrazones

1.1. Introduction 5

Chimie de coordination 5

Ligands N,O 5

1.2. Acyle-/aroyle-hydrazones 6

Liaisons et modes de coordinations 6

Isomérisation 8

1.3. Complexes des ligands acyle-hydrazones 9

Ligands bidentes 9

Ligands tridentes 12

Polymères de coordination et structures supramoléculaires 13

1.4. Applications 15

Applications en biologie et médecine 15

Application en chimie analytique 16

Hydrazones en optique non linéaire 16

Applications en catalyses 17

Autres applications 18

1.5. Réactivité organique 18

Réductions 19

Réactions de Mannich 19

Allylation 20

Cyanuration 21

Cycloaddition 21

Addition radicalaire 21

1.6. Références 22

1.1. Introduction

Chimie de coordination

Certains complexes de coordinations, le bleu de Prusse et le vitriol bleu par exemple, ont été synthétisés et utilisés bien avant que les travaux fondateurs de Alfred Werner, qui reçut en 1913 le prix Nobel pour sa théorie sur la coordination basé sur des complexes aminés de métaux de transition, n'aient permis de rationaliser la synthèse et les propriétés de cette classe de composés.[1] À partir du début du 20ème siècle, les études de Werner ont permis la croissance exponentielle du champ de la chimie de coordination. Les bases de la théorie de la coordination furent posées en 1893, cinq ans avant la découverte de l'électron et la révolution de la théorie des liaisons chimiques résultante. Ainsi la détermination de la géométrie et des liaisons au sein des complexes, auparavant déterminées essentiellement par des procédures expérimentales, reçu le soutien de la théorie électronique de la valence. Ceci fut suivi en 1940 par le concept de liaison de valence (VB de l'anglais « Valence Bond ») ainsi que de la théorie de répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR de l'anglais « Valence Shell Electron Pairs Repulsion ») émise par Nevil Vincent Sidgwick et Herbert Powell,[2] qui sont encore utilisés aujourd'hui bien qu'ayant subis d'importants aménagements. Depuis, le champ de la chimie de coordination a été largement exploré et est encore l'objet d'intenses recherches conduisant à une diversité et une complexité toujours croissantes de ces objets chimiques appelés « complexes de coordinations ». Une étude de la littérature portant sur la chimie inorganique montre qu'au moins 70 % des articles publiés se portent sur des complexes de coordination.

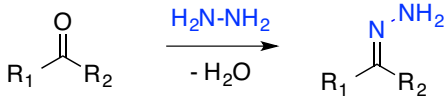
Ligands N,O

La structure et les propriétés des complexes de coordination dépendent de nombreux paramètres dont la nature de l'ion métallique, le nombre de liaisons de coordinations acceptées par le métal ou la nature et la « denticité » des ligands utilisés, cette dernière étant définie par le nombre d'atomes du ligand pouvant se lier à un ion métallique. La présence d'atomes électronégatifs comme l'azote et l'oxygène dans le ligand permettent la coordination à une vaste gamme de métaux différents, dont l'affinité relative avec ces deux éléments varie selon les propriétés de l'ion métallique. Les ligands possédants en même temps des atomes d'oxygènes et d'azotes capable de former des liaisons avec un ion métallique forment un large groupe d'une grande diversité. Parmi les membres de ce groupe, une grande attention a été portée aux ligands de type acyle-hydrazone et particulièrement aux complexes

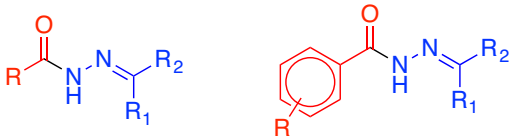
qu'ils forment avec les éléments de transitions. De par leurs bonnes propriétés de coordination et leurs variabilités structurelles intrinsèques liées à des mécanismes explicités ci-après, les acyle-hydrazones de structure **R–C(O)–NH–N=R_1R_2**, où l'atome d'azote donneur peut devenir partiellement chargé (anionique), offrent une grande variété de complexes ayant des applications dans de nombreux domaines comme la médecine ou la chimie analytique.[3]

1.2. Acyle-/aroyle-hydrazones

Les hydrazones sont un type particuliers d'azométhines ayant la structure de type $R_1R_2C=N–NH_2$. Ils sont caractérisés par la présence d'une liaison N–N et sont généralement préparés par la condensation d'une hydrazine appropriée sur une cétone ou un aldéhyde.

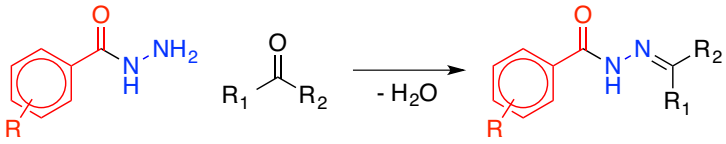


Le terme acyle décrit un radical ou un groupe fonctionnel obtenu en enlevant le groupement hydroxyde d'un acide carboxylique. Ainsi, les composés résultants de l'introduction d'un groupement –C=O sur l'azométhine sont nommés des acyle-hydrazones, cette introduction permet l'augmentation de la délocalisation des électrons et de la denticité de l'hydrazone. Dans la majorité des complexes de coordination existants, l'acyle est issu d'un acide carboxylique aromatique, on parle alors d'aroyle-hydrazones.[4]



Acyle-Hydrazone Aroyle-Hydrazone

Comme pour les hydrazones, les acyle-hydrazones peuvent être vu comme résultants de la condensation d'un aldéhyde ou une cétone avec le groupement libre $–NH_2$ d'un acyle-hydrazine.

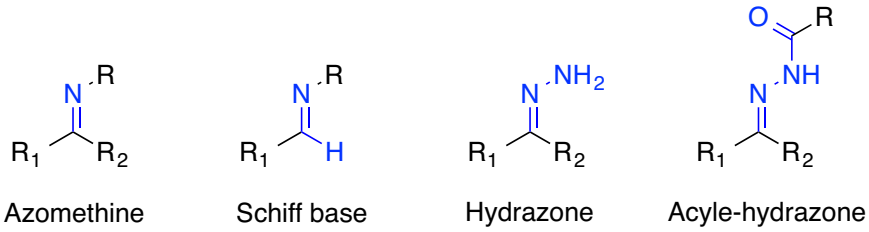


Aroyle-hydrazine

Liaisons et modes de coordinations

Les bases de Schiff et azométhines, contenant donc un groupement imine C=N, ont fait l'objet d'une grande attention en raison de la facilité de leurs synthèses et de leurs grandes

variétés d'applications. Les bases de Schiff sont utilisées principalement en tant que ligands dans la chimie de coordination à cause de leurs excellentes capacités à se lier à un métal.[5] La sous-catégorie des hydrazones se démarque parmi les azométhines par le fait que l'atome d'azote du groupe C=N est lié à un autre azote et non pas un carbone. Les sites donneurs d'électrons de l'acyle-hydrazone sont l'oxygène du carbonyle et l'azote de l'azométhine.



Une des propriétés importantes des acyle-hydrazones est l'existence de deux formes tautomères issu de l'équilibre amide-iminol, semblable à l'équilibre céto-énolique (**Figure 1**).[6] Selon les conditions de réactions, comme le pH du milieu par exemple, la concentration du ligand ainsi que la nature et l'état d'oxydation de l'ion métallique, ces ligands se coordinent soit sous la forme amide neutre (I), soit sous la forme iminolate mono anionique (II) formant des cycles à cinq avec l'ion métallique.[7] Si le milieu réactionnel est acide, l'étape de déprotonation ne sera pas favorisée et le ligand aura tendance à se coordiner sous la forme neutre de type L,L, selon le formalisme de Green.[8] Au contraire un milieu basique favorisera la forme iminol ainsi que la déprotonation du ligand complexé sous la forme L,L pour donner une coordination de type L,X. Considérant la prépondérance des aroyle-hydrazones dans les complexes de coordinations, la discussion des propriétés des acyle-hydrazones sera illustré par cette sous famille.

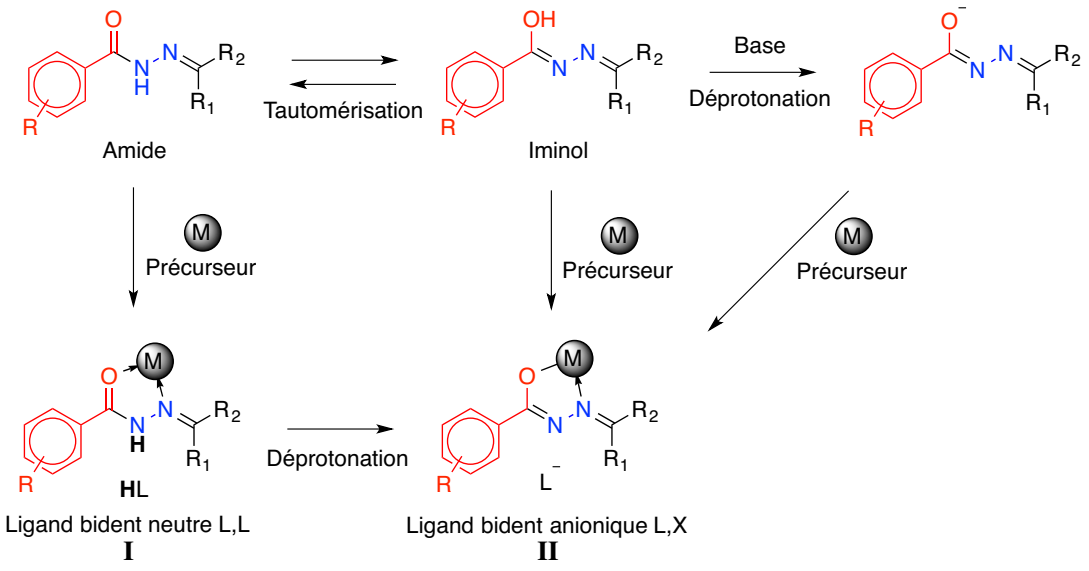
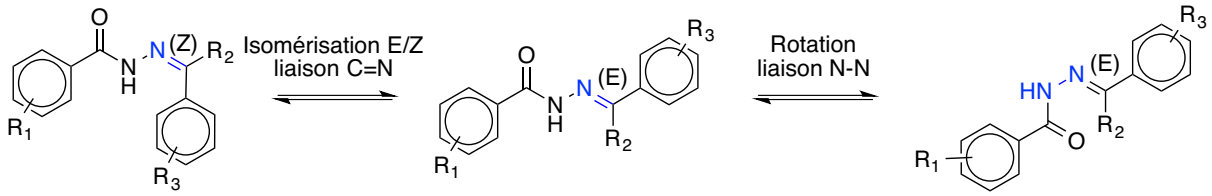


Figure 1. Tautomérisation des acyle-hydrazones et coordinations.

Isomérisation

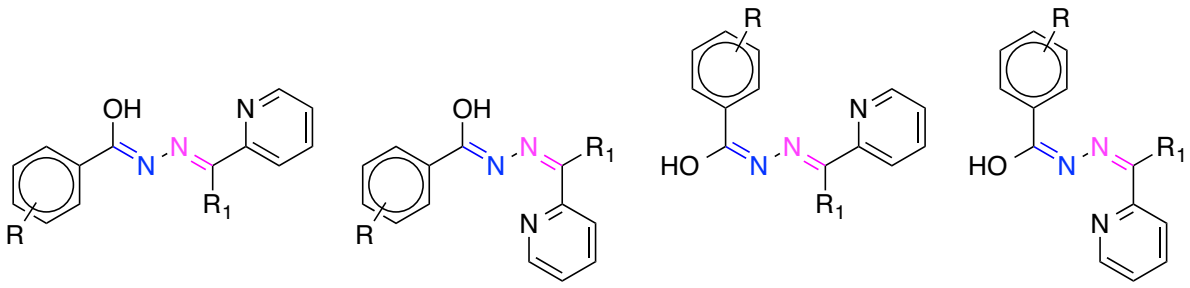
Certaines libertés de mouvements permettent aux aroyle-hydrazones de présenter différents isomères dont la stabilité relative et la prévalence dépendent des substituants. En ce qui concerne le tautomère amide (**Figure 2**), les forme I et II (dont les configurations E et Z sont données à titre d'exemple et peuvent varier selon R_2 et R) sont les stéréoisomères de configuration de la double liaison C=N tandis que la forme III est un des stéréoisomères de conformation résultant de la libre rotation de la liaison simple N–N. La stéréochimie de l'aroyle-hydrazone est influencée principalement par le pH de la solution, la présence d'eau dans le milieu, les effets stériques des différents substituants et aussi par certaines interactions comme une liaison hydrogène intramoléculaire.[9] L'existence de ces différents isomères du ligand libre en solution et à l'état solide est bien caractérisée par RMN, radiocristallographie, spectroscopies infra-rouge, UV-visible et Raman ainsi que par des simulations théoriques.[10] En absence de sites de coordination supplémentaires (voir par exemple **Figure 2**), le ligand aroyle-hydrazone prend la géométrie adaptée pour agir en tant que ligand bidente (formes I et II) lors de sa complexation. En effet la stabilisation due à l'effet chélate fait que la forme III n'a jamais été observée dans un complexe.



II **I** **III**

Figure 2. Isomérisations de la forme amide des aroyle-hydrazides.

Dans le cas de la forme iminol, on observe un troisième site d'isomérisation portant à quatre le nombre possible de stéréoisomères de configurations (**Figure 3**).



(Z, E) (Z, Z) (E, Z) (E, E)

Figure 3. Stéréoisomères de configurations de la forme iminol de ligands aroyle-hydrazones.

Cette capacité des doubles liaisons C=N de subir une isomérisation cis-trans [11], associée à la libre rotation de la liaison N–N [12] et la présence d'un troisième site de coordination, offre une dynamique très intéressante aux ligands, ceux-ci étant capables de passer d'une coordination tridente à bidente, soit en conservant le site de coordination originel, soit en formant un nouveau site bidente selon les substituants et les possibilités de coordinations (**Figure 4**).[6,13]

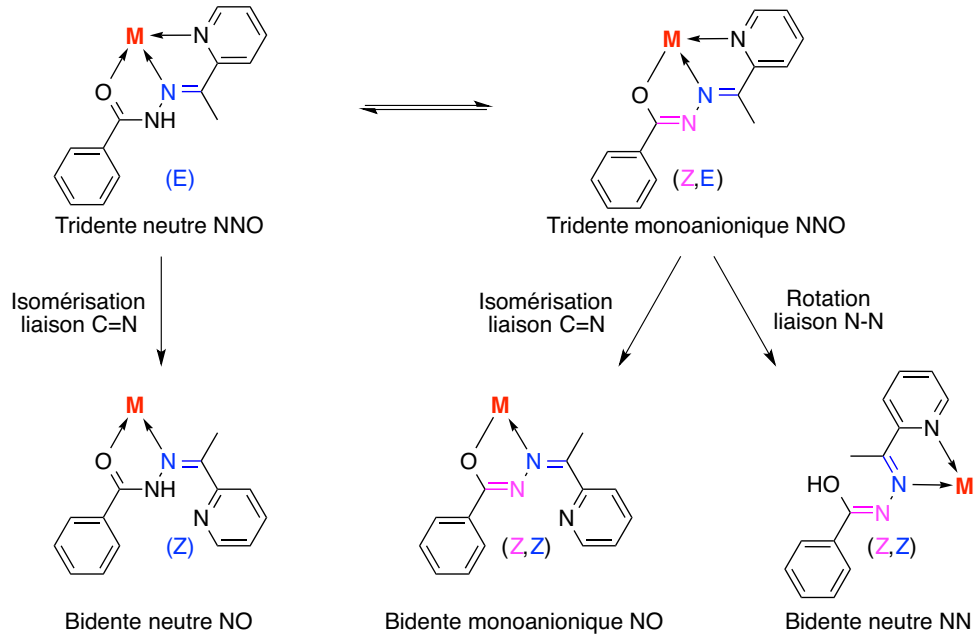


Figure 4. Passage de coordination tridente à bidente par isomérisation de liaison C=N et libre rotation de liaison N-N.

1.3. Complexes des ligands acyle-hydrazones

Ligands bidentes

La stabilité des chélates d'acyle-hydrazones dépend des substituants mais est généralement plus haute que celle des acyle-hydrazines. Avec les métaux de transition de la première ligne les complexes avec ces ligands sont le plus souvent des mononucléaires neutres de géométries carré-plan ou octaédrique, le métal étant coordiné par deux ou trois ligands. Le plus souvent le ligand se lie au métal sous sa forme iminolate anionique[14] (voir structures I, II, III et IV Fig. 2) et l'on retrouve sa forme neutre protonée[15] plus fréquemment pour des métaux de bas degrés d'oxydations (structure V **Figure 5**). Souvent un ligand monodente (comme un alcoolate, un halogène, une molécule de solvant, etc.) viendra compléter la première sphère de coordination (structure II, III et V **Figure 5**).[15a,16] Certains complexes cationiques associés à un contre-ion (Cl^-, NO_3^-, Br^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, $CuCl_2^-$ et $FeCl_4^-$) sont aussi reportés dans la littérature (**Figure 6**).[17] Enfin dans certain cas, un atome ou une petite molécule (H_2O, MeO^-

ou O^{2-}) sert de ligand pontant conduisant ainsi à la formation de complexes binucléaires (**Figure 7**).[14g,18]

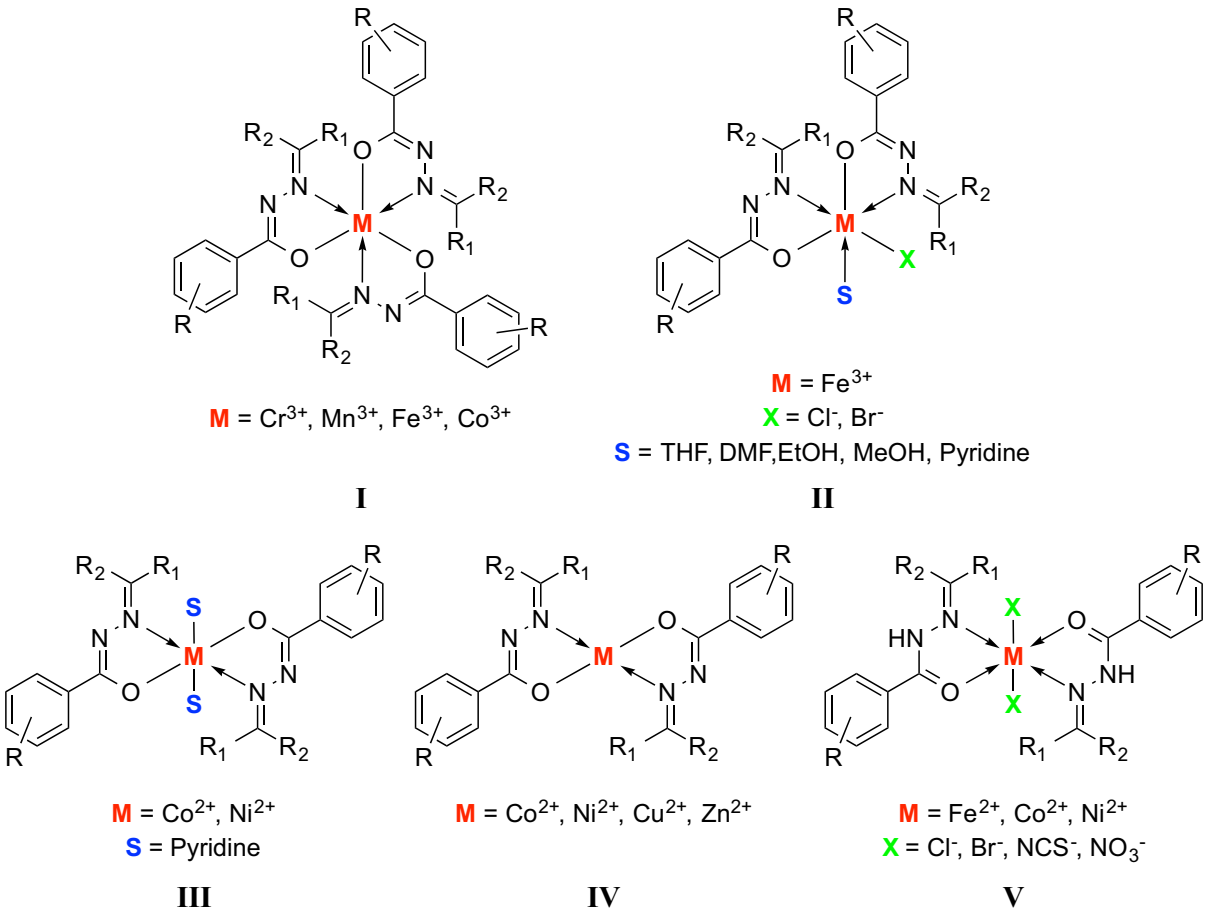


Figure 5. Complexes neutres de ligands bidentes N,O reportés dans la littérature.

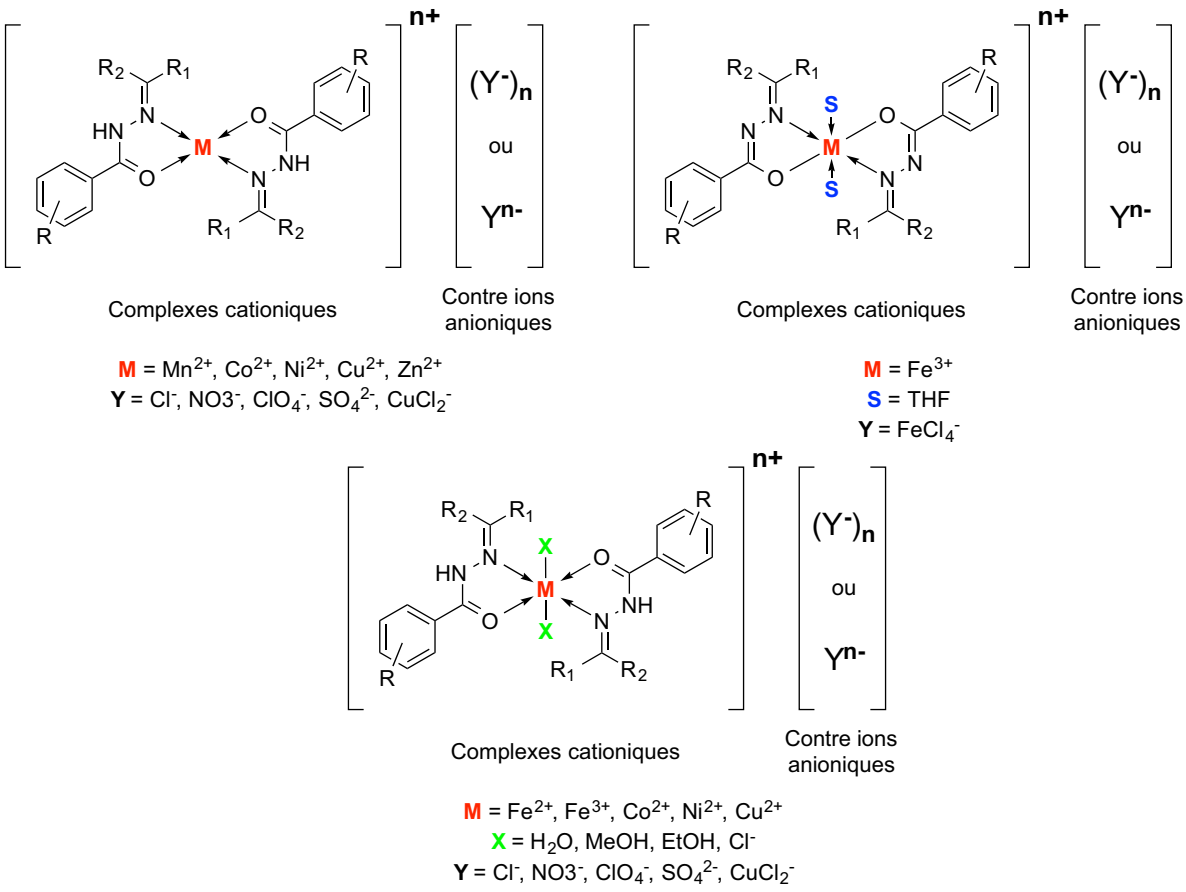


Figure 6. Complexes cationique de ligands bidentes N,O reportés dans la littérature.

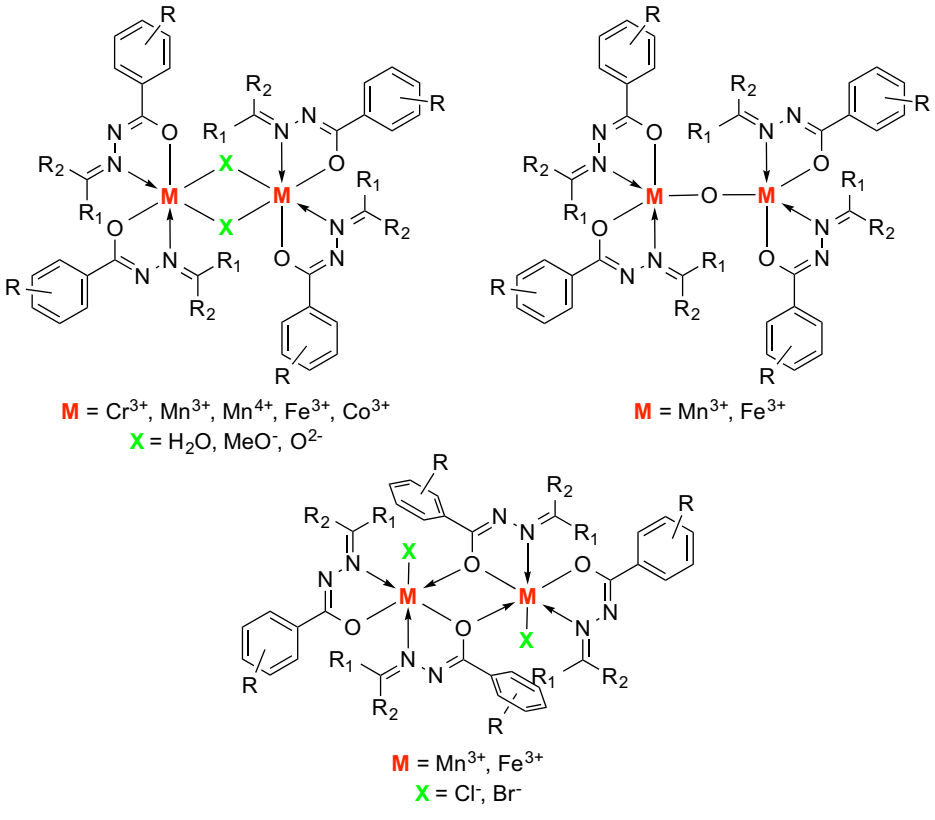


Figure 7. Complexes binucléaires de ligands bidentes N,O reportés dans la littérature.

Ligands tridentes

Le nombre de sites de coordination peut être modulé par les substituants de la partie hydrazone comme de la partie carbonyle du ligand.

L'introduction d'un hétérocycle (thiophène, pyridine) ou d'un hétéroatome en position coordinante du coté hydrazine, permettant d'améliorer l'effet chélate, conduit à une molécule agissant comme un ligand tridente chélatant lors de la complexation avec un ion métallique. On trouve dans la littérature de nombreux exemples de ligands aroyle-hydrazones tridentes (**Figure 8**).[7e,17a,19]

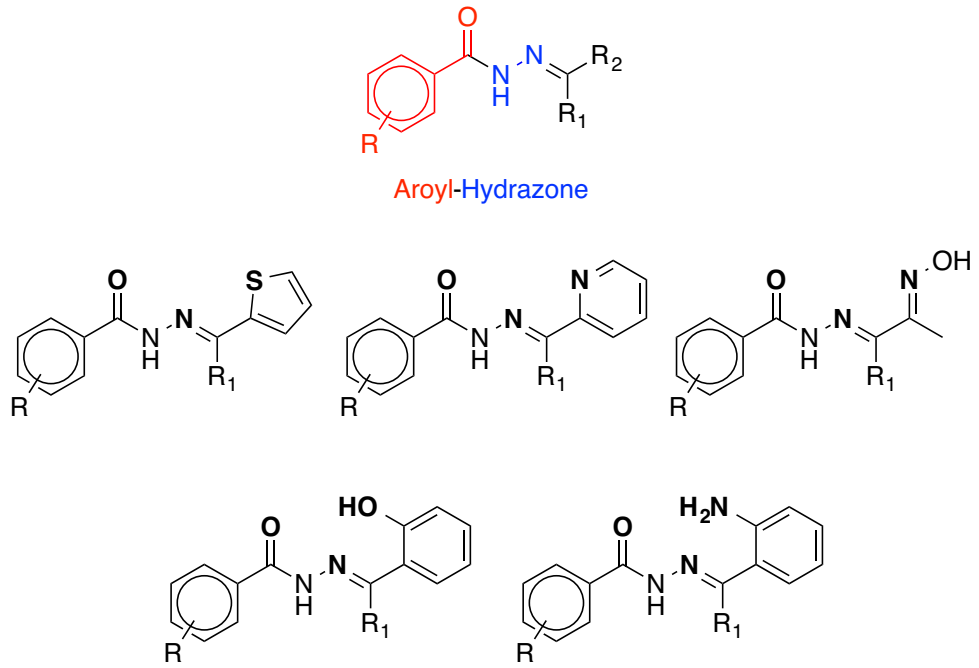


Figure 8. Ligands aroyle-hydrazones tridentes reportés dans la littérature.

Les ligands de cette série sont des ligands tridentes potentiellement donneurs d'électrons de type : N,N,O$^-$, S,N,O$^-$ et O,N,O$^-$. Par exemple, le ligand aroyle-hydrazone possédant un groupement pyridine en alpha de l'hydrazone peut se coordiner soit sous sa forme neutre amide (B **Figure 9**) ou sa forme iminolate déprotonée (A **Figure 9**) offrant une variété de différentes structures. On peut observer ainsi la formation de complexes où l'ion métallique porte un ligand et une variété de coligands ou de molécules de solvants complétant la sphère de coordination (I et II **Figure 9**)[20], de complexes hexacoordinés où le centre métallique porte deux ligands déprotonés (III **Figure 9**)[21] et de complexes où un anion présent dans le milieu (azide, thiocyanate) agit comme un ligand pontant conduisant à un complexe dimérique (IV **Figure 9**).[21b]

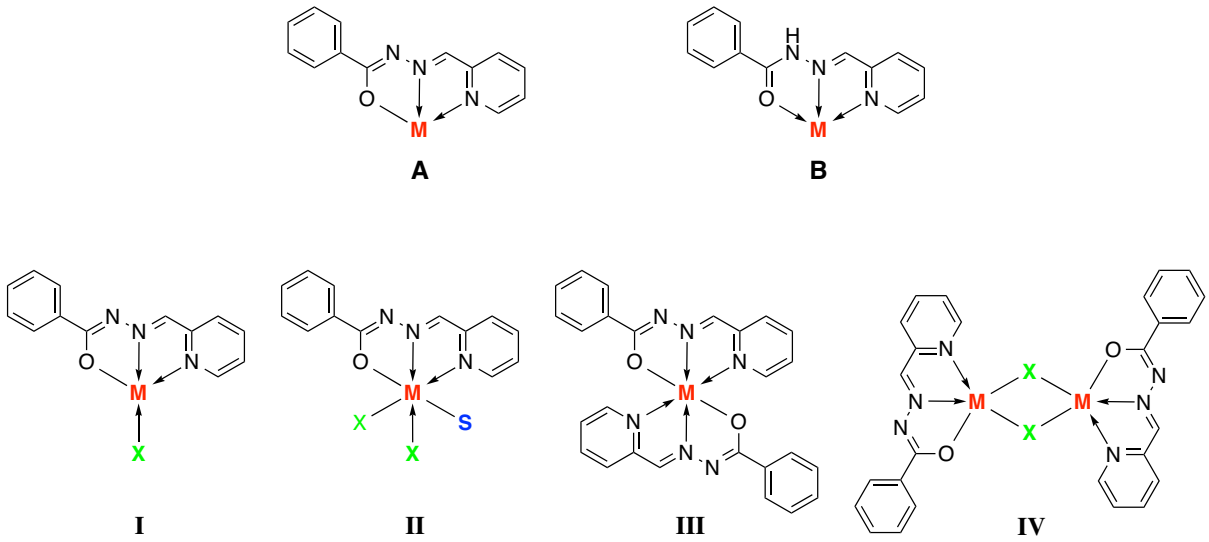


Figure 9. Différents types de structures pour des complexes de ligands aroyle-hydrazones tridentes.

Un autre type de structure est encore observé avec le ligand portant un groupement 2-hydroxyphénile en alpha de l'hydrazone, l'oxygène du phénol est alors en bonne position pour agir comme atome pontant entre deux ions métalliques conduisant là aussi à une structure dimérique (**Figure 10**).[20a]

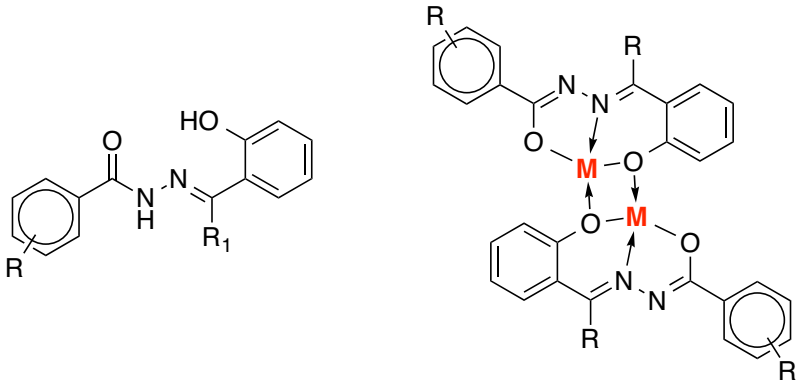


Figure 10. Complexes portant un ligand tridente aroyle-hydrazone N,O,μ-O.

Polymères de coordination et structures supramoléculaires

Certains aroyle-hydrazones possédant des groupes donneurs d'électrons à des positions adaptées agissent comme des ligands ditopiques pouvant se coordiner à deux ou trois ions métalliques conduisant à la formation de polymères de coordinations dont certains exemples sont donnés en **Figure 11**.

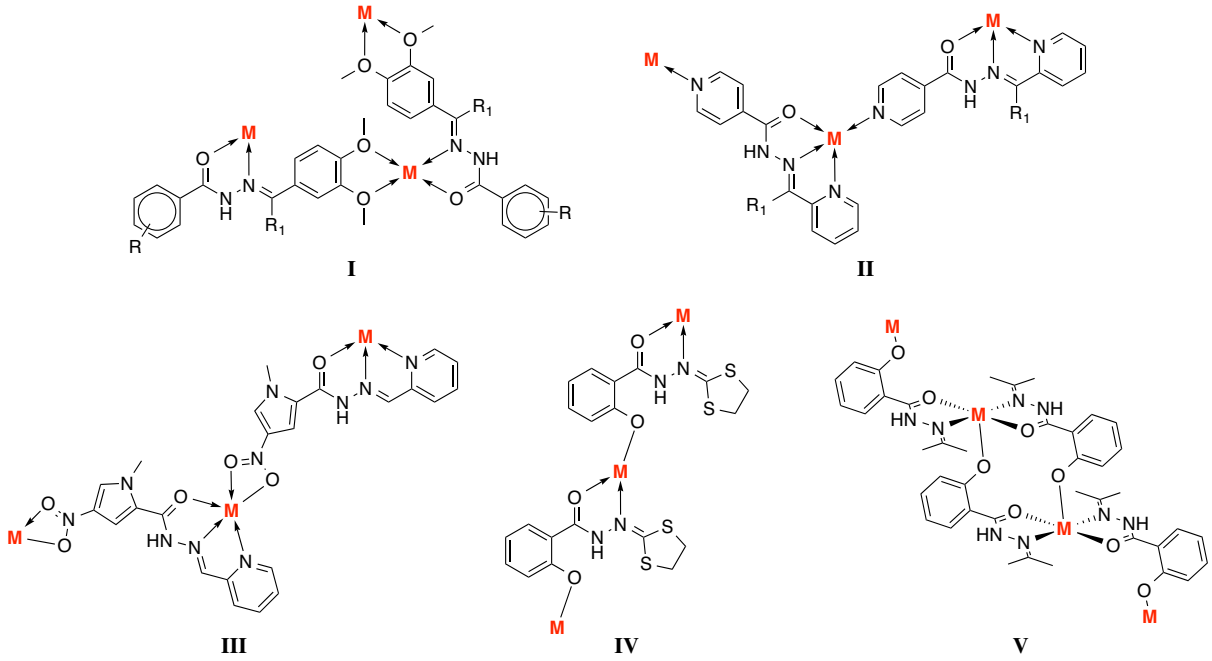


Figure 11. Polymères de coordinations reportés dans la littérature.

De tels polymères ont été obtenus avec des ligands possédants un site de coordination terminal dont la position assure une interaction intermoléculaire, des sites de coordinations comme deux groupes methoxy en ortho sur un phényle (structure I) [22], une isonicotinohydrazone (structure II) ou un groupement nitro (structure III)[13]. De façon plus inattendue, deux ligands aroyle-hydrazone issue de la salicylhydrazine conduisent à une structure polymérique due à la complexation du phénolate (structures IV et V).[14b,23]

J.M. Lehn et son équipe ont obtenus avec une série d'acyl-hydrazones des complexes polymétalliques formant des réseaux en « square grid » dont les propriétés optiques et magnétiques pouvaient être modulées par le degré de protonation des ligands. Ces ligands ont montré une capacité à former de façon contrôlée des structures polymériques et supramoléculaires.[24] Cette même équipe strasbourgeoise a aussi utilisé des ligands ditopiques bis acyle-hydrazones composés de deux dérivés hydrazones liés à un squelette central, conduisant à la formation de différents polymères de coordinations (**Figure 12**).[3,25]

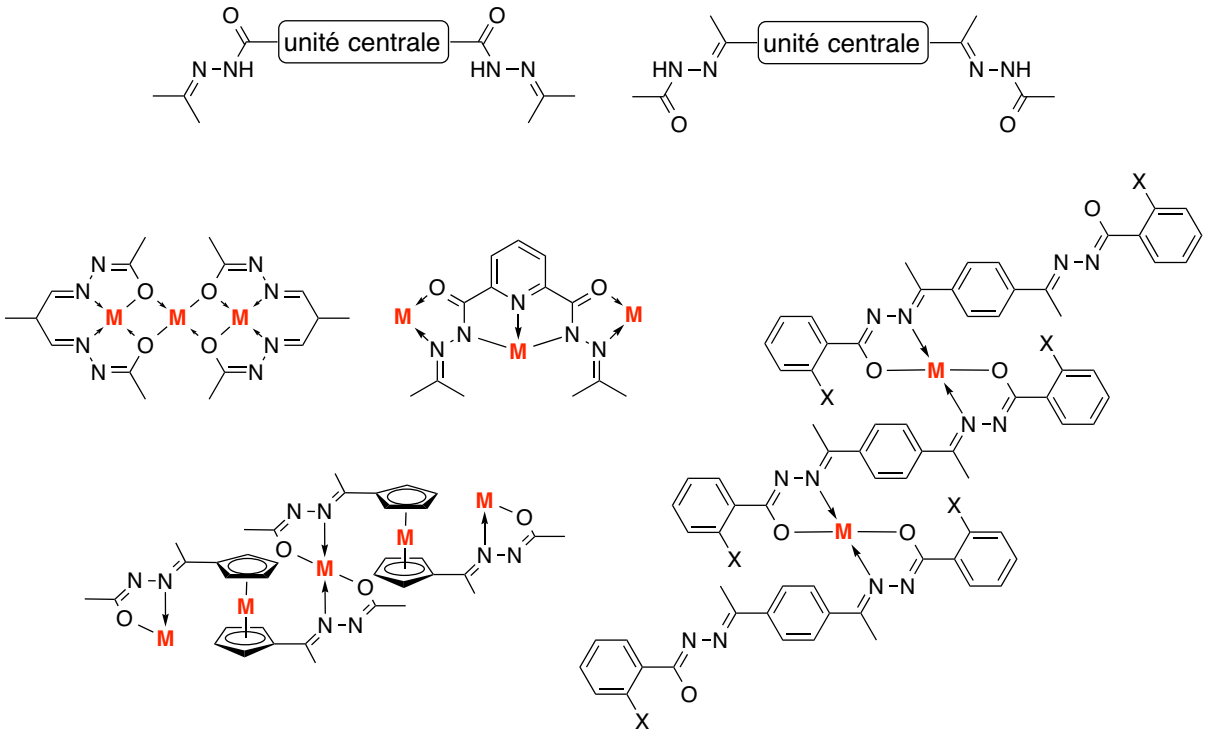


Figure 12. Exemples de polymères de coordinations et assemblages supramoléculaires de ligands bis acyle-hydrazones.

1.4. Applications

L'intérêt porté aux acyle-hydrazones et leurs complexes est lié, entre autre, à leurs facilités de synthèses, la modification aisée de leurs propriétés stériques et électroniques ainsi qu'à leur bonne solubilité dans les solvants communs. Les nombreuses publications faisant état de la synthèse et caractérisation d'acyle-hydrazones et parfois de leurs complexes de coordination associés dressent un portrait d'une classe de composés ayant une large plage d'application dans de nombreux domaines comme la biologie, la médecine, l'optique, la chimie analytique ou la catalyse.

Applications en biologie et médecine

Plusieurs complexes de métaux de transition avec un acyle-hydrazone sont connus pour être de bons modèles pour l'élucidation de mécanismes de l'inhibition d'enzymes.[26] L'activité contre la tuberculose montrée par certains acyle-hydrazones est comparable à celle de médicaments disponibles pour le traitement de la tuberculose et de nombreux dérivés d'acyle-hydrazones sont connus pour leurs activités antimicrobienne et anti-inflammatoire.[27]

Le salicylaldéhyde benzoylhydrazone est un inhibiteur puissant de la synthèse d'ADN et de la croissance cellulaire utilisé pour son activité antitumorale, son complexe de cuivre (II)

semble montrer une activité encore supérieure.[28] Deux dérivés de l'isonicotinoyl hydrazone, HPCIH et HPKIH, sont deux chélatants de fer, HPCIH est un agent chélatants bien toléré par l'organisme pour lutter contre les excès de Fer tandis que HPKIH montre une activité significative contre la prolifération de cellules cancéreuses.[29]

Enfin, certains acyle-hydrazones ont montré une bonne activité antiépileptique, antidépresseur, analgésique, vasodilatatrice ou anti virale (**Figure 13**).[30]

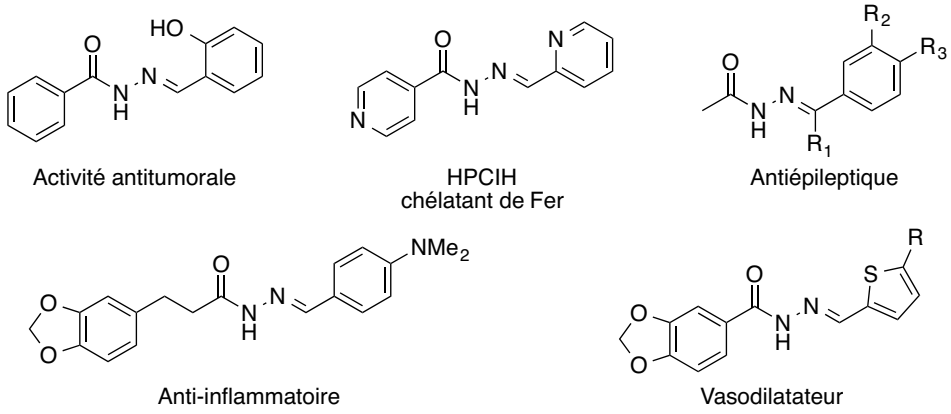


Figure 13. Variété d'activités biologiques montrées par les acyle-hydrazones.

Application en chimie analytique

Certain acyle-hydrazones agissent comme des agents extracteurs de métaux sélectifs et sont aussi utile dans la caractérisation spectroscopique de certains éléments de transition. Ils ont été également utilisés dans des procédés d'analyses gravimétriques, comme indicateurs acide/base, comme agents luminescents ou détecteurs moléculaires.[31]

Hydrazones en optique non linéaire

L'étude des propriétés optiques non linéaires de certains matériaux offre de précieuses informations pour l'analyse de leurs structures et pour leurs utilisations dans divers systèmes optoélectroniques. Des composés adaptés non centrosymétriques et fonctionnalisés par des groupes fortement donneurs ou accepteurs d'électrons peuvent présenter une réponse à forte composante non linéaire à un champ électromagnétique. Le tautomérisme amido-iminol discuté précédemment peut entrainer l'amélioration de la conjugaison du ligand lors de la complexation sous la forme iminol, ce qui à pour effet d'améliorer les propriétés en optiques non linéaire.

D'après la mesure de leur hyperpolarisabilité, certains phényle-hydrazones présentent des propriétés prometteuses dans l'optique non linéaire quadratique, tout comme certains

complexes de cuivre et palladium de N-salicylidene-N'-aroylhydrazines qui ont montré une non linéarité considérable (**Figure 14**).[32]

Les propriétés en optique non linéaire de troisième ordre des dérivés hydrazones du p-tolyloxy acetahydrazide leurs permetent de présenter des propriétés de limitations optiques à une longueur d'onde spécifique.[33]

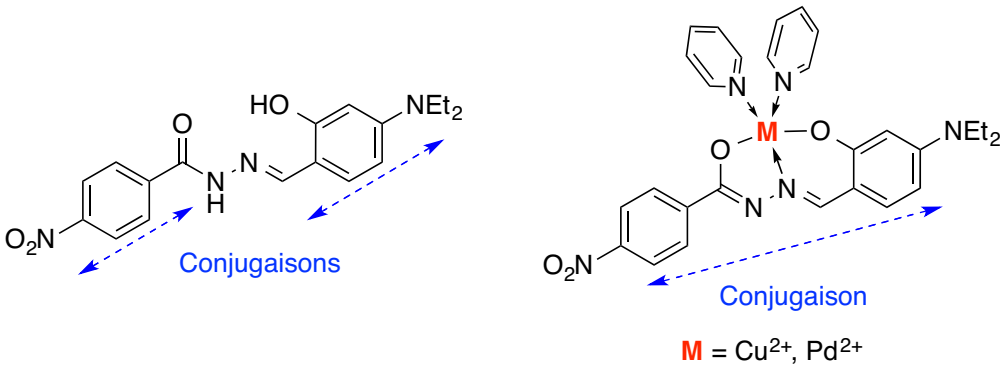


Figure 14. Augmentation de la conjugaison lors de la complexation, améliorant les propriétés en optique non linéaire.

Applications en catalyses

Monfared *et al* ont étudié la catalyse de l'oxydation de plusieurs hydrocarbures par quelques complexes oxo et dioxo de vanadium (V) d'hydrazones tridentes.[34] Une nouvelle classe de catalyseur VO pour l'oxydation des oléfines a été développée à base de ligands tridentes naphtohydrazones.[35]

Un des complexes de cis-dioxomolibdenum (VI) lié à des N-salicylidènehydrazides fonctionnalisés est un catalyseur efficace de l'oxydation péroxydique de sulfures.[36]

D'après Mahmudov *et al*, un dimère de cuivre (II) avec la 3-(2-hydroxy-4-nitrophenylhydrazo) pentane-2,4-dione montre une bonne activité catalytique pour l'oxydation péroxydique par du H_2O_2 aqueux en conditions douces.[37]

Enfin, Pouralimardan *et al* ont montré que certains complexes dissymétriques d'hydrazones lié à du manganèse (II) sont très sélectifs lors de la catalyse de l'oxydation de la cyclohexène en conditions douces.[20b]

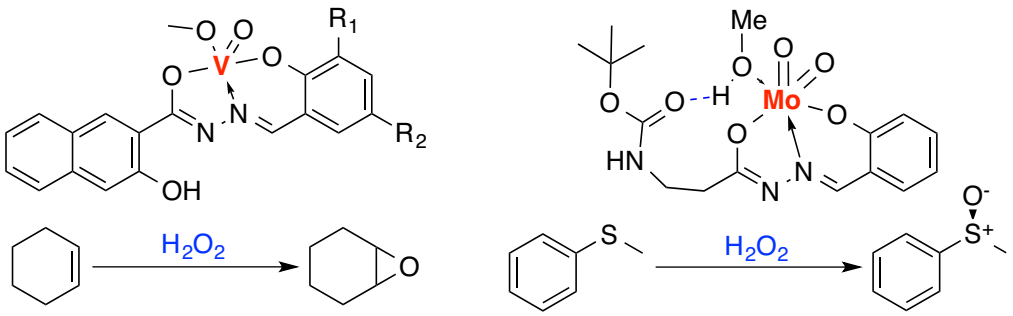


Figure 15. Catalyses de l'oxydation péroxydique de complexes d'acyle-hydrazones (réf. 34,35)

Autres applications

Certains aroyle-hydrazones sont utilisés comme herbicides, insecticides, nematocides, rodenticides et régulateurs de croissance végétale. L'hydramethylon est un amidinohydrazone utilisé comme insecticide sous le nom Amdro contre les fourmis rouges et les cafards.[38] Les hydrazones du 2-methylphtalazone sont des stérilisants pour les mouches communes. Plusieurs hydrazones sont également des inhibiteurs de la corrosion du métal, par exemple Fouda *et al* ont montré une forte diminution de la corrosion de cuivre en présence de dérivés de la 2-hydroxyacétophénone-aroyle hydrazone.[39]

1.5. Réactivité organique

Récemment, de nombreuses avancés ont été faites dans l'utilisation d'acyle-hydrazones comme électrophiles pour la synthèse de produits azotés.[40] Les précurseurs acyle-hydrazones sont utilisés comme des imines de substitutions car plus simple à synthétiser et généralement plus stables. Les produits hydrazides sont aussi utiles, pouvant souvent agir comme précurseurs chiraux à de nombreux produits azotés par clivage de la liaison N-N. Enfin les propriétés de coordination de la partie N-acyle peuvent jouer un rôle important dans le contrôle de la stéréochimie lors de catalyses métalliques. Un récapitulatif des différentes réactions incluant les dérivés acyle-hydrazones est vu **Figure 16**.

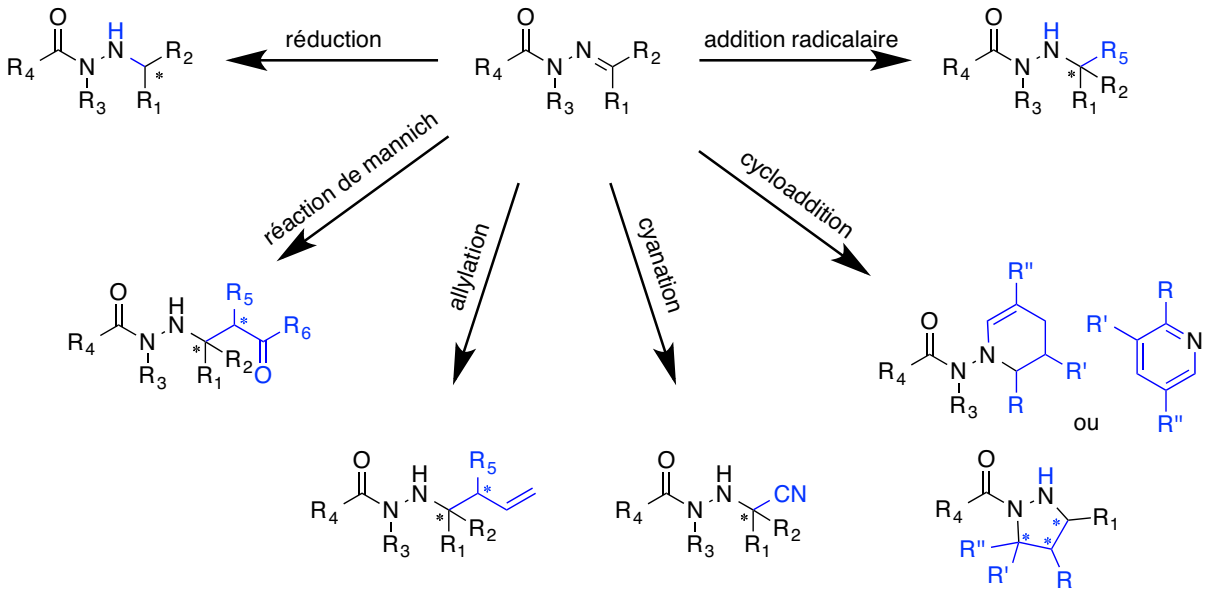


Figure 16. Réactivité organique des acyle-hydrazones. (Reproduit à partir du schéma 2 de la réf. 40)

Réductions

La réduction de N-acyle-hydrazones à N'-alkyle-N-acyle-hydrazides a été observée avec plusieurs réactifs usuels comme des métaux réducteurs, des dérivés de bore, de silicium et d'étain ainsi que par hydrogénation catalytique.[41] Certaines de ces réactions ont montré une bonne stéréosélectivité, par exemple l'hydrogénation catalytique d'acyle-hydrazone par le catalyseur rhodium-DuPhos présente une bonne stéréosélectivité attribuée au caractère fortement donneur d'électrons du groupe N-acyle associé à une forte rétrodonation π du métal à la liaison C=N, réduisant la mobilité conformationnelle du substrat. Un traitement doux permettant de cliver la liaison N-N donne accès aux amines primaires issues des acyle-hydrazones tout en conservant les mêmes excès énantiomériques.

Réactions de Mannich

Les réactions de Mannich sont l'un des moyens les plus utilisés pour la synthèse de ß-amino carbonyles. Récemment des réactions de Mannich asymétriques ont été mises au point sur des imines et énolates[42]. Les acyle-hydrazones peuvent être efficacement activés par une quantité catalytique d'acide de Lewis pour réagir avec des énolates de silicium. Les ß-amino carbonyles produits par la réaction de Mannich peuvent subir d'autres transformations à valeur ajoutées (**Figure 17**).

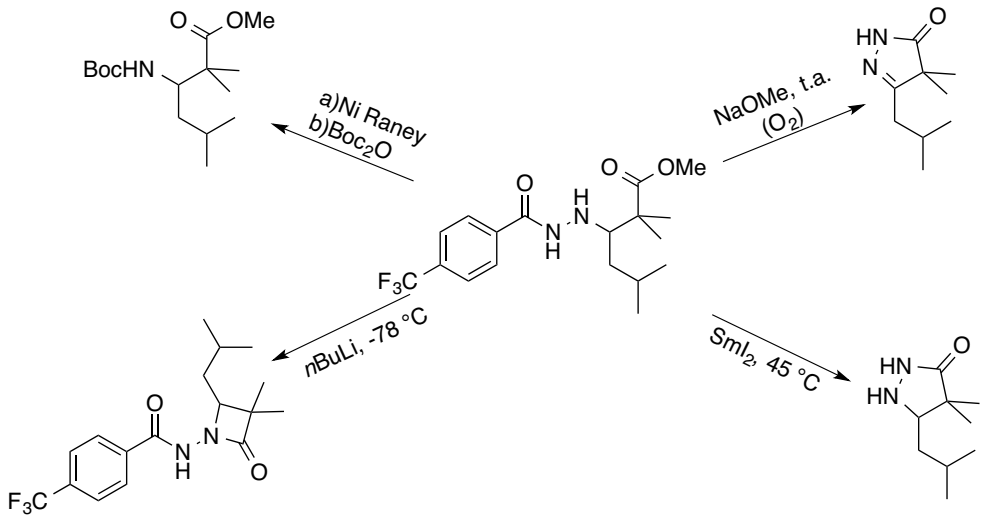


Figure 17. Transformations d'une sélection de ß-amino carbonyles produits par la réaction de Mannich sur les acyle-hydrazones. (Reproduit selon le schéma 9 de la réf. 39)

La réaction de Mannich sur un dérivé chiral N-aminooxazolinidone d'acyle-hydrazone avec un énolate de silicium conduit en présence de chlorure de Zn (II) avec une grande sélectivité diastéréofaciale, cette sélectivité est favorisée par la complexation du zinc sur l'azote de l'imine et l'oxygène de l'acyle.[43]

Allylation

Certains dérivés d'acyle-hydrazones peuvent être allylés avec un bon rendement et une bonne chimioséléctivité par du tétraallyl étain en présence d'un acide de Lewis.[44] Il est également possible d'utiliser de l'acyle-hydrazone produit in situ en faisant réagir un aldéhyde, une acyle-hydrazine et du tétraallyl étain. Avec l'aide de catalyseurs organiques de coordination neutres («neutral coordinate organocatalysts » ou NCOs) de nombreuses allylation et crotonisations stéréosélectives sont possible. Ainsi la coordination de diméthylformamide sur un allyltrichlorosylane formerait un NCO de silicium hypervalent montrant une haute sélectivité diastéréofaciale.[45] D'autres NCOs ont été élaborés dans le but de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire ainsi que d'améliorer la sélectivité. De bon résultats sont obtenus avec des catalyseurs à base de dérivés de silicium hypervalents ainsi que de dérivés d'oxydes de phosphines.[46] Enfin, sur certains substrats spécifiques un dérivé de fluorure de Zn (II) présente le premier exemple de catalyse asymétrique en milieu aqueux.[47]

Cyanuration

L'hydrocyanuration d'acyle-hydrazones permet un accès facile aux acides α-hydrazono et composés chiraux associés.[48] Dans un système diphasique en présence d'agents de transfert de phases, l'addition de cyanure d'hydrogène généré in situ se fait aisément sur les acyle-hydrazones.[49] En présence d'un acide de Lewis comme le triflate d'hafnium (IV) on peut utiliser le cyanure de triméthylsilyle comme source de cyanure.[50] Le premier exemple de catalyse asymétrique d'hydrocyanuration d'acyle-hydrazones a été obtenu à l'aide d'un complexe de trichlorure d'europium (III) « décoré » par un ligand tridente neutre. Bien que présentant une bonne énantiosélectivité la catalyse montre cependant une cinétique lente, notamment due aux propriétés de coordination des acyle-hydrazones qui ont tendance à former un complexe avec le catalyseur acide de Lewis.[51]

Cycloaddition

Les acyle-hydrazones peuvent mimer rôle d'azadiènes dans les réactions d'aza-Diels-Alder.[52] Des dérivés hydrazones du méthylpropénal et de l'éthylpropénal peuvent subir des cycloadditions [4+2] intra et intermoléculaires à haute température pour produire des pyridopyridazines ou des pyridines. Les acyle-hydrazones peuvent aussi servir de dipôle 1,3 dans les cycloadditions [3+2] avec les oléfines. La présence simultanée d'acyle-hydrazines, d'aldéhydes et d'oléfines dans l'acide acétique en présence d'acide sulfurique permet ainsi d'accéder à des pyrazolines avec un bon rendement, l'acyle-hydrazone protoné étant l'espèce active. Les cycloadditions [3+2] d'acyle-hydrazones sont depuis reportées comme obtenus par traitements thermiques ou catalysés par des acides de Lewis.[53]

Addition radicalaire

Les acyle-hydrazones sont de meilleurs accepteurs de radicaux que les imines de par la densité électronique plus faible de la liaison C=N.[54] Des acyle-hydrazones chirales peuvent subir une réaction diastéréosélective avec des radicaux alkynes secondaires et tertiaires en présence d'un activateur et d'un médiateur radicalaire.[55] L'utilisation de trichlorure d'indium (III) comme acide de Lewis et d'un médiateur radicalaire de type $[Mn_2(CO)_{10}]$ permet la réaction avec des alkyles primaires sous irradiation avec une sélectivité similaire.[56] Ces mêmes acyle-hydrazones chiraux peuvent aussi réagir avec des radicaux de carbone α-oxygénés, la sélectivité de la réaction pouvant être contrôlée par les conditions réactionnelles.[57]

1.6. Références

[1] Alfred Werner, Sur la constitution et la configuration des combinaisons d'ordre élevé, conférence faite à l'occasion de la réception du prix Nobel, le 11 décembre 1913; Éditions de la "Revue politique et littéraire" (Revue bleue) et de la "Revue scientifique": Paris, 1914.

[2] Sidgwick, N. V. *The electronic theory of valency*; The Clarendon Press: Oxford, **1953**.

[3] Stadler, A. M.; Harrowfield, J. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4298.

[4] a) Angelusiu, M. V.; Almajan, G. L.; Rosu, T.; Negoiu, M.; Almajan, E. R.; Roy, J. *Eur. J Med. Chem* **2009**, *44*, 3323.
b) Angelusiu, M. V.; Barbuceanu, S. F.; Draghici, C.; Almajan, G. L. *Eur. J. Med. Chem.* 2010, 45, 2055.

[5] a) Huang, Z.; Tian, J. L.; Bu, X. H. *Inorg. Chem. Commun* **2005**, *8*, 194.
b) Li, B. Y.; Yao, Y. M.; Wang, Y. R.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Polyhedron* **2008**, *27*, 709.
c) Patel, R. N.; Gundla, V. L. N.; Patel, D. K. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1054.
d) Sakiyan, I.; Logoglu, E.; Arslan, S.; Sari, N.; Sakiyan, N. *Biometals* **2004**, *17*, 115.
e) Tumer, M.; Koksal, H.; Sener, M. K.; Serin, S. *Transit. Metal. Chem.* **1999**, *24*, 414.

[6] Jamadar, A.; Duhme-Klair, A. K.; Vemuri, K.; Sritharan, M.; Dandawate, P.; Padhye, S. *Dalton T.* **2012**, *41*, 9192.

[7] a) Desousa, G. F.; Filgueiras, C. A. L.; Abras, A.; Aljuaid, S. S.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 139.
b) Dinda, R.; Sengupta, P.; Ghosh, S.; Mayer-Figge, H.; Sheldrick, W. S. *J. Chem. Soc. Dalton* **2002**, 4434.
c) Galic, N.; Rubcic, M.; Magdic, K.; Cindric, M.; Tomisic, V. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *366*, 98.
d) Hou, J. X.; Sun, W. H.; Zhang, D. H.; Chen, L. Y.; Li, W.; Zhao, D. F.; Song, H. B. *J Mol. Catal. a-Chem.* **2005**, *231*, 221.
e) Mishra, D.; Naskar, S.; Blake, A. J.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2291.
f) Prabhu, R. N.; Ramesh, R. *Rsc Adv.* **2012**, *2*, 4515.
g) Seth, S.; Chakraborty, S. *Acta Crystallogr. C* **1984**, *40*, 1530.

[8] Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127.

[9] Blanco, F.; Egan, B.; Caboni, L.; Elguero, J.; O'Brien, J.; McCabe, T.; Fayne, D.; Meegan, M. J.; Lloyd, D. G. *J. Chem. Inf. Model* **2012**, *52*, 2387.

[10] a) Cordier, C.; Vauthier, E.; Adenier, A.; Lu, Y. H.; Massat, A.; Cosse-Barbi, A. *Struct Chem* **2004**, *15*, 295.
b) Galic, N.; Dijanosic, A.; Kontrec, D.; Miljanic, S. *Spectrochim Acta A* **2012**, *95*, 347.

[11] a) Chaur, M. N.; Collado, D.; Lehn, J. M. *Chem-Eur J* **2011**, *17*, 248.
b) Zhao, N.; Wu, Y. H.; Luo, J.; Shi, L. X.; Chen, Z. N. *Analyst* **2013**, *138*, 894.

[12] Bermejo, A.; Ros, A.; Fernandez, R.; Lassaletta, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15798.

[13] a) Jing-lin, W.; Bin, L.; Bin-sheng, Y. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 7086.
b) Agarwal, C.; Prasad, E. *New J Chem* **2012**, *36*, 1859.
c) Zuo, W. W.; Tourbillon, C.; Rosa, V.; Cheaib, K.; Andrade, M. M.; Dagorne, S.; Welter, R. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *383*, 213.

[14] a) Clement, N.; Toussaint, C.; Rogez, G.; Loose, C.; Kortus, J.; Brelot, L.; Choua, S.; Dagorne, S.; Turek, P.; Welter, R. *Dalton T.* **2010**, *39*, 4579.
b) Matoga, D.; Szklarzewicz, J.; Grybos, R.; Kurpiewska, K.; Nitek, W. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3501.
c) Matoga, D.; Szklarzewicz, J.; Nitek, W. *Polyhedron* **2012**, *36*, 120.
d) Patel, R. N.; Singh, A.; Shukla, K. K.; Patel, D. K.; Sondhiya, V. P. *J Coord Chem* **2011**, *64*, 902.
e) Toussaint, C.; Beghidja, C.; Welter, R. *Cr Chim* **2010**, *13*, 343.
f) Zuo, W. W.; Rosa, V.; Tourbillon, C.; Specklin, D.; Khaled, C.; Kurmoo, M.; Welter, R. *Rsc Adv.* **2012**, *2*, 2517.

[15] a) Bouslimani, N.; Clement, N.; Toussaint, C.; Hameury, S.; Turek, P.; Choua, S.; Dagorne, S.; Martel, D.; Welter, R. *Eur J Inorg. Chem.* **2009**, 3734.
b) Singh, B.; Narang, K. K.; Srivastava, R. *Syn. React. Inorg. Met.* **2001**, *31*, 1375.
c) Singh, B.; Srivastava, R.; Narang, K. K. *Syn. React. Inorg. Met.* **2000**, *30*, 1175.

[16] a) Beghidja, C.; Wesolek, M.; Welter, R. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3881.
b) Bouslimani, N.; Clement, N.; Rogez, G.; Turek, P.; Bernard, M.; Dagorne, S.; Martel, D.; Cong, H. N.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7623.
c) Xiao, W.; Lu, Z. L.; Wang, X. J.; Su, C. Y.; Yu, K. B.; Liu, H. Q.; Kang, B. S. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1295.

[17] a) Naskar, S.; Naskar, S.; Mondal, S.; Majhi, P. K.; Drew, M. G. B.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *371*, 100.
b) Galal, S. A.; Hegab, K. H.; Kassab, A. S.; Rodriguez, M. L.; Kerwin, S. M.; El-Khamry, A. M. A.; El Diwani, H. I. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 1500.
c) Singh, V. P. *Spectrochim. Acta A* **2008**, *71*, 17.

[18] a) Beghidja, C.; Rogez, G.; Kortus, J.; Wesolek, M.; Welter, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3140.
b) Specklin, D.; Tourbillon, C.; Rosa, V.; Kurmoo, M.; Welter, R. *Inorg. Chem. Commun* **2012**, *20*, 172.

[19] a) Datta, A.; Chuang, N. T.; Huang, J. H. *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 1780.
b) Saadeh, S. M. *Arab. J. Chem.* **2013**, *6*, 191.

[20] a) Raja, B. N. B.; Kurup, M. R. P.; Suresh, E. *Spectrochim. Acta A* **2008**, *71*, 1253.
b) Pouralimardan, O.; Chamayou, A. C.; Janiak, C.; Hosseini-Monfared, H. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1599.

[21] a) Ray, A.; Banerjee, S.; Sen, S.; Butcher, R. J.; Rosair, G. M.; Garland, M. T.; Mitra, S. *Struct. Chem.* **2008**, *19*, 209.
b) Mondal, S.; Naskar, S.; Dey, A. K.; Sinn, E.; Eribal, C.; Herron, S. R.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *398*, 98.
c) Naskar, S.; Biswas, S.; Mishra, D.; Adhikary, B.; Falvello, L. R.; Soler, T.; Schwalbe, C. H.; Chattopadhyay, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4257.
d) Naskar, S.; Mishra, D.; Butcher, R. J.; Chattopadhyay, S. K. *Polyhedron* **2007**, *26*, 3703.

[22] Li, S. H.; Gao, S. K.; Liu, S. X.; Guo, Y. N. *Cryst. Growth. Des.* **2010**, *10*, 495.

[23] Bouchameni, C.; Beghidja, C.; Beghidja, A.; Rabu, P.; Welter, R. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1774.

[24] a) Ruben, M.; Lehn, J. M.; Vaughanc, G. *Chem. Commun.* **2003**, 1338.
b) Uppadine, L. H.; Gisselbrecht, J. P.; Lehn, J. M. *Chem. Commun.* **2004**, 718.
c) Uppadine, L. H.; Lehn, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 240.

[25] a) Naskar, S.; Corbella, M.; Blake, A. J.; Chattopadhyay, S. K. *Dalton T.* **2007**, 1150.
b) Yu, G. M.; Zhao, L.; Guo, Y. N.; Xu, G. F.; Zou, L. F.; Tang, J. K.; Li, Y. H. *J. Mol. Struct.* **2010**, *982*, 139.

[26] a) Siemann, S.; Evanoff, D. P.; Marrone, L.; Clarke, A. J.; Viswanatha, T.; Dmitrienko, G. I. *Antimicrob. Agents Ch.* **2002**, *46*, 2450.
b) Tamasi, G.; Chiasserini, L.; Savini, L.; Sega, A.; Cini, R. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1347.

[27] a) Patole, J.; Sandbhor, U.; Padhye, S.; Deobagkar, D. N.; Anson, C. E.; Powell, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 51.
b) El-Sherif, A. A. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4991.
c) Filipovic, N.; Borrmann, H.; Todorovic, T.; Borna, M.; Spasojevic, V.; Sladic, D.; Novakovic, I.; Andjelkovic, K. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1996.
d) Todeschini, A. R.; de Miranda, A. L. P.; da Silva, K. C. M.; Parrini, S. C.; Barreiro, E. J. *Eur. J. Med. Chem.* **1998**, *33*, 189.

[28] a) Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Dobbs, A. J.; Ranford, J. D.; Waters, J. M. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 27.
b) Johnson, D. K.; Murphy, T. B.; Rose, N. J.; Goodwin, W. H.; Pickart, L. *Inorg. Chim. a-Bioinor.* **1982**, *67*, 159.
c) Pickart, L.; Goodwin, W. H.; Burgua, W.; Murphy, T. B.; Johnson, D. K. *Biochem. Pharmacol.* **1983**, *32*, 3868.

[29] a) Becker, E.; Richardson, D. R. *J Lab. Clin. Med.* **1999**, *134*, 510.
b) Bernhardt, P. V. *Dalton T.* **2007**, 3214.
c) Bernhardt, P. V.; Wilson, G. J.; Sharpe, P. C.; Kalinowski, D. S.; Richardson, D. R. *J Biol Inorg. Chem.* **2008**, *13*, 107.

[30] a) Rollas, S.; Kucukguzel, S. G. *Molecules* **2007**, *12*, 1910.
b) Sridhar, S. K.; Pandeya, S. N.; Stables, J. P.; Ramesh, A. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2002**, *16*, 129.

[31] a) Singh, R. B.; Jain, P.; Singh, R. P. *Talanta* **1982**, *29*, 77.
b) Ganjali, M. R.; Rezapour, M.; Rasoolipour, S.; Norouzi, P.; Adib, M. *J. Brazil Chem. Soc.* **2007**, *18*, 352.

[32] a) Serbutoviez, C.; Bosshard, C.; Knopfle, G.; Wyss, P.; Pretre, P.; Gunter, P.; Schenk, K.; Solari, E.; Chapuis, G. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1198.
b) Cariati, F.; Caruso, U.; Centore, R.; Marcolli, W.; De Maria, A.; Panunzi, B.; Roviello, A.; Tuzi, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6597.

[33] Naseema, K.; Sujith, K. V.; Manjunatha, K. B.; Kalluraya, B.; Umesh, G.; Rao, V. *Opt. Laser Technol.* **2010**, *42*, 741.

[34] Monfared, H. H.; Kheirabadi, S.; Lalami, N. A.; Mayer, P. *Polyhedron* **2011**, *30*, 1375.

[35] Monfared, H. H.; Bikas, R.; Mayer, P. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2574.

[36] Mancka, M.; Plass, W. *Inorg. Chem. Commun* **2007**, *10*, 677.

[37] Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; da Silva, M. F. C. G.; Figiel, P. J.; Karabach, Y. Y.; Pombeiro, A. J. L. *J. Mol. Catal. a-Chem.* **2010**, *318*, 44.

[38] Hollingshaus, J. G. *Pestic. Biochem. Phys.* **1987**, *27*, 61.

[39] Fouda, A. S.; Gouda, M. M.; Abd El-Rahman, S. I. *B. Kor. Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1085.

[40] Sugiura, M.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5176.

[41] a) Burk, M. J.; Feaster, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6266.
b) Burk, M. J.; Martinez, J. P.; Feaster, J. E.; Cosford, N. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4399.
c) Henoch, F. E.; Hauser, C. R. *Canadian Journal of Chemistry* **1969**, *47*, 157.
d) Calabretta, R.; Gallina, C.; Giordano, C. *Synthesis-Stuttgart* **1991**, 536.
e) Ghali, N. I.; Venton, D. L.; Hung, S. C.; Lebreton, G. C. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5413.
f) Wu, P. L.; Peng, S. Y.; Magrath, J. *Synthesis-Stuttgart* **1995**, 435.
g) Qin, J.; Friestad, G. K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6393.

[42] a) Kleinman, E. F. *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol.2 (Ed.: Trost B. M.), Pergamon, Oxford, **1991**, 893.
b) Arend, M.; Westermann, B.; Risch, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1044.

[43] Jacobsen, M. F.; Ionita, L.; Skrydstrup, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4792.

[44] a) Manabe, K.; Oyamada, H.; Sugita, K.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8054.
b) Kobayashi, S.; Hamada, T.; Manabe, K. *Synlett* **2001**, 1140.

[45] a) Hirabayashi, R.; Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9493.
b) Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5359.

[46] a) Ogawa, C.; Konishi, H.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 446.
b) Ogawa, C.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6491.
c) Friestad, G. K.; Ding, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4491.

[47] Hamada, T.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3927.

[48] a) Tanase, S.; Guirard, B. M.; Snell, E. E. *J. Biol. Chem.* **1985**, *260*, 6738.
b) Yamada, R. H.; Wakabayashi, Y.; Iwashima, A.; Hasegawa, T. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *831*, 82.

[49] Chiba, T.; Okimoto, M. *Synthesis-Stuttgart* **1990**, 209.

[50] Manabe, K.; Oyamada, H.; Sugita, K.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8054.

[51] Keith, J. M.; Jacobsen, E. N. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 153.

[52] Allcock, S. J.; Gilchrist, T. L.; Shuttleworth, S. J.; King, F. D. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 10053.

[53] a) Khau, V. V.; Martinelli, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4323.
b) Kobayashi, S.; Hirabayashi, R.; Shimizu, H.; Ishitani, H.; Yamashita, Y. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3351.

[54] Friestad, G. K. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5461.

[55] Friestad, G. K.; Qin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8329.

[56] Friestad, G. K.; Qin, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9922.

[57] Fernandez, M.; Alonso, R. Org. Lett. 2003, 5, 2461.

CHAPITRE 2.

MAGNETISME MOLECULAIRE DE COMPLEXES DE CHROME, MANGANESE ET FER

Tables des matières

Magnétisme moléculaire de complexes de chrome, manganèse et fer

2.1. Introduction 27

Découverte du magnétisme 27

Magnétisme moléculaire 28

« Single-Molecule Magnet » 33

Complexe binucléaire de Mn (III) 37

2.2. Synthèses des complexes de Cr (III), Mn (III), (IV) et Fe (III). 41

Ligands aroyle-hydrazones 41

Complexes mononucléaires de Mn (III) 43

Complexes binucléaires de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III) 48

2.3. Propriétés structurales des complexes binucléaire de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III) .. 53

Structures à l'état solide des complexes de Mn (IV) 54

Structures à l'état solide des complexes de Fe (III) 59

Structures à l'état solide des complexes de Cr (III) 62

2.4. Propriétés magnétiques de complexes binucléaires de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III). 66

Etude des propriétés magnétiques d'un complexe binucléaire 66

Mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température 69

Propriétés magnétiques des complexes binucléaires C1-6 72

Relations magnéto-structurales des complexes C1-6 80

2.5. Conclusions 83

2.6. Références 86

2.1. Introduction

Découverte du magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique qui passionne l'humanité depuis plusieurs millénaires. On trouve en effet les premières traces d'objets ferromagnétiques il y'a 6000 ans en Egypte ancienne sous la forme de perles de fer issues de météorites contenant du Nickel (>7,5 %). Des écrits datant de plus de trois millénaires mentionnent ainsi les « pierres vivantes » tandis qu'en Crête un millénaire plus tard fut bâtit le palais de Knoss avec en son centre un dallage rectangulaire principalement composé de magnétite. On trouve en Chine et en Grèce de nombreux écrits décrivant ce qu'on nomme alors les « pierres tendres », pour leur attirance pour les métaux ferreux, englobant tous les oxydes fortement magnétiques existant dans la nature et ayant un caractère de magnétisme permanent : les oxydes de fer γ-Fe_2O_3, FeO-TiO_2-Fe_2O_3, FeS_{1+x} et surtout la magnétite Fe_3O_4. La magnétite et le magnétisme tireraient leurs noms de la province « Magnesia ad Sipylum » en Asie mineure dont le mont Sypile était riche en minerais magnétiques.

Les premières applications pratiques aux phénomènes magnétiques remontent à l'antiquité chinoise, ou les écrits des Chinois Gui Guzi et Han Fei (- 280 a - 233) indiquent comme courante l'utilisation de matériaux magnétiques pour fabriquer des objets pointant vers le sud, ce sont alors des objets en forme de cuillères peu précis et onéreux. Les premières « vraies boussoles » sont décrites en 1086 et réalisées en polissant la pointe d'une aiguille en fer avec une pierre d'aimant. Cet outil permit alors de découvrir que les pôles géographiques et magnétiques n'étaient pas alignés.

Les premiers travaux occidentaux concernant le magnétisme teintés de rigueur scientifique viennent de Pierre Pèlerin de Maricourt dans sa lettre « De Magnete » (1269) suivit par l'ouvrage de même nom de William Gilbert en 1600. Au 18ème siècle, certaines propriétés du magnétisme sont connues, comme la notion des pôles magnétiques et les propriétés attractives et communicatives des aimants, mais aucune interprétation rigoureuse des phénomènes magnétiques n'a pu voir le jour avant le début du 19ème siècle.

On doit ainsi à Charles de Coulomb la loi d'interaction entre masses magnétiques, qui permit un prodigieux bond en avant dans l'étude du magnétisme avec l'énoncé du concept de champ magnétique suivi par les travaux de Hans Œrsted en 1820 qui montra qu'un champ magnétique pouvait être crée en faisant circuler un courant électrique dans un fil conducteur. Cette découverte entraina par la suite l'unification des interactions électriques et magnétiques,

les équations de l'électromagnétisme de Charles Maxwell en 1864 sont depuis la base analytique incontournable du magnétisme dont Michael Faraday tira, par exemple, la balance portant son nom : le premier instrument permettant d'étudier les propriétés magnétiques de la matière.

Ces bases phénoménologiques ont permit durant le 20ème siècle des interprétations théoriques des matériaux magnétiques. Les notions de diamagnétisme, paramagnétisme et ferromagnétisme furent introduites ou précisées par Pierre Curie. À cela ont suivi la description de Paul Langevin du magnétisme induit et permanent, des avancées décisives dans la description du magnétisme des solides par Pierre Weiss et les théories de Louis Néel sur l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Toutefois, l'origine du gigantisme des « champs moléculaires » observés dans les substances fortement magnétiques était toujours inconnue, l'interaction dipolaire magnétique entre moments magnétiques atomiques étant bien trop faible pour en être la raison. La découverte en 1925 du spin de l'électron et de la nature électrostatique des interactions magnétiques responsables de l'ordre magnétique représentaient la contribution décisive de la physique quantique qui permit l'expansion importante de l'étude des propriétés magnétiques de la matière.[1]

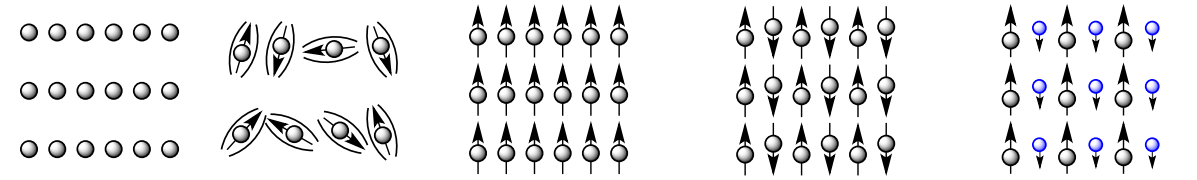
Magnétisme moléculaire

Le magnétisme moléculaire est un domaine pluridisciplinaire qui regroupe l'étude des propriétés magnétiques de molécules isolées ou d'ensembles de molécules. L'extrême majorité des molécules étudiées comportent un ou plusieurs électrons célibataires, provenant soit de centres métalliques dont les électrons des couches électroniques d ou f ne sont pas tous appariés, soit de groupements organiques de nature radicalaire. Ces molécules peuvent posséder simultanément plusieurs sources d'électrons célibataires qui pourront alors interagir ou non. En plus des complexes mononucléaires on trouve une grande variété de complexes de coordinations pontés dont le nombre de centres métalliques varie de deux à plusieurs dizaines. Les molécules étudiées le sont le plus souvent sous la forme de réseaux cristallins montrant des interactions intermoléculaires faibles, bien que de nombreux systèmes étendus existent sous la forme d'assemblages de briques de bases avec pour intention d'obtenir des propriétés magnétiques issues de la coopération de l'ensemble des molécules.

Le champ du magnétisme moléculaire nécessite le travail concerté de chimistes synthétistes, dont l'un des plus grands défis est de mettre au point de nouveaux systèmes dont les propriétés magnétiques auront été prédites, et de théoriciens pour identifier les mécanismes sous-jacents aux phénomènes étudiés. À ce jour plusieurs modèles rendant compte des

échanges magnétiques ont été proposés sans atteindre ni consensus ni de modèles prédictifs à large portée. Vu la prévalence de la physique quantique dans les interactions magnétiques, les effets macroscopiques produits par le magnétisme moléculaires ne sauraient être analysés uniquement par la physique classique.[2]

A l'approche du milieu du 20ème siècle, cinq états magnétiques classiques étaient connus :



- Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière, elle est l'expression de la réponse à un champ magnétique extérieur des électrons appariés et montre une susceptibilité magnétique $\chi \leq 0$ de faible amplitude, généralement d'un ordre de grandeur de 10^{-5}, indépendant de la température. La susceptibilité magnétique est la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique et est sans dimension. Le signe négatif de la susceptibilité indique la création d'un moment magnétique contraire au champ extérieur. Le diamagnétisme suscite donc une répulsion de la matière par les champs magnétiques.

  Les matériaux supraconducteurs peuvent être considérés comme possédant un diamagnétisme parfait ($\chi = -1$). Ainsi au sein de la matière supraconductrice le champ magnétique externe sera annulé parfaitement et la répulsion peut engendrer par exemple une sustentation magnétique (ou lévitation magnétique) sans dépense d'énergie.

  Étant issue des électrons appariés, la réponse magnétique de tous les matériaux comprend une composante diamagnétique mais celle-ci est le plus souvent bien plus faible (de quelques ordres de grandeurs) que les composantes issues des électrons célibataires dont les effets occultent ceux du diamagnétisme.

- Le paramagnétisme est issu de la réponse des électrons célibataires, au sein d'un matériau, à un champ magnétique extérieur. L'orientation du spin de ces électrons aura tendance à s'aligner suivant l'axe du champ appliqué. Le matériau montre ainsi un moment magnétique colinéaire avec le champ externe et une attraction vis-à-vis des zones de champs magnétiques les plus fortes. Le champ induit est plutôt faible et cesse

sitôt que le champ externe est coupé. Il est inversement proportionnel a la température car l'alignement des spins selon l'axe du champ externe s'oppose à l'agitation thermique. Ces propriétés rendent compte d'une susceptibilité magnétique positive ($\chi > 0$), lorsque le champ n'est pas trop puissant la susceptibilité magnétique augmente linéairement avec la température selon la loi de Curie : $\chi \boldsymbol{H} = \frac{C}{T}\boldsymbol{H}$ avec H le champ magnétique externe et C la constante de Curie (**Figure 1**).

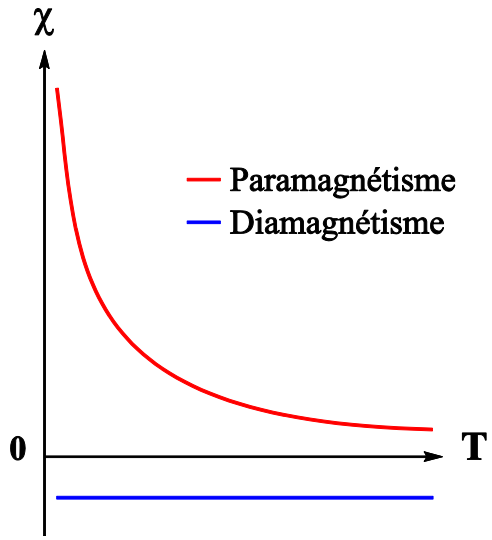


Figure 1. Susceptibilité par rapport à la température - diamagnétisme et paramagnétisme.

- Le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme sont issus de la réponse coopérative de spins d'électrons célibataires à un champ magnétique externe, cette coopération mène à un alignement des spins pouvant subsister en absence de champs externes conduisant à une aimantation permanente pouvant présenter par ailleurs une hystérèse de l'aimantation.

  L'alignement parallèle (ferromagnétisme) ou antiparallèle (antiferromagnétisme) des spins est issue de l'effet quantique appelé interaction d'échange ayant lieu entre deux particules identiques. Cet effet est lié au principe d'exclusion de Pauli, stipulant que deux fermions (toutes particules à spin demi entier) identiques ne peuvent occuper le même état quantique simultanément (n, ℓ, m_ℓ et m_s). Ainsi lorsque les fonctions d'onde de plusieurs électrons se superposent un ou plusieurs d'entre eux vont augmenter ou diminuer en énergie. Les différences d'énergie entre plusieurs états de spins d'un système avec des électrons couplés est rendu compte par l'hamiltonien d'Heisenberg :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\mathbf{J}\,\hat{S}_1\hat{S}_2$$

  Avec $\hat{S}$ l'opérateur de spin électronique des deux atomes dont les électrons sont

couplés et **J** la constante d'échange magnétique dont le signe rend compte du type d'échange magnétique et la valeur de l'intensité de cet échange.

Le ferromagnétisme correspond ainsi à un état fondamental ou les spins sont alignés. Cet alignement entre en compétition avec l'agitation thermique. Ainsi, au-delà d'une certaine température, dite de Curie, dépendante de la force du couplage ferromagnétique, le matériau subit une transition de phase et l'aimantation spontanée devient nulle, le matériau présentant alors un comportement paramagnétique. Lors de la phase ferromagnétique, la susceptibilité va diminuer progressivement avec la température, l'agitation thermique s'opposant à l'alignement des spins, puis diminuer très rapidement aux abords de la température de Curie.

L'antiferromagnétisme résulte de l'alignement antiparallèle des spins, dont les effets sont visibles en deçà d'une température dite de Néel (T_N) au-dessus de laquelle le comportement du matériau est paramagnétique. La susceptibilité augmente ainsi linéairement avec l'inverse de la température jusqu'à atteindre un maximum à T_N puis diminue rapidement pour tendre vers zéro à très basse température, lorsque que l'agitation thermique ne s'oppose presque plus à l'arrangement antiparallèle des spins (**Figure 2**).

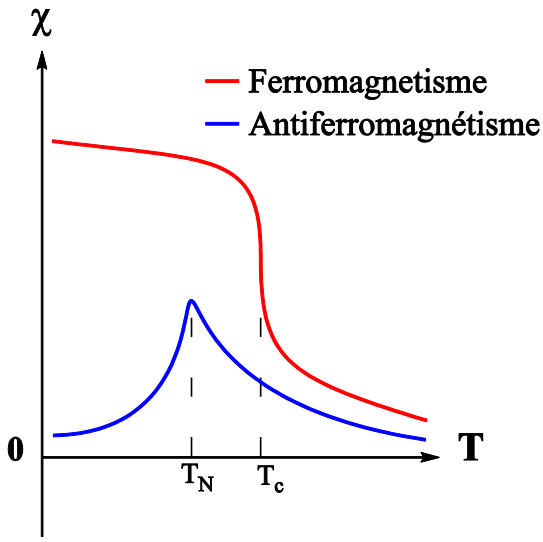


Figure 2. Susceptibilité par rapport à la température - ferromagnétisme et antiferromagnétisme.

Le ferrimagnétisme est une forme particulière de l'antiferromagnétisme montrant des propriétés macroscopiques proches des matériaux ferromagnétiques dont une aimantation spontanée. On peut voir ces systèmes comme un assemblage de deux réseaux contenant deux types d'ions paramagnétiques distincts. Les spins de chaque réseau sont couplés ferromagnétiquement et les deux réseaux couplés

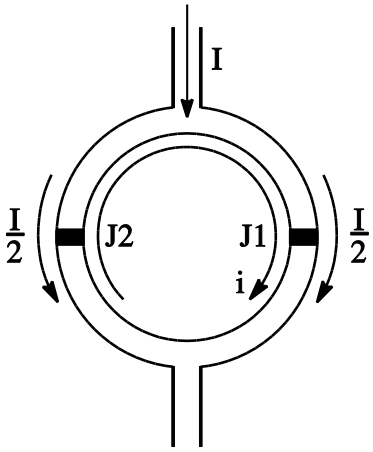
antiferromagnétiquement de telle sorte que le spin résultant total est non nul. La susceptibilité montre un comportement proche de celui du ferromagnétisme avec une phase paramagnétique au-dessus de la température de Curie et une forte augmentation en dessous avec un maximum lorsque la température tend vers 0 K.

Dans les dernières décennies, de nombreux nouveaux comportements magnétiques de la matière ont été découverts. La plupart de ces nouveaux types de magnétismes sont issus d'un amorphisme du solide étudié, caractérisé par l'absence de sites équivalents que les porteurs de spins électroniques pourront occuper, ou d'un désordre du solide, caractérisé par une irrégularité de la répartition dans le réseau de porteurs de spins différents. On en dénombre plus d'une dizaine, dont leurs relations avec les cinq états de base ont été établies par exemple par C. M. Hurd.[3]

Ces découvertes ont été permises par le développement de nouvelles méthodes d'analyses des propriétés magnétiques dont l'amélioration est un travail de recherche constant. On peut citer deux techniques pour leur précision ou l'originalité des données qu'elles procurent :

- La diffraction par neutrons est apparentée et complémentaire à la diffraction par rayons X. Elle permet d'obtenir une structure moléculaire à l'état solide très précise car les neutrons, à l'inverse des rayons X, n'interagissent avec le nuage électronique pour la partie magnétique et uniquement le noyau pout la partie chimique. L'intérêt principal pour le magnétisme moléculaire est la possibilité de réaliser des structures magnétiques car le neutron possède un spin nucléaire qui interagit avec le spin de l'électron célibataire.

- Les magnétomètres dits SQUID pour « Superconducting QUantum Interference Device » sont extrêmement sensibles et capable de mesurer des champs de très faibles intensités. La technique est basée sur une boucle supraconductrice à laquelle est appliquée un courant **I** et contenant deux jonctions de Josephson (**J1** et **J2**). Ce sont de fines couches isolantes à travers laquelle les électrons, sous la forme de paires de Cooper, peuvent circuler entre deux supraconducteurs par effet tunnel. Au-dessus d'un courant critique dit **Ic** il y a apparition d'une résistance. Lorsque qu'un champ magnétique est appliqué à la boucle supraconductrice, un courant **i** y



circule, annulant le champ appliqué. Il y a alors différenciation des courants circulant dans les branches de la boucle, de valeurs **I/2 + i** et **I/2 - i** et lorsque le courants de l'une ou l'autre de la boucle dépasse **Ic**, un voltage apparaît entre les deux côtés de la jonction de Josephson. Le flux magnétique produit par une boucle est définit par l'inductance B multipliée par l'aire de la boucle A, dans le cas d'un supraconducteur ce flux est quantifié, c'est à dire que chaque valeurs du flux magnétique est un multiple entier du quanta de flux magnétique Φ_0. Ainsi, lorsque que le champ externe dépasse $\Phi_0/2$, la circulation de **i** va subitement changer de sens pour que le flux présent au cœur de la boucle ne soit plus nul mais égale à Φ_0. Ce courant **i** changera de sens à chaque fois que le champ appliqué sera un multiple de $\Phi_0/2$, si le courant **I** est supérieur à **Ic** la boucle sera toujours en résistance et le voltage mesuré sera fonction de la variation du champ appliqué, de période Φ_0.[4]

La précision de ce type de détecteur permet une étude extrêmement fine des propriétés magnétiques d'un échantillon de très petite taille et est ainsi essentiel au domaine du magnétisme moléculaire. Mais on lui trouve également des applications dans l'imagerie médicale où son extrême sensibilité permet la détection des champs magnétiques issus de l'activité électrique du corps (cerveaux, muscles), dans la microscopie où il est utilisé pour vérifier le fonctionnement de circuits imprimés ou détecter des fils électriques et c'est aussi le seul objet macroscopique qui est envisagé pour servir de qbits dans un ordinateur quantique.

Enfin, plus récemment des molécules à plusieurs centres métalliques pontés ont montré une propriété de rétention de l'aimantation en absence de champs magnétiques extérieurs. Ces molécules se comportent donc chacune comme une particule magnétique monodomaine et sont nommés en conséquence « Single-Molecule Magnet » ou SMM.

« Single-Molecule Magnet »

En deçà d'une certaine température dite de blocage, les SMMs présentent une hystérèse magnétique d'origine purement moléculaire. Ils tirent leurs propriétés magnétiques de la combinaison d'une forte anisotropie magnétique et d'un état fondamental de spin élevé. Contrairement aux aimants traditionnels, l'arrangement des spins responsables des propriétés magnétiques est strictement localisé sur la molécule, ce qui leurs donne de nombreux avantages pour l'étude des phénomènes magnétiques par rapport aux aimants de taille

nanométrique : uniformité de taille, solubilité dans les solvants et la capacité de modifier leurs structures par modifications des ligands. Cette classe de molécules a permis d'observer la coexistence de propriétés classiques comme l'hystérèse magnétique et de propriétés quantiques comme le retournement de l'aimantation par effet tunnel.[5]

Depuis de nombreuses années, les SMMs sont aussi proposés pour leurs rôles potentiels dans les domaines de l'électronique de spin et de l'informatique, principalement dans la conceptualisation de la miniaturisation du stockage d'informations et des ordinateurs quantiques.[6] En effet, en bloquant l'aimantation selon deux sens d'un même axe on peut stocker un bit d'information (1/0) sur une seule molécule, ce qui représenterait une amélioration de 10 à 1000 fois de la densité de stockage d'information par rapport à un disque dur classique.

Ainsi le premier exemple de SMM identifié en 1993 par D. Gatteschi *et coll.*[7] à partir d'une structure publié précédemment par T. Lys[8] en 1980 est un complexe de douze atomes de manganèse, possédant un état fondamental de spin S = 10 et un paramètre axial D = - 0,5 cm^{-1}. Cette structure de formule générale $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]$ (Mn12-ac) est composée d'un cœur de quatre Mn (IV) de type cubane $\{Mn_4O_4\}$, entouré par un anneau de huit Mn (III) pontés par huit ligands acétates et reliés au cœur central par huit μ^3-oxo et quatre acétates (**Figure 3**).

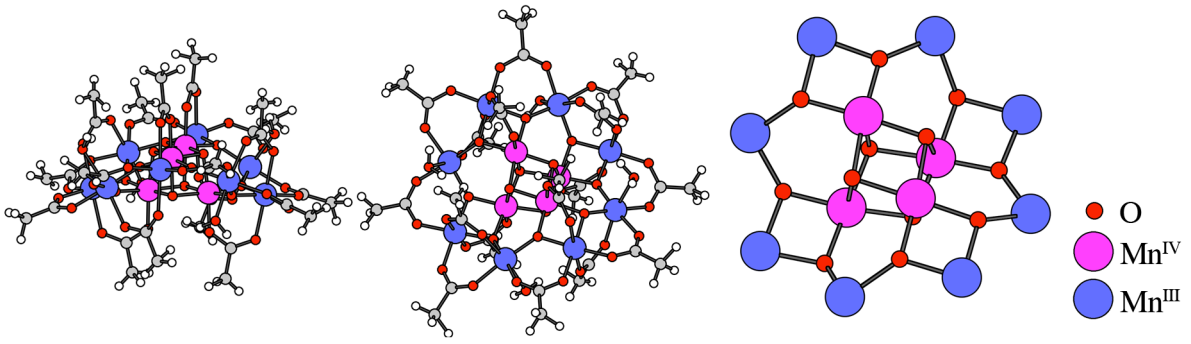


Figure 3. Structure du complexe Mn12-ac et vue simplifiée de son cœur à douze atomes de manganèse.

Les huit Mn (III) (S = 2) de l'anneau sont couplés ensemble ferromagnétiquement comme les quatre Mn (IV) (S = 3/2), le cœur et l'anneau sont couplés antiferromagnétiquement résultant en un état de spin fondamental S = 10. Le complexe montre une anisotropie de type Ising (axial) issue de la colinéarité des axes d'anisotropies locales des Mn (III), l'axe d'anisotropie moléculaire résultant étant colinéaire à l'axe cristallographique ***c***, le cristal de Mn12-ac montre un axe de facile aimantation. Contrair)ement aux aimants classiques dont la rétention de l'aimantation est due au déplacement des parois de Bloch des domaines

magnétiques, la rétention magnétique du Mn12-ac a pour origine un phénomène purement moléculaire de relaxation. À basse température, l'aimantation acquise est conservée à hauteur de 40 % après deux mois à 2 K ou après 40 ans à 1,5 K.

Ce premier SMM a été suivi par de nombreux autres exemples, notamment une série appartenant à la famille du Mn12-ac dont la structure a été modifiée par le changement des substituants des carboxylates des ligands périphériques[9], par l'introduction de nouveaux ligands autres que les carboxylates et ponts oxo[10] ou par réductions chimiques de complexes Mn12[10bc,11]. Récemment des études portants sur la formation de polymères de dérivés du Mn12-ac[12] ainsi que leurs dépôts sur surfaces ou suspension en phases cristaux liquides ont été réalisées afin d'étudier la forme sous laquelle ces SMMs pourraient avoir une application pratique.[13]

On recense des SMMs de plusieurs types d'ions métalliques différents, en plus des nombreux exemples de complexes de manganèse, on trouve un grand nombre de complexes de fer, ainsi que de nickel, de cobalt, de chrome et de vanadium pour les éléments de transitions. Le plus souvent ces complexes sont pontés par des atomes d'oxygène du ou des ligands et d'une nucléarité supérieure à deux. Les SMMs de grandes nucléarités ont généralement l'avantage de pouvoir posséder une valeur de spin à l'état fondamental très haute, favorisant les propriétés SMM.

Il existe une multitude de types de structures différentes d'une nucléarité comprise entre 5 et 84 montrant des propriétés de SMM dont la revue serait hors de propos. Néanmoins on peut citer quelques exemples marquants (**Figure 4**).

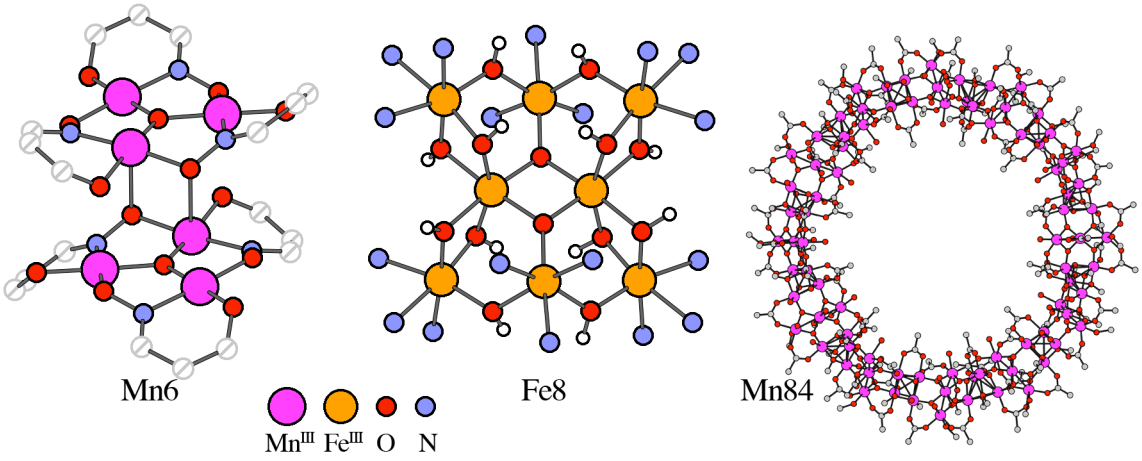


Figure 4. Complexe hexanucléaire de Mn (III), complexe octanucléaire de Fe (III) et complexe de 84 Mn (III) d'après réf. **14-16**.

Le complexe de Fe (III) $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$ (tacn = 1,4,7-triazacyclononane) de spin $S = 10$ fut le premier complexe de fer présentant des propriétés de SMM et est depuis un complexe modèle largement étudié à l'instar du Mn12-ac.[14] Le complexe à 84 atomes de manganèse $[Mn^{III}_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6]$ est le plus grand des SMM connus avec un diamètre de 4,2 nm ce qui le place à mi-chemin entre les SMMs et les nano-aimants classiques. Malgré le nombre impressionnant d'ions Mn (III) le complexe montre un faible spin total $S = 6$, compensé par la forte anisotropie axiale des Mn (III).[15] Enfin, en 2007 le complexe hexanucléaire $[Mn^{III}_6O_2(Et\text{-}sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$ (Et-saoH$_2$ = 2-hydroxyphenylpropanone oxime) a montré la plus haute température de blocage à 4,5 K, dépassant le record tenu précédemment par Mn12-ac et montrant que le chemin pris vers l'augmentation du nombre d'ions métalliques ne représentait pas l'unique option de développement des SMMs.[16]

Une autre direction prise récemment est le développement de SMMs contenant des ions lanthanides et actinides. Certains de ces complexes présentent des propriétés exceptionnelles comme un complexe binucléaire de dysprosium (III)[17] portant un pont radicalaire N_2^{3-} montrant à 13,9 K la plus haute température de blocage de l'aimantation observée, ou bien encore un complexe hexanucléaire à cœur $\{Dy_4K_2\}$[18] montrant à 600 K la plus haute barrière énergétique observée pour un complexe polynucléaire. Par la suite plusieurs SMMs mixtes 3d-4f ont été étudiés avec comme objectif de profiter des hauts spins et hautes anisotropies des ions lanthanides associés à l'efficacité des couplages avec les ions 3d.[19] L'étude des complexes de lanthanides a aussi été l'occasion d'observer pour la première fois des complexes mononucléaires montrant des propriétés de SMMs.[20]

Il n'existe comparativement que peu d'exemples de SMMs de métaux de transition à faible nucléarité, dont les plus courants sont les complexes tétranucléaires, comme par exemple les cubanes distordus de valences mixtes de motif $\{Mn^{IV}Mn^{III}_3(\mu^3\text{-}O)_3(\mu^3\text{-}X)\}$ [21] d'état fondamental de spin S = 9/2, des complexes de motif $\{Mn^{II}_2Mn^{III}_2(\mu^3\text{-}O)_2\}$ [22] d'états de spin $S = 8$ ou $S = 9$ selon le ligand, ou encore des cubanes de motif $\{Ni^{II}_4(\mu^3\text{-}OR)_4\}$[23]. Il existe également de nombreux exemples de la famille des complexes tétranucléaires en forme d'étoile avec un cœur de type $\{Fe^{III}_4(\mu^2\text{-}OR)_6\}$[24], $\{Cr^{III}Fe^{III}_3(\mu^2\text{-}OR)_6\}$[25] et $\{Co^{II}Co^{III}_3(\mu^2\text{-}OR)_6\}$[26] ainsi qu'une série de complexes de vanadium de structure de type papillon à cœur $\{V^{III}_4(\mu^3\text{-}O)_2\}$ présentant des propriétés de SMMs[27]. En revanche, on observe très peu de complexes de plus faible nucléarités avec quelques exemples trinucléaires[28] de cœurs $\{Mn^{II}_2Mn^{III}\}$, $\{Mn^{III}_2Fe^{III}\}$ et $\{Fe^{III}_2Ni^{II}\}$ et binucléaires[29] à cœurs $\{Co^{II}_2\}$ pontés par un ligand radicalaire, $\{Co^{III}Co^{II}\}$, $\{Cr^{III}Co^{II}\}$, $\{Mn^{III}_2\}$ et $\{Mn^{III}Cu^{II}\}$ présentant des propriétés de

SMMs. Depuis la découverte des premiers complexes mononucléaires d'ions lanthanides, plusieurs complexes de fer (I, II et III)[30] et de cobalt (II)[31] ont été identifiés comme présentant des propriétés SMMs.

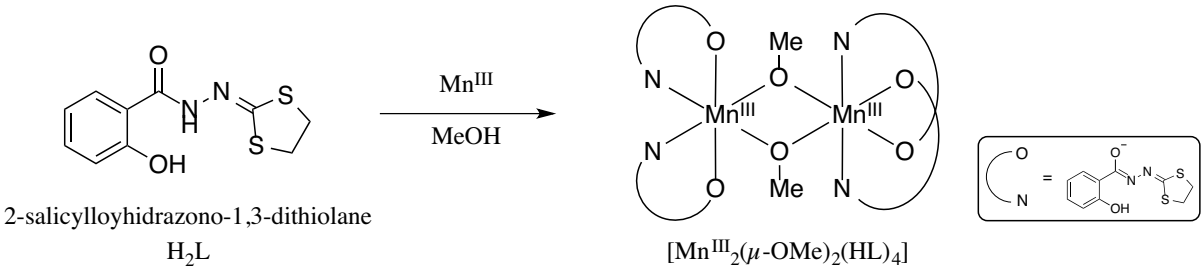
Les complexes de métaux de transitions de haute nucléarité présentent de nombreuses limitations. D'une part la synthèse de nouveaux systèmes repose souvent sur la sérendipité associés à un screening de conditions réactionnelles et d'autre part l'augmentation du nombre d'ions métalliques complique l'analyse des propriétés magnétiques et leurs relations avec la structure du complexe sans pour autant apporter un bénéfice, leurs grands spins étant souvent accompagnés de faibles anisotropies moléculaires. Bien que très prometteuse, l'étude des ions lanthanide est rendue difficile par une moindre connaissance et donc une moindre prévisibilité de la chimie de coordination des éléments lanthanides. De plus l'analyse des mécanismes d'échanges responsables des propriétés magnétiques est très peu développée et constitue un défi en soi. Enfin les propriétés des SMMs à base d'ions lanthanides sont issues principalement des propriétés intrinsèques de chaque ion et doivent peu aux couplages d'échanges.

Ainsi l'étude de complexes d'éléments de transitions de faibles nucléarités reste pertinente dans le développement des SMMs mais aussi dans l'étude des propriétés plus globales du magnétisme moléculaire.

Complexe binucléaire de Mn (III)

C'est dans ce contexte que les études sur le magnétisme moléculaire ont débuté au laboratoire DECOMET sous la direction du Professeur Richard Welter. Les premiers ligands envisagés ont été de la famille aroyle-hydrazone pour la facilité de leur synthèse, leurs propriétés de coordination intéressantes et la large gamme de métaux avec laquelle ils forment des complexes de coordination. Le manganèse a été le premier métal étudié, notamment pour ses nombreux états d'oxydation stables et la grande anisotropie du Mn (III) qui sont responsables, entre autre, du rôle central qu'occupe cet élément dans le milieu du magnétisme moléculaire.

Ainsi, un complexe binucléaire de Mn (III) montrant un fort couplage ferromagnétique a été publié en 2006 avec le ligand 2-salicyloyhydrazono-1,3-dithiolane.[32] Les deux Mn (III) du complexe neutre sont pontés par deux anions méthoxo, quatre ligands bidentes anioniques complétant la sphère de coordination (**Figure 5**).



2-salicylloyhidrazono-1,3-dithiolane
H_2L

$[Mn^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(HL)_4]$

Figure 5. Formation du complexe binucléaire de Mn (III).

Ce complexe présente le plus fort couplage ferromagnétique existant pour un dinucléaire de Mn (III) avec une constante de couplage J = + 19,7 cm^{-1}, un état fondamental de spin $S = 4$ et une anisotropie axiale de D = - 0,83 cm^{-1}. L'anisotropie est moindre que ce qui est généralement observé pour des complexes mononucléaires de Mn (III) ($|D| \sim 4$ cm^{-1}) mais reste considérablement plus haute que pour les complexes binucléaires de Mn (III) typiques. La modélisation de la molécule par la méthode de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) confirme que la configuration ferromagnétique est plus faible en énergie de 182 cm^{-1} par rapport à la configuration antiferromagnétique. Rapporté à la différence d'énergie de 10 J entre les états de spin $S = 4$ et $S = 0$, on obtient un J_{calc} = 18,2 cm^{-1} en très bon accord avec la valeur expérimentale.

On observe sur la structure une orthogonalité des orbitales d_{z^2} des deux ions Mn (III), cette orthogonalité a pu être déterminée grâce à la structure obtenue par diffraction de rayon-X sur monocristal, le Mn (III) étant un ion octaédrique de spin $S = 2$ l'effet de distorsion Jahn-Teller est très prononcé et les orbitales d_{z^2} sont aisément identifiables par l'élongation des liaisons concernées. Cette disposition particulière des orbitales des ions métalliques semble être issue de l'agencement dissymétrique des ligands, lui-même stabilisé par des interactions intramoléculaires CH-π (**Figure 6**).

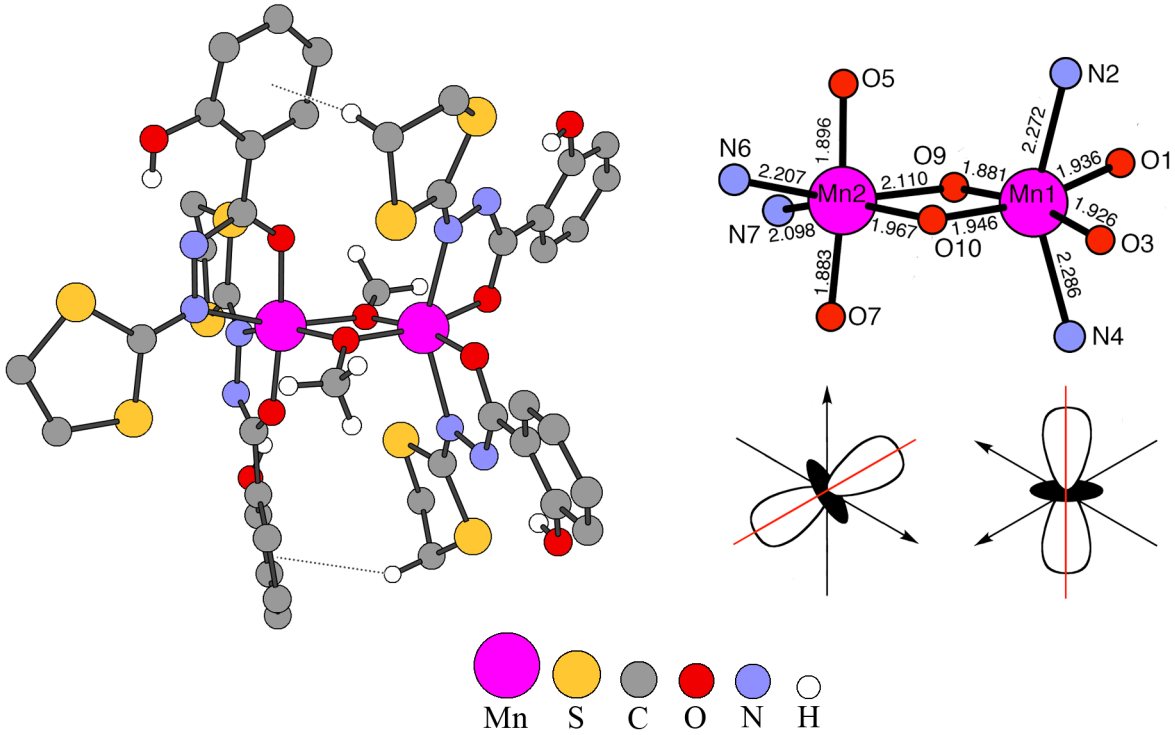


Figure 6. Structure du binucléaire de Mn (III), les interactions CH- π sont représentées en pointillés (gauche). Vue du cœur du complexe et de l'orthogonalité des orbitales d_{z^2} (droite).

La faible amplitude de l'anisotropie et la force particulière du couplage ferromagnétique sont issues de cette orthogonalité entre les axes de distorsions des complexes de Mn (III). En effet les deux anisotropies axiales ne sont pas alignées et l'arrangement particulier des orbitales met en place un chemin d'échange ferromagnétique particulièrement efficace ayant pour origine l'interaction croisée entre l'orbitale d_{xy} occupée à moitié de l'un des ions et l'orbitale vide $d_{x^2-y^2}$ de l'autre ion. La modélisation des orbitales magnétiques par calcul DFT a permis de déterminer les énergies relatives des orbitales magnétiques naturelles des deux ions ainsi que les chemins d'interactions magnétiques principaux, dont un schéma simplifié peut être vue **Figure 7**.

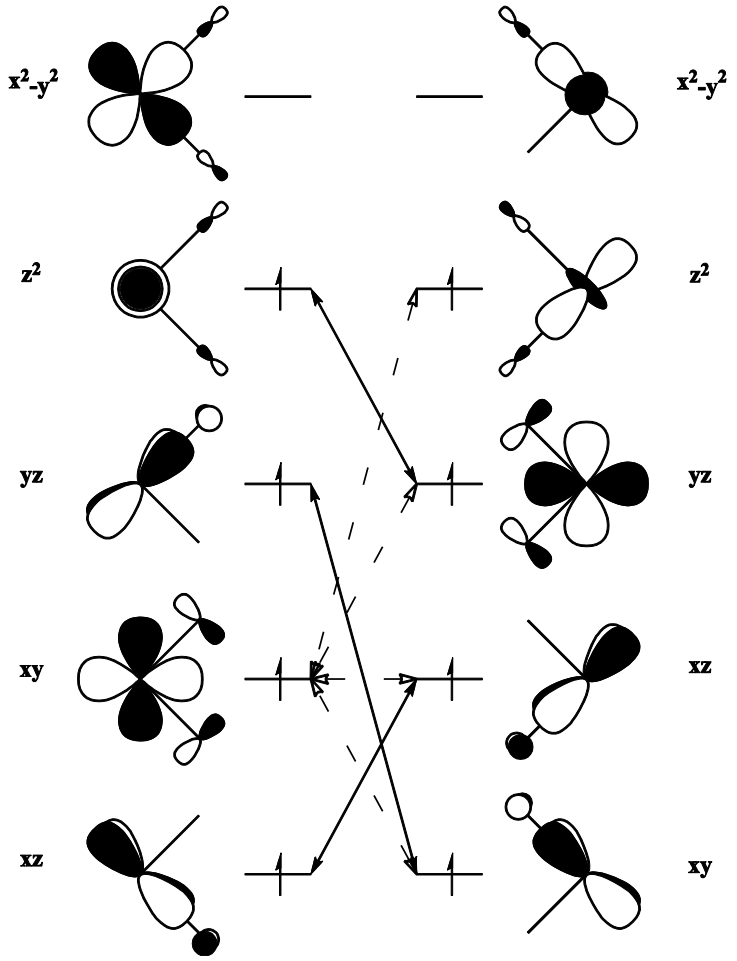


Figure 7. Schéma simplifié des orbitales magnétiques naturelles et des chemins d'échanges dominants du binucléaire de Mn (III). Les flèches pleines symbolisent les échanges ferromagnetiques et les flèches en pontillés les échanges antiferromagnétiques.

Ainsi les propriétés magnétiques exceptionnelles de ce complexe découlent d'un arrangement particulier des orbitales des ions métalliques, avec un angle de presque 100° entre les orbitales d_{z^2}. Cet agencement particulier des orbitales est corrélé à une différenciation des sphères de coordinations, un des ions métalliques portant les deux atomes d'azote des ligands aroyle-hydrazones en position axial contrairement à l'autre ion les portants en position équatoriale. À l'état solide, cette dissymétrie des sphères de coordination est liée à la présence d'interactions CH- π intramoléculaires, le ligand ayant donc une influence structurelle modulant drastiquement les propriétés magnétiques.

Afin de déterminer les limites et les modalités de l'influence du ligand sur ces propriétés, une étude systématique des complexes de coordinations formés par des dérivés aroyle-hydrazones avec des éléments de transitions de la première ligne a été réalisée. Les résultats qui seront présentés au cours de ce chapitre sont issus de cette étude.

2.2. Synthèses des complexes de Cr (III), Mn (III), (IV) et Fe (III).

Ligands aroyle-hydrazones

A la suite des premiers résultats obtenus avec le ligand 2-salicyloyhydrazono-1,3-dithiolane (**H_2L**), de nombreux dérivés de ce ligand ont été développés, dont un certain nombre ont pu donner lieu à l'isolation de complexes binucléaires et mononucléaires de divers métaux de transition. Afin d'étudier l'influence de la structure du ligand sur la formation des complexes et leur propriétés, plusieurs paramètres peuvent être modulés tout en conservant la même fonction de coordination : encombrement stérique, densité électronique, présence de fonctions donneuses de liaisons hydrogènes ou de fonctions capables de se coordiner par exemple.

Parmi les ligands aroyle-hydrazones étudiés, trois ligands ont aboutis sur les complexes de coordination présentés dans ce chapitre. Ils seront identifiables selon le formalisme du type H_yL^X, X se référant à la lettre d'identification du ligand et Y au nombre de protons labiles présents sur la molécule (**Figure 8**).

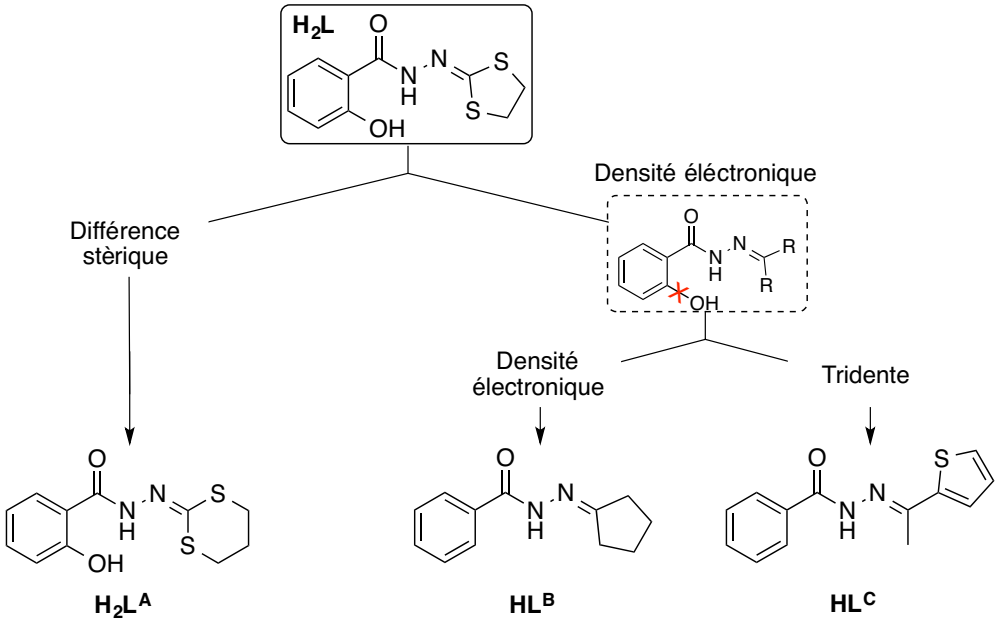


Figure 8. Filiation des trois ligands étudiés, *N*'-(1,3-dithian-2-ylidene)-2-hydroxybenzohydrazide (**H_2L^A**), *N*'-cyclopentylidenebenzohydrazide (**HL^B**) et (*E*)-*N*'-(1-(thiophen-2-yl)ethylidene)benzohydrazide (**HL^C**).

Comme le ligand **H_2L**, le ligand **H_2L^A** (*N*'-(1,3-dithian-2-ylidene)-2-hydroxybenzohydrazide) possède un hétérocycle soufré, rendant possible un éventuel dépôt sur une surface d'or, mais de six chainons contre cinq pour **H_2L**. La plus grande taille de l'hétérocycle et les différences en termes de conformations adoptables permettent une différentiation stérique sans pour autant modifier la densité électronique présente aux abords

du site de coordination. Les ligands **HL^{B}** (*N*'-cyclopentylidenebenzohydrazide) et **HL^{C}** (*N*'-(1-(thiophen-2-yl)ethylidene)benzohydrazide) ont subis plusieurs modifications par rapport à **H_2L** :

- Les deux ligands font partie de la famille de ligands issus du benzoyle-hydrazide. La disparition du groupement phénol de la partie aroyle va permettre une modulation de la densité électronique du site de coordination, le groupement phénol ne participant presque jamais à la coordination mais formant des liaisons hydrogènes avec l'azote liée directement au groupement carbonyle. L'absence de cette liaison hydrogène va aussi permettre une plus grande liberté de mouvement au groupement phényle (**Figure 9**).

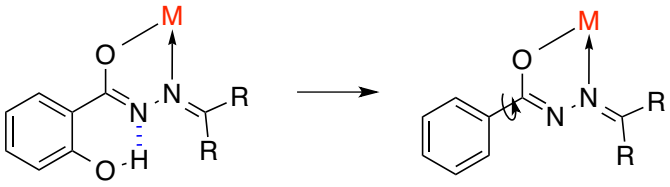


Figure 9. Influence du groupement phénol en α du carbonyle.

- Le cycle lié à l'hydrazone du ligand **HL^{B}** est un cyclopentane, la substitution de deux atomes de soufre par des groupes CH_2 va permettre de moduler la densité électronique aux abords du site de coordination sans pour autant modifier drastiquement l'encombrement stérique du cycle.
- Les substituants sur l'hydrazone du ligand **HL^{C}** ont subis plusieurs modifications, en plus des changements électroniques et stériques liés au remplacement du cycle dithiolane par un éthylthiophène, le soufre de l'hétérocycle est dans une position favorable pour que le ligand se comporte comme un ligand tridente N,O,S. Amenant possiblement à de nouveaux modes de coordinations.

Les ligands sont synthétisés selon deux voies distinctes dépendamment des substituants désirés sur la partie hydrazone. Le ligand **H_2L^{A}** est issu d'une synthèse proche de celle du ligand **H_2L**, les deux procédures ayant été publiées précédemment.[33] La réaction de salicyloyle-hydrazide commercial avec du sulfure de carbone en présence de base suivie de l'addition de 1,3-dibromopropane donne accès en 18 heures à température ambiante à **H_2L^{A}** avec un rendement de 65 % après purification par recristallisation dans le méthanol (**Figure 10**).

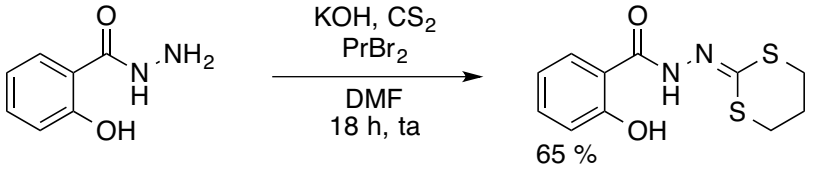


Figure 10. Synthèse de $\mathbf{H_2L^A}$.

Les ligands $\mathbf{HL^B}$ et $\mathbf{HL^C}$ sont issus d'une réaction de condensation entre la benzohydrazide et le cyclopentanone ($\mathbf{HL^B}$) ou la 2-Acétylthiophene ($\mathbf{HL^C}$), cette réaction pouvant se dérouler en catalyse acide à reflux pendant 18 heures dans le méthanol, suivie par une recristallisation dans le méthanol ou bien sans solvant et sous irradiation micro-ondes en quelques minutes (**Figure 11**).

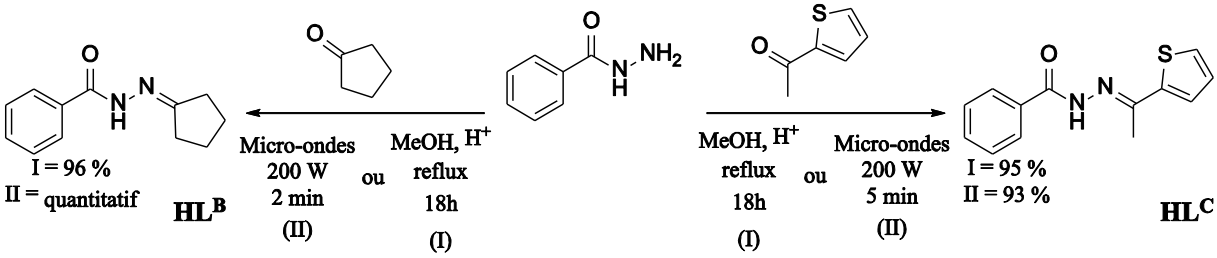


Figure 11. Synthèses de $\mathbf{HL^B}$ et $\mathbf{HL^C}$.

Dans les deux cas les rendements sont supérieurs à 90 %, les conditions de réactions par micro-ondes ont été précédemment optimisées par Andrade *et al*. tandis que la première synthèse de $\mathbf{HL^B}$ a été reportée par Okimoto *et al*.[34]

Complexes mononucléaires de Mn (III)

Ligand $\mathbf{H_2L^A}$

Des études précédentes portant sur la chimie de coordination de $\mathbf{H_2L}$ et $\mathbf{H_2L^A}$ ont permis d'isoler les complexes dinucléaires de structures $[M^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L)_4]$ avec le fer et le chrome pour les deux ligands et le complexe de Mn (III) avec $\mathbf{H_2L}$ discuté précédemment.[32,35] Les complexes de Fe (III) et Cr (III) formés par ces deux ligands ont des structures et propriétés magnétiques comparables. Ces structures sont elles-mêmes très similaires à la structure de Mn (III) avec $\mathbf{H_2L}$, montrant un arrangement dissymétrique des ligands favorisé par des interactions CH-π intramoléculaires. Le couplage entre les deux ions métalliques est de nature antiferromagnétique pour les complexes de fer et de chrome, on observe alors un couplage plus fort pour les complexes portant le ligand $\mathbf{H_2L^A}$ que $\mathbf{H_2L}$. Cette similarité entre les propriétés de coordination des ligands $\mathbf{H_2L}$ et $\mathbf{H_2L^A}$ avec les sels de Fe (III) et Cr (III) ainsi que les structures et propriétés magnétiques similaires de leurs complexes laissent supposer

qu'un potentiel complexe binucléaire de Mn (III) avec le ligand $\mathbf{H_2L^A}$ présenterait un couplage ferromagnétique intense et puisse être l'occasion d'observer l'influence de différences structurelles minimes sur les propriétés magnétiques. Cependant aucune des conditions de réactions misent en œuvre n'a permis d'accéder au complexe $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(HL)_4]$, le ligand favorisant la complexation sous la forme de mononucléaires

Ainsi, l'addition d'acétate de manganèse (III) à une solution de trois équivalents du ligand dans le méthanol à température ambiante donne lieu à une solution brune qui après évaporation et recristallisation par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane permet d'obtenir le complexe $[Mn^{III}(\mathbf{HL^A})_3]$ **M1** avec un rendement de 31 % calculé sur les cristaux isolés (**Figure 12**).

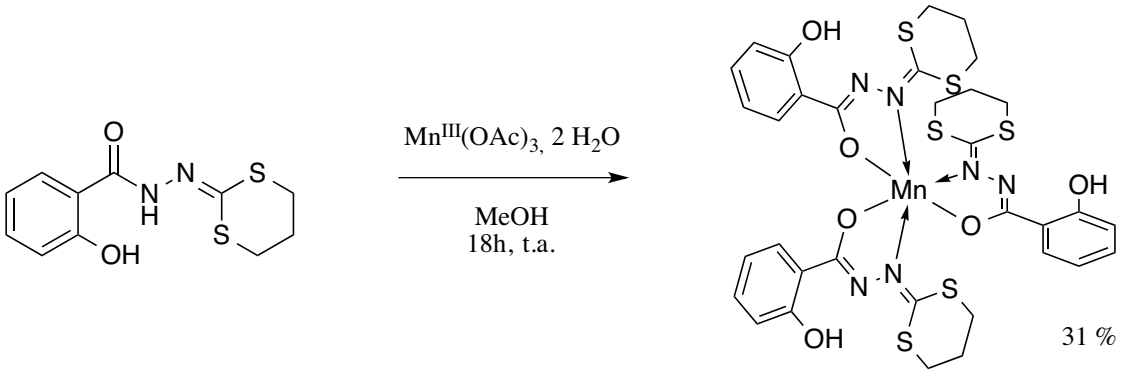


Figure 12. Synthèse de $[Mn^{III}(\mathbf{HL^A})_3]$.

L'addition d'acétylacétonate (acac) de manganèse (III) à une solution dans le tétrahydrofurane de deux équivalents de $\mathbf{H_2L^A}$ donne lieu à une solution noire qui après évaporation et recristallisation par diffusion lente de méthanol dans une solution de chloroforme permet d'obtenir le complexe $[Mn^{III}(acac)(\mathbf{HL^A})_2]$ **M2** avec un rendement de 67 % calculé sur les cristaux isolés (**Figure 13**).

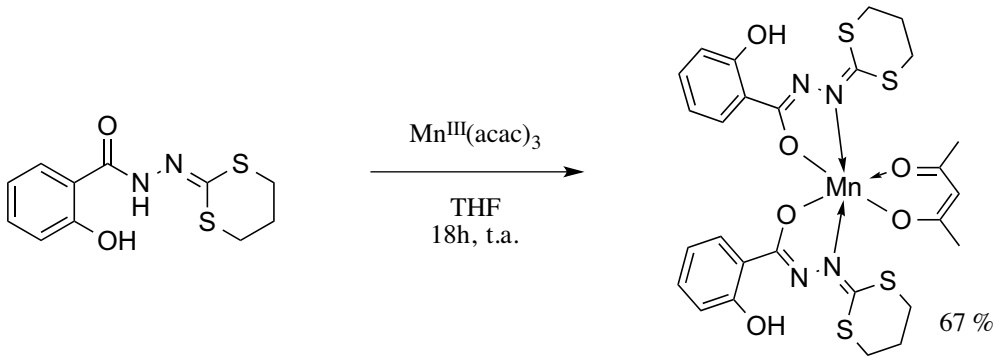


Figure 13. Synthèse de $[Mn^{III}(acac)(\mathbf{HL^A})_2]$.

Le complexe **M1.**CH_2Cl_2 cristallise dans le système triclinique centrosymétrique $P\bar{1}$ sous la forme de cristaux rouges sombres très sensibles à la désolvatation. La structure montre que

l'ion Mn (III) est entouré par trois ligands bidentes anioniques $(\mathbf{HL^A})^-$, formant une géométrie octaédrique légèrement déformée avec des angles O5–Mn–O4, N2–Mn–N4 et O6–Mn–O2 de respectivement 176,59(8)°, 158,37(8)° et 179,63(8)°. La charge du ligand ne peut être déterminée par la présence de l'hydrogène porté par l'azote central, la résolution structurale ne permettant pas de localiser avec certitude la densité électronique d'un hydrogène si proche du nuage électronique du métal, cependant il est aisé grâce aux longueurs de liaisons de discriminer la forme iminol de la forme amide du ligand. On observe une liaison hydrogène par ligand impliquant le groupement phénol et l'azote central du ligand. Les longueurs de liaisons métal-ligand sont similaires à un complexe de même structure portant le ligand $\mathbf{H_2L}$ ainsi qu'un complexe de Mn (III) portant trois ligands *N'*-benzylidenesalicylhydrazide[36]. Le packing présente une interaction π-π entre deux groupements salicyloyles de complexes adjacents ainsi qu'une interaction faible CH-π entre deux groupements salicyloyles et dithianes de deux complexes adjacents. Une vue ORTEP avec une sélection d'angles et de distances de **M1** peut être trouvée en **Figure 14**.

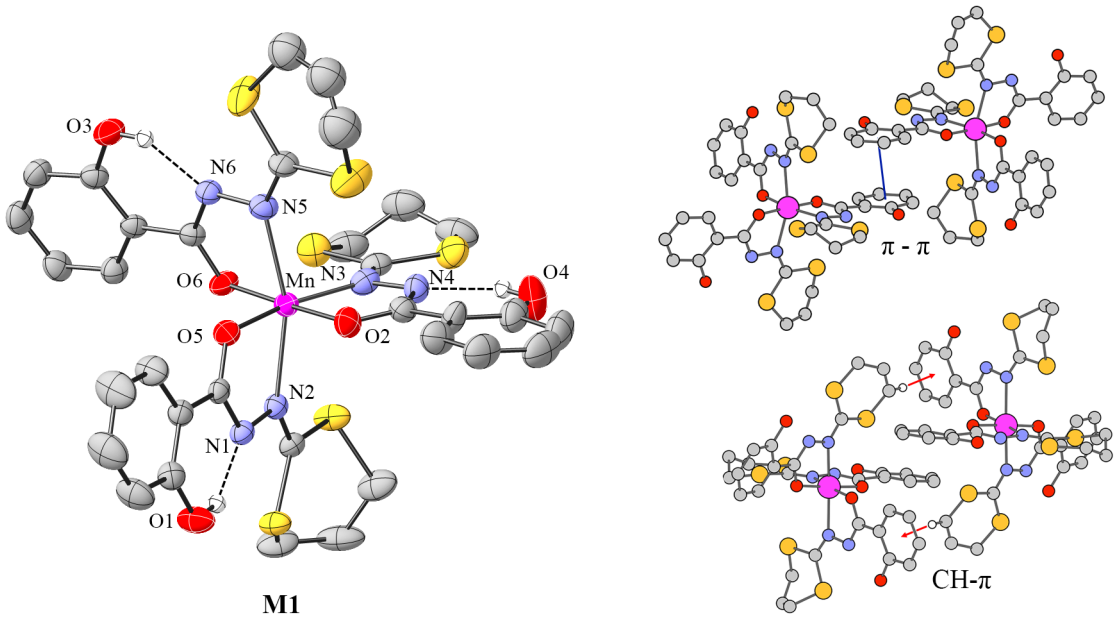


Figure 14. Vue ORTEP du complexe **M1** avec numérotation partielle des atomes. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique (gauche). Principales interactions intermoléculaires liées au packing cristallin, les interactions π-π sont représentées en bleu et les CH-π en rouge (droite). Distances (Å) et angles (°) choisis : Mn–N2 2,294(3), Mn–N4 2,088(4), Mn–N6 2,259(3), Mn–O2 1,922(3), Mn–O4 1,892(3), Mn–O6 1,894(3), O4–Mn–O6 177,3(2), O2–Mn–N4 167,3(1), N2–Mn–N6 161,5(1).

Le complexe **M2** cristallise dans le système monoclinique centrosymétrique $P2_1/c$ sous la forme de cristaux rouges sombres. La structure montre que l'ion Mn (III) est entouré par deux

ligands bidentes anioniques $(\mathbf{HL^A})^-$ et un ion acétylacétonate formant une géométrie octaédrique légèrement déformée. Comme pour **M1** chaque ligand montre une liaison hydrogène intramoléculaire entre le groupement phénol et l'azote central. Seuls deux exemples d'un tel mode de coordination pour des complexes d'acétylacétonates de manganèse (III) sont présents sur la base de données Cambridge, l'un portant des ligands bases de Schiff binaphtyle et l'autre un ligand 1,3-bis(salicy1ideneiminato)propane.[37] On observe des interactions faibles CH-π intermoléculaires entre deux groupements salicyloyles et dithianes de deux complexes adjacents liées au packing cristallin. Une vue ORTEP avec une sélection d'angles et de distances peut être trouvée en **Figure 15**.

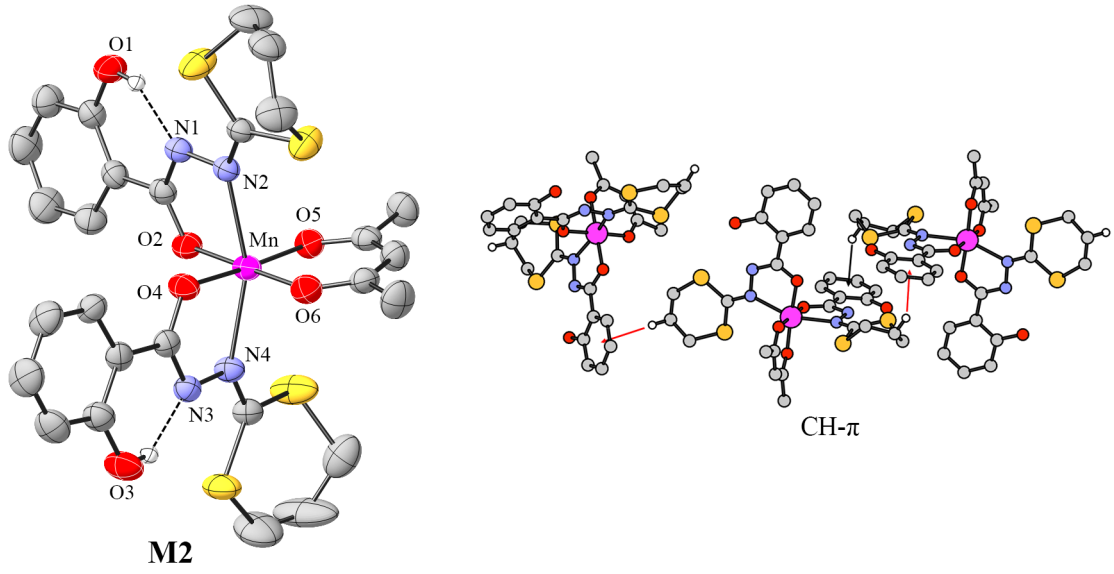


Figure 15. Vue ORTEP du complexe **M2** avec numérotation partielle des atomes. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique (gauche). Principales interactions intermoléculaires liées au packing cristallin, les interactions CH-π sont représentées en rouge (droite). Distances (Å) et angles (°) choisis : Mn–N2 2,261(2), Mn–N4 2,280(2), Mn–O2 1,922(2), Mn–O4 1,921(2), Mn–O5 1,912(3), Mn–O6 1,908(2); O5–Mn–O4 176,59(8),N2–Mn–N4 158,37(8), O6–Mn–O2 179,63(8).

Pour les métaux comme le Cr (III), le Fe (III) et le Co (III), la chimie de coordination des ligands $\mathbf{H_2L}$ et $\mathbf{H_2L^A}$ s'est avérée être en tout point similaire, leurs complexes ne présentant de plus que de très faibles différences structurelles. Partant donc du postulat que la formation d'un complexe binucléaire de Mn (III) avec le ligand $\mathbf{H_2L^A}$ était possible de nombreuses conditions réactionnelles ont été testées dans l'objectif d'aboutir au complexe binucléaire $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(HL^A)_4]$ en faisant varier les paramètres de stœchiométrie, de sels métalliques de départ, de températures (0 à 80°C), de solvants (MeOH, DMF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, THF, CH_3CN, Pyridine ; en mélanges variables avec le MeOH) ainsi que la présence et le type de

bases (NaOAc, Et_3N, etc). De plus des études précédentes[35a,38] ont montré que certains complexes binucléaires n'étaient pas stables en solution et se dissociaient de façon réversible selon les conditions de recristallisation ainsi pour chaque échantillon plusieurs conditions de recristallisations ont été testées, en diffusion par phases liquides, diffusion par phase gaz et évaporation lente. Malgré cet effort synthétique soutenu, aucune condition réactionnel n'a permit d'isoler le complexe binucléaire visé, les seules espèces ayant cristallisé sont les deux complexes mononucléaires décris ci-dessus.

Ligand HL^C

L'addition d'acétylacétonate de manganèse (III) à une solution de deux équivalents de $\mathbf{HL^C}$ dans le THF donne lieu à une solution noire qui, après évaporation et recristallisation par diffusion lente de n-pentane dans une solution de THF, permet d'obtenir le complexe $[Mn^{III}(acac)(\mathbf{L^C})_2]$ **M3** avec un rendement de 52 % calculé sur les cristaux isolés (**Figure 16**).

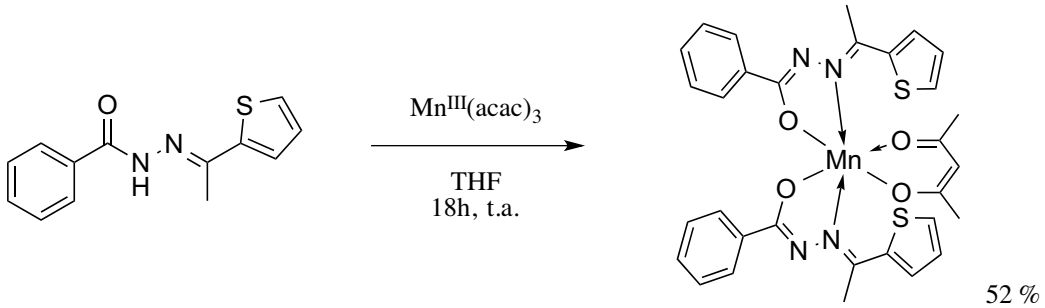


Figure 16. Synthèse de $[Mn^{III}(acac)(\mathbf{L^C})_2]$.

Le complexe **M3** cristallise dans le système monoclinique centrosymétrique $P2_1/c$ sous la forme de cristaux rouges sombres. La structure montre que l'ion Mn (III) est entouré par deux ligands bidentes anioniques $(\mathbf{L^C})^-$ et un ion acétylacétonate formant une géométrie octaédrique déformée principalement sur l'axe N-Mn-N avec une liaison Mn-N particulièrement longue (>2,3 Å) qui peut être liée à une élongation de l'orbitale d_{z^2} due à l'effet Jahn-Teller associé à une contrainte stérique provenant des groupements méthyles. Une vue ORTEP avec une sélection d'angles et de distances de **M3** peut être trouvée en **Figure 17**.

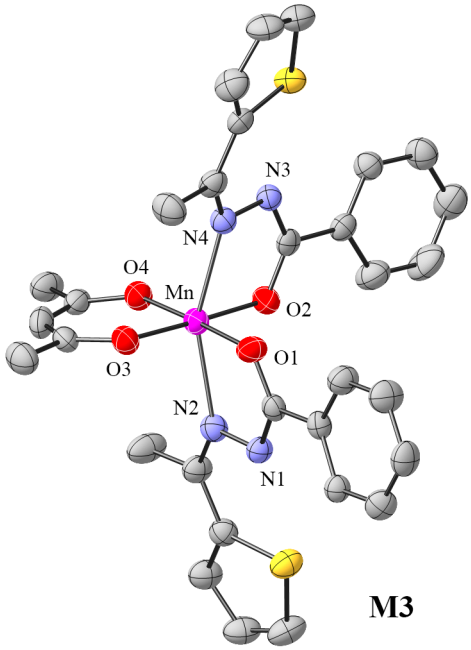


Figure 17. Vue ORTEP du complexe **M3** avec numérotation partielle des atomes. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique. Distances (Å) et angles (°) choisis : Mn-O1 1,912(3), Mn-O2 1,927(3), Mn-O3 1,929(3), Mn-O4 1,919(3), Mn-N2 2,320(3), Mn-N4 2,273(3), C22H-O3 2,330, C9H-O4 2,394, N2-Mn-N4 155,82(11), O1-Mn-O4 177,71(12), O2-Mn-O3 178,38(11).

Complexes binucléaires de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III)

La synthèse des complexes binucléaires n'est pas aussi simple que leurs structures le laisseraient entendre, en plus de la compétition avec la formation de complexes mononucléaires tel que **M1-3** on observe dans de nombreux cas des réactions secondaires difficiles à caractériser en raison de plusieurs facteurs :

- Le paramagnétisme des ions métalliques ne permet pas de se reposer sur les analyses RMN courantes de façon fiable, en effet les moments magnétiques des électrons célibataires sont plus importants de trois ordres de grandeur que ceux des noyaux atomiques. La proximité d'un tel moment va avoir plusieurs effets drastiques sur les déplacements chimiques des atomes étudiés, par exemple la plage normale des signaux en RMN ^{1}H est de l'ordre de +12 à 0 ppm, celle du ^{1}H paramagnétique est couramment de +100 à -100 ppm et l'attribution des signaux ne peut se reposer sur aucune table générale. Dans bien des cas, comme nous avons pu le constater sur les complexes étudiés au laboratoire, les signaux s'élargissent jusqu'à ne plus pouvoir être distingués les uns des autres, voir même devenir indiscernables de la ligne de base.

- En plus du coût prohibitif que représente une utilisation routinière des spectromètres de masse (ESI, MALDI-TOF) ces techniques peuvent ne pas être représentatives des complexes obtenus à cause de l'instabilité en solution de certains complexes binucléaires, comme observée par expériences RPE[35a,38], et la nécessité technique de passer par une étape de solubilisation lors de l'analyse avec ces spectromètres.

Ainsi, bien souvent la caractérisation des complexes obtenus est limitée à la cristallographie par rayon X, ce qui rajoute une étape de cristallisation qui présente ses propres difficultés et a elle-même une influence sur le type de composés formés.

Manganèse.

L'addition d' acétylacétonate de manganèse (III) à une solution de deux équivalents de $\mathbf{HL^B}$ dans le THF donne lieu à une solution brune sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. L'évaporation de cette solution puis la recristallisation par diffusion lente de diéthyléther dans une solution de THF, permet d'obtenir le complexe $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(\mathbf{L^B})_4]$ **C1** avec un rendement de 30 % calculé sur les cristaux isolés.

Similairement, l'addition de dihydrate d'acétate de manganèse (III) à une solution de deux équivalents de $\mathbf{HL^C}$ et d'acétate de potassium dans le méthanol donne lieu à un précipité brun en 24 heures, la recristallisation par diffusion lente de méthanol dans une solution de chloroforme donne lieu au complexe $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(\mathbf{L^C})_4]$ **C2** avec un rendement de 11 % calculé sur les cristaux isolés (**Figure 18**).

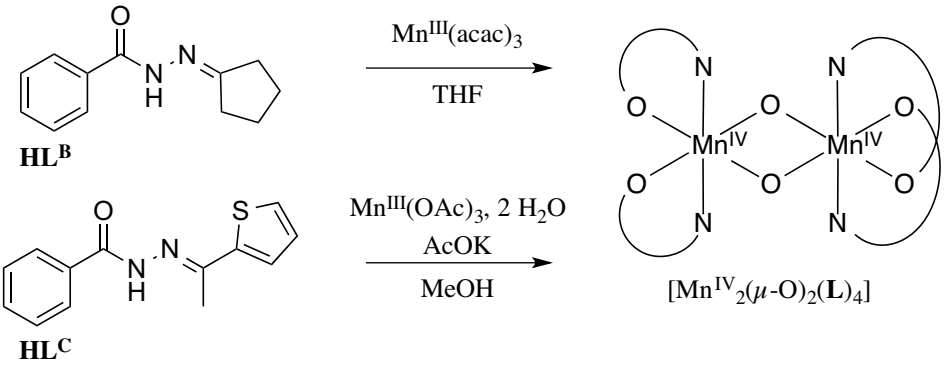


Figure 18. Synthèse des complexes $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(\mathbf{L^B})_4]$ et $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(\mathbf{L^C})_4]$.

Initialement, ces complexes de Mn (IV) ont été faussement identifiés comme étant des complexes de structure $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(\mathbf{L})_4]$, la discrimination entre un pont hydroxo et un pont oxo situé entre deux ions métalliques n'étant pas possible par diffraction de rayon X. Les mesures de la susceptibilité en fonction de la température de **C1** et **C2** étant elles-mêmes difficilement interprétables de prime abord. Toutefois, l'absence de distorsions dues à l'effet

Jahn-Teller et la taille inférieure des liaisons métal-ligand comparativement à un complexe de Mn (III) ne peut être représentatif que d'ions Mn (IV).

Les formations des complexes **C1-2** se font de façon reproductible avec des rendements similaires en conditions anaérobies et aérobie, ce qui nous laisse penser que le Mn (IV) est issu d'une réaction de dismutation du Mn (III), qui est un certes un état d'oxydation stable mais connu pour subir une dismutation dans certaines conditions.[39] Une telle réactivité a déjà été proposée pour des complexes de structures proches par Wieghardt *et al.*[40] bien qu'il n'existe que peu d'exemples de complexes à cœur $\{Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2\}$ ayant été formés par un tel processus.

Les ponts oxo sont sans doute issus des traces de H_2O présentes dans les solvants utilisés et les sels métalliques de départ, à ce jour les produits secondaires de Mn (II) qui devraient être issus de la réaction de dismutation n'ont pas pu être identifiés. Enfin on peut noter que la présence de base est nécessaire à la formation de **C2**, l'absence de celle ci entrainant la formation du complexe **M3**.

Fer.

L'addition de deux équivalents de $\mathbf{HL^B}$ à une solution de trichlorure de fer (III) dans le méthanol suivie par l'addition d'une solution de deux équivalents d'acétate de sodium donne lieu à une solution rouge, aboutissant à la précipitation après 15 minutes à température ambiante d'une poudre rouge. La recristallisation de la poudre obtenue par diffusion lente de méthanol dans une solution de chloroforme, permet d'obtenir le complexe $[Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^B})_4]$ **C3** avec un rendement de 20 % calculé sur les cristaux isolés.

L'addition de deux équivalents de $\mathbf{HL^C}$ à une solution de trichlorure de fer (III) dans le méthanol suivie par l'addition d'une solution de deux équivalents d'acétate de potassium donne lieu à une solution vert sombre. Après chauffage à reflux pendant une heure, un précipité vert pâle est obtenu, qui donnera après recristallisation par diffusion lente de méthanol dans une solution de chloroforme, le complexe $[Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^C})_4]$ **C4** avec un rendement de 30 % calculé sur les cristaux isolés (**Figure 19**).

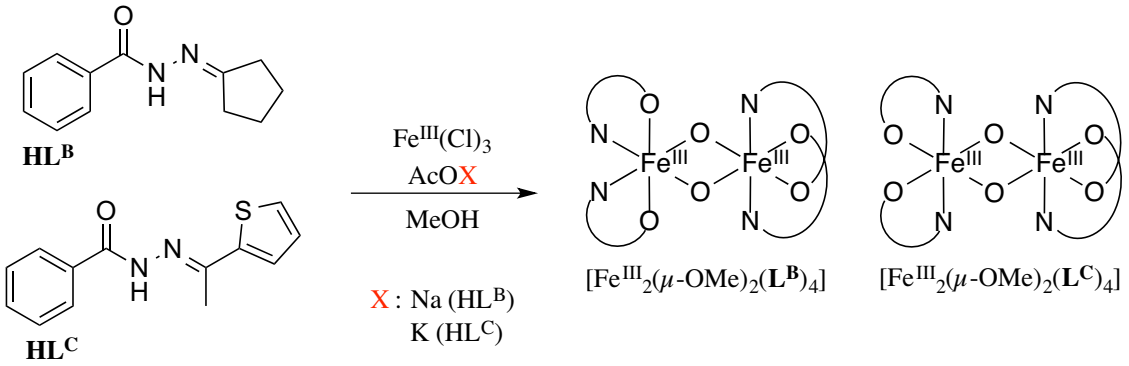


Figure 19. Synthèses de $[Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^B})_4]$ et $[Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^C})_4]$.

On a pu observer que la formation du complexe **C3** était fortement dépendante de la concentration, en effet celui-ci ne se forme pas à une concentration du sel métallique inférieure à $2{,}5.10^{-2}$ M. De même la formation de **C4** nécessite une étape de chauffage à reflux, cela pourrait s'expliquer par la différence de structure entre **C3** et **C4** qui sera discuter dans la partie 0. Les ligands de **C4** étant disposés symétriquement au contraire de **C3** il est possible que l'énergie nécessaire à la formation du complexe soit différente de façon sensible.

Chrome.

L'addition de trichlorure de chrome (III) et de deux équivalents de $\mathbf{HL^B}$ à une suspension d'un large excès de poudre de zinc dans le méthanol donne lieu à une solution noire, après un chauffage à reflux pendant 24 heures puis une filtration sur célite, le solide noir obtenu pourra être recristallisé par l'évaporation lente d'une solution de ce solide dans un mélange $MeOH/CHCl_3$ 1:1 pour donner le complexe $[Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^B})_4]$ **C5** avec un rendement de 10 % calculé sur les cristaux isolés.

Les mêmes conditions réactionnelles donneront après 24 heures à reflux, et une cristallisation par évaporation lente d'une solution dans un mélange $MeOH/CH_2Cl_2$ 1:1 donnera le complexe $[Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^C})_4]$ **C6** avec un rendement de 12 % calculé sur les cristaux isolés (**Figure 20**).

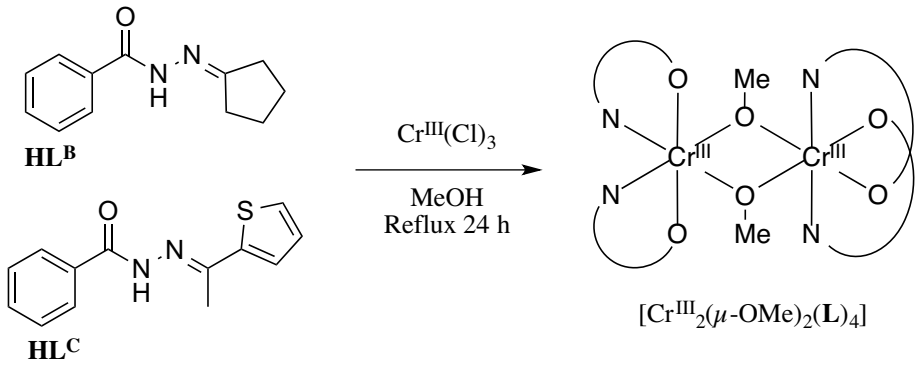


Figure 20. Synthèses de $[Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L}^{B})_4]$ et $[Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L}^{C})_4]$.

Les deux réactions se font en milieu anaérobie, l'addition de Zinc va permettre une réduction classique $Cr^{III} \rightarrow Cr^{II}$ qui est une étape nécessaire pour favoriser la formation des complexes binucléaires cibles plutôt que des complexes mononucléaires, comme ce fut le cas lors d'études précédentes.[35b]

2.3. Propriétés structurales des complexes binucléaire de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III)

Le couplage d'échange magnétique est le phénomène responsable des propriétés magnétiques des complexes polynucléaires, ces interactions entre les spins des électrons non-appariés sont permis par des recouvrements orbitalaires qui peuvent être soit directs, lors du contact entre les orbitales de deux atomes paramagnétiques, soit indirects dans le cas de ce que l'on nomme le super-échange.

Le super-échange est un couplage entre deux orbitales ne se recouvrant pas mais transitant par une orbitale tierce souvent issue d'un composé diamagnétique, comme les anions pontants présents dans les complexes polynucléaires. Dans ces complexes pontés les ions métalliques sont souvent suffisamment éloignés les uns des autres pour que le couplage direct, antiferromagnétique par nature, soit de faible intensité voir négligeable. On remarque par ailleurs que lorsque l'information de spin transite par une orbitale moléculaire σ du ligand pontant (L) et que les deux orbitales ***d*** des métaux (M) ont un recouvrement de symétrie compatible, le couplage est aussi antiferromagnétique (**Figure 21**).

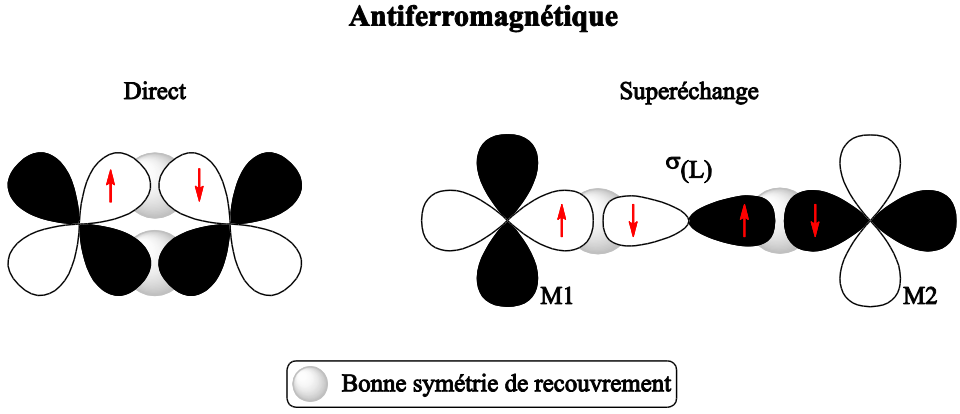


Figure 21. Représentation d'un échange directe (gauche) et de super-échange avec deux orbitales d de bonne symétrie recouvrant l'orbitale σ.

En revanche, lorsque l'une des orbitales ***d*** en contact avec l'orbitale σ n'est plus de symétrie compatible, l'échange ferromagnétique sera favorisé avec une composante antiferromagnétique nulle en cas d'orthogonalité des orbitales (A). L'échange ferromagnétique peut aussi être favorisé par l'orthogonalité des orbitales de la molécule pontante (orbitale π) ainsi que par un couplage entre une orbitale demi-pleine et une orbitale vide (respectivement B et C, **Figure 22**).

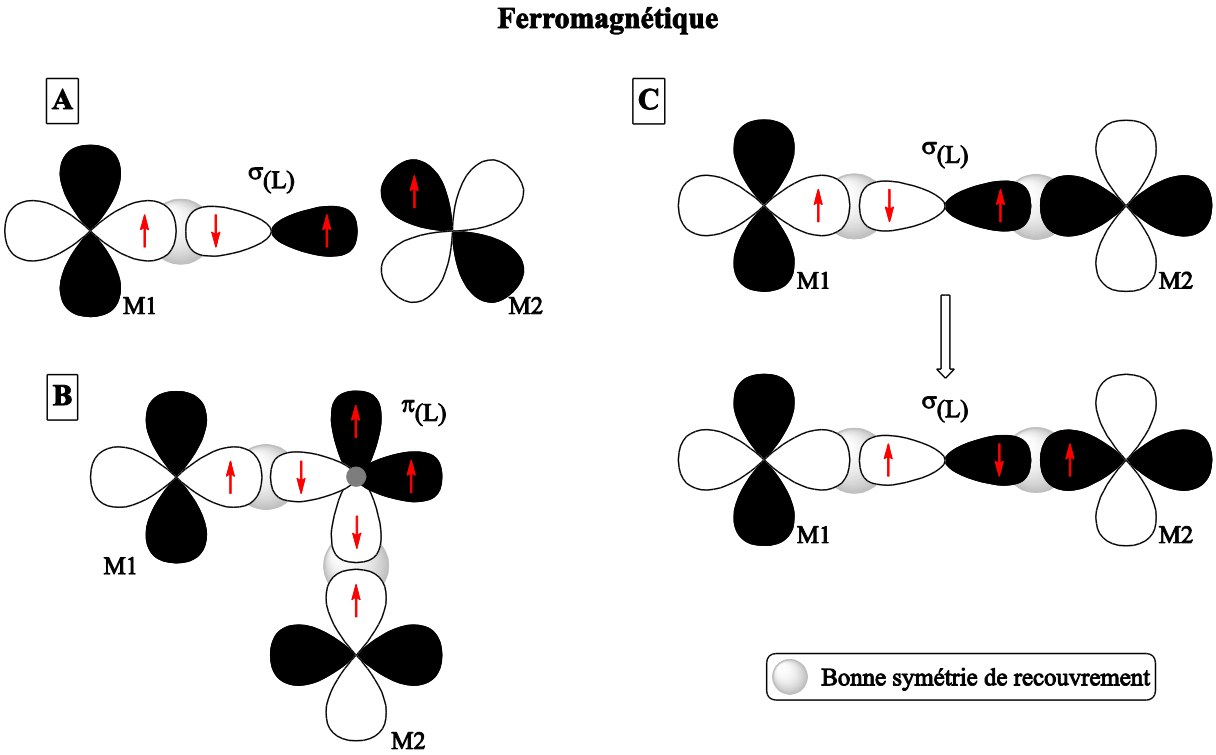


Figure 22. Représentations de super-échanges à travers une orbitale σ entre deux orbitales ***d*** orthogonales (A), à travers une orbitale moléculaire π (B) et entre une orbitale demi pleine et une orbitale vide.

Par ces mécanismes, la nature du couplage magnétique et son efficacité dépendent grandement de l'arrangement des orbitales des ions métalliques vis-à-vis des orbitales moléculaires de l'anion pontant. L'ensemble de ces mécanismes sont coopératifs, plusieurs chemins d'échanges peuvent coexister ou l'un pourra dominer l'interaction à la suite de changement minime de la structure du complexe, cette structure du complexe peut être déterminée avec une précision suffisante par la résolution structurale par diffraction de rayon X, qui est une étape primordiale de l'étude des propriétés magnétiques d'un complexe.

Structures à l'état solide des complexes de Mn (IV)

Les distances et angles pertinents de **C1-2** sont indiqués **Table 1**. Le complexe **C1** cristallise dans le système monoclinique centrosymétrique C2/c sous la forme de cristaux noirs contenant quatre molécules de THF par maille. La structure montre deux ions Mn (IV) coordinés chacun à deux ligands anioniques $(\mathbf{L}^{\mathbf{B}})$-, deux ions oxo complétant la sphère de coordination. Contrastant avec le complexe $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L})_4]$, les deux ions métalliques montrent la même coordination octaédrique avec les quatre atomes d'oxygène partageant le même plan et les deux atomes d'azote en position axiale. Les sphères de coordinations des deux ions métalliques sont identiques par symétrie C_2 et adoptent une géométrie octaédrique

légèrement déformée, principalement au niveau des liaisons Mn-N avec un angle N-Mn-N de 160,7°. Les deux ions métalliques et les deux ions oxo sont situés dans le même plan, on observe une distance des atomes d'oxygène du ligand par rapport à ce plan inférieur à 0,08 Å (**Figure 23**).

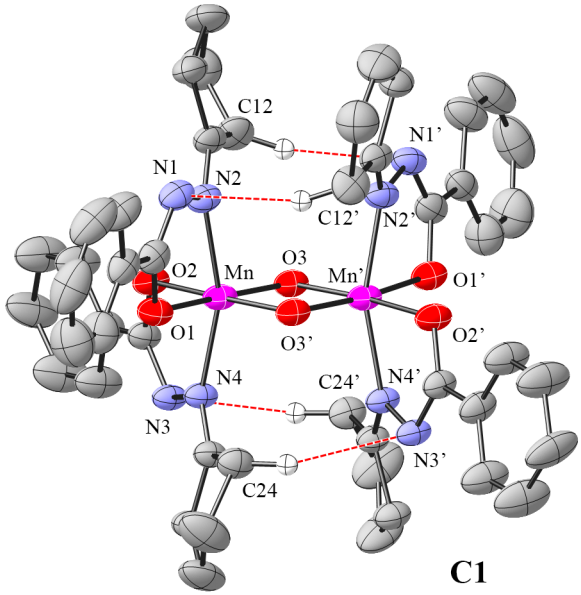


Figure 23. Vue ORTEP de **C1** avec numérotation partielle des atomes. Les atomes d'hydrogène ne sont pas inclus par soucis de clarté à l'exception les atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères participants aux interactions CH-X (pointillés rouges). Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

Il existe quatre interactions faibles CH-N intramoléculaires impliquant l'azote central du ligand et le dérivé cyclopentane d'un autre ligand. Comme **C1** ne possède pas de donneur de liaisons hydrogènes classiques, le packing cristallin est dirigé par des interactions plus faibles comme les interactions CH-X, π-π et CH-π. On trouve deux réseaux π-π et CH-π encastrés suivant le plan *ac* (**Figure 24**). Le réseau π-π est composé de phényle du ligand se faisant face à une distance de 3,64 Å avec un léger glissement de 0,6 Å tandis que le réseau CH-π consiste en une molécule de THF intercalé entre deux phényles du ligand avec une distance CH-π de 2,76 Å.

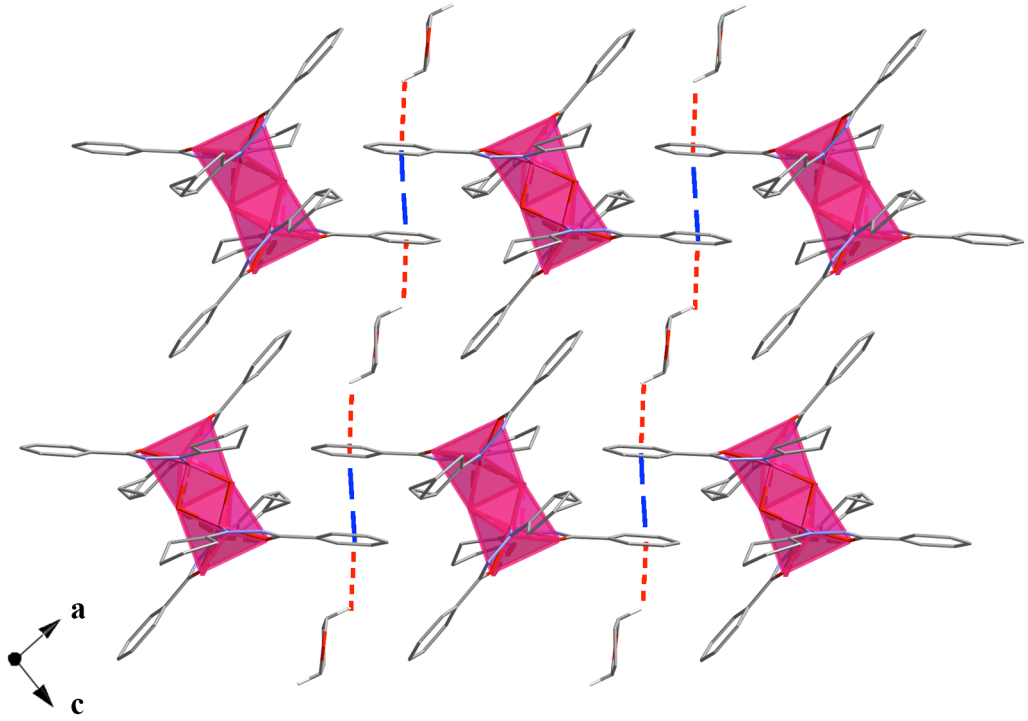


Figure 24. Packing cristallin de **C1**, réseau d'interactions π-π (pointillés bleu) et CH-π (pointillés rouge).

Le complexe **C2** cristallise dans deux systèmes cristallins différents selon les solvants utilisés lors de la cristallisation. A la suite d'une diffusion de méthanol dans une solution de chloroforme, **C2a** cristallise dans le système orthorhombique centrosymétrique Pcan sous la forme de cristaux noir contenant seize molécules de MeOH par maille tandis que la diffusion de pentane dans une solution de THF entraine la cristallisation de **C2b** dans le système orthorhombique centrosymétrique Pbca contenant huit molécules de THF par maille. Les structures montrent deux ions Mn (IV) coordinés chacun à deux ligands anioniques ($\mathbf{L}^{C}$)-, deux ions oxo complétant la sphère de coordination. Les deux ions métalliques montrent la même coordination octaédrique avec les quatre atomes d'oxygène partageant le même plan et les deux atomes d'azote en position axiale.

On remarque pour **C2a** que les deux ligands sur chaque ions Mn (IV) sont identiques par symétrie, un axe C_2 passant à travers les deux ions métalliques du complexe, en revanche tous les atomes du complexe de **C2b** sont différenciés dans la structure. Dans les deux cas il existe des interactions faibles CH-N intramoléculaires entre le dérivé méthyle et l'azote central du ligand, stabilisant la structure (**Figure 25**). Les hydrogènes des dérivés méthyles ont été résolus et non pas placés par la méthode de « riding ».

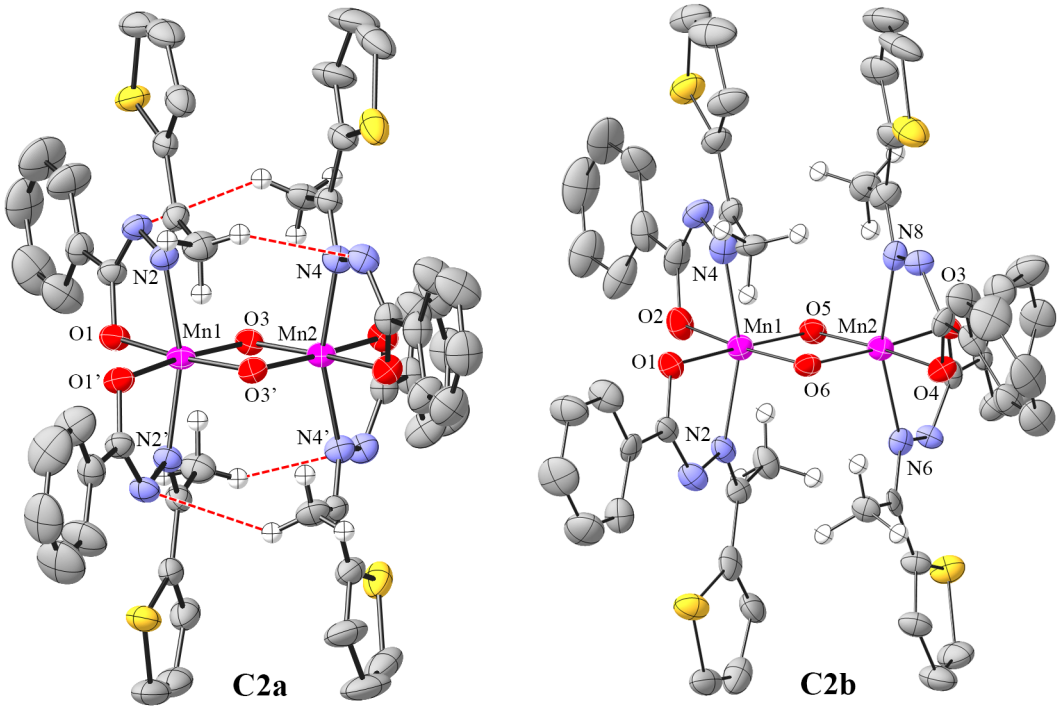


Figure 25. Vue ORTEP de **C2a** et **C2b** avec numérotation partielle des atomes. Les atomes d'hydrogènes ne sont pas inclus par soucis de clarté à l'exception des atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères participants aux interactions CH-X (pointillés rouges) représentés sur **C2a**. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

C2a : Les sphères de coordinations adoptent une géométrie octaédrique légèrement déformée, principalement au niveau des liaisons Mn-N avec un angle N-Mn1-N et N-Mn2-N de 163,4 et 160,1° respectivement. Les atomes d'oxygène du ligand montrent une distance par rapport au plan $\{Mn_2(\mu\text{-}O)_2\}$ de 0,07 Å pour Mn1 et 0,03 Å pour Mn2. Les octaèdres des deux manganèses sont donc légèrement différent, de l'ordre de 0,02 Å et de 1° pour chaque liaisons de coordination, cela pourrais être du à la présence d'interaction π-π intermoléculaire entre les ligands portés par Mn2 (**Figure 26**).

C2b : Même cas de figure avec N-Mn1-N et N-Mn2-N de 160,4 et 161,4° respectivement et d'une distance des oxygène du ligand par rapport au plan $\{Mn_2(\mu\text{-}O)_2\}$ de 0,04 Å en moyenne, sans interaction notable dans le packing cristallin.

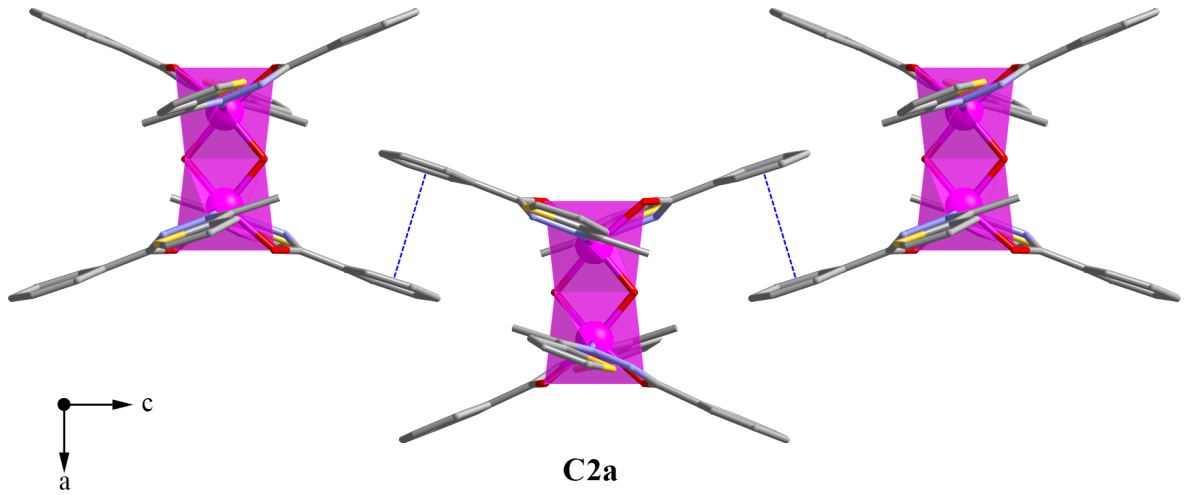


Figure 26. Packing cristallin de **C2a**, réseau d'interactions π-π (pointillés bleu).

Malgré la présence d'un troisième atomes potentiellement coordinant sur $\mathbf{HL^C}$ les complexes **C1** et **C2** montre une structure très proche, de la famille des complexes à cœurs $\{Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2\}$ qui ont été très étudiés pour leur rôle de modèles pour le photosystème II.[41]

Table 1. Distances (Å) et angles (°) choisis des structures à l'état solide de **C1**, **C2a** et **C2b**. * Valeurs moyennes entre deux liaisons équivalentes sur le même ion métallique.

	C1	**C2a**	**C2b**
Mn-Mn	2,762(9)	2,783(5)	2,781(2)
Mn-μO	1,809*	1,816*	1,817*
Mn-$O^{(L)}$	1,949*	Mn1 - 1,957(0) Mn2 - 1,943(5)	Mn1 - 1,928* Mn2 - 1,930*
Mn-N	2,012*	Mn1 - 2,043(4) Mn2 - 2,027(1)	Mn1 - 2,052* Mn2 - 2,042*
Mn-μO-Mn	99,47(2)	100,04(2)	99,86*
N-Mn-N	160,74(2)	Mn1 - 163,40(5) Mn2 - 160,61(8)	Mn1 - 161,37(8) Mn2 - 160,35(7)

Structures à l'état solide des complexes de Fe (III)

Les distances et angles pertinents de **C3-4** sont indiqués **Table 2**. Le complexe **C3** cristallise dans le système monoclinique centrosymétrique $P2_1/a$ sous la forme de cristaux rouges sombres. La structure montre deux ions Fe (III) coordinés chacun à deux ligands anioniques $(\mathbf{L^B})$-, deux ions méthoxo complétant la sphère de coordination. A la différence des complexes **C1-2** l'arrangement des ligands est dissymétrique, les deux ions métalliques reposant dans deux différentes sphères de coordination, Fe1 ayant les deux atomes d'oxygène donneurs d'électrons issus du ligand en position axiale et Fe2 en position équatoriale. Les deux ions montrent une géométrie octaédrique très déformée (**Figure 27**). La liaison O-C des ions méthoxo sortent du pseudo-plan $\{Fe_2(\mu\text{-}O)_2\}$ avec un angle compris entre 23 et 28°. Comme pour le complexe $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{HL})_4]$ l'arrangement des ligands est stabilisé par deux interactions CH-π intramoléculaires, avec une distance entre l'hydrogène et le cycle de 2,702 et 3,210 Å.

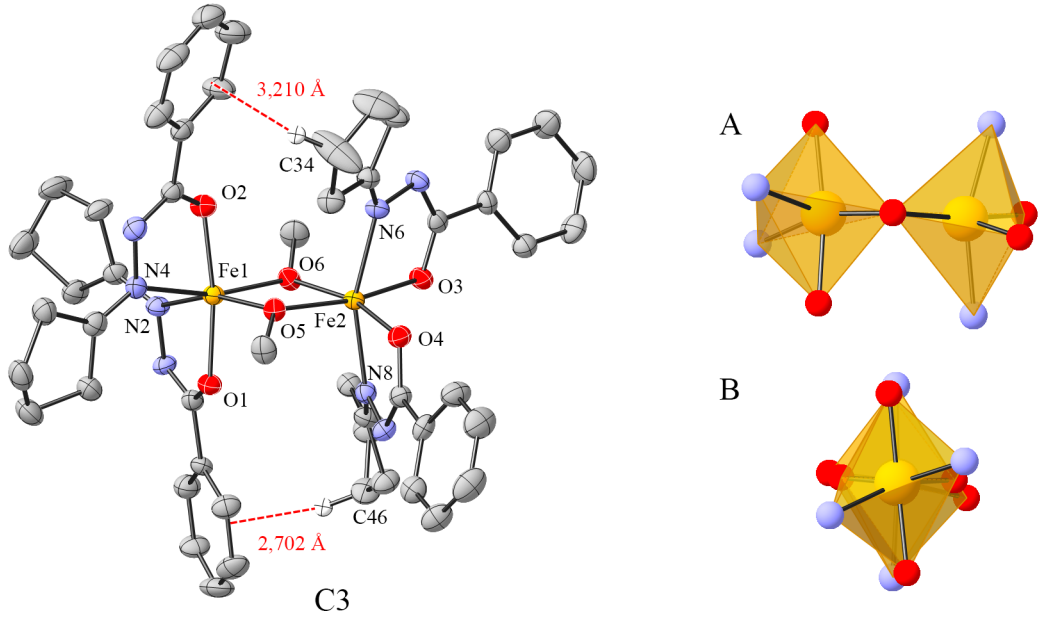


Figure 27. Vue ORTEP de **C3** avec numérotation partielle des atomes (gauche). Les atomes d'hydrogène ne sont pas inclus par soucis de clarté à l'exception des atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères participants aux interactions CH-π (pointillés rouges). Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique. Vue selon les axes μO5→μO6 (A) et Fe1→Fe2 (B) de la déformation des deux octaèdres des ions métalliques (droite).

L'interaction C46H-π est bien plus courte que C34H-π, le groupe cyclopentyle étant bien définit dans une conformation enveloppe favorisant l'interaction tandis que l'autre groupe cyclopentyle montre un très large ellipsoïde à C34, un tel désordre dans la structure est dû à

l'équidistance de ce carbone entre le groupe phényle intramoléculaire et un groupe phényle d'une molécule voisine, lui permettant de prendre part aux deux interactions (**Figure 28**).

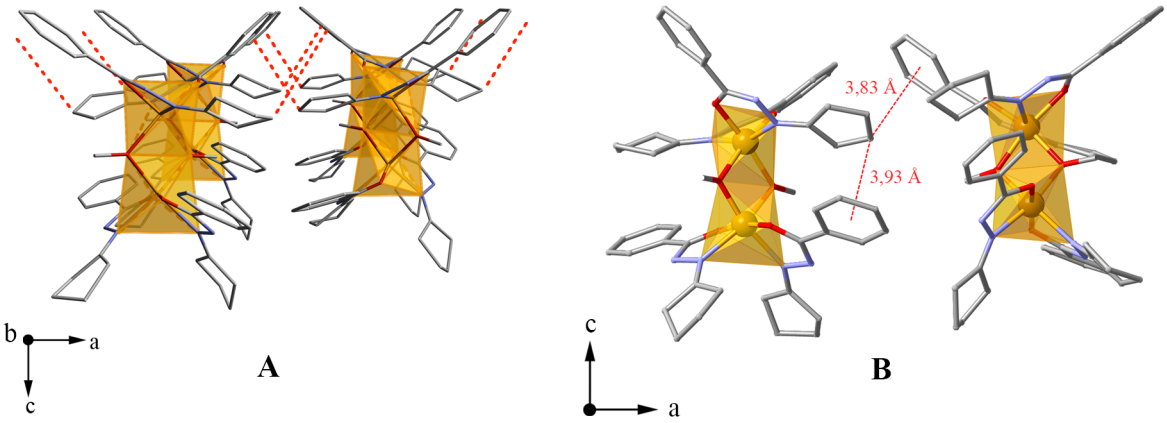


Figure 28. Packing cristallin de **C3** le long du plan *ab* par des interactions CH- π représentés par des pointillés rouges (A). Equidistance de C34 entre deux groupes phényle (B).

Le packing consiste en deux réseaux croisés d'interaction CH-π sur le plan *ab* avec des distances CH- π de 3,703 et 3,814 Å.

Le complexe **C4** cristallise dans le système monoclinique centrosymétrique $P2_1/c$ sous la forme de cristaux rouge sombre. La structure montre deux ions Fe (III) coordinés chacun à deux ligands anioniques $(\mathbf{L}^{C})$-, deux ions méthoxo complétant la sphère de coordination. A la différence du complexe **C3** l'arrangement des ligands est symétrique, les deux ions métalliques montrent la même coordination avec les quatre atomes d'oxygène en positions équatoriales et les deux atomes d'azote en position axiale. Les deux ions montrent une géométrie octaédrique légèrement déformée, la disposition des ligands entraine une gêne stérique entre le groupe méthyle des ponts méthoxo et le groupe méthyle des ligands résultant en un angle entre la liaison O-C des ions méthoxo et le pseudo-plan $\{Fe_2(\mu\text{-}O)_2\}$ presque nul (< 4°)(**Figure 29**). A l'instar des complexes **C1-2** la structure est probablement stabilisée par des interactions faibles CH-X, bien que la résolution des hydrogènes du méthyle des ligands par la méthode de « riding » ne permette pas de les observer correctement. Aucunes interactions spécifiques ne sont présentes dans le packing cristallin.

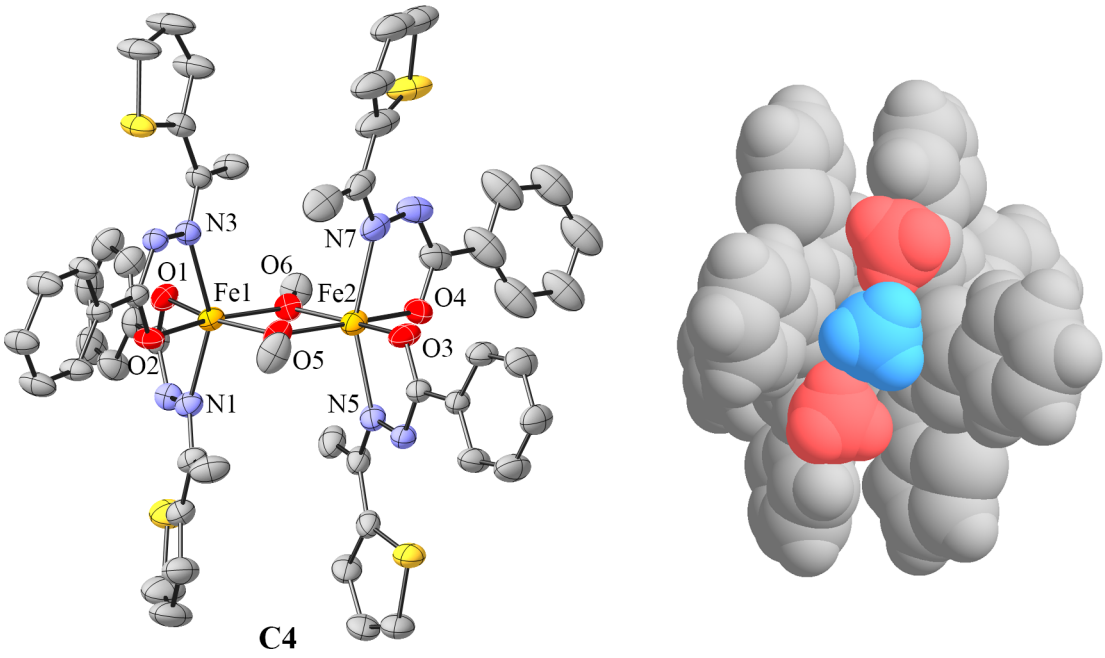


Figure 29. Vue ORTEP de **C4** avec numérotation partielle des atomes (gauche). Les atomes d'hydrogène ne sont pas inclus par soucis de clarté. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique. Représentation de la gêne stérique entre les méthyles des ligands (rouge) et le méthyle de l'ion méthoxo (bleu) (droite), la taille des atomes correspond aux rayons de Van-der-Waals[42].

Table 2. Distances (Å) et angles (°) choisis des structures à l'état solide de **C1**, **C2a** et **C2b**. * Valeurs moyennes entre deux liaisons équivalente sur le même métal.

	C3	**C4**
Fe-Fe	3,107(7)	3,198(3)
Fe-μOMe	Fe1 - 1,963*	Fe1 - 2,011*
	Fe2 - 2,025*	Fe2 - 2,001*
Fe-$O^{(L)}$	Fe1 - 1,984*	Fe1 - 1,964*
	Fe2 - 1,974*	Fe2 - 1,961*
Fe-N	Fe1 - 2,171*	Fe1 - 2,173*
	Fe2 - 2,134*	Fe2 - 2,171*
Fe-μO-Fe	102,33*	105,75*
L^{axiale}-Fe-L^{axiale}	O-Fe1-O - 171,22(0)	Fe1 - 153,17(6)
	N-Fe2-N - 159,23(2)	Fe2 - 156,28(9)
μO-Me ^ $\{Fe_2(\mu O)_2\}$	25*	2,4*

Structures à l'état solide des complexes de Cr (III)

Les distances et angles pertinents de **C1-2** sont indiqués (**Table 3**). Le complexe **C5** cristallise dans le système monoclinique centrosymétrique $P2_1/c$ sous la forme de cristaux violets sombres contenants quatre molécules de chloroforme et quatre molécules de méthanol dans la maille. La structure est très proche de celle de **C3** et montre deux ions Cr (III) coordinés chacun à deux ligands anioniques ($\mathbf{L}^{\mathbf{B}}$)-, deux ions méthoxo complétant la sphère de coordination. L'arrangement des ligands est dissymétrique, les deux ions métalliques reposant dans deux différentes sphères de coordination, Cr1 ayant les deux atomes d'azote donneurs d'électrons issus du ligand en position équatoriale et Cr2 en position axiale. Les deux ions montrent une géométrie octaédrique très déformée (**Figure 30**). La liaison O-C des ions méthoxo sortent du pseudo-plan $\{Cr_2(\mu\text{-}O)_2\}$ avec un angle compris entre 13 et 29°. Par rapport aux autres complexes dissymétriques les interactions CH-π intramoléculaires semblent de moindre importance, avec des distances entre les atomes d'hydrogène concernés et les groupes phényles de 3,294 et 3,654 Å.

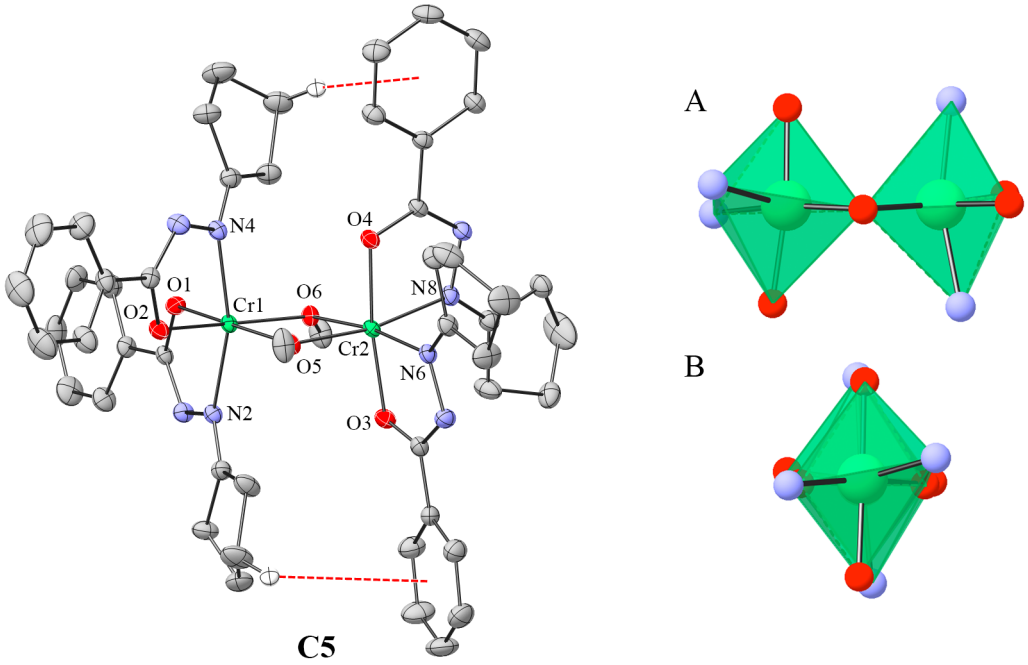


Figure 30. Vue ORTEP de **C5** avec numérotation partielle des atomes (gauche). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas inclus par soucis de clarté à l'exception des atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères participants aux interactions CH-π (pointillés rouges). Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique. Vues selon les axes μO6→μO5 (A) et Cr2→Cr1 (B) de la déformation des deux octaèdres des ions métalliques (droite).

Les interactions principales du packing sont deux réseaux colinéaires d'interactions CH-π suivant l'axe cristallographique *b* avec des distances CH-π de 3,804 et 3,749 Å, on note aussi une liaison hydrogène entre une molécule de MeOH et l'azote N3 du complexe (**Figure 31**).

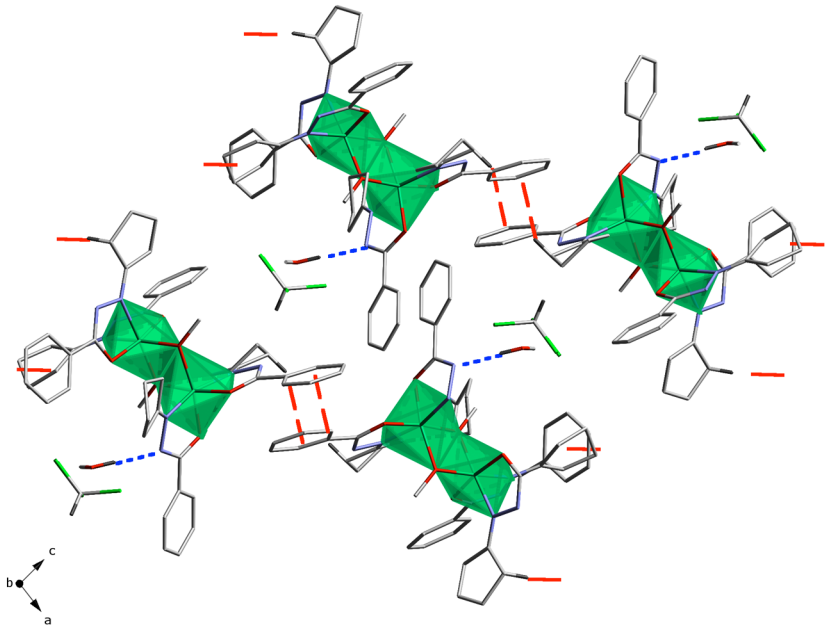


Figure 31. Packing cristallin de **C5** le long du plan *ac* par des interactions CH- π représentés par des pointillés rouges et liaisons hydrogènes entre une molécule de méthanol et N3 représentées par des pointillés bleus.

Le complexe **C6** cristallise dans le système orthorhombique centrosymétrique Fdd2 sous la forme de cristaux violets sombres contenants seize molécules de dichlorométhane dans la maille. La structure montre deux ions Cr (III) coordinés chacun à deux ligands anioniques ($\mathbf{L}^{C}$)-, deux ions méthoxo complétant la sphère de coordination. Contrairement aux autres complexes de $\mathbf{HL}^{C}$, **C2** et **C4**, l'arrangement des ligands est dissymétrique, les deux ions métalliques reposant dans deux différentes sphères de coordination, Cr1 ayant les deux atomes d'azote donneurs d'électrons issus du ligand en position axiale et Cr2 en position équatoriale. Les deux ligands sur chaque atome de Cr (III) sont identiques par symétrie, un axe C_2 passant à travers les deux ions métalliques du complexe. Les deux ions montrent une géométrie octaédrique déformée (**Figure 32**). Les liaisons O-C des ions méthoxo sortent du pseudo-plan $\{Cr_2(\mu\text{-}O)_2\}$ avec un angle de 19°. La structure ne présente pas d'interaction intramoléculaire ni d'interactions participant au packing cristallin notables.

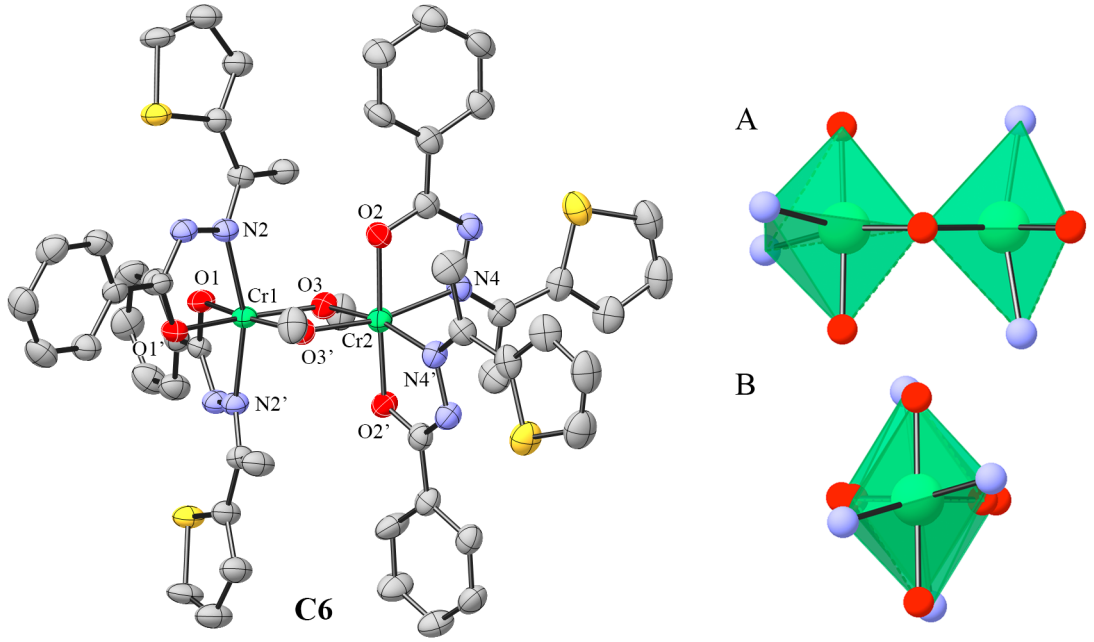


Figure 32. Vue ORTEP de **C6** avec numérotation partielle des atomes (gauche). Les atomes d'hydrogène ne sont pas inclus par soucis de clarté à l'exception des atomes d'hydrogène représentés par de petites sphères participants aux interactions CH-π (pointillés rouges). Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique. Vue selon les axes μO3→μO3' (A) et Cr2→Cr1 (B) de la déformation des deux octaèdres des ions métalliques.

Table 3. Distances (Å) et angles (°) choisis des structures à l'état solide de **C1**, **C2a** et **C2b**. * Valeurs moyennes entre deux liaisons équivalentes sur le même métal.

	C5	**C6**
Cr-Cr	3,058(7)	3,060(0)
Cr-μOMe	Cr1 - 1,980*	Cr1 - 1,980(2)
	Cr2 - 1,965*	Cr2 - 1,946(6)
Cr-$O^{(L)}$	Cr1 - 1,956*	Cr1 - 1,953(4)
	Cr2 - 1,949*	Cr2 - 1,941(2)
Cr-N	Cr1 - 2,073*	Cr1 - 2,080(7)
	Cr2 - 2,077*	Cr2 - 2,115(9)
Cr-μO-Cr	101,62*	102,38(4)
L^{axiale}-Cr-L^{axiale}	N-Cr1-N - 162,93(8)	N-Cr1-N - 161,86(5)
	O-Cr2-O - 172,36(5)	O-Cr2-O - 177,44(0)
μO-Me ^ $\{Cr_2(\mu O)_2\}$	21*	20

Les interactions faibles prenant part au packing cristallin et à la stabilisation des complexes ont été identifiées à l'aide du logiciel PLATON[43], ces interactions non-covalentes peuvent posséder une énergie significative de l'ordre de 2 à 10 kcal.mol^{-1}.

Les complexes de Mn (IV) montrent une structure très proche d'un grand nombre de complexes similaires, avec une influence limitée du ligand sur cette structure de cœur : on observe sur **C2** une distance Mn-Mn plus longue de 0,02 Å que **C1**, répercuté par un angle Mn-O-Mn plus large de 0,5° et des liaisons Mn-μO plus longues de 0,007 Å. La plus grande différence se situe au niveau des liaisons Mn-N, dont **C2** en montre une élongation de 0,02 à 0,03 Å ainsi qu'une torsion plus grande par rapport à la géométrie octaédrique idéale. Ces différences sont probablement dues à l'encombrement stérique plus important que représente le dérivé méthyle du ligand **HL^{C}** associé au changement du type d'interactions non covalentes prenant place entre les ligands.

Les complexes **C3-6** sont difficilement comparable à **C1-2** dont la distance métal-métal et les liaisons M-μO sont bien plus courtes en raison de la différence d'anion pontant et de la taille des ions métalliques. Les complexes **C3** et **C5-6** montrent une structure proche dont la principale différence est une élongation de la distance métal-métal de 0,05 Å du complexe **C3** par rapport à **C5-6**, cette élongation allant de pair avec une élongation de la liaison Fe-μO est probablement liée à la taille supérieure de l'ion Fe (III)[44]. Parmi les complexes binucléaires étudiés à la suite du complexe [Mn^{III}_2(μ-OMe)$_2$(**HL**)$_4$], **C4** est le premier exemple de complexe binucléaire à métal de degré d'oxydation (III) ne montrant pas un arrangement dissymétrique des ligands. Cette disposition des ligands particulière entraine une augmentation de l'encombrement stérique aux abords des ponts methoxo, ceux-ci présentent donc une inclinaison bien moins marquée par rapport au plan {Fe_2(μ-OR)2}, avec un angle proche de 2° par rapport aux angles supérieurs à 20° des complexes **C3** et **C5-6**. De même, on observe une élongation de la distance métal-métal et un élargissement de l'angle M-μO-M de respectivement 0,1 Å et 3,5°de **C3** vis-à-vis des autres complexes de Fe (III) et Cr (III).

La coexistence de complexes comparables à la répartition symétrique et dissymétrique des ligands tend à montrer qu'il n'existe pas une grande différence d'énergie entre ces deux arrangements, on peut noter toutefois que le ligand **HL^{C}** n'est structurellement pas apte à former des interactions CH- π lors d'une éventuelle disposition dissymétrique des ligands. À supposer que ce point soit déterminant pour la formation préférentielle de l'un ou de l'autre arrangement, cela présenterait une forme intéressante du contrôle de la structure de tels objets avec possiblement une influence drastique sur les propriétés magnétiques.

2.4. Propriétés magnétiques de complexes binucléaires de Mn (IV), Cr (III) et Fe (III)

Etude des propriétés magnétiques d'un complexe binucléaire

Afin de modéliser les propriétés d'un complexe binucléaire il est nécessaire de connaitre deux paramètres :

- Les différentes valeurs possibles du spin total de la molécule S_T. Pour un système où deux centres paramagnétiques de spins S_A et S_B sont couplés, les valeurs possible de S_T sont :

$$S_T = |S_A - S_B|, |S_A - S_B| + 1, \ldots\ldots, S_A + S_B.$$

- Les énergies relatives de chacun de ces états S_T, ce qui se fait à l'aide de l'hamiltonien de spin :

$$\widehat{\mathcal{H}} = -2\mathbf{J}\,\hat{S}_A\hat{S}_B$$

Avec J la constante de couplage d'échange et $\hat{S}$ l'opérateur de spin.

Avec ces deux informations, il suffit d'appliquer une distribution de Boltzman aux états de spin total pour savoir lesquels sont peuplés à une température donnée.

La constante de couplage J est exprimée habituellement en cm^{-1} ou en K et décris les différences d'énergies entre les états de S_T, ainsi par exemple, pour un complexe binucléaire de deux ions de spin $S = ½$, les valeurs de S_T possibles sont $S_T = 1$ et $S_T = 0$ et les énergies relatives de ces deux états peuvent être représentés en fonction de J (**Figure 33**).

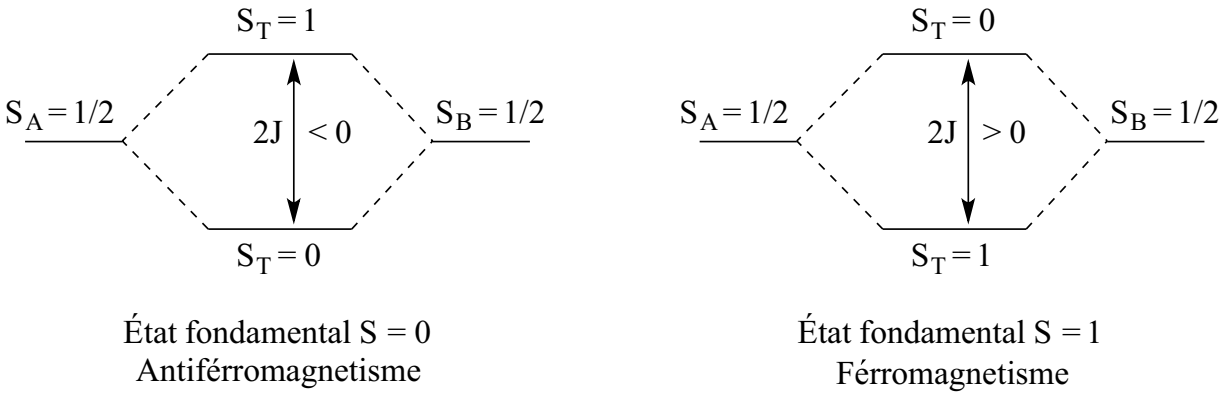


Figure 33.Energie relative en fonction de J des deux états $S_T = 1$ et $S_T = 0$ résultant du couplage entre deux ions de spin $S = ½$.

Un J négatif décrit un couplage antiferromagnétique, un J positif un couplage ferromagnétique, et de la valeur de J dépendra la population relative des deux états en fonction de la température.

La principale difficulté de la modélisation d'un échange magnétique réside en la résolution de l'Hamiltonien de spin $\widehat{\mathcal{H}} = -2\mathbf{J}\,\hat{S}_A\hat{S}_B$**.** Il peut être résolu à l'aide de l'opérateur $\hat{S}_\mathrm{T}$:

$$\hat{S}_\mathrm{T} = \hat{S}_\mathrm{A} + \hat{S}_\mathrm{B}$$

ou

$$\left(\hat{S}_\mathrm{T}\right)^2 = \left(\hat{S}_\mathrm{A}\right)^2 + \left(\hat{S}_\mathrm{B}\right)^2 + 2\,\hat{S}_\mathrm{A}\hat{S}_\mathrm{B}$$

et

$$2\,\hat{S}_\mathrm{A}\hat{S}_\mathrm{B} = \left(\hat{S}_\mathrm{T}\right)^2 - \left(\hat{S}_\mathrm{A}\right)^2 - \left(\hat{S}_\mathrm{B}\right)^2$$

L'opérateur de spin $\hat{S}$ agissant sur un spin S (soit $\hat{S}^2|S\rangle$) à une solution $S(S+1)|S\rangle$, en remplaçant dans l'hamiltonien de spin on obtient :

$$\widehat{\mathcal{H}} = -2\mathbf{J}\,\hat{S}_A\hat{S}_B = -\mathbf{J}\left[\left(\hat{S}_\mathrm{T}\right)^2 - \left(\hat{S}_\mathrm{A}\right)^2 - \left(\hat{S}_\mathrm{B}\right)^2\right]$$

L'énergie du système est donc fonction de S_T, S_A et S_B avec :

$$\mathrm{E}(\mathrm{S_T}, \mathrm{S_A}, \mathrm{S_B}) = -\mathbf{J}[\mathrm{S_T}(\mathrm{S_T}+1) - \mathrm{S_A}(\mathrm{S_A}+1) - \mathrm{S_B}(\mathrm{S_B}+1)]$$

En considérant l'exemple précédent de deux ions de spin S = ½ on obtient :

$$\mathrm{E}(\mathrm{S_T}=0) = -\mathbf{J}\left[0 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right] = +\frac{3\mathbf{J}}{2}$$

$$\mathrm{E}(\mathrm{S_T}=1) = -\mathbf{J}\left[2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}\right] = -\frac{\mathbf{J}}{2}$$

La différence d'énergie entre les deux états est bien égale à 2 J.

On peut enfin obtenir une approximation de l'expression de la susceptibilité magnétique en fonction de S_T, S_A, S_B et T en appliquant une distribution de Boltzman, résultant en l'équation

de Van Vleck, qui n'est cependant applicable que dans la plage de champs magnétiques où la magnétisation du composé est linéaire par rapport au champ :

$$\chi = \frac{Ng^2\mu B^2}{3kT} \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{\left(-\frac{E(S_T)}{kT}\right)}}{(2S_T+1)e^{\left(-\frac{E(S_T)}{kT}\right)}}$$

Avec N le nombre d'Avogadro, g le facteur de Landé de l'électron, μB le magnéton de Bohr et k la constante de Boltzman.

Nous pouvons maintenant considérer les trois types de complexes binucléaires à étudier et établir l'expression de la susceptibilité magnétique pour chacun d'entre eux. Les ions métalliques des complexes **C1-2** et **C5-6** possèdent le même spin S = 3/2, la modélisation de leurs couplages magnétiques obéit donc à la même équation, les valeurs de S_T et les énergies de ces états de spin sont listées **Table 4**.

Table 4. Etats de spin et énergies pour une interaction entre deux ions S = 3/2

S_{M1}	S_{M2}	S_T	$S_T(S_T+1)$	E (S_T, S_{M1}, S_{M2})
3/2	3/2	3	3 x 4 = 12	-J{12 - 15/4 - 15/4} = -9J/2
3/2	3/2	2	2 x 3 = 6	-J{6 - 15/4 - 15/4} = +3J/2
3/2	3/2	1	1 x 2 = 2	-J{2 - 15/4 - 15/4} = +11J/2
3/2	3/2	0	0	-J{0 - 15/4 - 15/4} = +15J/2

La susceptibilité magnétique d'un complexe binucléaire d'ions de spin S = 3/2 s'écrie donc :

$$\chi = \frac{Ng^2\mu B^2}{3kT} \times \frac{84e^{\left(\frac{9J}{2kT}\right)} + 30e^{\left(-\frac{3J}{2kT}\right)} + 6e^{\left(-\frac{11J}{2kT}\right)}}{7e^{\left(\frac{9J}{2kT}\right)} + 5e^{\left(-\frac{3J}{2kT}\right)} + 3e^{\left(-\frac{11J}{2kT}\right)} + e^{\left(-\frac{15J}{2kT}\right)}} \qquad (1.1)$$

Pouvant se simplifier en :

$$\chi = \frac{Ng^2\mu B^2}{kT} \times \frac{28e^{\left(\frac{12J}{kT}\right)} + 10e^{\left(\frac{6J}{kT}\right)} + 2e^{\left(\frac{2J}{kT}\right)}}{7e^{\left(\frac{12J}{kT}\right)} + 5e^{\left(\frac{6J}{kT}\right)} + 3e^{\left(\frac{2J}{kT}\right)} + 1} \qquad (1.2)$$

Les ions métalliques des complexes **C3-4** possèdent un spin S = 5/2, la modélisation de leurs couplages magnétiques peut se faire selon les valeurs de S_T et les énergies de ces états de spin listés **Table 5**.

Table 5. Etats de spin et énergies pour une interaction entre deux ions S = 5/2

S_{Fe1}	S_{Fe2}	S_T	$S_T(S_T+1)$	E (S_T, S_{M1}, S_{M2})
5/2	5/2	5	5 x 6 = 30	-J{30 - 35/4 - 35/4} = -25J/2
5/2	5/2	4	4 x 5 = 20	-J{20 - 35/4 - 35/4} = -5J/2
5/2	5/2	3	3 x 4 = 12	-J{12 - 35/4 - 35/4} = +11J/2
5/2	5/2	2	2 x 3 = 6	-J{6 - 35/4 - 35/4} = +23J/2
5/2	5/2	1	1 x 2 = 2	-J{2 - 35/4 - 35/4} = +31J/2
5/2	5/2	0	0	-J{0 - 35/4 - 35/4} = +35J/2

La susceptibilité magnétique d'un complexe binucléaire d'ions de spin S = 5/2 s'écrie donc :

$$\chi_c = \frac{\mathrm{Ng^2\mu B^2}}{3\mathrm{kT}} \times \frac{330e^{\left(\frac{25\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 180e^{\left(\frac{5\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 84e^{\left(-\frac{11\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 30e^{\left(-\frac{23\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 6e^{\left(-\frac{31\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)}}{11e^{\left(\frac{25\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 9e^{\left(\frac{5\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 7e^{\left(-\frac{11\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 5e^{\left(-\frac{23\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + 3e^{\left(-\frac{31\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)} + e^{\left(-\frac{35\mathrm{J}}{2\mathrm{kT}}\right)}} \qquad (2.1)$$

Pouvant se simplifier en :

$$\chi_C = \frac{\mathrm{Ng^2\mu B^2}}{\mathrm{kT}} \times \frac{110e^{\left(\frac{30\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 60e^{\left(\frac{20\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 28e^{\left(\frac{12\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 10e^{\left(\frac{6\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 2e^{\left(\frac{2\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)}}{11e^{\left(\frac{30\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 9e^{\left(\frac{20\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 7e^{\left(\frac{12\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 5e^{\left(\frac{6\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 3e^{\left(\frac{2\mathrm{J}}{\mathrm{kT}}\right)} + 1} \qquad (2.2)$$

Mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Les équations de Van Vleck permettent de modéliser la contribution du complexe binucléaire à la susceptibilité en fonction de la température de l'échantillon mesurée par un magnétomètre. La susceptibilité mesurée est corrigée pour le diamagnétisme du porte échantillon puis est convertie en susceptibilité molaire, la masse de l'échantillon et la masse moléculaire des molécules le composant étant connus.

Afin de pouvoir analyser le couplage magnétique d'un complexe à partir de ces mesures de la susceptibilité, il est encore nécessaire de prendre en compte certaines composantes du signal mesuré qui ne proviennent pas du paramagnétisme du complexe étudié.

Correction diamagnétisme.

Les molécules de l'échantillon étudié possèdent une composante diamagnétique qui peut être estimée. Lorsque seul une approximation imprécise est nécessaire, la susceptibilité diamagnétique χ_d peut s'exprimer sous la forme :

$$\chi_d = k\mathrm{M}\times 10^{-6}\ \mathrm{cm^3.mol^{-1}}$$

Avec M la masse moléculaire de l'échantillon et k un coefficient compris entre 0,4 et 0,5. Une méthode plus précise se base sur le principe que le diamagnétisme d'un échantillon peut être vu comme l'addition des contributions de diamagnétisme de ses constituants ; dans les années 1940 Pascal proposa une table du diamagnétisme de nombreux atomes, on remarquera que certains atomes impliqués dans une fonction chimique particulière, comme les doubles liaisons carbone-carbone, nécessitent une correction positive. Cela rend compte du fait que les atomes impliqués dans des liaisons multiples et/ou délocalisées sont généralement moins diamagnétiques.

Table 6. Extrait des susceptibilités diamagnétiques atomiques et corrections de constitutions (10^{-6} $cm^3.mol^{-1}$) d'après réf. **2**.

Atomes			
H	-2,9	O (carbonyle)	-1,7
C	-6,0	Cl	-20,1
N (chaine ouverte)	-5,6	S	-15,0
O (éther ou alcool)	-4,6		
Corrections de constitution			
C=C	5,5	N=N	1,8
C (cycle aromatique)	-0,25	C-Cl	3,1
C=N	8,1		
Cations d'éléments de transitions			
*Cr^{3+}	-11	*Fe^{3+}	-10
*Mn^{3+}	-10		
Anions			
O^{2-}	-12,0		

* Éléments paramagnétiques, la composante diamagnétique extraite est indiquée.

À l'aide de ces tables on peut établir la correction diamagnétique des complexes **C1** à **C6**. Il est également nécessaire de considérer le diamagnétisme des molécules de solvant présentes dans la maille, les corrections appliquées sont indiquées **Table 7**.

Table 7. Susceptibilités diamagnétiques molaires des complexes **C1-6** (10^{-6} $cm^3.mol^{-1}$).

	C1.THF	**C2**.2MeOH	**C3**	**C4**	**C5.**MeOH.CHCl3	**C6.**CH_2Cl_2
χ_d complexe	481,8	504	**505,6**	**527,8**	507,6	529,8
$+\chi_d$ solvants dans la maille cristalline	**533,6**	**542,6**	-	-	**586,8**	**575,6**

Impuretés paramagnétiques.

Il est courant que l'échantillon mesuré présente une faible quantité d'ions paramagnétiques non couplés. Ces « impuretés » peuvent être des complexes mononucléaires, liée à une dégradation du complexe étudié à la surface des cristaux de l'échantillon, des résidus du sel métallique de départ ou d'autres produits secondaires de la réaction de complexation qu'il n'est pas toujours possible d'éliminer entièrement par lavage.

La contribution du paramagnétisme de ces résidus peut être approximée en ajoutant une composante paramagnétique à l'équation qui servira à modéliser la susceptibilité molaire mesurée. D'après la loi de Curie, la susceptibilité molaire d'un élément paramagnétique de spin *S* peut s'exprimer :

$$\chi_p = \frac{\mathrm{Ng^2\mu B^2} S(S+1)}{3\mathrm{kT}} \qquad (3)$$

La valeur du spin, la masse molaire et le facteur de Landé de ces impuretés paramagnétiques sont supposés être de même valeur que pour les ions paramagnétiques du complexe étudié.

Paramagnétisme indépendant de la température.

Dans le cas des complexes **C1-2** la susceptibilité magnétique n'a pu être correctement modélisée sans prendre en compte une correction pour du paramagnétisme indépendant de la température (TIP pour « temperature-independent paramagnetism »). Ce paramagnétisme a pour origine un couplage entre l'état fondamental et un état excité non peuplé issu de la perturbation par effet Zeeman sous réserve que l'état excité soit suffisamment proche en énergie de l'état fondamental. Il est souvent de faible valeur, du même ordre de grandeur que le diamagnétisme mais de signe opposé.

Propriétés magnétiques des complexes binucléaires C1-6

Les études de propriétés magnétiques réalisées sur les complexes **C1-6** montrent un caractère antiferromagnétique variable. Les propriétés magnétiques des composés **C1-6** ont été mesurées sur des échantillons polycristallins à des champs magnétiques compris entre 0,5 et 10 KOe selon l'échantillon mesuré.

Manganèse (IV)

La susceptibilité en fonction de la température de **C1** a été mesurée dans un champ appliqué de 5 KOe sur la plage de température 300-1,8K. On observe une augmentation continue de la susceptibilité accompagnant l'abaissement de la température. Le produit $\chi \times T$ à température ambiante (0,22 emu.K.mol^{-1}) est largement inférieur à la valeur attendue pour deux ions Mn (IV) non couplés (3,75 emu.K.mol^{-1} en supposant g = 2). Ainsi, les données ont été analysées avec un modèle de dimère de Mn (IV) (S = 3/2) incluant une contribution paramagnétique et un TIP employant l'hamiltonien de spin $\widehat{\mathcal{H}} = -2\mathbf{J}\,\hat{S}_A\hat{S}_B$ et les équations (1.2) et (3) :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \chi_{\boldsymbol{C1}} + \rho \times \chi_{p(S=3/2)} + TIP$$

Soit :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \frac{\mathrm{Ng^2\mu B^2}}{\mathrm{kT}} \times \frac{28e^{(12\mathrm{x})} + 10e^{(6\mathrm{x})} + 2e^{(2\mathrm{x})}}{7e^{(12\mathrm{x})} + 5e^{(6\mathrm{x})} + 3e^{(2\mathrm{x})} + 1} + \rho \times \frac{\mathrm{Ng^2\mu B^2}\,\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)}{3\mathrm{kT}} + TIP$$

Où le premier terme est la contribution d'un binucléaire *S* = 3/2 avec x = J/kT et le second terme est la contribution paramagnétique d'une espèce isolée de S = 3/2 (supposée suivre la

loi de Curie). Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de ce modèle sur la plage de température 300-3,8 K avec trois variables (J, ρ et TIP) en supposant g = 2. Le meilleur modèle donne des valeurs acceptables pour la constante de couplage J = - 192 cm^{-1}, ρ = 8 % et TIP = 1,05.10^{-4} $emu.mol^{-1}$ (**Figure 34**). De telles valeurs sont en concordance avec un couplage antiferromagnétique intense résultant en un état fondamental $S = 0$ associé à une forte concentration en impuretés paramagnétiques de 8 %.

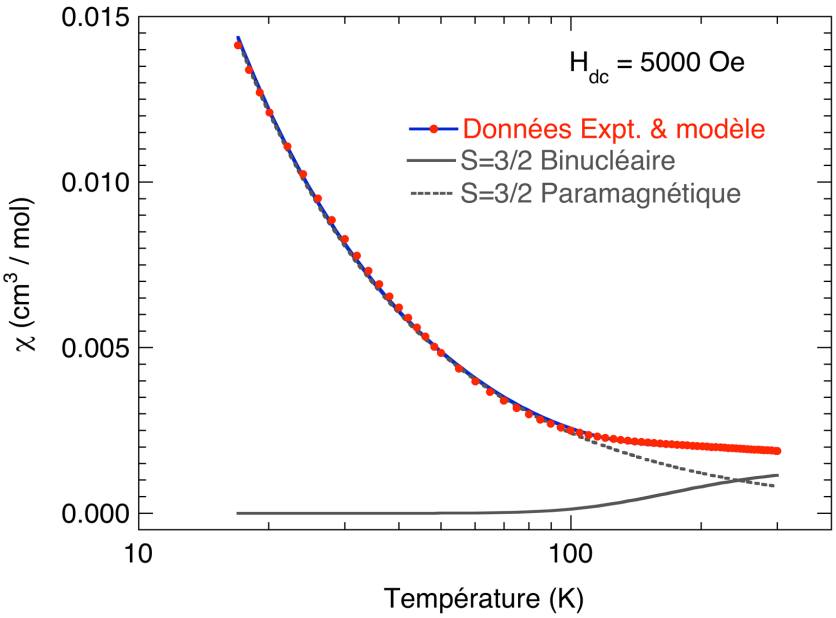


Figure 34. Susceptibilité molaire de **C1** (rouge) et le modèle présentant la meilleure concordance (bleu). La contribution du complexe **C1** ainsi que la contribution de l'impureté paramagnétique d'après les paramètres du modèle sont reproduites (trait plein et tirets gris respectivement).

Le comportement de la susceptibilité en fonction de la température de **C2** est très proche de celle de **C1**, elle a été mesurée dans un champ appliqué de 10 KOe sur la plage de température 330-2K. On observe une diminution continue de la susceptibilité de 320 K jusqu'à un minimum à 80 K puis une augmentation rapide jusqu'à 2 K. Le produit $\chi \times T$ à température ambiante (0,74 $emu.K.mol^{-1}$) est largement inférieur à la valeur attendue pour deux ions Mn (IV) non couplés (3,75 $emu.K.mol^{-1}$ en supposant g = 2). Ainsi, les données ont été analysées avec le même modèle que **C1** d'un dimère de Mn (IV) (S = 3/2) incluant une contribution paramagnétique et un paramagnétisme indépendant de la température :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \chi_{\boldsymbol{C2}} + \rho \times \chi_{p(S=3/2)} + TIP$$

Conservant les mêmes définitions pour χ_{C2} et $\chi_{p(S=3/2)}$que le modèle utilisé pour **C1**. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de ce modèle sur la plage de température 325-25 K avec quatre variables (J, g, ρ et TIP). Le meilleur modèle donne des valeurs acceptables pour la constante de couplage J = - 149 cm^{-1}, g = 2,00(4), ρ = 9 % et TIP = 4,0.10^{-4} emu.mol^{-1} (**Figure 35**). De telles valeurs sont en concordance avec un couplage antiferromagnétique intense résultant en un état fondamental $S = 0$ associé à une forte concentration en impuretés paramagnétiques de 9 %.

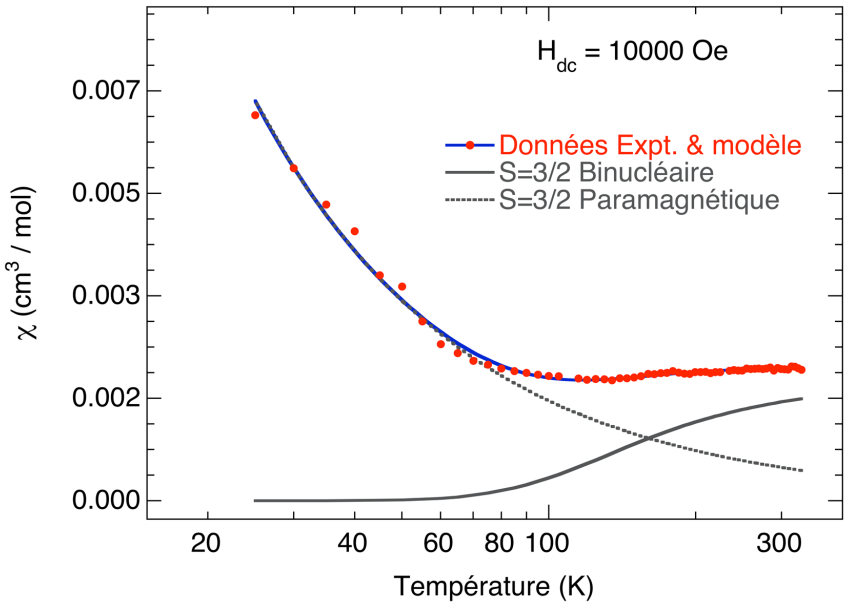


Figure 35. Susceptibilité molaire de **C2** (rouge) et le modèle présentant la meilleure concordance (bleu). La contribution du complexe **C2** ainsi que la contribution de l'impureté paramagnétique d'après les paramètres du modèle sont reproduites (trait plein et tirets gris respectivement).

Bien que les modèles de **C1** et **C2** présentent chacun un R correct (respectivement 3.10^{-4} et 4.10^{-3}) les valeurs de constantes de couplages présentent une marge d'erreur conséquente (respectivement 4 cm^{-1} et 5 cm^{-1}). De plus, lors de la minimisation mathématique entre le modèle et les données expérimentales le logiciel utilisé ne pouvait trouver une solution correcte sur la plage de température complète des données expérimentales, nous obligeant à considérer les plages réduites de 300-3,5 K pour **C1** et 325-25 K pour **C2**.

Ces problèmes de modélisations sont dus à l'importance des concentrations d'impuretés paramagnétiques et aux hautes valeurs de constante de couplage. En effet, on peut observer sur les **Figure 34** et **Figure 35** que la contribution des deux complexes à la susceptibilité mesurée est minoritaire vis-à-vis de l'impureté paramagnétique, la plage de température à laquelle la contribution des complexes est conséquente étant supérieure à leurs domaines de

stabilité thermique. Ainsi, les données ne sont, en l'état, pas suffisantes pour améliorer la précision de la détermination des propriétés magnétiques de **C1-2**.

Fer (III)

La susceptibilité en fonction de la température de **C3** a été mesurée dans un champ appliqué de 0,5 KOe sur la plage de température 300-1,8K. Le produit $\chi \times T$ à température ambiante (4,86 emu.K.mol^{-1}) est largement inférieur à la valeur attendue pour deux ions Fe (III) non couplés (8,75 emu.K.mol^{-1} en supposant g = 2). On observe une augmentation continue de la susceptibilité de 300 à 100 K où elle marque un maximum puis descend rapidement, indiquant un couplage antiferromagnétique. A basse température (en dessous de 5 K) la susceptibilité augmente à nouveau, indiquant la présence d'une faible quantité d'impureté paramagnétique. Ainsi, les données ont été analysées avec un modèle de dimère couplé de Fe (III) (S = 5/2) incluant une contribution paramagnétique, employant l'hamiltonien de spin $\widehat{\mathcal{H}} = -2\mathbf{J}\,\hat{S}_A\hat{S}_B$ et les équations (2.2) et (3) :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \chi_{\boldsymbol{C3}} + \rho \times \chi_{p(S=5/2)}$$

Soit :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \frac{\mathrm{Ng^2\mu B^2}}{\mathrm{kT}} \times \frac{110e^{(30x)} + 60e^{(20x)} + 28e^{(12x)} + 10e^{(6x)} + 2e^{(2x)}}{e^{(30x)} + 9e^{(20x)} + 7e^{(12x)} + 5e^{(6x)} + 3e^{(2x)} + 1} + \rho \times \frac{\mathrm{Ng^2\mu B^2}\,\frac{5}{2}\left(\frac{5}{2}+1\right)}{3\mathrm{kT}}$$

Où le premier terme est la contribution d'un binucléaire *S* = 5/2 avec x = J/kT et le second terme est la contribution paramagnétique d'une espèce isolée de *S* = 5/2 (supposée suivre la loi de Curie). Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de ce modèle sur la plage de température 300-2 K avec trois variables (J, g et ρ). Le meilleur modèle donne des valeurs pour la constante de couplage J = - 11 (1) cm^{-1}, g = 2,01(3) et ρ = 0,25% avec un facteur R = 6.10^{-4} (**Figure 36**).

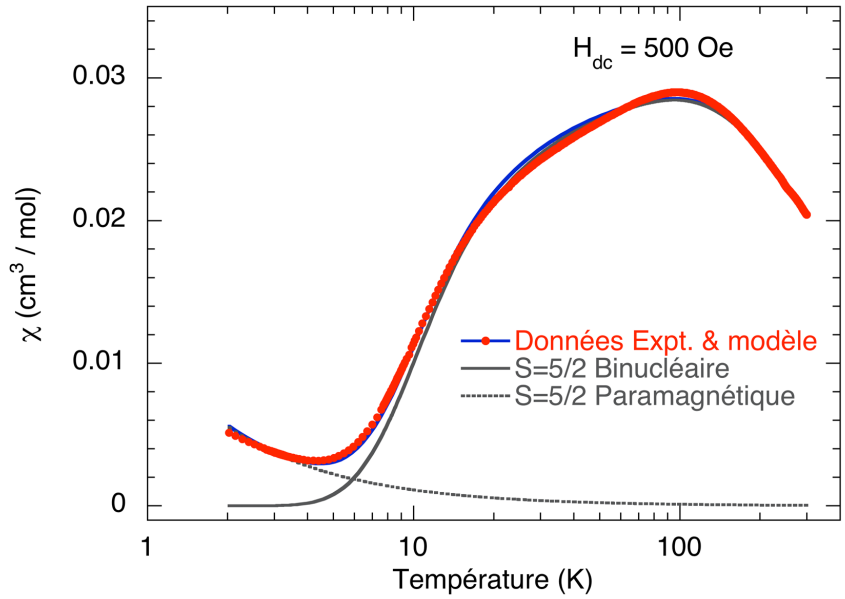


Figure 36. Susceptibilité molaire de **C3** (rouge) et le modèle présentant la meilleure concordance (bleu). La contribution du complexe **C3** ainsi que la contribution de l'impureté paramagnétique d'après les paramètres du modèle sont reproduites (trait plein et tirets gris respectivement).

Le comportement de la susceptibilité en fonction de la température de **C4** est très proche de celle de **C3**, elle a été mesurée dans un champ appliqué de 0,5 KOe sur la plage de température 330-2K. Le produit $\chi \times T$ à température ambiante (5,01 emu.K.mol^{-1}) est largement inférieur à la valeur attendue pour deux ions Fe (III) non couplés (8,75 emu.K.mol^{-1} en supposant g = 2). On observe une augmentation continue de la susceptibilité de 300 à 137 K, où elle marque un maximum puis descend rapidement, indiquant un couplage antiferromagnétique. A basse température (en dessous de 6 K) la susceptibilité augmente à nouveau, indiquant la présence d'une faible quantité d'impureté paramagnétique. Ainsi, les données ont été analysées avec le même modèle de dimère couplé de Fe (III) (S = 5/2) que **C3** incluant une contribution paramagnétique :

$$\chi_T = (1 - \rho) \times \chi_{\boldsymbol{C4}} + \rho \times \chi_{p(S=5/2)}$$

Conservant les mêmes définitions pour $\chi_{\boldsymbol{C2}}$ et $\chi_{p(S=5/2)}$que le modèle utilisé pour **C3**. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de ce modèle sur la plage de température 300-2 K avec trois variables (J, g et ρ). Le meilleur modèle donne des valeurs pour la constante de couplage J = - 16,1(6) cm^{-1}, g = 1,97(3) et ρ = 0,51% avec un facteur R = 4.10^{-3} (**Figure 37**).

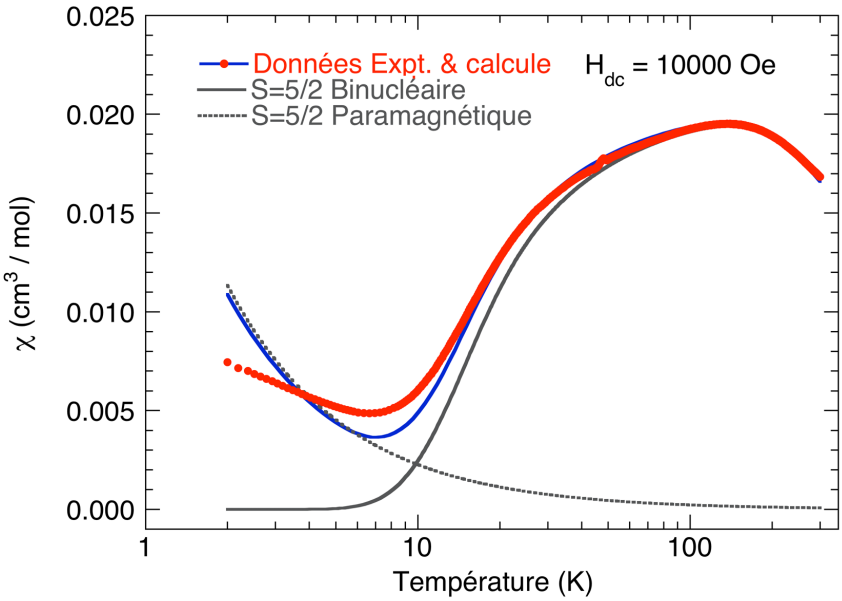


Figure 37. Susceptibilité molaire de **C4** (rouge) et le modèle présentant la meilleure concordance (bleu). La contribution du complexe **C4** ainsi que la contribution de l'impureté paramagnétique d'après les paramètres du modèle sont reproduites (trait plein et tirets gris respectivement).

Le complexe **C3** montre un antiferromagnétisme en adéquation avec la littérature de tels complexes, en revanche la valeur de la constante de couplage de **C4** est plus haute que ce que laisserait présager ces études magnéto-structurales. Les raisons de cette disparité seront discutées dans la partie 0.

Chrome III

La susceptibilité en fonction de la température de **C5** a été mesurée dans un champ appliqué de 10 KOe sur la plage de température 300-1,8K. Le produit $\chi \times T$ à température ambiante (3,2 emu.K.mol^{-1}) est légèrement inférieur à la valeur attendue pour deux ions Cr (III) non couplés (3,75 emu.K.mol^{-1} en supposant g = 2). On observe une augmentation continue de la susceptibilité de 300 à 32 K où elle marque un maximum puis descend rapidement, indiquant un couplage antiferromagnétique relativement faible. A basse température (en dessous de 5 K) la susceptibilité augmente à nouveau, indiquant la présence d'une faible quantité d'impureté paramagnétique. Ainsi, les données ont été analysées avec un modèle de dimère couplé de Cr (III) (S = 3/2), incluant une contribution paramagnétique employant l'hamiltonien de spin $\widehat{\mathcal{H}} = -2\mathbf{J}\,\hat{S}_A\hat{S}_B$ et les équations (1.2) et (3) :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \chi_{\mathbf{C5}} + \rho \times \chi_{p(S=3/2)}$$

Soit :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \frac{\mathrm{Ng^2 \mu B^2}}{\mathrm{kT}} \times \frac{28e^{(12x)} + 10e^{(6x)} + 2e^{(2x)}}{7e^{(12x)} + 5e^{(6x)} + 3e^{(2x)} + 1} + \rho \times \frac{\mathrm{Ng^2 \mu B^2} \frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)}{3\mathrm{kT}}$$

Ou le premier terme est la contribution d'un binucléaire S = 3/2 avec x = J/kT et le second terme est la contribution paramagnétique d'une espèce isolée de S = 3/2 (supposée suivre la loi de Curie). Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de ce modèle sur la plage de température 330-2 k avec trois variables (J, g et ρ). Le meilleur modèle donne des valeurs pour la constante de couplage J = - 9,3(3) cm^{-1}, g = 2.00(1) et ρ = 0,37 % (**Figure 38**). De telles valeurs sont en concordance avec un couplage antiferromagnétique faible résultant en un état fondamental S = 0 associé à une très faible concentration en impuretés paramagnétiques de 0,37 %.

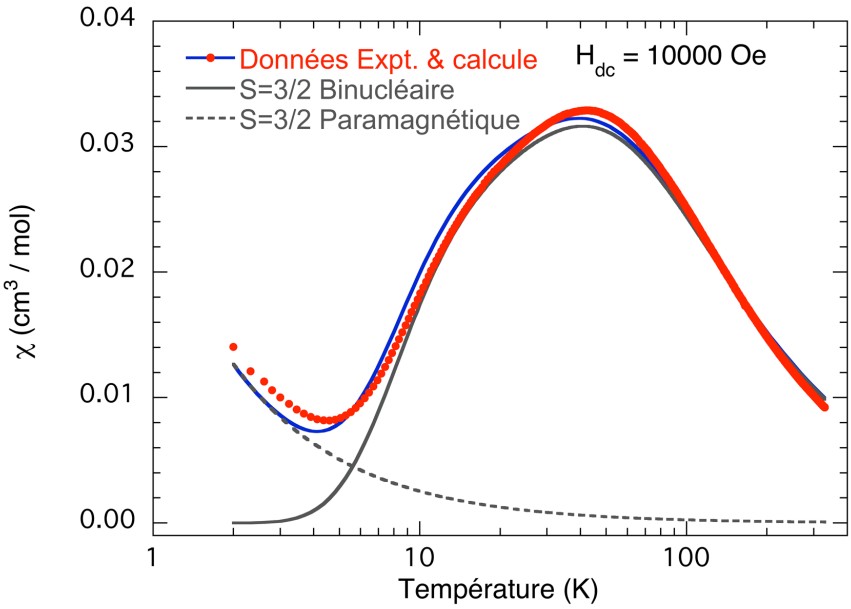


Figure 38. Susceptibilité molaire de **C5** (rouge) et le modèle présentant la meilleure concordance (bleu). La contribution du complexe **C5** ainsi que la contribution de l'impureté paramagnétique d'après les paramètres du modèle sont reproduites (trait plein et tirets gris respectivement).

Le comportement de la susceptibilité en fonction de la température de **C6** est très proche de celle de **C5**, elle a été mesurée dans un champ appliqué de 10 KOe sur la plage de température 330-2K. Le produit $\chi \times T$ à température ambiante (3,3 emu.K.mol^{-1}) est largement inférieur à la valeur attendue pour deux ions Cr (III) non couplés (3,75 emu.K.mol^{-1} en supposant g = 2). On observe une augmentation continue de la susceptibilité de 300 à 2 K marquant une inflexion aux alentours de 45 K puis une monté rapide à basse température,

indiquant la présence d'un faible couplage antiferromagnétique et d'une contribution importante d'une impureté paramagnétique. Ainsi, les données ont été analysées avec le même modèle de dimère couplé de Cr (III) (S = 3/2) que **C5** incluant une contribution paramagnétique :

$$\chi_T = (1-\rho) \times \chi_{C6} + \rho \times \chi_{p(S=3/2)}$$

Conservant les mêmes définitions pour χ_{C5} et $\chi_{p(S=3/2)}$que le modèle utilisé pour **C5**. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de ce modèle sur la plage de température 300-2 K avec trois variables (J, g et ρ). Le meilleur modèle donne des valeurs pour la constante de couplage J = - 6,28(6) cm^{-1}, g = 1,94(4) et ρ = 5,4 % avec un facteur R = 2.10^{-3} (**Figure 39**).

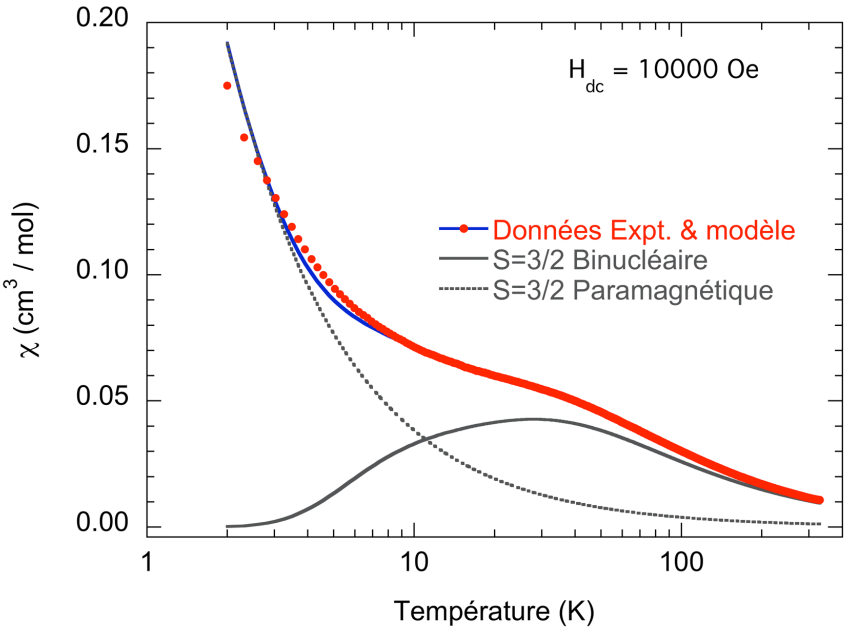


Figure 39. Susceptibilité molaire de **C6** (rouge) et le modèle présentant la meilleure concordance (bleu). La contribution du complexe **C6** ainsi que la contribution de l'impureté paramagnétique d'après les paramètres du modèle sont reproduites (trait plein et tirets gris respectivement).

Les constantes de couplage montrées par les complexes **C5-6** sont en adéquation avec des complexes similaires et montrent une importante contribution ferromagnétique à l'échange résultant en un très faible couplage antiferromagnétique totale.

Relations magnéto-structurales des complexes C1-6

Les propriétés magnétiques des complexes **C1** et **C2** sont typiques des propriétés de complexes similaires à cœur $\{Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2\}$. Bien que cette classe de complexe ait été beaucoup étudiée pour leur rôle de modèles pour le photosystème II, comparativement, peu d'études se sont portées sur leurs propriétés magnéto-structurales. Law *et al*. ont déterminé qu'il existerait une relation directe entre l'angle MOM et la constante de couplage, alors qu'il n'y aurait pas de dépendance claire entre cette constante et les distances M-M ou M-µO.[45] Dans cette optique, les hautes valeurs des couplages antiferromagnétiques J des deux complexes sont cohérentes avec leurs angles M-µO-M assez large de 99,47 et 100,04° (**Figure 40**). En utilisant des calculs par la méthode de Hückel, Holtzeman *et al* ont rationalisé la dépendance angulaire de la constante de couplage J par la variation des interactions orbitalaires dxz↔dz^2, dxz↔dxz et dyz↔dyz.

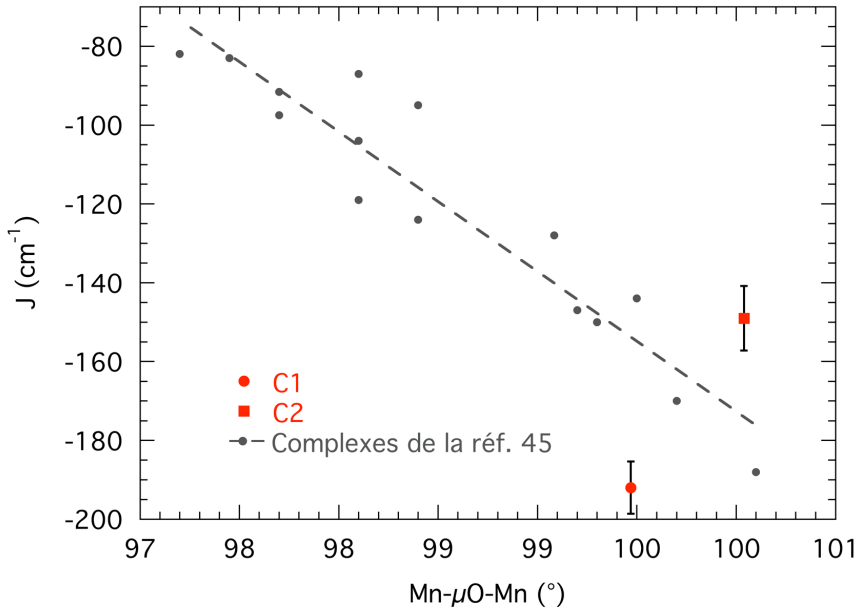


Figure 40. Mise en relation de la constante de couplage J (cm^{-1}) et de l'angle Mn-µO-Mn (°) pour **C1** et **C2** (rouge) comparés aux données trouvées dans la réf. 45 (grise).

Bien que cette corrélation ait montré une validité pour un grand nombre de ligands chélatants coordinés par un atome d'azote neutre et un atome d'oxygène anionique, il existe certains complexes qui sortent du lot, dont **C1** faire partie. En effet, **C1** présente une constante de couplage J plus large pour un angle Mn-µO-Mn plus aigu que **C2**, indiquant que d'autres paramètres, d'apparence moins importants, doivent être pris en compte. La structure à l'état solide de **C1** montre, au contraire de **C2**, deux octaèdres identiques par symétrie ce qui pourrait résulter en un meilleur recouvrement des orbitales électroniques participant aux

chemins de super-échange. Cela conférait aux échanges antiferromagnétiques une plus grande efficacité par rapport à **C2**, aucun autre paramètre structural ne peut aider à comprendre cette différence. Ainsi, la configuration électronique des ions Mn (IV), où seules les orbitales t_{2g} sont occupées suggère que l'échange t_{2g}-t_{2g} favorise naturellement l'antiferromagnétisme, ce qui est en adéquation également avec les études des orbitales magnétiques du complexe $[Mn^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{HL})_4]$ où un des contribuant principal du ferromagnétisme de l'échantillon est un échange t_{2g}-e_g.

Les complexes **C3** à **C6** peuvent être comparés aux nombreuses tentatives de proposer des relations magnéto-structurelles pour des complexes binucléaires similaires de Fe (III) et Cr (III). Afin de rendre ces comparaisons plus pertinentes, les propriétés des autres complexes binucléaires synthétisés précédemment au laboratoire de ces ions coordinés par des ligands aroyle-hydrazones seront aussi mises en avant. [35, 38]

Il y a eu plusieurs tentatives pour proposer des corrélations magnéto-structurales pertinentes pour des complexes binucléaires de Fe (III) couplés faiblement avec une observation partagée que certains paramètres jouent un rôle clé (par exemple la distance Fe-Fe ou l'angle Fe-μO-Fe). Mais, ces études permettent d'établir les contributions relatives de ces paramètres clés par rapport à la constante de couplage J, seulement pour des familles spécifiques de ligands, et qui ne sont pas applicables à une plus large plage de complexes. Un exemple représentatif est la corrélation établie par Le Gall *et al.*[46] entre la constante de couplage et l'angle Fe-μO-Fe pour une famille de complexes binucléaires avec des ligands périphériques de type alkoxy-dicétonate, qui ne s'applique pas aux autres complexes étudiés par Werner *et al.*[47], dans leur affinement de la relation semi-empirique établis par Gorun et Lippard[48]. Ces derniers ont observé que J pouvait être exprimée en fonction du paramètre structural P, définis comme la moitié de la longueur moyennée du chemin de super-échange le plus court entre les deux ions Fe (III), sous la forme $\mathbf{J} = A\exp(B\times P)$. L'affinement des paramètres A et B par Werner *et al.* basée sur un plus grand nombre d'exemples donne $A = -1{,}08.10^{13}\ cm^{-1}$ et $B = -13{,}9\ Å^{-1}$. Un tracé de cette expression de J en fonction de P est présenté avec les paramètres de précédents complexes binucléaires de Fe (III) ainsi que les paramètres des complexes **C3-4**.

Les propriétés de tous les complexes rapportés sont en accord avec la corrélation liant J et P à l'exception du complexe **C4**. Bien que celui-ci montre la plus longue distance Fe-Fe et le plus large angle Fe-μO-Fe, ces différences n'ont pas d'effet significatif sur J. En effet, la large distance Fe-Fe (>3Å) empêche au couplage direct entre les orbitales des deux métaux d'avoir un impact significatif sur la constante de couplage. De plus Werner *et al.* ont essayé précédemment d'inclure l'angle Fe-μO-Fe dans leurs corrélations, suivant la route de Weihe

et Grüdel[49], mais n'ont observé aucune amélioration de la corrélation. Cela peut être rationalisé par le nombre important de chemins de super-échanges existants entre deux ions S = 5/2, tous présentant un recouvrement dépendant d'angles différents. Dans le cas d'ions d5 haut spin, la distribution sphérique des électrons résulte en une compensation de ces différents types de dépendances angulaires.

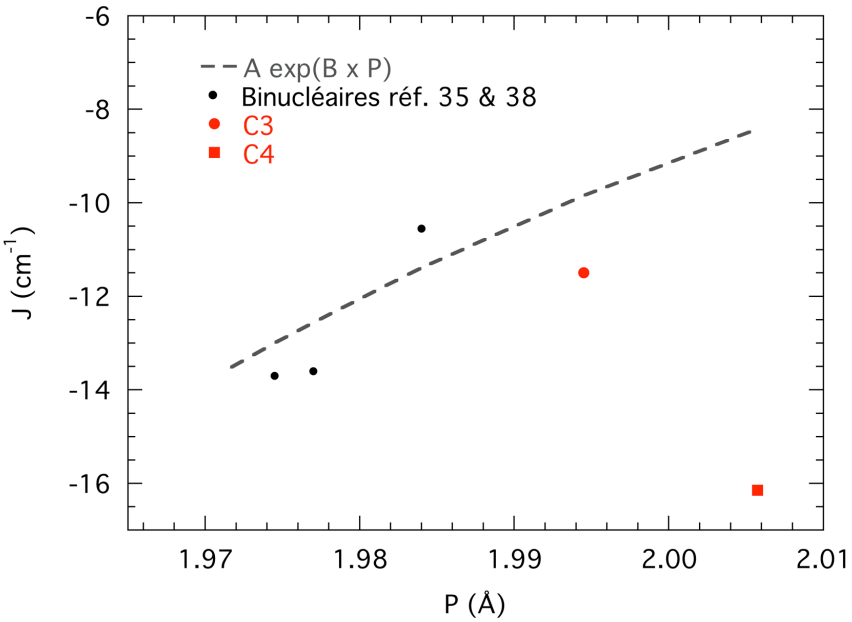


Figure 41. Mise en relation de la constante de couplage J (cm^{-1}) et du paramètre P pour **C3** et **C4** (rouge) comparée aux données trouvées dans les réf. 35 & 38 (noir) et de la fonction J = A exp(B x P) avec les paramètres de la réf. 47 (gris).

Comme observé dans le cas de complexes bis(μ-hydroxo)dichromium (III), l'hybridation de l'atome d'oxygène pontant, reflété par la variation de l'angle entre la liaison C-μO et le plan $\{Fe_2(\mu OR)_2\}$, peut jouer un rôle important : **C4** présentant deux ponts méthoxo presque dans le plan $\{Fe_2(\mu OR)_2\}$ avec un angle de torsion d'approximativement 2° contre des angles supérieurs à 10° pour les autres complexes similaires. Enfin, l'organisation symétrique des ligands, à l'inverse des autres complexes de Fe (III) est sans doute déterminante : cette organisation des ligands impose plusieurs changements dans les chemins de super-échange car elle s'accompagne probablement de la colinéarité des orbitales d des deux ions métalliques et c'est de plus l'encombrement stérique engendré par les groupements méthyles des ligands dans un tel arrangement qui favorise le positionnement des ions methoxo dans le plan $\{Fe_2(\mu OR)_2\}$ comme vu **Figure 29**.

Les propriétés magnétiques des deux dimères de Cr (III) de structure $[Cr_2(\mu\text{-}OMe)_2(L)_4]$ présentés réf. 35b ainsi que **C7-8** sont en bonne concordance avec une étude magnéto-structurale de complexes binucléaires de Cr (III) pontés par des ions alcoolates.[50] Il n'y a pas d'études magnéto-structurales ayant réussi à isoler un facteur structurel dominant, par exemple le rétrécissement de l'angle Cr-μO-Cr induit une augmentation de la contribution ferromagnétique à l'échange mais cela raccourci aussi la distance Cr-Cr, favorisant un couplage direct antiferromagnétique par nature.

En ce qui concerne les deux complexes présentés réf. 35b ainsi que **C7-8**, on observe une diminution du couplage antiferromagnétique avec l'élargissement de Cr-μO-Cr et l'élongation résultante de la distance Cr-Cr, bien qu'il n'y ait pas de corrélation claire entre ces deux paramètres et la magnitude de la constante de couplage. Le paramètre semblant être le plus pertinent est l'angle entre la liaison C-O du pont et le plan $\{Cr_2(\mu OR)_2\}$, l'inclusion du ligand pontant dans le plan favorisant la contribution ferromagnétique ou défavorisant la contribution antiferromagnétique. Cependant, pour établir une telle corrélation il faudrait bien plus d'exemples que les quatre actuellement existants.

2.5. Conclusions

Le travail présenté durant ce chapitre fait suite à la découverte d'un complexe binucléaire de Mn (III) fortement ferromagnétique dont la force du couplage provient d'une orthogonalité des orbitales d imposée par une disposition asymétrique des ligands, liée à des interactions intramoléculaires CH-π. Ce genre de complexes discrets fortement ferromagnétiques portant des ions à hautes anisotropies sont potentiellement intéressants pour le domaine du magnétisme moléculaire en générale ainsi que pour le domaine des aimants monomoléculaires, alimenté récemment par des exemples de complexes de métaux de transitions de faibles nucléarités.

Afin d'améliorer et de valoriser les propriétés magnétiques de tel complexes, il est nécessaire d'en contrôler les aspects synthétiques ainsi que d'analyser les influences multiples du ligand étudié sur ses propriétés.

Pour ce faire, lors de ce chapitre nous avons étudié la chimie de coordination des ligands acyle-hydrazones *N*'-(1,3-dithian-2-ylidene)-2-hydroxybenzohydrazide ($\mathbf{H_2L^A}$), *N*'-cyclopentylidenebenzohydrazide ($\mathbf{HL^B}$) et (*E*)-*N*'-(1-(thiophen-2-yl)ethylidene)benzohydrazide ($\mathbf{HL^C}$), résultants en plusieurs complexes mononucléaires et binucléaires de métaux de transitions paramagnétiques. Ces ligands proposent des variations

stériques, électroniques ainsi que de topicité et ont produit des complexes de structures diverses avec les ions métalliques de Mn (III) et Mn(IV) ainsi que les ions électroniquement proche de Cr (III) et Fe (III) dont les chimies de coordination et les processus de couplages magnétiques sont connexes au manganèse.

Malgré la taille réduite des complexes visés, leurs synthèses se sont avérés parfois liées aux mêmes problèmes inhérents à la synthèse de complexes de coordinations de haute nucléarité : la nature même d'un complexe nécessitant la présence simultanée de plusieurs ligands ou de plusieurs modes de coordinations implique que à chaque mélange réactionnelle corresponde non pas un mais de nombreux produits potentielles. Déterminer les conditions nécessaires à l'obtention d'un complexe spécifique parmi ces possibilités a parfois nécessité un criblage fastidieux sans garantie de résultats.

Ainsi, malgré les nombreuses tentatives de synthèses d'un complexe binucléaire de Mn (III) ponté par des ions méthoxo avec le ligand $\mathbf{H_2L^A}$, il a été possible à ce jour d'isoler uniquement deux complexes mononucléaires. Cependant, ce ligand a montré lors d'études précédentes la formation de complexes binucléaires pontés par des ions méthoxo avec les ions de Fe (III), Cr (III) et Co (III), laissant la porte ouverte à la détermination de conditions favorisant la formation d'un complexe binucléaire de Mn (III), aux propriétés potentiellement très intéressantes.

L'étude de la chimie de coordination des ligands $\mathbf{HL^B}$ et $\mathbf{HL^C}$ a permise l'isolation de six nouveaux complexes binucléaires avec les ions Mn (IV), Fe (III) et Cr (III). La formation des ions métalliques des deux complexes $[Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(\mathbf{L})_4]$ (**C1** et **C2**) est issue d'une réaction inusuelle de dismutation du Mn (III). La découverte de conditions réactionnelles permettant d'inhiber cette réaction inattendue présente un défi qui pourrait également mener à la synthèse de complexes de Mn (III) aux propriétés magnétiques potentiellement très intéressantes.

Les complexes **C1**, **C2**, $[Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^B})_4]$, $[Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^C})_4]$, $[Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^B})_4]$ et $[Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^C})_4]$ présentent tous un antiferromagnétisme d'intensités variables. En adéquation avec ce qui est généralement connus des structures à cœur $\{Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2\}$ les complexes de Mn (IV) présentent de fort couplages de J = - 192 et J = - 149 cm^{-1}.

Les complexes de Fe (III) et Cr (III) montrent des couplages de faibles intensités avec des constantes de couplages J = - 11 et J = -16 cm^{-1} pour les complexes de fer et des couplages J = -9 et J = -6 cm^{-1} pour les complexes de chrome. La majorité des complexes binucléaires d'éléments de transitions (+III) étudiés montrent une disposition asymétrique des ligands, dans certain cas favorisé par des interactions intramoléculaires CH-X et CH-π. À l'exception du complexe $[Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(\mathbf{L^C})_4]$ qui montre une symétrie des octaèdres de coordinations

des deux ions Fe (III). Cette disposition des ligands impose la mise en place de chemin d'échanges différents, tandis qu'un encombrement stérique provenant du ligand impose aux ponts méthoxo d'être presque inclus dans le plan du cœur $\{Fe_2(\mu\text{-}O)_2\}$ influençant par la même le couplage magnétique entre les deux ions. Cette différenciation très intéressante de l'arrangement des ligands, supposément liée à une limitation des interactions intramoléculaires possibles, ouvre à de nouvelles perspectives pour des calculs théoriques ainsi que pour la mise au point de ligands régissant les propriétés magnétiques du complexe.

2.6. Références

[1] a) Trèmolet de Lacheisserie, É. *Magnétisme I - Fondements*; EDP Sciences, 2000; Vol. 1.
b) Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*; 2 ed.; Wiley, 2008.
c) Mattis, D. C. *The theory of magnetism made simple: an introduction to physical concepts and to some useful mathematical methods*; World Scientific, 2006.

[2] Khan, O. *Molecular Magnetism*; VCH, 1993.

[3] Hurd, C. M. *Contemp. Phys.* **1982**, *23*, 469.

[4] Trèmolet de Lacheisserie, É.; Gignoux, D.; Schlenker, M. *Magnetism II - Materials & Applications*; Springer, 2005; Vol. 2.

[5] Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. *Nature* **1996**, *383*, 145.

[6] a) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789.
b) Rocha, A. R.; Garcia-Suarez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 335.
c) Troiani, F.; Ghirri, A.; Affronte, M.; Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Piligkos, S.; Timco, G.; Winpenny, R. E. P. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*.
d) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179.
e) Timco, G. A.; Carretta, S.; Troiani, F.; Tuna, F.; Pritchard, R. J.; Muryn, C. A.; McInnes, E. J. L.; Ghirri, A.; Candini, A.; Santini, P.; Amoretti, G.; Affronte, M.; Winpenny, R. E. P. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 173.

[7] Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.

[8] Lis, T. *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 2042.

[9] a) Boyd, P. D. W.; Li, Q. Y.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Chang, H. R.; Streib, W. E.; Huffman, J. C.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8537.
b) Eppley, H. J.; Tsai, H. L.; Devries, N.; Folting, K.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301.
c) Soler, M.; Chandra, S. K.; Ruiz, D.; Davidson, E. R.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Chem. Commun.* **2000**, 2417.
d) Boskovic, C.; Pink, M.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9914.

[10] a) Soler, M.; Artus, P.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4902.
b) Artus, P.; Boskovic, C.; Yoo, J.; Streib, W. E.; Brunel, L. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4199.
c) Bian, G. Q.; Kuroda-Sowa, T.; Konaka, H.; Hatano, M.; Maekawa, M.; Munakata, M.; Miyasakaa, H.; Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4790.
d) Redler, G.; Lampropoulos, C.; Datta, S.; Koo, C.; Stamatatos, T. C.; Chakov, N. E.; Christou, G.; Hill, S. *Physical Review B* **2009**, *80*, 094408.

[11] a) Schake, A. R.; Tsai, H. L.; Devries, N.; Webb, R. J.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 181.

b) Takeda, K.; Awaga, K. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 14560.
c) Kuroda-Sowa, T.; Lam, M.; Rheingold, A. L.; Frommen, C.; Reiff, W. M.; Nakano, M.; Yoo, J.; Maniero, A. L.; Brunel, L. C.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6469.

[12] Yan, X.; Cheng, S.; Sun, L.; Chen, X.; Qin, J. *Polymer* **2012**, *53*, 241.

[13] Rogez, G.; Donnio, B.; Terazzi, E.; Gallani, J.-L.; Kappler, J.-P.; Bucher, J.-P.; Drillon, M. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4323 ; et références incluses.

[14] a) Wieghardt, K.; Pohl, K.; Jibril, I.; Huttner, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 77.
b) Barra, A. L.; Debrunner, P.; Gatteschi, D.; Schulz, C. E.; Sessoli, R. *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133.

[15] Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.

[16] Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.

[17] Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.

[18] Blagg, R. J.; Ungur, L.; Tuna, F.; Speak, J.; Comar, P.; Collison, D.; Wernsdorfer, W.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Winpenny, R. E. P. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673.

[19] Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328.

[20] a) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
b) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110.

[21] a) Wemple, M. W.; Adams, D. M.; Hagen, K. S.; Folting, K.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1591.
b) Aubin, S. M. J.; Wemple, M. W.; Adams, D. M.; Tsai, H. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746.
c) Andres, H.; Basler, R.; Gudel, H. U.; Aromi, G.; Christou, G.; Buttner, H.; Ruffle, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12469.

[22] a) Brechin, E. K.; Yoo, J.; Nakano, M.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Chem. Commun.* **1999**, 783.
b) Yoo, J.; Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Krzystek, J.; Streib, W. E.; Brunel, L. C.; Ishimoto, H.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4604.

[23] a) Yang, E.-C.; Wernsdorfer, W.; Zakharov, L. N.; Karaki, Y.; Yamaguchi, A.; Isidro, R. M.; Lu, G.-D.; Wilson, S. A.; Rheingold, A. L.; Ishimoto, H.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2005**, *45*, 529.
b) Hameury, S.; Kayser, L.; Pattacini, R.; Rogez, G.; Wernsdorfer, W.; Braunstein, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5013.

[24] a) Barra, A. L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; de Biani, F. F.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302.
b) Saalfrank, R. W.; Scheurer, A.; Bernt, I.; Heinemann, F. W.; Postnikov, A. V.; Schunemann, V.; Trautwein, A. X.; Alam, M. S.; Rupp, H.; Muller, P. *Dalton Trans.* **2006**, 2865.
c) Rodriguez-Douton, M. J.; Cornia, A.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Barra, A. L. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5851.

d) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Qian, K.; Yin, J.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11897.

[25] a) Tancini, E.; Rodriguez-Douton, M. J.; Sorace, L.; Barra, A.-L.; Sessoli, R.; Cornia, A. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 10482.
b) Totaro, P.; Westrup, K. C. M.; Boulon, M.-E.; Nunes, G. G.; Back, D. F.; Barison, A.; Ciattini, S.; Mannini, M.; Sorace, L.; Soares, J. F.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4416.

[26] Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chemical Science* **2013**, *4*, 1802.

[27] a) Castro, S. L.; Sun, Z.; Bollinger, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 2517.
b) Sun, Z.; N. Hendrickson, D.; Sun, Z.; M. Grant, C.; L. Castro, S.; Christou, G. *Chem. Commun.* **1998**, 721.
c) Castro, S. L.; Sun, Z. M.; Grant, C. M.; Bollinger, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2365.

[28] a) Scott, R. T. W.; Parsons, S.; Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.* **2005**, 2083.
b) Ferbinteanu, M.; Miyasaka, H.; Wernsdorfer, W.; Nakata, K.; Sugiura, K.-i.; Yamashita, M.; Coulon, C.; Clérac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3090.
c) Li, D. F.; Clérac, R.; Parkin, S.; Wang, G. B.; Yee, G. T.; Holmes, S. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5251.

[29] a) Miyasaka, H.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Lecren, L.; Bonhomme, C.; Sugiura, K.-i.; Yamashita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801.
b) Oshio, H.; Nihei, M.; Yoshida, A.; Nojiri, H.; Nakano, M.; Yamaguchi, A.; Karaki, Y.; Ishimoto, H. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 843.
c) Lü, Z.; Yuan, M.; Pan, F.; Gao, S.; Zhang, D.; Zhu, D. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3538.
d) Vallejo, J.; Castro, I.; Ferrando-Soria, J. s.; Déniz-Hernández, M. d. P.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-García, R.; Cano, J. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2073.
e) Sawada, Y.; Kosaka, W.; Hayashi, Y.; Miyasaka, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4824.
f) Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Mota, A. J.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4554.
g) Fortier, S.; Le Roy, J. J.; Chen, C.-H.; Vieru, V.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F.; Mindiola, D. J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14670.

[30] a) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
b) Harman, W. H.; Harris, T. D.; Freedman, D. E.; Fong, H.; Chang, A.; Rinehart, J. D.; Ozarowski, A.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Long, J. R.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18115.
c) Mossin, S.; Tran, B. L.; Adhikari, D.; Pink, M.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Szilagyi, R. K.; Meyer, K.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651.
d) Zadrozny, J. M.; Atanasov, M.; Bryan, A. M.; Lin, C.-Y.; Rekken, B. D.; Power, P. P.; Neese, F.; Long, J. R. *Chemical Science* **2013**, *4*, 125.
e) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577.

[31] a) Zadrozny, J. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732.
b) Habib, F.; Luca, O. R.; Vieru, V.; Shiddiq, M.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Takase, M.

K.; Chibotaru, L. F.; Hill, S.; Crabtree, R. H.; Murugesu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11290.
c) Zadrozny, J. M.; Telser, J.; Long, J. R. *Polyhedron* **2013**, *64*, 209.
d) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; Gao, S. *Chemical Science* **2013**, *4*, 1802.

[32] Beghidja, C.; Rogez, G.; Kortus, J.; Wesolek, M.; Welter, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3140.

[33] a) Chen, H. C.; Gong, X. Q.; Luo, J.; Huang, X. F.; Fang, J. Y.; Pan, Z. J.; Liu, W. J. *Chinese J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 833.
b) Beghidja, C.; Wesolek, M.; Welter, R. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3881.
c) Toussaint, C.; Beghidja, C.; Welter, R. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 343.

[34] a) Okimoto, M.; Chiba, T. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1070.
b) Andrade, M. M.; Barros, M. T. *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 245.

[35] a) Bouslimani, N.; Clement, N.; Rogez, G.; Turek, P.; Bernard, M.; Dagorne, S.; Martel, D.; Cong, H. N.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7623.
b) Clement, N.; Toussaint, C.; Rogez, G.; Loose, C.; Kortus, J.; Brelot, L.; Choua, S.; Dagorne, S.; Turek, P.; Welter, R. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4579.
c) Zuo, W.; Rosa, V.; Tourbillon, C.; Specklin, D.; Khaled, C.; Kurmoo, M.; Welter, R. *RSC Advances* **2012**, *2*, 2517.

[36] Li, B.; Sun, X. Z.; Cheng, G. Z.; Ji, Z. P. *Chinese J. Chem.* **2009**, *27*, 1312.

[37] a) Cheng, M. C.; Chan, M. C. W.; Peng, S. M.; Cheung, K. K.; Che, C. M. *J. Chem. Soc. Dalton* **1997**, 3479.
b) Larson, E. J.; Pecoraro, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3810.

[38] Bouslimani, N.; Clement, N.; Rogez, G.; Turek, P.; Choua, S.; Dagorne, S.; Welter, R. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *363*, 213.

[39] Delcourt, M.-O.; Bois, N.; Chouaib, F. *Équilibres chimiques en solution*; De Boeck Université, 2000.

[40] Wieghardt, K.; Bossek, U.; Nuber, B.; Weiss, J.; Bonvoisin, J.; Corbella, M.; Vitols, S. E.; Girerd, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398.

[41] Manchanda, R.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 1.

[42] Bondi, A. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 441.

[43] Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.
Spek, A. L. *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148.

[44] Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.

[45] Law, N. A.; Kampf, J. W.; Pecoraro, V. L. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *297*, 252.

[46] LeGall, F.; de Biani, F. F.; Caneschi, A.; Cinelli, P.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *262*, 123.

[47] Werner, R.; Ostrovsky, S.; Griesar, K.; Haase, W. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *326*, 78.

[48] Gorun, S. M.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625.

[49] Weihe, H.; Gudel, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6539.

[50] a) Spiccia, L.; Fallon, G. D.; Markiewicz, A.; Murray, K. S.; Riesen, H. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1066.
b) Jie, S.; Pattacini, R.; Rogez, G.; Loose, C.; Kortus, J.; Braunstein, P. *Dalton Trans.* **2009**, 97.

CHAPITRE 3.

POLYMERES DE COORDINATION DE METAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Tables des matières

Polymères de coordination de métaux alcalins et alcalino-terreux

3.1. Introduction 91

Polymères de coordinations 91

« Metal-Organic Framework » 96

Polymères de coordination des métaux des groupes 1-2s 100

Objet du chapitre 106

3.2. Synthèses des ligands sulfonates et polymères de coordinations 107

Premier exemple de MOF de potassium 107

Synthèses de complexes de Li, Na, K, et Ba de ligands à fonction sulfonate 114

3.3. Structure des complexes de Li, Na, K et Ba des ligands L^S et L^{Ac} 118

Complexes discrets Li_2L^S et Li_2L^{Ac} 118

Polymère de coordination 1-D du complexe BaL^{Ac} 121

Polymères de coordination 2-D des complexes de Na, K et Ba du ligand L^S 123

Polymères de coordination 3-D des complexes de Na, K du ligand L^{Ac} 130

3.4. Paramètres influençant la formation des réseaux de coordination 137

Solvants de cristallisation 138

Nature de l'ion métallique 139

Propriétés des ligands 142

3.5. Conclusions 145

3.6. Références 147

Notes concernant la nomenclature utilisée.

Au cours de ce chapitre nous allons nous intéresser à des structures cristallines composées de réseaux de coordination. Pour se référer à ces différents réseaux nous utiliserons les termes de polymères de coordination (CP pour l'anglais « coordination polymer ») et de « metal-organic framework » (MOF). Un CP est défini par un complexe de coordination dont un ou plusieurs motifs de coordination se répètent sur une, deux ou trois dimensions tandis que le terme MOF se réfère à un CP possédant un ligand de nature organique ainsi que du vide potentiellement accessible dans la structure pouvant se présenter sous la forme de canaux ou de pores.

Dans la littérature il n'existe pas encore de consensus quant à l'utilisation de ces termes. On peut trouver par exemple des livres et articles considérant le terme MOF comme redondant, substituant le terme MOF par PCP (« porous coordination polymer ») ou par MOM (« metal-organic material ») ; ou considérant enfin tous CP possédant un ligand organique comme un MOF.

Le choix des termes, et de leurs définitions, utilisés dans ce chapitre correspondent aux recommandations de l'IUPAC formulées en 2013.[1]

3.1. Introduction

Polymères de coordinations

Les polymères de coordination (CP) sont une famille de composés possédant des structures étendues formées par des ions métalliques et des ligands organiques ou inorganiques via des liaisons de coordination. Ces réseaux de coordination peuvent être préparés par auto-assemblage entre un ou plusieurs ions métalliques différents et un ou plusieurs ligands. Ils peuvent montrer une répétition de motifs de coordination sur une, deux ou trois dimensions et contenir de plus d'autres interactions non covalentes de plus faible énergie (liaisons hydrogène, interactions π ou de van der Waals) qui ne sont généralement pas considérées pour définir la dimensionnalité du réseau (**Figure 1**).

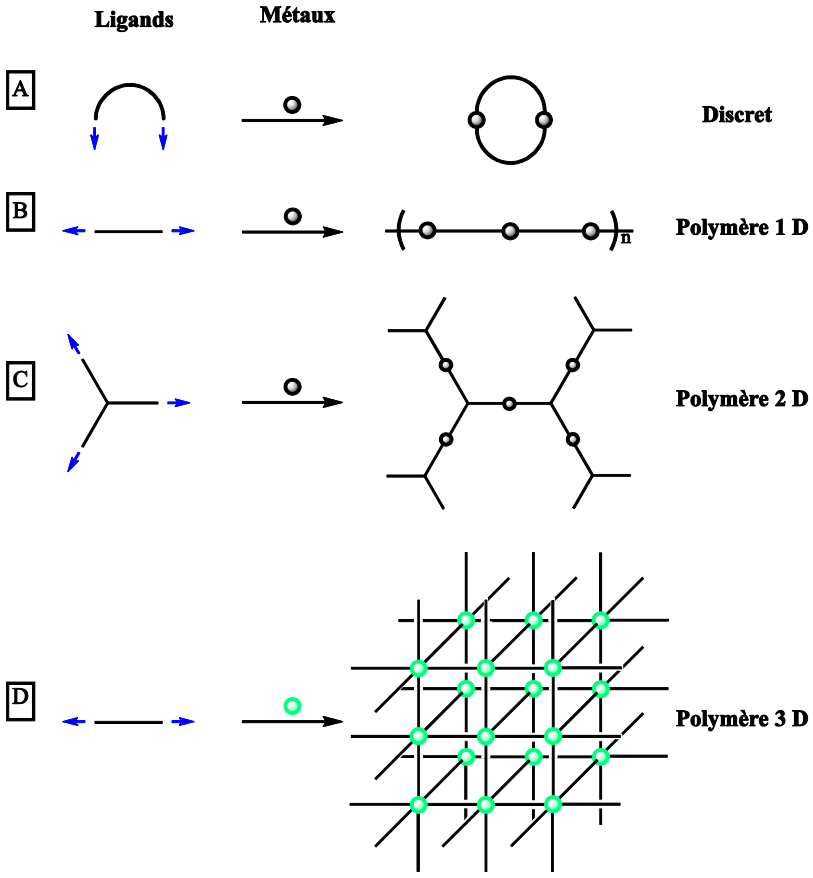


Figure 1. Dépendance du réseau vis à vis des géométries du ligand et du métal.

La forme des réseaux dépend de la géométrie du ligand comme du métal. Par exemple pour une même géométrie du métal, un ligand ditopique pourra imposer la formation de complexes discrets ou de polymères 1-D selon que les deux sites de coordination soient alignés dans la même direction ou de directions opposées (A & B). Avec ce même métal, un ligand tridente pourra former un polymère 2-D (C) tandis que le changement de la

géométrie du métal permettra la formation d'un polymère 3-D (D). Pour chaque dimensionnalité du réseau, il existe une multitude de structures pouvant se différencier grandement les unes des autres par la géométrie et la valence du ou des ions métalliques (trigonal, carré plan, tétraédrique, octaédrique, etc.) ou par la différenciation du ligand (taille du ligand, angle entre les sites de coordination, nombre de sites de coordination, etc.) (**Figure 2**).[2]

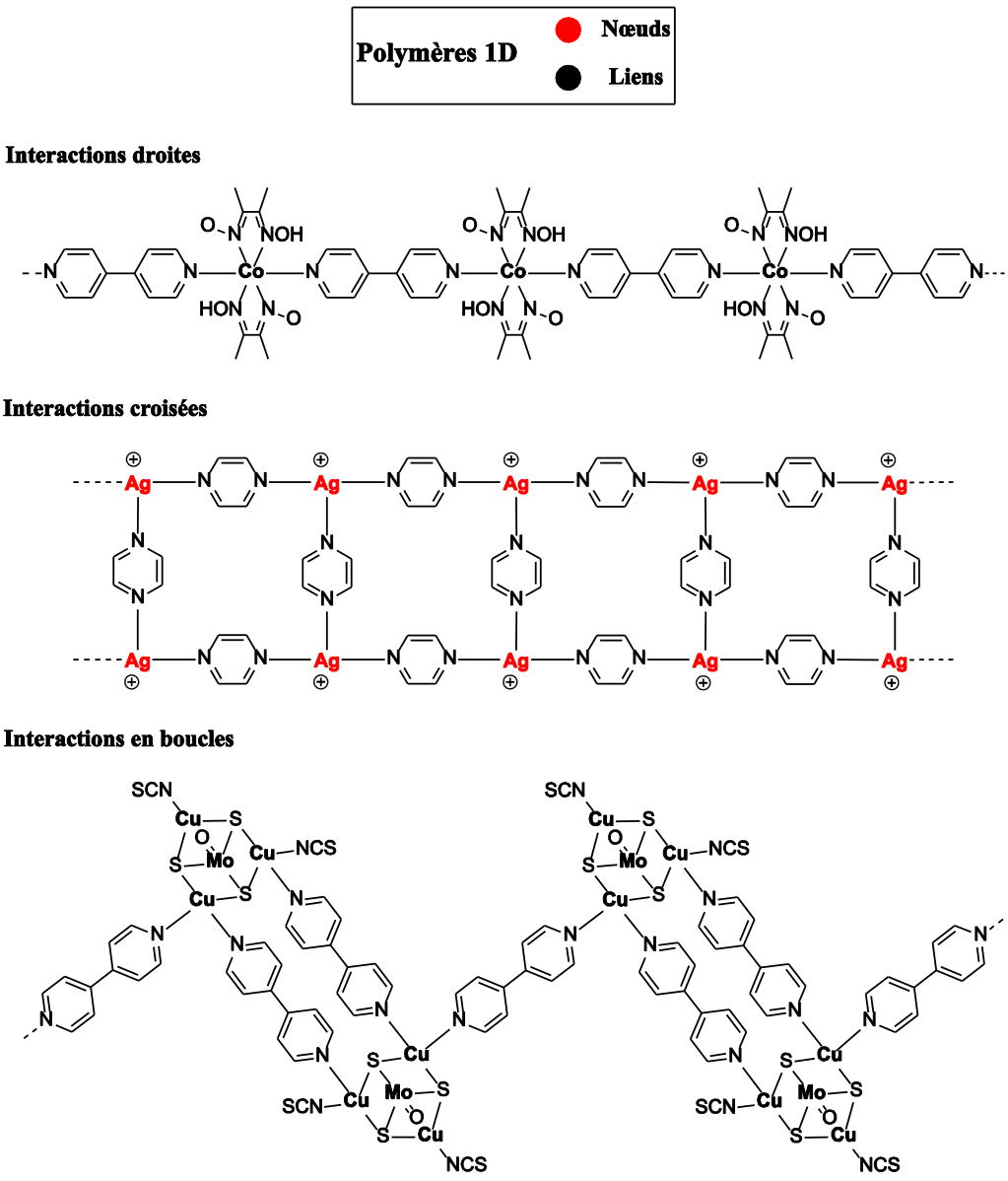


Figure 2. Réseaux 1-D montrant différentes connectivités.[3]

Avant le début des années 1990, il n'existait que très peu d'exemples de CP, le pigment bleu de Prusse étant très probablement le premier synthétisé par l'homme et nécessita presque 400 ans avant que sa structure de réseau 3-D $Fe_4[Fe(CN)_6]_3.xH_2O$ ne soit déterminée.[4] Par la suite, Hofmann et Küspert présentèrent le premier exemple de structure

2-D encapsulant dans des canaux une molécule organique de benzène dont la structure $[Ni(NH_3)_2Ni(CN)_4].2C_6H_6$ fut résolue par Rayner *et al.*[5] Cette caractérisation fut suivie par de nombreuses études de variations du « complexe d'Hofmann », Iwamoto et coll. ainsi que Mathey *et al.* en modifièrent dans un premier temps le métal puis l'amine, obtenant des structures avec une distance entre les plans et des propriétés d'encapsulations variables.[6] D'autres structures intéressantes ont été déterminées durant la même époque, comme par exemple la structure de $[Cu(adiponitrile)]NO_3$ présentant plusieurs réseaux interpénétrés ou encore la structure de $Co(pyrazine)_2Cl_2$ qui dévoila une des premières structures en « square grid » ou grille carrée (**Figure 3**).[7]

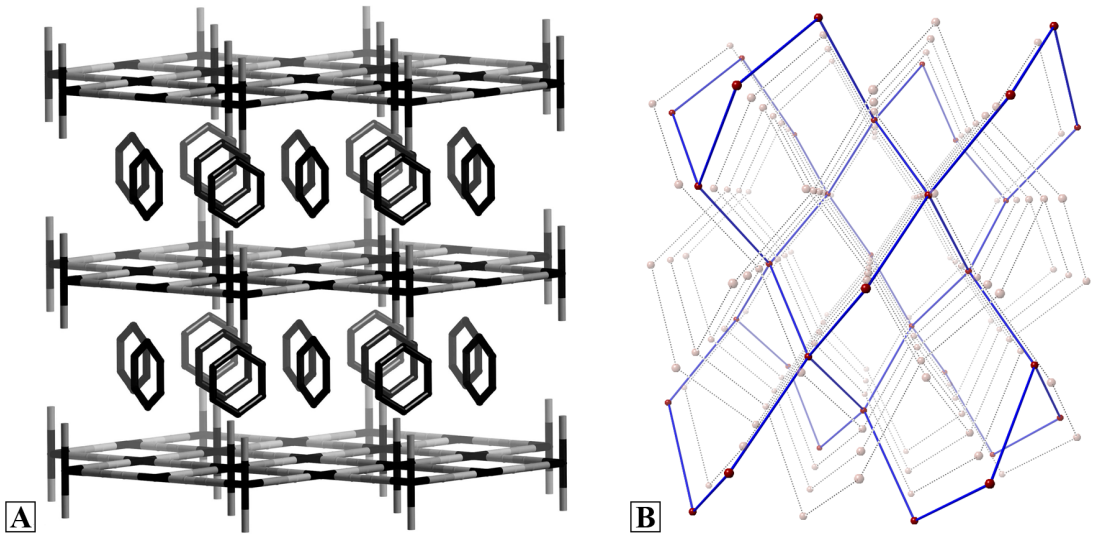


Figure 3. (A) Structure du complexe d'Hofmann d'après réf **1** et (B) structure simplifiée de $[Cu(adiponitrile)]NO_3$ (Cu = rouge) montrant six réseaux interpénétrés de type diamant dont un est représenté en bleu, pour plus de clarté les cinq autres réseaux sont représentés en gris.

Pour comprendre comment les constituants du réseau s'arrangent ensemble, il est nécessaire d'en simplifier la description. Cela peut se faire par une représentation réduite de ces structures relativement complexes en réseaux plus simples. Un réseau simplifié est constitué d'un arrangement de nœuds qui sont chacun connectés à trois (ou plus) autres nœuds par un lien se connectant à deux nœuds. Si le lien se connecte à plus de deux nœuds, c'est lui-même un nœud. L'essentiel de la description de la structure étant alors d'assigner les nœuds, les liens de la structure et d'analyser leurs connectivités. On peut voir le résultat d'une telle approche sur la **Figure 3 B** où la structure est très compliquée de prime abord. Elle peut être finalement décrite comme six réseaux de type diamant enchevêtrés les uns dans les autres. Cette approche a d'abord été développée par Wells[8]

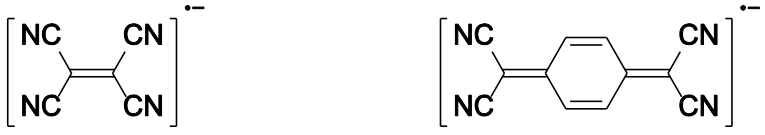
pour décrire des structures cristallines puis a été repris par Robson et Hoskins[9] qui, en l'appliquant aux polymères de coordination, ont permis la conception de nouveau matériaux présentant délibérément des propriétés intéressantes, comme une porosité ou une activité catalytique. Ces travaux ont été suivis par une explosion de la recherche effectuée sur les polymères de coordination depuis les vingt dernières années.

Les complexes bleu de Prusse et dit « de Hofmann » sont des complexes inorganiques ce qui implique une certaine rigidité et présente donc une variété limitée de structures. Ainsi l'introduction de ligands organiques apporta une liberté de conception ainsi que de fonctionnalisation des structures. Les polymères de coordination trouvent plusieurs applications tant fondamentales que pratiques comme le magnétisme, l'optique non-linéaire, ou les nombreux processus liés à la porosité de certains CP.

Magnétisme.

Il y'a deux principaux mécanismes permettant aux CPs de montrer des propriétés magnétiques intéressantes : l'ordre à longue distance et les transitions de spin. Ces deux phénomènes impliquent une organisation de spin en réponse à une stimulation extérieure.

Les CPs montrant de l'ordre magnétique à longue distance sont généralement constitués de réseaux 3-D et 2-D bien que certains réseaux 1-D montrent des propriétés intéressantes. Les métaux les plus courants sont Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Fe, et les ligands choisis sont souvent de petite taille afin d'optimiser les couplages magnétiques, couramment des azotures[10] $(N3)^-$, des ions cyanures $(CN)^-$ sous la forme de dérivé du bleu de Prusse ou de $[M(CN)_6]$ inclut dans une structure, et plus rarement des pseudohalogènes (XCN^-, X : O, S, Se)[11]. On trouve également des ligands plus grands, augmentant la liberté de conception des réseaux, qui montrent une conjugaison comme les anions $[N(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$[12] et des dérivés oxamato[13], oxalate[14], carboxylate[15] et imidazolate[16]. On observe également des ligands radicalaires participants directement aux couplages comme par exemple les tétracyanoéthylène (tcne)[17], 7,7,8,8-tétracyano-p-quinodiméthane (tcnq) et des dérivés de radicaux nitronyl-nitroxide[18] (**Figure 4**).



Tétracyanoéthylène 7,7,8,8-Tétracyano-p-quinodiméthane

Figure 4. Ligands tcne et tcnq.

Parmi ces systèmes, certains présentent une température de curie T_C supérieure à la température ambiante, notamment dans le cas de réseaux 3-D comme le dérivé bleu de Prusse $K^{I}V^{II}[Cr^{III}(CN)_6].2H_2O$ (T_C = 376 K)[19]. Dans quelques cas, on observe une réponse des propriétés magnétiques à des stimuli extérieurs autres que la température, comme les changements de solvants dans la maille par exemple.[20]

Les transitions de spin (SCO pour « spin crossover ») sont des transitions entre les états hauts spin et bas spin promus par une perturbation externe, le plus couramment par une variation de température, mais aussi par un changement de pression, ou encore par irradiation lumineuse. Cela peut se produire dans un métal de transition (d^4 à d^7) quand l'énergie d'appariement des électrons est d'une valeur proche de la différence d'énergie entre les orbitales e_g et t_{2g} du métal, la magnitude de cette différence étant dépendante de la force du champ de ligands. La SCO présente une transition entre deux états de spin différents qui par conséquent peut être observée via la mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Dans certain cas la SCO est accompagnée d'une hystérèse thermique. Ainsi sur une plage de température proche de la température de transition de spin, il existe une bistabilité entre plusieurs états de spin différents. Cette bistabilité est la raison pour laquelle les matériaux subissant une SCO présentent de possibles applications en tant que commutateurs binaires, notamment dans les appareils électroniques. Les complexes présentant une SCO ont été intégrés dans les CPs, car cela peut d'une part apporter une coopération entre les centres subissant la transition, et d'autre part dans le cas de complexes poreux, les propriétés SCO pouvant être modulées par les molécules introduites dans les pores.

Comme pour les complexes discrets, la majorité des ions métalliques présentant une SCO sont les ions Fe^{2+}, Fe^{3+} et Co^{2+}, avec le Fe^{2+} représentant la majorité des exemples.[21] Plusieurs types de ligands sont utilisés, notamment des hétérocycles à cinq et six atomes (triazole, tétrazole, pyrazoles, pyridine)[22] formant des sphères de coordination de type $[Fe(NCX)_2(L)_2]$ (X : S, Se, BH_3) et $[Fe(L)_3]^+$ ayant respectivement tendance à former des réseaux 2-D et 3-D. On trouve également des exemples basés sur le complexe de Hofmann $[Fe(L)_2Ni(CN)_4]$ avec des pyridines, pyridiles et bypiridines complétant la sphère de coordination.[23]

Parmi ces complexes, certains montrent une SCO avec une hystérèse particulièrement large, d'environ 95 K pour le complexe 2-D formé de couches $Fe_4[Ag(CN)_2]_4$ liées entre elles par un ligand 1,2-bis(4-pyridyl)éthane par exemple.[24]

Réseaux non-centrosymétriques.

Un certain nombre de propriétés intéressantes, comme l'optique non-linéaire (ONL) de second ordre, nécessitent une absence de centrosymétrie dans le cristal étudié, accompagné de certaines autres propriétés spécifique à l'application désirée. Les matériaux présentant des propriétés ONL sont très utilisés dans le cadre de la photonique.[25]

Les CPs sont de bons candidats à la formation de matériaux actifs en ONL car d'une part la formation d'un réseau de coordination peut permettre aux molécules hautement polaires nécessaires à l'activité en ONL de s'arranger plus aisément de façon non-centrosymétrique, les interactions dipôle-dipôle ayant tendance à favoriser la centrosymétrie lors de la formation de cristaux à partir de molécules discrètes.[2] D'autre part les CPs montrent souvent une bonne résistance thermique et chimique, parfois proche des composés inorganiques comme le KDP (Potassium DihidrogenPhosphate), très utilisé dans les applications en optique non linéaire.[26]

La plupart des CPs montrant des propriétés ONL possèdent une structure de type diamant qui favorise naturellement l'absence de centrosymétrie. Les métaux utilisés sont principalement le Zn^{II} et le Cd^{II} avec quelques exemples contenant du Hg^{II} qui sont choisis pour leur capacité à former des structures de type diamant en prime de leurs orbitales d pleines, permettant d'éviter les transitions d→d. On peut citer les nombreux exemples d'un ligand où deux fonctions, acide carboxylique et pyridine, sont séparées par une conjugaison plus ou moins longue résultant en réseaux 2-D et diamant[27] pouvant présenter une interpénétration de plusieurs réseaux et des propriétés d'ONL parfois remarquables. Par exemple le complexe Cd(L)2 (L : (E)-3-(2-(pyridin-4-yl)vinyl)benzoate) montre une efficacité de 800 fois celle du quartz.[28] Il existe également certains exemples de CPs basés sur des ions plus petits comme le thiocyanate et le selenocyanate formant des complexes 3-D présentant une activité ONL notable.[29]

« Metal-Organic Framework »

Un intérêt particulier a été porté à la famille des polymères de coordination connus sous la dénomination « metal-organic framework » ou MOF caractérisés par la présence potentielle dans la structure de vide accessible via des pores et des canaux. Il est possible, à l'aide de modifications des ligands, de contrôler la porosité et les propriétés chimiques de l'environnement de ces pores dans le cristal. Ces objets s'apparentent aux zéolithes, mais présentent une flexibilité bien plus importante, leurs permettant de présenter un caractère

dynamique facilitant les réactions au sein des pores sans perte de l'intégrité structurelle du matériau.

De nombreux CPs contiennent de petites molécules non coordinées au sein de leurs structures, comme les complexes de Hofmann. Cependant ces complexes ne sont pas considérés comme poreux mais comme des clathrates, les molécules étant piégées dans la structure.

Ces molécules piégées dans des structures robustes occupent parfois des cavités de taille importante. Ainsi de nombreux travaux se sont attachés à la possibilité de créer des structures avec de larges cavités alignées, permettant la formation de matériaux contenant des canaux ou poreux. C'est l'utilisation du ligand 4,4'-bipyridine qui a permis d'isoler les premiers MOFs poreux, en 1995 par Zaworoto et coll. ainsi que Yaghi et coll. qui reportèrent presque en même temps les structures de $[Zn(4,4'\text{-bipyridine})_2]SiF_6$ et $[Cu(4,4'\text{-bipyridine})_{1.5}]NO_3.(H_2O)_{1.25}$, respectivement (**Figure 5**).[30]

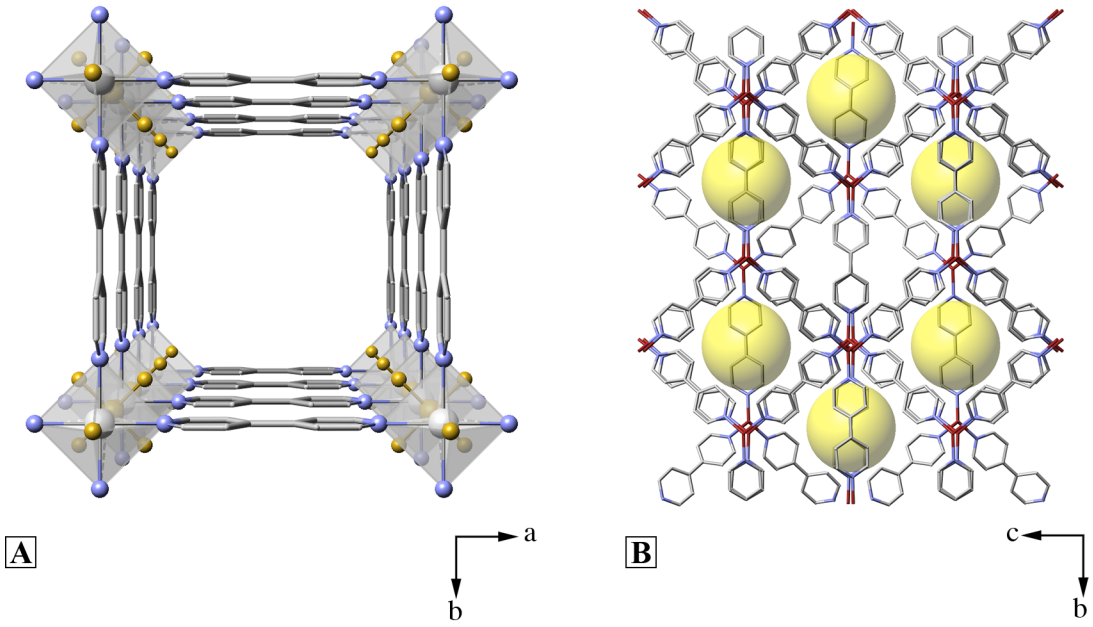


Figure 5. Structures cristallines des complexes $[Zn(4,4'\text{-bipyridine})_2]SiF_6$ (A) et $[Cu(4,4'\text{-bipyridine})_{1.5}]NO3.(H2O)_{1.25}$ (B). Par soucis de clarté, les pores de la structure (B) sont représentés par une sphère jaune et les atomes d'hydrogène, les molécules de solvant, et les éventuels contre-anions ne sont pas représentés. Atomes : Zn (gris) ; Cu (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; Si, F (jaune).

Le complexe de Zn montre une structure 3-D possédant des canaux le long de l'axe ***c***, avec une taille de pores effective de 8×8 Å, ce qui est comparable à la taille des pores de grands zéolithes. Le complexe de cuivre est constitué de trois réseaux identiques

interpénétrés comprenant des canaux en zigzag le long de l'axe ***a***, constitués de pores carrés remplis de molécules d'eau et des contre-anions nitrate (non représentés).

A la suite de ces premiers exemples fondateurs, en 1997 les premiers MOFs capables d'absorber des gaz ont été reportés par Kitagawa et coll. pour des structures de type $[M_2(4\text{-}4'\text{bipyridine})_3(NO_3)_4]$ (M : Co, Ni et Zn). Ces structures sont constituées de deux canaux le long des axes ***a*** et ***c*** de respectivement 4×6 et 4×4 Å contenant des molécules d'eau non liées à la structure (**Figure 6**). La bidimensionnalité du réseau de canaux a permis d'envisager l'adsorption de gaz, avec succès pour CH_4, N_2 et O_2 et la solidité du matériau a été suivie par cristallographie sur poudre, confirmant que l'échantillon conservait sa cristallinité lors de l'adsorption.[31]

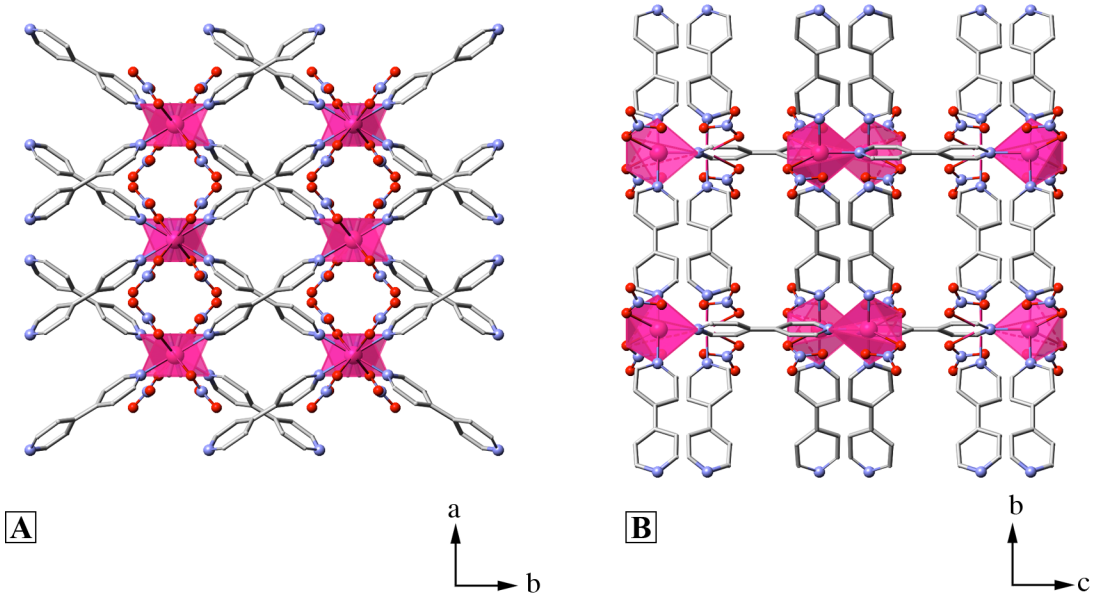


Figure 6. Structures cristallines du complexe $[Co_2(4\text{-}4'\text{bipyridine})_3(NO_3)_4]$ vues selon les axes ***c*** (A) et ***a*** (B). Par soucis de clarté les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau présentes dans les canaux ne sont pas représentés. Atomes : Co (rose) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

Depuis cette découverte d'adsorptivité des gaz validant la permanence de leurs porosités, un très grand nombre de MOFs ont été synthétisés. La recherche de nouvelles structures se dirigeant vers de nombreuses familles de MOFs différentes en fonction des contraintes liées à chacune de leurs applications envisagées, comme le traitement de gaz[32] (stockage, séparation et purification), la séparation de molécules organiques (xylène, molécules chirales)[33], le magnétisme,[34] la catalyse de molécules organiques[35], des applications biomédicales[36] ou encore certaines applications physiques[37]. La quantité et la diversité des

nouveaux systèmes étudiés sont telles qu'en faire une revue serait hors de propos. On peut néanmoins citer quelques exemples et certaines des contraintes liées aux applications envisagées.

L'adsorption de gaz est un processus de surface, ainsi la capacité à traiter les gaz est liée à plusieurs paramètres comme la taille des pores, la fonctionnalisation chimique au sein des cavités ainsi que leurs tailles et leurs accessibilités. Les MOFs peuvent présenter un intérêt industriel pour la purification et la séparation de mélanges gazeux. Par exemple la séparation sélective du CO_2 vis à vis du CH_4 et du N_2 est possible avec le MOF dit « MIL-96 » à des températures de respectivement 303 et 195 K, la sélectivité étant corrélée à la taille du pore et aux diamètres cinétiques des molécules envisagées.[38] Les MOFs sont aussi envisagés pour le stockage de H_2 en vue d'une utilisation dans les moteurs à hydrogène, une des principales qualités des MOFs recherchées dans ce domaine est la surface effective, une plus grande surface permettant un meilleur rapport H_2 stocké sur la masse de MOF utilisée. Un des premiers exemples est le très étudié MOF-5, avec une taille de pore de 7,7×7,7 Å et une surface apparente de 2300 $m^2.g^{-1}$, il est capable d'adsorber 0,28 % de sa masse en H_2 à température ambiante (**Figure 7**).[39]

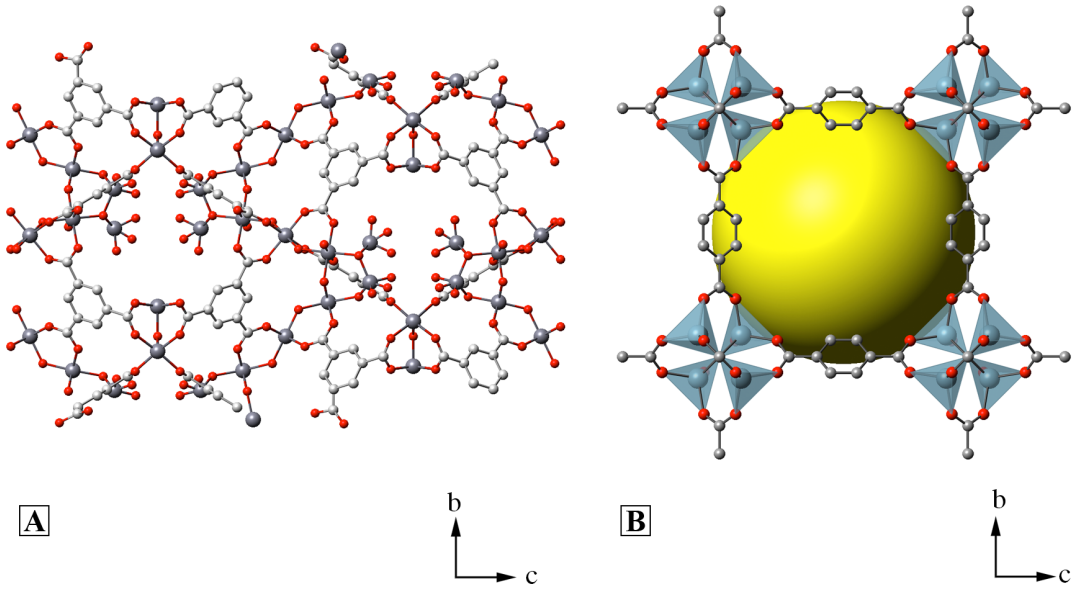


Figure 7. Structures cristallines des MOFs MIL-96 (A) et MOF-5 (B). Par soucis de clarté les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants présentes dans les canaux ne sont pas représentés, la grande taille des pores de la structure (B) est visualisée par une sphère jaune. Atomes : Al (gris) ; Zn (gris bleuté) ; O (rouge) ; C (gris).

L'utilisation de MOFs en catalyse pour des réactions organiques est un milieu de recherche en pleine croissance. En plus de la mise au point de la structure du MOF et des

sites actifs, certains aspects spécifiques à la catalyse en solution sont à prendre en compte comme l'insolubilité et la stabilité du MOF dans les conditions de catalyse afin de s'assurer que le MOF agit comme un vrai catalyseur hétérogène. Il existe à l'heure actuelle cinq catégories de catalyseurs MOF différenciées par la localisation du site actif : le métal ou cluster de métaux participant à la structure, une fonction catalytique introduite par couplage sur la structure, des MOFs catalyseurs chiraux, des MOFs où l'espèce active est encapsulée dans la structure et enfin des MOFs mésoporeux, tous ces modes d'actions présentant leurs propres difficultés à surpasser.

Dans le cas par exemple d'un métal actif participant aussi à la structure, l'activité est souvent réduite, due à la faible disponibilité du métal, une hausse d'activité allant souvent de pair avec une baisse de la stabilité du MOF. Des exemples typiques sont les structures issues d'assemblages de clusters de cuivre en forme de «paddle-wheel » comme le MOF $[Cu_3(btc)_2]$ ayant une structure ouverte avec un accès aisé à l'intérieur de la structure et dont le premier exemple de catalyse était une cyanosilylation du benzaldéhyde (**Figure 8**).[40]

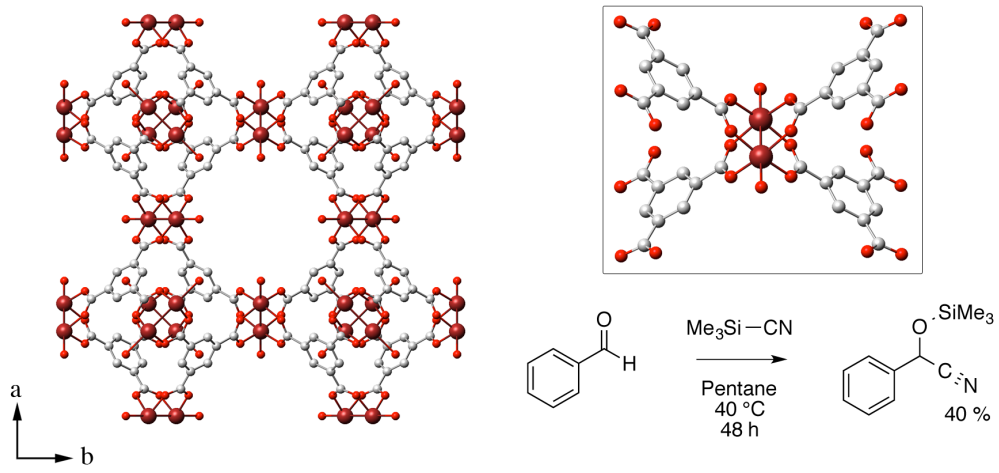


Figure 8. MOF $[Cu_3(btc)_2]$ (dit « HKUST ») et catalyse de cyanosilylation du benzaldéhyde, les atomes d'hydrogène ne sont pas représenter par soucis de clarté. Encadrement : cluster de Cu en forme de « paddle-wheel ». Atomes : Cu (rouille) ; O (rouge) ; C (gris).

Polymères de coordination des métaux des groupes 1-2s

Une partie des métaux des groupes s est essentielle à la vie, par exemple les ions Li^+, Na^+ et K^+ qui ont des fonctions très spécifiques comme la régulation de l'équilibre ionique des cellules, ou l'ion Ca^{2+} qui est le constituant majoritaire des dents et squelettes osseux ou dont le $CaCO_3$ est constituant majoritaire du squelette poreux du corail. Ils sont également utilisés pour un large champ d'applications comme par exemple la catalyse, la

ferroélectricité, les conducteurs métalliques et matériaux supraconducteurs. Malgré certains avantages, comme le fait d'être peu onéreux, non-toxiques, et solubles dans l'eau, il n'existe comparativement que peu d'exemples de CPs de métaux alcalino-terreux et encore moins de métaux alcalins. Cela peut s'expliquer par leurs tendances à former un nombre très variable de liaisons de coordination, et d'adopter différentes géométries en fonction de la taille des ligands, ainsi que des interactions électrostatiques métal-ligand, ce qui rend très difficile l'établissement de stratégie de synthèse pour un réseau de coordination donné. Comme pour les CPs des éléments de transition, les CPs existants pour les métaux alcalins, et alcalino-terreux montrent une majorité de ligands dont le ou les atomes coordinant sont des oxygène neutres, des oxygène anioniques, des azote, ou leurs combinaisons (pour certains ligands mixtes).

Les ions alcalins et alcalino-terreux sont souvent considérés comme des ions relativement durs d'après la théorie HSAB (pour « Hard and Soft Acids and Bases » d'après Pearson, stipulant que les acides et bases de Lewis ont une tendance à interagir préférentiellement avec un élément d'une dureté proche) et ont donc une bonne affinité avec l'oxygène. De ce fait la majorité des exemples de CP comportent des ligands contenant de l'oxygène. Les éthers sont parmi les solvants les plus couramment utilisés pour les composés des métaux du groupe s. Il existe plusieurs exemples de polymère 1-D inorganiques où un éther agit en tant que séparateur entre le métal et son contre ion. C'est par exemple le cas des complexes de $LiBH_4(OEt_2)$, $[Na\subset(L)(\mu\text{-}OH)][Na\subset(L)(\mu\text{-}H_2O)]I_3$ où L est un éther couronne à six atomes d'oxygène et $[BaI_2(THF)_3]$ (**Figure 9**).[41]

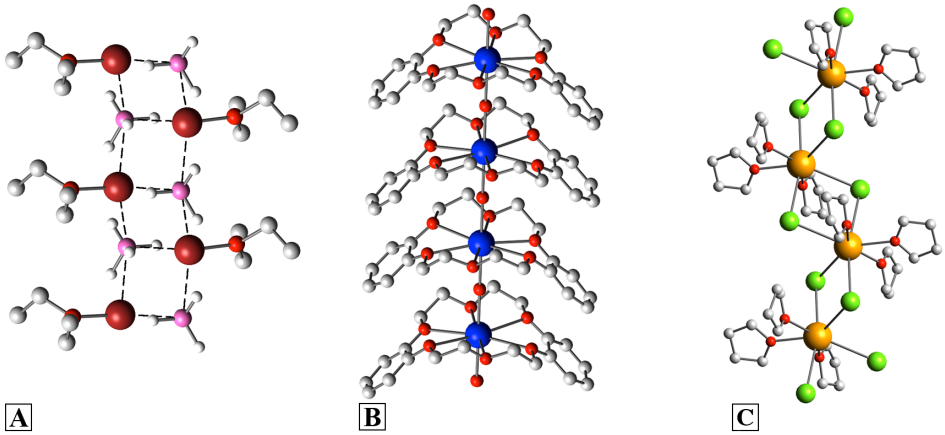


Figure 9. Réseaux 1-D des complexes $LiBH_4(OEt_2)$ (A), $[Na\subset(DB18C6)(\mu\text{-}OH)][Na\subset(DB18C6)(\mu\text{-}H_2O)]I_3$ (B) et $[BaI_2(THF)_3]$ (C). Le contre ions de (B) ainsi que les atomes d'hydrogène de toutes les structures ne sont pas représentés par soucis de clarté. Atomes : Li (rouille) ; Na (bleu) ; Ba (jaune) ; I (vert) ; B (rose) ; O (rouge) ; C (gris).

Il existe plusieurs autres exemples de structures 1-D, notamment avec des dérivés d'éthers couronne fonctionnalisés par des bras portants une fonction éther leur permettant d'agir comme un pont entre d'autres ions métalliques adjacents.[42]

Ces structures sont souvent de basse dimensionnalité. Afin de former des réseaux 3-D de façon contrôlée, les chimistes ont synthétisé des structures dont le nœud est un polymère métallique discret ce qui permet de réduire drastiquement le nombre de réseaux pouvant résulter d'une même combinaison métal/ligand. En utilisant la simple molécule de 1,4-dioxane comme lien entre les nœuds, il a été possible de produire des réseaux de type diamant avec les complexes [{(1-napht-OLi)$_4$.(dioxane)$_2$}] à base de tétramère de type cubane et (4-Br-2,6-Me$_2$C$_6$H$_2$OLi) à base de dimères sous la forme d'un anneau Li_2O_2 (**Figure 10**).[43]

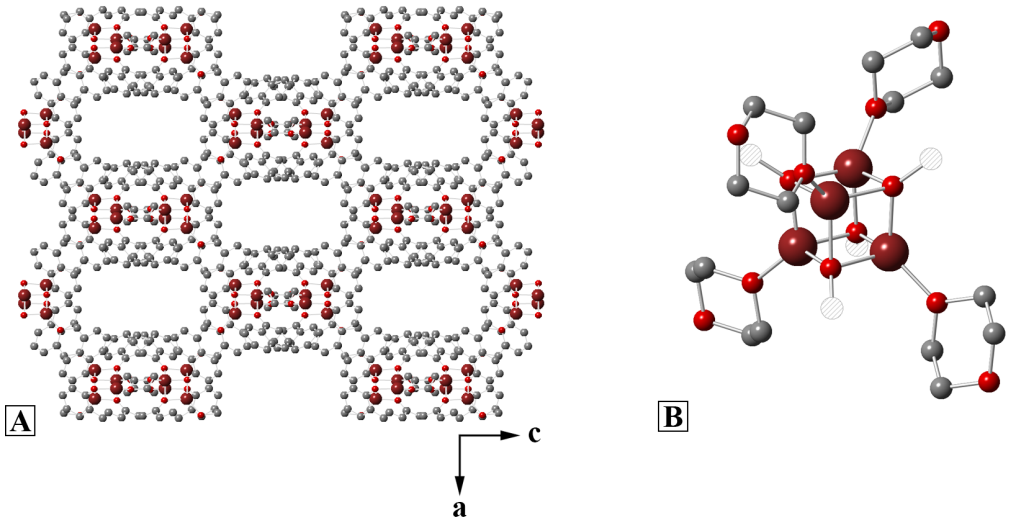


Figure 10. Structure cristalline du complexe [{(1-napht-OLi)$_4$.(dioxane)$_2$}] (A). Vue du tétramère cubane dont quatre des sommets sont occupés par le lien dioxane entre deux tétramères et les quatre autres par un ligand naphtalèn-1-ol représenté par une sphère hachurée (B). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. Atomes : Li (rouille) ; O (rouge) ; C (gris).

Les ligands possédant un atome d'oxygène anionique représentent la majorité des structures reportées. Il existe une grande famille de polymères de phénolates et d'alcoolates simples formant des structures 1-D ou 2-D pouvant être modulé par l'encombrement stérique des ligands résultant en une diminution de la dimensionnalité avec l'augmentation de l'encombrement.[44] Les aryles alcools peuvent également former des polymères et le groupement aromatique peut participer également à la complexation pour les métaux alcalins les plus doux.[45] En ce qui concerne les alcalino-terreux, les

composés formés avec des alcoolates sont souvent des espèces insolubles non caractérisées à l'état solide. Les ligands carboxylate peuvent montrer plusieurs modes de coordination et pontent régulièrement les petits atomes. On peut par exemple avoir la formation de polymères 2-D d'acétate de sodium qui lors de l'addition d'un autre anion peuvent se lier pour donner le réseau 3-D $[Na_4(OAc)_3(ClO_4).0,25(MeOH)]$ comprenant des canaux.[46] Les dicarboxylates sont des ligands très utilisés dans les synthèses de CPs 3-D en général, surtout les plus rigides d'entre eux car ils permettent de contrôler facilement la structure obtenue.[47] Par exemple la structure $[Ba(L)H_2O]$ (L : benzene-1,4-dioxylacetate) montre un réseau 3-D et plusieurs modes de coordination pour le ligand dicarboxylate (**Figure 11**). [48]

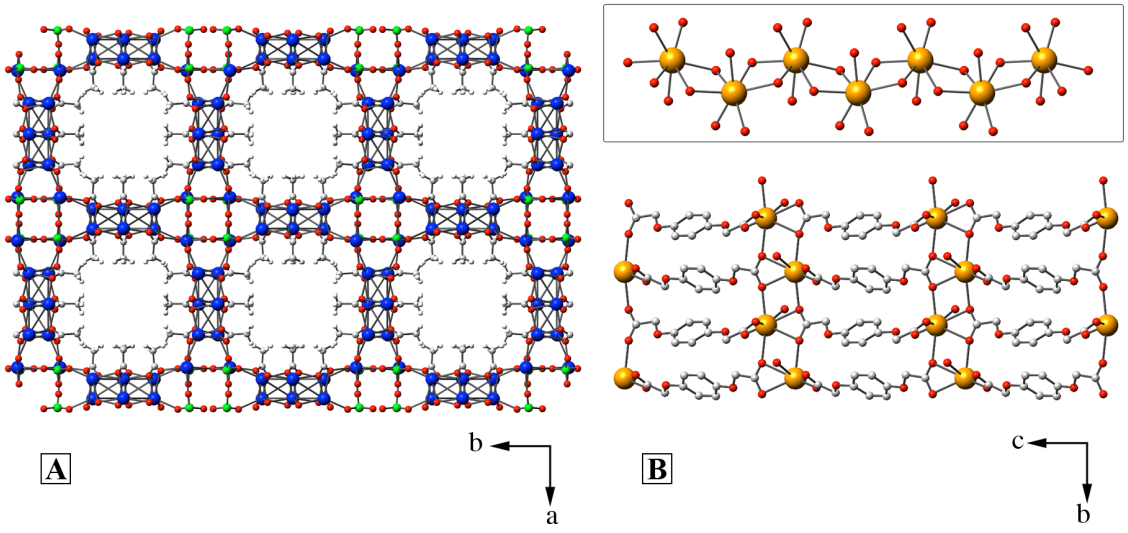


Figure 11. Structure du MOF $[Na_4(OAc)_3(ClO_4).0,25(MeOH)]$ le long de l'axe ***c*** (A). Structure de $[Ba(L)H_2O]$ (L : benzene-1,4-dioxylacetate) (B) et vue du de l'arrangement des atomes de baryum pontés (encadré). Les atomes d'hydrogène de (B) ne sont pas représentés par soucis de clarté. Atomes : Na (bleu) ; Ba (jaune) ; Cl (vert) ; O (rouge) ; C (gris).

Il n'y a que peu d'exemples de ligand possédant des atomes coordinants d'oxygène et d'azote pour les ions alcalins et sont principalement composés d'atomes d'oxygène anioniques et d'atomes d'azote neutres. Par exemple pour les ions alcalins les dérivés d'aryloxides 4-cyano substitués comme le $(4\text{-}NC\text{-}2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}C_6H_2O)^-$ mènent à la formation de chaines monodimensionnelles, le ligand reliant des ions célibataires stabilisés par des solvants comme le THF ou la pyridine.[49] En ce qui concerne les ions alcalino-terreux on observe beaucoup plus de systèmes à ligand N,O. Par exemple l'auto-assemblage entre un complexe porphyrine de magnésium et le diméthyle pyridin-3-ylboronate donne lieu à un réseau 1-D.[50] De par leur importance dans les systèmes biologiques, il existe de nombreux exemple d'ions Ca^{2+} coordinés à des acides aminés formant majoritairement des CP 1-D.[51]

On observe également la formation de complexes 1-D et 2-D de Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} coordinés à des dérivés sulfonylamines et carboxylamines.[52] Dans le cas du ligand acide 3,5-pyrazoledicarboxylique, il a été observé avec les ions Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} un lien entre le pH du milieu et la formation de réseaux de dimensionnalités différentes ayant pour origine la déprotonation progressive du ligand (**Figure 12**).[53]

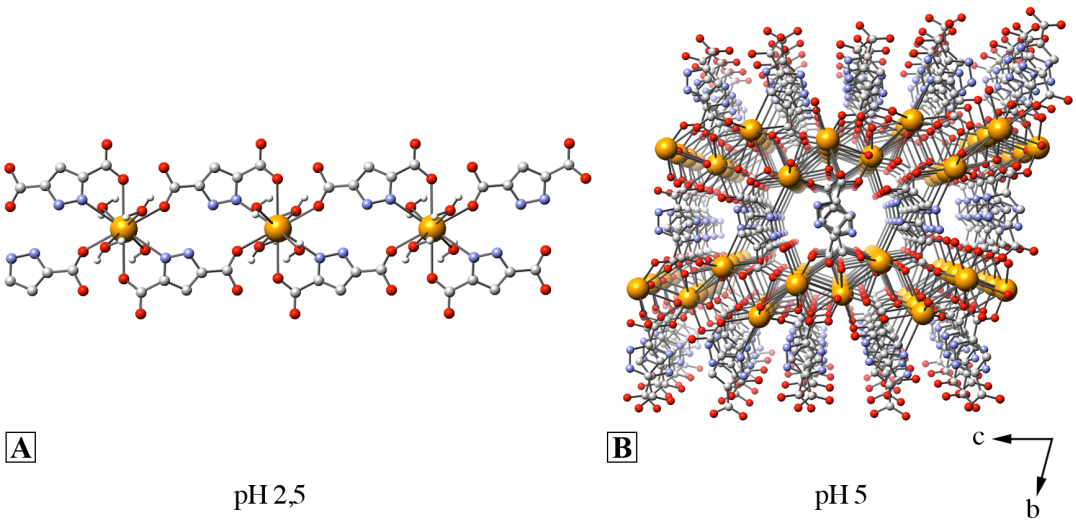


Figure 12. Influence du pH sur la formation des réseaux 1-D $[Ba(H_2pdc)_2(H_2O)_4].2H_2O$ à pH 2,5 (A) et 3-D $[Ba(Hpdc)(H_2O)]$ à pH 5 (B). A l'exception des molécules de H_2O de (A), les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. Atomes : Ba (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

Comme les métaux alcalins et alcalino-terreux interagissent préférentiellement avec l'oxygène, seul quelques exemples de ligands uniquement N donneur existent, à la condition qu'il n'y ait pas suffisamment de molécules O donneuses pour compléter la coordination des ions métalliques. De tels systèmes sont observés pour les ions K^+ et Cs^+ qui ont une meilleur affinité avec l'azote que les ions plus petit, on trouve par exemple un ligands tris(pyrazolyl)borate ou le K^+ est stabilisé par trois azote du même ligand, deux azote de ligands voisin pontant et une seule molécules d'eau, résultant en une structure 1-D.[54] Il existe également des systèmes ou les ions K^+ et Cs^+ sont stabilisés par des atomes d'azote et des interactions avec des liaisons aromatiques.[55]

Enfin, les sulfonates sont une classe importante de ligands O donneurs pour les métaux alcalins et alcalino-terreux. On trouve une première étude des structures à l'état solide de plusieurs complexes de Na^+ et Ca^{2+} de colorants portant un groupement sulfonate. Cela fur l'occasion d'observer la grande flexibilité du groupe SO_3 et l'influence de petits changements structurels sur la coordination, le ligand adoptant les modes μ^0, μ^1, μ^2 ou μ^3

pour former des complexes discrets ou des structures 1-D.[56] Le même groupe mit au point une étude comparative plus poussée entre huit colorants azo, para ou méta substitué par un —SO_3^-, et les métaux Li, Na, Mg, Ca, K, Rb et Ba. Il a été observé que des complexes discrets ou des réseaux 1-D sont généralement obtenus avec les ions Ca^{2+}, Ba^{2+} et Li^{2+} avec un sulfonate pontant les centres métallique en cas de réseaux 1-D. Na^+, K^+ et Rb^+ formaient une plus large gamme de structures (0 à 2-D) ou les centre métalliques étaient pontés par des sulfonates et des molécules d'eau afin d'augmenter la dimensionnalité du réseau.[57] Un travail similaire a été réalisé pour le colorant azo disulfonaté Orange G (Og), présentant des structures très variables liées aux propriétés du métal (charge, taille, électronégativité) et présentant des structures 3-D dans certains cas comme le complexe de Na.[58]

Une famille de complexes du 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonate a été étudié avec les ions alcalino-terreux Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} dont les structures évoluent d'une structure discrète à un réseau 1-D, 2-D puis 3-D poreux, respectivement. Cette évolution a été reliée à la préférence progressive du métal à former des interactions M-O_3S plutôt que M-O_2H à mesure que l'on descend dans le tableau périodique et que le caractère du métal soit de moins en moins dur selon la théorie HSAB (**Figure 13**).[59]

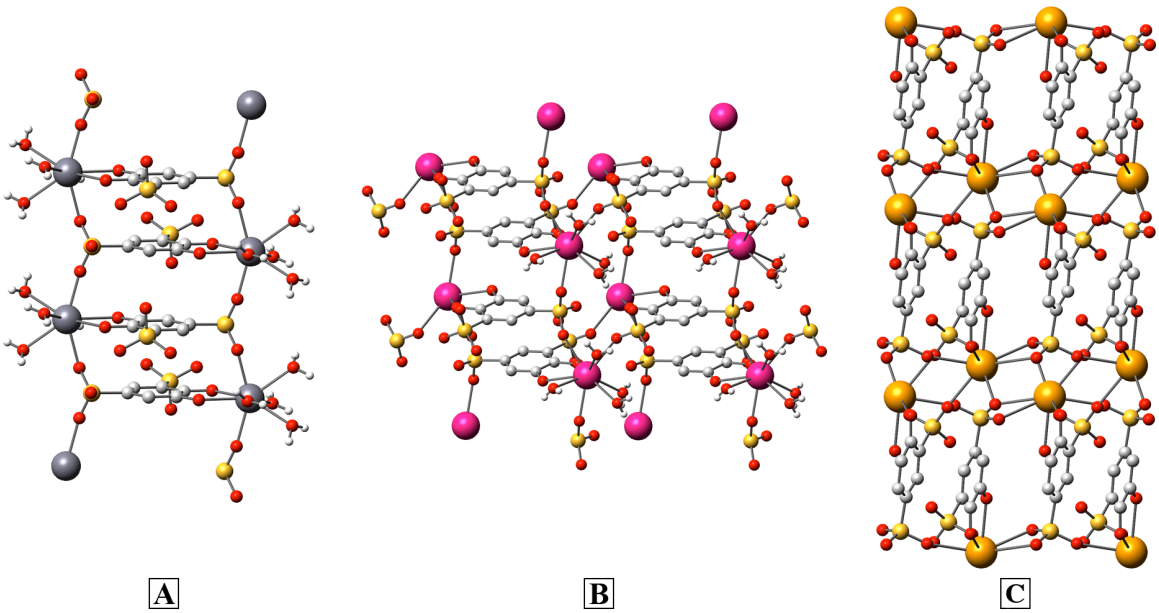


Figure 13. Structures 1, 2 et 3-D des complexes de calcium (A), strontium (B) et baryum (C) du ligand 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonate. A l'exception des molécules de H_2O, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. Atomes : Ca (gris) ; Sr (rose) ; Ba (jaune) ; S (jaune) ; O (rouge) ; C (gris).

Objet du chapitre

Dans ce chapitre nous allons présenter la synthèse, la caractérisation et les propriétés structurales de polymères de coordinations et de « metal-organic frameworks » des métaux du groupe s portant des ligands sulfonates. Il n'existe que peu d'études s'intéressant à la formation de tels réseaux de coordination. Cela est dû à la difficulté de contrôler la géométrie du réseau obtenu en amont de la synthèse. En effet, en raison du caractère souvent ionique des interactions ligand-métal et de la géométrie des orbitales ***s*** concernées, les ions alcalins et alcalino-terreux ne montrent pas une géométrie ni un nombre de coordination bien définie comme les complexes de métaux de transition. De plus, les éléments des colonnes 1S et 2S ont un caractère fortement oxophile, ce qui limite l'utilisation des ligands azotés couramment utilisées pour la formation de polymères de coordination et ce qui procure aux molécules d'eau une influence très importante sur la structure du complexe. En ce qui concerne le ligand, le groupement sulfonate forme des liaisons de coordination relativement faibles et présente un grand nombre de mode de coordinations possible, compliquant d'autant plus la prédiction des structures obtenues.

Néanmoins, l'utilisation concertée de métaux et de ligands à la coordination peu rigide et adaptable permet un accès plus facile à un minimum d'énergie pour former un réseau de coordination stable.[60] L'étude de cette classe de composée a déjà permis par exemple de mettre à jour des MOFs dont la porosité permet l'adsorption sélective de gaz[59], ou de lier les propriétés macroscopiques de certains pigments anioniques aux contres ions utilisés via leurs structures polymériques à l'état solide[58]. Enfin, on peut ajouter que la complication de la prédictibilité des structures obtenues due à une grande variabilité structurelle de ses composants permet de laisser la place à d'heureuses surprises.

3.2. Synthèses des ligands sulfonates et polymères de coordinations

Premier exemple de MOF de potassium

Le ligand 5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane ($\mathbf{L^S}$) a été synthétisé dans le cadre de la modification, discuté **Chapitre 2**, du ligand aroyle-hydrazone afin d'étudier l'influence de la structure du ligand sur la formation de complexes binucléaires et leurs propriétés magnétiques (**Figure 14**).

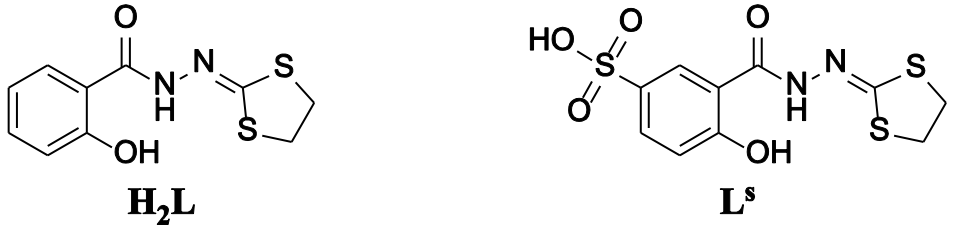


Figure 14. Ligands $\mathbf{H_2L}$ et $\mathbf{L^S}$.

Le groupe sulfonate étant ajouté pour sa capacité connue à former des réseaux de coordination avec une grande variété de métaux[61], l'objectif étant de pouvoir intégrer les complexes binucléaires cibles dans de tels réseaux. Les sulfonates forment des liaisons relativement faibles, favorisant le caractère dynamique des réseaux de coordination et montrent une large variété de modes de coordinations pouvant être mono-, bi- et tri-dente ainsi que pontant à divers degrés.

La synthèse du ligand $\mathbf{L^S}$ se fait en trois étapes à partir de l'acide 5-sulfosalicylique commerciale (**Figure 15**).

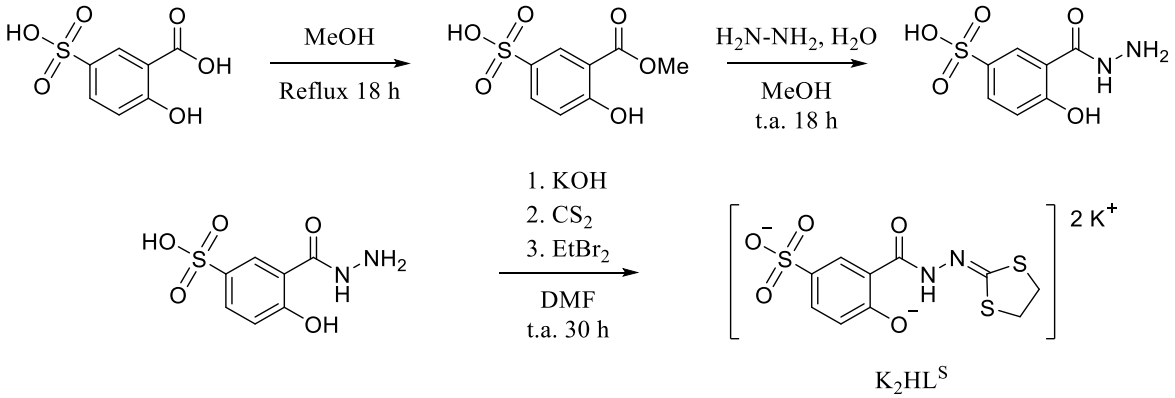


Figure 15. Synthèse en trois étapes de $\mathbf{K_2L^S}$.

La synthèse consiste en l'estérification de l'acide carboxylique, suivi par la substitution nucléophile de l'ester méthylique par de l'hydrazine pour donner la 5-sulfosalycilique

hydrazide. La réaction de cette hydrazide avec du carbone disulfure et du dibromoéthane, en présence d'hydroxyde de potassium, suivi par une précipitation par ajout de dichlorométhane puis une recristallisation dans le méthanol donne accès au sel de potassium du ligand, $\mathbf{K_2L^S}$ avec un rendement sur trois étapes de 23 %.

La détermination de la structure par diffraction de rayon X sur les cristaux obtenus par diffusion de diéthyléther dans une solution de DMF de $\mathbf{K_2L^S}$ a révélé un MOF de potassium du complexe $[K_2(\mathbf{L^S})(DMF)_2]$ cristallisant dans le groupe d'espace R -3 et montrant un polymère de coordination 3-D comprenant deux séries de canaux le long de l'axe ***c*** (**Figure 16**).

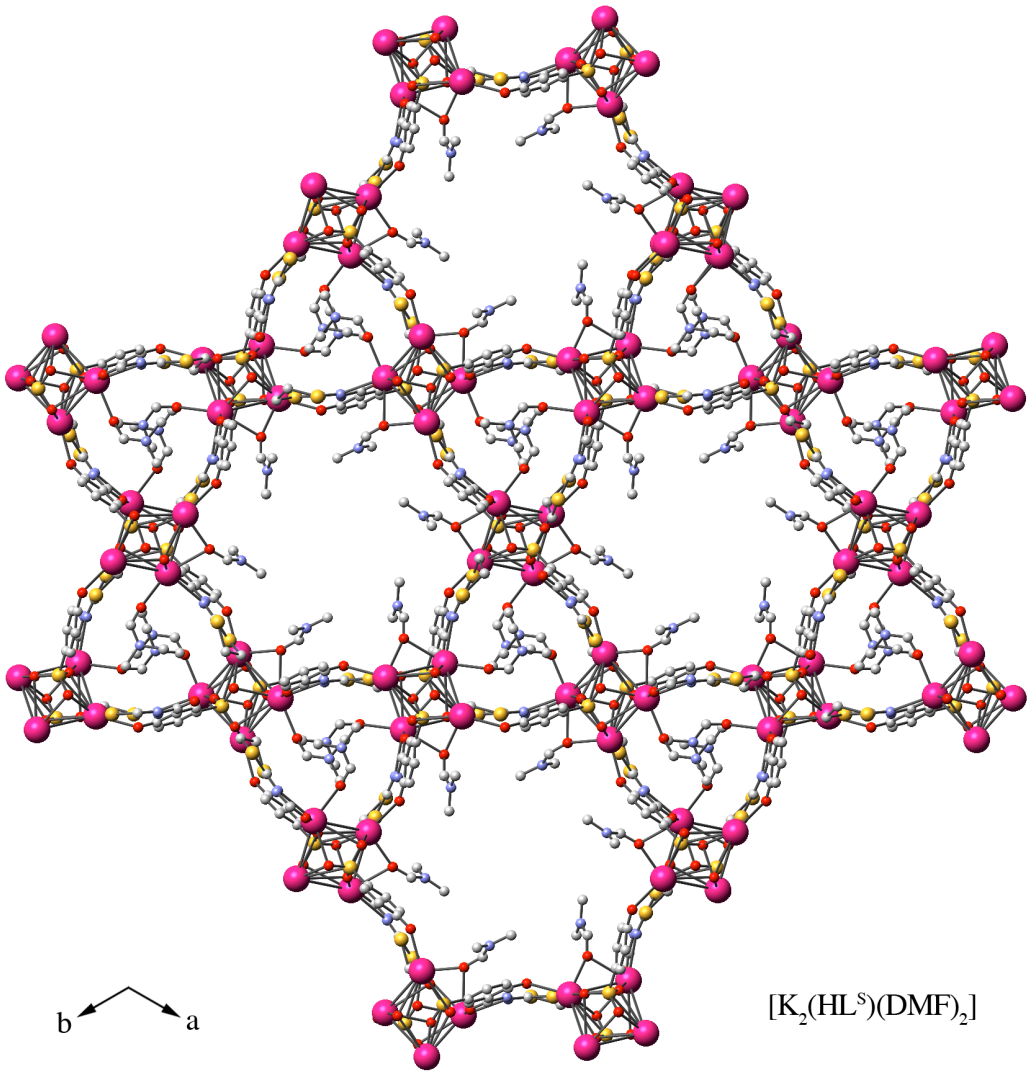


Figure 16. Structure de $[K_2(\mathbf{L^S})(DMF)_2]$ vue dans le plan ***ab***. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

La structure est traversée selon l'axe ***c*** par des canaux triangulaires et hexagonaux avec un rapport 2:1. Les canaux triangulaires ont un diamètre d'approximativement 3 Å et sont

entièrement occupés par des molécules de DMF coordinées chacune à un atome de potassium. Les canaux hexagonaux ont un diamètre d'approximativement 12 Å, chaque sommet de l'hexagone est occupé par une molécule de DMF pontant deux atomes de potassium résultant en des canaux avec un diamètre effectif de 6 Å ce qui est comparable à la taille de pore de zéolithes moyens. Une évaluation de la densité électronique résiduelle ainsi qu'une estimation de l'espace vide à l'aide du logiciel PLATON[62] indique que les canaux sont occupés par une demi-molécule de solvant (DMF) désordonnée par maille et que le volume inoccupé représente 40 % du volume totale.

Il existe dans la structure deux atomes de potassium cristallographiquement distincts. K1 est un ion hepta-coordiné, à deux ligands par leurs fonctions sulfonates (un μ^3-O pour l'un et deux μ^2-O pour l'autre), un ligand chélatant par sa fonction acyle-hydrazone (N,O) et deux molécules de DMF (un O terminal et un μ^2-O) résultants en une géométrie bipyramidale pentagonal déformée. K2 est un ion hexavalent coordiné à deux ligands par leurs fonctions sulfonates (un μ^3-O pour et un μ^2-O chacun), un ligand par sa fonction phénolate et une molécule de DMF (μ^2-O) résultants en une géométrie octaédrique déformée. Les atomes de potassium sont ainsi organisés en complexes tétranucléaires de cœur $\{K_4(\mu^2\text{-O})_6(\mu^3\text{-O})_2\}$ tandis que chaque ligand est coordiné à six atomes de potassium de trois complexes tétranucléaires par leurs fonctions acyle-hydrazone, sulfonate et phénolate (**Figure 17**). Tous les ligands et tous les complexes tétranucléaires sont équivalents par symétrie, une sélection de distances est reportée **Table 1**.

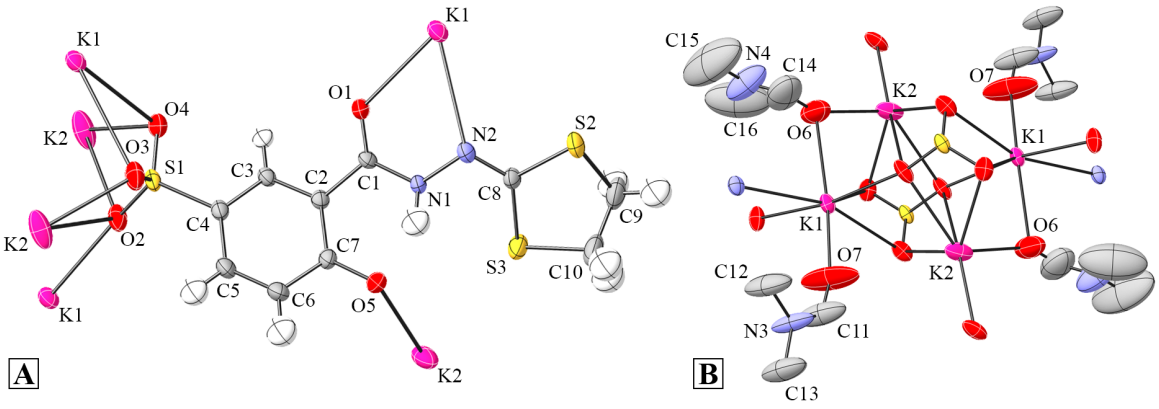


Figure 17. Vue ORTEP de la complexation d'un ligand (A) et du complexe tétranucléaire de potassium (B) avec numérotation partielle des atomes. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

À en juger par les distances de liaisons du ligand, la charge du sulfonate est répartie sur les trois atomes d'oxygène et la fonction acyle-hydrazone est neutre protonée, une liaison

hydrogène prenant place entre O5 et HN1. On remarque que la molécule de DMF pontante est très agitée, cela peut s'expliquer par le fait qu'elle se trouve dans le canal hexagonal et jouit donc d'une liberté de mouvement importante.

Table 1. Longueurs de liaisons pour le complexe $[K_2(\mathbf{L}^{S})(DMF)_2]$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(N,O) **O1-K1**	2,633(3)	(Ph-O) **O5-K2**	2,596(6)
(SO_3) μ^3 **O2-K1**	2,674(3)	(N,O) **N2-K1**	2,984(8)
(SO_3) μ^3 **O2-K2**	2.990(2)	(DMF) **O6-K1**	2,597(9)
(SO_3) μ^3 **O2-K2**	3,180(5)	(DMF) **O7-K1**	2,842(8)
(SO_3) μ^2 **O3-K1**	3,161(7)	(DMF) **O7-K2**	2,648(8)
(SO_3) μ^2 **O3-K2**	2,630(5)	(Ph-O) **O5→H-N1**	1,731(7)
(SO_3) μ^2 **O4-K1**	2,819(8)	**K1-K2**	3,808(7)
(SO_3) μ^2 **O4-K2**	2,753(6)	**K1-K2**	3,162(6)

Le réseau est construit à partir de l'unité $\{K_4(DMF)_4(\mathbf{L}^{S})_6\}$ vue **Figure 18** constituée du cœur $\{K_4(\mu^2\text{-}O)_6(\mu^3\text{-}O)_2\}$ et des six ligands l'entourant.

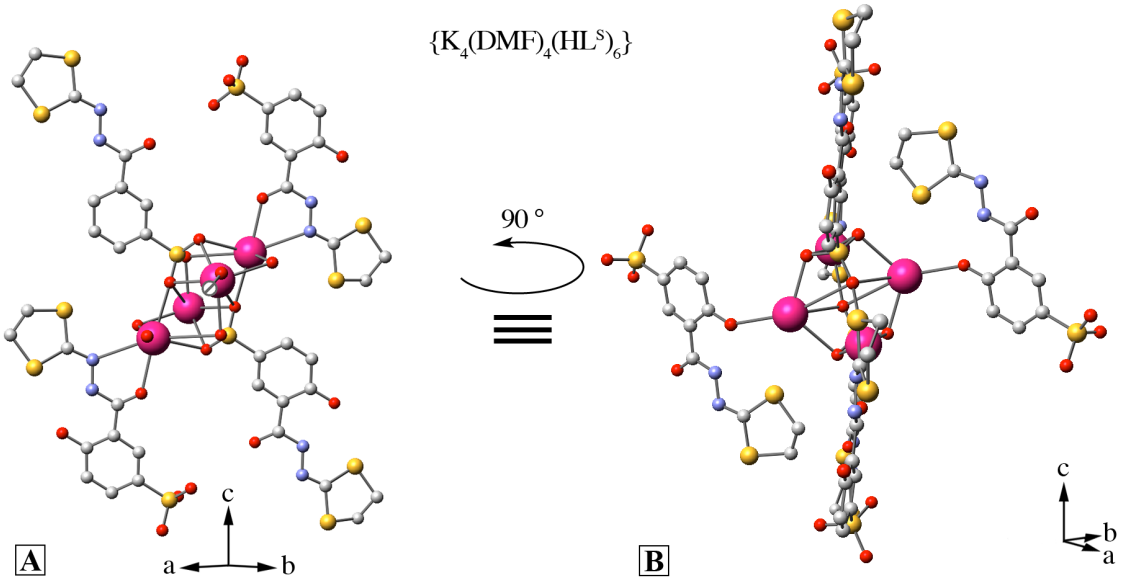


Figure 18. Coordination des ligands sur le complexe de potassium vue selon les plans [-1 -1 0] (A) et [-0,5 1 0,5] (B). Par soucis de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas inclus et pour deux ligands en (A) seul l'atome participant directement à la complexation est représenté, le reste du ligand étant symbolisé par une sphère hachurée. Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

Au total le complexe $\{K_4(\mu^2\text{-}O)_6(\mu^3\text{-}O)_2\}$ est lié à dix autres complexes par l'intermédiaire de six ligands, chacun liés à trois complexes, chaque $\{K_4(\mu^2\text{-}O)_6(\mu^3\text{-}O)_2\}$ étant liés entre eux par deux ligands le long de l'axe ***c***. Afin de décrire le réseau de coordination on peut le simplifier en considérant le ligand et le complexe tétranucléaire $\{K_4(DMF)_4\}$ comme deux nœuds d'une connectivité de respectivement trois et six. Le nœud correspondant au ligand est localisé à l'équidistance entre les atomes participants à une coordination tandis que le nœud correspondant au complexe $\{K_4(DMF)_4\}$ est localisé à l'équidistance des quatre atomes de potassium (**Figure 19**).

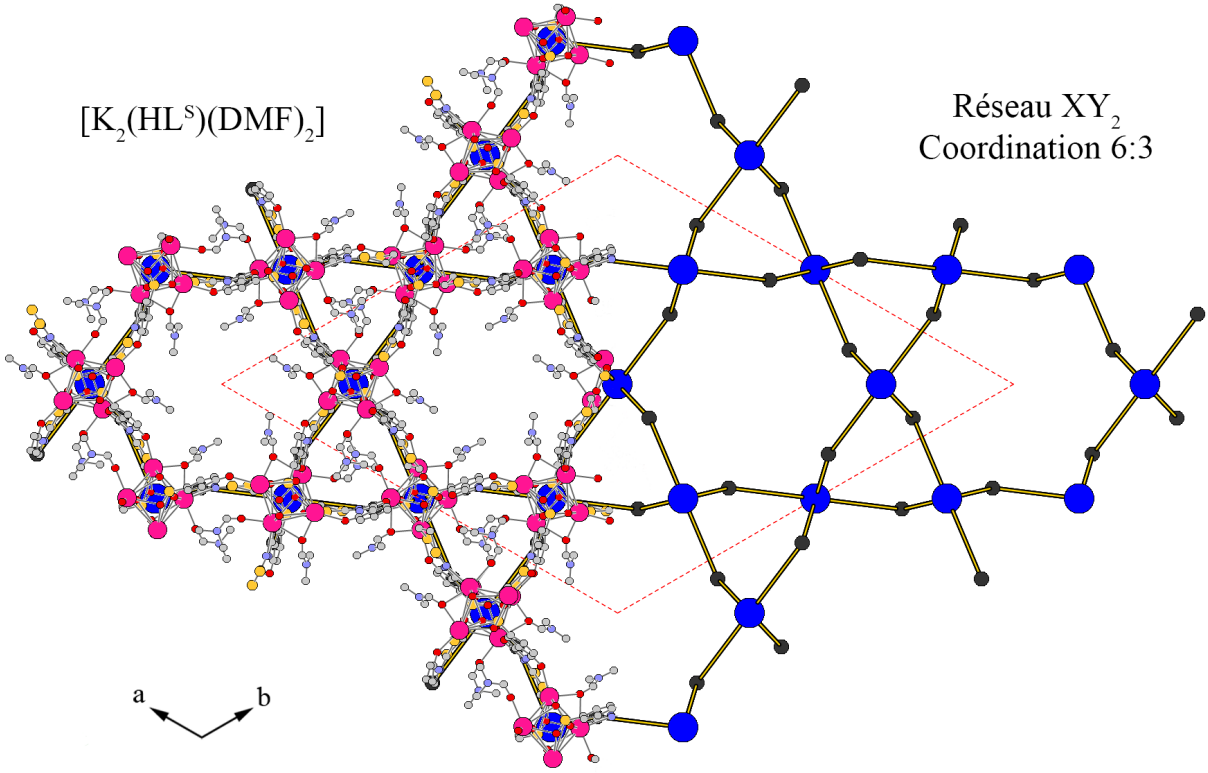


Figure 19. Superposition de la structure du complexe avec le réseau simplifié décrivant sa topologie vue dans le plan ***ab***. Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris). Nœuds : hexavalent (bleu) ; trivalent (noir).

La simplification du réseau est un outil permettant une comparaison aisée de la structure avec les systèmes de type A_xB_y plus simples et représente une base commune pour comparer les topologies des polymères de coordinations, une même topologie pouvant laisser apparaître des structures très différentes chimiquement. L'étude de la topologie des polymères de coordination et des MOF tout particulièrement, dont les bases ont été établies par A. F. Wells[8,63] tend à établir de façon rationnelle les liens entre les propriétés de tels complexes et les réseaux qu'ils forment. Pour ce faire, il y a depuis deux dizaines d'années un effort de référencement de la topologie des polymères de coordinations connus ayant

permis d'en énumérer un grand nombre, de définir des topologies « par défaut » pour un certain nombre de structures[64] et a établi les bases de la discipline visant à préparer des matériaux de géométries ciblées, nommée *reticular chemistry*. L'attribution mathématique de la topologie d'un réseau 3D peut se faire à l'aide des logiciels SYSTRE[65] ou TOPOS[66], ce dernier permettant de retrouver d'autres structures à la même topologie à l'aide de bases de données intégrantes notamment celles du « Reticular Chemistry Structure Resource » et du projet EPINET.[67]

Le polymère de coordination formé par $[K_2(\mathbf{L}^S)(DMF)_2]$ montre une connexion (3,6) assez courante dont la structure par défaut a été identifiée comme étant celle du rutile (TiO_2) bien qu'elle présente aussi de nombreux autres topologies comme celle de la pyrite.[68] On observe en effet que le réseau de $[K_2(\mathbf{L}^S)(DMF)_2]$ montre le long de l'axe ***c*** une connectivité semblable à celle du rutile, avec une géométrie déformée (**Figure 20**).

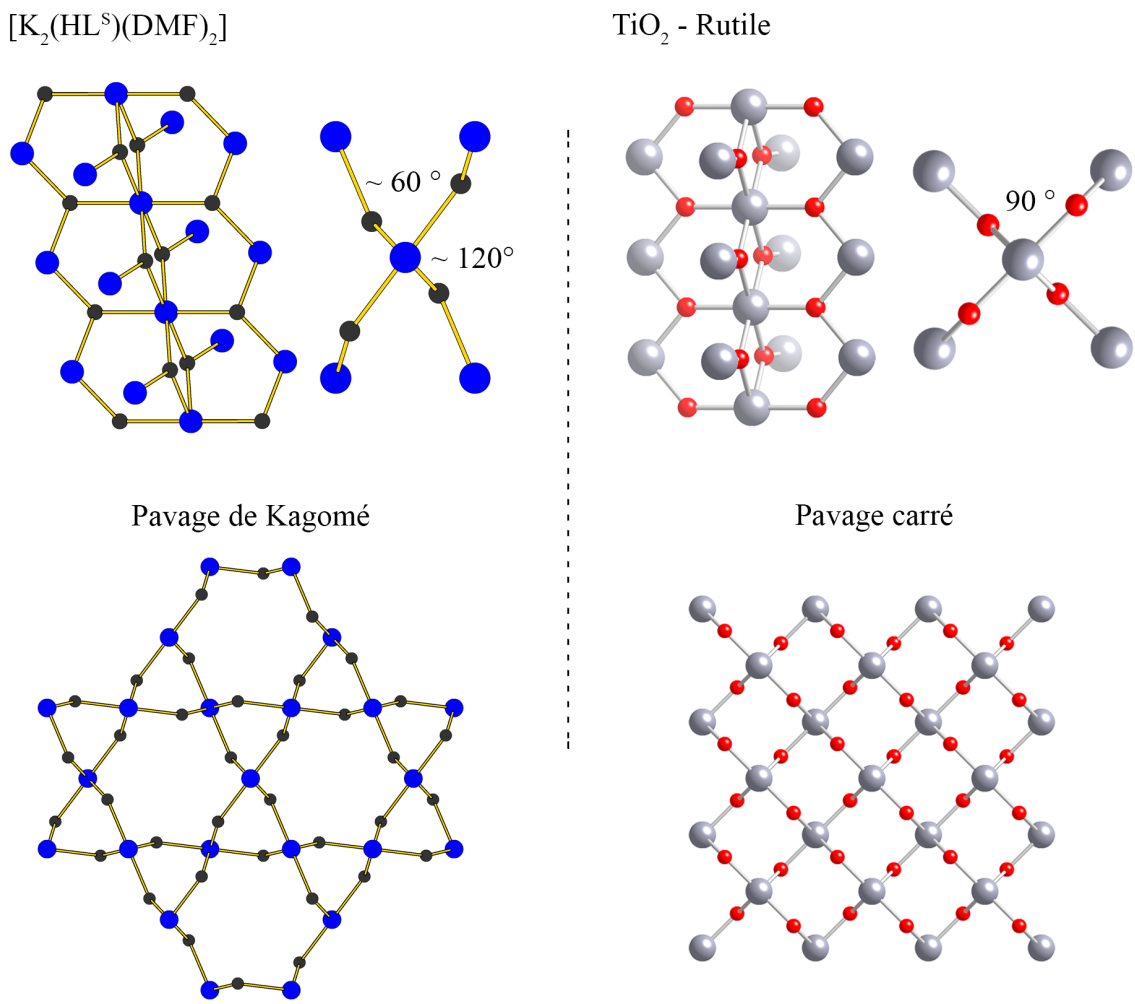


Figure 20. Comparaison des structures de $[K_2(\mathbf{L}^S)(DMF)_2]$ et du rutile le long de l'axe ***c*** (haut) et différenciation du pavage de ces deux structures dans le plan ***ab***(bas). Atomes : Ti (gris) ; O (rouge). Nœuds : hexavalent (bleu) ; trivalent (noir).

On remarque que la différence de topologie malgré une connectivité similaire à petite échelle est dû à la déformation du nœud octaédrique montrant deux angles de liaisons entre les nœuds de 60° et 120°, en lieu de 90°, visible lors de la projection sur le plan ***ab*** (**Figure 20**). De tels angles résultent en un pavage de Kagome.

La détermination de la topologie exacte de $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(DMF)_2]$ par le logiciel TOPOS et une recherche dans les bases de données liées indique une topologie rare avec seul un exemple existant à ce jour, composé d'un motif de binucléaires de Cu^{II} en coordination « paddle-wheel » (**Figure 21**).[69]

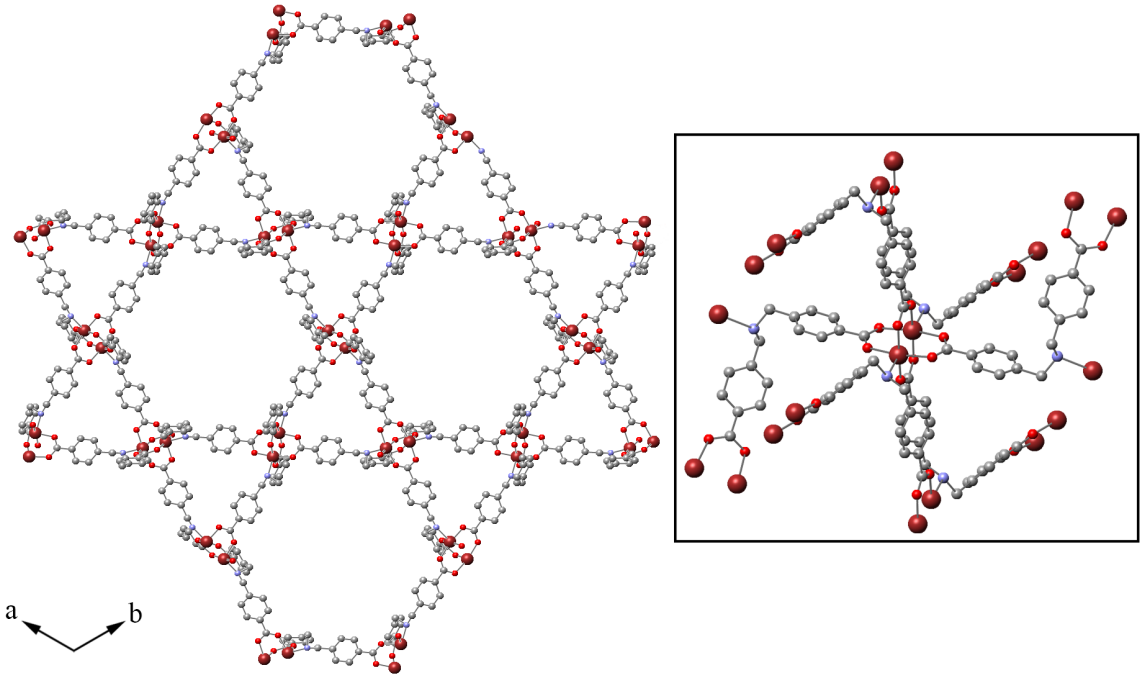


Figure 21. Seule autre exemple de complexe de coordination montrant la même topologie que $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(DMF)_2]$ d'après réf. 69. Cu (rouge rouille) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

Aucunes études d'adsorptions de gaz n'ont pu être menées sur $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(DMF)_2]$ pour l'instant. Cependant nous avons pu observer que le matériau perdait sa cristallinité de lorsqu'il est soumis à une pression réduite, ce qui peut être expliquée par la relative faible énergie de coordination des ions alcalin et du sulfonate. Par ailleurs, le cristal est sensible à la solvatation dans des solvants très polaires comme la DMF et l'eau ce qui rend compte d'un caractère dynamique de la coordination, qui peut être utile dans des domaines comme les réactions de monocristal à monocristal.[70]

Synthèses de complexes de Li, Na, K, et Ba de ligands à fonction sulfonate

À la suite de ce premier exemple de MOF de métal alcalin à partir d'un ligand portant la fonction sulfonate, encore peu étudié pour la formation de polymères de coordination, nous avons développé de nouveaux systèmes potentiellement intéressants en faisant varier le type d'ions, les substituants du ligand et les conditions de cristallisations pour obtenir huit nouvelles structures.

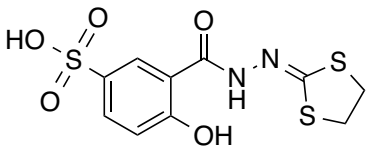
Les ions alcalins étudiés sont le lithium, sodium et potassium afin d'observer l'effet de la taille et de l'éléctronégativité de l'ion métallique sur la structure. De plus l'ion baryum a également été utilisé ce qui permet d'augmenter la taille de l'ion, donc sa valence et sa dureté selon la théorie HSAB, et sa charge +2 permet également de moduler le rapport ions/ligands.

Le ligand a été modifié au niveau du dithiolane, afin de diminuer l'encombrement du ligand, ce qui peut avoir une influence sur la densité du packing cristallin. Etant donné que les trois autres fonctions de $\mathbf{L^S}$ sont coordinantes**,** le dithiolane a été choisie pour la modulation de sorte à ne pas compromettre la tridenticité du ligand.

Enfin étant donné le rôle de la DMF dans la formation des complexes tétranucléaires de potassium du complexe $[K_2(\mathbf{L^S})(DMF)_2]$, les conditions de cristallisation ont été également modulés : des essaies de cristallisation ont été réalisés pour tous les composés dans les systèmes de solvants DMF/Et_2O et H_2O/Acétone.

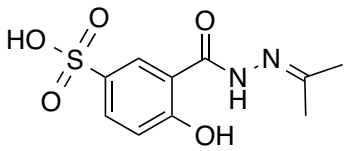
Synthèse du ligand

Le dérivé dithiolane sur $\mathbf{L^S}$ a été substitué par un simple 2-propane pour donner le ligand $\mathbf{L^{Ac}}$ (**Figure 22**).



5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane

$\mathbf{L^S}$



5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane

$\mathbf{L^{Ac}}$

Figure 22. Ligands $\mathbf{L^S}$ et $\mathbf{L^{Ac}}$.

Les deux premières étapes de la synthèse du 5-sulfosalyciliquehydrazide au départ de l'acide 5-sulfosalicylique commerciale sont identiques à celles de la synthèse de $\mathbf{L^S}$. La

dernière étape consiste en une réaction de couplage avec de l'acétone en présence de base pour obtenir le sel désiré en une séquence (**Figure 23**).

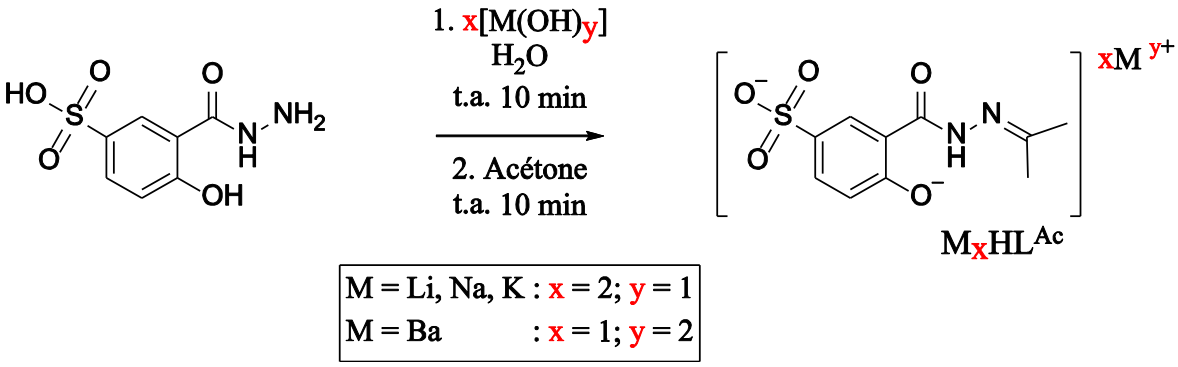


Figure 23. Synthèse des sels de $\mathbf{L}^{Ac}$.

Afin d'optimiser la synthèse du 5-sulfosalyciliquehydrazide, il a été essayé une réaction entre l'ester méthylique de l'acide 5-sulfosalicylique avec plusieurs équivalents d'hydrazine hydratée dans le méthanol à reflux, suivit d'une précipitation par du THF pour obtenir le sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalyciliquehydrazide de façon quantitative. La réaction de ce sel en présence de base en solution aqueuse suivit d'une addition d'acétone donne lieu aux sels alcalins et alcalino-terreux désirés. Tandis que la réaction directe avec de l'acétone donne en quelque secondes le [$\mathbf{L}^{Ac}$][pyr] (pyr : 3,5,5-trimethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazolium) dont le dérivé pyrazolium est issue d'un couplage entre l'hydrazine et l'acétone (**Figure 24**).

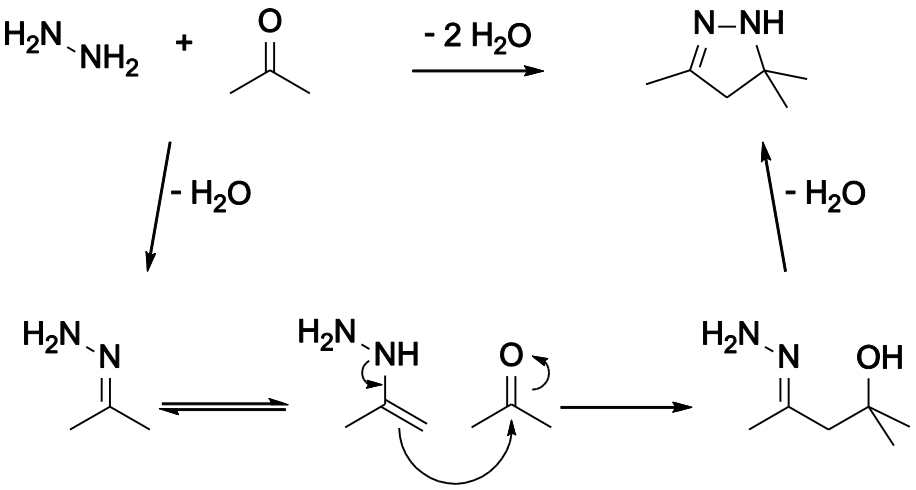
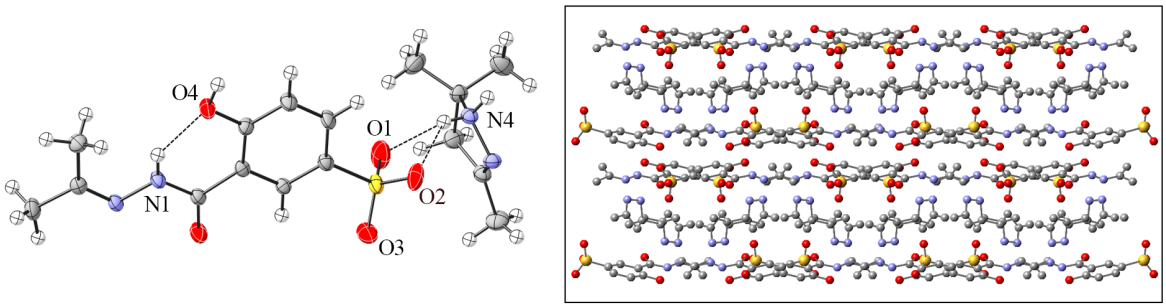


Figure 24. Mécanisme de formation de la 3,5,5-trimethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole

La structure cristalline par diffraction de rayon X de ce sel montre des molécules discrètes organisées par couches de ligands et de dérivés pyrazolium (**Figure 25**).



$[H_2L^{Ac}][pyr]$ Plan ***ab***

Figure 25. Vue ORTEP du sel $[\mathbf{L^{Ac}}][pyr]$ (gauche) et arrangement par couche de la structure (droite). Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

On remarque d'après les longueurs de liaisons indiqués **Table 2** que la charge du sulfonate est principalement répartie sur O1 et O2 ce qui rend compte de leurs proximité avec la charge du dérivé pyrazolium.

Table 2. Sélection de distances de $[\mathbf{L^{Ac}}][pyr]$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(SO_3) **S-O1**	1,450(2)	(SO_3) **O1→HN4**	2,017(3)
(SO_3) **S-O2**	2,454(2)	(SO_3) **O2→HN4**	2,814(3)
(SO_3) **S-O3**	2.429(1)	(Ph-O) **O4→HN1**	2,009(2)

La réaction du sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalyciliquehydrazide avec du carbone disulfure et du dibromoéthane en présence d'hydroxyde de potassium donne un mélange de produits à la RMN complexe contenant une minorité de $\mathbf{K_2L^S}$ dont la purification n'aura pas été possible.

Synthèse des complexes

La synthèse des complexes de Li^+, Na^+, K^+ et Ba^{2+} se fait selon deux procédures en fonction du ligand. Comme stipulé précédemment les sels du ligand $\mathbf{L^{Ac}}$ sont obtenus directement lors de la dernière étape de synthèse de ce dernier, par addition au sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalyciliquehydrazide de deux équivalents de LiOH, NaOH ou KOH en solution 1 M dans l'eau. À cette solution est alors ajouté un excès d'acétone à température ambiante pour donner les sels $Li_2\mathbf{L^{Ac}}$, $Na_2\mathbf{L^{Ac}}$ et $K_2\mathbf{L^{Ac}}$. La même procédure réalisé avec un équivalent de $Ba(OH)_2$ en solution 0,1 M dans l'eau suivit par l'ajout d'un excès d'acétone donne le sel $Ba\mathbf{L^{Ac}}$.

Comme indiqué précédemment, le sel $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ est également obtenu lors de la dernière étape de la synthèse du ligand, en revanche l'utilisation de LiOH, NaOH et $Ba(OH)_2$ comme bases ne permet pas d'obtenir les sels du ligand correspondant dans des rendements satisfaisants (R < 5 %). Ainsi les sels $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$, $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ et $Ba\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ sont obtenus par l'acidification de $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ en solution dans l'eau par du HCl 1 M jusqu'à atteindre un pH = 1 suivit par l'addition d'un excès d'une solution 1 M de LiOH et NaOH ou 0,1 M de $Ba(OH)_2$ dans l'eau. La solution résultante sera précipitée par l'addition d'acétone et la poudre obtenue sera lavée à l'eau froide puis au THF.

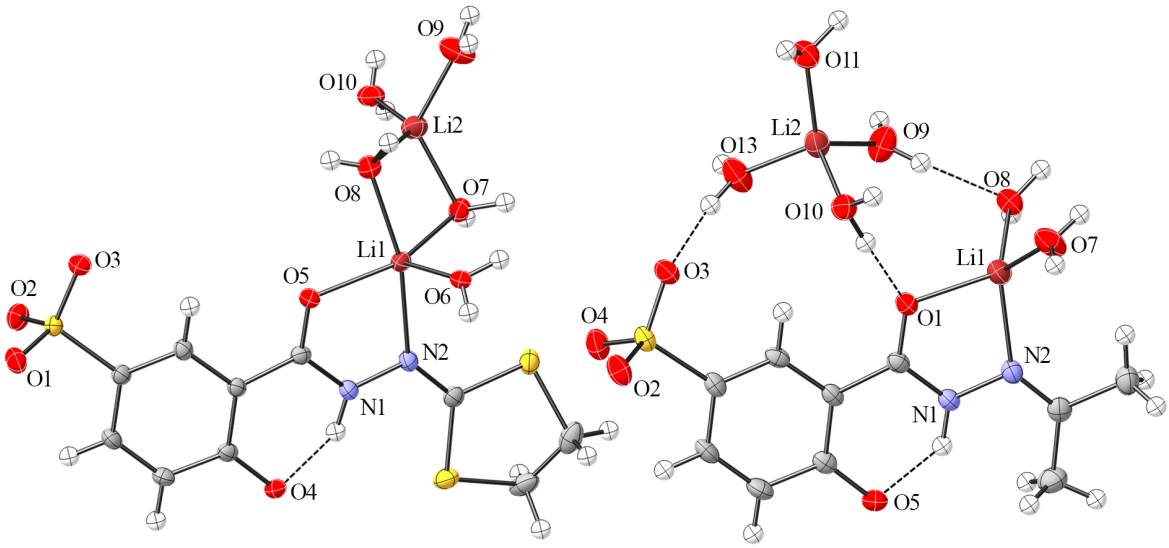
Par la suite, les sels $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$, $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$, $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$, $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$, $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$, $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$, $Ba\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ et $Ba\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ seront placés dans les systèmes de solvants DMF/Et_2O et H_2O/Acétone afin d'obtenir des monocristaux aptes à être structuralement résolus par diffraction de rayon X. A l'exception du complexe $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(DMF)_2]$ discuté précédemment le système DMF/Et_2O n'as permis d'obtenir aucun monocristaux, tous les autres sels y précipitant sous la forme d'une poudre blanche.

En revanche, la cristallisation dans le système H_2O/Acétone a permis d'obtenir les complexes $[Li(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(H_2O)_2][Li(H_2O)_4]\cdot H_2O\cdot OC_3H_6$, $[Na_2(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(H_2O)_2]$, $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(H_2O)]$, $[Ba(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(H_2O)_4]\cdot H_2O$, $[Li_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(H_2O)_5]\cdot H_2O$, $[Na_4(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})_2(H_2O)_{22}]\cdot 2H_2O$, $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(H_2O)_2]$ et $[Ba(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(H_2O)_4]$ présentant des molécules discrètes ainsi que des polymères de coordination 2-D et 3-D.

3.3. Structure des complexes de Li, Na, K et Ba des ligands L^S et L^{Ac}

Complexes discrets Li_2L^S et Li_2L^{Ac}

Les complexes $[Li_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(H_2O)_5]\cdot H_2O$ ($Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$) et $[Li(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(H_2O)_2][Li(H_2O)_4]\cdot H_2O\cdot OC_3H_6$ ($Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$) cristallisent sous la forme de complexes discrets dans le groupe d'espace P -1 (**Figure 26**). Chaque structure contient un ligand et deux atomes de lithium cristallographiquement différents dont un est coordiné par la fonction acyle-hydrazone du ligand.



$[Li_2(L^S)(H_2O)_6]$ $[Li_2(L^{Ac})(H_2O)_7(OC_3H_6)]$

Figure 26. Vue ORTEP de la complexation des ligands $\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ et $\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ dans les complexes $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ et $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ avec numérotations partielles des atomes. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

La structure de $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ montre un dimère de lithium ponté par deux molécules d'eau, la sphère de coordination de Li1 est complétée par la coordination (O,N) au ligand et une molécule d'eau avec une géométrie de pyramide à base carrée déformée. La sphère de coordination de Li2 est complétée par deux molécules d'eau pour une géométrie tétraédrique. Une sélection de distance est indiquée **Table 3**.

La structure de $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ montre deux atomes de lithium distincts, la sphère de coordination de Li1 est occupée par la coordination (O,N) au ligand et deux molécules d'eau avec une géométrie tétraédrique. Li2 est isolée dans la structure avec une sphère de coordination occupée uniquement par quatre molécules d'eau pour une géométrie tétraédrique. Une sélection de distances est indiquée **Table 4**.

Outre les liaisons intramoléculaires entre le phénolate et l'hydrazone, on trouve dans les deux structures un nombre important de liaisons hydrogène qui participent au packing cristallin. Le packing de $Li_2\mathbf{L}^S$ peut être vue **Figure 27** .

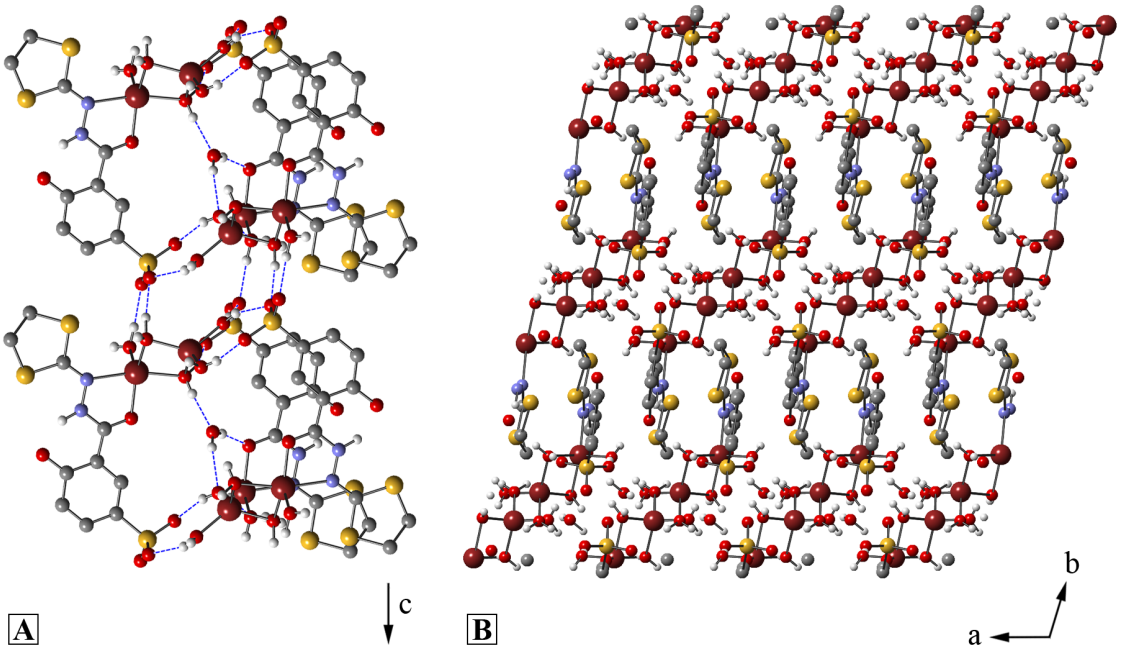


Figure 27. Packing de $Li_2\mathbf{L}^S$ le long de ***c*** (A) et sur le plan ***ab*** (B). Par soucis de clarté les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone ne sont pas inclus. Les liaisons hydrogène sont représentées à l'aide de tirets bleus. Li (rouille) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

Les fonctions sulfonate et phénolate ne sont pas coordinées à un atome de lithium mais participent à un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène. On peut voir un exemple d'un tel réseau **Figure 27 A** s'étendant le long de l'axe ***c*** et faisant participer le dimère de lithium, le sulfonate du ligand et une molécule d'eau non coordinée. Le packing cristallin est ainsi constitué de couches le long du plan ***ac*** de réseaux bidimensionnels de lithium et de molécule d'eau interconnectés par des couches de ligands (**Figure 27 B**).

Table 3. Sélection de distances de $Li_2\mathbf{L}^S$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(N,O) **O5-Li1**	2.055(1)	(H_2O) **O7-Li2**	1.991(7)
(N,O) **N2-Li1**	2.196(5)	(H_2O) **O8-Li2**	1.961(9)
(H_2O) **O6-Li1**	1.990(7)	(H_2O) **O9-Li2**	1.918(9)
(H_2O) μ^2 **O7-Li1**	2.153(7)	(H_2O) **O10-Li2**	1.922(0)
(H_2O) μ^2 **O8-Li1**	2.126(2)		

Comme pour $Li_2\mathbf{L}^{S}$ les fonctions sulfonates et phénolates du ligand de $Li_2\mathbf{L}^{Ac}$ ne sont pas coordinées au lithium mais participent à un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène dont on peut voir un exemple **Figure 28 A**.

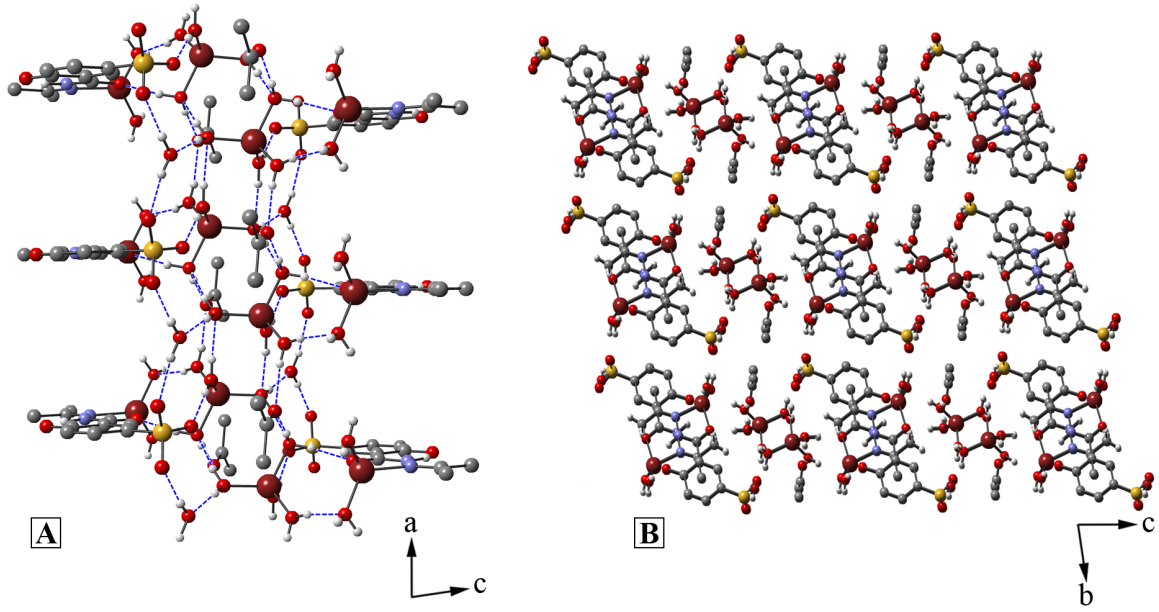


Figure 28. Packing de $Li_2\mathbf{L}^{Ac}$ le long de ***a*** (A) et sur le plan ***bc*** (B). Par soucis de clarté les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone ne sont pas inclus. Les liaisons hydrogène sont représentées à l'aide de tirets bleus. Atomes : Li (rouille) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

Les dérivés $\{Li(H_2O)_4\}$ sont organisés en colonnes le long de l'axe ***a*** en un réseau de liaisons hydrogène faisant participer également la fonction sulfonate du ligand ainsi qu'une molécule d'acétone et d'eau par maille. Le packing cristallin est ainsi composé de deux types de colonnes, formées par des réseaux de liaisons hydrogène, colinéaires à ***a*** dont l'une est constituée de Li2 pontés par de l'eau, de l'acétone et la fonction sulfonate du ligand tandis que l'autre est constitué de ligands pontés par le deuxième lithium et de molécules d'eau (**Figure 28 B**).

Table 4. Sélection de distances de $Li_2\mathbf{L}^{Ac}$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(N,O) **O1-Li1**	1.992(2)	(H_2O) **O9-Li2**	1.888(9)
(N,O) **N2-Li1**	2.110(0)	(H_2O) **O10-Li2**	1.972(1)
(H_2O) **O7-Li1**	1.870(9)	(H_2O) **O11-Li2**	1.951(6)
(H_2O) **O8-Li1**	1.931(6)	(H_2O) **O13-Li2**	1.891(6)

Polymère de coordination 1-D du complexe BaL^{Ac}

Le complexe $[Ba(\mathbf{L}^{Ac})(H_2O)_4]\cdot H_2O$ (Ba$\mathbf{L}^{Ac}$) cristallise sous la forme d'un réseau 1-D dans le groupe d'espace P -1 (**Figure 29**). La structure contient un ligand et un atome de baryum. Le ligand est coordiné à trois atomes de Ba1 par les fonctions acyle-hydrazone, sulfonate et phénolate et montre une liaison hydrogène intramoléculaire entre le phénolate et l'hydrogène de l'hydrazone. Une sélection de distances est indiquée **Table 5**.

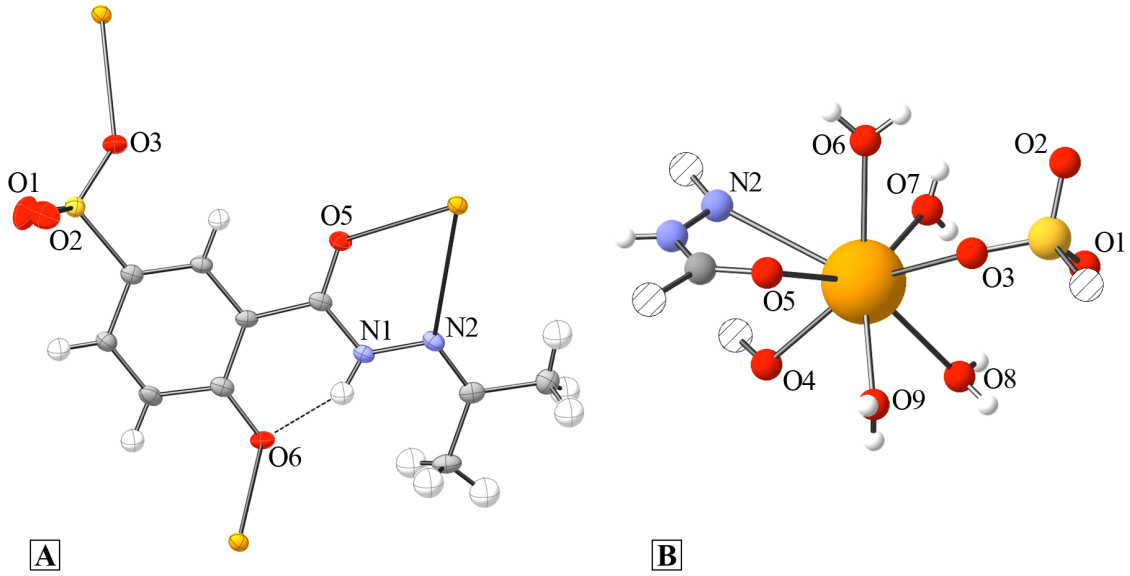


Figure 29. Vue ORTEP avec numérotation partielle des atomes de la complexation du ligand $\mathbf{L}^{Ac}$ dans le complexe Ba$\mathbf{L}^{Ac}$ (A) et vue de la sphère de coordinations de Ba (B). Par soucis de clarté seuls les atomes participants directement à la coordination sont affichés en (B), le reste du ligand étant symbolisé par une sphère hachurée. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

La sphère de coordination de Ba est occupée par trois ligands différents via leurs fonctions acyle-hydrazone, sulfonate et phénolate avec quatre molécules d'eau complétant la sphère de coordination.

Toutes les molécules d'eau portées par les atomes de baryum sont terminales et ces derniers sont pontés uniquement par les ligands. Cela résulte en un réseau 1-D se propageant perpendiculairement à l'axe ***c*** où les ligands sont arrangés par paire issue d'un centre de symétrie lié à quatre atomes de baryum (**Figure 30**).

Ces réseaux de coordinations sont arrangés dans le packing via la formations de liaisons hydrogène incluant une molécule d'eau non coordinée par maille ainsi que les molécules d'eau portées par le baryum et le sulfonate des ligands.

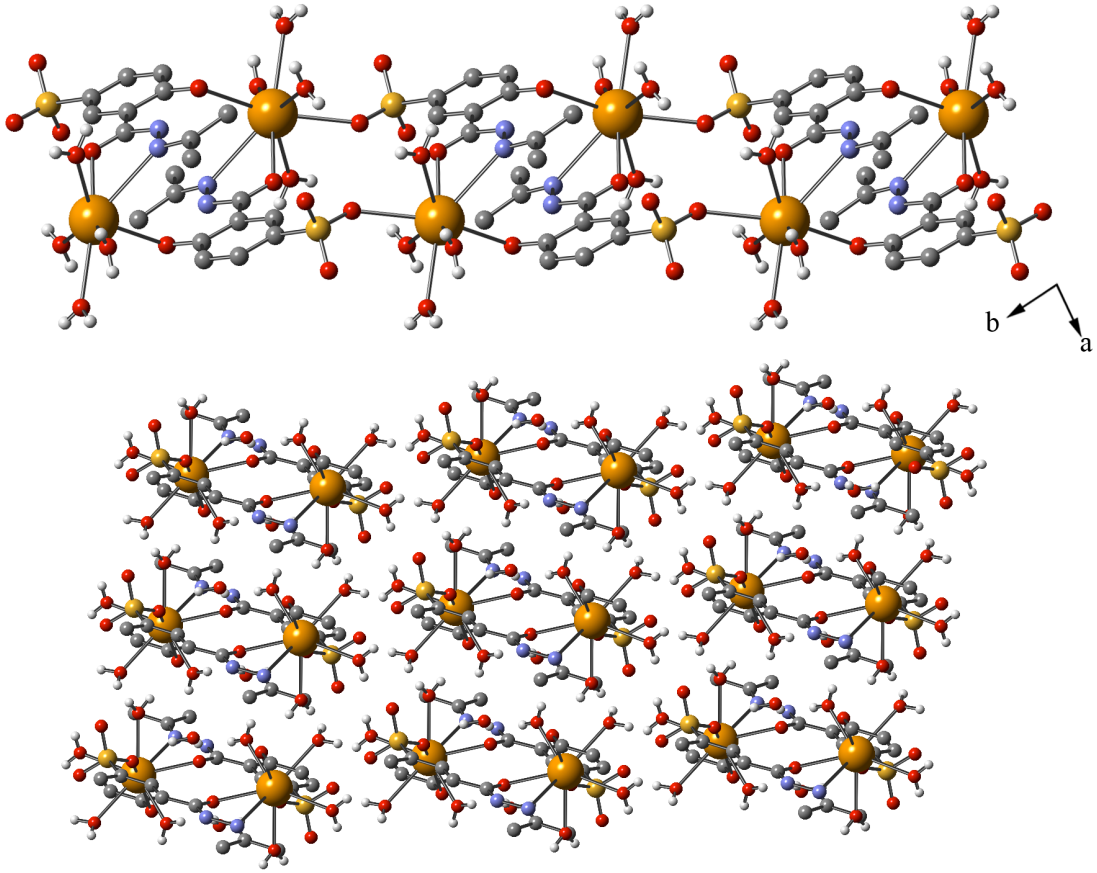


Figure 30. Réseau de coordination 1-D de Ba$\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ dans le plan ***ab*** (haut) et packing du réseau vue le long de celui-ci dans le plan [1,5 -1,5 0]. Par soucis de clarté les molécules d'eau coordinées au baryum ne sont pas affichées. Atomes : Ba (jaune orange) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

Table 5. Sélection de distances de Ba$\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(N,O) **O5-Ba**	2.722(1)	(H_2O) **O6-Ba**	2.709(2)
(N,O) **N2-Ba**	3.073(1)	(H_2O) **O7-Ba**	2.753(1)
(SO_3) **O3-Ba**	2.804(1)	(H_2O) **O8-Ba**	2.819(1)
(Ph-O) **O4-Ba**	2.751(1)	(H_2O) **O9-Ba**	2.725(1)

Polymères de coordination 2-D des complexes de Na, K et Ba du ligand L^S

Les complexes formés entre le ligand $\mathbf{L^S}$ et les ions Na^+, K^+ et Ba^{2+} montrent des complexes de coordination bidimensionnels.

Complexe de sodium avec le ligand L^S

Le complexe $[Na_4(\mathbf{L^S})_2(H_2O)_{22}]\cdot 2H_2O$ ($Na_4\mathbf{L^S}_2$) cristallise sous la forme d'un réseau 2-D dans le groupe d'espace P -1 (**Figure 31**). La structure contient deux ligands et quatre atomes de sodium cristallographiquement différents. Le premier de ces deux ligands est coordiné à Na1 et Na3 par les fonctions acyle-hydrazone et sulfonate respectivement et montre une liaison hydrogène intramoléculaire entre le phénolate et l'hydrogène de l'hydrazone. Une sélection de distances est indiquée **Table 6**.

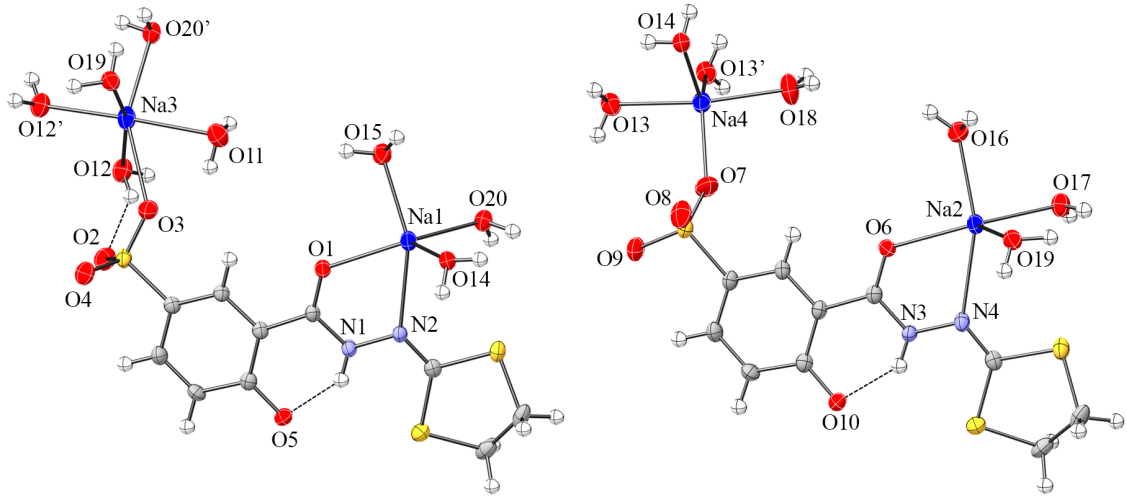


Figure 31. Vue ORTEP de la complexation des ligands $\mathbf{L^S}$ dans le complexe $Na_4\mathbf{L^S}_2$ avec numérotation partielle des atomes. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

Les sphères de coordinations de Na1 et Na3 sont complétées par respectivement trois et cinq molécules d'eau pour des géométries déformées bipyramidale trigonale et bipyramidale à base carrée. Le second ligand montre un entourage similaire au premier, se coordinant à Na2 et Na4 qui complètent leurs sphères de coordination avec respectivement trois et quatre molécules d'eau pour des géométries déformées bipyramidale trigonale et bipyramidale à base carrée. Les atomes de sodium sont pontés entre eux, Na3 et Na4 forment chacun un dimère ponté par deux μ^2-H_2O avec Na3' et Na4' respectivement. Na1 est lié à Na3 et Na4 à travers deux μ^2-H_2O tandis que Na2 est lié uniquement à Na3 par un μ^2-H_2O. Cet ensemble d'interactions entre les atomes de sodium résulte en un réseau de coordination monodimensionnel le long de l'axe ***c*** (**Figure 32**).

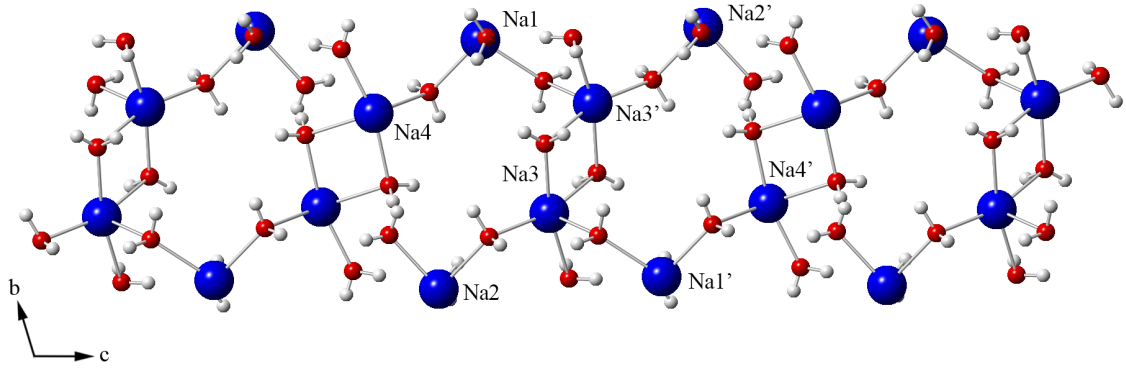


Figure 32. Réseau Na-H_2O le long de l'axe ***c*** avec numérotation partielle des atomes. Par soucis de clarté les atomes liées aux métaux mais ne participant pas au réseau ne sont pas inclus. Atomes : Na (bleu) ; O (rouge) ; H (blanc).

Le réseau bidimensionnel est issu de la connexion, le long de l'axe ***b***, de ces piliers Na-H_2O par les ligands à travers leurs fonctions acyle-hydrazone et sulfonate (**Figure 33 A**). Les ligands sont ainsi positionnés parallèlement au plan ***ab***. Enfin un ensemble de liaisons hydrogène dans le réseau et entre les réseaux permettra de stabiliser l'ensemble, on observe la formation de couches organique-inorganique dans le plan ***bc*** (**Figure 33 B**).

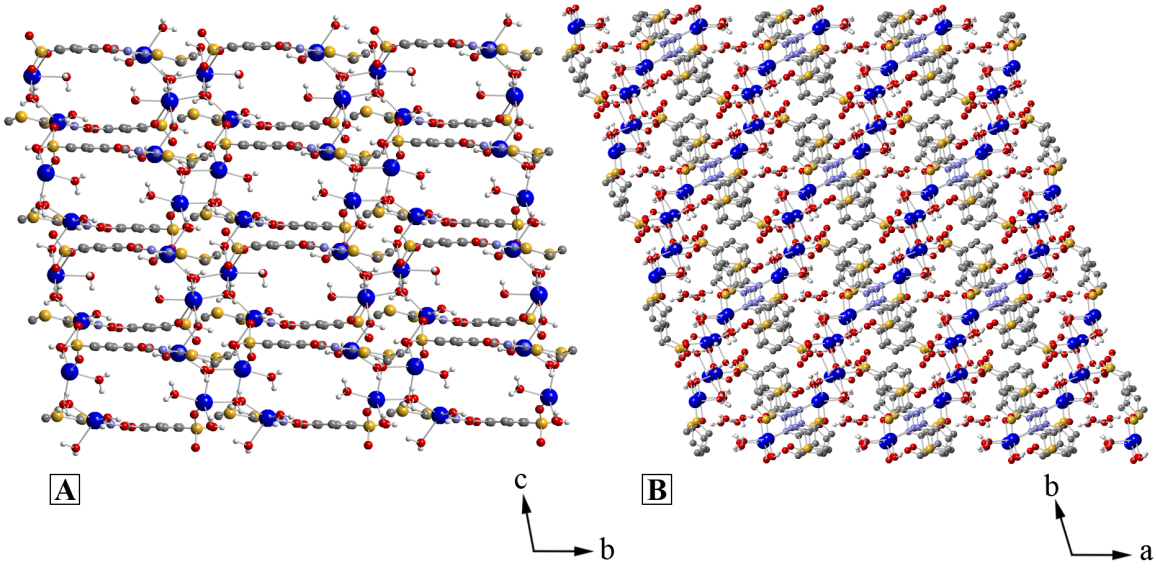


Figure 33. Réseau de coordination 2-D de $Na_4\mathbf{L}^{S}_2$ dans le plan ***bc*** (A) et packing sur le plan ***ab*** (B). Par soucis de clarté les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone ne sont pas inclus. Atomes : Na (bleu) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

En raison du réseau Na-H_2O il est difficile de déterminer la position d'un nœud symbolisant les ions métalliques en vue de simplifier le réseau pour en déterminer la

topologie. Néanmoins la considération du centroïde des huit ions Na1-4 et Na1'-4' tel que représenté **Figure 32** donne une simple topologie réseau carrée (4,4) connectée.

Table 6. Sélection de distances de $Na_4\mathbf{L}^{S}_{2}$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(N,O) **O1-Na1**	2.367(3)	(H_2O) μ^2 **O19-Na2**	2.393(1)
(N,O) **N2-Na1**	2.506(7)	(H_2O) **O11-Na3**	2.445(8)
(SO_3) **O3-Na3**	2.736(9)	(H_2O) μ^2 **O12-Na3**	2.425(8)
(N,O) **O6-Na2**	2.343(9)	(H_2O) μ^2 **O12'-Na3**	2.406(0)
(N,O) **N4-Na2**	2.536(8)	(H_2O) μ^2 **O19-Na3**	2.374(3)
(SO_3) **O7-Na4**	2.250(2)	(H_2O) μ^2 **O20-Na3**	2.526(9)
(H_2O) μ^2 **O14-Na1**	2.389(1)	(H_2O) μ^2 **O13-Na4**	2.377(5)
(H_2O) **O15-Na1**	2.379(4)	(H_2O) μ^2 **O13'-Na4**	2.409(6)
(H_2O) μ^2 **O20-Na1**	2.408(6)	(H_2O) μ^2 **O14-Na4**	2.439(0)
(H_2O) **O16-Na2**	2.392(8)	(H_2O) **O18-Na4**	2.278(3)
(H_2O) **O17-Na2**	2.338(5)		

Complexe de potassium avec le ligand $\mathbf{L}^{S}$

Le complexe $[K_2(\mathbf{L}^{S})(H_2O)_2]$ ($K_2\mathbf{L}^{S}$) cristallise sous la forme d'un polymère de coordination 2-D dans le groupe d'espace P $2_1/c$ (**Figure 34**). La structure présentée est une structure préliminaire dont la position exacte des atomes d'hydrogène des molécules d'eau n'a pas pu être résolue, la mesure d'un cristal de meilleure qualité est en cours. La structure contient un ligand et deux atomes de potassium cristallographiquement différents. Le ligand est coordiné à un atome de potassium K1 par l'oxygène de la fonction acyle-hydrazone ainsi qu'à trois K1 et trois K2 par la fonction sulfonate dans des modes de coordination μ^2 pour O2 et μ^3 pour O3-4. La structure du ligand montre une liaison hydrogène intramoléculaire entre le phénolate et l'hydrogène de l'hydrazone. Une sélection de distances est indiquée **Table 7**. La sphère de coordination de K1 est occupée par deux fonctions sulfonates chélatantes, une fonction sulfonate se liant par un oxygène et deux molécules d'eau tandis que K2 est coordiné par trois fonctions sulfonates et deux molécules d'eau.

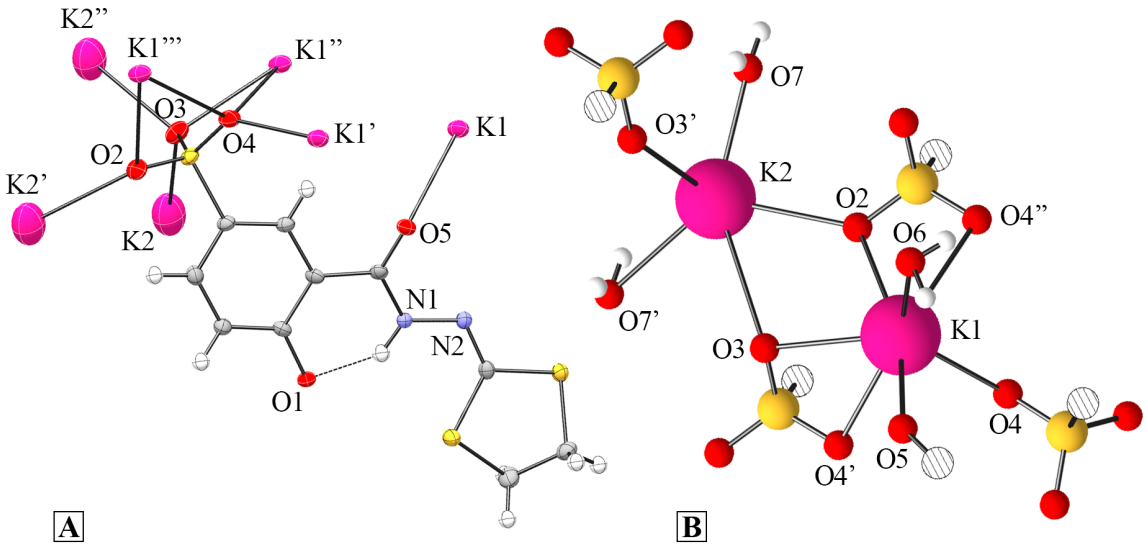


Figure 34. Vue ORTEP avec numérotation partielle des atomes de la complexation du ligand $\mathbf{L}^{S}$ dans le complexe $K_2\mathbf{L}^{S}$ (A) et vue des sphères de coordination de K1 et K2 (B). Par soucis de clarté seuls les atomes participants directement à la coordination sont affichés en (B), le reste du ligand étant symbolisé par une sphère hachurée. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

Les atomes de potassium forment un réseau 2-D ponté par les groupements sulfonates dans la direction ***c*** et par les groupements sulfonates et deux molécules d'eau dans la direction ***b*** (**Figure 35**).

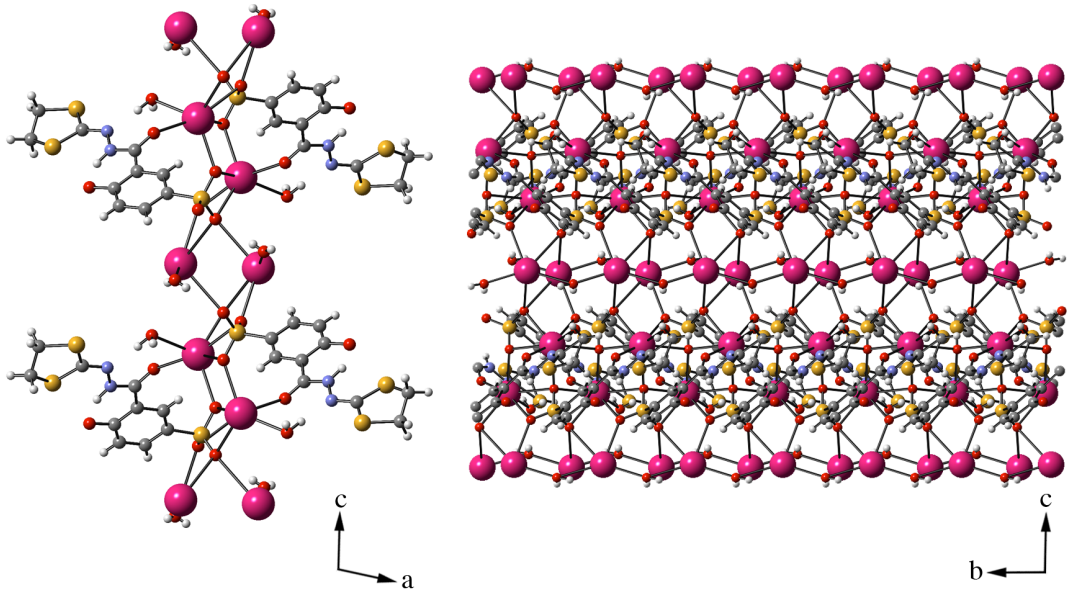


Figure 35. Réseau de coordination 2-D de $K_2\mathbf{L}^{S}$ dans les plans ***ac*** et ***bc***. Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

L'assemblage de ce réseau dans le packing cristallin via des interactions CH-X (X : O, S) entre les ligands montre une organisation de couches organiques-inorganiques dans le plan ***bc*** (**Figure 36**).

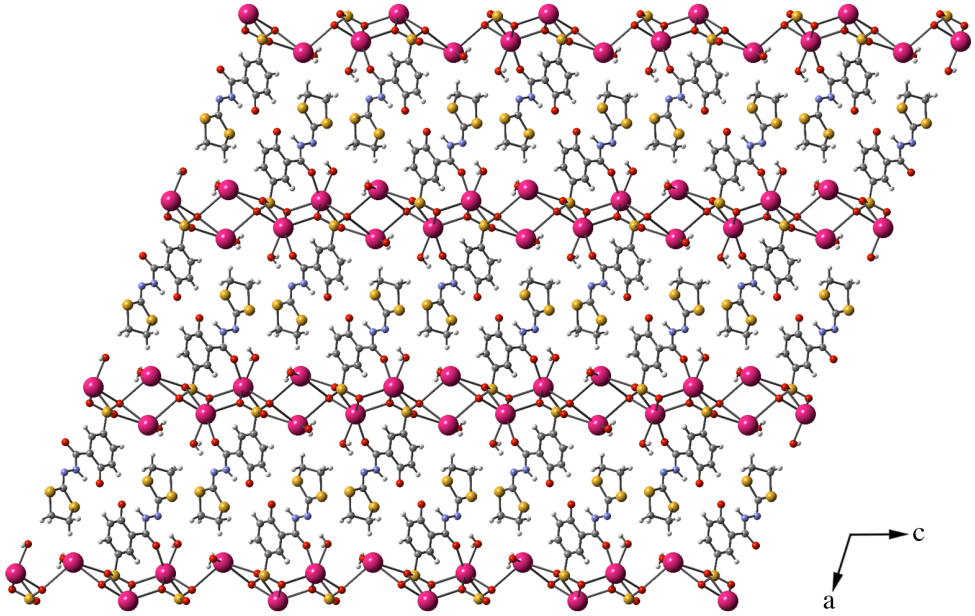


Figure 36. Packing de $K_2\mathbf{L}^S$ sur le plan ***ac***. Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

En raison de la grande interconnexion des nœuds potentiels du réseau, il est difficile d'en simplifier l'expression et donc d'en déduire une topologie spécifique.

Table 7. Sélection de distances de $K_2\mathbf{L}^S$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(N,O) **O5-K1**	2.701(5)	(SO_3) μ^2 **O2-K2**	2.889(2)
(SO_3) μ^3 **O4-K1**	2.695(5)	(SO_3) μ^3 **O3-K2**	3.371(2)
(SO_3) μ^3 **O4'-K1**	2.789(4)	(SO_3) μ^3 **O3'-K2**	3.120(2)
(SO_3) μ^3 **O4''-K1**	2.986(4)	(H_2O) **O6-K1**	2.752(4)
(SO_3) μ^2 **O2-K1**	2.904(6)	(H_2O) μ^2 **O7-K2**	2.642(2)
(SO_3) μ^3 **O3-K1**	2.843(5)	(H_2O) μ^2 **O7'-K2**	2.831(2)

Complexe de baryum avec le ligand L^S

Enfin le complexe $[Ba(\mathbf{L}^S)(H_2O)_4]$ ($Ba\mathbf{L}^S$) cristallise sous la forme d'un polymère de coordination 2-D dans le groupe d'espace P $2_1/c$ (**Figure 37**). La structure contient un ligand et un atome de baryum cristallographiquement différents. Le ligand est coordiné à trois atomes de baryum par ses fonctions acyle-hydrazone, sulfonate et phénolate et montre une liaison hydrogène intramoléculaire entre le phénolate et l'hydrogène de l'hydrazone.

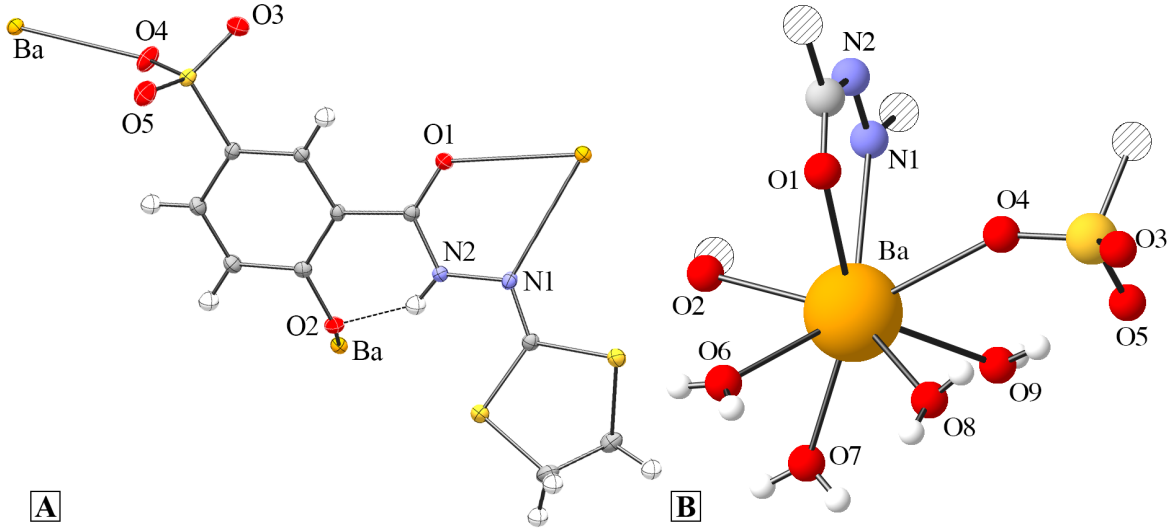


Figure 37. Vue ORTEP avec numérotation partielle des atomes de la complexation du ligand $\mathbf{L}^S$ dans le complexe $Ba\mathbf{L}^S$ (A) et vue de la sphère de coordinations de Ba (B). Par soucis de clarté seuls les atomes participants directement à la coordination sont affichés en (B), le reste du ligand étant symbolisé par une sphère hachurée. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

Une sélection de distances est indiquée **Table 8**. La sphère de coordination de Ba est occupée par trois ligands différents via leurs fonctions acyle-hydrazone, sulfonate et phénolate avec quatre molécules d'eau complétant la sphère de coordination pour une géométrie carrée antiprismatique.

Au contraire des complexes $Na_4\mathbf{L}^S{}_2$ et $K_2\mathbf{L}^S$ et comme $Ba\mathbf{L}^{Ac}$ toutes les molécules d'eau portées par les atomes de baryum sont terminales et ces derniers sont pontés uniquement par les ligands. Cela résulte en un réseau 2-D où les ligands sont empilés les uns au-dessus des autres formant un motif zig-zag avec des atomes de baryum de chaque côté de la couche de ligands pour former le réseau (**Figure 38**). Cet arrangement des atomes de baryum entraine une séparation nette sur la surface du métal des ligands et des molécules d'eau coordinés (**Figure 37 B**).

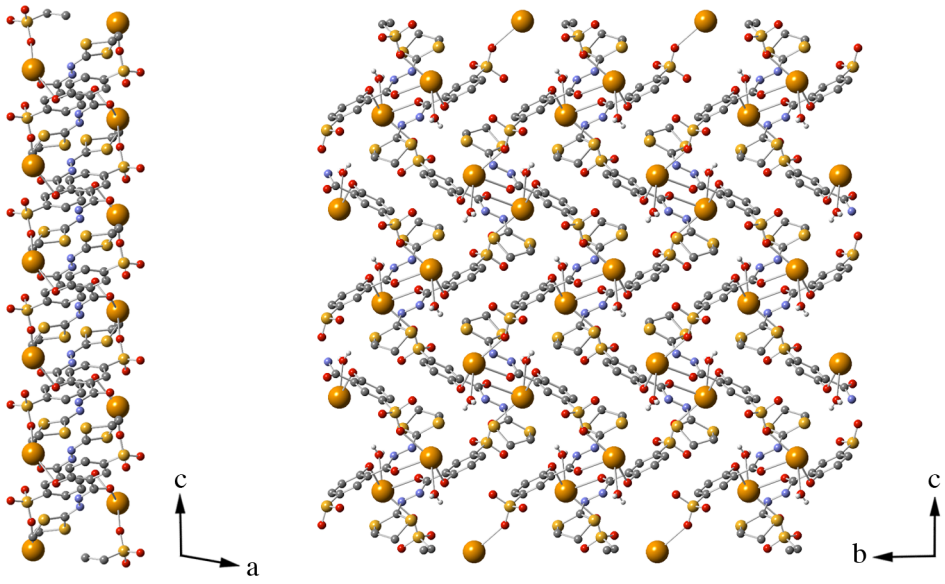


Figure 38. Réseau de coordination 2-D de Ba**L**^{S} dans les plans ***ac*** et ***bc***. Par soucis de clarté les molécules d'eau coordinées au baryum ne sont pas affichées. Atomes : Ba (jaune orange) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris).

La surface des réseaux de coordination 2-D est tapissée de molécules d'eau résultant en une alternance de couches organiques et de couches inorganiques comportant un réseau de liaisons hydrogène Ba-H_2O (**Figure 39**).

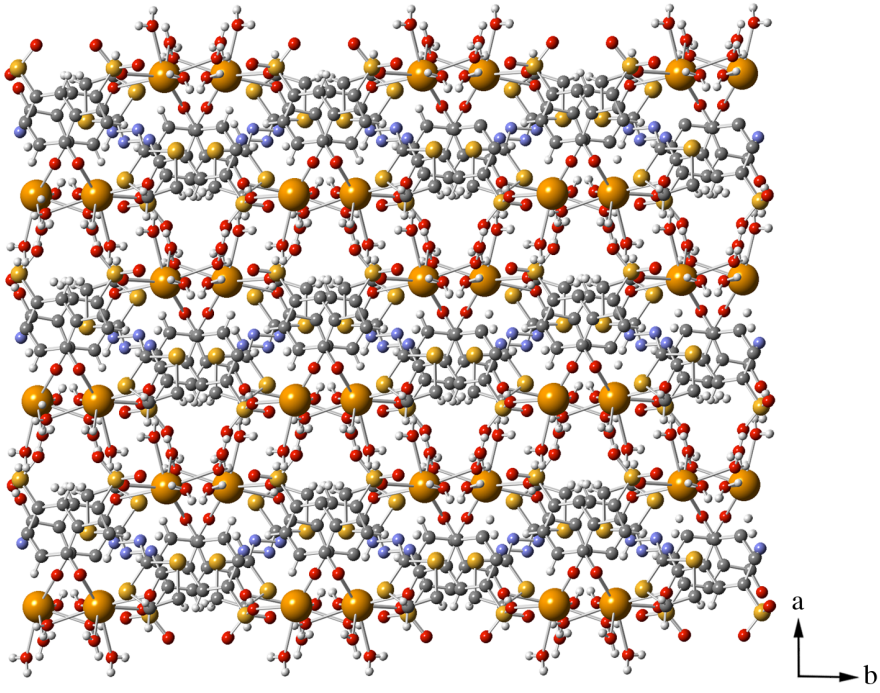


Figure 39. Structure de Ba**L**^{S} sur le plan ***ab***. Atomes : Ba (jaune orangé) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

La topologie du réseau 2-D peut être déterminée en simplifiant la structure de sorte à ce que l'atome de baryum ainsi que le centroïde entre les atomes coordinants du ligand soient deux nœuds de connexion trois (**Figure 40**). Le modèle ainsi obtenu est d'une topologie de réseau planaire Shubnikov (4.8^2).

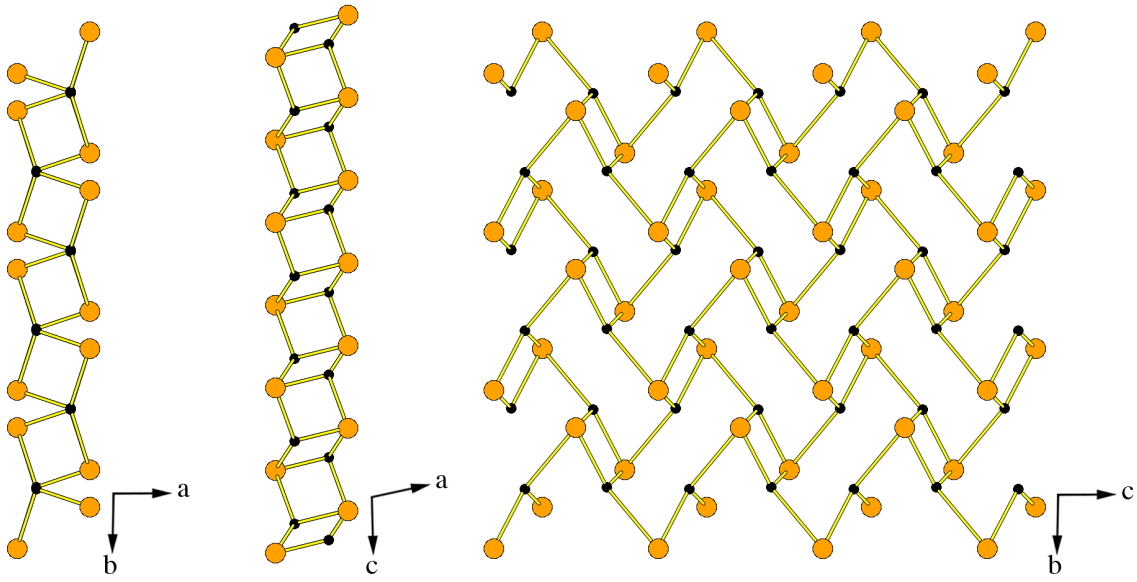


Figure 40. Structure simplifiée de Ba**L**^{S}. Nœuds : Ba (jaune) ; ligand (noir).

Table 8. Sélection de distances de Ba**L**^{S}.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(N,O) **O1-Ba**	2.775(1)	(H_2O) **O6-Ba**	2.826(2)
(N,O) **N1-Ba**	2.959(1)	(H_2O) **O7-Ba**	2.728(1)
(SO_3) **O4-Ba**	2.882(1)	(H_2O) **O8-Ba**	2.720(1)
(Ph-O) **O2-Ba**	2.747(1)	(H_2O) **O9-Ba**	2.774(1)

Polymères de coordination 3-D des complexes de Na, K du ligand L^{Ac}

Les complexes formés par le ligand $\mathbf{L}^{Ac}$ avec les ions Na^+ et K^+ montre des réseaux de coordination tridimensionnels.

Complexe de sodium avec le ligand L^{Ac}

Le complexe $[Na_2(\mathbf{L}^{Ac})(H_2O)_2]$ ($Na_2\mathbf{L}^{Ac}$) cristallise sous la forme d'un polymère de coordination 3-D dans le groupe d'espace P $2_1/c$ (**Figure 41**). La structure contient un ligand et deux atomes de sodium cristallographiquement différents. Le ligand est coordiné à sept ions Na^+ par ses fonctions acyle-hydrazone, sulfonate et phénolate dans un mode de

coordination μ^2 pour O1 et O5. La structure du ligand montre une liaison hydrogène intramoléculaire entre le phénolate et l'hydrogène de l'hydrazone. Une sélection de distances est indiquée **Table 9**. Les ions Na1 et Na2 forment un dimère ponté par trois ligands à travers deux fonctions sulfonates et un phénolate. La sphère de coordination de Na1 est complétée par l'acyle-hydrazone d'un ligand formant une géométrie pyramidale à base carrée tandis que la sphère de Na2 est complétée par trois molécules d'eau formant une géométrie octaédrique déformée (**Figure 41 B**).

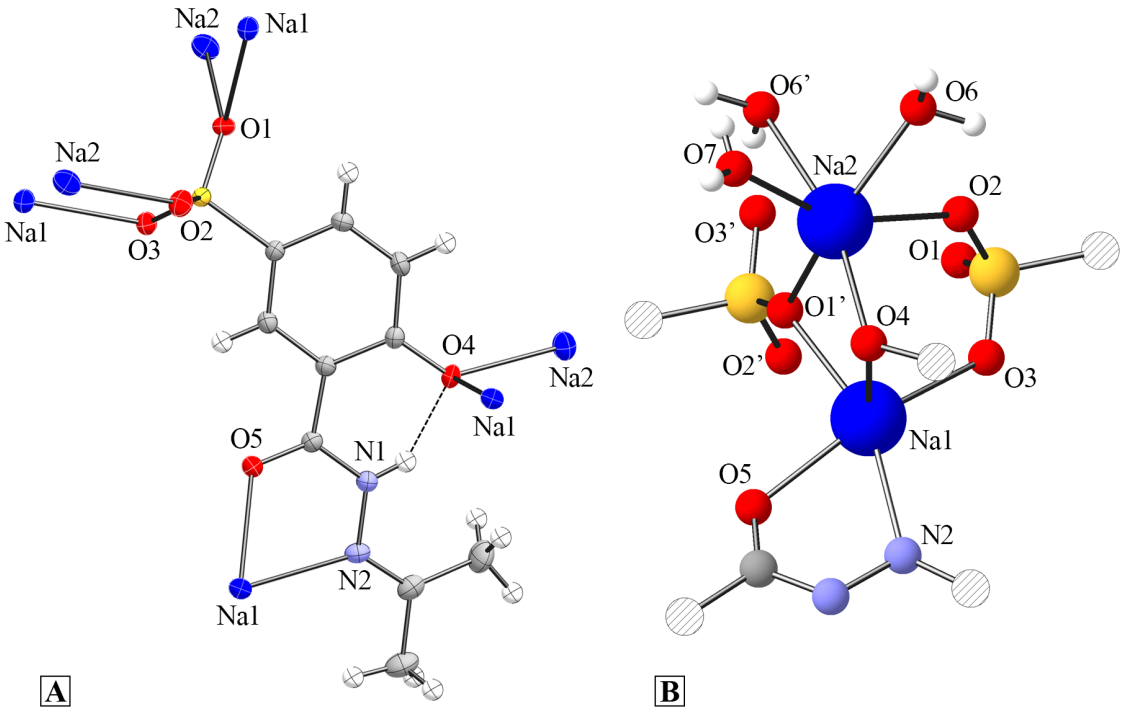


Figure 41. Vue ORTEP avec numérotation partielle des atomes de la complexation du ligand $\mathbf{L^{Ac}}$ dans le complexe $Na_2\mathbf{L^{Ac}}$ (A) et vue des sphères de coordinations des deux atomes de sodium (B). Par soucis de clarté seuls les atomes participants directement à la coordination sont affichés en (B), le reste du ligand étant symbolisé par une sphère hachurée. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

Les deux molécules d'eau O6 et O6' sont pontant μ^2 entre deux atomes Na2 et Na2', par conséquent les atomes de sodium de la structure sont organisées en complexes tétranucléaires linéaires, ponté par six ligands en plus des deux molécules d'eau (**Figure 42 A**). Au totale le complexe tétranucléaire est lié à seize autres complexes via huit ligands, eux même liés à quatre complexes chacun.

Le long de l'axe ***a*** les complexes forment des piliers compactes ou chaque complexe est lié à un autre à ses deux extrémités via deux sulfonates pontants (**Figure 42 B**). Le long de l'axe ***b*** chaque pilier est lié à deux autres via deux double connexions, chacune composée

de deux ligands placés en tête bèche faisant le lien avec leurs fonctions acyle-hydrazones et phénolates (**Figure 42 C**). Et enfin selon l'axe ***c*** le réseau est constitué des piliers liéss via un ligand à deux autres complexes, le ligand étant coordiné à deux complexes sur un sulfonate et un complexe pour chaque fonction acyle-hydrazone et phénolate.

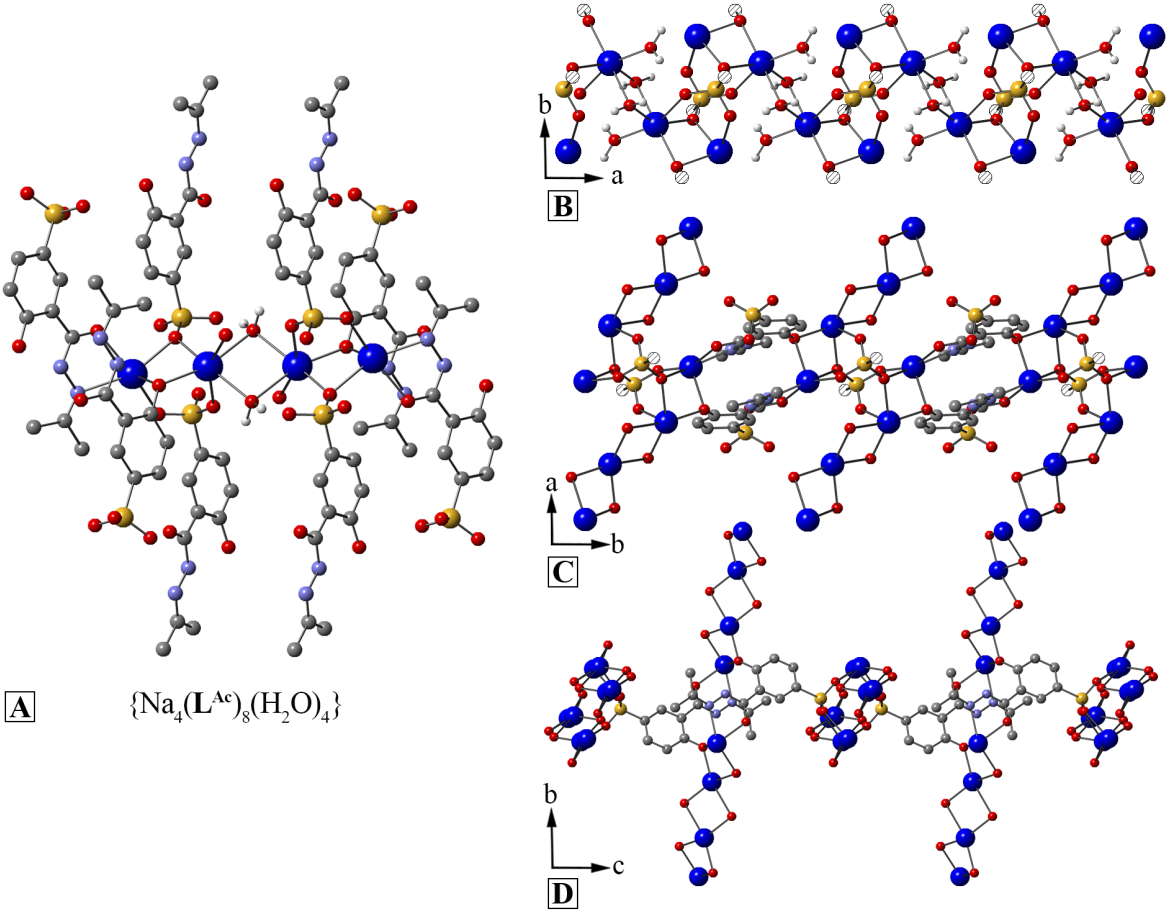


Figure 42. Structure du complexe tétranucléaire $\{Na_4(\mathbf{L}^{Ac})_8(H_2O)_4\}$ (gauche) et réseaux formés le long des axes ***a***, ***b*** et ***c*** entre ces complexes (droite). Par soucis de clarté certain atomes ne participant pas à la formation des réseaux ne sont pas inclus, dans certain cas seul la fonction pontante du ligand est affichée et le reste de la molécule est symbolisée par une sphère hachurée. Atomes : Na (Bleu) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

Ainsi le polymère de coordination est composé d'un assemblage de colonnes organiques et inorganique le long de l'axe ***a***, comme on peut le voir **Figure 43 A**. Afin d'en déterminer une topologie, on peut considérer le nœud issue du centroïde du complexe tétranucléaire ainsi que le nœud issue du ligand, formant un réseau de coordination (4,8) qui est un sous réseau de la topologie de code *alb* (de la base de donné « Reticular Chemistry Structure Resource » [67a]) de coordination (6,12) (**Figure 43 B**).

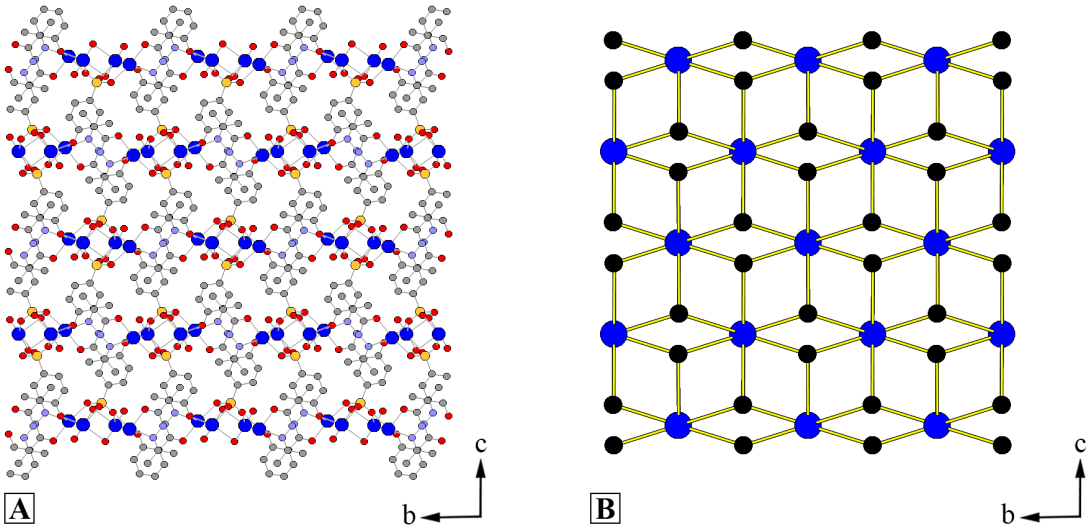


Figure 43. Structure de $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ (A) et réseau simplifié décrivant sa topologie (B) vue dans le plan ***bc***. Atomes : Na (bleu) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris). Nœuds : octavalent (bleu) ; tétravalent (noir).

La topologie de $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ vue dans le plan ***bc*** (**Figure 43 B**) est comparable à la déformation légère des structures lamellaire de $CdCl_2$ ou CdI_2, aussi connu sous le nom de brucite (du minéral $Mg(OH)_2$).

Table 9. Sélection de distances de $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$.

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(SO_3) μ^2 **O1-Na1**	2.378(2)	(SO_3) **O2-Na2**	2.485(2)
(SO_3) **O3-Na1**	2.386(2)	(Ph-O) μ^2 **O4-Na2**	2.346(2)
(Ph-O) μ^2 **O4-Na1**	2.371(2)	(H_2O) μ^2 **O6-Na2**	2.376(3)
(N,O) **O5-Na1**	2.361(2)	(H_2O) μ^2 **O6'-Na2**	2.593(2)
(N,O) **N2-Na1**	2.520(2)	(H_2O) **O7-Na2**	2.309(3)
(SO_3) μ^2 **O1-Na2**	2.418(2)		

Complexe de potassium avec le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$

Enfin, le complexe $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(H_2O)]$ ($K_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$) cristallise sous la forme d'un polymère de coordination 3-D dans le groupe d'espace C 2/c (**Figure 44**). La structure contient un ligand et trois atomes de potassium cristallographiquement différents. Le ligand est coordiné à huit atomes potassium par ses fonctions acyle-hydrazone, sulfonate et phénolate dans un mode de coordination μ^2 pour O1, O4 et O5. La structure du ligand montre une

liaison hydrogène intramoléculaire entre le phénolate et l'hydrogène de l'hydrazone. On peut noter que les deux atomes de l'acyle-hydrazone du ligand sont pontants μ^2. Une sélection de distances est indiquée **Table 10**.

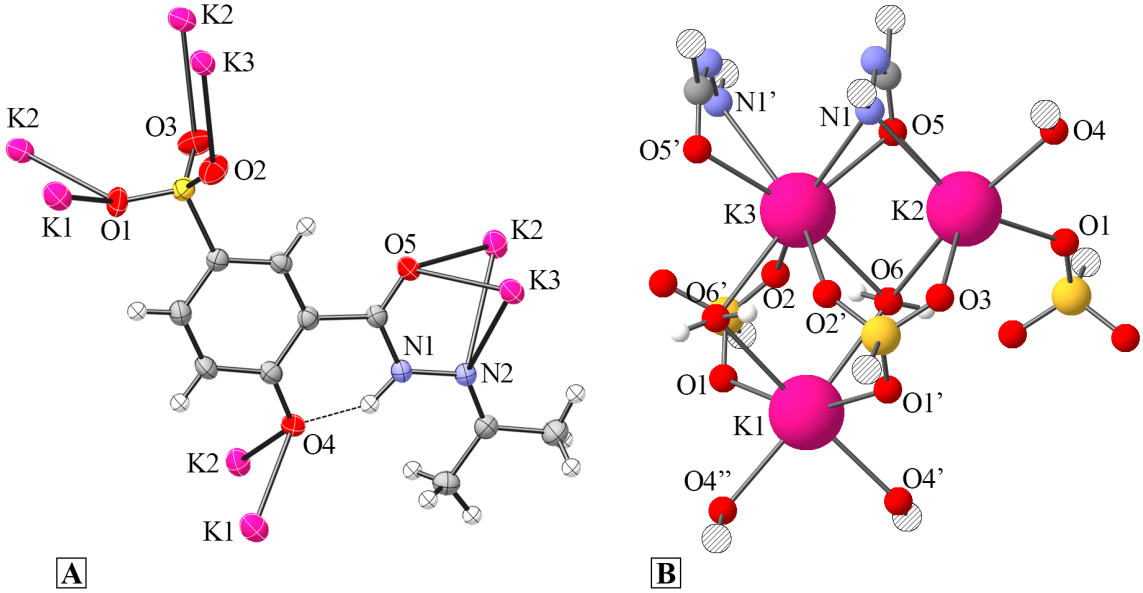


Figure 44. Vue ORTEP avec numérotation partielle des atomes de la complexation du ligand $\mathbf{L^{Ac}}$ dans le complexe $K_2\mathbf{L^{Ac}}$ (A) et vue des sphères de coordination des trois atomes de potassium (B). Par soucis de clarté seuls les atomes participants directement à la coordination sont affichés en (B), le reste du ligand étant symbolisé par une sphère hachurée. Les liaisons hydrogène sont représentées par des pointillées noirs. Les ellipsoïdes contiennent 50 % de la densité électronique.

La sphère de coordination de K1 est occupée par deux fonctions phénolate et deux sulfonate de quatre ligands différents ainsi que de deux molécules d'eau pour une géométrie octaédrique déformée. La sphère de K2 est occupée par deux fonctions sulfonate, un phénolate et une acyle-hydrazone de quatre ligands différents ainsi que d'une molécule d'eau pour une géométrie octaédrique déformée. La sphère de K3 est occupée par deux sulfonates, deux molécules d'eau et deux fonctions acyle-hydrazone pour une géométrie carrée prismatique déformée.

Cela résulte en la formation d'un réseau de coordination densément ponté selon l'axe ***c*** composé des ions K1, K2 et K3 pontés par les sulfonates, les molécules d'eau et les fonctions phénolates et acyle-hydrazone en modes de coordinations μ^4, μ^3, μ^2 et μ^2 respectivement (**Figure 45**).

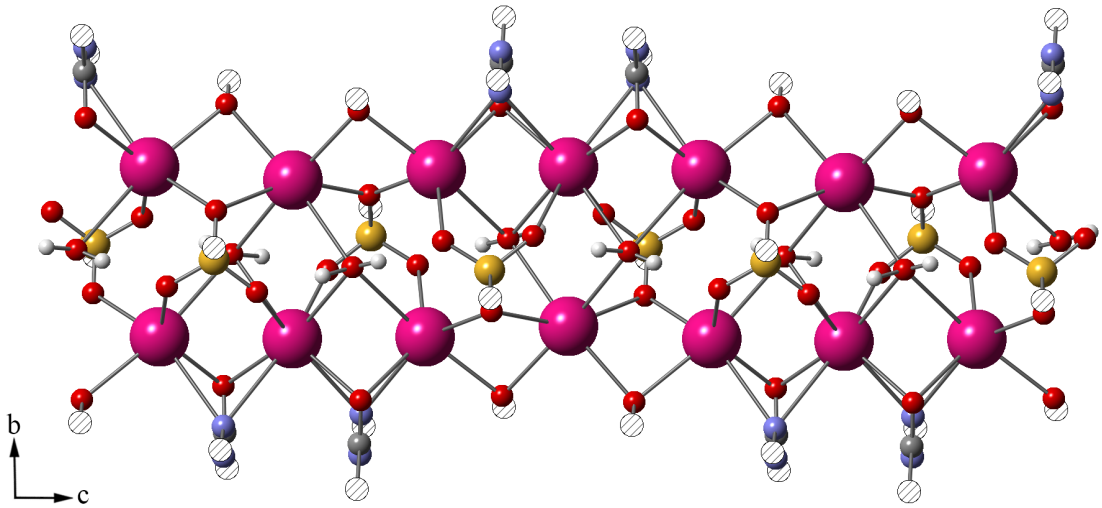


Figure 45. Réseau de $K_2\mathbf{L}^{Ac}$ le long de l'axe ***c***. Par soucis de clarté seuls les atomes participants directement à la coordination sont affichés, le reste du ligand étant symbolisé par une sphère hachurée. Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

Ces colonnes sont liées entre elle par les ligands, on observe la formation de réseaux 2-D formant un plan perpendiculaire à ***c*** le long de l'axe ***b***. Ces réseaux sont formés de ligands inclus dans le plan coordinés chacun à trois colonnes formant un réseau à pavage hexagonale (**Figure 46 A**).

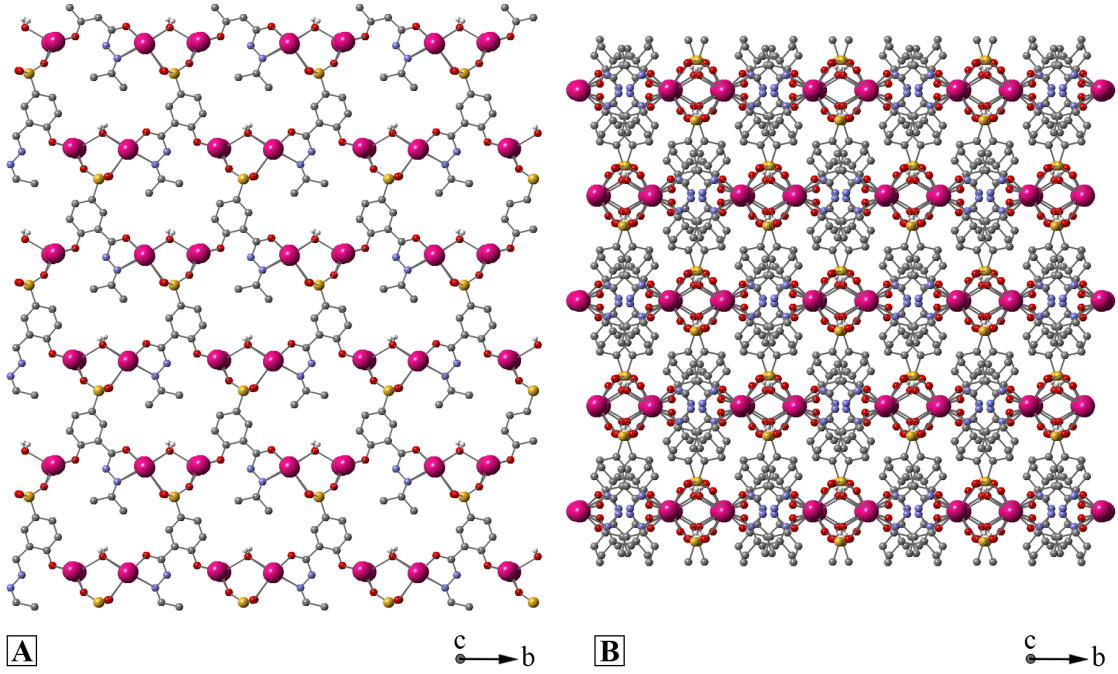


Figure 46. Réseau 2-D à pavage hexagonal formé dans le plan perpendiculaire à ***c*** suivant l'axe ***b*** (A) et superposition de ces plans dans le cristal vue le long de l'axe ***c*** (B). Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

On peut voir **Figure 45** que le long de l'axe ***c*** la disposition des ligands pontants la colonne change avec une périodicité de quatre, par conséquent les réseaux 2-D dans le cristal sont alignés selon ***c*** avec une périodicité de quatre dont on peut voir la projection sur le plan perpendiculaire à ***c*** incluant l'axe ***b*** **Figure 46 B**.

Ainsi le cristal est formé de plans bien définis contenant les ligands, traversés perpendiculairement par des colonnes d'ions potassium pontés. Ces plans forment un angle de 39° avec le plan ***ab*** (**Figure 47**).

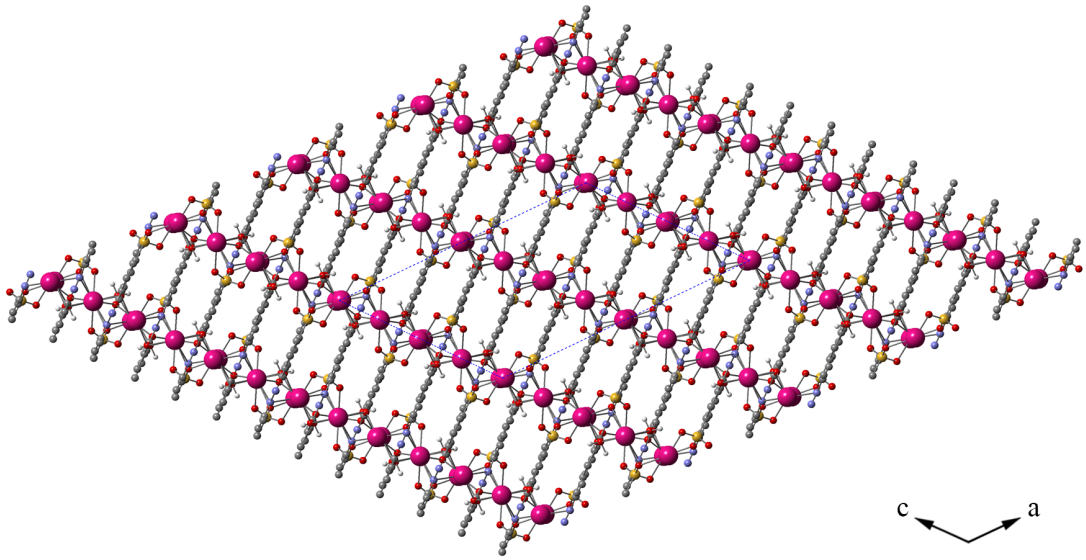


Figure 47. Structure de K_2L^{Ac} vue selon le plan ***ac*** formant une structure montrant un assemblage de couche et de piliers dite « pillared layer structure ». Atomes : K (rose) ; S (jaune) ; O (rouge) ; N (bleu) ; C (gris) ; H (blanc).

Table 10. Sélection de distances de K_2L^{Ac}

	Distance (Å)		**Distance (Å)**
(SO_3) μ^2 **O1-K1**	2.667(7)	(SO_3) **O2-K3**	2.859(7)
(Ph-O) μ^2 **O4-K1**	2.672(3)	(N,O) μ^2 **O5-K3**	2.697(3)
(SO_3) μ^2 **O1-K2**	2.665(3)	(N,O) μ^2 **N2-K3**	3.084(4)
(SO_3) **O3-K2**	2.717(4)	(H_2O) μ^3 **O6-K1**	2.967(3)
(Ph-O) μ^2 **O4-K2**	2.645(5)	(H_2O) μ^3 **O6-K2**	3.091(5)
(N,O) μ^2 **O5-K2**	2.676(3)	(H_2O) μ^3 **O6-K3**	2.918(3)
(N,O) μ^2 **N2-K2**	3.029(5)		

En raison de la grande interconnexion des nœuds potentiels du réseau, il est difficile de considérer une simplification particulière du réseau et donc d'en définir une topologie représentative.

3.4. Paramètres influençant la formation des réseaux de coordination

Nous avons pu observer que des complexes de lithium, sodium, potassium et baryum portants deux ligands dérivés de 5-sulfosalicyliquehydrazone formaient des réseaux de coordination de différentes dimensionnalités montrant de nombreux arrangements différents de leurs constituants. Une des pierres angulaires de l'étude des MOFs et polymères de coordinations est le contrôle de la structure du réseau formée à partir de la sélection avisée de ses constituants. Cette sélection est permise par la connaissance de la géométrie et la coordinance adopté par chaque élément du complexe lors de son inclusion dans un réseau, en fonction des autres éléments du réseau. Par exemple, les réseaux formés à partir des carboxylates et des métaux de transitions ont été suffisamment étudiés pour permettre à ce que qu'une bonne partie des exemples récents de cette famille présente une structure prédite en amont de la synthèse.

Dans le cas des complexes à ligands sulfonates et des complexes de métaux alcalins et alcalino-terreux, ce niveau de prédiction est loin d'être atteint pour plusieurs raisons. D'une part, il n'existe comparativement que peu d'exemples de complexes montrant un réseau de coordination de métaux alcalins et alcalino-terreux comme il n'existe qu'un nombre restreint d'exemples de réseau impliquant un ligand portant un dérivé sulfonate. Par conséquent les réseaux impliquant ces deux éléments sont en nombre très réduit. D'autre part, les métaux alcalins et alcalino-terreux montrent une grande diversité de coordination, que cela soit en termes de nombre de ligands ou de géométries acceptés. Ce manque de constance rend difficile la prédiction du comportement de l'ion dans un réseau donné.

Ainsi, nous allons présenter dans la suite quelques « clés de lecture » des réseaux obtenus comme l'influence de la taille et de l'électronégative du métal ou les facteurs modulant la connectivité des ligands utilisées dans nos cas spécifiques.

Solvants de cristallisation

Les complexes présentés ont été obtenus dans deux systèmes de solvants différents avec des conséquences drastiques sur la structure obtenue. Du fait de la densité électronique plus répartie des molécules de DMF elles présentent une capacité de coordination moindre que les molécules d'eau. De plus, au contraire de l'eau la molécule de DMF ne propose pas de sites donneurs de liaisons hydrogène, qui ont tendance à stabiliser le sulfonate, diminuant ainsi sa disponibilité vis-à-vis du métal. En conséquence, l'utilisation du solvant DMF en place de l'eau a pour effet de limiter la compétition à la coordination ligand-métal, favorisant donc une plus grande dimensionnalité du réseau en augmentant le nombre d'interactions croisées ligand-métal. Par exemple, les atomes de potassium du complexe $K_2\mathbf{L}^{S}$ sont occupés par de l'eau tandis que le phénolate du ligand est non coordinant.

On remarquera que les conditions de cristallisations DMF/Et_2O n'ont permis d'observer la formation de monocristaux quand dans le cas du sel de potassium de $\mathbf{L}^{S}$, ce qui évidemment limite les possibilités de comparaisons avec les autres systèmes. Cette absence peut être liée à des différences de solubilité des complexes dans le DMF, le ligand $\mathbf{L}^{Ac}$ y étant moins soluble que $\mathbf{L}^{S}$. La faible solubilité d'un complexe pouvant entrainer une cristallisation trop rapide lors de l'addition de diéthyléther. Enfin, alors que la DMF a un rôle structurale limité dans le complexe $[K_2(\mathbf{L}^{S})(DMF)_2]$, ou elle stabilise la sous-unité tétranucléaire de potassium sans prendre part au développement du réseau, on observe un rôle de l'eau très important dans la formation des structures.(**Figure 48**.)

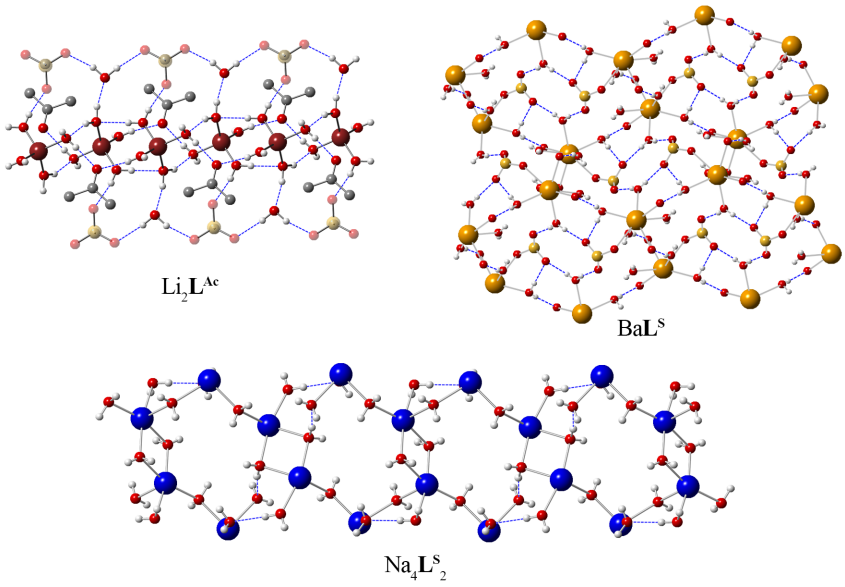


Figure 48. Réseaux de liaisons hydrogène et réseau de coordination M-H_2O des complexes $Li_2\mathbf{L}^{Ac}$, $Ba\mathbf{L}^{S}$ et $Na_4\mathbf{L}^{S}_2$. Les liaisons hydrogène sont représenté en tirets bleu.

Ainsi les réseaux de liaisons hydrogène que forment les molécules d'eau dans les structures de lithium contrôlent le packing de ces complexes discrets, il en est de même avec la structure lamellaire de Ba$\mathbf{L}^{S}$ ou les polymères de coordinations 2-D formé par le métal et le ligand sont séparés par des couches consistant en un réseau de liaisons hydrogène. On observe également des polymères de coordination M-H_2O dans les structures de $Na_4\mathbf{L}^{S}_2$ et $K_2\mathbf{L}^{S}$ mettant en place l'une des directions du réseau 2-D.

Nature de l'ion métallique

Les métaux des premières et deuxièmes lignes ne montrent pas de préférences en ce qui concerne la géométrie de la coordination, cela est dû à l'absence d'effet de stabilisation du champ des ligands, au contraire donc des éléments d. Ainsi les métaux alcalins et alcalino-terreux se comportent comme une « sphère » pouvant se coordiner librement aux ligands suffisamment proches et montrent en l'absence d'autres contraintes une répartition sphérique des ligands diminuant les contraintes stériques.[71]

Trois paramètres sont à prendre en compte pour comparer les métaux utilisés. La taille de l'ion métallique va faire varier le nombre moyen de coordination, les plus grands ions possédant plus de place à leur surface que pourront occuper les ligands et sont connus pour leurs nombres de coordination plus haut. On trouve dans la littérature un nombre moyen de coordination de quatre pour le lithium, six pour le sodium et huit pour le potassium et le baryum. Ce nombre de coordination va influencer la structure en modulant le nombre de ligand se liant au centre métallique et donc les possibilités de couplages croisés entre métaux, dont dépendent l'existence et la dimensionnalité des réseaux de coordination.

L'électronégativité du métal est également à prendre en compte, elle diminue lorsque l'on descend dans le tableau périodique et avec la taille participe à la classification de dureté des ions métalliques selon la théorie HSAB, les atomes de lithium, sodium et potassium sont considérés comme dur mais montre différentes préférence dans les ligands. Les atomes les plus électronégatifs ont tendance à se coordiner aux molécules neutres telles que l'eau tandis que la préférence vers les anions sulfonate et phénolate sera plus marquée pour les atomes les moins électronégatifs formant des liaisons ayant un caractère ionique plus élevé. Les molécules de solvant étant moins aptes que les ligands à former des polymères de coordinations, la sélectivité du ligand vis-à-vis de l'eau ou la sélectivité de certaines fonctions du ligand auront une grande influence sur les réseaux formés.

Enfin, la charge est à prendre en compte car elle modifie la proportion de ligand vis-à-vis du métal. Dans la structure, le métal et le ligand ont souvent une connectivité et une

géométrie différentes. Ainsi, moduler la proportion entre ces deux entités va permettre d'aboutir à des topologies différentes pour les mêmes connectivités.

On peut trouver **Table 11**, **Table 12** et **Table 13** un résumé des principales caractéristiques des centres métalliques dans les complexes présentés dans ce chapitre.

Table 11. Caractéristiques des centres métalliques de $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ et $Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$.

	$Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$		$Li_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$	
Rayon ionique	0,60		0,60	
Electronégativité*	0,98		0,98	
Métal	Li1	Li2	Li1	Li2
Coordination	**5**	**4**	**4**	**4**
M-H_2O	3	4	2	4
Distance M-H_2O	2,080	1,948	1,901	1,926
M-(N,O)	1	-	1	-
Distance N	N 2,196	-	N 2,110	-
M-(N,O) O	O 2,055		O 1,992	

Les rayons et distances moyennes sont indiqués en Å. * En fonction des unités de Pauling.[72]

Table 12. Caractéristiques des centres métalliques de $Na_4\mathbf{L}^{\mathbf{S}}{}_2$, $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$, $Ba\mathbf{L}^{\mathbf{s}}$ et $Ba\mathbf{L}^{\mathbf{s}}$.

	$Na_4\mathbf{L}^{\mathbf{S}}{}_2$				$Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$		$Ba\mathbf{L}^{\mathbf{s}}$	$Ba\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$
Rayon ionique	0,95				0,95		1,48	1,48
Electronégativité*	0,93				0,93		0,89	0,89
Dimensionnalité	2-D				3-D		2-D	1-D
Métal	Na1	Na2	Na3	Na4	Na1	Na2	Ba	Ba
Coordination	**5**	**5**	**6**	**5**	**5**	**6**	**8**	**8**
M-H_2O	3	3	5	4	-	3	4	4
Distance M-H_2O	2,392	2,374	2,435	2,375	-	2,426	2,762	2,752
M-SO_3	-	-	1	1	2	2	1	1
Distance M-SO_3	-	-	2,736	2,250	2,382	2,452	2,736	2,804
M-(Ph-O)	-	-	-	-	1	1	1	1
Distance M-(Ph-O)	-	-	-	-	2,371	2,346	2,747	2,751
M-(N,O)	1	1	-	-	1	1	1	1
Distance N	2,506	2,110		-	2,520	2,530	2,959	3,073
M-(N,O) O	2,367	1,992			2,361	2,342	2,775	2,722

Les rayons et distances moyennes sont indiqués en Å. * En fonction des unités de Pauling.[72]

On note que pour les complexes de lithium la sphère de coordination est occupée entièrement par des molécules d'eau pour un ion par structure et que seule la fonction (N,O) du ligand est coordinante. La coordination de façons terminale du ligand résulte en l'absence de réseaux de coordination, cette coordination sur un seul site peut s'expliquer par les propriétés intrinsèques du métal discutés précédemment ainsi que par la forte présence d'eau stabilisant les fonctions sulfonates et occupant les sphères de coordination des atomes de lithium dont la faible taille ne leurs permet que d'accepter un nombre restreint de ligands dans leurs sphères de coordination.

Dans les complexes $Na_4\mathbf{L}^{\mathbf{S}}{}_2$ et $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{s}}$ on observe la coordination des fonctions (N,O) et sulfonates, cette connectivité supplémentaire du ligand résulte en la formation de polymères de coordinations 2-D. Les tailles supérieures de ces ions leurs permettent d'accepter un plus grand nombre de liaisons de coordinations, les molécules d'eau peuvent alors former des réseaux M-(H_2O) participant à la formation du polymère de coordination.

Table 13. Caractéristiques des centres métalliques de $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(DMF)_2]$, $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{s}}$ et $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$.

	$[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{S}})(DMF)_2]$		$K_2\mathbf{L}^{\mathbf{s}}$		$K_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$		
Rayon ionique	1,33		1,33		1,33		
Electronégativité*	0,82		0,82		0,82		
Dimensionnalité	3-D		2-D		3-D		
Métal	K1	K2	K1	K2	K1	K2	K3
Coordination	**7**	**6**	**7**	**5**	**6**	**6**	**7**
M-H_2O	-	-	1	2	2	1	1
Distance M-H_2O	-	-	2,752	2,737	2,967	3,091	2,918
M-DMF	2	1	-	-	-	-	-
Distance M-DMF	2,720	2,648	-	-	-	-	-
M-SO_3	3	4	5	3	2	2	2
Distance M-SO_3	2,885	2,888	2,843	3,130	2,667	2,691	2,859
M-(Ph-O)	-	1	-	-	2	1	-
Distance M-(Ph-O)	-	2,597	-	-	2,672	2,645	-
M-(N,O)	1	-	1/2	-	-	1	2
Distance N	2,984	-	-	-	-	3,029	3,084
M-(N,O) O	2,633		2,701		-	2,676	2,697

Les rayons et distances moyennes sont indiqués en Å. * En fonction des unités de Pauling.[72]

Les complexes Ba$\mathbf{L}^{s}$ et Ba$\mathbf{L}^{Ac}$ sont les seuls exemples ou le ligand est coordinant également par la fonction phénolate ne formant pas un réseau 3-D mais 2-D et 1-D respectivement. Cela peut être dû à la présence importante d'eau nécessaire pour compléter la grande sphère de coordination du baryum, que les ligands ne peuvent occuper complètement.

Enfin, les complexes $Na_2\mathbf{L}^{Ac}$, $[K_2(\mathbf{L}^{S})(DMF)_2]$ et $K_2\mathbf{L}^{Ac}$ formant des réseaux tridimensionnels ont tous la particularité de se coordiner aux trois fonction du ligands et de posséder une faible quantité de molécules de solvants (H_2O, DMF). Ils forment des sous-unités de construction consistant soit en complexes tétranucléaires ($Na_2\mathbf{L}^{Ac}$ $[K_2(\mathbf{L}^{S})(DMF)_2]$) connectés entre eux dans les trois directions de l'espace via les ligands tripodes ou en réseaux 1D connectés entre eux dans les deux autres dimensions par les ligands tripodes formant un réseaux dense très organisé ($K_2\mathbf{L}^{Ac}$).

Propriétés des ligands

Les ligands utilisés ont la particularité de présenter trois fonctions coordinantes différentes connus pour former des complexes de coordination avec les métaux alcalins et alcalino-terreux.[73]

La fonction acyle-hydrazone (N,O) est une fonction neutre dont on retrouve trois mode de coordinations distincts dans les complexes présentés lors de ce chapitre. La fonction est chélatante N,O coordinée dans la majorité des cas (les complexes de lithium, de sodium et de baryum ainsi que $[K_2(\mathbf{L}^{S})(DMF)_2]$) mais on la trouve aussi uniquement O coordinée dans le complexe $K_2\mathbf{L}^{S}$ et, plus étonnement, pontante (μ^2-N,μ^2-O) dans le complexe $K_2\mathbf{L}^{Ac}$ (**Figure 49**).

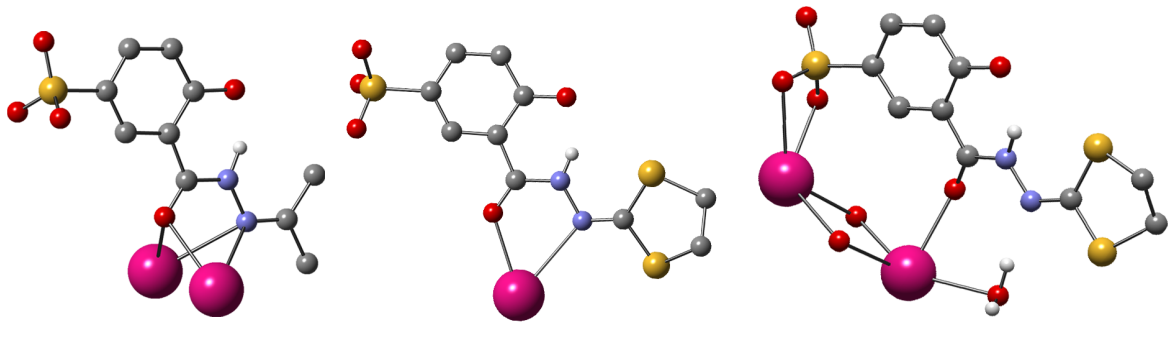


Figure 49. Modes de coordination de la fonction acyle-hydrazone.

De par sa chélation c'est la fonction du ligand qui impose la géométrie la plus rigide, on observe une liaison M-O plus courte en moyenne de 10 % que M-N dont le rapport varie peu. Le mode de coordination vue dans le complexe $K_2\mathbf{L}^{S}$ semble être dû à des contraintes stériques issues du packing des réseaux 2-D et à la traction du sulfonate qui prend part à un réseau densément interconnecté.

La fonction phénolate est une fonction anionique donneuse d'oxygène, comme vue partie 3.1 on trouve dans la littérature de nombreux exemples de telles fonctions participant à des réseaux de coordination de métaux alcalin et alcalino-terreux.

Parmi les structures étudiées, c'est la fonction qui semble montrer la moins bonne affinité avec les métaux puisqu'elle ne participe à la coordination que dans la moitié des cas. Pour autant, sa participation à la coordination favorise la formation de réseaux 3-D en permettant un nombre accru d'interactions croisées entre métaux. On observe les modes de coordinations terminal et pontant μ^2 avec un angle entre les liaisons M-O et C-O compris entre 105° et 135° (**Figure 50**).

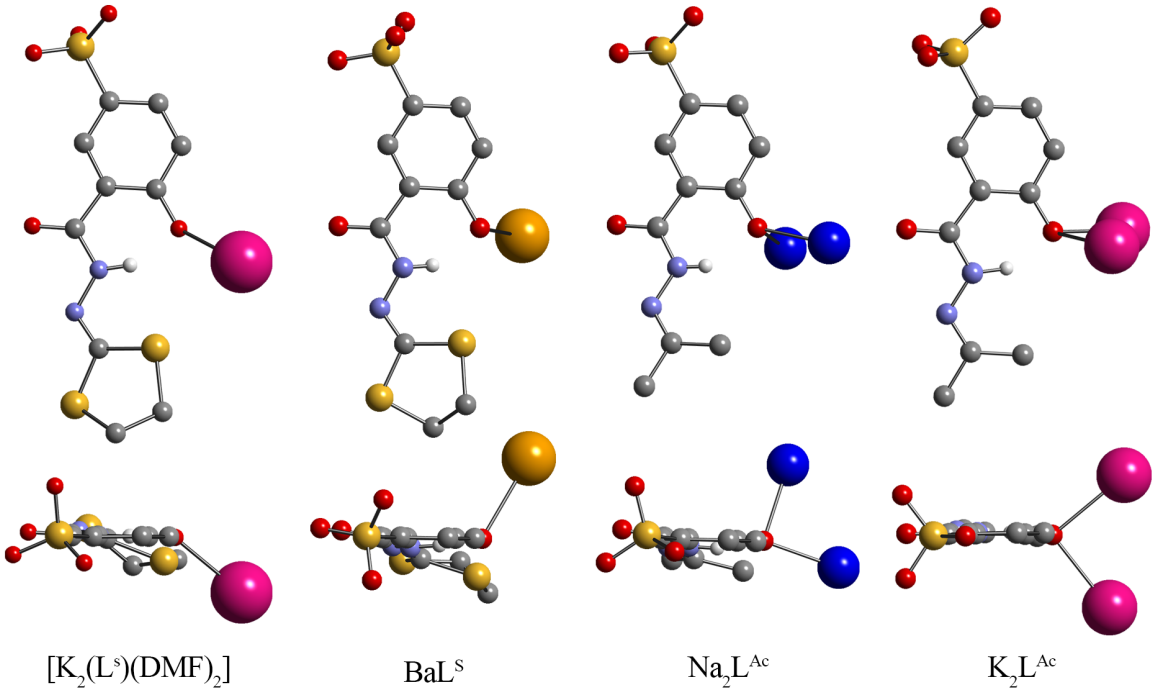
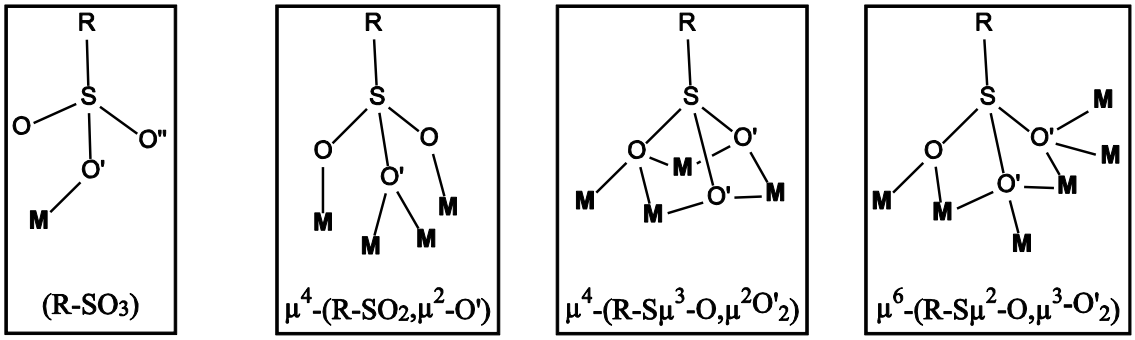


Figure 50. Modes de coordination de la fonction phénolate.

On peut rationaliser la préférence des métaux pour les fonctions sulfonate et acyle-hydrazone par la présence d'une liaison hydrogène entre le phénolate et l'hydrogène de l'acyle hydrazone le rendant moins disponible pour la coordination. De plus c'est également la fonction dont la charge est la plus localisée favorisant donc la formation de liaisons ioniques avec les éléments les moins électronégatifs. L'angle formé entre le

phénolate et le métal dans le complexe $[K_2(\mathbf{L}^{S})(DMF)_2]$ joue un rôle important dans la topologie spécifique du réseau.

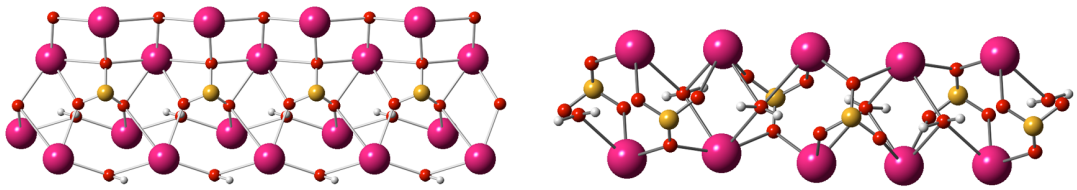
La fonction sulfonate est considérée comme relativement molle ce qui explique sa tendance à former des liaisons hydrogène plutôt que des liaisons de coordination pour les complexes de lithium. Pour les autres complexes on observe une coordination d'un ou plusieurs sulfonates sur tous les ions métalliques à l'exception de deux des quatre atomes de sodium dans le complexe $Na_4\mathbf{L}^{S}_2$. Cette fonction peut montrer un grand nombre de modes de coordinations potentiel dont quatre modes différents ont été observés dans les complexes étudiés (**Figure 51**).



Na_4L^{S} ; BaL^{S} ; BaL^{Ac} Na_2L^{Ac} ; K_2L^{Ac} $[K_2(L^{S})(DMF)_2]$ K_2L^{S}

Figure 51. Modes de coordination du sulfonate dans les complexes étudiés.

La charge du sulfonate est partagée entre les trois atomes d'oxygène comme le montre les distances de liaisons S-O similaires. Il est considéré comme peu directeur, la fonction se comportant comme une sphère coordinatrice pouvant s'accommoder via ses nombreux modes de coordination disponible à de nombreux arrangement de métaux différent. De par sa propension à former des ponts entres les atomes métalliques, cette fonction a participé à la formation des réseaux de coordination via la formation de complexes tétranucléaires ($[K_2(\mathbf{L}^{S})(DMF)_2]$ et $Na_2\mathbf{L}^{Ac}$) et de polymère de coordinations M-(SO_3)-M ($K_2\mathbf{L}^{Ac}$ et $K_2\mathbf{L}^{S}$) (**Figure 52**)



K_2L^{S} K_2L^{Ac}

Figure 52. Réseaux de potassium pontés par la fonction sulfonate dans $K_2\mathbf{L}^{S}$ et $K_2\mathbf{L}^{Ac}$.

Les complexes portant le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ sont généralement plus denses et plus réguliers que les complexes avec le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$. Cela est dû à la plus petite taille des deux méthyles vis à vis du dithiolane diminuant ainsi l'espace nécessaire à la partie non coordinante du ligand et rapprochant mécaniquement les sous unités de coordination (complexes polynucléaires, réseaux inorganiques de coordination…). De plus, contrairement au ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ est presque parfaitement plan, cela facilite les superpositions des ligands. Ces différences stériques entre les ligands se répercutent par la formation de réseaux de coordination de plus hautes dimensionnalités pour les complexes $Na_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ et $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ (3-D) que les complexes $Na_4\mathbf{L}^{\mathbf{S}}{}_2$ et $K_2\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ (2-D).

3.5. Conclusions

Le travail réalisé pour ce chapitre fait suite à la découverte d'un « metal-organic framework » (MOF) formé par le sel de potassium du ligand 5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane ($\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$), lors de l'étude systématique de la chimie de coordination de ligands issus du 2-salicyloyhydrazono-1,3-dithiolane discutée **chapitre 2**.

Les MOF sont caractérisés par la présence dans leurs structures cristallines de vide potentiellement accessibles par des molécules extérieures sous la forme de canaux traversant la structure ou de réseaux de canaux interconnectés décrivant alors une porosité. L'accès à des cavités au sein de la structure a permis le développements d'un ensemble d'applications spécifiques comme la catalyse hétérogène, la délivrance progressive de molécules actives ou la purification et le stockage de gaz par exemple.

Le complexe $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(DMF)_2]$ contient 40 % d'espace vide et montre deux séries de canaux le long de l'axe cristallographique ***c*** dont le plus grand d'entre eux possède un diamètre effectif de 6 Å, ce qui est comparable à la taille des pores de zéolithes dit moyens. Bien que les propriétés d'adsorption des gaz n'ont pas encore pu être mesuré, le complexe $[K_2(\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}})(DMF)_2]$ présente un intérêt en soit comme étant un des rares exemples de MOFs de métaux alcalins supportés par un ligand sulfonate. De plus, ce complexe présente une topologie n'ayant été observé à ce jour qu'une seule fois, caractérisée par la coordination entre deux nœuds trigonales et hexaédriques dont la projection sur l'axe cristallographique ***c*** forme un pavage de Kagome.

Ce premier exemple a été suivi par l'étude de la coordination des ligands $\mathbf{L}^{\mathbf{S}}$ et 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane $\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$ avec les métaux alcalins et alcalino-terreux de lithium, sodium, potassium et baryum. La cristallisation des sel métalliques correspondants

de $\mathbf{L^S}$ et $\mathbf{L^{Ac}}$ dans le système de solvant H_2O/Acétone à permis la formation des sels de complexes discrets $[Li_2(\mathbf{L^S})(H_2O)_5]\cdot H_2O$ et $[Li(\mathbf{L^{Ac}})(H_2O)_2][Li(H_2O)_4]\cdot H_2O\cdot OC_3H_6$ ainsi que la formation des polymères de coordinations 2-D $[Na_4(\mathbf{L^S})_2(H_2O)_{22}]\cdot 2H_2O$, $[K_2(\mathbf{L^S})(H_2O)_2]$, $[Ba(\mathbf{L^S})(H_2O)_4]$ et des polymères de coordination 3-D $[Na_2(\mathbf{L^{Ac}})(H_2O)_2]$ et $[K_2(\mathbf{L^{Ac}})(H_2O)]$.

Cette étude a permis de montrer la formation de polymères de coordination décrivant différentes agrégations du ligand autour du métal et une sélectivité entre les sites de coordinations du ligand et les molécules de solvants rationalisée par l'électronégativité et la taille des cations métalliques. Ce qui a permis d'observer une évolution de la dimensionnalité en fonction du cation métallique et du ligand utilisé.

Fort de ces enseignements, on peut imaginer le développement de nouveaux MOFs à partir de variations du ligand, notamment par le remplacement de la fonction phénolate du ligand par un site de coordination plus apte à se coordiner aux ions étudiés et donc favorisant une plus haute connectivité du ligand et, par-là, la formation de réseaux 3-D. Une autre voie de développement est l'utilisation de ligands moins coordinants que l'eau vue son importante influence sur les réseaux formés.

Enfin, l'étude de la stabilité de la structure et des propriétés d'adsorptions des gaz du complexe $[K_2(\mathbf{L^{Ac}})(DMF)_2]$ sont à court terme les prochaines étapes faisant suite à la découverte de cette structure très intéressante.

3.6. Références

[1] Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Ohrstrom, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.

[2] a) Batten, S. R.; Suzanne, M. N.; Turner, D. R. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application* RSC Publishing, 2009.
b) MacGillivray, L. R. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application*; Wiley, 2010.
c) Farruseng, D. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*; Wiley, 2011.

[3] a) Kubel, F.; Strahle, J. *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 272.
b) Venkataraman, D.; Lee, S.; Moore, J. S.; Zhang, P.; Hirsch, K. A.; Gardner, G. B.; Covey, A. C.; Prentice, C. L. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2030.
c) Chen, J. X.; Tang, X. Y.; Chen, Y.; Zhang, W. H.; Li, L. L.; Yuan, R. X.; Zhang, Y.; Lang, J. P. *Cryst. Growth. Des.* **2009**, *9*, 1461.

[4] Buser, H. J.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704.

[5] a) Hofmann, K. A.; Küspert, F. *Anorg. Chem.* **1897**, *15*, 204.
b) Rayner, J. H.; Powell, H. M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.

[6] a) Iwamoto, T.; Miyoshi, T.; Miyamoto, T.; Sasaki, Y.; Fujiwara, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1174.
b) Iwamoto, T.; Nakano, T.; Morita, M.; Miyoshi, T.; Miyamoto, T.; Sasaki, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 313.
c) Miyoshi, T.; Iwamoto, T.; Sasaki, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 59.
d) Mathey, Y.; Mazières, C.; Setton, R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 1.
e) Nishikiori, S. I.; Iwamoto, T.; Yoshino, Y. *B Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2236.
f) Nishikiori, S.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1984**, 319.
g) Hasegawa, T.; Nishikiori, S.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1985**, 1659.
h) Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *Chem. Lett.* **1988**, 1729.

[7] a) Kinoshita, Y.; Matsubara, T.; Higuchi, T.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1959**, *32*, 1221.
b) Carreck, P. W.; Goldstein, M.; McPartlin, E. M.; Unsworth, W. D. *J. Chem. Soc. D.* **1971**, 1634.

[8] a) Wells, A. F. *Three-dimensional Nets and Polyhedra*; Wiley-Interscience, 1977.
b) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*; 5th ed.; Oxford University Press, 1984.

[9] a) Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962.
b) Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
c) Robson, R. *J. Chem. Soc. Dalton* **2000**, 3735.

[10] Mautner, F. A.; Goher, M. A. S. *Cryst. Res. Technol.* **1990**, *25*, 1271.

[11] Wang, X. Y.; Li, B. L.; Zhu, X.; Gao, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3277.

[12] Jensen, P.; Price, D. J.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3186.

[13] Nakatani, K.; Carriat, J. Y.; Journaux, Y.; Kahn, O.; Lloret, F.; Renard, J. P.; Pei, Y.; Sletten, J.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5739.

[14] ClementeLeon, M.; Coronado, E.; GalanMascaros, J. R.; GomezGarcia, C. J. *Chem. Commun.* **1997**, 1727.

[15] Wang, Z. M.; Zhang, B.; Fujiwara, H.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Chem. Commun.* **2004**, 416.

[16] Tian, Y. Q.; Cai, C. X.; Ren, X. M.; Duan, C. Y.; Xu, Y.; Gao, S.; You, X. Z. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5673.

[17] Pokhodnya, K. I.; Petersen, N.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1996.

[18] Benelli, C.; Gatteschi, D.; Carnegie, D. W.; Carlin, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2560.

[19] Holmes, S. M.; Girolami, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593.

[20] Kaneko, W.; Ohba, M.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13706.

[21] a) Imatomi, S.; Kitashima, R.; Hamamastu, T.; Okeda, M.; Ogawa, Y.; Matsumoto, N. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 502.
b) Hayami, S.; Hashiguchi, K.; Juhasz, G.; Ohba, M.; Okawa, H.; Maeda, Y.; Kato, K.; Osaka, K.; Takata, M.; Inoue, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4124.

[22] a) Codjovi, E.; Sommier, L.; Kahn, O.; Jay, C. *New J. Chem.* **1996**, *20*, 503.
b) van Koningsbruggen, P. J.; Garcia, Y.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Kahn, O.; Linares, J.; Codjovi, E.; Varret, F. *J. Chem. Soc. Dalton* **2001**, 466.
c) Rajadurai, C.; Fuhr, O.; Kruk, R.; Ghafari, M.; Hahn, H.; Ruben, M. *Chem. Commun.* **2007**, 2636.
d) Real, J. A.; Andres, E.; Munoz, M. C.; Julve, M.; Granier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. *Science* **1995**, *268*, 265.

[23] Niel, V.; Galet, A.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C.; Real, J. A. *Chem. Commun.* **2003**, 1248.

[24] Niel, V.; Munoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Galet, A.; Levchenko, G.; Real, J. A. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2446.

[25] a) Higgins, T. V. *Laser Focus World* **1992**, *28*, 125.
b) Bossi, D. E.; Ade, R. W. *Laser Focus World* **1992**, *28*, 135.

[26] Evans, O. R.; Lin, W. B. *Accounts Chem. Res.* **2002**, *35*, 511.

[27] a) Evans, O. R.; Xiong, R. G.; Wang, Z. Y.; Wong, G. K.; Lin, W. B. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1999**, *38*, 536.
b) Lin, W. B.; Ma, L.; Evans, O. R. *Chem. Commun.* **2000**, 2263.
c) Evans, O. R.; Lin, W. B. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3009.
d) Lin, W. B.; Wang, Z. Y.; Ma, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11249.

[28] Lin, W. B.; Evans, O. R.; Xiong, R. G.; Wang, Z. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13272.

[29] Li, S. L.; Wu, J. Y.; Tian, Y. P.; Ming, H.; Wang, P.; Jiang, M. H.; Fun, H. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2900.

[30] a) Subramanian, S.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1995**, *34*, 2127.
b) Yaghi, O. M.; Li, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.

[31] Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Seki, K.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, *36*, 1725.

[32] a) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
b) Ferey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
c) Kitagawa, S.; Uemura, K. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109.
d) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
e) Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 724.

[33] a) Kim, J.-H.; Kim, Y.-K.; Kang, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 321.
b) Nicolau, M. P. M.; Barcia, P. S.; Gallegos, J. M.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E.; Chen, B. L. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13173.
c) Finsy, V.; Kirschhock, C. E. A.; Vedts, G.; Maes, M.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7724.

[34] Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.

[35] a) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
b) Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606.
c) Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
d) Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X. *ACS Catalysis* **2013**, *4*, 361.

[36] a) Voir l'issue spéciale et références incluses : *Advanced Drug Delivery Reviews* **2008**, *60*, 1203.
b) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1232.
c) Della Rocca, J.; Liu, D. M.; Lin, W. B. *Accounts Chem. Res.* **2011**, *44*, 957.

[37] a) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1126.
b) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1105.
c) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
d) Zacher, D.; Shekhah, O.; Woll, C.; Fischer, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418.

[38] Loiseau, T.; Lecroq, L.; Volkringer, C.; Marrot, J.; Ferey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223.

[39] Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127.

[40] a) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
b) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *73*, 81.

[41] a) Giese, H. H.; Noth, H.; Schwenk, H.; Thomas, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 941.
b) Fromm, K. M.; Bergougnant, R. D. *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 580.
c) Fromm, K. M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1997**, *36*, 2799.

[42] Xu, J. W.; Lai, Y. H. *Tetrahedron Lett* **2002**, *43*, 9199.

[43] a) MacDougall, D. J.; Morris, J. J.; Noll, B. C.; Henderson, K. W. *Chem. Commun.* **2005**, 456.
b) Morris, J. J.; Noll, B. C.; Henderson, K. W. *Cryst. Growth Des* **2006**, *6*, 1071.

[44] a) Greiser, T.; Weiss, E. *Chem. Ber-Recl.* **1979**, *112*, 844.
b) Dinnebier, R. E.; Pink, M.; Sieler, J.; Stephens, P. W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3398.
c) Fromm, K. M.; Gueneau, E. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1479.

[45] Westerhausen, M.; Ossberger, M. W.; Alexander, J. S.; Ruhlandt-Senge, K. *Z Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2836.

[46] Lavalette, A.; Lawrance, G. A.; Alcock, N. W.; Hannon, M. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3981.

[47] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 4670.

[48] Yang, Y.; Jiang, G.; Li, Y. Z.; Bai, J. F.; Pan, Y.; You, X. Z. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 3257.

[49] MacDougall, D. J.; Noll, B. C.; Kennedy, A. R.; Henderson, K. W. *Dalton. T.* **2006**, 1875.

[50] Sarson, L. D.; Ueda, K.; Takeuchi, R.; Shinkai, S. *Chem. Commun.* **1996**, 619.

[51] Fox, S.; Busching, I.; Barklage, W.; Strasdeit, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 818.

[52] a) Henschel, D.; Moers, O.; Blaschette, E.; Jones, P. G. *Z Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 690.
b) Murugavel, R.; Karambelkar, V. V.; Anantharaman, G.; Walawalkar, M. G. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1381.

[53] Pan, L.; Frydel, T.; Sander, M. B.; Huang, X. Y.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1271.

[54] Weis, K.; Vahrenkamp, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5589.

[55] a) Clegg, W.; Cope, E. K.; Edwards, A. J.; Mair, F. S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2317.
b) Herdtweck, E.; Kohler, F. H.; Molle, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 952.

[56] Kennedy, A. R.; Hughes, M. P.; Monaghan, M. L.; Staunton, E.; Teat, S. J.; Smith, W. E. *J. Chem. Soc. Dalton.* **2001**, 2199.

[57] Kennedy, A. R.; Kirkhouse, J. B. A.; McCarney, K. M.; Puissegur, O.; Smith, W. E.; Staunton, E.; Teat, S. J.; Cherryman, J. C.; James, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4606.

[58] Kennedy, A. R.; Kirkhouse, J. B. A.; Whyte, L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2965.

[59] Cote, A. P.; Shimizu, G. K. H. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5361.

[60] Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*; Wiley, 1995.

[61] Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1430.

[62] Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.
Spek, A. L. *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148.

[63] Wells, A. F. *Further Studies of Three-Dimensional Nets*; Am. Cryst. Assoc., 1979.

[64] a) Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Accounts Chem. Res.* **2005**, *38*, 176.

b) Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 1035.

[65] Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M. *Acta. Crystallogr. A* **2003**, *59*, 351.

[66] a) Blatov, V. A. *Crystallography Reviews* **2004**, *10*, 249.
b) Blatov, V. A. *IUCR CompComm Newslett.* **2006**, 4.

[67] a) O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. *Accounts Chem. Res.* **2008**, *41*, 1782.
b) Ramsden, S. J.; Robins, V.; Hyde, S. T. *Acta Crystallogr. A* **2009**, *65*, 81.
c) Hyde, S. T.; Delgado Friedrichs, O.; Ramsden, S. J.; Robins, V. *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 740.

[68] a) O'Keeffe, M.; Eddaoudi, M.; Li, H. L.; Reineke, T.; Yaghi, O. M. *J Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3.
b) Chae, H. K.; Kim, J.; Friedrichs, O. D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 3907.

[69] Horike, S.; Hasegawa, S.; Tanaka, D.; Higuchi, M.; Kitagawa, S. *Chem. Commun.* **2008**, 4436.

[70] a) Uemura, K.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2420.
b) Suh, M. P.; Cheon, Y. E. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 605.
c) Zhang, J. P.; Lin, Y. Y.; Zhang, W. X.; Chen, X. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14162.

[71] a) Fenton, D. E. *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon, 1987; Vol. 3
b) Hanusa, T. P. *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Elsevier Pergamon, 2003; Vol. 3.

[72] Allred, A. L. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1961**, *17*, 215.

[73] Fromm, K. M. *Coordin. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 856.

CHAPITRE 4.

LIGANDS ANTHRACENES, SYNTHESES, CARACTERISATIONS ET RESULTATS PRELIMINAIRES DE COMPLEXATION

Tables des matières

Ligands anthracènes, synthèses, caractérisations et résultats préliminaires de complexation

4.1. Introduction 153

Photomagnétisme 153

Anthracène 156

Projet préparatoire en vue d'applications en photomagnétisme 157

4.2. Synthèse de ligands 159

Rétro synthèse 159

Chemin de rétro synthèse A 160

Chemin de rétro synthèse B 161

Synthèse du ligand 2,6-di(bis(diphénylphosphino)amine)anthracène (L^{APNP}) 164

4.3. Premiers essais de coordination des ligands $L^{A\text{-}NO}$ et $L^{A\text{-}PNP}$ 166

Ligand $L^{A\text{-}NO}$ 166

Complexes de Pd (II) avec le ligand $L^{A\text{-}PNP}$ 167

4.4. Conclusions et perspectives 168

4.5. Références 171

4.1. Introduction

Photomagnétisme

Le contrôle des propriétés magnétiques au niveau moléculaire par le biais de stimuli externes fait l'objet depuis de nombreuses années d'intenses recherches, notamment en raison des applications possibles que pourrait avoir un système aux propriétés contrôlées dans le domaine des technologies de l'information.[1] En particulier, le développement de composés moléculaires aux propriétés magnétiques optiquement commutables est un des défis principaux pour leurs possibles utilisations en stockage de données.[2] D'une manière plus générale le photomagnétisme consiste à modifier les propriétés magnétiques d'un système par irradiation lumineuse.

On peut classer les différents mécanismes responsables de la commutation des propriétés magnétiques en différentes catégories, basées sur l'observation des modifications photo-induites au niveau des ligands entrainant une différenciation des états magnétique, sur l'observation de transferts électroniques modifiant les degrés d'oxydation des métaux ou encore sur des transitions photo-induites entre deux états de spins.

« Light-induced excited spin state trapping »

Le phénomène de « spin crossover » (SCO) est un phénomène connu depuis de nombreuses années, observé la première fois en 1931.[3] Le SCO est un phénomène de commutation d'états de spins se déroulant dans un groupe spécifique de métaux de transitions (d4-d7) comportant un ligand adapté et est initié par des perturbations externes comme la température, la pression, ou la lumière. Ce n'est qu'au début des années 1980 que McGavrey *et al* ont observé les premières transitions photo-induites des états bas-spin vers les états haut-spin d'une série de complexes de Fe (II) et Fe (III) avec des temps de vie de l'ordre de la microseconde à température ambiante.[4] Peu de temps après Decurtins *et al* observèrent qu'à basse température la relaxation haut spin → bas spin est ralentie suffisamment pour que des complexes SCO de Fe (II) soient quantitativement bloqués à l'état haut spin par irradiation de lumière dans la gamme du visible.[5] A cette occasion, le procédé reçut le nom de « light induced spin state trapping » (LIESST) et est communément observé pour des centres SCO à basse température, l'effet LIESST inverse (transition haut spin → bas spin) est également bien connu.[6] Cette découverte a permi l'émergence d'intenses recherches sur le mécanisme aboutissant au piégeage de l'état haut

spin ainsi que sur les paramètres chimiques et physiques régissant le temps de vie et la température nécessaire à l'observation de l'état haut spin métastable.[7] A l'heure actuelle le défi principal consiste en l'obtention de systèmes à la fois actifs à température ambiante et montrant un effet LIESST et LIESST inverse, permettant une application pratique.[8] La majorité des systèmes étudiés sont des espèces de Fe (II) monomériques, où le métal est entouré de ligands portant des atomes d'azote donneurs, bien que plus récemment un grand intérêt a été porté à des complexes de plus haute nucléarité.[9]

« Ligand-driven light-induced spin change »

La différentiation des propriétés magnétiques de deux états bas et haut spin est également permise dans certains systèmes montrant une isomérisation de ligands périphériques photosensibles. Cet effet nommé « Ligand-Driven Light-Induced Spin Change » (LD-LISC) induit des changements structuraux permettant de moduler, selon l'isomère, la force du champ du ligand ou le nombre de coordination et donc de stabiliser préférentiellement les états haut spin ou bas spin du système.

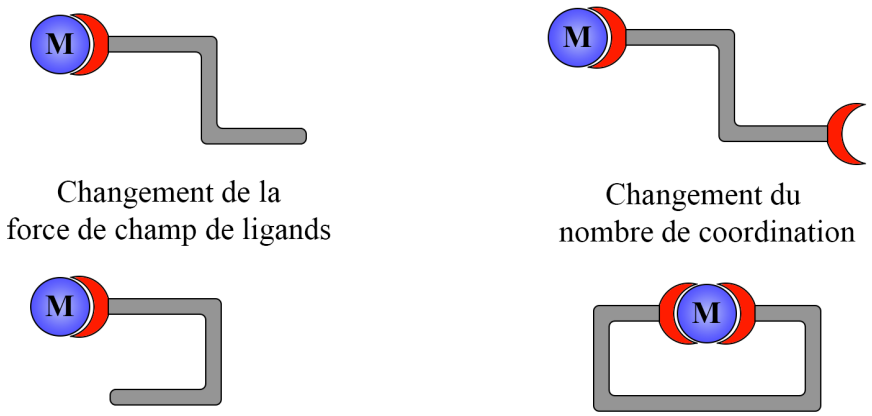


Figure 1. Deux principes de la LD-LISC. Reproduit à partir de Fig. 1, réf. 14.

Depuis le premier exemple en 1994 par Roux *et al*[10], de nombreux groupes de recherches ont étudiés l'effet LD-LISC en faisant varier la force du champ de ligand de complexes mononucléaires de Fe (II)[11] et Fe (III)[12] dont la partie photo-isomérisable du ligand est le plus souvent une fonction –CH=CH–. Récemment, cet effet LD-LISC a été combiné avec les propriétés d'un SMM basé sur la structure générale du $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$. Le complexe étudié $[Mn_{12}O_{12}(azo\text{-}L)_{16}(H_2O)_4]$ contient un ligand périphérique photo-isomérisable de type azobenzène, les deux isomères influençant le temps de relaxation du SMM.[13] Un exemple notable du principe de changement du nombre de coordination sur le métal a été développé par Venkataramani *et al* pour un complexe porphyrinique de Ni (II)

portant un bras fonctionnalisé par une phénylazopyridine. L'isomérisation réversible permettant de passer d'un Ni (II) tétracoordiné diamagnétique (bas spin S = 0) à un Ni (II) pentacoordiné paramagnétique (haut spin S = 1) en solution à température ambiante avec une très bonne résistance thermique.[14]

« Metal-to-metal charge transfert »

Dans certains systèmes bimétalliques où les deux centres métalliques montrent une flexibilité de leurs états d'oxydation et des potentiels d'oxydoréductions proches il peut y avoir apparition d'une bande de transfert de charge de métal à métal (MMCT pour « metal-to-metal charge transfert »). Ainsi, par irradiation du système dans cette bande un processus d'oxydoréduction interne peut prendre place, résultant en un transfert d'un électron et donc d'un changement des états d'oxydation des deux métaux. Cet effet a été décrit pour la première fois par Hashimoto *et al.*, en observant que l'analogue bleu de Prusse $K_{0,2}Co_{1,4}\{Fe(CN)_6\}\cdot 6{,}9H_2O$ exposé à de la lumière rouge montre une augmentation de sa température de Curie de 16 K à 19 K, ainsi qu'une augmentation de la magnétisation.[15] L'effet est réversible thermiquement et partiellement réversible par exposition à de la lumière bleue. Par la suite les propriétés magnétiques des analogues de bleu de Prusse CoFe ont été optimisées pour obtenir des systèmes passant d'un état presque diamagnétique à un état magnétique bien ordonné.[16] Depuis, de nombreux autres systèmes ont été développés avec des analogues bleus de Prusse CuMo[17] principalement mais aussi MnM (M = Mo, W)[18], CoW[19] ou RbMnFe[20] par exemple.

Modulations photo-induite d'interactions intramoléculaires

Enfin, le dernier mécanisme présenté se base sur le contrôle de l'échange magnétique entre deux centres paramagnétiques. Cela peut apparaitre lorsque deux centres paramagnétiques sont couplés par super-échange à travers un système π auquel participe un substituant photoisomérisable si l'un des isomères ne permet pas de maintenir un chemin d'échange à travers le système π, empêchant alors le couplage entre les deux centres paramagnétiques. Parmi les composés photoisomérisable utilisés on peut citer les diaryléthènes portant des groupes aromatiques hétérocycliques, montrant une résistance à la fatigue et une réaction photochimique thermiquement irréversible (**Figure 2**).[21] Les diaryléthènes ont par exemple été utilisés pour contrôler le couplage entre deux radicaux nitronyl-nitroxides[22] ou un ion de cuivre (II) et un radical nitronyl-nitroxide[23].

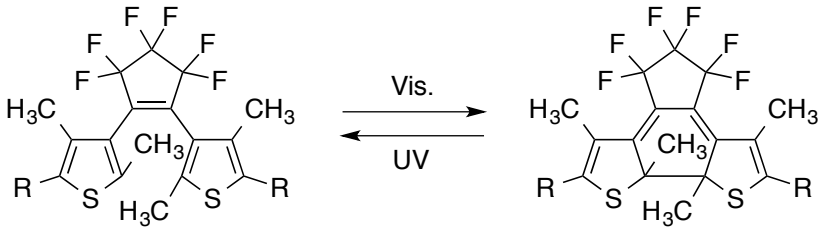


Figure 2. Conformations des diaryléthènes

D'autres exemples récents font états de l'utilisation de dérivés azobenzènes[24], ou bien un exemple intéressant d'un autre interrupteur à système π basé sur la dimérisation de dérivés anthracènes[25] ? Ce dernier étant un des seuls exemples comprenant un couplage entre deux ions métalliques et dont le mécanisme constitue la base de ce chapitre.

Anthracène

L'anthracène est un hydrocarbure aromatique cyclique composé de trois noyaux benzéniques fusionnés, découvert par J. Fritzsche en 1866 à l'occasion de l'observation de sa réaction à la lumière réversible thermiquement.[26] Cet hydrocarbure et ses dérivés ont été très étudiés depuis, avec plus de 80 000 références à l'anthracène dans la littérature, dont environ 10 000 sur ses propriétés photophysiques. Les anthracènes sont utilisés pour de nombreuses applications, comme par exemple les cellules photovoltaïques[27], la conduction organique[28] ou même dans le domaine médical[29].

La réaction de dimérisation des anthracènes est une des premières et une des réactions photochimiques la plus étudiée.[30] Par irradiation, les cycles aromatiques peuvent agir comme donneurs ou accepteurs d'électrons, on observe alors une photocycloaddition ($4\pi + 4\pi$), généralement entre les deux cycles centraux de deux anthracènes, pour former un photodimère de façon réversible. (**Figure 3**.)

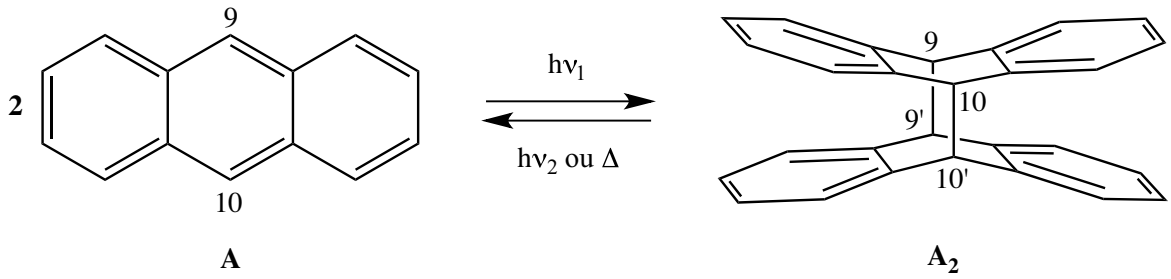


Figure 3. Photodimérisation « classique » de l'anthracène (A), la dissociation du photodimère (A_2) par un processus thermique ou photochimique permet de revenir à l'anthracène. Cette réaction se déroule également pour de nombreux dérivés substitués de l'anthracène.

La réversibilité de la réaction permet aux anthracènes de montrer des propriétés photochromiques pouvant être utilisées dans le design de commutateurs optiques, électriques et magnétiques capable d'être intégrés dans des mésophases, des films, des polymères ou des cristaux.[30b]

Cette réaction de dimérisation a été observée avec une multitude de substituants sur l'anthracène, bien que dans certains cas la présence de substituants aux positions 9 et 10 puisse empêcher la dimérisation, tout comme l'utilisation de certains solvants ou d'une dilution trop importante.

Projet préparatoire en vue d'applications en photomagnétisme

A la suite de la découverte d'un complexe portant un ligand aroyle-hydrazone montrant une photoréduction spontanée et réversible du Fe (III) à Fe (II), l'équipe du Pr. Richard Welter s'est intéressée au développement de cette réactivité en vue de ses applications potentielles dans le domaine du stockage d'énergie, ces travaux ayant menés par ailleurs aux dépôts d'un brevet et à plusieurs publications.[31]

Ces travaux sur les réactions photochimiques et leurs perspectives très intéressantes nous ont poussé à nous intéresser aux systèmes dont les propriétés magnétiques peuvent être modulées par la lumière. À la suite d'un travail bibliographique résumé sommairement ci-dessus, l'anthracène a été choisi pour agir en tant que commutateur de couplage entre ions paramagnétiques de métaux de transition. Afin de limiter la gêne à la réaction de dimérisation, les fonctions coordinantes du ligand visé seront placées en positions 2 et 6 de l'anthracène (**Figure 4**), suivant le modèle proposé par Castellano *et al*.[25]

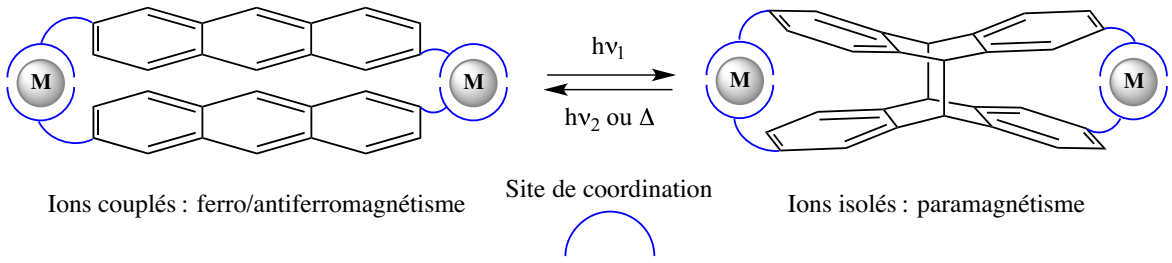


Figure 4. Modèle basé sur une fonctionnalisation de l'anthracène en position 2 et 6.

Enfin, considérant l'expérience acquise dans la chimie de coordination des aroyle-hydrazones et des métaux de transitions, cette fonction a été envisagée comme site de coordination. Ainsi le premier exemple de ligand visé est l'anthracene-2,6-diylbis(methanylylidene))di(benzohydrazide) : $\mathbf{L^{A\text{-}NO}}$ (**Figure 5**).

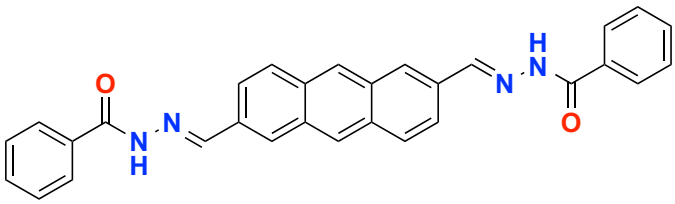


Figure 5. Ligand anthracene-2,6-diylbis(methanylylidene))di(benzohydrazide) : $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$

Considérant la rigidité relative du ligand visé, il peut également être envisagé de favoriser la formation de polymères de coordinations en lieu de complexes binucléaires. Néanmoins la forte propension que présentent les dérivés anthracènes à former du π-stacking pourrais entrainer un positionnement des motifs anthracènes d'une manière favorable à la réaction de dimérisation, même au sein de réseaux multidimensionnels.

4.2. Synthèse de ligands

Toutes les synthèses, décrites ci-après, impliquant un dérivé de l'anthracène ont été réalisées à l'abri de la lumière afin de protéger les produits contre la formation de dimères.

Rétro synthèse

D'après le schéma rétro-synthétique vu **Figure 6** la synthèse du ligand peut s'établir en quatre étapes au départ de la 2,6-diaminoanthraquinone commercialement accessible.

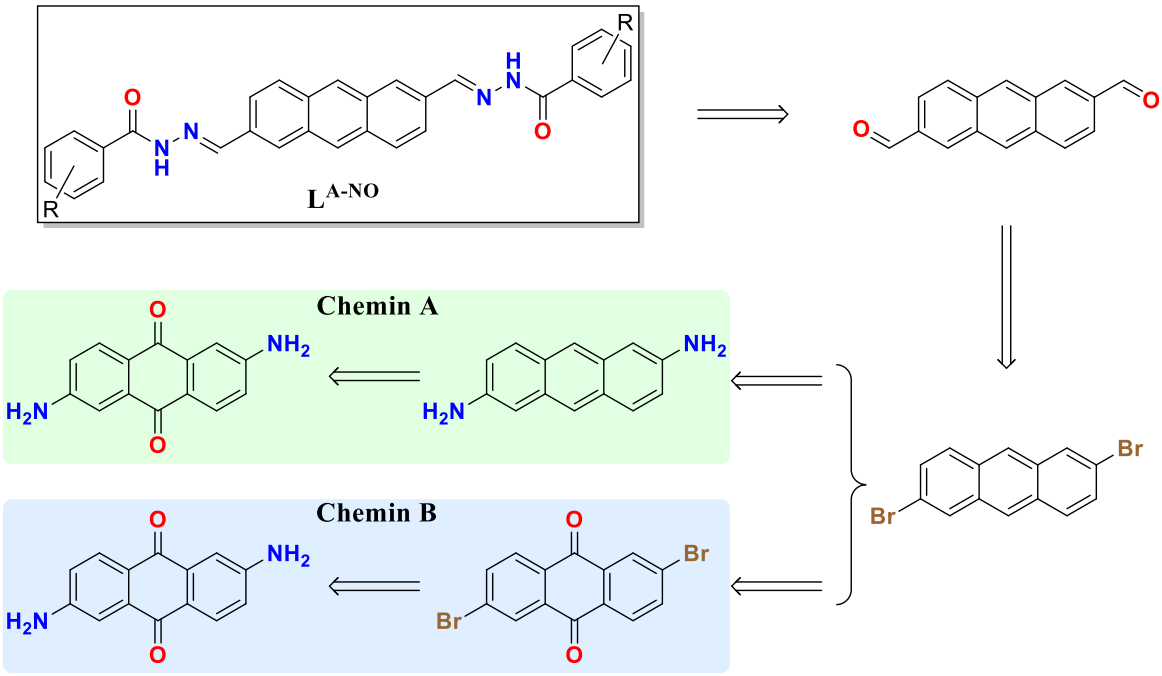


Figure 6. Schéma rétro synthétique de $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ au départ de la 2,6-diaminoanthraquinone suivant deux voies possibles (**A** et **B**).

Le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ peut être obtenu via une réaction de couplage entre le dérivé 2,6-dicarbaldehyde de l'anthracène et les hydrazides. Ces dernières sont simples d'accès, il en existe de nombreux dérivés commerciaux et elles peuvent être obtenues directement à partir de l'acide carboxylique correspondant. Pour obtenir le dérivé anthracène dicarbaldéhyde, un échange halogène-métal du précurseur 2,6-dibromoanthracène avec un organolithien suivi de la formylation de l'anthracène lithié sera envisagé.

L'obtention du 2,6-dibromoanthracène au départ de la 2,6-diaminoanthraquinone nécessite d'une part la réduction de l'anthraquinone à l'anthracène puis la substitution de l'amine par le brome. Ces deux étapes peuvent être réalisées dans deux ordres différents, menant à deux chemins de rétro synthèse différents (**A** et **B Figure 6**).

Chemin de rétro synthèse A

La première étape du chemin de synthèse **A** est la réduction de la 2,6-diaminoanthraquinone, il s'agit d'une réduction classique utilisant de la poudre de zinc comme réducteur dans un milieu basique (NaOH 10 %) chauffé à reflux pendant 24 heures. (**Figure 7**)

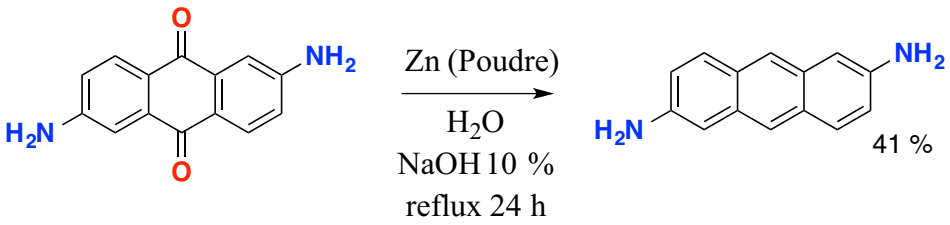
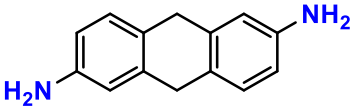


Figure 7. Réduction de la 2,6-diaminoanthraquinone.

Cette réaction s'effectue avec un rendement relativement faible de 41 %, le produit majoritaire étant le résultat d'une réduction supplémentaire de l'anthracène en 9,10-dihydroanthracène-2,6-diamine (**Figure 8**). La formation de ce produit secondaire est largement décrite dans la littérature.[32] Après optimisation des conditions réactionnelles, une conversion de 69 % en 2,6-diaminoanthracène a été obtenue.



9,10-dihydroanthracène-2,6-diamine

Figure 8. Produit secondaire de la réaction : 9,10-dihydroanthracène-2,6-diamine.

Le solide obtenu après lavage à l'eau contient des résidus de zinc, qui seront éliminés par extraction continue à l'acétone dans un appareil de soxhlet pendant 48 heures. La recristallisation dans l'acétone du brut obtenu permet d'accéder au 2,6-diamoinoanthracène avec un rendement de 41 % sous la forme d'une poudre jaune.

La seconde étape du chemin de synthèse **A** consiste en une réaction de Sandmeyer. La diamine est traitée par du nitrite de sodium en condition acide puis par du Cu (I) pour obtenir au 2,6-dibromoanthracène.

La première condition appliquée consiste à une addition d'un mélange 2:3 d'acide sulfurique et d'acide acétique en présence de $NaNO_2$ à 0°C pendant trois heures, suivie par l'addition de CuBr dans une solution de HBr à 48 % agité pendant 18 heures à température ambiante.

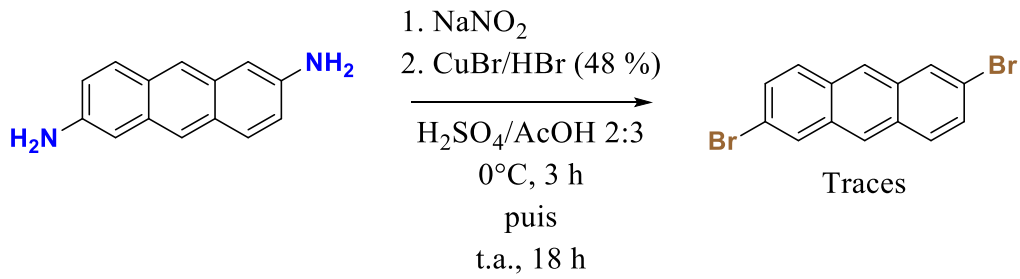


Figure 9. Réaction de Sandmeyer sur le 2,6-dibromoanthracène.

À l'issue de la réaction, seules des traces du produit désiré ont été observées par RMN. Nous avons alors modifié le protocole en réalisant la formation du sel de diazonium dans un premier temps avec un mélange 10 :1 H_2O/H_2SO_4 en présence de NaNO2 à 0°C durant 45 minutes. Une solution de bromure de cuivre (I) dans du HBr 24 % a ensuite été ajoutée au milieu réactionnel à 0°C durant une heure, puis la température a été augmentée de 0°C à 70°C sur une période de 3h30.

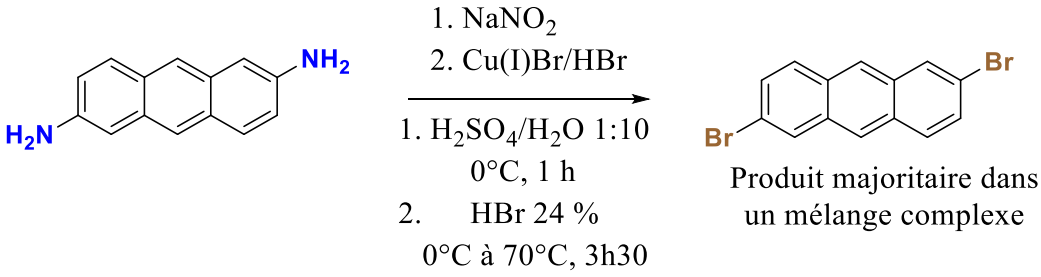


Figure 10. Autre condition de réaction de Sandmeyer testée.

À la suite de cette réaction, on observe par RMN ^1H un mélange complexe de produits dont le 2,6-dibromoanthracène est le composant majoritaire. En revanche, l'optimisation des conditions de réactions comme les tentatives de purifications par recristallisations et par chromatographie sur colonne de silice se sont révélées infructueuses, nous nous sommes donc penchés sur la voie de synthèse **B**.

Chemin de rétro synthèse B

La première étape de synthèse de la voie **B** est la substitution des amines de la 2,6-diaminoanthraquinone par du brome. La réaction, déjà décrite précédemment[33], est une modification de la réaction conventionnelle de Sandmeyer[34]. La diamine est traitée avec du nitrite de tertio-butyle pour former le sel de diazonium, suivie par la substitution nucléophile du diazonium par du brome, promue par du $CuBr_2$ dans l'acétonitrile à 70°C

pendant trois heures 30 minutes pour obtenir la 2,6-dibromoanthraquinone avec un rendement de 52 %.

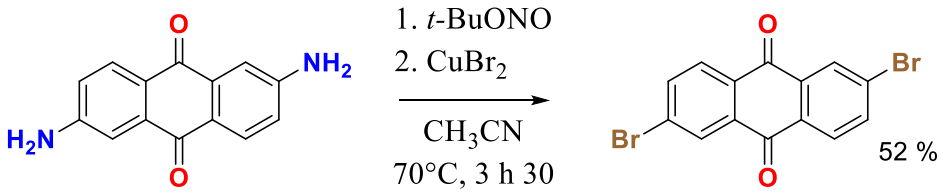


Figure 11. Réaction de Sandmeyer sur la 2,6-diaminoanthraquinone.

La seconde étape consiste en la réduction de la 2,6-dibromoanthraquinone en 2,6-dibromoanthracène. Cette réaction décrite dans la littérature est réalisée à l'aide du couple de réduction acide iodhydrique et acide hypophosphoreux, ce dernier servant à régénérer l'acide iodhydrique à partir du diiode formé lors de la réduction. La réaction se déroule à reflux dans l'acide acétique pendant 48 heures pour obtenir, après recristallisation, le 2,6-dibromoanthracène avec un rendement de 67 %.

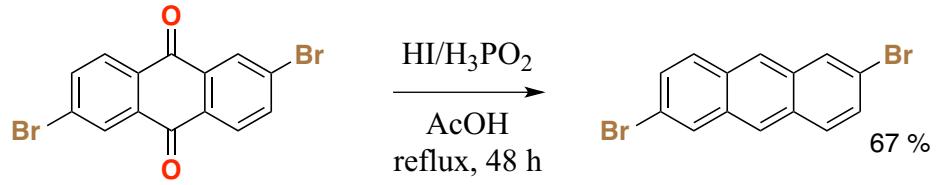
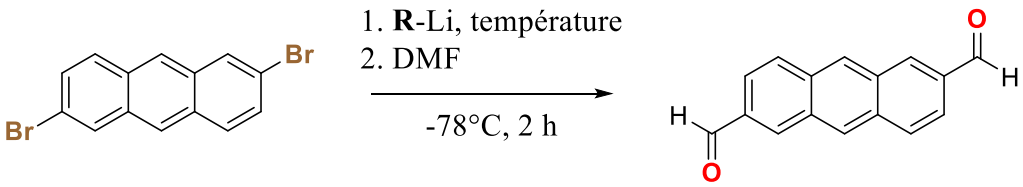


Figure 12. Réduction de la 2,6-dibromoanthraquinone en 2,6-dibromoanthracène.

Après avoir obtenu le 2,6-dibromoanthracène, nous avons ensuite étudié la formylation de notre substrat via un échange halogène métal en utilisant un organolithien et du DMF comme agent de formylation. Différentes conditions ont été testées et sont résumées dans le schéma ci-après. Le meilleur résultat a été obtenu en utilisant du nBuLi pour réaliser l'échange H-M. Il est intéressant de noter qu'une meilleure conversion est observée en augmentant la température après l'addition du nBuLi, ce qui semble favoriser l'échange H-M. La conversion du 2,6-dibromoanthracène en fonction des conditions réactionnelles est indiquée (**Figure 13**).



Conditions	*n*-BuLi		*t*-BuLi	
	Température	Conversion	Température	Conversion
	- 78°C	50 %	- 78°C	53 %
	- 40°C	74 %	- 40°C	20 %
	- 20°C	84 %		

Figure 13. Optimisation des conditions réactionnelles pour la formation de 2,6-dibromoanthracène.

Avec ces conditions optimisées, nous sommes parvenus à obtenir le produit désiré avec un rendement de 71 %. Ce rendement a été calculé par RMN, la purification du brut réactionnel par recristallisation dans du toluène n'a pas permis de séparer le 2,6-dibromoanthracène de départ du produit de formylation. La fin de la synthèse de notre ligand a alors été étudiée à partir du 2,6-dicarbaldéhyde sous la forme d'un mélange avec le 2,6-dibromoanthracène.

La dernière étape consiste en un couplage entre le dérivé 2,6-dicarbaldéhyde de l'anthracène et un hydrazide. Dans un premier temps, nous avons réalisé la condensation du dérivé dialdéhyde avec le benzohydrazide dans l'éthanol à reflux en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique, conduisant à la formation du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ avec un rendement quantitatif.

90 % (**Figure 14**).

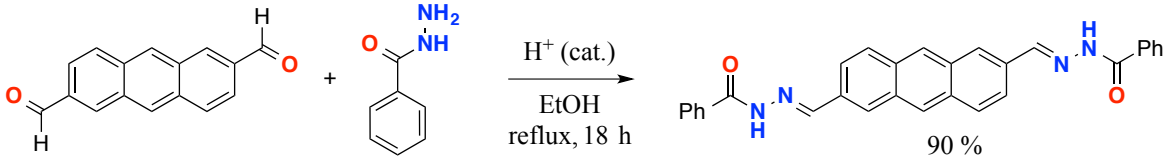


Figure 14. Dernière étape de synthèse du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$.

Le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ est très peu soluble dans le chloroforme ce qui permet la séparation par extraction entre $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ et le 2,6-dibromoanthracène issue du mélange formé lors de la réaction précédente.

Une diffusion lente de méthanol dans une solution de DMF du ligand permet la formation de monocristaux adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayons X. Le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ cristallise dans le groupe d'espace P -1 et montre une structure plane et

deux molécules de méthanol par maille. Le packing est dirigé entre autres par du π-stacking et des liaisons hydrogène entre les molécules de solvant et les fonctions aroyle-hydrazone du ligand.

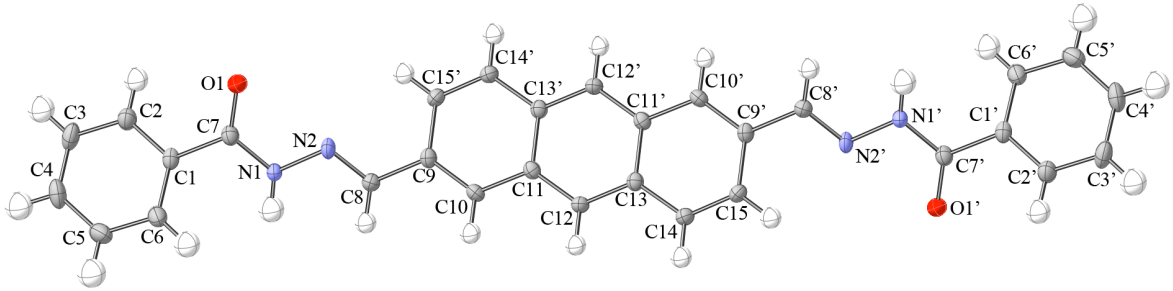


Figure 15. Vue ORTEP de la structure du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ avec numérotation partielle des atomes.

Ainsi, le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ composé d'un motif anthracène fonctionnalisé en position deux et six par des aroyle-hydrazones est obtenu en quatre étapes au départ de la 2,6-diaminoanthraquinone avec un rendement global de 23 %.

Synthèse du ligand 2,6-di(bis(diphénylphosphino)amine)anthracène ($\mathbf{L}^{\mathbf{APNP}}$)

La synthèse du 2,6-diaminoanthracène comme intermédiaire réactionnel nous a amené à étudier la classe de site de coordination de type bis(diphenylphosphino)amine (DPPA) qui sont aisément accessibles en une étape au départ de la diamine. (**Figure 16**)

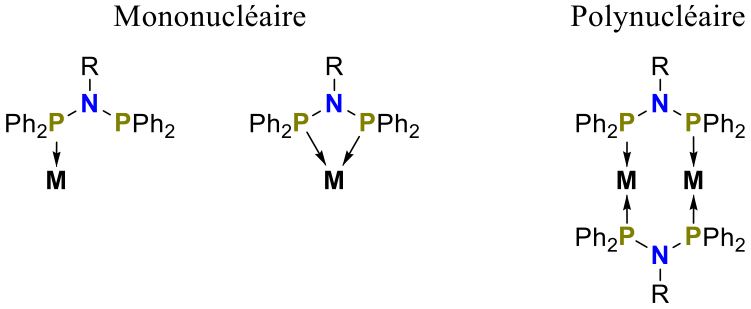


Figure 16. Modes de coordination typiques de la DPPA.

Les fonctions à faibles angles de chélation comme la DPPA, contenant un seul atome espaçant les deux atomes donneurs, présentent un intérêt pour la chimie de coordination tant fondamental qu'appliqué et sont particulièrement utiles comme ligands d'assemblage dans des complexes polynucléaires.[35] Plus spécifiquement, les ligands DPPA ont attiré une grande attention notamment liée à leurs différents modes de coordinations, résultant en une chimie de coordination riche.[36] En plus de leurs capacités à former des polymères de coordination et des clusters[37], les complexes de ligands DPPA montrent aussi des

propriétés catalytiques variées[38], particulièrement certains dérivés de chrome et de nickel pour la production de polyéthylène et l'oligomérisation sélective d'éthylène[39].

La formation du ligand se déroule en une étape, suivant une procédure connue[40], au départ de 2,6-diaminoanthracène par la réaction de cette diamine avec quatre équivalents de chlorodiphénylphosphane en présence de triéthylamine. (**Figure 17**)

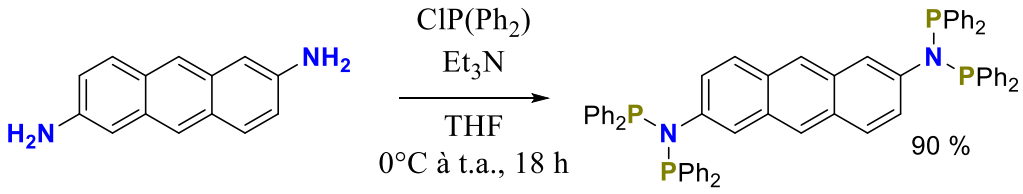


Figure 17. Synthèse en une étape du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{APNP}}$

Après filtration du sel d'ammonium, on obtient une poudre jaune claire montrant en RMN ^{31}P une différence de déplacement chimique de -13,7 ppm vis-à-vis de la chlorodiphénylphosphane (68,1 ppm contre 81,8 ppm). Le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{APNP}}$ est isolé avec un rendement de 90 % et stocké à l'abri de la lumière, de l'eau et de l'oxygène, la fonction DPPA étant sensible à l'oxydation.

4.3. Premiers essais de coordination des ligands $L^{A\text{-}NO}$ et $L^{A\text{-}PNP}$

Ligand $L^{A\text{-}NO}$

Les premiers essais de complexation du ligand $\mathbf{L^{A\text{-}NO}}$ ont été réalisés avec les ions Mn (II), Mn(III) et Fe (III) au départ des sels $Mn(Cl)_2$, $Mn(OAc)_3$, $Mn(Acac)_3$ et $Fe(Cl)_3$. Pour des raisons de solubilité tous les essais ont été réalisés dans le DMF, en effet il a été observé que $\mathbf{L^{A\text{-}NO}}$ est insoluble dans la plupart des solvants usuels et faiblement soluble dans le DMF et le DMSO à température ambiante (de l'ordre de 10^{-3} M pour ces derniers). La réaction d'un équivalent du ligand avec deux équivalents des sels métalliques forme des solides insolubles de couleurs sombres pour les sels de Mn (III) et Fe (III) et de couleur plus claire tirant vers le jaune pour le Mn (II). Les mêmes observations sont faites à température ambiante et 80°C. (**Figure 18**)

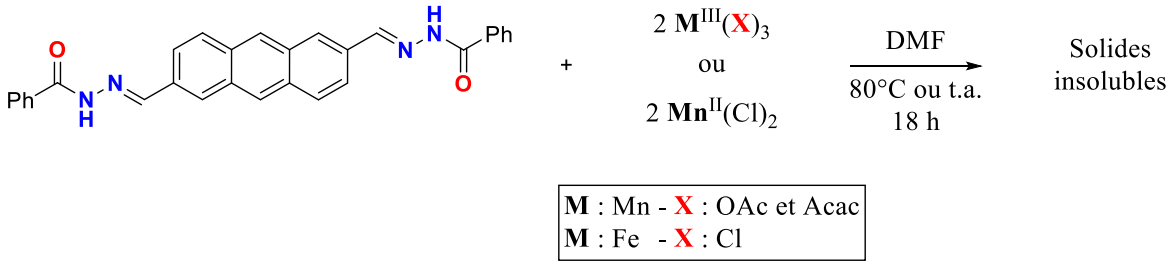


Figure 18. Essais de complexation du ligand $\mathbf{L^{A\text{-}NO}}$ avec les ions Mn (III), Fe (III) et Mn (II).

Ces observations seraient compatibles avec la formation de polymères de coordination, ainsi afin de tenter de former *in situ* des cristaux compatibles avec la diffraction de rayons X nous avons mis en place des montages de diffusions lentes de solutions du ligand et des sels métalliques à divers concentrations avec divers solvants. (**Figure 19**)

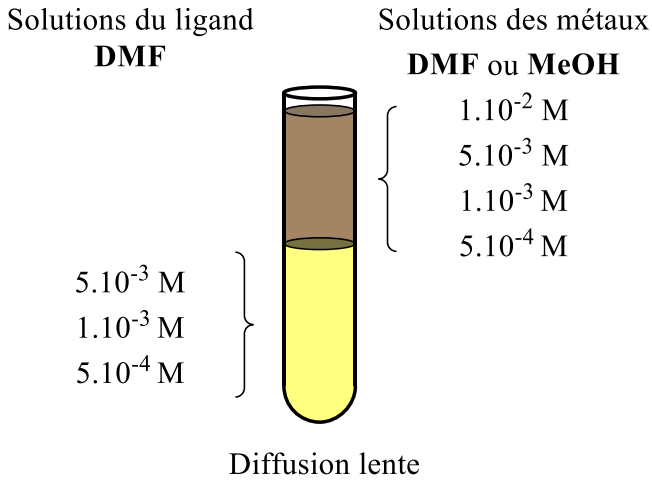


Figure 19. Schématisation des essais de complexations lentes de $\mathbf{L^{A\text{-}NO}}$ dans un tube de diffusion.

A ce jour, aucune de ces conditions n'a permis l'isolation de monocristaux adaptés à la résolution structurale.

Complexes de Pd (II) avec le ligand $L^{A\text{-}PNP}$

La fonction DPPA forme des complexes avec une large gamme de métaux de transition, principalement avec les éléments appartements aux colonnes 6 et 8 à 11 du tableau périodique bien qu'on trouve également quelques exemples de complexes de lanthanides et de mercure. Les premiers métaux étudiés ont été les ions Pd (II) et Ni (II) dont la chimie de coordination avec les dérivés de la DPPA est bien connue.

Le complexe de Pd (II) est formé par la réaction entre le ligand $\mathbf{L}^{A\text{-}PNP}$ et deux équivalents de dichloro(cycloocta-1,5-diène)palladium(II) dans le THF à température ambiante pour former $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L}^{A\text{-}PNP})]$ avec un rendement de 80 %. (**Figure 20**)

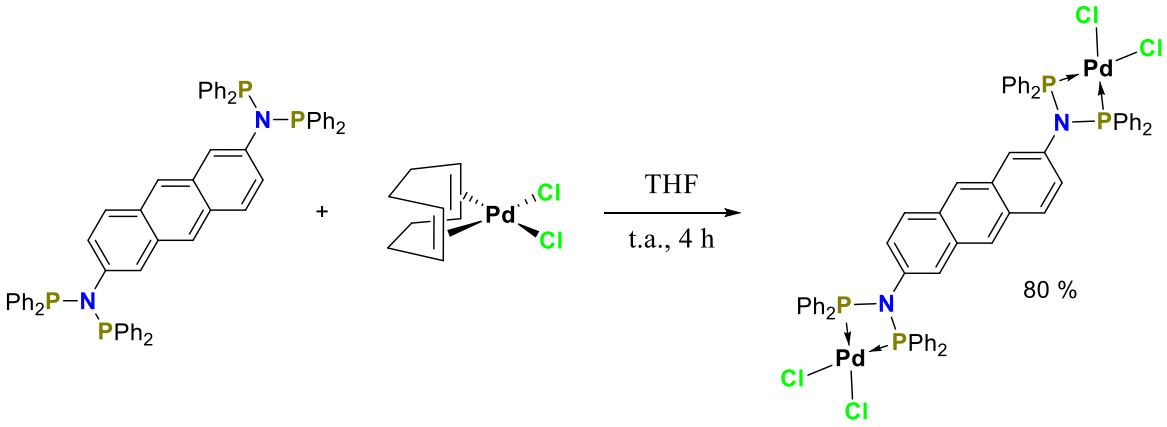


Figure 20. Formation du complexe $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L}^{A\text{-}PNP})]$.

La RMN ^{31}P du complexe montre un shift de 10,2 ppm du signal de la phosphine (78,3 ppm contre 68,1 ppm). À ce jour, il n'a pas encore été possible d'isoler de monocristaux du complexe $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L}^{A\text{-}PNP})]$ adaptés à la résolution structurale.

Enfin, la réaction entre le ligand $\mathbf{L}^{A\text{-}PNP}$ et deux équivalents de dichloro(diméthoxyéthane)nickel(II) dans le THF à température ambiante forme une poudre rouge montrant par RMN les signes typiques de la présence de paramagnétisme. Il est attendu un comportement diamagnétique d'un complexe de Ni (II) carrée plan d'une structure similaire au complexe $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L}^{A\text{-}PNP})]$, le paramagnétisme peut avoir plusieurs origines dont la présence de paires d'ions de type $[(\mathbf{L}^{A\text{-}PNP})Ni][NiCl_4]$ comme cela a déjà été observé pour des ligands similaires[41]. Cependant, les données possédées actuellement sont insuffisantes pour caractériser l'origine de ce paramagnétisme.

4.4. Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons pu observer la formation de deux nouveaux ligands anthracènes fonctionnalisés en positions deux et six par deux types différents de sites de coordination. La synthèse du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ se réalise en quatre étapes dont la dernière permet une variabilité aisée des substituants proches du site de coordination. En raison de l'intérêt important que suscite le motif anthracène depuis maintenant plus d'un siècle, la majorité des étapes de synthèse de $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ ont déjà été décrites. Pour autant, cette synthèse comporte des difficultés ayant nécessité un temps d'adaptation important. Ces difficultés sont inhérentes aux propriétés des dérivés anthracènes étudiés comme leurs sensibilités à la lumière et leurs faibles solubilités gênant la caractérisation et la purification à chaque étape réactionnelle. La synthèse du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$ se réalise en deux étapes avec un rendement global de 40 % et constitue à notre connaissance le seul exemple de ligand anthracène portant une fonction PNP. Les fonctions de coordination des ligands $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ et $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$ présentent des propriétés bien différentes en termes de charges, d'angles de chélation, ou bien de directionnalité du site de coordination vis-à-vis du motif anthracène mais sont toute deux capables de stabiliser un grand nombre de métaux. L'étude de ces deux ligands présente donc un potentiel riche.

Les premiers essais de complexation du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ sur les ions Mn (II), Mn(III) et Fe (II) laissent supposer la formation de polymères de coordination non solubles dont la caractérisation n'a pour l'instant pas encore été possible. La complexation du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$ avec un sel de Pd(II) a permis la formation du complexe $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}})]$ caractérisé par RMN et spectrométrie de masse. La complexation avec un sel de Ni(II) dans les mêmes conditions a donné lieu à la formation d'une entité paramagnétique, qui ne peut être expliquée à priori par la formation du seul complexe $[(NiCl_2)_2(\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}})]$. Ce paramagnétisme peut être dû à plusieurs facteurs comme la présence d'une géométrie tétraédrique sur le centre métallique ou la formation de paires d'ions de type $[(\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}})Ni][NiCl_4]$, la détermination de l'origine du paramagnétisme et donc de la structure des complexes obtenues nécessite des études supplémentaires.

En définitive, le travail présenté lors de ce chapitre a permis de poser les bases de l'étude de complexes à ligands anthracènes et de leurs possibles propriétés photomagnétiques, en ce sens nous nous proposons de clore ce chapitre par les perspectives envisagées pour le développement de ce sujet.

Dans un premier temps il sera nécessaire de conclure les premières coordinations observées, en ce qui concerne le ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$ cela peut passer par l'optimisation des conditions de réactions afin de former des monocristaux des supposés polymères de coordination. Considérant la faible solubilité du ligand, cette optimisation peut nécessiter l'emploi d'autres solvants de cristallisation ainsi que d'autres montages de diffusion comme les tubes dit « en H » ou « en U », plus aptes à ralentir la diffusion des solutions de deux réactifs et donc à favoriser la cristallinité des solides formés. Si cette approche s'avérerait infructueuse on pourrait aussi considérer la modification du ligand via la dernière étape de synthèse en faisant réagir avec le dérivé 2,6-dicarbaldéhyde de l'anthracène des hydrazides portant des fonctions favorisant la solubilité et pouvant moduler les propriétés de coordination du ligand par leurs influences stériques. (**Figure 21**)

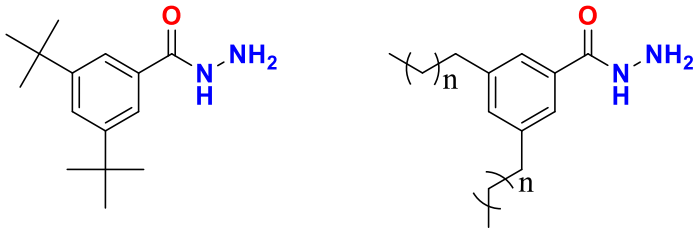


Figure 21. Exemples d'hydrazides permettant de moduler les propriétés des ligands finaux.

Par la suite, il sera nécessaire de s'intéresser au moyen de favoriser la formation de complexes de coordination dont les ligands anthracènes sont positionnés favorablement pour la réaction de dimérisation. À supposer que les problèmes de faible solubilité du ligand soient diminués par l'emploi de substituants adaptés, il pourrait être envisagé de profiter de la réversibilité de la réaction de dimérisation de l'anthracène en formant un dimère de ligand par irradiation lumineuse avant la réaction de complexation, forçant ainsi la formation de complexes discrets ou de polymères de coordination de structures adaptées à la présence de dimère.

Enfin, une piste pour varier les propriétés de coordination peut passer par la formation de site de coordination aroyle-hydrazone dont l'anthracène occupe le côté aroyle contrairement au côté hydrazone pour $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$. (**Figure 22**)

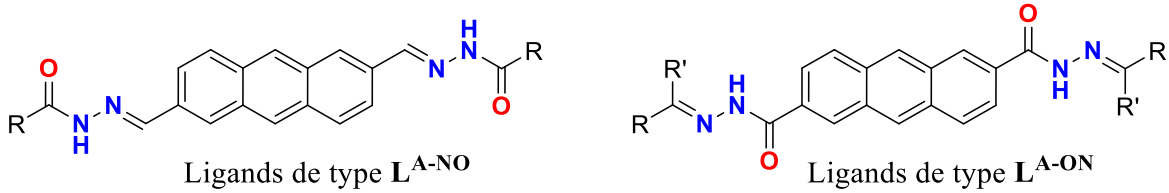


Figure 22. Fonctionnalisations possibles d'un aroyle-hydrazone par un anthracène.

Un tel changement ouvre la voie à une différentiation de la géométrie de la coordination associé à de nouvelles possibilités de modulations de la structure du ligand par fonctionnalisation de l'hydrazide.

La conclusion des premières coordinations observées du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$ passe dans un premier temps par la caractérisation des complexes de Pd (II) et Ni (II) en cristallographie par diffraction de rayon X, des expériences de RMN à température variable peuvent également déterminer si la formation d'une entité paramagnétique pour le complexe de Ni (II) est due à un processus d'échange, comme cela peut être le cas lors de la formation hypothétique de $[(\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}})Ni][NiCl_4]$.

En apportant un contre ion au milieu, en changeant la charge de la fonction PNP et par l'utilisation de sels métalliques aux ligands plus labiles il est également envisageable de former des polymères de coordination dont les propriétés pourront être dépendantes de la dimérisation des anthracènes. Bien que la directionnalité du site de coordination PNP ne permette pas d'envisager la formation de complexes discrets ou seuls deux ions métalliques seraient liés ensemble par deux ligands comme dans le modèle présenté **Figure 4**, on peut néanmoins envisager par exemple une activité photomagnétique en solution issue de la commutation entre un système à deux ions couplés à travers le ligand anthracène et un système à quatre ions liés à un dimère d'anthracène et pouvant soit ne pas montrer de couplages ou montrer un couplage direct grâce à la proximité physique des deux ions de chaque anthracène. (**Figure 23**)

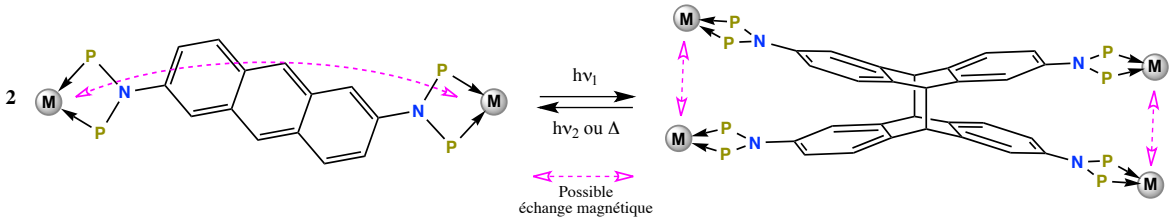


Figure 23. Possible mécanisme d'une activité photomagnétique de complexes de $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$.

Enfin, outre ces possibilités excitantes, les complexes de ligands PNP de nombreux ions métalliques différents montrent des activités catalytiques qu'il serait intéressant d'étudier dans le cas de $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$.

4.5. Références

[1] a) Feynman, R. P. *Engineering and Science* **1960**, *23*, 22.
b) Raymo, F. M. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 401.
c) Sato, O.; Tao, J.; Zhang, Y. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152.

[2] a) Feringa, B. L. *Molecular Switches*; Wiley, 2001.
b) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, *271*, 49.
c) Gutlich, P.; Garcia, Y.; Woike, T. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839.

[3] Cambi, L.; Szego, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591.

[4] a) Mcgarvey, J. J.; Lawthers, I. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 906.
b) Lawthers, I.; Mcgarvey, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4280.

[5] a) Decurtins, S.; Gutlich, P.; Kohler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1.
b) Decurtins, S.; Gutlich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174.

[6] a) Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 155.
b) Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543.

[7] a) Hauser, A.; Vef, A.; Adler, P. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8710.
b) Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 275.
c) Letard, J. F. *J Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550.
d) Letard, J. F.; Guionneau, P.; Nguyen, O.; Costa, J. S.; Marcen, S.; Chastanet, G.; Marchivie, M.; Goux-Capes, L. *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 4582.

[8] a) Letard, J. F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221.
b) Kahn, O.; Martinez, C. J. *Science* **1998**, *279*, 44.

[9] a) Bousseksou, A.; Molnar, G.; Real, J. A.; Tanaka, K. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1822.
b) Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3101.
c) Wu, D. Y.; Sato, O.; Einaga, Y.; Duan, C. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1475.
d) Letard, J. F.; Carbonera, C.; Real, J. A.; Kawata, S.; Kaizaki, S. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 4146.
e) Duriska, M. B.; Neville, S. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Balde, C.; Letard, J. F.; Kepert, C. J.; Batten, S. R. *Chempluschem* **2012**, *77*, 616.

[10] Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273.

[11] a) Boillot, M. L.; Roux, C.; Audiere, J. P.; Dausse, A.; Zarembowitch, J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975.
b) Sour, A.; Boillot, M. L.; Riviere, E.; Lesot, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2117.
c) Boillot, M. L.; Chantraine, S.; Zarembowitch, J.; Lallemand, J. Y.; Prunet, J. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179.
d) Nonat, A. M.; Harte, A. J.; Senechal-David, K.; Leonard, J. P.; Gunnlaugsson, T. *Dalton trans.* **2009**, 4703.
e) Kolb, J. S.; Thomson, M. D.; Novosel, M.; Senechal-David, K.; Riviere, E.; Boillot, M. L.; Roskos, H. G. *Cr. Chim.* **2007**, *10*, 125.

f) Boillot, M. L.; Pillet, S.; Tissot, A.; Riviere, E.; Claiser, N.; Lecomte, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4729.
g) Hasegawa, Y.; Kume, S.; Nishihara, H. *Dalton trans.* **2009**, 280.

[12] a) Hirose, S.; Hayami, S.; Maeda, Y. *B. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2059.
b) Bannwarth, A.; Schmidt, S. O.; Peters, G.; Sonnichsen, F. D.; Thimm, W.; Herges, R.; Tuczek, F. *Eur J Inorg. Chem.* **2012**, 2776.

[13] George, S. M.; Kim, J. *B. Korean. Chem. Soc.* **2009**, *30*, 1143.

[14] Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sonnichsen, F. D.; Tuczek, F.; Herges, R. *Science* **2011**, *331*, 445.

[15] Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, *272*, 704.

[16] a) Shimamoto, N.; Ohkoshi, S.; Sato, O.; Hashimoto, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 678.
b) Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, F.; Varret, F.; Moulin, C. C. D.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648.

[17] a) Hendrickx, M. F. A.; Mironov, V. S.; Chibotaru, L. F.; Ceulemans, A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3142.
b) Ohkoshi, S.; Machida, N.; Zhong, Z. J.; Hashimoto, K. *Synthetic Met.* **2001**, *122*, 523.
c) Rombaut, G.; Verelst, M.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1151.
d) Hozumi, T.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3864.

[18] Mathoniere, C.; Podgajny, R.; Guionneau, P.; Labrugere, C.; Sieklucka, B. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 442.

[19] a) Arimoto, Y.; Ohkoshi, S.; Zhong, Z. J.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9240.
b) Ohkoshi, S.; Ikeda, S.; Hozumi, T.; Kashiwagi, T.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5320.

[20] a) Tokoro, H.; Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1245.
b) Tokoro, H.; Matsuda, T.; Nuida, T.; Moritomo, Y.; Ohoyama, K.; Dangui, E. D. L.; Boukheddaden, K.; Ohkoshi, S. I. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 423.

[21] a) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
b) Irie, M.; Uchida, K. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 985.

[22] Matsuda, K.; Irie, M. *J. Photoch. Photobio. C* **2004**, *5*, 169.

[23] Takayama, K.; Matsuda, K.; Irie, M. *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 5605.

[24] Sato, O.; Tao, J.; Zhang, Y. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2152.

[25] Castellano, M.; Ferrando-Soria, J.; Pardo, E.; Julve, M.; Lloret, F.; Mathoniere, C.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Canadillas-Delgado, L.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11035.

[26] Becker, H. D. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145.

[27] Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **2004**, *83*, 125.

[28] Cheng, Y. C.; Silbey, R. J.; da Silva, D. A.; Calbert, J. P.; Cornil, J.; Bredas, J. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764.

[29] a) Vock, C. A.; Ang, W. H.; Scolaro, C.; Phillips, A. D.; Lagopoulos, L.; Juillerat-Jeanneret, L.; Sava, G.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2166.
b) Buters, J. T. M.; Sakai, S.; Richter, T.; Pineau, T.; Alexander, D. L.; Savas, U.; Doehmer, J.; Ward, J. M.; Jefcoate, C. R.; Gonzalez, F. J. *P Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 1977.

[30] a) Mccullough, J. J. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 811.
b) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43.
c) Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248.

[31] a) Bouslimani, N.; Clement, N.; Toussaint, C.; Hameury, S.; Turek, P.; Choua, S.; Dagorne, S.; Martel, D.; Welter, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3734.
b) R. Welter, Pat., WO 2009/130562 A1, **2009**; « Method and device for producing and storing energy ».
c) Cheaib, K.; Martel, D.; Clement, N.; Eckes, F.; Kouaho, S.; Rogez, G.; Dagorne, S.; Kurmoo, M.; Choua, S.; Welter, R. *Dalton trans.* **2013**, *42*, 1406.

[32] a) Rabjohns, M. A.; Hodge, P.; Lovell, P. A. *Polymer* **1997**, *38*, 3395.
b) Kantam, R.; Holland, R.; Khanna, B. P.; Revell, K. D. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5083.

[33] Lee, S. K.; Yang, W. J.; Choi, J. J.; Kim, C. H.; Jeon, S.-J.; Cho, B. R. *Org. Lett.* **2004**, *7*, 323.

[34] a) Hodgson, H. H. *Chem. Rev.* **1947**, *40*, 251.
b) Doyle, M. P.; Siegfried, B.; Dellaria, J. F. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2426.

[35] a) Witt, M.; Roesky, H. W. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1163.
b) Braunstein, P.; Knorr, M.; Stern, C. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180, Part 2*, 903.
c) Appleby, T.; Derek Woollins, J. *Coordin. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 121.

[36] Bhattacharyya, P.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3367.

[37] a) Rodriguez-Zubiri, M.; Gallo, V.; Rose, J.; Welter, R.; Braunstein, P. *Chem. Commun.* **2008**, 64.
b) Fliedel, C.; Pattacini, R.; Braunstein, P. *J. Clust. Sci.* **2010**, *21*, 397.
c) Rosa, V.; Fliedel, C.; Ghisolfi, A.; Pattacini, R.; Aviles, T.; Braunstein, P. *Dalton trans.* **2013**, *42*, 12109.

[38] a) Gümgüm, B.; Biricik, N.; Durap, F.; Özdemir, I.; Gürbüz, N.; Ang, W. H.; Dyson, P. J. *Applied Organometallic Chemistry* **2007**, *21*, 711.
b) Akba, O.; Durap, F.; Aydemir, M.; Baysal, A.; Gümgüm, B.; Özkar, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 731.

[39] a) Schultz, M.; Eisenträger, F.; Regius, C.; Rominger, F.; Hanno-Igels, P.; Jakob, P.; Gruber, I.; Hofmann, P. *Organometallics* **2011**, *31*, 207.
b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 784.
c) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.* **2010**, *111*, 2321.
d) Agapie, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 861.

[40] Fei, Z. F.; Paunescu, E.; Ang, W. H.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1745.

[41] a) Ghisolfi, A.; Fliedel, C.; Rosa, V.; Pattacini, R.; Thibon, A.; Monakhov, K. Y.; Braunstein, P. *Chem.-Asian J.* **2013**, *8*, 1795.
b) Ghisolfi, A.; Fliedel, C.; Rosa, V.; Monakhov, K. Y.; Braunstein, P. *Organometallics* **2014**, *33*, 2523.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tables des matières

Matériels utilisés. **175**
Résolution structurale par diffraction de rayon X sur monocristal 175
Mesures magnétiques 175
Analyses élémentaires 175
Spectroscopie Infrarouge 175
Spectroscopie RMN 175
Modes Opératoires **175**
Chapitre 2 176
Ligand H_2L^8 176
Ligand HL^6 176
Ligand HL^{21} 177
$Mn^{III}(HL^8)_3$ – M1 177
$Mn^{III}(HL^8)_2(acac)$ – M2 178
$Mn^{III}(L^{21})_2(acac)$ - M3 178
$Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(L^6)_4$ - C1 179
$Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(L^{21})_4$ - C2 179
$Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^6)_4$ - C3 180
$Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^{(21)})_4$ - C4 180
$Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^6)_4$ - C5 181
$Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^{21})_4$ - C6 181
Chapitre 3 ..... **182**
Ester méthylique de l'acide 5-sulfosalycilique 182
5-sulfosalycilique hydrazide 182
Sels de potassium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane $[L^S]K_2$ 183
Sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide 183
Sel de pyrazolium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane 184
Metal-organic framework et polymères de coordinations 184
$[K_2(L^S)(DMF)_2]$ 184
$[Li_2(L^S)(H_2O)_5]\cdot H_2O$ 185
$[Na_4(L^S)_2(H_2O)_{22}]\cdot 2H_2O$ 185
$[Ba(L^S)(H_2O)_4]$ 186
$[Li(L^{Ac})(H_2O)_2][Li(H_2O)_4]\cdot H_2O\cdot OC_3H_6$ 186
$[Na_2(L^{Ac})(H_2O)_2]$ 187
$[K_2(L^{Ac})(H_2O)]$ 187
$[Ba(L^{Ac})(H_2O)_4]\cdot H_2O$ 188
Chapitre 4 ..... **188**
2,6-diaminoanthracène 188
2,6-dibromoanthraquinone 189
2,6-dibromoanthracène 189
Anthracène-2,6-dicarbaldéhyde 190
Ligand $\mathbf{L^{A\text{-}NO}}$ 190
Ligand $\mathbf{L^{A\text{-}PNP}}$ 191
Complexe $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L^{A\text{-}PNP}})]$ 191

Matériels utilisés.

Résolution structurale par diffraction de rayon X sur monocristal

Des monocristaux des différents ligands et complexes ont été montés indépendamment pour la collection de données d'intensités des rayons de diffraction sur un diffractomètre Nonius ou Bruker Apex II DUO à capteur Kappa-CCD (Mo Kα = 0,71073 Å). Les détails de la collection de données et de l'affinement pour chaque échantillon sont reportés dans les annexes. Les structures ont été résolues par méthode directe et affinés d'après F^2 en utilisant le programme SHELXL97. Tous les atomes, autres que ceux d'hydrogène, ont été affinés de façons anisotropes, sauf contre-indications tous les atomes d'hydrogène ont été introduits comme contributeurs fixes (SHELXL97).

Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR 7054) à l'aide d'un magnétomètre SQUID Quantum Design MPMS-XL. Les mesures de susceptibilités ont été réalisées sur la gamme de température 300-1,8 K avec un champ appliqué de 0,5 à 10 KOe selon l'échantillon considéré. Les données ont été corrigées pour le support d'échantillon et la contribution diamagnétique a été estimée selon les constantes de Pascal.

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le « Service de microanalyses », Université de Strasbourg.

Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été mesurés dans la région 4000-400 cm^{-1} sur un spectromètre Nicolet 67000 FT-IR (Mode ATR, cristal de ZnSe).

Spectroscopie RMN

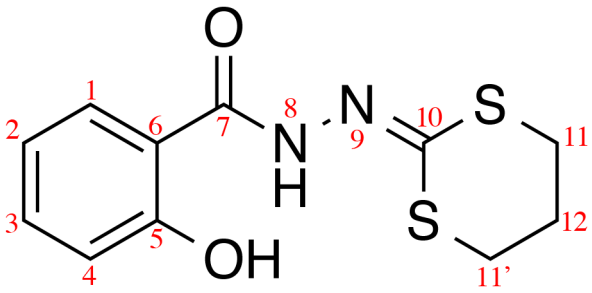
Les spectres ^{1}H, ^{13}C et ^{31}P on été mesurés à température ambiante sur des spectromètres Bruker AVANCE de 300, 400, 500 ou 600 MHz. Les attributions sont basées sur les expériences ^{1}H, ^{13}C et ^{31}P ; les déplacements chimiques sont donnés en partie par million (ppm) par rapport aux pics résiduels des solvants deutérés, comme référence interne relatif au signal du TMS, et les constantes de couplages sont données en hertz (Hz).

Modes Opératoires

Toutes les synthèses ont été réalisées dans des conditions aérobies avec des solvants et des réactifs commerciaux en utilisant des techniques schlenck standards. Les solvants anhydres ont été soit achetés comme tels et conservés de façon adaptée ou traités par un système de purification de solvants (MBraun SPS).

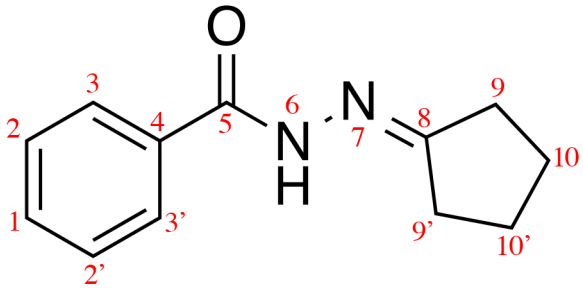
Chapitre 2

Ligand H_2L^A



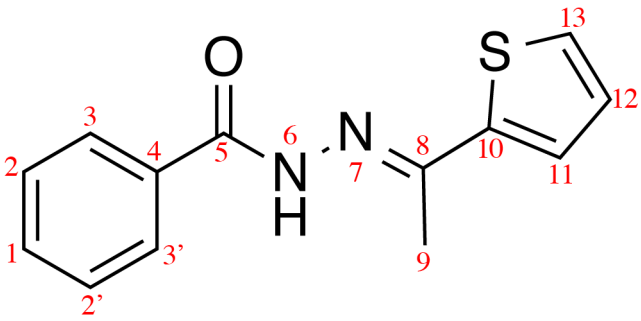
À une solution de salicylhydrazide (3 g, 19,71 mmol) dans 250 ml d'éthanol absolue est additionné de l'hydroxyde de sodium (1,56 g, 39,42 mmol) à température ambiante. Lorsque la dissolution est complète, du CS_2 (1,2 ml, 19,71 mmol) est additionné goutte à goutte au milieu puis après une heure d'agitation, le dibromopropane (2 ml, 19,71 mmol) est additionné goutte à goutte. Après 12 heures d'agitation le milieu est versé dans 400 ml d'eau à 0°C et le précipité blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau froide puis séché sous vide. Après recristallisation dans l'éthanol, des cristaux incolores sont obtenus (3,43 g, 2,7 mmol, R = 65 %). RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 7,95 (dd, 1H C^1H) ; 7,40 (td, 1H C^3H) ; 6,99 (dd, 1H C^4H) ; 6,96 (td, 1H C^2H) ; 3,19-3,14 (m, 4H $C^{11}H_2$) ; 2,15 (sextuplet, 2H $C^{12}H_2$). IR ν (cm^{-1}) : (OH) 3017 ; (N-H) 2922 ; (C=O) 1714 ; (C=N) 1629.

Ligand HL^B



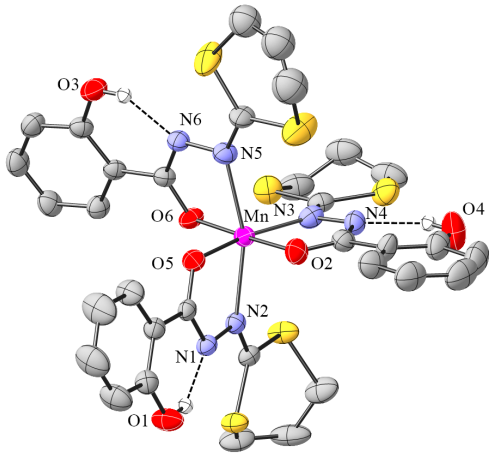
La benzohydrazide (5 g, 36,72 mmol) et la cyclopentanone (3,25 mL, 36,72 mmol) sont placées dans un tube en quartz adapté pour les fours à micro-ondes puis chauffées avec une puissance de 200W pendant 3 minutes. Le milieu réactionnel est alors laissé revenir à température ambiante résultant en la cristallisation du produit. Le produit est récupéré par filtration suite à l'ajout de diéthyléther au tube en quartz puis lavé avec du diéthyléther (R, quantitatif). RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 10,26 (S, 1H N^6H) ; 7,80 (d, 2H C^3H) ; 7,54 (t, 1H C^1H) ; 7,47 (t, 2H C^2H) ; 2,45-2,37 (m, 4H C^9H_2) ; 1,80-1,67 (m, 4H $C^{10}H_2$). RMN ^{13}C (DMSO-d_6), δ (ppm) : 170,25 (C^8) ; 163,30 (C^5) ; 134,15 (C^4) ; 131,30 (C^1) ; 128,28 (C^2) ; 127,71 (C^3) ; 33,08 et 28,62 (C^9) ; 24,44 et 24,31 (C^{10}).

Ligand HL^C



La benzohydrazide (5 g, 36,72 mmol) et la 2-acétylthiophène (3,97 mL, 36,72 mmol) sont placées dans un tube en quartz adapté pour les fours à micro-ondes puis chauffées avec une puissance de 200 W pendant 5 minutes. Le milieu réactionnel est alors laissé revenir à température ambiante résultant en la cristallisation du produit. Le produit est récupéré par filtration suite à l'ajout de diéthyléther au tube en quartz puis lavé avec du diéthyléther (R = 93 %). RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 10,77 (s, 1H N^5H) ; 7,87 (d, 2H C^3H_2) ; 7,60-7,49 (m, 5H C^2H, $C^{10\text{-}12}H$) ; 7,10 (t, 1H C^1H) ; 2,38 (t, 3H C^8H_3). RMN ^{13}C (DMSO-d_6), δ (ppm) : 163,55 (C^5) ; 152,67 (C^8) ; 143,22 (C^{10}) ; 133,98 (C^4) ; 131,52 (C^1) ; 129,15 (C^{13}) ; 128,37 (C^{11}, C^{12}) ; 127,83 (C^2) ; 127,58 (C^3) ; 15,00 (C^9).

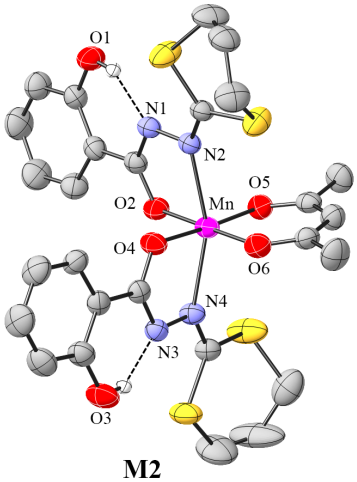
$Mn^{III}(HL^A)_3$ – M1



M1

À une solution bien agitée de Manganèse (III) acétylacétonate dans le THF (128 mg, 0,363 mmol dans 20 ml) est additionné le H_2L^A (200 mg, 0,742 mmol) donnant lieu à une solution noir. Après 24 heures d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé et le composé brun obtenu est séché sous vide (R = 31 %). Des monocristaux rouge/noir adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane. IR (cm^{-1}): 1588, 1515. Anal. Élém. pour $C_{33}H_{33}MnN_6O_6S_6.3CH_2Cl_2$: C 38,89 ; H 3,54 ; N 7,56 ; Mesuré: C 40,36 ; H 3,90 ; N 7,70 %.

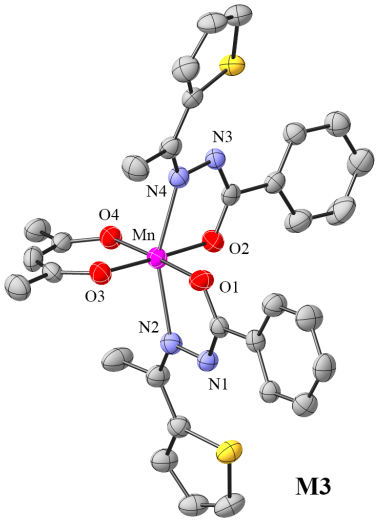
$Mn^{III}(HL^{A})_2(acac)$ – M2



M2

À une solution bien agitée de H_2L^A dans le tétrahydrofurane (200 mg, 0,742 mmol dans 20 ml) est additionné le Manganèse (III) acétylacétonate (128 mg, 0,363 mmol) donnant lieu à une solution noir. Après 24 heures d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé et le composé noir est lavé au méthanol puis séché sous vide (R = 67 %). Des monocristaux rouge/noir adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente de méthanol dans une solution de chloroforme. IR (cm^{-1}): 2361, 1517. Anal. Élém. pour $C_{27}H_{29}MnN_4O_6S_4$: C 47,08 ; H 4,24 ; N 8,13 ; Mesuré : C 46,58 ; H 4,17 ; N 7,79 %.

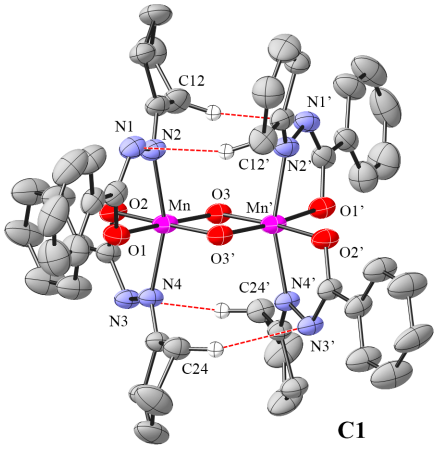
$Mn^{III}(L^{C})_2(acac)$ - M3



M3

À une solution bien agitée de HL^C dans le tétrahydrofurane (200 mg, 0,819 mmol dans 20ml) est additionné l'acétylacétonate de manganèse (III) (144 mg, 0,409 mmol) pour obtenir une solution noir. Après 24 h à température ambiante le solvant est évaporé pour obtenir un solide brun (R = 52 %). Des monocristaux rouge sombre adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de tétrahydrofurane. IR (cm–1): 1565, 1501. Anal. Élém. Pour $C_{31}H_{29}MnN_4O_4S_2$: C 58,12; H 4,56; N 8,75 ; Mesuré: C 58,34; H 4,37; N 8,59 %.

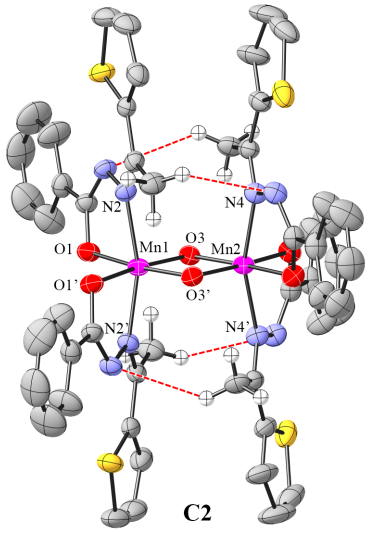
$Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(L^B)_4$ - C1



C1

À une solution bien agité de HL^B dans le tétrahydrofurane (200 mg, 0,988 mmol dans 20 ml) est additionné le Manganèse (III) acétylacétonate (174 mg, 0,494 mmol) donnant lieu à une solution brune. Après 24 heures d'agitation à température ambiante le solvant est évaporé et le composé brun sombre obtenu est séché sous vide (R = 30 %). Des monocristaux noirs adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente de diéthyléther dans une solution de tétrahydrofurane. IR (cm^{-1}): 1517, 1361, 686. Anal. Élém. pour $C_{48}H_{52}Mn_2O_6N_8$.THF: C 61,29 ; H 5,94 ; N 11,00 ; Mesuré: C 60,63 ; H 5,89 ; N 10,90 %.

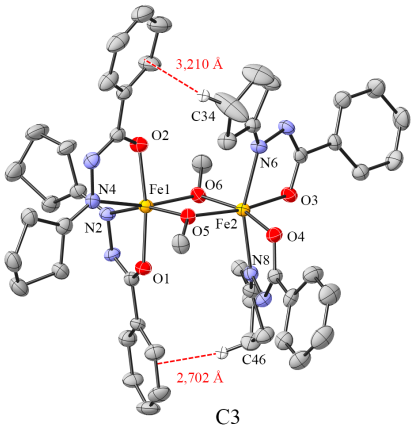
$Mn^{IV}_2(\mu\text{-}O)_2(L^C)_4$ - C2



C2

À une solution bien agitée de HL^C (200 mg, 0,819 mmol) et d'acétate de potassium (77,13 mg, 0,819 mmol) dans 30 ml de méthanol est additionné le Manganèse (III) acétate dihydrate (109,8 mg, 0,410 mmol) donnant lieu à une solution brune. Après deux jours d'agitation à température ambiante le précipité brun sombre est filtré, rincé au méthanol et séché sous vide (R = 11 %). Des monocristaux noirs adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane. IR (cm^{-1}): 1556, 1512. Anal. Élém. pour $C_{53}H_{48}Mn_2N_8O_6S_4.H_2O$.THF: C 49,02; H 4,11; N 8,47; Mesuré: C 49,51; H 4,14; N 8,52 %.

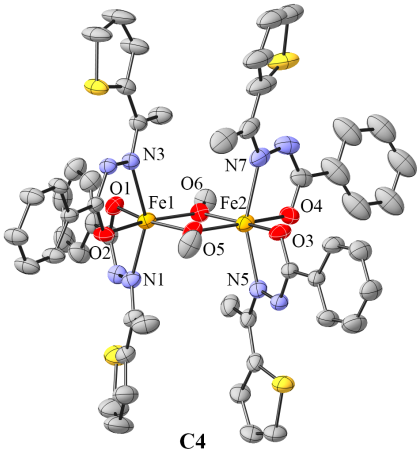
$Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^B)_4$ - C3



C3

À une solution bien agitée de $FeCl_3$ (1 éq, 16,2 mg, 0,1 mmol) dans 2 ml de méthanol est additionné le HL^B (40,45 mg, 0,2 mmol). Après un court instant, une solution d'acétate de sodium (16,2 mg, 0,2 mmol) dans 2 ml de méthanol est additionnée goutte à goutte pour donner lieu à une solution rouge. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante un précipité rouge brique est récupéré par filtration, rincé avec du méthanol puis séché sous vide (R = 20 %). Des monocristaux rouges adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente de méthanol dans une solution de chloroforme. IR (cm^{-1}): 1633, 1518, 1370, 1212, 1038, 708. Anal. Élém. pour $C_{50}H_{58}Fe_2N_8O_6$: C 61,36 ; H 5,97 ; N 11,45 ; Mesuré: C 60,11 ; H 5,79 ; N 11,34 %.

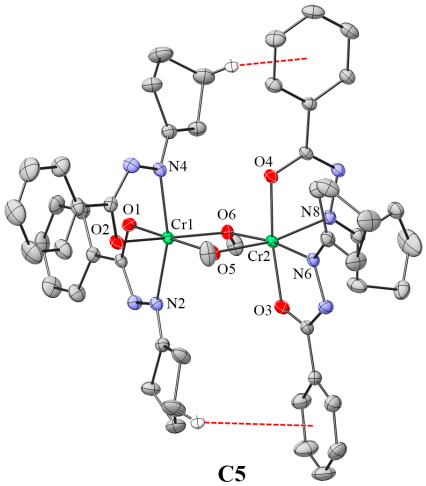
$Fe^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^C)_4$ - C4



C4

À une solution bien agitée de $FeCl_3$ (32 mg, 0,2 mmol) dans 3 mL de méthanol est additionné HL^C (98 mg, 0,4 mmol). Après un court instant, une solution d'acétate de potassium dans 2 mL de méthanol (50 mg, 0,6 mmol) est additionnée goutte à goutte pour donner lieu à une solution verte sombre qui sera chauffé à reflux pendant 1 h. Le précipité vert pâle obtenu est alors récupéré par filtration et lavé au méthanol (R = 30 %). Des monocristaux noirs adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente de méthanol dans une solution de chloroforme. Anal. Élém. pour $C_{54}H_{50}Fe_2N_8O_6S_4$: C 56,55; H 4,39; N 9,77; Mesuré: C 56,32; H 4,51; N 9,60 %.

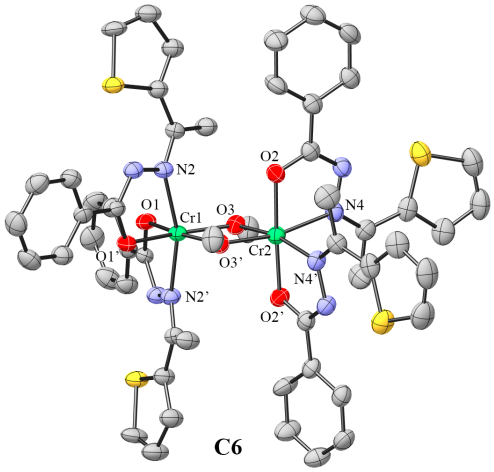
$Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^B)_4$ - C5



C5

Le trichlorure de chrome (III) $CrCl_3$ (32 mg, 0,2 mmol) et **HL^B** (83 mg, 0,4 mmol) sont additionné à une suspension de poudre de zinc (220 mg, 33 mmol) dans le MeOH (20 mL). Le milieu est alors chauffé à reflux pendant 24 h puis le solvant est évaporé sous pression réduite pour donner un solide noir qui sera dissout dans le CH_2Cl_2 et filtré sur célite pour éliminer le reste de zinc. L'évaporation lente d'une solution de ce solide dans un mélange MeOH/$CHCl_3$ 1:1 donne des cristaux noirs adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X (R = 10 %). Anal. Élém. pour $C_{50}H_{58}Cr_2N_8O_6$•CH_3OH•$CHCl_3$: C 55,64; H 5,66; N 9,98. Mesuré: C 55,23; H 5,74; N 9,83 %.

$Cr^{III}_2(\mu\text{-}OMe)_2(L^C)_4$ - C6

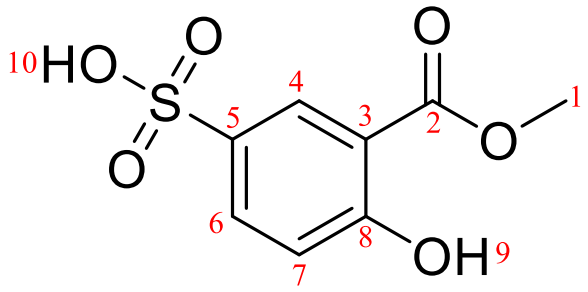


C6

Le trichlorure de chrome (III) $CrCl_3$ (32 mg, 0,2 mmol) et **HL^C** (100 mg, 0,4 mmol) sont additionné à une suspension de poudre de zinc (220 mg, 33 mmol) dans le MeOH (20 mL). Le milieu est alors chauffé à reflux pendant 48 h puis le solvant est évaporé sous pression réduite pour donner un solide noir qui sera dissout dans le CH_2Cl_2 et filtré sur célite pour éliminer le reste de zinc. L'évaporation lente d'une solution de ce solide dans un mélange MeOH/CH_2Cl_2 1:1 donne des cristaux noirs adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X (R = 12 %). Anal. Élém. pour $C_{54}H_{50}Cr_2N_8O_6S_4$•$2CH_2Cl_2$: C 51,38; H 4,16; N 8,56. Mesuré: C 51,74; H 4,02; N 8,45 %

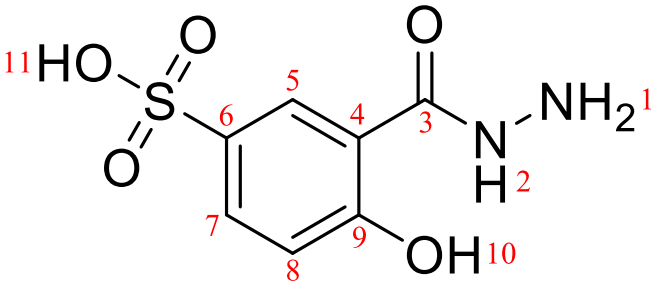
Chapitre 3

Ester méthylique de l'acide 5-sulfosalycilique



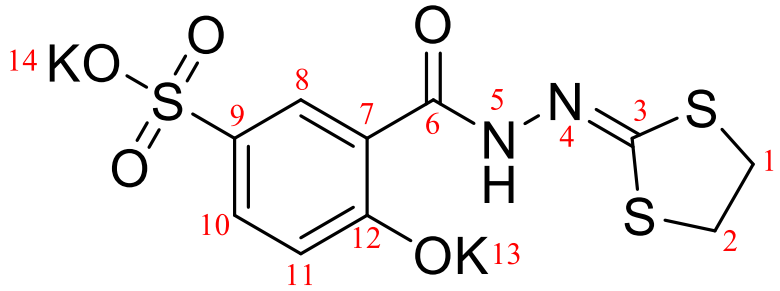
L'acide 5-sulfosalycilique (4 g, 18,3 mmol) est mis à reflux dans 50 mL de méthanol pendant 18 heures. Après évaporation du milieu, le produit est récupéré sous la forme d'une poudre blanche (R, quantitatif). RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 8,03 (d, 2,2 Hz, 1H $C^{4}H$) ; 7,69 (dd, 8,6 Hz 2,2 Hz, 1H $C^{6}H$) ; 6,92 (d, 8,6 Hz, 1H $C^{7}H$) ; 4,68 (s (large), 8H $O^{9}H + O^{10}H + H_2O$) ; 3,90 (s, 3H $C^{1}H_3$).

5-sulfosalycilique hydrazide



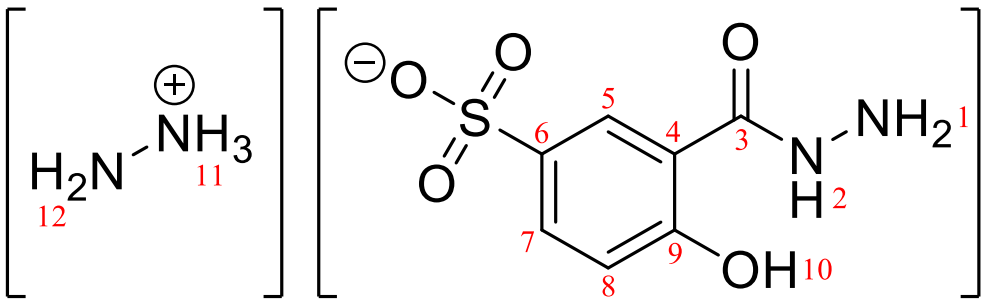
L'ester méthylique de l'acide 5-sulfosalycilique (4,04 g, 17,4 mmol) et de l'hydrazine monohydraté (20,9 mmol, 1,1 mL) sont placé dans 50 mL de méthanol puis agité à température ambiante pendant 18 heures avant de voir l'apparition de la 5-sulfosalycilique hydrazide sous la forme d'un précipité blanc qui sera lavé à l'éther puis recristallisé au méthanol (R = 69 %). RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 10,55 (s, 1H $N^{2}H$) ; 8,62 (s (large), 2H $O^{10}H + O^{11}H$) ; 8,03 (d, 2,1 Hz, 1H $C^{5}H$) ; 7,69 (dd, 8,5 Hz 2,1 Hz, 1H $C^{7}H$) ; 6,92 (d, 8,5 Hz, 1H $C^{8}H$) ; 4,63 (s (large), 2H $N^{1}H_2$).

Sels de potassium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane [L^S]K_2



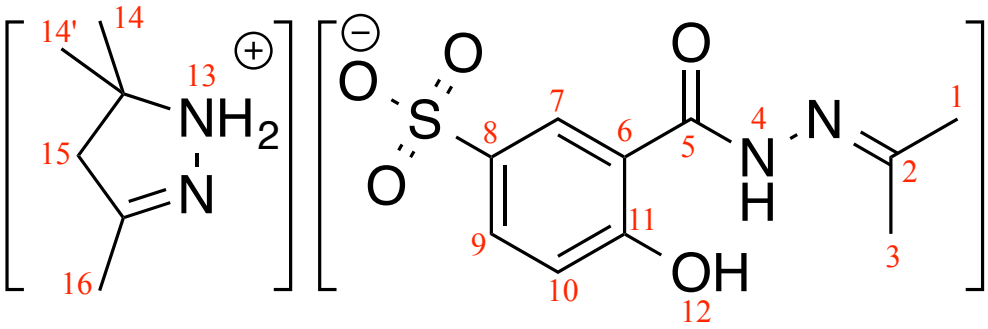
A une solution bien agitée de la 5-sulfosalycilique hydrazide (2,764 g, 11,9 mmol) dans 40 mL de diméthylformamide est additionné de l'hydroxyde de potassium en pastille (2,307 g, 41 mmol) qui sera laissé agiter à température ambiante pendant 12 heures. L'ajout de CS_2 (0,745 mL, 12,3 mmol) goutte à goutte à température ambiante sera suivi par la formation d'une suspension blanche évoluant vers une solution jaune clair. Après 12 heures d'agitation à température ambiante l'ajout de 1,2-dibromoéthane (1,06 mL, 12,3 mmol) goutte à goutte donne lieu à une solution jaune claire qui sera versé dans 200 mL de dichlorométhane après 6 heures d'agitation à température ambiante pour donner lieu au sel de potassium du 5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane sous la forme d'une poudre blanche après recristallisation dans le méthanol (R = 34 %). RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 8,11 (d, 1,9 Hz, 1H C^8H) ; 7,40 (dd, 8,1 Hz 1,9 Hz, 1H C^{10}H) ; 6,64 (d, 8,1 Hz, 1H C^{11}H) ; 3,64 (t, 2H C^1H_2 ou C^2H_2) ; 3,51 (t, 2H C^1H_2 ou C^2H_2).

Sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide



L'acide 5-sulfosalycilique (4 g, 18,3 mmol) est mis à reflux dans 50 mL de méthanol pendant 48 heures suivit par l'addition d'hydrazine monohydraté (8,88 mL, 183 mmol) et une agitation à reflux pendant 48 heures supplémentaires. Le milieu incolore est alors versé dans 200 mL de tétrahydrofurane pour voir la précipitation du sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide sous la forme d'une poudre blanche qui sera recristallisé dans le méthanol (R, quantitatif). RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 8,10 (d, 2 Hz, 1H C^5H) ; 7,53 (dd, 8,5 Hz 2 Hz, 1H C^7H) ; 6,77 (d, 8,5 Hz, 1H C^8H) ; 6,54 (s (large), 9H N^1H_2 + N^2H + O^{10}H + $N^{11}H_3$ + $N^{12}H_2$).

Sel de pyrazolium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane

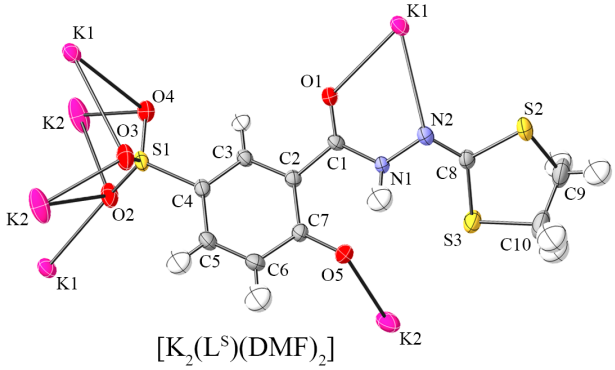


Le sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide (50 mg, 0,19 mmol) est solubilisé dans 1 mL d'eau à température ambiante avant l'ajout de 3 mL d'acétone au milieu, le sel de pyrazolium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane précipitant immédiatement sous la forme d'une poudre blanche (R, quantitatif). Des monocristaux blancs adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayon-X sont obtenus par diffusion lente d'acétone dans une solution aqueuse. RMN ^{1}H (DMSO-d_6), δ (ppm) : 11,90 (s (large), 1H N^{4}H ou O^{12}H) ; 11,20 (s (large), 2H N^{13}H$_2$) ; 11,00 (s (large), 1H N^{4}H ou O^{12}H) ; 8,21 (d, 1,5 Hz, 1H C^{7}H) ; 7,58 (dd, 8,3 Hz 1,5 Hz, 1H C^{9}H) ; 6,90 (d, 8,3 Hz, 1H C^{10}H) ; 2,98 (s, 2H C^{15}H) ; 2,13 (s, 3H C^{16}H) ; 2,03 (s, 3H C^{1}H ou C^{2}H) ; 1,93 (s, 3H C^{1}H ou C^{2}H) ; 2,13 (s, 6H C^{14}H).

Metal-organic framework et polymères de coordinations

Les cristaux des complexes [K$_2$(**L**^{S})(DMF)$_2$], [Li$_2$(**L**^{S})(H$_2$O)$_5$]·H$_2$O, [Na$_4$(**L**^{S})$_2$(H$_2$O)$_{22}$]·2H$_2$O, [K$_2$(**L**^{S})(H$_2$O)$_2$] et [Ba(**L**^{S})(H$_2$O)$_4$] sont préparés à partir du sel de potassium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-1,3-dithiolane [L^{S}]K$_2$ et caractérisé par résolution structural par diffraction de rayons X. Tandis que les cristaux des complexes [Li(**L**^{Ac})(H$_2$O)$_2$][Li(H$_2$O)$_4$]·H$_2$O·OC$_3$H$_6$, [Na$_2$(**L**^{Ac})(H$_2$O)$_2$], [K$_2$(**L**^{Ac})(H$_2$O)] et [Ba(**L**^{Ac})(H$_2$O)$_4$]·H$_2$O sont préparés à partir du sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide et caractérisé par résolution structural par diffraction de rayons X.

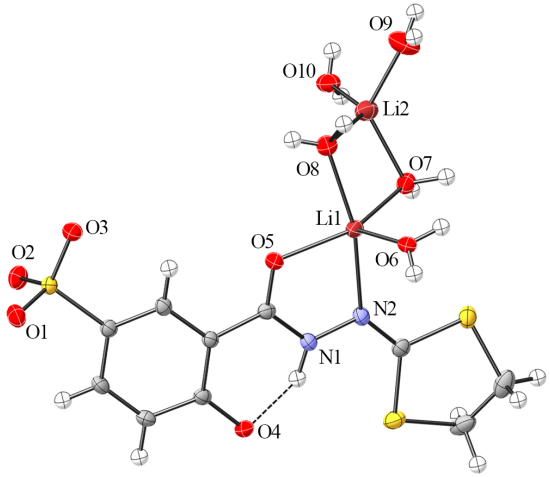
[K$_2$(L^{S})(DMF)$_2$]



[K$_2$(L^{s})(DMF)$_2$]

Une solution de [L^{S}]K$_2$ (10 mg) dans 2 mL de diméthylformamide est mis en diffusion par phase gazeuse avec du diéthyléther. En quelques jours [K$_2$(L^{S})(DMF)$_2$] cristallise sous la forme de fine aiguille incolores.

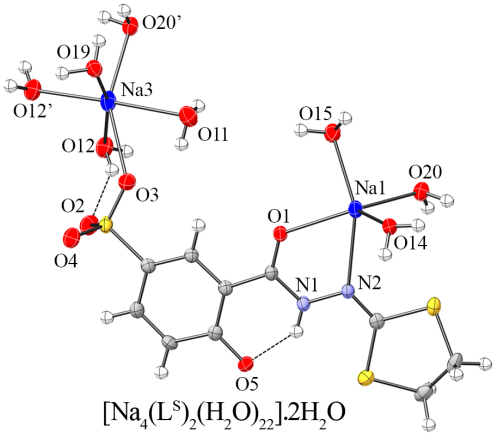
$[Li_2(L^S)(H_2O)_5]\cdot H_2O$



$[Li_2(L^S)(H_2O)_6]$

Une solution de $[L^S]K_2$ (100 mg) dans 2 mL d'eau est acidifié à l'aide d'une solution 1 M de HCl jusqu'à atteindre un pH = 1 puis une solution de LiOH à 5 % dans l'eau est additionné en excès jusqu'à pH = 14. Le milieu est ensuite précipité à l'acétone pour donner 65 mg de poudre blanche qui sera lavé à l'eau froide puis au tétrahydrofurane. De cette poudre, 10 mg seront solubilisés dans 1 mL d'eau et mis en diffusion par phase gazeuse avec de l'acétone pour obtenir des cristaux incolores en aiguilles de $[Li_2(L^S)(H_2O)_5]\cdot H_2O$ en quelques jours.

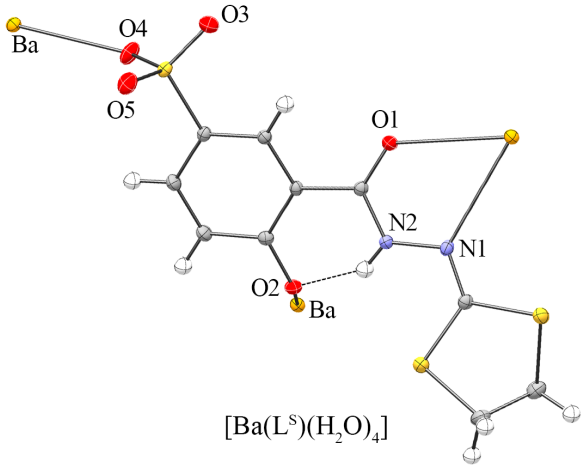
$[Na_4(L^S)_2(H_2O)_{22}]\cdot 2H_2O$



$[Na_4(L^S)_2(H_2O)_{22}].2H_2O$

Une solution de $[L^S]K_2$ (100 mg) dans 2 mL d'eau est acidifié à l'aide d'une solution 1 M de HCl jusqu'à atteindre un pH = 1 puis une solution de NaOH à 10 % dans l'eau est additionné en excès jusqu'à pH = 14. Le milieu est ensuite précipité à l'acétone pour donner 72 mg de poudre blanche qui sera lavé à l'eau froide puis au tétrahydrofurane. De cette poudre, 10 mg seront solubilisés dans 1 mL d'eau et mis en diffusion par phase gazeuse avec de l'acétone pour obtenir des cristaux incolores en aiguilles de $[Na_4(\mathbf{L}^S)_2(H_2O)_{22}]\cdot 2H_2O$ en quelques jours.

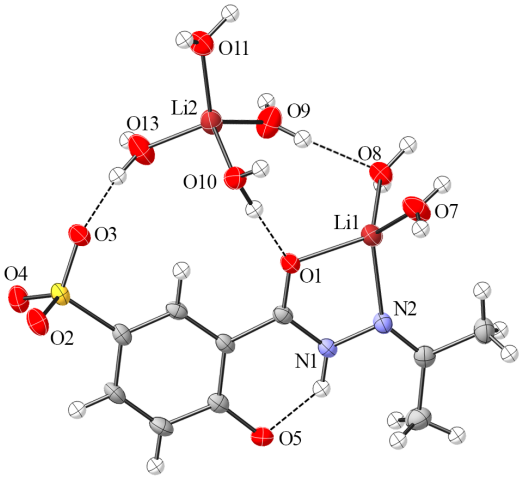
[Ba(L^S)(H_2O)$_4$]



[Ba(L^S)(H_2O)$_4$]

Une solution de [L^S]K_2 (100 mg) dans 2 mL d'eau est acidifié à l'aide d'une solution 1 M de HCl jusqu'à atteindre un pH = 1 puis une solution de $Ba(OH)_2$ saturée dans l'eau est additionné en excès jusqu'à pH = 14. Le milieu est ensuite précipité à l'acétone pour donner 80 mg de poudre blanche qui sera lavé à l'eau froide puis au tétrahydrofurane. De cette poudre, 5 mg seront solubilisés dans 1 mL d'eau et mis en diffusion par phase gazeuse avec de l'acétone pour obtenir des cristaux incolores de [Ba(L^S)(H_2O)$_4$] en quelques jours.

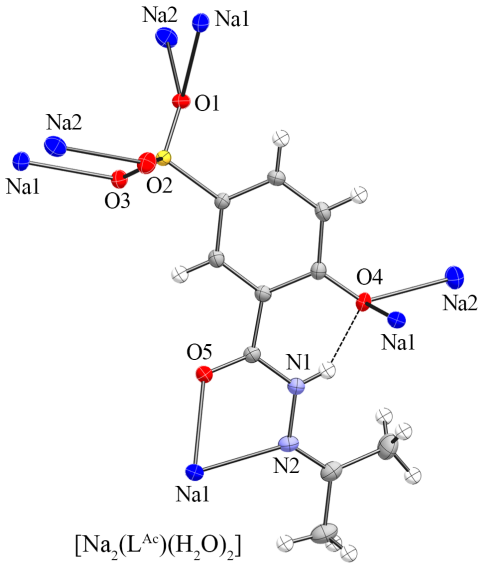
[Li(L^{Ac})(H_2O)$_2$][Li(H_2O)$_4$]·H_2O·OC_3H_6



[Li_2(L^{Ac})(H_2O)$_7$(OC_3H_6)]

A une solution du sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide (100 mg, 0,38 mmol) dans l'eau (1 mL) est additionné 0,76 mL d'une solution 1 M de LiOH dans l'eau (0,76 mmol) puis un excès d'acétone est versé dans la solution entrainant la précipitation du sel de lithium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane (95 mg). De cette poudre, 10 mg seront solubilisés dans 1 mL d'eau et mis en diffusion par phase gazeuse avec de l'acétone pour obtenir des cristaux incolores en aiguilles de [Li(**L**^{Ac})(H_2O)$_2$][Li(H_2O)$_4$]·H_2O·OC_3H_6 en quelques jours.

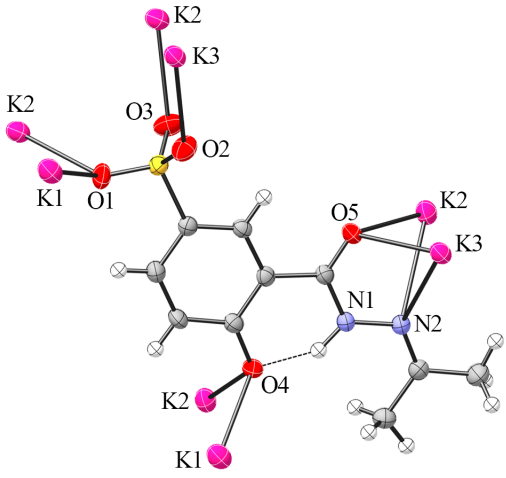
[$Na_2(L^{Ac})(H_2O)_2$]



[$Na_2(L^{Ac})(H_2O)_2$]

A une solution du sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide (100 mg, 0,38 mmol) dans l'eau (1 mL) est additionné 0,76 mL d'une solution 1 M de NaOH dans l'eau (0,76 mmol) puis un excès d'acétone est versé dans la solution entrainant la précipitation du sel de sodium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane (92 mg). De cette poudre, 10 mg seront solubilisés dans 1 mL d'eau et mis en diffusion par phase gazeuse avec de l'acétone pour obtenir des cristaux incolores en aiguilles de [$Na_2(\mathbf{L^{Ac}})(H_2O)_2$] en quelques jours.

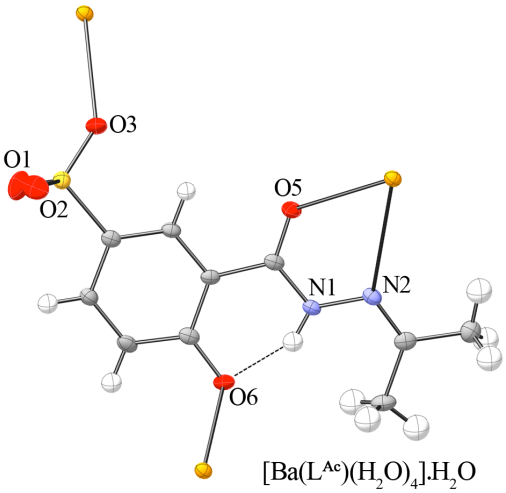
[$K_2(L^{Ac})(H_2O)$]



[$K_2(L^{Ac})(H_2O)$]

A une solution du sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide (100 mg, 0,38 mmol) dans l'eau (1 mL) est additionné 0,76 mL d'une solution 1 M de KOH dans l'eau (0,76 mmol) puis un excès d'acétone est versé dans la solution entrainant la précipitation du sel de potassium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane (101 mg). De cette poudre, 10 mg seront solubilisés dans 1 mL d'eau et mis en diffusion par phase gazeuse avec de l'acétone pour obtenir des cristaux incolores en aiguilles de [$K_2(\mathbf{L^{Ac}})(H_2O)$] en quelques jours.

[Ba(L^{Ac})(H_2O)$_4$]·H_2O

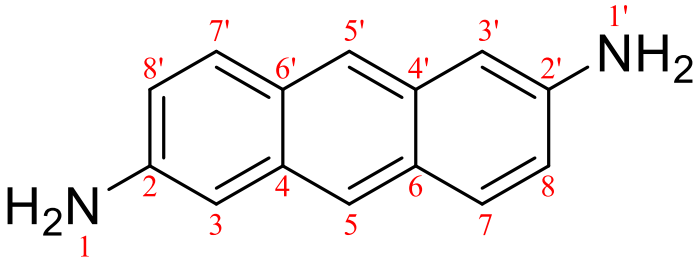


[Ba(L^{Ac})(H_2O)$_4$].H_2O

À une solution du sel d'hydrazinium de la 5-sulfosalycilique hydrazide (100 mg, 0,38 mmol) dans l'eau (1 mL) est additionné 7,6 mL d'une solution 0,1 M de $Ba(OH)_2$ dans l'eau (0,76 mmol) puis un excès d'acétone est versé dans la solution entrainant la précipitation du sel de potassium de la 5-sulfosalicyloylhydrazono-2-propane (113 mg). De cette poudre, 5 mg seront solubilisés dans 1 mL d'eau et mis en diffusion par phase gazeuse avec de l'acétone pour obtenir des cristaux incolores de [Ba($\mathbf{L}^{\mathbf{Ac}}$)(H_2O)$_4$]·H_2O en quelques jours.

Chapitre 4

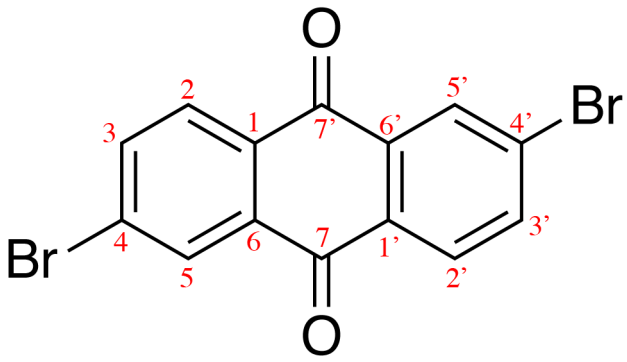
2,6-diaminoanthracène



À une suspension de 2,6-diaminoanthraquinone (10 g, 42 mmol) dans 100 mL d'une solution aqueuse de NaOH (10 %) est additionné une première portion de poudre de zinc (7,4 g, 113 mmol) à température ambiante. Le milieu est porté à reflux puis de l'éthanol (10 mL) est additionné au milieu afin de limiter la formation de mousse. Après 30 minutes à reflux une deuxième portion de zinc est additionné (7,4 g, 113 mmol) puis une troisième portion de zinc après 30 minutes supplémentaires (7,6g, 116 mmol). Après agitation à reflux pendant 24 heures, la poudre jaune et le résidu de zinc présents dans le milieu sont récupérés par filtration et lavés à l'eau (500 mL). Le zinc est séparé du brut réactionnel par extraction de ce dernier par 200 mL d'acétone dans un montage de soxhlet pendant 48 heures. Après recristallisation du produit de l'extraction dans l'acétone ont obtient 3,63 g de 2,6-diaminoanthracène sous la forme d'une poudre jaune (R = 41 %). RMN

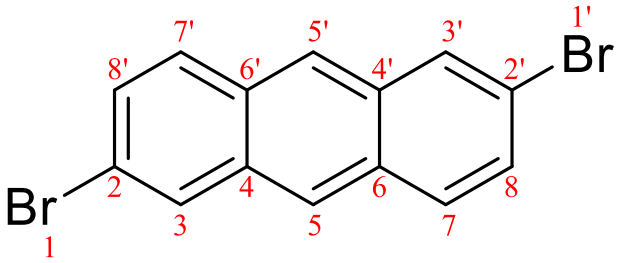
^{1}H (DMSO), δ (ppm) : 7,81 (s, 2H $C^{5}H$) ; 7,62 (d, 8,8 Hz, 2H $C^{7}H_2$) ; 6,92 (dd, 2 Hz 8,8 Hz, 2H $C^{8}H_2$) ; 6,79 (d, 2 Hz, 2H $C^{3}H_2$) ; 5,20 (s, 4H $N^{1}H_2$).

2,6-dibromoanthraquinone



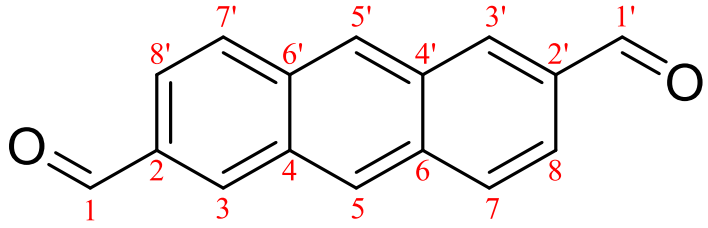
Le bromure de cuivre II (28 g, 125 mmol) et le nitrite de *t*-butyle (17,2 mL à 90 % de pureté, 130 mmol) sont placé dans 200 mL d'acétonitrile sec puis chauffé à 60°C. La 2,6-diaminoanthraquinone est additionné au milieu par portion en 10 min (11,6 g, 49 mmol). Après 2 h à 60°C et 2 h à 75°C le milieu est laissé revenir à température ambiante puis est versé dans 1 L d'une solution de HCl à 18 %. Le précipité brun résultant est récupéré par filtration, lavé à l'eau (10 x 200 mL) puis à l'acétonitrile (10 x 200 mL) pour donner 17,5 g d'une poudre de couleur brune. Cette poudre sera purifiée par cristallisation avec filtration à chaud dans le toluène (1 L) pour donner 9,6 g d'une poudre jaune (R = 53 %). RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 8,42 (d, 2Hz, 2H $C^{5}H$) ; 8,15 (d, 8,3 Hz, 2H $C^{2}H_2$) ; 7,92 (dd, 2 Hz 8,3 Hz, 2H $C^{3}H_2$).

2,6-dibromoanthracène



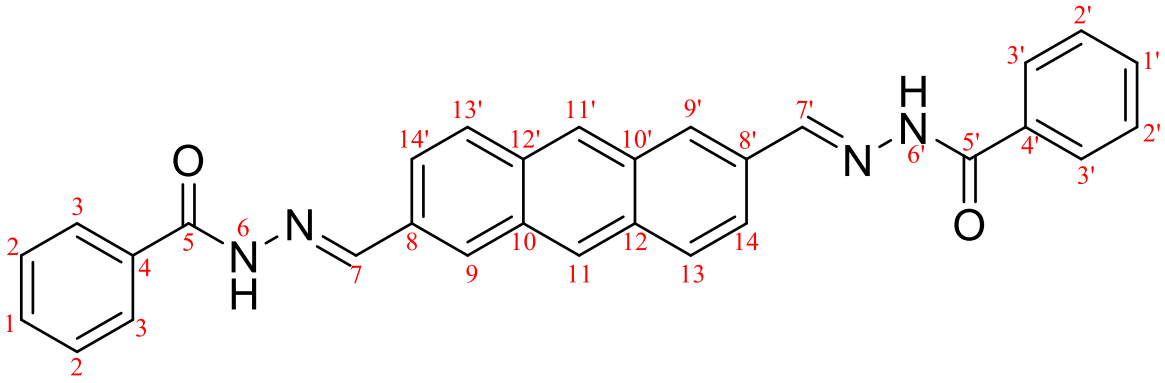
La 2,6-dibromoanthraquinone (2,5 g, 6,85 mmol) est placé à température ambiante pendant une heure dans 100 mL d'acide acétique puis l'acide hydriodique à 57 % (13,75 mL, 84,5 mmol) et l'acide hypophosphoreux à 50 % (8,5 mL, 57 mmol) sont additionnés successivement au milieu réactionnel. Le milieu est alors porté à reflux pendant 48 heures avant d'être versé dans 500 mL d'eau, la poudre jaune résultante sera récupérée par filtration, lavée avec une solution saturé de d'hydroxyde de potassium (50 mL) puis à l'eau (500 mL). La poudre jaune claire résultante sera recristallisée dans le toluène pour donner 1,53 g de 2,6-dibromoanthracène sous la forme de cristaux jaunes (R = 67 %). RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 8,23 (s, 2H $C^{5}H$) ; 8,14 (d, 1,8 Hz, 2H $C^{3}H_2$) ; 7,85 (d, 9 Hz, 2H $C^{7}H_2$) ; 7,51 (dd, 9Hz 1,8 Hz, 2H $C^{8}H_2$).

Anthracène-2,6-dicarbaldéhyde



La 2,6-dibromoanthracène (100 mg, 0,27 mmol) est placé dans 4 mL de tétrahydrofurane à -78°C. Du *n*-Butyl lithium (2,9 mL, 4,35 mmol en solution 1,5 M dans l'hexane) est additionné goutte à goutte à la solution puis le milieu est laissé agiter à -78°C pendant 30 min puis à -20°C pendant 30 minutes supplémentaires. Le diméthylformamide (2 mL, 26 mmol) est par la suite additionné goutte à goutte au milieu à -78°C qui sera laissé sous agitation pendant une heure avant d'être traité par 2 mL d'un mélange 1:1 de méthanol et d'eau. Une poudre jaune composé à 84 % d'anthracène-2,6-dicarbaldéhyde et à 16 % de 2,6-dibromoanthracène est récupérée après recristallisation dans le toluène (R = 71 % [RMN]). RMN ^{1}H ($CDCl_3$), δ (ppm) : 10,2 (s, 2H $C^{1}H$) ; 8,66 (s, 2H $C^{5}H$) ; 8,53 (s, 2H $C^{3}H_2$) ; 8,13 (d, 8,6 Hz, 2H $C^{7}H_2$) ; 7,97 (d, 8,6 Hz, 2H $C^{8}H_2$).

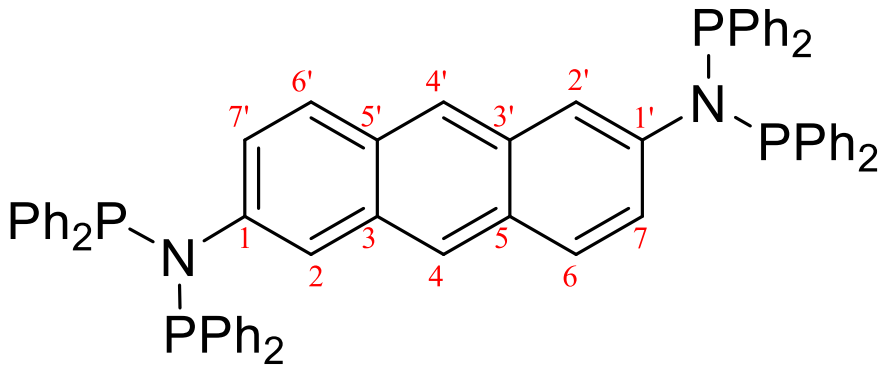
Ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}$



Le mélange d'anthracène-2,6-dicarbaldéhyde de 2,6-dibromoanthracène (60 mg d'un mélange 21 : 4 soit 0,2 mmol d'anthracène-2,6-dicarbaldéhyde) est placé dans 20 mL d'éthanol auquel est ajouté la benzohydrazide (57 mg, 0,42 mmol) et quelques gouttes d'acide acétique. Le milieu est porté à reflux pendant 18 heures puis est concentré sous pression réduite jusqu'à apparition d'un précipité jaune qui sera récupéré par filtration, puis lavé au chloroforme (R = 90 %). RMN ^{1}H (DMSO), δ (ppm) : 12,0 (s, 2H $N^{6}H$) ; 8,68 (m, 4H $C^{7}H$ + $C^{11}H$) ; 8,31 (s, 2H $C^{9}H$) ; 8,16 (d, 8,8 Hz, 2H $C^{13}H$) ; 8,05 (d, 8,8 Hz, 2H $C^{14}H$) ; 7,96 (d, 7,2 Hz, 4H $C^{3}H$) ; 7,67 (m, 6H $C^{2}H$ + $C^{1}H$).

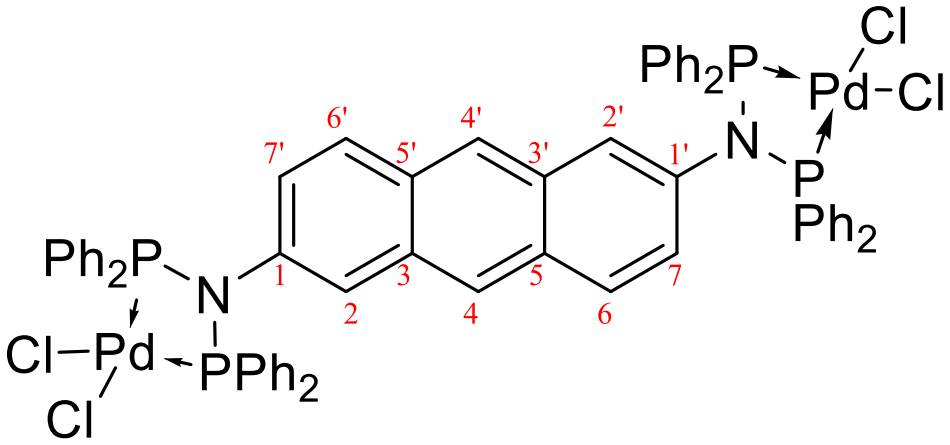
Une solution du ligand dans le diméthylformamide mis en diffusion liquide avec du méthanol permet d'obtenir des cristaux adaptés à la résolution structurale par diffraction de rayons X de $[\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}NO}}]\cdot MeOH_2$ en quelques jours.

Ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$



La 2,6-diaminoanthracène (500mg, 2,4 mmol) est placé dans 150 mL de tétrahydrofurane à 0°C lors de l'addition lente de triéthylamine (0,80 mL, 10,6 mmol) et de chlorodiphénylphosphine (1,95 mL, 10,6 mmol). Après 30 minutes d'agitations à 0°C, le milieu est laissé 4 heures supplémentaire à température ambiante pour voir l'apparition progressive d'un précipité blanc qui sera éliminé par filtration. Après évaporation du filtrat et lavage au pentane, on récupère 2,04 g de $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$ sous la forme d'une poudre jaune (R = 90 %). RMN ^{1}H (CDCl3), δ (ppm) : 8,02 (s, 2H C^{4}H) ; 7,84-7,13 (m, 42H C^{2}H + PPh_2) ; 7,06 (d, 9,5 Hz, 2H C^{6}H) ; 6,80 (d, 9,5 Hz, 2H C^{7}H). RMN ^{31}P ($CDCl_3$), δ (ppm) : 68,1 (s).

Complexe $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}})]$



Une solution du ligand $\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}}$ (100 mg, 0,106 mmol) dans le dichlorométhane (40 mL) est ajouté doucement à une solution de $PdCl_2$ (cod) (cod : cyclooctadiène) (60,5 mg, 0,212 mmol) dans le dichlorométhane (40 mL) à température ambiante. Après deux heures à température ambiante la solution est évaporée sous pression réduite et le solide est lavé trois fois au pentane (3 x 10 mL) puis séché sous vide pour obtenir 110,2 mg du complexe $[(PdCl_2)_2(\mathbf{L}^{\mathbf{A\text{-}PNP}})]$. RMN ^{1}H (CDCl3), δ (ppm) : 8,66 (s, 2H C^{4}H) ; 8,00-7,09 (m, 42H C^{2}H + PPh_2) ; 6,99 (d, 9,4 Hz, 2H C^{6}H) ; 6,50 (d, 9,4 Hz, 2H C^{7}H). RMN ^{31}P ($CDCl_3$), δ (ppm) : 78,3 (s). ESI MS : M/v Simulation : 1263,9915 ; Mesuré : 1264,0252.

David SPECKLIN

Propriétés magnétiques et structurales de complexes moléculaires supportés par des ligands de type acyle-hydrazone

Résumé

Ces travaux consistent en l'étude selon trois axes de la chimie de coordination des ligands de type acyle-hydrazone, faisant suite à l'isolation d'un complexe binucléaire de manganèse (III) portant un tel ligand, et montrant un fort couplage ferromagnétique. Le développement de leur chimie de coordination avec des éléments de la première série de transition a permis la synthèse de plusieurs complexes binucléaires, permettant d'étudier la relation entre les structures moléculaires de ces systèmes, et leurs propriétés magnétiques. En parallèle, une série de polymères de coordination de métaux alcalins et alcalino-terreux portant des ligands acyle-hydrazone fonctionnalisés par un groupement sulfonate a été étudiée. Enfin, la synthèse de deux ligands dérivés d'un anthracène est présentée, celle-ci est accompagnée d'une étude de leurs propriétés de coordination.

Mots-clés : Chimie de coordination, magnétisme moléculaire, acyle-hydrazone, complexes paramagnétiques, polymères de coordination, anthracène, sulfonate.

Abstract

This work consists in the study of the coordination chemistry of acyl-hydrazone ligands, following the discovery of a manganese (III) dinuclear complex showing a strong ferromagnetic coupling. The development of the acyl-hydrazone coordination to first-row transitional metals resulted in several dinuclear complexes allowing the study of the relationship between their structural and magnetic properties. In a second part the study of several coordination polymers of alkali and alkali-earth metals bearing acyl-hydrazone ligands functionalized with a sulfonate group is presented. Finally the synthesis of two anthracene-based ligands is presented along a study of their coordination properties.

Key-words: Coordination chemistry, molecular magnetism, acyl-hydrazone, paramagnetic complexes, coordination polymer, anthracene, sulfonate.