



**HAL**  
open science

# Complexes homo- et hétéro-nucléaires de manganèse et de métaux alcalino-terreux : vers des modèles du centre de dégagement d'oxygène du photosystème II

Bertrand Gerey

► **To cite this version:**

Bertrand Gerey. Complexes homo- et hétéro-nucléaires de manganèse et de métaux alcalino-terreux : vers des modèles du centre de dégagement d'oxygène du photosystème II. Chimie de coordination. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAV041 . tel-01643974

**HAL Id: tel-01643974**

**<https://theses.hal.science/tel-01643974v1>**

Submitted on 21 Nov 2017

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie inorganique et bioinorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Bertrand GEREY**

Thèse dirigée par **Marie-Noëlle COLLOMB** et  
Co-encadrée par **Jacques PECAUT**

préparée au sein du **Département de Chimie Moléculaire (DCM)**  
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant (EDCSV)**

## **Complexes homo- et hétéro- nucléaires de manganèse et de métaux alcalino-terreux : vers des modèles du centre de dégagement d'oxygène du photosystème II**

Thèse soutenue publiquement le **10 Décembre 2015**,  
devant le jury composé de :

**Mme. Elodie ANXOLABEHÈRE-MALLART**

Directrice de Recherche CNRS, Université Paris 7 – Diderot, Rapporteur

**M. Philippe SCHOLLHAMMER**

Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Rapporteur

**M. Christophe BUCHER**

Directeur de Recherche CNRS, ENS Lyon, Président

**M. Jean-Marc LATOUR**

Chercheur CEA, CEA Grenoble, Membre

**Mme. Marie-Noëlle COLLOMB**

Directrice de Recherche CNRS, Université Grenoble Alpes, Membre

**M. Jacques PECAUT**

Ingénieur de Recherche CEA, CEA Grenoble, Membre





# Liste des Abréviations

PSI : Photosystème I

PSII : Photosystème II

OEC : Oxygen-evolving center, Centre de dégagement d'oxygène

PCET : Proton-coupled electron transfer, Transfert électron-proton couplé

DRX (XRD) : Diffraction des rayons X

ESI-MS : Spectrométrie de masse par ionisation électrospray

EXAFS : Extended X-ray absorption fine structure

RPE (EPR) : Résonance paramagnétique électronique

XAS : X-ray absorption spectroscopy, spectroscopie d'absorption de rayons X

XES : X-ray emission spectroscopy, spectroscopie d'émission de rayons X

UV-Vis : Spectroscopie d'absorption électronique dans l'ultra-violet et le visible

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire

DCA : Acide dichloroacétique

DME : 1,2-dimethoxyethane

DMF : *N,N'*-dimethylformamide

EtOAc : Acétate d'éthyle

iPrOH : Isopropanol

KOH : Hydroxyde de potassium

LutHOTf : Triflate de 2,6-lutidinium

MeCN : Acétonitrile

MeOH : Méthanol

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Pentoxyde de phosphore

THF : Tétrahydrofurane

BF<sub>4</sub><sup>-</sup> : Tétrafluoroborate

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> : Perchlorate

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> : Hexafluorophosphate

Triflate (TfO<sup>-</sup>) : Trifluorométhanesulfonate

H<sub>3</sub>tpaa : *N,N',N''*-Tris(6-methyl-2-picolinic acid)amine

H<sub>2</sub>tpada : *N,N'*-bis(6-methyl-2-picolinic acid)-2-picolylamine

H<sub>2</sub>dpaea : *N,N'*-bis(6-methyl-2-picolinic acid)ethylamine

Htpama : Acide 6-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)picolinique

Hdpmaea : *N*-(2-methylpyridine)-*N'*-(6-methyl-2-picolinic acid)ethylamine

H<sub>3</sub>shi : Acide salicylhydroxamique

Hbpg : Bis(2-picolyl)glycine

Hmgbpen : *N*-glycyl-*N'*-methyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine

Hbzgbpen : *N*-benzyl-*N'*-glycyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine

Me-saOH<sub>2</sub> : 2-hydroxyphenylethanone oxime

MST : *N,N',N''*-[2,2',2''-nitrilotris(ethane-2,1-diyl)]tris(2,4,6-trimethylbenzenesulfonamido)

mal : Malonate

sal : Salicylate

prop : Propionate

[Bu<sub>4</sub>N](ClO<sub>4</sub>) : Tétrá-*n*-butylammonium perchlorate

CV : Voltammétrie cyclique

d : doublet

dd : doublet de doublets

dt : doublet de triplets

m : multiplet

s : singulet

sept : septuplet

q : quadruplet

w : weak

m : medium

s : strong

sh : shoulder

vs : very strong

# Sommaire

Introduction Générale .....	1
Chapitre I : Manganese-calcium/strontium heterometallic compounds and their relevance for the oxygen-evolving center of photosystem II .....	7
Chapitre II : Complexes homonucléaires de métaux alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ ): synthèse, caractérisation structurale et étude par spectroscopie d'absorption X (XAS) sur l'élément calcium .....	59
Chapitre III : Complexes hétéronucléaires de $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Ca}$ : synthèse, caractérisation structurale et étude des propriétés électroniques par spectroscopie RPE couplée à des calculs DFT .....	95
Chapitre IV : Complexes tétranucléaires hétérométalliques $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Li}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ ) et homonucléaires $\text{M}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$ , $\text{Fe}(\text{II})$ , $\text{Co}(\text{II})$ ) à structure macrocyclique 12-métallocouronne-3 : synthèse, caractérisation structurale et études de stabilité par spectrométrie de masse et électrochimie .....	121
Chapitre V : Complexes binucléaires de $\text{Mn}_2(\text{III},\text{III})$ à ponts oxo et leurs précurseurs $\text{Mn}_2(\text{II},\text{II})$ à ponts carboxylato et complexes hétéronucléaires de $\text{Mn}-\text{Ca}$ : synthèse et caractérisation structurale .....	163
Conclusion Générale .....	193
Experimental Section .....	199
Appendix - X-Ray Diffraction: Refinement and Structural Data .....	225



# Introduction Générale





La photosynthèse oxygénique est l'un des processus les plus importants sur la planète, permettant de fournir la nourriture et l'oxygène indispensable pour la majorité des organismes vivants. L'appareil photosynthétique naturel, présent dans les plantes vertes, les algues et les cyano-bactéries, se compose de deux photosystèmes interconnectés, le photosystème II (PSII) et le photosystème I (PSI). Le PSII catalyse une série de réactions de transferts électroniques induits par le rayonnement solaire qui permettent l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire et la libération de protons et d'électrons, convertis au niveau du photosystème I (PSI) en équivalents réducteurs permettant la fixation du CO<sub>2</sub> sous forme de sucres glucidiques. La photosynthèse permet donc de convertir efficacement l'énergie solaire en énergie chimique et dioxygène, et dans le contexte actuel de transition énergétique, de très nombreuses études tentent de mimer ce processus photosynthétique naturel par le biais de photosystèmes artificiels en vue de convertir l'énergie solaire en énergie chimique utile, comme l'hydrogène.

Dans le système naturel, l'oxydation de l'eau se produit au niveau du site actif du PSII appelé centre de dégagement de l'oxygène (ou « oxygen-evolving-center » (OEC)). Il s'agit d'un cluster composé de quatre ions manganèse et un ion calcium pontés par des atomes d'oxygène (Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>), stabilisés majoritairement par des ligands carboxylates issus de résidus d'acides aminés. Ce cluster catalyse l'oxydation de l'eau à quatre électrons en oxygène moléculaire, en cyclant dans cinq états d'oxydation distincts (S<sub>0</sub>-S<sub>4</sub> du cycle Kok).

Des progrès considérables ont été réalisés au cours de la dernière décennie aussi bien dans la compréhension du mécanisme d'oxydation de l'eau que dans la connaissance de la structure de l'OEC. Ces avancées sont le fruit de très nombreuses études spectroscopiques ayant pu sonder l'OEC dans ses états métastables S<sub>0</sub> à S<sub>3</sub> du cycle du Kok ainsi que de la caractérisation structurale du cluster dans l'état stable S<sub>1</sub> avec l'obtention de structures cristallines du PSII à haute résolution. L'ensemble de ces études expérimentales, combinées à des calculs de chimie théorique ont fourni un aperçu des différents intermédiaires réactionnels et mécanismes possibles pour l'oxydation catalytique de l'eau en dioxygène. Cependant certains aspects ne sont pas encore complètement compris et restent sujets à débats, notamment le mécanisme au niveau moléculaire, à savoir la formation de la liaison O-O, la nature des changements structuraux du cluster qui se produisent au cours du cycle catalytique, ainsi que le(s) rôle(s) du calcium. En effet, la présence du calcium est essentielle à l'activité catalytique. En l'absence de calcium, l'OEC n'est pas oxydé au-delà de l'état S<sub>2</sub> du cycle Kok. En outre, parmi les différents cations acides de Lewis, seule la substitution de l'ion Ca<sup>2+</sup> par l'ion strontium, Sr<sup>2+</sup>, d'une taille et d'une acidité de Lewis comparable, permet de restaurer partiellement l'activité catalytique.

Par ailleurs, la synthèse et l'étude de complexes hétéronucléaires de manganèse-calcium comme modèles de l'OEC est un domaine de recherche encore peu exploré. Le nombre de complexes synthétiques de manganèse/calcium isolés demeure en effet limité à une

vingtaine d'exemples à l'heure actuelle (cinq exemples en 2010 lorsque nos travaux ont débuté), et peu d'études en solution (stabilité/réactivité) ont été effectuées sur ces composés. Par ailleurs, seul cinq exemples de complexes hétéronucléaires de manganèse-strontium ont été publiés. L'obtention et l'étude de tels complexes sont cependant essentielles pour progresser dans la connaissance de l'OEC et accéder à de nouveaux catalyseurs d'oxydation de l'eau. Par exemple, les spectroscopies d'absorption et d'émission des rayons X (XAS et XES) restent largement inexplorées sur l'élément de calcium et l'analyse de complexes synthétiques incorporant du calcium à structures bien définies fournira des données essentielles pour la compréhension de systèmes plus complexes tel que le cluster naturel lorsqu'il progresse au cours du cycle Kok.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse qui ont été consacrés au développement et à l'étude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques de nouveaux complexes homo- et hétéro-nucléaires bio-inspirés de manganèse/calcium et strontium ayant un environnement riche en carboxylate, comme dans l'OEC. Pour accéder à ces complexes, une nouvelle famille de ligands multidentates incorporant une ou des unités carboxylates a été développée. Les groupements carboxylates sont d'un grand intérêt puisqu'ils permettent non seulement de mimer la sphère de coordination de l'OEC mais également de favoriser la complexation d'ions alcalino-terreux comme le calcium et le strontium.

Avant d'aborder nos propres résultats, un premier chapitre bibliographique présente l'état actuel des connaissances sur la structure de l'OEC et les différents mécanismes postulés pour l'oxydation de l'eau ainsi que les structures de l'ensemble des complexes hétéronucléaires manganèse–calcium et manganèse–strontium décrits dans la littérature.

Le second chapitre est consacré à la synthèse des ligands que nous avons développés et des complexes homonucléaires de calcium et de strontium isolés à partir de ces ligands et d'autres commerciaux. Les complexes de calcium présentant une sphère de coordination variée ont été développés afin de les analyser par spectroscopies d'absorption et d'émission des rayons X sur l'élément calcium. Les résultats obtenus par XAS sur certains de ces complexes sont discutés.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la description structurale de deux complexes hétéronucléaires de manganèse(II)-calcium à ponts  $\mu$ -carboxylato. L'étude par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) de ces complexes couplée à des calculs de chimie théorique est ensuite présentée, décrivant l'influence qu'a le calcium sur la structure électronique du manganèse(II).

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse et l'étude d'une nouvelle famille de complexes métallomacrocycliques homo- et hétéronucléaires reposant sur une couronne trinuécléaire de manganèse(II) à ponts  $\mu$ -carboxylato qui incorpore dans sa cavité divers cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ). La stabilité de ces complexes tétranucléaires en solution à

l'état initial et après oxydation sous forme manganèse(III) est étudiée par spectrométrie de masse, électrochimie et spectroscopie RPE. Des complexes homonucléaires équivalents ont été synthétisés à base de fer(II) et de cobalt(II) et leurs structures seront comparées à celle du complexe obtenue avec du manganèse(II).

Enfin, le cinquième chapitre présente les premiers complexes homo- et hétéronucléaires de Mn-Ca isolés incorporant du manganèse à haut degré d'oxydation. La synthèse de dimères de manganèse(II) précurseurs sera d'abord présentée et leurs structures discutées avant d'aborder une série de binucléaires de manganèse(III) à ponts oxo obtenue à partir de sels de manganèse(III). Pour pallier à la difficulté d'utilisation intrinsèque au manganèse(III), l'approche consistant à oxyder par voie chimique des précurseurs de manganèse(II) a été étudiée. Enfin, la structure d'un complexe hétéronucléaire valence-mixte manganèse(III)/manganèse(II)-calcium à ponts hydroxo à structure macrocyclique originale sera discutée.



Manganese-calcium/strontium  
heterometallic compounds and their  
relevance for the oxygen-evolving center of  
photosystem II



## Table des matières

Résumé.....	11
1 – Introduction.....	12
2 – Structure of the OEC and mechanistic aspects .....	14
2.1 – Structural characterizations of the OEC in the $S_0$ - $S_3$ states of the Kok cycle .....	14
2.2 – Mechanistic aspects for water oxidation and possible function(s) of the calcium.....	17
3 – Heterometallic manganese-calcium compounds with polymeric structures .....	19
3.1 - $\mu$ -carboxylato bridged Mn(II)-Ca(II) polymers .....	19
3.2 - $\mu$ -carboxylato bridged Mn(III)-Ca(II) polymers .....	22
4 – Heterometallic manganese-calcium/strontium clusters.....	24
4.1 - $\mu$ -hydroxo-bridged Mn(III)-Ca(II)/Sr(II) binuclear complexes .....	24
4.2 - $\mu$ -alkoxo-bridged Mn(II)-Ca(II) cluster.....	26
4.3 - $\mu$ -carboxylato and $\mu$ -alkoxo-bridged Mn(III)-Ca(II) cluster .....	27
4.4 - $\mu$ -alkoxo and $\mu$ -oxo-bridged Mn(II/III)-Ca(II) clusters .....	29
4.5 - $\mu$ -carboxylato and $\mu$ -oxo-bridged Mn(III/IV)-Ca(II)/Sr(II) clusters .....	31
4.5.1 – Clusters only supported by $\mu$ -carboxylato and $\mu$ -oxo bridges .....	32
4.5.1.1 – High-nuclearity $Mn_{13}$ - and $Mn_{14}$ -Ca/Sr clusters .....	32
4.5.1.2 – Lower-nuclearity $Mn_n$ -Ca/Sr clusters ( $n \leq 6$ ).....	34
4.5.2 – Clusters supported by $\mu$ -carboxylato and $\mu$ -oxo bridges and an additional multinucleating ligand.....	40
4.5.2.1 – Tetrametallic $Mn^{IV}Mn^{III}_2Ca(Sr)O_2$ and $Mn^{III}_3Ca(Sr)O_2$ clusters .....	43
4.5.2.2 – Tetrametallic $Mn^{IV}_3Ca(Sr)O_4$ and $Mn^{IV}_3CaO_3(OH)$ cubanoid-type clusters ...	44
4.5.2.3 – Pentametallic $Mn^{IV}_3CaO_4M$ type clusters ( $M = Ag, Co, Mn$ ) .....	46
4.5.2.4 – Effect of the redox-inactive ions of reduction potentials of tetrametallic $Mn^{IV}Mn^{III}_2MO_2$ and $Mn^{IV}_3MO_4$ M-substituted clusters .....	46
5 – Conclusion .....	48
References.....	51





## Résumé

Les composés hétéronucléaires manganèse-calcium et manganèse-strontium sont d'un grand intérêt dans le contexte de la modélisation de la structure du centre de dégagement de l'oxygène ou « oxygen-evolving center » (OEC) du photosystème II (PSII), un cluster comportant quatre ions manganèse et un ion calcium pontés par cinq atomes d'oxygène ( $Mn_4CaO_5$ ) et stabilisé par des ligands carboxylates.

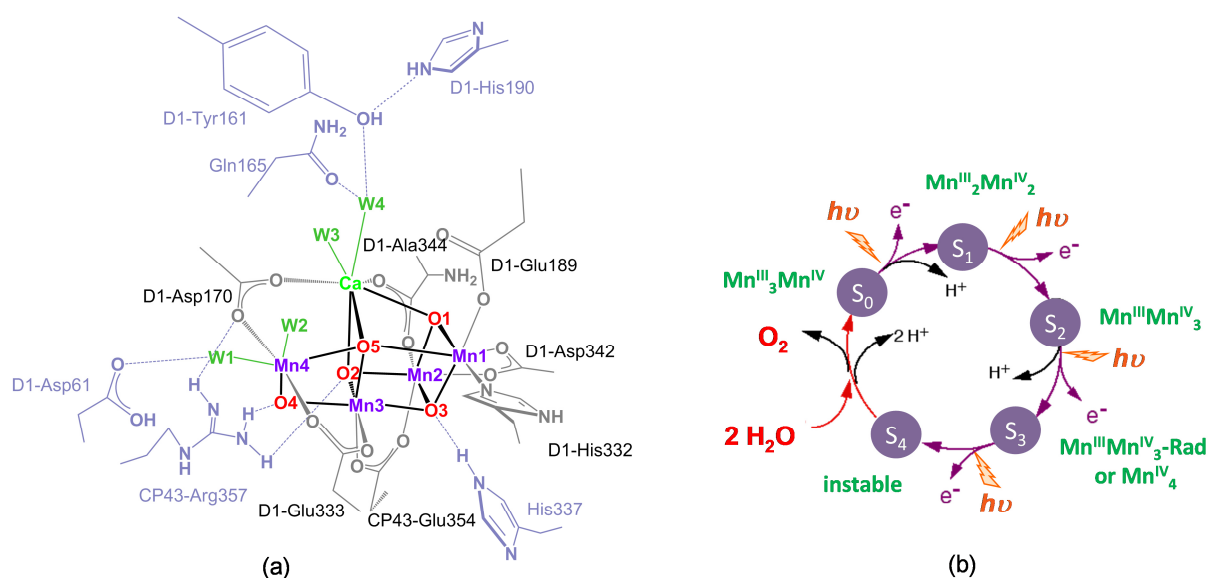
Ce chapitre présente les structures de l'ensemble des complexes hétéronucléaires Mn–Ca et Mn–Sr qui ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons X et établit leur pertinence en tant que modèles structuraux de l'OEC. Des polymères comme des clusters incorporant de deux à quinze centres métalliques ont été isolés dans des états d'oxydation allant de +II à +IV avec des topologies et des ligands pontants variés.

Bien que ce domaine de recherche soit relativement nouveau, la majorité des travaux ayant été publiée ces cinq dernières années, des progrès remarquables ont été réalisés très récemment avec l'obtention de deux clusters qui modèlisent fidèlement la sous-unité cubanoïde  $Mn_3CaO_4$  de l'OEC et d'un troisième, de type  $Mn_4CaO_4$ , dont la structure est très proche de l'OEC car il comporte un ion Mn supplémentaire attaché à la sous unité cubane.

Au cours de ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire les données structurales de l'OEC obtenues par diffraction des rayons X à haute résolution et par spectroscopie EXAFS, sous sa forme native (contenant le calcium) et substituée par le strontium. Les principaux mécanismes d'oxydation de l'eau récemment proposés seront aussi discutés brièvement. Nous présenterons ensuite les composés hétérométalliques de Mn-Ca et Mn-Sr synthétiques isolés dans la littérature. Les procédures de synthèse et les structures aux rayons X seront décrites en mettant l'accent sur les similitudes structurales avec l'OEC. Les polymères seront décrits en premier et ensuite les complexes de tailles finies seront examinés. Ces derniers sont classés sur la base de la nature chimique du lien entre les ions Mn et Ca ou Sr,  $\mu$ -carboxylato,  $\mu$ -alkoxo,  $\mu$ -hydroxo et  $\mu$ -oxo, ou une combinaison de ces différents types de ponts. Dans cette catégorie, les composés les plus proches de la structure de l'OEC, incorporant des ponts  $\mu$ -carboxylato et  $\mu$ -oxo seront discutés dans la dernière partie.

## 1 - Introduction

The light-driven oxidation of water into dioxygen during photosynthesis, a crucial reaction in nature, is performed by photosystem II (PSII), present in all green plants, algae and cyanobacteria. This reaction, which requires the liberation of four electrons and four protons and the formation of an oxygen-oxygen bond, is catalyzed by an oxygen-bridged cluster of four manganese and one calcium ions ( $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$ ), also referred as the oxygen – evolving – complex (OEC) within the PSII. This cluster is able to cycle through five distinct oxidation states, the  $S_0 - S_4$  states of the Kok cycle, *via* the sequential absorption of four photons by a pair of chlorophylls ( $\text{P}_{680}$ ) [1-4] (Figure 1). At each step, one electron is transferred from the excited  $\text{P}_{680}^*$  to a series of electron acceptors and the  $\text{P}_{680}^{+}$  generated extracts one electron from the cluster *via* a nearby redox active tyrosine residue  $Y_2$  (Tyr D1-Y161) (Figure 1(a)). When the cluster reaches the most oxidized state,  $S_4$  (too unstable to be spectroscopically observed),  $\text{O}_2$  is released and the OEC returns to  $S_0$  by recovering all electrons in one step. Protons are released continuously throughout the S-state cycle [5, 6]. Although still under debate, only high oxidation states of manganese are believed to be involved in the catalytic cycle of the OEC (also called “high-valent scheme”), the most reduced state ( $S_0$ ) being assigned to  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}$  (Figure 1(b)) [7-9].



**Figure 1:** (a) Structure of the  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  cluster and its ligand environment (first and second coordination sphere with hydrogen-bond network (---)) [10, 11] and (b) Kok cycle with possible distribution of the Mn oxidation states.

Considerable advances have been made during the past decade in the structural characterization of the cluster with the achievement of high-resolution crystal structures of PSII [10-13]. The most recent X-ray diffraction crystallography studies at 1.9-1.95 Å resolutions have revealed that, in its dark stable state ( $S_1$ ), the OEC consists of a  $\{\text{Mn}_3\text{CaO}_4\}$  cubanoid linked to a fourth dangling manganese ion through an internal  $\mu_4$ -oxo (or hydroxo) (O5) and *via* an external  $\mu_2$ -oxo (O4) bridge (Figure 1(a)) [14-16]. Six carboxylate ligands and

one histidine from amino-acid residues are directly bound to the cluster. Importantly, four “water” molecules are identified as ligands to the cluster, two of them coordinated to the external manganese (Mn<sup>IV</sup>) and the other two to the calcium ion, that could act as substrates for dioxygen formation [10]. Another key feature relies on the presence of an extensive hydrogen-bond network surrounding the cluster which either directly involves these water ligands and the bridging oxygen atoms of the cluster together with amino acid residues located in the second coordination sphere (Figure 1(a)) or indirectly through solvated water molecules [10, 11]. This hydrogen-bond network supports proton-coupled electron transfer (PCET) pathways for water oxidation [17-20].

If these structures give a clear picture of the OEC in the  $S_1$  state, some structural changes are known to occur during the catalytic  $S_i$  transitions [21, 22]. These higher oxidation  $S$  states (up to  $S_3$ ) as well as the  $S_0$  state of the Kok cycle have been extensively probed by various spectroscopic methods such as derived X-ray absorption (XAS, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)), emission (XES) and electron paramagnetic resonance (EPR). These studies have delivered a number of information regarding metal-metal distances and metal-to-ligand bond distances [21], Mn oxidation states, possible substrates for water oxidation and insights into the electronic structure [2, 3, 6, 15, 23-36]. Extensive theoretical calculations in combination with these experimental studies have also provided insights into reaction intermediates and mechanisms of water oxidation [7-9, 14, 21, 26, 33, 35-80]. However, despite many recent advances, several aspects remain not fully understood, in particular how the O-O bond is formed and the precise site of its formation [79] as well as the exact function(s) of the calcium [81]. In contrast to manganese, calcium is redox inactive but its presence is essential for the photoassembly of the cluster in  $S_n$  states of the Kok cycle and for the catalytic activity [82]. In the absence of  $Ca^{2+}$ , the OEC is not oxidized beyond the  $S_2$  state of the Kok cycle [13, 45, 81, 83]. Besides, among various metallic cations, only  $Sr^{2+}$ , having a comparable size and Lewis acidity, is able to restore the water-splitting activity after  $Ca^{2+}$  removal, although with slower turnover rates (see below) [29, 74, 84, 85].

In addition to these studies on the enzyme, many efforts have been made to synthesize mimics of the OEC resulting, over the years, in the isolation of numerous oxo/acetato-bridged polynuclear manganese complexes in various topologies and oxidation states [24, 86-91]. Some of these complexes have served as valuable models for a deeper understanding of the spectroscopic and structural properties of the OEC in the  $S_0 - S_3$  states [22, 36, 38, 92-97]. Mononuclear synthetic high-valent Mn(III/IV/V) complexes with oxo and oxyl radical ligands have also provided insight into the reactivity of such species since they have been postulated as final intermediates for the O-O bond formation in the  $S_3$  and  $S_4$  states [92, 98-110]. Regarding the water oxidation catalytic activity, despite the large number of manganese complexes isolated, only a few have been reported to evolve oxygen in homogeneous solution and heterogeneous medium [91, 111]. By sharp contrast, the synthesis and investigation of hetero-nuclear manganese-calcium complexes is still largely unexplored. Less than twenty crystallized examples of synthetic clusters incorporating both

$\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{n+}$  ions in the (II-IV) oxidation states were isolated to date, the four other examples are polymeric  $\text{Ca}^{2+}$ -Mn(II/III) compounds. Most of these clusters are related to studies published from 2011, reflecting a research area of growing interest. The synthesis of analogous heterobimetallic Mn-Sr complexes, also important for understanding the functional substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  with  $\text{Sr}^{2+}$  in the OEC [112], has conducted to the isolation of five example of Mn-Sr heteronuclear complexes. The compounds isolated present various topologies, oxidation states (II/III/IV) and bridges between Mn and Ca/Sr cations of different nature. If oxido-free manganese(II/III)-calcium/strontium compounds are not directly relevant to the OEC  $S_0$ - $S_3$  states of the Kok cycle, they may be relevant to lower oxidation level species that are intermediates during the assembly of the OEC ( $S_n$  states).

In this chapter, we first briefly describe the structural details of the Ca-native and Sr-substituted OEC of PSII from high-resolution X-ray structures and EXAFS spectroscopy as well as some mechanistic aspects for water oxidation. We then review all the synthetic Mn-Ca and Mn-Sr heterobimetallic compounds that have been isolated and structurally characterized. Synthetic procedures and X-ray structures are described with emphasis on some features similar to the OEC. Polymeric compounds are described first and then discrete molecules are examined.

## 2 – Structure of the OEC and mechanistic aspects

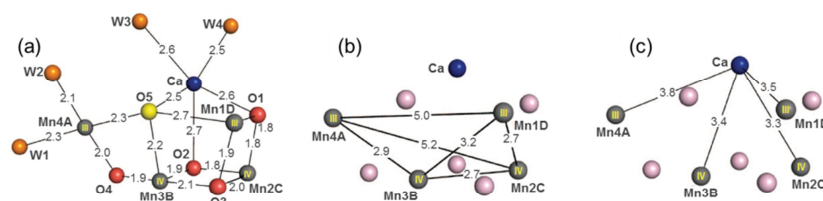
Most of the current knowledge and progresses regarding the OEC of PSII have been covered in several recent reviews [2, 3, 9, 16, 33, 35, 40, 46, 113]. The following section will briefly summarize some important aspects regarding the structural characterization of the OEC and the proposed mechanisms for water oxidation.

### *2.1 – Structural characterizations of the OEC in the $S_0$ - $S_3$ states of the Kok cycle*

Although restricted to the reduced S states ( $S_0$ - $S_1$  or more reduced states), considerable progresses in structural characterization of the OEC of PSII have been made in recent years by X-ray diffraction (XRD) using synchrotron radiation. The last XRD structure of PSII at a 1.9 Å resolution published in 2011 by the groups of Shen and Kamiya [10] has provided a more precise metal topology for the OEC cluster together with the assignment of the ligand environment (protein residues around the cluster and the coordination modes of the ligating amino-acids) (Figure 1(a)). Nevertheless, the Mn-ligand and Mn-Mn distances are systematically slightly longer than those deduced from EXAFS [21, 26, 114] and theoretical studies [6, 14, 15, 50, 51], suggesting that the manganese cations in the OEC have undergone radiation damages and the OEC has been reduced below the  $S_0$  state. Then, in 2015, this group reported a “radiation-damage-free” structure of PSII in the dark stable  $S_1$  state at a resolution of 1.95 Å by X-ray crystallography using free electron laser diffraction

(XFEL). Compared with the 1.9 Å XRD structure, all the Mn-Mn distances were 0.1-0.2 Å shortened in this XFEL crystal structure and all the metal-metal distances observed are in good adequation with those obtained from EXAFS studies at the  $S_1$  state (see below) [2]. This structure is thus considered as more reliable than the XRD structure (Figure 2A).

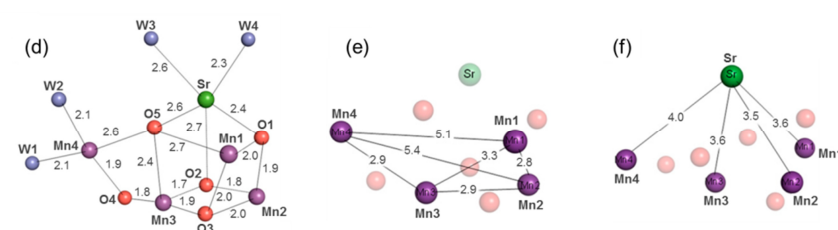
(A) 1.95 Å XFEL Ca-native OEC ( $S_1$  state)



(B) From EXAFS:

Mn-O/N distances :  $\sim 1.9$  Å  
 Mn-Mn distances: AB, BC, CD : 2.7-2.8 Å, BD : 3.3 Å  
 Mn-Ca distances: 2 to 3 interactions around 3.4 Å  
 2 to 1 interactions around 3.9 Å

(C) 2.1 Å XRD Sr-substituted OEC



**Figure 2:** (A) Distances in Å between the metal ions and oxygen ligands and between the metal ions of the  $Mn_4CaO_5$ -cluster of the OEC in the dark stable  $S_1$  state obtained by femtosecond X-ray pulses (XFEL) at the 1.95 Å resolution [11], (a) Mn-O distances, (b) Mn-Mn distances and (c) Mn-Ca distances. Colour code for atoms: Mn, grey; Ca, blue; O, red; O5, yellow;  $H_2O$ , orange. (B) Corresponding distances from EXAFS studies [2, 21]. (C) Average distances in Å between the metal ions and oxygen ligands and between the metal ions of the  $Mn_4SrO_5$ -cluster obtained at the 2.1 Å resolution [112], (d) Mn-O distances, (e) Mn-Mn distances and (f) Mn-Ca distances. Colour code for atoms: Mn, purple; Sr, green; O, red;  $H_2O$ , blue.

Based on both structures [10, 11], the first coordination sphere of the  $Mn_4CaO_5$  cluster contains oxygen ligands from six carboxylate (Asp170, Asp342, Ala344, Glu189, Glu333 and Glu354) and a nitrogen ligand from a histidine (His332). Three carboxylates bridge between Mn ions, Mn1-Mn2 (Asp342), Mn2-Mn3 (Glu354) and Mn3-Mn4 (Glu333) supporting di- $\mu$ -oxo bridges, two carboxylates bridge Ca with Mn4 and Mn2 (Asp170 and Ala344, respectively), while one Glu189 provides monodentate ligation to Mn1. His332 provides ligation to Mn1. The four water molecules complete the coordination sphere of Mn4 (W1 and W2) and Ca (W3 and W4) [10]. Thus all of the four Mn appear to be six-coordinated, while the Ca is seven-coordinated. The other amino acid residues located in the second coordination sphere (Asp61, His337, Arg357, Gln165, the tyrosine  $Y_z$  (Tyr161) and histidine (His190)) have important roles in maintaining the cluster structure and probably contribute to PCET mechanisms through hydrogen-bonding [82, 115].

In addition, it has been suggested from the 1.95 Å structure that the  $\mu_4$ -oxo bridging oxygen (O5) linking the cubane to the external Mn4A is protonated (hydroxide ion) in the  $S_1$  state since Mn-O5 distances are significantly longer (2.2, 2.3 and 2.7 Å for Mn3B, Mn4A, Mn1D respectively) than the Mn-O distances with the four other oxo oxygen atoms (in the 1.8-2.1 Å range). Interestingly, these long Mn-O5 bond distances were not reproduced by recent computational studies unless protonated [55, 60, 77]. The unusual weak binding of O5 to its neighboring atoms strongly suggests that O5 provides one of the oxygen atoms for the O-O bond formation. Based on the average Mn-ligand distances and analysis of Jahn-Teller axis on Mn(III), the oxidation state of each manganese atom were also tentatively assigned as +III for Mn1D and Mn4A, linked to O5, and to +IV for Mn2C and Mn3B. Regarding the four water molecules, only W2 and W3, respectively ligated to Mn4 and Ca, are at hydrogen-bonding distances to O5. In addition, the bond involving W3 is weaker, suggesting that this water molecule may have higher reactivity. These observations suggest that W2, W3 and O5 may be substrates for the O-O bond formation.

Regarding the metal-metal bond distances, the Ca is linked to all four Mn ions by bridging oxygens (Ca-O distances in the range 2.5-2.7 Å), leading to Mn...Ca distances of 3.3, 3.4 and 3.5 Å to the Mn within the cubane and 3.8 Å to the dangling Mn (Mn4) as determined by XFEL, whereas EXAFS studies have indicated four Ca-Mn distances at  $\approx$  3.4 and  $\approx$  3.9 Å in a 2:2 or 3:1 ratio (Figure 2(A,b)). The XFEL model shows two Mn...Mn distances at 2.7 Å, corresponding to the di- $\mu$ -oxo bridges (Mn1D...Mn2C, Mn2C...Mn3B), two longer ones involving O5, at 2.9 Å (Mn3B...Mn4A) and 3.2 Å (Mn1D...Mn3B) corresponding to mono- $\mu$ -oxo and mono- $\mu$ -hydroxo bridges (assuming that O5 is protonated) [26, 116]. In comparison, EXAFS studies showed that two Mn...Mn distances are at 2.7 Å, one Mn...Mn distance is at  $\approx$  2.8 Å and the last one is at  $\approx$  3.3 Å, corresponding to the di- $\mu$ -oxo and mono- $\mu$ -oxo bridges [21, 26, 116].

The structural changes of the cluster that are known to occur during the S-state cycle lead to distance changes [21], in particular in the short Mn...Mn interactions that undergo changes in the range 2.7-2.8 Å. These structural changes, that have been primarily studied by Mn EXAFS and Ca and Sr XAS methods using native PSII as well as Sr-substituted PSII [16], can reflect several chemical parameters [2, 21]. A shortening of one Mn...Mn interaction, from  $\approx$  2.8 to  $\approx$  2.7 Å, is observed in the  $S_1$  to  $S_2$  state transition as well as in the  $S_0$  to  $S_1$  transition and is likely due to the oxidation state change of one Mn (Mn(III) to Mn(IV)) [117]. Interestingly, the  $S_2$  to  $S_3$  transition is accompanied by elongations of the Mn-Mn interactions ( $\approx$  2.7 to  $\approx$  2.8 Å) that can be attributed to fundamental changes of the cluster geometry as the shift of the oxygen position O5 from Mn1D side to Mn4A side, resulting in an equilibrium between two forms: an open Mn<sub>3</sub>Ca cubane and a closed one. Such equilibrium has been postulated to explain the two EPR signal contribution in the  $S_2$  state by Pantazis et al.[77] and in the  $S_2$  and  $S_3$  transition by Isobe et al.[55].

The Sr-substituted PSII has been also crystallized and the XRD structure resolved at 2.1 Å [112]. The Sr<sup>2+</sup> is the only cation that can functionally replace Ca<sup>2+</sup> in the OEC. Consistent with this, only minor structural differences – mainly in the Mn⋯Ca<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup> distances – are observed in the S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> states by EXAFS spectroscopy and between the XRD structures (see below) [10, 112]. The overall XRD structure including the Mn<sub>4</sub>SrO<sub>5</sub>-cluster is very similar to the native Ca-containing PSII one [10, 14, 15, 112] and theoretical calculations also suggested that this XRD Sr-substituted structure is consistent with S states lower than S<sub>1</sub> [50]. The position of the Sr<sup>2+</sup> cation is however moved towards the outside of the cubane compared to the Ca<sup>2+</sup>, resulting in a more distorted cubane unit and in a general elongation of the Mn⋯Sr bond distances compared with the Mn⋯Ca distances in the 1.9 Å XRD structure of the native PSII. These elongations can be attributed to the larger ionic radius of Sr<sup>2+</sup> (1.12 Å) than that of Ca<sup>2+</sup> (0.99 Å). Compared to the XFEL structure, the Mn⋯Sr and Mn/Sr-H<sub>2</sub>O distances are not much affected. Only minor structural differences are also observed in the S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> states by EXAFS spectroscopy [2, 10, 29, 112]. However, the slightly different kinetic and spectroscopic properties [74, 118] observed between Ca and Sr-PSII have been proposed to be likely due to small perturbations of the hydrogen-bond network in the Sr-OEC, which reduce the proton-transfer efficiency and possible water molecule(s) delivery to the OEC [119].

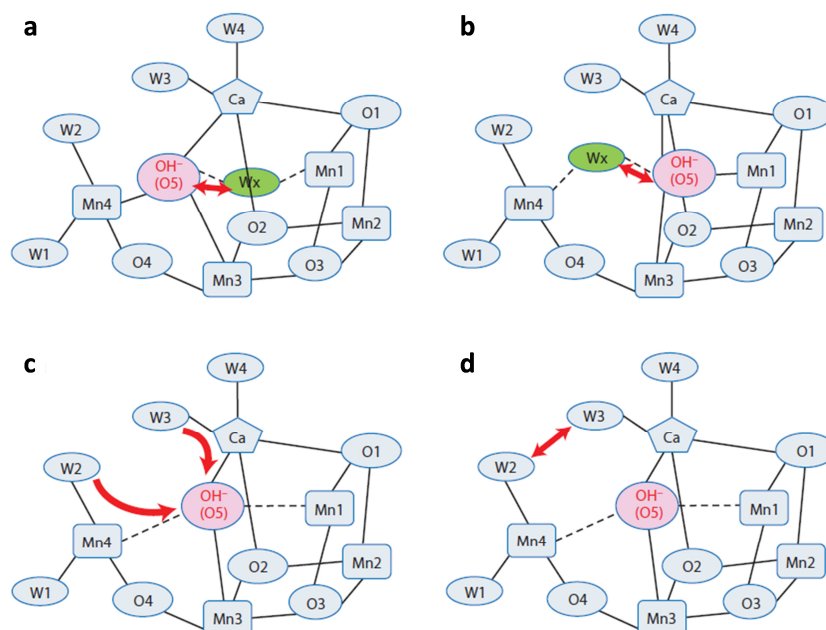
## 2.2 – Mechanistic aspects for water oxidation and possible function(s) of the calcium

Although still under debate, as stated above, only high oxidation states of manganese are believed to be involved in the catalytic cycle of the OEC, the most reduced state (S<sub>0</sub>) being likely assigned to Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>Mn<sup>IV</sup> (Figure 1(b)), the dark-stable S<sub>1</sub> state to Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub> and S<sub>2</sub> to Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>. For the most oxidized states, two descriptions have been proposed, a Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub> or a Mn<sup>III</sup>Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>-ligand radical (O<sup>•</sup>) for S<sub>3</sub> and a Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>-ligand radical moiety or a Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>Mn<sup>V</sup> state for S<sub>4</sub> [3, 7, 8, 25, 70, 120, 121].

A number of proposals have been made regarding the possible mechanisms for water oxidation at the OEC. However, several recent experimental and theoretical studies are consistent with the notion that O5 represents one of the two water substrates for water oxidation, thus limiting the possible pathways for O-O formation [3, 16, 30, 32, 78, 122]. As stated above, at the S<sub>2</sub> state, it has been proposed that the cluster can adopt two quasi-isoenergetic and interconvertible core topologies, an “open” cubane in which O5 represents a bis-μ-oxo linkage between Mn3 and Mn4 and a “closed” form in which O5 becomes a vertex of the heterobimetallic cubane unit [33, 47, 55, 72, 77, 123]. This structural flexibility appears crucial for the catalytic function, presumably allowing the insertion of a water molecule into the vacant coordination site of the cluster between O5 and Mn1 during the S<sub>2</sub>-S<sub>3</sub> transition (Figure 3(a)) [40, 124]. In this case, the O-O bond formation should occur through an oxo-oxyl radical coupling mechanism [40, 79, 125, 126]. This mechanism relies on the fact that, in the S<sub>2</sub> state, Mn1 is five-coordinated and exhibits a +III oxidation state,



opening a space between Mn1 and O5 [40]. After the one-electron oxidation of the cluster leading to the  $S_3$  state, Mn1 is oxidized at a +IV state, becomes six-coordinate and completes its coordination sphere by the insertion of a water molecule that was not initially bound to the cluster. Other recent QM/MM calculations proposed that the closed form of the cluster dominates in the  $S_3$  state or during the  $S_2$ - $S_3$  transition facilitating the introduction of a water molecule in the open space between Mn4 and O5 (Figure 3(b)) [55, 72].



**Figure 3:** Possible mechanisms for the O–O bond formation [16]. Bond formation between O5 and an external water molecule, inserted in (a) the open-form or (b) the closed-form cubane. (c) Bond formation between O5 and a coordinated aquo ligand (W2 or W3). (d) Bond formation between two aquo ligands, W2 and W3, not involving O5.

The O–O bond formation could also occur *via* a nucleophilic attack by the second substrate W2 or W3 (respectively bound to Mn4 and Ca) on the O5 atom which is located in the  $S_3$  state at hydrogen-bond distances to W3 and W2, suggesting a concerted mechanism for substrate delivery (Figure 3(c)) [30, 32]. Since W2 may be deprotonated in the  $S_1$  state and the deprotonation of W3 could occur during the  $S_2$ - $S_3$  or  $S_3$ -( $S_4$ )- $S_0$  transition, hydroxide species should be involved in the nucleophilic attack mechanism. Other reaction pathways involving only terminal aquo ligands have also been postulated. Among the four aquo ligands present in the cluster, W2 and W3 are the most likely candidates to participate to the O–O bond formation since they are separated only by 3.3 Å (Figure 3(d)) [16]. As mentioned above, W2 and W3 could be deprotonated respectively at  $S_1$  and during the  $S_2$ - $S_3$  transition leading to hydroxo ligands and the formation of a peroxide intermediate before being released as molecular dioxygen. It has been also speculated that instead of being formed between Mn4 and Ca, the O–O bond could be generated on the dangling Mn4 only as it

bears two water molecules (W1 and W2) [53]. Nevertheless, such mechanism is less probable since it would negate the need of calcium for the catalytic activity.

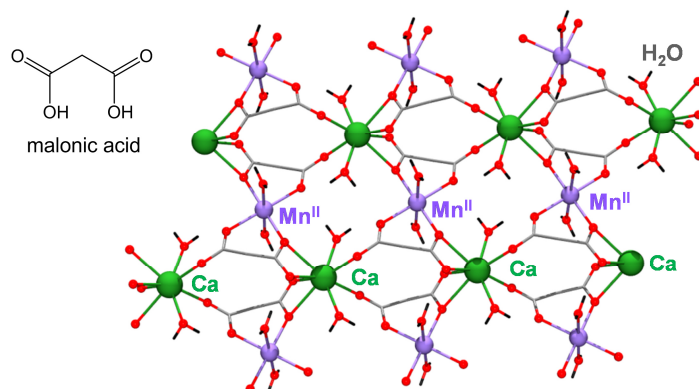
As a consequence, in addition to its structural role, the calcium may have a functional role: it may ensure fast PCET reactions, may be involved in the transfer of substrate water molecule(s) or may bind one water molecule (preferentially W3) that participates in O-O bond formation. Other possible functions have been proposed as tuning the redox properties and the pKa value of the cluster [45] possibly by interactions with neighboring tyrosine residue, as well as conferring in part the flexibility of the cluster.

### 3 - Heterometallic manganese-calcium compounds with polymeric structures

Four examples of polymeric heterometallic manganese-calcium complexes have been reported incorporating either manganese ions at the oxidation state +II or +III. In all of these polymeric compounds, the manganese and calcium metal cations are only linked *via* carboxylate group(s). Diverse binding modes of carboxylate groups can be found in the isolated compounds: the carboxylate groups bind the manganese and calcium ions either *via* both carboxylate O atoms (bidentate mode,  $\mu_{1,3}$ ) or *via* a single O atom (monodentate mode,  $\mu_{1,1}$ ). In the later case, a bidentate chelation of a single metal ion can also occur ( $\kappa^2, O^1, O^3$ ).

#### 3.1 - $\mu$ -carboxylato bridged Mn(II)-Ca(II) polymers

The two-dimensional (2D) polymer reported in 2000 by Rojo and co-workers [127], consisting in Mn(II) and Ca(II) metal ions bridged through the bis-carboxylate units of malonate ligands, (Figure 4), was the first isolated heterometallic Mn-Ca compound. This polymer was obtained by the reaction of 2.5 equivalents of disodium malonate (formed by deprotonation of malonic acid by sodium carbonate) with one equivalent of  $MnCl_2$ , followed by the addition of one equivalent of  $CaCl_2$ . The repeat unit,  $[CaMn^{II}(mal)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  ( $mal = O_2CCH_2CO_2$ ), comprises one Mn(II) and one Ca(II), respectively six and eight-coordinated, two malonate ligands and four water molecules. The Mn(II) ions are octahedrally coordinated to four oxygen atoms from two different carboxylates in the equatorial plane and two water molecules in apical positions. The Ca(II) ions are also linked to two water molecules and the six other oxygen atoms come from four different malonate ligands, forming an irregular polyhedron. The linkage between the Mn(II) and Ca(II) ions is provided by  $\mu_{1,1}$ - and  $\mu_{1,3}$ - bridging carboxylate groups of a malonate. The average Mn...Ca distance is 2.4 Å. The 2D polymer is also included in a three-dimensional network structure, which is maintained by the presence of hydrogen-bonds between water molecules linked to the Mn and Ca and oxygen atoms of the malonate groups.



**Figure 4:** X-ray crystal structure of the 2D  $[\text{CaMn}^{\text{II}}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  network isolated by Rojo and co-workers [127] and the corresponding bis-carboxylate malonate ancillary ligand. Colour code: Mn(II), light purple; Ca, green; O, red; C, light grey; H, dark grey.

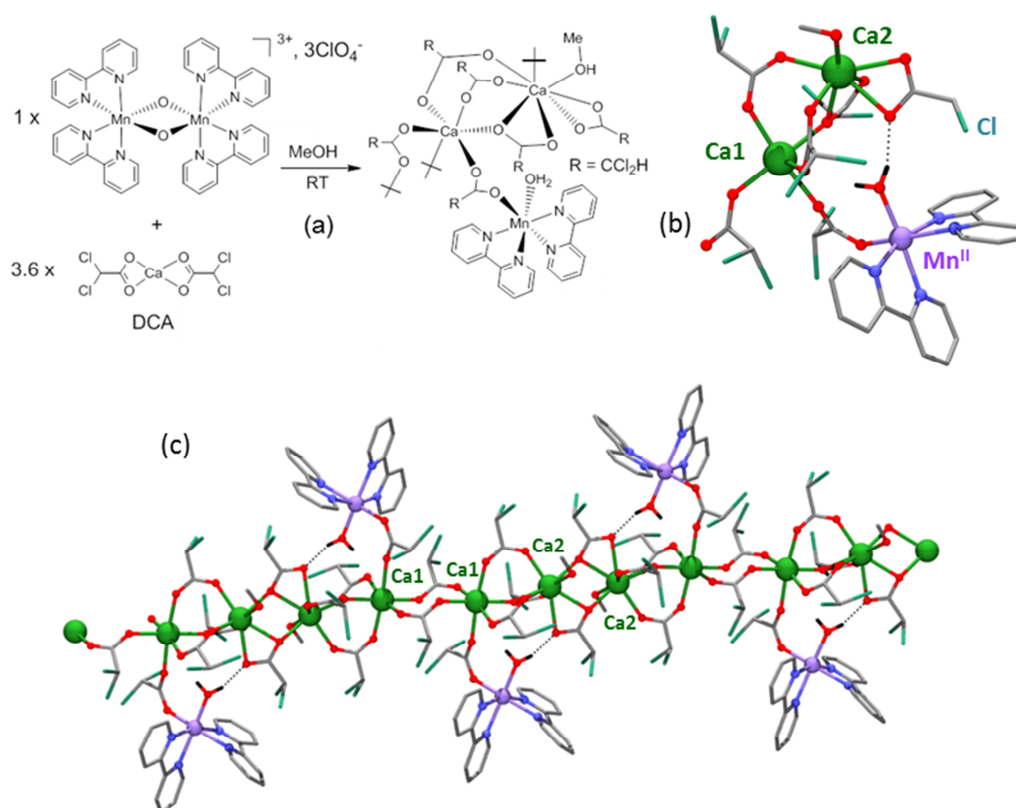
Solid X-band ESR spectra display a broad isotropic signal that can be the result of the presence of dipolar interactions but typical of high spin  $d^5$  Mn(II) ions ( $S = 5/2$ ). The presence of weak antiferromagnetic exchange interactions has been detected by magnetic measurements.

In this study, compounds of other transition metal ions (Fe, Co and Ni) with a similar structure have also been isolated. All of these heterometallic compounds were synthesized in order to be used as precursors for the generation of mixed oxides under thermal decomposition [128-130].  $\text{CaMnO}_{3-x}$  and  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  phases have been identified in the case of manganese and iron compounds.

The second example of a  $\mu$ -carboxylato bridged manganese(II)-calcium(II) coordination polymer was reported very recently by Benniston, Bartolomé and co-workers [131]. In contrast with the previous example, this compound was isolated in an effort to develop new Mn-Ca models of the OEC. The synthetic strategy adopted here relies on the reaction of a preorganized high-valent manganese complex, the di- $\mu$ -oxo  $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bipy})_4]^{3+}$  dinuclear (bipy = 2,2'-bipyridine), with a calcium salt,  $\text{Ca}(\text{DCA})_2$  (DCA = dichloroacetic acid) (Figure 5(a)). This calcium complex has allowed the simultaneous introduction of calcium and carboxylate groups. The structure of this one-dimensional (1D) polymeric compound consists of a carboxylate-bridged calcium molecular chain, decorated with  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  subunits (Figure 5(c)). The basic asymmetric unit,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Ca}_2(\text{DCA})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , comprises two different calcium sites (Figure 4(a,b)). While Ca1 is six-coordinated to bridging carboxylate units, one to  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $\mu_{1,3}$ -coordination mode) and five to the neighboring calcium ions (either in  $\mu_{1,3^-}$  and  $\mu_{1,1^-}$ ), a eight-coordination is observed for Ca2 with five carboxylate groups ( $\mu_{1,1^-}$ ,  $\mu_{1,3^-}$  and  $\kappa^2$ - coordination modes) and one methanol. The Mn...Ca1 separation is of 5.45 Å. Interestingly, if the  $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]$  motif of the starting complex  $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bipy})_4]^{3+}$  is retained in the polymer, the manganese ions have undergone a reduction to Mn(II). In addition to the four nitrogen atoms from the bpy ligands, the Mn(II)

ion is coordinated to one oxygen from a carboxylate and to an aquo ligand which is hydrogen bonded to a  $\kappa^2$ -carboxylate unit of Ca2 (Figure 5).

Solid-state magnetic studies reveal the presence of a very weak antiferromagnetic interaction between the  $\text{Mn}^{2+}$  centers which are separated by 12.31 Å and 15.17 Å (intra- and inter-chain, respectively). Interestingly, despite its low anisotropy, the  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  unit behaves as Single-Ion Magnet (SIM) representing the first example of field-induced SIM behavior in a mononuclear manganese(II) complex.

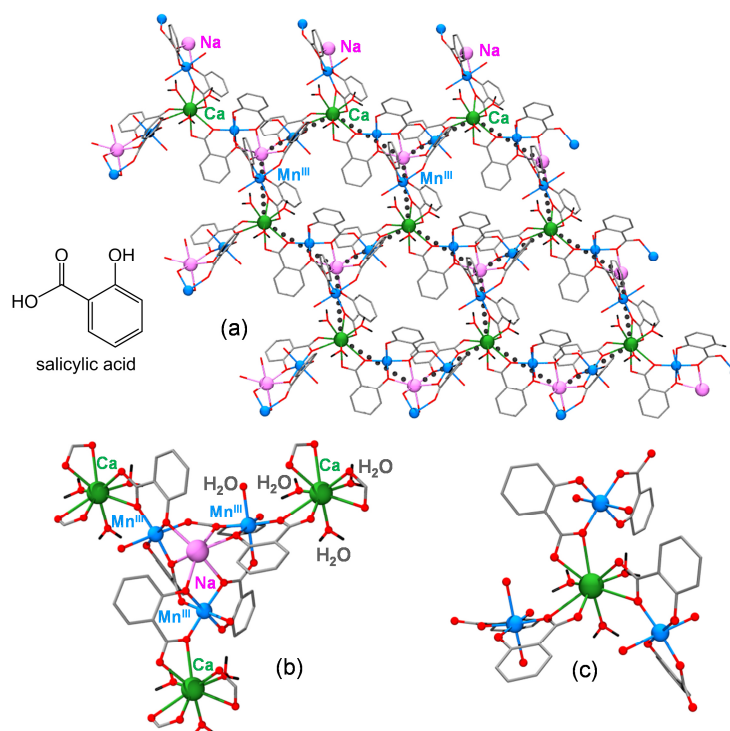


**Figure 5:** (a) Synthetic procedure for the 1D  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Ca}_2(\text{DCA})_6(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]_n$  polymer isolated by Benniston, Bartolomé and co-workers [131], X-ray crystal structures of (b) the basic asymmetric unit and (c) partial crystal packing showing the calcium(II)-based chain decorated by the manganese(II) complexes. Colour code: Mn(II), light purple; Ca, green; O, red; N, blue; Cl, jade; C, light grey; H, dark grey.

Studies in solution performed by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) support the hypothesis that in methanol the calcium-manganese clusters are still preserved. Besides, from electrochemical studies in dry acetonitrile, it appears that, when compared to the redox properties of  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$  and  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$  used as reference compounds, the oxidation of the manganese ions is facilitated by the presence of the proximal calcium ions.

### 3.2 - $\mu$ -carboxylato bridged Mn(III)-Ca(II) polymers

Chen's group published in 2010 a Mn(III)/Ca/Na trimetallic 2D coordination polymer  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{NaCa}(\text{sal})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$  (sal = salicylate), prepared by reaction of  $\text{Ca}(\text{Hsal})_2(\text{H}_2\text{O})_2$  with  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in methanol in presence of  $\text{NaN}_3$  (Figure 6) [132]. Salicylic acid ( $\text{H}_2\text{sal}$ ), a potentially tridentate  $\text{O}_3$  chelating ligand incorporating a hydroxyl and a carboxylate group, has been widely used for the synthesis of manganese clusters and has led to the isolation of several Na/Mn bimetallic complexes [133-136].

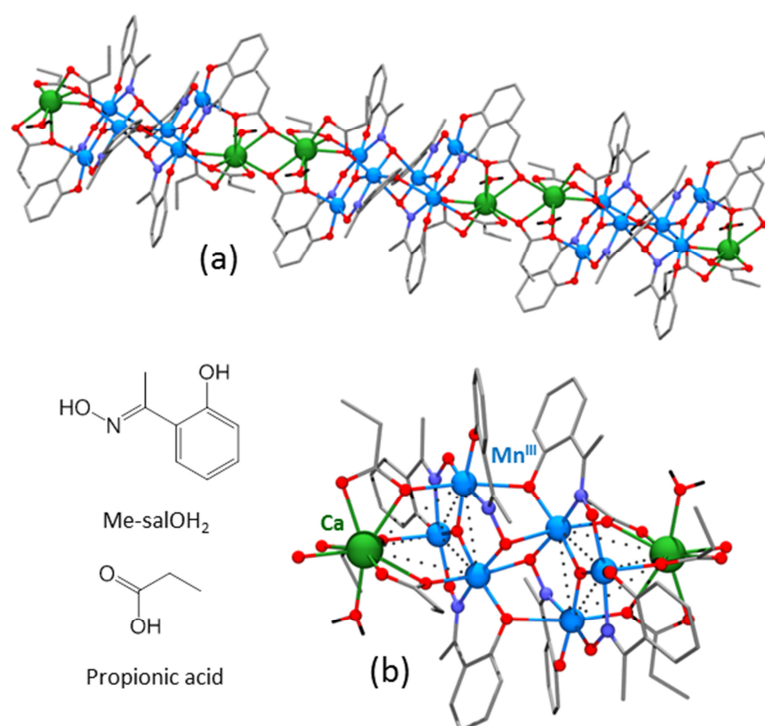


**Figure 6:** (a) X-ray crystal structure of the 2D  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{NaCa}(\text{sal})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$  polymer isolated by Chen and co-workers [132] and the corresponding ancillary ligand, and (b-c) views of the  $[\text{Mn}_3\text{NaCa}_3]$  and  $[\text{Mn}_3\text{Ca}]$  fragments, respectively. Colour code: Mn(III), turquoise blue; Ca, green; O, red; N, blue; Na, pink; C, light grey; H, dark grey.

The repeating unit of the polymer consists of a  $[\text{Mn}_3\text{Na}]$  cluster, six salicylate dianions, one Ca(II) cation and six coordinated water molecules. Each  $[\text{Mn}_3\text{Na}]$  cluster is coordinated to three Ca(II) ions, and each Ca(II) ion is bridged to three Mn(III) ions from the clusters by a  $\mu_{1,1}$ -bridging carboxylate yielding a  $\text{Mn} \cdots \text{Ca}$  distance of 4.42 Å, thus creating a 2D (6,3) network which contains edge-sharing hexagons with  $[\text{Mn}_3\text{Na}]$  clusters and Ca(II) ions as alternating nodes (Figure 6). In the  $[\text{Mn}_3\text{Na}]$  aggregate, Three tridentate salicylate ligands are respectively coordinating the Ca(II) and Mn(III) ions through bidentate  $\kappa^2, \text{O}^1, \text{O}^5$  and  $\kappa^2, \text{O}^5, \text{O}^6$  modes, with O1 and O5 forming  $\mu_{1,1}$  bridges between Na(I)-Mn(III) and Mn(III)-Ca(II), respectively. The other three ligands are also coordinated in a bidentate  $\kappa^2, \text{O}^1, \text{O}^5$  mode to a Mn(III) cation and link the sodium cation to two Mn(III) cations through both  $\mu_{1,1}$  and  $\mu_{1,3}$  bridges. Interestingly, in this example, the Ca(II) ion is nine-coordinated by three

water molecules and six oxygen atoms from three  $\kappa^2$ -carboxylate groups of salicylic ligands. Each Mn(III) ion is six-coordinated to four oxygen atoms from two salicylic ligands, a water molecule and oxygen atom from another salicylate in a distorted octahedral geometry. A Jahn–Teller (JT) distortion is observed as expected for the Mn(III) site with high-spin  $d^4$  configuration. Magnetic property study reveals the existence of weak antiferromagnetic coupling between Mn(III) ions mediated through a *syn-anti* carboxylate bridge of the salicylate ligand.

The second example of a Mn-Ca polymeric compound with all Mn centers at the +III oxidation state was published by Milios and coworkers in 2011 [137]. This group used the 2-hydroxyphenylethanone oxime (Me-saOH<sub>2</sub>) ligand with three possible coordination sites in combination with equimolar amount of calcium propionate (prop) and Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in acetonitrile to generate the 1D polymer  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ca}_2\text{O}_2(\text{Me-saO})_6(\text{prop})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{MeCN}\cdot 0.95\text{H}_2\text{O}\}_n$  (Figure 7(a)). The complex consists in hexanuclear centrosymmetric  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Me-saO})_6]^{2+}$  units bridged by centrosymmetric dinuclear propionate calcium,  $[\text{Ca}_2(\text{prop})_6]^{2-}$ , forming alternating Mn<sub>6</sub>-Ca<sub>2</sub> fragments (Figure 7(b)).



**Figure 7:** (a) X-ray structure of the 1D  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ca}_2\text{O}_2(\text{Me-saO})_6(\text{prop})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$  polymer isolated by Milios and coworkers [137] and (b)  $[\text{CaMn}_6\text{Ca}]$  fragment showing the  $\text{Mn}_3\text{Ca}$  tetrahedron subunit (---) with the corresponding ancillary ligands. Colour code: Mn(III), turquoise blue; Ca, green; O, red; N, blue; C, light grey; H, dark grey.

Each hexametallc manganese unit consists in two  $\mu_3$ -oxo-centered  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$  triangular building blocks in which the manganese ions are held peripherally by doubly deprotonated Me-saO<sup>2-</sup> ligands, to form a “planar”  $\{\text{Mn-N-O}\}_3$  ring (Figure 7(b)). The two triangular units

are linked through tridentate Me-saO<sup>2-</sup> ligands, coordinating a Mn(III) ion in a bidentate  $\kappa^2, O^1, N^5$ , and forming a  $\mu_{1,2}$ -oximato bridge between two Mn(III) ions. Each calcium dimer is connected to two Mn<sub>6</sub> units *via* the carboxylate groups of six propionate ligands : while all of them are binding the calcium cation in a  $\kappa^2, O^1, O^3$  mode, four are displaying a single  $\mu_{1,1}$ -carboxylato bridge with a neighboring Mn(III) ion, and two are forming two  $\mu_{1,1}$ -carboxylato bridges with adjacent Mn(III) and Ca cations. The Ca...Ca distance of the calcium dimer is of 3.953(2) Å. Two Mn ions are six-coordinate adopting distorted octahedral geometries, while the third one is five-coordinate in slightly distorted square-pyramidal geometry. Each calcium center completes its coordination geometry with one terminal water molecule, resulting in eight-coordinate Ca(II) centres. This water molecule is also stabilized by H-bonds to neighbouring O<sub>propionate</sub> atoms. An interesting structural feature is the presence of a [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>CaO(OR)<sub>3</sub>(NO)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> tetrahedron, in which a Ca<sup>2+</sup> is connected to three manganese centres, as is the case in the [Mn<sub>3</sub>CaO<sub>4</sub>] distorted-cubane subunit of the OEC. However, in this tetrahedron model, the calcium and manganese ions are only linked through  $\mu_{1,1}$ -carboxylates while in the OEC,  $\mu_{1,3}$ -carboxylate and  $\mu$ -oxo bridges stabilize the cluster (Figure 1(a)). Besides, in this model, the manganese ions are at a lower oxidation state. As a result, all Mn...Ca distances, in the 4.03–4.17 Å range, are longer than those in the distorted-cubane subunit of the OEC obtained by EXAFS (around 3.4 Å) and by XFEL (3.3–3.5 Å) (Figure 2(A,B)) [2, 11].

Magnetic measurements are consistent with all manganese centers in the high spin +III oxidation state. The  $S = 4$  ground state found for the hexanuclear [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(Me-saO)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> magnetic core may be rationalized by a ferromagnetic coupling of the two  $S = 2$  [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>] units.

## 4 - Heterometallic manganese-calcium/strontium clusters

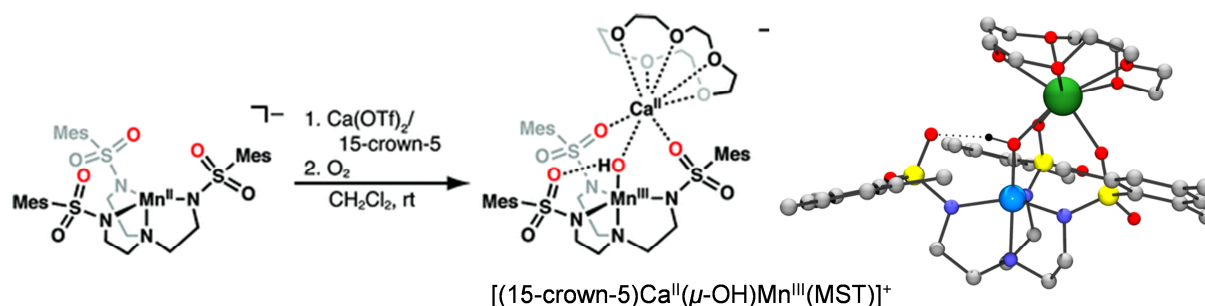
This section reviews all of Mn-Ca/Sr discrete molecules that have been synthesized. These compounds present a large variety of structures and nuclearity ranging from two to fifteen metallic ions. The complexes are classified on the basis of the chemical nature of the link between Mn and Ca/Sr cations,  $\mu$ -carboxylato,  $\mu$ -hydroxo,  $\mu$ -alkoxo and  $\mu$ -oxo, or a combination of these different types of bridges. Compounds featuring Mn and Ca/Sr ions linked only by one type of bridge are first described, followed by compounds incorporating two types of bridges. In this category, compounds containing  $\mu$ -carboxylato and  $\mu$ -oxo bridges, the most relevant to the structure of the OEC, are discussed in the last part.

### 4.1 - $\mu$ -hydroxo-bridged Mn(III)-Ca(II)/Sr(II) binuclear complexes

Borovik and co-workers reported in 2011 [138, 139] the first example of a crystallographically characterized species in which a Mn and a Ca ion are linked by a  $\mu$ -

hydroxo bridge. This binuclear complex,  $[(15\text{-crown-5})\text{Ca}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{MST})]^+$ , was achieved by oxidation of the  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{MST})]^-$  mononuclear precursor with molecular oxygen in presence of 1 equiv. of calcium triflate ( $\text{Ca}(\text{OTf})_2$ ) and a crown ether (15-crown-5) as outlined in Figure 8. The sulfonamido-based tripodal ligand  $[\text{MST}]^{3-}$  has been developed to coordinate two distinct metal ions, with the negatively charged nitrogen cavity for the binding of a transition metal ion, whereas the sulfonamido groups oxygen-based site is able to bind redox-inactive ions of group 2. The  $\text{SO}_2\text{R}$  groups can also serve as intramolecular hydrogen-bond acceptors. The formation of the binuclear complex was followed by UV-visible spectroscopy with the appearance of several characteristic visible bands. Besides, ESI-MS experiments indicated that the oxygen atom of the  $\mu$ -hydroxo ligand is derived from the activation of dioxygen, a reaction greatly accelerated in the presence of redox-inactive  $\text{Ca}(\text{II})$  ion. Indeed, the  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{MST})]^-$  complex alone has shown limited reactivity toward dioxygen.

The crystal structure of the Mn-Ca binuclear reveals a pentacoordinate Mn(III) center coordinated by the four nitrogen atoms of the  $[\text{MST}]^{3-}$  ligand and by a bridging hydroxo, in a trigonal-bipyramidal geometry (Figure 8). The hydroxo ligand also forms an intramolecular H-bond with a sulfonamido oxygen of the ligand. The calcium is coordinated to two oxygen atoms from the two other sulfonamido groups, and to the bridging hydroxo oxygen atom. The  $\text{Mn}\cdots\text{Ca}$  separation is of 3.742(8) Å, while the  $\text{Ca}-\text{O}_{\text{hydroxo}}$  bond distance of 2.342(2) Å is similar to the  $\text{Ca}-\text{O}_{\text{sulfonamido}}$  of 2.333(2) and 2.370(2) Å. The coordination sphere of the eight-coordinated calcium is further filled by the five oxygen atoms of the crown ether which adopts an “inverted umbrella” configuration with the calcium displaced toward the  $[\text{MST}]^{3-}$  ligand.



**Figure 8:** Synthetic route for the  $\mu$ -hydroxo Mn-Ca binuclear complex isolated by Borovik and co-workers [138] from the tripodal  $[\text{MST}]^{3-}$  ligand ( $N,N',N''$ -[2,2',2''-nitrilotris(ethane-2,1-diyl)]tris(2,4,6-trimethylbenzenesulfonamido), and X-ray crystal structure of the complex. Colour code: Mn(III), turquoise blue; Ca, green; O, red; N, blue; S, yellow; C, light grey; H, dark grey.

Interestingly, the  $\text{Ca}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})\text{Mn}^{\text{III}}$  motif has been recently proposed to be present in the  $\text{S}_1$  state of the OEC, although in the OEC the hydroxo unit bridges three metallic ions ( $\mu_3\text{-O}_5$  in Figures 1(a) and 2(A) and see section 2) giving rise to two  $\text{Mn}^{\text{III}}\cdots\text{Ca}$  separations of 3.8 and 3.4 Å ( $\text{Mn}4\text{A}\cdots\text{Ca}$  and  $\text{Mn}3\text{B}\cdots\text{Ca}$ ) as well as  $\text{Mn}-\text{O}_{\text{hydroxo}}$  and  $\text{Ca}-\text{O}_{\text{hydroxo}}$  of 2.3 and 2.5 Å, respectively [11]. In this binuclear complex, if the  $\text{Mn}\cdots\text{Ca}$  separation is very similar to that found in the OEC, the  $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}_{\text{hydroxo}}$  (1.83 Å) and  $\text{Ca}-\text{O}_{\text{hydroxo}}$  (2.34 Å) are significantly shorter.



Discrete Ca<sup>II</sup>-OH systems are rare, with the only other calcium complex structurally characterized displaying a dinuclear [LCa<sup>II</sup>(μ-OH)<sub>2</sub>Ca<sup>II</sup>L] core [140]. Examples of manganese complexes with a Mn-OH moiety are also quite limited [141-150].

The heterobimetallic binuclear complex that contains Sr(II) ion in the place of Ca(II) ion, has been also structurally characterized [151]. This complex has a nearly identical molecular structure as well as a nearly identical effect on the rate of dioxygen reduction. In addition, the investigation of the redox properties in dichloromethane (DCM) reveals that the reduction potential of the quasi-reversible one-electron process of the Mn<sup>III</sup>/Mn<sup>II</sup> couple differs by only 0.02 V for these two compounds. These findings suggest that Ca(II) and Sr(II) ions can have equivalent effects on multi-redox processes in line to what is observed in the OEC as Sr-substituted OEC exhibits comparable function to Ca<sup>2+</sup> albeit at a slower turnover rate.

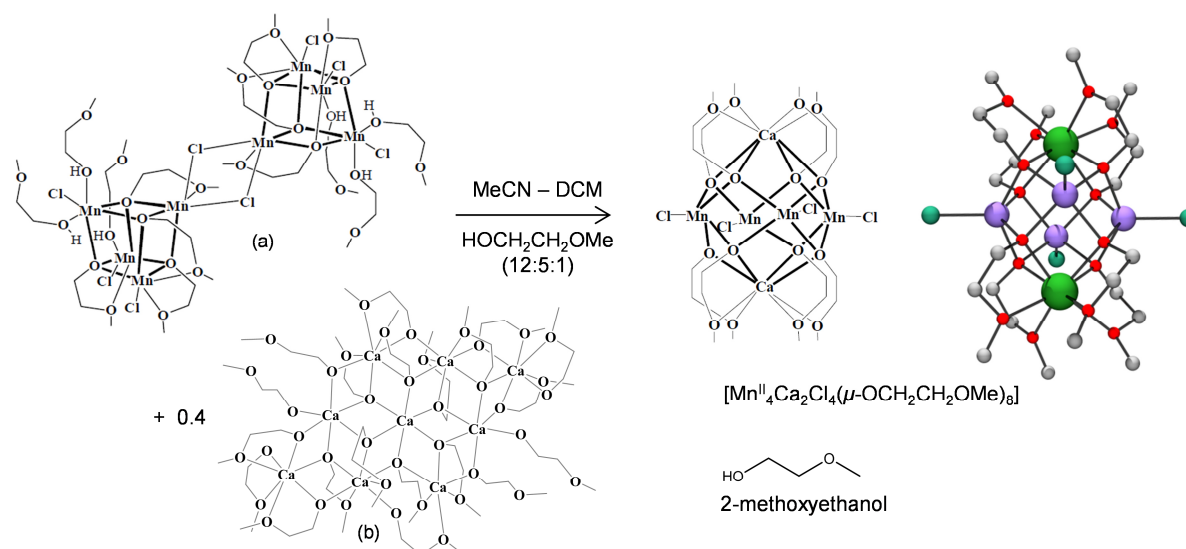
This group has extended this synthetic approach to the isolation of a variety of heterobimetallic complexes for the activation of oxygen with a similar M<sup>II</sup>(μ-OH)M<sup>III</sup> cores (M<sup>II</sup> = Ca, Sr, and Ba; M<sup>III</sup> = Fe, Ga) [151]. As for their Mn analogs, the Ca(II) or Sr(II) have the same initial rates for the formation of the [(15-crown-5)M<sup>II</sup>(μ-OH)Fe<sup>III</sup>(MST)]<sup>+</sup> complexes, which are significantly faster than the process involving Ba<sup>2+</sup>. However, iron complexes exhibit a significantly faster initial rate for the activation of O<sub>2</sub> than those of their Mn analogs.

Heterobimetallic cobalt-based complexes containing either the hydroxo [Ca<sup>II</sup>(μ-OH)Co<sup>III</sup>]<sup>+</sup> and aquo [(H<sub>2</sub>O)Ca<sup>II</sup>(μ-OH<sub>2</sub>)Co<sup>III</sup>]<sup>+</sup> cores, were also synthesized [152]. In the Co(II) complex, the Ca<sup>2+</sup> ion incorporates two water molecules involved in an intramolecular H-bond network, features found in the OEC that are critical for water oxidation.

Finally, the ability of tripodal sulfonamido ligands to form discrete bimetallic species was highlighted by the isolation of unsymmetrical bimetallic homo- and heteronuclear complexes with M<sup>II</sup>(μ-OH)M<sup>III</sup> cores (M<sup>II</sup>M<sup>III</sup> = Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>, Mn<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>, Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>) [153]. In these compounds, the primary coordination sphere of the second metal ion is completed by 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane instead of crown ether.

#### 4.2 - μ-alkoxo-bridged Mn(II)-Ca(II) cluster

An unusual example of a Mn-Ca cluster containing a Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>Ca<sub>2</sub> core maintained only by μ-alkoxo bridges was isolated by Sobota in 2007 [154]. The synthetic strategy adopted here consists of reacting a calcium aggregate, [Ca<sub>9</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>18</sub>(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>] [155, 156], with a Mn<sup>II</sup><sub>4</sub> cubane-type cluster, [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>(μ-Cl)Cl<sub>3</sub>(μ-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>4</sub>(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, both based on 2-methoxyethanol as ligand, in a mixture of organic solvents (Figure 9). The Ca<sub>9</sub> dialkoxo molecular aggregate immediately decomposed upon dissolution in smaller species as Ca(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub> [157]. The slightly air-sensitive heteronuclear [Mn<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(μ-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>8</sub>] was crystallized under an inert atmosphere (Figure 9).



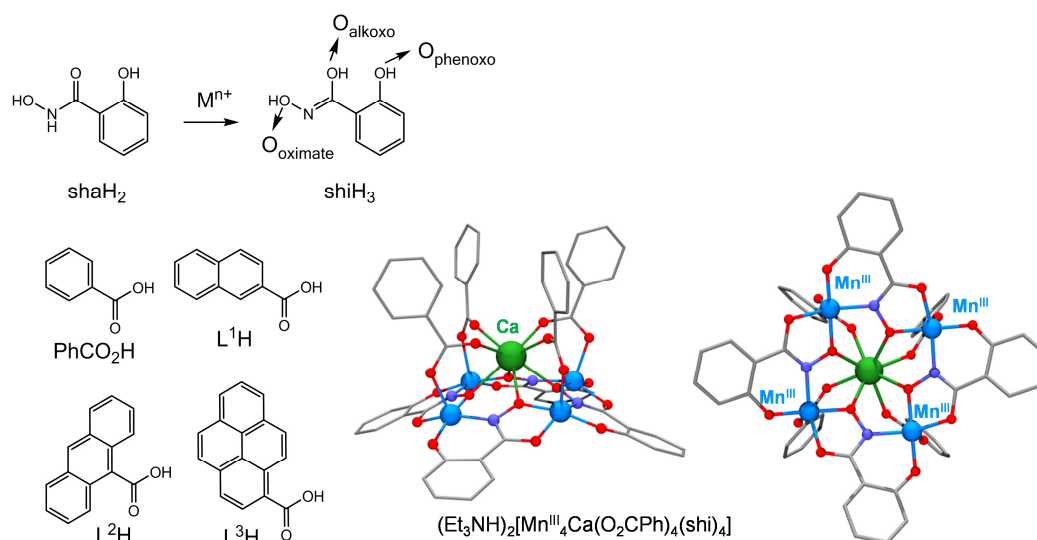
**Figure 9:** Synthetic procedure for the  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$  cluster isolated by Sobota and co-workers [154] by reaction of dialkoxo species  $[\text{Mn}^{\text{II}}_4(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_3(\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_4(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]_2$  (a) and  $[\text{Ca}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_{18}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$  (b) and the corresponding 2-methoxyethanol ancillary ligand and crystal structure. Colour code: Mn(II), light purple; Ca, green; O, red; Cl, jade; C, light grey.

The structure consists of a centrosymmetric  $\text{Mn}_4\text{Ca}_2$  unit located within a cubic arrangement of eight  $\mu_3\text{-O}$  alkoxo oxygen atoms, the six metal ions forming an octahedron. The four Mn(II) ions are penta-coordinated to four  $\mu_3\text{-O}$  alkoxo oxygen atoms and one Cl atom in apical position in a distorted square pyramidal geometry. The Ca(II) ions are eight-coordinate to four bridging  $\mu_3\text{-O}$  alkoxo with Mn and four non bridging methoxo oxygen atoms. The average Mn-Ca separation is 3.590(1) Å. The magnetic susceptibility is surprisingly low for four uncoupled  $S = 5/2$  ions. Anyway, the high-spin  $d^5$  Mn(II) state is undoubted since the average Mn-O<sub>alkoxo</sub> bond length of 2.187(1) Å is clearly longer than the corresponding Mn-O bond length of 1.98 Å in low-spin Mn<sup>II</sup> compounds. If the relevance of this cluster to the chemistry of the OEC is speculative, given in particular the low oxidation state of the Mn(II) ions, this example clearly indicates that the attachment of calcium ions to the  $\text{Mn}_4$ -cubane unit induces significant conformational changes by flattening out the cubane [154].

### 4.3 - $\mu$ -carboxylato and $\mu$ -alkoxo-bridged Mn(III)-Ca(II) cluster

The groups of Christou and Stamatatos [158] reported in 2011 the second example of a  $\{\text{Mn}_4\text{Ca}\}$  cluster possessing the same Mn/Ca ratio as the OEC - the first one, published by Powell and co-workers in 2006, is described in the following section. The Mn/Ca arrangement in this cluster, namely  $(\text{NH}_4\text{Et}_3)_2[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ca}(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{shi})_4] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (shiH<sub>3</sub>, salicylhydroxamic acid) is however very different from that of the OEC and the structure is maintained by  $\mu$ -OR alkoxo and carboxylato bridges, but does not contain any  $\mu$ -oxo ligand as found in the OEC (Figure 10). Beside, in this cluster, all Mn ions are in high oxidation state (+III oxidation level). This cluster was prepared by reaction of salicylhydroxamic acid (shaH<sub>2</sub>)

as chelating organic ligand with one molar equivalent of each phenyl carboxylate metal salts,  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CPh})_2$  and 3 equivalents of  $\text{NEt}_3$ , in non polar solvent (DCM) (Figure 10).  $\text{shaH}_2$  undergoes a metal-assisted amide-iminol tautomerism forming the salicylhydroxamic acid ( $\text{shiH}_3$ ) [159] which possesses four coordination sites available for binding both the Mn and Ca metal sites.



**Figure 10:** Two views of the X-ray crystal structure of the synthetic  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  cluster isolated by Christou, Stamatatos and co-workers and organic ancillary ligands used in these studies [158, 160]. Colour code: Mn(III), turquoise blue; Ca, green; O, red; N, light blue; C, light grey.

The five metallic ions in  $[\text{Mn}_4\text{Ca}(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{shi})_4]^{2-}$  are arranged in a slightly distorted square pyramid with the Ca(II) ion at the apical position and the four Mn(III) ions forming the square base. The Mn(III) ions are linked by the N and O atoms of the oximate group from a  $\text{shi}^{3-}$  ligand forming a twelve-membered  $\{\text{Mn-N-O}\}_4$  metallo-crown. Due to the large Mn-N-O-Mn torsion angle, the  $\text{Mn}_4$  unit forms a near-planar square. The basal Mn(III) ions are linked to the apical eight-coordinate Ca(II) ion by the four oximate O atoms of  $\text{shi}^{3-}$  ligands and by the four  $\kappa^2, O^1, O^3$  bidentate bridging benzoate groups in a square antiprismatic coordination geometry. The coordination sphere of each Mn(III) ion is completed by the alkoxo and phenoxo O atoms from  $\text{shi}^{3-}$  ligands (the latter offering a bidentate  $\kappa^2, O^1, O^4$  coordination with the oximate O atoms to a Mn(III) ion as well as a bidentate  $\kappa^2, N^2, O^7$  coordination to a neighbouring Mn(III) ion), resulting in five-coordinate ions with distorted square pyramidal geometry. Note that isostructural homo- and hetero-bimetallic  $\{\text{Mn}_4\text{M}\}$  metallo-crown type complexes with  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  or lanthanide present in the central cavity have been also isolated by the group of Pecoraro [159, 161-163]. Remarkably, the structure of  $[\text{Mn}_4\text{Ca}(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{shi})_4]^{2-}$  is drastically different to the polymer obtained by Milios (Figure 5) [137], although a hindered carboxylate is used in both cases and only an additional  $-\text{OH}$  substituent differentiates  $\text{shiH}_3$  of Me-saO.

In  $[\text{Mn}_4\text{Ca}(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{shi})_4]^{2-}$ , the average Mn...Mn and Ca...Mn separations of 4.6 Å and 3.7 Å are significantly longer than the corresponding values of 2.7 – 3.3 and ~3.4 Å for the OEC

within the cubane subunit owing to the different core topologies and oxidation states [2, 11] (Figures 1 and 2). However, as suggested by the authors [164], this synthetic  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  cluster at the  $\text{Mn}^{\text{III}}_4$  oxidation level, may be more relevant to lower oxidation level intermediates formed during assembly of the OEC at the  $S_1$  state.

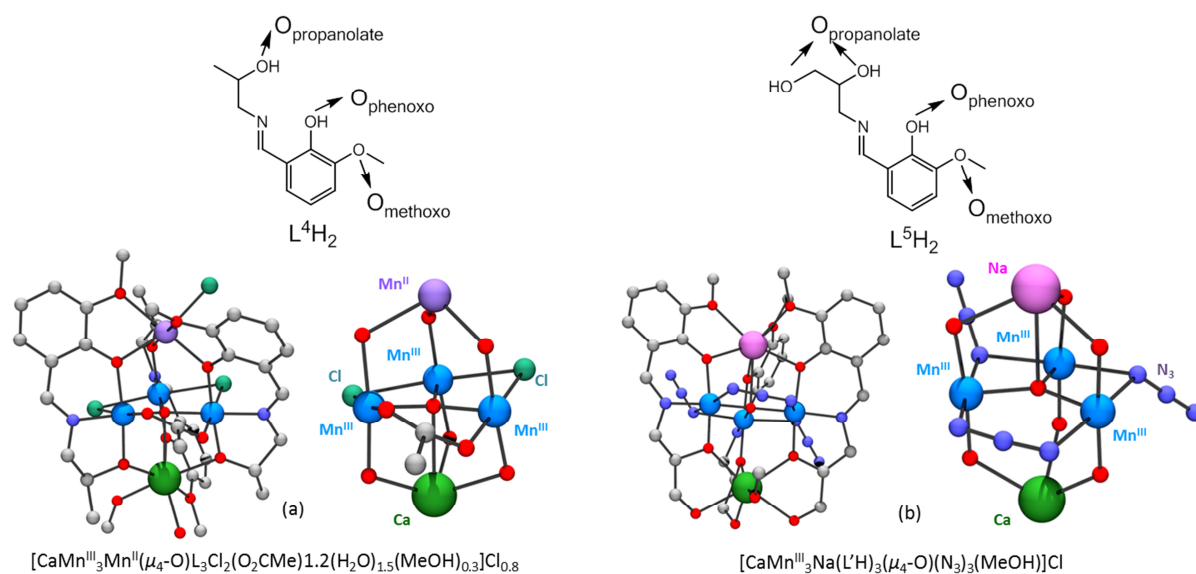
A series of isostructural  $\{\text{Mn}_4\text{Ca}\}$  clusters were published this year [160] by only varying the nature of the bulky group of the carboxylate. Naphtalene, anthracene and pyrene ( $L^1$ - $L^3$ , Figure 10)) fluorescent groups were used, allowing to obtain some interesting photophysical properties such as blue-shifted emissions at room temperature.

Solid-state magnetic susceptibility studies are consistent with the presence of predominant antiferromagnetic exchange interactions between the four paramagnetic Mn(III) centers, resulting in  $S = 0$  ground state for each of the reported clusters. This behavior is expected for a system coupled solely through oximate bridges with M-N-O-M ( $M = 3d$  metal ion) torsion angles larger than  $160^\circ$  [165].

These  $\text{Mn}_4^{\text{III}}\text{Ca}$  compounds are also very rare examples of metal clusters that retain their solid-state structures in solution (MeCN solvent), due to the pronounced stability of the  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  metallocrown core induced by the four donor atoms of the salicylhydroximate ligand. A full characterization was thus achieved by UV-Visible spectroscopy, mass spectrometry and electrochemistry. For instance, the cyclic voltammogram of all compounds exhibit a well-defined reversible oxidation wave and an irreversible reduction wave but the oxidized form was not generated [160].

#### 4.4 - $\mu$ -alkoxo and $\mu$ -oxo-bridged Mn(II/III)-Ca(II) clusters

The mixed-valence  $[\text{CaMn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\mu_4\text{-O})(L^4)_3\text{Cl}_2(\text{O}_2\text{CMe})_{1.2}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{MeOH})_{0.3}]\text{Cl}_{0.8}\cdot 5\text{MeOH}$  cluster published by Powell and co-workers in 2006 [164] was the first isolated  $\{\text{Mn}_4\text{Ca}\}$  cluster having the same Mn/Ca stoichiometry as the OEC (Figure 11(a)). However, as for the examples described above, the topology of the cluster differs from that of the OEC and its structure is maintained almost exclusively by  $\mu$ -alkoxo bridges except for the presence of one  $\mu_4$ -oxo bridge. This cluster was readily obtained by the reaction of the  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2$  with a Schiff base ligand  $L^4$ , formed by the *in-situ* condensation of *o*-vanillin with 2-hydroxypropylamine in methanol, in the presence of trimethylamine. Such tetradentate  $\text{NO}_3$  Schiff base ligand are useful for stabilizing manganese in the +III oxidation state [166]. The core formed a distorted trigonal bipyramid in which three Mn(III) centers form the equatorial plane with Mn(II) and Ca(II) ions occupying the apical positions.



**Figure 11:** X-ray structures of the  $Mn_4Ca$  (a) and  $Mn_3CaNa$  (b) complexes isolated by Powell and co-workers [164, 167] and their corresponding  $[CaMn^{III}_3Mn^{II}(\mu_4-O)Cl_2(O_2CMe)]^{8+}$  and  $[CaMn^{III}_3Na(\mu_4-O)(N_3)_3]^{7+}$  cores and ancillary ligands. Colour code: Mn(II), light purple; Mn(III), turquoise blue; Ca, green; O, red; N, blue; Cl, jade; C, light grey; Na, pink.

Three  $L^4$  ligands are present in the molecule and each ligand coordinates one of the three metal ions in the central plane and the two metal ions in the apical positions. One of the three ligands  $L^4$  is oriented antiparallel to the other two. All Mn ions are six-coordinate adopting distorted octahedral geometries. Each  $Mn^{III}$  of the central core is chelated by three donor atoms of a  $L^4$  ligand, two oxygens from a phenolate and a propanolate and the imino nitrogen. The three  $Mn(III)$  ions are linked through an oxo ligand, such that the mean planes of the ligands are approximately perpendicular to the planar  $Mn_3O$  moiety. Two monodentate  $\mu$ -Cl ligands and a bidentate acetate provide further bridges between these three  $Mn(III)$  centers to give an isosceles  $Mn^{III}_3$  triangle with two shorter  $Mn \cdots Mn$  distances and a longer one. Two phenolate and one propanolate oxygen atoms are bridging the  $Mn(III)$  ions with the apical  $Mn(II)$ , a terminal chloride and two methoxo oxygen atoms complete the coordination sphere. Conversely, two propanolate and one phenolate oxygen atoms are bridging the  $Mn(III)$  ions with the Ca(II) cation, which is further ligated by the central  $\mu_4$ -oxo ligand, a methoxo oxygen atom, a water molecule and a disordered mixed aquo/methanol monodentate ligand, leading to a seven-coordinate coordination sphere. The  $Ca \cdots Mn^{III}$  separations in the range 3.3 - 3.4 Å, are similar to the corresponding values found in the cubane unit of the OEC at the  $S_1$  state (in the range 3.3 - 3.5 Å) [2, 11] owing to the different core topologies and higher oxidation states of the Mn centres in the OEC.

Magnetic studies reveal the presence of dominating antiferromagnetic interactions between Mn spins giving rise to an  $S = 1/2$  ground spin state [168], which is in nice agreement with an EPR study of the  $S_0$  Kok state by Messinger et al.[169]. From these data, together with the oxidation states for the Mn centers  $Mn^{III}_3Mn^{II}$ , this compound was thus proposed to serve as

a possible model for the metal core in the OEC with an  $S_0$  state in the  $Mn^{III}_3Mn^{II}$  version (low oxidation scenario of the Kok cycle) [164].

The structurally similar heterotrimetallic Mn/Ca/Na cluster  $[CaMn^{III}_3Na(L^5H)_3(\mu_4-O)(N_3)_3(MeOH)]Cl \cdot 2H_2O$ , was also isolated by Powell and Reedjik in 2011 [167] using an alternative *in-situ* formed Schiff base ligand,  $L^5H_2$  (Figure 11(b)). Compared to  $L^4H_2$ ,  $L^5H_2$  contains an additional -OH substituent giving rise to a potentially pentadentate  $NO_4$  chelating/bridging ligand. In this new cluster, a  $Na^+$  occupies one of the apical positions in place of the  $Mn^{2+}$  ion. Besides, the three ligands  $L^5$  are oriented parallel to each other and four nitrogen atoms from three azides (two  $\mu_{1,1}$  and one  $\mu_{1,3}$ ) bridge the Mn(III) ions of the  $Mn_3(\mu_4-O)$  unit instead of the chloro and acetato ligands. Na(I) ion is seven-coordinate by six oxygen atoms, three from bridging phenolate groups and three from methoxo groups, and by the central oxo ligand ( $\mu_4-O$ ). The Ca(II) ion is seven-coordinate by six propanolate oxygen atoms from the ligands and a methanol molecule, but in this cluster it is not linked to the Mn(III) centers by the oxo bridge. For these two compounds, the oxidation states of the metal ions were determined by detection of the Jahn–Teller distortion visible for  $Mn^{III}$  ions, and confirmed using bond-valence sum (BVS) calculations.

The potential of  $[CaMn^{III}_3Na(L^5H)_3(\mu_4-O)(N_3)_3(MeOH)]^+$  to catalyze water oxidation using three different chemical oxidants, sodium hypochlorite (NaOCl), potassium persulfate (oxone,  $KHSO_5$ ) and tertiary butyl hydrogen peroxide ( $tBuOOH$ ) was also investigated. Due to the poor solubility of the Mn/Ca/Na cluster in water, a mixture of methanol-water was used. These oxidants, previously employed for similar studies with homometallic dinuclear manganese complexes, can also potentially serve as oxo-transfer reagents [91, 111, 170–175]. In this study, dioxygen was detected with all oxidants with a similar amount, suggesting that the evolved dioxygen does not originate from the oxidants. To confirm that dioxygen originates from water, further isotope labeling experiments with  $H_2^{18}O$  have been carried out in the case of hypochlorite [167]. However, if the formation of  $^{36}O_2$  was detected it is difficult to conclude since rapid exchange of  $^{16}O$  atom of NaOCl with  $^{18}O$  of water are known to occur [171], making NaOCl unsuitable for  $H_2^{18}O$  labeling experiments.

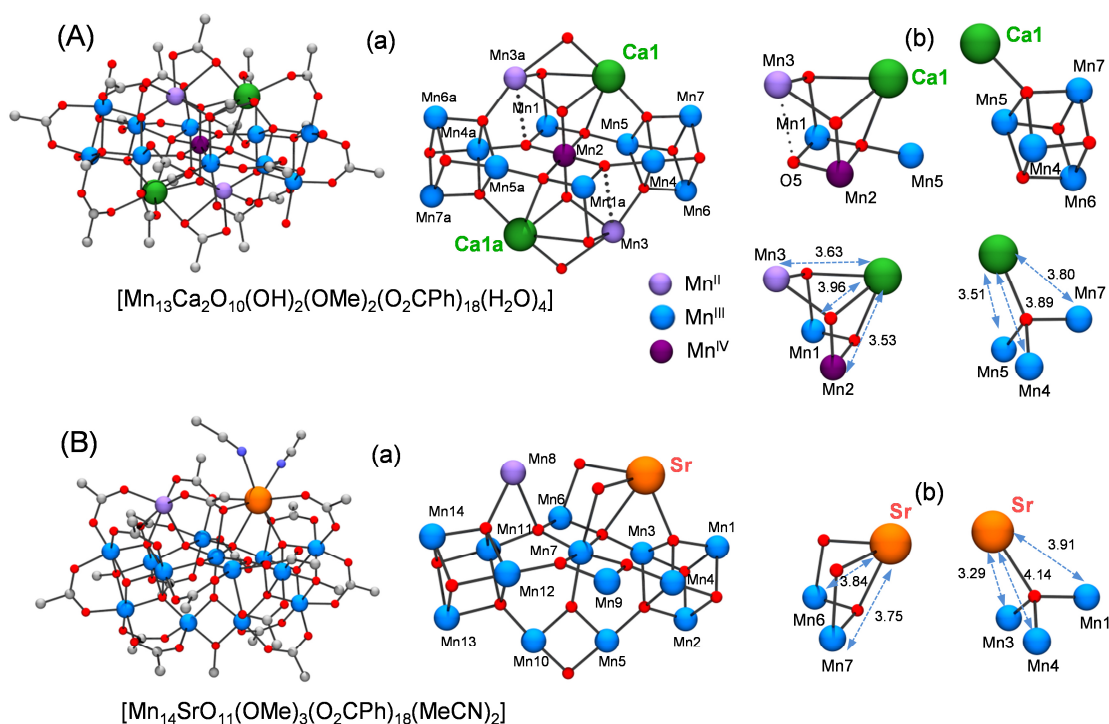
#### 4.5 - $\mu$ -carboxylato and $\mu$ -oxo-bridged Mn(III/IV)-Ca(II)/Sr(II) clusters

The high-valent manganese-calcium/strontium clusters discussed in this section that are stabilized by  $\mu$ -carboxylato- and  $\mu$ -oxo-bridges or with an additional multidentate ligand, are the most relevant to the structure of the OEC. The similarities stem not only from the nature of ligands, acetato and oxo as well as the high oxidation levels of manganese (Mn(III/IV)) but also in topologies of the clusters as most of them incorporate a  $Mn_3Ca(Sr)O_4$  cubane or pseudo-cubane (sub)-unit, a feature proposed to be present in the OEC from the last crystal structures of the native or Sr-substituted PSII (Figures 1 and 2) [10, 11, 176].

4.5.1 – Clusters only supported by  $\mu$ -carboxylato and  $\mu$ -oxo bridges

 4.5.1.1 – High-nuclearity  $Mn_{13}$ - and  $Mn_{14}$ -Ca/Sr clusters

The high nuclearity Mn-Ca cluster,  $[Mn_{13}Ca_2O_{10}(OH)_2(OMe)_2(O_2CPh)_{18}(H_2O)_4] \cdot 10MeCN$ , was isolated by Christou in 2005 [177] by reacting the  $Mn_4$  oxo-bridged complex  $(NBu_4)[Mn_4O_2(O_2CPh)_9(H_2O)]$  having a butterfly  $[Mn^{III}_4(\mu_3-O)_2]^{8+}$  core with 0.25 equiv. of a calcium salt (either  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Ca(ClO_4)_2$  or  $Ca(O_2CPh)_2$ ) in organic solvents (MeCN/MeOH). This compound was the first example of a Mn-Ca cluster containing manganese ions in high oxidation state (Mn(III) and/or Mn(IV)). The structure is centrosymmetric with a  $[Mn_{13}Ca_2]^{42+}$  core maintained in the inner sphere by ten  $\mu$ -oxo (four  $\mu_3-O^{2-}$  and six  $\mu_4-O^{2-}$ ), two  $\mu_3$ -hydroxo and two  $\mu_3$ -methoxo ions and, in the peripheral sphere, by eighteen bridging benzoate groups in various  $\mu$ - and  $\eta$ -bridging modes (Figure 12(A,a)).



**Figure 12:** X-ray structures of the high-nuclearity  $Mn_{13}Ca_2$  (A) and  $Mn_{14}Sr$  (B) clusters isolated by Christou and co-workers [177, 178], (a) views of the whole clusters (the benzoate rings are omitted for clarity) and their associated cores, (b) views of the two cubane subunits within  $Mn_{13}Ca_2$  and selected Mn–Ca and Mn–Sr sub-units (bond distances in Å) present within the structures of  $Mn_{13}Ca_2$  and  $Mn_{14}Sr$ . Colour code: Mn(II), light purple; Mn(III), turquoise blue; Mn(IV), dark purple; Ca, green; Sr, orange; O, red; N, blue; C, light grey.

The core can be described as an arrangement of two peripheral  $Mn^{III}_4O_4$  cubanes attached, *via* oxo bridges, to a central planar  $Mn^{III}_2Mn^{IV}O_4$  unit, to which are linked two Mn(II)-Ca pairs from each side, thus forming two  $Mn_4CaO_4$  pseudo-cubane moieties that share one central Mn(IV) ion (Mn2).

Four terminal aqua ligands are also coordinated to the four external manganese ions of the  $\text{Mn}_4\text{O}_4$  cubes (Mn6,6a and Mn7,7a). This mixed-valent cluster exhibits therefore ten Mn(III), two Mn(II) close to the Ca ions, and one Mn(IV) in the center. All of these Mn ions are six-coordinate. The oxidation states of the metals were unambiguously assigned by BVS calculations, charge considerations, and the identification of Jahn-Teller elongation axes on all Mn(III) ions.

Although this cluster displays a nuclearity much higher than the OEC, it incorporates two types of cubane-containing  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  moieties as shown in Figure 12(A)(b) but only one is relevant to the OEC (Figure 12(A)(b), left). In the latter, the distorted cubanoid  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  arrangement can be considered as an open cubane with a weak bond between Mn3 and O5 (2.998 Å) [177, 178].

Solid state magnetic susceptibility measurements are consistent with the presence of strong ferromagnetic exchange interactions within this cluster with a ground spin state of  $S = 5/2$ .

The analogous heterometallic Mn-Sr cluster,  $[\text{Mn}_{14}\text{SrO}_{11}(\text{OMe})_3(\text{O}_2\text{CPh})_{18}(\text{MeCN})_2] \cdot 12\text{MeCN}$  was subsequently synthesized using  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  instead of a calcium salt (Figure 12(B,a)) [178]. This high-nuclearity cluster was the first Mn-Sr compound isolated. The overall structure is fairly similar to that of  $\text{Mn}_{13}\text{Ca}_2$ , the main differences being the substitution of the Ca(II) ions by one Mn(III) and one Sr(II) ion. The mixed-valent  $[\text{Mn}_{14}\text{SrO}_{11}(\text{OMe})_3]^{18+}$  core of thirteen Mn(III) and one Mn(II) is bridged by eleven  $\mu$ -oxo (five  $\mu_{3-}$  and six  $\mu_{4-}$ ) and three  $\mu$ -methoxy (two  $\mu_{3-}$  and one  $\mu_{2-}$ ) ions. Peripheral ligation is provided by eighteen bridging benzoates and two terminal MeCN molecules that coordinate the Sr(II) ion. Two  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{O}_3(\text{OMe})]$  cubanes are linked to a central planar  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_4$  unit, to which are attached the Mn(II) and Sr(II) ions on one side and a  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{OMe})$  rhombus on the other side. Besides, the strontium ion is eight-coordinate as the calcium ion in the  $\text{Mn}_{13}\text{Ca}_2$  cluster. All the Mn...Ca and Mn...Sr distances within these high-nuclearity clusters are in the range 3.51-3.96 Å and 3.29-4.14 Å, respectively (Figure 12 (A,B)(b)) are close to the two Mn...Ca interactions ( $\sim 3.4$  and  $\sim 3.9$  Å) and Mn...Sr interactions ( $\sim 3.5$  and  $\sim 4.0$  Å) observed by calcium and strontium EXAFS in the natural and Sr-substituted OEC [2, 114, 179] as well as by XFEL and RDX (Figure 2). Since these high-nuclearities Mn-Ca(Sr) clusters possess  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  and  $\text{Mn}_4\text{Sr}$  subunits that present some similarities with the structure of the OEC, Ca and Sr EXAFS measurements have been performed on both clusters [178]. A comparison of these EXAFS spectra with those of the native Ca-containing and Sr-substituted OEC at the  $S_1$  state reveals some similarity in the bridging environment around the Mn and Ca/Sr atoms supporting the fact that the substitution of Ca by Sr in the native OEC does not induce major structural perturbations. This was recently confirmed by the crystallization of Sr-substituted photosystem II at 2.1 Å [112].

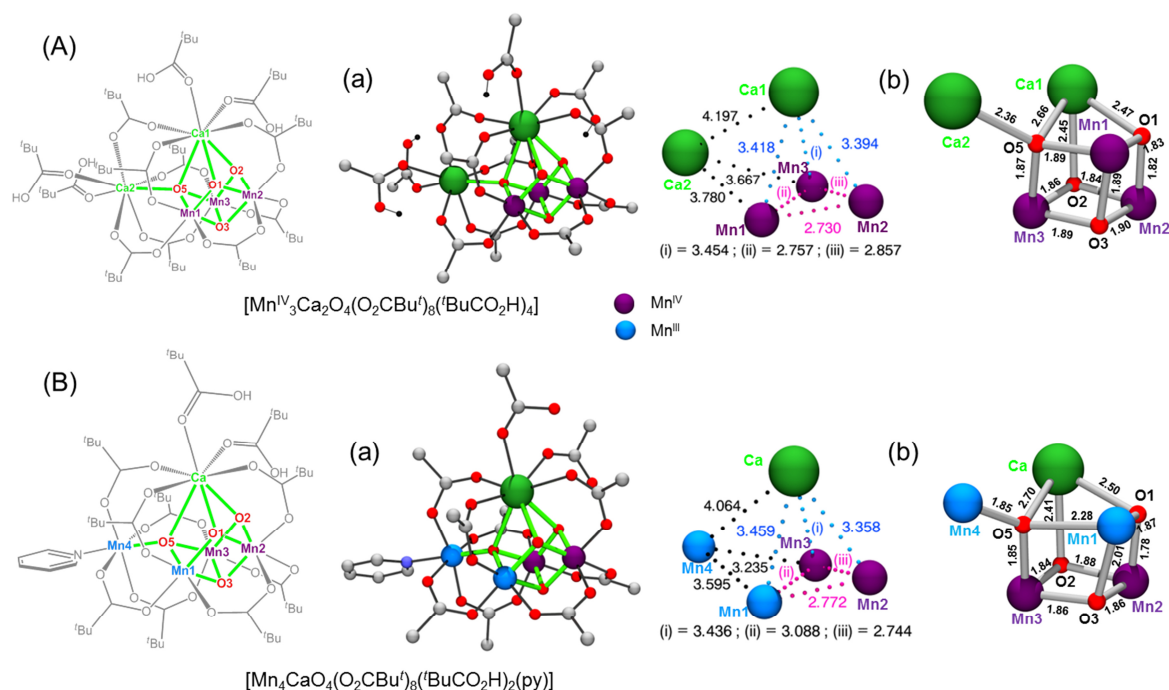
If these  $\text{Mn}_{13}\text{Ca}_2$  and  $\text{Mn}_{14}\text{Sr}$  clusters were not close mimics of the OEC owing to their high nuclearities, these pioneering studies have paved the way for the synthesis of new  $\text{Mn}_4\text{Ca}$  clusters.



4.5.1.2 – Lower-nuclearity  $Mn_n$ -Ca/Sr clusters ( $n \leq 6$ )

The lower-nuclearity high-valent Mn-Ca clusters described in this section were synthesized by a different synthetic route that refers to the comproportionation reactions between a Mn(II) salt and  $Mn^{VI}O_4^-$  reagents, in the presence of a Ca(II) salt and an excess of pivalic acid as a sterically hindered carboxylic acid. This unpredictable strategy, which used only readily available reagents, has been initiated by Christou's group. It has provided access to one of the closest structural model of the asymmetric cubane subunit of the OEC [180] (Figure 13(A)), and this year, of the whole cluster [181] (Figure 13(B)). The various clusters isolated by this method are discussed below in chronological order.

After extensive experimentation, the group of Christou reported in 2012 the isolation of the pentametallic  $[Mn_3Ca_2O_4(O_2C^tBu)_8(^tBuCO_2H)_4]$  cluster by simply mixing  $Mn(O_2CMe)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  and  $[^nBu_4N]MnO_4$  in presence of pivalic acid ( $^tBuCO_2H$ ) (molar ratio of 1:1:8:16) in hot MeCN (Figure 13(A,a)) [180]. Crystals of the cluster were directly obtained by slow evaporation of this dark brown solution. The structure consists in an asymmetric  $[Mn_3Ca_2(\mu-O)_4]$  carboxylate cubane core with an external Ca(II) attached to an oxo of the cubane ( $\mu_4-O_5$ ). All peripheral ligands are carboxylate or carboxylic acid groups. Eight pivalate groups act as  $\mu_{1,3}-O_2C^tBu$  bridging across the Mn...Mn, Ca...Mn and Ca...Ca pairs: Mn1 to Mn2 and Mn2 to Mn3, Ca1 to Mn1 and Mn2, Ca2 to Mn1 and to Mn3 (two), and Ca1 to Ca2. Four neutral pivalic acid groups are monodentate ligands of the Ca(II) ions, two on each Ca(II). The Ca ion within the cubane is eight coordinated while a heptacoordination is found for the external calcium. The three Mn(IV) ions are six-coordinated in a distorted octahedral geometry. This synthetic cluster presents remarkable structural similarities to the OEC structure with respect to peripheral carboxylate ligands and the  $Mn_3CaO_4$  cubane unit (Figures 1, 2 and 13(A)). The Mn...Ca separations (3.39 – 3.45 Å) (Figure 13(A,b)) within the cubane are similar to the corresponding distances in the OEC obtained by XFEL (3.3 – 3.5 Å) and by EXAFS (~3.4 Å) at the  $S_1$  state (Figure 2(A,B)) [2, 11, 26]. Regarding the Mn...Mn separations, the presence of the external Ca ion in the synthetic cluster leads to a structural asymmetry of the cubane which lengthens one of the Mn...Mn distances (Mn2...Mn3, 2.86 Å) compared to the two others (2.73 and 2.76 Å). Interestingly, these Mn...Mn distances are consistent with the two Mn-Mn distances at ~2.7 Å, and one Mn-Mn distances at ~2.8 Å observed by Mn EXAFS on the OEC at the  $S_2$  state in which the Mn ions are at the valence  $Mn^{III}Mn^{IV}_3$  (see section 2) [26, 116, 117]. However, this cluster is too symmetric to reproduce the long Mn...Mn separation within the OEC cubane subunit of 3.2 Å (Mn1D...Mn3B) at the  $S_1$  state (Figure 2(A)(b)). This may be the consequence of the higher oxidation state of the manganese ions in this synthetic cluster ( $Mn^{IV}_4$  versus  $Mn^{III}_2Mn^{IV}_2$  in the XFEL structure) coupled to the deprotonated state of all oxo bridges. Regarding the metal- $\mu_3$ -oxo bond lengths, the Mn-O (between 1.82-1.90 Å, av. 1.87 Å), and Ca-O (2.45-2.66 Å, av. 2.53 Å) are close to those found in the OEC subunit if we do not consider the distances involving the weakly bonded  $\mu_4-O_5$  (possibly protonated) (within the OEC cube Mn-O, 1.8-2.1 Å and Ca-O, 2.5-2.6 Å) (Figure 2(A,B)).



**Figure 13:** Structures of the synthetic  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{Ca}_2\text{O}_4(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_8(\text{tBuCO}_2\text{H})_4]$  cluster isolated by Christou and co-workers [180] (A) and  $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_8(\text{tBuCO}_2\text{H})_2(\text{py})]$  cluster isolated by Zhang, Dong and co-workers [181] (B), (the pivalate  $\text{CH}_3$  groups are omitted for clarity): (a) schematic (left) and X-ray crystal structures (right) with (b) metal-metal separations and bond distances. Colour code: Mn(III), turquoise blue; Mn(IV), dark purple; Ca, green; O, red; N, blue; C, light grey; H, dark grey.

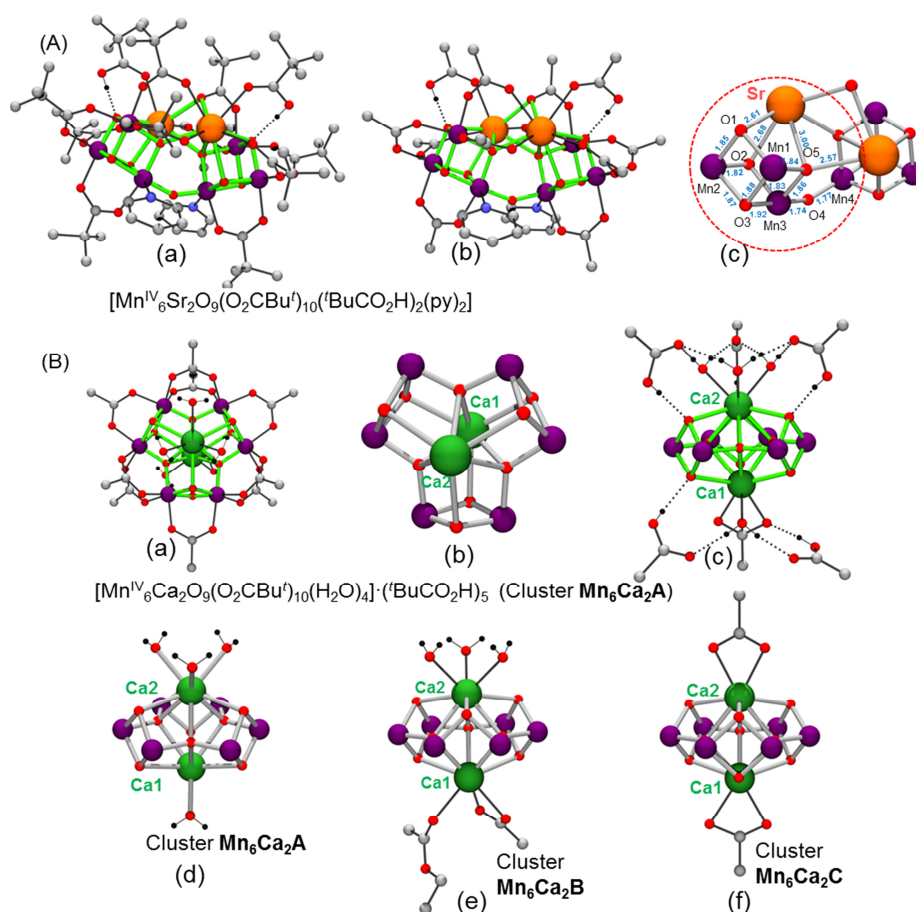
Comparison of the Mn XAS, XANES and Mn and Ca EXAFS data of this  $\text{Mn}_3\text{Ca}_2$  cluster with those of the OEC in different S states shows that both clusters have close cubanoid subunits with very similar structural parameters. The presence of the diamagnetic external calcium, inducing the structural asymmetry in the cubane as found in the OEC, has also a strong effect on the magnetic properties. Indeed, magnetic susceptibility studies reveal an  $S_T = 9/2$  ground state spin resulting from strong ferromagnetic coupling ( $J \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ ) between the Mn(IV) pairs. Such strong ferromagnetic interactions, extremely rare between  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  pairs, were ascribed to the acute Mn-O-Mn angles present in the cubanoid structure. Similar strong ferromagnetic  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}$  exchange interactions ( $J \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ) were also recently invoked to explain  $^{55}\text{Mn}$  ENDOR spectra of the OEC at the  $S_2$  state. EPR measurements with the  $\text{Mn}_3\text{Ca}_2$  cluster also confirm the  $9/2$  ground spin state and the ENDOR spectra display intricate hyperfine couplings similar to those observed in the OEC  $S_2$  state and other synthetic Mn(IV) complexes.

Following the synthetic strategy of Christou, Zhang and Dong have reported, in recent years, a series of novel oxo- and carboxylato- bridged octametallc Mn-Ca and Mn-Sr clusters with a  $\text{Mn}_6\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{O}_9$  core that contain  $\text{Mn}_3\text{Ca}(\text{Sr})\text{O}_4$  cuboidal moiety [182, 183].

The first isolated cluster,  $[\text{Mn}_6\text{Sr}_2\text{O}_9(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}(\text{tBuCO}_2\text{H})_2(\text{py})_2]$  (py, pyridine) (Figure 14(A)), presents for the first time all of the three types of  $\mu$ -oxo moieties observed in the OEC ( $\mu_2\text{-O}^{2-}$ ,  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  and  $\mu_4\text{-O}^{2-}$ ). Brown crystals of a precursor were prepared first in boiling

acetonitrile by mixing  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{nBu}_4\text{N}](\text{MnO}_4)$  in an excess of pivalic acid [182]. The cluster is then obtained by recrystallization of this brown precursor in ethyl acetate containing 2% of pyridine. The main difference with the synthetic procedure of Christou described above [180] relies on the relative ratio of the reagents used, 1:1:4:40 for this synthesis *versus* 1:1:8:16 for the synthesis of Christou, as well as the recrystallization procedure in the presence of pyridine. The asymmetric  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2$  cluster is composed of six hexa-coordinate Mn(IV) ions and two Sr(II) ions, respectively eight- and nine-coordinate. The external coordination sphere is ensured by ten pivalates, two pivalic acids that interact with  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  through H-bond, and two pyridine moieties (Figure 14(A)(a,b)). The core of the cluster comprises two  $\text{Mn}_3\text{SrO}_4$  cubane subunits linked by one  $\mu_2\text{-O}^{2-}$  and two  $\mu_4\text{-O}^{2-}$ , and each cubane possesses three  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  (Figure 14(A)(c)). BVS calculations confirmed that all Mn ions have a +IV valence and that all oxo-bridges are deprotonated. In the fraction of the model complex similar to that of the Sr-substituted OEC involving Mn1 to Mn4, Sr1 and O1 to O5 (Figure 14 (c)), the average Mn...Sr distances (3.58 Å) are close to those observed in the Sr-substituted OEC (3.55 Å) while the average distances Mn...Mn (2.77 Å) are slightly shorter compared to the biologic site (3.00 Å) (Figure 2(C,b-c)), most probably due to higher oxidation states of manganese ions in the cluster model and to the deprotonation state of the oxo bridges [112]. For the same reasons, the average distances  $\mu_2\text{-O}\cdots\text{Mn}$  and  $\mu_3\text{-O}\cdots\text{Mn}$  (respectively, 1.76 and 1.86 Å) in  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2$  are shorter than those in the Sr-OEC (respectively, av. 1.89 and 1.88 Å) (Figure 2(C,a)). Indeed, the two  $\mu_4\text{-O}\cdots\text{Mn}$  bond distances of 1.84 and 1.87 Å, that involve O5, Mn1 and Mn3 in the  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2$  model, are clearly shorter than the corresponding values of 2.7 and 2.4 Å respectively for the  $\mu_4\text{-O5}\cdots\text{Mn1}$  and  $\mu_4\text{-O5}\cdots\text{Mn3}$  distances obtained from the last crystal structure of Sr-OEC (Figure 2(C,a)) [112]. As mentioned above, the  $\mu_4\text{-O5}$  atom in the native OEC is proposed to play a pivotal role in the water oxidation mechanism and some theoretical studies suggested that O5 could serve as substrate for the O-O bond formation in the higher oxidation states of the OEC (e.g.  $\text{S}_3$  and  $\text{S}_4$  in the Kok cycle) in which all manganese ions would display a valence of +IV, such as in the  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2$  model [2, 43, 55, 79]. Thus, the structural characterization of the  $\mu_4\text{-O}$  moieties in the cluster models should help to the elucidation of the role of O5 atom in the mechanism of  $\text{O}_2$  release within the native OEC.

Otherwise, EPR measurements performed on  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2$  revealed an intricate spectrum similar to that of the  $\text{Mn}_3\text{Ca}_2$  synthetic model of Christou containing three Mn(IV) [180]. The similar EPR spectra obtained at solid state and in ethyl acetate solution show that the  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2$  cluster is maintained in solution. Cyclic voltammetry experiments performed in this solvent evidenced an irreversible reduction process at -0.5 V vs NHE, assigned to the  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{SrO}_4]/[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{SrO}_4]$  couple and an irreversible oxidation process at +0.9 V, that appears only after cycling on the reductive process, tentatively assigned to  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{SrO}_4]/[\text{Mn}^{\text{V}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{SrO}_4]$ .



**Figure 14.** Molecular structures of the  $\text{Mn}_6\text{Ca}(\text{Sr})_2$  clusters isolated by Zhang, Dong and co-workers [182, 183]. (A)  $[\text{Mn}_6\text{Sr}_2\text{O}_9(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}(\text{tBuCO}_2\text{H})_2(\text{py})_2]$  cluster: (a) whole structure, (b) only the pivalate  $\text{CH}_3$  groups and all unbinding pivalic acids are omitted for clarity, (c) view of the core with selected bond distances in Å, the red-dashed circle emphasizes the fraction of the model cluster similar to the Sr-substituted OEC. (B)  $\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{Ca}_2\text{O}$  clusters: (a-d)  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{Ca}_2\text{O}_9(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{tBuCO}_2\text{H})_5$  cluster (cluster  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{A}$ ), (a) whole structure, (b) view of the core, (c) core with the aquo ligands on the calcium ions along with the pivalic acids involved in the H-bonding interactions (dashed lines), (d) core with the aquo ligands on the calcium ions, (e) core of cluster  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{B}$  and (f) core of cluster  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{C}$  showing only the ligands on the calcium ions. Colour code: Mn(IV), dark purple; Ca, green; Sr, orange; O, red; N, blue; C, light grey; H, dark grey.

Reproducing the same synthetic procedure, a novel family of heteronuclear  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{O}_9$  clusters was isolated which comprise  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$  cubane subunits and water molecules coordinated to the  $\text{Ca}^{2+}$  cation as in the OEC (Figure 14(B)) [183]. The first one,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{Ca}_2\text{O}_9(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{tBuCO}_2\text{H})_5$  (denoted cluster  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{A}$ ), synthesized by reaction of  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CMe})_2$  and  $[\text{tBu}_4\text{N}]\text{MnO}_4$  with an excess of pivalic acid (molar ratio of 1:1:4:30) was crystallized upon addition of 10% hexane (v/v) in solution. Crystals of the two other clusters,  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{Ca}_2\text{O}_9(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)] \cdot (\text{tBuCO}_2\text{H})_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$  (cluster  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{B}$ ) and  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{Ca}_2\text{O}_9(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{11}]$  (cluster  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{C}$ ) were obtained after dissolution of cluster  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{A}$  in ethyl acetate and in an acetonitrile/pyridine (2%) mixture,

respectively. Note that **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>C** co-crystallized with the homonuclear  $\mu_3$ -oxo centered  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_6(\text{py})_3]$  complex.

By contrast to the  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2\text{O}_9$  cluster that contains only two  $\text{Mn}_3\text{SrO}_4$  cubanes connected by one  $\mu_2\text{-O}^{2-}$  and two  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  ligand [182], all of these  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{O}_9$  clusters possess a similar core with three  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$  distorted cubane moieties sharing a trigonal-bipyramidal  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  unit in the center (Figure 14(B)). The two Ca(II) are linked to the Mn ions by three  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  and three  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  anions. In cluster **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>A**, Ca1 is also coordinated by one aquo and one pivalate ligands, while the coordination sphere of Ca2 is composed only of three aquo ligands (Figure 14(B,c-d)). The external coordination sphere of the cluster **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>A** is completed by nine pivalate ligands linked to the Mn ions (Figure 14(B,a)). Besides, water molecules coordinated to Ca ions are involved in H-bonding interactions with five pivalic acids uncoordinated to the cluster (Figure 14(B,c)). Clusters **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>B** and **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>C** contain also Mn(IV) ions and present the same basic structure than cluster **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>A**, *i.e.*  $\text{Mn}_6\text{Ca}_2\text{O}_9(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_9$  unit, only the coordination on the calcium ions differs. In cluster **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>B**, the aquo ligand on Ca1 is replaced by an ethyl acetate moiety, while in the cluster **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>C**, all aquo ligands on Ca1 and Ca2 are substituted by two pivalates (Figure 14(B,e-f)). Basically, in ethyl acetate, the H-bond network which stabilizes the aquo ligands on Ca2 are maintained and only  $\text{H}_2\text{O}$  coordinated to Ca1 can be substituted by the solvent. In a more polar solvent as MeCN, the H-bond network is significantly disturbed and then all aquo ligands can be replaced by carboxylic groups.

According to the authors, these observations [183] provide important indications into the understanding of the reactivity of the water molecules on  $\text{Ca}^{2+}$  in the OEC. Aquo ligands W3 and W4 on calcium have been postulated to play a role as substrate for the O-O bond formation (Figures 1 and 2). As demonstrated within this series of synthetic clusters, the lability and reactivity of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules coordinated to Ca is strongly dependent on the presence or not of a H-bond network around the aquo ligands. Since W4 has a higher binding affinity for Ca than W3 through H-bonds with several amino acid residues (Figure 1), W3 might be involved more directly in the formation of the O-O bond. In addition, the participation of the monodentate D1-Glu189 (Figure 1) was suggested through its coordination to Ca by its free carboxylate oxygen replacing W3 at the higher S-states of the Kok cycle. These results provide novel elements to understand the structural and functional roles of the calcium ion in the natural OEC.

Since the core structures of clusters **Mn<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>A**, **B** and **C** are similar, their inter-atomic distances are very close. In the  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\text{O}_4$  cubane of the three clusters, the  $\text{Mn}^{\text{IV}}\cdots\text{Mn}^{\text{IV}}$  (in the range 2.68-2.72 Å) and  $\text{Mn}^{\text{IV}}\cdots\text{Ca}$  (3.43-3.53 Å) distances are comparable to those observed in the cubane unit of the native OEC (Figure 2(A,B)) [11]. The bond lengths  $\mu_{3,4}\text{-O}\cdots\text{Mn}^{\text{IV}}$  (1.80-1.86 Å),  $\mu_3\text{-O}\cdots\text{Ca}$  (2.58-2.65 Å) and  $\mu_4\text{-O}\cdots\text{Ca}$  (2.42-2.52 Å) in the clusters **A**, **B** and **C** are also close to the values observed in the OEC (Figure 2(A)) [11].

Finally, this year, following a similar *two-step* procedure to that described above for the synthesis of the strontium complex  $\text{Mn}_6\text{Sr}_2\text{O}_9$  [182], these groups succeeded in isolating the lower nuclearity asymmetric cluster,  $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_8(^t\text{BuCO}_2\text{H})_2(\text{py})]$  (py, pyridine) [181] as the closest mimic of the full site of the OEC (Figure 13(B)). Crystals of this cluster were generated by crystallization of a brown precursor in ethyl acetate with 2% of pyridine. This precursor was isolated in a first step by reaction of  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{}^{17}\text{Bu}_4\text{N}]\text{MnO}_4$  and an excess of pivalic acid ( $^t\text{BuCO}_2\text{H}$ ) (molar ratio of 1:1:4:40) in hot acetonitrile. The asymmetric  $\text{Mn}_4\text{CaO}_4$ -cluster revealed strong structural similarities with the  $[\text{Mn}_3\text{Ca}_2\text{O}_4(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_8(^t\text{BuCO}_2\text{H})_4]$  cluster of Christou (Figure 13(A)) [180]. Excepted the replacement of the external  $\text{Ca}^{2+}$  ion by a hexacoordinated  $\text{Mn}^{3+}$  ion with a pyridine ligand and the +III valence of one Mn ion in the cubane, the arrangement of the pentametallic core as well as the number (eight) and location of bridging carboxylates are identical in both clusters (Figure 13(A,B)). Two monodentate pivalic acids are also ligands to the calcium of the cubane in both clusters. These structural similarities are reflected by very similar metal-metal and metal-ligand distances within the cubane unit in both complexes (Figure 13), except two distances involving Mn1 (Mn1-O5 and Mn1-O3) which are significantly longer for the  $\text{Mn}_4\text{CaO}_4$ -cluster (2.28 and 2.01 Å, respectively) than for the  $\text{Mn}_3\text{Ca}_2\text{O}_4$ -cluster (1.89 and 1.89 Å, respectively) (see below), as a result of a lower oxidation state of +III for Mn1 in the  $\text{Mn}_4\text{CaO}_4$ -cluster.

Anyway, the presence of the dangling manganese in the  $\text{Mn}_4\text{CaO}_4$ -cluster instead of the calcium mimics the full site of the OEC more closely. Indeed, a comparison of this synthetic cluster and the OEC in its  $S_1$  state (Figures 1(a) and 13(B)) clearly shows that both structures comprise a  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  cubane linked to a dangling Mn *via* a  $\mu_4$ -O atom (O5) of the cubane and peripheral ligation of several carboxylate groups (six in the OEC *versus* ten in the synthetic model) and one nitrogen-based ligand. Remarkable other similarities can be found within this synthetic cluster and the OEC as: i) a complete analogy of the valence states of the Mn ions (two  $\text{Mn}^{3+}$  (Mn4 and Mn1) and two  $\text{Mn}^{4+}$  (Mn2 and Mn3) as determined by BVS for the synthetic cluster) and ii) an identical ligation of five bridging carboxylates across the Ca...Mn pairs (Ca to Mn2 (cubane) and Mn4 (external)) and Mn...Mn pairs (Mn4 to Mn3, Mn1 to Mn2 and Mn2 to Mn3).

Despite these similarities, the lack of several features that can be crucial for the catalytic functionality in the synthetic model can be noticed [181, 184]. The second oxo bridge between the dangling Mn and the cubane of the native OEC ( $\mu_2$ -O4 in Figure 1(a)) is absent and is replaced by a bridging carboxylate group in the synthetic cluster. Another important structural difference is the coordination of O5, likely believed to play a crucial role for water oxidation. The three  $\mu_4$ -O bond distances of 1.85, 1.85 and 1.86 Å, that involve O5, Mn3, Mn4 and Mn1 are clearly shorter in the synthetic cluster than in the OEC  $S_1$  state (2.2, 2.3 and 2.7 Å), despite the same Mn ions oxidation state in both compounds. The very long Mn1-O5 distance of 2.7 Å in the OEC may allow for formation of the open coordination site at the Mn1 ion upon oxidation, essential for the coordination of the second substrate [11,

43, 79]. These structural differences can be in part the consequence of the possible protonation state of O5 in the OEC while in this synthetic cluster this oxygen is not protonated and it can also originate from the absence of  $\mu$ -carboxylato-bridging between Mn1 and Mn4 in the OEC, along with the spacing effect of the amino acid residues, His332 (histidine linked to Mn1) and Glu333 (bridging carboxylate between Mn4 and Mn3). The last notable difference is the absence of water binding sites at the Ca ion and dangler Mn in the synthetic complex. The authors thus consider this synthetic cluster as the first step for the synthesis of further variants as closer mimics of the native OEC. As an illustration, the terminal ligands at the Ca or at the dangler Mn (Mn4) have been successfully exchanged by neutral ligands such as pyridine and isoquinoline [181], suggesting that these sites may serve as potential positions to coordinate water ligands as in the OEC.

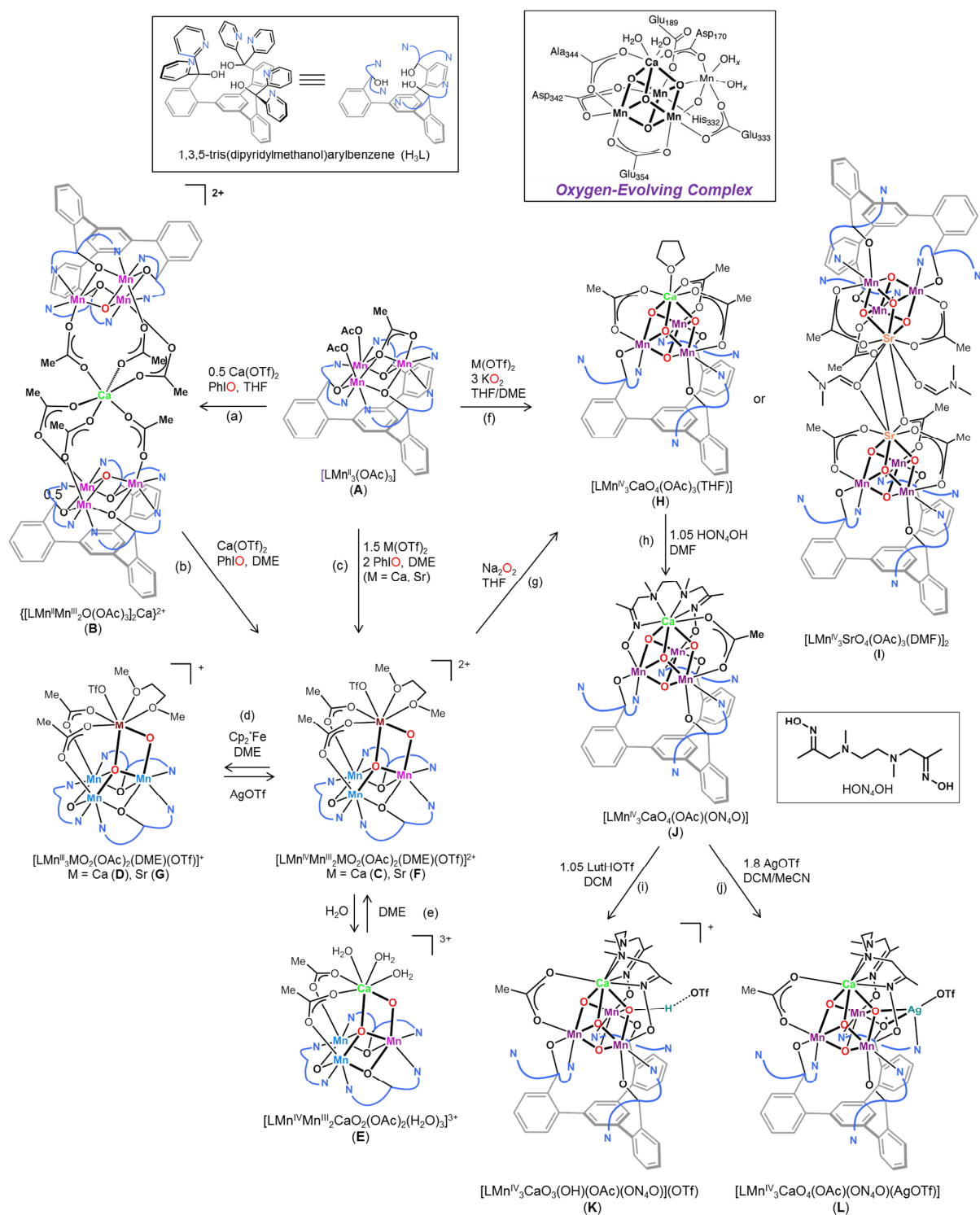
Regarding the redox properties of the  $[\text{Mn}_4\text{CaO}_4(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_8(^t\text{BuCO}_2\text{H})_2(\text{py})]$  cluster, five redox states are accessible since the cyclic voltammogram in organic solvents (MeCN and DCM) exhibits two oxidation waves and two reduction waves. Considering the initial cluster in the  $S_1$  state, these waves have been respectively associated to the  $S_1 \rightarrow S_2$  ( $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_3$ ) and  $S_2 \rightarrow S_3$  ( $\text{Mn}^{\text{IV}}_4$ ) transitions and to the  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}$ ) and  $S_0 \rightarrow S_{-1}$  ( $\text{Mn}^{\text{III}}_4$ ) transitions in close analogy to the OEC. While an initial solution of complex exhibits only a broad parallel-mode EPR signal that resembles the  $S_1$  state signal of the native OEC, a chemical oxidation by  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{phen})_3]^{3+}$  in ethyl acetate/MeCN (5% in vol.) gives rise to two signals in perpendicular mode assigned to the  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}_3$   $S_2$ -state, similar to the well-known  $g = 2.0$  ( $S = 1/2$ , multiline) and  $g \geq 4.1$  ( $S \geq 3/2$ ) EPR signals observed in the OEC  $S_2$ -state. In the OEC, these two signals have been proposed to arise from two OEC conformers differing in the localization of the  $\text{Mn}^{3+}$  ion in the  $S_2$ -state ( $\text{Mn}1^{3+}\text{Mn}4^{4+}$  versus  $\text{Mn}1^{4+}\text{Mn}4^{3+}$ ) thus affecting the exchange coupling between Mn ions [77]. In the synthetic complex, these two signals were attributed to the presence of two distinct molecules in the crystal structure of the synthetic cluster that can show amplified difference when they are oxidized in the  $S_2$  oxidation state.

#### 4.5.2 – Clusters supported by $\mu$ -carboxylato and $\mu$ -oxo bridges and an additional multinucleating ligand

By contrast to the unpredictable self-assembly approach used by the groups of Christou [180] and Zhong [181-183] to access structurally related models of the OEC, a rational, stepwise synthetic strategy has been used by the group of Agapie which has allowed control over the cluster nuclearity and a rational prediction of its structure. This group relied extensively on this unprecedented approach to isolate numerous examples of oxo-bridged  $\text{Mn}_3\text{M}$  homo- and heteronuclear clusters ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  and lanthanides) through the use of a trinucleating ligand platform which has been designed to hold three metal centers near each other (Figure 15) [185-194]. This multinucleating ligand consists of a rigid 1,3,5-triarylbenzene spacer (L) decorated by six pyridines and three alkoxide moieties.

The first isolated compound, the trinuclear manganese(II),  $[\text{LMn}^{\text{II}}_3(\text{OAc})_3]$  (Figure 15(a), compound **A**) first isolated, has served as a basic building block to access several heteronuclear  $\mu$ -oxo-bridged tetrametallic clusters of the type  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{CaO}_2$  and  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4$ , incorporating high-valent manganese ions, as well as their strontium analogues (Figure 15) [195]. The latter complexes, having a cubanoid  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  structure, structurally model the cubane subunit of the OEC [10, 11]. The structure of **A** consists of three Mn(II) cations linked together through  $\mu_2$ -alkoxo bridges from the L ligand, forming a six-membered  $\{\text{Mn-O}\}_3$  ring arranged in a chair-like configuration. The coordination sphere of the Mn ions – all are six-coordinated, two pseudo-octahedral and one distorted trigonal prismatic geometry – is completed by six pyridines and three additional acetates, two monodentates and one  $\mu_3$ -acetato bridging the three Mn [195]. The calcium-bridged hexamanganese intermediate,  $\{[\text{LMn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{OAc})_3]_2\text{Ca}\}^{2+}$  (Figure 15(a), compound **B**), in which two  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2$  chair-like units capped with a  $\mu_3$ -oxo bridge was also isolated as an intermediate in the synthesis of the higher oxidation state clusters,  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{CaO}_2$  and  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4$ , and structurally characterized. This compound was prepared by treatment of a solution of **A** and  $\text{Ca}(\text{OTf})_2$  in tetrahydrofuran (THF) with  $\text{PhIO}$  as an oxygen-donating, oxidizing reagent [186, 187]. In **B**, each Mn ion is at the center of a distorted octahedron, with axial positions occupied by a bridging alkoxo group and an acetate group. Both moieties are linked together through six  $\mu_{1-3}$ -acetato bridges with a Ca(II) cation occupying a distorted octahedral geometry, giving rise to a rare example of a six-coordinate Ca compound. Further oxidation of this compound is also a synthetic way to access  $\text{Mn}_3\text{CaO}_2$  and  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  clusters (see below).





**Figure 15:** Synthetic routes and interconversion for Mn-Ca and Mn-Sr clusters **A-L** synthesized by Agapie group [185-194].

4.5.2.1 – Tetrametallic  $Mn^{IV}Mn^{III}_2Ca(Sr)O_2$  and  $Mn^{III}_3Ca(Sr)O_2$  clusters

Treatment of **B**, with 1 equiv. of  $Ca(OTf)_2$  and PhIO (2 equiv.) in 1,2-dimethoxyethane (DME) (Figure 15(b)) – or direct oxidation of a solution of **A** and  $Ca(OTf)_2$  (1.5 equivs.) with 2 equivs. of PhIO (Figure 15(c)) – yielded the low-symmetry tetranuclear di- $\mu$ -oxo cluster,  $[LMn^{IV}Mn^{III}_2CaO_2(OAc)_2(DME)(OTf)]^{2+}$  having an unprecedented  $Mn_3Ca(\mu_4-O)(\mu_2-O)$  core (Figure 15, compound **C**) [187]. Interestingly, the chair-like conformation through bridging alkoxo moieties between each Mn cation is also retained in this structure. The Ca ion is linked to the trinuclear high-valent  $Mn^{III}_2Mn^{IV}$  core by a capping  $\mu_4$ -oxo bridge. Additional bridges to the Mn cations, strengthening the structure, are provided by a  $\mu_2$ -oxo bridge with the Mn(IV) site and two  $\mu_{1-3}$ -acetato bridges with the Mn(III). The coordination sphere of the  $Ca^{2+}$  ion is completed with two oxygen atoms from a bidentate DME ligand and one oxygen atom from a monodentate triflate anion, to yield a seven-coordinate Ca. A mono-electronic reduction of **C** in DME with decamethylferrocene ( $Cp_2^*Fe$ ) yielded the tris-manganese(III) core,  $[LMn^{III}_3CaO_2(OAc)_2(DME)(OTf)]^+$  (Figure 15(d), compound **D**), demonstrating the stability of the structure in both oxidation states. This cluster is isostructural to **C**. Only slight changes in bond lengths are observed due to the changes in the Mn ions oxidation states, as revealed by XRD characterization. Oxidation of **D** by silver(I) triflate ( $AgOTf$ ) restitutes **C**, demonstrating the chemical reversibility of the conversion (Figure 15(d)). Magnetic susceptibilities studies show a dominant ferromagnetic coupling between Mn ions in **C**, while **D** shows dominant antiferromagnetic interactions. The oxidation state assignment in **C** and **D** was also further confirmed by Mn XANES spectra. Treatment of a solution of **C** with an excess of water forms the aquo derivative  $[LMn^{IV}Mn^{III}_2CaO_2(OAc)_2(H_2O)_3]^{3+}$  (Figure 15(e), compound **E**) in which both the DME and the triflate ligands of the Ca have been replaced by three aquo, hence the calcium remains seven-coordinated. **E** is iso-structural with **C**, with the intermetallic  $Mn\cdots Mn$  distances in **E** being similar to those of **C**. However, the calcium position is slightly displaced, as the longest  $Mn\cdots Ca$  distance increases of about 0.12 Å. The aquo ligands are involved in a hydrogen-bonding network with the surrounding triflate anions. Nevertheless, the average  $Ca-O_{H_2O}$  bond length of 2.410(2) Å is shorter than the distances in the OEC (2.47(4)-2.60(1) Å) showing that the hydrogen-bond network with triflates is still weaker than with the protein residues inside PSII.

Analogous strontium compounds were also isolated and structurally characterized following the same synthetic procedures used for **C** and **D** [187]. Addition of strontium(II) triflate ( $Sr(OTf)_2$ ) followed by PhIO in a solution of **A** in DME yielded the cluster  $[LMn^{IV}Mn^{III}_2SrO_2(OAc)_2(DME)(OTf)]^{2+}$  (Figure 15(c), compound **F**), structurally reminiscent to its calcium equivalent **C**. However, two oxygen atoms from a single triflate anion coordinate the strontium cation resulting in an eight-coordinate cation, versus seven-coordinate for the calcium. The  $Mn_3O_2$  core is isostructural to that of **C**, as  $Mn-O_{oxo}$  bond lengths are similar, whereas intermetallic  $Mn\cdots Mn$  distances are slightly longer for **F**. However, due to the larger size of the strontium cation,  $Sr-O$  distances as well as the  $Sr\cdots Mn$  distances are much longer than their calcium counterpart: average 2.58 Å ( $Sr-O$ ) vs 2.40 Å ( $Ca-O$ ) and 3.87 Å ( $Sr\cdots Mn$ ) vs

3.70 Å (Ca...Mn). Cluster **F** can experience a one-electron reduction if it is treated with Cp<sub>2</sub>\*Fe in DME to yield cluster **G**, [LMn<sup>III</sup><sub>3</sub>SrO<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(DME)(OTf)]<sup>+</sup> which, in turn can be reversibly reoxidized with AgOTf (Figure 15(d)). **G** is structurally analogous to **D**, as the variations from **F** to **G** are identical to those occurring by reducing **C** to **D**.

#### 4.5.2.2 – Tetrametallic Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>Ca(Sr)O<sub>4</sub> and Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>CaO<sub>3</sub>(OH) cubanoid-type clusters

Addition of Ca(OTf)<sub>2</sub> (1 equiv.) with 3 equiv. of potassium superoxide (KO<sub>2</sub>) to the tris-manganese(II) core **A** in THF afforded the cubanoid-type cluster, [LMn<sup>IV</sup><sub>3</sub>CaO<sub>4</sub>(OAc)<sub>3</sub>(THF)] (Figure 15(f), compound **H**) [186], that can be also synthesized from oxidation of either **B** or **C**, with KO<sub>2</sub> or sodium peroxide (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Figure 15(g)). The cubane core of this tetra-oxo cluster consists of three Mn(IV) and one Ca(II) ion, bridged together by four μ<sub>3</sub>-oxo bridges. The overall stability of the cluster is also ensured by coordination of three μ<sub>1-3</sub>-acetato bridges between each Mn and the Ca (on the three MnCaO<sub>2</sub> faces). The coordination sphere of the latter is completed by a THF solvent in axial position, yielding a seven-coordinate Ca site. The pseudo-octahedral three Mn cations are bridged together through bis(μ<sub>3</sub>-oxo) donors and coordinated to the L ligand by bidentate 2-pyridylmethanolate moieties, resulting in the decoordination from the metals of three 2-pyridyl groups. The absence of any counter-anion as well as the average manganese-oxo distance of 1.872(2) Å is consistent with the presence of three d<sup>3</sup> Mn(IV) centers. This cluster, reported in 2011, was the first accurate model of the cubanoid sub-unit of the OEC. The narrow ranges of Mn...Mn (2.83-2.84 Å) and Mn...Ca (3.22-3.24) Å intermetallic distances show that the cluster is of high symmetry (*pseudo* C<sub>3</sub>). Wider ranges within the cubane subsite of the OEC have been found, either by XFEL at the S<sub>1</sub> state [11] and EXAFS [26], both for Mn...Mn distances (2.7-3.2 Å (XFEL) and 2.7-3.3 Å (EXAFS)) and for Mn...Ca distances (3.3-3.5 Å (XFEL) and ~3.4 Å (EXAFS)). The slightly shorter Mn...Ca distances observed in **H** may be the consequence of the higher oxidation state associated to the fact that all oxo bridges are deprotonated, as well as bridging constraints caused by three acetate bridges, whereas in the OEC, more open coordination are proposed (see above). The same trend can be observed for metal-μ<sub>3</sub>-oxo bond lengths, with Mn-O (between 1.825-1.923 Å, av. 1.873 Å), and Ca-O (2.39-2.43 Å, av. 2.417 Å) being longer in the OEC cubane subunit (XFEL) and overall more dispersed especially for the Mn-O. This is a consequence of the presence of the weakly bonded μ<sub>4</sub>-O<sub>5</sub>, potentially protonated (Mn-O, 1.8-2.7 Å and Ca-O, 2.5-2.7 Å) (Figure 2(A)). The structure of **H** is also very similar to that of the Ca<sub>2</sub>Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>O<sub>4</sub> cluster of Christou and co-workers described above [180] (Figure 13A), although in this later complex, the asymmetry of the cluster distorts the structure, leading to wider ranges for Mn...Mn (2.73-2.86 Å) and Mn...Ca (3.39-3.45 Å) distances.

To evaluate the effect of the calcium ion, a related tetramanganese cubane cluster, [LMn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>(OAc)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> has been also isolated by treatment of **A** with 2 equiv. of [<sup>187</sup>Bu<sub>4</sub>N]MnO<sub>4</sub> in DCM. The structure of the homonuclear cluster is equivalent to **A**, except the absence of the THF solvent, resulting in a six-coordinate Mn ion. The structural

parameters are also consistent with a mixed valence state with the presence of only two  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  centers, the two other being  $\text{Mn}^{\text{III}}$  centers. The comparison of the electrochemical properties of these two compounds is discussed in section 4.6.2.4.

The analogous Mn-Sr cluster was also synthesized following a similar pathway than for **G**, by treatment of a suspension of **A** and  $\text{Sr}(\text{OTf})_2$  in THF with  $\text{KO}_2$  followed by crystallization from DMF [188] (Figure 15(f)). The cluster crystallized as a dimer,  $\{[\text{LMn}^{\text{IV}}_3\text{SrO}_4(\text{OAc})_3(\text{DMF})]\}_2$  (**I**) in which two  $[\text{Mn}_3\text{SrO}_4]$  cubane clusters are bridged through the oxygen atom of a DMF ligand and an acetate ligand of each strontium cations. Both Sr ions are thus nine-coordinate, with a coordination sphere filled with three  $\mu_3$ -oxo of the cluster and two non-bridging acetates. The  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{SrO}_4$  cluster **I** is structurally related to the  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4$  cluster **H** with the same magnitude for Mn-O<sub>oxo</sub> and Mn...Mn distances. However, as observed above for the  $\text{Mn}_3\text{Ca}(\text{Sr})\text{O}_2$  clusters, the Sr-involving distances are longer than those observed in the analogous calcium cluster of about 0.16-0.17 Å – average 2.584(3) Å vs 2.417(2) for Sr-O and Ca-O distances, respectively and 3.40 Å vs 3.23 Å for Sr...Mn and Ca...Mn distances, respectively. Cluster **I** can also be compared to the cubanoid sub-unit of the Sr-substituted PSII (Sr-OEC) obtained by XRD at a 2.1 Å resolution [112] (Figure 2(C)). As discussed above for cluster **H** vs Ca-OEC, the higher symmetry of **I** vs Sr-OEC leads to narrow ranges for Mn...Mn (2.81-2.82 Å) and Mn...Sr (3.38-3.43 Å) (Sr-OEC: 2.8-3.3 Å for Mn...Mn and 3.5-3.6 Å for Sr...Mn). The same trend is observed for Mn-O distances, 1.821-1.869 Å for **I** vs 1.7-2.7 Å for Sr-OEC. The notable exceptions are the Sr-O<sub>oxo</sub> bonds which are similar to the Sr-OEC (average: 2.584 Å vs 2.6 Å for Sr-OEC). As for cluster **H** vs Ca-OEC, this underlines the necessity to lower the symmetry of the cubanoid to get closer to the OEC structure. However, **I** is so far the best model of the Sr-substituted cubanoid sub-unit of PSII. Such dissymmetrization of the cubanoic core was successfully achieved by the group of Agapie for the  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4$  as described below.

In order to lower the symmetry of the cubanoid, and thus to modify its reactivity, as well as to stabilize the calcium, an hexadentate bis-oximate ligand (N,N'-dimethyl-N,N'-diacetylenediamine dioxime ( $\text{HON}_4\text{OH}$ )) was added to **H** in DMF in view to substitute the calcium ligands (Figure 15). The poorly soluble compound formed was not structurally characterized but ESI-MS analysis is consistent with the  $[\text{LMn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4(\text{OAc})(\text{ON}_4\text{O})]$  structure (Figure 15(h), compound **J**), where two bridging acetates and the THF ligand of the Ca have been substituted by the  $[\text{ON}_4\text{O}]^{2-}$  moiety. Addition of acid 2,6-lutidinium triflate (LutHOTf) to **J** gave a more soluble form which was crystallized as the new asymmetric cubanoid cluster  $[\text{LMn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_3(\text{OH})(\text{OAc})(\text{ON}_4\text{O})](\text{OTf})$  (Figure 15(i), compound **K**) in which one oxo bridge has been protonated [192]. The coordination of the hexadentate  $\text{ON}_4\text{O}$  ligand around the Ca center results in an eight-coordinate Ca. Cohesion between the Mn and Ca centers is maintained through bridging oximate of the  $\text{ON}_4\text{O}$  ligand. Overall, coordination of the hexadentate ligand yields a distorted cubanoid. Indeed, intermetallic Mn...Ca distances are longer and spread over a broader range (3.279(2)-3.336(2) Å) while one of the Mn...Mn of 2.9682(15) Å is much longer than the two others (average: 2.8347(16) Å) consistent with a

loss of symmetry in the cubanoid. The protonation of the  $\mu_3$ -oxo moiety, that coordinates Ca(II) and two oximate-supported Mn centers, is suggested by the short distance between this oxygen atom and one from the triflate counter anion localized in close proximity and is in accordance with an hydrogen bond between this  $\mu_3$ -OH moiety and the triflate. The protonation is further supported by the Mn-O bonds of the hydroxo moiety, longer by 0.08 Å compared to the other Mn-O<sub>oxo</sub> distances (av. 1.93 vs 1.86 Å). Theoretical calculations confirmed that coordination of  $[\text{ON}_4\text{O}]^{2-}$  increases the electron density of the cluster as oximates are more basic than acetates and also induces electronic desymmetrization of the cluster, allowing the protonation of the more basic  $\mu_3$ -oxo position in **J** to generate **K**. Consistent with this, the symmetric cubane **H** does not react with LutHOTf.

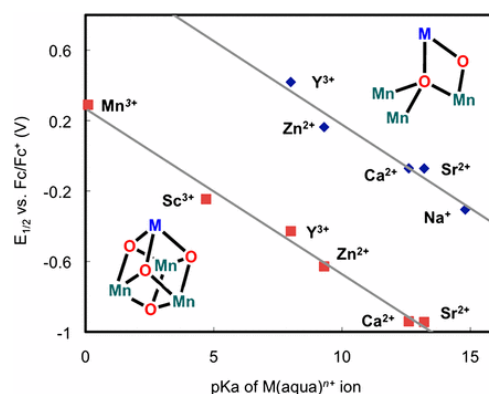
#### 4.5.2.3 – Pentametallic $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4\text{M}$ type clusters ( $M = \text{Ag}, \text{Co}, \text{Mn}$ )

The basicity of this oxo site was further exploited to coordinate an additional metal instead of a proton. Treatment of **J** with triflate salts of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  in DCM/MeCN yielded the new pentametallic  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4\text{M}$  clusters (for  $M = \text{Ag}, \text{Mn}$  and  $\text{Co}$ ) [192]. XRD-suitable crystals were obtained only for the Ag derivative. Even if the quality of the XRD data is low, this structural characterization is consistent with  $[\text{LMn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4(\text{OAc})(\text{ON}_4\text{O})\text{AgOTf}]$  (Figure 15(j), compound **L**), and confirms the presence of a silver cation bound directly to the  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  cubane through a  $\mu_4$ -oxo, one  $\mu_2$ -alkoxo and one of the pyridine of **L** that was not coordinated in **J**. The fourth ligand of Ag is a triflate anion. The cluster **L** modelizes the topology of the OEC by displaying both a cubane motif and a “dangler” transition metal, showing thus high structural similarity with the OEC. Besides, the reported strategy is the first example of rational, stepwise synthesis of the asymmetric pentametallic core model of the OEC. Moreover, even though clusters with  $M = \text{Co}$  and  $\text{Mn}$  were not structurally characterized, ESI-MS experiments are consistent with the formation of similar pentametallic  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4\text{M}$  clusters, which would consist, if it is crystallized in the case of Mn in the second model of the whole OEC cluster.

#### 4.5.2.4 – Effect of the redox-inactive ions of reduction potentials of tetrametallic $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{MO}_2$ and $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{MO}_4$ M-substituted clusters

In order to study the effects of redox-inactive centres on the structural and electrochemical properties of the  $[\text{Mn}_3\text{O}_2]$  core, the group of Agapie has successfully replaced the alkaline-earth metals  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Sr}^{2+}$  in the di- $\mu$ -oxo-bridged  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{CaO}_2$  clusters **C** and **F** (Figure 15) with various redox-innocent cations (alkali ( $\text{Na}^+$ ), rare-earth ( $\text{Y}^{3+}$ ) and d-block ( $\text{Zn}^{2+}$ ) metals) [186, 187]. The electrochemical studies in 10:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DME}$  solution reveal a significant shift of the reduction potential of the  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{MO}_2/\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{MO}_2]$  wave for this set of clusters that span a window of 700 mV with a potential increasing in the order,  $\text{Na}^+ < \text{Sr}^{2+} \approx \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Y}^{3+}$ . These potentials have been directly correlated with the Lewis acidity of the apical redox inactive metal M, and a linear dependence is observed with the pKa values of the redox inactive  $\text{M}(\text{aqua})^{n+}$  ion in water used as a measure of the Lewis acidity (Figure 16).

Interestingly,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$ -substituted clusters display very close potentials for similar pKa values.



**Figure 16:** Reduction potentials of heterometallic trimanganese tetraoxido (red squares) and dioxido (blue diamonds) clusters plotted against the pKa values of the corresponding metal(aqua)<sup>n+</sup> ion, used as a measure of the Lewis acidity.

Similar studies were performed on the tetra- $\mu$ -oxo  $\text{Mn}_3\text{MO}_4$  clusters, structurally more relevant to the OEC, with substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Sr}^{2+}$  for tricationic rare earth ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ), lanthanides ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) and transition metals ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) [186, 188, 189, 193, 194]. Again, a significant increase in redox potential for the quasi-reversible  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{MO}_4]/[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{MO}_4]$  reduction wave was observed by more 1.2 V with a potential increasing in the order  $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Y}^{3+} < \text{Sc}^{3+} < \text{Mn}^{3+}$ . In addition, although the structure, geometry and oxidation state of the  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{M}$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_2\text{M}$  significantly differ, the linear correlation between redox potential and Lewis acidity for both clusters family follow the same slope (Figure 16). Again, essentially the same potential values were obtained both for calcium and strontium. Finally, a similar correlation was observed for the lanthanides, with a more negative potential as the ionic radius or pKa of the lanthanide increases confirming that the Lewis acidity of the M ion tunes the potential of the cluster [193]. These results display consistency with studies on calcium-substituted photosystem II enzyme, showing that substitution by  $\text{Sr}^{2+}$  retains reactivity and a similar electronic structure [74, 114], while the catalytic activity is lost when calcium is replaced with all other redox-innocent cations.

Besides, it appears that the calcium-containing  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{CaO}_4$  cluster **H** is reduced at a potential more negative by about 1V compared with the homonuclear tetramanganese  $\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_4$  cluster. This highlights that the presence of a redox inactive calcium center, would stabilize high-valent states of the Mn neighboring ion(s) (decrease of potential) and thus facilitate access to high oxidation states of manganese, as necessary for efficient water oxidation in the OEC [186]. All these studies highlight the potential involvement of calcium as a redox-modulating metal center in the OEC.

Besides, the significant effect of the redox-inactive metals on the electron transfer properties (rates and potentials) of metal-oxo-bridged species observed in these studies has

also been evidenced by other groups with other metal-oxo species, either inorganic complexes or heterogeneous mixed metal oxides. As an example, a significant enhancement of the electron transfer rates or improvement of the rates of dioxygen activation upon binding or addition of redox-inactive (Lewis-acidic metal ions) alkali or alkaline-earth metals was observed by monometallic Mn and iron complexes [138, 151, 196-210].

## 5 - Conclusion

This chapter summarized all work on synthetic heterometallic Mn-Ca and Mn-Sr inorganic compounds. Most of these compounds have been synthesized with the aim of mimicking the structure of the OEC of PSII. Although this area of research is relatively new, considerable progresses have been made in recent years.

In fact the first exemple of a manganese-calcium compound, a  $\mu$ -carboxylato bridged Mn(II)-Ca(II) polymer, was only published in 2000 [127] and the first Mn-Ca and Mn-Sr clusters consisting of high-nuclearity  $Mn_{13}Ca_2$  and  $Mn_{14}Sr$  [177, 178], were reported five years later. Despite its high-nuclearity, the  $Mn_{13}Ca_2$  cluster represents the first Mn-Ca cluster and contains cubane-like  $Mn_4Ca$  moities, similar to the  $Mn_3CaO_4$  cubane subunit of the OEC. Since these initial reports, several compounds presenting a large variety of structures have been isolated. If some of them possess structural motifs that correlate with some features of the OEC, a real step towards the structural modeling of the OEC was achieved in 2011 when two groups [180, 186] were able to isolate, following two very different synthetic approaches, high-valent oxo-bridged cubane clusters,  $[Mn^{IV}_3CaO_4]^{6+}$  and  $[Mn^{IV}_3Ca_2O_4]^{8+}$  respectively, in a carboxylate environment structurally relevant to the  $Mn_3CaO_4$  cubane subunit structure of the OEC. Following these advances, the first close structural mimic of the full site of the OEC at the  $S_1$  state, a cubane  $Mn_2^{IV}Mn^{III}CaO_4$  linked to a dangling  $Mn^{III}$  *via* one oxo bridge of the cubane, was successfully reported this year [181].

However, this synthetic model still failed to reproduce some features of the OEC that can be crucial for the catalytic activity, in particular the strong distortion of the structure that could allow the formation of an open coordination site at a Mn centre of the OEC. This important structural difference may originate from the absence of  $\mu$ -carboxylato-bridging between the dangling Mn (Mn4) and Mn1 in the OEC that is present in the synthetic model constraining the structure. Another important differences are (i) the absence of the second oxo bridge ( $\mu_2-O_4$ ) between the dangling Mn4 and the core of the cubance (Mn3) of the native OEC which is replaced, in the synthetic cluster, by a bridging carboxylate group and (ii) the lack of water binding sites at the Ca and dangler Mn in the synthetic complex. Mimicking more closely the structure of the OEC by introducing all the features suggested to be necessary for the functionality remains a significant scientific challenge as well as to obtain Mn-Ca molecular clusters able to catalytically oxidize water.

However, the isolation of some of the models have contributed to a better understanding of the possible function(s) of calcium, especially regarding its potential involvement as a redox-modulating metal center in the OEC.





## References

- [1] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.*, 11 (1970) 457-475.
- [2] J. Yano, V. Yachandra, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 4175-4205.
- [3] N. Cox, D.A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.*, 46 (2013) 1588-1596.
- [4] D.J. Vinyard, J. Gimpel, G.M. Ananyev, S.P. Mayfield, G.C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 4048-4055.
- [5] A. Klauss, M. Haumann, H. Dau, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109 (2012) 16035-16040.
- [6] H. Dau, M. Haumann, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 273-295.
- [7] V. Krewald, M. Retegan, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, S. DeBeer, F. Neese, D.A. Pantazis, *Chem. Sci.*, 6 (2015) 1676-1695.
- [8] V. Krewald, F. Neese, D.A. Pantazis, *Isr. J. Chem.*, (2015), DOI: 10.1002/ijch.201500051..
- [9] N. Cox, D.A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Interface Focus*, 5 (2015).
- [10] Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, 473 (2011) 55-U65.
- [11] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.-R. Shen, *Nature*, 517 (2015) 99-103.
- [12] K.N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* 303 (2004) 1831.
- [13] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature*, 438 (2005) 1040-1044.
- [14] S. Luber, I. Rivalta, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *Biochemistry*, 50 (2011) 6308-6311.
- [15] A. Grundmeier, H. Dau, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1817 (2012) 88-105.
- [16] J.-R. Shen, *Annual Review of Plant Biology*, 66 (2015) 23-48.
- [17] J.M. Keough, D.L. Jenson, A.N. Zuniga, B.A. Barry, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 11084-11087.
- [18] C. Costentin, M. Robert, J.M. Saveant, *Acc. Chem. Res.*, 43 (2010) 1019-1029.
- [19] T.J. Meyer, M.H.V. Huynh, H.H. Thorp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 46 (2007) 5284-5304.
- [20] J.-M. Saveant, *Chem. Rev.*, 108 (2008) 2348-2378.
- [21] C. Gloeckner, J. Kern, M. Broser, A. Zouni, V. Yachandra, J. Yano, *J. Biol. Chem.*, 288 (2013) 22607-22620.
- [22] P. Glatzel, H. Schroeder, Y. Pushkar, T. Boron, III, S. Mukherjee, G. Christou, V.L. Pecoraro, J. Messinger, V.K. Yachandra, U. Bergmann, J. Yano, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 5642-5644.
- [23] A. Boussac, M. Sugiura, A.W. Rutherford, P. Dorlet, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 5050-+.
- [24] S. Mukhopadhyay, S.K. Mandal, S. Bhaduri, W.H. Armstrong, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 3981-4026.
- [25] L.V. Kulik, B. Epel, W. Lubitz, J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 13421-13435.
- [26] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M.J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V.K. Yachandra, *Science*, 314 (2006) 821-825.
- [27] K. Sauer, J. Yano, V.K. Yachandra, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 318-335.
- [28] V.L. Pecoraro, J. Barber, H. Dau, G. Brudvig, P. Siegbahn, J. Messinger, *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 363 (2008) 1137-1138.
- [29] V.K. Yachandra, J. Yano, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 104 (2011) 51-59.
- [30] L. Rapatskiy, N. Cox, A. Savitsky, W.M. Ames, J. Sander, M.M. Nowaczyk, M. Rogner, A. Boussac, F. Neese, J. Messinger, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 16619-16634.
- [31] T. Lohmiller, W. Ames, W. Lubitz, N. Cox, S.K. Misra, *Appl. Magn. Reson.*, 44 (2013) 691-720.

- [32] M.P. Navarro, W.M. Ames, H. Nilsson, T. Lohmiller, D.A. Pantazis, L. Rapatskiy, M.M. Nowaczyk, F. Neese, A. Boussac, J. Messinger, W. Lubitz, N. Cox, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110** (2013) 15561-15566.
- [33] N. Cox, J. Messinger, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, **1827** (2013) 1020-1030.
- [34] R. Chatterjee, S. Milikisiyants, C.S. Coates, F.H.M. Koua, J.-R. Shen, K.V. Lakshmi, *PhysChemChemPhys*, **16** (2014) 20834-20843.
- [35] R. Tran, J. Kern, J. Hattne, S. Koroidov, J. Hellmich, R. Alonso-Mori, N.K. Sauter, U. Bergmann, J. Messinger, A. Zouni, J. Yano, V.K. Yachandra, *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, **369** (2014).
- [36] M.A. Beckwith, W. Ames, F.D. Vila, V. Krewald, D.A. Pantazis, C. Mantel, J. Pécaut, M. Gennari, C. Duboc, M.-N. Collomb, J. Yano, J.J. Rehr, F. Neese, S. DeBeer, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 12815-12834.
- [37] D.J. Xiao, E.D. Bloch, J.A. Mason, W.L. Queen, M.R. Hudson, N. Planas, J. Borycz, A.L. Dzubak, P. Verma, K. Lee, F. Bonino, V. Crocella, J. Yano, S. Bordiga, D.G. Truhlar, L. Gagliardi, C.M. Brown, J.R. Long, *Nature Chemistry*, **6** (2014) 590-595.
- [38] Y. Pushkar, X. Long, P. Glatzel, G.W. Brudvig, G.C. Dismukes, T.J. Collins, V.K. Yachandra, J. Yano, U. Bergmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **49** (2010) 800-803.
- [39] P.E.M. Siegbahn, *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, **363** (2008) 1221-1228.
- [40] P.E.M. Siegbahn, *Acc. Chem. Res.*, **42** (2009) 1871-1880.
- [41] P.E.M. Siegbahn, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, **104** (2011) 94-99.
- [42] P.E.M. Siegbahn, *PhysChemChemPhys*, **14** (2012) 4849-4856.
- [43] P.E.M. Siegbahn, *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics*, **1827** (2013) 1003-1019.
- [44] P.E.M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 9442-9449.
- [45] P.E.M. Siegbahn, *PhysChemChemPhys*, **16** (2014) 11893-11900.
- [46] M.R.A. Blomberg, T. Borowski, F. Himo, R.-Z. Liao, P.E.M. Siegbahn, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 3601-3658.
- [47] X. Li, P.E.M. Siegbahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 12168-12174.
- [48] R. Pal, C.F.A. Negre, L. Vogt, R. Pokhrel, M.Z. Ertem, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *Biochemistry*, **52** (2013) 7703-7706.
- [49] M. Askerka, D.J. Vinyard, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *Biochemistry*, **54** (2015) 5783-5786.
- [50] L. Vogt, M.Z. Ertem, R. Pal, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *Biochemistry*, **54** (2015) 820-825.
- [51] A. Galstyan, A. Robertazzi, E.W. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 7442-7449.
- [52] A. Robertazzi, A. Galstyan, E.W. Knapp, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, **1837** (2014) 1316-1321.
- [53] M. Kusunoki, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, **104** (2011) 100-110.
- [54] S. Yamanaka, H. Isobe, K. Kanda, T. Saito, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **511** (2011) 138-145.
- [55] H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.R. Shen, K. Yamaguchi, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 13727-13740.
- [56] T. Saito, S. Yamanaka, K. Kanda, H. Isobe, Y. Takano, Y. Shigeta, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, M. Shoji, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Int. J. Quantum Chem.*, **112** (2012) 253-276.

- [57] S. Yamanaka, T. Saito, K. Kanda, H. Isobe, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quantum Chem.*, 112 (2012) 321-343.
- [58] K. Yamaguchi, S. Yamanaka, H. Isobe, T. Saito, K. Kanda, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, M. Okumura, H. Nakamura, M. Shoji, Y. Yoshioka, *Int. J. Quantum Chem.*, 113 (2013) 453-473.
- [59] H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, H. Mino, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.R. Shen, K. Yamaguchi, *PhysChemChemPhys*, 16 (2014) 11911-11923.
- [60] M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 627 (2015) 44-52.
- [61] M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, M. Suga, F. Akita, J.-R. Shen, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 623 (2015) 1-7.
- [62] M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen, T. Nakajima, K. Yamaguchi, *Mol. Phys.*, 113 (2015) 359-384.
- [63] A.R. Jaszewski, S. Petrie, R.J. Pace, R. Stranger, *Chem. Eur. J.*, 17 (2011) 5699-5713.
- [64] A.R. Jaszewski, R. Stranger, R.J. Pace, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 4484-4499.
- [65] S. Petrie, P. Gatt, R. Stranger, R.J. Pace, *PhysChemChemPhys*, 14 (2012) 11333-11343.
- [66] S. Petrie, P. Gatt, R. Stranger, R.J. Pace, *PhysChemChemPhys*, 14 (2012) 4651-4657.
- [67] P. Gatt, S. Petrie, R. Stranger, R.J. Pace, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 51 (2012) 12025-12028.
- [68] L. Jin, P. Smith, C.J. Noble, R. Stranger, G.R. Hanson, R.J. Pace, *PhysChemChemPhys*, 16 (2014) 7799-7812.
- [69] R. Terrett, S. Petrie, R.J. Pace, R. Stranger, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 3187-3190.
- [70] S. Petrie, R.J. Pace, R. Stranger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 54 (2015) 7120-7124.
- [71] S. Petrie, R. Stranger, R.J. Pace, *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 6780-6792.
- [72] D. Bovi, D. Narzi, L. Guidoni, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 52 (2013) 11744-11749.
- [73] D. Narzi, D. Bovi, L. Guidoni, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111 (2014) 8723-8728.
- [74] N. Cox, L. Rapatskiy, J.-H. Su, D.A. Pantazis, M. Sugiura, L. Kulik, P. Dorlet, A.W. Rutherford, F. Neese, A. Boussac, W. Lubitz, J. Messinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 3635-3648.
- [75] J.-H. Su, N. Cox, W. Ames, D.A. Pantazis, L. Rapatskiy, T. Lohmiller, L.V. Kulik, P. Dorlet, A.W. Rutherford, F. Neese, A. Boussac, W. Lubitz, J. Messinger, *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics*, 1807 (2011) 829-840.
- [76] W. Ames, D.A. Pantazis, V. Krewald, N. Cox, J. Messinger, W. Lubitz, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 19743-19757.
- [77] D.A. Pantazis, W. Ames, N. Cox, W. Lubitz, F. Neese, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 51 (2012) 9935-9940.
- [78] T. Lohmiller, V. Krewald, M.P. Navarro, M. Retegan, L. Rapatskiy, M.M. Nowaczyk, A. Boussac, F. Neese, W. Lubitz, D.A. Pantazis, N. Cox, *PhysChemChemPhys*, 16 (2014) 11877-11892.
- [79] N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D.A. Pantazis, A. Boussac, W. Lubitz, *Science*, 345 (2014) 804-808.
- [80] M. Retegan, N. Cox, W. Lubitz, F. Neese, D.A. Pantazis, *PhysChemChemPhys*, 16 (2014) 11901-11910.
- [81] C.F. Yocum, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 296-305.
- [82] J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 4455-4483.
- [83] T. Lohmiller, N. Cox, J.-H. Su, J. Messinger, W. Lubitz, *J. Biol. Chem.*, 287 (2012) 24721-24733.
- [84] A. Boussac, F. Rappaport, P. Carrier, J.M. Verbavatz, R. Gobin, D. Kirilovsky, A.W. Rutherford, M. Sugiura, *J. Biol. Chem.*, 279 (2004) 22809-22819.
- [85] K. Beckmann, N. Ishida, A. Boussac, J. Messinger, *Photosynth. Res.*, 91 (2007) 176-176.

- [86] C.S. Mullins, V.L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 416-443.
- [87] C.W. Cady, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 444-455.
- [88] M.-N. Collomb, A. Deronzier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009) 2025-2046.
- [89] M. Wiechen, H.M. Berends, P. Kurz, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 21-31.
- [90] M. Hirahara, A. Shoji, M. Yagi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014 (2014) 595-606.
- [91] M.D. Karkas, O. Verho, E.V. Johnston, B. Akermark, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 11863-12001.
- [92] K. Ray, F. Heims, M. Schwalbe, W. Nam, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 25 (2015) 159-171.
- [93] J. Yano, J. Robblee, Y. Pushkar, M.A. Marcus, J. Bendix, J.M. Workman, T.J. Collins, E.I. Solomon, S.D. George, V.K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 12989-13000.
- [94] M.A. Beckwith, M. Roemelt, M.-N. Collomb, C. DuBoc, T.-C. Weng, U. Bergmann, P. Glatzel, F. Neese, S. DeBeer, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 8397-8409.
- [95] M. Roemelt, M.A. Beckwith, C. Duboc, M.-N. Collomb, F. Neese, S. DeBeer, *Inorg. Chem.*, 51 (2012) 680-687.
- [96] B. Lassalle-Kaiser, T.T. Boron, III, V. Krewald, J. Kern, M.A. Beckwith, M.U. Delgado-Jaime, H. Schroeder, R. Alonso-Mori, D. Nordlund, T.-C. Weng, D. Sokaras, F. Neese, U. Bergmann, V.K. Yachandra, S. DeBeer, V.L. Pecoraro, J. Yano, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 12915-12922.
- [97] V. Krewald, F. Neese, D.A. Pantazis, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 5726-5739.
- [98] K. Meelich, C.M. Zaleski, V.L. Pecoraro, *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 363 (2008) 1271-1279.
- [99] S.H. Kim, H. Park, M.S. Seo, M. Kubo, T. Ogura, J. Klajn, D.T. Gryko, J.S. Valentine, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 14030-14032.
- [100] B. Lassalle-Kaiser, C. Hureau, D.A. Pantazis, Y. Pushkar, R. Guillot, V.K. Yachandra, J. Yano, F. Neese, E. Anxolabehere-Mallart, *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 924-938.
- [101] E. Anxolabehere-Mallart, C. Costentin, C. Policar, M. Robert, J.M. Saveant, A.L. Teillout, *Faraday Discuss.*, 148 (2011) 83-95.
- [102] S. El Ghachtouli, B. Lassalle-Kaiser, P. Dorlet, R. Guillot, E. Anxolabehere-Mallart, C. Costentin, A. Aukauloo, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2041-2044.
- [103] S. Shi, Y.J. Wang, A.H. Xu, H.J. Wang, D.J. Zhu, S.B. Roy, T.A. Jackson, D.H. Busch, G.C. Yin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 50 (2011) 7321-7324.
- [104] T. Taguchi, R. Gupta, B. Lassalle-Kaiser, D.W. Boyce, V.K. Yachandra, W.B. Tolman, J. Yano, M.P. Hendrich, A.S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 1996-1999.
- [105] H. Yoon, Y. Morimoto, Y.M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 11187-11189.
- [106] R. Gupta, T. Taguchi, A.S. Borovik, M.P. Hendrich, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 12568-12575.
- [107] H.Y.V. Ching, E. Anxolabehere-Mallart, H.E. Colmer, C. Costentin, P. Dorlet, T.A. Jackson, C. Policar, M. Robert, *Chem. Sci.*, 5 (2014) 2304-2310.
- [108] D.F. Leto, T.A. Jackson, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 6179-6194.
- [109] T. Taguchi, K.L. Stone, R. Gupta, B. Kaiser-Lassalle, J. Yano, M.P. Hendrich, A.S. Borovik, *Chem. Sci.*, 5 (2014) 3064-3071.
- [110] R. Gupta, T. Taguchi, B. Lassalle-Kaiser, E.L. Bominaar, J. Yano, M.P. Hendrich, A.S. Borovik, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112 (2015) 5319-5324.
- [111] J.D. Blakemore, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *Chem. Rev.*, (2015), DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00122
- [112] F.H.M. Koua, Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110 (2013) 3889-3894.

- [113] H. Nilsson, F. Rappaport, A. Boussac, J. Messinger, *Nature Communications*, 5 (2014) 4305.
- [114] Y. Pushkar, J. Yano, K. Sauer, A. Boussac, V.K. Yachandra, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105 (2008) 1879-1884.
- [115] Y. Shimada, H. Suzuki, T. Tsuchiya, M. Mimuro, T. Noguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 3808-3811.
- [116] J.H. Robblee, J. Messinger, R.M. Cinco, K.L. McFarlane, C. Fernandez, S.A. Pizarro, K. Sauer, V.K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 7459-7471.
- [117] J. Yano, Y. Pushkar, P. Glatzel, A. Lewis, K. Sauer, J. Messinger, U. Bergmann, V. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 14974-14975.
- [118] M. Sugiura, A. Boussac, T. Noguchi, F. Rappaport, *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics*, 1777 (2008) 331-342.
- [119] F. Rappaport, N. Ishida, M. Sugiura, A. Boussac, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2520-2524.
- [120] T.A. Roelofs, W.C. Liang, M.J. Latimer, R.M. Cinco, A. Rompel, J.C. Andrews, K. Sauer, V.K. Yachandra, M.P. Klein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93 (1996) 3335-3340.
- [121] U. Bergmann, M.M. Grush, C.R. Horne, P. DeMarois, J.E. Penner-Hahn, C.F. Yocum, D.W. Wright, C.E. Dube, W.H. Armstrong, G. Christou, H.J. Eppley, S.P. Cramer, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8350-8352.
- [122] W. Hillier, T. Wydrzynski, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 306-317.
- [123] J. Messinger, *PhysChemChemPhys*, 6 (2004) 4764-4771.
- [124] P.E.M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 8290-8302.
- [125] P.E.M. Siegbahn, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 9217-9227.
- [126] H. Nilsson, T. Krupnik, J. Kargul, J. Messinger, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1837 (2014) 1257-1262.
- [127] I.G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, M.K. Urtiaga, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3360-3364.
- [128] M. Insausti, J.L. Pizarro, L. Lezama, R. Cortes, E.H. Bocanegra, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 707-713.
- [129] I. Gil de Muro, F.A. Mautner, M. Insausti, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 3243-3251.
- [130] M. Insausti, R. Cortes, M.I. Arriortua, T. Rojo, E.H. Bocanegra, *Solid State Ionics*, 63-65 (1993) 351-357.
- [131] A.C. Benniston, S. Melnic, C. Turta, A.B. Arauzo, J. Bartolome, E. Bartotome, R.W. Harrington, M.R. Probert, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 13349-13357.
- [132] N. Li, M. Wang, C.-B. Ma, M.-Q. Hu, R.-W. Zhou, H. Chen, C.-N. Chen, *Inorg. Chem. Commun.*, 13 (2010) 730-732.
- [133] C. Christmas, J.B. Vincent, H.R. Chang, J.C. Huffman, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 823-830.
- [134] M.L. Kirk, M.S. Lah, C. Raptopoulou, D.P. Kessissoglou, W.E. Hatfield, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3900-3907.
- [135] X.S. Tan, Z.S. Ma, N.C. Shi, D.G. Fu, J. Chen, W.X. Tang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 2735-2738.
- [136] G.E. Kostakis, A.M. Ako, A.K. Powell, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 2238-2271.
- [137] V. Kotzabasaki, M. Siczek, T. Lis, C.J. Milios, *Inorg. Chem. Commun.*, 14 (2011) 213-216.
- [138] Y.J. Park, J.W. Ziller, A.S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 9258-9261.
- [139] S.A. Cook, A.S. Borovik, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 2407-2414.

- [140] C. Ruspic, S. Nembenna, A. Hofmeister, J. Magull, S. Harder, H.W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 15000-15004.
- [141] K. Wiegardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S.E. Vitols, J.J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7398-7411.
- [142] S. Pal, M.K. Chan, W.H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6398-6406.
- [143] J.M. Carroll, J.R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8744-8745.
- [144] A.J. Wu, J.E. Penner-Hahn, V.L. Pecoraro, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 903-938.
- [145] E.J. Larson, P.J. Riggs, J.E. Penner-Hahn, V.L. Pecoraro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 102-103.
- [146] B. Cheng, F. Cukiernik, P.H. Fries, J.-C. Marchon, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 4627-4639.
- [147] B. Cheng, P.H. Fries, J.-C. Marchon, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 1024-1032.
- [148] S. Biswas, K. Mitra, B. Adhikary, C.R. Lucas, *Transition Met. Chem.*, 30 (2005) 586-592.
- [149] H.Y. Chen, M.N. Collomb, C. Duboc, G. Blondin, E. Riviere, J.W. Faller, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 9567-9573.
- [150] H.-B. Zhou, H.-S. Wang, Y. Chen, Y.-L. Xu, X.-J. Song, Y. Song, Y.-Q. Zhang, X.-Z. You, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 5999-6006.
- [151] Y.J. Park, S.A. Cook, N.S. Sickerman, Y. Sano, J.W. Ziller, A.S. Borovik, *Chem. Sci.*, 4 (2013) 717-726.
- [152] D.C. Lacy, Y.J. Park, J.W. Ziller, J. Yano, A.S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 17526-17535.
- [153] Y. Sano, A.C. Weitz, J.W. Ziller, M.P. Hendrich, A.S. Borovik, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 10229-10231.
- [154] L.B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Sobota, *Dalton Trans.*, (2007) 825-826.
- [155] S.C. Goel, M.A. Matchett, M.Y. Chiang, W.E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1844-1845.
- [156] N.Y. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, A.I. Yanovsky, Y.T. Struchkov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993) 21-23.
- [157] J. Utko, J. Ejfler, S. Szafert, Ł. John, L.B. Jerzykiewicz, P. Sobota, *Inorg. Chem.*, 45 (2006) 5302-5306.
- [158] E.S. Koumoussi, S. Mukherjee, C.M. Beavers, S.J. Teat, G. Christou, T.C. Stamatatos, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 11128-11130.
- [159] G. Mezei, C.M. Zaleski, V.L. Pecoraro, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 4933-5003.
- [160] A.A. Alaimo, D. Takahashi, L. Cunha-Silva, G. Christou, T.C. Stamatatos, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 2137-2151.
- [161] M.S. Lah, V.L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7258-7259.
- [162] B.R. Gibney, H. Wang, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 6184-6193.
- [163] M.R. Azar, T.T. Boron, III, J.C. Lutter, C.I. Daly, K.A. Zegalia, R. Nimthong, G.M. Ferrence, M. Zeller, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro, C.M. Zaleski, *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 1729-1742.
- [164] I.J. Hewitt, J.K. Tang, N.T. Madhu, R. Clérac, G. Buth, C.E. Anson, A.K. Powell, *Chem. Commun.*, (2006) 2650-2652.
- [165] E.S. Koumoussi, C.P. Raptopoulou, S.P. Perlepes, A. Escuer, T.C. Stamatatos, *Polyhedron*, 29 (2010) 204-211.
- [166] C. Hureau, E. Anxolabéhère-Mallart, G. Blondin, E. Rivière, M. Nierlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005) 4808-4817.
- [167] S. Nayak, H.P. Nayek, S. Dehnen, A.K. Powell, J. Reedijk, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 2699-2702.

- [168] H. Fliegl, K. Fink, W. Klopper, C.E. Anson, A.K. Powell, R. Clérac, *PhysChemChemPhys*, 11 (2009) 3900-3909.
- [169] J. Messinger, J.H. Robblee, W.O. Yu, K. Sauer, V.K. Yachandra, M.P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 11349-11350.
- [170] J. Limburg, J.S. Vrettos, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *Science*, 283 (1999) 1524-1527.
- [171] J. Limburg, J.S. Vrettos, H.Y. Chen, J.C. de Paula, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 423-430.
- [172] A.K. Poulsen, A. Rompel, C.J. McKenzie, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 44 (2005) 6916-6920.
- [173] C. Baffert, S. Romain, A. Richardot, J.-C. Leprêtre, B. Lefebvre, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13694-13704.
- [174] P. Kurz, G. Berggren, M.F. Anderlund, S. Styring, *Dalton Trans.*, (2007) 4258-4261.
- [175] A.R. Parent, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 2247-2252.
- [176] J.R. Shen, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics*, 1817 (2012) S2-S3.
- [177] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.*, (2005) 54-56.
- [178] A. Mishra, J. Yano, Y. Pushkar, V.K. Yachandra, K.A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.*, (2007) 1538-1540.
- [179] R.M. Cinco, K.L.M. Holman, J.H. Robblee, J. Yano, S.A. Pizarro, E. Bellacchio, K. Sauer, V.K. Yachandra, *Biochemistry*, 41 (2002) 12928-12933.
- [180] S. Mukherjee, J.A. Stull, J. Yano, T.C. Stamatatos, K. Pringouri, T.A. Stich, K.A. Abboud, R.D. Britt, V.K. Yachandra, G. Christou, *PNAS*, 109 (2012) 2257-2262.
- [181] C. Zhang, C. Chen, H. Dong, J.-R. Shen, H. Dau, J. Zhao, *Science*, 348 (2015) 690-693.
- [182] C. Chen, C. Zhang, H. Dong, J. Zhao, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 9263-9265.
- [183] C. Chen, C. Zhang, H. Dong, J. Zhao, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 4431-4435.
- [184] L. Sun, *Science*, 348 (2015) 635-636.
- [185] E.Y. Tsui, M.W. Day, T. Agapie, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 50 (2011) 1668-1672.
- [186] J.S. Kanady, E.Y. Tsui, M.W. Day, T. Agapie, *Science*, 333 (2011) 733-736.
- [187] E.Y. Tsui, R. Tran, J. Yano, T. Agapie, *Nature Chemistry*, 5 (2013) 293-299.
- [188] E.Y. Tsui, T. Agapie, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 110 (2013) 10084-10088.
- [189] J.S. Kanady, J.L. Mendoza-Cortes, E.Y. Tsui, R.J. Nielsen, W.A. Goddard, III, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 1073-1082.
- [190] D.E. Herbert, D. Lionetti, J. Rittle, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 19075-19078.
- [191] J.S. Kanady, T. Rosalie, J.A. Stull, L. Lu, T.A. Stich, M.W. Day, J. Yano, R.D. Britt, T. Agapie, *Chem. Sci.*, 4 (2013) 3986-3996.
- [192] J.S. Kanady, P.-H. Lin, K.M. Carsch, R.J. Nielsen, M.K. Takase, W.A. Goddard, III, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 14373-14376.
- [193] P.-H. Lin, M.K. Takase, T. Agapie, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 59-64.
- [194] E.Y. Tsui, J.S. Kanady, T. Agapie, *Inorg. Chem.*, 52 (2013) 13833-13848.
- [195] E.Y. Tsui, J.S. Kanady, M.W. Day, T. Agapie, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 4189-4191.
- [196] S. Fukuzumi, Y. Morimoto, H. Kotani, P. Naumov, Y.M. Lee, W. Nam, *Nature Chemistry*, 2 (2010) 756-759.
- [197] Y. Morimoto, H. Kotani, J. Park, Y.-M. Lee, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 403-405.
- [198] M. Wiechen, I. Zaharieva, H. Dau, P. Kurz, *Chem. Sci.*, 3 (2012) 2330-2339.



- [199] M.M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen, P. Kurz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 49 (2010) 2233-2237.
- [200] M.M. Najafpour, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 3793-3795.
- [201] M.M. Najafpour, S. Nayeri, B. Pashaei, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 9374-9378.
- [202] M.M. Najafpour, B. Pashaei, S. Nayeri, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 4799-4805.
- [203] M.M. Najafpour, K.C. Leonard, F.R.F. Fan, M.A. Tabrizi, A.J. Bard, C.K. King'ondeu, S.L. Suib, B. Haghghi, S.I. Allakhverdiev, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 5085-5091.
- [204] P. Leeladee, R.A. Baglia, K.A. Prokop, R. Latifi, S.P. de Visser, D.P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 10397-10400.
- [205] C.P. Horwitz, Y. Ciringh, *Inorg. Chim. Acta*, 225 (1994) 191-200.
- [206] C.P. Horwitz, J.T. Warden, S.T. Weintraub, *Inorg. Chim. Acta*, 246 (1996) 311-320.
- [207] M. Risch, K. Klingan, F. Ringleb, P. Chernev, I. Zaharieva, A. Fischer, H. Dau, *Chemosuschem*, 5 (2012) 542-549.
- [208] M.W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dinca, V.K. Yachandra, D.G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 13692-13701.
- [209] Y. Yamada, K. Yano, D. Hong, S. Fukuzumi, *PhysChemChemPhys*, 14 (2012) 5753-5760.
- [210] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 4532-4535.

# Complexes homonucléaires de métaux alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ ) : synthèse, caractérisation structurale et étude par spectroscopie d'absorption X (XAS) sur l'élément calcium

Une partie des travaux décrits dans ce chapitre ont été publiés dans les deux articles suivants :

Calcium and heterometallic manganese–calcium complexes supported by tripodal pyridine-carboxylate ligands : structural, EPR and theoretical investigations, *Dalton Transactions*, **2015**, *44*, 12757 – 12770.

B. Gerey, M. Gennari, E. Gouré, J. Pécaut, A. Blackman, D. A. Pantazis, F. Neese, F. Molton, J. Fortage, C. Duboc et M.-N. Collomb.

Ca K-edge XAS as a probe of calcium centers in complex systems, *Inorganic Chemistry*, **2015**, *54*, 1283–1292.

V. Martin-Diaconescu, M. Gennari, B. Gerey, E. Tsui, J. Kanady, R. Tran, J. Pécaut, D. Manganas, V. Krewald, E. Gouré, C. Duboc, J. Yano, T. Agapie, M.-N. Collomb et S. DeBeer.



## Table des matières

1 – Introduction.....	63
2 – Synthèse des ligands dipodaux et tripodaux incorporant une ou des unités pyridine-carboxylates .....	65
3 – Synthèse et caractérisation structurale de complexes de métaux alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Sr}^{2+}$ ).....	67
3.1 – Complexes de calcium synthétisés à partir de ligands tripodaux à motifs pyridine-carboxylates.....	68
3.1.a – Complexe $[\text{Ca}(\text{Htpaa})(\text{OH}_2)]$ ( $\text{Ca}_1$ ) .....	69
3.1.b – Complexe $[\text{Ca}(\text{tpada})(\text{OH}_2)_2]_2$ ( $\text{Ca}_2$ ).....	71
3.1.c – Complexe $\{[\text{Ca}(\text{tpama})]_3(\text{OTf})(\text{PF}_6)_2$ ( $\text{Ca}_3$ ).....	72
3.2 – Complexes de calcium synthétisés à partir de ligands commerciaux .....	74
3.2.a – Complexe $\{[\text{Ca}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$ ( $\text{Ca}_n$ ).....	75
3.2.b – Complexe $[\text{Ca}(\text{p-Tolterpy})_2(\text{OTf})_2]$ ( $\text{Ca}_{\text{N}1}$ ) .....	77
3.2.c – Complexe $[\text{Ca}(\text{tpa})_2](\text{OTf})_2$ ( $\text{Ca}_{\text{N}2}(\text{OTf})_2$ ).....	78
3.3 – Complexes de strontium synthétisés à partir d'un ligand tripodal à motif pyridine-carboxylate et du ligand commercial $\text{H}_2\text{bzida}$ .....	79
3.3.a – Complexes $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_2$ ( $\text{Sr}_2$ ) et $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_4$ ( $\text{Sr}_4$ ).....	80
3.3.b – Complexe $\{[\text{Sr}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$ ( $\text{Sr}_n$ ) .....	83
4 – Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sur l'élément calcium de complexes homonucléaires de calcium et hétéronucléaires de manganèse-calcium .....	85
5 – Conclusion .....	91
Bibliographie .....	93



## 1 - Introduction

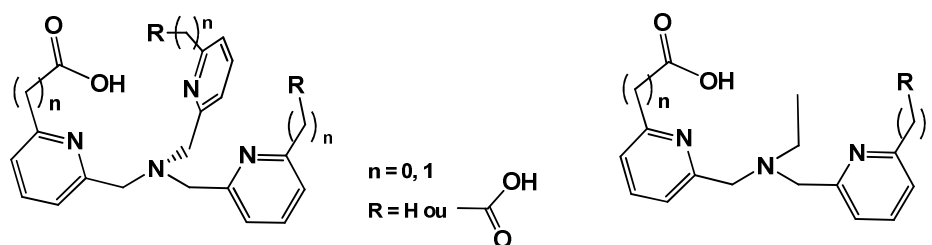
L'une des questions qui se pose encore aujourd'hui à propos du site actif du PSII, concerne les fonctions du calcium au cours du cycle de Kok (voir chapitre I). En effet, le calcium, sous sa forme cationique  $\text{Ca}^{2+}$  est inactif électrochimiquement, et ne devrait pas affecter de manière importante un système catalytique. Néanmoins, il a été montré que le PSII est inactif lorsque deux cofacteurs, les protéines PsbP et PsbQ (permettant respectivement la coordination du calcium et la stabilisation du manganèse) et le cation  $\text{Ca}^{2+}$ , sont absents<sup>[1]</sup>. Seule l'addition de  $\text{Ca}^{2+}$  dans le milieu permet de restaurer une activité catalytique bien que celle-ci soit plus faible que pour l'enzyme native. Il a également été montré que même en présence des cofacteurs PsbP et PsbQ, le PSII restait inactif sans  $\text{Ca}^{2+}$ ,<sup>[2]</sup> prouvant ainsi que le calcium est requis pour l'activité catalytique. L'implication du calcium dans l'activité catalytique du PSII a aussi été montrée par l'échange avec des cations mono, di- ou trivalents. En effet, l'insertion de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$ , au rayon ionique comparable à celui de  $\text{Ca}^{2+}$ , a un effet inhibiteur sur l'activité catalytique, alors que le cation  $\text{Sr}^{2+}$ , d'un rayon ionique légèrement plus grand que celui de  $\text{Ca}^{2+}$ , permet l'activation de l'enzyme et la production de dioxygène. Ces résultats ont démontré que l'activation ou l'inhibition de l'activité catalytique du PSII dépend principalement de l'acidité de Lewis du cation métallique occupant le site du calcium, les acidités de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  étant comparables, et plus faibles que celle de  $\text{Cd}^{2+}$ . Il a ainsi été proposé que les cations redox-innocents puissent interagir, *via* leurs ligands aquo, avec le radical tyrosinyl formé durant le cycle de Kok,<sup>[3,4]</sup> suggérant que le calcium pourrait affecter les transferts couplés électron-proton. Il a été également proposé que la molécule d'eau la plus faiblement liée au calcium (W3) pouvait agir comme substrat pour la formation de la liaison O-O (voir chapitre I)<sup>[5]</sup>.

Comme le calcium est supposé jouer un rôle essentiel dans le mécanisme d'oxydation de l'eau, avoir des informations sur les changements qui se produisent sur le site du calcium au cours du cycle catalytique est d'un grand intérêt. L'un des moyens d'obtenir de nouvelles informations sur le rôle du calcium lors du cycle catalytique dans le PSII est donc de sonder directement cet élément dans l'enzyme. Or, l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  est un cation à couche de valence saturée, et comme l'abondance naturelle du  $^{43}\text{Ca}$ , seul isotope naturel présentant un spin nucléaire, est de seulement 0.135%<sup>[6]</sup>, il est très délicat d'avoir recourt à des techniques magnétiques. Par conséquent, à ce jour, les informations sur le site du calcium dans l'OEC ont seulement été obtenues par des méthodes indirectes, soit par substitution du calcium par du cadmium<sup>[7]</sup> ou du strontium<sup>[8]</sup>, soit par comparaison entre le PSII natif et le PSII dont le calcium a été retiré<sup>[9]</sup>.

Dans ce contexte, la seule méthode permettant de sonder le site du  $\text{Ca}^{2+}$  sans endommager l'enzyme consiste à utiliser une technique spécifique d'un élément, ne recourant pas à des interactions magnétiques, à savoir les spectroscopies d'absorption (XAS) et d'émission (XES) de rayons X. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, ces techniques ont été principalement utilisées sur l'élément manganèse pour comparer les données EXAFS du PSII

natif ou substitué par le strontium, afin de caractériser structuralement l'OEC à travers la détermination des distances Mn-Ca/Sr au sein du cluster.<sup>[10]</sup> De plus, la spectroscopie EXAFS ne peut pas être utilisée pour résoudre précisément le nombre de coordination d'un cation, car elle souffre d'une erreur inhérente importante. Cette erreur peut être néanmoins limitée en couplant le XAS et l'EXAFS, particulièrement en sondant la région du pré-seuil par XAS. Ces spectroscopies, jusqu'à présent très peu explorées sur l'élément calcium, sont d'un très grand intérêt car elles sont susceptibles de fournir des informations concernant à la fois la géométrie et le nombre de coordination du calcium, comme la nature de ses ligands. Néanmoins, il est nécessaire, avant de sonder un système aussi complexe que le PSII dans les différents états du cycle de Kok, de calibrer ces techniques à partir de complexes modèles bien décrits. Très peu d'exemples de complexes de calcium ont été publiés dans la littérature. Nous avons donc consacré une partie de cette thèse au développement d'une nouvelle famille de complexes de calcium présentant des sphères de coordination variées afin de les analyser par XAS et XES. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration avec les Professeurs Frank Neese, Dimitrios A. Pantazis, spécialistes en chimie théorique appliquée aux spectroscopies, et Serena DeBeer, spécialiste des techniques d'absorption et d'émission X, du Max-Planck Institute de Mülheim (Allemagne).

Pour accéder à ces nouveaux complexes, nous avons développé de nouveaux ligands carboxylates. Les unités carboxylates sont d'importance non seulement pour mimer la sphère de coordination de l'OEC mais également favoriser la complexation d'ions alcalino-terreux comme le calcium et le strontium. Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, l'utilisation de ligands carboxylates peu encombrés stériquement peut conduire à l'obtention de polymères ou de clusters de grande nucléarité, et, en ayant recours à l'auto-assemblage, ne permet pas de prédire l'arrangement final du complexe. Pour éviter la formation de ce type d'espèces et privilégier la formation de complexes de faible nucléarité, nous avons donc opté pour une stratégie différente qui consiste à incorporer une ou plusieurs unités carboxylates dans le squelette d'un ligand multidentate azoté de type tripode tris(2-méthylpyridyl)amine (**tpa**) ou dipode bis(2-méthylpyridyl)éthylamine (**bpea**) (Figure 1).



**Figure 1** : Ligands tripodaux et dipodaux ciblés pour la synthèse de complexes de Ca et Sr.

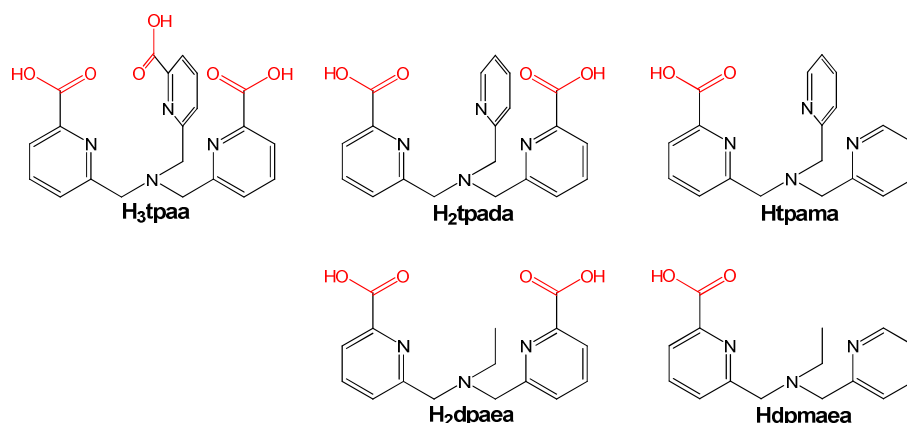
Pour varier les géométries et les types de sphères de coordination quelques ligands commerciaux ont également été utilisés dont certains uniquement azotés. Certains de ces

ligands ont également été mis à profit pour synthétiser des complexes équivalents à partir de strontium.

Ce chapitre présentera dans un premier temps la synthèse des ligands à motifs pyridine-carboxylates développés, puis décrira en détail la synthèse et les structures cristallographiques des nouveaux complexes de calcium et de strontium isolés à l'aide de ces ligands et des ligands commerciaux. Enfin, nous aborderons les résultats obtenus par le groupe du MPI de Mülheim en spectroscopie d'absorption des rayons X sur l'élément calcium.

## 2 - Synthèse des ligands dipodaux et tripodaux incorporant une ou des unités pyridine-carboxylates

La série de ligands dipodaux et tripodaux présentée sur la Figure 2 a été synthétisée avec succès. Pour limiter le nombre d'étapes de synthèse nécessaires à l'obtention des ligands, nous nous sommes orientés vers la synthèse de motifs pyridine-carboxylates sans espaceurs méthyles (Figure 2).



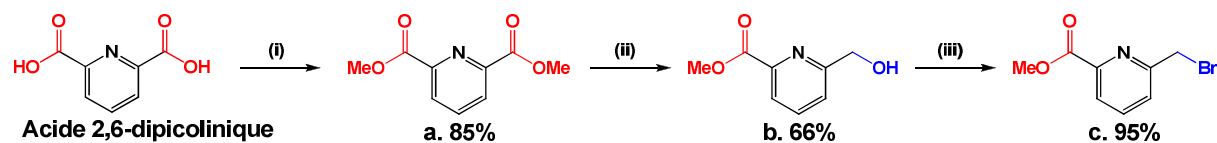
**Figure 2** : Ligands tripodaux et bipodaux synthétisés.

Cette large famille de ligands offre un nombre variable de groupements pyridine-carboxylates (ou picolinates), ce qui permet de faire varier le nombre de donneurs et le ratio N/O, puisque ces ligands sont heptadentate (**H<sub>3</sub>tpaa**), hexadentate (**H<sub>2</sub>tpada**), pentadentates (**H<sub>2</sub>dpaea** et **Htpama**) ou encore tétradentate (**Hdpmaea**), offrant respectivement des sphères de coordination potentielles N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>4</sub>O et N<sub>3</sub>O. Ces modifications devraient par ailleurs permettre la coordination de ligands labiles comme des molécules d'eau sur les positions vacantes, notamment pour les ligands tetra- et pentadentates.

Les ligands **H<sub>3</sub>tpaa** et **H<sub>2</sub>dpaea** ont été précédemment décrits par le groupe de Mazzanti<sup>[11-13]</sup>, cependant, nous avons suivi une stratégie légèrement différente pour leur synthèse,



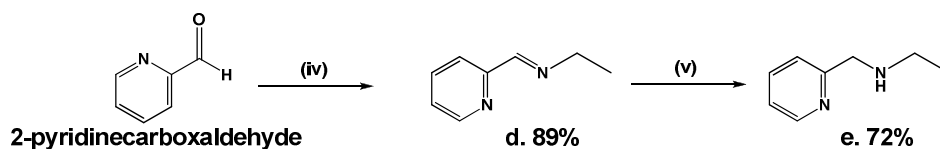
adaptée des travaux de Reinaud et coll.<sup>[14]</sup> Pour isoler ces ligands, il a d'abord été nécessaire de synthétiser un précurseur bromé (Figure 3).



**Figure 3** : Synthèse du précurseur bromé. (i)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., reflux, MeOH ; (ii)  $\text{NaBH}_4$ ,  $0^\circ\text{C}$ , MeOH ; (iii)  $\text{PBr}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Les groupements carboxylates sont d'abord protégés en traitant l'acide 2,6-pyridinedicarboxylique par de l'acide sulfurique dans le méthanol à reflux. Le composé **a** est ensuite réduit asymétriquement par le borohydrure de sodium, et le mono-alcool **b** obtenu subit enfin une bromation par le tribromure de phosphore permettant d'isoler le précurseur bromé **c** avec un rendement total de 53%. L'ensemble des ligands est alors synthétisé par couplage entre **c** et une amine commerciale (ou l'hydroxide d'ammonium pour le ligand **H<sub>3</sub>tpaa**) à l'exception du ligand **Hdpmaea** (Figure 2).

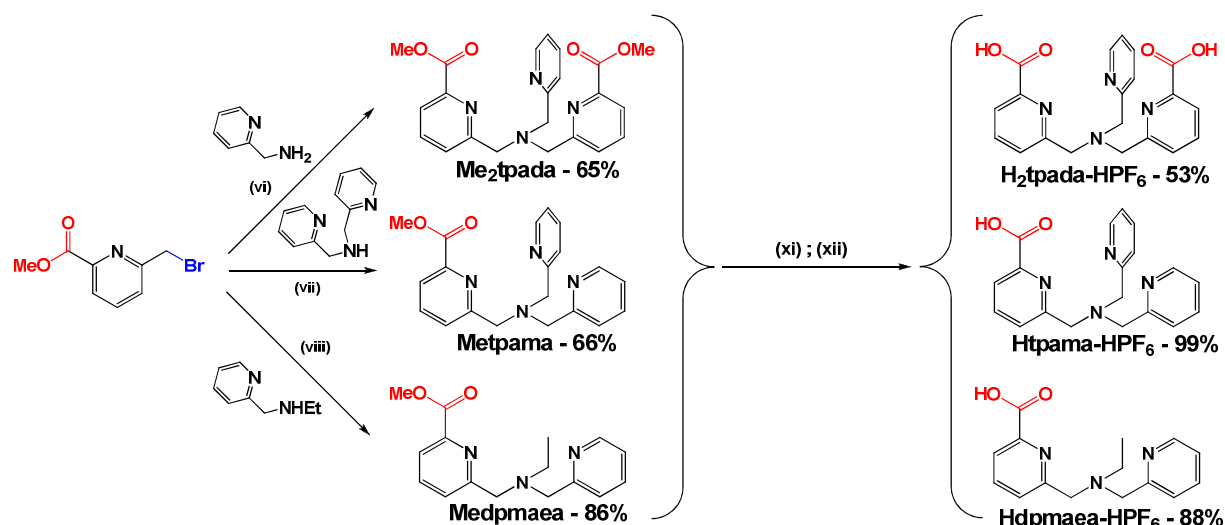
En effet, la voie de synthèse pour obtenir cette molécule nécessite deux étapes supplémentaires (Figure 4). L'amine correspondante n'étant pas commercialisée, il est nécessaire de l'isoler au préalable. Une amination réductrice est effectuée en deux temps par addition du 2-pyridinecarboxaldehyde sur l'éthylamine puis réduction de l'imine **d** en amine correspondante **e** avec un rendement global de 64%.



**Figure 4** : Schéma de synthèse du ligand **Hdpmaea**. (iv) :  $\text{EtNH}_2$ , 70%*m* in  $\text{H}_2\text{O}$ , TA,  $\text{H}_2\text{O}$  ; (v) :  $\text{NaBH}_4$ ,  $0^\circ\text{C}$ -TA, THF.

Le couplage entre le précurseur bromé et les espèces azotées se fait en deux temps (Figure 5). D'abord, le couplage est effectué par substitution nucléophile assistée par le carbonate de potassium, en milieu anhydre et anaérobie (excepté pour **H<sub>3</sub>tpaa**, l'hydroxide d'ammonium étant en solution dans l'eau). Ensuite, les fonctions carboxylates sont déprotégées en effectuant l'hydrolyse basique des esters en milieu hydro-organique, sous irradiation micro-ondes. Enfin, les ligands sont isolés sous forme ammonium, protonés en milieu aqueux par l'acide hexafluorophosphorique, de manière à éviter la présence de cations alcalins ( $\text{Li}^+$ ) ou d'anions coordinants ( $\text{Cl}^-$ ). La protonation s'accompagne d'une précipitation en milieu aqueux – ou hydro-organique s'il est nécessaire d'ajouter de l'isopropanol – permettant d'isoler directement le ligand après filtration. L'ensemble de ces ligands est isolé avec un rendement global compris entre 18% pour **H<sub>2</sub>tpada** et 40% pour **Hdpmaea**, rendements qui sont acceptables pour des synthèses comportant de six à huit étapes. Ces ligands ont été utilisés pour synthétiser de nouveaux complexes de calcium et de strontium décrits ci-dessous et également de nouveaux complexes homonucléaires de

manganèse et hétéronucléaires Mn-Ca et Mn-Sr décrits dans les chapitres suivants. La synthèse et la description des structures résolues par diffraction des rayons X des complexes obtenus sont présentées ci-dessous.

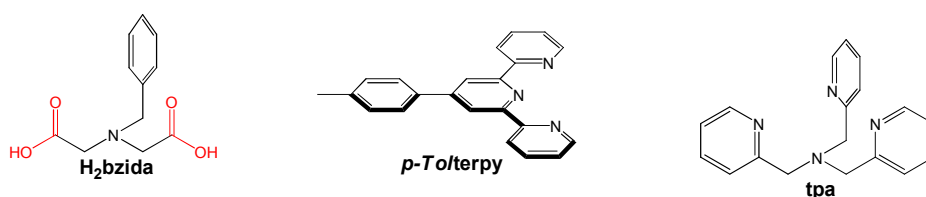


**Figure 5** : Couplage et déprotection des ligands **H<sub>2</sub>tpada**, **Htpama** et **Hdpmaea**. (vi-viii) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reflux, MeCN, Ar atm. ; (xi) LiOH, 130°C, 3 bars, m.o., H<sub>2</sub>O/THF ; (xii) HPF<sub>6</sub> 55% dans H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O(iPrOH). Pour Me<sub>3</sub>tpaa: (ix) NH<sub>4</sub>OH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reflux, MeCN, 79% ; **H<sub>3</sub>tpaa** : id. (xi-xii), 70%. Pour Me<sub>2</sub>dpaea: (x) EtNH<sub>2</sub>, 2.0 M in THF, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reflux, MeCN, 78% ; **H<sub>2</sub>dpaea** : id. (xi-xii), 50%.

### 3 - Synthèse et caractérisation structurale de complexes de métaux alcalino-terreux (Ca<sup>2+</sup> et Sr<sup>2+</sup>)

Des essais de complexation avec le calcium ou le strontium ont été effectués avec l'ensemble des ligands présentés sur la Figure 2 pour le calcium (et seulement avec **H<sub>2</sub>tpada** et **H<sub>2</sub>bzida** pour le strontium), ainsi que, de manière à compléter la gamme de géométries et de sphère de coordination, avec les trois ligands commerciaux présentés Figure 6.

L'acide N-benzylaminodiacétique (**H<sub>2</sub>bzida**) est un ligand tridentate possédant deux acétates et une amine tertiaire, fonctionnalisée par un groupement benzyle encombrant. Les deux autres ligands commerciaux, le ligand tripode tétradentate tris(2-picolyl)amine (**tpa**) ainsi que le ligand plan tridentate 4'-(4-Méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine (**p-Tolterpy**) comportent uniquement des atomes donneurs azotés.



**Figure 6** : Schéma des ligands commerciaux utilisés.

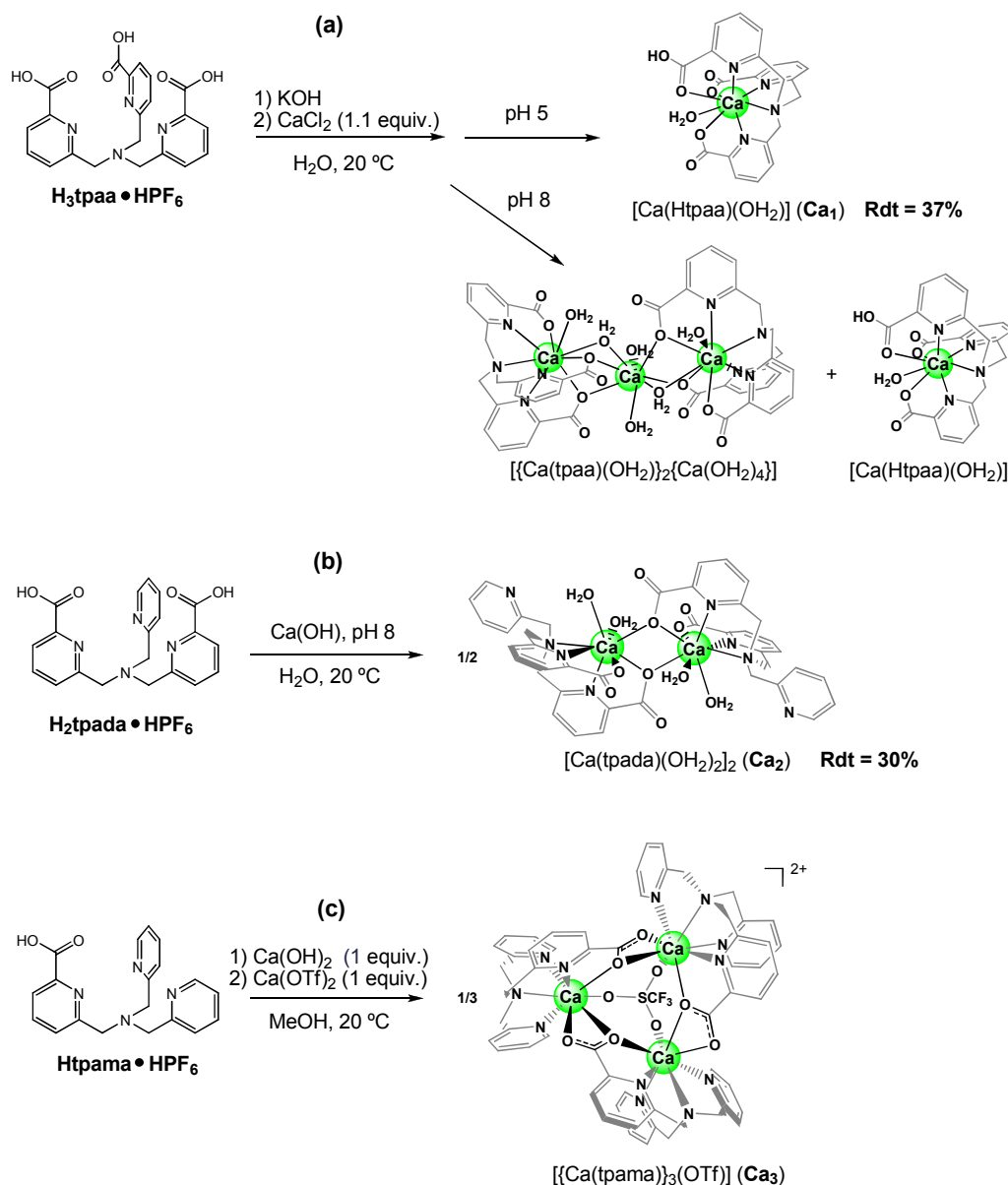
La procédure générale utilisée pour la synthèse de ces complexes consiste à déprotoner le ligand – si nécessaire – soit par une base organique (KOH) suivie de l'addition du sel métallique approprié, soit par réaction directe avec l'hydroxyde de calcium ou strontium.

Les complexes sont ensuite isolés sous forme de mono-cristaux par évaporation lente du solvant aqueux ou diffusion lente d'un contre-solvant si la synthèse est effectuée dans un milieu organique (MeOH, acétone ou DMF) et les structures résolues par diffraction des rayons X.

### *3.1 – Complexes de calcium synthétisés à partir de ligands tripodaux à motifs pyridine-carboxylates*

Trois nouveaux complexes de calcium ont pu être isolés à partir des ligands tripodes **H<sub>3</sub>tpaa**, **H<sub>2</sub>tpada** et **Htpama**, incluant respectivement trois, deux et un groupements carboxylates : les complexes mononucléaire [Ca(Htpaa)(OH<sub>2</sub>)]•4.5H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>1</sub>**•4.5H<sub>2</sub>O), binucléaire [Ca(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>•5.2H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>2</sub>**•5.2H<sub>2</sub>O) et trinucléaire à géométrie métallomacrocyclique [{Ca(tpama)}<sub>3</sub>(OTf)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•0.5H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>3</sub>**•0.5H<sub>2</sub>O) (Figure 7).

Nous avons aussi synthétisé le complexe [Ca(dpaea)(OH<sub>2</sub>)(MeOH)]<sub>2</sub> à partir du ligand **H<sub>2</sub>dpaea**, cependant, sa structure ayant déjà été décrite par le groupe de Mazzanti, elle ne sera pas discutée ici<sup>[13]</sup>. Aucun complexe n'a pu être isolé à partir du ligand dipode **Hdpmaea**.



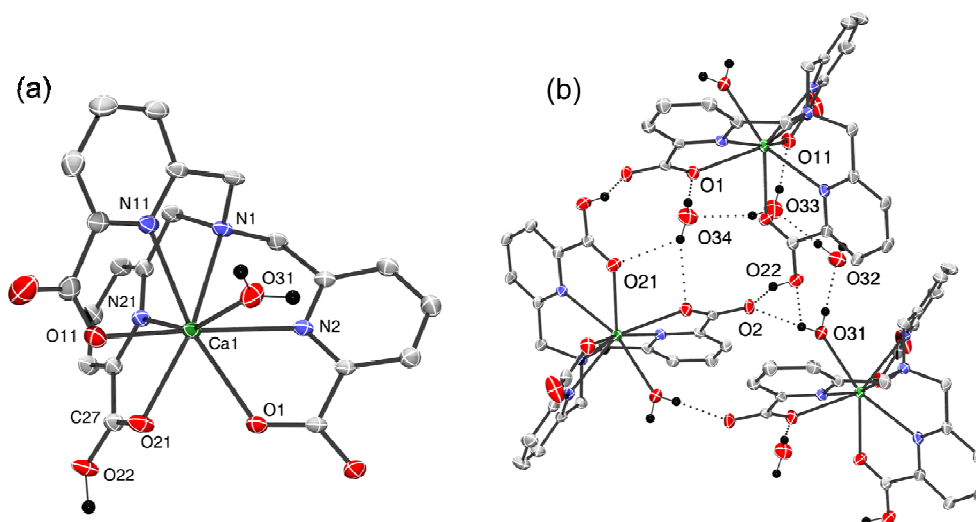
**Figure 7** : Procédure de synthèse des complexes de calcium à partir des ligands tripodaux **H<sub>3</sub>tpaa**, **H<sub>2</sub>tpada** et **Htpama**.

### 3.1.a – Complexe $[\text{Ca}(\text{Htpaa})(\text{OH}_2)]$ ( $\text{Ca}_1$ )

La réaction du ligand tris(picolinate) **H<sub>3</sub>tpaa** avec le chlorure de calcium à pH 8 en milieu aqueux conduit, après évaporation lente du solvant, à un mélange de cristaux incolores correspondant au complexe trinuéculaire  $\{[\text{Ca}(\text{tpaa})(\text{OH}_2)]_2[\text{Ca}(\text{OH}_2)_4]\}$ , précédemment décrit par le groupe de Mazzanti<sup>[13]</sup>, et au nouveau complexe mononucléaire  $[\text{Ca}(\text{Htpaa})(\text{OH}_2)] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[15]</sup> (**Ca<sub>1</sub>**) (Figure 7(a)). Le complexe trinuéculaire est constitué de deux unités anioniques  $\{\text{Ca}(\text{tpaa})(\text{OH}_2)\}^-$ . Elles sont liées entre elles par une unité cationique tetraaquo  $\{\text{Ca}(\text{OH}_2)_4\}^{2+}$  *via* des ponts aquo et carboxylato. Nous avons observé qu'il est possible d'orienter la synthèse vers la formation quantitative du complexe mononucléaire, possédant un ligand monoprotoné **Htpaa**<sup>2-</sup>, en conduisant la réaction à pH 5. Dans ces

conditions plus acides, le complexe précipite. Par conséquent, la valeur du pH semble cruciale pour diriger la synthèse vers l'une ou l'autre des deux espèces : à pH acide, l'unité mononucléaire  $\{Ca(tpaa)(OH_2)\}^-$  est protonée et est ainsi neutre, alors qu'à pH basique, la charge négative est préférentiellement compensée par la liaison avec une espèce dicationique  $\{Ca(OH_2)_4\}^{2+}$ , générant alors le complexe neutre trinucéaire.

La structure du complexe mononucléaire  $Ca_1 \cdot 4.5H_2O$  est constituée d'un cation central  $Ca^{2+}$  coordiné aux sept atomes donneurs du ligand heptadentate **Htpaa**<sup>2-</sup> – quatre atomes d'azote provenant d'une amine tertiaire ( $N_{tert}$ ) et de trois groupements pyridyl ( $N_{py}$ ), ainsi que trois atomes d'oxygène issus de groupements carboxylates – et à un ligand aquo (Figure 8(a)) générant une sphère de coordination  $N_4O_3$ .



**Figure 8** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité du complexe  $Ca_1 \cdot 4.5H_2O$  ; vue (a) de l'unité  $[Ca(Htpaa)(OH_2)]$  et (b) du réseau de liaisons hydrogène autour du complexe. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

Comme pour beaucoup d'autres complexes octacoordinés, il est difficile de décrire l'environnement de coordination autour du cation métallique simplement par les cinq géométries « idéales », à savoir le cube, le dodécaèdre à faces triangulaires, le prisme et l'antiprisme carré et le prisme trigonal avec deux faces coiffées<sup>[16]</sup>. Dans ce cas, la géométrie autour du cation  $Ca^{2+}$  peut être par exemple décrite sous la forme d'un dodécaèdre distordu ; les atomes donneurs O1, N1, N2, N11 et O11 du ligand formant le plan équatorial contenant le cation métallique, alors que les atomes donneurs N21 et O21 du ligand, ainsi que l'atome donneur O31 du ligand aquo, reposent respectivement de part et d'autre de ce plan. Pour que l'électroneutralité du complexe soit respectée, et en l'absence de contre-anions, le ligand doit être sous sa forme monoprotinée, **Htpaa**<sup>2-</sup>. Cette hypothèse est confirmée par la détection d'un proton par diffraction des rayons X lié à l'oxygène O22 et par comparaison des distances C-O des groupements carboxylates. En effet, les longueurs de liaison C27-O21 (1.214(4) Å) et C27-O22 (1.304(4) Å) sont fortement dissymétriques par rapport aux distances C–O des deux autres carboxylates (1.26(5) Å contre 1.252(14) Å)

(Tableau A.1.2), et cette inhomogénéité des distances témoigne de la présence d'un proton porté par l'oxygène O22. La distance Ca-N<sub>tert</sub> impliquant l'azote N(1) de l'amine tertiaire est considérablement plus longue que les distances Ca-N<sub>py</sub>, car la densité électronique de l'amine tertiaire est plus faible que celle de l'azote pyridinique. A l'inverse, la longueur de liaison Ca-O impliquant le ligand aquo (2.401(2) Å) est comparable à celles des unités carboxylates (2.44(3) Å) (Tableau 1). Un large réseau de liaisons hydrogène est présent dans la maille (Figure 8(b), et Tableau A.1.3). Les atomes d'oxygène des carboxylates, comme celui du ligand aquo, sont liés par liaisons hydrogène à des molécules d'eau de co-cristallisation ainsi qu'à des atomes d'oxygène des carboxylates voisins.

**Tableau 1** : Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour les complexes **Ca<sub>1</sub>·4.5H<sub>2</sub>O** ; **Ca<sub>2</sub>·5.2H<sub>2</sub>O** et **Ca<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O**. Les distances présentées pour le complexe **Ca<sub>3</sub>** sont les moyennes assorties de leurs écarts-types pour chacune des positions du ligand.

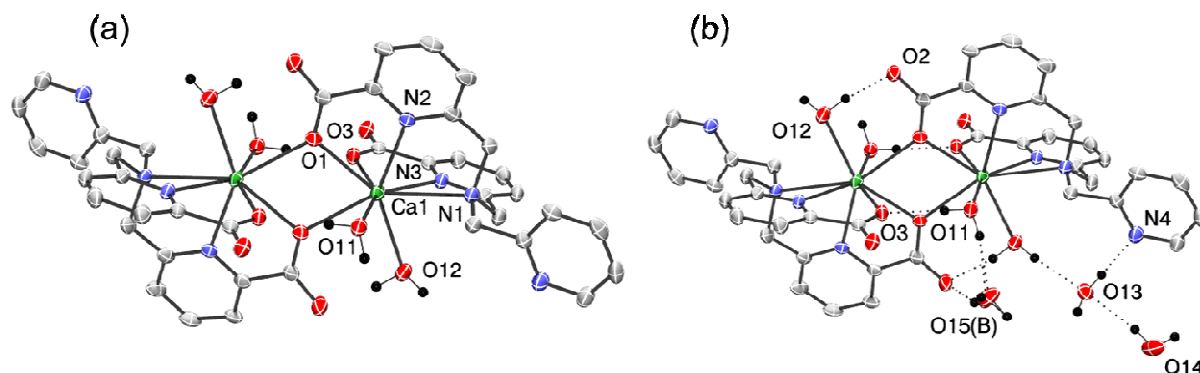
<b>Ca<sub>1</sub>·4.5H<sub>2</sub>O</b>		<b>Ca<sub>2</sub>·5.2H<sub>2</sub>O</b>		<b>Ca<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O</b>	
Ca(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.741(2)	Ca(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.7616(16)	Ca-N(1) <sub>tert</sub>	2.594(11)
Ca(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.547(3)	Ca(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.5355(16)	Ca-N(2) <sub>py</sub>	2.492(6)
Ca(1)-N(11) <sub>py</sub>	2.503(3)	Ca(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.5543(16)	Ca-N(3) <sub>py</sub>	2.579(50)
Ca(1)-N(21) <sub>py</sub>	2.581(2)			Ca-N(4) <sub>py</sub>	2.507(28)
Ca(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.454(2)	Ca(1)-O(3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.4253(14)	Ca-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.397(19)
Ca(1)-O(11) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.404(2)	Ca(1)-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.4664(13)	Ca-O(1) <sub>KO<sup>1</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.447(9)
Ca(1)-O(21) <sub>COOH</sub>	2.461(2)	Ca(1)-O(1)# <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.4954(13)	Ca-O(2) <sub>KO<sup>3</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.446(27)
Ca(1)-O(31) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.401(2)	Ca(1)-O(11) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.4273(15)	Ca-O(S) <sub>TfO<sup>-</sup></sub>	2.420(14)
		Ca(1)-O(12) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.4196(16)		
<b>Ca<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O</b>					
Ca-N(1) <sub>tert</sub>	2.605(5)	Ca-N(21) <sub>tert</sub>	2.579(5)	Ca-N(41) <sub>tert</sub>	2.597(5)
Ca-N(2) <sub>py</sub>	2.500(5)	Ca-N(22) <sub>py</sub>	2.485(5)	Ca-N(42) <sub>py</sub>	2.492(6)
Ca-N(3) <sub>py</sub>	2.649(5)	Ca-N(24) <sub>py</sub>	2.542(5)	Ca-N(44) <sub>py</sub>	2.545(6)
Ca-N(4) <sub>py</sub>	2.486(6)	Ca-N(23) <sub>py</sub>	2.547(6)	Ca-N(43) <sub>py</sub>	2.489(5)
Ca-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.370(4)	Ca-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.414(4)	Ca-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.407(4)
Ca-O(41) <sub>KO<sup>1</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.435(4)	Ca-O(1) <sub>KO<sup>1</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.457(4)	Ca-O(21) <sub>KO<sup>1</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.449(4)
Ca-O(42) <sub>KO<sup>3</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.478(4)	Ca-O(2) <sub>KO<sup>3</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.449(5)	Ca-O(22) <sub>KO<sup>3</sup>-COO<sup>-</sup></sub>	2.412(4)
Ca-O(1S) <sub>TfO<sup>-</sup></sub>	2.435(4)	Ca-O(2S) <sub>TfO<sup>-</sup></sub>	2.422(4)	Ca-O(3S) <sub>TfO<sup>-</sup></sub>	2.402(4)

# = -x, -y, -z

### 3.1.b – Complexe $[Ca(tpada)(OH_2)_2]_2$ (**Ca<sub>2</sub>**)

Ce complexe de calcium a été synthétisé par réaction du ligand **H<sub>2</sub>tpada** avec l'hydroxyde de calcium à pH 8 en milieu aqueux (Figure 7(b)). La structure du complexe **Ca<sub>2</sub>·5.2H<sub>2</sub>O** consiste en une unité dimérique centrosymétrique dans laquelle chaque cation Ca<sup>2+</sup> est coordonné au ligand potentiellement hexadentate **tpada**<sup>2-</sup> via cinq atomes donneurs, trois atomes d'azote provenant de l'amine tertiaire et de deux groupements pyridyles, ainsi que deux atomes d'oxygène issus de carboxylates (Figure 9(a)). La sphère de coordination de chaque Ca<sup>2+</sup> est complétée par deux ligands aquo et par un atome d'oxygène d'un carboxylate d'une unité

{Ca(tpada)} voisine, formant ainsi un pont  $\mu_{1,1}$ -carboxylato entre les deux cations  $\text{Ca}^{2+}$  et donnant lieu à une sphère de coordination  $\text{N}_3\text{O}_5$ .



**Figure 9** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité du complexe  $\text{Ca}_2 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$  ; vue (a) de l'unité  $[\text{Ca}(\text{tpada})(\text{OH}_2)_2]_2$  et (b) du réseau de liaisons hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire du complexe. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

Le ligand  $\text{tpada}^{2-}$  est hypodentate<sup>[17,18]</sup>, le groupement pyridyl n'étant pas coordonné au calcium. Cela favorise très certainement la coordination de ligands exogènes au calcium, tels que des molécules d'eau, de manière à compléter la sphère de coordination autour du centre métallique. Dans ce cas, la géométrie de chaque cation  $\text{Ca}^{2+}$  octacoordiné peut être décrite comme un dodécaèdre distordu. Le centre métallique est approximativement coplanaire avec cinq atomes donneurs : une amine tertiaire, un pyridyl, un aquo et deux carboxylato. Un aquo et une paire O/N d'un motif bidentate picolinate occupent respectivement les sites pseudo-axiaux. Bien qu'il y ait des atomes d'oxygène de trois natures différentes dans le complexe – aquo, carboxylato monodentate et  $\mu_{1,1}$ -carboxylato pontant – les différences de longueurs de liaison Ca–O restent faibles et la distance moyenne Ca–O est de 2.45(3) Å (Tableaux 1 et A.1.4). Les ligands aquo sont impliqués dans un réseau de liaisons hydrogène, à la fois avec les carboxylates adjacents et avec des molécules d'eau co-cristallisées (Figure 9(b), Tableau A.1.5). La structure générale est très proche de celle précédemment isolée par le groupe de Mazzanti avec le ligand bis-picolinate  $\text{dpaea}^{2-}$ ,  $[\{\text{Ca}(\text{dpaea})(\text{MeOH})(\text{OH}_2)_2\}]^{13}$ , à l'exception du ligand axial qui est alors remplacé par une molécule de méthanol.

### 3.1.c – Complexe $[\{\text{Ca}(\text{tpama})\}_3(\text{OTf})](\text{PF}_6)_2$ ( $\text{Ca}_3$ )

Le traitement du ligand mono(picolinate)  $\text{Htpama} \cdot \text{HPF}_6$  avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{Ca}(\text{OTf})_2$  dans le méthanol conduit à la formation du complexe  $\text{Ca}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (Figure 7(c)). Ce complexe trinuéculaire est constitué de trois unités monocationiques  $\{\text{Ca}(\text{tpama})\}^+$  coiffées par un anion triflate ( $\text{TfO}^-$ ) tridentate (Figure 10(a)).

Chaque calcium est coordonné par l'ensemble des cinq atomes donneurs du ligand pentadentate  $\text{tpama}^-$ , quatre atomes d'azote provenant de l'amine tertiaire et de trois pyridines, ainsi qu'un atome d'oxygène issu du groupement carboxylate. La sphère de

coordination est complétée par deux atomes d'oxygène d'un carboxylate  $\kappa^2, O^1, O^3$ -bidentate d'un ligand **tpama**<sup>-</sup> d'une unité {Ca(tpama)} voisine ainsi que par un atome d'oxygène provenant d'un ion TfO<sup>-</sup> (Figure 10(b)). Chaque cation Ca<sup>2+</sup> possède ainsi une sphère de coordination de type N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> rappelant celle du complexe **Ca**<sub>1</sub>.

Les trois centres métalliques du complexe, liés entre eux par des ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato, forment ainsi un métallomacrocycle de type 6-metallocouronne-3, à motif de répétition {Ca-O}<sub>3</sub>, typique de la classe des roues moléculaires. A notre connaissance, il s'agit du premier complexe de type 6-MC-3 à avoir été isolé.<sup>[19]</sup> Nous reviendrons plus en détail sur cette classe de composé dans le chapitre IV.

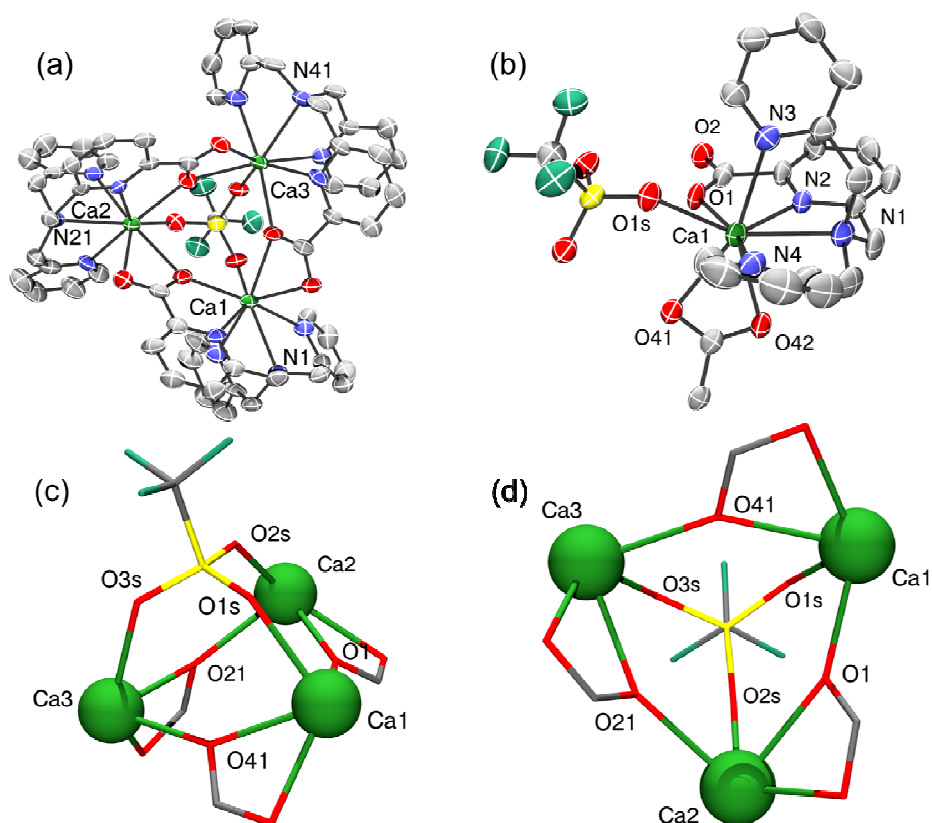
Contrairement aux exemples décrits dans le chapitre IV, cette structure macrocyclique est stabilisée par l'anion TfO<sup>-</sup> en position apicale qui lie chaque cation Ca<sup>2+</sup> entre eux par des ponts  $\mu_{1,3}$ -triflato, formant de ce fait une structure de type adamantane (Figure 10(c,d)).

La géométrie de chaque cation Ca<sup>2+</sup> peut être décrite comme un dodécaèdre distordu (Figure 10(b)). Pour Ca(1), l'amine tertiaire, un pyridyl, un picolinate et un oxygène du triflate forment le plan. Les distances Ca-O (Tableaux 1 et A.1.6) sont de 2.43(3) Å et sont donc du même ordre de grandeur que celles observées pour les complexes mononucléaire **Ca**<sub>1</sub> (2.43(3) Å, N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) et dinucléaire **Ca**<sub>2</sub> (2.45(3) Å, N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) .

On retrouve aussi le même ordre de grandeur pour les distances Ca-N<sub>py</sub> dans chacun des complexes **Ca**<sub>1</sub>, **Ca**<sub>2</sub> et **Ca**<sub>3</sub> : respectivement 2.54(3) Å, 2.545(9) Å et 2.53(5) Å. A l'inverse, si les distances Ca-N<sub>tert</sub> sont similaires pour les complexes **Ca**<sub>1</sub> et **Ca**<sub>2</sub> (respectivement 2.741(2) Å et 2.7616(16) Å), elles sont bien plus courtes pour le complexe **Ca**<sub>3</sub> (2.594(11) Å) (Tableau 1).

Par ailleurs, les trois centres métalliques forment un triangle équilatéral. En effet, les distances Ca-Ca sont toutes équivalentes (4.62(2) Å) (Tableau 2) et la valeur des angles Ca-Ca-Ca présente une faible dispersion autour de 60° (écart-type de 0.43°), faisant ainsi reposer l'anion triflate sur un pseudo-axe de symétrie 3.





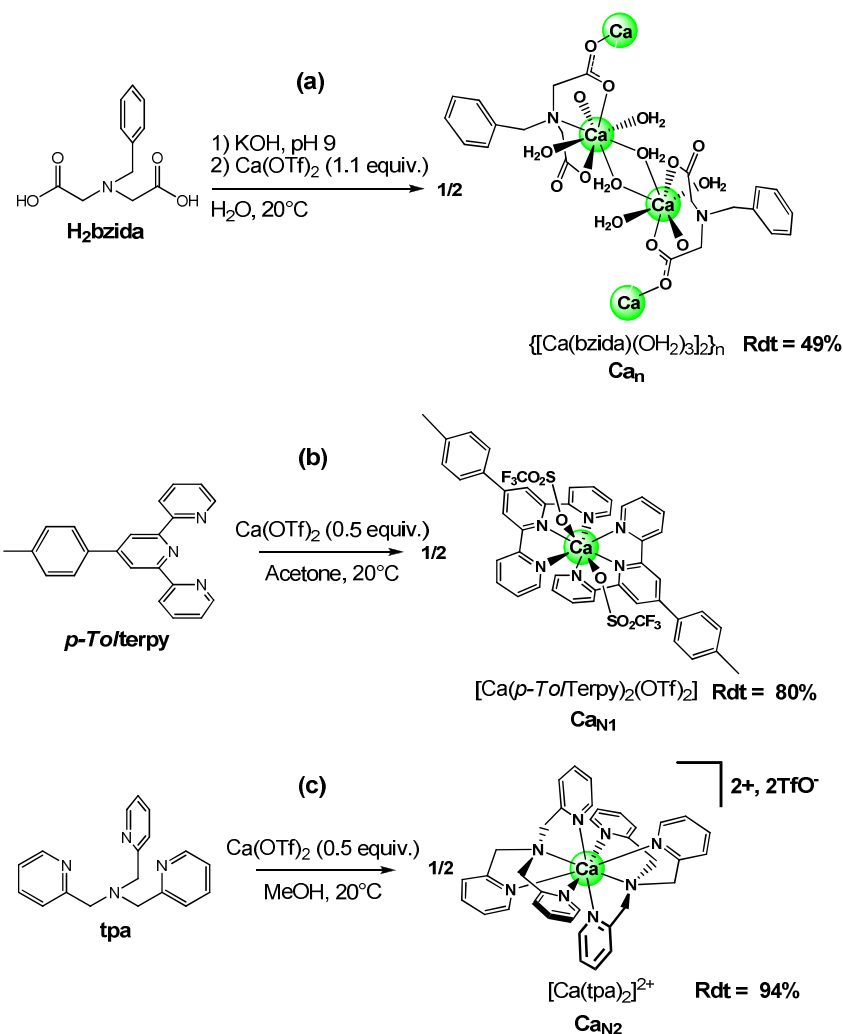
**Figure 10** : Représentation ORTEP du complexe  $\text{Ca}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  avec ellipsoïdes à 50% de probabilité ; vues (a) de l'ensemble  $\{[\text{Ca}(\text{tpama})]_3(\text{OTf})\}$  ; (b) de la sphère de coordination du calcium dans une unité mononucléaire  $\{\text{Ca}(\text{tpama})\}(\text{OTf})$  et vues de côté (c) et de dessous (d) du cœur metallomacrocyclique coiffé par l'anion triflate. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de lisibilité.

**Tableau 2** : Distances (Å) et Angles (deg.) intermétalliques du cœur du complexe  $\text{Ca}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

Distances (Å)		Angles (deg.)	
Ca(1)-Ca(2)	4.6116(18)	Ca(1)-Ca(2)-Ca(3)	59.56(3)
Ca(2)-Ca(3)	4.6451(19)	Ca(2)-Ca(3)-Ca(1)	59.86(3)
Ca(3)-Ca(1)	4.5974(18)	Ca(3)-Ca(1)-Ca(2)	60.58(3)

### 3.2 – Complexes de calcium synthétisés à partir de ligands commerciaux

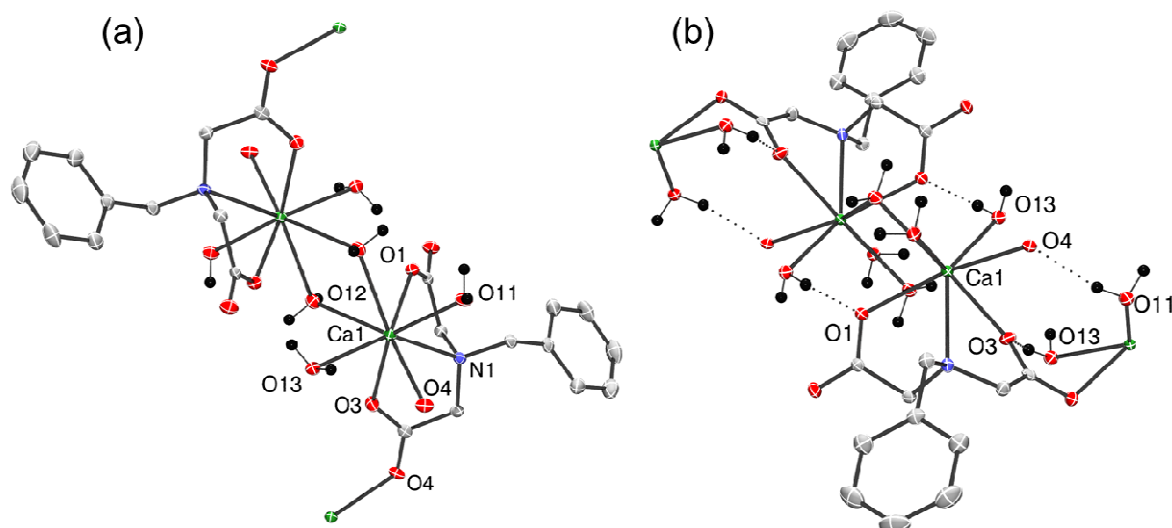
Dans un effort pour varier les géométries et les types de sphères de coordination parmi les nouveaux complexes de calcium que nous avons isolés, trois nouveaux complexes de calcium ont été synthétisés, respectivement à partir des ligands commerciaux **H<sub>3</sub>bzida**, **p-Tolterpy** et **tpa** : le polymère  $\{[\text{Ca}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$  (**Ca<sub>n</sub>**) et les complexes mononucléaires  $[\text{Ca}(\text{p-Tolterpy})_2(\text{OTf})_2]$  (**Ca<sub>N1</sub>**) et  $[\text{Ca}(\text{tpa})_2](\text{OTf})_2$  (**Ca<sub>N2</sub>**) (Figure 11).



**Figure 11** : Procédure de synthèse des complexes de calcium à partir des ligands commerciaux **H<sub>2</sub>bzida**, **p-ToTerpy** et **tpa**.

### 3.2.a – Complexe $\{[Ca(bzida)(OH_2)_3]_2\}_n$ (**Ca<sub>n</sub>**)

La réaction du ligand tridentate **H<sub>2</sub>bzida** avec le trifluorométhanesulfonate de calcium à pH 9 en milieu aqueux conduit, après évaporation lente du solvant à température ambiante, à la formation de larges cristaux incolores du polymère **Ca<sub>n</sub>** (Figure 11(a)). La structure de ce polymère consiste en une unité dimérique  $[Ca(bzida)(OH_2)_3]_2$ , dans laquelle deux sous-unités  $\{Ca(bzida)(OH_2)_2\}$  sont reliées entre elles par deux ponts aquo (Figures 12). Ces unités dimériques forment un polymère de coordination bidimensionnel à travers la coordination d'un atome d'oxygène libre d'un carboxylate de chaque ligand **bzida**<sup>2-</sup> avec un cation Ca<sup>2+</sup> voisin. Chaque calcium est octacoordiné par les trois atomes donneurs du ligand **bzida**<sup>2-</sup> (deux atomes d'oxygène provenant des carboxylates et un atome d'azote provenant de l'amine tertiaire) ainsi que par cinq atomes d'oxygène de deux ligands aquo terminaux, deux ligands aquo pontants, et d'un carboxylate pontant provenant d'un ligand **bzida**<sup>2-</sup> d'une unité dimérique  $[Ca(bzida)(OH_2)_3]_2$  voisine, générant une sphère de coordination largement oxygénée NO<sub>7</sub>.



**Figure 12** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité du complexe  $\text{Ca}_n$  ; vue (a) de l'unité  $\{[\text{Ca}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}$  liée à deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  voisins et (b) du réseau de liaisons hydrogènes du complexe. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

**Tableau 3.** Longueurs de liaison (Å) métal-ligand pour le complexes  $\text{Ca}_n$ .

$\text{Ca}_n$	
Ca(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.6935(13)
Ca(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.3702(11)
Ca(1)-O(3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.3919(11)
Ca(1)-O(4)#1 <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.4471(11)
Ca(1)-O(11) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.4405(13)
Ca(1)-O(13) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.4842(12)
Ca(1)-O(12) <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.5833(13)
Ca(1)-O(12)#2 <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.6410(12)

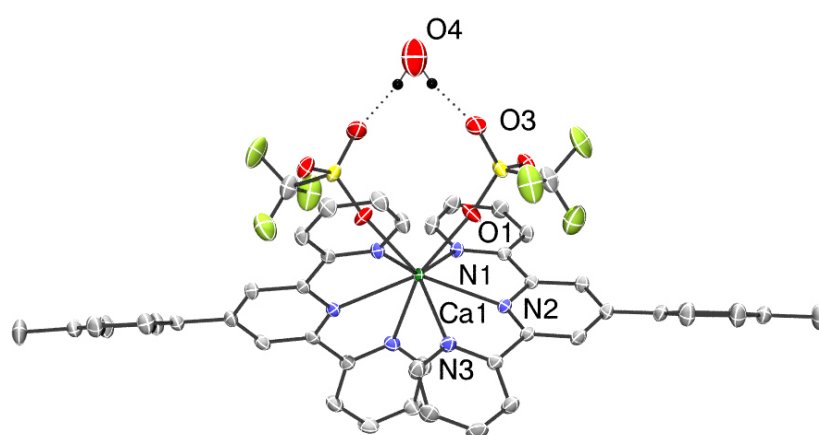
#1 = x, -y+3/2, z+1/2 ; #2 = -x+1, -y+1, -z+1

La géométrie de coordination de chaque cation  $\text{Ca}^{2+}$  peut être décrite comme un antiprisme carré distordu, similaire à celle décrite pour le complexe  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpaa})]_2\{\text{Ca}(\text{OH}_2)_5(\mu\text{-OH}_2)\}_2\}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpaa})]_2$   $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\cdot\text{Mn}_2$  (voir chapitre III). Les atomes donneurs O(4)#1, O(11), O(12) et O(13) sont approximativement coplanaires, comme pour les donneurs O(1), O(3), O(12)#2 et N(1), avec les atomes donneurs en conformation décalée. Les distances Ca-O sont comprises entre 2.3702(11) Å et 2.6410(12) Å (Tableaux 3 et A.1.8), les distances Ca-carboxylato étant en moyenne plus courtes que les distances Ca-aquo (respectivement 2.40(3) Å et 2.54(8) Å). Un important réseau de liaisons hydrogène impliquant les ligands aquo et les groupements carboxylates permet la stabilisation de la structure (Figure 12(b), Tableau A.1.9).

### 3.2.b – Complexe $[Ca(p\text{-Tolterpy})_2(OTf)_2] (Ca_{N1})$

Le complexe  $Ca_{N1} \cdot 0.33H_2O$  est obtenu par réaction de deux équivalents du ligand 4'-(4-Méthylphényl)-2,2':6',2''-terpyridine avec le triflate de calcium dans l'acétone (Figure 11(b)). La diffusion lente d'éther diisopropylique dans la solution a permis d'isoler le complexe sous forme de monocristaux.

Le cation  $Ca^{2+}$  est octacoordiné (Figure 13) par les six atomes d'azote issus des deux ligands **p-Tolterpy** comportant chacun trois groupements pyridyl ainsi que par deux atomes d'oxygène provenant de deux triflates, la sphère de coordination du complexe est donc  $N_6O_2$ . Un axe de symétrie  $C_2$  passe par le cation  $Ca^{2+}$  ainsi que par la molécule d'eau de co-crystallisation.



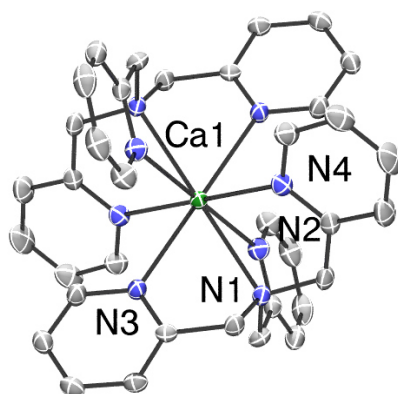
**Figure 13** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité du complexe  $Ca_{N1}$  avec la molécule d'eau co-crystallisée. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

L'environnement du centre métallique peut être décrit comme un dodécaèdre distordu, le plan étant constitué des trois atomes d'azote d'un ligand **p-Tolterpy**, de l'azote central du second ligand **p-Tolterpy** et d'un oxygène (O(1)) provenant d'un triflate. Les positions axiales sont occupées respectivement par l'azote N(3) et les deux donneurs N(1) et O(1). L'angle de torsion entre les deux plans symétriques N(1)-N(2)-N(3) des deux ligands **p-Tolterpy** est de  $75.2^\circ$ , ce qui permet la coordination des deux triflates en conformation *cis*.

Les longueurs de liaison Ca-N (Tableau A.1.10) sont du même ordre que celles observées pour l'ensemble des complexes de calcium décrits précédemment ( $2.55(2)\text{\AA}$ ) alors que les distances Ca- $O_{OTf}$  sont plus courtes que celles observées pour le complexe  $Ca_3$  ( $2.3398(15)\text{\AA}$  versus  $2.420(14)\text{\AA}$  en moyenne). Cette différence peut provenir du pont formé par l'anion dans  $Ca_3$ , répartissant ainsi la charge négative sur trois ions  $Ca^{2+}$ . Enfin, une molécule d'eau coiffe les deux anions triflates, stabilisée par liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du triflate (Tableau A.1.11).

3.2.c – Complexe  $[Ca(tpa)_2](OTf)_2$  ( $Ca_{N2}(OTf)_2$ )

La réaction du **tpa** avec le triflate de calcium dans le méthanol permet, après diffusion lente d'éther diisopropylique, l'obtention de monocristaux du complexe  $Ca_{N2} \cdot 0.36MeOH \cdot 0.14H_2O$  (Figure 11(c)). Deux unités  $[Ca(tpa)_2]^{2+}$  de structures très légèrement différentes sont présentes dans la maille (Figure 14). Le centre métallique est octacoordiné par huit atomes d'azote de deux ligands **tpa** générant ainsi une sphère de coordination uniquement azotée,  $N_8$ . Chaque cation  $Ca^{2+}$  (Ca(1) et Ca(2)) repose sur un centre de symétrie. La distribution des longueurs de liaison est assez homogène, puisqu'elles se trouvent dans un intervalle de 2.584(11) Å pour Ca(1) et 2.59(3) Å pour Ca(2) (Tableau A.1.12).



**Figure 14** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité d'une unité du dication  $Ca_{N2}$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de lisibilité.

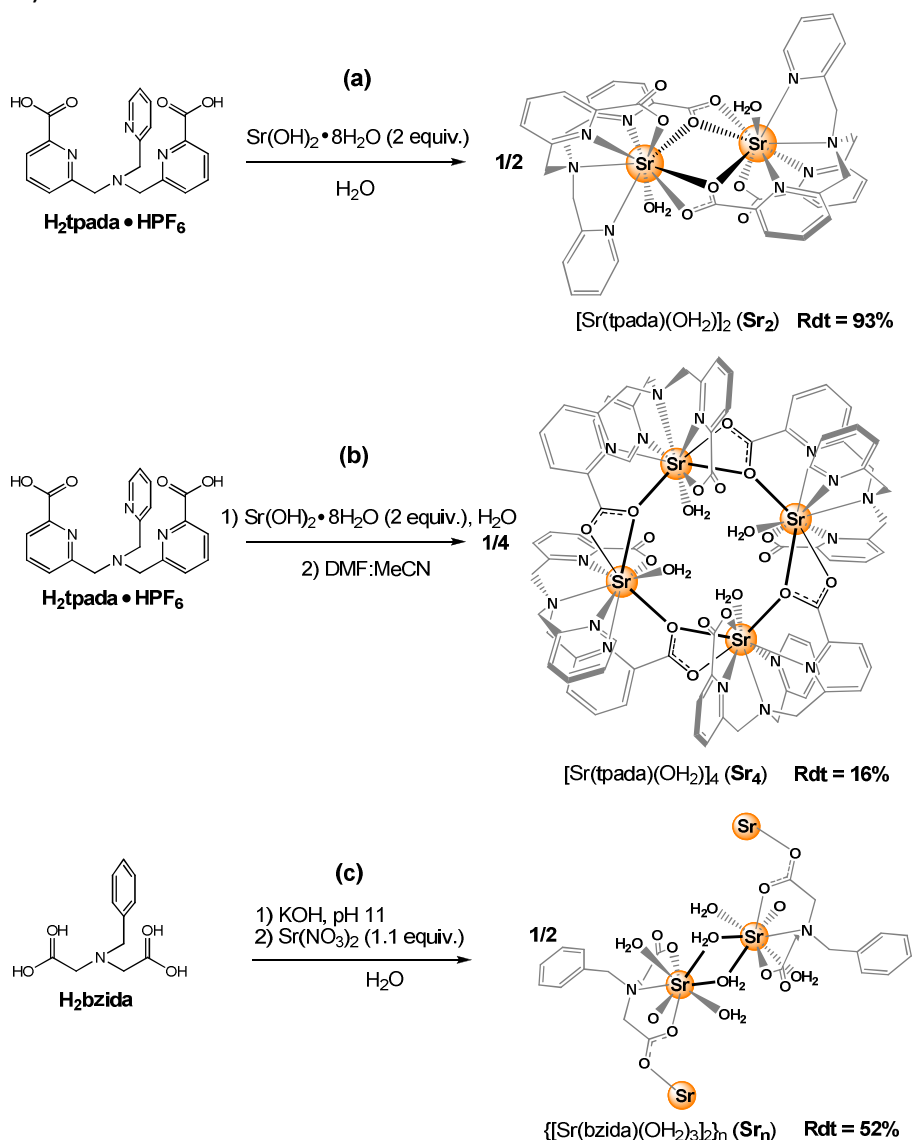
Les longueurs de liaison Ca-N sont dans l'ensemble comparables à celles observées pour les complexes de ligands tripodaux  $Ca_1$ ,  $Ca_2$  et  $Ca_3$ . Cependant, si les distances Ca- $N_{tert}$  sont comprises dans le même intervalle (2.613(19) Å pour un intervalle allant de 2.594(11) Å ( $Ca_3$ ) à 2.7616(16) Å ( $Ca_2$ )), les distances Ca- $N_{py}$  sont plus longues pour  $Ca_{N2}$  (2.58(1) Å pour 2.53(5) Å ( $Ca_3$ ) à 2.54(3) Å ( $Ca_1$ ), voir Tableau 1). La géométrie de coordination de l'ion calcium peut être décrite comme cubique. Cependant, l'étude des distances N-N (Tableau 4) met en évidence les disparités entre les distances N-N au sein d'un même ligand **tpa** (2.762(15) Å) et les distances N-N entre deux ligands (3.225(16) Å), révélant une distorsion au sein du cubanoïde.

**Tableau 4** : Distances N-N (Å) pour les complexes  $[Ca(1)(tpa)_2]$  et  $[Ca(2)(tpa)_2]$

	$[Ca(1)(tpa)_2]$		$[Ca(2)(tpa)_2]$
N(1)-N(2)	2.745(3)	N(21)-N(22)	2.772(3)
N(1)-N(3)	2.759(3)	N(21)-N(23)	2.781(3)
N(1)-N(4)	2.741(3)	N(21)-N(24)	2.772(3)
N(2)-N(3)#1	3.212(3)	N(22)-N(23)#2	3.201(3)
N(2)-N(4)#1	3.250(3)	N(22)-N(24)#2	3.223(3)
N(4)-N(3)#1	3.240(3)	N(24)-N(23)#2	3.222(3)
	#1: -x+1, -y+1, -z+1		#2: -x+1, -y+1, -z+2

### 3.3 – Complexes de strontium synthétisés à partir d'un ligand tripodal à motif pyridine-carboxylate et du ligand commercial $H_2bzida$

Trois nouveaux complexes de strontium ont été isolés à partir des ligands  $H_2tpada$  et  $H_2bzida$ : les complexes dinucléaire  $[Sr(tpada)(OH_2)]_2 \cdot 4H_2O$  ( $Sr_2 \cdot 4H_2O$ ), tétranucléaire  $[Sr(tpada)(OH_2)]_4 \cdot 8CH_3CN \cdot 2H_2O$  ( $Sr_4 \cdot 8CH_3CN \cdot 2H_2O$ ) et le polymère  $\{[Sr(bzida)(OH_2)_3]_2\}_n$  ( $Sr_n$ ) (Figure 15).



**Figure 15** : Procédures de synthèse des complexes de Sr à partir des ligands  $H_2tpada$  et  $H_2bzida$ .

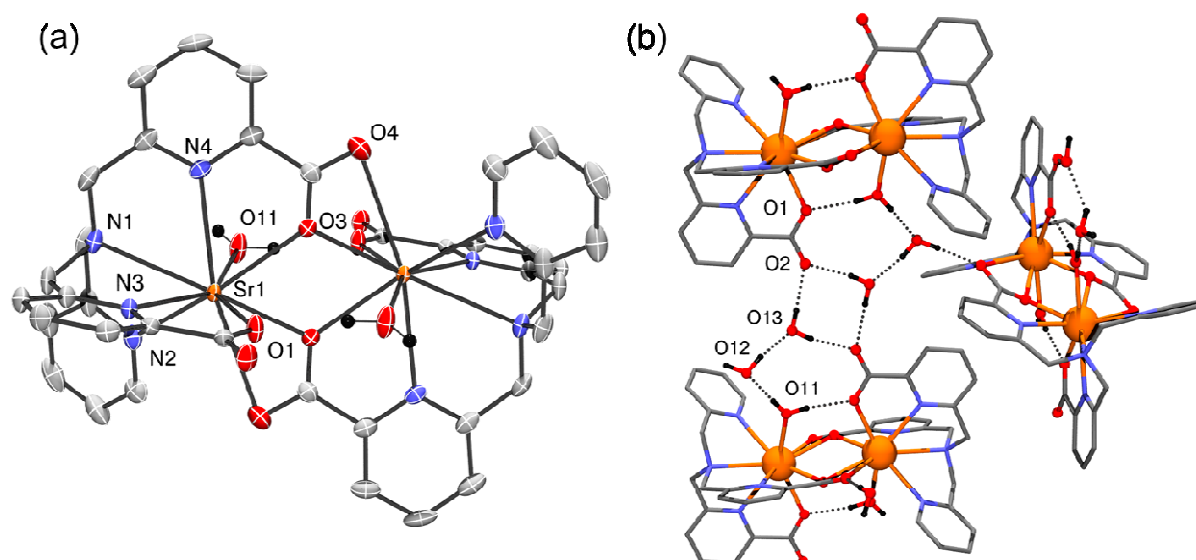
En effet il a été montré que le strontium est le seul cation permettant de reproduire l'activité de dégagement de dioxygène dans un PSII duquel le calcium a été retiré<sup>[3,4]</sup>. Nous avons alors cherché à synthétiser des complexes de strontium équivalents aux complexes de calcium déjà isolés, ceci pour deux objectifs : observer le mode de coordination du strontium (et plus généralement celui des métaux alcalino-terreux) en comparaison du calcium, notamment son affinité pour les ligands aquo, et éventuellement fournir des modèles

similaires aux complexes de calcium pour les spectroscopies XAS et XES sur l'élément strontium.

### 3.3.a – Complexes $[Sr(tpada)(OH_2)]_2$ ( $Sr_2$ ) et $[Sr(tpada)(OH_2)]_4$ ( $Sr_4$ )

La réaction entre le ligand **H<sub>2</sub>tpada** et l'hydroxide de strontium en milieu aqueux permet d'isoler deux complexes de structures très différentes (Figure 15(a,b)). Des cristaux du complexe binucléaire  $Sr_2 \cdot 4H_2O$  commencent à se former après 30 minutes à 1 heure à partir de la solution aqueuse. Des monocristaux du complexe tétranucléaire  $Sr_4 \cdot 8CH_3CN \cdot 2H_2O$  sont quant-à-eux générés après redissolution d'une poudre du complexe binucléaire (précipitée en milieu aqueux sous agitation), dans un mélange de solvants organiques DMF:MeCN et diffusion lente d'éther diisopropylique.

La structure du dimère  $Sr_2 \cdot 4H_2O$ , composée de deux unités neutres  $\{Sr(tpada)(OH_2)\}$ , est semblable à celle du complexe  $Ca_2$  décrite partie 3.1.b. En effet, on retrouve les deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato liant les deux cations  $Sr^{2+}$  entre eux, et la présence de ligands aquo – un par cation – occupant un site de coordination en position axiale et faisant face au carboxylate non pontant de la seconde unité  $\{Sr(tpada)(OH_2)\}$  (Figure 16(a)). Néanmoins, de nombreuses différences peuvent-être observées. En premier lieu, un seul ligand aquo est coordonné par ion  $Sr^{2+}$ , contre deux pour le complexe  $Ca_2$ . Ce ligand est remplacé par la coordination du groupement pyridyl, et, de fait, le ligand n'est plus hypodentate mais est lié au centre métallique par ses six donneurs. Enfin, le carboxylate pontant est lié au strontium voisin par une coordination bidentate  $\kappa^2, O^1, O^3$ , résultant en un ion  $Sr^{2+}$  nonacoordiné, contre un ion  $Ca^{2+}$  octacoordiné.



**Figure 16.** Représentation ORTEP du complexe  $Sr_2 \cdot 4H_2O$  ; vue (a) du dimère et représentation (b) du réseau de liaisons hydrogènes. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%.

L'ion  $\text{Sr}^{2+}$  est nonacoordiné, sa sphère de coordination étant de type  $\text{N}_4\text{O}_5$ , soit comportant un azote de plus que le complexe  $\text{Ca}_2$ . Elle est composée de deux paires N/O picolinate, un N pyridyl, un N d'amine tertiaire, un O aquo et deux O carboxylates. Etant donné le nombre de coordination, il est difficile d'attribuer une géométrie précise au complexe  $\text{Sr}_2$ . On peut cependant considérer que les donneurs O(4), O(3), O(1) et O(3) forment un plan, ainsi que les donneurs N(2), N(3), N(4) et O(11), formant ainsi les deux faces d'un cube coiffé par l'azote N(1) de l'amine tertiaire.

Les distances Sr-N<sub>py</sub> sont de 2.732(12) Å et de 2.835(2) Å pour Sr-N<sub>tert</sub> (Tableaux 5 et A.2.2). Quatre distances Sr-O sont du même ordre de grandeur 2.56(3) Å, et une cinquième liaison Sr-O particulièrement longue (2.962(2) Å) est formée avec l'atome O(4) provenant d'un ligand voisin. On constate un écart sur les longueurs de liaison moyenne de +0.114 Å pour les liaisons Sr-O par rapport aux liaisons Ca-O (Tableaux 6 et A.2.2) et un écart entre les distances moyennes Sr-N et Ca-N de +0.187 Å. On retrouve à travers ces valeurs la différence de rayon ionique d'environ 0.13 Å entre les deux cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Les seules longueurs de liaison variant faiblement sont celles impliquant les azotes issus d'amines tertiaires, puisque la différence est seulement de 0.073 Å, ce qui s'explique par la faible mobilité de cet atome au sein du ligand puisqu'il constitue la base du tripode, et par des interactions généralement plus faibles avec le métal.

**Tableau 5.** Longueurs de liaison (Å) métal-ligand pour les complexes  $\text{Sr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Sr}_4 \cdot 8\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Sr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Sr}_4 \cdot 8\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Sr(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.835(2)	Sr(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.9134(18)
Sr(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.731(2)	Sr(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.7326(19)
Sr(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.747(2)	Sr(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.7576(17)
Sr(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.717(2)	Sr(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.7532(19)
Sr(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.5857(19)	Sr(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.5708(16)
Sr(1)-O(3) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.5077(19)	Sr(1)-O(3) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.5954(15)
Sr(1)-O(3)#1 <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.5699(17)	Sr(1)-O(3)#2 <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.7551(15)
Sr(1)-O(4)#1 <sub>κ-COO<sup>-</sup></sub>	2.962(2)	Sr(1)-O(4)#2 <sub>κ-COO<sup>-</sup></sub>	2.6197(15)
Sr(1)-O(11) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.5788(19)	Sr(1)-O(11) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.5803(18)
#1 = -x+2, -y+1, -z+1		#2 = y-3/4, -x+3/4, -z+3/4	

**Tableau 6 :** Longueurs de liaisons moyennes (Å) pour les complexes  $\text{Sr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ca}_2 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ .

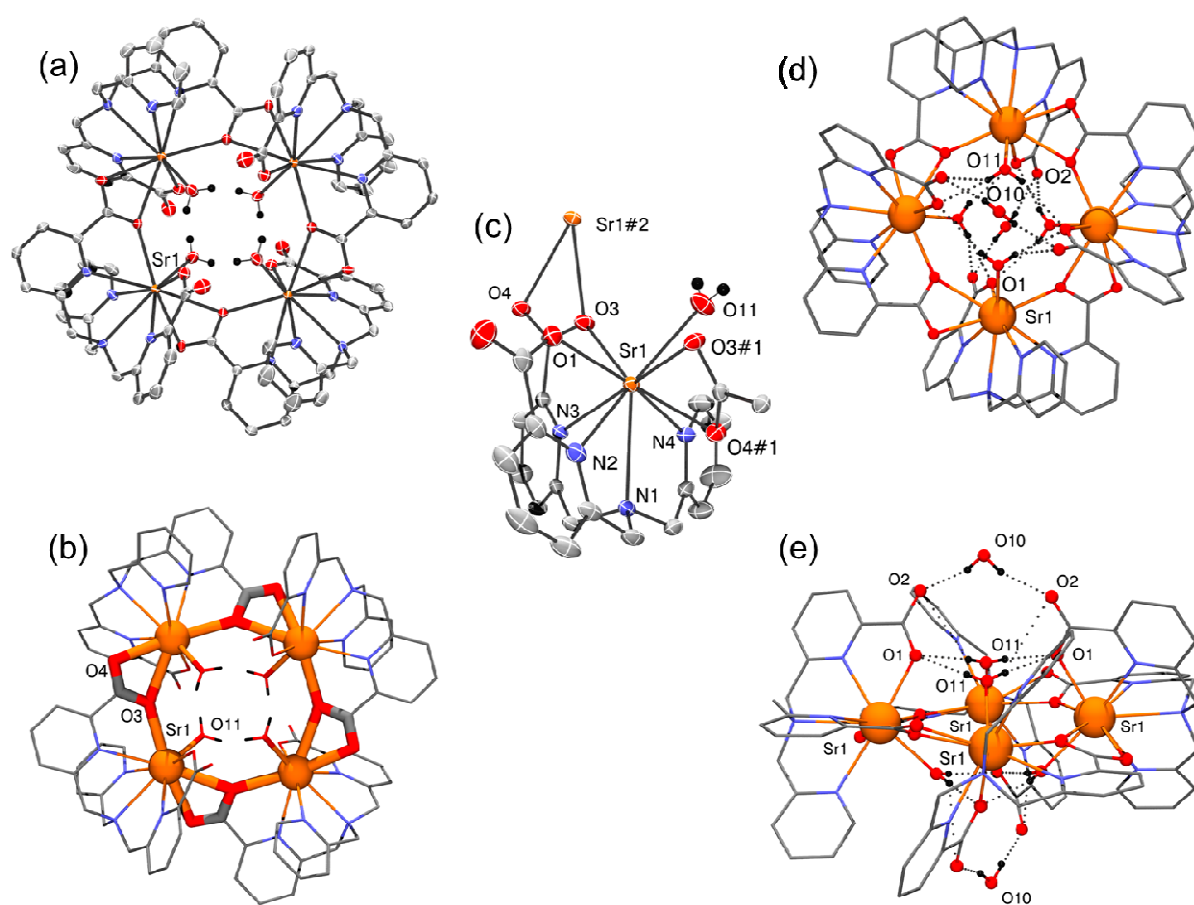
Sr-O	2.56(3)	Ca-O	2.45(3)	$\Delta\text{Ca/Sr-O}$	0.114
Sr-O(4)	2.962(2)				
Sr-N <sub>py</sub>	2.732(12)	Ca-N <sub>py</sub>	2.545(9)	$\Delta\text{Ca/Sr-N}_{\text{py}}$	0.187
Sr-N <sub>tert</sub>	2.835(2)	Ca-N <sub>tert</sub>	2.7616(16)	$\Delta\text{Ca/Sr-N}_{\text{tert}}$	0.073

Un réseau de liaisons hydrogène entre les ligands aquo et carboxylate du complexe et les molécules d'eau de co-cristallisation permet de maintenir la structure (Tableau A.2.3). Chaque ligand aquo est impliqué dans une liaison intramoléculaire avec l'oxygène du carboxylate voisin (Figure 16(b)). Il participe aussi, ainsi que les oxygènes du carboxylate non



pontant, à un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaire liant les unités dinucléaires entre elles à travers des cycles à 4 et 5 membres impliquant des molécules d'eau de co-cristallisation.

Le complexe tétranucléaire  $\text{Sr}_4 \cdot 8\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est un complexe constitué de quatre unités  $\{\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)\}$  neutres (Figure 17). Chaque unité monomérique étant coordonnée par un ligand carboxylate bidentate d'un ligand voisin, l'ensemble forme un métallamacrocycle à huit membres  $\{\text{Sr}-\text{O}\}_4$ , prenant la forme d'un 8-métallocouronne-4 (Figure 17), ce qui constitue, à notre connaissance, le premier métallomacrocyclye de type roue moléculaire à base de strontium. Chaque ion  $\text{Sr}^{2+}$  est séparé de son voisin par un atome d'oxygène d'un carboxylate formant un pont  $\mu_{1,1}$ -carboxylato entre chaque strontium. Le métallomacrocyclye est plan et les quatre ions  $\text{Sr}^{2+}$  forment un carré.



**Figure 17 :** Représentation ORTEP avec des ellipsoïdes à 50% de probabilité du complexe  $\text{Sr}_4 \cdot 8\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; vues (a) de la structure tétramérique  $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_4$  vues selon l'axe de symétrie  $-4$  du groupe d'espace et (b) du cœur metallomacrocyclye selon l'axe  $-4$  ; (c) vue de l'unité mononucléaire  $\{\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)\}$  lié à un Sr voisin et représentations du réseau de liaisons hydrogène (d) perpendiculaire et (e) parallèle au plan du macrocyclye. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

Le cation  $\text{Sr}^{2+}$  est nonacoordiné par les six atomes donneurs du ligand déprotoné  $\text{tpada}^{2-}$  ainsi que par un atome d'oxygène provenant d'un ligand aquo et deux atomes d'oxygène

provenant d'un carboxylate bidentate  $\kappa^2, O^1, O^3$  d'un ligand **tpada**<sup>2-</sup> voisin. Chaque cation Sr<sup>2+</sup> est ainsi au centre d'une sphère de coordination N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> identique à celle du complexe **Sr<sub>2</sub>**. Comme pour **Sr<sub>2</sub>**, la géométrie de **Sr<sub>4</sub>** peut être décrite comme un cube possédant une face coiffée (Figure 17(c)), les atomes O(1), O(3), O(3) et O(11) formant la face inférieure du cube et les atomes O(4), N(2), N(3) et N(4) formant la face supérieure, coiffée par l'atome N(1) provenant de l'amine tertiaire.

Les distances moyennes Sr-N<sub>py</sub> et Sr-O (en omettant la distance Sr-O(3)) sont respectivement de 2.748(11) Å et 2.592(18) Å. Deux distances sont particulièrement longues comparées aux autres : la distance Sr-N<sub>tert</sub> de 2.913(2) Å, et la distance Sr-O(3) formée avec un carboxylate voisin, de 2.755(2) Å, soit + 0.15 Å par rapport aux autres distances Sr-O (Tableaux 5 et A.2.4). Ces distances Sr-O sont dans l'ensemble plus longues que celles observées pour le complexe binucléaire (voir ci-dessus), et il en est de même pour les distances Sr-N. On peut supposer que dans le cas du complexe tétranucléaire, la formation d'un métallomacrocycle déplace légèrement les centres métalliques hors de la cavité formée par le ligand (Tableau 5).

Le ligand aquo de chaque strontium se situe en position *trans* par rapport aux ligands aquo voisins et *cis* par rapport au ligand aquo porté par le strontium y faisant face, cette répartition correspondant à la présence d'un axe de symétrie -4. L'ensemble donne deux paires de ligands aquo situés respectivement au dessus et au dessous du plan du métallomacrocycle. Ces ligands aquo sont impliqués dans des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires (Figure 17(d,e) et Tableau A.2.5).

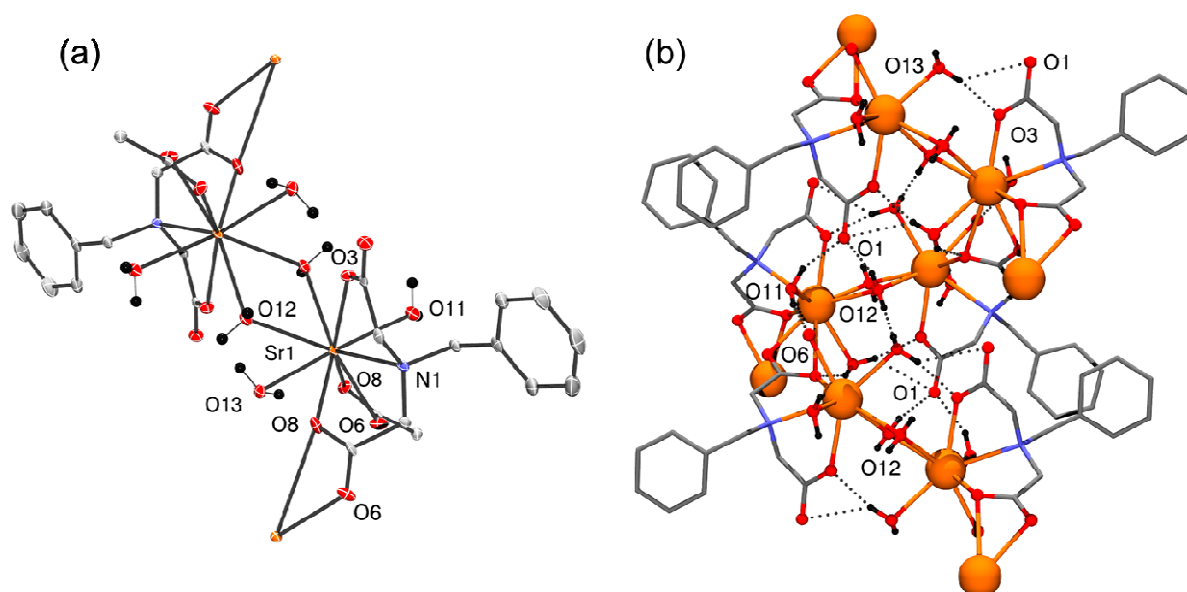
### 3.3.b – Complexe $\{[Sr(bzida)(OH_2)_3]_2\}_n$ (**Sr<sub>n</sub>**)

L'ajout de nitrate de strontium à une solution aqueuse du ligand **H<sub>2</sub>bzida** à pH 11 permet d'obtenir, par évaporation lente du solvant, des monocristaux du complexe **Sr<sub>n</sub>** (Figure 15(c)).

Ce complexe est isostructural du polymère  $\{[Ca(bzida)(OH_2)_3]_2\}_n$  décrit en partie 3.2.a. Il s'agit donc d'un polymère reposant sur une unité de répétition dimérique composée de deux sous-unités neutres  $\{Sr(bzida)(OH_2)_3\}$  (Figure 18(a)). Chaque cation Sr<sup>2+</sup> est octacoordiné par les trois donneurs du ligand **bzida**<sup>2-</sup> et par deux ligands aquo. Deux ponts  $\mu$ -OH<sub>2</sub> relient les deux cations entre eux, et leur sphère de coordination est complétée par un carboxylate d'une unité dimérique voisine, formant un pont  $\mu_{1-3}$ -carboxylato entre les ions Sr<sup>2+</sup>. De la même manière que le complexe de calcium, le strontium se trouve au sein d'une géométrie de type antiprisme carré distordu. Cependant, le carboxylate pontant peut potentiellement agir en tant que ligand bidentate  $\kappa^2, O^1, O^3$ , et ainsi, le donneur O(8), se trouvant en position axiale, donnerait lieu à une géométrie de type antiprisme carré à face coiffée.

La distance moyenne Sr-O impliquant des ligands carboxylates est de 2.55(2) Å (si l'on excepte la liaison Sr-O(8) de 3.081(2) Å) et celle impliquant les ligands aquo est de 2.65(6) Å

(Tableaux 7 et A.2.6). Comme précédemment, la liaison Sr-N est la plus longue (2.784(3) Å). Comme pour les complexes impliquant le ligand **tpada**<sup>2-</sup>, on observe des longueurs de liaisons plus longues avec Sr<sup>2+</sup> qu'avec Ca<sup>2+</sup>. En effet, les distances moyennes Sr-O et Ca-O étant respectivement de 2.61(7) Å (sans prendre en compte Sr-O(8)) et 2.48(9) Å, soit une différence de + 0.127 Å pour le strontium. On retrouve ce même effet pour les distances M-N, bien que plus limité (respectivement 2.784(3) Å et 2.694(1) Å, soit une différence de 0.090 Å), comme pour les complexes **Ca**<sub>2</sub> et **Sr**<sub>2</sub> (voir Tableaux 1 et 5).



**Figure 18.** Représentation ORTEP du complexe **Sr<sub>n</sub>** ; vue (a) de l'unité dimérique du polymère liée à deux ions Sr<sup>2+</sup> voisins et représentation (b) du réseau de liaisons hydrogènes. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%.

**Tableau 7 :** Longueurs de liaison (Å) métal-ligand pour les complexes **Ca<sub>n</sub>** et **Sr<sub>n</sub>**

<b>Ca<sub>n</sub></b>		<b>Sr<sub>n</sub></b>	
Ca(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.6935(13)	Sr(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.784(3)
Ca(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.3702(11)	Sr(1)-O(3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.521(2)
Ca(1)-O(3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.3919(11)	Sr(1)-O(8) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.543(2)
Ca(1)-O(4)#1 <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.4471(11)	Sr(1)-O(6)#3 <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.572(2)
		Sr(1)-O(8)#3 <sub>κ-COO<sup>-</sup></sub>	3.081(2)
Ca(1)-O(11) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.4405(13)	Sr(1)-O(11) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.565(2)
Ca(1)-O(13) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.4842(12)	Sr(1)-O(13) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.642(2)
Ca(1)-O(12) <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.5833(13)	Sr(1)-O(12) <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.688(2)
Ca(1)-O(12)#2 <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.6410(12)	Sr(1)-O(12)#4 <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.720(2)
#1 = x, -y+3/2, z+1/2		#3 = x, -y+3/2, z-1/2	
#2 = -x+1, -y+1, -z+1		#4 = -x+1, -y+1, -z	

Comme dans le complexe de calcium équivalent, un large réseau de liaisons hydrogène stabilise l'ensemble de la structure. A l'exception de la liaison O(13)···O(3)', intramoléculaire et courte (2.713(3) Å, Tableau A.2.7), l'ensemble des liaisons H est intermoléculaire, et résulte de l'interaction entre les ligands aquo et carboxylates (Figure 18(b)).

## 4 - Caractérisation par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sur l'élément calcium de complexes homonucléaires de calcium et hétéronucléaires de manganèse-calcium

La spectroscopie des rayons X a pour principe de sonder l'environnement et les propriétés structurales et électroniques d'un élément. Pour ce faire, à partir de rayonnement synchrotron, il est possible d'exciter les électrons du cœur d'un élément, et de les promouvoir à un niveau d'énergie supérieur.

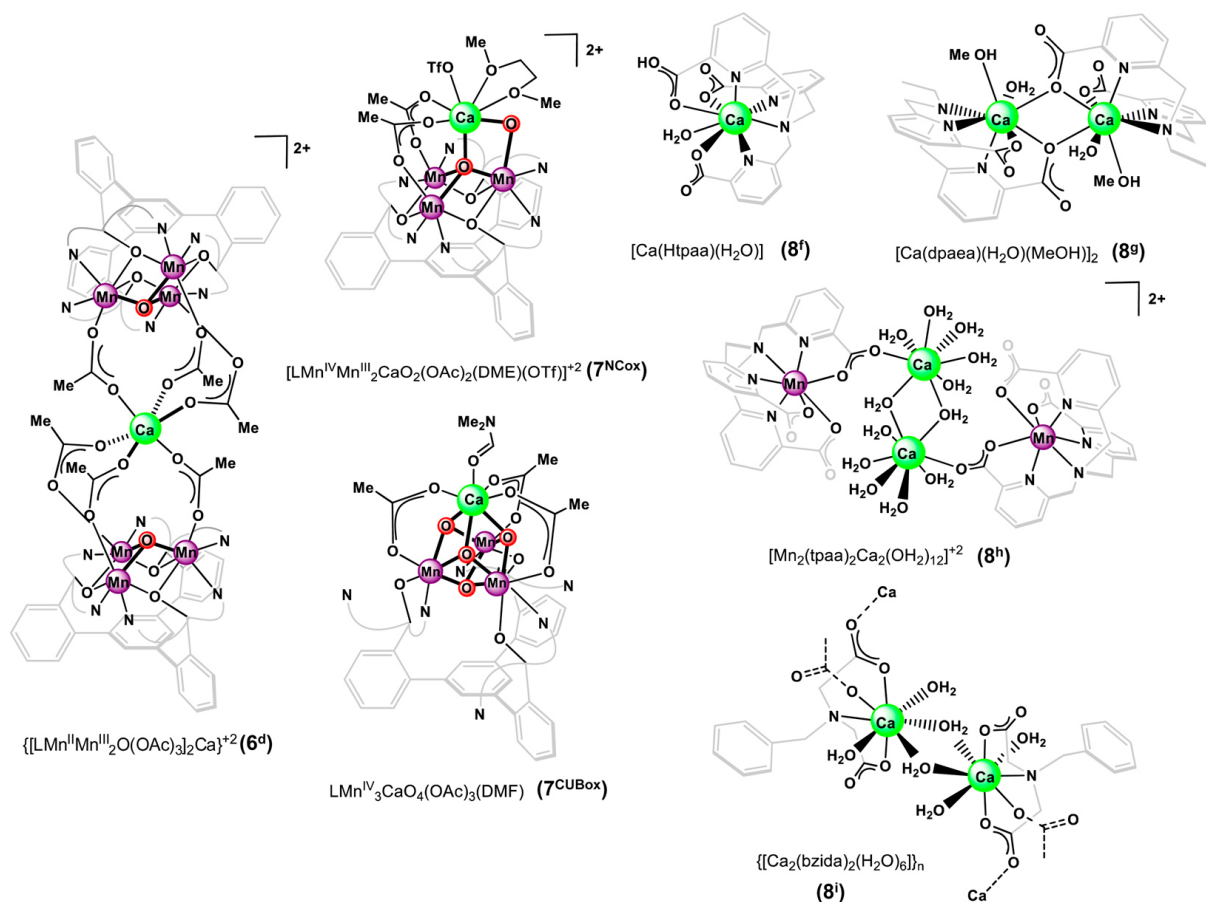
Dans le cas de la **spectroscopie XES**, l'absorption du rayonnement synchrotron va permettre la promotion d'un électron du cœur dans le continuum, et l'observation de la fluorescence résultant de la relaxation d'un électron de valence comblant le trou créé dans le cœur. Par conséquent, en sondant les états de valence occupés, on peut obtenir des informations concernant la structure électronique de l'élément sondé.

Pour la **spectroscopie XAS**, le principe est très proche : l'absorption du rayonnement synchrotron induit la promotion d'un électron du cœur, soit sur la couche de valence non occupée, soit dans le continuum. Mais, à l'inverse le signal est détecté soit par transmission à travers l'échantillon, soit par fluorescence, via la relaxation d'un second électron de la couche de valence vers le cœur. En conséquence, puisque cette technique va sonder les états de valence inoccupés, elle va permettre de caractériser la coordination et la géométrie de l'élément sondé.

La majorité des complexes homonucléaires de calcium que nous avons décrits précédemment, ainsi que des complexes hétéronucléaires de Mn<sup>II</sup>-Ca décrits dans le chapitre III, à géométries bien définies et à sphères de coordination N/O variées, ont fait l'objet d'analyses par XAS et XES sur l'élément calcium. Ces mesures ont été réalisées par l'équipe du Prof. Serena DeBeer du MPI et plus particulièrement par le Docteur Vlad Martin-Diaconescu, Post-doctorant dans ce groupe.

A ce jour, seuls les résultats obtenus par XAS ont été complètement exploités et publiés<sup>[15]</sup>. Cette étude a inclus nos échantillons de Ca octacoordiné, [Ca(Htpaa)(H<sub>2</sub>O)] (**8<sup>f</sup>**), [Ca(dpaea)(H<sub>2</sub>O)(MeOH)]<sub>2</sub> (**8<sup>g</sup>**), {[Ca(bzida)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**8<sup>i</sup>**) et le complexe hétéronucléaire de Mn<sup>II</sup>-Ca, [Mn<sub>2</sub>(tpaa)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup> (**8<sup>h</sup>**) (voir chapitre III), ainsi que des composés issus d'autres laboratoires où l'ion Ca<sup>2+</sup> présente une coordination six ou sept : certains clusters à

ponts oxo du groupe de T. Agapie (Caltech, USA)  $\{[LMn^{II}Mn^{III}_2O(OAc)_3]_2Ca\}^{2+}$  (**6<sup>d</sup>**),  $[LMn^{IV}Mn^{III}_2CaO_2(OAc)_2(DME)(OTf)]^{2+}$  (**7<sup>NCox</sup>**), et  $[LMn^{IV}_3CaO_4(OAc)_3(DMF)]$  (**7<sup>CUBox</sup>**) et leurs formes réduites (**7<sup>NCred</sup>** et **7<sup>CUBred</sup>**) (voir chapitre I) ainsi que des composés inorganiques de Ca commerciaux de type CaO (**6<sup>a</sup>**), CaCO<sub>3</sub> (**6<sup>b</sup>**) et Ca(OH)<sub>2</sub> (**6<sup>c</sup>**) étudiés par le groupe de J. Yano (Lawrence Berkeley Natl. Lab., USA) (Figure 19 et Tableau 8).



**Figure 19**: Structures des complexes moléculaires incorporant des ions Ca<sup>2+</sup> hexa, hepta et octacoordinés étudiés par XAS de l'élément Ca. Seules les structures représentatives pour les complexes heptacoordinés cubanoïdes (**7<sup>CUBox</sup>**, **7<sup>CUBred</sup>**, **7<sup>e</sup>**) et non-cubanoïdes (**7<sup>NCox</sup>** et **7<sup>NCred</sup>**) sont représentées. Dans le complexe **7<sup>e</sup>**, un ligand THF remplace le DMF dans la série **7<sup>CUB</sup>**.

Les composés hexacoordinés sont des espèces octaédriques ou pseudo-octaédriques. CaO (**6<sup>a</sup>**) peut être considéré comme octaédrique et **6<sup>d</sup>** comme octaédrique faiblement distordu. CaCO<sub>3</sub> (**6<sup>b</sup>**) présente une symétrie locale  $D_{4h}$  alors que Ca(OH)<sub>2</sub> (**6<sup>c</sup>**) montre un arrangement  $D_{2h}$  approximatif.

Les quatre complexes heptacoordinés qui imitent le mieux le cluster naturel peuvent être regroupés en deux catégories en fonction de l'agencement des atomes métal-oxo et possèdent soit une structure de type cubane (**7<sup>CUBox</sup>**, **7<sup>e</sup>**) ou non-cubane (**7<sup>NCox</sup>**). De plus les formes réduites à un électron de ces clusters ont été étudiées (**7<sup>CUBred</sup>** et **7<sup>NCred</sup>**). Dans les complexes de type cubanoïde, la géométrie autour du Ca peut-être décrite comme ayant une symétrie  $C_{3v}$ , tandis que les non-cubanes favorisent une symétrie  $C_{2v}$ .

La sphère de coordination du calcium dans nos complexes octacoordinés présente un mélange d'amines, de carboxylates et de molécule(s) d'eau. La géométrie autour du Ca pour **8<sup>f</sup>** et **8<sup>g</sup>** peut-être le mieux décrite comme un dodécaèdre trigonal ( $D_{2d}$ ), tandis que **8<sup>h</sup>** et **8<sup>i</sup>** forment des antiprismes carrés ayant une symétrie intermédiaire entre  $D_{4d}$  et  $D_{2d}$ .

**Tableau 8.** Liste des composés et de leurs propriétés

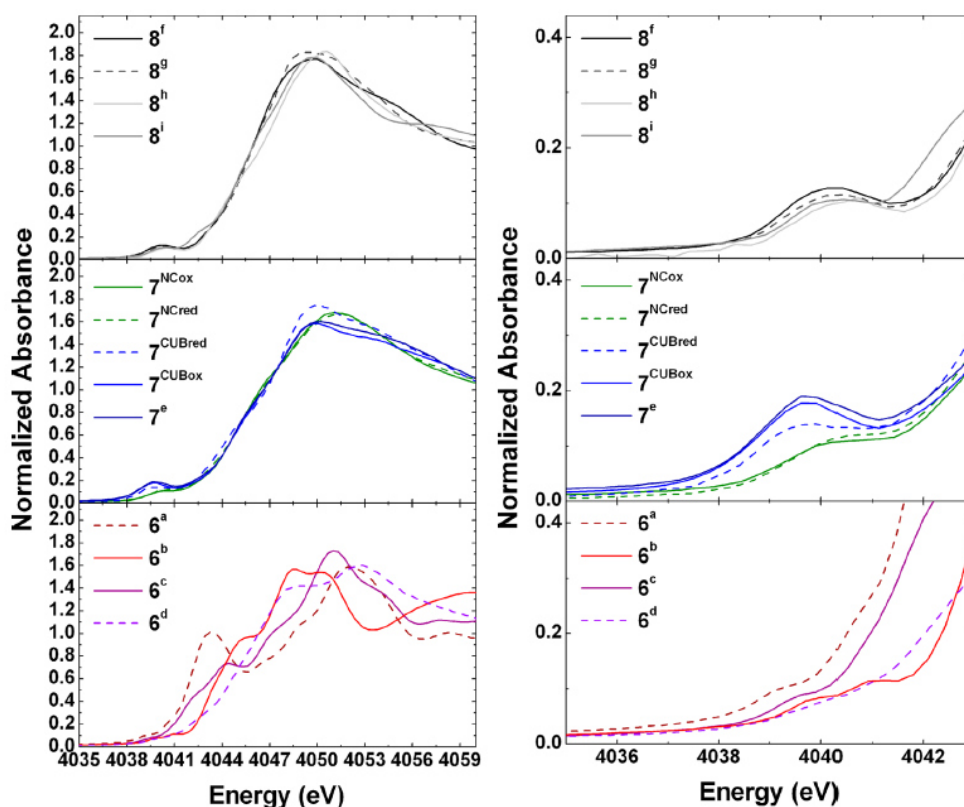
Complexe	Abbréviation	Coordination	Symétrie
CaO	<b>6<sup>a</sup></b>	6	$O_h$
CaCO <sub>3</sub>	<b>6<sup>b</sup></b>	6	$O_h/D_{4h}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	<b>6<sup>c</sup></b>	6	$O_h/D_{2h}$
{[LMn <sup>II</sup> Mn <sup>III</sup> O(OAc) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Ca} <sup>2+</sup>	<b>6<sup>d</sup></b>	6	$O_h/D_{4h}$
[LMn <sup>IV</sup> Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> CaO <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> (DME)(OTf)] <sup>2+</sup>	<b>7<sup>NCox</sup></b>	7	$C_{2v}/C_{3v}$
[LMn <sup>III</sup> <sub>3</sub> CaO <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> (DME)(OTf)] <sup>+</sup>	<b>7<sup>NCred</sup></b>	7	$C_{2v}/C_{3v}$
[LMn <sup>IV</sup> <sub>3</sub> CaO <sub>4</sub> (OAc) <sub>3</sub> (THF)]	<b>7<sup>e</sup></b>	7	$C_{3v}$
[LMn <sup>IV</sup> <sub>3</sub> CaO <sub>4</sub> (OAc) <sub>3</sub> (DMF)]	<b>7<sup>CUBox</sup></b>	7	$C_{3v}$
[[LMn <sup>IV</sup> <sub>2</sub> Mn <sup>III</sup> CaO <sub>4</sub> (OAc) <sub>3</sub> (DMF)] <sup>-</sup>	<b>7<sup>CUBred</sup></b>	7	
[Ca(Htpaa)(H <sub>2</sub> O)]	<b>8<sup>f</sup></b>	8	$D_{2d}$
[Ca(dpaa)(H <sub>2</sub> O)(MeOH)] <sub>2</sub>	<b>8<sup>g</sup></b>	8	$D_{2d}$
[Mn <sup>II</sup> <sub>2</sub> (tpaa) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ]	<b>8<sup>h</sup></b>	8	$D_{4d}/D_{2d}$
{[Ca <sub>2</sub> (bzida) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> }	<b>8<sup>i</sup></b>	8	$D_{4d}/D_{2d}$

<sup>a</sup> Symétrie approximative autour de l'ion Ca<sup>2+</sup>

L'étude qui va être présentée ici<sup>[15]</sup> se concentre sur l'analyse de la région située avant le seuil d'absorption K du calcium, couramment appelée pré-seuil. Cela signifie que les électrons de la couche 1s du calcium ont été excités de manière à être placés sur les orbitales 3d vacantes. Ces analyses ont été couplées à des calculs de DFT sur l'ensemble des composés hexa-, hepta-, et octacoordinés de manière à décrire comment les variations de géométrie influencent le pré-seuil des spectres.

Les spectres ont été regroupés selon le nombre de coordination des complexes correspondants (Figure 20). Les composés hexacoordinés se distinguent nettement des composés hepta- et octacoordinés car ils présentent tous une absorption plus faible ainsi que deux pics d'absorption distincts, séparés d'environ 1 eV.

A l'inverse, les complexes hepta- et octacoordinés ne présentent qu'une seule transition bien définie et d'intensité plus élevée. Les transitions les plus intenses sont observées pour les complexes de calcium heptacoordinés de type cubanoïde. De plus, une réduction monoélectronique du complexe de type cubane **7<sup>CUBox</sup>** [Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>CaO<sub>4</sub>] en **7<sup>CUBred</sup>** [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup>CaO<sub>4</sub>] conduit à une diminution de 16% de l'intensité d'absorption. Une telle diminution n'est pas observée lors de la réduction du composé « non cubane » **7<sup>NCox</sup>** en **7<sup>Nred</sup>**, dont l'intensité et l'énergie sont similaires aux complexes de calcium de coordination huit.



**Figure 20** : Spectres complets (gauche) d'absorption X du seuil K du calcium et (droite) centrés sur la région du pré-seuil, classés par nombre de coordination<sup>[15]</sup>.

Pour déterminer les transitions impliquées dans ces spectres, et pour prédire la sphère de coordination de complexes inconnus à partir des données collectées, le groupe allemand a dû mettre au point un protocole de calcul TD-DFT qui a été calibré par les spectres expérimentaux. Bien que la TD-DFT souffre de limitations intrinsèques qui peuvent amener à des erreurs importantes, celles-ci étant systématiques, il est possible de les compenser par l'application d'une correction déterminée à partir des structures optimisées de chacun des complexes. Ainsi, une correction de + 50 eV en énergie, et une multiplication de l'intensité mesurée par 3500 a dû être appliquée.

Les transitions apparaissant dans le pré-seuil de la spectroscopie XAS au seuil K du calcium correspondent à des transitions depuis l'orbitale 1s, fortement localisée dans le calcium, aux orbitales d, inoccupées (Figure 21). Les énergies et les intensités des transitions vont donc dépendre principalement de la nature des orbitales acceptrices, selon qu'il s'agisse purement d'orbitales 3d, ou qu'il y ait un recouvrement orbitalaire entre les orbitales 3d et  $np$ . Dans le premier cas, les transitions  $1s \rightarrow 3d$  sont quadrupole autorisées mais dipole interdites, générant des transitions de très faible intensité. Dans le second cas, les transitions  $1s \rightarrow 3d+np$  sont dipole autorisées, donnant des transitions de très forte intensité, ce qui explique alors les différences constatées parmi les spectres obtenus. En effet, les géométries centro-symétriques – notamment octaédrique – préviennent le recouvrement des orbitales  $np$  avec les orbitales 3d, et les transitions sont donc purement  $1s \rightarrow 3d$ , dipole interdites, et

donc de faible intensité. De plus, dans la géométrie pseudo-octaédrique, les orbitales  $e_g$  sont destabilisées, générant deux énergies de transition différentes, menant aux deux pics constatés sur les spectres expérimentaux (Figure 21).

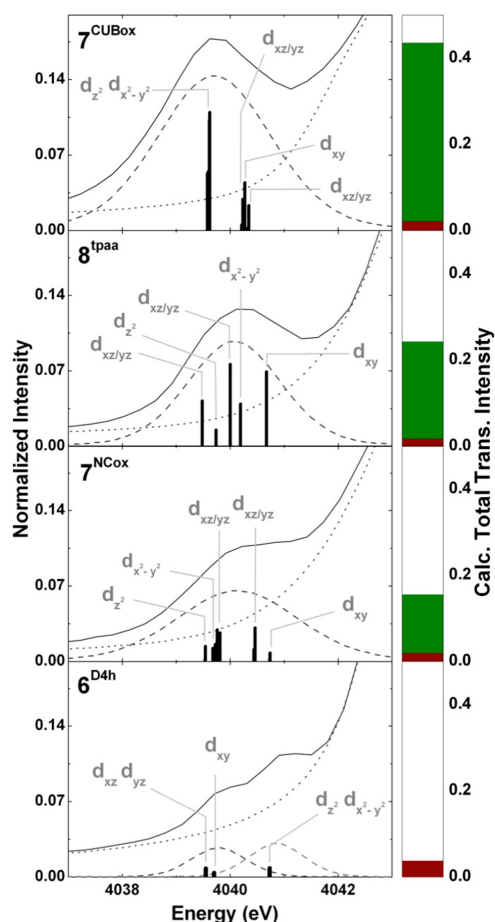
A l'inverse, les composés hepta- et octacoordinés ne sont pas centro-symétrique – géométrie  $C_{2v/3v}$  pour les complexes heptacoordinés, et  $D_{2d/4d}$  pour les complexes octacoordinés – et, en conséquence, le recouvrement orbitalaire  $3d + np$  est possible. Les transitions  $1s \rightarrow 3d+np$  étant dipole autorisées, les pics du pré-seuil ont une grande intensité d'absorption. Les différences constatées entre les spectres expérimentaux dépendent donc uniquement de la géométrie. Comme le recouvrement est autorisé à la fois pour les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  dans la géométrie  $C_{3v}$ , le pic de pré-seuil des ions  $Ca^{2+}$  dans un environnement cubanoïde est plus étroit et plus intense que dans le cas de complexes heptacoordinés non-cubanoïde, ou dans le cas de complexes octacoordinés, où certaines orbitales  $3d$  ne subissent pas de recouvrement avec les orbitales  $np$  – en géométrie  $C_{2v}$  – ou seulement partiellement – en géométrie  $D_{2d}$  – donnant lieu ainsi à des énergies d'absorption plus faibles et à des pics plus larges.

L'intérêt de ces analyses était aussi de déterminer la sensibilité de la spectroscopie XAS au seuil K du calcium pour détecter les changements dans l'environnement de l'ion  $Ca^{2+}$ , localement et à longue distance. Dans un premier temps, des simulations ont été effectuées sur un modèle théorique de  $[Ca(OH_2)_6]$  octaédrique, montrant un accroissement de l'intensité d'absorption avec la distorsion de la géométrie  $O_h$ .

Par la suite, il a été nécessaire d'évaluer la capacité du XAS à prédire des structures, de même que son efficacité à détecter les modifications dues à des changements de géométrie à longue distance. Ces analyses ont été effectuées à partir des composés  $7^e$  et  $7^{CUBox}$  ainsi que l'analogue réduit à un électron  $7^{CUBred}$  qui sont de bons modèles structuraux de la sous-unité cubane  $Mn_3O_4Ca$  de l'OEC<sup>[20,21]</sup>. Le cubanoïde, incorporant un calcium heptacoordiné, peut subir une réduction monoélectronique réversible.

Cependant, l'espèce réduite n'a pas pu être cristallisée, et il n'a donc pas été possible d'obtenir sa structure. La structure cristallographique d'un cluster analogue contenant un centre scandium à la place du calcium a donc été utilisée. Le spectre théorique XAS calculé à partir de la géométrie optimisée du complexe de Sc, comparable au spectre expérimental déterminé pour  $7^{CUBred}$ , prouve la validité du modèle ainsi que la capacité du XAS à fournir des informations structurales.





**Figure 21** : Comparaison (à gauche) des spectres expérimentaux (ligne continue) et simulés (seuil – pointillés – et pré-seuil – tirets) assortis des intensités de transitions calculées (barres) et de la proportion de transitions dipole (vert) et quadrupole (rouge) dans le pré-seuil (à droite).<sup>[15]</sup>

Le cubanoïde  $7^{\text{CUBox}}$ , une fois réduit par voie chimique en  $7^{\text{CUBred}}$ , montre une décroissance dans l'intensité d'absorption du pré-seuil d'environ 16% par rapport à la forme oxydée  $7^{\text{CUBox}}$ . Une tel changement d'intensité n'est pas observé dans le cas des complexes heptacoordinés non-cubanoïdes,  $7^{\text{NCox}}$  et  $7^{\text{NCred}}$  qui ont une intensité similaire, à cause de sa géométrie moins favorable au recouvrement orbitalaire. Le complexe  $7^{\text{CUBox}}$  a une géométrie favorable en terme de mélange orbitalaire p-d, cependant ceci devrait changer lors de la réduction. En effet, la réduction d'un manganèse(IV) en manganèse(III) devrait provoquer l'apparition d'une distorsion de type Jahn-Teller sur le centre Mn(III) dans le complexe  $7^{\text{CUBred}}$ , résultant en de subtiles modifications structurales à la fois au niveau des longueurs de liaisons et des angles de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Le spectre calculé de l'espèce réduite  $7^{\text{CUBred}}$  s'est avéré être moins intense de 23% par rapport au spectre de l'espèce oxydée  $7^{\text{CUBox}}$ . De plus, il a pu être montré que le résultat était le même quelque soit le spin total considéré pour la simulation, prouvant que la spectroscopie XAS est ainsi indépendante des états de spin des ions métalliques voisins du calcium. L'ensemble de ces résultats a ainsi permis de démontrer la sensibilité du XAS aux changements structuraux à longue distance.

A partir de l'ensemble de ces résultats, l'équipe du Prof. DeBeer a pu mettre en évidence que la spectroscopie XAS du calcium peut être un outil puissant et adapté pour l'investigation des changements structuraux et électroniques du cluster naturel de l'OEC dans ses différents états S. Par exemple, cette spectroscopie pourrait être utilisée afin de différencier les formes ouvertes et fermées du cubanoïde telles qu'elles ont été postulées pour l'état S<sub>2</sub> du cycle de Kok,<sup>[22,23]</sup> et il pourrait être aussi possible de déterminer le site d'insertion du substrat additionnel pour la formation de la liaison O-O.

## 5 - Conclusion

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons pu développer une famille de ligands multidentates dérivés des architectures tris-(2-méthylpyridyl)amine et bis(2-méthylpyridyl)ethylamine (Figure 1), fonctionnalisées en position  $\alpha$  de l'azote pyridinique par un groupement carboxylate, et offrant une large diversité de modes de coordination possibles : de tétradentate N<sub>3</sub>O avec le ligand dipodal **Hdpmaea** à heptadentate N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> à partir du ligand tripodal **H<sub>3</sub>tpaa**. Ces ligands, couplés à certains ligands commerciaux, ont permis d'isoler et de caractériser structurellement six nouveaux complexes de calcium, ainsi que trois complexes de strontium, dont la majorité présente une sphère de coordination riche en carboxylates et ligands aquo, comme dans l'OEC. Dans ces complexes, le calcium est huit fois coordonné alors que le strontium présente un nombre de coordination de 9 hormis le polymère **Sr<sub>n</sub>**, isostructural du polymère **Ca<sub>n</sub>**, pour lequel l'ion Sr<sup>2+</sup> est octacoordiné.

On notera aussi que les structures obtenues par diffraction des rayons X confirment la tendance des métaux alcalino-terreux à se lier à des molécules d'eau. En effet, certains de ces complexes de calcium et de strontium, présentent 1 à 3 molécules d'eau dans leur sphères de coordination. A titre de comparaison, dans le cluster de l'OEC, deux molécules d'eau ont été identifiées liées au Ca<sup>2+</sup>. Il est aussi intéressant de noter que dans ces complexes synthétiques, les molécules d'eau sont systématiquement impliquées dans un réseau de liaison hydrogène intra- et/ou intermoléculaire d'importance variable, stabilisant ainsi la coordination des molécules d'eau au calcium.

Certains de ces complexes de calcium ainsi que le complexe hétéronucléaire Mn<sup>II</sup>-Ca [Mn<sub>2</sub>(tpaa)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup> (voir chapitre III), présentant tous un ion Ca<sup>2+</sup> octacoordiné, ont été ensuite analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sur l'élément calcium par nos collaborateurs allemands (MPI Mühleim). Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'une étude plus vaste incluant d'autres composés de calcium hexa- ou heptacoordinés comme des clusters hétéronucléaires de manganèse-calcium à ponts oxo du groupe du Prof. T. Agapie, comprenant l'un des meilleurs modèles du cubanoïde de l'OEC et des espèces inorganiques étudiées par le groupe du Pr. J. Yano.

Cette étude a permis de montrer que cette spectroscopie, encore peu explorée sur l'élément calcium est sensible à l'environnement du calcium (nombre de coordination et géométrie). Par ailleurs, elle a aussi révélé la grande sensibilité de cette technique, puisqu'elle témoigne de subtiles variations de géométrie se produisant dans un cluster cubane  $\text{Mn}_3\text{CaO}_4$  induites par un changement rédox (réduction d'un ion  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ ). En conséquence, à travers cette étude, les complexes que nous avons isolés ont participé à étalonner le XAS au seuil K de l'élément calcium et les méthodologies de calculs théoriques afférentes, et ainsi démontrer l'intérêt que peut avoir cette spectroscopie pour sonder le site de coordination du calcium au cœur du PSII, durant les différentes étapes du cycle de Kok.

Enfin, une partie des complexes décrits dans ce chapitre, comme les complexes hétéronucléaires  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Ca}$  présentés dans le chapitre III ont été analysés par spectroscopie d'émission des rayons X (XES), et les résultats sont en cours d'analyse par l'équipe du Prof. DeBeer. A l'inverse du XAS, qui est sensible uniquement à la géométrie et au nombre de coordination du métal, le XES est sensible à la nature des ligands coordonnés au métal, et par conséquent, la grande variété de sphères de coordination qu'offrent nos complexes est d'un grand intérêt pour calibrer le XES sur des modèles simples et bien définis de complexes de calcium.

## Bibliographie

- [1] D. F. Ghanotakis, G. T. Babcock, C. F. Yocum, *FEBS Lett.* **1984**, *167*, 127–130.
- [2] A. Boussac, J. L. Zimmermann, A. W. Rutherford, *Biochemistry (Mosc.)* **1989**, *28*, 8984–8989.
- [3] G. W. Brudvig, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **2008**, *363*, 1211–1219.
- [4] C. F. Yocum, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 296–305.
- [5] F. H. M. Koua, Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 3889–3894.
- [6] D. L. Bryce, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8593–8602.
- [7] J. Matysik, Alia, G. Nachtegaal, H. J. van Gorkom, A. J. Hoff, H. J. M. de Groot, *Biochemistry (Mosc.)* **2000**, *39*, 6751–6755.
- [8] S. H. Kim, W. Gregor, J. M. Peloquin, M. Brynda, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7228–7237.
- [9] T. Lohmiller, M. L. Shelby, X. Long, V. K. Yachandra, J. Yano, *J. Phys. Chem. B* **2015**, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b03559.
- [10] V. K. Yachandra, J. Yano, *J. Photochem. Photobiol. B* **2011**, *104*, 51–59.
- [11] F. Bravard, Y. Bretonnière, R. Wietzke, C. Gateau, M. Mazzanti, P. Delangle, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7978–7989.
- [12] Y. Bretonnière, M. Mazzanti, J. Pécaut, F. A. Dunand, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6737–6745.
- [13] A. Pellissier, Y. Bretonnière, N. Chatterton, J. Pécaut, P. Delangle, M. Mazzanti, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3714–3725.
- [14] X. Zeng, D. Coquière, A. Alenda, E. Garrier, T. Prangé, Y. Li, O. Reinaud, I. Jabin, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 6393–6402.
- [15] V. Martin-Diaconescu, M. Gennari, B. Gerey, E. Tsui, J. Kanady, R. Tran, J. Pecaut, D. Maganas, V. Krewald, E. Goure, et al., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1283–1292.
- [16] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *96*, 1748–1756.
- [17] E. C. Constable, in *Prog. Inorg. Chem.* (Ed.: K.D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., **1994**, pp. 67–138.
- [18] A. G. Blackman, *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8*, 107–119.
- [19] G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933–5003.
- [20] J. S. Kanady, E. Y. Tsui, M. W. Day, T. Agapie, *Science* **2011**, *333*, 733–736.
- [21] E. Y. Tsui, T. Agapie, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 10084–10088.
- [22] D. A. Pantazis, W. Ames, N. Cox, W. Lubitz, F. Neese, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2012**, *51*, 9935–9940.
- [23] N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1588–1596.



# Complexes hétéronucléaires de Mn<sup>II</sup>–Ca : synthèse, caractérisation structurale et étude des propriétés électroniques par spectroscopie RPE couplée à des calculs DFT

Une partie des travaux décrits dans ce chapitre ont été publiés dans l'article :

Calcium and heterometallic manganese–calcium complexes supported by tripodal pyridine-carboxylate ligands : structural, EPR and theoretical investigations, *Dalton Transactions*, **2015**, 44, 12757 – 12770.

B. Gerey, M. Gennari, E. Gouré, J. Pécaut, A. Blackman, D. A. Pantazis, F. Neese, F. Molton, J. Fortage, C. Duboc, M.-N. Collomb.



## Table des matières

1 – Introduction.....	99
2 – Synthèse et caractérisation structurale de complexes hétéronucléaires de type Mn <sup>II</sup> -Ca .....	100
2.1 – Complexes [Mn <sup>II</sup> (Htpaa)] (MnH) et [{Mn <sup>II</sup> (tpaa)} <sub>2</sub> {Ca(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (μ-OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }] [Mn <sup>II</sup> (tpaa)] <sub>2</sub> (Mn <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> •2Mn).....	101
2.2 – Complexe [Mn(tpada)ClCa(OH <sub>2</sub> ) <sub>2,67</sub> (MeOH) <sub>2,33</sub> ]Cl (MnCa(Cl)).....	104
3 – Détermination de la nature de l'interaction Mn-N <sub>tert</sub> des complexes Mn <sup>II</sup> -Ca par calculs théoriques .....	106
4 – Détermination des propriétés électroniques des complexes hétéronucléaires Mn <sup>II</sup> -Ca par spectroscopie RPE .....	109
4.1 – Principes de la spectroscopie RPE .....	109
4.2 – Etude des propriétés électroniques des complexes Mn <sup>II</sup> -Ca par spectroscopie RPE et calculs de chimie théorique.....	112
5 – Conclusion .....	117
Bibliographie .....	119





## 1 - Introduction

Lors de l'initiation de ce projet de thèse, encore très peu d'exemples de complexes hétérobimétalliques manganèse-calcium avaient été décrits. En 2010, la littérature ne comptait en effet que six exemples de ce type de complexes dont deux polymères et trois clusters de structures très différentes, à savoir le cluster de nuclearité élevée de Christou,<sup>[1]</sup>  $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_{10}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ca}_2\text{O}_{10}$  à ligands oxo et acétato, et ceux de plus faible nuclearité de Sobota<sup>[2]</sup> et Powell,<sup>[3]</sup>  $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Ca}_2$  et  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{CaO}$ , mais de topologies différentes de celle de l'OEC et dont la structure est maintenue par des ligands multidentates alkoxo. C'est seulement à partir de 2011, conjointement à ce travail de thèse qu'émerge le plus grand nombre de composés et parmi ces derniers, les trois meilleurs modèles structuraux de l'OEC (voir chapitre I).

La structure cristalline du PSII à haute résolution de 1.9 Å a été également publiée en 2011 par Umena<sup>[4]</sup> et a permis d'avoir une image plus précise de l'OEC. De plus cette structure a mis en évidence pour la première fois la présence de quatre molécules d'eau coordonnées au cluster pouvant servir de substrats lors de la formation du dioxygène, ainsi que l'ensemble du réseau de liaisons hydrogène entourant le cluster, ce qui conforte les chemins réactionnels de type PCET (transferts couplés électron-proton) proposés pour l'oxydation de l'eau.

Dans ce contexte, afin de progresser dans la connaissance des propriétés spectroscopiques et catalytiques de l'OEC, l'un des objectifs de cette thèse était de synthétiser de nouvelles familles de complexes hétéro-nucléaires de manganèse-calcium dans un environnement riche en carboxylates et si possible en ligands aquo, comme dans l'OEC, puis d'étudier les propriétés spectroscopiques, électrochimiques et la réactivité de ces espèces.

Pour accéder à ces complexes hétéro-nucléaires, nous avons utilisé les ligands à motifs pyridine-carboxylates décrits dans le chapitre II. D'autres familles de ligands avaient été ciblées, notamment des ligands binucléants dissymétriques mais la synthèse n'a pas pu être finalisée faute de temps. Dans ces ligands multidentates, le socle azoté va former une cavité pouvant accueillir préférentiellement le manganèse et les unités carboxylates devraient favoriser la complexation d'ions alcalino-terreux. Ces unités vont également mimer la sphère de coordination de l'OEC, offrir différents modes de coordination (mono- ou bi-dentate, pontants) et promouvoir la formation de liaisons hydrogène qui pourraient favoriser les réactions PCET.

Etant donné la difficulté représentée par la synthèse de complexes hétéronucléaires de Mn–Ca, les premiers complexes visés, et qui seront décrits dans ce chapitre, incorporeront des ions à l'état d'oxydation +II. Même si de tels complexes Mn(II)–Ca(II) ne miment pas directement les états  $S_0$  à  $S_3$  du cycle de Kok (dans l'hypothèse « haute valence ») ils sont d'intérêt pour la compréhension du mécanisme de formation du cluster naturel. En effet, le

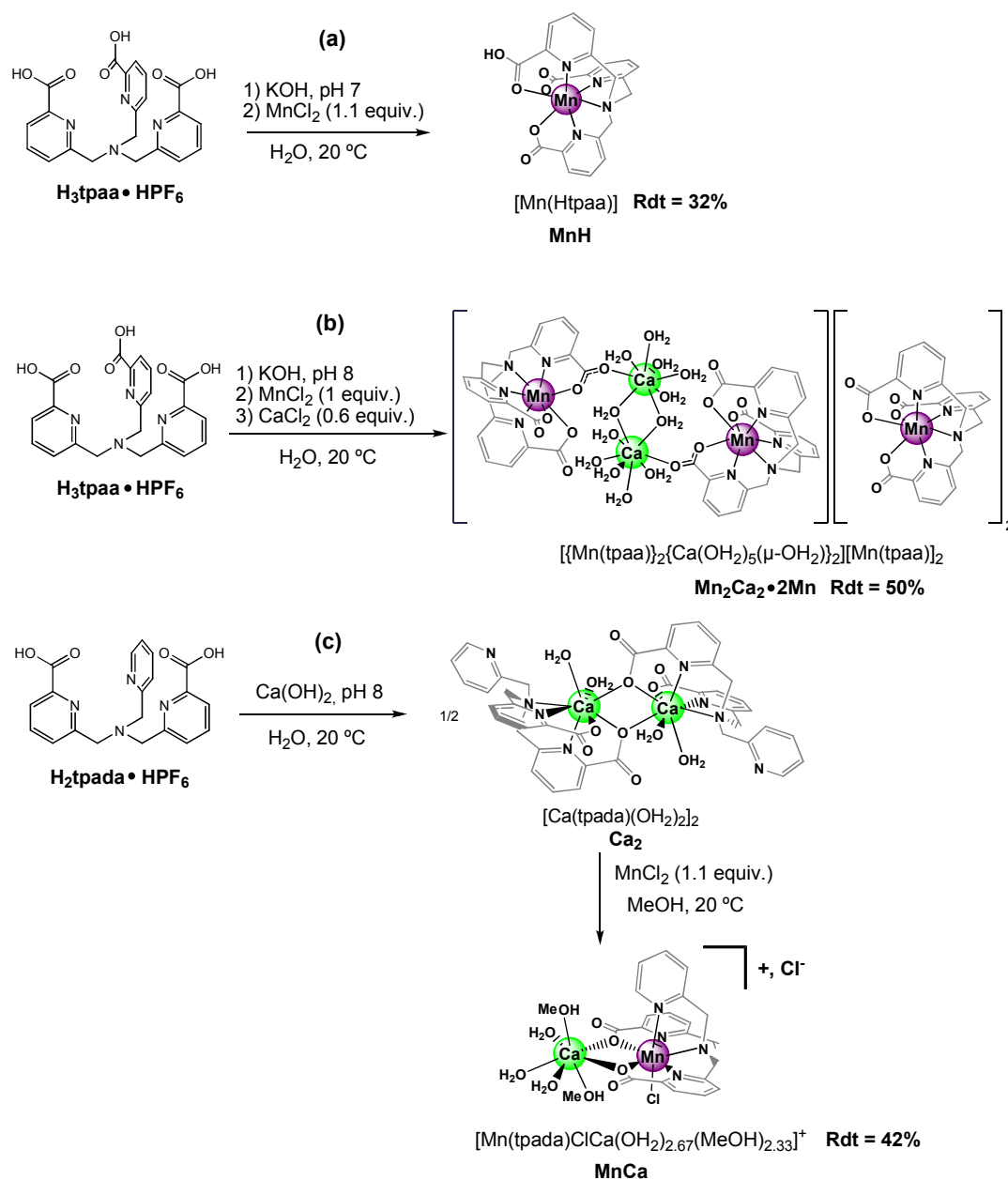
cluster est généré par un procédé dit de « photoactivation » à partir de manganèse à l'état d'oxydation +II, en présence d'ions calcium et chlorure, de l'enzyme sous forme *apo* et sous irradiation lumineuse<sup>[5-7]</sup>. Cette étape est particulièrement importante pour l'activité photosynthétique car, sous flux lumineux solaire constant, le cluster inorganique doit être réparé ou réassemblé toutes les 30 minutes. Il a par ailleurs été montré que le calcium est nécessaire dès les premières étapes de la photoactivation, sans quoi la protéine est capable de lier jusqu'à vingt cations manganèse, résultant en une inhibition de l'activité photocatalytique du photosystème II<sup>[8]</sup>. Il a été postulé que le calcium, à travers un mécanisme de compétition avec le manganèse, permet de contrôler la coordination de ce dernier. En effet, la formation du cluster inorganique du PSII serait principalement orientée par la géométrie des espèces Mn-Ca pontées se formant pendant les premières étapes de la photoactivation<sup>[5,6]</sup>.

Ce chapitre présentera dans un premier temps la synthèse et la description de la structure obtenue par diffraction des rayons X des nouveaux complexes hétéronucléaires de manganèse(II)-calcium qui ont pu être isolés à partir des ligands **H<sub>3</sub>tpaa** et **H<sub>2</sub>tpada** (voir chapitre II). Dans ces complexes, la distribution des liaisons autour des ions Mn<sup>2+</sup> a été aussi étudiée par des calculs de DFT (collaboration avec le MPI de Mühleim) dans le but d'établir avec certitude la coordination entre l'azote de l'amine tertiaire des ligands et les ions Mn<sup>2+</sup>. Les résultats de cette étude seront aussi discutés. Enfin, afin d'évaluer comment le calcium influence la structure électronique des ions Mn<sup>2+</sup> voisins dans ces complexes hétéronucléaires, les propriétés électroniques de ces complexes ont été étudiées par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) combinée à des calculs de chimie théorique. Ces résultats seront décrits dans la dernière partie de ce chapitre.

## 2 - Synthèse et caractérisation structurale de complexes hétéronucléaires de type Mn<sup>II</sup>-Ca

Deux complexes hétéronucléaires de Mn<sup>II</sup>-Ca, le complexe tétranucléaire  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpaa})\}_2\{\text{Ca}(\text{OH}_2)_5(\mu\text{-OH}_2)\}_2]^{2+}$  (**Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**) et le complexe binucléaire  $[\text{Mn}(\text{tpada})\text{ClCa}(\text{OH}_2)_{2.67}(\text{MeOH})_{2.33}]^+$  (**MnCa**) ont été synthétisés, respectivement en milieu aqueux et hydro-organique, à partir des ligands **H<sub>3</sub>tpaa** et **H<sub>2</sub>tpada** (Figure 1). Le complexe tétranucléaire cristallise avec le complexe mononucléaire  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpaa})]^-$  (noté **Mn**). Ce dernier a également pu être isolé sous sa forme monoprotonée,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Htpaa})]$  (**MnH**). Dans les complexes **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>** et **MnCa**, les ions Mn<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> sont pontés via les groupements carboxylates des ligands. Il est à noter que le complexe **MnCa** représente le second exemple de complexe binucléaire Mn-Ca. En effet, le seul autre complexe binucléaire de Mn-Ca synthétique, comportant une unité Mn<sup>III</sup>-(μ-OH)-Ca, a été isolé en 2011 par le groupe de Borovik<sup>[9]</sup>. Ce complexe a d'ailleurs également pu être généré à partir d'un ligand tripodal (voir Chapitre I). Notons que deux autres complexes hétérobinucléaire de Mn<sup>II</sup>-Ca at Mn<sup>II</sup>-Sr

ont pu être isolés à partir du ligand **H<sub>2</sub>tpada**. Ces derniers, possédant une géométrie particulière de type métallomacrocyclique, seront discutés dans le chapitre IV.



**Figure 1** : Synthèse de complexes hétéronucléaires de Mn<sup>II</sup>-Ca à partir des ligands tripodaux **H<sub>3</sub>tpaa** et **H<sub>2</sub>tpada** et du complexe homonucléaire [Mn<sup>II</sup>(Htpaa)] (**MnH**).

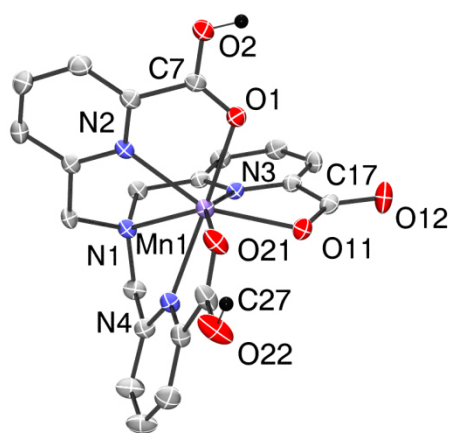
### 2.1 – Complexes [Mn<sup>II</sup>(Htpaa)] (**MnH**) et [[Mn<sup>II</sup>(tpaa)]<sub>2</sub>{Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(μ-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>][Mn<sup>II</sup>(tpaa)]<sub>2</sub> (**Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn**)

Le complexe **MnH**•7H<sub>2</sub>O est synthétisé par réaction du ligand **H<sub>3</sub>tpaa** avec le chlorure de manganèse(II) en milieu aqueux à pH 7-8 (Figure 1(a)). Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente de la solution aqueuse à température ambiante.

D'autre part, la réaction du ligand **H<sub>3</sub>tpaa** avec un mélange de MnCl<sub>2</sub> (1.1 equiv.) et de CaCl<sub>2</sub> (0.6 equiv.) à pH 8 dans l'eau, permet d'obtenir des cristaux du complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn•25H<sub>2</sub>O** après évaporation lente du solvant. Le même composé cristallise si une plus grande quantité de sel de Ca<sup>2+</sup> est ajoutée (1 equiv. par rapport au ligand) attestant la stabilité thermodynamique du complexe.

Comme dans le cas du complexe [Ca(Htpaa)(OH<sub>2</sub>)] (**Ca<sub>1</sub>**) (voir chapitre II), le complexe **MnH•7H<sub>2</sub>O** comporte un ion central Mn<sup>2+</sup> coordonné aux sept atomes donneurs du ligand **Htpaa<sup>2-</sup>** (Figure 2). Sept molécules d'eau de co-cristallisation, partiellement désordonnées, sont également présentes. L'observation des distances C-O du ligand révèle une dissymétrie au niveau des carbones C7 (1.238(3) Å, 1.284(3) Å) et C27 (1.226(3) Å, 1.280(3) Å) par rapport au carbone C17 (1.262(3) Å, 1.244(3) Å, Tableau B.2). En l'absence de contre-anion, et comme il est hautement improbable que le manganèse(II) se soit spontanément réduit en manganèse(I) durant la complexation, ces dissymétries impliquent donc la protonation partielle des positions O(2) et O(22). Ces observations rejoignent celles effectuées pour les complexes **Ca<sub>1</sub>** et [Pb(H<sub>2</sub>tpaa)Cl]<sup>[10]</sup>, où les ligands **Htpaa<sup>2-</sup>** et **H<sub>2</sub>tpaa<sup>-</sup>**, respectivement, contiennent à la fois des carboxylates protonés et non-protonés liés aux cations Ca<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup>.

La géométrie de l'ion Mn<sup>2+</sup> peut être décrite comme octaédrique à face coiffée distordue. L'azote N(1) de l'amine tertiaire, en tant que coiffe de l'octaèdre, repose sur le pseudo-axe de symétrie 3 passant par le cation Mn<sup>2+</sup> (Figure 2).



**Figure 2** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité du complexe **MnH**. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

La longueur de liaison Mn-N<sub>tert</sub> est la plus longue (2.523(2) Å) de toutes les liaisons métal-ligand (Tableau 1). La distance Mn(1)-O(11) est plus courte que les liaisons Mn(1)-O(1) et Mn(1)-O(21) d'environ 0.09 Å (Tableau B.2), ce qui est cohérent avec la protonation partielle des oxygènes O(2) et O(22).

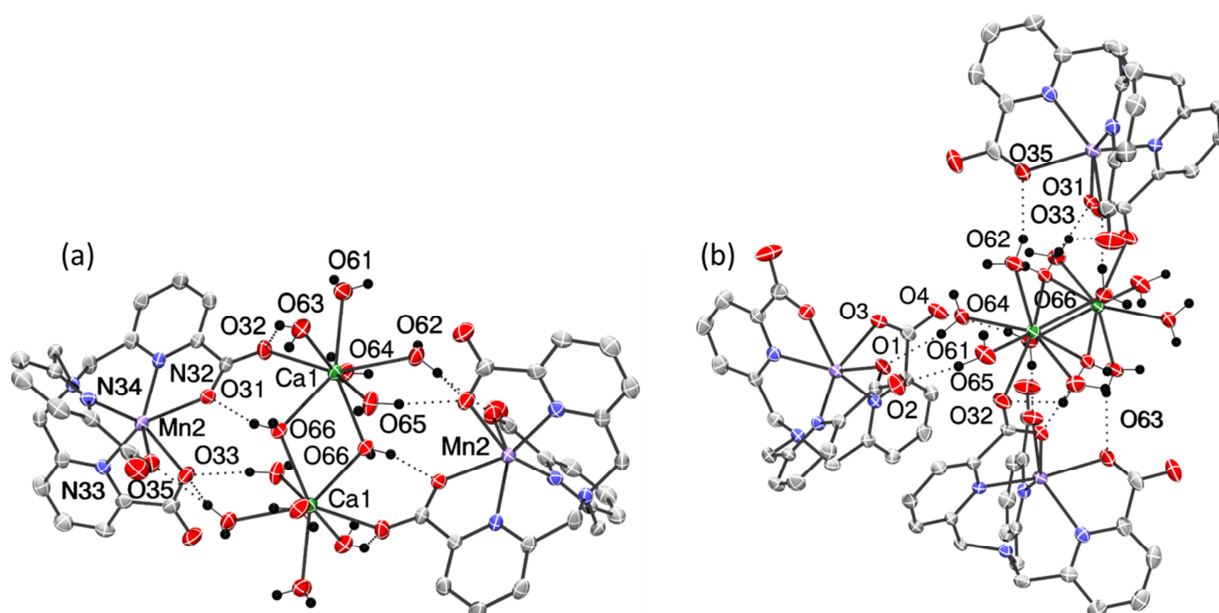
Le complexe hétéronucléaire **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn•25H<sub>2</sub>O** est constitué d'un dication tétranucléaire centrosymétrique  $[\{Mn(tpaa)\}_2\{Ca(OH_2)_5(\mu-OH_2)\}_2]^{2+}$  dans lequel deux espèces anioniques [Mn(tpaa)]<sup>-</sup> sont pontées par une unité dimérique  $[\{Ca(OH_2)_5(\mu-OH_2)\}_2]^{4+}$  par l'intermédiaire

de ponts  $\mu_{1,3}$ -carboxylato (Figure 3(a)) ainsi que de deux anions  $[\text{Mn}(\text{tpaa})]^-$  qui compensent les charges positives.

**Tableau 1** : Sélection de longueurs de liaisons (Å) et angles (deg) pour les complexes  $\text{MnH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\cdot 2\text{Mn}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (dication  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$  et anion  $\text{Mn}$ ) et  $\text{MnCa}\cdot 1.67\text{MeOH}\cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$ .

MnH		Mn (dans $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\cdot 2\text{Mn}$ )		$\text{Mn}_2\text{Ca}_2$ (dans $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\cdot 2\text{Mn}$ )		MnCa	
Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.240(2)	Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.251(3)	Mn(2)-N(32) <sub>py</sub>	2.297(3)	Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.226(2)
Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.226(2)	Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.262(3)	Mn(2)-N(33) <sub>py</sub>	2.307(3)	Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.245(2)
Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.233(2)	Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.287(3)	Mn(2)-N(34) <sub>py</sub>	2.323(3)	Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.269(2)
Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.523(2)	Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.612(2)	Mn(2)-N(31) <sub>tert</sub>	2.627(2)	Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.466(2)
Mn(1)-O(11) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.224(2)	Mn(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.233(2)	Mn(2)-O(31) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.257(2)	Mn(1)-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.265(2)
Mn(1)-O(1) <sub>COOH</sub>	2.307(2)	Mn(1)-O(3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.260(2)	Mn(2)-O(33) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.226(2)	Mn(1)-O(3) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.280(2)
Mn(1)-O(21) <sub>COOH</sub>	2.314(2)	Mn(1)-O(5) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.251(2)	Mn(2)-O(35) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.230(2)	Mn(1)-Cl(1)	2.526(1)
				Ca(1)-O(32) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.428(3)	Ca(1)-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.465(2)
				Ca(1)-O(61) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.472(3)	Ca(1)-O(3) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.481(2)
				Ca(1)-O(62) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.470(3)	Ca(1)-O(21) <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	2.410(2)
				Ca(1)-O(63) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.476(3)	Ca(1)-O(22) <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>	2.364(2)
				Ca(1)-O(64) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.427(2)	Ca(1)-O(23) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.337(3)
				Ca(1)-O(65) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.487(3)	Ca(1)-O(25) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.381(2)
				Ca(1)-O(66) <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.482(2)	Ca(1)-O(26) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.355(2)
				Ca(1)-O(66#) <sub>μ-H<sub>2</sub>O</sub>	2.530(2)		

# = -x, -y, -z+1



**Figure 3** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité (a) de l'unité tétranucléaire  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$  et du réseau de liaisons hydrogène correspondant (b) de l'unité  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$  associée à un anion  $\text{Mn}$  via des liaisons hydrogène. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

Contrairement au complexe **MnH**, le ligand **tpaa**<sup>3-</sup> est entièrement déprotoné pour le complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn**, ce qui est confirmé par les longueurs de liaison C-O (Tableaux B.3 et B.4).

Tous les cations Mn<sup>2+</sup> de l'unité asymétrique peuvent être considérés comme heptacoordinés, liés aux sept atomes donneurs du ligand **tpaa**<sup>3-</sup> dans une géométrie octaédrique à face coiffée distordue. En effet, malgré les distances Mn-N<sub>tert</sub> relativement longues (2.612(2) Å et 2.627(2) Å pour **Mn** et **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**, respectivement) la présence d'une liaison entre les deux atomes est fortement soutenue par les calculs théoriques (voir section 3).

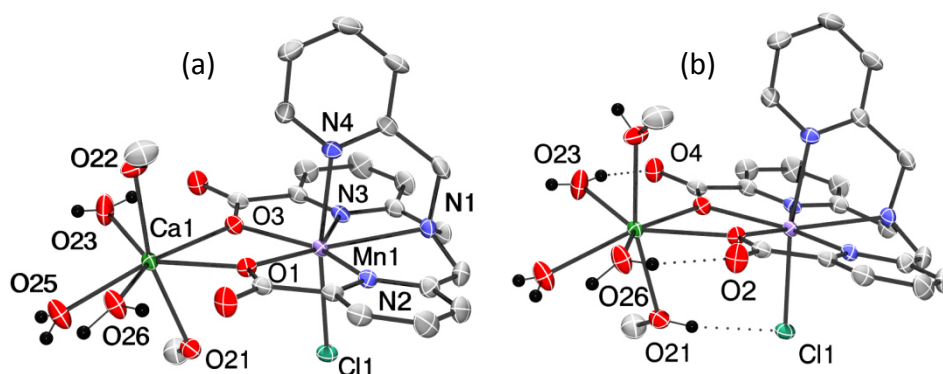
L'environnement du cation Mn<sup>2+</sup> dans l'unité anionique [Mn<sup>II</sup>(tpaa)]<sup>+</sup> est similaire à celui de l'unité tétranucléaire [{Mn(tpaa)}<sub>2</sub>{Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(μ-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Néanmoins, les distances Mn-N<sub>py</sub> sont très légèrement plus longues pour le dication **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>** par rapport à l'anion **Mn** (respectivement 2.309(11) Å et 2.267(15) Å), et les distances Mn-O similaires pour les carboxylates non pontants (respectivement 2.228(2) Å et 2.248(11) Å) (Tableaux 1, B.3 et B.4). Par conséquent, la présence d'un cation Ca<sup>2+</sup> coordonné via un pont μ<sub>1,3</sub>-carboxylato au cation Mn<sup>2+</sup> n'induit que de faibles changements structuraux dans l'environnement du Mn<sup>2+</sup>. Les ions calcium sont liés à huit atomes d'oxygène provenant de cinq ligands aquo terminaux, ainsi que deux ligands aquo et un groupement carboxylate pontants, dans une géométrie antiprismatique carrée. Les distances Ca-O (2.47(3) Å) sont comparables aux complexes homonucléaires de calcium avec les longueurs les plus longues correspondant aux ligands aquo pontants, et la plus courte correspondant à la liaison Ca-O<sub>μCOO</sub> (voir chapitre II). La distance intermétallique Ca...Ca est de 4.0335 Å, tandis que les deux distances Mn...Ca sont de 5.807 Å et 6.113 Å au sein de la structure tétranucléaire. Les ligands aquo liés au calcium participent à un large réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires avec les atomes d'oxygène provenant des carboxylates du ligand **tpaa**<sup>3-</sup> de l'unité tétranucléaire ou de l'unité anionique (Figure 3(b) et tableau B.5). Ce réseau de liaisons hydrogène contribue à la stabilisation de l'unité tétranucléaire. Ce complexe souligne la plus forte affinité du ligand **tpaa**<sup>3-</sup> pour les cations de métaux de transition tels que le manganèse(II), plutôt que pour des métaux à couche de valence complète, bien que le calcium demeure coordonné au ligand **tpaa**<sup>3-</sup> par un carboxylate pontant.

## 2.2 – Complexe [Mn(tpada)ClCa(OH<sub>2</sub>)<sub>2.67</sub>(MeOH)<sub>2.33</sub>]Cl (MnCa(Cl))

Le complexe **MnCa(Cl)·1.67MeOH·0.84H<sub>2</sub>O** a été synthétisé par l'addition de chlorure de manganèse(II) (1,1 équivalent par rapport au ligand **H<sub>2</sub>tpada**) dans une solution méthanolique du complexe **Ca<sub>2</sub>** (Figure 1(c)). Pour maintenir les ligands aquo dans la sphère de coordination du calcium, quelques gouttes d'eau ont été ajoutées, et des monocristaux

ont pu être obtenus par diffusion lente d'éther diisopropylique dans la solution. Comme pour le complexe tétranucléaire  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$  décrit précédemment ce complexe est cationique. En conséquence, dans les deux cas, l'électroneutralité n'est pas la seule raison pouvant mener à la coordination du calcium au complexe de manganèse.

La structure du complexe **MnCa** consiste en une unité binucléaire dans laquelle les cations  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont liés par les deux carboxylates du ligand  $\text{tpada}^{2-}$  via des ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato (Figure 4(a)).



**Figure 4** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité du complexe **MnCa** ; vue (a) de l'unité  $[\text{Mn}(\text{tpada})\text{ClCa}(\text{OH})_2(\text{MeOH})_2]^+$  et (b) du réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires du complexe. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

La charge monocationique de l'unité dinucléaire est compensée par la présence d'un contre-anion chlorure. La présence de seulement deux anions chlorure, l'un coordonné au cation  $\text{Mn}^{2+}$ , et l'autre libre, suggère que le ligand  $\text{tpada}^{2-}$  est entièrement déprotoné. Le cation  $\text{Mn}^{2+}$  est coordonné aux sept atomes donneurs du ligand dans une géométrie de type bipyramide à base pentagonale. Les quatre atomes coordonnant des picolines N(2), O(1), N(3) et O(3) constituent, avec l'amine tertiaire N(1) le plan de la bipyramide, et les positions axiales sont occupées respectivement par le donneur N(4) provenant du groupement pyridyl du ligand et par l'anion chlorure. Comme il a été constaté précédemment, la liaison  $\text{Mn}-\text{N}_{\text{tert}}$  est plus longue que les distances moyennes  $\text{Mn}-\text{N}_{\text{py}}$  et  $\text{Mn}-\text{O}$  (2.466(2) Å et respectivement 2.247(18) Å et 2.272(8) Å, Tableaux 1 et B.6).

Le cation  $\text{Ca}^{2+}$  est coordonné par sept atomes d'oxygène dont deux proviennent des ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato, trois de ligands aquo, et deux de ligands méthanol. La structure obtenue par diffraction des rayons X montre également un désordre entre un ligand aquo et un ligand méthanol sur l'un des sites de coordination (O(23)). La géométrie du site du calcium peut être décrite comme une bipyramide à base pentagonale distordue. Le plan équatorial est constitué des deux carboxylates, de deux ligands aquo, et est complété par le site désordonné méthanol/eau. Le ligand aquo O(25) est situé légèrement en dessous de ce plan. Les positions axiales sont occupées par les deux ligands méthanol non désordonnés. Les distances  $\text{Ca}-\text{O}$  sont comprises entre 2.337(3) Å et 2.481(2) Å, les distances les plus longues correspondant aux liaisons  $\text{Ca}-\text{O}_{\text{COO}^-}$  (Tableau 1).



A l'inverse des structures décrites précédemment possédant des ligands aquo, ce complexe ne présente qu'un réseau limité de liaisons hydrogène (Tableau B.7). Seuls les ligands aquo équatoriaux étant impliqués dans des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les carboxylates du ligand **tpada**<sup>2-</sup>. Néanmoins, d'autres liaisons hydrogène intermoléculaires sont présentes impliquant le contre-anion chlorure ainsi que les molécules de méthanol et d'eau co-cristallisées, assurant la stabilité globale de la structure (Figure 4(b)). Comme pour le complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**, le cation Ca<sup>2+</sup>, qui était coordiné par le ligand tripodal, a été substitué par le cation Mn<sup>2+</sup> (Figure 1(c)). Cependant, comme dans le cas du complexe précédent, le calcium reste coordiné au ligand ancillaire par les deux carboxylates. De plus, dans ce complexe binucléaire, le calcium reste plus fortement lié au manganèse, puisque la coordination implique deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato au lieu d'un seul pont  $\mu_{1,3}$ -carboxylato pour le complexe tétranucléaire **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**.

En cohérence avec une interaction Ca<sup>2+</sup>- $\mu_{\text{COO}^-}$  plus forte dans le complexe **MnCa**, les distances Mn(1)-O(1) $_{\mu\text{COO}}$  et Mn(1)-O(3) $_{\mu\text{COO}}$  (respectivement 2.265(2) Å et 2.280(2) Å) dans **MnCa** sont légèrement plus longues que la distance Mn(2)-O(31) $_{\mu\text{COO}}$  (2.257(2) Å) dans **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**. Cette plus forte interaction Mn<sup>II</sup>-Ca pourrait avoir une influence sur les paramètres électroniques du manganèse(II), comme le montreront les études par spectroscopie RPE (voir partie 4).

### 3 - Détermination de la nature de l'interaction Mn-N<sub>tert</sub> des complexes Mn<sup>II</sup>-Ca par calculs théoriques

L'environnement particulier du cation Mn<sup>2+</sup> dans les complexes **MnCa**, **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn** et **MnH**, plus particulièrement, la distance inhabituellement longue entre l'ion Mn<sup>2+</sup> et l'atome d'azote de l'amine tertiaire (N<sub>tert</sub>) des ligands **tpada**<sup>2-</sup> et **tpaa**<sup>3-</sup> (respectivement 2.466(2) Å, 2.619(8) Å et 2.523(2) Å, Tableau 1) nous amène à nous poser la question du nombre de coordination du manganèse(II), à savoir, s'agit-il de véritables complexes heptacoordinés ou non. Pour répondre à cette question, des calculs de chimie quantique ont été réalisés par Dimitrios A. Pantazis du MPI de Mülheim afin d'analyser la nature de l'interaction de liaison et la topologie de la densité électronique dans les deux complexes hétéronucléaires, **MnCa** et **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**.

Pour aborder ce problème la première méthode qui a été utilisée est basée sur les ordres de liaison de Mayer (« Mayer bond orders », MBOs)<sup>[11,12]</sup> qui sont dérivés d'une analyse de la population de la fonction d'onde. Les MBOs peuvent être proche des ordres de liaison empiriques attendus pour des composés simples du groupe principal, mais ils dévient fortement des valeurs entières pour les complexes de métaux de transition, où ils servent dans ce cas d'indicateurs de la distribution des interactions de liaison autour du centre

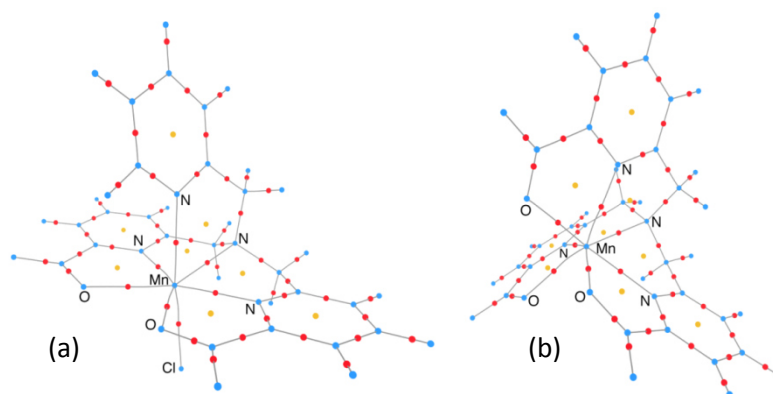
métallique. Dans notre cas, les calculs DFT sont cohérents avec l'attribution de liaisons Mn-N<sub>tert</sub>, avec des MBOs calculés de 0.32 et 0.38, respectivement. Ces valeurs suggèrent néanmoins des interactions faibles comparées aux valeurs moyennes pour les ordres de liaison Mn-N<sub>py</sub> (respectivement de 0.64 et 0.56 pour les deux complexes) mais elles sont similaires aux valeurs obtenues pour les liaisons Mn-O (0.34 et 0.36 pour le ligand **tpada**<sup>2-</sup> et 0.35-0.50 pour le ligand **tpaa**<sup>3-</sup>).

Les MBOs étant légèrement sensibles au choix de la base de calcul, il a donc été utile d'examiner une définition alternative basée sur le concept d'atomes « flous », c'est-à-dire sur la séparation de l'espace tridimensionnel en régions atomiques précisément délimitées<sup>[13]</sup>. Les ordres de liaison flous (« Fuzzy Bond Orders », FBOs) ont été calculés en utilisant la méthode d'intégration de Becke<sup>[14]</sup>. Pour le complexe **MnCa**, les FBOs calculés sont de 0.63 pour la liaison Mn-N<sub>tert</sub> et d'environ 0.93 en moyenne pour les liaisons Mn-N<sub>py</sub>, alors que les valeurs correspondantes pour le complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>** sont respectivement de 0.51 et 0.88 (les valeurs moyennes des FBOs pour les liaisons Mn-O étant respectivement de 0.83 et 0.93 pour les deux complexes).

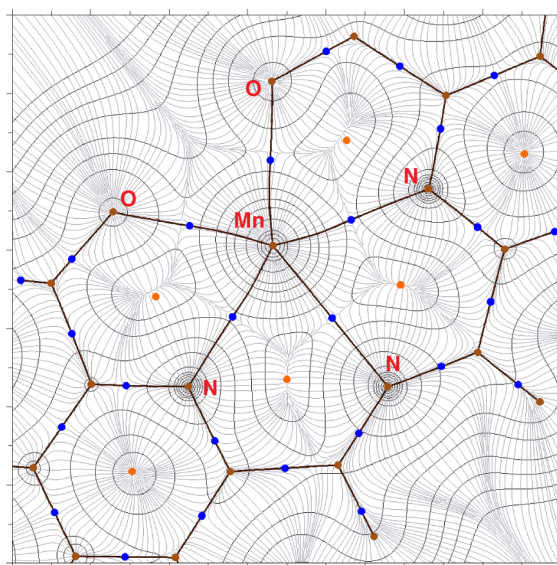
De part la nature des complexes de coordination, il n'est pas possible de définir de limites claires aux ordres de liaison, contrairement au composés du groupe principal qui présentent des ordres proche des valeurs formelles. Il n'est donc possible que de comparer entre elles les valeurs obtenues pour un même complexe. Ici, malgré les écarts numériques attendus par l'utilisation de ces deux approches différentes, les deux méthodes sont en accord sur l'amplitude relative des indices de liaison, les liaisons Mn-N<sub>tert</sub> étant d'un ordre plus faible que celui des liaisons Mn-N<sub>py</sub>, mais cependant loin d'être négligeable. Par conséquent, malgré les longues distances Mn-N<sub>tert</sub>, les ordres de liaison calculés sont en faveur de la présence d'une liaison Mn-N<sub>tert</sub>.

Une approche complémentaire est offerte par l'analyse topologique de la densité électronique suivant la théorie quantique des atomes dans les molécules (« Quantum theory of atoms in molecules », QTAIM)<sup>[15]</sup>. Cette analyse détermine des points critiques dans la densité électronique, *i.e.* les points où la norme du gradient de densité est nulle. Les points critiques sont classés selon le nombre de valeurs propres négatives de la matrice Hessienne ; les points de plus grande importance sont les maxima locaux possédant trois valeurs propres négatives, qui sont identifiés comme points critiques nucléaires (« nuclear critical points », NCPs) et les cols, possédant deux valeurs propres négatives, qui sont nommés points critiques de liaison (« bond critical point », BCPs) car ils apparaissent généralement entre des paires d'atomes attracteurs. Le chemin de gradient maximal qui relie un BCP avec ses deux NCPs associés est défini comme un « chemin de liaison » et est généralement considéré comme représentatif d'une interaction de liaison entre les noyaux correspondants. L'assemblage de l'ensemble des chemins de liaison permet de reconstituer le « graphique moléculaire » d'une molécule. Les deux complexes étudiés ont pu être représentés sous forme de graphique moléculaire (Figures 5 et 6). Ces analyses ont permis de localiser des

BCPs entre les atomes Mn et N<sub>tert</sub> dans la densité électronique calculée pour les deux complexes, et montre ainsi clairement la présence de sept chemins de liaison impliquant l'ion Mn<sup>2+</sup>. Enfin, nous pouvons noter que le Laplacien de la densité électronique est négatif pour tous les BCPs correspondant à des liaisons Mn-N, suggérant ainsi que la nature des interactions est la même, soit covalente à la fois pour les liaisons Mn-N<sub>tert</sub> et Mn-N<sub>py</sub>.



**Figure 5 :** Graphiques moléculaires partiels dérivés de l'analyse topologique de la densité électronique du (a) complexe **MnCa** et (b) du complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**. Les points critiques nucléaires (NCPs) sont représentés en bleu, les points critiques de liaison (BCPs) en rouge et les points critiques de cycles en jaune. Les chemins de liaison reliant les NCPs et les BCPs sont tracés en gris.



**Figure 6 :** Graphique de la densité électronique au sein du plan équatorial de l'ion Mn<sup>2+</sup> du complexe **MnCa**. La topologie de la densité électronique reflète la présence de cinq interactions liantes au sein du plan et confirme la géométrie de coordination de type bipyramide à base pentagonale assignée à cet ion.

## 4 - Détermination des propriétés électroniques des complexes hétéronucléaires Mn<sup>II</sup>-Ca par spectroscopie RPE

La spectroscopie de résonance magnétique électronique (RPE) suit les mêmes principes que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), la différence résidant dans la nature de l'objet sondé : le spin nucléaire pour la spectroscopie RMN, et le spin électronique pour la spectroscopie RPE.

Cette méthode permet seulement l'analyse d'échantillons paramagnétiques (possédant un ou plusieurs électrons non appariés), et se limite par conséquent à l'étude d'espèces radicalaires et à la plupart des métaux de transition. Avant d'aborder l'analyse des résultats expérimentaux, les principes de la spectroscopie RPE et son application à l'ion Mn(II) seront rappelés.

### 4.1 – Principes de la spectroscopie RPE

Trois principes gouvernent la spectroscopie RPE : l'effet Zeeman électronique, l'interaction hyperfine, et la levée de dégénérescence en champ nul.

L'effet Zeeman provient de l'interaction entre le moment magnétique électronique  $\mu_e$  et le champ magnétique appliqué à l'échantillon  $B_0$ . Il est représenté par l'opérateur Hamiltonien suivant (équation 1) :

$$\hat{H} = \mu_B \hat{B}_0 [g] \hat{S} \quad (1)$$

Avec  $\mu_B$  le magnéton de Bohr,  $[g]$  le tenseur correspondant au facteur de Landé, et  $S$  l'opérateur hamiltonien associé au spin électronique.

Dans le cas d'une espèce de spin  $S = \frac{1}{2}$ , et en l'absence de champ magnétique  $B_0$ , les deux niveaux de Zeeman  $m_S$  ( $-S \leq m_S \leq +S$ , avec  $2S+1$  valeurs) correspondant à  $m_S = \pm \frac{1}{2}$  sont de même énergie. Ils sont dit « dégénérés ». Mais lorsqu'un champ magnétique externe  $B_0$  est appliqué, sous l'effet Zeeman, cette dégénérescence est levée et l'énergie de chacun de ces niveaux peut être calculée suivant l'équation (2).

$$E_{(m_S)} = [g] \mu_B m_S B_0 \quad (2)$$

Lorsque l'énergie  $h\nu$  du champ magnétique  $B_0$  correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux de Zeeman, l'énergie est absorbée, conduisant à un phénomène de résonance. Néanmoins ce phénomène d'absorption ne peut se produire que si les deux niveaux de Zeeman sont strictement séparés d'une unité.

Un second type d'interaction intervient ensuite, complexifiant le spectre observé. Il s'agit de l'interaction hyperfine qui, dans notre cas, ne sera observée qu'en solution gelée, et ne sera pas analysée. Cette interaction provient du couplage entre le spin électronique et un spin

nucléaire, dans notre cas, il s'agira principalement de l'interaction avec le spin nucléaire du  $^{55}\text{Mn}$  ( $I = 5/2$ ) et du  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ). Pour que cette interaction ait lieu, il est nécessaire que la densité de spin soit non nulle sur l'atome présentant un spin nucléaire. En présence d'un champ magnétique externe, l'Hamiltonien s'écrit alors suivant l'équation 3,

$$\hat{H} = \mu_B \hat{B}_0 [g] \hat{S} + \hat{S} [a] \hat{I} \quad (3)$$

avec [a] le tenseur hyperfin et I l'hamiltonien correspondant au spin nucléaire. Parallèlement aux niveaux  $m_s$ , le spin I est représenté par  $2I+1$  niveaux  $m_I$ . Les différents niveaux d'énergie sont alors définis selon les deux nombres quantiques  $m_s$  et  $m_I$  dans l'équation (4).

$$E_{(m_s, m_I)} = [g] \mu_B m_s B_0 + [a] m_s m_I \quad (4)$$

Les transitions observées dans le cas d'une espèce présentant une interaction hyperfine sont plus nombreuses et leur nombre sera de  $2S(2I+1)$  raies. Ces transitions doivent, pour être observées, répondre à deux conditions : comme précédemment, les niveaux  $m_s$  doivent être séparés d'une unité ( $\Delta m_s = \pm 1$ ) et les niveaux  $m_I$  doivent être identiques ( $\Delta m_I = 0$ ).

Un troisième effet intervient dans le cas d'une espèce ou le spin est supérieur à  $S = 1/2$ . Dans ce cas, les niveaux de Zeeman sont alors partiellement dégénérés en l'absence de champ magnétique  $B_0$ . Ce phénomène est appelé levée de dégénérescence en champ nul (Zero-Field Splitting, ZFS) ou écart en champ nul, et provient du couplage spin-orbite (interaction entre le champ magnétique produit par la rotation de l'électron et son spin). Le ZFS est décrit par un opérateur Hamiltonien spécifique (équation 5) :

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S} [D] \hat{S} \quad (5)$$

[D] est le tenseur du ZFS, et il est défini par deux paramètres :  $D$ , le paramètre axial, et  $E$ , le paramètre rhombique. Le système d'équations (6) permet de définir ces deux paramètres.

$$D = 3 D_z/2 ; E = (D_x - D_y)/2 ; -1/3 \leq E/D \leq 1/3 \quad (6)$$

$$D_x = E - D/3 ; D_y = -E - D/3 ; D_z = 2D/3$$

Le rapport  $E/D$  permet de définir la symétrie du système étudié. En effet, si  $E/D$  est nul, le paramètre rhombique  $E$  est nul, et le système est donc de symétrie axiale. A l'inverse, si le rapport  $E/D = \pm 1/3$ , on est dans le cas d'une symétrie rhombique.

En ce qui nous concerne, nous allons étudier et chercher à déterminer les paramètres électroniques  $E$  et  $D$  pour l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ . Cet ion possède une couche de valence  $3d^5$ , et il est le plus souvent dans une configuration haut spin  $S = 5/2$ . On observera donc trois niveaux de Zeeman partiellement dégénérés en champ nul :  $m_s = \pm 1/2$ ,  $m_s = \pm 3/2$  et  $m_s = \pm 5/2$ . La fréquence de la bande X ( $\approx 9.4$  GHz) est souvent insuffisante pour bien séparer les différents niveaux  $m_s$  et ne permet donc généralement pas une analyse claire du spectre. Il est donc nécessaire de travailler à plus haut champ via l'utilisation de la bande Q ( $\approx 35$  GHz), qui

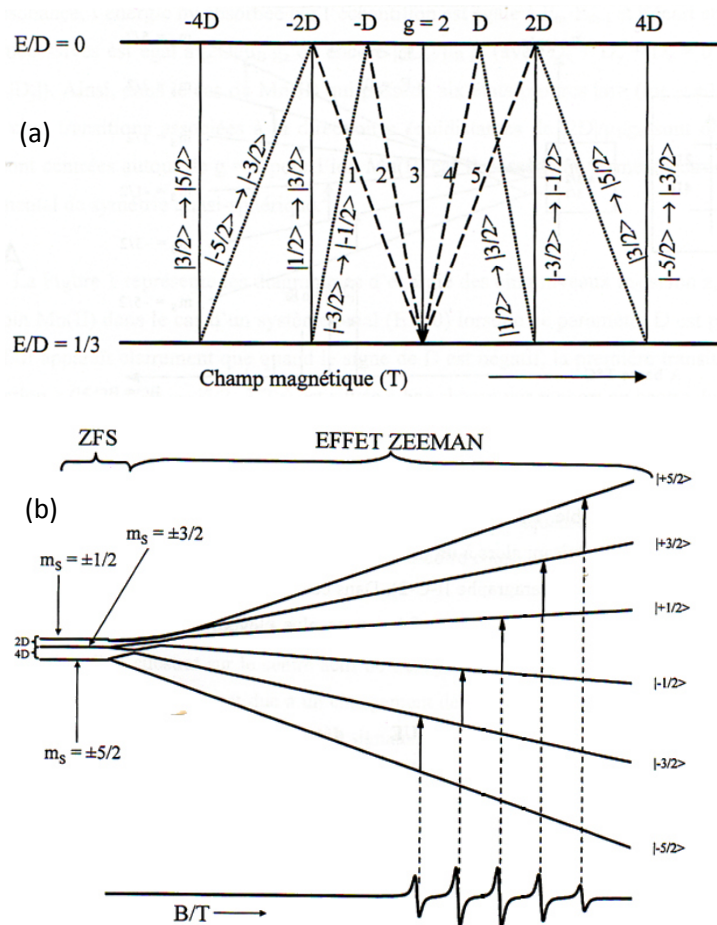
permet d'atteindre la condition de limite à haut champ, ce qui signifie que la valeur de  $D$  est très faible devant la valeur du quantum d'énergie fourni par le spectromètre.

Pour déterminer les paramètres électroniques des espèces étudiées, nous avons utilisé l'Hamiltonien décrit dans l'équation 7 pour simuler les spectres RPE obtenus.

$$\hat{H} = \mu_B \hat{B}_0 [g] \hat{S} + D(\hat{S}_z^2 - 1/3 \hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (7)$$

L'équation (7) ne comporte que les membres décrivant l'effet Zeeman électronique (terme en  $[g]$ ) et l'écart en champ nul (termes en  $D$  et  $E$ ), et non l'interaction hyperfine, pour deux raisons. En premier lieu, les spectres obtenus en bande Q sont des spectres de poudre, or, en poudre, on ne peut pas observer l'interaction hyperfine, cette dernière étant masquée par l'élargissement des raies causées par des interactions dipolaires entre les différents centres Mn(II). Mais surtout, les interactions hyperfines ( $[a]m_S m_I$ ) étant indépendantes du champ magnétique appliqué  $B_0$ , le spectre en bande Q est dominé par l'effet Zeeman.

Le paramètre  $D$ , et par conséquent le paramètre  $E$ , peuvent être estimés expérimentalement pour servir de base lors des simulations de spectres. En effet, la Figure 7(a) représente les différentes transitions observées selon chacun des trois axes ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ) et leurs variations en fonction du champ magnétique appliqué et du rapport  $E/D$ <sup>[16,17]</sup>.



**Figure 7** : (a) diagramme des transitions pour un ion  $Mn^{2+}$  selon le champ magnétique et la valeur du rapport  $E/D$  ( $E$  et  $D$  positif). Pointillés : transitions selon l'axe  $x$ , tirets, selon  $y$ , traits pleins : selon  $z$ . 1 :  $|-5/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$ ; 2 :  $|-3/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$ ; 3 :  $|-1/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$   $x$ ,  $y$  et  $z$ ; 4 :  $|1/2\rangle \rightarrow |3/2\rangle$ ; 5 :  $|3/2\rangle \rightarrow |5/2\rangle$ .<sup>[16]</sup> (b) diagramme des niveaux d'énergie après ZFS et après effet Zeeman d'un ion  $Mn^{2+}$  possédant un  $D$  négatif, et représentation du spectre RPE correspondant lorsque  $B_0$  est aligné sur l'axe  $z$ . Diagrammes extraits de la thèse de C. Mantel<sup>[17]</sup>.

Puisqu'il est possible de d'effectuer une estimation de la valeur de  $D$  selon les positions des transitions  $|-5/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$  et  $|3/2\rangle \rightarrow |5/2\rangle$ , ces dernières étant situées à  $\pm 4D$  de part et d'autres de la transition située à  $g = 2$  selon le signe de  $D$ . Il est ensuite possible d'estimer la valeur du rapport  $E/D$  par le nombre de transitions observables sur le spectre. La Figure 7(b) représente les effets de levée de dégénérescence en champ nulle ainsi que l'effet Zeeman électronique, et le spectre en résultant, pour une valeur de  $D$  négative et un paramètre  $E$  négatif. Il est intéressant de noter que le spectre obtenu correspond à la première dérivée du phénomène d'absorption.

Enfin, il est important de noter que deux modes de résonance existent : le mode perpendiculaire et le mode parallèle. Le mode perpendiculaire est le plus courant et permet de détecter les spins demi-entiers, mais cependant, les spins entiers restent silencieux dans ce mode. Pour détecter ce type d'espèce il est alors nécessaire d'utiliser une cavité permettant d'avoir  $B_0$  parallèle à  $B_1$  pour observer une résonance.

#### 4.2 – Etude des propriétés électroniques des complexes $Mn^{II}$ -Ca par spectroscopie RPE et calculs de chimie théorique

Les propriétés électroniques des complexes hétéronucléaires  $Mn_2Ca_2 \cdot 2Mn$  et  $MnCa$  impliquant des cations  $Mn^{2+}$  heptacoordinés à sphère de coordination  $N_4O_3$  et  $N_4O_2Cl$ , respectivement, ont été analysés par spectroscopie RPE ainsi que par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Pour les complexes de manganèse(II) heptacoordinés, une valeur de  $D$  inférieure à  $0.137 \text{ cm}^{-1}$  est attendue (Tableau 2)<sup>[18-20]</sup>. En conséquence, les spectres RPE de poudre en bande X et Q des complexes ont été enregistrés entre 5 K et 298 K (Figures 8 et 9).

**Tableau 2** : Paramètres ZFS expérimentaux ( $D$  en  $\text{cm}^{-1}$  et  $E/D$ ) de complexes  $Mn^{II}$  heptacoordinés.

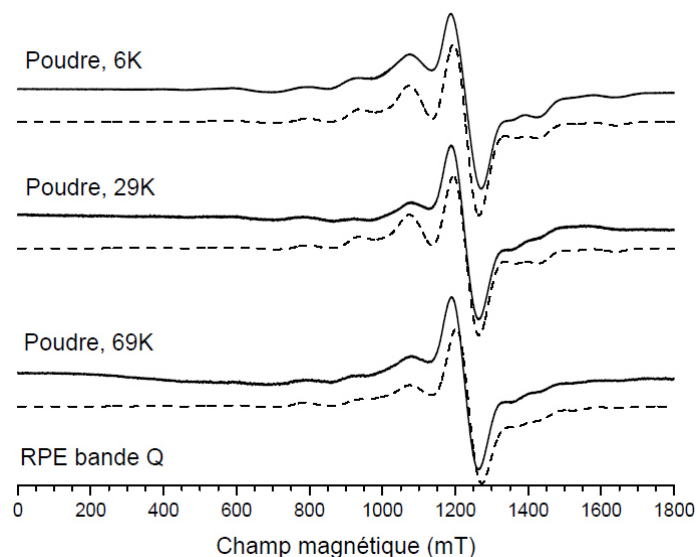
Complexe	Sphère coord.	$D_{exp}$ <sup>[a]</sup>	$E/D_{exp}$	ref
<b>MnCa (poudre)</b>	<b><math>N_4O_2Cl</math></b>	<b>-0.098</b>	<b>0.133</b>	[23]
<b><math>Mn_2Ca_2 \cdot 2Mn</math> (poudre)</b>	<b><math>N_4O_3</math></b>	<b>0.045</b>	<b>0.200</b>	[23]
$[Mn(L^2_6)(OH_2)]^{[b]}$	$N_6O$	-0.127	0	[24]
$[Mn(L)(OH_2)](ClO_4)_2^{[c]}$	$N_5O_2$	0.137	0.093	[20]
$[Mn(terpy)(NO_3)_2(OH_2)]^{[d]}$	$N_3O_4$	-0.068	0.147	[19,25]
$[Mn(bpea)(NO_3)_2]^{[e]}$	$N_3O_4$	+0.086	0.093	[19,25]

[a] Le signe de  $D$  est indiqué lorsqu'il a pu être déterminé. [b] ( $L^2_6 = N,N,N',N'$ -tetra(2-pyridylmethyl)ethane-1,2-diamine. [c]  $L = N,N,N'$ -tris(2-methylpyridyl)- $N'$ -hydroxyethyl-ethylenediamine. [d] terpy = 2,2',6',2''-terpyridine. [e] bpea =  $N,N$ -bis(2-pyridylmethyl)ethylamine.

Bien qu'à la fréquence de la bande X (9.4 GHz) les spectres RPE soient délicats à analyser, à la fréquence de la bande Q, l'analyse est simplifiée par l'atteinte de la condition de limite à haut champ – *i.e.* la valeur de  $D$  est bien plus faible que l'énergie du quantum micro-onde fourni par le spectromètre :  $h\nu = 1.2 \text{ cm}^{-1}$  en bande Q). Les paramètres de ZFS (« zero-field splitting », levée de dégénérescence en champ nul) peuvent ainsi être estimés directement depuis le spectre RPE en bande Q car la forme de spectre ne dépend plus que du ZFS et non de l'anisotropie de l'interaction Zeeman, qui est très faible pour le cation  $\text{Mn}^{2+}$  (valeur de  $g$  proches de 2.00)<sup>[18,21,22]</sup>.

Les spectres RPE en bande Q des deux complexes Mn-Ca peuvent être attribués sans ambiguïté à des cations  $\text{Mn}^{2+}$  isolés magnétiquement quelle que soit la température, en accord avec l'absence de couplage magnétique entre les ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans ces complexes.

Comme il est attendu pour les spectres RPE de poudre<sup>[18,21,22]</sup>, les interactions hyperfines du  $^{55}\text{Mn}$  ne sont pas résolues, probablement à cause d'interactions intermoléculaires dipole-dipole cumulées à la contrainte du paramètre  $D$  qui contribuent à l'élargissement des raies. En conséquence, les paramètres de l'Hamiltonien de spin peuvent être déterminés en simulant les spectres expérimentaux en utilisant une procédure de diagonalisation matricielle appliquée à l'Hamiltonien simplifié (équation 7) dont le premier terme représente l'interaction électronique Zeeman, et les deux autres termes définissent l'interaction ZFS du second-ordre (bilinéaire) avec  $D$  et  $E$  représentant les parties axiale et rhombique, respectivement. Les paramètres  $D$  et  $E/D$  des complexes  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2\cdot 2\text{Mn}$  et  $\text{MnCa}$  déterminés à partir des spectres RPE en bande X et Q, sont reportés dans le tableau 2, ainsi que ceux de complexes heptacoordinés de Mn(II) déjà publiés.

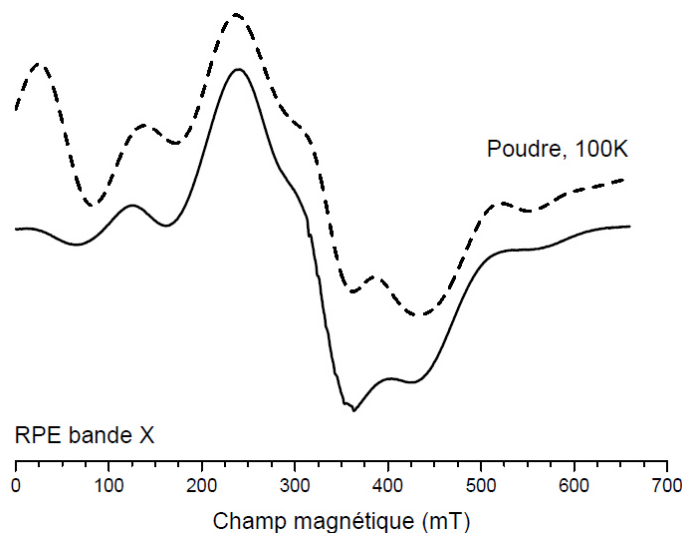


**Figure 8** : Spectres RPE expérimentaux (ligne continue) et simulés (pointillés) du complexe **MnCa** obtenus en bande Q à différentes températures.

Dans le cas du complexe **MnCa**, les spectres RPE simulés reproduisent finement les données expérimentales, plus particulièrement dans le cas des spectres en bande-Q (Figure 8). En



revanche, en bande X, la condition limite en haut champ n'est pas remplie, et des transitions se produisent entre des niveaux Zeeman mélangés, ce qui rend difficile le calcul précis de leurs intensités relatives (Figure 9). Le signe de  $D$  a pu être déterminé sans ambiguïté à partir du spectre RPE en bande Q à basse température.



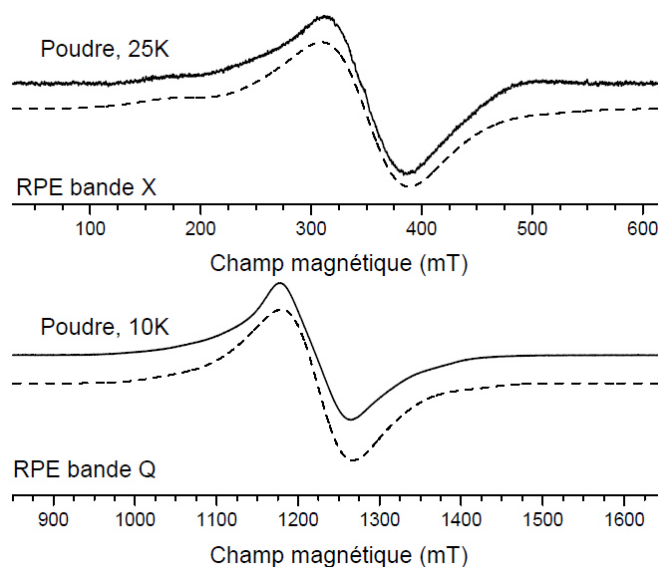
**Figure 9** : Spectre RPE expérimental (ligne continue) et simulé (pointillés) de poudre du complexe **MnCa** enregistré à 100K.

Dans le cas du complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn**, les spectres RPE en bande X et Q sont bien moins résolus que ceux du complexe **MnCa** et ne montrent qu'une seule transition centrée à  $g = 2.00$  (Figure 10). Ce résultat peut être rationalisé par deux raisons complémentaires. Premièrement, les spectres du complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn** couvrent un domaine restreint du champ magnétique, cohérent avec une faible valeur de  $D$ . Deuxièmement, les spectres RPE du complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn** résultent de l'addition des transitions associées à deux types de cations Mn<sup>2+</sup>, *i.e.* le cation provenant de l'espèce tétranucléaire cationique  $[\{Mn(tpaa)\}_2\{Ca(OH_2)_4(\mu-OH_2)\}_2]^{2+}$  et le cation provenant de l'espèce mononucléaire anionique  $[Mn(tpaa)]^-$ , qui présentent des géométries similaires (voir partie 2).

Les faibles changements structuraux entre les deux types de Mn(II) peuvent conduire à des variations mineures des paramètres ZFS, et, par conséquent, à un élargissement des raies. Cependant, bien que les paramètres ZFS des deux ions Mn<sup>2+</sup> ne peuvent être distingués, les spectres RPE ne sont pas totalement dépourvus d'informations et la valeur du ZFS peut être estimée (Tableau 2), mais pas le signe de  $D$ . A la différence d'ions Jahn-Teller tels que le Mn(III), le signe de  $D$  n'est pas corrélé aux propriétés structurales pour les complexes de Mn(II)<sup>[18]</sup>.

Les valeurs de  $D$  obtenues pour les cations Mn<sup>2+</sup> des complexes **MnCa** et **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn** – respectivement  $0.098 \text{ cm}^{-1}$  et  $0.045 \text{ cm}^{-1}$  – sont du même ordre que celles précédemment rapportées pour des complexes heptacoordinés de Mn(II) (Tableau 2). Ces complexes sont cependant limités à quelques exemples possédant une sphère de coordination N/O et,

comme pour les complexes hexacoordinés de Mn(II) à sphères de coordination comparables, il n'est pas possible de dégager une tendance entre la valeur de  $D$  et le ratio N/O<sup>[19,26]</sup>.



**Figure 10** : Spectres RPE expérimentaux (ligne continue) et simulés (pointillés) de poudre du complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn** obtenus en bande X et Q.

La valeur de  $D$  plus élevée obtenue pour **MnCa** par rapport à **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn** peut être attribuée à plusieurs facteurs parmi lesquels la présence d'un ion chlorure dans la sphère de coordination de l'ion Mn(II), les différents ratios N/O ainsi qu'à l'effet de l'ion Ca<sup>2+</sup>, plus fortement lié à l'ion Mn<sup>2+</sup> à travers deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato. Il a été démontré que les anions halogénures conduisaient à une augmentation de la valeur de  $D$  dans le cas des Mn(II) penta- et hexacoordinés<sup>[27,24]</sup>, mais aucune corrélation de ce type n'a été réalisée pour les complexes heptacoordinés.

Pour approfondir l'étude des propriétés électroniques de ces complexes, des calculs DFT ont été effectués par Carole Duboc, de notre équipe, dans le but de prédire le ZFS et de comprendre l'effet potentiel de l'ion Ca<sup>2+</sup> sur le ZFS de l'ion Mn<sup>2+</sup>. Ces calculs ont été réalisés à partir des structures optimisées des complexes dans lesquelles seuls les atomes d'hydrogène n'ont pas été contraints. Des études antérieures ont montré par des analyses systématiques que le ZFS des ions Mn<sup>2+</sup> possédant différents types de sphères de coordination (centres Mn(II) penta- et hexacoordinés par différents types de ligands tels que halogénures, atomes donneurs de types N, O et/ou S) peut être raisonnablement prédit par calcul DFT<sup>[26,28,29]</sup>. Dans le cas de complexes heptacoordinés, la valeur de  $D$  n'a pu être prédite que pour trois autres complexes avec un succès variable (Tableau 3).

En conséquence, seule la comparaison des valeurs de  $D$  calculées pour un même ligand (**tpada**<sup>2-</sup> ou **tpaa**<sup>3-</sup>) peut être discutée. Pour le complexe **MnCa**, les calculs ont été effectués à partir des structures optimisées du complexe **MnCa** (en l'absence de son contre-anion Cl<sup>-</sup>) et

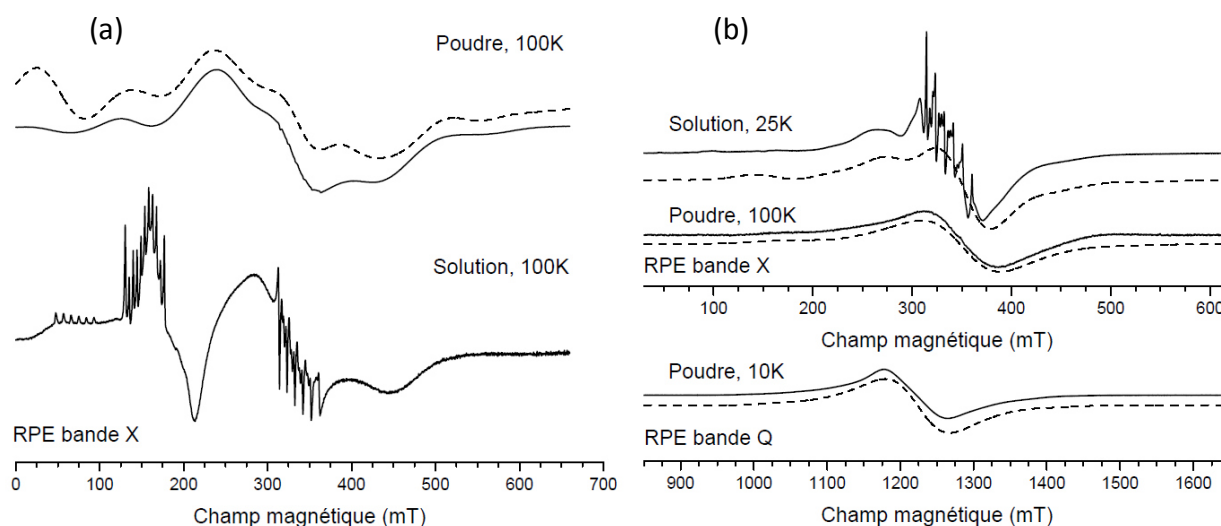
également de la sous-unité {Mn(tpada)Cl}. Dans le cas du complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn**, les calculs ont été effectués aussi bien sur la structure optimisée de l'espèce anionique [Mn(tpaa)]<sup>-</sup> et sur les sous-unités {Mn(tpaa)Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>} et {Mn(tpaa)} de l'espèce tétranucléaire dicationique {[Mn(tpaa)]<sub>2</sub>[Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(μ-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}<sup>2+</sup>. L'ensemble des valeurs calculées du ZFS ont été regroupées dans le tableau 3 avec les différentes contributions à *D*, *i.e.* les interactions spin-spin (*D*<sub>SS</sub>) et le couplage spin-orbite (*D*<sub>SOC</sub>).

**Tableau 3** : Valeurs de ZFS calculées par DFT pour différentes structures optimisées, liées aux complexes **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn** et **MnCa**, dans lesquelles seuls les atomes d'hydrogène n'ont pas été contraints.

Structures optimisées	<i>D</i> <sub>calc</sub>	<i>D</i> <sub>SS</sub>	<i>D</i> <sub>SOC</sub>	<i>E</i> <sub>calc</sub>	<i>E</i> / <i>D</i> <sub>calc</sub>
<i>tpaa</i>					
unité {Mn(tpaa)Ca(OH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> }	-0.090	-0.020	-0.070	-0.012	0.026
unité {Mn(tpaa)} dans <b>Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub></b>	-0.094	-0.020	-0.074	-0.012	0.123
[Mn(tpaa)] <sup>-</sup>	-0.089	-0.020	-0.069	-0.002	0.025
<i>tpada</i>					
<b>MnCa</b>	+0.107	+0.009	+0.098	+0.028	0.261
unité {Mn(tpada)Cl} part	+0.143	+0.010	+0.133	+0.017	0.119

Comme il a été observé précédemment dans le cas d'autres complexes de Mn(II)<sup>[27,19,30]</sup>, le *D*<sub>SOC</sub> représente la contribution principale à *D*, mais, dans le cas de valeurs de *D* faibles, la contribution du *D*<sub>SS</sub> n'est plus négligeable (jusqu'à 25%). Les valeurs de *D* calculées pour les structures optimisées avec le ligand **tpaa**<sup>3-</sup> sont toutes très proches, notamment celle de l'anion [Mn(tpaa)]<sup>-</sup> et de la sous-unité {Mn(tpaa)Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>}. Ce résultat est en accord avec le fait qu'il n'est pas possible de distinguer les deux espèces l'une de l'autre d'après les données RPE. En outre, les valeurs de *D* calculées pour les sous-unités {Mn(tpaa)} et {Mn(tpaa)Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>} issues de l'espèce tétranucléaire sont aussi très proches, ce qui suggère que l'ion Ca<sup>2+</sup> n'aurait pas d'effets significatifs sur les propriétés électroniques de l'ion Mn<sup>2+</sup>, lorsque ces deux ions sont liés par un seul pont μ<sub>1,3</sub>-carboxylato.

Pour le complexe **MnCa**, il y a un bon accord entre les valeurs de *D* obtenues expérimentalement et celles calculées (-0.98 cm<sup>-1</sup> et +0.107 cm<sup>-1</sup>, respectivement Tableaux 2 et 3) bien que le signe soit opposé, ce qui est dû au ratio *E*/*D* élevé (les prédictions ne sont plus fiables au-delà d'un ratio *E*/*D* > 0.2)<sup>[29]</sup>. Il est intéressant de noter que la valeur de *D* calculée pour la sous-unité {Mn(tpada)Cl} est largement supérieure à celle calculée pour le complexe cationique [Mn(tpada)ClCa(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, suggérant que l'ion Ca<sup>2+</sup> aurait un effet sur les paramètres ZFS de l'ion Mn<sup>2+</sup> voisin. Ce résultat peut être rationalisé par le fait que la communication électronique entre les ions Ca<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup> est plus importante dans **MnCa** à travers deux ponts μ<sub>1,1</sub>-carboxylato comparé à un pont μ<sub>1,3</sub>-carboxylato pour **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>•2Mn**.



**Figure 11** : Spectres RPE expérimentaux (ligne continue) et simulés (pointillés) en bande X et Q de poudre et de solution méthanolique de (a) **MnCa** et (b) **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn**, à différentes températures.

Afin d'évaluer si la structure des complexes hétéronucléaires est maintenue en solution, les deux complexes ont été dissous dans le méthanol et les spectres RPE en bande X ont été enregistrés pour les solutions correspondantes (Figure 11). Comme on peut le constater, seuls les spectres du complexe **MnCa** sont notablement différents de ceux enregistrés en poudre, prouvant que des modifications structurales interviennent pour ce complexe pouvant être dues à la dissociation en solution de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  et/ou de l'ion  $\text{Cl}^-$ . Pour le complexe **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn**, la similarité des spectres en solution et à l'état solide ne permet pas de déterminer s'il y a réellement dissociation du calcium, ce dernier n'ayant pas d'influence significative sur les paramètres électroniques de l'ion Mn(II) auquel il est lié par un pont  $\mu_{1,3}$ -carboxylato.

## 5 - Conclusion

A partir des ligands tripodaux **H<sub>3</sub>tpaa** et **H<sub>2</sub>tpada** incorporant des groupements carboxylates, respectivement hepta- et hexadentate, deux nouveaux complexes hétéronucléaires de type Mn(II)–Ca(II), ont été isolés et étudiés par spectroscopie RPE. Les fonctions carboxylates incorporées dans le squelette du ligand facilitent la coordination du calcium aux unités manganèse pour conduire à de rares exemples de complexes Mn(II)-Ca(II) pontés uniquement par des carboxylates ; seuls deux polymères<sup>[31,32]</sup> de ce type avaient été décrits précédemment. Puisque ces complexes sont des espèces cationiques, l'électroneutralité ne peut-être considérée comme la seule raison qui conduit à la coordination du calcium aux unités Mn(II).

On pourra également remarquer que dans ces complexes l'ensemble des atomes donneurs du ligand sont coordonnés au manganèse, y compris l'azote provenant de l'amine tertiaire,

comme l'ont montré les structures par diffraction des rayons X et les calculs théoriques, conduisant à de rares exemples de complexes de Mn(II) heptacoordinés.<sup>[34]</sup>

Par ailleurs, dans l'unité tétranucléaire **Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>**, les ions Mn<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> sont liés par un seul pont  $\mu_{1,3}$ -carboxylato, alors que dans le complexe **MnCa**, la liaison se fait plus fortement à travers deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato. En conséquence, les deux métaux sont plus fortement liés dans le second cas, et le calcium pourrait avoir une influence sur la structure électronique du manganèse(II) comme l'ont mis en évidence les analyses par spectroscopie RPE à l'état solide et en solution gelée, combinées à des calculs de chimie théorique.

Finalement, on aura remarqué par comparaison entre ces espèces hétérométalliques et homométalliques incorporant des cations Ca<sup>2+</sup> décrits dans le chapitre précédent, que, lorsque des ions Mn<sup>2+</sup> sont présents en solution, ces derniers vont facilement substituer le calcium au sein du ligand. Cependant ce dernier reste coordonné au ligand par l'intermédiaire des unités carboxylates. On notera aussi que les structures obtenues par diffraction des rayons X confirment la tendance des métaux alcalino-terreux à se lier à des molécules d'eau. En effet, un nombre variable de molécules d'eau sont coordonnées au calcium dans ces complexes hétéronucléaires (n = 3 à 7). Comme dans l'OEC, ces molécules d'eau sont systématiquement impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène intra- et/ou intermoléculaire d'importance variable, stabilisant ainsi la coordination de ces molécules au calcium.

Bien que la structure de ces complexes hétéronucléaires de Mn<sup>II</sup>-Ca soit assez éloignée de celle de l'OEC, et que les ions manganèse soient à l'état d'oxydation +II, ces complexes pourraient-être pertinents pour mimer les premières étapes du procédé d'assemblage de l'OEC. Par ailleurs, ces composés, incluant des ions calcium hepta- et octacoordinés à sphère de coordination entièrement oxygénée, ont pu servir de composés modèles pour les études XAS (voir chapitre précédent) et/ou XES, les résultats provenant de ces dernières étant en cours d'analyse.

## Bibliographie

- [1] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2005**, 54–56.
- [2] L. B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Sobota, *Dalton Trans.* **2007**, 825–826.
- [3] I. J. Hewitt, J.-K. Tang, N. T. Madhu, R. Clérac, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2006**, 2650–2652.
- [4] Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, 473, 55–U65.
- [5] D. J. Vinyard, G. M. Ananyev, G. Charles Dismukes, *Annu. Rev. Biochem.* **2013**, 82, 577–606.
- [6] J. Dasgupta, G. M. Ananyev, G. C. Dismukes, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 347–360.
- [7] M. M. Najafpour, M. Fekete, D. J. Sedigh, E.-M. Aro, R. Carpentier, J. J. Eaton-Rye, H. Nishihara, J.-R. Shen, S. I. Allakhverdiev, L. Spiccia, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1499–1512.
- [8] J. E. Bartlett, S. V. Baranov, G. M. Ananyev, G. C. Dismukes, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **2008**, 363, 1253–1261.
- [9] Y. J. Park, J. W. Ziller, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9258–9261.
- [10] A. Pellissier, Y. Bretonnière, N. Chatterton, J. Pécaut, P. Delangle, M. Mazzanti, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3714–3725.
- [11] I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, 26, 151–154.
- [12] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. R. Ireland, J. Rothery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2095–2108.
- [13] I. Mayer, P. Salvador, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 368–375.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2547–2553.
- [15] R. F. W. Bader, in *At. Mol. Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford, **1990**, p. 458.
- [16] R. M. Wood, D. M. Stucker, L. M. Jones, W. B. Lynch, S. K. Misra, J. H. Freed, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5384–5388.
- [17] C. Mantel, *Etude Des Propriétés électroniques Par RPE à Haut Champ et à Haute Fréquence de Complexes Mononucléaires de Mn(II) et Mn(III) et Binucléaires de Mn(II)*, Grenoble 1, **2004**.
- [18] C. Duboc, M.-N. Collomb, F. Neese, *Appl. Magn. Reson.* **2009**, 37, 229–245.
- [19] J. Rich, C. E. Castillo, I. Romero, M. Rodríguez, C. Duboc, M.-N. Collomb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3658–3665.
- [20] C. A. Wegermann, P. Strapasson, S. M. M. Romanowski, A. Bortoluzzi, R. R. Ribeiro, F. S. Nunes, S. M. Drechsel, *Appl. Catal. Gen.* **2013**, 454, 11–20.
- [21] J. R. Pilbrow, in *Transit. Ion Paramagn. Reson.*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [22] F. E. Mabbs, D. Collison, in *Electron Paramagn. Reson. Transit. Met. Compd. Chapter 12*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [23] B. Gery, M. Gennari, E. Goure, J. Pecaut, A. Blackman, D. A. Pantazis, F. Neese, F. Molton, J. Fortage, C. Duboc, et al., *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12757–12770.
- [24] C. Hureau, S. Groni, R. Guillot, G. Blondin, C. Duboc, E. Anxolabéhère-Mallart, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9238–9247.
- [25] C. Baffert, I. Romero, J. Pécaut, A. Llobet, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357, 3430–3436.
- [26] C. Duboc, M.-N. Collomb, J. Pécaut, A. Deronzier, F. Neese, *Chem. – Eur. J.* **2008**, 14, 6498–6509.
- [27] C. Duboc, T. Phoeung, S. Zein, J. Pécaut, M.-N. Collomb, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4905–4916.
- [28] C. Duboc, D. Ganyushin, K. Sivalingam, M.-N. Collomb, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10750–10758.

- [29] S. Zein, C. Duboc, W. Lubitz, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 134–142.
- [30] S. Romain, C. Duboc, F. Neese, E. Rivière, L. R. Hanton, A. G. Blackman, C. Philouze, J.-C. Leprêtre, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 980–988.
- [31] I. G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, 3360–3364.
- [32] A. C. Benniston, S. Melnic, C. Turta, A. B. Arauzo, J. Bartolome, E. Bartotome, R. W. Harrington, M. R. Probert, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13349–13357.
- [33] J. S. Kanady, E. Y. Tsui, M. W. Day, T. Agapie, *Science* **2011**, *333*, 733–736.
- [34] M.-N. Collomb, A. Deronzier, *Manganese Inorg. Coord. Chem. Encycl. Inorg. Chem. 2nd Edn Ed R B King Wiley* **2005**, *5*, p. 2894–2907.

Complexes tétranucléaires hétérométalliques  $Mn^{II}_3M$  ( $M = Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ ) et homonucléaires  $M_3M$  ( $M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$ ) à structure macrocyclique 12-métallocouronne-3 : synthèse, caractérisation structurale et études de stabilité par spectrométrie de masse et électrochimie





## Table des matières

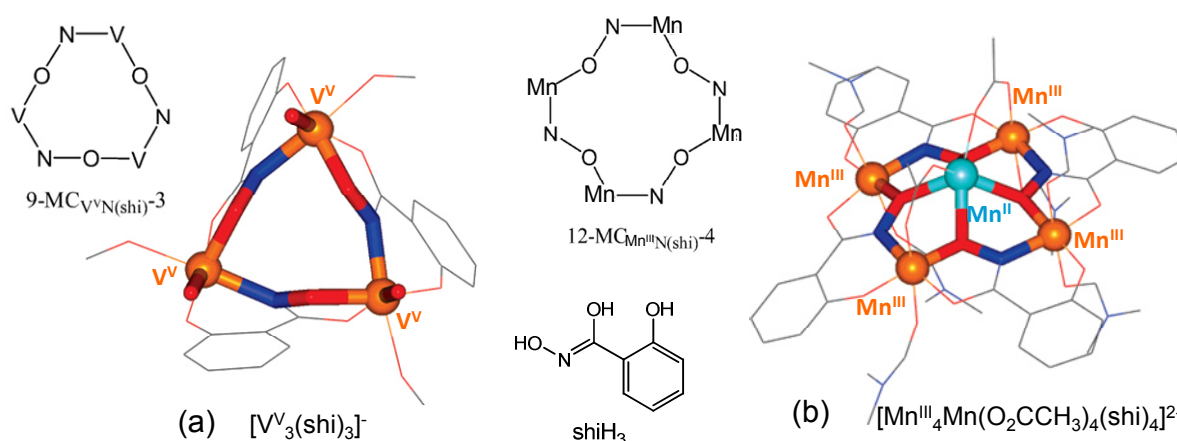
1 – Introduction.....	125
2 – Complexes de type $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Li}^+ ; \text{Ca}^{2+} ; \text{Sr}^{2+} ; \text{Mn}^{2+}$ ) .....	129
2.1 – Synthèse des complexes.....	129
2.2 – Analyse structurale.....	131
2.3 – Etude de la stabilité en solution des métallocouronnes $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$ .....	137
2.3.1 – Spectrométrie de masse.....	137
2.3.2 – Etude électrochimique .....	140
3 – Complexes de type $\text{M}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+} ; \text{Fe}^{2+} ; \text{Co}^{2+}$ ) .....	148
3.1 – Synthèse des complexes.....	148
3.2 – Analyse structurale.....	149
3.3 – Etude de la stabilité en solution des métallocouronnes $\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}$ par spectrométrie de masse.....	153
3.4 – Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe $\text{Fe}_3\text{Fe}$ .....	157
4 - Conclusion .....	159
Bibliographie .....	161



## 1 - Introduction

Au cours du chapitre II, nous avons montré qu'à partir des ligands tripodaux **Htpama** et **H<sub>2</sub>tpada**, incorporant respectivement une et deux unités carboxylates, il était possible de générer dans le méthanol des complexes métallomacrocycliques de type « roue » moléculaire formés par des ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato issus des ligands et qui lient entre eux des cations de calcium ou de strontium. Dans ce chapitre, nous allons voir que ce type de structure macrocyclique peut être obtenu à partir de l'ion manganèse(II), fer(II) ou cobalt(II) et du ligand **H<sub>2</sub>tpada** sous certaines conditions expérimentales.

Si des espèces de type métallomacrocyclique ont été décrites depuis le début des années 1970,<sup>[1,2]</sup> les trois premiers clusters métalliques considérés comme des métallocouronnes furent isolés en 1989 par le groupe de Vincent L. Pecoraro. En utilisant l'acide salicylhydroxamique (H<sub>3</sub>shi) comme ligand pontant (voir chapitre I), un premier 9-métallocouronne-3 (noté 9-MC-3) a été isolé, à partir de sels de vanadium<sup>[3]</sup> avec une unité de répétition {M-O-N}<sub>n</sub> (Figure 1(a)). Un second métallocouronne 9-MC-3 a été généré à partir de fer(II) permettant la coordination d'un cation Fe<sup>2+</sup> dans la cavité centrale à travers des ponts  $\mu_{1,3}$ -acétato additionnels.<sup>[4]</sup> Enfin, le premier métallomacrocyclique incorporant du manganèse a pu être obtenu sous forme d'un métallocouronne 12-MC-4 de Mn<sup>3+</sup> accueillant un cation Mn<sup>2+</sup> dans sa cavité<sup>[5]</sup> (Figure 1(b)). Il est intéressant de noter que ce dernier est l'un des tout premiers métallocouronnes incorporant un cation métallique au sein de la cavité. L'anion central est également coordonné par quatre acétates additionnels formant des ponts  $\mu_{1,3}$ - avec les ions manganèse(III) du macrocycle. Notons également que la série de complexes Mn-Ca de type [Mn<sub>4</sub>Ca(O<sub>2</sub>CPh)<sub>4</sub>(shi)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> isolée par les groupes de Christou et Stamatatos en 2011<sup>[6]</sup> (voir chapitre I) sont dérivés de ce complexe de Mn, l'ion Mn(II) de la cavité centrale étant substitué par l'ion Ca<sup>2+</sup>.



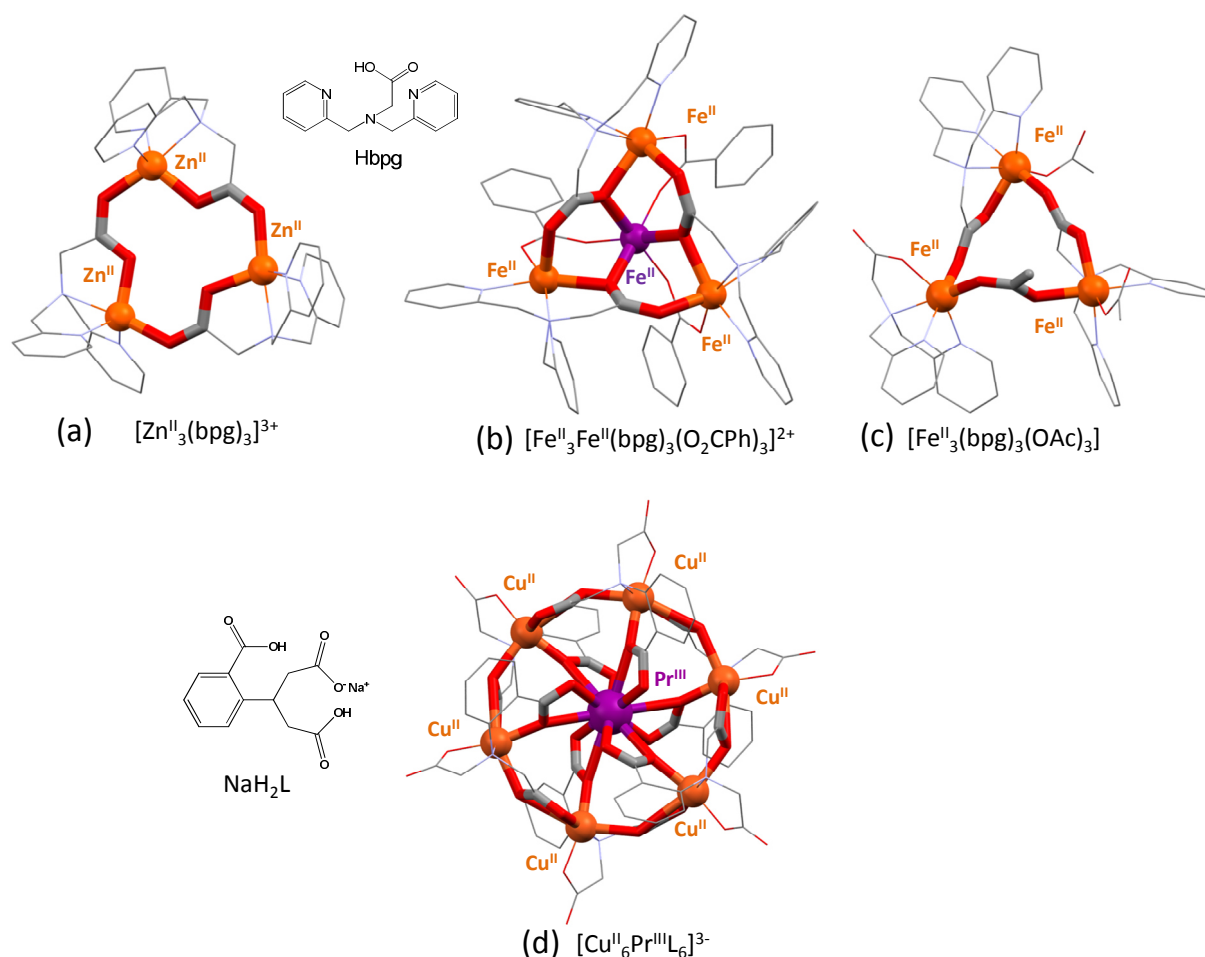
**Figure 1** : Structures cristallographiques et représentations schématiques des métallocouronnes de vanadium (a) et de manganèse (b) synthétisées par le groupe de Pecoraro à partir du ligand H<sub>3</sub>shi et schéma des centres macrocycliques associés.

En ce qui concerne la nomenclature de ces métallomacrocycles, rappelons que les métallocouronnes étant des analogues des éthers couronnes, ils reprennent la nomenclature spécifique à ces molécules organiques. Par exemple, on nomme 9-métallocouronne-3 (9-MC-3), l'analogue du « 9-crown-3 » : le métallocouronne forme un macrocycle à 9 atomes possédant 3 atomes d'oxygène. Le type de métal formant le métallomacrocycle et son degré d'oxydation, ainsi que l'abréviation du ligand, et la nature du second atome coordinant au sein du macrocycle sont ajoutés en indice. Ainsi, le complexe de vanadium dans cette nomenclature sera nommé 9-MC<sub>V<sup>V</sup>N<sup>(shi)</sup></sub>-3 et le complexe de manganèse 12-MC<sub>Mn<sup>III</sup>N<sup>(shi)</sup></sub>-4 (Figure 1).

Le nombre d'exemples de ce type de composés a depuis largement augmenté incluant des systèmes incorporant jusqu'à 20 centres métalliques<sup>[7]</sup>, soulignant l'intérêt croissant pour ces espèces. Leurs structures sont diversifiées allant de métallocouronnes étendues dans lesquelles l'unité de répétition inclue un ou plusieurs atomes de carbone, [M-N-C<sub>m</sub>-O]<sub>n</sub> à des métallocouronnes dans lesquels les deux hétéroatomes sont des oxygènes ou des azotes (aza-métallocouronnes), à structure étendue ou non, [M-X-C<sub>m</sub>-X]<sub>n</sub> (X = O ou N) ou [M-N-N]<sub>n</sub>, jusqu'à des roues moléculaires [M-X] (X = O ou N). Ces composés métallomacrocycliques sont d'intérêt pour de nombreuses applications : magnétisme moléculaire à partir de complexes de métaux de transition<sup>[8]</sup> ou de clusters hétéronucléaires 3d-4f via l'insertion de lanthanides<sup>[9]</sup>; synthèse de cristaux liquides à partir d'aza-métallocouronnes d'or(I) de type 9-MC-3<sup>[7]</sup>; activité antibactérienne à partir de métallocouronnes 12-MC-4 de nickel(II)<sup>[7]</sup>, entre autres applications potentielles. Les métallocouronnes sont aussi potentiellement intéressants pour des applications en catalyse de métathèse ou d'oxydation de substrat, notamment via l'utilisation d'aza-métallocouronnes (comportant uniquement des donneurs azotés) de cuivre(I) ou cuivre(II)<sup>[7]</sup>. Enfin, cette classe de composés a été étudiée pour la coordination sélective de cations<sup>[10]</sup> ou d'anions<sup>[7]</sup> au sein de la cavité formée par le métallocouronne.

Parmi ces nombreux exemples de métallomacrocycles, les métallocouronnes basés sur des ponts  $\mu$ -carboxylato entre les différents métaux et qui nous intéressent plus particulièrement, sont très rares. A notre connaissance, moins de dix métallocouronnes à ponts  $\mu_{1,3}$  ou  $\mu_{1,1}$ -carboxylato ont été décrits dans la littérature. Abufarag et Vahrenkamp ont isolé<sup>[11]</sup>, à partir du ligand monocarboxylate Hbpg déprotoné (bis(2-picolyl)glycine), parmi plusieurs complexes, un métallocouronne 12-MC-3 de Zn<sup>2+</sup> dont la cavité reste inoccupée (Figure 2(a)). Trois clusters de fer(II) 12-MC-3 ont été décrits par le groupe de Que à partir de ce même ligand. Deux de ces métallocouronnes présentent une cavité occupée par un cation Fe<sup>2+</sup> et des ponts  $\mu_{1,3}$ -benzoato<sup>[12]</sup> (Figure 2(b)) ou  $\mu_{1,3}$ -acetato<sup>[13]</sup> additionnels entre cet ion central et les ions périphériques. Ce dernier complexe est obtenu à partir d'un réarrangement du troisième exemple dont la cavité est inoccupée (Figure 2(c))<sup>[13]</sup>. Enfin, trois exemples ont été décrits à partir de sels de cuivre(II), dont deux présentent une plus grande nucléarité. Le groupe de Zhang<sup>[14]</sup>, a isolé un métallocouronne 24-MC-6 de cuivre(II) synthétisé par effet chélate à l'aide d'un ion praséodyme(III) et de ligands tricarboxylates

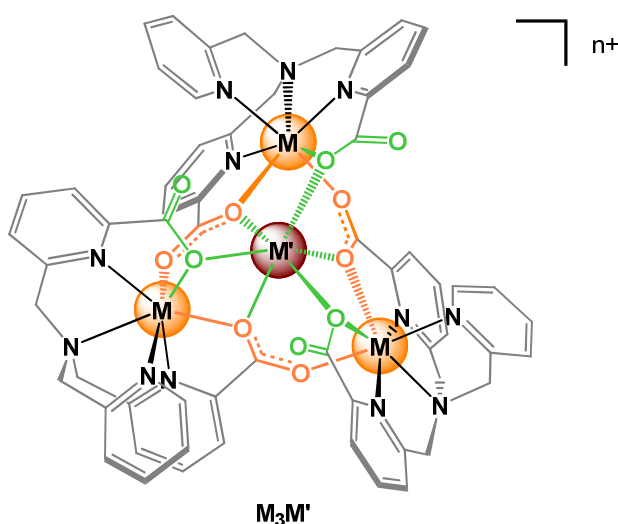
dérivés de la glycine (Figure 2(d)), ce complexe pouvant être aussi considéré comme une roue moléculaire de type 12-MC-6. Les deux autres espèces à partir de cuivre(II) ont été décrits par les groupes de Wang et Vittal<sup>[15]</sup>. A partir d'un mélange de ligands glycine fonctionnalisés par un groupe picolyl et isolés respectivement sous formes amine et imine, ils ont obtenu un 24-MC-6 dont la cavité reste inoccupée. A partir du ligand équivalent dérivé de l'alanine, l'espèce isolée est de plus faible nucléarité, constituée d'un métallocouronne 12-MC-3 et complexe un cation  $K^+$  au sein de sa cavité.



**Figure 2 :** Exemples de métallocouronnes 12-MC-3 à ponts  $\mu$ -carboxylato obtenus à partir de (a)  $Zn^{2+}$ <sup>[11]</sup> et (b, c)  $Fe^{2+}$ <sup>[12,13]</sup> et (d) d'un métallocouronne 24-MC-6 obtenu à partir de  $Cu^{2+}$ <sup>[14]</sup>.

Dans ce chapitre, nous allons décrire une nouvelle famille de complexes métallocouronnes basée sur le motif répétitif  $\{M-O-C-O\}_n$ , c'est-à-dire avec des ponts  $\mu_{1,3}$ -carboxylato entre les différents métaux. La structure schématique de ces complexes hétéronucléaires et homonucléaires de formule générale  $[\{M^{II}(tpada)\}_3(M^{III})]^{2+}$  ( $M^{II}_3M'$ ) avec  $M = Mn^{2+}$  et  $M' = Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}$  et  $M = M' = Mn^{2+}, Co^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , respectivement, est présentée sur la Figure 3. Ces complexes, obtenus à partir du ligand **H<sub>2</sub>tpada** bis-carboxylate sont de type  $[12-MC_{M(II)O(tpada)-3}]$  et forment un macrocycle contenant trois unités métalliques avec une cavité centrale permettant d'accueillir un quatrième cation. Le premier macrocycle a été obtenu avec le manganèse, l'unité centrale étant un cation  $Li^+$  ou  $Na^+$ . Nous avons ensuite cherché à remplacer ce cation central par le manganèse ou par d'autres cations rédox-innocents

comme le calcium ainsi que le strontium, afin d'agrandir la famille de modèles du centre de l'OEC du PSII. Nous avons voulu ensuite également déterminer si la structure 12-MC-3 obtenue avec le manganèse(II) était aussi reproductible avec d'autres métaux de transition, ce qui a permis d'isoler deux nouveaux tétranucléaires de fer(II) et de cobalt(II). Ces complexes sont des analogues des complexes de fer synthétisés par Que avec le ligand monocarboxylate Hbpg (Figure 2(b)). Notons que seul le ligand **H<sub>2</sub>tpada** a permis d'obtenir des complexes de type métallomacrocyclique avec le manganèse, le ligand monocarboxylate **Htpama**, qui a généré une structure de type roue moléculaire dans le cas du calcium, a favorisé la formation d'un dimère  $\mu_{1,1}$ -carboxylato avec l'ion manganèse(II) (voir chapitre V).



**Figure 3.** Représentation de la structure générale des complexes métallomacrocycliques **M<sub>3</sub>M'** hétéronucléaires (M = Mn<sup>2+</sup> et M' = Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) et homonucléaires (M = M' = Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup>).

Au cours de ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les complexes de type **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>M'** (avec M' = Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Sr<sup>2+</sup>) en commençant par une description des voies de synthèse avant d'aborder l'étude structurale de ces espèces. Ensuite, nous détaillerons les caractérisations effectuées sur ces clusters par spectrométrie de masse, et électrochimie couplée à la spectroscopie UV-Visible, qui mettent en évidence l'excellente stabilité de ces espèces métallomacrocycliques en solution.

Enfin nous aborderons les complexes de ce type obtenus avec le fer(II) et le cobalt(II), et nous les comparerons au complexe **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>** en utilisant les mêmes techniques de caractérisation que pour les espèces **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>M**.

## 2 - Complexes de type $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$ ( $\text{M} = \text{Li}^+ ; \text{Ca}^{2+} ; \text{Sr}^{2+} ; \text{Mn}^{2+}$ )

### 2.1 – Synthèse des complexes

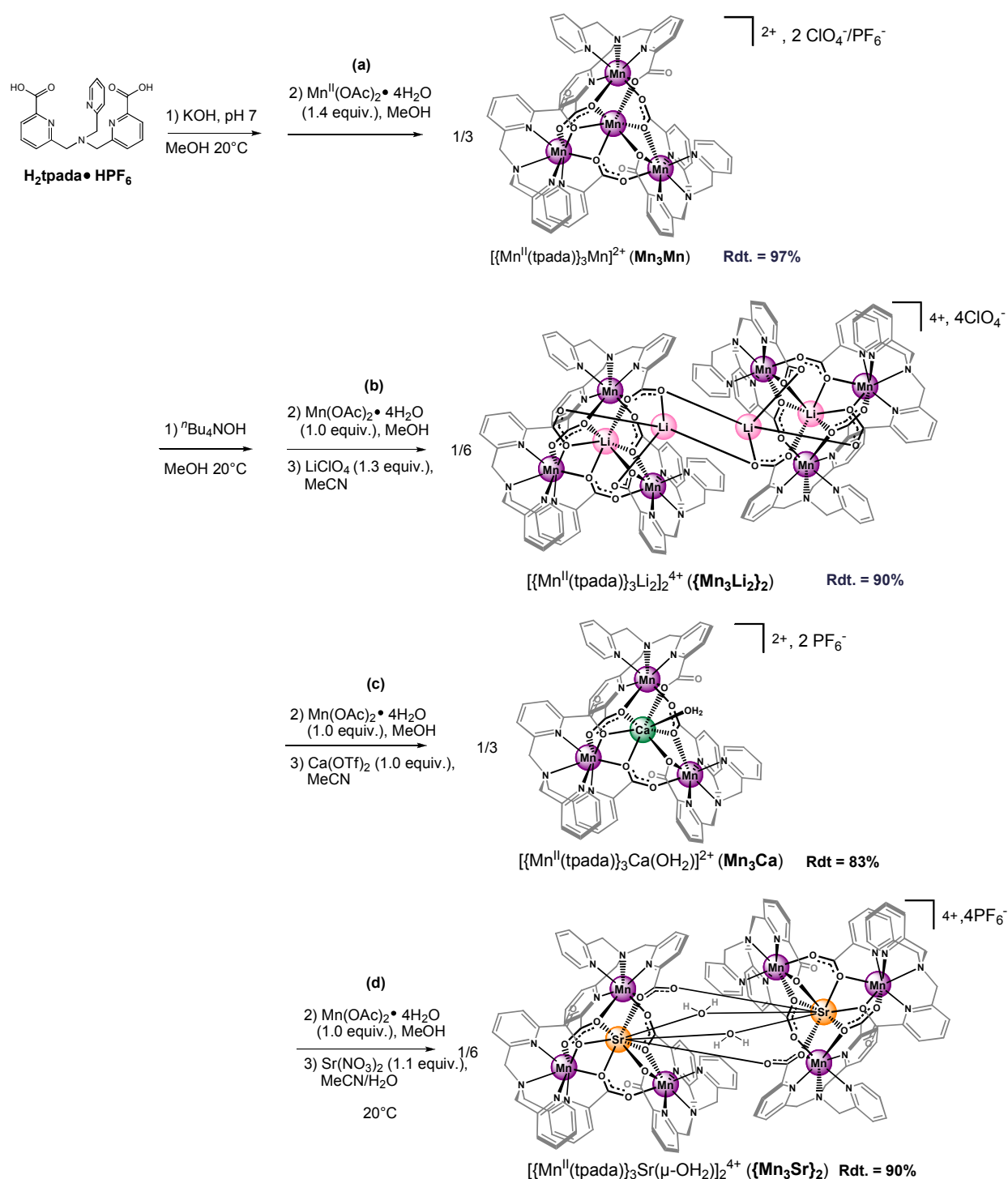
Les procédures de synthèse des complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$  (avec  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ) sont présentées Figure 4. Le premier complexe tétranucléaire métallo-macrocyclique que nous avons synthétisé a été obtenu de manière fortuite. En effet, nous cherchions alors à isoler dans l'eau un complexe mononucléaire de manganèse(II) avec le ligand **tpada**<sup>2-</sup> dans le but de comparer ses propriétés électroniques au complexe dinucléaire  $[\text{Mn}(\text{tpada})\text{ClCa}(\text{OH})_2]_{2.67}(\text{CH}_3\text{OH})_{2.33}]^+$  (**MnCa**) décrit au chapitre précédent. Cependant, l'espèce formée n'a pu être isolée sous forme de cristaux et a été redissoute dans le méthanol. La diffusion lente d'éther diisopropylique dans la solution a permis l'obtention de cristaux d'un premier métallo-couronne, la cavité étant occupée partiellement par un cation  $\text{Li}^+$  ou un cation  $\text{Na}^+$ . La qualité des cristaux n'a pas cependant été suffisante pour résoudre la structure par diffraction des rayons X avec une bonne résolution.

Ce mode opératoire fut modifié pour obtenir directement l'espèce homonucléaire de manganèse(II),  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}_3(\text{Mn}^{\text{II}})](\text{PF}_6)_2$  (**Mn<sub>3</sub>Mn**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) (Figure 4(a)). Le ligand **H<sub>2</sub>tpada**•HPF<sub>6</sub> a tout d'abord été déprotoné dans le méthanol par ajout d'hydroxyde de potassium jusqu'à obtenir une solubilisation complète du ligand. A cette solution sont ensuite ajoutés 1,4 équivalents d'acétate de manganèse(II) dans le méthanol, conduisant à la formation d'une solution jaune pâle du complexe. L'évaporation partielle de cette solution conduit à la précipitation du complexe sous forme d'une poudre jaune microcristalline avec un excellent rendement de 97%.

La procédure générale ensuite utilisée pour synthétiser les différents métallo-couronnes hétéronucléaires a consisté à faire réagir le ligand (préalablement déprotoné par ajout de <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NOH) avec seulement un équivalent d'acétate de manganèse(II) dans le méthanol (Figure 4(b-d)). Le second sel métallique ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ) est ensuite ajouté en excès (de 1 à 1.3 équivalents/ligand) dans l'acétonitrile (ou dans un mélange acétonitrile/eau pour le sel  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ). Ces complexes hétéronucléaires ont pu être isolés sous forme de poudres microcristallines par évaporation partielle du solvant avec de très bons rendements, puisqu'ils sont de l'ordre de 83 à 90% par rapport au ligand.

Pour l'analyse par diffraction des rayons X, des monocristaux de l'ensemble des complexes ont ensuite été obtenus par redissolution de ces composés dans l'acétonitrile et diffusion lente d'acétate d'éthyle ou d'éther diéthylique. La qualité des cristaux obtenus avec des contre-ions  $\text{PF}_6^-$  n'a pas été suffisante pour l'analyse par diffraction des rayons-X pour le complexe homonucléaire **Mn<sub>3</sub>Mn**. Ce complexe a donc été cristallisé avec des contre-ions  $\text{ClO}_4^-$  par ajout d'un excès de  $\text{Li}(\text{ClO}_4)$  à la solution d'acétonitrile lors de l'étape de cristallisation ce qui a conduit à des cristaux de meilleure qualité.





**Figure 4** : Procédures de synthèse des complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$  (avec  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ).

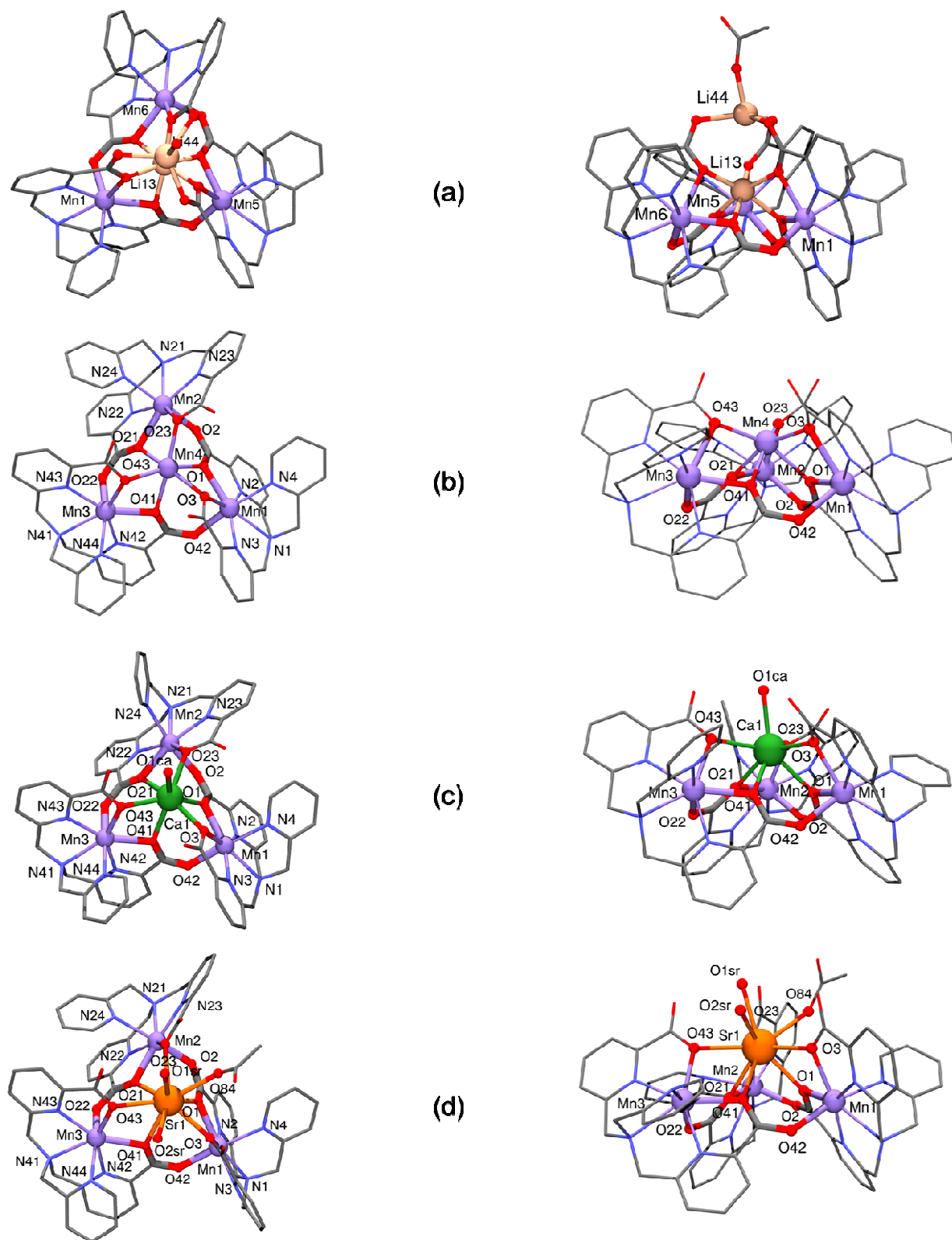
Concernant le composé avec  $\text{Li}^+$ , malgré la cristallisation du complexe sous forme perchlorate, sa structure n'a pas été obtenue avec une bonne résolution. Par ailleurs, alors que les complexes  $\text{Mn}_3\text{Mn}$  et  $\left[ \text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})_3 \text{Ca}(\text{OH}_2) \right] (\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Mn}_3\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ ) cristallisent sous forme tétranucléaire, pour les complexes hétéronucléaires formés avec  $\text{Li}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\left[ \text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})_3 \text{Li}_2 \right] (\text{ClO}_4)_4$  ( $\{\text{Mn}_3\text{Li}_2\}_2 (\text{ClO}_4)_4$ ) et  $\left[ \text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})_3 \text{Sr}(\mu\text{-OH}_2)_2 \right] (\text{PF}_6)_4$

( $\{\text{Mn}_3\text{Sr}\}_2(\text{PF}_6)_4$ ), respectivement, deux espèces tétranucléaires s'associent par l'intermédiaire des carboxylates des ligands et de molécules d'eau conduisant à la formation de clusters respectivement décanucléaires et octanucléaires (Figure 4(b) et (d)).

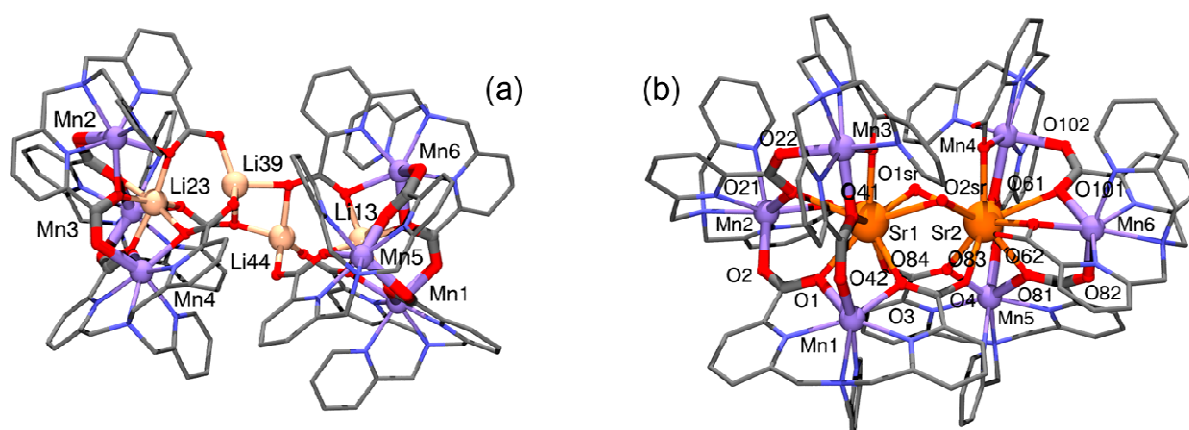
## 2.2 – Analyse structurale

Les figures 4 et 5 présentent les structures cristallographiques des quatre complexes. Le complexe  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}_3(\text{Mn}^{\text{II}})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ), tétranucléaire, peut être considéré comme l'assemblage de trois unités mononucléaires  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}$  qui complexent un ion central  $\text{Mn}^{2+}$ . Les trois unités  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}$  sont reliées entre elles par des ponts  $\mu_{1,3}$ -carboxylato provenant de l'un des deux groupements carboxylates des ligands  $\text{tpada}^{2-}$ . L'ensemble forme ainsi un métallomacrocycle de type métallocouronne avec une unité de répétition  $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{-O-C-O}\}_3$ . Cet arrangement génère au centre de la structure une cavité formée par 6 atomes d'oxygène (3 atomes d'oxygène issus des carboxylates des ligands  $\text{tpada}^{2-}$  ne participant pas au macrocycle et 3 atomes d'oxygène issus des carboxylates  $\mu_{1,3}$  pontants) permettant ainsi d'accueillir un quatrième centre métallique. Il s'agit dans ce cas d'un cation  $\text{Mn}^{2+}$ , coordiné aux 6 donneurs O, et lié ainsi à chaque manganèse(II) des unités  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}$  par l'intermédiaire de deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato. Il n'a pas été possible d'isoler un complexe sous forme trinuéaire uniquement, sans cation  $\text{M}'$  au sein de la cavité centrale. En effet, la présence du cation central renforce très probablement la stabilité du complexe et déplacerait donc l'équilibre vers une forme tétranucléaire. La géométrie autour du centre  $\text{Mn}^{2+}$  peut être décrite comme un octaèdre distordu ; les atomes donneurs O1, O23, O43 et O41 forment le plan équatorial, alors que les atomes donneurs O3 et O21 sont en positions axiales (Figures 5(b) et 7(a)).

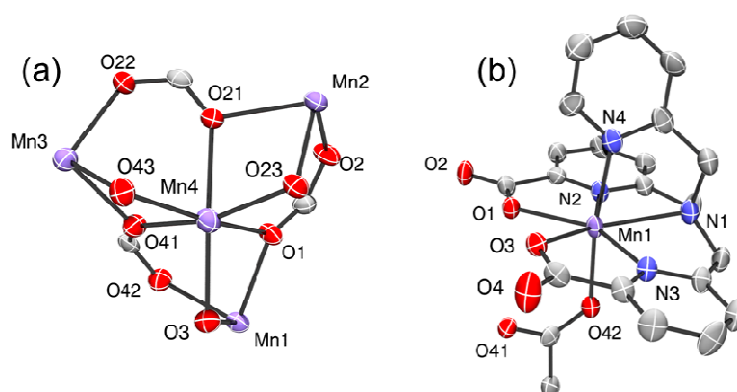
Dans chaque unité mononucléaire  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}$ , le cation  $\text{Mn}^{2+}$  est heptacoordiné (Figures 5(b) et 7(b)). En effet, il est lié aux six atomes donneurs du ligand déprotoné  $\text{tpada}^{2-}$ , ainsi qu'à un oxygène provenant d'un groupement carboxylate appartenant au ligand  $\text{tpada}^{2-}$  d'une unité  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}$  voisine. La géométrie de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  dans cette unité peut être décrite comme bipyramidale à base pentagonale. Les paires d'atomes N-O des deux groupements pyridine-carboxylates du ligand  $\text{tpada}^{2-}$ , ainsi que l'azote de l'amine tertiaire décrivent un plan pentagonal comportant le centre métallique. L'azote du groupement pyridyle ainsi que l'oxygène du carboxylate pontant occupent tous deux les positions axiales de part et d'autre du plan. Cette géométrie est similaire à celle observée dans le complexe  $\text{MnCa}$  (voir chapitre III). Dans cette structure tétranucléaire on retrouve également des liaisons  $\text{Mn-N}_{\text{tert}}$  nettement plus longues que les distances  $\text{Mn-N}_{\text{py}}$  et  $\text{Mn-O}$ , avec respectivement les distances moyennes suivantes : 2.43(1) Å, 2.24(1) Å et 2.24(3) Å (Tableaux 1 et B.1.3) en raison des contraintes stériques imposées par le ligand. On peut cependant considérer d'après les calculs théoriques réalisés dans le chapitre III que l'azote de l'amine tertiaire est bien coordonné à l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ .



**Figure 5** : Représentations des structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X des formes cationiques des complexes  $\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Li}_2\}_2$  (a),  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{I}}$  (b),  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ca}$  (c) et  $\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Sr}\}_2$  (d). Vue selon le pseudo axe de symétrie 3 (gauche) et vue de la cavité du métallomacrocycle (droite). Les atomes d'hydrogène ont été omis par raison de lisibilité.



**Figure 6** : Représentations des structures cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X des formes dimériques des cations  $\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Li}_2\}_2$  (a) et  $\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Sr}\}_2$  (b). Les atomes d'hydrogène ont été omis par raison de lisibilité.



**Figure 7** : Représentations ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  central et sa sphère de coordination  $\text{O}_6$  (a) et de l'unité avec mononucléaire  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}$  (b) du complexe  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis par raison de lisibilité.

**Tableau 1** : Sélection de longueurs de liaisons (Å) et de distances (Å) et angles (°) intermétalliques pour le complexe  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}_3(\text{Mn}^{\text{II}})](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{Mn}_3\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ )

Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.426(5)	Mn(2)-N(21) <sub>tert</sub>	2.439(6)	Mn(3)-N(41) <sub>tert</sub>	2.437(6)
Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.224(6)	Mn(2)-N(22) <sub>py</sub>	2.264(6)	Mn(3)-N(42) <sub>py</sub>	2.248(6)
Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.210(5)	Mn(2)-N(23) <sub>py</sub>	2.196(6)	Mn(3)-N(43) <sub>py</sub>	2.188(6)
Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.245(6)	Mn(2)-N(24) <sub>py</sub>	2.270(6)	Mn(3)-N(44) <sub>py</sub>	2.293(6)
Mn(1)-O(1) <sub>COO⁻</sub>	2.244(4)	Mn(2)-O(21) <sub>COO⁻</sub>	2.243(5)	Mn(3)-O(41) <sub>COO⁻</sub>	2.232(5)
Mn(1)-O(3) <sub>COO⁻</sub>	2.279(5)	Mn(2)-O(23) <sub>COO⁻</sub>	2.263(5)	Mn(3)-O(43) <sub>COO⁻</sub>	2.279(5)
Mn(1)-O(42) <sub>μ-COO⁻</sub>	2.214(5)	Mn(2)-O(2) <sub>μ-COO⁻</sub>	2.173(5)	Mn(3)-O(22) <sub>μ-COO⁻</sub>	2.214(5)
Mn(1)⋯Mn(2)	5.5384(15)	Mn(2)⋯Mn(3)	5.4935(16)	Mn(3)⋯Mn(1)	5.4911(15)
Mn(1)⋯Mn(4)	3.4205(15)	Mn(2)⋯Mn(4)	3.4301(15)	Mn(3)⋯Mn(4)	3.4045(15)
Mn(3)-Mn(1)-Mn(2)	59.744(19)	Mn(1)-Mn(2)-Mn(3)	59.700(19)	Mn(2)-Mn(3)-Mn(1)	60.556(19)

Les trois atomes de manganèse(II) participant à la structure métallocouronne sont équivalents, les distances Mn–O/N ne varient pas d'un métal à un autre. Les distances moyennes métal-ligand pour Mn(1), Mn(2) et Mn(3) sont respectivement de 2.26(7), 2.26(8) et 2.27(8) Å (en prenant en compte la distance Mn-N<sub>tert</sub>, Tableaux 1 et C.1.3) et de 2.24(2),

2.23(4) et de 2.23(4) Å, si l'on ne prend pas en compte la liaison Mn-N<sub>tert</sub>. Les distances Mn...Mn et les angles intermétalliques au sein du macrocycle montrent que les trois cations Mn<sup>2+</sup> sont arrangés selon un triangle équilatéral. On peut donc considérer qu'un pseudo axe de symétrie 3 passe par le centre de la cavité.

Les trois complexes métallocouronnes hétéronucléaires isolés avec du lithium  $\{Mn^{\text{II}}(\text{tpada})\}_3Li_2\}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\{Mn_3Li_2\}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ), du calcium,  $\{Mn^{\text{II}}(\text{tpada})\}_3Ca(\text{OH}_2)(\text{PF}_6)_2 \cdot 1.75\text{EtOAc} \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN}$  ( $Mn_3Ca(\text{PF}_6)_2 \cdot 1.75\text{EtOAc} \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN}$ ) ou du strontium,  $\{Mn^{\text{II}}(\text{tpada})\}_3Sr(\mu\text{-OH}_2)_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{AcOEt} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$  ( $\{Mn_3Sr\}_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{AcOEt} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ ) présentent des structures macrocycliques proches de celle du complexe  $Mn^{\text{II}}_3Mn^{\text{II}}$  et nous nous concentrerons par conséquent sur les différences induites au niveau de la cavité par la substitution de l'ion Mn<sup>2+</sup> par un métal redox-innocent (Tableau 2). Néanmoins, il est important de préciser que, pour  $Mn^{\text{II}}_3Mn^{\text{II}}$ , le cation Mn<sup>2+</sup> présent dans la cavité est arrangé uniquement en conformation hélicoïdale  $\Delta$ , alors que le cation central M dans les clusters hétéronucléaires est présent dans les deux conformations  $\Delta$  et  $\Lambda$ . Avant de procéder à la description de ces complexes, rappelons que les structures sont de bonne résolution à l'exception de celle du complexe  $\{Mn^{\text{II}}_3Li_2\}_2$  dont la qualité des cristaux n'a pas permis d'obtenir une résolution suffisante pour pouvoir discuter finement les longueurs de liaison de ce complexe.

**Tableau 2 :** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) intermétalliques pour les complexes  $Mn^{\text{II}}_3Mn^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\{Mn^{\text{II}}_3Li_2\}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $Mn^{\text{II}}_3Ca(\text{PF}_6)_2 \cdot 1.75\text{EtOAc} \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN}$  et  $\{Mn^{\text{II}}_3Sr\}_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.5\text{AcOEt} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ .

$Mn^{\text{II}}_3Mn^{\text{II}}$		$\{Mn^{\text{II}}_3Li_2\}_2$		$\{Mn^{\text{II}}_3Li_2\}_2$	
Mn(1)...Mn(2)	5.5384(15)	Mn(1)...Mn(5)	5.09877(10)	Mn(2)...Mn(3)	5.12100(12)
Mn(2)...Mn(3)	5.4935(16)	Mn(5)...Mn(6)	5.09039(14)	Mn(3)...Mn(4)	5.11201(13)
Mn(3)...Mn(1)	5.4911(15)	Mn(6)...Mn(1)	5.12915(14)	Mn(4)...Mn(2)	5.14041(11)
Mn(1)...Mn(4)	3.4205(15)	Mn(1)...Li(13)	3.14213(7)	Mn(2)...Li(23)	3.10005(7)
Mn(2)...Mn(4)	3.4301(15)	Mn(5)...Li(13)	3.09441(8)	Mn(3)...Li(23)	3.12439(6)
Mn(3)...Mn(4)	3.4045(15)	Mn(6)...Li(13)	3.10650(7)	Mn(4)...Li(23)	3.09428(7)
Mn(3)-Mn(1)-Mn(2)	59.744(19)	Mn(6)-Mn(1)-Mn(5)	59.6944(18)	Mn(4)-Mn(2)-Mn(3)	59.7587(18)
Mn(1)-Mn(2)-Mn(3)	59.700(19)	Mn(1)-Mn(5)-Mn(6)	60.4494(17)	Mn(2)-Mn(3)-Mn(4)	60.3092(9)
Mn(2)-Mn(3)-Mn(1)	60.556(19)	Mn(5)-Mn(6)-Mn(1)	59.85617(14)	Mn(3)-Mn(4)-Mn(2)	59.9321(11)
$Mn^{\text{II}}_3Ca$		$\{Mn^{\text{II}}_3Sr\}_2$		$\{Mn^{\text{II}}_3Sr\}_2$	
Mn(1)...Mn(2)	5.7237(16)	Mn(1)...Mn(2)	5.7319(16)	Mn(4)...Mn(5)	5.8062(18)
Mn(2)...Mn(3)	5.767(2)	Mn(2)...Mn(3)	5.5452(16)	Mn(5)...Mn(6)	5.7258(17)
Mn(3)...Mn(1)	5.6570(12)	Mn(3)...Mn(1)	5.7543(18)	Mn(6)...Mn(4)	5.5287(16)
Mn(1)...Ca(1)	3.6146(14)	Mn(1)...Sr(1)	3.7572(15)	Mn(4)...Sr(2)	3.8612(15)
Mn(2)...Ca(1)	3.6639(17)	Mn(2)...Sr(1)	3.8565(16)	Mn(5)...Sr(2)	3.7968(15)
Mn(3)...Ca(1)	3.6742(17)	Mn(3)...Sr(1)	3.8486(16)	Mn(6)...Sr(2)	3.8663(16)
Mn(3)-Mn(1)-Mn(2)	60.89(2)	Mn(3)-Mn(1)-Mn(2)	57.73(2)	Mn(6)-Mn(4)-Mn(5)	60.62(2)
Mn(1)-Mn(2)-Mn(3)	58.99(2)	Mn(1)-Mn(2)-Mn(3)	61.32(2)	Mn(4)-Mn(5)-Mn(6)	57.29(2)
Mn(2)-Mn(3)-Mn(1)	60.127(16)	Mn(2)-Mn(3)-Mn(1)	60.93(2)	Mn(5)-Mn(6)-Mn(4)	62.09(2)

Si l'on compare les différentes structures, on observe que les distances Mn-O/N dans les unités  $\{Mn(\text{tpada})\}$  sont similaires pour les différents complexes, bien qu'avec le strontium celles-ci soient légèrement supérieures : pour  $Mn^{\text{II}}_3Mn^{\text{II}}$ ,  $Mn^{\text{II}}_3Ca$  et  $\{Mn^{\text{II}}_3Sr\}_2$  les distances

moyennes Mn-N<sub>tert</sub> sont respectivement de 2.434(6), 2.457(9) et 2.492(16) Å et les distances moyennes Mn-N<sub>py</sub>/O<sub>COO</sub><sup>-</sup> de 2.24(3), 2.23(4) et 2.25(6) Å (Tableau 3). On observe en revanche que les distances Mn···M, comme les distances entre le cation M central et le plan formé par les trois ions Mn<sup>2+</sup>, augmentent distinctement avec le rayon ionique du cation M<sup>n+</sup> (Tableaux 2 et 4) qui va croissant du lithium au strontium Li<sup>+</sup> < Mn<sup>2+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Sr<sup>2+</sup> (respectivement 76 pm < 83 pm < 100 pm < 118 pm).<sup>[16]</sup> En d'autres termes, plus la taille du cation augmente, plus son éloignement du plan formé par les trois ions manganèse est prononcé. Par ailleurs, l'ion Li<sup>+</sup> ayant le plus petit rayon ionique, la cavité est capable de complexer deux cations, par rapport aux autres complexes Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>M qui n'en contiennent qu'un seul. A l'inverse, l'ion Sr<sup>2+</sup>, possédant le plus grand rayon ionique, est capable de coordiner, en plus des six ligands carboxylato de la cavité, deux molécules d'eau et un atome d'oxygène d'un carboxylate d'un second tétramère Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Sr pour former un dimère. Une légère déformation de la structure macrocyclique augmentant avec la taille du cation occupant la cavité du métallo-couronne est également observée. Les distances Mn···Mn augmentent en effet selon l'ordre suivant : {Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Li<sub>2</sub>}<sub>2</sub> < Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup> < Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Ca ≈ {Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Sr}<sub>2</sub>. La similarité des distances Mn···Mn pour le calcium et le strontium indique qu'au-delà du calcium, la modification structurale du métallo-couronne pour accueillir le strontium ne passe pas simplement par une augmentation des distances Mn···Mn (Tableau 4), mais par un éloignement plus important du cation Sr<sup>2+</sup>.

**Tableau 3** : Distances Mn-ligand (Å) pour les unités {Mn(tpada)} dans les complexes Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Ca et {Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Sr}<sub>2</sub>. Les distances présentées constituent des moyennes pour les trois à six Mn<sup>II</sup> de chaque cluster. Les moyennes sont calculées pour des positions équivalentes autour des différents cations Mn<sup>2+</sup>, n correspondant à la notation des atomes dans les positions équivalentes.

	Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> Mn <sup>II</sup>		Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> Ca		{Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> Sr} <sub>2</sub>
Mn-N(n1) <sub>tert</sub>	2.434(6)	Mn-N(n1) <sub>tert</sub>	2.457(9)	Mn-N(n1) <sub>tert</sub>	2.492(16)
Mn-N(n2) <sub>py</sub>	2.245(16)	Mn-N(n2) <sub>py</sub>	2.245(7)	Mn-N(n2) <sub>py</sub>	2.289(11)
Mn-N(n3) <sub>py</sub>	2.198(9)	Mn-N(n3) <sub>py</sub>	2.221(1)	Mn-N(n3) <sub>py</sub>	2.251(12)
Mn-N(n4) <sub>py</sub>	2.269(20)	Mn-N(n4) <sub>py</sub>	2.261(28)	Mn-N(n4) <sub>py</sub>	2.298(27)
Mn-O(n1) <sub>COO</sub> <sup>-</sup>	2.240(5)	Mn-O(n1) <sub>COO</sub> <sup>-</sup>	2.278(13)	Mn-O(n1) <sub>COO</sub> <sup>-</sup>	2.286(28)
Mn-O(n3) <sub>COO</sub> <sup>-</sup>	2.274(8)	Mn-O(n3) <sub>COO</sub> <sup>-</sup>	2.210(33)	Mn-O(n3) <sub>COO</sub> <sup>-</sup>	2.218(12)
Mn-O(n2) <sub>μ-COO</sub> <sup>-</sup>	2.200(19)	Mn-O(n2) <sub>μ-COO</sub> <sup>-</sup>	2.185(8)	Mn-O(n2) <sub>μ-COO</sub> <sup>-</sup>	2.135(19)

**Tableau 4** : Distance (Å) entre le cation M et le plan Mn···Mn···Mn

{Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	0.975(41)
Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> Mn <sup>II</sup>	1.255(1)
Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> Ca	1.562(1)
{Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> Sr} <sub>2</sub>	1.978(21)

Dans un second temps, il est intéressant d'observer les différences au niveau de la coordination du cation central M<sup>n+</sup>. Le métal redox-innocent au comportement le plus proche du Mn<sup>2+</sup> est le calcium. En effet, dans les deux cas le cluster métallo-couronne reste

« monomérique » alors qu’avec  $\text{Li}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$ , des ponts se forment et on obtient des dimères de métallo-macrocycles. Les principales différences résident à la fois dans les longueurs de liaison (distances moyennes de M-O : 2.20(7) Å ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ), 2.41(4) Å ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}$ ) et 2.64(9) Å ( $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$ ), Tableau 5) avec les donneurs oxygène du métallo-couronne, et dans la coordination en elle-même du cation central. Contrairement au  $\text{Mn}^{2+}$ , le calcium est ici heptacoordiné, puisqu’une molécule d’eau vient coiffer le calcium (Figure 5(c)), générant une géométrie de type antiprisme trigonal distordu à face coiffée.

**Tableau 5** : Distances (Å) M-ligands pour les cations centraux dans les complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}$  et  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$ .

$\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$		$\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}$	
Mn(1)-O(1)	2.235(5)	Ca(1)-O(1)	2.424(3)
Mn(1)-O(3)	2.158(5)	Ca(1)-O(3)	2.346(4)
Mn(1)-O(21)	2.283(5)	Ca(1)-O(21)	2.447(4)
Mn(1)-O(23)	2.138(5)	Ca(1)-O(23)	2.359(4)
Mn(1)-O(41)	2.282(4)	Ca(1)-O(41)	2.451(4)
Mn(1)-O(43)	2.117(5)	Ca(1)-O(43)	2.412(4)
		Ca(1)-O(1CA)	2.384(4)
$\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$			
Sr(1)-O(1)	2.598(5)	Sr(2)-O(61)	2.641(5)
Sr(1)-O(3)	2.534(5)	Sr(2)-O(63)	2.587(6)
Sr(1)-O(21)	2.809(5)	Sr(2)-O(81)	2.614(6)
Sr(1)-O(23)	2.641(5)	Sr(2)-O(83)	2.536(5)
Sr(1)-O(41)	2.637(5)	Sr(2)-O(101)	2.860(6)
Sr(1)-O(43)	2.595(5)	Sr(2)-O(103)	2.644(5)
Sr(1)-O(1SR)	2.613(5)	Sr(2)-O(1SR)	2.688(5)
Sr(1)-O(2SR)	2.764(5)	Sr(2)-O(2SR)	2.660(6)
Sr(1)-O(84)	2.623(5)	Sr(2)-O(4)	2.631(6)

Le cluster hétéronucléaire de lithium  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Li}_2\}_2$  est la seule structure isolée présentant quatre cations alcalins. En raison de son plus faible rayon ionique, nous retrouvons un ion  $\text{Li}^+$  hexacoordiné dans la cavité centrale ainsi qu’un second  $\text{Li}^+$  qui se trouve lié à trois oxygènes de trois groupements carboxylates pointant vers l’extérieur du métallo-couronne (Figures 5(a) et 6(a)). Ce lithium est tétracoordiné et sa sphère de coordination est complétée par l’oxygène d’un carboxylate provenant d’un métallo-macrocycle voisin (Figure 6(a)). Ce dernier forme un pont  $\mu_{1,1}$ -carboxylato avec un lithium en position extérieure au métallo-couronne voisin, et forme un pont  $\mu_{1,3}$ -carboxylato avec le lithium interne au métallo-couronne voisin.

Enfin, le cluster  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$  est l’un des rares exemples de complexes hétéronucléaires Mn<sup>II</sup>-Sr décrit dans la littérature. Dans ce cas, le strontium est coordonné au six donneurs O du métallo-couronne et possède de plus deux ligands aquo générant des ponts  $\mu$ -aquo avec un strontium voisin, son grand rayon ionique l’éloigne des trois ions du macrocycle, lui permettant de coordonner des ligands extérieurs au métallo-macrocycle. Sa sphère de coordination est complétée par un donneur O provenant du carboxylate d’un métallo-couronne voisin formant un pont  $\mu_{1,3}$ -carboxylato entre les deux cations  $\text{Sr}^{2+}$  (Figures 5(d) et 6(b)). Le strontium est ainsi nonacoordiné comme dans les complexes,

$[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_2$  (**Sr<sub>2</sub>**) et  $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_4$  (**Sr<sub>4</sub>**) décrits dans le chapitre II, dans une géométrie qu'il est cependant délicat de déterminer. Des ions strontium nonacoordinés à sphères de coordination uniquement oxygénées sont également observés dans le cluster hétéronucléaire Mn-Sr,  $[\text{LMn}^{\text{IV}}_3\text{SrO}_4(\text{OAc})_3(\text{DMF})]_2$ , isolé par le groupe d'Agapie<sup>[17]</sup> (voir chapitre I). Les deux unités cubanoïdes  $\{\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{SrO}_4\}_2$  qui constituent ce complexe sont également associées *via* les deux ions strontium par l'intermédiaire de deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato et de deux molécules de DMF.

Après avoir caractérisé structurellement ces quatre clusters métallomacrocycliques, nous avons voulu évaluer si ces espèces étaient stables en solution. En effet, les deux exemples de complexes hétéronucléaires de Mn-Ca décrits au chapitre III subissaient probablement une dissociation en solution. Il est attendu ici que la structure macrocyclique associée à la coordination du cation central M par l'intermédiaire de six ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato, assure une meilleure stabilité des complexes en solution. Des études en spectrométrie de masse par ionisation électrospray et par électrochimie, réalisées sur ces complexes et présentées ci-dessous vont confirmer l'excellente stabilité de ces structures en solution.

## 2.3 – Etude de la stabilité en solution des métallocouronnes $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$

### 2.3.1 – Spectrométrie de masse

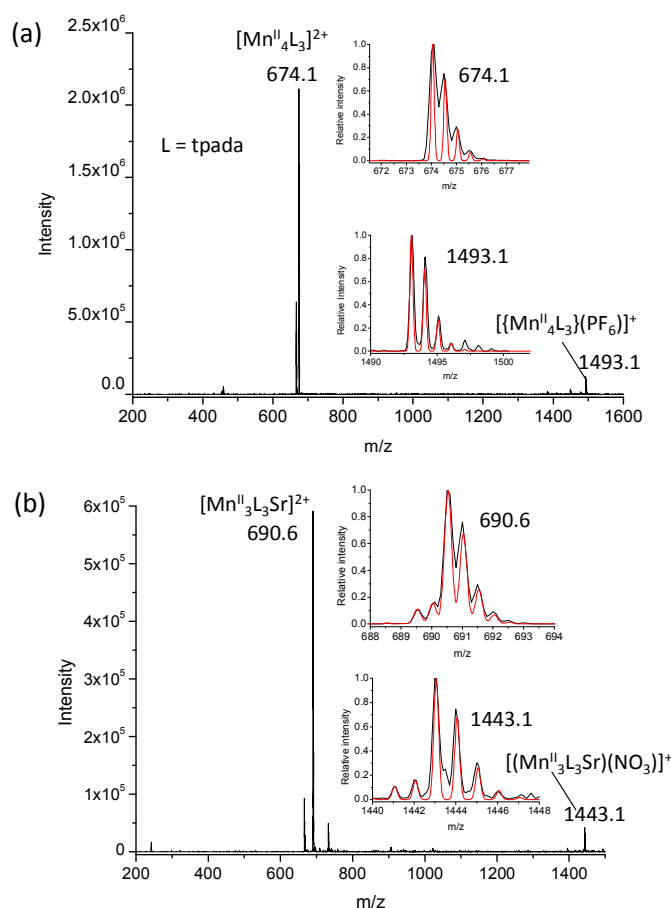
La spectrométrie de masse par ionisation électrospray (SM-ESI) est une technique d'ionisation douce qui permet la détection d'ions moléculaires multichargés, (ii) n'altère pas la connectivité des composés (à travers des processus de désassemblage et réassemblage) et n'entraîne que peu de fragmentations<sup>[18]</sup>.

Seuls les composés **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>**, **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Ca** et **{Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Sr}<sub>2</sub>** ont été analysés par cette technique pour l'instant. Les analyses ont été réalisées dans l'acétonitrile, à une concentration d'approximativement 1  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les spectres ESI en mode positif obtenus pour chacune des trois espèces sont présentés sur les Figures 8 et 9.

Dans le cas du complexe **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>**, on observe un massif moléculaire à 674,1 m/z dont l'intensité est la plus grande et un pic de plus faible intensité à 1493,1 m/z (Figure 8(a)). Le pic à 674,1 correspond à un dication, soit un z d'une valeur de 2, ses différentes contributions étant séparées de 0,5 m/z (il correspond donc à une espèce de masse molaire 1348,2). Par ailleurs, le second pic à 1493,1 m/z correspond à un monocation (écart entre contributions de 1 m/z). Ces deux pics correspondent donc respectivement aux espèces di- et mono-chargées  $[\text{Mn}_4(\text{tpada})_3]^{2+}$  et  $\{[\text{Mn}_4(\text{tpada})_3]\text{(PF}_6)\}^+$ . Ces attributions sont confirmées par les simulations de ces deux massifs isotopiques qui reproduisent parfaitement les distributions isotopiques expérimentales (Figure 8(a), insert). Ceci permet de conclure que la structure tétranucléaire métallocouronne est maintenue intacte en solution dans l'acétonitrile.



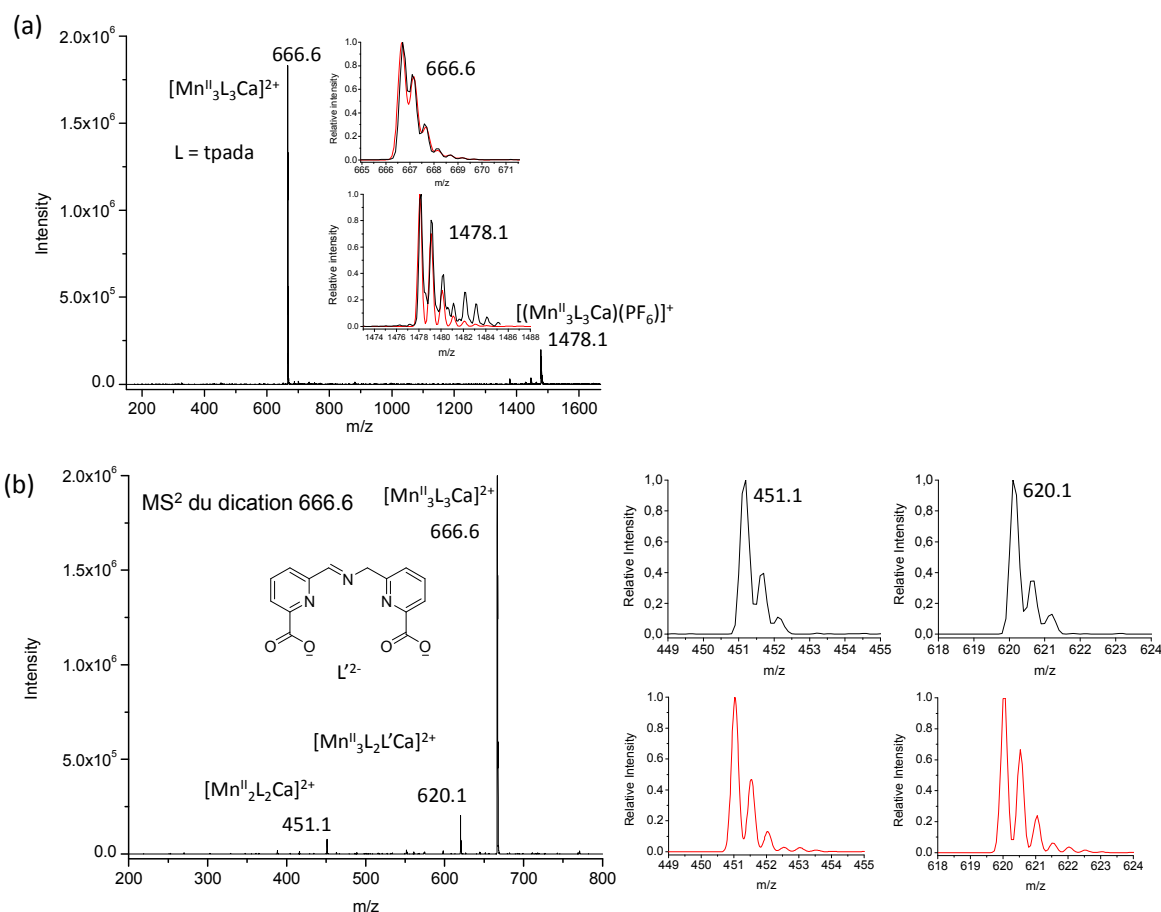
On retrouve des résultats similaires pour les complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}$  et  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$ . Dans les deux cas, l'espèce dicationique  $\{\text{Mn}_3(\text{tpada})_3\text{M}\}^{2+}$  correspond au massif le plus intense, respectivement à 666,6 m/z et 690,6 m/z pour les espèces  $\{\text{Mn}_3(\text{tpada})_3\text{Ca}\}^{2+}$  (Figure 9(a) et  $\{\text{Mn}_3(\text{tpada})_3\text{Sr}\}^{2+}$  (Figure 8(b)). La deuxième espèce détectée, respectivement à 1478,2 m/z et 1443,1 m/z, correspond à un monocation et a pu être attribuée aux composés  $\{\{\text{Mn}_3(\text{tpada})_3\text{Ca}\}(\text{PF}_6)\}^+$  et  $\{\{\text{Mn}_3(\text{tpada})_3\text{Sr}\}(\text{NO}_3)\}^+$  (Figures 9(a) et 8(b), inserts, respectivement).



**Figure 8** : Spectres de masse ESI en mode positif de solutions  $10^{-6}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  des complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  (a) et  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$  (b). Les inserts reproduisent les agrandissements des massifs isotopiques principaux (en noir) et la simulation correspondante (en rouge).

Par ailleurs, une analyse en  $\text{MS}^2$ , qui consiste à fractionner par ionisation un ion de masse spécifique, a été effectuée sur l'espèce dicationique  $\{\text{Mn}_3(\text{tpada})_3\text{Ca}\}^{2+}$  à 666.6 m/z afin de déterminer le mode de fractionnement de ce cluster et évaluer sa stabilité sous ionisation sévère. Cette analyse révèle la formation de deux pics fils dicationiques à 451,0 m/z et 620,1 m/z (Figure 9(b)). L'espèce à 451,0 m/z correspond au cluster trinuécléaire  $\{\text{Mn}_2(\text{tpada})_2\text{Ca}\}^{2+}$  résultant de la perte d'une unité monomérique  $\{\text{Mn}(\text{tpada})\}$ . Le second fragment, détecté à 620,1 m/z provient de la fragmentation d'un ligand au niveau du méthyle de la picoline. Cette fragmentation va libérer un radical picolyle et générer un réarrangement au niveau de l'azote tertiaire, formant une double liaison avec le carbone méthylénique d'un des deux

picolines, et s'accompagnant de la perte d'un proton. Ces deux fragments témoignent de la grande stabilité de ce cluster  $\text{Mn}_3\text{Ca}$ , puisque même en fragmentant l'un des ligands, et même en perdant la forme métallo-couronne, le calcium reste coordonné.

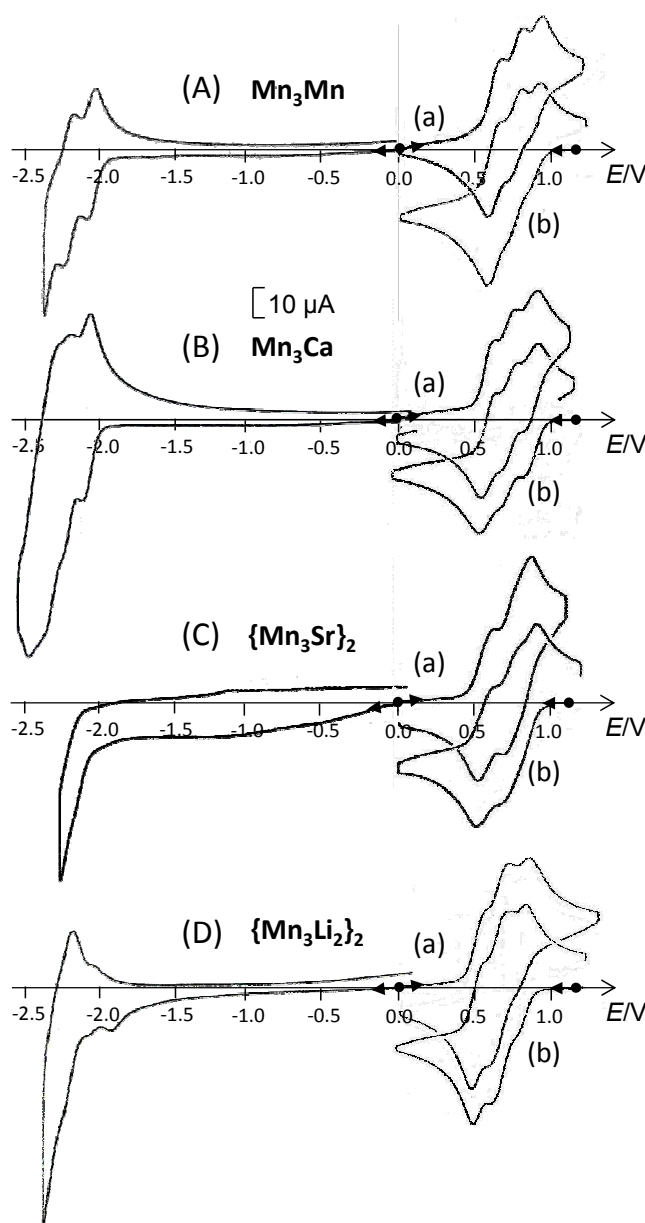


**Figure 9** : Spectres de masse ESI en mode positif de solutions  $10^{-6}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  du complexe  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Ca}$  (a) et spectre  $\text{MS}^2$  du massif moléculaire présent à 666.6 m/z (b) avec les agrandissements des massifs isotopiques dicationiques fils à 451.1 et 620.1 m/z (en noir) et simulations correspondantes (en rouge).

Ces études de spectrométrie de masse confirment la stabilité des formes métallo-couronnes en solution, puisque même sous ionisation, les espèces restent stables. De plus, on peut supposer à partir de ces résultats que les cations alcalino-terreux demeurent coordonnés dans la cavité du métallomacrocycle en solution, ce qui est un atout certain pour le maintien de la structure du macrocycle. Par ailleurs, pour le complexe  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Sr}\}_2$  il semble que la structure dimérique ne soit pas conservée en solution puisque les seules espèces détectées correspondent à l'unité  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Sr}$ . Nous avons par la suite voulu étudier les propriétés électrochimiques de ces composés macrocycliques, et notamment la stabilité ou non des formes oxydées de ces complexes en solution.

2.3.2 – Etude électrochimique

Les propriétés électrochimiques des quatre complexes ont été étudiées dans l'acétonitrile, sous atmosphère inerte. Les voltammogrammes sont représentés sur les Figures 10, 11 et 12. Dans la région des potentiels positifs, ces complexes présentent tous trois systèmes rédox réversibles successifs bien distincts, situés entre +0,5 V et +0,9 V (Tableau 6). Aucun autre système d'oxydation n'est observé dans la région des potentiels positifs lorsque l'on réalise un balayage jusqu'à + 1.8V.

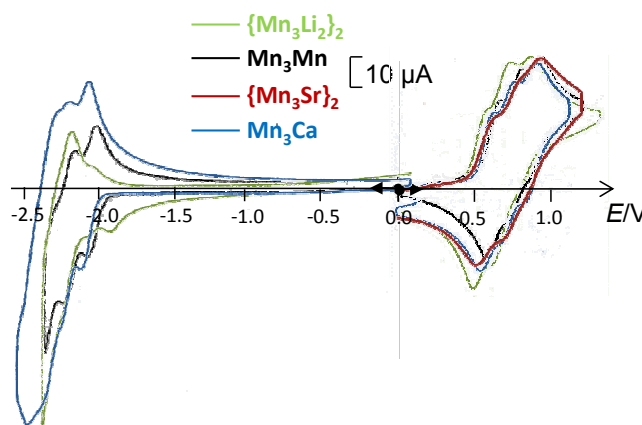


**Figure 10** : Voltammogrammes cycliques effectués dans l'acétonitrile (0,1 M en  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ) sous argon, sur une électrode de platine de diamètre 0.5 mm (vitesse de balayage :  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour les complexes (A)  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  (0,64 mM), (B)  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}$  (0,57 mM), (C)  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$  (0,65 mM) et (D)  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Li}_2\}_2$  (0,65 mM). (a) Solutions initiales et (b) solutions après oxydation exhaustive à 1,20 V. Les potentiels sont mesurés par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0,01 M). L'échelle de courant indiquée ( $10 \mu\text{A}$ ) est identique pour l'ensemble des voltammogrammes.

**Tableau 6** : Potentiels électrochimiques pour des complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$  dans l'acétonitrile (0,1 M en  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ) sous argon, versus  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (0.01 M  $\text{AgNO}_3$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.1 M  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ) sur une électrode de platine (vitesse de balayage :  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Les potentiels peuvent être convertis par rapport au couple ferricinium/ferrocène ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) en soustrayant 100 mV.

Complexes	$\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$	Réduction centrée sur les ligands
	$E_{1/2}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)
$\{\text{Mn}_3\text{Li}_2\}_2$	0.52 ; 0.66 ; 0.82	-2.16 ; -2.22 ; -2.32 ; -2.42 ; -2.54
$\text{Mn}_3\text{Ca}$	0.57 ; 0.70 ; 0.86	-2.06 ; -2.20 ; -2.30 ; -2.42 ; -2.56
$\{\text{Mn}_3\text{Sr}\}_2$	0.58 ; 0.75 ; 0.90	-2.12 ; -2.19 ; -2.30 ; -2.41 ; -2.52
$\text{Mn}_3\text{Mn}$	0.62 ; 0.74 ; 0.88	-2.00 ; -2.15 ; -2.27 ; -2.40 ; -2.50

Ces systèmes sont aisément attribués à l'oxydation monoélectronique successive des trois ions  $\text{Mn}^{2+}$  qui forment le métallomacrocyclique,  $\text{Mn}^{\text{II}}_3 \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2$  et  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2 \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}_3$ , respectivement. La présence de ces trois procédés monoélectroniques, assez proches en potentiel ( $\Delta E_{1/2} = 130\text{-}170 \text{ mV}$ ) (Tableau 6), s'explique par la présence de trois centres métalliques identiques et faiblement électroniquement couplés. Ainsi, l'oxydation de l'un des  $\text{Mn}^{\text{II}}$  en  $\text{Mn}^{\text{III}}$  va influencer légèrement l'environnement électronique des deux autres  $\text{Mn}^{\text{II}}$  et modifier leur potentiel rédox : le milieu s'appauvrissant en électrons à chaque oxydation, l'oxydation du deuxième centre puis du troisième devient à chaque fois plus difficile. Ici, la communication entre les trois centres métalliques se fait par l'intermédiaire des ponts  $\mu_{1,3}$ -carboxylato ce qui est en accord avec un couplage électronique faible.



**Figure 11** : Superposition des voltamogrammes cycliques effectués dans l'acétonitrile (0,1 M en  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ) sous argon, sur une électrode de platine de diamètre 0.5 mm (vitesse de balayage :  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) pour les complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  (0,64 mM),  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}$  (0,57 mM),  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$  (0,65 mM) et  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Li}_2\}_2$  (0,65 mM). Les potentiels sont mesurés par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0,01 M).

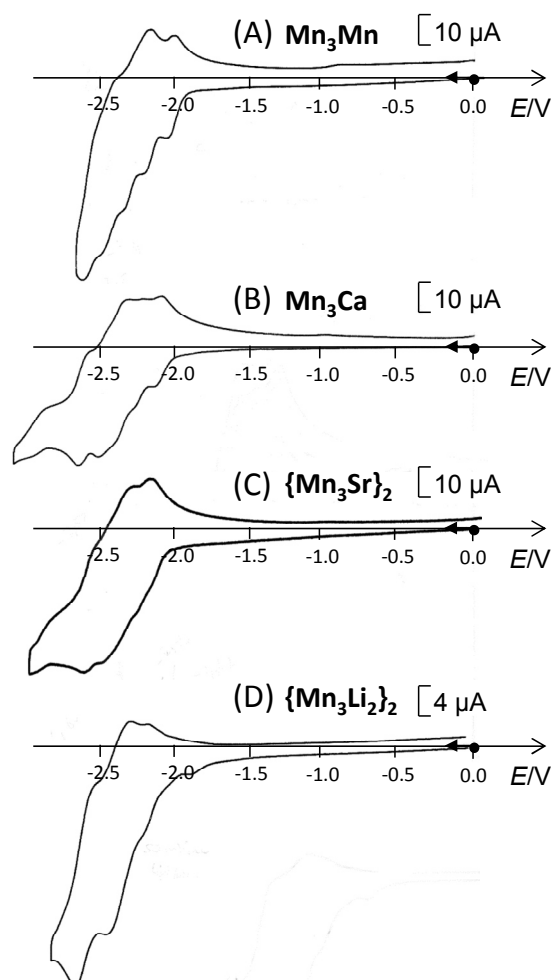
La présence de ces trois systèmes réversibles confirme les résultats de spectrométrie de masse, à savoir la stabilité de la structure macrocyclique en solution. Une dissociation des clusters en unités mononucléaires de type  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\}$  conduirait en effet à un système unique dont l'intensité correspondrait à l'échange de trois électrons. Par ailleurs, le maintien

de l'ion central dans la cavité du métallomacrocycle est confirmé par des valeurs de potentiel des vagues d'oxydation qui diffèrent légèrement en fonction des complexes. Par exemple, si l'on considère le premier système d'oxydation réversible, le complexe avec le Li<sup>+</sup> **{Mn<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>}<sub>2</sub>** s'oxyde le plus facilement ( $E_{1/2} = +0.52$  V) et le complexe avec le manganèse **Mn<sub>3</sub>Mn** le plus difficilement ( $E_{1/2} = +0.62$  V), les complexes avec les ions calcium et strontium **Mn<sub>3</sub>Ca** et **{Mn<sub>3</sub>Sr}<sub>2</sub>**, très proches en potentiel, présentent des valeurs intermédiaires ( $E_{1/2} = +0.57$  et  $0.58$  V) (Tableau 6). Ces différences constatées peuvent être dues à un effet de charge. Il est en effet possible que la structure dimérique du composé **{Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Li<sub>2</sub>}<sub>2</sub>** ne soit pas maintenue en solution, et que le complexe métallomacrocyclique ne conserve qu'un seul lithium dans sa cavité. Le lithium étant un monocation et le calcium, le strontium comme le manganèse étant des dications, l'oxydation du complexe incorporant du lithium devrait se faire à plus faible potentiel.

L'influence des cations M<sup>n+</sup> insérés dans la cavité sur le potentiel rédox des ions manganèse(II) formant le métallomacrocycle est avérée mais est très faible. Ce résultat est attendu étant donné la présence de ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato et  $\mu_{1,3}$ -carboxylato qui donnent lieu à des couplages moins forts entre les différents métaux que les ponts  $\mu_n$ -oxo présent dans les clusters d'Agapie<sup>[17,19]</sup> par exemple.

Dans la région des potentiels négatifs, une série de systèmes, plus ou moins réversibles et plus ou moins bien définis selon les complexes, est observée de -2.0 à -2.6 V (voir Figure 12 pour les courbes de voltammétrie cycliques tracées sur électrode de carbone et Tableau 6). Nous avons attribué ces processus de réduction centrés sur les ligands à la réduction monoélectronique et successive de chaque unité pyridine-carboxylate. On dénombre jusqu'à cinq systèmes successifs, ce qui démontre encore une fois que la structure macrocyclique est conservée en solution. Ces processus sont peu distincts en accord avec le couplage électronique faible via les ponts carboxylates. Cependant comme pour les systèmes réversibles d'oxydations, des décalages en potentiel similaires se retrouvent sur ces systèmes de réduction avec des potentiels de plus en plus négatifs du manganèse au lithium avec des valeurs intermédiaire pour les autres complexes : **Mn<sub>3</sub>Mn** > **Mn<sub>3</sub>Ca** > **{Mn<sub>3</sub>Sr}<sub>2</sub>** > **{Mn<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>}<sub>2</sub>** (Tableau 6).

Cependant, si l'allure des courbes de voltammétrie cycliques est conforme à ce que l'on attend pour les complexes hétérométalliques contenant un ion rédox inactif au sein de leur cavité, on pourrait s'attendre pour le complexe homonucléaire **Mn<sub>3</sub>Mn** à détecter un système d'oxydation monoélectronique supplémentaire pour l'ion Mn<sup>2+</sup> central, rédox actif, qui est coordonné par six ligands carboxylates. Pourtant, aucun système d'oxydation supplémentaire n'est observé dans la région des potentiels positifs pour ce complexe. L'explication la plus plausible est un cœur Mn<sup>2+</sup> très appauvri en électrons après les trois oxydations successives des ions Mn<sup>2+</sup> du macrocycle, et donc très difficilement oxydable.



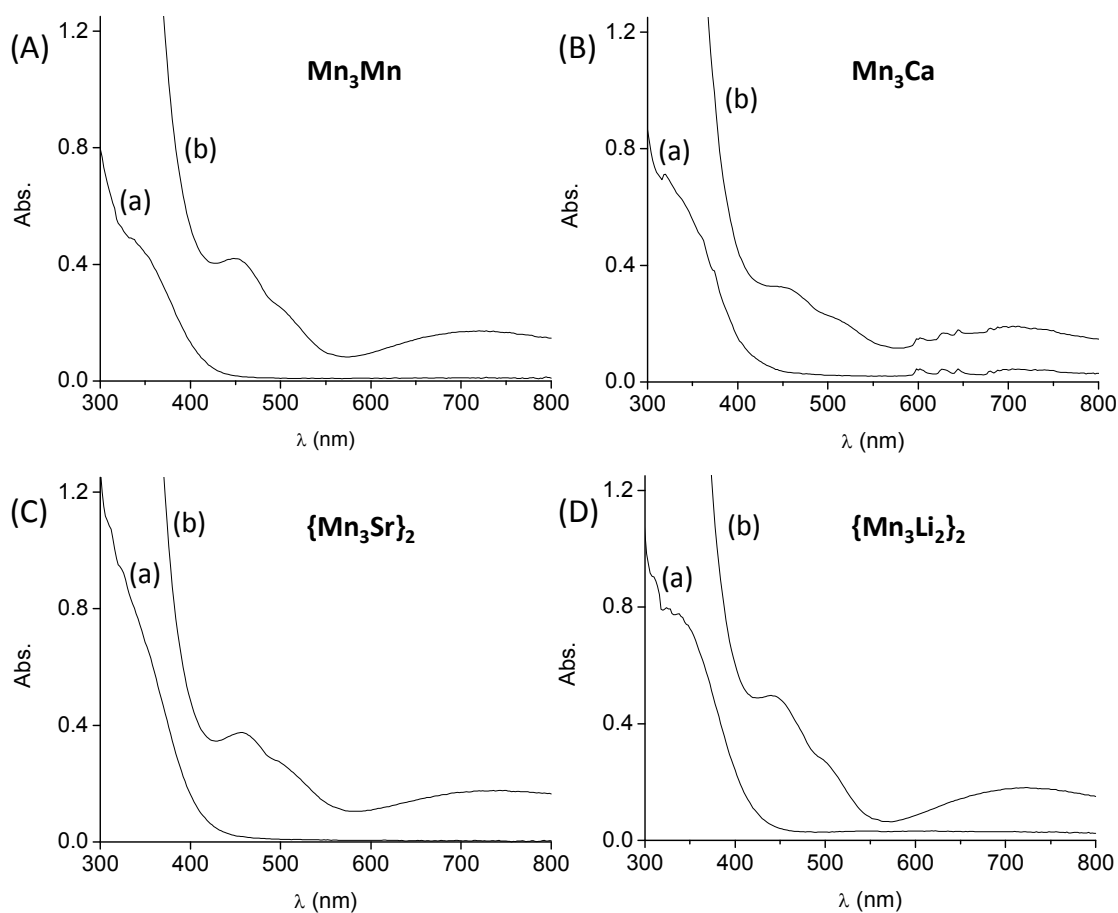
**Figure 12** : Voltamogrammes cycliques effectués dans l'acétonitrile (0,1 M en  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ) sous argon, sur une électrode de carbone de diamètre 0.3 mm dans le domaine des potentiels négatifs pour les complexes (A)  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  (0,64 mM) ( $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), (B)  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}$  (0,57 mM) ( $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), (C)  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2$  (0,65 mM) ( $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et (D)  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Li}_2\}_2$  (0,65 mM) ( $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Les potentiels sont mesurés par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0,01 M).

Par ailleurs la réversibilité des trois systèmes d'oxydation indique que ces espèces métallocouronnes sont stables sous leurs formes oxydées, du moins à l'échelle temporelle de la CV. Pour évaluer la stabilité des formes oxydées, des électrolyses exhaustives ont été réalisées au potentiel de 1.20 V.

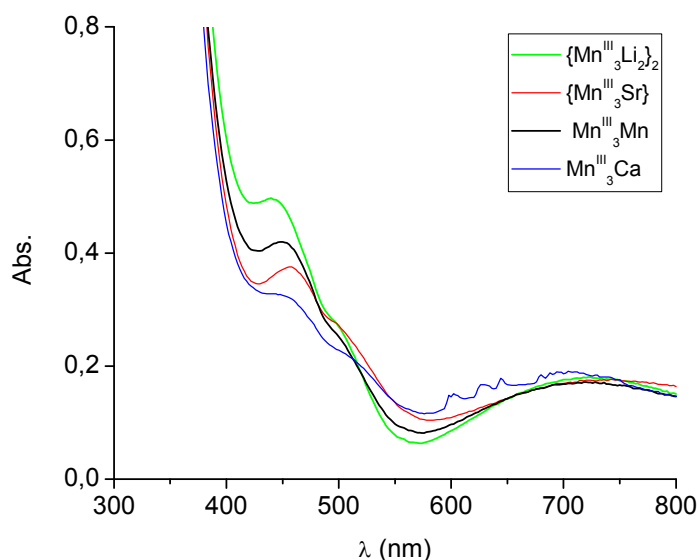
Ces électrolyses consomment entre 2.4 et 2.6 électrons et conduisent à la génération quasi-quantitative des espèces oxydées  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{M}$ , prouvant l'excellente stabilité de la structure métallocouronne en solution, y compris sous sa forme oxydée  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{M}$  (Figure 10(b)). En effet, après électrolyse, les trois systèmes réversibles initiaux sont maintenus avec une intensité similaire à celle des solutions initiales (Figure 10(a)).

Les solutions initiales et après électrolyse exhaustive ont été étudiées par spectroscopies d'absorption UV-visible (Figures 13 et 14) et RPE (Figure 15). Les complexes initiaux absorbent seulement dans la région UV (épaulements vers 350 nm) et aucune signature n'est présente dans la région du visible. En revanche, les clusters  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{M}$  présentent trois

bandes d'absorption dans le visible (Figure 13(a)) : une bande étroite vers 440 nm associée à un épaulement vers 500 nm ainsi qu'une bande large de faible intensité centrée vers 720 nm. L'intensité relative de ces bandes comme la valeur du  $\lambda_{\max}$  varient là encore avec la nature des complexes (voir Figure 14 pour une superposition des spectres). Même si cette variation est minime, elle signifie que les ions centraux demeurent coordonnés également à l'état d'oxydation  $\text{Mn}^{\text{III}}$ .



**Figure 13** : Spectres d'absorption UV-Visible des complexes (A)  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}$ , (B)  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Ca}$ , (C)  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Sr}\}_2$  et (D)  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Li}_2\}_2$ , effectués dans l'acétonitrile (0,1 M en  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ), à l'état initial (a) et après électrolyse exhaustive à 1.2 V (b). Trajet optique de 1 cm.



**Figure 14 :** Superposition des spectres d'absorption UV-Visible à l'état initial et après électrolyse exhaustive en oxydation à +1.2 V des complexes  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Li}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ca}$  et  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Sr}$  présentés Figure 12. Trajet optique de 1 cm.

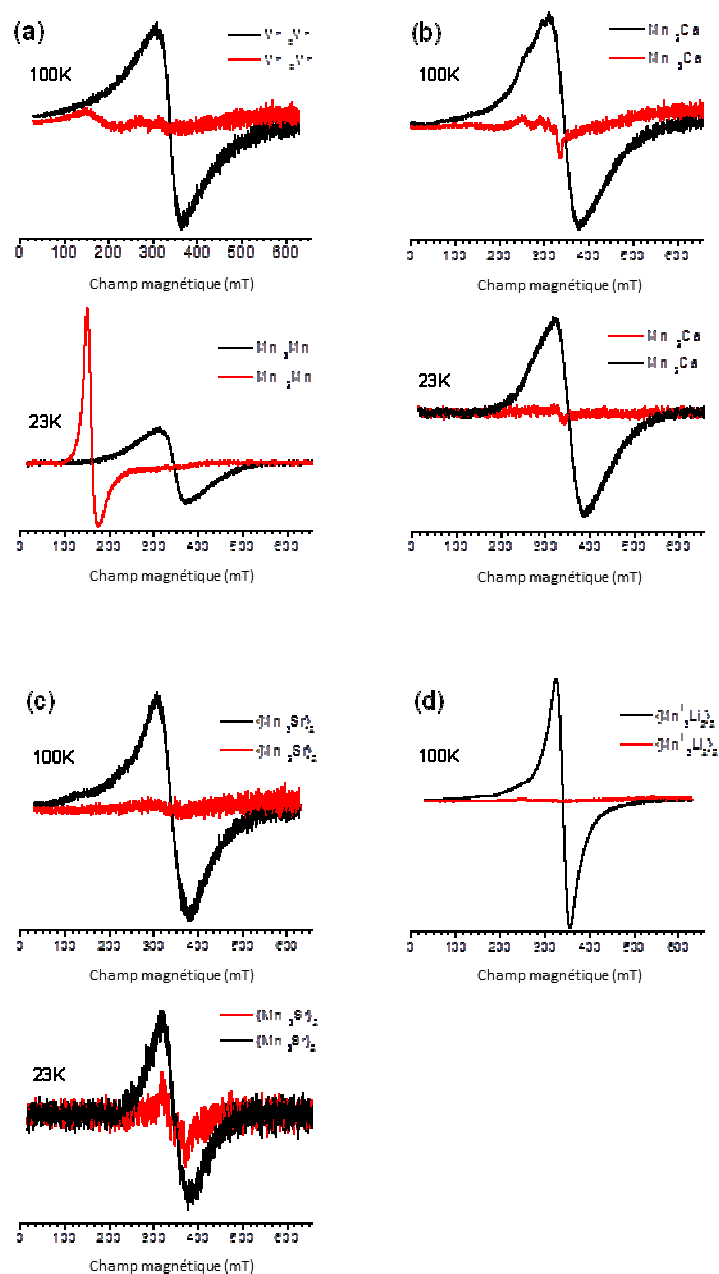
Par ailleurs, nous avons aussi étudié ces quatre complexes tétranucléaires  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$  par spectroscopie RPE bande X, en prélevant un échantillon de 300  $\mu\text{L}$  de la solution d'électrochimie à l'état initial et après électrolyse exhaustive en oxydation. Les spectres correspondants sont représentés sur la Figure 15. Chaque spectre a été enregistré à 100 K et à 23 K en mode perpendiculaire.

A l'état initial, les spectres sont tous comparables, et présentent une transition principale centrée autour de  $g = 2$  (340 mT) caractéristique d'un signal de manganèse(II) haut spin ( $S = 5/2$ ). Bien que les spectres soient similaires, on peut tout de même observer quelques différences. En premier lieu, la largeur de la transition centrée sur  $g = 2$  est variable, ce qui suggère de faibles variations du paramètre  $D$ , et donc que le cation central pourrait avoir une influence sur les propriétés électroniques des ions  $\text{Mn}^{2+}$  du métallomacrocycle. Néanmoins, cette influence se répercute à travers six ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato et reste donc faible.

Après électrolyse exhaustive à 1.2 V, aucune transition n'est visible sur les spectres obtenus à 100 K. Cette observation démontre l'oxydation effective des trois ions  $\text{Mn}^{2+}$  du métallomacrocycle en ions  $\text{Mn}^{3+}$ . En effet, le manganèse(III) est un ion  $d^4$ , et, selon les niveaux d'énergie des orbitales  $d$ , son spin est soit nul, soit entier ( $S = 1$  ou  $2$ ) et est silencieux à 100 K en mode perpendiculaire. Cependant, on s'attend, pour l'espèce  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  à conserver un signal RPE après oxydation, puisque l'électrochimie indique que seuls trois ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont oxydés en  $\text{Mn}^{3+}$ . En effet, l'espèce à valence-mixte  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  générée possède un spin total demi-entier, quelle que soit la nature du couplage magnétique entre les ions manganèse. Cette espèce a pu être détectée par l'acquisition d'un spectre à plus



basse température (23 K) qui présente un nouveau signal centré à  $g = 4$  correspondant à la signature d'une espèce à spin demi-entier supérieur à  $S = 1/2$ . Ce signal est détecté uniquement pour le complexe  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}$ , démontrant ainsi que l'on a bien une espèce à valence-mixte  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}$  et que le  $\text{Mn}^{2+}$  est conservé après oxydation.



**Figure 15 :** Spectres de RPE en bande X à 100 K et à 23 K pour les complexes (a)  $\text{Mn}_3\text{Mn}$ , (b)  $\{\text{Mn}_3\text{Li}_2\}_2$ , (c)  $\text{Mn}_3\text{Ca}$  et (d)  $\{\text{Mn}_3\text{Sr}\}_2$  effectués dans l'acétonitrile (0,1 M en  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ) à l'état initial (noir) et après oxydation à 1.2 V (rouge).

L'étude des propriétés électrochimiques de ces complexes tétranucléaires à structure macrocyclique  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$  a montré des propriétés intéressantes, à savoir une excellente

stabilité aussi bien dans leur état initial qu'oxydé à trois électrons,  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{M}$ . Il est donc intéressant de comparer ce comportement à ceux de complexes de manganèse(II) similaires déjà décrits dans la littérature.

Tout d'abord, le comportement rédox que nous avons observé est tout à fait inhabituel pour des espèces multinucléaires de manganèse(II) à ponts  $\mu$ -acétato ou  $\mu$ -carboxylato dans une sphère de coordination similaire. Par exemple les complexes binucléaires bis- $\mu$ -acétato du type  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{bpea})_2]^+$  et  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{tpa})_2]^{2+}$  (bpea = N,N-bis-(2-pyridylmethyl)ethylamine) et tpa = tris(2-methylpyridyl)amine) s'oxydent de manière irréversible dans l'acétonitrile et conduisent à la formation quantitative d'espèces à ponts  $\mu$ -oxo du type  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bpea})_2]^{2+}$  ou  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{tpa})_2]^{3+}$ , respectivement.<sup>[20,21]</sup> La tendance des ions  $\text{Mn}^{\text{III}}$  à former des ponts  $\mu$ -oxo<sup>[22]</sup> a été également mise en évidence pour d'autres complexes binucléaires de manganèse(II) à ponts  $\mu$ -carboxylato de type  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (L = N-glycyl-N'-methyl-N',N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine (mgbpen<sup>-</sup>) ou N-benzyl-N'-glycyl-N',N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine (bzgbpen<sup>-</sup>) pour lesquels les ponts carboxylato sont issus des ligands pentadentate ancillaires<sup>[23]</sup>. Ces derniers présentent également des processus d'oxydation irréversibles dans l'acétonitrile.

Par comparaison, la stabilité des formes métallocouronnes  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{M}$  peut s'expliquer par la présence du cation  $\text{M}^{\text{II}}$  très fortement liés au macrocycle par l'intermédiaire de six ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato issus des trois ligands. De plus, ces ligands carboxylates font partie intégrante du ligand ancillaire contribuant à l'excellente stabilité de la structure même sous forme oxydée et prévenant ainsi la formation d'espèces à ponts  $\mu$ -oxo à l'état d'oxydation +III du manganèse.

Ces 12-MC-3  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{M}$  sont des analogues des complexes de fer synthétisés par Que à l'aide du ligand tétradentate monocarboxylate Hbpg (Figure 2(b)).<sup>[12,13]</sup> Cependant, à la différence de ces derniers, ils ne nécessitent pas l'ajout de carboxylates additionnels pour complexer le métal central car ceux-ci sont d'ores et déjà incorporés dans le ligand ancillaire. En effet seule l'une des deux unités carboxylates de chaque ligand **tpada**<sup>2-</sup> est engagée dans le macrocycle, la deuxième unité étant disponible pour le cation de la cavité centrale. Les propriétés électrochimiques de ces complexes de fer n'ont pas été examinées, ni celles des autres complexes métallomacrocycliques à ponts carboxylates, il est donc difficile de connaître leur stabilité sous oxydation.

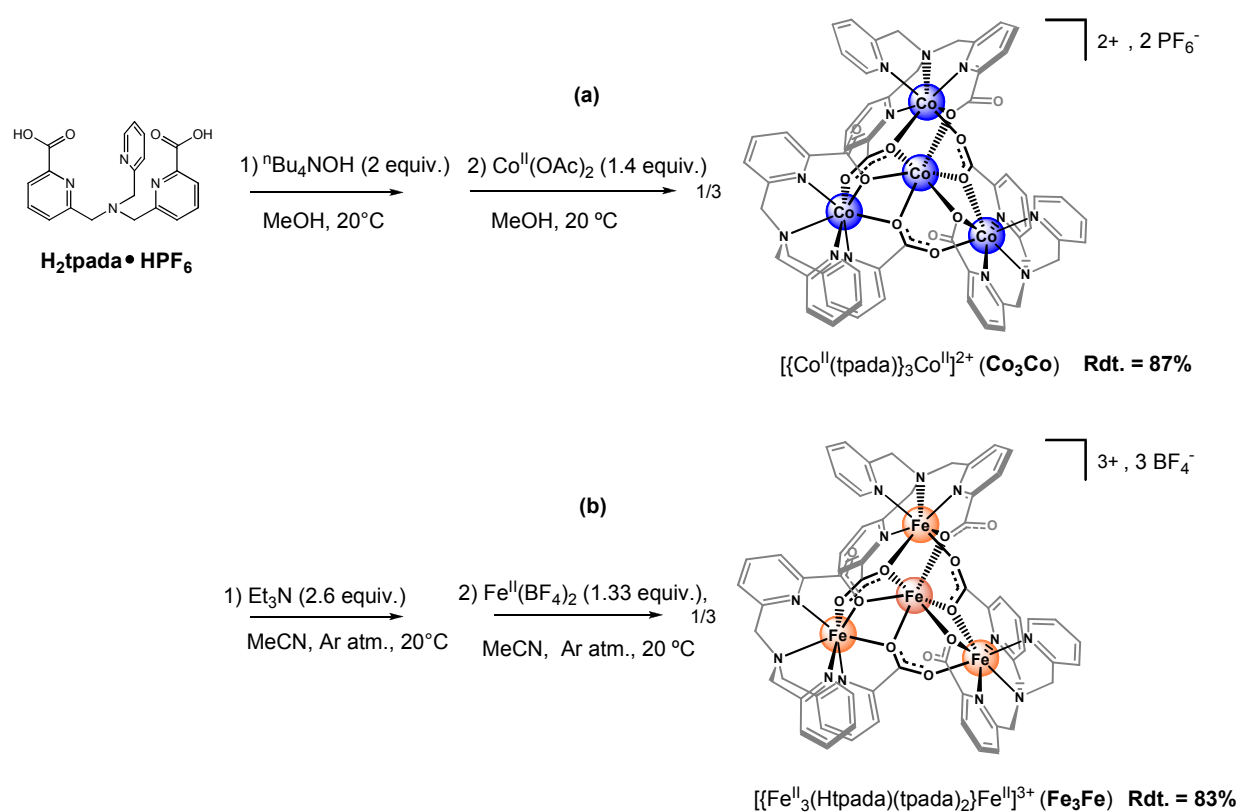
Enfin, notons que les propriétés électrochimiques du métallomacrocycle  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ca}(\text{L})_4(\text{shi})_4]^{2-}$  incorporant divers acides carboxyliques (L) fonctionnalisés par des fonctions aromatiques encombrantes (voir chapitre I) ont été étudiées dans l'acétonitrile.<sup>[6,24]</sup> Néanmoins, les analyses par voltammétrie cyclique de ces complexes ne montrent systématiquement qu'un seul système rédox réversible d'oxydation, attribué par les auteurs à une oxydation mono-électronique et des pics de réduction mal définis, ce qui souligne le caractère inhabituel observé dans le comportement électrochimique de nos clusters  $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{M}$ .

### 3 - Complexes de type $M_3M$ ( $M = Mn^{2+}$ ; $Fe^{2+}$ ; $Co^{2+}$ )

#### 3.1 – Synthèse des complexes

Après avoir constaté l'excellente stabilité de la structure métallocouronne obtenue à partir de l'ion manganèse(II) aussi bien à l'état réduit que à l'état oxydé, nous avons voulu déterminer si, en présence d'autres métaux de transition, le ligand **H<sub>2</sub>tpada** pouvait conduire à des arrangements similaires.

Nous avons choisi d'utiliser pour cette étude deux métaux voisins du manganèse : le fer(II) et le cobalt(II). Les deux complexes correspondants tétranucléaires macrocycliques ont pu être isolés avec succès. La Figure 16 présente les procédures de synthèse pour ces deux composés.



**Figure 16** : Procédures de synthèse des complexes  $M_3M$  (avec  $M = Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ )

Le complexe de cobalt est isolé selon une procédure similaire au complexe de manganèse(II) : après déprotonation dans le méthanol du ligand **H<sub>2</sub>tpada**•HPF<sub>6</sub> par  $nBu_4NOH$ , une solution d'acétate de cobalt (1.4 équiv.) dans le méthanol est ajoutée au milieu réactionnel. Après trente minutes d'agitation, la solution rouge est concentrée sous vide, provoquant la précipitation du composé sous forme d'une poudre rouge. Cette poudre est alors solubilisée dans l'acétonitrile et recristallisée par diffusion lente d'acétate d'éthyle,

ce qui permet l'obtention de monocristaux du complexe  $\{[\text{Co}(\text{tpada})]_3\text{Co}\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}_3\text{Co}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$ ) de qualité suffisante pour la caractérisation par diffraction des rayons X.

La procédure de synthèse du complexe équivalent de fer est légèrement différente. Elle a été effectuée dans l'acétonitrile anhydre et sous atmosphère anaérobie (boîte à gant) pour éviter l'oxydation du fer(II) en fer(III) pouvant conduire à la formation de dimère à ponts oxo. Une base organique, la triéthylamine, a remplacé la base hydroxyde. Des monocristaux de complexe  $\{[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{Htpada})(\text{tpada})_2]\text{Fe}^{\text{II}}\}(\text{BF}_4)_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}_3\text{Fe}(\text{BF}_4)_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ) sont ensuite obtenus par diffusion lente d'acétate d'éthyle dans la solution du complexe de couleur rouge, préalablement concentrée. Il est à noter que ce complexe cristallise avec trois contre-ions  $\text{BF}_4^-$ . Pour expliquer cette charge supplémentaire deux possibilités ont été envisagées : l'ion central est oxydé en fer(III), ou l'un des ligands demeure monoproté. La première possibilité est cependant peu probable car la synthèse a été réalisée sous atmosphère inerte. De plus, les études par ESI-MS et par spectroscopie Mössbauer (vois ci-dessous, sections 3.3 et 3.4) convergent pour quatre ions à l'état d'oxydation +II.

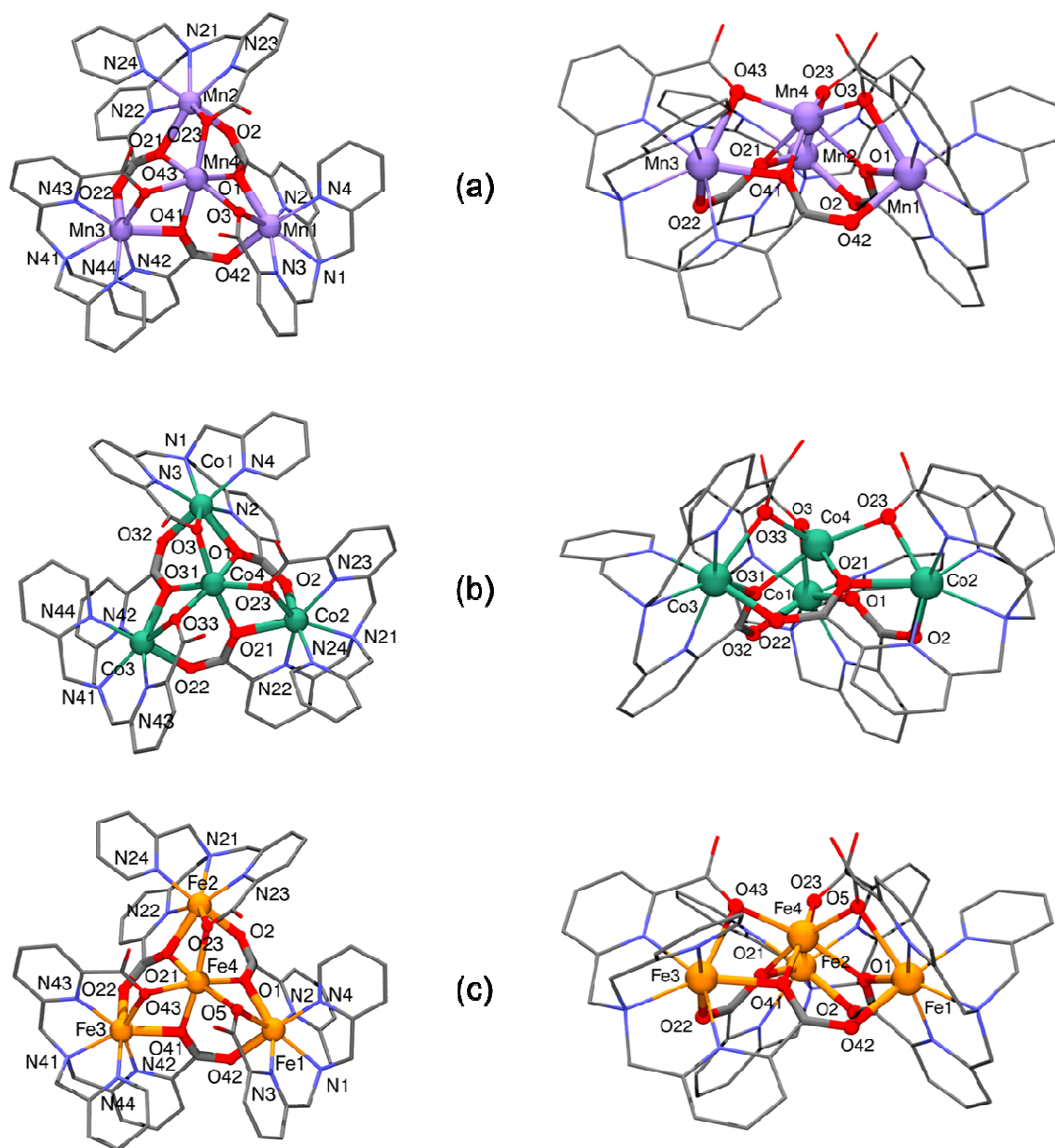
### 3.2 – Analyse structurale

Les deux complexes homonucléaires de cobalt et de fer isolés présentent des structures comparables à celle obtenue avec le manganèse(II). De plus, à l'image des complexes hétéronucléaires  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ), on retrouve à la fois les conformations  $\Delta$  et  $\Lambda$  autour du cation central, ces complexes étant centrosymétriques.

La Figure 17 présente les structures des complexes de cobalt et de fer ainsi que celle du complexe de manganèse pour comparaison. On retrouve l'arrangement métallomacrocyclique de type métallocouronne 12-MC-3 à unité de répétition  $\{\text{M}-\text{O}-\text{C}-\text{O}\}_3$  (avec  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) formé par l'assemblage de trois unités mononucléaires  $\{\text{M}(\text{tpada})\}$  pontés par trois ponts  $\mu_{1,3}$ -carboxylato des ligands (Figure 17(b, c)). Au centre de la cavité le quatrième centre métallique est coordonné aux trois ions métalliques formant le métallomacrocycle *via* 6 ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato.

Dans chaque unité  $\{\text{M}(\text{tpada})\}$ , l'ion divalent  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$  est heptacoordiné et présente une géométrie bipyramidale à base pentagonale, telle que représentée Figure 7(b) pour  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ . Les distances moyennes M-tpada sont très proches pour les trois complexes, avec cependant en moyenne les distances  $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{tpada}$  plus longues que  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{tpada}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{tpada}$ , ces deux dernières étant similaires (Tableau 7). En effet, les distances M- $\text{N}_{\text{py}}$  pour  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$  sont respectivement de 2.24(4) Å, 2.14(2) Å et 2.16(1) Å et les distances M- $\text{N}_{\text{tert}}$  de 2.434(7) Å, 2.31(1) Å et 2.31(1) Å respectivement. A l'inverse les distances M-O sont toutes du même ordre de grandeur pour les 3 complexes, bien que plus dispersées, avec 2.24(3) Å, 2.20(6) Å et 2.22(8) Å pour  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$ , respectivement.

La distance moyenne métal-ligand au sein du métallomacrocyclo est de 2.21(7) Å pour le fer (Tableaux 7 et C.2.4), en accord des distances de fer(II) haut spin dans une sphère de coordination de type heptacoordinée N/O (2.22(8) Å)<sup>[25]</sup>. Dans le cas du complexe  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{I}}$ , cette distance moyenne est de 2.19(7) Å (Tableaux 7 et C. 2.2). Peu d'exemples de cobalt(II) heptacoordinés ont été décrits dans la littérature, et, à notre connaissance, on dénombre sept complexes présentant des sphères de coordination  $\text{N}_x\text{O}_y$ <sup>[26–30]</sup>. Parmi ces derniers, cinq présentent une géométrie bipyramidale à base pentagonale. Pour chacun de ces complexes, on se trouve dans le cas de cobalt(II) haut spin, et les distances moyennes  $\text{Co}^{2+}$ -ligand sont de 2.18(4) Å<sup>[30,31]</sup>, 2.19(5)–2.20(5) Å<sup>[28]</sup> et 2.21(9)–2.22(13) Å<sup>[29]</sup>. Par conséquent, nous pouvons estimer que le cobalt(II) présent dans le macrocyclo est sous forme  $\text{Co}^{2+}$  haut spin.



**Figure 17** : Structures cristallines aux rayons X des complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  (a),  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{I}}$  (b) et  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$  (c) selon une vue parallèle et une vue perpendiculaire au plan du métallomacrocyclo. Les atomes d'hydrogènes ont été omis pour raison de clarté.

Des disparités entre le complexe de manganèse et les complexes de fer et de cobalt se retrouvent aussi au niveau du cation occupant la cavité du cluster. Bien que les trois ions  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  sont au centre d'octaèdres distordus, les distances M–O sont relativement similaires pour le cobalt et pour le fer (respectivement 2.10(4) Å et 2.11(2) Å, Tableau 8). Ces distances Mn-O sont en moyennes plus longues pour le manganèse(II) (2.20(7) Å) et présentent une plus large disparité, que celles observées pour le cobalt et le fer.

**Tableau 7 :** Distances M-ligands (Å) pour les unités {M(tpada)} dans les complexes  $Mn^{II}_3Mn^{II}(ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN$ ,  $Co^{II}_3Co^{II}(PF_6)_2 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 1.307H_2O$  et  $Fe^{II}_3Fe^{II}(BF_4)_3 \cdot 3.5CH_3CN \cdot 1.25H_2O$ . Les distances présentées constituent des moyennes pour les trois ou six  $M^{II}$  de chaque cluster, pour des positions équivalentes autour des différents cations  $M^{II}$ , n correspondant à la notation des atomes dans les positions équivalentes.

$Mn^{II}_3Mn^{II}$		$Co^{II}_3Co^{II}$		$Fe^{II}_3Fe^{II}$	
Mn-N(n1) <sub>tert</sub>	2.434(7)	Co-N(n1) <sub>tert</sub>	2.308(11)	Fe-N(n1) <sub>tert</sub>	2.314(12)
Mn-N(n2) <sub>py</sub>	2.25(2)	Co-N(n2) <sub>py</sub>	2,161(14)	Fe-N(n2) <sub>py</sub>	2.155(8)
Mn-N(n3) <sub>py</sub>	2.198(11)	Co-N(n3) <sub>py</sub>	2,129(9)	Fe-N(n3) <sub>py</sub>	2.150(7)
Mn-N(n4) <sub>py</sub>	2.27(2)	Co-N(n4) <sub>py</sub>	2,122(17)	Fe-N(n4) <sub>py</sub>	2.159(15)
Mn-O(n1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.240(7)	Co-O(n1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2,189(4)	Fe-O(n1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.170(8)
Mn-O(n3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.274(9)	Co-O(n3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2,269(11)	Fe-O(n3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.33(3)
Mn-O(n2) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.20(2)	Co-O(n2) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2,131(19)	Fe-O(n2) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.165(15)

Par ailleurs, la distance moyenne Fe-O observée pour le fer central (2.11(2) Å) est comparable à celle déterminée pour le métallocouronne décrit par Ménage et al.<sup>[12]</sup> (2.10(8) Å) pour un environnement très proche de notre exemple (trois carboxylates provenant du ligand bpg<sup>-</sup> et trois carboxylates provenant de benzoates). Cette distance est aussi en accord avec celles obtenues par le groupe de Lippard<sup>[32]</sup> (2.13(5) Å à 2.15(6) Å) pour des complexes trinucéaires de fer(II) présentant une sphère de coordination O6. Ce résultat confirme donc que pour le complexe  $Fe^{II}_3Fe^{II}$ , le cation central est à l'état d'oxydation +II.

**Tableau 8 :** Distances M-O (Å) pour les cations centraux dans les complexes  $Mn^{II}_3Mn^{II}$ ,  $Co^{II}_3Co^{II}$  et  $Fe^{II}_3Fe^{II}$ .

$Mn^{II}_3Mn^{II}$		$Co^{II}_3Co^{II}$	
Mn(4)-O(1)	2.235(5)	Co(4)-O(1)	2.1309(17)
Mn(4)-O(3)	2.158(5)	Co(4)-O(3)	2.0459(19)
Mn(4)-O(21)	2.283(5)	Co(4)-O(21)	2.1027(19)
Mn(4)-O(23)	2.138(5)	Co(4)-O(23)	2.0752(19)
Mn(4)-O(41)	2.282(4)	Co(4)-O(31)	2.1443(19)
Mn(4)-O(43)	2.117(5)	Co(4)-O(33)	2.0785(18)
$Fe^{II}_3Fe^{II}$			
Fe(4)-O(1)	2.141(4)	Fe(14)-O(61)	2.116(4)
Fe(4)-O(5)	2.079(3)	Fe(14)-O(63)	2.109(4)
Fe(4)-O(21)	2.102(4)	Fe(14)-O(81)	2.088(4)
Fe(4)-O(23)	2.110(4)	Fe(14)-O(83)	2.121(4)
Fe(4)-O(41)	2.098(4)	Fe(14)-O(101)	2.129(4)
Fe(4)-O(43)	2.128(4)	Fe(14)-O(103)	2.092(4)

La structure métallocouronne est très similaire pour les trois complexes malgré la nature différente des ions métalliques comme le montrent les valeurs des distances intermétalliques et des angles M–M–M au sein du métallomacrocycle (Tableau 9). Les distances M···M des trois complexes sont en effet comparables (respectivement 5.51(3) Å, 5.49(6) Å et 5.50(4) Å pour  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$ ) comme l'écart à l'équilarité (respectivement 0.5°, 0.7° et 1° pour  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$ ).

Les distances intermétalliques M···M entre les cations formant le macrocycle et celui présent dans la cavité, respectivement de 3.42(1) Å, 3.36(2) Å et 3.34(1) Å, pour les complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$  (Tableau 9), sont légèrement plus grandes pour le complexe de manganèse. De même, la distance entre le plan et le cation central est la plus longue pour  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$  et la plus courte pour  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$  (Tableau 10). Ces variations ne suivent donc pas strictement le rayon ionique du cation  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$  : 80 pm,  $\text{Fe}^{2+}$  : 78 pm, et  $\text{Co}^{2+}$  : 72 pm). L'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est donc davantage décalé vers l'extérieur de la cavité, puisque les distances sont plus longues.

**Tableau 9** : Sélection de distances (Å) et d'angles (°) intermétalliques pour les complexes  $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$ .

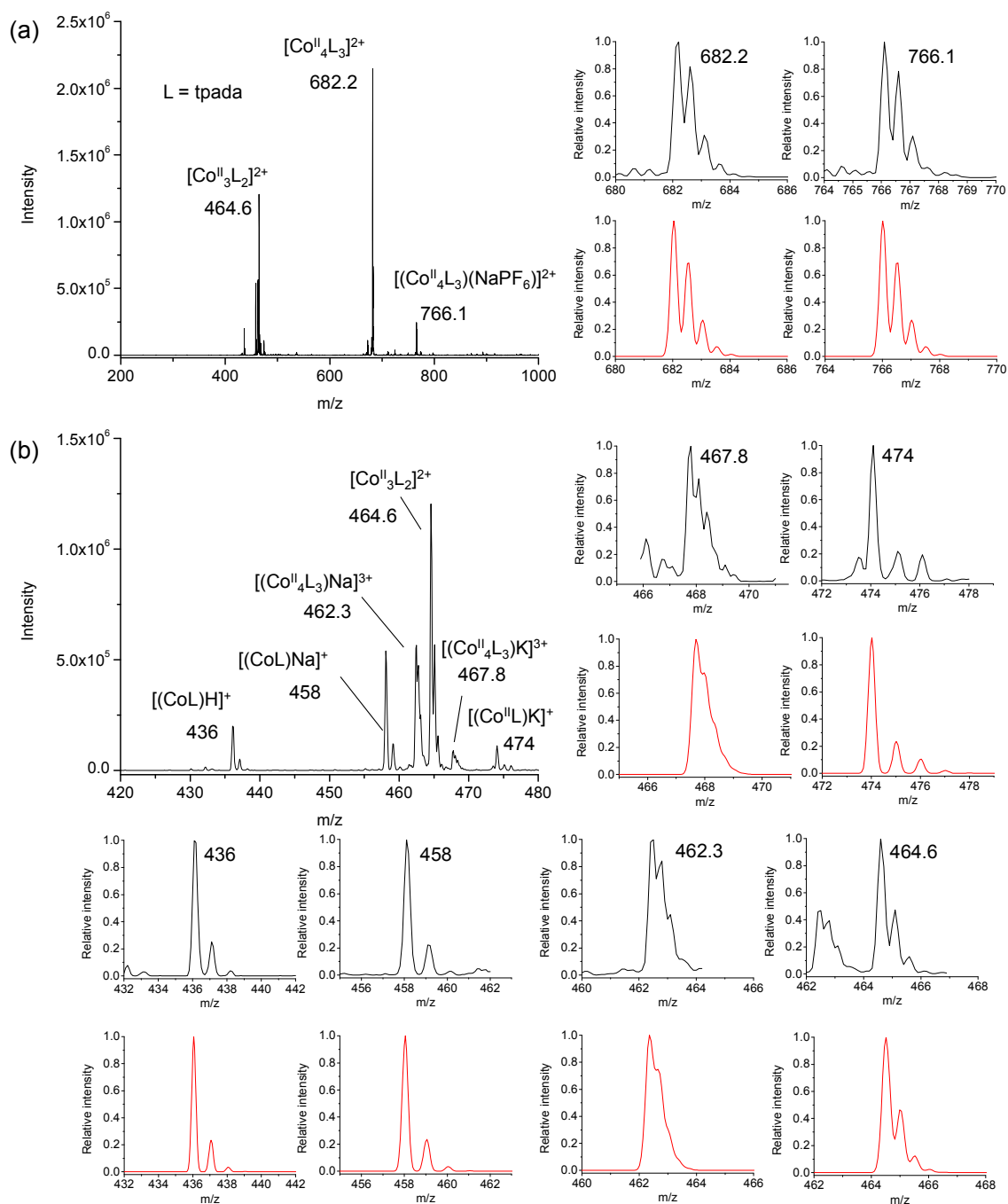
$\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$		$\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$	
Mn(1)···Mn(2)	5.5384(15)	Co(1)···Co(2)	5.4442(10)
Mn(2)···Mn(3)	5.4935(16)	Co(2)···Co(3)	5.5568(8)
Mn(3)···Mn(1)	5.4911(15)	Co(3)···Co(1)	5.4674(7)
Mn(1)···Mn(4)	3.4205(15)	Co(1)···Co(4)	3.3669(10)
Mn(2)···Mn(4)	3.4301(15)	Co(2)···Co(4)	3.3382(8)
Mn(3)···Mn(4)	3.4045(15)	Co(3)···Co(4)	3.3740(6)
Mn(3)-Mn(1)-Mn(2)	59.744(19)	Co(3)-Co(1)-Co(2)	61.229(12)
Mn(1)-Mn(2)-Mn(3)	59.700(19)	Co(1)-Co(2)-Co(3)	59.592(11)
Mn(2)-Mn(3)-Mn(1)	60.556(19)	Co(2)-Co(3)-Co(1)	59.180(11)
$\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$			
Fe(1)···Fe(2)	5.4225(12)	Fe(11)···Fe(12)	5.5225(14)
Fe(2)···Fe(3)	5.5023(12)	Fe(12)···Fe(13)	5.5405(12)
Fe(3)···Fe(1)	5.5245(12)	Fe(13)···Fe(11)	5.4935(15)
Fe(1)···Fe(4)	3.3448(12)	Fe(11)···Fe(14)	3.3448(13)
Fe(2)···Fe(4)	3.3190(12)	Fe(12)···Fe(14)	3.3455(12)
Fe(3)···Fe(4)	3.3458(12)	Fe(13)···Fe(14)	3.3614(12)
Fe(3)-Fe(1)-Fe(2)	60.339(15)	Fe(13)-Fe(11)-Fe(12)	60.390(16)
Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	60.749(15)	Fe(11)-Fe(12)-Fe(13)	59.546(16)
Fe(2)-Fe(3)-Fe(1)	58.912(15)	Fe(12)-Fe(13)-Fe(11)	60.064(17)

**Tableau 10** : Distance (Å) entre le cation M et le plan M···M···M

$\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}$	1.255(1)
$\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}$	1.115(1)
$\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{II}}$	1.045(12)

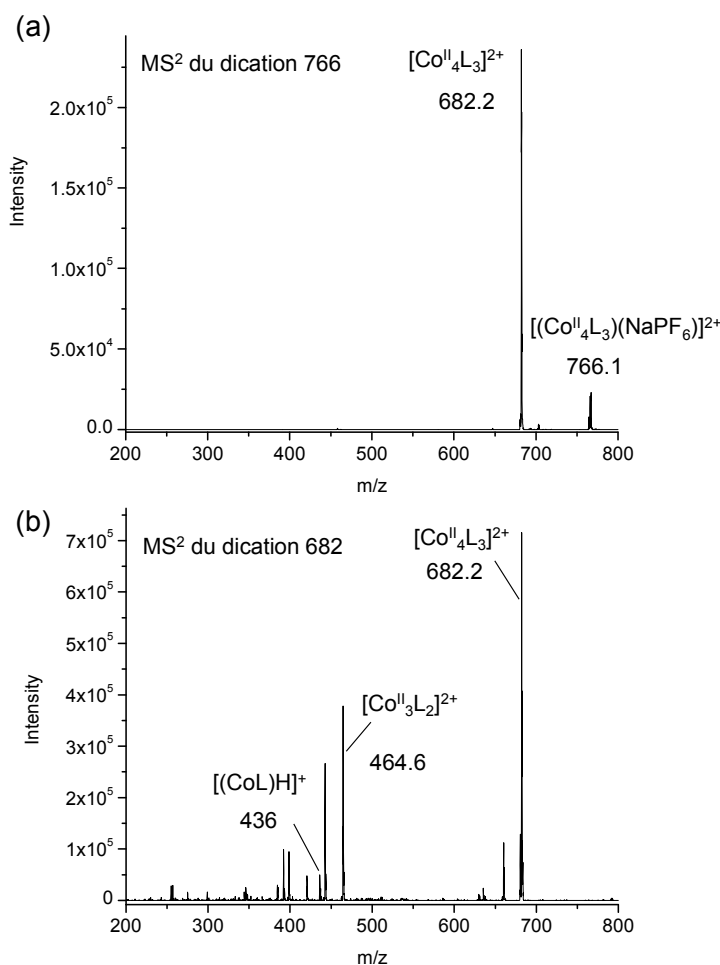
### 3.3 – Etude de la stabilité en solution des métallocouronnes $M^{II}_3M$ par spectrométrie de masse

Comme pour les métallocouronnes  $Mn^{II}_3M$ , nous avons évalué la stabilité des complexes de  $Co^{II}_3Co^{II}$  et  $Fe^{II}_3Fe^{II}$  en solution. Dans ce but, une solution micromolaire de ces composés dans l'acétonitrile a été analysée par spectrométrie de masse par ionisation électrospray. Les spectres obtenus sont présentés Figures 18 à 21.



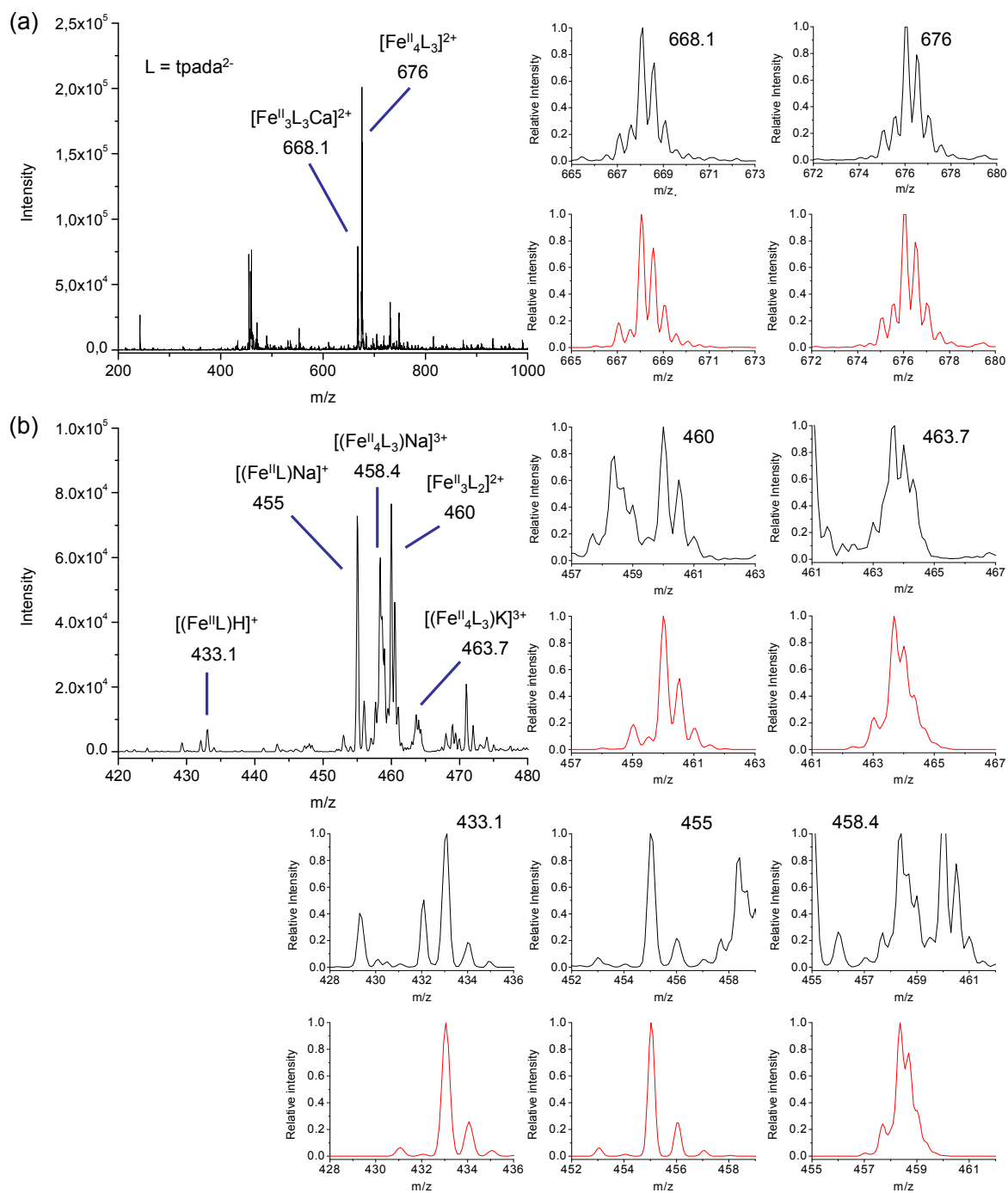
**Figure 18** : Spectres de masse ESI en mode positif de solutions  $10^{-6}$  M dans  $CH_3CN$  du complexe  $Co^{II}_3Co^{II}$  (a) et agrandissements (b) de la région 420-480 m/z et des massifs isotopiques cationiques (en noir) et des simulations correspondantes (en rouge).



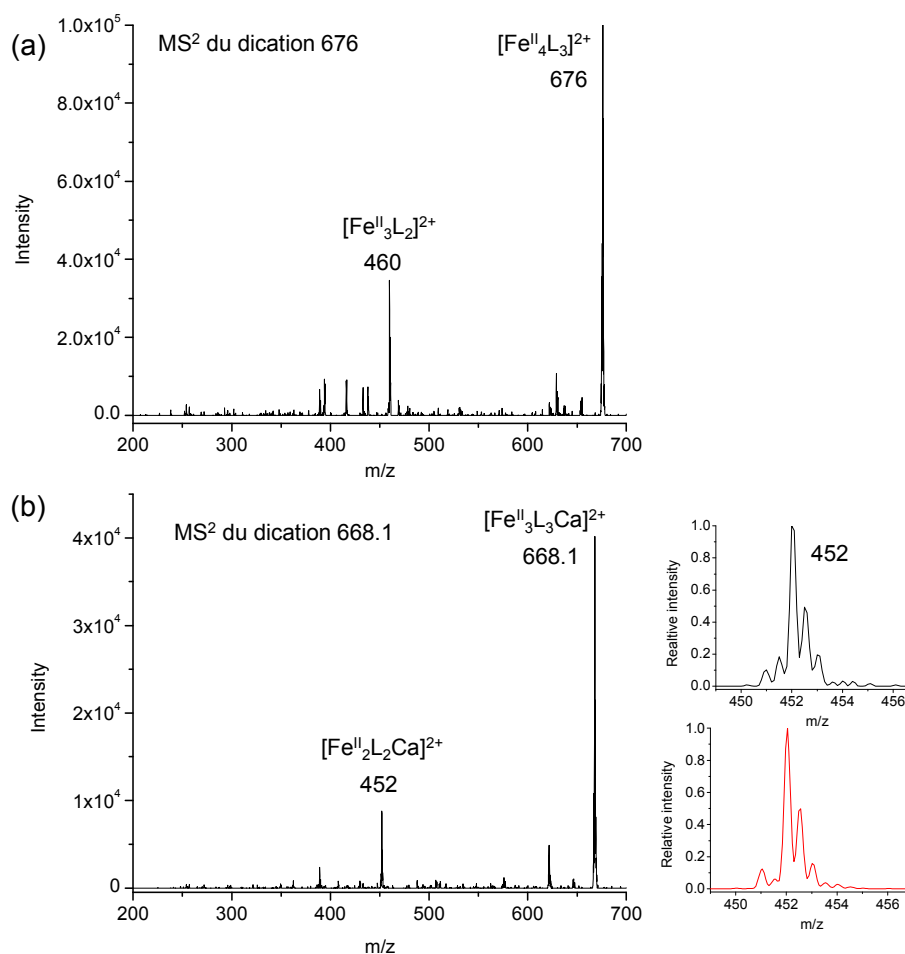


**Figure 19** : Spectres de masse MS<sup>2</sup> des dications présents à (a) 766.1 et (b) 682.2 m/z.

Les spectres des complexes **Co<sub>3</sub>Co** et **Fe<sub>3</sub>Fe** rappellent ceux observés pour les complexes de manganèse décrits précédemment, le pic le plus intense correspondant au dication tétranucléaire  $[M^{II}_4(tpada)_3]^{2+}$  respectivement à 682.2 (M = Co) et 676 m/z (M = Fe). Ces résultats montrent donc que la forme tétranucléaire métallocouronne est conservée en solution, y compris sous ionisation, et ce indépendamment des métaux utilisés lors de notre étude. Néanmoins, plusieurs différences apparaissent entre le complexe **Mn<sub>3</sub>Mn** et les complexes **Co<sub>3</sub>Co** et **Fe<sub>3</sub>Fe**. Tout d'abord des adduits de ces espèces  $[M^{II}_4(tpada)_3]^{2+}$  sont observés : les espèces dicationique  $[(Co^{II}_4(tpada)_3)(NaPF_6)]^{2+}$  (766.1 m/z) et tricationique  $[Co^{II}_4(tpada)_3(X)]^{3+}$  (467.8 (X = K), 462.3 (X = Na) m/z) pour **Co<sub>3</sub>Co**, et les espèces tricationique  $[Fe^{II}_4(tpada)_3(X)]^{3+}$  (463.7 m/z (X = K) et 458.4 (X = Na)) pour le cluster **Fe<sub>3</sub>Fe** (Figures 19 et 20). Les cations K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> sont probablement issus d'une pollution du spectromètre. L'espèce hétéronucléaire avec le calcium,  $[Fe^{II}_3(tpada)_3Ca]^{2+}$ , est aussi détectée à 668.1 traduisant également une pollution au Ca<sup>2+</sup> provenant soit du spectromètre soit de l'échantillon.



**Figure 20** : Spectres de masse ESI en mode positif de solutions  $10^{-6}$  M dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  pour le complexe  $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}$  (a) et agrandissements de la région 420-480  $m/z$  (b) et des massifs isotopiques cationiques (en noir) et des simulations correspondantes (en rouge).



**Figure 21** : Spectres de masse MS<sup>2</sup> des massifs moléculaires présents à 676 m/z (a) et 668.1 m/z (b).

On observe également les massifs moléculaires  $[M^{II}_3(tpada)_2]^{2+}$  correspondant à la fragmentation des espèces tétranucléaires  $[M^{II}_4(tpada)_3]^{2+}$  par perte d'une unité  $[M(tpada)]$  ainsi que les formes cationiques de ces dernières  $[M(tpada)(X)]^+$  avec  $X = H, Na$  et  $K$ .

Il est donc intéressant de noter que les clusters de cobalt et de fer semblent moins stables sous ionisation que les composés homo- ou hétéro-nucléaires de manganèse car pour ces complexes on observe sur les spectres initiaux les fragments correspondant à la perte d'une unité  $\{M(tpada)\}$  alors que ces fragments ne sont pas observés pour les complexes  $Mn^{II}_3M$  ( $M = Mn, Ca$  et  $Sr$ ).

Nous avons effectué une analyse MS<sup>2</sup> sur les deux ions majoritaires pour le cobalt et le fer (Figures 19 et 21). La fragmentation de l'adduit  $[Co^{II}_3(tpada)_3Co^{II}(NaPF_6)]^{2+}$  dicationique apparaissant à 766.1 m/z conduit à la perte de  $NaPF_6$  et à l'obtention d'un seul ion fils, le dication  $[Co^{II}_4(tpada)_3]^{2+}$  à 682.2 m/z (Figure 19(a)). La fragmentation de cette dernière espèce donne naissance à un important nombre de pics fils compris principalement entre 400 et 500 m/z (Figure 19(b)). Deux d'entre eux ont pu clairement être identifiés : un pic à 464.6 m/z, provenant de la perte d'une unité  $\{Co^{II}(tpada)\}$  et donnant l'espèce dicationique

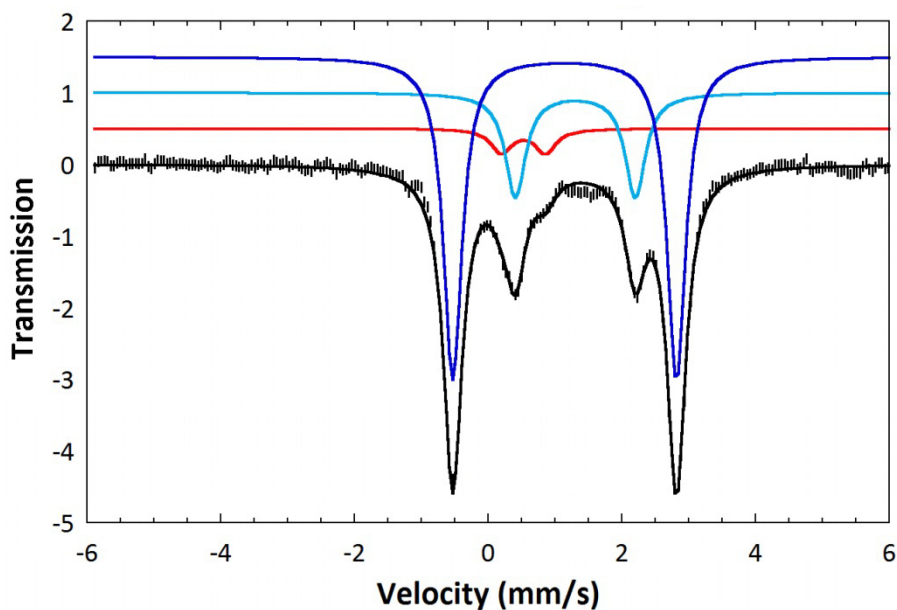
$[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{tpada})_2]^{2+}$  à 464.6 m/z et le fragment complémentaire monoproté [Co<sup>II</sup>(tpada)(H)]<sup>+</sup> à 436 m/z.

Dans le cas du cluster **Fe<sub>3</sub>Fe**, la fragmentation du dication  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\text{tpada})_3]^{2+}$  à 676 m/z conduit à l'obtention d'un massif compris entre 375 et 475 m/z dont un qui se distingue à 460 m/z correspondant au dication  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{tpada})_2]^{2+}$  résultant, comme pour le cobalt (et comme pour le complexe **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>Ca**) de la perte d'une unité {Fe<sup>II</sup>(tpada)} (Figure 21(a)). La fragmentation de l'espèce hétéronucléaire  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{tpada})_3\text{Ca}]^{2+}$  donne un résultat similaire. Le spectre résultant ne présente qu'un seul pic fils d'importance, correspondant au dication  $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{tpada})_2\text{Ca}]^{2+}$ , provenant de la même fragmentation que précédemment (Figure 21(b)).

Notons enfin qu'aucun massif moléculaire correspondant à une espèce {Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>(tpada)<sub>3</sub>Fe<sup>III</sup>}<sup>3+</sup> n'est observé indiquant probablement que les quatre ions fer sont au degré d'oxydation +II, bien que le mode ESI positif peut induire la réduction du fer(III) en fer(II). Ceci est confirmé sans ambiguïté par l'analyse en spectroscopie Mössbauer du complexe comme discuté ci-dessous.

### 3.4 – Etude par spectroscopie Mössbauer du complexe Fe<sub>3</sub>Fe

Le spectre expérimental Mössbauer de **Fe<sub>3</sub>Fe** est enregistré à 80 K sur un échantillon de complexe de poudre. Ce spectre est simulé de manière satisfaisante avec deux sites de fer présentant des paramètres Mössbauer distincts typiques de Fe(II) haut spin et des contributions en accord avec la stœchiométrie du complexe (contribution 1/4 – 3/4) (Figure 22 et Tableau 11). Une impureté de type Fe(III) haut spin à hauteur de 6% est également observée. Les paramètres du site contribuant pour 70% de la simulation sont typiques d'un ion Fe(II) haut spin ( $\delta = 1.14$  mm/s et  $\Delta E_Q = 3.35$  mm/s) et la contribution à 70% indique qu'il s'agit des trois Fe(II) heptacoordinés au ligand **tpada**<sup>2-</sup> du complexe **Fe<sub>3</sub>Fe**. Ces valeurs sont en bon accord avec les paramètres Mössbauer observés pour un ion Fe<sup>II</sup> haut spin heptacoordiné avec une sphère de coordination N/O similaire ( $\delta = 1.27$  mm/s et  $\Delta E_Q = 3.38$  mm/s)<sup>[25]</sup>. Le site contribuant pour 24% est en accord avec l'ion Fe(II) haut spin localisé au milieu de la structure ( $\delta = 1.30$  mm/s et  $\Delta E_Q = 1.79$  mm/s). Le faible éclatement quadripolaire ( $\Delta E_Q = 1.79$  mm/s) peut être expliqué par l'environnement homogène des 6 atomes d'oxygène chargés issus des carboxylates des ligands **tpada**<sup>2-</sup> traduisant une plus faible anisotropie, ce qui est en accord avec des observations effectuées pour des complexes de fer(II)-oxalate octaédrique et présentant une sphère de coordination exclusivement oxygénée ( $\delta = 1.19(1)$  mm/s et  $\Delta E_Q = 1.72(1)$  mm/s)<sup>[33]</sup>.



**Figure 22** : Spectre Mössbauer du complexe  $\text{Fe}_3\text{Fe}$  enregistré à 80 K avec un champ de 600 G. Le spectre expérimental est représenté par la courbe hachurée et la simulation par la courbe pleine noire. La déconvolution de la simulation par trois sites de fer est représentée par trois courbes de couleur en trait plein : ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  des trois unités  $\{\text{Fe}(\text{tpada})\}$  (bleu foncé),  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de la cavité centrale (bleu turquoise) et impureté de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (rouge).

**Tableau 11**: Paramètres Mössbauer déduits de la simulation du spectre expérimental de  $\text{Fe}_3\text{Fe}$ .

$\text{Fe}_3\text{Fe}$	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	%
$\text{Fe}^{\text{II}}$	1.14	3.35	0.34	70
$\text{Fe}^{\text{II}}$	1.30	1.79	0.36	24
$\text{Fe}^{\text{III}}$	0.53	0.66	0.37	6

## 4 - Conclusion

Le traitement du ligand hexadentate bis-carboxylate **H<sub>2</sub>tpada** en milieu organique (CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>3</sub>CN) par divers sels métalliques a permis d'obtenir de nouveaux complexes métallomacrocycles présentant un arrangement de type 12-métallocouronne-3 avec un cation central présent au sein de leur cavité.

Parmi ces complexes, une série de quatre clusters de type **Mn<sup>II</sup><sub>3</sub>M** ont été isolés dont deux nouveaux complexes hétéronucléaires de calcium et de strontium, ainsi que deux complexes incorporant du lithium et du manganèse(II) dans la cavité centrale.

Par ailleurs, le manganèse(II) a pu être substitué par deux autres métaux de transition pour former des complexes tétranucléaires possédant une structure métallomacrocyclique similaire, à partir de cobalt(II) et de fer(II). L'ensemble de ces complexes constitue de rares exemples de métallomacrocycles incorporant des ponts  $\mu$ -carboxylato entre les différents métaux. En effet, à notre connaissance seul dix exemples de composés de ce type avaient été isolés précédemment. Par ailleurs, les ions métalliques des unités macrocycliques sont heptacoordinés.

Dans le cas des complexes de manganèse **Mn<sub>3</sub>M**, une analyse par spectrométrie de masse et par électrochimie a révélé la grande stabilité de cette classe de composés en solution, y compris sous forme oxydée. Ces 12-MC-3 sont des analogues des complexes de fer synthétisés par Que à l'aide du ligand tétradentate monocarboxylate Hbpg<sup>[12]</sup> (Figure 2(b)). Cependant, à la différence des complexes de Que, ils ne nécessitent pas l'ajout de carboxylates additionnels pour complexer le métal central car ceux-ci font d'ores et déjà partie intégrante du ligand ancillaire. En effet seule l'une des deux unités carboxylates de chaque ligand **tpada<sup>2-</sup>** est engagée dans le macrocycle, la deuxième unité étant libre pour complexer le cation central. La présence de ce deuxième carboxylate au sein du ligand **tpada<sup>2-</sup>** est probablement à l'origine de l'excellente stabilité de ces structures également dans leur forme oxydée. On ne peut cependant pas l'affirmer car il n'y a pas de précédent dans la littérature sur ce type de composés à notre connaissance, et, de plus, les propriétés électrochimiques des complexes de la famille des métallomacrocycles à ponts carboxylato n'ont jamais été étudiées.

Afin d'améliorer notre compréhension de cette classe de composés, il serait intéressant de procéder à des études complémentaires d'électrochimie, par exemple afin d'essayer de cristalliser les formes oxydées des complexes de manganèse **Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>M**, mais également de déterminer les propriétés électrochimiques des composés de fer et de cobalt. L'étude des propriétés magnétiques de ces différents clusters serait également intéressante afin de déterminer les constantes de couplages entre les différents cations.

Enfin, il sera intéressant d'essayer de synthétiser ces complexes métallomacrocycliques sans inclure de cation au sein de la cavité centrale, ceci dans le but de déterminer la stabilité de la

structure trinuéaire en l'absence de cation  $M'$ , ainsi que pour déterminer l'affinité de cette structure métallocouronne pour différents cations dans le cadre de la reconnaissance ionique.

## Bibliographie

- [1] R. Beckett, R. Colton, B. Hoskins, R. Martin, D. Vince, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 2527–2533.
- [2] R. Beckett, B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 291–295.
- [3] Pecoraro, V. L. *Inorganica Chim. Acta* **155**, 171–173 (1989).
- [4] M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606–1608.
- [5] Lah, M. S. & Pecoraro, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7258–7259 (1989).
- [6] E. S. Koumoussi, S. Mukherjee, C. M. Beavers, S. J. Teat, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11128–11130.
- [7] G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933–5003.
- [8] P. Happ, C. Plenck, E. Rentschler, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 238–260.
- [9] C. Y. Chow, E. R. Trivedi, V. Pecoraro, C. M. Zaleski, *Comments Inorg. Chem.* **2015**, *35*, 214–253.
- [10] K. Severin, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 3–10.
- [11] A. Abufarag, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2207–2216.
- [12] S. Ménage, H. Fujii, M. P. Hendrich, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1660–1662.
- [13] S. K. Mandal, V. G. Young, L. Que, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1831–1833.
- [14] Y.-J. Zhang, B.-Q. Ma, S. Gao, J.-R. Li, Q.-D. Liu, G.-H. Wen, X.-X. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2249–2250.
- [15] X. Wang, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5135–5142.
- [16] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [17] E. Y. Tsui, T. Agapie, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 10084–10088.
- [18] Z. Qi, T. Heinrich, S. Moorthy, C. A. Schalley, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *44*, 515–531.
- [19] E. Y. Tsui, R. Tran, J. Yano, T. Agapie, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 293–299.
- [20] M.-N. Collomb, C. Mantel, S. Romain, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, J. Pécaut, A. Deronzier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3179–3187.
- [21] I. Romero, L. Dubois, M.-N. Collomb, A. Deronzier, J.-M. Latour, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2002**, 1795–1806.
- [22] M.-N. Collomb, A. Deronzier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2025–2046.
- [23] C. Baffert, M. N. Collomb, A. Deronzier, S. Kjaergaard-Knudsen, J. M. Latour, K. H. Lund, C. J. McKenzie, M. Mortensen, L. Nielsen, N. Thorup, *Dalton Trans.* **2003**, 1765–1772.
- [24] A. A. Alaimo, D. Takahashi, L. Cunha-Silva, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2137–2151.
- [25] C. P. Raptopoulou, Y. Sanakis, A. K. Boudalis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 5632–5641.
- [26] K. A. Gheysen, K. T. Potts, H. C. Hurrell, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1589–1592.
- [27] S. Gou, X. You, K. Yu, J. Lu, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1883–1887.



- [28] J. Matsumoto, T. Suzuki, Y. Kajita, H. Masuda, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4107–4117.
- [29] L. Chen, S.-Y. Chen, Y.-C. Sun, Y.-M. Guo, L. Yu, X.-T. Chen, Z. Wang, Z. W. Ouyang, Y. Song, Z.-L. Xue, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11482–11490.
- [30] C. Pelizzi, G. Pelizzi, F. Vitali, *Transit. Met. Chem.* **1986**, *11*, 401–402.
- [31] R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Maurice, N. Gogoi, P. Jiménez-Lozano, N. Guihéry, C. de Graaf, A.-L. Barra, J.-P. Sutter, T. Mallah, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 950–956.
- [32] D. P. Goldberg, J. Telser, C. M. Bastos, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3011–3024.
- [33] M. C. D’Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiolaa, A. C. González-Baró, E. J. Baran, R. C. Mercader, *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 445–450.

Complexes binucléaires de  $\text{Mn}_2(\text{III},\text{III})$  à ponts oxo et leurs précurseurs  $\text{Mn}_2(\text{II},\text{II})$  à ponts carboxylato, et complexes hétéronucléaires de  $\text{Mn}^{\text{II/III}}\text{-Ca}$  à ponts hydroxo: synthèse et caractérisation structurale



## Table des matières

1 – Introduction .....	167
2 – Complexes binucléaires de manganèse(II,II) à ponts $\mu$ -carboxylato : synthèse et analyse structurale des complexes .....	168
3 – Complexes binucléaires de manganèse à haut degré d'oxydation et à ponts oxo.....	170
3.1 – Synthèse et analyse structurale de composés à ponts oxo obtenus à partir de Mn(III) .....	170
3.2 – Analyse par spectroscopies UV-visible des complexes à ponts mono-oxo.....	176
3.3 – Analyse des propriétés électroniques et magnétiques du complexe $Mn_2O^{tpada}$ par spectroscopie RPE et SQUID.....	177
4 – Oxydation électrochimique et chimique de complexes incorporant du manganèse(II) .	178
4.1 – Etude électrochimique .....	178
4.2 – Oxydation chimique .....	180
5 – Synthèse et caractérisation structurale d'un complexe hétéronucléaire $Mn_4Ca_2(OH)_2$ ..	184
6 – Conclusion .....	188
Bibliographie .....	191



## 1 - Introduction

Les deux chapitres précédents ont été consacrés à la synthèse et aux propriétés de complexes homonucléaires et hétéronucléaires contenant des ions manganèse dans l'état d'oxydation +II. Dans ce chapitre, nous avons exploré la synthèse de nouveaux complexes homonucléaires de Mn et hétérobimétalliques de Mn–Ca contenant des ions manganèse dans des états d'oxydation supérieurs tels que +III. Ces complexes sont en effet plus pertinents comme modèles de l'OEC du PSII. Pour remplir cet objectif, nous avons eu recours à des ligands déjà synthétisés, incorporant une (**Htpama** et **Hdpmaea**) ou deux (**H<sub>2</sub>tpada**) unités pyridine-carboxylates. Les résultats préliminaires sont très encourageants puisque d'intéressants nouveaux complexes binucléaires de manganèse à ponts oxo ont pu être isolés, parmi lesquels deux rares exemples de composés où les deux ions manganèses sont pontés uniquement par un pont oxo.<sup>[1-7]</sup>

Ces complexes ont été synthétisés par voie chimique par simple réaction des ligands avec un sel de manganèse(III). Cependant, d'autres approches peuvent-être utilisées pour accéder à de tels complexes, comme une oxydation de complexes précurseurs de manganèse(II) par voie électrochimique ou à l'aide de différents oxydants chimiques.<sup>[7-14]</sup>

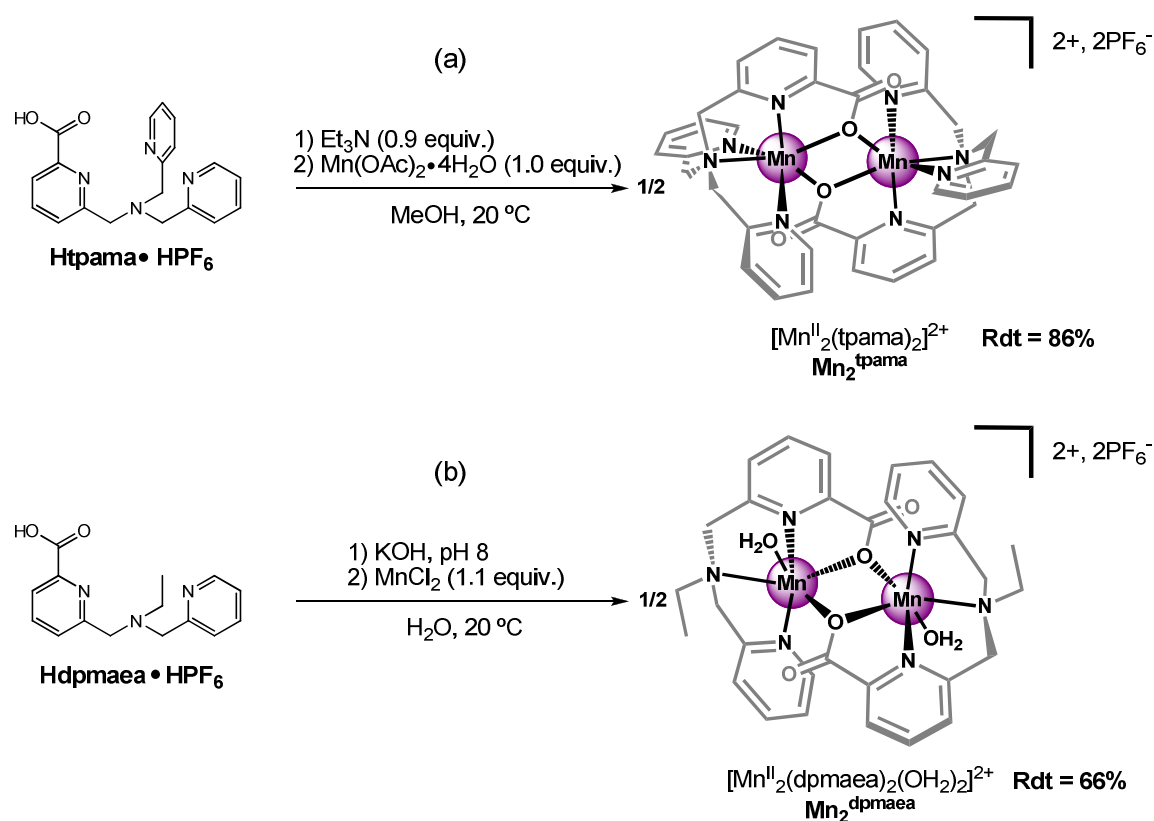
Pour évaluer la possibilité de générer ces complexes à pont(s) oxo selon ces approches, nous avons isolé également les complexes précurseurs de manganèse(II) avec les ligands monocarboxylates **Htpama** et **Hdpmaea**. A la différence du complexe de manganèse(II) isolé avec le ligand biscarboxylate **H<sub>2</sub>tpada** qui cristallise, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, sous forme tétranucléaire métallomacrocyclique, ces composés cristallisent sous une forme binucléaire à ponts carboxylato.

Dans ce chapitre nous détaillerons la synthèse et la structure des complexes binucléaires de manganèse(II,II) à ligands monocarboxylates **tpama<sup>-</sup>** et **dpmaea<sup>-</sup>**, puis celles des complexes binucléaires de manganèse à pont(s) oxo ainsi que les premières caractérisations spectroscopiques de ces derniers. Les études préliminaires relatives à l'oxydation électrochimique ou chimique des précurseurs binucléaires de manganèse (II) dont le but est de générer ces complexes à ponts oxo seront ensuite présentées.

Enfin nous terminerons par la description de la structure d'un cluster hétéronucléaire de manganèse-calcium isolé à partir du ligand **H<sub>2</sub>tpada**, incorporant des ions Mn<sup>III</sup> et Mn<sup>II</sup> ainsi que des ponts hydroxo et qui constitue le premier exemple de la littérature d'un cœur tétranucléaire renfermant deux ions Ca<sup>2+</sup> et deux ions Mn<sup>2+</sup> liés par des ponts  $\mu_3$ -hydroxo.

## 2 - Complexes binucléaires de manganèse(II,II) à ponts $\mu$ -carboxylato : synthèse et analyse structurale des complexes

Deux nouveaux complexes binucléaires ont été synthétisés à partir de sels de manganèse(II) et des ligands monocarboxylates **Htpama** et **Hdpmaea**, respectivement penta- et tétradentates : les complexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{tpama})_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2$ ) et  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{dpmaea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}(\text{PF}_6)_2$ ) (Figure 1).

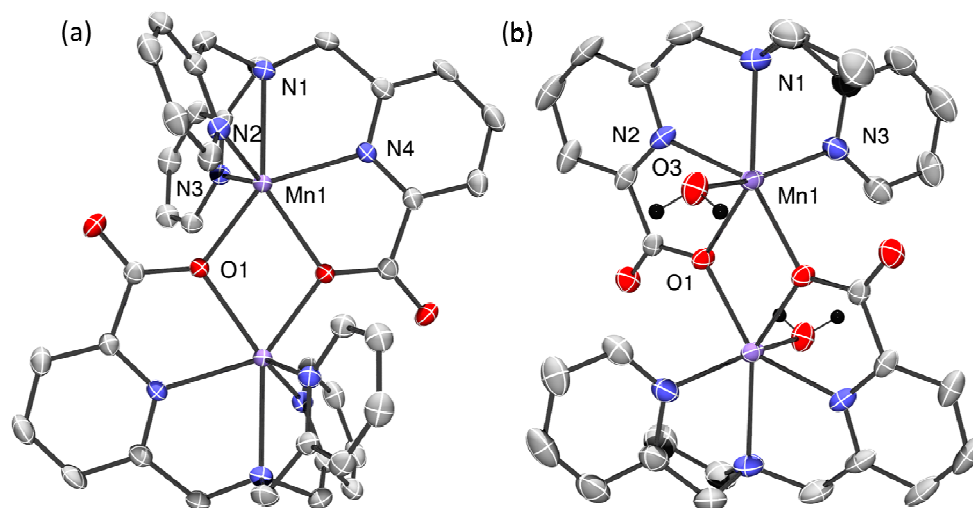


**Figure 1** : Procédures de synthèse des complexes dimères de manganèse(II) à partir des ligands **Htpama** et **Hdpmaea**.

A la différence des exemples précédents avec le ligand **H<sub>2</sub>tpada**, la présence d'un seul groupement carboxylate, et donc d'une seule unité bidentate pyridine-carboxylate diminue les contraintes stériques autour du centre métallique et permet ainsi la formation de complexes binucléaires à travers des ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato.

Les deux composés binucléaires de manganèse(II) ont été isolés selon une procédure similaire, en milieu organique ( $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$ ) ou en milieu aqueux ( $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$ ). Après déprotonation du ligand monocarboxylate par une base, un sel de manganèse(II) (acétate et chloro, respectivement) est ajouté, et des monocristaux du dimère sont obtenus soit par diffusion d'un contre-solvant, soit par évaporation lente de l'eau.

Les deux complexes présentent des structures comparables. Chaque complexe est composé de deux unités mononucléaires monocationiques liées entre elles par deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato provenant des ligands (Figure 2(a,b)), et la charge du dimère est équilibrée par la présence, dans les deux cas, de deux contre-anions  $\text{PF}_6^-$ . Ces deux complexes présentent un centre d'inversion situé au centre du plan constitué par les deux cations  $\text{Mn}^{2+}$  et les deux oxygènes pontants.



**Figure 2** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité des cations  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  (a) et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  (b). Seuls les atomes hydrogènes d'intérêt ont été conservés.

Pour le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$ , le manganèse(II) est coordonné par les cinq atomes donneurs du ligand pentadentate  $\text{tpama}^-$ , et sa sphère de coordination est complétée par l'oxygène pontant du groupement carboxylate d'un ligand  $\text{tpama}^-$  voisin. L'ensemble offre une géométrie octaédrique très fortement distordue autour du cation  $\text{Mn}^{2+}$  avec des angles très supérieurs à  $90^\circ$  dans le plan de manganèse ( $\text{N}(1)\text{-Mn}(1)\text{-O}(1)\#$  :  $144.88(8)^\circ$ , Tableau D.1.2) et très inférieur à  $180^\circ$  dans l'axe de l'octaèdre ( $\text{N}(2)\text{-Mn}(1)\text{-N}(3)$  :  $121.99(9)^\circ$ ). Cette importante distorsion est due à la contrainte stérique imposée par le groupement pyridine-carboxylate du ligand  $\text{tpama}^-$ .

Le cation  $\text{Mn}^{2+}$  dans le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  est aussi hexacoordiné dans une géométrie octaédrique très distordue. Néanmoins, le ligand  $\text{dpmaea}^-$  étant tétradentate, la sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau provenant du solvant. Par conséquent, si les contraintes induites par l'unité bidentate restent forte ( $\text{N}(1)\text{-Mn}(1)\text{-O}(1)\#$  :  $144.26(9)^\circ$ , Tableau D.1.3), les contraintes stériques générées par les ligands axiaux sont un peu plus faibles, et l'angle entre les ligands axiaux est plus proche des valeurs théoriques attendues pour un octaèdre ( $\text{N}(1)\text{-Mn}(1)\text{-O}(1)\#$  :  $152.78(10)^\circ$ , Tableau D.1.3).

La similitude structurale entre les deux complexes  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  se retrouve aussi au niveau des longueurs de liaisons (Tableaux 1, D.1.2 et D.1.3). En effet, pour  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$ , les distances moyennes  $\text{Mn-N}_{\text{py}}$  sont respectivement de  $2.207(14)$  Å et  $2.194(4)$  Å, et les distances moyennes  $\text{Mn-O}$  sont respectivement de  $2.18(3)$  Å et  $2.19(4)$  Å. Notons que



les distances intermétalliques Mn•••Mn sont très proches pour ces deux complexes puisqu'elles sont respectivement de 3.525(1) Å et 3.569(1) Å.

**Tableau 1** : Longueurs de liaison (Å) métal-ligand pour les complexes  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$

$\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$		$\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$	
Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.366(2)	Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.383(3)
Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.227(2)	Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.197(2)
Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.197(2)	Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.190(3)
Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.198(2)		
Mn(1)-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.213 (2)	Mn(1)-O(1) <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.248(2)
Mn(1)-O(1)#1 <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.155 (2)	Mn(1)-O(1)#2 <sub>μ-COO<sup>-</sup></sub>	2.174(2)
		Mn(1)-O(3) <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.147(2)
#1 = -x, -y, -z		#2 = -x+1, -y+1, -z+2	

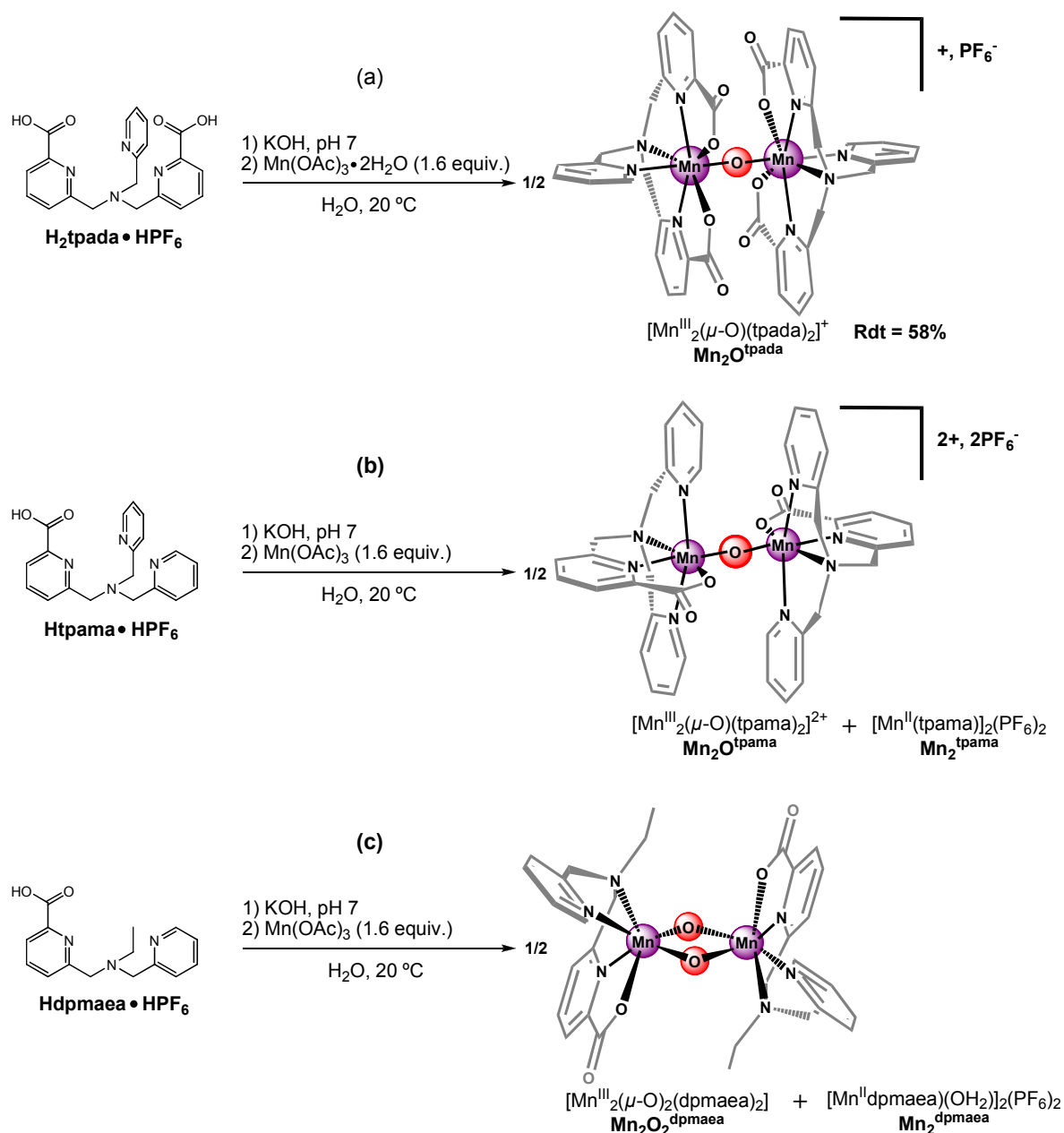
Enfin,  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  présentant un ligand aquo dans la sphère de coordination de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ , on peut observer un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires entre le ligand aquo et un oxygène non-pontant d'un dimère voisin (Tableau D.1.4).

### 3 - Complexes binucléaires de manganèse à haut degré d'oxydation et à ponts oxo

L'approche utilisée pour obtenir des complexes incluant des ponts de type  $\mu$ -oxo et des centres manganèse à haut degré d'oxydation a consisté à faire réagir un sel de manganèse(III) avec les différents ligands en milieu aqueux. Ces synthèses ont été réalisées à partir des ligands biscarboxylate  $\text{tpada}^{2-}$  et monocarboxylates  $\text{tpama}^-$  et  $\text{dpmaea}^-$ .

#### 3.1 – Synthèse et analyse structurale de composés à ponts oxo obtenus à partir de Mn(III)

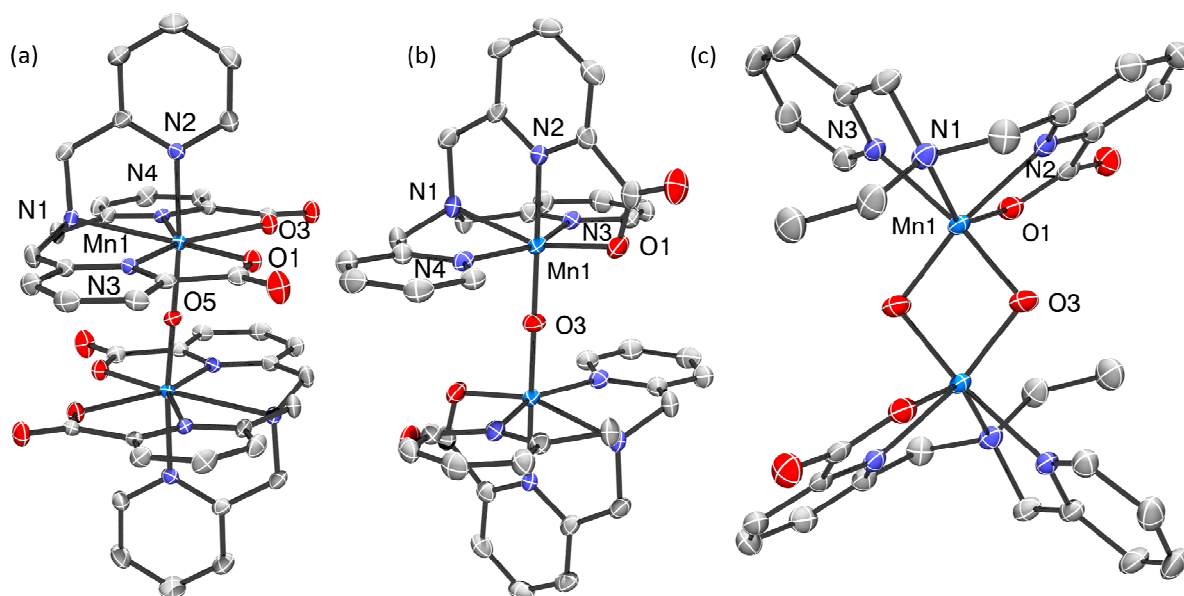
Après déprotonation des ligands  $\text{tpada}^{2-}$ ,  $\text{tpama}^-$  et  $\text{dpmaea}^-$  par l'hydroxyde de potassium jusqu'à obtenir un pH de 7, un excès d'acétate de manganèse(III) (1.6 equiv.) est ajouté dans le milieu réactionnel. Après solubilisation lente du sel métallique, la coordination de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  aux différents ligands a donné lieu à des solutions fortement colorées, vert-brun avec les ligands  $\text{tpama}^-$  et  $\text{dpmaea}^-$ , et bleu intense avec le ligand  $\text{tpada}^{2-}$ , une couleur inhabituelle pour ce type de complexe. Après filtration des impuretés et évaporation lente du solvant, des monocristaux de qualité suffisante pour analyse par diffraction des rayons X ont pu être isolés pour les trois composés. Ces derniers présentent tous une structure binucléaire où les ions manganèse sont liés par un seul pont  $\mu$ -oxo pour  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{tpada})_2](\text{PF}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}(\text{PF}_6)$ ) et  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\text{tpama})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2$ ) et par deux ponts oxo pour  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2(\text{dpmaea})_2]\cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$ ) (Figures 3 et 4).



**Figure 3** : Schéma des procédures de synthèse des dimères de manganèse(III) pont(s) oxo obtenus à partir des ligands **H<sub>2</sub>tpada**, **Htpama** et **Hdpmaea**.

Seul le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  a pu être isolé sous une forme pure permettant de déterminer le rendement de la réaction à 58 %. Dans le cas des composés  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$ , des cristaux de couleur jaune pâle co-cristallisent en parallèle des cristaux colorés des composés binucléaires  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$ . Nous supposons que les cristaux jaunes pâles correspondent aux complexes binucléaires de manganèse(II)  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}^{\text{dpmaea}}$  qui se forment à partir de manganèse(II) issu de la réduction ou de la dismutation des ions  $\text{Mn}^{3+}$ , accompagné dans ce dernier cas par la formation d'oxyde de manganèse(IV)  $\text{MnO}_2$  sous forme de particules brunes.

Le nombre de ponts oxo de ces dimères varie selon le type de ligand utilisé. En effet, dans le cas de ligands tripodes **tpada**<sup>2-</sup> et **tpama**<sup>-</sup>, respectivement hexa- et pentadentate, un seul site de coordination labile est disponible, par conséquent, un seul pont  $\mu$ -oxo peut se former entre les deux ions  $\text{Mn}^{\text{n}+}$  (Figures 3(a,b) et 4(a,b)). A l'inverse, le ligand dipode **dpmaea**<sup>-</sup> étant tétradentate, il offre deux sites de coordination labiles au centre métallique, et par conséquent, on observe la formation d'un pont bis- $\mu$ -oxo entre les deux ions  $\text{Mn}^{3+}$  (Figures 3(c) et 4(c)).



**Figure 4** : Représentation ORTEP avec ellipsoïdes à 50% de probabilité des cations (a)  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ , (b)  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et du complexe neutre (c)  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$ . Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté.

La synthèse ayant été réalisée à partir d'ions  $\text{Mn}^{3+}$ , le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  pourrait a priori contenir deux ions  $\text{Mn}^{3+}$  représentant une charge cationique globale de +VI. La présence d'un pont  $\mu$ -oxo, et de deux groupements carboxylates sur chaque ligand, génère une charge anionique globale de -VI. Le complexe obtenu devrait donc être neutre. Or, on observe la présence d'un contre-anion dans la structure cristallographique.

Donc, deux possibilités sont envisageables. Soit le complexe est effectivement dans l'état d'oxydation (III,III), et nous pouvons alors considérer que l'un des carboxylates demeure protoné. En effet, il est peu probable que le proton se trouve sur l'oxygène pontant puisqu'il forme un angle  $\text{Mn}(1)\text{-O}(5)\text{-Mn}(1)$  linéaire de  $180.0(4)^\circ$  (Tableau D.2.2.), confirmant la présence d'un oxo.

Si la répartition équivalente d'un proton entre les quatre carboxylates est jugée peu probable, alors on peut considérer l'un des deux ions comme étant à l'état de valence +IV. Ce complexe constituerait dans ce cas, le deuxième exemple de complexe binucléaire à valence-mixte  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$  ponté par un seul pont  $\mu$ -oxo.

Le seul autre exemple de ce type a été décrit en 1999 par le groupe de Girerd<sup>[5]</sup> à partir d'un ligand pentadentate contenant un groupement phénolate (L = N,N-bis(2-pyridylmethyl)-N'-salicyliden-1,2-diaminoethane) et isolé par oxydation électrochimique dans l'acétonitrile du complexe  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_2]^{2+}$  puis cristallisé. Cependant, contrairement à cet exemple, dans le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ , un centre d'inversion est présent sur le site de l'oxygène pontant, conduisant à des distances Mn-O<sub>oxo</sub> (1.738(1) Å) équivalentes. Cette distance est plus proche de la distance Mn<sup>IV</sup>-O<sub>oxo</sub> (1.727(2) Å) que de la distance Mn<sup>III</sup>-O<sub>oxo</sub> (1.797(2) Å) du complexe  $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_2]^{3+}$ , et elle est plus courte que celle décrite pour le complexe à l'état réduit  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_2]^{2+}$  (1.758(2) Å)<sup>[5]</sup>. Par ailleurs la distance Mn...Mn dans le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  de 3.455(1) Å est plus courte que celles observées pour les complexes  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_2]^{2+}$  et  $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_2]^{3+}$  (3.516 Å et 3.524 Å, respectivement).

L'étude cristallographique du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  semble montrer qu'il s'agit d'un complexe binucléaire à valence mixte Mn<sub>2</sub>(III,IV). Cependant, il est nécessaire de vérifier le degré d'oxydation de ce complexe par des techniques spectroscopiques (UV-Vis, RPE) et magnétiques (SQUID), car l'analyse des distances à elle seule ne permet pas d'affirmer avec certitude la valence de ce composé. Ces caractérisations seront décrites ci-dessous.

Dans le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ , chaque ion manganèse est heptacoordiné, avec une sphère de coordination constituée des six atomes donneurs du ligand  $\text{tpada}^{2-}$  et complétée par l'oxygène de l'oxo pontant. Le polyèdre décrit autour du centre métallique peut être considéré comme une bipyramide à base pentagonale. Comme les précédents exemples de complexes de métaux de transition obtenus avec le ligand  $\text{tpada}^{2-}$  (voir chapitres III et IV), le plan de la bipyramide est formé par les atomes donneurs de l'amine tertiaire et des deux paires N/O provenant des groupements picolinate. Les positions axiales sont occupées respectivement par le groupement pyridyl et par l'oxygène de l'oxo pontant. Notons que les complexes heptacoordinés avec des ions Mn<sup>3+</sup> sont très rares à notre connaissance<sup>[8]</sup> et que le maintien de cette coordination sept pour des états d'oxydation supérieurs à +II de l'ion manganèse provient de la géométrie très particulière du ligand  $\text{tpada}^-$  qui forme un plan avec l'amine tertiaire et des deux paires N/O des groupes pyridine-carboxylate.

On observe cependant une forte disparité parmi les distances Mn-N<sub>py</sub> du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  : la longueur de liaison entre le centre métallique et l'azote de la pyridine axiale est de 2.040(2) Å alors qu'en moyenne, elle est de 2.18(2) Å pour les pyridines situées dans le plan (Tableau 2). Cette différence peut potentiellement s'expliquer par un effet Jahn-Teller en compression selon l'axe décrit par la pyridine axiale et le pont  $\mu\text{-oxo}$  puisque ces deux liaisons sont bien plus courtes que celles impliquant les donneurs N/O des groupements picolinate situés dans le plan de la bipyramide (2.040(2) Å, 1.738(1) Å et 2.19(2) Å, tableau 2).

Par ailleurs l'ensemble des distances moyennes Mn-N/O du ligand  $\text{tpada}^{2-}$  est significativement plus courte (2.20(11) Å) que les distances correspondantes observées pour les complexes de manganèse (II)  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})\text{ClCa}(\text{OH})_2.67(\text{CH}_3\text{OH})_2.33]\text{Cl}$  (**MnCa**, 2.29(8) Å) et

$\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3(\text{M})\}^{2+}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{M}$ , avec  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ , distances moyennes comprises entre 2.28(8) et 2.31(9) Å) décrits dans les chapitres précédents. Ceci est en accord avec des ions manganèse à un degré d'oxydation de +III pour le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ .

**Tableau 2 :** Longueurs de liaison (Å) métal-ligand pour les complexes  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$ .

$\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$		$\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$		$\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$	
Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.403(2)	Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.239(2)	Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.383(2)
Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.040(2)	Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	1.979(2)	Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.071(2)
Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.198(2)	Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.113(2)	Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.084(2)
Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.157(2)	Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.120(2)		
Mn(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.187(2)	Mn(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.038 (2)	Mn(1)-O(1) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.205(2)
Mn(1)-O(3) <sub>COO<sup>-</sup></sub>	2.219(2)			Mn(1)-O(3) <sub>μ-O</sub>	1.856(2)
Mn(1)-O(5) <sub>μ-O</sub>	1.738(1)	Mn(1)-O(3) <sub>μ-O</sub>	1.728(1)	Mn(1)-O(3)#3 <sub>μ-O</sub>	1.868(2)
Mn(1)···Mn(1)#	3.476(1)	Mn(1)···Mn(1)#2	3.455 (1)	Mn(1)···Mn(1)#3	2.788(1)
#1 : -x, -y+1, -z+1		#2 : -x+1, -y+1, -z+1		#3 : -x+2, -y+2, -z+1	

Si l'on compare la structure de ce complexe à celle de son analogue mono-oxo  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$ , isolé à partir du ligand pentadentate  $\text{tpama}^-$ , on observe des distances intermétalliques Mn···Mn et des distances Mn-O<sub>oxo</sub> comparables : on a respectivement 3.4757(9) Å et 1.7378(4) Å pour  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  et 3.4550(9) Å et 1.7275(4) Å pour  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$ . Or, il est certain que ce dernier est composé uniquement d'ions  $\text{Mn}^{3+}$ , puis que la charge du dinucléaire est équilibrée par deux contre-anions  $\text{PF}_6^-$ , générant une charge anionique globale de -VI avec la présence d'un pont  $\mu$ -oxo et de deux groupements carboxylates. Ces distances intermétalliques Mn···Mn se situent d'ailleurs dans la gamme des valeurs trouvées pour les quelques complexes binucléaires de manganèse (III,III) à pont mono-oxo linéaire, *i. e.* de 3.42 Å à 3.53 Å.<sup>[7]</sup>

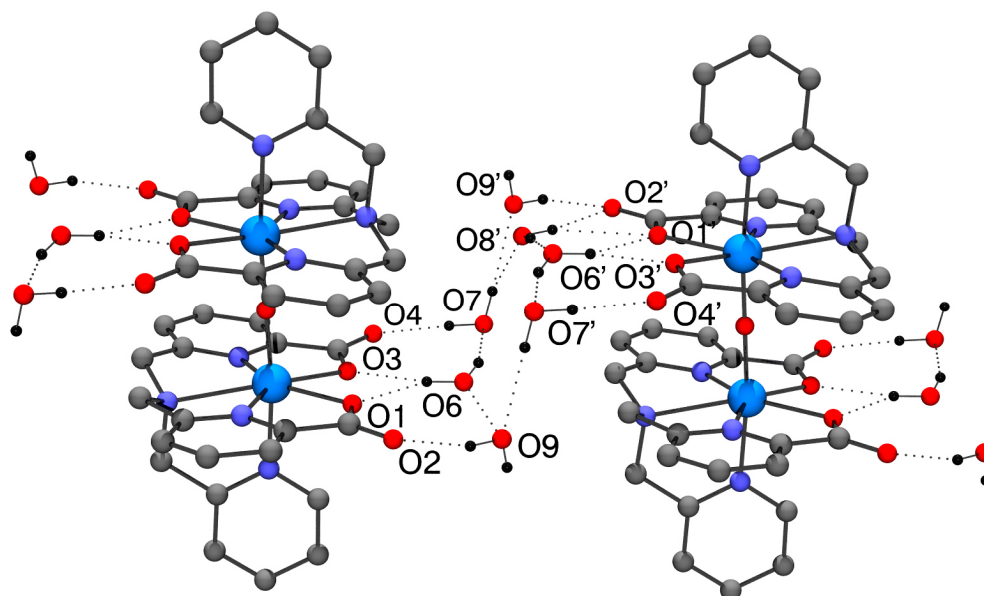
Dans le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  chaque ion  $\text{Mn}^{3+}$  est coordiné aux cinq atomes donneurs du ligand et à l'anion  $\text{O}^{2-}$  pontant, ce dernier étant situé sur un centre d'inversion, générant un  $\text{Mn}^{3+}$  hexacoordiné dans une géométrie octaédrique distordue. Comme pour l'exemple précédent, la distance Mn-N<sub>py</sub> (1.979(2) Å) correspondant à la pyridine située en *trans* du pont oxo est plus courte que les distances Mn-N<sub>py</sub> situées dans le plan (moyenne : 2.117(5) Å, Tableau 2), et la distance Mn-O<sub>oxo</sub> (1.7275(4) Å) est plus courte que l'ensemble des distances M-ligand planaires (moyenne : 2.13(8) Å). On observe donc une compression de l'octaèdre selon cet axe qui pourrait-être probablement due à un l'effet Jahn-Teller de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ .

Enfin, le troisième complexe,  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$ , obtenu à partir du ligand bipode tétradentate  $\text{dpmaea}^-$ , est un dimère ponté par deux ponts  $\mu$ -oxo. Un centre d'inversion est également présent au centre du plan formé par les deux atomes d'oxygène pontants et les deux ions

$\text{Mn}^{3+}$ . Ce dimère est neutre puisqu'aucun contre-anion n'a été trouvé dans la structure, ce qui serait en accord avec deux ions manganèse à l'état d'oxydation +III.

Chaque centre métallique est coordiné par les quatre atomes donneurs du ligand **dpmaea**<sup>-</sup> et par les deux atomes d'oxygène pontants (Figure 4(c)). La géométrie autour de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  peut être décrite comme un octaédre distordu, les angles entre les atomes situés en *trans* par rapport au manganèse étant compris entre 142.09(7) et 170.18(8)° et ceux formés par les atomes situés en *cis* allant de 72.84(8) à 113.73(8)° (Tableau D.2.5.). La distance Mn-N<sub>tert</sub> est, comme attendu, plus longue que les distances Mn-N<sub>py</sub> (2.383(2) Å contre une moyenne de 2.078(9) Å, Tableau 2). La distance Mn...Mn de 2.788(1) Å est en revanche significativement plus longue que les distances attendues pour les complexes binucléaires à ponts di- $\mu$ -oxo, quels que soient leurs états d'oxydation :  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2$  (de 2.676 Å à 2.699 Å),  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2\text{O}_2$  (de 2.684 Å à 2.739 Å) et  $\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_2$  (de 2.625 Å à 2.757 Å).<sup>[7]</sup>

Enfin, le complexe **Mn<sub>2</sub>O<sup>tpada</sup>** est impliqué dans un réseau de liaisons hydrogène avec des molécules d'eau de co-cristallisation formant ainsi un polymère de coordination unidimensionnel (Figure 5). Pour chaque unité mononucléaire, les atomes d'oxygène de chaque carboxylate non coordinant sont liés à une molécule d'eau de solvant, et les atomes d'oxygène coordonnés au manganèse sont pontés par une troisième molécule d'eau. Ces trois molécules d'eau sont en interaction entre elles, et avec celles liées à un dimère voisin, formant ainsi un cycle à 6 de molécules d'eau reliées par des liaisons hydrogène. Il est probable que ce motif soit nécessaire pour garantir la stabilité du dimère puisque, comme nous le verrons ci-dessous, des expériences préliminaires semblent montrer que le complexe **Mn<sub>2</sub>O<sup>tpada</sup>** n'est pas stable en milieu organique et ne semble stable qu'en milieu aqueux.



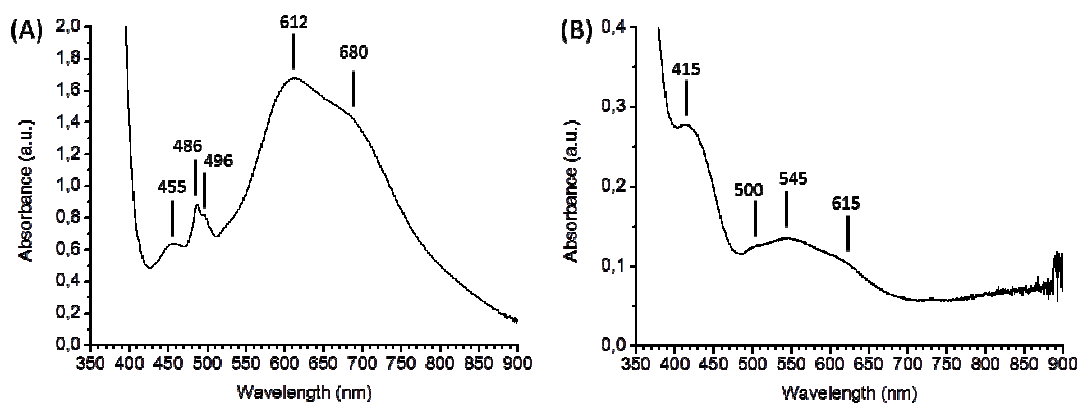
**Figure 5** : Représentation de la structure cristallographique obtenue par rayons X du réseau de liaisons hydrogène autour de deux dimères cationiques du complexe **Mn<sub>2</sub>O<sup>tpada</sup>**. Seuls les atomes d'hydrogène d'intérêt ont été conservés.

### 3.2 – Analyse par spectroscopies UV-visible des complexes à ponts mono-oxo

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure cristallographique du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  ne permet pas de déterminer avec certitude son degré d'oxydation. La spectroscopie d'absorption UV-visible peut donner de nouvelles indications. Nous avons en premier lieu comparé les spectres d'absorbance électronique des complexes  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  par spectroscopie UV-Vis, les complexes ayant des structures comparables, puisqu'il s'agit de deux dimères  $\text{Mn}-(\mu\text{-O})\text{-Mn}$  linéaires. Les deux spectres obtenus sont présentés Figure 6.

Le spectre d'absorption électronique du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  présente, en milieu aqueux, une large bande d'absorption très intense à 612 nm associée à un épaulement à 680 nm, ainsi que deux transitions de plus faible intensité, l'une à 455 nm et l'autre, dédoublée, à 486 et 496 nm. La coloration bleue de ce complexe n'est pas maintenue après dissolution dans l'acétonitrile mettant en évidence son instabilité dans ce solvant. Le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  présente dans l'acétonitrile un spectre très différent de celui de  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  : dans le visible, une large bande d'absorption de faible intensité est présente à plus faible longueur d'onde (545 nm) accompagné par une bande plus étroite et plus intense à 415 nm. Les variations observées d'un spectre à l'autre pourraient provenir d'un état d'oxydation plus élevé pour le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  que pour le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  mais également d'une sphère de coordination différente avec l'addition d'un second groupement carboxylate et les ions manganèse sept fois coordonnés pour le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ .

Le spectre du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  est comparable à celui du binucléaire  $\text{Mn}^{\text{III}}-(\mu\text{-O})\text{-Mn}^{\text{III}}$  linéaire  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})]^{2+}$  décrit par le groupe de Girerd<sup>[5]</sup> qui présente une large bande d'absorption de faible intensité dans le visible, centrée à plus faible longueur d'onde (500 nm), ainsi qu'un épaulement à 400 nm. De même, l'espèce  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  présente des similitudes avec le spectre du dimère  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2$ <sup>[5]</sup>.

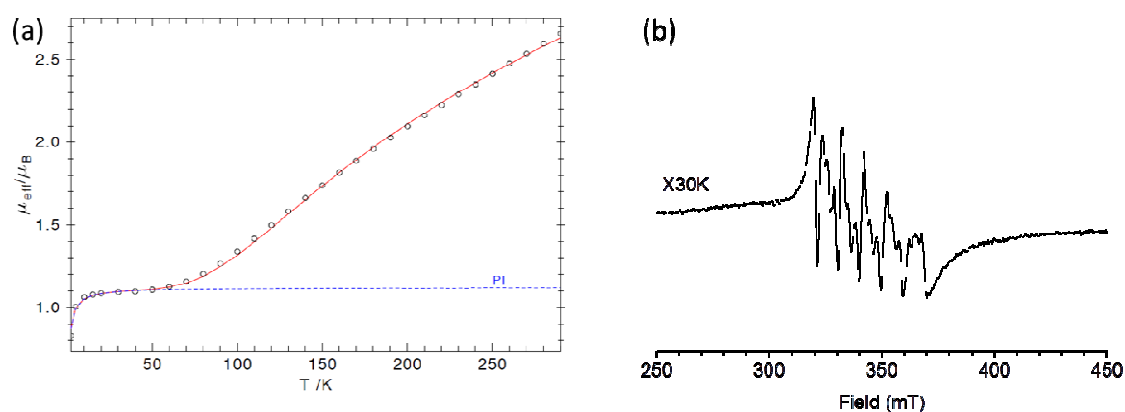


**Figure 6 :** Spectres d'absorption UV-Visible des complexes  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  (A) en milieu aqueux et  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  (B) dans l'acétonitrile, obtenus pour des trajets optiques de 1 cm.

Cependant, bien que l'on retrouve une transition large et intense dans le visible, à une longueur d'onde plus faible (570 nm) pour le complexe de Girerd, accompagné d'une transition très intense et étroite à 408 nm, il n'est pas réellement pertinent de comparer les deux spectres entre eux, puisque les phénolates participent à des transitions intenses dans le visible, et, en l'absence d'une espèce comparable à la nôtre, il n'est pas possible de conclure sur l'état d'oxydation du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ .

### 3.3 – Analyse des propriétés électroniques et magnétiques du complexe $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ par spectroscopie RPE et SQUID

Des mesures de susceptibilité magnétique du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  ont été effectuées par le Prof. Eckhard Bill du MPI CEC de Mülheim afin de déterminer l'état de spin des ions manganèse dans le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  (Figure 7(b)). La courbe expérimentale est simulée de manière satisfaisante avec la présence de deux spins  $S = 2$  couplés antiferromagnétiquement ( $J = -144.018 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 7(a)). Ces mesures semblent donc indiquer qu'il s'agit d'un dimère de manganèse(III,III).



**Figure 7** : Données SQUID (a) expérimentales (cercles) du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  et simulées (trait continu) pour un dimère  $\text{Mn}^{\text{III}}_2$ . Spectre RPE en bande X (b) obtenu à 30 K pour une solution gelée du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  dans un mélange eau/glycol.

La spectroscopie RPE devrait permettre de confirmer avec certitude le degré d'oxydation du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ . En effet, les composés binucléaires valence-mixte à ponts di- $\mu$ -oxo  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2$  présentent une signature caractéristique en RPE avec un signal à 16 raies généralement détecté à basse température ( $< 100 \text{ K}$ ) centré à  $g = 2$ .<sup>[7]</sup> Le complexe à pont mono  $\mu$ -oxo  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2$  de Girerd présente quant à lui un spectre comportant 18 raies. Le complexe étudié étant stable uniquement dans l'eau, il a été nécessaire de rajouter du glycol pour favoriser l'apparition de transitions hyperfines. Le spectre obtenu est présenté Figure 7(b). Seulement six transitions hyperfines sont visibles sur le spectre RPE obtenu en bande X à basse température (30 K), transitions qui sont caractéristiques d'un complexe mononucléaire de manganèse(II). Puisque le signal caractéristique à 16-raies n'est pas visible, la spectroscopie RPE semble indiquer que le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  serait constitué de



deux ions manganèse(III), conduisant à un spectre RPE en bande X silencieux en mode perpendiculaire de par leur spin entier.

Par conséquent, bien qu'il soit nécessaire de compléter ces analyses, les mesures de susceptibilité magnétique comme la spectroscopie RPE indique que le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  serait dans un état d'oxydation  $\text{Mn}_2^{\text{III,III}}$ , et aurait conservé un proton réparti sur les quatre groupements carboxylates.

## 4 - Oxydation électrochimique et chimique de complexes incorporant du manganèse(II)

Comme nous l'avons vu précédemment, il n'a pas encore été possible d'obtenir les complexes de manganèse  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$  sous forme pure par réaction du ligand et d'un sel de manganèse (III) puisque ces derniers co-cristallisent avec des complexes de Mn(II). Nous avons donc exploré la possibilité de générer ces deux complexes à partir d'une oxydation par voie électrochimique ou par réaction avec un oxydant chimique des binucléaires de manganèse(II) correspondants,  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}(\text{PF}_6)_2$ .

### 4.1 – Etude électrochimique

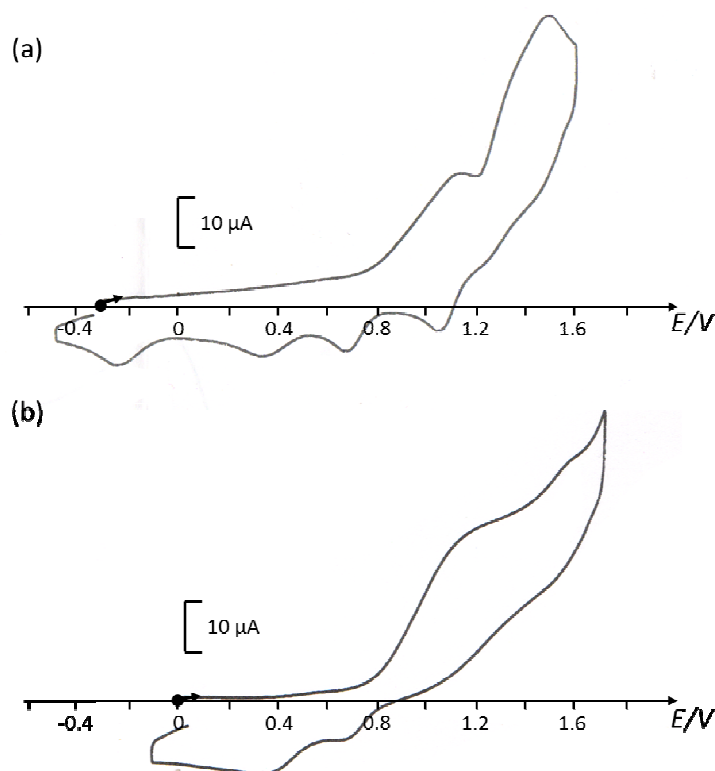
Les propriétés électrochimiques des complexes  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}(\text{PF}_6)_2$  ont été étudiées dans l'acétonitrile sous atmosphère d'argon. Les voltammogrammes des deux systèmes sont représentés dans la Figure 8.

Ces deux espèces présentent des systèmes d'oxydation irréversibles et mal-définis. Lors du balayage retour, plusieurs systèmes de réduction de plus faibles intensités sont observés qui résultent de la réduction de nouvelles espèces formées lors de l'oxydation, probablement des complexes binucléaires à ponts oxo. Un tel phénomène est généralement observé sur ce type de dimères car, lors de l'oxydation du manganèse(II) en manganèse(III), les ponts  $\mu$ -carboxylato sont remplacés par des ponts  $\mu$ -oxo, ces derniers étant issus de la déprotonation de molécules d'eau résiduelles du solvant.<sup>[8,15-17]</sup>

En effet, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, des complexes binucléaires de manganèse (II) à ponts  $\mu$ -acétato  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{bpea})_2]^+$ ,  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{tpa})_2]^{2+}$  (bpea = N,N-bis-(2-pyridylmethyl)ethylamine et tpa = tris(2-methylpyridyl)amine)<sup>[15,16]</sup> ou  $\mu$ -carboxylato,  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (L = N-glycyl-N'-methyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine (mgbpen<sup>-</sup>) ou N-benzyl-N'-glycyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine (bzgbpen<sup>-</sup>))<sup>[17]</sup> présentent un comportement électrochimique similaire à celui des complexes  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  dans l'acétonitrile.

Dans le cas des complexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{bpea})_2]^+$  et  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{tpa})_2]^{2+}$  l'oxydation électrochimique conduit à la formation quantitative d'espèces à ponts  $\mu$ -oxo du

type  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bpea})_2]^{2+}$  ou  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{tpa})_2]^{3+}$ , respectivement. Une oxydation ultérieure de ces complexes conduit à la formation des espèces di- $\mu$ -oxo  $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\mu\text{-O})_2(\mu_{1,3}\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{bpea})_2]^{2+}$  ou  $[\text{Mn}^{\text{III,IV/IV}}_2(\mu\text{-O})_2(\text{tpa})_2]^{3+}$ .<sup>[15,16]</sup> Ces espèces sont formées quantitativement par électrolyses exhaustives et à chaque étape d'oxydation des ions manganèse, un acétate pontant est remplacé un oxo pontant, les acétates libérés servant de base pour les protons issus de la déprotonation des ponts oxo, ce qui permet des réactions quantitatives.



**Figure 8** : Voltamogrammes cycliques effectués dans l'acétonitrile (0,1 M en  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ ) sous argon, sur une électrode de platine de diamètre 0.5 mm (vitesse de balayage :  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sur les solutions initiales des complexes  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  (0,59 mM) (a) et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  (0,75 mM) (b). Les potentiels sont mesurés par rapport à  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (0,01 M).

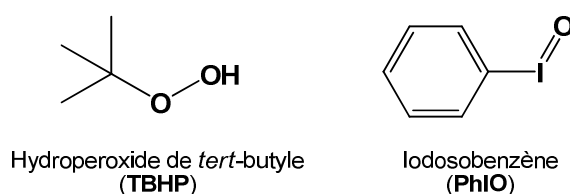
En revanche pour les complexes  $\mu$ -carboxylato de type  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{mgbpen}^-$  et  $\text{bzgbpen}^-$ ) pour lesquels les ponts carboxylato sont issus des ligands ancillaires pentadentates<sup>[17]</sup> seules des oxydations par des oxydants chimiques donneurs d'atomes d'oxygène ont conduit à la formation quantitative des espèces mono-oxo  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_2]^{2+}$  puis di- $\mu$ -oxo  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_2(\text{L})_2]^{2+}$ . Des caractérisations structurales ultérieures ont en effet démontré que les ligands carboxylates restaient coordonnés aux ions manganèse et de ce fait on peut supposer qu'ils ne peuvent jouer le rôle de base dans le cas des oxydations électrochimiques.<sup>[18]</sup>

Pour voir s'il était possible de générer électrochimiquement les complexes binucléaires à ponts oxo  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$  à partir des complexes  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$ , nous

avons effectué des électrolyses exhaustives. Cependant les voltammétries cycliques résultantes montrent des mélanges de différentes espèces qui n'ont pas pu être attribuées sans ambiguïté. Le comportement est donc similaire à celui observé pour les complexes type  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  à ligands pentadentates monocarboxylates<sup>[17]</sup> avec un groupement carboxylate qui demeure coordonné au métal et qui ne peut jouer le rôle de base conduisant à des mélanges d'espèces.

#### 4.2 – Oxydation chimique

Une alternative consiste donc à oxyder les complexes  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  de manganèse(II) par un oxydant chimique capable de transférer un atome d'oxygène. Cette seconde approche a été réalisée en utilisant l'hydroperoxyde de *tert*-butyle (TBHP) et l'iodosobenzène (PhIO), représentés Figure 9. Le TBHP est ajouté dilué dans l'acétonitrile, et le PhIO est dissous par ultrasons dans du 2,2,2-trifluoroéthanol.



**Figure 9** : Schéma des oxydants chimiques utilisés.

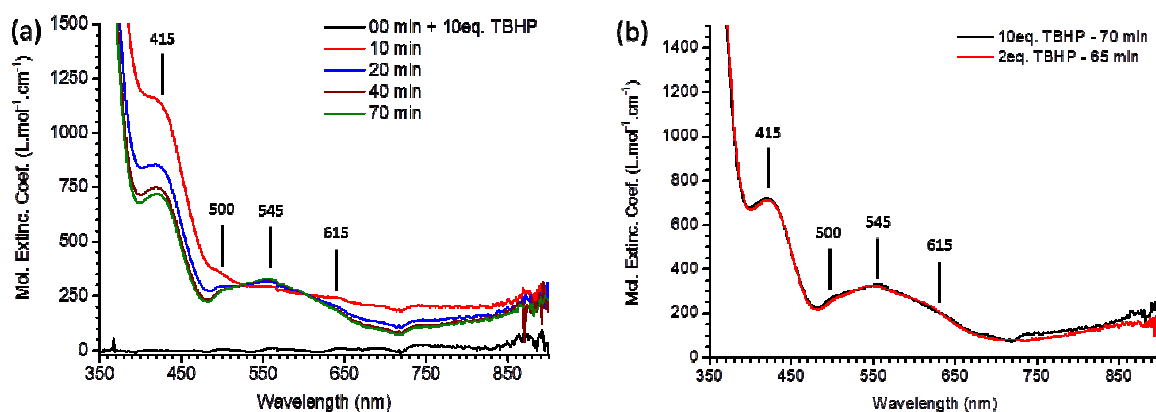
Chaque complexe a été traité par 2 et 10 équivalents de chacun des oxydants, dans l'acétonitrile, à une concentration d'environ  $3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à température ambiante. Ces réactions d'oxydation ont été suivies par spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'oxydation du complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  par le TBHP a donné lieu à deux comportements différents selon le nombre d'équivalents d'oxydant utilisés. En présence de 10 équivalents, on observe la croissance très rapide d'un épaulement à 418 nm (Figure 10(a)). Dix minutes après l'ajout d'oxydant, le maximum d'absorbance est atteint ( $\epsilon = 1160 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et le composé évolue lentement pour conduire, 70 minutes après l'ajout d'oxydant, au spectre caractéristique du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$ .

Lorsque seulement deux équivalents de TBHP sont ajoutés dans le milieu, on observe l'apparition des bandes caractéristiques du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  dont l'intensité augmente progressivement jusqu'à stabilisation après 65 minutes. Les spectres finaux après addition de 10 ou 2 équivalents de TBHP sont parfaitement superposables ce qui indique que le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  a été généré à la même concentration (Figure 10(b)). Le spectre obtenu 10 minutes après addition de 10 équivalents de TBHP correspond probablement à une forme oxydée du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  (état d'oxydation +IV), capable de réagir lentement avec l'excès de TBHP pour revenir dans son état stable.

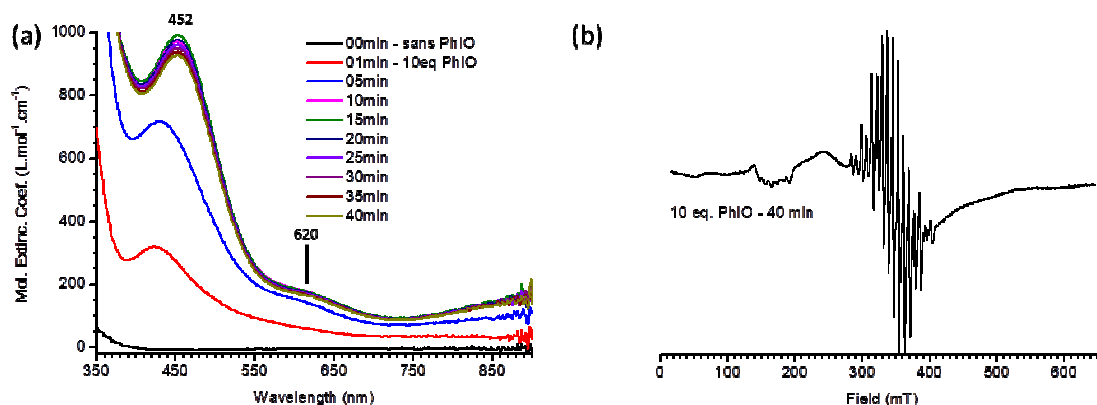
On peut donc conclure que le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  forme, en présence de TBHP, le dimère de manganèse(III)  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$ . Par conséquent, la précipitation ou la cristallisation du composé

après son oxydation par deux équivalents de TBHP pourrait constituer une stratégie de synthèse intéressante du complexe  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  pour éviter la pollution de l'échantillon avec la formation d'un complexe de manganèse(II).



**Figure 10** : Spectres d'absorption UV-Visible pour le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  en présence de l'oxydant TBHP. Evolution de l'absorbance après ajout de 10 équivalents de TBHP (a) et comparaison des spectres obtenus en fin d'évolution après ajout de 10 et 2 équivalents de TBHP (b). Spectres obtenus dans l'acétonitrile à une concentration de 3.3 mM en complexe et pour un trajet optique de 1 mm.

L'oxydation du complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  par PhIO conduit à la formation d'une espèce différente qui n'a pas pu être caractérisée. En effet, après ajout de dix équivalents de PhIO (Figure 11(a)), une bande d'absorption étroite apparaît à 423 nm ( $\epsilon = 323 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), qui croît et se déplace vers des longueurs d'ondes plus élevées jusqu'à atteindre son maximum d'absorption à 452 nm ( $\epsilon = 990 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 15 minutes après l'ajout d'oxydant, avec la formation d'un épaulement peu intense à 620 nm ( $\epsilon = 180 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). L'intensité de ces bandes d'absorption diminue ensuite lentement.

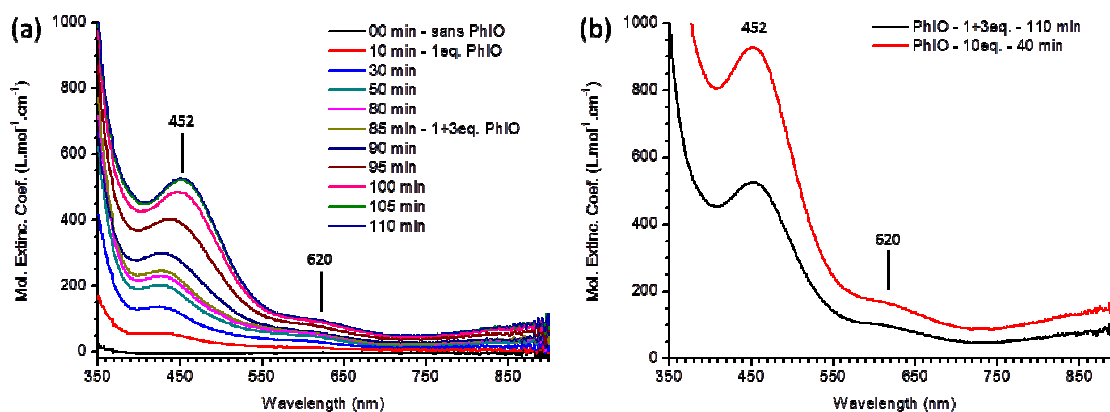


**Figure 11** : Spectre d'absorption UV-Visible (a) pour le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  en présence de 10 équivalents de l'oxydant PhIO. Spectre RPE en bande X enregistré à 8 K (b), 40 minutes après l'ajout de 10 équivalents de PhIO. Les spectres ont été enregistrés dans l'acétonitrile à une concentration de 3.53 mM en complexe et pour un trajet optique de 2 mm.

Un échantillon de la solution a été prélevé 40 minutes après l'ajout de 10 équivalents de PhIO, et il a été analysé par spectroscopie RPE en bande X à basse température (8 K). Le spectre RPE enregistré (Figure 11(b)) présente un signal à 16 raies centré à  $g = 2$  mettant en évidence la formation d'une espèce dimérique de type  $Mn^{III,IV}_2$  pontée par un ou deux ponts oxo. La dissymétrie du signal laisse supposer que ce signal se superpose à un signal d'une autre espèce pouvant correspondre à un complexe de manganèse(II).

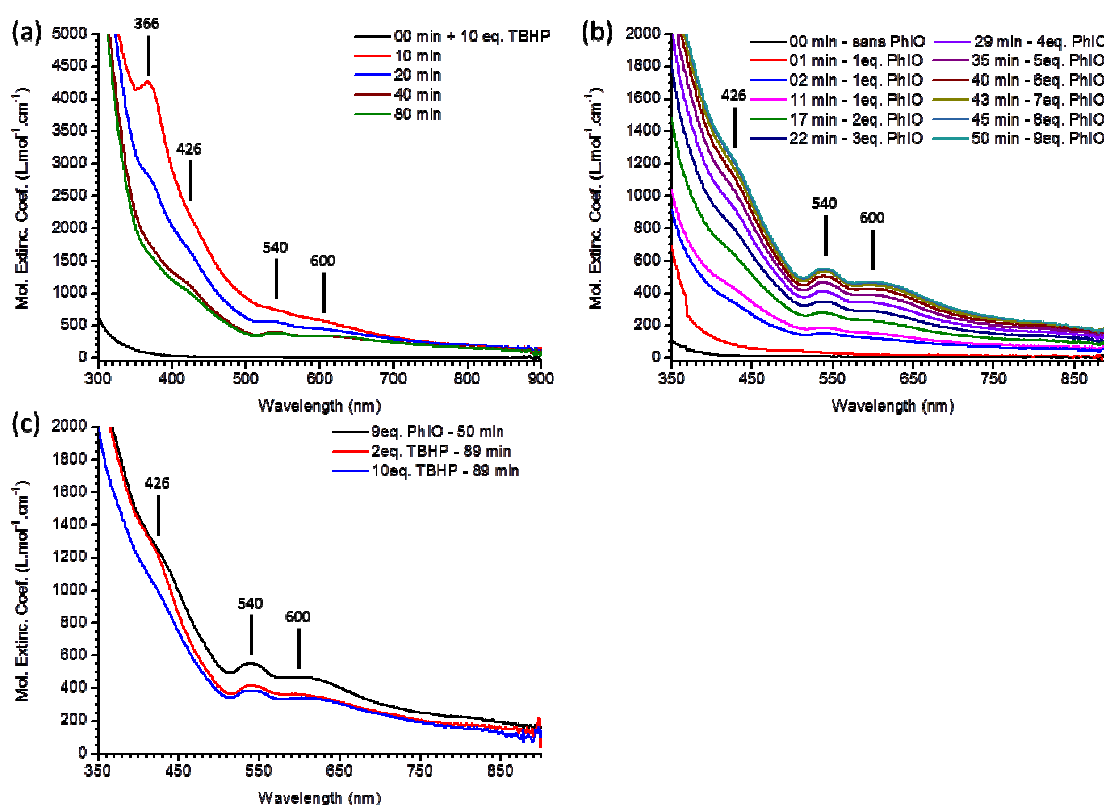
L'ajout successif d'un équivalent puis, après 85 minutes, de trois équivalents supplémentaires conduit à une évolution des spectres d'absorption UV-visible similaire, bien que l'intensité des deux bandes d'absorption, stables 110 minutes après le premier ajout, soit plus faible ( $\epsilon = 527 M^{-1}.cm^{-1}$  et  $100 M^{-1}.cm^{-1}$  respectivement, Figure 12(a)). L'ajout de trois équivalents supplémentaires (pour un total de sept) n'augmente que légèrement l'intensité d'absorption, ne permettant pas d'atteindre les valeurs observées pour dix équivalents. Cependant, il est probable que le composé formé se soit dégradé durant le suivi UV-Visible. La superposition des spectres à la fin de l'évolution (Figure 12(b)) après l'ajout de 2 et 10 équivalents de PhIO révèle des spectres similaires. La principale différence observée réside dans l'intensité d'absorption des deux spectres, l'échantillon ayant réagi avec 10 équivalents étant bien plus intense. Cela peut signifier que l'échantillon n'a pas été entièrement oxydé par l'ajout de 4 équivalents. Néanmoins, l'évolution s'étant stoppée après 110 minutes, il est aussi possible que l'intensité soit plus faible du fait de l'instabilité de l'espèce oxydée.

Ces données préliminaires ont montrées que, selon l'oxydant utilisé, deux espèces pouvaient être obtenues à partir du complexe  $Mn_2^{tpama}$  : en présence de TBHP, on obtient le dimère mono- $\mu$ -oxo  $Mn_2O^{tpama}$ , et à partir de PhIO, une espèce inconnue se forme, constituée potentiellement d'un dimère à valence mixte  $Mn_2^{III,IV}$  ponté par un ou plusieurs ponts  $\mu$ -oxo. Il sera donc nécessaire de procéder à la cristallisation de cette nouvelle espèce de manière à déterminer sa nature exacte.



**Figure 12 :** Spectre d'absorption UV-Visible (a) pour le complexe  $Mn_2^{tpama}$  en présence d'ajouts successifs de 1 et 3 équivalents de l'oxydant PhIO et superposition (b) des spectres finaux après ajout de 4 et 10 équivalents de l'oxydant. Les spectres ont été enregistrés dans l'acétonitrile à une concentration de 3.53 mM en complexe et pour un trajet optique de 2 mm.

La même étude a été effectuée sur le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$ . En présence de dix équivalents de TBHP, on observe une croissance très rapide d'une bande dans l'UV à 366 nm qui atteint son maximum d'absorbance 10 minutes après l'ajout d'oxydant ( $\epsilon = 4300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et disparaît ensuite lentement avec l'apparition d'un épaulement dans le visible à 426 nm et deux bandes à 540 nm (étroite) et 600 nm (large) (Figure 13(a)). La croissance de ces deux dernières bandes se termine environ 80 minutes après l'ajout d'oxydant ( $\epsilon = 390$  et  $341 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  respectivement) (Figure 13(a)). En présence de seulement deux équivalents de TBHP, comme pour le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$ , on ne passe pas par l'espèce intermédiaire à plus haut degré d'oxydation : on observe directement une croissance lente des trois bandes à 426 nm, 540 nm et 600 nm, puis une stabilisation du spectre environ 80 minutes après l'ajout d'oxydant.



F

**Figure 13** : Spectres d'absorption UV-Visible pour le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  en présence des oxydants TBHP et PhIO. Evolution de l'absorbance après ajout de 10 équivalents de TBHP (a) et 9 équivalents de PhIO (b), et comparaison des spectres obtenus en fin d'évolution après ajout de 2 et 10 équivalents de TBHP et 9 équivalents de PhIO (c). Spectres obtenus dans l'acétonitrile à une concentration de 3.3 mM et 3.55 mM en complexe et pour un trajet optique de 1 mm et 2 mm, respectivement en présence de TBHP et PhIO.

A la différence du comportement observé avec  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$ , lorsque le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  est mis en présence de PhIO, l'espèce formée est identique à celle obtenue avec TBHP. Les ajouts successifs d'un équivalent de l'oxydant, jusqu'à neuf équivalents sur une période de 50 minutes, montrent l'apparition lente des trois bandes observées avec TBHP (Figure

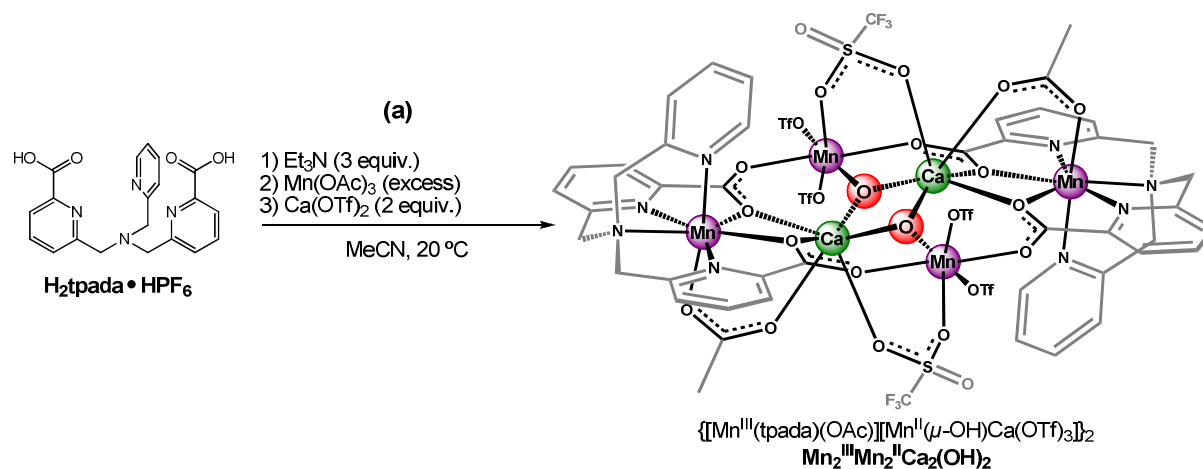
13(b)). La superposition des spectres obtenus avec TBHP (2 et 10 équivalents) et PhIO (9 équivalents) mettent en évidence, malgré des absorptions légèrement différentes, les mêmes transitions (Figure 13(c)). Cette espèce présente la signature UV-visible d'un complexe de manganèse binucléaire à ponts oxo. Cependant l'état d'oxydation reste à déterminer. Pour l'instant nous n'avons pas encore pu caractériser le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$  par spectroscopie UV-visible pour le comparer à cette espèce, l'échantillon n'ayant pas été isolé avec une quantité suffisante.

En résumé l'oxydation de précurseurs de manganèse(II) par des oxydants chimiques s'est révélée être une stratégie intéressante pour la synthèse de complexes de manganèse binucléaires à pont(s) oxo et à haute valence. Néanmoins, ces résultats préliminaires devront être approfondis pour déterminer avec certitude la nature des espèces oxydées obtenues.

## 5 - Synthèse et caractérisation structurale d'un complexe hétéronucléaire $\text{Mn}_4\text{Ca}_2(\text{OH})_2$

Un complexe hétéronucléaire de Mn-Ca incorporant des ions manganèse (III) a pu être isolé à partir du ligand  $\text{H}_2\text{tpada}$ . En milieu organique dans l'acétonitrile, un mélange de sels d'acétate de manganèse(III) en excès et de triflate de calcium a été ajouté à une solution du ligand  $\text{tpada}^{2-}$  déprotoné. Après solubilisation lente du ligand et filtration des impuretés, la diffusion lente d'éther diéthylique dans le milieu a permis d'isoler ce nouveau complexe sous forme de monocristaux.

La structure de ces cristaux a ensuite pu être résolue par diffraction des rayons X, révélant un cluster hexamétallique incorporant quatre centres  $\text{Mn}^{\text{III}}$  et deux ions  $\text{Ca}^{2+}$ , liés entre eux par des ponts  $\mu_3$ -hydroxo,  $\mu_{1,1}$ -carboxylato et  $\mu_{1,3}$ -carboxylato), de formule générale  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpada})(\text{OAc})][\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})\text{Ca}(\text{OTf})_3]\}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Ca}_2(\text{OH})_2$ ) (Figures 14 et 15).

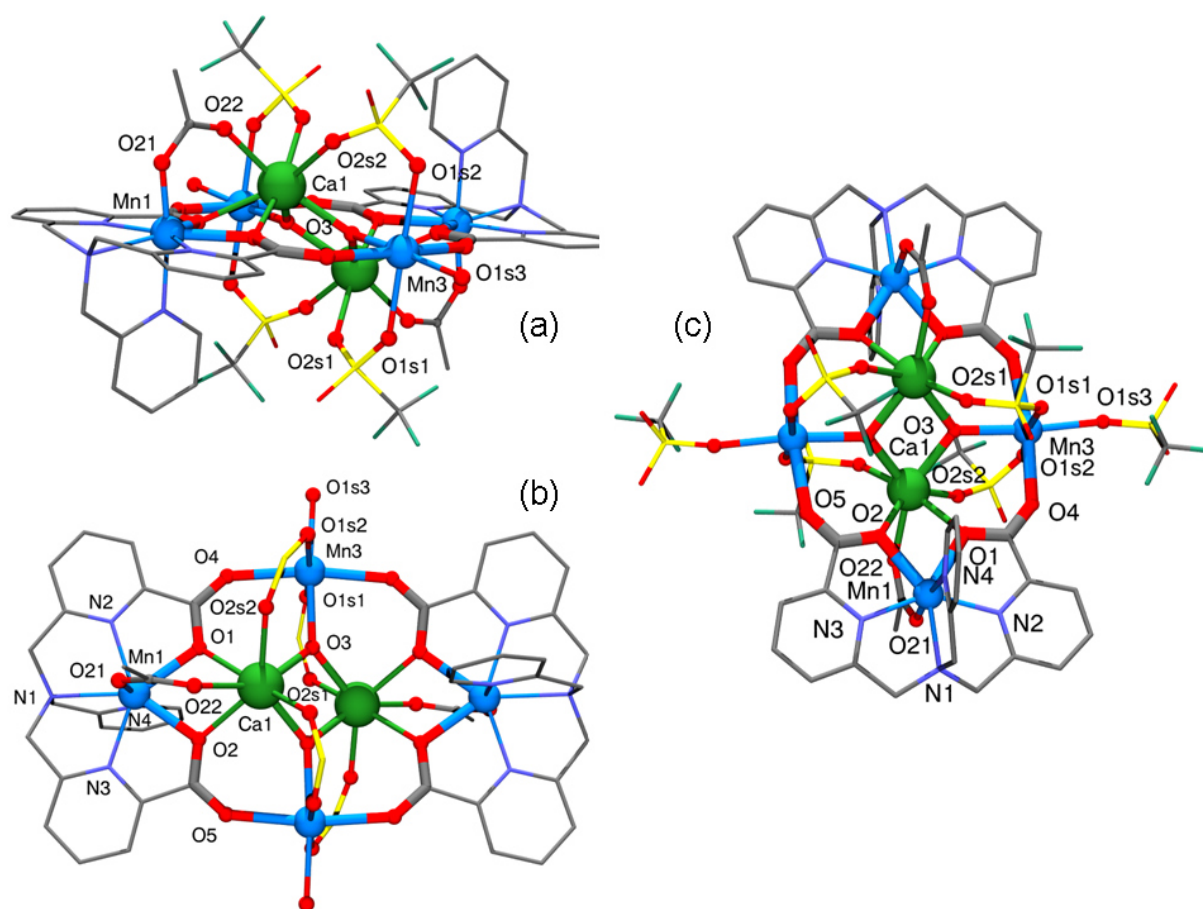


**Figure 14** : Schéma de la procédure de synthèse du cluster hexanucléaire  $\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Ca}_2(\text{OH})_2$  obtenu à partir du ligand  $\text{H}_2\text{tpada}$ .

Cette structure est centro-symétrique, le centre d'inversion étant situé au centre du plan  $\text{Ca}_2(\text{OH})_2$ .

L'ensemble constitue, en l'absence de détection de contre-anion, une espèce neutre. La présence de six ligands triflates, deux ligands acétates et deux ligands hydroxo génèrent, avec les deux ligands  $\text{tpada}^{2-}$  déprotonés, une charge totale de  $-XII$ . On peut donc attribuer les degrés d'oxydation des quatre ions Mn comme étant deux Mn(II) et deux Mn(III).

Nous pouvons distinguer deux sous-unités principales parmi ce complexe : deux unités mononucléaires neutres  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpada})(\text{OAc})]\}$  et une unité tétranucléaire neutre  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})(\text{O}_{\text{tpada}})_2\text{Ca}(\text{OTf})_3\}_2$  liant les deux unités mononucléaires entre elles via des ponts  $\mu_{1,3}$  et  $\mu_{1,1}$ -carboxylato avec les ligands  $\text{tpada}^{2-}$  et  $\mu_{1,3}$ -acétato avec un ligand acétate.

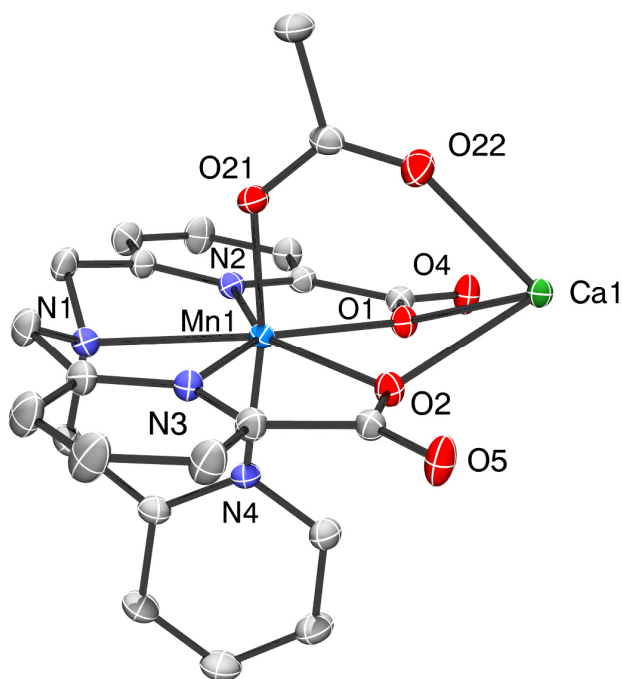


**Figure 15** : Représentation ORTEP du complexe  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Ca}_2(\text{OH})_2$ , vu (a) parallèlement et (b et c) perpendiculairement au plan du métallomacrocycle. Les hydrogènes ont été retirés pour raisons de clarté.

L'ensemble de ce cluster forme un métallomacrocycle de manganèse(II,III) de type 16-MC-4 à quatre motifs répétitifs  $\{\text{Mn}-\text{O}-\text{C}-\text{O}\}$ . La cavité centrale n'accueille pas un unique cation mais un cœur  $\text{Ca}_2(\text{OH})_2$  dont le plan forme un angle dièdre de  $40.373^\circ$  avec le plan du métallomacrocycle.



Chaque unité  $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpada})(\text{OAc})\}$  incorpore un centre manganèse(III) heptacoordiné par les six atomes donneurs du ligand **tpada**<sup>2-</sup> et un atome d'oxygène d'un acétate. Comme dans les exemples précédents impliquant ce ligand, la géométrie autour de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  peut être décrite comme une bipyramide à base pentagonale, le plan de la bipyramide étant constitué par les deux paires N/O des groupements picolinate et par l'azote de l'amine tertiaire, situé en décalage par rapport au plan. Les positions axiales sont occupées par le groupement pyridyle ainsi que par un ligand acétate (Figure 16).



**Figure 16** : Représentation ORTEP du complexe  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ca}_2(\text{OH})_2$  avec ellipsoïdes à 50 % de probabilité : vue de l'unité mononucléaire  $\{\text{Mn}(\text{tpada})(\text{OAc})\}$  et de son mode de liaison à l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Les hydrogènes ont été retirés pour raisons de clarté.

La distance moyenne Mn(1)-ligand est de 2.19(10) Å (Tableau 4 et D.3.2). Cette distance est plus courte que dans le cas du complexe  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ca}$  (2.29(8) Å) (voir chapitre III), mais comparable à celle observée dans le complexe dinucléaire de  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  (2.20(11) Å) ce qui est cohérent avec des distances d'un ion  $\text{Mn}^{\text{III}}$  haut spin. Il est aussi à noter que l'angle O(1)-Mn(1)-O(2), formé par les atomes d'oxygène pontants des carboxylates du ligand **tpada**<sup>2-</sup>, est plus petit (71.53°) par rapport à celui du complexe  $\text{MnCa}$  (75.48°(7)) ce qui est cohérent avec un ion Mn(III) qui induit un rétrécissement des distances métal-ligand et donc un angle plus fermé. On peut noter également une différence significative entre la distance Mn(1)-N(4) impliquant la pyridine axiale et la distance moyenne Mn-N impliquant les pyridines du plan : on a respectivement 2.016(3) Å et 2.163(3) Å, soit 0.15 Å de différence. On note un écart plus important encore entre les distances Mn-O provenant du ligand acétate et des groupements carboxylates : 1.868(3) Å et, en moyenne, 2.209(1) Å, soit 0.33 Å d'écart.

Ces valeurs suggèrent la présence d'un effet Jahn-Teller en compression le long de l'axe z de la bipyramide, cependant, la nature et les interactions des différents donneurs étant

différentes (pyridine et picolinate, pont  $\mu_{1,3}$  et  $\mu_{1,1}$ -carboxylato...) ne permet pas de l'affirmer avec certitude.

L'ion Mn(III) est relié au cation  $\text{Ca}^{2+}$  par l'intermédiaire de deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato des deux groupements carboxylates du ligand **tpada**<sup>2-</sup> (comme pour le composé **MnCa** décrit dans le chapitre III) ainsi que par un pont  $\mu_{1,3}$ -carboxylato via le ligand acétate axial. Ce troisième ligand extrait légèrement le calcium du plan O-Mn-O.

L'unité tétranucléaire  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\mu_3\text{-OH})\text{Ca}(\text{OTf})_3\}_2$  est constituée par un cœur bis-calcium-bis- $\mu$ -hydroxo, qui est, à notre connaissance, le deuxième exemple d'une telle architecture.<sup>[19]</sup> Chaque hydroxo de ce cœur forme une troisième liaison avec un centre manganèse(II) constituant ainsi le premier exemple d'un pont  $\mu_3$ -hydroxo entre deux  $\text{Ca}^{2+}$  et un ion  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Les cations  $\text{Mn}^{2+}$  sont hexacoordinés de géométrie octaédrique, avec une sphère de coordination O6 composée de trois atomes d'oxygène provenant de groupements triflates, deux atomes d'oxygène de groupements carboxylates du ligand **tpada**<sup>2-</sup> et un atome d'oxygène du pont  $\mu_3$ -OH.

La distance moyenne Mn(2)-ligand est de 2.31(5) Å en accord avec un ion Mn(II) haut spin (Tableau 4 et D.3.2). La distance de la liaison Mn(II)- $\mu_3$ -OH est de 2.216(2) Å, plus longue que celle décrite par Borovik pour un Mn(III)- $\mu$ -(OH) (1.829(2)) cependant dans cet exemple le métal est au degré d'oxydation +III et la géométrie du métal est différente (Mn(III) pentacoordiné).<sup>[20]</sup>

Les ions Mn(II) sont reliés à chaque cation  $\text{Ca}^{2+}$  par l'intermédiaire d'un pont  $\mu_{1,3}$ -triflate et un pont  $\mu_3$ -(OH) qui communique avec les deux cations  $\text{Ca}^{2+}$ . Ils sont aussi liés aux centres métalliques des unités  $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpada})(\text{OAc})\}$  via un pont  $\mu_{1,3}$ -carboxylato avec chacune des deux unités, permettant ainsi de former le métallomacrocycle 16-MC-4.

On peut définir pour cet octaèdre un plan coplanaire du métallomacrocycle comportant le pont  $\mu_3$ -hydroxo, les deux atomes d'oxygène provenant des groupements carboxylates des ligands **tpada**<sup>2-</sup> ainsi que le triflate non pontant. Les positions axiales sont dans ce cas occupées par les deux anions triflates pontants.

Enfin, les cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont heptacoordinés et possèdent une sphère de coordination uniquement oxygénée O7. On peut décrire la géométrie autour du métal comme un prisme trigonal à face carrée coiffée dont chaque face carrée est constituée par les quatre atomes donneurs oxygène provenant des deux carboxylates et des deux triflates et coiffée par l'atome d'oxygène provenant du ligand acétate. Les deux atomes d'oxygène des groupes  $\mu_3$ -OH pontants complètent le prisme.

Les distances Ca- $\mu_3$ -(OH)-Mn(II) sont de 2.246(2) Å et 2.282(2) Å en accord avec l'unique exemple de la littérature (2.224(2) Å),<sup>[19]</sup> la distance de liaison Ca- $\mu$ -(OH)-Mn(III) étant plus longue (2.342(2) Å) pour l'unique exemple de Borovik.<sup>[20]</sup>

Dans le cas des structures cubanoïdes, les géométries sont différentes et les distances Ca- $\mu$ -oxo sont disparates suivant le degré d'oxydation des ions manganèse, il est donc inutile de les comparer.

**Tableau 4 :** Longueurs de liaison (Å) métal-ligand et métal-métal au sein du cluster métallamacrocyclique pour les complexes  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Ca}_2(\text{OH})_2$ .

Mn(1)-N(1) <sub>tert</sub>	2.365(3)	Mn(3)-O(1S1) <sub><math>\mu</math>-TfO<sup>-</sup></sub>	2.329(3)	Ca(1)-O(2S2) <sub><math>\mu</math>-TfO<sup>-</sup></sub>	2.377(3)
Mn(1)-N(2) <sub>py</sub>	2.160(3)	Mn(3)-O(1S2) <sub><math>\mu</math>-TfO<sup>-</sup></sub>	2.369(3)	Ca(1)-O(2S1)#1 <sub><math>\mu</math>-TfO<sup>-</sup></sub>	2.360(3)
Mn(1)-N(3) <sub>py</sub>	2.166(3)	Mn(3)-O(1S3) <sub><math>\mu</math>-TfO<sup>-</sup></sub>	2.305(3)	Ca(1)-O(1) <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	2.406(3)
Mn(1)-N(4) <sub>py</sub>	2.016(3)			Ca(1)-O(2) <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	2.441(3)
		Mn(3)-O(4) <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	2.326(3)	Ca(1)-O(22) <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	2.344(3)
Mn(1)-O(1) <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	2.210(3)	Mn(3)-O(5)#1 <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	2.322(3)		
Mn(1)-O(2) <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	2.208(3)	Mn(3)-O(3) <sub><math>\mu</math>-OH</sub>	2.216(2)	Ca(1)-O(3) <sub><math>\mu</math>-OH</sub>	2.246(2)
Mn(1)-O(21) <sub><math>\mu</math>-COO<sup>-</sup></sub>	1.868(3)			Ca(1)-O(3)#1 <sub><math>\mu</math>-OH</sub>	2.282(2)
		Mn(3)-Ca(1)	3.961(1)		
Mn(1)-Ca(1)	3.689(1)	Mn(3)-Ca(1)#1	4.031(1)	Ca(1)-Ca(1)#1	3.636(1)

#1 : -x+1, -y+1, -z

Concernant les distances intermétalliques, le Mn(1)(III) est plus proche du cation Ca<sup>2+</sup> (3.689(1) Å) que dans le complexe **MnCa** (3.820(1) Å) ce qui est cohérent avec le degré d'oxydation +III du manganèse. La distance moyenne Mn(2)(II)⋯Ca<sup>2+</sup> est quant à elle plus grande (3.996(1) Å) ce qui est dû à la présence du pont  $\mu_3$ -(OH) et également au degré d'oxydation du manganèse. Pour finir, la distance Ca<sup>2+</sup>⋯Ca<sup>2+</sup> est de 3.636(1) avec un angle Ca-OH-Ca de 106.85°.

Enfin, le calcium présente des liaisons de longueurs variables. Comme attendu, les distances impliquant les ponts  $\mu_3$ -hydroxo sont les plus courtes (2.26(2) Å) et les distances entre le calcium et les atomes d'oxygènes provenant des ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato sont les plus longues (2.42(2) Å). Les distances impliquant les ligands pontants en  $\mu_{1,3}$  avec les différents cations Mn<sup>3+</sup> sont homogènes et constituent un intermédiaire (2.36(2) Å).

## 6 – Conclusion

Deux approches ont été utilisées pour obtenir des complexes incluant des ponts de type  $\mu$ -oxo et des centres manganèse à haut degré d'oxydation : la synthèse à partir de sels de manganèse(III), et l'oxydation de précurseurs Mn<sup>2+</sup> par des oxydants chimiques donneurs d'oxygène. La synthèse à partir d'un sel de manganèse(III) a été réalisée à partir des ligands biscarboxylate **tpada**<sup>2-</sup> et monocarboxylates **tpama**<sup>-</sup> et **dpmaea**<sup>-</sup>.

Les résultats décrits dans ce chapitre, bien que préliminaires, sont encourageants. En effet, l'utilisation de sels de manganèse(III) a permis d'isoler trois nouveaux dimères Mn<sub>2</sub>(III,III)

pontés par des ligands oxo :  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$ . Si le complexe  $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$  est un exemple classique d'un dimère bis- $\mu$ -oxo, les complexes  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}$  constituent de rares exemples de dimères liés par un unique pont  $\mu$ -oxo linéaire.

L'oxydation chimique de deux précurseurs binucléaires de manganèse(II) à ponts carboxylato  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$  et  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$ , synthétisés respectivement à partir des ligands  $\text{tpama}^-$  et  $\text{dpmaea}^-$ , a conduit à des résultats intéressants car trois espèces différentes ont été générées mais n'ont pas encore été isolées. Cependant, le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible de ces expériences préliminaires a révélé qu'il était possible d'obtenir le dimère  $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}$  en présence de l'oxydant TBHP à partir du complexe  $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}$ . De plus, à partir de cette même espèce, et de l'oxydant PhIO, il serait possible d'obtenir un composé à valence mixte  $\text{Mn}_2(\text{III,IV})$  comme l'indique la spectroscopie RPE. Enfin, le complexe  $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}$  formerait probablement un dimère à ponts di- $\mu$ -oxo qui n'a pas encore été identifié.

Enfin, nous avons pu isoler et caractériser par diffraction des rayons X le premier complexe hétéronucléaire incorporant du manganèse(III) à partir d'un ligand de notre série à motif pyridine-carboxylate, le ligand  $\text{tpada}^{2-}$ . Cette espèce présente une architecture originale métallomacrocyclique incorporant quatre ions manganèse dans une valence mixte  $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}$ . Ce complexe constitue le second exemple décrit dans la littérature d'un cœur bis-calcium-bis- $\mu$ -hydroxo, et le premier exemple d'un pont  $\mu_3$ -OH entre deux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et un ion  $\text{Mn}^{2+}$ . Ce résultat est donc encourageant pour développer la synthèse de complexes hétéronucléaires incorporant du manganèse(III) avec d'autres ligands de notre série.

Afin de compléter ces études, il conviendra d'optimiser les procédés de synthèses des composés binucléaires de manganèse et hétéronucléaire de manganèse-calcium à ponts oxo ou hydroxo. Des caractérisations spectroscopiques et électrochimiques supplémentaires seront aussi nécessaires afin de déterminer précisément l'état d'oxydation de certains de ces complexes et leurs propriétés rédox dans différents solvants.

Par ailleurs, outre le fait que ces complexes soient synthétisés pour concevoir de nouveaux modèles de l'OEC, le développement de nouveaux complexes de manganèse ayant une sphère de coordination riche en ligands oxygénés (carboxylate et eau ou ses dérivés) que l'on retrouve également dans d'autres enzymes à manganèse comme la catalase et la superoxyde dismutase, pourrait ouvrir une voie d'accès à de nouveaux catalyseurs non seulement pour l'oxydation de l'eau, mais pour la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou de l'anion superoxyde et l'oxydation de substrats organiques. Une collaboration a été initiée dans ce sens avec l'équipe du Prof. Sandra Signorella de l'Université de Rosario en Argentine.



## Bibliographie

- [1] R. F. Ziolo, R. H. Stanford, G. R. Rossman, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7910–7915.
- [2] C. A. Kipke, M. J. Scott, J. W. Gohdes, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2193–2194.
- [3] N. Kitajima, M. Osawa, M. Tanaka, Y. Morooka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8952–8953.
- [4] C. P. Horwitz, Y. Ciringh, *Inorganica Chim. Acta* **1994**, *225*, 191–200.
- [5] O. Horner, E. Anxolabéhère-Mallart, M.-F. Charlot, L. Tchertanov, J. Guilhem, T. A. Mattioli, A. Boussac, J.-J. Girerd, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1222–1232.
- [6] C. Baffert, M.-N. Collomb, A. Deronzier, J. Pécaut, J. Limburg, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1404–1411.
- [7] S. Mukhopadhyay, S. K. Mandal, S. Bhaduri, W. H. Armstrong, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3981–4026.
- [8] M.-N. Collomb, A. Deronzier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2025–2046.
- [9] L. Sabater, C. Hureau, G. Blain, R. Guillot, P. Thuéry, E. Rivière, A. Aukauloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4324–4337.
- [10] C. Hureau, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Nierlich, F. Gonnet, E. Rivière, G. Blondin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2710–2719.
- [11] C. Hureau, L. Sabater, E. Anxolabéhère-Mallart, M. Nierlich, M.-F. Charlot, F. Gonnet, E. Rivière, G. Blondin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1998–2010.
- [12] C. Hureau, L. Sabater, F. Gonnet, G. Blain, J. Sainton, E. Anxolabéhère-Mallart, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 339–345.
- [13] C. Hureau, E. Anxolabéhère-Mallart, G. Blondin, E. Rivière, M. Nierlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4808–4817.
- [14] H. Schmitt, R. Lomoth, A. Magnuson, J. Park, J. Fryxelius, M. Kritikos, J. Martensson, L. Hammarström, L. Sun, B. Akermark, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3757–3767.
- [15] M.-N. Collomb, C. Mantel, S. Romain, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, J. Pécaut, A. Deronzier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3179–3187.
- [16] I. Romero, L. Dubois, M.-N. Collomb, A. Deronzier, J.-M. Latour, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2002**, 1795–1806.
- [17] C. Baffert, M. N. Collomb, A. Deronzier, S. Kjaergaard-Knudsen, J. M. Latour, K. H. Lund, C. J. McKenzie, M. Mortensen, L. Nielsen, N. Thorup, *Dalton Trans.* **2003**, 1765–1772.
- [18] G. Berggren, A. Thapper, P. Huang, L. Eriksson, S. Styring, M. F. Ander, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3425–3430.
- [19] C. Ruspic, S. Nembenna, A. Hofmeister, J. Magull, S. Harder, H. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15000–15004.
- [20] Y. J. Park, J. W. Ziller, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9258–9261.



# Conclusion Générale





Cette thèse avait pour but de développer de nouveaux complexes homonucléaires et hétéronucléaires de manganèse/calcium et strontium, afin d'élargir la famille de modèles synthétiques de l'OEC dans le photosystème II, le nombre de composés hétéronucléaires de Mn-Ca et Mn-Sr étant encore très limité lorsque ces travaux ont débuté.

Dans ce contexte, une famille de ligands basés sur les architectures tris-(2-picolyl)amine et bis-(2-picolyl)ethylamine, et incorporant de une à trois unités pyridine-carboxylates a été synthétisée avec succès. Ces ligands, pour la plupart originaux, ont offert une large diversité de modes de coordination, de tétradentate à heptadentate avec des ratios N/O variés. Nous avons exploré les architectures moléculaires qui pouvaient résulter de la coordination de ces ligands avec le calcium, le strontium et/ou le manganèse à l'état d'oxydation +II et +III, et des résultats significatifs ont été obtenus.

En présence de métaux alcalino-terreux ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ), ces ligands, et des molécules commerciales, ont dans un premier temps permis d'isoler six nouveaux composés homonucléaires de calcium et trois nouveaux complexes homonucléaires de strontium de nucléarité et de sphères de coordination variées. Dans ces composés, l'ion calcium est octacoordiné alors que le strontium est généralement nonacoordiné. Deux de ces complexes présentent également des géométries métallomacrocycliques très originales de type roue moléculaire, les métaux étant liés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène d'un carboxylate du ligand.

Certains de ces complexes bien définis ont été utilisés avec succès pour des études de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sur l'élément calcium par nos collaborateurs allemands du Max Planck Institute de Mülheim. Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'une étude plus vaste qui a inclus des clusters  $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{Ca}$  et des composés inorganiques de Ca hexa- et heptacoordinés provenant de groupes leaders mondiaux sur les études du PSII (T. Agapie (Caltech) et J. Yano (Lawrence Berkeley National Lab.)). Il s'avère que les facteurs déterminants sont le nombre de coordination et la géométrie du Ca soulignant toute la sensibilité de cette technique pour sonder l'environnement du Ca. Ces résultats suggèrent fortement que cette spectroscopie, encore peu explorée sur l'élément Ca, pourrait être appliquée pour sonder le cluster naturel à travers les différents états S du cycle de Kok et ainsi contribuer à une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation de l'eau et du rôle du calcium. Les complexes que nous avons isolés ont donc participé à l'étalonnage de cette spectroscopie au seuil K du calcium et des méthodologies de calculs théoriques afférentes.

A partir des ligands tripodes incorporant deux et trois unités pyridine-carboxylates, deux nouveaux complexes hétéronucléaires Mn(II)-Ca à ponts  $\mu_{1,1}$ - ou  $\mu_{1,3}$ -carboxylato ont été isolés et caractérisés structuralement, présentant une structure binucléaire MnCa ou tétranucléaire  $\text{Mn}_2\text{Ca}_2$ . Les fonctions carboxylates incorporées dans le squelette des ligands

ont facilité la coordination du calcium aux unités manganèse pour conduire à ces premiers exemples de complexes de Mn(II)-Ca pontés uniquement par des carboxylates qui ne sont pas de nature polymérique. L'étude de ces complexes par spectroscopie RPE, associée à des calculs DFT, a mis en évidence l'influence du calcium sur les propriétés électroniques du manganèse, lorsque ces deux ions sont liés par deux ponts  $\mu_{1,1}$ -carboxylato. Enfin, le calcium dans ces complexes est capable de coordiner un nombre variable de molécules d'eau comme dans l'OEC, ces dernières étant systématiquement impliquées dans un réseau de liaisons hydrogène.

Le ligand tripode incorporant deux unités pyridine-carboxylates a également permis d'isoler, dans d'autres conditions de synthèse, une série de nouveaux complexes homo- et hétéronucléaires à structure originale. En effet, ces complexes possèdent une structure métallomacrocyclique dans lesquels trois ions manganèse(II) pontés par des ponts  $\mu_{1,3}$ -carboxylato des ligands forment une couronne à douze atomes qui peut accueillir dans sa cavité centrale une série de cations alcalins, alcalino-terreux ou de métaux de transition ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ). Ces complexes constituent de rares exemples de métallomacrocycles incorporant des ponts  $\mu$ -carboxylato. A notre connaissance, seule une dizaine d'exemples de ce type avaient été isolés précédemment. Cette famille de complexes présente la particularité d'être stable en solution, y compris sous une forme oxydée manganèse(III) comme l'ont révélé les études par spectrométrie de masse et électrochimie. La présence des deux unités carboxylates au sein du ligand est sans doute à l'origine de la très grande stabilité de ces structures. De plus, les potentiels rédox des systèmes réversibles correspondant à l'oxydation du Mn(II) en Mn(III) sont légèrement influencés par la nature du cation présent dans la cavité centrale. Enfin, la structure macrocyclique a pu être reproduite à partir d'autres métaux de transitions ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) et la stabilité de ces composés a également été mise en évidence par spectrométrie de masse.

Pour terminer nous avons abordé la synthèse de nouveaux complexes contenant des ions manganèse dans un état de valence supérieur à +II et des ponts oxo/hydroxo, modèles plus pertinents de l'OEC du photosystème II. Les premiers résultats sont très prometteurs puisque trois binucléaires de manganèse à haut degré d'oxydation ont été obtenus, dont deux rares exemples de complexes incorporant un pont mono-oxo linéaire. Enfin, nous avons pu isoler un exemple de métallomacrocycle tétranucléaire à valence mixte  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  accueillant, au sein de la cavité, le premier exemple de cœur bis-calcium bis- $\mu_3$ -hydroxo. Le motif  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-OH})_2\text{Ca}_2\}$  de ce complexe où les ions manganèse(II) sont liés à des ions calcium par l'intermédiaire de ponts  $\mu$ -hydroxo n'avait jamais été décrit dans la littérature.

Ces travaux devront se poursuivre par une analyse plus complète des complexes métallomacrocycliques à base de manganèse, notamment par la détermination des constantes de couplage entre les différents ions du cluster. Il sera aussi nécessaire de caractériser davantage les espèces équivalentes de cobalt(II) et de fer(II), particulièrement leur comportement électrochimique.

Il sera aussi nécessaire d'optimiser les synthèses des complexes de manganèse à haut degré d'oxydation et à ponts oxo, par exemple à partir de précurseurs de manganèse(II) et d'oxydants chimiques, et de les caractériser par différentes méthodes spectroscopiques. Les synthèses devront aussi être réalisées en présence de calcium ou strontium, de manière à vérifier s'il est possible d'isoler d'autres espèces hétéronucléaires de Mn-Ca ou Mn-Sr originaux à ponts oxo ou hydroxo. Il serait également très intéressant d'explorer les propriétés électrochimiques de l'ensemble de ces complexes, notamment en milieu aqueux.



# Experimental Section



## Table of contents

I – Materials and techniques .....	203
I.1 – Elemental analysis .....	203
I.2 – Mass spectrometry .....	203
I.3 – Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy .....	203
I.4 – Infra-Red spectroscopy .....	203
I.5 – UV-Visible absorption spectroscopy .....	203
I.6 – Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy .....	204
I.7– Computational details .....	204
I.8 – Crystallography .....	205
I.9 – Electrochemistry .....	205
I.10 – Mössbauer spectroscopy .....	205
II – Synthesis and characterization of the ligands – Chapter II .....	206
II.1 – Materials .....	206
II.2 – Synthesis and characterization of the bromo-precursor .....	206
II.3 – Synthesis of H <sub>3</sub> tpaa .....	207
II.4 – Synthesis of H <sub>2</sub> tpada .....	208
II.5 – Synthesis of H <sub>2</sub> dpaea .....	209
II.6 – Synthesis of Htpama .....	210
II.7 – Synthesis of Hdpmaea .....	211
III – Synthesis and characterization of the calcium and strontium complexes – Chapter II..	213
III.1 – Materials .....	213
III.2 – Calcium complexes .....	213
III.3 – Strontium complexes .....	215
IV – Synthesis and characterization of the heteronuclear Mn <sup>II</sup> -Ca complexes – Chapter III.	216
IV.1 – Materials .....	216
IV.2 – Manganese(II) & Heteronuclear MnII-Ca complexes .....	216
V – Synthesis and characterization of the Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> M' (M' = Li <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ) and M <sub>3</sub> M (M = Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ) metallamacrocyclic complexes – Chapter IV .....	217
V.1 – Materials .....	217
V.2 – Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> M' 12-MC-3 metallacrown complexes .....	217
V.3 – M <sub>3</sub> M 12-MC-3 metallacrown complexes .....	219
VI – Synthesis and characterization of binuclear manganese(II) complexes and high-valent binuclear Mn <sup>III/IV</sup> -oxo-bridged complexes – Chapter V .....	220
VI.1 – Materials .....	220
VI.2 – Manganese(II) binuclear complexes .....	220
VI.3 – Binuclear Mn(III)/Mn(III)-oxo complexes .....	221
VI.4 – Mixed-valence heterobinuclear Mn(II/III)-hydroxo-Ca complex .....	221
References .....	223





## I – Materials and techniques

### *1.1 – Elemental analysis*

Elemental analyses were carried out on a Perkin-Elmer 240 C, H, N analyser (SCA, CNRS), and calculations were done using the Microanalysis Laboratory Elemental Composition Calculator tool provided by the University of Illinois at Urbana-Champaign (<http://scs.illinois.edu/microanalysis/calc>).<sup>[1]</sup> Elemental analyses were performed within the ICMG Chemistry Nanobio Platform, Grenoble.

### *1.2 – Mass spectrometry*

The electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS) analyses were performed on a Bruker Esquire 3000 Plus ion trap spectrometer equipped with an electrospray ion source (ESI). The samples were analysed in either positive or negative mode ionization mode as well as in MS<sup>2</sup> by direct perfusion in the ESI-MS interface. Mass spectra were recorded within the ICMG Chemistry Nanobio Platform, Grenoble.

### *1.3 – Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C measurements were recorded on either a Bruker Avance III 400 MHz or 300 MHz spectrometer, using standard Bruker pulse sequences. Chemical shifts are reported in ppm referenced to residual solvent protons (CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>CN, CD<sub>3</sub>OD or D<sub>2</sub>O). Data were analysed using Bruker TopSpin or MestReNova softwares. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded within the ICMG Chemistry Nanobio Platform, Grenoble.

### *1.4 – Infra-Red spectroscopy*

The infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR spectrometer on samples dissolved in KBr pellets with a 2%w concentration.

### *1.5 – UV-Visible absorption spectroscopy*

The electronic absorption spectra were recorded at room atmosphere on a Varian Cary 300 absorption spectrophotometer in quartz cells (optical path length: 1, 2 or 10 mm). The electronic absorption spectra under argon atmosphere were recorded either on a Perkin-Elmer Lambda 650 spectrophotometer in quartz cell (optical path: 1, 2 or 10 mm) or on a MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss) spectrophotometer equipped with an automatic shutter. The light sources were halogen (CLH 500 20 W) and deuterium lamps (CLD 500) with optic fibers (041.002–UV SN 012105) using an additional 1 mm quartz immersion probe (Hellma).

## 1.6 – Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy

Powder X-band EPR spectra were recorded with a Bruker EMX, equipped with an ER-4192 ST Bruker cavity and an ER-4131 VT for the 100 K experiments. Powder Q-band EPR spectra were recorded with an ER-5106 QTW Bruker cavity and an Oxford Instruments ESR-900 continuous-flow helium cryostat for the Q-band for the 4.5 K experiments. The spectra were simulated by using the easyspin program supported by Matlab<sup>[2]</sup>. All spectra were simulated using the spin Hamiltonian eqn (1).

$$H = \mu_B \hat{B}[g] \hat{S} + D \left( \hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left( \hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2 \right) \quad (1)$$

## 1.7– Computational details

All calculations were performed with ORCA<sup>[3]</sup>, using dense integration grids (Grid6 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria. The structural models used for the computational study of the bonding in the reported complexes were cleaned-up versions of the crystallographic models, where counterions and solvent molecules were removed, single orientations of disordered groups were selected, and only one Mn site and associated Ca ions with complete hydration were considered. In order to probe the crystallographic configuration as closely as possible, only the hydrogen atoms were optimized. This strategy has been successfully adopted in other reported systems<sup>[4–7]</sup>. The TPSS functional<sup>[8]</sup> was used in combination with def2-TZVP basis sets<sup>[9]</sup> and the corresponding auxiliary Coulomb fitting basis sets<sup>[10]</sup> in a completely decontracted form. Topological analysis of the electron density was performed with the program MultiWFN<sup>[11]</sup> and the molecular graphs depicting critical points and paths were visualized with VMD<sup>[12]</sup>. Regarding the ZFS prediction, the ZFS parameters have been calculated on X-ray structures as well as from optimized structures in which only the positions of the hydrogen atoms were relaxed<sup>[5–7,13]</sup>. The ZFS calculations based on DFT were performed with the non-hybrid BP86<sup>[14,15]</sup> functionals using the TZVP basis set<sup>[16]</sup> and taking advantage of the RI approximation with the auxiliary TZV/J Coulomb fitting basis sets<sup>[10]</sup>. It has been previously demonstrated that while the quality of the prediction is slightly better with the B3LYP functional for halide Mn(II) complexes, for Mn(II) complexes containing only N- and O-based ligands, BP86 is notably superior<sup>[5,17]</sup>. Therefore, only the data calculated using BP86 are reported in Table 3, chapter III. In all cases, the prediction of  $D$  is notably overestimated. Such results were previously observed when Mn(II) ions with small  $D$  were involved. This can be rationalized by the fact that the prediction of  $D$  is based on the calculations of different contributions that are of the same order of magnitude but have partially opposing signs and different physical contents. Consequently, the smaller the  $D$ -magnitude is, the more difficult its prediction<sup>[18]</sup>.

## 1.8 – Crystallography

Single-crystal diffraction data were collected on an Oxford-Diffraction XCalibur S Kappa geometry diffractometer (MoK $\alpha$  radiation, graphite monochromator,  $\lambda$  0.71073 Å). The CrysAlisPro program package (Agilent Technologies) was used for cell refinements and data reductions. For all complexes an absorption correction (CrysAlisPro) was applied to the data. The molecular structures were solved either by using the charge flipping method (Superflip)<sup>[19]</sup> or by direct methods and refined on  $F^2$  by full matrix least-squares techniques using SHELXLTI in OLEX 2.1.65 software environment<sup>[20]</sup>. For all complexes, all non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were either found by Fourier transformation and refined with individual isotropic displacement parameters or they were placed at their calculated positions. A summary of X-ray data collection and structure refinement for all complexes is reported in Appendices tables A.1.1 to D.3.2.

## 1.9 – Electrochemistry

The electrochemical measurements were run under argon atmosphere in a dry-glove box, at room temperature. Cyclic voltammetry measurements were performed using an EG&G Princeton Applied Research model 173 potentiostat/galvanostat equipped with a Princeton Applied Research model 175 universal programmer and a Princeton Applied Research model 179 digital coulometer equipped with a digital coulometer and a Sefram TGM 164 X-Y recorder. A standard one-compartment, three-electrode electrochemical cell was used. Experiments were performed in dry and argon degassed CH<sub>3</sub>CN (Fisher, HPLC grade, 99.99%) with tetra-*n*-butylammonium perchlorate (Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Fluka,  $\geq$  99.0%), 0.1 M) or tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Fluka,  $\geq$  99.0%), 0.1 M) as the supporting electrolyte. Potentials were referred to an Ag/AgNO<sub>3</sub> (0.01 M + Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 M) in CH<sub>3</sub>CN) reference electrode. The auxiliary electrode was a Pt wire, isolated from the solution by an ionic bridge. The working electrode was either a carbon vitreous disk (3 mm in diameter) or a Pt disk (5 mm in diameter), polished with 2  $\mu$ m diamond paste (Mecaprex Presi). Measured potentials were calibrated through the use of an internal ferrocene/ferricinium standard. Bulk electrolysis was conducted at ambient temperature using a sheet of reticulated VC 45 ppi (Electrosynthesis Co.) or a large platinum plate as working electrode. Reference and auxiliary electrodes were the same as those used for cyclic voltammetry.

## 1.10 – Mössbauer spectroscopy

Mössbauer spectra were recorded at 80 K on a Mössbauer spectrometer equipped with a Janis SVT-400 cryostat. The spectrometer was operated in a constant acceleration mode in transmission geometry. The isomer shifts were referenced against that of a room-temperature metallic iron foil. Analysis of the data was performed with the software WMOSS4 (<http://www.wmoss.org/>).<sup>[21]</sup>

## II – Synthesis and characterization of the ligands – Chapter II

### II.1 – Materials

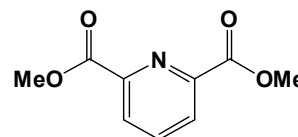
2,6-pyridinedicarboxylic acid (Aldrich, 99%), 2-pyridinecarboxaldehyde (Acros Organics, 99%), ethylamine (Acros Organics, 70% in water or Aldrich, 2.0 M in THF), 2-picolylamine (Acros Organics, 99%), di(2-picolyl)amine (Sigma-Aldrich, 97%), 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (Aldrich, 98%), sulphuric acid (Aldrich, 95-98% in water), phosphorous tribromide (Alfa Aesar, 98%), sodium borohydride (Acros Organics, 98+%), potassium carbonate (Fisher, anhydrous, 99%), lithium hydroxide (Merck, 98%), hexafluorophosphoric acid (Aldrich, 55%wt in water), sodium sulfate (anhydrous, Laurylab), potassium permanganate (Omnium Scientifique et Industriel, crystals) were used as received. The solvents used were either purchased in anhydrous packages (Fisher) or distilled using a MBraun MB-SBS 800 distillation machine.

### II.2 – Synthesis and characterization of the bromo-precursor

The synthesis of the methyl (6-bromomethyl)-2-pyridinecarboxylate precursor was adapted from a two-step strategy previously reported<sup>[22]</sup> starting from dimethyl 2,6-pyridinedicarboxylate.

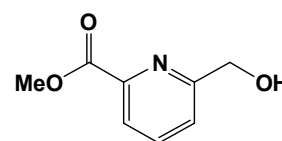
#### *Synthesis of dimethyl 2,6-pyridinedicarboxylate.*

2,6-pyridinedicarboxylic acid (40.4 g, 0.242 mol) was added to 500 mL of anhydrous MeOH. Concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (40 mL, 0.750 mol) was added dropwise to the mixture under vigorous stirring. The mixture was heated to reflux and stirred for 24 hours. The acid was neutralized with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq. sat.) and the solution was further basified up to pH 9. The organic solvent was then removed under vacuum and the white solid was extracted with dichloromethane. The organic phase was dried with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s), and the solvent was removed under vacuum, yielding 39.9 g (0.204 mol, 84.5 %) of the bis-ester as a white powder.



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.32 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 8.02 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 4.025 (6H, s, CH<sub>3</sub>).

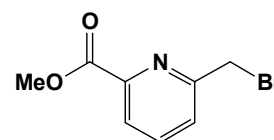
*Synthesis of methyl (6-hydroxymethyl)picolinate.* Dimethyl pyridine-2,6-dicarboxylate (10.2 g, 52.3 mmol) was added to 450 mL of anhydrous MeOH. The solution was cooled down to 0°C in an ice bath. NaBH<sub>4</sub> (7.95 g, 210.2 mmol) was slowly added over 15 minutes



to the solution (caution: intense bubbling !). The mixture was stirred for 1 hour, and the excess hydride was quenched with NaHCO<sub>3</sub> (aq. sat.) yielding the precipitation of a white solid. The mixture was further basified to pH 9. The aqueous phase was extracted with

CHCl<sub>3</sub>. The organic phases were combined, dried with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s), and the solvent was removed under vacuum yielding 5.74 g (34.3 mmol, 65.6 %) of the mono-alcohol as a white powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.96 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.78 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 4.79 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

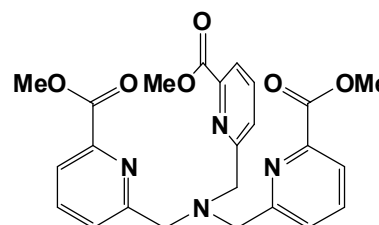
*Synthesis of methyl (6-bromomethyl)picolinate.* Under N<sub>2</sub> atmosphere, methyl (6-hydroxymethyl)picolinate (3.83 g, 22.94 mmol) was dissolved in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (115 mL). The colourless solution was cooled down to 0°C in an ice bath and PBr<sub>3</sub> (2.325 mL, 24.74 mmol) was added dropwise. The solution turned lemonish yellow. The ice bath was removed after the addition and the solution was allowed to slowly warm to room temperature. A white solid precipitated at around 10°C and the mixture was stirred for 4 hours. The mixture was cooled down to 0°C and the PBr<sub>3</sub> excess was quenched with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq. sat.) and further basified to pH 9. The aqueous phase was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the organic phases were combined, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (s) and the solvent was removed under vacuum, yielding 5.02 g (21.83 mmol, 95 %) of the bromo precursor as a white crystalline powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.06 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.87 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 4.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).



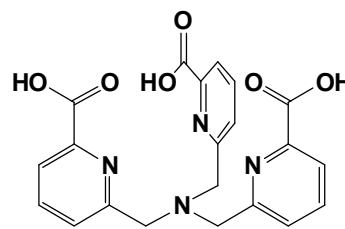
### 11.3 – Synthesis of H<sub>3</sub>tpaa

The synthesis of this ligand has already been described in the literature, following a different strategy<sup>[23,24]</sup>.

*Synthesis of trimethyl N,N,N-Tris(2-picolinate-6-methyl)amine (Me<sub>3</sub>tpaa):* NH<sub>4</sub>OH (335 μL, 5.0 mmol, 25%w in H<sub>2</sub>O) and dry K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.2 g, 30 mmol) were successively added to a solution of methyl (6-bromomethyl)picolinate (4.60 g, 20 mmol) in MeCN (100 mL). The mixture was heated to 60°C for 1 hour before slowly cooling it down to room temperature. The insoluble material was filtered off over Celite and the acetonitrile was removed under reduced pressure. The crude product was redissolved in EtOAc and washed twice with water and once with brine. The organic phase was dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was evaporated. Addition of ethyl acetate to the product afforded the precipitation of a white solid, which was filtered and isolated. The filtrate was dried under vacuum and recrystallised from a EtOAc/Pentane mixture. The solid fractions were combined and recrystallised once more under the same conditions, affording the protected ligand Me<sub>3</sub>tpaa (1.835 g, 3.951 mmol, 79%) as a white solid. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.97 (dd, *J* = 7.4 Hz, 1.1 Hz, 3H), 7.84 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 7.79 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 4.01 (s, 6H), 3.98 (s, 9H).



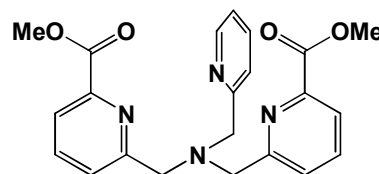
*Synthesis of N,N,N-Tris(6-methyl-2-picolinic acid)ammonium hexafluorophosphate (H<sub>3</sub>tpaa•HPF<sub>6</sub>):* A solution of LiOH (54 mg, 2.248 mmol) in water (3 mL) was added to a solution of Me<sub>3</sub>tpaa (174 mg, 0.375 mmol) in THF (3 mL) in a micro-wave vial (35 mL). The vial was sealed and the mixture was heated to 130°C and 3 bars under microwave radiation for 30 minutes.



After cool down to RT, the THF was removed under vacuum. The crude was stirred and HPF<sub>6</sub> (450 µL, 55%w in H<sub>2</sub>O) was added dropwise, affording the precipitation of a white product. The solid was filtered off, rinsed with water and dried under vacuum in presence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The filtrate was concentrated under vacuum, affording further precipitation. The solid fractions were regrouped, yielding H<sub>3</sub>tpaa•HPF<sub>6</sub> (150 mg, 0.264 mmol, 70%) as a white powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: 8.14 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H), 8.03 (d, *J* = 7.7 Hz, 3H), 7.82 (d, *J* = 7.7 Hz, 3H), 4.64 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: 152.17, 148.87, 141.75, 127.69, 124.52, 58.88. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: -134.34 – -154.84 (m). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: -72.09 (d, *J* = 709.1 Hz).

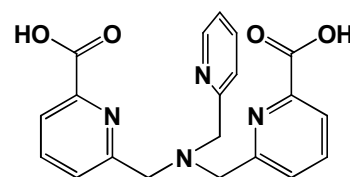
#### 11.4 – Synthesis of H<sub>2</sub>tpada

*Synthesis of dimethyl N,N'-bis(6-methylpicolinate)-2-picolylammonium (Me<sub>2</sub>tpada).* Under Ar atmosphere, 2-picolylamine (450 µL, 4.36 mmol) and anhydrous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.40 g, 17.37 mmol) were successively added to a solution of methyl (6-bromomethyl)picolinate (2.0 g, 8.69 mmol) in MeCN (50 mL). This mixture was heated to 60 °C for 45 min. After cooling down to room temperature, the salt excess was filtered off over Celite and the residual orange solution was evaporated to dryness. The crude product was redissolved in EtOAc (200 mL) and washed with water (2 x 100 mL) and brine (100 mL). After drying the organic phase with MgSO<sub>4</sub> and evaporation of the solvent, the product was recrystallized from an EtOAc:cyclohexane mixture. The resulting white powder was filtered and collected. The filtrate was evaporated to dryness and the recrystallization process was repeated three times. The solids were combined, washed with cyclohexane (5 mL), dried, yielding 1.14 g (2.81 mmol, 64%) of Me<sub>2</sub>tpada as a white powder (yield, 1.14 g, 65%).



The solids were combined, washed with cyclohexane (5 mL), dried, yielding 1.14 g (2.81 mmol, 64%) of Me<sub>2</sub>tpada as a white powder (yield, 1.14 g, 65%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.54 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.86 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.80 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.64 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.15 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H), 4.02 (s, 4H), 3.99 (s, 6H), 3.90 (s, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 166.0, 160.2, 159.0, 149.4, 147.6, 137.5, 136.6, 126.3, 123.8, 123.3, 122.3, 60.3, 60.1, 53.0.

*Synthesis of N,N'-bis(6-methylpicolinic acid)-2-picolylammonium hexafluorophosphate (H<sub>2</sub>tpada•HPF<sub>6</sub>).* A solution of LiOH (113 mg, 4.72 mmol) in water (5 mL) was added to a solution of Me<sub>2</sub>tpada (481 mg, 1.18 mmol) in THF (5 mL) in a microwave vessel (35 mL). The mixture was heated to



130 °C under microwave irradiation for 30 min. After cooling to 25 °C, THF was removed under vacuum. HPF<sub>6</sub> (1.2 mL) was slowly added to the resulting aqueous solution under stirring. After addition of isopropanol (10 mL), the mixture was stirred overnight. A white precipitate was formed, it was filtered, washed with isopropanol and dried under vacuum, in presence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, yielding H<sub>2</sub>tpada•HPF<sub>6</sub> (410 mg, 0.63 mmol, 53%) as a white powder.

**Anal. Calcd.** for C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>•1.8HPF<sub>6</sub>•H<sub>2</sub>O (659.15): C, 36.44; H, 3.33; N, 8.50. Found: C, 36.71; H, 3.40; N, 8.59.

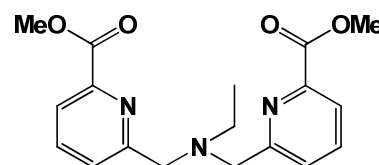
Depending on the batch, the number of HPF<sub>6</sub> co-precipitated may vary, and the elemental analysis was systematically performed to determine the correct amount of salts.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 9.01 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 8.25 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.02 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.90 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.78 – 7.73 (m, 2H), 7.58 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.49 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.35 (s, 4H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 167.0, 158.3, 148.9, 145.5, 144.9, 140.0, 128.4, 127.0, 126.2, 125.3, 60.6, 57.8. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: -143.2 (sept, *J* = 707 Hz). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: -73.3 (d, *J* = 707 Hz). IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3622 (w), 3427 (s), 2851 (w), 1692 (m), 1626 (s), 1535 (w), 1470 (m), 1374 (m), 1305 (w), 1278 (w), 1253 (w), 1230 (w), 1172 (m), 1085 (w), 1010 (w), 847 (s), 774 (s), 764 (s), 671 (w), 617 (w), 558 (s), 511 (w), 426 (w).

### 11.5 – Synthesis of H<sub>2</sub>dpaea

The synthesis of this ligand has already been described in the literature, following a different strategy.<sup>[25]</sup>

*Synthesis of dimethyl N,N'-bis(6-methylpicolinate)ethylamine (Me<sub>2</sub>dpaea).* Under N<sub>2</sub> atmosphere, ethylamine (1.17 mL, 2.34 mmol, 2.0 M in THF) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s) (1.29 g, 9.32 mmol) were successively added to a suspension of methyl (6-bromomethyl)picolinate (1.09 g, 4.73 mmol) in MeCN (25 mL). The white mixture was then

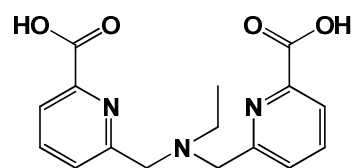


heated to 60°C for 1 hour, before gently cooling down to room temperature. The salt excess was filtered off over Celite and the orange filtrate was evaporated to dryness. The resulting orange oil was redissolved in ethyl acetate (20 mL) yielding a white mixture. The powder was separated by centrifugation and the orange solution was evaporated to dryness, redissolved in EtOAc (5 mL). Addition of cyclohexane to the orange solution afforded the precipitation of a white solid. The solution was removed after decantation at -10°C. The solid were combined, rinsed with cyclohexane yielding 697 mg (2.03 mmol, 78%) of Me<sub>2</sub>dpaea as



slightly yellow powder.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ : 7.91 (dd,  $J = 7.5, 0.9$  Hz, 1H), 7.84 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.78 (dd,  $J = 7.7, 1.1$  Hz, 1H), 2.61 (q,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 1.08 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H).

*Synthesis of N,N'-bis(6-methylpicolinic acid)ethylammonium hexafluorophosphate ( $\text{H}_2\text{dpaea} \cdot \text{HPF}_6$ ).* In a microwave vial, a colourless solution of LiOH (197 mg, 8.24 mmol) in  $\text{H}_2\text{O}$  (8.6 mL) was added to a yellowish solution of  $\text{Me}_2\text{dpaea}$  (697 mg, 2.03 mmol) in THF (8.6 mL), resulting in a biphasic system.

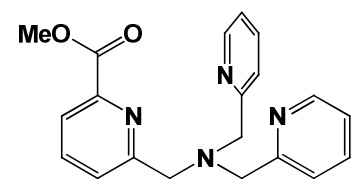


The mixture was heated at  $130^\circ\text{C}$  and 6 bars while stirring for 30 minutes, and let to slowly cool down to room temperature. The organic phase was removed under reduced pressure, and  $\text{HPF}_6$  (1.2 mL, 13.56 mmol) was added dropwise. A white solid rapidly precipitated and was separated by centrifugation. The solid was washed with water, and recrystallized by slow evaporation of a 1:4 water:iPrOH solution. The crystals were isolated from the aqueous phase and dried under vacuum, yielding 465 mg (1.01 mmol, 50%) of  $\text{H}_2\text{dpaea} \cdot \text{HPF}_6$  as crystalline white powder.

**Anal. Calcd.** for  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{HPF}_6 \cdot 1.75\text{H}_2\text{O}$  (492.82): C, 38.99; H, 4.4; N, 8.53. Found: C, 38.99; H, 4.23; N, 8.57.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 8.10 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 8.01 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.69 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 4.74 (s, 4H), 3.55 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.50 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 167.37, 151.92, 149.21, 140.45, 128.83, 126.19, 58.12, 52.36, 9.47.  $^{31}\text{P NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : -131.45 – -157.67 (m), -135.82, -140.19, -144.56, -148.93, -153.30, -157.67.  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : -74.67 (d,  $J = 708.4$  Hz). IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3588 (s), 3448 (m), 3033 (m), 2361 (w), 1741 (vs), 1718 (s), 1624 (w), 1593 (m), 1577 (sh), 1469 (m), 1449 (w), 1416 (m), 1359 (s), 1269 (m), 1185 (w), 1090 (w), 1002 (w), 910 (w), 843 (vs), 760 (s), 713 (w), 668 (w), 559 (s).

## 11.6 – Synthesis of Htpama

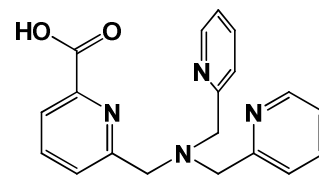
*Synthesis of methyl 6-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)picolinate (Metpama).* Under Ar atmosphere, dipicolylamine (940  $\mu\text{L}$ , 5.22 mmol) and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ (s) (1.20 g, 8.69 mmol) were successively added to a solution of methyl (6-bromomethyl)picolinate (1.00 g, 4.35 mmol) in MeCN



(30 mL). The white mixture was heated to  $60^\circ\text{C}$  for 45 minutes. After cooling down to room temperature, the solid material was filtered off over Celite and the solvent is removed under vacuum. The crude was redissolved in EtOAc and washed twice with water and once with brine. The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to dryness. The resulting material was recrystallized from an EtOAc:cyclohexane mixture. The solid was isolated and the organic phase dried under vacuum before repeating the recrystallization process on crude material three times successively, yielding 1.00 g (2.88 mmol, 66%) of Metpama as a white fluffy solid.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.54 (d,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 7.99 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.88 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 7.81 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.72 – 7.61 (m, 2H), 7.56 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.21 – 7.09 (m, 2H), 4.02 (s, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.91 (s, 4H).  $^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

165.99, 160.48, 159.22, 149.31, 147.46, 137.47, 136.51, 126.22, 123.68, 123.15, 122.17, 77.16, 60.32, 60.08, 52.97.

*Synthesis of 6-((bis(pyridin-2-ylmethyl)amino)methyl)picolinic acid (Htpama).* In a microwave vial, a solution of LiOH (69 mg, 2.87 mmol) dissolved in water (5 mL) was added to a solution of Metpama (500 mg, 1.44 mmol) dissolved in THF (5 mL), yielding a

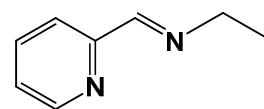


diphasic system. The mixture was heated by microwave radiation to 130°C and 6 bars while stirring for 30 minutes. After a slow cool down to room temperature, the THF is removed under reduced pressure and the crude product is dissolved in water (15 mL) before the dropwise addition of HPF<sub>6</sub> (700 μL, 4.36 mmol). A white solid was slowly formed which evolved into a paste. Stirring was maintained for 1 hour before triturating the paste with a spatula to afford a white powder. The solid was filtered off, and rinsed with water before drying it under vacuum in presence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. It yielded 682 mg (1.42 mmol, 99%) of Htpama•HPF<sub>6</sub> as a white solid.

**Anal. Calcd.** for C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>·1.2NaCl·H<sub>2</sub>O (568.49): C, 40.14; H, 3.72; N, 9.86. Found: C, 40.15; H, 3.73; N, 9.59. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ: 8.80 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H), 8.53 – 8.42 (m, 2H), 8.15 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.02 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.97 – 7.87 (m, 4H), 7.54 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 4.37 (s, 4H), 4.18 (s, 2H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ: 166.26, 158.62, 154.13, 148.13, 147.35, 142.98, 140.74, 128.81, 128.16, 127.35, 125.78, 118.26, 58.54, 56.38, 1.25. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ: -123.33 – -166.72 (m). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ: -72.85 (d, *J* = 707.4 Hz). IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3432 (m), 2879 (m), 2360 (m), 1735 (m), 1617 (s), 1540 (m), 1471 (m), 1388 (m), 1280 (w), 1172 (w), 1090 (w), 979 (w), 839 (vs), 767 (s), 668 (w), 625 (w), 558 (vs).

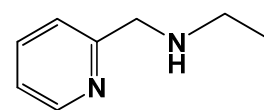
## 11.7 – Synthesis of Hdpmaea

*Synthesis of N-(2-methylpyridyl)ethylimine.* An aqueous solution of ethylamine (930 μL, 16.03 mmol) was added dropwise to an orange solution of 2-picolinal (1,000 μL, 10.82 mmol) diluted in water (3 mL),



and the mixture was stirred for 7 hours. An additional batch of ethylamine (930 μL, 16.30 mmol) was added and the solution was stirred overnight. The orange solution was extracted with EtOAc (3 x 10 mL), Et<sub>2</sub>O (2 x 10 mL), and EtOAc (20 mL). The organic phases were combined, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness, yielded 1.285 g (9.58 mmol, 89%) of the imine as pure, orange oil. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ: 8.61 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 8.38 (s, 1H), 7.96 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.79 (td, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.37 (ddd, *J* = 7.4, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 3.67 (qd, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 2H), 1.27 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

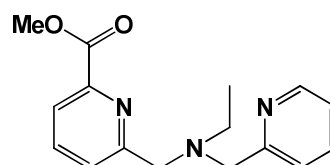
*Synthesis of N-(2-methylpyridyl)ethylamine.* N-(2-methylpyridyl)ethylimine (2.411 g, 17.97 mmol) was dissolved in THF (30 mL) yielding a yellow-orange solution. The solution was cooled down to 0°C and NaBH<sub>4</sub> (0.912 g, 24.12 mmol) was slowly added, yielding an orange mixture (caution: intense bubbling). The mixture was stirred for 15 minutes before allowing the



mixture to slowly warm up, turning lemonish yellow. Once a room temperature, it was stirred for an additional 2 hours. The mixture was evaporated to dryness and the lemonish yellow powder was redissolved in water (60 mL) and extracted with dichloromethane (6 x 60 mL). The organic phases were combined, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed under vacuum, yielding 1.8 g (13.22 mmol, 73.5%) of the pure amine as a yellow-orange oil.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.41 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.16 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.03 – 6.97 (m, 1H), 3.77 (s, 2H), 2.57 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.01 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

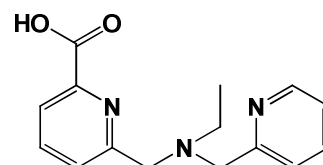
*Synthesis of N-(2-methylpyridine)-N'-(6-methylpicolinic acid)ethylamine (Medpmaea).* Under Ar atmosphere, 2-methylpyridine (554 mg, 4.07 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(s) (937 mg, 6.78 mmol) were successively added to a solution of methyl (6-bromomethyl)picolinate (780 mg, 3.39 mmol) in acetonitrile (25 mL), yielding a yellowish suspension. The mixture was heated to 60°C for 45 minutes, and let to slowly cool down. Once at room temperature, the solid materials were filtered off over Celite and the filtrate was evaporated to dryness. The crude was purified by silica gel column (EtOAc then EtOAc:MeOH 95:5) yielding 830 mg (2.91 mmol, 86%) of Medpmaea as a yellow oil.



The mixture was heated to 60°C for 45 minutes, and let to slowly cool down. Once at room temperature, the solid materials were filtered off over Celite and the filtrate was evaporated to dryness. The crude was purified by silica gel column (EtOAc then EtOAc:MeOH 95:5) yielding 830 mg (2.91 mmol, 86%) of Medpmaea as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.50 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.87 – 7.71 (m, 2H), 7.69 – 7.56 (m, 1H), 7.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.17 – 7.02 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.91 (s, 2H), 3.80 (s, 2H), 2.62 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.08 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 166.02, 161.36, 159.97, 149.19, 147.32, 137.35, 137.26, 137.24, 136.41, 125.99, 123.52, 122.86, 121.97, 77.16, 60.10, 60.00, 52.94, 48.52, 12.18.

*Synthesis of N-(2-methylpyridine)-N'-(6-methylpicolinic acid)ethylammonium hexafluorophosphate (Hdpmaea·HPF<sub>6</sub>).*

In a microwave vial, a solution of LiOH (129 mg, 5.40 mmol) in water (7 mL) was added to a solution of Medpmaea (770 mg,



2.70 mmol) in THF (7 mL), yielding a biphasic system. The mixture was then heated to 130°C under 6 bars by microwave radiation for 30 minutes. After cooling down to room temperature, the THF was removed under vacuum. The crude product was diluted in water (15 mL) and HPF<sub>6</sub> (1.1 mL, 12.44 mmol). A white solid rapidly precipitated, and it was filtered off and rinsed with water, and dried under vacuum in presence of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. It yielded 988 mg (2.37 mmol, 88%) of Hdpmaea·HPF<sub>6</sub> as a white powder. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ: 8.64 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 8.16 – 8.01 (m, 2H), 7.96 – 7.86 (m, 1H), 7.79 – 7.71 (m, 1H), 7.60 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.52 – 7.41 (m, 1H), 4.62 (s, 4H), 1.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ: 165.83, 151.46, 151.26, 149.73, 148.03, 139.54, 138.21, 128.28, 125.53, 124.87, 124.60, 56.87, 56.25, 50.06, 9.43. <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, DMSO) δ: -129.59 – -158.25 (m). <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, DMSO) δ: -70.17 (d, *J* = 711.1 Hz). IR (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3432 (w), 3056 (m), 2886 (w), 1733 (s), 1721 (s), 1600 (m), 1578 (w), 1469 (s), 1442 (m), 1413 (w), 1396 (m), 1362 (s), 1277 (s), 1257 (sh), 1220 (w), 1168 (w), 1057 (w), 1002 (m), 955 (w), 841 (vs), 770 (m), 756 (m), 708 (w), 667 (w), 628 (w), 558 (vs), 520 (w), 481 (w), 451 (w), 421 (w).

## III – Synthesis and characterization of the calcium and strontium complexes – Chapter II

### III.1 – Materials

Potassium hydroxide (Sigma-Aldrich,  $\geq 85\%$ ), calcium chloride, dihydrate (Aldrich, 98+%), calcium hydroxide, anhydrous (Panreac, 95%), calcium trifluoromethanesulfonate, anhydrous (Aldrich, 99.9%), N-benzyliminodiacetic acid (TCI,  $>98\%$ ), 4'-(4-Methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (Aldrich, 98%), strontium hydroxide, octahydrate (Aldrich, 99.995% metal basis), strontium nitrate, anhydrous (Strem, 99+%). Methanol, dimethylformamide (Fisher, 99.99%), diisopropyl ether (Fisher, 99.8%) and acetone (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5\%$ ) were purchased and used as received. The tris-(2-picolyl)amine ligand has been synthesized according to the procedure described by Karlin and co-workers<sup>[26]</sup>.

### III.2 – Calcium complexes

#### *Synthesis of [Ca(dpaea)(OH<sub>2</sub>)(MeOH)]*

The synthesis was performed according to the procedure described by Pellissier et al.<sup>[25]</sup>

#### *Synthesis of [Ca(Htpaa)(OH<sub>2</sub>)]·4.5H<sub>2</sub>O (Ca<sub>1</sub>)*

An aqueous solution of KOH (0.1 M) was added to a suspension of H<sub>3</sub>tpaa (40.0 mg, 94.70  $\mu\text{mol}$ ) in water (5 mL) until pH 5 was reached, yielding a colorless solution. Solid CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (14.0 mg, 95.23  $\mu\text{mol}$ ) was added to the resulting colorless solution, and after a few minutes of stirring, a white precipitate was formed. After stirring the mixture for 15 min, precipitation was completed by cooling the mixture to 4 °C for 12 h. The white powder was filtered off, washed with H<sub>2</sub>O (2 mL), dried under vacuum, and collected (yield, 20.0 mg, 35.0  $\mu\text{mol}$ , 37%). **Anal. Calcd.** for C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>CaN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O·KCl (571.03): C, 44.17; H, 3.53; N, 9.81. Found: C, 44.32; H, 3.50; N, 9.68. This can be co-crystallized with the reported trinuclear compound [ $\{\text{Ca}(\text{tpaa})(\text{OH}_2)\}_2\{\text{Ca}(\text{OH}_2)_4\}$ ] by slow evaporation of an aqueous solution of tpa<sup>3-</sup> (pH 8), in the presence of 1 equiv. of CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. XAS data were obtained for powder samples at pH 5.

#### *Synthesis of [Ca(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·5.2H<sub>2</sub>O (Ca<sub>2</sub>)*

A saturated aqueous solution of Ca(OH)<sub>2</sub> was added to a suspension of H<sub>2</sub>tpada·1.8HPF<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (32.0 mg, 48.54  $\mu\text{mol}$ ) in water (3 mL) until pH 8 was reached. During the addition, the complete dissolution of the ligand was observed, followed by the formation of a white precipitate. After 10 min, MeOH (5 mL) was added to the reaction mixture, resulting in the complete dissolution of the precipitate under stirring. After few days, X-Ray suitable colorless single crystals of [Ca(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> were obtained by slow evaporation of the solvent from this solution. These were filtered, washed with cold water (1 mL) and air-dried for few days (6.6 mg, 7.2  $\mu\text{mol}$ , 30%). **Anal. Calcd.** for C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>Ca<sub>2</sub>·0.75H<sub>2</sub>O (918.46): C, 52.31; H, 4.55; N, 12.20. Found: C, 52.26; H, 4.40; N, 12.21.

*Synthesis of  $\{[Ca(tpama)]_3(OTf)](PF_6)_2 \cdot 0.5H_2O$  ( $Ca_3(PF_6)_2$ )*

Solid  $Ca(OH)_2$  (5 mg, 67.5  $\mu$ mol) was added to a solution of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  (30 mg, 62.5  $\mu$ mol) in methanol (7 mL). The solution was stirred overnight to obtain the solubilisation of the  $Ca(OH)_2$ .  $Ca(OTf)_2$  (21 mg, 62.1  $\mu$ mol) was then added to the colourless solution. After stirring for 30 minutes, the solution was concentrated under vacuum, leading to the precipitation of a microcrystalline powder. The solid was redissolved in hot MeOH, impurities were removed by filtration and the solution was concentrated again. Single pale yellow crystals of  $[Ca_3(tpama)_3(OTf)](PF_6)_2 \cdot 0.5H_2O$  (18.8 mg, 11.6  $\mu$ mol, 56 %) were formed on standing after 30 minutes. **Anal. Calcd.** for  $C_{58}H_{51}N_{12}O_9Ca_3SF_{15}P_2 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 2.25H_2O$  (1615.88): C, 43.48 ; H, 3.59 ; N, 10.4. Found: C, 43.46 ; H, 3.76 ; N, 10.66.

*Synthesis of  $\{[Ca(bzida)(OH_2)_3]_2\}_n$  ( $Ca_n$ )*

KOH (0.125 M, 15 mL) was added to a suspension of  $H_2bzida$  (199.6 mg, 0.894 mmol) in  $H_2O$  (18 mL) until pH 9 was reached, yielding a colorless solution. Solid  $Ca(OTf)_2$  (332.7 mg, 0.984 mmol) was added, and the resulting colorless solution was stirred for 10 min. Crystallization by slow evaporation of the solvent at 20°C yielded  $[Ca(bzida)(OH_2)_3]_2\}_n$  (140.6 mg, 0.215 mmol, 48.2 %) as colourless, plate-like single crystals. **Anal. Calcd.** for  $C_{22}H_{34}Ca_2N_2O_{14} \cdot 0.1C_{11}H_{13}NO_4$  (652.99): C, 42.49 ; H, 5.45 ; N, 4.50. Found: C: 42.45 ; H: 5.38 ; N: 4.73. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3431 (vs), 3031 (w), 2971 (w), 2952 (w), 2938 (w), 2922 (w), 2365 (w), 1577 (vs), 1495 (w), 1444 (sh), 1430 (sh), 1420 (vs), 1353 (m), 1341 (w), 1331 (w), 1318 (m), 1240 (s), 1200 (w), 1180 (w), 1140 (w), 1111 (m), 1076 (m), 1010 (m), 988 (m), 954 (w), 922 (m), 880 (m), 754 (s), 723 (w), 697 (s), 617 (s), 551 (w), 497 (w), 447 (w).

*Synthesis of  $[Ca(p-Tolterpy)_2(OTf)_2] \cdot 0.33H_2O$  ( $Ca_{N1}$ )*

4'-(4-Methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (100.0 mg, 309.2  $\mu$ mol) was dissolved in acetone (8 mL), yielding a yellow solution. A solution of  $Ca(OTf)_2$  (51.8 mg, 151.3  $\mu$ mol) in acetone (1 mL) was slowly added. The yellow solution was stirred for 20 minutes and filtered to remove impurities. The complex was let to crystallize by slow diffusion of  $iPr_2O$ , yielding after 5 days  $[Ca(p-Tolterpy)_2(O_3SCF_3)_2]$  (121.3 mg, 120.6  $\mu$ mol, 80%) as small, transparent, rectangle shaped single crystals. **Anal. Calcd.** For  $C_{46}H_{34}CaN_6O_6S_2F_6 \cdot 1.13H_2O$  (1005.35): C, 54.96; H, 3.63; N, 8.36. Found: C, 54.9; H, 3.59; N, 8.18. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3524 (m), 2360 (w), 1701 (w), 1607 (s), 1598 (sh), 1575 (m), 1543 (m), 1516 (w), 1477 (m), 1457 (w), 1437 (w), 1420 (m), 1398 (w), 1304 (sh), 1292 (vs), 1260 (s), 1227 (sh), 1182 (sh), 1162 (s), 1073 (w), 1040 (vs), 1007 (m), 902 (w), 815 (m), 792 (s), 773 (w), 749 (sh), 742 (m), 690 (w), 662 (m), 636 (s), 581 (w), 563 (w), 515 (m), 500 (w), 410 (w).

*Synthesis of  $[Ca(tpa)_2](OTf)_2 \cdot 0.36CH_3OH \cdot 0.14H_2O$  ( $Ca_{N2}(OTf)_2$ )*

TPA (50.2 mg, 172.9  $\mu$ mol) was dissolved in anhydrous MeOH (4 mL), yielding a pale yellow solution. A solution of  $Ca(OTf)_2$  (28.1 mg, 83.1  $\mu$ mol) in anhydrous MeOH (1 mL) was slowly added. The slightly yellow solution was stirred at room temperature for 45 minutes and it was filtered to remove impurities. The complex was let to crystallize by slow diffusion of

diisopropyl ether, yielding after 1 week  $[\text{Ca}(\text{tpa})_2](\text{OTf})_2$  (72 mg, 78.1  $\mu\text{mol}$ , 94%) as large, transparent single crystals. **Anal. Calcd.** for  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{CaO}_6\text{S}_2\text{F}_6 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$  (926.15): C, 49.28; H, 4.00; N, 12.1. Found: C, 49.23; H, 3.98; N, 12.37. **IR** (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3524 (m), 3071 (w), 2886 (w), 2846 (w), 2361 (w), 1602 (s), 1576 (m), 1482 (m), 1440 (m), 1372 (m), 1310 (sh), 1278 (vs), 1224 (m), 1155 (s), 1140 (sh), 1120 (w), 1100 (m), 1055 (w), 1029 (vs), 1009 (s), 985 (w), 967 (w), 896 (w), 837 (w), 772 (s), 763 (sh), 740 (sh), 636 (vs), 573 (w), 517 (w), 500 (w), 470 (w), 409 (w).

### III.3 – Strontium complexes

#### *Synthesis of $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Sr}_2$ )*

A suspension of  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (39.0 mg, 146.7  $\mu\text{mol}$ ) in water (2 mL) was added dropwise to a suspension of  $\text{H}_2\text{tpada} \cdot \text{HPF}_6$  (38.7 mg, 73.8  $\mu\text{mol}$ ) in water (5 mL), yielding the solubilisation of the ligand. Stirring was stopped and the solution was filtered to remove any impurities. Small, colourless single crystals of  $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (33.2 mg, 30.4  $\mu\text{mol}$ , 82%) started growing on standing after 30 minutes. **Anal. Calcd.** for  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Sr}_2 \cdot 0.5[\text{Sr}(\text{OH}_2)_8] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  (1093.38): C, 43.94 ; H, 4.19; N, 10.25. Found: C, 43.89 ; H, 4.06 ; N, 10.25.

#### *Synthesis of $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_4 \cdot 8\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Sr}_4$ )*

A suspension of  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (39.5 mg, 148.6  $\mu\text{mol}$ ) in water (0.5 mL) was added dropwise to a suspension of  $\text{H}_2\text{tpada} \cdot \text{HPF}_6$  (38.5 mg, 73.5  $\mu\text{mol}$ ) in water (3.5 mL), yielding to the solubilisation of the ligand. Precipitation of a white solid slowly occurred over 30 minutes under stirring. The solid was then filtered off and dried under vacuum. It was redissolved in a DMF:MeCN mixture (50:50, 7 mL), solid impurities were filtered off, and single crystals of  $[\text{Sr}(\text{tpada})(\text{OH}_2)]_4 \cdot 8\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6 mg, 2.9  $\mu\text{mol}$ , 16 %) were obtained by slow diffusion of diisopropyl ether into the solution. **Anal. Calcd.** for  $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{N}_{16}\text{O}_{20}\text{Sr}_4 \cdot 1.1\text{DMF} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (2071.46): C, 48.3; H, 4.22; N, 11.56. Found: C, 48.35; H, 4.37; N, 11.37.

#### *Synthesis of $\{[\text{Sr}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$ ( $\text{Sr}_n$ )*

An aqueous solution of KOH (10 mL, 0.103 M) was added to a suspension of the ligand  $\text{H}_2\text{bzida}$  (102.0 mg, 0.457 mmol) until pH 9 was reached, yielding the slow solubilisation of the ligand. A solution of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (105.4 mg, 0.498 mmol) in water (0.5 mL) was added carefully (1 drop/sec.) to the ligand solution without stirring. Single crystals of  $\{[\text{Sr}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$  (86.2 mg, 118.8  $\mu\text{mol}$ , 52 %) started growing on standing after 1 hour. **Anal. Calcd.** for  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Sr}_2$  (725.75): C, 36.41 ; H, 4.72 ; N, 3.86. Found: C, 36.76 ; H, 4.47 ; N, 4.01.

## IV – Synthesis and characterization of the heteronuclear Mn<sup>II</sup>-Ca complexes – Chapter III

### IV.1 – Materials

Potassium hydroxide (Sigma-Aldrich, ≥85% ), calcium chloride, dihydrate (Aldrich, 98+%), calcium hydroxide, anhydrous (Panreac, 95%), manganese(II) chloride, anhydrous (Acros Organics, 99+%). Methanol, and diisopropyl ether (Fisher, 99.8%) were used as received.

### IV.2 – Manganese(II) & Heteronuclear Mn<sup>II</sup>-Ca complexes

#### *Synthesis of [Mn<sup>II</sup>(Htpaa)]·7H<sub>2</sub>O (MnH)*

An aqueous solution of KOH (0.1 M) was added to a H<sub>3</sub>tpaa (20 mg, 47.35 μmol) suspension in water (2 mL) until pH 7 was reached, yielding a colourless solution. Solid Mn<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> (6.4 mg, 50.86 μmol) was added and the resulting colourless solution was stirred for 15 minutes. X-Ray suitable pale yellow single crystals of [Mn<sup>II</sup>(Htpaa)]·7H<sub>2</sub>O (14.6 mg, 15.1 μmol, 32 %) were obtained by solvent evaporation after few days. **Anal. Calcd.** for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·1.05(C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)·4H<sub>2</sub>O, (966.78) C, 52.35 ; H, 4.06 ; N, 11.63. Found: C, 52.36 ; H, 4.25 ; N, 11.57.

#### *[Mn<sup>II</sup>(tpaa)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]·[Mn<sup>II</sup>(tpaa)]<sub>2</sub>·25H<sub>2</sub>O (Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn)*

An aqueous solution of KOH (0.1 M) was added to a suspension of H<sub>3</sub>tpaa (40.0 mg, 94.7 μmol) in water (10 mL) until pH 8 was reached, yielding a colourless solution. Solid Mn<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> (13.3 mg, 105.7 μmol) and CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (10.0 mg, 68.0 μmol) were successively added. The resulting colourless solution was stirred for 1 minute. X-ray suitable colourless single crystals of [Mn<sup>II</sup>(tpaa)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>]·[Mn<sup>II</sup>(tpaa)]<sub>2</sub>·25H<sub>2</sub>O were obtained upon standing for 24 hours. These were filtered, washed with cold water (1 mL) and air-dried for a few days (29.0 mg, 11.9 μmol, 50%). **Anal. Calcd.** for C<sub>84</sub>H<sub>84</sub>N<sub>16</sub>O<sub>36</sub>Mn<sub>4</sub>Ca<sub>2</sub>·13H<sub>2</sub>O (2427.76): C, 41.56; H, 4.57; N, 9.23. Found: C, 41.58; H, 4.29; N, 9.18. **IR** (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3421 (s), 2365 (w), 1624 (s), 1592 (vs), 1572 (sh), 1466 (sh), 1443 (m), 1400 (s), 1376 (sh), 1293 (m), 1272 (m), 1222 (w), 1190 (w), 1156 (w), 1131 (w), 1081 (m), 1014 (m), 976 (w), 940 (w), 890 (w), 845 (w), 809 (w), 776 (m), 683 (m), 526 (w), 447 (w).

#### *Synthesis of [Mn<sup>II</sup>(tpada)ClCa(OH<sub>2</sub>)<sub>2.67</sub>(MeOH)<sub>2.33</sub>]Cl·1.67CH<sub>3</sub>OH·0.84H<sub>2</sub>O (MnCaCl)*

A saturated aqueous solution of Ca(OH)<sub>2</sub> was added to a suspension of H<sub>2</sub>tpada·1.8H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (132.7 mg, 201.32 μmol) in water (20 mL) until pH 8 was reached, yielding a white precipitate. This was filtered, air-dried and redissolved in MeOH (20 mL). Solid Mn<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> (27.6 mg, 219.32 μmol) was added. The resulting pale yellow solution was stirred for 30 minutes and a droplet of water was added. Clusters of pale yellow needle-shaped X-Ray suitable crystals of MnCa·1.67CH<sub>3</sub>OH·0.84H<sub>2</sub>O were obtained by slow diffusion of isopropyl ether on

the latter solution over a week. These were filtered, washed with isopropyl ether (2 mL) and dried under vacuum (yield, 51.0 mg, 42%). **Anal. Calcd.** for  $C_{20}H_{22}N_4O_7MnCaCl_2$  (596.33): C, 40.28; H, 3.72; N, 9.39. Found: C, 40.03; H, 3.75; N, 9.33. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3436 (s), 2361 (w), 1663 (m), 1617 (sh), 1585 (vs), 1485 (sh), 1464 (w), 1436 (m), 1405 (sh), 1387 (s), 1279 (m), 1188 (w), 1156 (w), 1118 (w), 1102 (w), 1075 (m), 1053 (w), 1021 (m), 996 (w), 976 (w), 955 (w), 904 (w), 845 (w), 818 (w), 781 (m), 755 (m), 690 (w), 668 (w), 638 (w), 556 (w), 511 (w), 456 (w).

## V - Synthesis and characterization of the $Mn^{II}_3M'$ ( $M' = Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ ) and $M_3M$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}$ ) metallamacrocyclic complexes - Chapter IV

### V.1 - Materials

Potassium hydroxide (Sigma-Aldrich,  $\geq 85\%$ ), manganese(II) acetate, tetrahydrate (Merck, crystals), lithium perchlorate, anhydrous (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ), N-tetrabutylammonium hydroxide, 1.0 M in methanol (Alfa Aesar), calcium trifluoromethanesulfonate, anhydrous (Aldrich, 99.9%), strontium nitrate, anhydrous (Strem, 99+%), triethylamine (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), iron(II) tetrafluoroborate, hexahydrate (Aldrich, 97%), cobalt(II) acetate, anhydrous. Methanol, acetonitrile (Fisher, 99.99%), diethyl ether (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.8\%$ ) and ethyl acetate (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ) were purchased and used as received.

### V.2 - $Mn^{II}_3M'$ 12-MC-3 metallacrown complexes

*Synthesis of  $\{[Mn^{II}(tpada)]_3Mn^{II}\}(X)_2 \cdot 2CH_3CN$  ( $Mn^{II}_3Mn^{II}(X)_2$ ) ( $X = ClO_4^-$  or  $PF_6^-$ )*

60 mg (0.11 mmol,  $M = 524.35$  g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in 8 mL of MeOH. Few drops of KOH solution (0.1 M) were added until pH 7 was reached and a colorless solution was obtained. 39.3 mg (1.4 eq., 0.16 mmol) of  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  was slowly dissolved in 2 mL of MeOH and added to the mixture under vigorous stirring. The resulting slightly yellow solution was stirred 30 min and then partially evaporated. The final product precipitated as a yellow crystalline thin powder. This yellow powder was redissolved in MeCN and an excess of  $LiClO_4$  was added. X-ray diffraction suitable single crystals of  $Mn^{II}_3Mn^{II}(ClO_4)_2$  were obtained after the slow diffusion of diethyl ether or ethyl acetate in the solution. (yield, 60 mg, 97%). **Anal. Calcd.** for  $C_{60}H_{48}F_{12}Mn_4N_{12}O_{12}P_2 \cdot CH_3CN$  (1680.00): C, 44.33; H, 3.06; N, 10.84. Found: C, 44.31; H, 3.30; N, 10.80. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3416 (m), 1623 (s), 1594 (vs), 1466 (sh), 1440 (m), 1386 (s), 1277 (m), 1183 (w), 1156 (w), 1121 (w), 1102 (w), 1078 (m), 1055 (w), 1019 (m), 980 (w), 955 (w), 845 (vs), 773 (s), 690 (m), 639 (w), 558 (s), 512 (w), 457 (w).. **ESI-MS**:  $M/Z = 674.6$ ,  $[Mn^{II}_3(tpada)_3Mn^{II}]^{2+}$ ,  $M/Z = 1493.1$ ,  $[Mn^{II}_3(tpada)_3Mn^{II}](ClO_4)^+$ .



*Synthesis of  $\{[Mn^{II}(tpada)]_3Li'_2\}_2(ClO_4)_4 \cdot xCH_3CN$  ( $\{Mn^{II}_3Li_2\}_2(ClO_4)_4$ )*

60 mg (0.11 mmol, M = 524.35 g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in 8 mL of MeOH. Few drops of  ${}^nBu_4NOH$  solution (0.1 M) were added until pH 7 was reached and a colorless solution was obtained. 28.0 mg (1.0 eq., 0.11 mmol) of  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  was slowly dissolved in 2 mL of MeOH and added to the mixture under vigorous stirring. Then, a slight excess of  $LiClO_4$  solubilized in 2 mL acetonitrile (1.3 eq, 15 mg, 0.14 mmol) was quickly added to the solution. The resulting slightly yellow solution was stirred 30 min and then partially evaporated. The final product precipitated as a yellow crystalline thin powder. Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of diethyl ether or ethyl acetate in acetonitrile. (yield, 54 mg, 90%). **Anal. Calcd.** for  $C_{120}H_{96}Mn_6Li_4N_{24}O_{24}P_4F_{24}$  (3195.71): C, 45.1; H, 3.03; N, 10.52. Found: C, 44.96; H, 3.13; N, 10.54. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3417 (m), 1623 (s), 1593 (vs), 1440 (s), 1404 (s), 1387 (s), 1278 (m), 1190 (w), 1156 (w), 1123 (w), 1102 (w), 1077 (m), 1054 (w), 1018 (m), 980 (w), 954 (w), 849 (vs), 771 (s), 690 (m), 638 (w), 558 (s), 527 (w), 454 (w).

*Synthesis of  $\{[Mn^{II}(tpada)]_3Ca^{II}(OH_2)\}(PF_6)_2 \cdot 1.75EtOAc \cdot 0.25CH_3CN$  ( $Mn^{II}_3Ca(PF_6)_2$ )*

60 mg (0.11 mmol, M = 524.35 g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in 8 mL of MeOH. Few drops of  ${}^nBu_4NOH$  solution (0.1 M) were added until pH 7 was reached and a colorless solution was obtained. 28.0 mg (1.0 eq, 0.11 mmol) of  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  was slowly dissolved in 2 mL of MeOH and added to the mixture under vigorous stirring. Then, a solution  $Ca(OTf)_2$  in 2 mL acetonitrile (38.7 mg, 0.11 mmol) was quickly added to the solution. The resulting slightly yellow solution was stirred 30 min and then partially evaporated leading to the precipitation of a yellow crystalline thin powder. X-ray diffraction suitable crystals were obtained by slow diffusion of diethylether or ethyl acetate into an acetonitrile solution of this compound. (yield, 50 mg, 83%). **Anal. Calcd.** for  $C_{60}H_{50}CaF_{12}Mn_3N_{12}O_{13}P_2$  (1642.07): C, 43.89; H, 3.07; N, 10.24. Found: C, 43.70; H, 3.13; N, 10.21. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3436 (m), 1625 (s), 1594 (vs), 1467 (sh), 1440 (m), 1388 (s), 1277 (m), 1185 (w), 1157 (w), 1122 (w), 1102 (w), 1078 (m), 1055 (w), 1032 (sh), 1018 (m), 981 (w), 955 (w), 847 (vs), 774 (s), 690 (m), 640 (w), 558 (s), 524 (w), 453 (w). **ESI-MS:** M/Z = 666.6,  $[Mn^{II}_3(tpada)_3Ca]^{2+}$ , M/Z = 1478.1,  $[Mn^{II}_3(tpada)_3Ca](PF_6)^+$  ( $MS^2$  of dication M/Z 666.7 leads to the formation of peak sons at M/Z 451.0 and 620.1 attributed respectively to the dication  $[Mn^{II}_2(tpada)_2Ca]^{2+}$  and  $[Mn^{II}_2(tpada)_2L'Ca]^{2+}$ , ligand L' is resulting from the loss of a 2-picoly radical of the **tpada**<sup>2-</sup> ligand due to fragmentation in the spectrometer.

*Synthesis of  $\{[Mn^{II}(tpada)]_3Sr^{II}(OH_2)\}_2(PF_6)_4 \cdot 2CH_3OH \cdot 1.5AcOEt \cdot 0.62H_2O$  ( $\{Mn^{II}_3Sr\}_2(PF_6)_2$ )*

60 mg (0.11 mmol, M = 524.35 g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in 8 mL of MeOH. Few drops of  ${}^nBu_4NOH$  solution (0.1 M) were added until pH 7 was reached and a colorless solution is obtained. 28.0 mg (1.0 eq., 0.11 mmol) of  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  was slowly dissolved in 2 mL of MeOH and added to the mixture under vigorous stirring. Then, a slight excess of  $Sr(NO_3)_2$  dissolved in a MeCN/ $H_2O$  (2 mL/0.5 mL) (1.1 eq, m= 25 mg, 0.12 mmol) was quickly added to the solution. The resulting slightly yellow solution was stirred 30 min and then partially evaporated. The final product precipitated as a yellow crystalline thin

powder. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of diethylether or ethyl acetate in acetonitrile. (yield, 62 mg, 90%). **Anal. Calcd.** for  $C_{120}H_{100}Mn_6Sr_2N_{24}O_{26}P_4F_{24} \cdot 7CH_3CN \cdot 4H_2O$  (3738.64): C, 43.05; H, 3.48; N, 11.61. Found: C, 42.82; H, 3.94; N, 11.76. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3436 (m), 1731 (w), 1626 (s), 1591 (vs), 1439 (m), 1385 (s), 1276 (w), 1188 (w), 1154 (w), 1122 (w), 1077 (w), 1017 (w), 849 (vs), 773 (vs), 688 (m), 558 (s), 445 (w). **ESI-MS**:  $M/Z = 690.6$ ,  $[Mn^II_3(tpada)_3Sr]^{2+}$ ,  $M/Z = 1443.1$ ,  $[Mn^II_3(tpada)_3Sr](NO_3)^+$ .

### V.3 – $M_3M$ 12-MC-3 metallacrown complexes

#### *Synthesis of $2\{[Fe^II(tpada)]_2[Fe^II(Htpada)]Fe^II\}(BF_4)_6 \cdot 7CH_3CN \cdot 2.5H_2O$ ( $Fe^II_3Fe(BF_4)_3$ )*

In a glove box under argon atmosphere, 60 mg (0.11 mmol,  $M = 524.35$  g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in 8 mL of  $CH_3CN$ . 40  $\mu$ L of  $Et_3N$  (0.29 mmol) were added and a colorless solution was obtained. 52 mg (1.33eq, 0.15 mmol) of  $Fe^II(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  was slowly dissolved in 2 mL of  $CH_3CN$  and added to the mixture under vigorous stirring. The resulting reddish solution was stirred 30 min and then partially evaporated. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow diffusion of diethylether or ethyl acetate in acetonitrile. (yield, 54 mg, 87%). **Anal. Calcd.** for  $C_{60}H_{48}B_3F_{12}Fe_4N_{12}O_{12} \cdot 4.5H_2O$  (1693.96): C, 42.54; H, 3.39; N, 9.92. Found: C, 42.46; H, 3.39; N, 10.07. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3436 (s), 1638 (vs), 1603 (s), 1441 (w), 1382 (m), 1279 (w), 1084 (vs), 773 (m), 692 (w), 522 (w). **ESI-MS**:  $M/Z = 676.0$ ,  $[Fe^II_3(tpada)_3Fe^II]^{2+}$ ;  $M/Z = 458.4$ ,  $[Fe^II_3(tpada)_3Fe^II](Na)^{3+}$ ;  $M/Z = 463.7$ ,  $[Fe^II_3(tpada)_3Fe^II](K)^{3+}$ .

#### *Synthesis of $\{[Co^II(tpada)]_3Co^II\}(PF_6)_2 \cdot 0.5CH_3OH \cdot 1.307H_2O$ ( $Co^II_3Co^II(PF_6)_2$ )*

76 mg (0.14 mmol,  $M = 524.35$  g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in 8 mL of MeOH. 180  $\mu$ L of  $^nBu_4NOH$  solution (0.15 M, 0.27 mmol) were added and a colorless solution was obtained. 34 mg (1.4eq, 0.19 mmol) of  $Co^II(OAc)_2$  is slowly dissolved in 2 mL of MeOH and added to the mixture under vigorous stirring. The resulting reddish solution was stirred 30 min and then partially evaporated. The final product precipitated as red powder. X-ray diffraction suitable single crystals were obtained by slow diffusion of diethylether or ethyl acetate in acetonitrile. (yield, 67 mg, 83%). **Anal. Calcd.** for  $C_{60}H_{48}F_{12}Co_4N_{12}O_{12}P_2 \cdot 2.5H_2O$  (1699.79): C, 42.4; H, 3.14; N, 9.89. Found: C, 42.36; H, 3.18; N, 9.78. **IR** (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3436 (m), 1634 (vs), 1602 (vs), 1576 (sh), 1469 (w), 1442 (m), 1387 (s), 1278 (m), 1186 (w), 1156 (w), 1103 (w), 1079 (m), 1055 (w), 1022 (m), 1001 (w), 981 (w), 960 (w), 847 (vs), 771 (s), 722 (w), 692 (m), 677 (sh), 558 (s), 528 (w), 472 (w), 444 (w). **ESI-MS**:  $M/Z = 682.0$ ,  $[Co^II_3(tpada)_3Co^II]^{2+}$ ;  $M/Z = 766.0$ ,  $[Co^II_3(tpada)_3Co^II](NaPF_6)^{2+}$ ;  $M/Z = 462.4$ ,  $[Co^II_3(tpada)_3Co^II](Na)^{3+}$ ;  $M/Z = 467.7$ ,  $[Co^II_3(tpada)_3Co^II](K)^{3+}$ .

## VI – Synthesis and characterization of binuclear manganese(II) complexes and high-valent binuclear Mn<sup>III/IV</sup>-oxo-bridged complexes – Chapter V

### VI.1 – Materials

Triethylamine (Sigma-Aldrich, ≥99%), manganese(II) acetate, tetrahydrate (Merck, crystals), potassium hydroxide (Sigma-Aldrich, ≥85%), manganese(III) acetate, dihydrate (Aldrich, 97%), calcium trifluoromethanesulfonate, anhydrous (Aldrich, 99.9%). Methanol, acetonitrile (Fisher, 99.99%), diethyl ether (Sigma-Aldrich, ≥99.8%) and ethyl acetate (Sigma-Aldrich, ≥99.0%) were purchased and used as received.

### VI.2 – Manganese(II) binuclear complexes

#### Synthesis of $[Mn^{II}(tpama)]_2(PF_6)_2$ ( $Mn_2^{tpama}(PF_6)_2$ )

Triethylamine (19.6 μL, 140.6 μmol) was added dropwise to a colourless solution of Htpama·HPF<sub>6</sub> (97.0 mg, 150.6 μmol) in MeOH (10 mL). A solution of Mn<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (37.1 mg, 151.4 μmol) in methanol (1 mL) was added dropwise to the deprotonated ligand yielding the rapid precipitation of a yellowish solid. The mixture was stirred 15 minutes before filtering the precipitate over cotton. The solid was rinsed with methanol and redissolved in a 1:2 DMF/MeCN mixture. Di-isopropylether was slowly diffused in the solution, affording  $[Mn^{II}(tpama)]_2(PF_6)_2$  (69.7 mg, 65.4 μmol, 86%) as large, colourless, rod-like single crystals suitable for X-ray diffraction. **Anal. Calcd.** for C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>·0.5MeOH·0.5MeCN (1103.17): C, 43.01; H, 3.43; N, 10.79. Found: C, 43.15; H, 3.095; N, 10.905. **IR** (KBr pellet, cm<sup>-1</sup>): 3448 (m), 3009 (m), 1481 (s), 1463 (s), 1408 (s), 1380 (w), 1312 (m), 1187 (s), 1099 (w), 1079 (m), 1033 (m), 1005 (s), 838 (vs), 796 (s), 668 (w), 558 (vs), 466 (w).

#### Synthesis of $[Mn^{II}(dpmaea)(OH_2)]_2(PF_6)_2$ ( $Mn_2^{dpmaea}(PF_6)_2$ )

An aqueous solution of KOH (3.5 mL, 0.103 M) was slowly added to a white suspension of Hdpmaea·HPF<sub>6</sub> (101.9 mg, 221 μmol) in water (15 mL) until pH 8 was reached, resulting in complete solubilisation of the ligand. A solution of Mn<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> (31.1 mg, 247 μmol) in water (1 mL) was added dropwise to the deprotonated ligand. The colourless solution was stirred 30 minutes and the solid impurities were removed by filtration over cotton. Crystallization by slow evaporation of the solvent at room temperature afforded  $[Mn^{II}(dpmaea)(OH_2)]_2(PF_6)_2$  (84.3 mg, 86.3 μmol, 66%) as colourless prism single crystals. **Anal. Calcd.** for C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>F<sub>12</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>·0.3H<sub>2</sub>O (981.94): C, 36.69; H, 3.76; N, 8.56. Found: C, 36.70; H, 3.83; N, 8.55.

### VI.3 – Binuclear Mn(III)/Mn(III)-oxo complexes

#### *Synthesis of $[Mn^{III}_2(\mu-O)(tpada)_2](PF_6)_2 \cdot 6H_2O$ ( $Mn_2O^{tpada}(PF_6)_2$ )*

40 mg (0.076 mmol, MW = 524.35 g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in water (8 mL). Few drops of KOH solution (0.1 M) were added until pH 7 was reached and a colorless solution was obtained. 35 mg (1.6eq, MW = 268.10) of  $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$  was slowly dissolved in water (2 mL) and added to the mixture under vigorous stirring. The solution was stirred 30 min. After few minutes, the solution turned blue and a brownish precipitate appeared. The solution was filtrated and the solvent was partially evaporated. Deep blue single crystals of  $Mn_2O^{tpada}(PF_6)_2 \cdot 6H_2O$  suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the solvent (25 mg, 58%). **Anal. Calcd.** for  $C_{40}H_{32}N_8O_9Mn_2PF_6 \cdot 0.85KPF_6 \cdot 6H_2O$  (1288.20): C, 37.29; H, 3.44; N, 8.7. Found: C, 37.37; H, 3.36; N, 8.77.

#### *Synthesis of $[Mn^{III}_2(\mu-O)(tpama)_2](PF_6)_2 \cdot 4H_2O$ ( $Mn_2O^{tpama}(PF_6)_2$ )*

61 mg (0.095 mmol, M = 644 g/mol) of  $Htpama \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in water (10 mL). Few drops of KOH solution (0.1 M) were added until pH 7 was reached and a colorless solution was obtained. 35 mg (1.4 eq., M= 268.10) of  $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$  was slowly dissolved in water (2 mL) and added to the mixture under vigorous stirring. The solution was stirred 30 min. After few minutes, the solution turned green-brown. Dark brown impurities of  $MnO_2$  were formed and removed by filtration before partially evaporating the solvent. Dark grey-purple single crystals of  $Mn_2O^{tpama}(PF_6)_2 \cdot 4H_2O$  suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the solvent together with pale yellow crystals.

#### *Synthesis of $[Mn^{III}_2(\mu-O)_2(dpmaea)_2] \cdot 11.5H_2O$ ( $Mn_2O_2^{dpmaea}$ )*

37 mg (0.088 mmol, M = 417 g/mol) of  $Hdpmaea \cdot HPF_6$  ligand was dissolved in water (10 mL). Few drops of KOH solution (0.1 M) were added until pH 7 was reached and a colorless solution was obtained. 32.7 mg (1.4 eq., M= 268.10) of anhydrous  $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$  was slowly dissolved in water (2 mL) and added to the mixture under vigorous stirring. The solution was stirred 30 min. After few minutes, the solution turned green-brown. Dark brown impurities of  $MnO_2$  were formed and removed by filtration before partially evaporating the solvent. Dark green-brown single crystals of  $Mn_2O_2^{dpmaea} \cdot 11.5H_2O$  suitable for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the solvent together with pale yellow crystals.

### VI.4 – Mixed-valence heterobinuclear Mn(II/III)–hydroxo–Ca complex

#### *Synthesis of $\{[Mn^{III}(tpada)(OAc)][Mn^{II}(\mu-OH)Ca(OTf)_3]\}_2 \cdot 3MeCN$ ( $Mn^{III}_2Mn^{II}_2Ca_2(OH)_2$ )*

60 mg (0.115 mmol, M = 524 g/mol) of  $H_2tpada \cdot HPF_6$  ligand were dissolved in acetonitrile (10 mL) and triethylamine (50  $\mu$ L, 3 equiv.) was added to the ligand solution. An excess of solid manganese(III) acetate dihydrate and solid calcium triflate (77 mg, 2 equiv.) were added successively to the deprotonated ligand solution. The manganese(III) salt remained insoluble after addition. The mixture was stirred for 20 minutes, affording complete

## EXPERIMENTAL SECTION

---

solubilization of the metal, and yielding a brown solution. The impurities were filtered off and the slow diffusion of diethyl ether in the solution afforded brown crystals of  $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Ca}_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MeCN}$ .

**Anal. Calcd.** for  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_{30}\text{S}_6\text{F}_{18}\text{Mn}_4\text{Ca}_2 \cdot 1.4(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{Mn}) \cdot 1.4(\text{CH}_3\text{CO}_2)$  (2633.78): C, 32.29; H, 2.55; N, 7.23. Found: C, 32.26; H, 2.63; N, 7.19. **IR** (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3461 (s), 1639 (s), 1596 (s), 1441 (m), 1389 (s), 1282 (vs), 1170 (s), 1081 (w), 1032 (s), 850 (m), 775 (m), 691 (w), 641 (s), 575 (w), 518 (m).

## References

- [1] E. Eves, *Elemental Composition Calculator*, University Of Illinois At Urbana-Champaign, **2014**.
- [2] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.
- [3] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [4] C. Duboc, D. Ganyushin, K. Sivalingam, M.-N. Collomb, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 10750–10758.
- [5] S. Zein, C. Duboc, W. Lubitz, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 134–142.
- [6] S. Zein, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7976–7983.
- [7] Q. Scheifele, C. Riplinger, F. Neese, H. Weihe, A.-L. Barra, F. Juranyi, A. Podlesnyak, P. L. W. Tregenna-Piggott, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 439–447.
- [8] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [9] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [10] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [11] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [12] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38.
- [13] M. Bühl, C. Reimann, D. A. Pantazis, T. Bredow, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1449–1459.
- [14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [15] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [16] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [17] J. Rich, C. E. Castillo, I. Romero, M. Rodríguez, C. Duboc, M.-N. Collomb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3658–3665.
- [18] C. Duboc, T. Phoeung, S. Zein, J. Pécaut, M.-N. Collomb, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4905–4916.
- [19] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- [20] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [21] I. Prisecaru, *WMOSS4 Mössbauer Spectral Analysis Software*, **2012**.
- [22] X. Zeng, D. Coquière, A. Alenda, E. Garrier, T. Prangé, Y. Li, O. Reinaud, I. Jabin, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 6393–6402.
- [23] F. Bravard, Y. Bretonnière, R. Wietzke, C. Gateau, M. Mazzanti, P. Delangle, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7978–7989.
- [24] Y. Bretonnière, M. Mazzanti, J. Pécaut, F. A. Dunand, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6737–6745.
- [25] A. Pellissier, Y. Bretonnière, N. Chatterton, J. Pécaut, P. Delangle, M. Mazzanti, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3714–3725.
- [26] Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677–2689.



X-Ray Diffraction:  
Refinement and Structural Data





## Table of contents

A. Calcium & Strontium complexes – Chapter II .....	229
A.1 – Calcium complexes .....	229
A.2 – Strontium complexes.....	237
B. Heteronuclear Mn <sup>II</sup> -Ca – Chapter III.....	241
C. Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> M' (M' = Li <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ) and M <sub>3</sub> M (M = Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ) metallamacrocyclic complexes – Chapter IV.....	247
C.1 – Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> M' 12-MC-3 metallacrown complexes .....	247
C.2 – M <sub>3</sub> M 12-MC-3 metallacrown complexes.....	256
D. Dimeric manganese(II) complexes and high-valent dimeric Mn <sup>III/IV</sup> -oxo complexes – Chapter V.....	262
D.1 – Manganese(II) dimers complexes .....	262
D.2 – Dimeric Mn(III)/Mn(IV)-oxo complexes .....	265
D.3 – Heterobinuclear Mn(II/III)–hydroxo–Ca complex .....	269



## A. Calcium & Strontium complexes - Chapter II

### A.1 – Calcium complexes

**Table A.1.1.** Crystallographic data for complexes [Ca(Htpaa)(OH<sub>2</sub>)]•4.5H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>1</sub>**), [Ca(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>•5.2H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>2</sub>**) and [Ca<sub>3</sub>(tpama)<sub>3</sub>(OTf)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>•0.5H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**)

	<b>Ca<sub>1</sub></b>	<b>Ca<sub>2</sub></b>	<b>Ca<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></b>
CCDC reference	995926	995925	
Coordination sphere	N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> CaN <sub>4</sub> O <sub>11.5</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>50.4</sub> Ca <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>17.2</sub>	C <sub>58</sub> H <sub>52</sub> Ca <sub>3</sub> N <sub>12</sub> O <sub>9.5</sub> SP <sub>2</sub> F <sub>15</sub>
Formula weight	559.55	998.65	1568.35
Colour, shape	Colourless, triclinic prism	Colourless, block	Translucent colourless, needle
Crystal size, mm	0.45x0.32x0.17	0.48x0.17x0.11	0.684x0.102x0.077
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	9.4387(6)	10.1802(5)	26.966(6)
<i>b</i> , Å	9.6164(7)	23.6482(6)	23.682(3)
<i>c</i> , Å	15.1005(7)	10.2620(4)	22.052(3)
α, deg.	98.239(5)	90.00	90
β, deg.	102.715(5)	113.840(5)	106.921(17)
γ, deg.	109.697(6)	90.00	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1222.96(14)	2259.69(15)	13473(4)
<i>Z</i>	2	2	8
<i>T</i> , K	150(2)	150(2)	150(2)
ρ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.520	1.468	1.546
μ, mm <sup>-1</sup>	0.327	0.335	0.430
θ range, deg.	3.72 to 28.28	3.37 to 28.28	3.159 to 26.370
No. of rflen measured/used	11522/6070	11187/5512	30146/13725
GooF	1.095	1.015	0.997
<i>R</i> 1	0.0694	0.0466	0.0911
<i>wR</i> 2	0.1720	0.0817	0.1928

## APPENDIX

**Table A.1.2.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex [Ca(Htpaa)(OH<sub>2</sub>)]·4.5H<sub>2</sub>O (Ca<sub>1</sub>·4.5H<sub>2</sub>O).

Ca(1)-O(31)	2.401(2)	Ca(1)-N(11)	2.503(3)
Ca(1)-O(11)	2.404(2)	Ca(1)-N(2)	2.547(3)
Ca(1)-O(1)	2.454(2)	Ca(1)-N(21)	2.581(2)
Ca(1)-O(21)	2.461(2)	Ca(1)-N(1)	2.741(2)
C(7)-O(1)	1.244(4)	C(17)-O(12)	1.233(4)
C(7)-O(2)	1.263(4)	C(27)-O(21)	1.214(4)
C(17)-O(11)	1.266(4)	C(27)-O(22)	1.304(4)
O(11)-Ca(1)-O(31)	88.83(9)	N(2)-Ca(1)-N(11)	115.04(8)
O(1)-Ca(1)-O(31)	77.24(8)	N(21)-Ca(1)-O(31)	155.84(9)
O(1)-Ca(1)-O(11)	106.57(8)	N(21)-Ca(1)-O(11)	99.62(8)
O(21)-Ca(1)-O(31)	140.16(8)	N(21)-Ca(1)-O(1)	120.91(8)
O(21)-Ca(1)-O(11)	78.66(8)	N(21)-Ca(1)-O(21)	63.99(8)
O(21)-Ca(1)-O(1)	70.62(7)	N(21)-Ca(1)-N(11)	91.70(8)
N(11)-Ca(1)-O(31)	71.18(8)	N(21)-Ca(1)-N(2)	94.92(8)
N(11)-Ca(1)-O(11)	65.43(8)	N(1)-Ca(1)-O(31)	94.09(8)
N(11)-Ca(1)-O(1)	147.36(8)	N(1)-Ca(1)-O(11)	123.77(8)
N(11)-Ca(1)-O(21)	132.590(8)	N(1)-Ca(1)-O(1)	128.84(8)
N(2)-Ca(1)-O(31)	78.05(9)	N(1)-Ca(1)-O(21)	124.34(7)
N(2)-Ca(1)-O(11)	165.44(8)	N(1)-Ca(1)-N(11)	62.77(8)
N(2)-Ca(1)-O(1)	64.66(7)	N(1)-Ca(1)-N(2)	64.22(8)
N(2)-Ca(1)-O(21)	107.47(8)	N(1)-Ca(1)-N(21)	62.38(8)

**Table A.1.3.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for [Ca(Htpaa)(OH<sub>2</sub>)]·4.5H<sub>2</sub>O (Ca<sub>1</sub>·4.5H<sub>2</sub>O).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(34)-H(104)···O(1)	0.82(5)	2.10(5)	2.923(3)	173(5)
O(34)-H(204)···O(21)	0.87(5)	2.54(5)	3.204(4)	133(4)
O(34)-H(204)···O(1)	0.87(5)	2.38(5)	3.193(4)	155(4)
O(33)-H(203)···O(11)	0.82(6)	1.99(6)	2.803(4)	173(5)
O(33)-H(103)···O(34)	0.85(6)	2.27(6)	3.095(5)	162(5)
O(32)-H(202)···O(33)	0.90(5)	1.97(5)	2.866(4)	172(5)
O(31)-H(201)···O(32)	0.86(5)	1.88(5)	2.706(4)	161(4)
O(31)-H(101)···O(2)	0.82(5)	1.97(5)	2.777(3)	166(4)
O(22)-H(220)···O(2)	0.97(4)	1.61(4)	2.535(3)	158(3)

**Table A.1.4.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex [Ca(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>•5.2H<sub>2</sub>O (Ca<sub>2</sub>•5.2H<sub>2</sub>O).

Ca(1)-O(12)	2.4196(16)	Ca(1)-O(1)#	2.4954(13)
Ca(1)-O(3)	2.4253(14)	Ca(1)-N(2)	2.5355(16)
Ca(1)-O(11)	2.4273(15)	Ca(1)-N(3)	2.5543(16)
Ca(1)-O(1)	2.4664(13)	Ca(1)-N(1)	2.7616(16)
C(7)-O(1)	1.261(2)	C(14)-O(3)	1.261(2)
C(7)-O(2)	1.246(2)	C(14)-O(4)	1.251(2)
O(3)-Ca(1)-O(12)	109.13(5)	N(2)-Ca(1)-O(1)#	137.21(5)
O(11)-Ca(1)-O(12)	83.11(6)	N(3)-Ca(1)-O(12)	76.91(5)
O(11)-Ca(1)-O(3)	150.67(5)	N(3)-Ca(1)-O(3)	64.08(5)
O(1)-Ca(1)-O(12)	148.91(5)	N(3)-Ca(1)-O(11)	145.10(5)
O(1)-Ca(1)-O(3)	77.32(4)	N(3)-Ca(1)-O(1)	130.07(5)
O(1)-Ca(1)-O(11)	79.13(5)	N(3)-Ca(1)-O(1)#	124.40(5)
O(1)#-Ca(1)-O(12)	79.15(5)	N(3)-Ca(1)-N(2)	90.01(5)
O(1)#-Ca(1)-O(3)	78.08(4)	N(1)-Ca(1)-O(12)	75.45(5)
O(1)#-Ca(1)-O(11)	78.32(5)	N(1)-Ca(1)-O(3)	122.81(5)
O(1)#-Ca(1)-O(1)	72.42(5)	N(1)-Ca(1)-O(11)	85.64(5)
N(2)-Ca(1)-O(12)	138.59(6)	N(1)-Ca(1)-O(1)	127.77(5)
N(2)-Ca(1)-O(3)	99.44(5)	N(1)-Ca(1)-O(1)#	151.34(5)
N(2)-Ca(1)-O(11)	86.34(5)	N(1)-Ca(1)-N(2)	63.87(5)
N(2)-Ca(1)-O(1)	65.52(5)	N(1)-Ca(1)-N(3)	61.89(5)

# = -x+1, -y+1, -z+2

**Table A.1.5.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for [Ca(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>•5.2H<sub>2</sub>O (Ca<sub>2</sub>•5.2H<sub>2</sub>O).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(11)-H(1O1)•••O(3) #1	0.84(3)	1.94(3)	2.775(2)	172(3)
O(11)-H(2O1)•••O(15B)	0.87(3)	1.96(3)	2.812(5)	165(3)
O(11)-H(2O1)•••O(15)	0.87(3)	2.00(3)	2.853(5)	166(3)
O(12)-H(1O2)•••O(13)	0.84(3)	2.05(3)	2.885(2)	176(3)
O(12)-H(2O2)•••O(2) #1	0.90(3)	1.73(3)	2.625(2)	170(3)
O(12)-H(2O2)•••O(1) #1	0.90(3)	2.65(3)	3.132(2)	114(2)
O(13)-H(1O3)•••N(4)	0.89(3)	1.96(3)	2.845(2)	178(3)
O(13)-H(2O3)•••O(4) #2	0.85(3)	1.97(3)	2.819(2)	172(3)
O(15)-H(2O5)•••O(2) #1	0.82(7)	2.45(7)	3.219(17)	156(6)
O(15B)-H(3O5)•••O(15B) #3	0.71(6)	1.61(5)	2.25(3)	149(7)
O(14)-H(1O4)•••O(2) #4	0.848(19)	1.94(2)	2.774(3)	169(4)
O(14)-H(2O4)•••O(13)	0.844(19)	2.21(2)	3.030(3)	165(4)

#1 : -x+1, -y+1, -z+2 ; #2 : x, y, z-1 ; #3 : -x+1, -y+1, -z+1 ; #4 : -x+1/2, y-1/2, -z+3/2

## APPENDIX

**Table A.1.6.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for  $[\text{Ca}_3(\text{tpama})_3(\text{OTf})](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ca}_3(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ).

Ca(1)-O(1)	2.370(4)	Ca(2)-O(21)	2.414(4)	Ca(3)-O(3S)	2.402(4)
Ca(1)-O(41)	2.435(4)	Ca(2)-O(2S)	2.422(4)	Ca(3)-O(41)	2.407(4)
Ca(1)-O(1S)	2.435(4)	Ca(2)-O(2)	2.449(5)	Ca(3)-O(22)	2.412(4)
Ca(1)-O(42)	2.478(4)	Ca(2)-O(1)	2.457(4)	Ca(3)-O(21)	2.449(4)
Ca(1)-N(4)	2.486(6)	Ca(2)-N(22)	2.485(5)	Ca(3)-N(43)	2.489(5)
Ca(1)-N(2)	2.500(5)	Ca(2)-N(23)	2.542(5)	Ca(3)-N(42)	2.492(6)
Ca(1)-N(1)	2.605(5)	Ca(2)-N(24)	2.547(6)	Ca(3)-N(44)	2.545(6)
Ca(1)-N(3)	2.649(5)	Ca(2)-N(21)	2.579(5)	Ca(3)-N(41)	2.597(5)
O(41)-Ca(1)-O(1)	85.78(15)	O(2S)-Ca(2)-O(21)	77.37(14)	O(41)-Ca(3)-O(3S)	79.64(14)
O(1S)-Ca(1)-O(1)	80.46(15)	O(2)-Ca(2)-O(21)	108.91(16)	O(22)-Ca(3)-O(3S)	131.87(16)
O(1S)-Ca(1)-O(41)	76.36(14)	O(2)-Ca(2)-O(2S)	127.67(16)	O(22)-Ca(3)-O(41)	101.40(15)
O(42)-Ca(1)-O(1)	122.83(15)	O(1)-Ca(2)-O(21)	81.42(15)	O(21)-Ca(3)-O(3S)	78.32(14)
O(42)-Ca(1)-O(41)	53.29(14)	O(1)-Ca(2)-O(2S)	77.34(15)	O(21)-Ca(3)-O(41)	85.43(15)
O(42)-Ca(1)-O(1S)	118.04(15)	O(1)-Ca(2)-O(2)	53.84(14)	O(21)-Ca(3)-O(22)	54.14(14)
N(4)-Ca(1)-O(1)	88.44(17)	N(22)-Ca(2)-O(21)	65.52(15)	N(43)-Ca(3)-O(3S)	78.19(17)
N(4)-Ca(1)-O(41)	159.79(18)	N(22)-Ca(2)-O(2S)	141.66(16)	N(43)-Ca(3)-O(41)	90.60(16)
N(4)-Ca(1)-O(1S)	83.59(17)	N(22)-Ca(2)-O(2)	75.98(15)	N(43)-Ca(3)-O(22)	148.95(17)
N(4)-Ca(1)-O(42)	142.99(18)	N(22)-Ca(2)-O(1)	105.13(15)	N(43)-Ca(3)-O(21)	156.51(17)
N(2)-Ca(1)-O(1)	65.30(16)	N(23)-Ca(2)-O(21)	98.70(16)	N(42)-Ca(3)-O(3S)	133.98(16)
N(2)-Ca(1)-O(41)	109.04(15)	N(23)-Ca(2)-O(2S)	81.46(17)	N(42)-Ca(3)-O(41)	64.73(16)
N(2)-Ca(1)-O(1S)	144.38(17)	N(23)-Ca(2)-O(2)	143.01(17)	N(42)-Ca(3)-O(22)	85.11(16)
N(2)-Ca(1)-O(42)	90.01(16)	N(23)-Ca(2)-O(1)	158.26(16)	N(42)-Ca(3)-O(21)	123.84(15)
N(2)-Ca(1)-N(4)	85.88(17)	N(23)-Ca(2)-N(22)	94.46(16)	N(42)-Ca(3)-N(43)	74.24(17)
N(1)-Ca(1)-O(1)	125.20(16)	N(24)-Ca(2)-O(21)	159.41(16)	N(44)-Ca(3)-O(3S)	81.30(17)
N(1)-Ca(1)-O(41)	129.82(17)	N(24)-Ca(2)-O(2S)	82.69(17)	N(44)-Ca(3)-O(41)	160.93(18)
N(1)-Ca(1)-O(1S)	139.74(16)	N(24)-Ca(2)-O(2)	87.35(17)	N(44)-Ca(3)-O(22)	90.89(16)
N(1)-Ca(1)-O(42)	76.59(15)	N(24)-Ca(2)-O(1)	99.31(16)	N(44)-Ca(3)-O(21)	90.19(17)
N(1)-Ca(1)-N(4)	68.56(18)	N(24)-Ca(2)-N(22)	132.75(17)	N(44)-Ca(3)-N(43)	86.05(18)
N(1)-Ca(1)-N(2)	64.07(16)	N(24)-Ca(2)-N(23)	73.03(17)	N(44)-Ca(3)-N(42)	131.60(19)
N(3)-Ca(1)-O(1)	153.97(17)	N(21)-Ca(2)-O(21)	127.32(15)	N(41)-Ca(3)-O(3S)	133.89(16)
N(3)-Ca(1)-O(41)	105.29(16)	N(21)-Ca(2)-O(2S)	142.84(16)	N(41)-Ca(3)-O(41)	129.43(18)
N(3)-Ca(1)-O(1S)	79.48(16)	N(21)-Ca(2)-O(2)	75.04(16)	N(41)-Ca(3)-O(22)	82.33(16)
N(3)-Ca(1)-O(42)	81.54(15)	N(21)-Ca(2)-O(1)	128.26(15)	N(41)-Ca(3)-O(21)	130.73(16)
N(3)-Ca(1)-N(4)	73.01(17)	N(21)-Ca(2)-N(22)	64.95(16)	N(41)-Ca(3)-N(43)	68.16(17)
N(3)-Ca(1)-N(2)	129.17(17)	N(21)-Ca(2)-N(23)	68.66(16)	N(41)-Ca(3)-N(42)	65.43(18)
N(3)-Ca(1)-N(1)	65.21(16)	N(21)-Ca(2)-N(24)	68.11(17)	N(41)-Ca(3)-N(44)	66.23(19)

**Table A.1.7.** Crystallographic refinement data for complexes  $\{[\text{Ca}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$  (**Ca<sub>n</sub>**);  $[\text{Ca}(p\text{-To/terpy})_2(\text{OTf})_2] \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  (**Ca<sub>N1</sub>**) and  $[\text{Ca}(\text{tpa})_2](\text{OTf})_2 \cdot 0.36\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.14\text{H}_2\text{O}$  (**Ca<sub>N2</sub>(OTf)<sub>2</sub>**).

	<b>Ca<sub>n</sub></b>	<b>Ca<sub>N1</sub></b>	<b>Ca<sub>N2</sub>(OTf)<sub>2</sub></b>
CCDC reference	995923		
Coordination sphere	NO7	N6O2	N8
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Ca}_2\text{N}_2\text{O}_{14}$	$\text{C}_{46}\text{H}_{34.67}\text{CaN}_6\text{F}_6\text{O}_{6.33}\text{S}_2$	$\text{C}_{38.36}\text{H}_{37.73}\text{CaN}_8\text{F}_6\text{O}_{6.50}\text{S}_2$
Formula weight	630.67	991.00	933.04
Colour, shape	Colourless, long block	Translucent colourless, block	Translucent colourless, block
Crystal size, mm	0.88x0.31x0.23	0.31x0.11x0.07	0.59x0.42x0.39
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$	$C 2/c$	$P 2_1/n$
<i>a</i> , Å	16.8494(6)	12.4779(3)	17.8480(5)
<i>b</i> , Å	9.8491(4)	20.8269(7)	12.2319(3)
<i>c</i> , Å	8.3210(4)	17.0809(6)	19.1236(4)
$\alpha$ , deg.	90.00	90.00	90.00
$\beta$ , deg.	92.118(4)	91.927(3)	91.452(2)
$\gamma$ , deg.	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1379.93(10)	4436.4(2)	4173.63(17)
<i>Z</i>	2	4	4
<i>T</i> , K	150(2)	150(2)	150(2)
$\rho$ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.518	1.484	1.485
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.485	0.319	0.335
$\theta$ range, deg.	3.40 to 28.28	3.36 to 30.51	3.37 to 30.51
No. of rflcn measured/used	6154/3395	13617/6714	26019/12673
GooF	1.036	1.009	1.015
<i>R</i> 1	0.0350	0.0556	0.0574
<i>wR</i> 2	0.0757	0.1026	0.1179



## APPENDIX

**Table A.1.8.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex  $\{[\text{Ca}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$  ( $\text{Ca}_n$ ).

Ca(1)-O(1)	2.3702(11)	Ca(1)-O(13)	2.4842(12)
Ca(1)-O(3)	2.3919(11)	Ca(1)-O(12)	2.5833(13)
Ca(1)-O(11)	2.4405(13)	Ca(1)-O(12)#2	2.6410(12)
Ca(1)-O(4)#1	2.4471(11)	Ca(1)-N(1)	2.6935(13)
O(3)-Ca(1)-O(1)	105.46(4)	O(12)-Ca(1)-O(13)	73.95(4)
O(11)-Ca(1)-O(1)	79.22(4)	O(12)#2-Ca(1)-O(1)	74.05(4)
O(11)-Ca(1)-O(3)	137.26(4)	O(12)#2-Ca(1)-O(3)	149.13(4)
O(4)#1-Ca(1)-O(1)	143.29(4)	O(12)#2-Ca(1)-O(11)	73.54(4)
O(4)#1-Ca(1)-O(3)	79.68(4)	O(12)#2-Ca(1)-O(4)#1	119.72(4)
O(4)#1-Ca(1)-O(11)	73.71(4)	O(12)#2-Ca(1)-O(13)	80.42(4)
O(13)-Ca(1)-O(1)	140.30(4)	O(12)#2-Ca(1)-O(12)	71.02(4)
O(13)-Ca(1)-O(3)	81.83(4)	N(1)-Ca(1)-O(1)	65.12(4)
O(13)-Ca(1)-O(11)	121.92(4)	N(1)-Ca(1)-O(3)	63.83(4)
O(13)-Ca(1)-O(4)#1	76.11(4)	N(1)-Ca(1)-O(11)	81.50(4)
O(12)-Ca(1)-O(1)	69.28(4)	N(1)-Ca(1)-O(4)#1	86.48(4)
O(12)-Ca(1)-O(3)	79.90(4)	N(1)-Ca(1)-O(13)	143.86(4)
O(12)-Ca(1)-O(11)	137.58(4)	N(1)-Ca(1)-O(12)	108.52(4)
O(12)-Ca(1)-O(4)#1	145.71(4)	N(1)-Ca(1)-O(12)#2	135.30(4)

#1:  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; #2:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #3:  $x, -y+3/2, z-1/2$

**Table A.1.9.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for  $\{[\text{Ca}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$  ( $\text{Ca}_n$ ).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(13)-H(2O3)···O(1)#2	0.83(2)	1.88(2)	2.7034(15)	169(2)
O(13)-H(1O3)···O(3)#1	0.95(3)	1.83(3)	2.7247(17)	157(2)
O(12)-H(2O2)···O(2)#4	0.81(3)	1.99(3)	2.7916(17)	167(2)
O(12)-H(1O2)···O(13)#5	0.89(2)	2.00(2)	2.8870(17)	175(2)
O(11)-H(2O1)···O(4)#6	0.83(2)	2.01(2)	2.8287(17)	168(2)
O(11)-H(1O1)···O(2)#7	0.82(2)	1.89(2)	2.6866(17)	164(2)

#1:  $x, -y+3/2, z+1/2$ ; #2:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; #3:  $x, -y+3/2, z-1/2$ ;

#4:  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; #5:  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; #6:  $x, y, z+1$ ;

#7:  $x, -y+1/2, z+1/2$ .

**Table A.1.10.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for complex [Ca(*p*-tolterpy)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>N1</sub>** $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O).

Ca(1)-O(1)	2.3398(15)	Ca(1)-N(2)	2.5655(15)
Ca(1)-O(1)#	2.3398(15)	Ca(1)-N(2)#	2.5655(15)
Ca(1)-N(3)	2.5225(18)	Ca(1)-N(1)	2.5694(18)
Ca(1)-N(3)#	2.5225(18)	Ca(1)-N(1)#	2.5694(18)
O(1)#-Ca(1)-O(1)	90.20(8)	N(2)-Ca(1)-N(2)#	138.28(8)
N(3)-Ca(1)-O(1)	98.86(6)	N(1)#-Ca(1)-O(1)	78.62(5)
N(3)-Ca(1)-O(1)#	155.64(6)	N(1)#-Ca(1)-O(1)#	79.85(5)
N(3)#-Ca(1)-O(1)	155.64(6)	N(1)#-Ca(1)-N(3)	79.86(6)
N(3)#-Ca(1)-O(1)#	98.86(6)	N(1)#-Ca(1)-N(3)#	125.11(6)
N(3)#-Ca(1)-N(3)	82.05(8)	N(1)#-Ca(1)-N(2)#	62.82(5)
N(2)#-Ca(1)-O(1)	140.25(6)	N(1)#-Ca(1)-N(2)	130.19(5)
N(2)#-Ca(1)-O(1)#	74.57(5)	N(1)-Ca(1)-O(1)	79.85(5)
N(2)#-Ca(1)-N(3)	84.23(6)	N(1)-Ca(1)-O(1)#	78.62(5)
N(2)#-Ca(1)-N(3)#	64.11(6)	N(1)-Ca(1)-N(3)	125.11(6)
N(2)-Ca(1)-O(1)	74.57(5)	N(1)-Ca(1)-N(3)#	79.86(6)
N(2)-Ca(1)-O(1)#	140.25(6)	N(1)-Ca(1)-N(2)#	130.19(5)
N(2)-Ca(1)-N(3)	64.11(6)	N(1)-Ca(1)-N(2)	62.82(5)
N(2)-Ca(1)-N(3)#	84.23(6)	N(1)-Ca(1)-N(1)#	149.32(8)

#: -x+1, y, -z+1/2

**Table A.1.11.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for [Ca(*p*-tolterpy)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O (**Ca<sub>N1</sub>** $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(4)-H(4A) $\cdots$ O(3)2	0.87	2.00	2.790(9)	150.8

#: -x+1, y, -z+1/2

## APPENDIX

**Table A.1.12.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for complex [Ca(tpa)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>•0.36CH<sub>3</sub>OH•0.14H<sub>2</sub>O (Ca<sub>N2</sub>(OTf)<sub>2</sub>•0.36CH<sub>3</sub>OH•0.14H<sub>2</sub>O).

Ca(1)-N(3)#1	2.5671(18)	Ca(2)-N(23)	2.5637(19)
Ca(1)-N(3)	2.5671(18)	Ca(2)-N(23)#2	2.5637(19)
Ca(1)-N(4)	2.5819(18)	Ca(2)-N(24)	2.5796(19)
Ca(1)-N(4)#1	2.5819(18)	Ca(2)-N(24)#2	2.5796(19)
Ca(1)-N(1)	2.5937(18)	Ca(2)-N(22)	2.5801(19)
Ca(1)-N(1)#1	2.5937(18)	Ca(2)-N(22)#2	2.5801(19)
Ca(1)-N(2)#1	2.5939(19)	Ca(2)-N(21)	2.6323(17)
Ca(1)-N(2)	2.5939(19)	Ca(2)-N(21)#2	2.6323(17)
N(3)-Ca(1)-N(3)#1	180.00(5)	N(23)#2-Ca(2)-N(23)	180.0
N(4)-Ca(1)-N(3)#1	77.99(6)	N(24)-Ca(2)-N(23)	102.41(6)
N(4)-Ca(1)-N(3)	102.01(6)	N(24)-Ca(2)-N(23)#2	77.59(6)
N(4)#1-Ca(1)-N(3)#1	102.01(6)	N(24)#2-Ca(2)-N(23)	77.59(6)
N(4)#1-Ca(1)-N(3)	77.99(6)	N(24)#2-Ca(2)-N(23)#2	102.41(6)
N(4)#1-Ca(1)-N(4)	180.00(5)	N(24)#2-Ca(2)-N(24)	180.00(7)
N(1)-Ca(1)-N(3)#1	115.37(6)	N(22)-Ca(2)-N(23)	103.02(6)
N(1)-Ca(1)-N(3)	64.63(6)	N(22)-Ca(2)-N(23)#2	76.98(6)
N(1)-Ca(1)-N(4)	63.97(6)	N(22)-Ca(2)-N(24)	102.69(6)
N(1)-Ca(1)-N(4)#1	116.03(6)	N(22)-Ca(2)-N(24)#2	77.31(6)
N(1)#1-Ca(1)-N(3)#1	64.63(6)	N(22)#2-Ca(2)-N(23)	76.98(6)
N(1)#1-Ca(1)-N(3)	115.37(6)	N(22)#2-Ca(2)-N(23)#2	103.02(6)
N(1)#1-Ca(1)-N(4)	116.03(6)	N(22)#2-Ca(2)-N(24)	77.31(6)
N(1)#1-Ca(1)-N(4)#1	63.97(6)	N(22)#2-Ca(2)-N(24)#2	102.69(6)
N(1)#1-Ca(1)-N(1)	180.00(6)	N(22)#2-Ca(2)-N(22)	180.0
N(2)#1-Ca(1)-N(3)#1	103.04(6)	N(21)-Ca(2)-N(23)	64.71(6)
N(2)#1-Ca(1)-N(3)	76.96(6)	N(21)-Ca(2)-N(23)#2	115.29(6)
N(2)#1-Ca(1)-N(4)	77.80(6)	N(21)-Ca(2)-N(24)	64.24(5)
N(2)#1-Ca(1)-N(4)#1	102.20(6)	N(21)-Ca(2)-N(24)#2	115.76(5)
N(2)#1-Ca(1)-N(1)	116.12(6)	N(21)-Ca(2)-N(22)	64.26(6)
N(2)#1-Ca(1)-N(1)#1	63.88(6)	N(21)-Ca(2)-N(22)#2	115.74(6)
N(2)-Ca(1)-N(3)#1	76.96(6)	N(21)#2-Ca(2)-N(23)	115.29(6)
N(2)-Ca(1)-N(3)	103.04(6)	N(21)#2-Ca(2)-N(23)#2	64.71(6)
N(2)-Ca(1)-N(4)	102.20(6)	N(21)#2-Ca(2)-N(24)	115.76(5)
N(2)-Ca(1)-N(4)#1	77.80(6)	N(21)#2-Ca(2)-N(24)#2	64.24(5)
N(2)-Ca(1)-N(1)	63.88(6)	N(21)#2-Ca(2)-N(22)	115.74(6)
N(2)-Ca(1)-N(1)#1	116.12(6)	N(21)#2-Ca(2)-N(22)#2	64.26(6)
N(2)-Ca(1)-N(2)#1	180.00(6)	N(21)#2-Ca(2)-N(21)	180.000(1)

#1: -x+1, -y+1, -z+1 ; #2: -x+1, -y+1, -z+2

## A.2 – Strontium complexes

**Table A.2.1.** Crystallographic refinement data for complexes Sr(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**Sr<sub>2</sub>**); [[Sr(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·8CH<sub>3</sub>CN·2H<sub>2</sub>O (**Sr<sub>4</sub>**) and {[Sr(bzida)(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**Sr<sub>n</sub>**).

	<b>Sr<sub>2</sub></b>	<b>Sr<sub>4</sub></b>	<b>Sr<sub>n</sub></b>
CCDC reference			
Coordination sphere	N4O5	N4O5	NO7
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> SrN <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> SrN <sub>6</sub> O <sub>5.5</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> SrNO <sub>7</sub>
Formula weight	518.03	573.12	362.87
Colour, shape	Translucent colourless, prism	Translucent colourless, octahedron	Translucent colourless, plate
Crystal size, mm	0.589x0.124x0.119	0.299x0.237x0.177	0.500x0.309x0.039
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	11.0817(7)	22.8544(2)	16.4877(8)
<i>b</i> , Å	13.8416(8)	22.8544(2)	9.9859(6)
<i>c</i> , Å	13.9959(8)	19.9770(4)	8.4387(6)
$\alpha$ , deg.	90	90	90
$\beta$ , deg.	100.898(6)	90	93.129(7)
$\gamma$ , deg.	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2108.1(2)	10434.5(3)	1387.31(15)
<i>Z</i>	4	16	4
<i>T</i> , K	150(2)	150(2)	150(2)
$\rho$ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.632	1.459	1.737
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	2.609	2.114	3.917
$\theta$ range, deg.	3.296 to 30.508	3.186 to 30.504	3.163 to 30.506
No. of rflcn measured/used	12878/6379	125571/7971	8526/4198
GooF	1.033	1.045	0.997
<i>R</i> 1	0.0471	0.0482	0.0488
<i>wR</i> 2	0.0843	0.0737	0.0847

## APPENDIX

**Table A.2.2.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex [Sr(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Sr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O).

Sr(1)-O(3)	2.5077(19)	Sr(1)-N(4)	2.717(2)
Sr(1)-O(3)#1	2.5699(17)	Sr(1)-N(2)	2.731(2)
Sr(1)-O(11)	2.5788(19)	Sr(1)-N(3)	2.747(2)
Sr(1)-O(1)	2.5857(19)	Sr(1)-N(1)	2.835(2)
		Sr(1)-O(4)#1	2.962(2)
O(3)#1-Sr(1)-O(3)	66.40(7)	N(3)-Sr(1)-O(1)	59.97(6)
O(11)-Sr(1)-O(3)	75.34(7)	N(3)-Sr(1)-N(4)	88.49(7)
O(11)-Sr(1)-O(3)#1	68.62(7)	N(3)-Sr(1)-N(2)	91.00(6)
O(1)-Sr(1)-O(3)	75.22(6)	N(1)-Sr(1)-O(3)	121.63(7)
O(1)-Sr(1)-O(3)#1	86.93(6)	N(1)-Sr(1)-O(3)#1	155.35(6)
O(1)-Sr(1)-O(11)	147.41(6)	N(1)-Sr(1)-O(11)	90.12(7)
N(4)-Sr(1)-O(3)	60.94(7)	N(1)-Sr(1)-O(1)	117.31(6)
N(4)-Sr(1)-O(3)#1	120.85(7)	N(1)-Sr(1)-N(4)	60.71(7)
N(4)-Sr(1)-O(11)	73.71(7)	N(1)-Sr(1)-N(2)	60.67(7)
N(4)-Sr(1)-O(1)	103.38(7)	N(1)-Sr(1)-N(3)	59.48(6)
N(2)-Sr(1)-O(3)	148.75(6)	O(4)#1-Sr(1)-O(3)	105.74(6)
N(2)-Sr(1)-O(3)#1	99.90(6)	O(4)#1-Sr(1)-O(3)#1	45.77(6)
N(2)-Sr(1)-O(11)	73.48(7)	O(4)#1-Sr(1)-O(11)	100.18(7)
N(2)-Sr(1)-O(1)	134.07(7)	O(4)#1-Sr(1)-O(1)	74.86(7)
N(2)-Sr(1)-N(4)	111.10(8)	O(4)#1-Sr(1)-N(4)	166.16(6)
N(3)-Sr(1)-O(3)	117.59(6)	O(4)#1-Sr(1)-N(2)	78.09(7)
N(3)-Sr(1)-O(3)#1	141.15(7)	O(4)#1-Sr(1)-N(3)	101.99(6)
N(3)-Sr(1)-O(11)	149.57(7)	O(4)#1-Sr(1)-N(1)	132.57(7)

#1: -x+2, -y+1, -z+1

**Table A.2.3.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for [Sr(tpada)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Sr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(11)-H(11A)···O(1)#1	0.85	1.99	2.833(3)	172.5
O(11)-H(11B)···O(12)	0.85	1.82	2.670(3)	176.1
O(12)-H(12A)···O(13)#2	0.85	2.00	2.722(3)	142.5
O(12)-H(12B)···O(4)#3	0.85	1.83	2.669(3)	172.4
O(13)-H(13A)···O(2)#4	0.87	1.93	2.803(3)	175.3
O(13)-H(13B)···O(2)#5	0.87	1.93	2.786(3)	168.9

#1: -x+2, -y+1, -z+1 ; #2: -x+3/2, y-1/2, -z+1/2 ; #3: -x+3/2, y+1/2, -z+1/2 ;

#4: -x+3/2, y+1/2, -z+3/2 ; #5: x-1/2, -y+3/2, z-1/2.

**Table A.2.4.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex [Sr(tpada)(OH<sub>2</sub>)]<sub>4</sub>•8CH<sub>3</sub>CN•2H<sub>2</sub>O (Sr<sub>4</sub>•8CH<sub>3</sub>CN•2H<sub>2</sub>O).

Sr(1)-O(1)	2.5708(16)	Sr(1)-N(2)	2.7326(19)
Sr(1)-O(11)	2.5803(18)	Sr(1)-N(4)	2.7532(19)
Sr(1)-O(3)	2.5954(15)	Sr(1)-O(3)#1	2.7551(15)
Sr(1)-O(4)#1	2.6197(15)	Sr(1)-N(3)	2.7576(17)
		Sr(1)-N(1)	2.9134(18)
O(11)-Sr(1)-O(1)	105.13(6)	O(3)#1-Sr(1)-O(4)#1	48.86(4)
O(3)-Sr(1)-O(1)	82.19(5)	O(3)#1-Sr(1)-N(2)	82.57(5)
O(3)-Sr(1)-O(11)	73.25(6)	O(3)#1-Sr(1)-N(4)	120.38(5)
O(4)#1-Sr(1)-O(1)	110.58(5)	N(3)-Sr(1)-O(1)	97.97(5)
O(4)#1-Sr(1)-O(11)	87.35(6)	N(3)-Sr(1)-O(11)	124.51(6)
O(4)#1-Sr(1)-O(3)	159.26(5)	N(3)-Sr(1)-O(3)	60.77(5)
N(2)-Sr(1)-O(1)	61.23(5)	N(3)-Sr(1)-O(4)#1	129.83(5)
N(2)-Sr(1)-O(11)	148.43(6)	N(3)-Sr(1)-N(2)	86.71(5)
N(2)-Sr(1)-O(3)	127.30(5)	N(3)-Sr(1)-N(4)	67.50(5)
N(2)-Sr(1)-O(4)#1	73.34(5)	N(3)-Sr(1)-O(3)#1	168.97(5)
N(4)-Sr(1)-O(1)	164.90(5)	N(1)-Sr(1)-O(1)	116.19(5)
N(4)-Sr(1)-O(11)	81.33(6)	N(1)-Sr(1)-O(11)	137.47(6)
N(4)-Sr(1)-O(3)	86.79(5)	N(1)-Sr(1)-O(3)	120.45(5)
N(4)-Sr(1)-O(4)#1	83.03(5)	N(1)-Sr(1)-O(4)#1	69.64(5)
N(4)-Sr(1)-N(2)	119.54(6)	N(1)-Sr(1)-N(2)	58.37(5)
O(3)#1-Sr(1)-O(1)	74.59(5)	N(1)-Sr(1)-N(4)	61.31(5)
O(3)#1-Sr(1)-O(11)	66.01(6)	N(1)-Sr(1)-O(3)#1	114.74(5)
O(3)#1-Sr(1)-O(3)	124.81(6)	N(1)-Sr(1)-N(3)	60.79(5)

#1:  $y-3/4, -x+3/4, -z+3/4$ .**Table A.2.5.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for [Sr(tpada)(OH<sub>2</sub>)]<sub>4</sub>•8CH<sub>3</sub>CN•2H<sub>2</sub>O (Sr<sub>4</sub>•8CH<sub>3</sub>CN•2H<sub>2</sub>O).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(11)-H(11A)•••O(1)#2	0.77(3)	2.06(3)	2.830(2)	173(3)
O(11)-H(11B)•••O(1)#1	0.78(3)	2.42(3)	3.186(2)	167(3)
O(10)-H(10A)•••O(2)#3	0.83(3)	1.94(3)	2.751(2)	164(4)

#1:  $y-3/4, -x+3/4, -z+3/4$ ; #2:  $-y+3/4, x+3/4, -z+3/4$ ; #3:  $x+1/2, y, -z+1/2$ .

## APPENDIX

**Table A.2.6.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex  $\{[\text{Sr}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$  ( $\text{Sr}_n$ ).

Sr(1)-O(3)	2.521(2)	Sr(1)-O(13)	2.642(2)
Sr(1)-O(8)	2.543(2)	Sr(1)-O(12)	2.688(2)
Sr(1)-O(11)	2.565(2)	Sr(1)-O(12)#2	2.720(2)
Sr(1)-O(6)#1	2.572(2)	Sr(1)-N(1)	2.784(3)
		Sr(1)-O(8)#1	3.081(2)
O(8)-Sr(1)-O(3)	102.40(7)	O(12)#2-Sr(1)-O(6)#1	125.02(7)
O(11)-Sr(1)-O(3)	80.15(7)	O(12)#2-Sr(1)-O(13)	83.86(7)
O(11)-Sr(1)-O(8)	134.09(7)	O(12)#2-Sr(1)-O(12)	72.74(8)
O(6)#1-Sr(1)-O(3)	142.05(8)	N(1)-Sr(1)-O(3)	62.67(7)
O(6)#1-Sr(1)-O(8)	77.24(7)	N(1)-Sr(1)-O(8)	61.83(7)
O(6)#1-Sr(1)-O(11)	74.37(7)	N(1)-Sr(1)-O(11)	80.51(7)
O(13)-Sr(1)-O(3)	138.85(7)	N(1)-Sr(1)-O(6)#1	85.48(7)
O(13)-Sr(1)-O(8)	82.73(7)	N(1)-Sr(1)-O(13)	143.75(7)
O(13)-Sr(1)-O(11)	125.19(7)	N(1)-Sr(1)-O(12)	104.25(8)
O(13)-Sr(1)-O(6)#1	79.09(7)	N(1)-Sr(1)-O(12)#2	131.06(8)
O(12)-Sr(1)-O(3)	67.39(8)	O(8)#1-Sr(1)-O(3)	145.21(6)
O(12)-Sr(1)-O(8)	78.82(7)	O(8)#1-Sr(1)-O(8)	111.28(4)
O(12)-Sr(1)-O(11)	139.12(7)	O(8)#1-Sr(1)-O(11)	70.40(7)
O(12)-Sr(1)-O(6)#1	145.75(8)	O(8)#1-Sr(1)-O(6)#1	45.03(6)
O(12)-Sr(1)-O(13)	73.88(8)	O(8)#1-Sr(1)-O(13)	57.08(7)
O(12)#2-Sr(1)-O(3)	72.10(7)	O(8)#1-Sr(1)-O(12)	126.77(7)
O(12)#2-Sr(1)-O(8)	150.95(7)	O(8)#1-Sr(1)-O(12)#2	82.13(7)
O(12)#2-Sr(1)-O(11)	74.12(7)	O(8)#1-Sr(1)-N(1)	127.09(7)

#1:  $x, -y+3/2, z-1/2$  ; #2:  $-x+1, -y+1, -z$

**Table A.2.7.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for  $\{[\text{Sr}(\text{bzida})(\text{OH}_2)_3]_2\}_n$  ( $\text{Sr}_n$ ).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(13)-H(13A)···O(3)#1	0.85	1.88	2.713(3)	168.0
O(11)-H(11A)···O(6)#2	0.85	1.94	2.778(3)	167.0
O(12)-H(12A)···O(1)#3	0.82(5)	1.92(5)	2.728(3)	166(4)
O(12)-H(12B)···O(13)#4	0.82(4)	2.04(4)	2.852(3)	173(4)

#1:  $-x+1, -y+1, -z$  ; #2:  $x, y, z-1$  ; #3:  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$  ; #4:  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ .

B. Heteronuclear Mn<sup>II</sup>-Ca - Chapter III

**Table B.1.** Crystallographic refinement data for complexes [Mn<sup>II</sup>(Htpaa)]·7H<sub>2</sub>O (**MnH**·7H<sub>2</sub>O) ;  
 [{Mn(tpaa)}<sub>2</sub>{Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(μ-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>[Mn(tpaa)]<sub>2</sub>·25H<sub>2</sub>O (**Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn**·25H<sub>2</sub>O) and  
 [Mn(tpada)ClCa(OH<sub>2</sub>)<sub>2.67</sub>(MeOH)<sub>2.33</sub>]Cl·1.67CH<sub>3</sub>OH·0.84H<sub>2</sub>O (**MnCa(Cl)**·1.67CH<sub>3</sub>OH·0.84H<sub>2</sub>O).

	<b>MnH</b>	<b>Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn</b>	<b>MnCaCl</b>
CCDC reference		995927	995924
Coordination sphere	N4O3	N4O7 (Mn) ; O8 (Ca)	N4O2Cl (Mn) ; O7 (Ca)
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> CaMn <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>30.50</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> CaCl <sub>2</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>11.5</sub>
Formula weight	601.43	1321.99	733.51
Colour, shape	Colourless, block	Colourless, block	Light yellow, plate
Crystal size, mm	0.57x0.38x0.17	0.59x0.38x0.23	0.32x0.15x0.05
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> - <i>1</i>	<i>P</i> - <i>1</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> , Å	7.4693(3)	13.6565(4)	8.7202(2)
<i>b</i> , Å	13.2846(4)	15.3462(5)	14.6163(3)
<i>c</i> , Å	14.4439(4)	15.7441(5)	13.0992(3)
α, deg.	72.336(3)	70.109(3)	90.00
β, deg.	84.083(3)	70.736(3)	93.324(2)
γ, deg.	90.506(3)	72.793(3)	90.00
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1357.16(8)	2865.69(18)	1666.79(6)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>T</i> , K	150(2)	150(2)	150(2)
ρ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.472	1.532	1.462
μ, mm <sup>-1</sup>	0.557	0.628	0.770
θ range, deg.	3.38 to 28.28	3.43 to 28.28	3.41 to 30.51
No. of rflcn measured/used	14296/6691	22657/14155	18389/10046
GooF	1.040	1.030	1.037
<i>R</i> 1	0.0493	0.0607	0.0511
<i>wR</i> 2	0.1184	0.1449	0.0775



## APPENDIX

**Table B.2.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for complex [Mn(Htpaa)]·7H<sub>2</sub>O (**MnH·7H<sub>2</sub>O**).

Mn(1)-N(1)	2.523(2)	Mn(1)-O(1)	2.3069(18)
Mn(1)-N(2)	2.240(2)	Mn(1)-O(11)	2.2237(17)
Mn(1)-N(3)	2.226(2)	Mn(1)-O(21)	2.3139(18)
Mn(1)-N(4)	2.233(2)		
C(7)-O(1)	1.238(3)	C(7)-O(2)	1.284(3)
C(17)-O(11)	1.262(3)	C(17)-O(12)	1.244(3)
C(27)-O(21)	1.226(3)	C(27)-O(22)	1.280(3)
N(1)-Mn(1)-N(2)	67.74(7)	N(3)-Mn(1)-N(2)	104.71(7)
N(1)-Mn(1)-N(3)	67.97(7)	N(3)-Mn(1)-N(4)	110.53(8)
N(1)-Mn(1)-N(4)	68.21(7)	N(3)-Mn(1)-O(1)	96.45(7)
N(1)-Mn(1)-O(1)	129.72(7)	N(3)-Mn(1)-O(21)	155.13(7)
N(1)-Mn(1)-O(11)	128.56(7)	N(4)-Mn(1)-N(2)	105.08(8)
N(1)-Mn(1)-O(21)	130.93(7)	N(4)-Mn(1)-O(1)	152.58(7)
O(11)-Mn(1)-N(2)	155.40(7)	N(4)-Mn(1)-O(21)	71.13(7)
O(11)-Mn(1)-N(3)	71.72(7)	N(2)-Mn(1)-O(1)	71.31(7)
O(11)-Mn(1)-N(4)	98.76(7)	N(2)-Mn(1)-O(21)	98.45(7)
O(11)-Mn(1)-O(1)	84.74(6)	O(1)-Mn(1)-O(21)	82.37(7)
O(11)-Mn(1)-O(21)	83.45(7)		

**Table B.3.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for the anionic unit [Mn(tpaa)]<sup>-</sup> of [{Mn(tpaa)}<sub>2</sub>{Ca(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>(μ-OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>[Mn(tpaa)]<sub>2</sub>·25H<sub>2</sub>O (**Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn·25H<sub>2</sub>O**).

Mn(1)-O(1)	2.233(2)	Mn(1)-N(2)	2.251(3)
Mn(1)-O(3)	2.260(2)	Mn(1)-N(3)	2.262(3)
Mn(1)-O(5)	2.251(2)	Mn(1)-N(4)	2.287(3)
		Mn(1)-N(1)	2.612(2)
C(7)-O(1)	1.264(4)	C(14)-O(4)	1.255(4)
C(7)-O(2)	1.246(4)	C(21)-O(5)	1.250(4)
C(14)-O(3)	1.254(4)	C(21)-O(6)	1.249(4)
O(5)-Mn(1)-O(1)	83.15(9)	N(3)-Mn(1)-N(2)	107.00(10)
N(2)-Mn(1)-O(1)	72.32(9)	N(3)-Mn(1)-O(3)	71.54(9)
N(2)-Mn(1)-O(5)	101.27(9)	N(4)-Mn(1)-O(1)	153.22(10)
O(3)-Mn(1)-O(1)	82.41(8)	N(4)-Mn(1)-O(5)	70.98(9)
O(3)-Mn(1)-O(5)	81.86(9)	N(4)-Mn(1)-N(2)	105.45(10)
O(3)-Mn(1)-N(2)	153.85(9)	N(4)-Mn(1)-O(3)	100.13(9)
N(3)-Mn(1)-O(1)	102.57(9)	N(4)-Mn(1)-N(3)	103.49(10)
N(3)-Mn(1)-O(5)	151.58(10)		

**Table B.4.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for the cationic unit  $[\{\text{Mn}(\text{tpaa})\}_2\{\text{Ca}(\text{OH}_2)_5(\mu\text{-OH}_2)\}_2]^{2+}$  of  $[\{\text{Mn}(\text{tpaa})\}_2\{\text{Ca}(\text{OH}_2)_5(\mu\text{-OH}_2)\}_2][\text{Mn}(\text{tpaa})_2\cdot 25\text{H}_2\text{O} (\text{Mn}_2\text{Ca}_2\cdot 2\text{Mn}\cdot 25\text{H}_2\text{O})$ .

Mn(2)-O(31)	2.257(2)	Ca(1)-O(32)	2.428(3)
Mn(2)-O(33)	2.226(2)	Ca(1)-O(61)	2.472(3)
Mn(2)-O(35)	2.230(2)	Ca(1)-O(62)	2.470(3)
Mn(2)-N(32)	2.297(3)	Ca(1)-O(63)	2.476(3)
Mn(2)-N(33)	2.307(3)	Ca(1)-O(64)	2.427(2)
Mn(2)-N(34)	2.323(3)	Ca(1)-O(65)	2.487(3)
Mn(2)-N(31)	2.627(2)	Ca(1)-O(66)	2.482(2)
		Ca(1)-O(66)#	2.530(2)
C(37)-O(31)	1.270(4)	C(44)-O(34)	1.246(4)
C(37)-O(32)	1.239(4)	C(51)-O(35)	1.248(5)
C(44)-O(33)	1.264(4)	C(51)-O(36)	1.253(4)
O(35)-Mn(2)-O(33)	81.83(10)	O(63)-Ca(1)-O(64)	143.72(9)
O(31)-Mn(2)-O(33)	81.28(9)	O(63)-Ca(1)-O(32)	79.24(10)
O(31)-Mn(2)-O(35)	78.60(9)	O(63)-Ca(1)-O(62)	109.05(10)
N(32)-Mn(2)-O(33)	106.49(10)	O(63)-Ca(1)-O(61)	71.14(9)
N(32)-Mn(2)-O(35)	146.47(10)	O(65)-Ca(1)-O(64)	140.72(9)
N(32)-Mn(2)-O(31)	70.96(9)	O(65)-Ca(1)-O(32)	142.94(9)
N(33)-Mn(2)-O(33)	70.79(10)	O(65)-Ca(1)-O(62)	73.27(9)
N(33)-Mn(2)-O(35)	106.38(10)	O(65)-Ca(1)-O(61)	117.90(10)
N(33)-Mn(2)-O(31)	150.31(9)	O(65)-Ca(1)-O(63)	73.83(9)
N(33)-Mn(2)-N(32)	107.02(10)	O(66)-Ca(1)-O(64)	74.59(8)
N(34)-Mn(2)-O(33)	150.28(10)	O(66)-Ca(1)-O(32)	118.90(9)
N(34)-Mn(2)-O(35)	71.33(10)	O(66)-Ca(1)-O(62)	78.32(9)
N(34)-Mn(2)-O(31)	104.95(9)	O(66)-Ca(1)-O(61)	144.05(9)
N(34)-Mn(2)-N(32)	102.96(10)	O(66)-Ca(1)-O(63)	140.77(9)
N(34)-Mn(2)-N(33)	104.31(10)	O(66)-Ca(1)-O(65)	72.32(9)
		O(66)#-Ca(1)-O(64)	114.75(9)
O(32)-Ca(1)-O(64)	73.03(9)	O(66)#-Ca(1)-O(32)	75.92(8)
O(62)-Ca(1)-O(64)	79.87(9)	O(66)#-Ca(1)-O(62)	141.87(9)
O(62)-Ca(1)-O(32)	141.25(9)	O(66)#-Ca(1)-O(61)	141.93(9)
O(61)-Ca(1)-O(64)	79.39(9)	O(66)#-Ca(1)-O(63)	79.56(9)
O(61)-Ca(1)-O(32)	75.18(9)	O(66)#-Ca(1)-O(65)	74.55(9)
O(61)-Ca(1)-O(62)	72.98(6)	O(66)#-Ca(1)-O(66)	72.83(9)

#: -x, -y, -z+1

## APPENDIX

**Table B.5.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for complex  $[\{\text{Mn}(\text{tpaa})\}_2\{\text{Ca}(\text{OH}_2)_5(\mu\text{-OH}_2)_2\}][\text{Mn}(\text{tpaa})]_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (**Mn<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>·2Mn·25H<sub>2</sub>O**).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(61)-H(61A)···O(82) #2	0.88	2.06	2.937(6)	175
O(62)-H(62A)···O(82) #2	0.87	2.12	2.941(6)	156.8
O(62)-H(62B)···O(76)	0.87	2.25	3.094(5)	165.1
O(63)-H(63A)···O(79) #2	0.88	2.01	2.829(4)	154.2
O(64)-H(64A)···O(76)	0.89	1.99	2.860(5)	165.5
O(64)-H(64B)···O(1)	0.89	2.06	2.889(3)	156.2
O(65)-H(65A)···O(4) #3	0.87	2.38	3.107(4)	141.7
O(65)-H(65B)···O(33) #3	0.87	2.28	2.775(4)	115.9
O(66)-H(66A)···O(31) #3	0.90(5)	1.84(5)	2.728(3)	166(4)
O(66)-H(66B)···O(79) #1	0.76(5)	2.01(5)	2.772(4)	178(5)
O(72)-H(72A)···O(6) #4	0.87	1.93	2.773(5)	164.7
O(72)-H(72B)···O(73) #5	0.87	2.03	2.805(6)	148.1
O(73)-H(73A)···O(75) #5	0.87	2.19	2.803(6)	127.4
O(73)-H(73B)···O(74)	0.87	1.89	2.746(7)	167.4
O(74)-H(74A)···O(75)	0.87	2.14	2.863(7)	139.9
O(74)-H(74B)···O(80)	0.87	1.84	2.692(6)	165.9
O(75)-H(75A)···O(34) #6	0.87	2.3	2.831(5)	119.5
O(76)-H(76A)···O(78)	0.87	2.21	3.020(6)	155.2
O(76)-H(76B)···O(36) #3	0.87	1.95	2.708(5)	144
O(77)-H(77A)···O(2)	0.87	2.34	2.888(5)	120.7
O(77)-H(77A)···O(83) #7	0.87	2.19	2.728(11)	119.6
O(77)-H(77B)···O(84) #2	0.87	2.05	2.586(17)	119.0
O(78)-H(78A)···O(3)	0.87	1.93	2.776(4)	164
O(79)-H(79A)···O(71)	0.87	1.93	2.785(4)	168.0
O(79)-H(79B)···O(4) #6	0.87	1.85	2.713(4)	169.4
O(80)-H(80A)···O(4) #6	0.87	2.14	2.933(5)	151.6
O(80)-H(80B)···O(81)	0.87	1.91	2.762(6)	168.0
O(81)-H(81A)···O(71)	0.87	1.99	2.820(5)	157.9
O(81)-H(81B)···O(6) #8	0.87	1.97	2.776(5)	154.5
O(82)-H(82A)···O(72)	0.87	2.28	3.058(7)	149.3
O(83)-H(83C)···O(5) #4	0.87	1.98	2.820(10)	160.9
O(83)-H(83D)···O(77) #4	0.87	1.87	2.728(11)	167.6
O(83B)-H(83A)···O(72)	0.87	2.13	2.973(12)	163.1
O(83B)-H(83A)···O(84)	0.87	2.10	2.57(2)	113.2
O(84)-H(84A)···O(72)	0.87	2.02	2.520(19)	115.9
O(84)-H(84A)···O(83B)	0.87	2.12	2.57(2)	111.4

#1 : -1+x, +y, +z ; #2 : 1-x, -y, 1-z ; #3 : -x, -y, 1-z ;

#4 : +x, +y, 1+z ; #5 1-x, 1-y, 1-z ; #6 : 1+x, +y, +z ;

#7 : +x, +y, -1+z ; #8 : 1-x, 1-y, -z.

**Table B.6.** Selected bond lengths (Å) and angles (deg) for complex [Mn(tpada)ClCa(OH<sub>2</sub>)<sub>2.67</sub>(MeOH)<sub>2.33</sub>]Cl·1.67MeOH·0.84H<sub>2</sub>O (**MnCa**(Cl)·1.67CH<sub>3</sub>OH·0.84H<sub>2</sub>O).

Mn(1)-N(2)	2.226(2)	Ca(1)-O(23)	2.337(3)
Mn(1)-N(3)	2.245(2)	Ca(1)-O(26)	2.355(2)
Mn(1)-O(1)	2.2646(19)	Ca(1)-O(22)	2.364(2)
Mn(1)-N(4)	2.269(2)	Ca(1)-O(25)	2.381(2)
Mn(1)-O(3)	2.280(2)	Ca(1)-O(21)	2.410(2)
Mn(1)-N(1)	2.466(2)	Ca(1)-O(1)	2.465(2)
Mn(1)-Cl(1)	2.5256(8)	Ca(1)-O(3)	2.4810(19)
C(7)-O(1)	1.279(3)	C(14)-O(3)	1.268(3)
C(7)-O(2)	1.239(3)	C(14)-O(4)	1.247(3)
N(3)-Mn(1)-N(2)	140.35(9)	O(26)-Ca(1)-O(23)	134.86(10)
O(1)-Mn(1)-N(2)	72.42(8)	O(22)-Ca(1)-O(23)	81.90(10)
O(1)-Mn(1)-N(3)	146.84(8)	O(22)-Ca(1)-O(26)	82.84(9)
N(4)-Mn(1)-N(2)	90.86(9)	O(25)-Ca(1)-O(23)	74.56(11)
N(4)-Mn(1)-N(3)	82.56(8)	O(25)-Ca(1)-O(26)	73.42(9)
N(4)-Mn(1)-O(1)	94.36(7)	O(25)-Ca(1)-O(22)	113.83(9)
O(3)-Mn(1)-N(2)	147.83(8)	O(21)-Ca(1)-O(23)	105.47(9)
O(3)-Mn(1)-N(3)	71.50(8)	O(21)-Ca(1)-O(26)	99.60(8)
O(3)-Mn(1)-O(1)	75.48(7)	O(21)-Ca(1)-O(22)	165.58(8)
O(3)-Mn(1)-N(4)	89.54(8)	O(21)-Ca(1)-O(25)	80.34(9)
N(1)-Mn(1)-N(2)	69.92(8)	O(1)-Ca(1)-O(23)	141.57(9)
N(1)-Mn(1)-N(3)	70.68(8)	O(1)-Ca(1)-O(26)	78.37(8)
N(1)-Mn(1)-O(1)	140.21(7)	O(1)-Ca(1)-O(22)	85.08(7)
N(1)-Mn(1)-N(4)	74.03(8)	O(1)-Ca(1)-O(25)	143.16(8)
N(1)-Mn(1)-O(3)	140.28(8)	O(1)-Ca(1)-O(21)	81.54(7)
Cl(1)-Mn(1)-N(2)	88.11(6)	O(3)-Ca(1)-O(23)	76.72(9)
Cl(1)-Mn(1)-N(3)	91.25(6)	O(3)-Ca(1)-O(26)	146.81(8)
Cl(1)-Mn(1)-O(1)	95.78(5)	O(3)-Ca(1)-O(22)	94.53(8)
Cl(1)-Mn(1)-N(4)	168.98(6)	O(3)-Ca(1)-O(25)	135.63(8)
Cl(1)-Mn(1)-O(3)	97.17(5)	O(3)-Ca(1)-O(21)	75.59(7)
Cl(1)-Mn(1)-N(1)	95.34(6)	O(3)-Ca(1)-O(1)	68.44(6)

## APPENDIX

**Table B.7.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for complex [Mn(tpada)ClCa(OH<sub>2</sub>)<sub>2.67</sub>(MeOH)<sub>2.33</sub>]Cl·1.67MeOH·0.84H<sub>2</sub>O (**MnCa**(Cl)·1.67CH<sub>3</sub>OH·0.84H<sub>2</sub>O).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(21)-H(10)···Cl(1)	0.80(4)	2.31(4)	3.100(2)	169(4)
O(22)-H(20)···Cl(2) #1	0.83(4)	2.28(4)	3.057(2)	156(3)
O(23)-H(103)···O(4)	0.82(6)	1.84(6)	2.657(4)	169(6)
O(23)-H(203)···O(24)	0.67(7)	2.10(8)	2.691(5)	149(8)
O(24)-H(40)···O(32) #1	0.84	1.89	2.707(6)	163.0
O(24)-H(40)···O(33) #1	0.84	2.59	3.34(2)	149.2
O(25)-H(105)···O(31) #2	0.90(4)	1.80(4)	2.698(4)	176(4)
O(25)-H(205)···Cl(2) #3	0.80(3)	2.32(3)	3.124(3)	175(3)
O(26)-H(106)···Cl(2) #3	0.90(5)	2.29(5)	3.154(3)	162(4)
O(26)-H(206)···O(2)	0.82(3)	1.90(3)	2.668(3)	154(3)
O(31)-H(310)···O(4) #4	0.89(5)	1.87(5)	2.734(4)	164(4)

#1: -x+1, y+1/2, -z ; #2: x-1, y+1, z ; #3: x, y+1, z ; #4: -x+1, y-1/2, -z

## C. $Mn^{II}_3M'$ ( $M' = Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ ) and $M_3M$ ( $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}$ ) metallamacrocyclic complexes - Chapter IV

### C.1 – $Mn^{II}_3M'$ 12-MC-3 metallacrown complexes

**Table C.1.1.** Crystallographic refinement data for complexes  $\{[Mn^{II}(tpada)]_3Mn^{II}\}(ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN$  ( $Mn^{II}_3Mn^{II}(ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN$ ) and  $\{[Mn^{II}(tpada)]_3Li^+_2\}_2(ClO_4)_4 \cdot xCH_3CN$  ( $\{Mn^{II}_3Li_2\}_2(ClO_4)_4 \cdot xCH_3CN$ )

	$Mn^{II}_3Mn^{II}(ClO_4)_2$	$\{Mn^{II}_3Li_2\}_2(ClO_4)_4$
CCDC reference		
Coordination sphere	N4O3 ; O6	N4O3 (Mn) ; O6/O4 (Li)
Empirical formula	$C_{64}H_{54}Cl_2Mn_4N_{14}O_{20}$	
Formula weight	1629.87	
Colour, shape	Light yellow, block	
Crystal size, mm	0.4325 x 0.3271 x 0.2097	
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	$P 2_1 2_1 2_1$	$I b a m$
$a$ , Å	12.2514(4)	28.0160(8)
$b$ , Å	21.3469(7)	36.7047(12)
$c$ , Å	25.8718(7)	60.8184(19)
$\alpha$ , deg.	90	90
$\beta$ , deg.	90	90
$\gamma$ , deg.	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	6766.2(4)	62540.7
$Z$	4	
$T$ , K	150(2)	
$\rho$ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.600	
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.894	
$\theta$ range, deg.	2.064 to 26.369	
No. of rflcn measured/used	31008/13840	
GooF	1.033	
$R1$	0.0573	
$wR2$	0.1135	

## APPENDIX

**Table C.1.2.** Crystallographic refinement data for complexes  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Ca}^{\text{II}}(\text{OH}_2)\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.75\text{EtOAc}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.75\text{EtOAc}$ ) and  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Sr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)\}_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1.5\text{EtOAc} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$  ( $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2(\text{PF}_6)_4$ ).

	$\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$	$\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2(\text{PF}_6)_4$
CCDC reference		
Coordination	N4O3 (Mn) ; O7 (Ca)	N4O3 (Mn) ; O9 (Sr)
Empirical formula	$\text{C}_{67.50}\text{H}_{62.42}\text{CaF}_{12}\text{Mn}_3\text{N}_{12.25}\text{O}_{16.50}\text{P}_2$	$\text{C}_{128}\text{H}_{121.25}\text{F}_{24}\text{Mn}_6\text{N}_{24}\text{O}_{31.62}\text{P}_4\text{Sr}_2$
Formula weight	1804.05	3586.49
Colour, shape	Light yellow, block	Light yellow, needle
Crystal size, mm	0.392 x 0.259 x 0.055	0.3632 x 0.0719 x 0.0676
Crystal system	Monoclinic	Tetragonal
Space group	$P 2_1/a$	$I 41/a$
$a$ , Å	17.365(2)	56.4175(14)
$b$ , Å	25.185(2)	56.4175(14)
$c$ , Å	18.697(6)	18.2195(7)
$\alpha$ , deg.	90	90
$\beta$ , deg.	97.30(2)	90
$\gamma$ , deg.	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	8111(3)	57991(4)
$Z$	4	16
$T$ , K	150(2)	150(2)
$\rho$ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.477	1.643
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.660	1.392
$\theta$ range, deg.	3.017 to 26.372	1.861 to 26.372
No. of rflcn measured/used	17975/17975	196168/29635
GooF	0.740	1.021
$R1$	0.0866	0.0798
$wR2$	0.1976	0.1843

**Table C.1.3.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Mn}^{\text{II}}\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Mn(1)-N(3)	2.210(5)	Mn(2)-O(2)	2.173(5)	Mn(3)-N(43)	2.188(6)
Mn(1)-O(42)	2.214(5)	Mn(2)-N(23)	2.196(6)	Mn(3)-O(22)	2.214(5)
Mn(1)-N(2)	2.224(6)	Mn(2)-O(21)	2.243(5)	Mn(3)-O(41)	2.232(5)
Mn(1)-O(1)	2.244(4)	Mn(2)-O(23)	2.263(5)	Mn(3)-N(42)	2.248(6)
Mn(1)-N(4)	2.245(6)	Mn(2)-N(22)	2.264(6)	Mn(3)-O(43)	2.279(5)
Mn(1)-O(3)	2.279(5)	Mn(2)-N(24)	2.270(6)	Mn(3)-N(44)	2.293(6)
Mn(1)-N(1)	2.426(5)	Mn(2)-N(21)	2.439(6)	Mn(3)-N(41)	2.437(6)
N(3)-Mn(1)-O(42)	84.9(2)	O(2)-Mn(2)-N(23)	88.9(2)	N(43)-Mn(3)-O(22)	86.4(2)
N(3)-Mn(1)-N(2)	142.3(2)	O(2)-Mn(2)-O(21)	89.40(18)	N(43)-Mn(3)-O(41)	145.6(2)
O(42)-Mn(1)-N(2)	89.5(2)	N(23)-Mn(2)-O(21)	147.0(2)	O(22)-Mn(3)-O(41)	90.84(18)
N(3)-Mn(1)-O(1)	145.53(19)	O(2)-Mn(2)-O(23)	96.65(18)	N(43)-Mn(3)-N(42)	142.4(2)
O(42)-Mn(1)-O(1)	90.72(17)	N(23)-Mn(2)-O(23)	72.9(2)	O(22)-Mn(3)-N(42)	86.9(2)
N(2)-Mn(1)-O(1)	71.58(19)	O(21)-Mn(2)-O(23)	74.50(17)	O(41)-Mn(3)-N(42)	71.45(19)
N(3)-Mn(1)-N(4)	94.4(2)	O(2)-Mn(2)-N(22)	89.1(2)	N(43)-Mn(3)-O(43)	72.3(2)
O(42)-Mn(1)-N(4)	170.99(19)	N(23)-Mn(2)-N(22)	141.6(2)	O(22)-Mn(3)-O(43)	99.51(18)
N(2)-Mn(1)-N(4)	85.6(2)	O(21)-Mn(2)-N(22)	71.40(19)	O(41)-Mn(3)-O(43)	74.33(17)
O(1)-Mn(1)-N(4)	94.83(19)	O(23)-Mn(2)-N(22)	145.3(2)	N(42)-Mn(3)-O(43)	145.26(19)
N(3)-Mn(1)-O(3)	72.25(18)	O(2)-Mn(2)-N(24)	169.1(2)	N(43)-Mn(3)-N(44)	94.2(2)
O(42)-Mn(1)-O(3)	97.50(18)	N(23)-Mn(2)-N(24)	96.2(2)	O(22)-Mn(3)-N(44)	165.8(2)
N(2)-Mn(1)-O(3)	145.41(19)	O(21)-Mn(2)-N(24)	91.54(19)	O(41)-Mn(3)-N(44)	96.6(2)
O(1)-Mn(1)-O(3)	74.48(17)	O(23)-Mn(2)-N(24)	94.1(2)	N(42)-Mn(3)-N(44)	84.0(2)
N(4)-Mn(1)-O(3)	90.84(19)	N(22)-Mn(2)-N(24)	80.9(2)	O(43)-Mn(3)-N(44)	94.2(2)
N(3)-Mn(1)-N(1)	71.6(2)	O(2)-Mn(2)-N(21)	97.4(2)	N(43)-Mn(3)-N(41)	71.9(2)
O(42)-Mn(1)-N(1)	95.67(19)	N(23)-Mn(2)-N(21)	71.2(2)	O(22)-Mn(3)-N(41)	92.0(2)
N(2)-Mn(1)-N(1)	71.9(2)	O(21)-Mn(2)-N(21)	141.6(2)	O(41)-Mn(3)-N(41)	142.5(2)
O(1)-Mn(1)-N(1)	142.8(2)	O(23)-Mn(2)-N(21)	141.1(2)	N(42)-Mn(3)-N(41)	71.4(2)
N(4)-Mn(1)-N(1)	75.6(2)	N(22)-Mn(2)-N(21)	71.0(2)	O(43)-Mn(3)-N(41)	141.5(2)
O(3)-Mn(1)-N(1)	140.09(19)	N(24)-Mn(2)-N(21)	75.3(2)	N(44)-Mn(3)-N(41)	74.7(2)



## APPENDIX

---

**Table C.1.4.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Mn}^{\text{II}}\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Mn(4)-O(43)	2.117(5)
Mn(4)-O(23)	2.138(5)
Mn(4)-O(3)	2.158(5)
Mn(4)-O(1)	2.235(5)
Mn(4)-O(41)	2.282(4)
Mn(4)-O(21)	2.283(5)
<hr/>	
O(43)-Mn(4)-O(23)	112.76(18)
O(43)-Mn(4)-O(3)	109.12(18)
O(23)-Mn(4)-O(3)	113.16(19)
O(43)-Mn(4)-O(1)	157.83(18)
O(23)-Mn(4)-O(1)	82.38(17)
O(3)-Mn(4)-O(1)	77.09(17)
O(43)-Mn(4)-O(41)	76.48(17)
O(23)-Mn(4)-O(41)	156.53(19)
O(3)-Mn(4)-O(41)	81.72(17)
O(1)-Mn(4)-O(41)	83.63(18)
O(43)-Mn(4)-O(21)	83.64(18)
O(23)-Mn(4)-O(21)	76.07(17)
O(3)-Mn(4)-O(21)	157.84(18)
O(1)-Mn(4)-O(21)	84.62(17)
O(41)-Mn(4)-O(21)	83.94(17)

**Table C.1.7.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Ca}^{\text{II}}(\text{OH}_2)\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.75\text{EtOAc}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.75\text{EtOAc}$ ).

Mn(1)-O(42)	2.174(4)	Mn(2)-O(23)	2.168(3)	Mn(3)-O(22)	2.194(4)
Mn(1)-O(3)	2.210(3)	Mn(2)-O(2)	2.188(3)	Mn(3)-N(43)	2.220(4)
Mn(1)-N(3)	2.223(5)	Mn(2)-N(23)	2.220(5)	Mn(3)-N(44)	2.224(6)
Mn(1)-N(2)	2.255(5)	Mn(2)-N(22)	2.242(4)	Mn(3)-N(42)	2.239(5)
Mn(1)-N(4)	2.266(5)	Mn(2)-N(24)	2.293(5)	Mn(3)-O(43)	2.250(4)
Mn(1)-O(1)	2.278(4)	Mn(2)-O(21)	2.294(4)	Mn(3)-O(41)	2.262(4)
Mn(1)-N(1)	2.445(4)	Mn(2)-N(21)	2.463(5)	Mn(3)-N(41)	2.464(5)
Mn(1)-Ca(1)	3.6147(12)	Mn(2)-Ca(1)	3.6638(18)	Mn(3)-Ca(1)	3.6744(16)
O(42)-Mn(1)-O(3)	96.27(14)	O(23)-Mn(2)-O(2)	90.52(13)	O(22)-Mn(3)-N(43)	88.84(17)
O(42)-Mn(1)-N(3)	88.83(17)	O(23)-Mn(2)-N(23)	73.41(16)	O(22)-Mn(3)-N(44)	176.57(19)
O(3)-Mn(1)-N(3)	72.23(16)	O(2)-Mn(2)-N(23)	87.81(15)	N(43)-Mn(3)-N(44)	92.19(19)
O(42)-Mn(1)-N(2)	86.74(16)	O(23)-Mn(2)-N(22)	147.04(16)	O(22)-Mn(3)-N(42)	88.89(17)
O(3)-Mn(1)-N(2)	148.07(16)	O(2)-Mn(2)-N(22)	91.21(14)	N(43)-Mn(3)-N(42)	139.38(18)
N(3)-Mn(1)-N(2)	139.70(17)	N(23)-Mn(2)-N(22)	139.54(18)	N(44)-Mn(3)-N(42)	88.19(19)
O(42)-Mn(1)-N(4)	166.86(16)	O(23)-Mn(2)-N(24)	88.03(15)	O(22)-Mn(3)-O(43)	91.28(15)
O(3)-Mn(1)-N(4)	96.49(15)	O(2)-Mn(2)-N(24)	171.47(16)	N(43)-Mn(3)-O(43)	72.36(16)
N(3)-Mn(1)-N(4)	98.07(17)	N(23)-Mn(2)-N(24)	83.72(17)	N(44)-Mn(3)-O(43)	92.15(18)
N(2)-Mn(1)-N(4)	80.76(17)	N(22)-Mn(2)-N(24)	94.58(16)	N(42)-Mn(3)-O(43)	148.25(15)
O(42)-Mn(1)-O(1)	86.51(14)	O(23)-Mn(2)-O(21)	75.49(14)	O(22)-Mn(3)-O(41)	89.29(14)
O(3)-Mn(1)-O(1)	77.19(13)	O(2)-Mn(2)-O(21)	89.30(14)	N(43)-Mn(3)-O(41)	149.54(18)
N(3)-Mn(1)-O(1)	148.34(15)	N(23)-Mn(2)-O(21)	148.73(15)	N(44)-Mn(3)-O(41)	91.47(16)
N(2)-Mn(1)-O(1)	71.26(14)	N(22)-Mn(2)-O(21)	71.63(15)	N(42)-Mn(3)-O(41)	70.95(16)
N(4)-Mn(1)-O(1)	93.25(15)	N(24)-Mn(2)-O(21)	98.46(15)	O(43)-Mn(3)-O(41)	77.30(13)
O(42)-Mn(1)-N(1)	97.81(16)	O(23)-Mn(2)-N(21)	141.17(17)	O(22)-Mn(3)-N(41)	101.86(17)
O(3)-Mn(1)-N(1)	139.29(16)	O(2)-Mn(2)-N(21)	102.22(15)	N(43)-Mn(3)-N(41)	70.33(19)
N(3)-Mn(1)-N(1)	70.08(17)	N(23)-Mn(2)-N(21)	70.65(17)	N(44)-Mn(3)-N(41)	75.44(19)
N(2)-Mn(1)-N(1)	70.91(16)	N(22)-Mn(2)-N(21)	70.08(18)	N(42)-Mn(3)-N(41)	70.51(17)
N(4)-Mn(1)-N(1)	74.33(17)	N(24)-Mn(2)-N(21)	74.02(16)	O(43)-Mn(3)-N(41)	139.98(16)
O(1)-Mn(1)-N(1)	141.57(15)	O(21)-Mn(2)-N(21)	140.10(15)	O(41)-Mn(3)-N(41)	139.52(17)
O(42)-Mn(1)-Ca(1)	80.42(10)	O(23)-Mn(2)-Ca(1)	37.77(11)	O(22)-Mn(3)-Ca(1)	78.66(11)
O(3)-Mn(1)-Ca(1)	38.84(9)	O(2)-Mn(2)-Ca(1)	77.85(10)	N(43)-Mn(3)-Ca(1)	109.41(15)
N(3)-Mn(1)-Ca(1)	107.11(12)	N(23)-Mn(2)-Ca(1)	108.28(13)	N(44)-Mn(3)-Ca(1)	104.05(14)
N(2)-Mn(1)-Ca(1)	111.55(11)	N(22)-Mn(2)-Ca(1)	111.01(13)	N(42)-Mn(3)-Ca(1)	109.85(12)
N(4)-Mn(1)-Ca(1)	107.90(12)	N(24)-Mn(2)-Ca(1)	105.76(13)	O(43)-Mn(3)-Ca(1)	39.58(9)
O(1)-Mn(1)-Ca(1)	41.25(8)	O(21)-Mn(2)-Ca(1)	40.94(9)	O(41)-Mn(3)-Ca(1)	40.67(11)
N(1)-Mn(1)-Ca(1)	176.78(13)	N(21)-Mn(2)-Ca(1)	178.91(13)	N(41)-Mn(3)-Ca(1)	179.39(14)

## APPENDIX

---

**Table C.1.8.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Ca}^{\text{II}}(\text{OH}_2)\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.75\text{EtOAc}$  ( $\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ca}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.75\text{EtOAc}$ ).

Ca(1)-O(3)	2.346(4)
Ca(1)-O(23)	2.359(4)
Ca(1)-O(1CA)	2.384(4)
Ca(1)-O(43)	2.412(4)
Ca(1)-O(1)	2.424(3)
Ca(1)-O(21)	2.447(4)
Ca(1)-O(41)	2.451(4)
<hr/>	
O(3)-Ca(1)-O(23)	117.70(13)
O(3)-Ca(1)-O(1CA)	93.76(13)
O(23)-Ca(1)-O(1CA)	77.69(14)
O(3)-Ca(1)-O(43)	114.56(14)
O(23)-Ca(1)-O(43)	122.86(13)
O(1CA)-Ca(1)-O(43)	77.49(13)
O(3)-Ca(1)-O(1)	71.85(12)
O(23)-Ca(1)-O(1)	73.92(13)
O(1CA)-Ca(1)-O(1)	136.46(14)
O(43)-Ca(1)-O(1)	146.01(13)
O(3)-Ca(1)-O(21)	150.00(13)
O(23)-Ca(1)-O(21)	69.30(13)
O(1CA)-Ca(1)-O(21)	116.09(13)
O(43)-Ca(1)-O(21)	77.15(13)
O(1)-Ca(1)-O(21)	83.54(11)
O(3)-Ca(1)-O(41)	77.93(13)
O(23)-Ca(1)-O(41)	141.08(13)
O(1CA)-Ca(1)-O(41)	139.66(15)
O(43)-Ca(1)-O(41)	70.81(13)
O(1)-Ca(1)-O(41)	78.71(13)
O(21)-Ca(1)-O(41)	80.69(13)

**Table C.1.9.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Sr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1.5\text{EtOAc} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}\}$  ( $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1.5\text{EtOAc} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ ).

Mn(1)-O(42)	2.136(6)	Mn(2)-O(2)	2.118(6)	Mn(3)-O(22)	2.153(6)
Mn(1)-O(3)	2.216(6)	Mn(2)-O(23)	2.208(5)	Mn(3)-O(43)	2.243(5)
Mn(1)-N(3)	2.254(7)	Mn(2)-O(21)	2.238(6)	Mn(3)-N(43)	2.260(8)
Mn(1)-N(4)	2.269(8)	Mn(2)-N(23)	2.251(8)	Mn(3)-N(42)	2.290(7)
Mn(1)-N(2)	2.284(8)	Mn(2)-N(22)	2.292(7)	Mn(3)-O(41)	2.298(6)
Mn(1)-O(1)	2.324(6)	Mn(2)-N(24)	2.331(8)	Mn(3)-N(44)	2.312(7)
Mn(1)-N(1)	2.471(7)	Mn(2)-N(21)	2.519(7)	Mn(3)-N(41)	2.479(7)
O(42)-Mn(1)-O(3)	96.1(2)	O(2)-Mn(2)-O(23)	103.3(2)	O(22)-Mn(3)-O(43)	98.8(2)
O(42)-Mn(1)-N(3)	91.8(3)	O(2)-Mn(2)-O(21)	91.9(2)	O(22)-Mn(3)-N(43)	85.6(3)
O(3)-Mn(1)-N(3)	71.4(2)	O(23)-Mn(2)-O(21)	79.0(2)	O(43)-Mn(3)-N(43)	71.3(2)
O(42)-Mn(1)-N(4)	169.1(3)	O(2)-Mn(2)-N(23)	94.7(3)	O(22)-Mn(3)-N(42)	84.4(2)
O(3)-Mn(1)-N(4)	94.4(3)	O(23)-Mn(2)-N(23)	72.3(2)	O(43)-Mn(3)-N(42)	151.3(2)
N(3)-Mn(1)-N(4)	88.9(3)	O(21)-Mn(2)-N(23)	151.3(2)	N(43)-Mn(3)-N(42)	137.4(3)
O(42)-Mn(1)-N(2)	91.1(3)	O(2)-Mn(2)-N(22)	90.8(3)	O(22)-Mn(3)-O(41)	90.5(2)
O(3)-Mn(1)-N(2)	148.4(2)	O(23)-Mn(2)-N(22)	147.8(2)	O(43)-Mn(3)-O(41)	80.77(19)
N(3)-Mn(1)-N(2)	139.2(3)	O(21)-Mn(2)-N(22)	71.6(2)	N(43)-Mn(3)-O(41)	150.8(2)
N(4)-Mn(1)-N(2)	81.3(3)	N(23)-Mn(2)-N(22)	136.0(3)	N(42)-Mn(3)-O(41)	70.7(2)
O(42)-Mn(1)-O(1)	93.9(2)	O(2)-Mn(2)-N(24)	166.5(2)	O(22)-Mn(3)-N(44)	159.1(2)
O(3)-Mn(1)-O(1)	78.56(19)	O(23)-Mn(2)-N(24)	90.1(2)	O(43)-Mn(3)-N(44)	102.0(2)
N(3)-Mn(1)-O(1)	149.8(2)	O(21)-Mn(2)-N(24)	88.8(2)	N(43)-Mn(3)-N(44)	102.6(3)
N(4)-Mn(1)-O(1)	90.9(3)	N(23)-Mn(2)-N(24)	91.0(3)	N(42)-Mn(3)-N(44)	76.5(2)
N(2)-Mn(1)-O(1)	70.3(2)	N(22)-Mn(2)-N(24)	76.6(3)	O(41)-Mn(3)-N(44)	91.2(2)
O(42)-Mn(1)-N(1)	95.6(3)	O(2)-Mn(2)-N(21)	97.0(2)	O(22)-Mn(3)-N(41)	90.9(2)
O(3)-Mn(1)-N(1)	138.9(2)	O(23)-Mn(2)-N(21)	136.5(2)	O(43)-Mn(3)-N(41)	137.9(2)
N(3)-Mn(1)-N(1)	69.0(3)	O(21)-Mn(2)-N(21)	138.7(2)	N(43)-Mn(3)-N(41)	68.8(3)
N(4)-Mn(1)-N(1)	74.5(3)	N(23)-Mn(2)-N(21)	68.0(3)	N(42)-Mn(3)-N(41)	70.0(3)
N(2)-Mn(1)-N(1)	70.2(3)	N(22)-Mn(2)-N(21)	68.0(3)	O(41)-Mn(3)-N(41)	140.4(2)
O(1)-Mn(1)-N(1)	139.5(2)	N(24)-Mn(2)-N(21)	73.9(3)	N(44)-Mn(3)-N(41)	74.7(2)

## APPENDIX

**Table C.1.10.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Sr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1.5\text{EtOAc} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}\}$  ( $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1.5\text{EtOAc} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ ).

Mn(4)-O(102)	2.152(7)	Mn(5)-O(62)	2.151(6)	Mn(6)-O(82)	2.102(6)
Mn(4)-O(63)	2.215(6)	Mn(5)-O(83)	2.217(5)	Mn(6)-O(103)	2.208(5)
Mn(4)-N(52)	2.253(8)	Mn(5)-N(84)	2.256(8)	Mn(6)-N(103)	2.226(7)
Mn(4)-N(63)	2.295(8)	Mn(5)-N(83)	2.264(7)	Mn(6)-O(101)	2.260(6)
Mn(4)-N(62)	2.296(8)	Mn(5)-N(82)	2.267(7)	Mn(6)-N(102)	2.303(7)
Mn(4)-O(61)	2.299(6)	Mn(5)-O(81)	2.296(6)	Mn(6)-N(104)	2.323(7)
Mn(4)-N(61)	2.502(8)	Mn(5)-N(81)	2.494(7)	Mn(6)-N(101)	2.484(7)
O(102)-Mn(4)-O(63)	99.8(2)	O(62)-Mn(5)-O(83)	91.7(2)	O(82)-Mn(6)-O(103)	105.1(2)
O(102)-Mn(4)-N(52)	85.5(3)	O(62)-Mn(5)-N(84)	174.2(3)	O(82)-Mn(6)-N(103)	95.5(3)
O(63)-Mn(4)-N(52)	71.4(3)	O(83)-Mn(5)-N(84)	93.0(2)	O(103)-Mn(6)-N(103)	72.5(2)
O(102)-Mn(4)-N(63)	154.5(3)	O(62)-Mn(5)-N(83)	95.9(3)	O(82)-Mn(6)-O(101)	91.7(2)
O(63)-Mn(4)-N(63)	105.7(3)	O(83)-Mn(5)-N(83)	71.7(2)	O(103)-Mn(6)-O(101)	79.0(2)
N(52)-Mn(4)-N(63)	103.0(3)	N(84)-Mn(5)-N(83)	82.5(3)	N(103)-Mn(6)-O(101)	151.5(2)
O(102)-Mn(4)-N(62)	81.1(3)	O(62)-Mn(5)-N(82)	86.9(3)	O(82)-Mn(6)-N(102)	85.5(2)
O(63)-Mn(4)-N(62)	150.7(3)	O(83)-Mn(5)-N(82)	149.9(2)	O(103)-Mn(6)-N(102)	147.8(2)
N(52)-Mn(4)-N(62)	137.4(3)	N(84)-Mn(5)-N(82)	90.7(3)	N(103)-Mn(6)-N(102)	137.7(3)
N(63)-Mn(4)-N(62)	76.4(3)	N(83)-Mn(5)-N(82)	138.4(3)	O(101)-Mn(6)-N(102)	70.2(2)
O(102)-Mn(4)-O(61)	90.7(2)	O(62)-Mn(5)-O(81)	92.4(2)	O(82)-Mn(6)-N(104)	161.8(2)
O(63)-Mn(4)-O(61)	80.1(2)	O(83)-Mn(5)-O(81)	78.9(2)	O(103)-Mn(6)-N(104)	92.7(2)
N(52)-Mn(4)-O(61)	150.1(3)	N(84)-Mn(5)-O(81)	91.7(2)	N(103)-Mn(6)-N(104)	93.4(3)
N(63)-Mn(4)-O(61)	93.0(3)	N(83)-Mn(5)-O(81)	149.6(2)	O(101)-Mn(6)-N(104)	87.9(2)
N(62)-Mn(4)-O(61)	70.6(2)	N(82)-Mn(5)-O(81)	71.1(2)	N(102)-Mn(6)-N(104)	77.2(2)
O(102)-Mn(4)-N(61)	88.0(3)	O(62)-Mn(5)-N(81)	99.6(2)	O(82)-Mn(6)-N(101)	93.8(2)
O(63)-Mn(4)-N(61)	138.7(3)	O(83)-Mn(5)-N(81)	140.8(2)	O(103)-Mn(6)-N(101)	138.8(2)
N(52)-Mn(4)-N(61)	68.8(3)	N(84)-Mn(5)-N(81)	74.6(3)	N(103)-Mn(6)-N(101)	69.4(2)
N(63)-Mn(4)-N(61)	73.3(3)	N(83)-Mn(5)-N(81)	69.9(2)	O(101)-Mn(6)-N(101)	137.6(2)
N(62)-Mn(4)-N(61)	70.4(3)	N(82)-Mn(5)-N(81)	68.8(2)	N(102)-Mn(6)-N(101)	68.4(2)
O(61)-Mn(4)-N(61)	140.7(3)	O(81)-Mn(5)-N(81)	137.2(2)	N(104)-Mn(6)-N(101)	74.6(2)

**Table C.1.11.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Sr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1.5\text{EtOAc} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}\}$  ( $\{\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Sr}\}_2(\text{PF}_6)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 1.5\text{EtOAc} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ ).

Sr(1)-O(3)	2.534(5)	Sr(1)-Mn(1)	3.7571(15)	Sr(2)-O(83)	2.536(5)
Sr(1)-O(43)	2.595(5)	Sr(1)-Mn(3)	3.8486(14)	Sr(2)-O(63)	2.587(6)
Sr(1)-O(1)	2.598(5)	Sr(1)-Mn(2)	3.8567(14)	Sr(2)-O(81)	2.614(6)
Sr(1)-O(1SR)	2.613(5)			Sr(2)-O(4)	2.631(6)
Sr(1)-O(84)	2.623(5)			Sr(2)-O(61)	2.641(5)
Sr(1)-O(41)	2.637(5)			Sr(2)-O(103)	2.644(5)
Sr(1)-O(23)	2.641(5)	Sr(2)-Mn(5)	3.7965(14)	Sr(2)-O(2SR)	2.660(6)
Sr(1)-O(2SR)	2.764(5)	Sr(2)-Mn(4)	3.8611(15)	Sr(2)-O(1SR)	2.688(5)
Sr(1)-O(21)	2.809(5)	Sr(2)-Mn(6)	3.8661(14)	Sr(2)-O(101)	2.860(6)
O(3)-Sr(1)-O(43)	129.87(18)	O(84)-Sr(1)-O(2SR)	104.17(17)	O(81)-Sr(2)-O(103)	84.43(17)
O(3)-Sr(1)-O(1)	68.14(17)	O(41)-Sr(1)-O(2SR)	79.22(17)	O(4)-Sr(2)-O(103)	70.02(17)
O(43)-Sr(1)-O(1)	134.97(17)	O(23)-Sr(1)-O(2SR)	136.39(17)	O(61)-Sr(2)-O(103)	130.81(17)
O(3)-Sr(1)-O(1SR)	108.50(17)	O(3)-Sr(1)-O(21)	130.58(17)	O(83)-Sr(2)-O(2SR)	110.93(17)
O(43)-Sr(1)-O(1SR)	77.66(17)	O(43)-Sr(1)-O(21)	69.89(17)	O(63)-Sr(2)-O(2SR)	77.77(18)
O(1)-Sr(1)-O(1SR)	142.16(18)	O(1)-Sr(1)-O(21)	69.93(17)	O(81)-Sr(2)-O(2SR)	144.14(18)
O(3)-Sr(1)-O(84)	70.88(17)	O(1SR)-Sr(1)-O(21)	120.62(17)	O(4)-Sr(2)-O(2SR)	67.39(17)
O(43)-Sr(1)-O(84)	144.93(17)	O(84)-Sr(1)-O(21)	121.66(17)	O(61)-Sr(2)-O(2SR)	137.93(18)
O(1)-Sr(1)-O(84)	75.78(18)	O(41)-Sr(1)-O(21)	69.47(16)	O(103)-Sr(2)-O(2SR)	73.28(16)
O(1SR)-Sr(1)-O(84)	68.11(18)	O(23)-Sr(1)-O(21)	62.43(16)	O(83)-Sr(2)-O(1SR)	73.35(17)
O(3)-Sr(1)-O(41)	77.97(17)	O(2SR)-Sr(1)-O(21)	132.91(17)	O(63)-Sr(2)-O(1SR)	64.64(18)
O(43)-Sr(1)-O(41)	68.43(17)			O(81)-Sr(2)-O(1SR)	137.90(17)
O(1)-Sr(1)-O(41)	79.12(18)	O(83)-Sr(2)-O(63)	128.51(18)	O(4)-Sr(2)-O(1SR)	104.31(17)
O(1SR)-Sr(1)-O(41)	138.40(17)	O(83)-Sr(2)-O(81)	67.65(17)	O(61)-Sr(2)-O(1SR)	78.15(17)
O(84)-Sr(1)-O(41)	145.45(18)	O(63)-Sr(2)-O(81)	132.89(18)	O(103)-Sr(2)-O(1SR)	136.77(17)
O(3)-Sr(1)-O(23)	135.09(18)	O(83)-Sr(2)-O(4)	72.56(18)	O(2SR)-Sr(2)-O(1SR)	65.61(16)
O(43)-Sr(1)-O(23)	94.81(18)	O(63)-Sr(2)-O(4)	144.60(18)	O(83)-Sr(2)-O(101)	130.10(17)
O(1)-Sr(1)-O(23)	84.06(17)	O(81)-Sr(2)-O(4)	78.84(18)	O(63)-Sr(2)-O(101)	67.40(17)
O(1SR)-Sr(1)-O(23)	72.73(17)	O(83)-Sr(2)-O(61)	76.12(18)	O(81)-Sr(2)-O(101)	70.98(17)
O(84)-Sr(1)-O(23)	68.43(17)	O(63)-Sr(2)-O(61)	67.52(18)	O(4)-Sr(2)-O(101)	124.70(17)
O(41)-Sr(1)-O(23)	131.89(17)	O(81)-Sr(2)-O(61)	77.75(18)	O(61)-Sr(2)-O(101)	68.84(17)
O(3)-Sr(1)-O(2SR)	71.90(17)	O(4)-Sr(2)-O(61)	146.19(18)	O(103)-Sr(2)-O(101)	62.03(16)
O(43)-Sr(1)-O(2SR)	66.22(17)	O(83)-Sr(2)-O(103)	136.76(18)	O(2SR)-Sr(2)-O(101)	118.93(16)
O(1)-Sr(1)-O(2SR)	137.57(17)	O(63)-Sr(2)-O(103)	94.71(18)	O(1SR)-Sr(2)-O(101)	129.17(17)
O(1SR)-Sr(1)-O(2SR)	65.15(17)				

C.2 –  $M_3M$  12-MC-3 metallacrown complexes

**Table C.2.1.** Crystallographic refinement data for complexes  $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Co}^{\text{II}}\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$ ) and  $2\{[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{tpada})_2(\text{Htpada})]\text{Fe}^{\text{II}}\}(\text{BF}_4)_6 \cdot 7\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BF}_4)_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ).

	$\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2$	$\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BF}_4)_3$
CCDC reference		
Coordination sphere	N4O3 ; O6	N4O3 ; O6
Empirical formula	$\text{C}_{60.50}\text{H}_{52.61}\text{Co}_4\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_{13.81}\text{P}_2$	$\text{C}_{134}\text{H}_{122}\text{B}_6\text{F}_{23.90}\text{Fe}_8\text{N}_{31}\text{O}_{26.50}$
Formula weight	1694.33	3556.38
Colour, shape	Pink, block	Red, needle
Crystal size, mm	0.4742 x 0.3216 x 0.0600	0.532 x 0.131 x 0.066
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C 2/c$	$P 2_1/n$
$a$ , Å	26.7443(11)	16.6696(6)
$b$ , Å	17.7536(5)	33.5309(12)
$c$ , Å	32.8038(14)	27.8209(8)
$\alpha$ , deg.	90	90
$\beta$ , deg.	117.206(6)	90.073(3)
$\gamma$ , deg.	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	13852.5(11)	15550.4(10)
$Z$	8	4
$T$ , K	150(2)	150(2)
$\rho$ (calc), g/cm <sup>3</sup>	1.625	1.519
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.091	0.830
$\theta$ range, deg.	3.470 to 30.507	1.964 to 26.372
No. of rflcn measured/used	55429/20693	71908/31777
GooF	1.152	1.023
$R1$	0.0675	0.0787
$wR2$	0.1156	0.1877

**Table C.2.2.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Co}^{\text{II}}\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$ ).

Co(1)-N(4)	2.114(2)	Co(2)-N(24)	2.110(3)	Co(3)-N(43)	2.120(3)
Co(1)-O(32)	2.1173(19)	Co(2)-O(2)	2.122(2)	Co(3)-N(44)	2.142(2)
Co(1)-N(3)	2.130(2)	Co(2)-N(23)	2.138(3)	Co(3)-O(22)	2.1529(19)
Co(1)-N(2)	2.153(2)	Co(2)-N(22)	2.153(3)	Co(3)-N(42)	2.177(3)
Co(1)-O(1)	2.1869(19)	Co(2)-O(21)	2.1934(18)	Co(3)-O(31)	2.1867(19)
Co(1)-O(3)	2.2817(19)	Co(2)-O(23)	2.263(2)	Co(3)-O(33)	2.261(2)
Co(1)-N(1)	2.300(2)	Co(2)-N(21)	2.303(2)	Co(3)-N(41)	2.321(2)
N(4)-Co(1)-O(32)	167.50(8)	N(24)-Co(2)-O(2)	170.30(10)	N(43)-Co(3)-N(44)	101.66(10)
N(4)-Co(1)-N(3)	100.95(9)	N(24)-Co(2)-N(23)	94.55(11)	N(43)-Co(3)-O(22)	83.77(9)
O(32)-Co(1)-N(3)	86.39(8)	O(2)-Co(2)-N(23)	87.22(9)	N(44)-Co(3)-O(22)	171.95(10)
N(4)-Co(1)-N(2)	82.80(8)	N(24)-Co(2)-N(22)	86.53(12)	N(43)-Co(3)-N(42)	144.80(10)
O(32)-Co(1)-N(2)	85.50(8)	O(2)-Co(2)-N(22)	86.78(9)	N(44)-Co(3)-N(42)	80.58(10)
N(3)-Co(1)-N(2)	146.08(9)	N(23)-Co(2)-N(22)	146.70(9)	O(22)-Co(3)-N(42)	91.56(9)
N(4)-Co(1)-O(1)	92.03(8)	N(24)-Co(2)-O(21)	95.82(9)	N(43)-Co(3)-O(31)	141.92(9)
O(32)-Co(1)-O(1)	88.57(7)	O(2)-Co(2)-O(21)	88.79(7)	N(44)-Co(3)-O(31)	91.86(9)
N(3)-Co(1)-O(1)	140.25(8)	N(23)-Co(2)-O(21)	140.42(8)	O(22)-Co(3)-O(31)	87.31(7)
N(2)-Co(1)-O(1)	72.35(8)	N(22)-Co(2)-O(21)	72.12(8)	N(42)-Co(3)-O(31)	72.16(8)
N(4)-Co(1)-O(3)	94.54(8)	N(24)-Co(2)-O(23)	90.32(10)	N(43)-Co(3)-O(33)	72.85(9)
O(32)-Co(1)-O(3)	97.36(7)	O(2)-Co(2)-O(23)	99.29(8)	N(44)-Co(3)-O(33)	94.01(8)
N(3)-Co(1)-O(3)	72.05(8)	N(23)-Co(2)-O(23)	72.37(8)	O(22)-Co(3)-O(33)	93.27(7)
N(2)-Co(1)-O(3)	141.71(8)	N(22)-Co(2)-O(23)	140.93(8)	N(42)-Co(3)-O(33)	142.34(8)
O(1)-Co(1)-O(3)	69.57(7)	O(21)-Co(2)-O(23)	69.49(7)	O(31)-Co(3)-O(33)	70.80(7)
N(4)-Co(1)-N(1)	79.23(8)	N(24)-Co(2)-N(21)	79.27(10)	N(43)-Co(3)-N(41)	73.29(11)
O(32)-Co(1)-N(1)	93.36(8)	O(2)-Co(2)-N(21)	92.14(9)	N(44)-Co(3)-N(41)	78.04(9)
N(3)-Co(1)-N(1)	73.67(8)	N(23)-Co(2)-N(21)	73.40(10)	O(22)-Co(3)-N(41)	98.11(8)
N(2)-Co(1)-N(1)	74.00(8)	N(22)-Co(2)-N(21)	74.14(9)	N(42)-Co(3)-N(41)	72.89(11)
O(1)-Co(1)-N(1)	146.04(7)	O(21)-Co(2)-N(21)	146.13(9)	O(31)-Co(3)-N(41)	144.75(10)
O(3)-Co(1)-N(1)	143.23(7)	O(23)-Co(2)-N(21)	143.19(9)	O(33)-Co(3)-N(41)	142.73(10)



## APPENDIX

---

**Table C.2.3.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{tpada})]_3\text{Co}^{\text{II}}\}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{II}}(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1.307\text{H}_2\text{O}$ ).

Co(4)-O(3)	2.0459(19)
Co(4)-O(23)	2.0752(19)
Co(4)-O(33)	2.0785(18)
Co(4)-O(21)	2.1027(19)
Co(4)-O(1)	2.1309(17)
Co(4)-O(31)	2.1443(19)
<hr/>	
O(3)-Co(4)-O(23)	104.87(8)
O(3)-Co(4)-O(33)	108.71(7)
O(23)-Co(4)-O(33)	110.93(8)
O(3)-Co(4)-O(21)	164.44(8)
O(23)-Co(4)-O(21)	74.89(8)
O(33)-Co(4)-O(21)	85.40(7)
O(3)-Co(4)-O(1)	75.24(7)
O(23)-Co(4)-O(1)	86.53(7)
O(33)-Co(4)-O(1)	159.56(8)
O(21)-Co(4)-O(1)	89.26(7)
O(3)-Co(4)-O(31)	87.88(8)
O(23)-Co(4)-O(31)	162.40(8)
O(33)-Co(4)-O(31)	75.20(8)
O(21)-Co(4)-O(31)	89.55(8)
O(1)-Co(4)-O(31)	85.06(7)

**Table C.2.4.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $2\{[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{tpada})_2(\text{Htpada})]\text{Fe}^{\text{II}}\}(\text{BF}_4)_6 \cdot 7\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BF}_4)_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ).

Fe(1)-N(4)	2.142(5)	Fe(2)-O(2)	2.140(4)	Fe(3)-N(43)	2.152(4)
Fe(1)-N(3)	2.143(4)	Fe(2)-N(24)	2.142(5)	Fe(3)-O(22)	2.162(4)
Fe(1)-N(2)	2.150(5)	Fe(2)-N(22)	2.154(4)	Fe(3)-N(44)	2.166(5)
Fe(1)-O(1)	2.157(4)	Fe(2)-N(23)	2.158(5)	Fe(3)-N(42)	2.171(5)
Fe(1)-O(42)	2.159(4)	Fe(2)-O(21)	2.167(4)	Fe(3)-O(41)	2.179(4)
Fe(1)-N(1)	2.306(4)	Fe(2)-N(21)	2.304(5)	Fe(3)-O(43)	2.302(4)
Fe(1)-O(5)	2.359(3)	Fe(2)-O(23)	2.336(4)	Fe(3)-N(41)	2.322(5)
N(4)-Fe(1)-N(3)	97.34(17)	O(2)-Fe(2)-N(24)	170.34(16)	N(43)-Fe(3)-O(22)	85.01(16)
N(4)-Fe(1)-N(2)	86.58(17)	O(2)-Fe(2)-N(22)	86.75(15)	N(43)-Fe(3)-N(44)	99.02(18)
N(3)-Fe(1)-N(2)	145.32(17)	N(24)-Fe(2)-N(22)	86.09(17)	O(22)-Fe(3)-N(44)	172.59(17)
N(4)-Fe(1)-O(1)	93.79(15)	O(2)-Fe(2)-N(23)	85.67(17)	N(43)-Fe(3)-N(42)	144.64(18)
N(3)-Fe(1)-O(1)	139.89(15)	N(24)-Fe(2)-N(23)	96.74(19)	O(22)-Fe(3)-N(42)	89.85(16)
N(2)-Fe(1)-O(1)	73.54(15)	N(22)-Fe(2)-N(23)	146.20(18)	N(44)-Fe(3)-N(42)	83.27(17)
N(4)-Fe(1)-O(42)	174.94(15)	O(2)-Fe(2)-O(21)	90.45(15)	N(43)-Fe(3)-O(41)	141.34(17)
N(3)-Fe(1)-O(42)	84.37(15)	N(24)-Fe(2)-O(21)	93.61(17)	O(22)-Fe(3)-O(41)	88.15(14)
N(2)-Fe(1)-O(42)	89.32(16)	N(22)-Fe(2)-O(21)	72.75(16)	N(44)-Fe(3)-O(41)	92.45(16)
O(1)-Fe(1)-O(42)	87.89(14)	N(23)-Fe(2)-O(21)	140.13(16)	N(42)-Fe(3)-O(41)	73.13(15)
N(4)-Fe(1)-N(1)	78.07(16)	O(2)-Fe(2)-N(21)	93.04(16)	N(43)-Fe(3)-O(43)	72.11(16)
N(3)-Fe(1)-N(1)	72.89(16)	N(24)-Fe(2)-N(21)	78.84(18)	O(22)-Fe(3)-O(43)	96.23(14)
N(2)-Fe(1)-N(1)	74.30(16)	N(22)-Fe(2)-N(21)	74.85(18)	N(44)-Fe(3)-O(43)	90.94(16)
O(1)-Fe(1)-N(1)	147.22(15)	N(23)-Fe(2)-N(21)	72.72(17)	N(42)-Fe(3)-O(43)	143.25(15)
O(42)-Fe(1)-N(1)	97.97(15)	O(21)-Fe(2)-N(21)	147.15(16)	O(41)-Fe(3)-O(43)	70.90(13)
N(4)-Fe(1)-O(5)	88.85(14)	O(2)-Fe(2)-O(23)	99.84(13)	N(43)-Fe(3)-N(41)	72.48(18)
N(3)-Fe(1)-O(5)	71.20(14)	N(24)-Fe(2)-O(23)	89.78(15)	O(22)-Fe(3)-N(41)	97.72(16)
N(2)-Fe(1)-O(5)	143.47(15)	N(22)-Fe(2)-O(23)	142.84(16)	N(44)-Fe(3)-N(41)	77.75(17)
O(1)-Fe(1)-O(5)	70.63(12)	N(23)-Fe(2)-O(23)	70.97(16)	N(42)-Fe(3)-N(41)	73.61(17)
O(42)-Fe(1)-O(5)	96.21(13)	O(21)-Fe(2)-O(23)	70.68(13)	O(41)-Fe(3)-N(41)	146.18(15)
N(1)-Fe(1)-O(5)	139.67(14)	N(21)-Fe(2)-O(23)	140.22(16)	O(43)-Fe(3)-N(41)	140.44(15)

## APPENDIX

**Table C.2.5.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $2\{[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{tpada})_2(\text{Htpada})]\text{Fe}^{\text{II}}\}(\text{BF}_4)_6 \cdot 7\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BF}_4)_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ).

Fe(11)-N(63)	2.147(5)	Fe(12)-N(82)	2.152(5)	Fe(13)-N(103)	2.142(5)
Fe(11)-N(62)	2.151(5)	Fe(12)-N(83)	2.155(5)	Fe(13)-N(102)	2.152(5)
Fe(11)-O(102)	2.174(4)	Fe(12)-O(81)	2.170(4)	Fe(13)-N(104)	2.154(5)
Fe(11)-N(64)	2.174(5)	Fe(12)-N(84)	2.177(5)	Fe(13)-O(101)	2.172(4)
Fe(11)-O(61)	2.175(4)	Fe(12)-O(62)	2.182(4)	Fe(13)-O(82)	2.175(4)
Fe(11)-O(63)	2.308(4)	Fe(12)-O(83)	2.297(4)	Fe(13)-N(101)	2.302(4)
Fe(11)-N(61)	2.330(6)	Fe(12)-N(81)	2.320(5)	Fe(13)-O(103)	2.356(4)
N(63)-Fe(11)-N(62)	145.1(2)	N(82)-Fe(12)-N(83)	144.58(19)	N(103)-Fe(13)-N(102)	145.42(17)
N(63)-Fe(11)-O(102)	85.68(16)	N(82)-Fe(12)-O(81)	73.31(16)	N(103)-Fe(13)-N(104)	96.04(17)
N(62)-Fe(11)-O(102)	87.17(16)	N(83)-Fe(12)-O(81)	140.68(18)	N(102)-Fe(13)-N(104)	88.76(17)
N(63)-Fe(11)-N(64)	97.35(19)	N(82)-Fe(12)-N(84)	85.62(19)	N(103)-Fe(13)-O(101)	139.62(15)
N(62)-Fe(11)-N(64)	85.42(18)	N(83)-Fe(12)-N(84)	98.59(19)	N(102)-Fe(13)-O(101)	73.52(15)
O(102)-Fe(11)-N(64)	170.83(17)	O(81)-Fe(12)-N(84)	93.47(17)	N(104)-Fe(13)-O(101)	94.50(16)
N(63)-Fe(11)-O(61)	140.66(17)	N(82)-Fe(12)-O(62)	88.91(18)	N(103)-Fe(13)-O(82)	85.10(16)
N(62)-Fe(11)-O(61)	73.09(18)	N(83)-Fe(12)-O(62)	84.03(17)	N(102)-Fe(13)-O(82)	87.76(15)
O(102)-Fe(11)-O(61)	88.39(15)	O(81)-Fe(12)-O(62)	88.04(15)	N(104)-Fe(13)-O(82)	175.34(15)
N(64)-Fe(11)-O(61)	94.60(18)	N(84)-Fe(12)-O(62)	173.64(17)	O(101)-Fe(13)-O(82)	87.49(15)
N(63)-Fe(11)-O(63)	72.08(17)	N(82)-Fe(12)-O(83)	143.22(16)	N(103)-Fe(13)-N(101)	73.40(17)
N(62)-Fe(11)-O(63)	142.84(18)	N(83)-Fe(12)-O(83)	72.15(17)	N(102)-Fe(13)-N(101)	74.16(17)
O(102)-Fe(11)-O(63)	97.91(14)	O(81)-Fe(12)-O(83)	70.45(14)	N(104)-Fe(13)-N(101)	78.22(17)
N(64)-Fe(11)-O(63)	91.26(16)	N(84)-Fe(12)-O(83)	90.51(16)	O(101)-Fe(13)-N(101)	146.98(16)
O(61)-Fe(11)-O(63)	70.31(14)	O(62)-Fe(12)-O(83)	95.81(15)	O(82)-Fe(13)-N(101)	97.83(16)
N(63)-Fe(11)-N(61)	72.33(19)	N(82)-Fe(12)-N(81)	74.18(18)	N(103)-Fe(13)-O(103)	71.11(15)
N(62)-Fe(11)-N(61)	74.5(2)	N(83)-Fe(12)-N(81)	72.41(19)	N(102)-Fe(13)-O(103)	143.35(15)
O(102)-Fe(11)-N(61)	95.82(17)	O(81)-Fe(12)-N(81)	146.90(17)	N(104)-Fe(13)-O(103)	89.41(15)
N(64)-Fe(11)-N(61)	76.99(19)	N(84)-Fe(12)-N(81)	78.0(2)	O(101)-Fe(13)-O(103)	70.14(13)
O(61)-Fe(11)-N(61)	147.01(17)	O(62)-Fe(12)-N(81)	97.38(19)	O(82)-Fe(13)-O(103)	95.23(13)
O(63)-Fe(11)-N(61)	140.57(17)	O(83)-Fe(12)-N(81)	140.48(16)	N(101)-Fe(13)-O(103)	140.80(16)

**Table C.2.6.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $2\{[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{tpada})_2(\text{Htpada})]\text{Fe}^{\text{II}}\}(\text{BF}_4)_6 \cdot 7\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BF}_4)_3 \cdot 3.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ ).

Fe(4)-O(23)	2.110(4)	Fe(14)-O(61)	2.116(4)
Fe(4)-O(43)	2.128(4)	Fe(14)-O(83)	2.121(4)
Fe(4)-O(1)	2.141(4)	Fe(14)-O(101)	2.129(4)
O(5)-Fe(4)-O(41)	88.58(14)	O(81)-Fe(14)-O(103)	87.69(15)
O(5)-Fe(4)-O(21)	167.15(14)	O(81)-Fe(14)-O(63)	167.12(15)
O(41)-Fe(4)-O(21)	91.11(14)	O(103)-Fe(14)-O(63)	104.63(15)
O(5)-Fe(4)-O(23)	103.12(14)	O(81)-Fe(14)-O(61)	91.76(16)
O(41)-Fe(4)-O(23)	167.52(14)	O(103)-Fe(14)-O(61)	167.48(15)
O(21)-Fe(4)-O(23)	76.52(14)	O(63)-Fe(14)-O(61)	75.39(15)
O(5)-Fe(4)-O(43)	105.50(14)	O(81)-Fe(14)-O(83)	75.54(15)
O(41)-Fe(4)-O(43)	75.97(14)	O(103)-Fe(14)-O(83)	105.58(15)
O(21)-Fe(4)-O(43)	86.86(14)	O(63)-Fe(14)-O(83)	104.12(15)
O(23)-Fe(4)-O(43)	104.49(15)	O(61)-Fe(14)-O(83)	86.36(15)
O(5)-Fe(4)-O(1)	76.61(14)	O(81)-Fe(14)-O(101)	92.24(15)
O(41)-Fe(4)-O(1)	91.18(14)	O(103)-Fe(14)-O(101)	76.24(14)
O(21)-Fe(4)-O(1)	90.56(14)	O(63)-Fe(14)-O(101)	87.14(15)
O(23)-Fe(4)-O(1)	87.41(14)	O(61)-Fe(14)-O(101)	91.28(14)
O(43)-Fe(4)-O(1)	166.82(15)	O(83)-Fe(14)-O(101)	167.46(15)

## D. Dimeric manganese(II) complexes and high-valent dimeric Mn<sup>III/IV</sup>-oxo complexes - Chapter V

### D.1 – Manganese(II) dimers complexes

**Table D.1.1.** Crystallographic data for complexes [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>(tpama)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**Mn<sub>2</sub><sup>tpama</sup>**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>) and [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>(dpmaea)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**Mn<sub>2</sub><sup>dpmaea</sup>**(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>).

	<b>Mn<sup>II</sup><sub>A</sub></b> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	<b>Mn<sup>II</sup><sub>B</sub></b> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
CCDC Reference		
Coordination sphere		
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> MnN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> MnN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PF <sub>6</sub>
Formula weight	533.28	488.23
Colour, shape	Translucent colourless, plate	Translucent colourless, prism
Crystal size, mm	0.5147x0.2937x0.0626	0.255x0.125x0.103
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a, Å	10.5104(4)	7.4627(2)
b, Å	14.2240(5)	25.5215(6)
c, Å	13.7039(7)	10.7733(4)
α, deg.	90	90
β, deg.	91.678(4)	108.507(4)
γ, deg.	90	90
V, Å <sup>3</sup>	2047.85(14)	1945.75(11)
Z	4	4
T, K	150(2)	150(2)
ρ (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.730	1.667
μ, mm <sup>-1</sup>	0.803	0.839
θ range, deg.	3.46 to 30.51	3.042 to 30.507
No. of rflcn measured/used	12704/6198	18537/5940
GooF	1.038	1.066
R1	0.0590	0.0663
wR2	0.1137	0.1377

**Table D.1.2.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{tpama})_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Mn}_2^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2$ ).

Mn(1)-N(1)	2.366(2)
Mn(1)-N(2)	2.227(2)
Mn(1)-N(3)	2.197(2)
Mn(1)-N(4)	2.198(2)
Mn(1)-O(1)	2.2132(19)
Mn(1)-O(1)#	2.1550(18)
N(3)-Mn(1)-O(1)#	91.54(8)
N(4)-Mn(1)-O(1)#	142.90(8)
N(4)-Mn(1)-N(3)	107.69(8)
O(1)-Mn(1)-O(1)#	72.41(8)
O(1)-Mn(1)-N(3)	105.68(8)
O(1)-Mn(1)-N(4)	71.95(8)
N(2)-Mn(1)-O(1)#	88.99(8)
N(2)-Mn(1)-N(3)	121.99(9)
N(2)-Mn(1)-N(4)	105.82(9)
N(2)-Mn(1)-O(1)	129.28(8)
N(1)-Mn(1)-O(1)#	144.88(8)
N(1)-Mn(1)-N(3)	74.18(8)
N(1)-Mn(1)-N(4)	72.08(8)
N(1)-Mn(1)-O(1)	141.95(8)
N(1)-Mn(1)-N(2)	73.03(9)

#: -x, -y, -z

## APPENDIX

**Table D.1.3.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dpmaea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}(\text{PF}_6)_2$ ).

Mn(1)-N(1)	2.383(3)
Mn(1)-N(2)	2.197(2)
Mn(1)-N(3)	2.190(3)
Mn(1)-O(1)	2.248(2)
Mn(1)-O(1)#1	2.1743(19)
Mn(1)-O(3)	2.147(2)
O(1)#1-Mn(1)-O(3)	89.19(8)
N(3)-Mn(1)-O(3)	152.78(10)
N(3)-Mn(1)-O(1)#1	90.72(9)
N(2)-Mn(1)-O(3)	89.58(9)
N(2)-Mn(1)-O(1)#1	143.26(9)
N(2)-Mn(1)-N(3)	106.26(10)
O(1)-Mn(1)-O(3)	101.36(8)
O(1)-Mn(1)-O(1)#1	72.42(8)
O(1)-Mn(1)-N(3)	104.54(9)
O(1)-Mn(1)-N(2)	71.86(8)
N(1)-Mn(1)-O(3)	88.15(10)
N(1)-Mn(1)-O(1)#1	144.26(9)
N(1)-Mn(1)-N(3)	76.25(10)
N(1)-Mn(1)-N(2)	72.37(10)
N(1)-Mn(1)-O(1)	142.82(9)
#1: -x+1,-y+1,-z+2	

**Table D.1.4.** Hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dpmaea})_2(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $\text{Mn}_2^{\text{dpmaea}}(\text{PF}_6)_2$ ).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	< (DHA)
O(3)-H(3B)···O(2)#1	0.86	1.89	2.664(3)	149.1

#1: x+1, y, z.

## D.2 – Dimeric Mn(III)/Mn(IV)-oxo complexes

**Table D.2.1.** Crystallographic data for complexes  $[\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2(\mu\text{-O})(\text{tpada})_2](\text{PF}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}(\text{PF}_6)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{tpama})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) and  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2(\text{dpmaea})_2]\cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}\cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ ).

	$\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpada}}(\text{PF}_6)$	$\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}}$
CCDC Reference			
Coordination sphere			
Empirical formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{15}\text{P}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{MnN}_4\text{O}_{4.50}\text{P}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{27.40}\text{MnN}_3\text{O}_{8.70}$
Formula weight	1131.68	577.31	443.94
Colour, shape	Translucent intense blue, block	Translucent dark purple, plate	Translucent intense bronze, needle
Crystal size, mm	0.178 x 0.125 x 0.050	0.638 x 0.315 x 0.044	0.393 x 0.078 x 0.067
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P 2_1/n$	$P2_1/n$	$P -1$
a, Å	12.4776(14)	9.9219(6)	9.8508(8)
b, Å	10.9839(6)	10.2208(6)	10.1619(11)
c, Å	16.8205(18)	22.0109(11)	10.3188(8)
$\alpha$ , deg.	90.00	90.00	103.884(8)
$\beta$ , deg.	106.104(13)	95.492(5)	90.226(7)
$\gamma$ , deg.	90.00	90.00	93.564(8)
V, Å <sup>3</sup>	2214.8(4)	2221.9(2)	1000.63(16)
Z	2	4	2
T, K	150(2)	150(2)	150(2)
$\rho$ (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.697	1.726	1.473
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.713	0.755	0.710
$\theta$ range, deg.	3.017 to 26.369	3.307 to 30.507	3.022 to 30.506
No. of rflcn measured/used	10411/4528	13546/6745	11741/6087
GooF	1.011	1.044	1.040
R1	0.0423	0.0562	0.0602
wR2	0.0856	0.1171	0.1404



## APPENDIX

**Table D.2.2.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex [Mn<sup>III,IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)(tpada)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)·6H<sub>2</sub>O (**Mn<sub>2</sub>O<sup>tpada</sup>**(PF<sub>6</sub>)·6H<sub>2</sub>O).

Mn(1)-O(5)	1.7378(4)
Mn(1)-N(2)	2.040(2)
Mn(1)-N(4)	2.157(2)
Mn(1)-O(1)	2.1869(17)
Mn(1)-N(3)	2.198(2)
Mn(1)-O(3)	2.2185(17)
Mn(1)-N(1)	2.403(2)
Mn(1)-Mn(1)#1	
O(5)-Mn(1)-N(2)	173.77(6)
O(5)-Mn(1)-N(4)	87.08(6)
N(2)-Mn(1)-N(4)	90.51(8)
O(5)-Mn(1)-O(1)	96.55(5)
N(2)-Mn(1)-O(1)	88.66(8)
N(4)-Mn(1)-O(1)	145.91(7)
O(5)-Mn(1)-N(3)	91.98(6)
N(2)-Mn(1)-N(3)	86.35(8)
N(4)-Mn(1)-N(3)	141.71(8)
O(1)-Mn(1)-N(3)	72.23(7)
O(5)-Mn(1)-O(3)	95.98(5)
N(2)-Mn(1)-O(3)	88.79(7)
N(4)-Mn(1)-O(3)	72.83(7)
O(1)-Mn(1)-O(3)	73.08(6)
N(3)-Mn(1)-O(3)	145.06(7)
O(5)-Mn(1)-N(1)	95.80(5)
N(2)-Mn(1)-N(1)	77.99(8)
N(4)-Mn(1)-N(1)	71.12(7)
O(1)-Mn(1)-N(1)	141.38(7)
N(3)-Mn(1)-N(1)	70.90(7)
O(3)-Mn(1)-N(1)	141.31(7)

#1: -x, -y+1, -z+1

**Table D.2.3.** Selected hydrogen bonds lengths (Å) and angles (deg) for [Mn<sup>III,IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)(tpada)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)·6H<sub>2</sub>O (**Mn<sub>2</sub>O<sup>tpada</sup>**(PF<sub>6</sub>)·6H<sub>2</sub>O).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(6)-H(6A)···O(7)#1	0.85	1.91	2.721(4)	160.0
O(6)-H(6B)···O(1)	0.85	2.43	3.031(3)	127.8
O(6)-H(6B)···O(3)	0.85	2.02	2.837(3)	160.7
O(7)-H(7D)···O(4)#2	0.85	1.85	2.695(3)	175.2

#1: -x+1/2, y+1/2, -z+3/2 ; #2: -x+1/2, y-1/2, -z+3/2.

**Table D.2.4.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{tpama})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}^{\text{tpama}}(\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Mn(1)-O(3)	1.7275(4)
Mn(1)-N(2)	1.979(2)
Mn(1)-O(1)	2.0381(19)
Mn(1)-N(3)	2.113(2)
Mn(1)-N(4)	2.120(2)
Mn(1)-N(1)	2.239(2)
Mn(1)-Mn(1)#1	3.4550(9)
O(3)-Mn(1)-N(2)	179.22(6)
O(3)-Mn(1)-O(1)	101.29(5)
N(2)-Mn(1)-O(1)	79.36(8)
O(3)-Mn(1)-N(3)	89.23(6)
N(2)-Mn(1)-N(3)	91.03(8)
O(1)-Mn(1)-N(3)	104.17(8)
O(3)-Mn(1)-N(4)	92.52(6)
N(2)-Mn(1)-N(4)	86.94(8)
O(1)-Mn(1)-N(4)	99.71(8)
N(3)-Mn(1)-N(4)	155.22(8)
O(3)-Mn(1)-N(1)	101.07(6)
N(2)-Mn(1)-N(1)	78.28(8)
O(1)-Mn(1)-N(1)	157.60(8)
N(3)-Mn(1)-N(1)	77.46(8)
N(4)-Mn(1)-N(1)	77.95(8)
#1: -x+1, -y+1, -z+1	

## APPENDIX

---

**Table D.2.5.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2(\text{dpmaea})_2] \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mn}_2\text{O}_2^{\text{dpmaea}} \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$ ).

Mn(1)-O(3)	1.8565(19)
Mn(1)-O(3)#1	1.8677(19)
Mn(1)-N(2)	2.071(2)
Mn(1)-N(3)	2.084(2)
Mn(1)-O(1)	2.2048(19)
Mn(1)-N(1)	2.383(2)
Mn(1)-Mn(1)#1	2.7883(8)
O(3)-Mn(1)-O(3)#1	83.05(9)
O(3)-Mn(1)-N(2)	170.18(8)
O(3)#1-Mn(1)-N(2)	88.75(8)
O(3)-Mn(1)-N(3)	91.02(8)
O(3)#1-Mn(1)-N(3)	169.99(9)
N(2)-Mn(1)-N(3)	97.84(8)
O(3)-Mn(1)-O(1)	100.58(8)
O(3)#1-Mn(1)-O(1)	100.56(8)
N(2)-Mn(1)-O(1)	75.56(8)
N(3)-Mn(1)-O(1)	88.42(8)
O(3)-Mn(1)-N(1)	113.73(8)
O(3)#1-Mn(1)-N(1)	99.16(8)
N(2)-Mn(1)-N(1)	72.84(8)
N(3)-Mn(1)-N(1)	75.81(8)
O(1)-Mn(1)-N(1)	142.09(7)
#1: -x+2,-y+2,-z+1	

## D.3 – Heterobinuclear Mn(II/III)–hydroxo–Ca complex

**Table D.3.1.** Crystallographic data for complex  $[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpada})(\text{OAc})\text{Ca}(\mu\text{-O})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OTf})_3\}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$   
 $(\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ca}(\text{OH})\}_2)$ .

$\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ca}(\text{OH})\}_2$	
CCDC Reference	
Coordination sphere	
Empirical formula	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{CaF}_9\text{Mn}_2\text{N}_7\text{O}_{16}\text{S}_3$
Formula weight	1171.74
Colour, shape	metallic intense green, block
Crystal size, mm	0.455x0.372x0.174
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
a, Å	12.9794(3)
b, Å	14.0512(4)
c, Å	14.1992(4)
$\alpha$ , deg.	112.229(3)
$\beta$ , deg.	101.961(2)
$\gamma$ , deg.	95.907(2)
V, Å <sup>3</sup>	2297.60(12)
Z	2
T, K	150(2)
$\rho$ (calc), Mg/m <sup>3</sup>	1.694
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.907
$\theta$ range, deg.	3.197 to 30.507
No. of rflcn measured/used	69848/13982
GooF	1.086
R1	0.0739
wR2	0.1938

## APPENDIX

**Table D.3.2.** Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) in the complex  $[\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tpada})(\text{OAc})\text{Ca}(\mu\text{-O})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OTf})_3\}_2] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ca}(\text{OH})_2\}_2$ ).

Mn(1)-O(21)	1.868(3)	Mn(3)-O(3)	2.216(2)	Ca(1)-O(3)	2.246(2)
Mn(1)-N(4)	2.016(3)	Mn(3)-O(1S3)	2.305(3)	Ca(1)-O(3)#1	2.282(2)
Mn(1)-N(2)	2.160(3)	Mn(3)-O(5)#1	2.322(3)	Ca(1)-O(22)	2.344(3)
Mn(1)-N(3)	2.166(3)	Mn(3)-O(4)	2.326(3)	Ca(1)-O(2S1)#1	2.360(3)
Mn(1)-O(2)	2.208(3)	Mn(3)-O(1S1)	2.329(3)	Ca(1)-O(2S2)	2.377(3)
Mn(1)-O(1)	2.210(3)	Mn(3)-O(1S2)	2.369(3)	Ca(1)-O(1)	2.406(3)
Mn(1)-N(1)	2.365(3)			Ca(1)-O(2)	2.441(3)
Mn(1)-Ca(1)	3.6891(8)	Mn(3)-Ca(1)	3.9614(9)	Ca(1)-Ca(1)#1	3.6359(13)
		Mn(3)-Ca(1)#1	4.0313(8)		
O(21)-Mn(1)-N(4)	170.09(12)	O(3)-Mn(3)-O(1S3)	173.94(14)	O(3)-Ca(1)-O(3)#1	73.16(9)
O(21)-Mn(1)-N(2)	87.83(12)	O(3)-Mn(3)-O(5)#1	83.18(9)	O(3)-Ca(1)-O(22)	151.61(10)
N(4)-Mn(1)-N(2)	88.17(12)	O(1S3)-Mn(3)-O(5)#1	92.44(14)	O(3)#1-Ca(1)-O(22)	135.24(10)
O(21)-Mn(1)-N(3)	89.00(12)	O(3)-Mn(3)-O(4)	88.36(9)	O(3)-Ca(1)-O(2S1)#1	104.69(11)
N(4)-Mn(1)-N(3)	88.83(12)	O(1S3)-Mn(3)-O(4)	95.87(13)	O(3)#1-Ca(1)-O(2S1)#1	78.67(10)
N(2)-Mn(1)-N(3)	143.51(12)	O(5)#1-Mn(3)-O(4)	171.39(10)	O(22)-Ca(1)-O(2S1)#1	84.83(12)
O(21)-Mn(1)-O(2)	98.62(11)	O(3)-Mn(3)-O(1S1)	87.01(11)	O(3)-Ca(1)-O(2S2)	79.07(11)
N(4)-Mn(1)-O(2)	89.95(11)	O(1S3)-Mn(3)-O(1S1)	88.85(14)	O(3)#1-Ca(1)-O(2S2)	141.61(12)
N(2)-Mn(1)-O(2)	143.75(11)	O(5)#1-Mn(3)-O(1S1)	90.62(14)	O(22)-Ca(1)-O(2S2)	75.50(13)
N(3)-Mn(1)-O(2)	72.58(10)	O(4)-Mn(3)-O(1S1)	87.32(13)	O(2S1)#1-Ca(1)-O(2S2)	83.43(13)
O(21)-Mn(1)-O(1)	96.75(11)	O(3)-Mn(3)-O(1S2)	99.45(10)	O(3)-Ca(1)-O(1)	85.61(8)
N(4)-Mn(1)-O(1)	90.66(11)	O(1S3)-Mn(3)-O(1S2)	84.97(14)	O(3)#1-Ca(1)-O(1)	118.80(9)
N(2)-Mn(1)-O(1)	72.28(10)	O(5)#1-Mn(3)-O(1S2)	93.64(12)	O(22)-Ca(1)-O(1)	79.51(10)
N(3)-Mn(1)-O(1)	144.12(10)	O(4)-Mn(3)-O(1S2)	89.33(12)	O(2S1)#1-Ca(1)-O(1)	162.06(11)
O(2)-Mn(1)-O(1)	71.54(9)	O(1S1)-Mn(3)-O(1S2)	172.64(13)	O(2S2)-Ca(1)-O(1)	84.20(12)
O(21)-Mn(1)-N(1)	90.85(11)			O(3)-Ca(1)-O(2)	121.75(9)
N(4)-Mn(1)-N(1)	79.30(12)			O(3)#1-Ca(1)-O(2)	79.52(8)
N(2)-Mn(1)-N(1)	72.26(11)			O(22)-Ca(1)-O(2)	72.79(10)
N(3)-Mn(1)-N(1)	71.45(11)			O(2S1)#1-Ca(1)-O(2)	119.04(11)
O(2)-Mn(1)-N(1)	142.56(10)			O(2S2)-Ca(1)-O(2)	138.52(12)
O(1)-Mn(1)-N(1)	143.36(10)			O(1)-Ca(1)-O(2)	64.39(9)
Mn(1)-O(1)-Ca(1)	106.06(8)	Mn(3)-O(3)-Ca(1)	125.21(10)	Ca(1)-O(3)-Ca(1)#1	106.85(8)
Mn(1)-O(2)-Ca(1)	104.96(10)	Mn(3)-O(3)-Ca(1)#1	127.36(11)		

#1: -x+1, -y+1, -z.



## Résumé :

Ce mémoire de thèse est consacré au développement et à la caractérisation de nouveaux complexes homo- et hétéronucléaires de manganèse et de métaux alcalino-terreux dans le cadre de la modélisation du cluster inorganique  $Mn_4CaO_5$  de l'OEC du photosystème II.

De nouveaux ligands incluant un nombre variable de groupements pyridine-carboxylates basés sur les architectures tris-(2-picolyl)amine et bis-(2-picolyl)éthylamine ont été synthétisés. Ces ligands ont permis d'isoler de nouveaux complexes homonucléaires avec  $Ca^{2+}$  et  $Sr^{2+}$  ainsi que des complexes hétéronucléaires  $Mn^{II}-Ca$ . L'analyse par spectroscopie XAS sur le calcium de certaines de ces espèces (parmi d'autres modèles) a permis de calibrer cette technique et ainsi montrer que le XAS pourrait être utilisé pour sonder le cluster naturel dans les différents états  $S_i$  du cycle de Kok.

Par la suite, une nouvelle famille de complexes tétranucléaires  $Mn^{II}_3M'$  ( $M' = Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ ) a été isolée, reposant sur une base métallomacrocyclique trinuécléaire accueillant un cation  $M'$  dans la cavité formée. Ces complexes ont révélé un comportement électrochimique original présentant trois systèmes redox successifs et réversibles dont le potentiel varie avec  $M'$ . Ces espèces ont démontré une excellente stabilité en solution, y compris à l'état d'oxydation +III du manganèse. Des complexes homonucléaires  $M_3M$  ( $M = Fe^{2+}, Co^{2+}$ ) similaires ont aussi été étudiés.

Enfin, des complexes binucléaires de  $Mn^{3+}$  pontés par des ligands oxo ont été isolés, ainsi que leurs précurseurs de  $Mn^{2+}$ . Par ailleurs, un exemple de cluster métallomacrocyclique à valence mixte  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  et incorporant du calcium a été obtenu, qui représente le premier exemple d'un manganèse(II) ponté par un ligand hydroxo à deux ions  $Ca^{2+}$ .

**Title:** Homo- and heteronuclear complexes of manganese and alkaline-earth metals: towards models of the oxygen-evolving center of photosystem II

## Abstract:

This thesis is focused on the development and characterization of new homo- and heteronuclear complexes of manganese and alkaline-earth metals for the modelization of the  $Mn_4CaO_5$  inorganic cluster of the OEC of photosystem II.

New ligands incorporating a varied number of pyridine-carboxylate groups and based on the tris-(2-picolyl)amine and bis-(2-picolyl)ethylamine architectures have been synthesized. These ligands enabled the isolation of  $Ca^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  homonuclear complexes as well as heteronuclear  $Mn^{II}-Ca$  complexes. Part of these species have been characterized (among other models) by Ca XAS spectroscopy, allowing the calibration of this technique for the study of more complex systems such as the OEC.

Furthermore, a new family of  $Mn^{II}_3M'$  ( $M' = Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ ) tetranuclear complexes has been isolated, based on a trinuclear  $Mn^{2+}$  metallamacrocyclic architecture hosting a  $M'$  cation in the formed cavity. These complexes exhibited an original electrochemical behavior, displaying three successive reversible redox processes in oxidation whose potentials vary depending on the metal  $M'$ . These species demonstrated an excellent stability in solution, even at the +III oxidation state of manganese. Similar homonuclear  $M_3M$  ( $M = Fe^{2+}, Co^{2+}$ ) complexes have been isolated.

Finally, binuclear  $Mn^{3+}$  complexes bridged by oxo ligands have been isolated, as well as their  $Mn^{2+}$  precursors. Moreover, a mixed-valence  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  metallamacrocyclic cluster incorporating calcium has been synthesized, revealing the first example of a manganese(II) bridged by an hydroxo ligand to  $Ca^{2+}$  ions.