



**HAL**  
open science

# Complexes heptacoordinés de Fe(II) chiraux de géométrie bipyramide pentagonale : vers des aimants moléculaires combinant propriétés magnétiques et optiques

Valentin Jubault

► **To cite this version:**

Valentin Jubault. Complexes heptacoordinés de Fe(II) chiraux de géométrie bipyramide pentagonale : vers des aimants moléculaires combinant propriétés magnétiques et optiques. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30100 . tel-03813596

**HAL Id: tel-03813596**

**<https://theses.hal.science/tel-03813596>**

Submitted on 13 Oct 2022

**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

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE  
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier**

---

**Présentée et soutenue par  
Valentin JUBAULT**

Le 12 avril 2022

**Complexes heptacoordinés de Fe(II) chiraux de géométrie  
bipyramide pentagonale : Vers des aimants moléculaires  
combinant propriétés magnétiques et optiques**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

**LCC - Laboratoire de Chimie de Coordination**

Thèse dirigée par

**Jean-Pascal SUTTER et Céline PICHON**

Jury

M. Cyrille TRAIN, Rapporteur

Mme Elizabeth HILLARD, Rapporteuse

Mme Nathalie GUIHERY, Examinatrice

M. Bohuslav DRAHOS, Examineur

M. Jean-Pascal SUTTER, Directeur de thèse

Mme Céline PICHON, Co-directrice de thèse



# Remerciements

---

Dans un premier temps, je tiens à remercier les différents organismes qui ont permis à ces travaux de recherche de voir le jour dans les meilleures conditions possibles. Je remercie donc l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet « AnisoChirMag » et de ma nouvelle télé OLED. Grâce à cela je peux suivre toute l'actualité sur le COVID-19 en ultra-haute résolution. Merci.

Je remercie également l'Université Paul Sabatier et l'EDSDM pour avoir accepté et assuré le suivi de cette thèse, mais aussi pour le très généreux prix de communication aux journées de l'ED qui a permis de satisfaire aux exigences de luxe de ma dulcinée à Noël.

Enfin, je remercie le LCC et son directeur, Azzedine Bousseksou, pour l'accueil qui m'a été fait en ses murs et pour la qualité de ses services techniques. Cependant, c'est avec les deux doigts qu'il me reste que je ne les remercie pas pour la qualité du système de climatisation hivernale du bureau C126.

Dans un second temps, je souhaite remercier toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à l'aboutissement de ces travaux. Je remercie tout d'abord Elizabeth Hillard et Cyrille Train pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse qui, je l'espère, vous aura été agréable à lire. Je remercie ensuite Nathalie Guihéry et Bohuslav Drahoš de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier également les personnes des différents services d'analyses du LCC et des IMRCP de l'Université Paul Sabatier pour leur aide. Je remercie donc le service de RMN pour le bon fonctionnement des passeurs et particulièrement Christian Bijani pour la résolution de rotamères par RMNTV. Je remercie également Isabelle Borget du service CHN, Jean-François Meunier et Lionel Rechinat pour les études Mossbauer et SQUID, Laure Vendier pour la DRXP. Je remercie aussi Charles-Louis des IMRCP pour son accompagnement lors des mesures de dichroïsme circulaire. Enfin, un très grand merci à Carine Duhayon pour le passage et la superbe résolution de mes structures cristallines pendant ces trois années.

Nous voilà maintenant arrivés à l'équipe S. Tout d'abord, un grand merci général à vous tous. Je savais déjà d'expérience à quel point l'ambiance générale et les membres d'une équipe sont essentiels au bien-être quotidien. Si j'en doutais encore, j'en suis aujourd'hui convaincu. Je vous remercie pour votre accueil, votre bienveillance et votre souplesse face au chaos que j'ai pu, à quelques occasions, laisser prospérer sous ma hotte...

Un merci tout particulier à mes directeurs de thèse, Céline Pichon et Jean-Pascal Sutter, pour leur disponibilité sans faille, leur écoute et leurs conseils. J'ai beaucoup appris, en science et sur moi-même durant ces trois (et quelques) années grâce à vous. J'ai énormément apprécié toutes les discussions scientifiques que nous avons eues, ainsi que les moins scientifiques autour d'un bon verre de vin. Je tiens également à faire les louanges de votre patience avec moi car, il faut bien l'avouer, j'ai sans doute eu plus de fractures que de structures pendant mes deux premières années...

Je remercie Emilie Delahaye et Virginie Béreau pour leur aide et leurs conseils lors des moultes réunions d'équipe. Je tiens également à vous féliciter pour ne pas vous être endormies une seule fois à ces occasions, malgré mes interminables tirades. Je remercie également Nans Roques pour m'avoir enseigné l'art de tasser une colonne de chromatographie à coup de fouet, histoire de lui montrer qui est le chef et de ne pas la laisser éluer n'importe comment. Nans, qu'on se le dise, tu es un peu l'ours de l'équipe. La version de Winnie l'ourson qui aurait passé 15 ans à chercher son miel sans jamais le trouver. N'importe qui serait bougon après ça. J'espère que tu sauras trouver le miel qui t'apportera la paix intérieure.

Je n'oublie pas les personnes qui ont été de passage dans l'équipe, en commençant par Katya et Walid, les deux doctorants qui étaient là à mon arrivée. Je remercie très sincèrement Katya pour son aide et pour avoir essayé de m'expliquer au mieux des concepts qui m'étaient alors bien étranges. Katya, tu as profondément marqué l'équipe avec tes gâteaux du lundi matin et c'est un grand vide (dans nos ventres et dans nos cœurs) que tu as laissé après ton départ. Walid, je te remercie pour le bureau en chêne et la chaise de ministre que tu m'as laissés de bien bonne grâce. Je sais pourtant à quel point tu y tenais et le sacrifice n'en fut que plus beau. Je remercie également Maritie, qui a fait un court séjour chez nous, pour sa bonne humeur sans faille. Je suis très heureux de t'avoir rencontrée et je déplore que tu nous aies quittés sur un coup de tête... A très bientôt j'espère ! Je n'oublie pas tous les stagiaires et post-docs ayant fait un séjour chez nous : Samy, Raphaël, Ajay, Mathilde, Anthony, Akane, Wejden, Constance, Marie et l'incroyable duo Maxime/François (Les Tic et Tac du LCC). Dylan, je ne t'oublie pas, on ne se sera pas vus très longtemps comme tu viens d'arriver mais je te souhaite toute la réussite pour tes trois ans de thèse. Donne tout pour ne rien regretter !

Pour finir, je veux remercier les gens qui me sont proches. C'est le moment canard, profitez-en ça n'arrivera pas souvent ! Vous n'avez peut-être pas activement participé aux traitements de mes mesures magnétiques mais ne doutez pas que votre simple entourage ait contribué et contribuera à me faire aimer la vie et à me pousser toujours plus loin.

Je commencerai donc par mes amis. Je suis très fier d'en compter autant autour de moi, bien que ça me rende la vie très dure pour organiser les soirées. Je ne vais pas tous vous citer, sinon on va crier au plagiat du générique de Pokémon Saison 1. En fait si, j'ai quand même envie que vous figuriez dans ce manuscrit, à la manière des noms gravés sur les arbres. Une promesse que cela durera toujours, souvent bien difficile à tenir, mais il faut bien essayer.

Durant cette thèse, j'ai eu la chance de rencontrer des gens formidables, qu'ils soient du LCC ou des labos d'en face. Des compagnons de galère pour la plupart, à qui se plaindre de nos réactions qui font pas c'qu'on leur dit. C'est terrible ça quand même, non ? Je pense à vous, Sara, Louis, Angélica, Janyla, Sarah, Léléhan et Camcam la coloc' (Je vous laisse choisir qui est Bulbizar).

Avant ça il y a eu le Master et je suis super content que notre petite bande de gueux arrive encore à se retrouver assez régulièrement. Low (pour éviter la confusion avec une autre Laura), Clairounette, Didine, Yoyoï, Gwénola (RIP la scout disparue), Guigui, Françouille la fripouille et trois autres gars (Cornélius, Fati et Jacques ou un truc comme ça). Mais aussi l'incroyable équipe du Japon. Ariel le Doux, Willou le Highlander, Val le Hollandais volant, Joris le Hercule Français, Guigui La Bretagne, Georgie la Rotule et juste Pierre, ce grand rayon de Soleil. Cœur sur vous les copains.

Les survivants du BTS : Jéré, Gab, Maximus Jujigatamus, Hernandesh, Nub et Jujusteprix. Changez pas, on se voit très vite !

On remonte encore avec la L1 maudite, heureusement que vous étiez là : Bastou, Black Mamba et mes Andoranes préférées, Celia et Lolo(ra).

Entre les amis et la famille il y a vous, les trois branquignoles dont j'ai écorché le nom plus haut : Piggig, Fadibibiche et cet infâme Ju avec qui je cohabite depuis plus de trois ans. Incroyable qu'on ne se soit pas encore entre-tués à coups de hache. Bref, vous vous êtes ici, bande de veinards, avec Bastou, Arthy les bons tuyaux et Lolo(ic), les vieux d'la vieille. On en a vécu des choses depuis. Enfin voilà, ne le répétez pas trop fort parce que j'suis pas à l'aise avec tout ça mais vous êtes les frères que je n'ai jamais eu.

Mention spéciale aux copains de la bagarre : Colonel Moutarde, Captain Mèche et Lieutenant Bibou. Ça fait longtemps les copains, quand est-ce qu'on se fait une soirée Bagarre & Burger ?

Merci à vous tous pour tous les super moments passés ensemble !

Je remercie également mes jambes, pour m'avoir supporté toutes ces années malgré le traitement que j'ai pu leur infliger !

Je n'avais pas prévu de m'étendre autant mais comme vous le voyez, l'âme de Zola s'est emparée de moi. Nous y sommes presque. Courage.

Pour la famille je vais faire plus court, mes grands-parents, mes cousins/cousines, mes tatas et tontons, Fouad. Vous avez tous contribué à la personne que je suis aujourd'hui, donc soyez fiers parce que je suis plutôt cool (en toute modestie). Je vous aime fort, merci pour votre soutien !

La Mam's, j'en aurais des choses à dire hein. Non pas des « Je vous salue Marie » mais « Je te remercie Mam's », pour tout, tout le temps, toutes ces années. C'est fou quand ça semble loin et proche à la fois. Maintenant ça y est, le Tanguy a enfin fini ses études (bon pas encore officiellement ok.). J'ai encore plein de merci à dire, encore longtemps, donc prends bien soin de toi. Je t'aime fort fort fort !

La Babish, t'as pas eu peur que je t'oublie quand même ? Pendant ces trois (+) ans, c'est toi qui m'as le plus supporté. Entre les fractures et les gros rushs ça n'a pourtant pas toujours été facile pour toi mais je suis vraiment heureux que tu aies été à mes côtés tout ce temps. Je nous souhaite encore plein d'heureuses années ensemble, des bons restos, des belles balades (pas mortelles avec de la glace s'il te plaît) et une spécialisation post-thèse en « gratte-grattes ». Merci d'être à mes côtés, je t'aime très fort !

Enfin, je veux dédier ce manuscrit à mon petit Papa. J'aurais aimé que tu puisses le lire (ou au moins que tu fasses semblant) et que tu sois là pour ma soutenance. Si je suis arrivé jusque-là, c'est en partie pour vous rendre fiers, Maman et toi. Moi je n'ai pas saisi l'occasion de te le dire, mais j'ai toujours été très fier de l'homme que tu étais. Tu continues de me donner la force dans les moments difficiles, alors tout ça, c'est pour toi Pap's. Merci pour tous les souvenirs que tu laisses et de m'avoir tant aimé. Ton fils qui t'aime.



# Table des matières

---

<b>Chapitre 1 : Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Mise en contexte</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Magnétisme moléculaire</b> .....	<b>5</b>
2.1. Molécule-aimants (SMMs) .....	5
2.2. Complexes de Ni <sup>II</sup> (d <sup>8</sup> ), Co <sup>II</sup> (d <sup>7</sup> ) et Fe <sup>II</sup> (d <sup>6</sup> ) PBP .....	12
2.2.1. Complexes de Ni <sup>II</sup> (d <sup>8</sup> ) .....	13
2.2.2. Complexes de Co <sup>II</sup> (d <sup>7</sup> ).....	16
2.2.3. Complexes de Fe <sup>II</sup> (d <sup>6</sup> ) .....	20
2.3. Chaîne-aimants (SCMs).....	23
2.3.1. Physique des chaîne-aimants.....	23
2.3.2. Chaîne-aimants de Ni <sup>II</sup> et Fe <sup>II</sup> PBP .....	26
<b>3. Effets Magnéto-Optiques</b> .....	<b>30</b>
3.1. Historique et définitions .....	30
3.2. Effet Dichroïque Magnéto-Chiral (MChD) .....	31
<b>4. Molécules-aimants chirales : Mode d'emploi</b> .....	<b>33</b>
4.1. Chiralité cristallogénérée : Résolution spontanée .....	33
4.2. Chiralité ligand-induite .....	35
<b>5. Complexes heptacoordinés PBP chiraux</b> .....	<b>38</b>
5.1. Complexes PBP chiraux divers .....	38
5.2. Complexes PBP à partir de ligands pentadentes chiraux .....	39
5.3. Assemblages polynucléaires formés à partir de complexes PBP composés de ligands penta- dentes chiraux.....	41
<b>6. Objectifs de la thèse</b> .....	<b>44</b>
<b>7. Références</b> .....	<b>45</b>
<b>Chapitre 2 : Nouveaux composés chiraux heptacoordinés de Fe<sup>II</sup> mononucléaires</b> .....	<b>57</b>
<b>1. Introduction</b> .....	<b>60</b>
<b>2. Résultats et discussion</b> .....	<b>61</b>
2.1. Synthèses.....	61
2.1.1. Synthèse du ligand L <sup>N5RR/SS</sup> .4HCl (1-4 <sup>R/S</sup> .4HCl) .....	61

2.1.2.	[Fe(L <sup>N5RR</sup> )(MeOH)Cl]Cl.H <sub>2</sub> O (5 <sup>R</sup> ) et [Fe(L <sup>N5RR</sup> )Cl <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (6 <sup>R</sup> ) à partir du sel de trifluoroacétate	6
	3	
2.1.3.	[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeOH)Cl]Cl.H <sub>2</sub> O (5 <sup>R</sup> et 5 <sup>S</sup> ) à partir du sel de chlorhydrate	66
2.1.4.	[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeCN) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .0,5MeCN.0,5H <sub>2</sub> O (7 <sup>R</sup> et 7 <sup>S</sup> )	68
2.2.	Structures cristallines	69
2.2.1.	[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeOH)Cl]Cl.H <sub>2</sub> O (5 <sup>R</sup> )	69
2.2.2.	[Fe(L <sup>N5RR</sup> )Cl <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (6 <sup>R</sup> )	71
2.2.3.	[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeCN) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .0,5MeCN.0,5H <sub>2</sub> O (7 <sup>R</sup> et 7 <sup>S</sup> )	73
2.3.	Spectroscopie Mössbauer	76
2.4.	Propriétés magnétiques	76
2.5.	Propriétés optiques	78
<b>3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
<b>4.</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>80</b>
4.1.	Méthodes et instrumentations	80
4.2.	Synthèses	80
<b>5.</b>	<b>Références</b>	<b>87</b>
<b>6.</b>	<b>Annexes</b>	<b>90</b>
6.1.	Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C des composés 3-6	90
6.2.	Voie de synthèse du sel de trifluoroacétate du pro-ligand chiral	93
6.3.	Spectroscopie Infrarouge	93
6.4.	Etude cristallographique	95
6.5.	Mössbauer	97
6.6.	Mesures magnétiques	97

**Chapitre 3 : Systèmes hétérométalliques linéaires de type "chaîne" formés à partir de Fe<sup>II</sup> chiral heptacoordiné de géométrie PBP..... 99**

<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>102</b>
<b>2.</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>102</b>
2.1.	Synthèses	103
2.1.1.	1D-[[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )]FeCl <sub>4</sub> ] (1 <sup>R</sup> et 1 <sup>S</sup> )	103
2.1.2.	1D-[[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )]Ni(CN) <sub>4</sub> ].MeOH (2 <sup>R</sup> et 2 <sup>S</sup> )	104
2.1.3.	1D-[[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )]Cr(L <sup>N3O2Ph</sup> )(CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> (3 <sup>R</sup> et 3 <sup>S</sup> )	105
2.2.	Structures cristallines	107
2.2.1.	1D-[[Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )]FeCl <sub>4</sub> ] (1 <sup>R</sup> et 1 <sup>S</sup> )	107

2.2.2.	1D- $\{Fe(L^{N5RR/SS})Ni(CN)_4\}.MeOH (2^R \text{ et } 2^S)$ .....	111
2.2.3.	1D- $\{Fe(L^{N5RR})Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}PF_6 (3^R)$ .....	114
2.3.	Spectroscopie Mössbauer .....	118
2.4.	Propriétés magnétiques .....	119
2.4.1.	1D- $\{Fe(L^{N5RR/SS})Ni(CN)_4\}.MeOH (2^R)$ .....	119
2.4.2.	1D- $\{Fe(L^{N5RR})Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}PF_6 (3^R)$ .....	120
2.5.	Etude des propriétés optiques .....	123
<b>3.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>125</b>
<b>4.</b>	<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>126</b>
4.1.	Méthodes et instrumentations .....	126
4.2.	Synthèses .....	127
<b>5.</b>	<b>Références .....</b>	<b>130</b>
<b>6.</b>	<b>Annexes .....</b>	<b>132</b>
6.1.	Spectroscopie Infrarouge .....	132
6.2.	Etude cristallographique .....	133
6.3.	Mössbauer .....	135
6.4.	Mesures magnétiques .....	135

**Chapitre 4 : Complexes heptacoordinés d'ions 3d formés avec le ligand  $H_2LN^{3O2NMe2}$  ou sa forme déprotonée  $K_2[L^{N3O2NMe2}]$ ..... 137**

<b>1.</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>140</b>
<b>2.</b>	<b>Résultats et Discussion .....</b>	<b>142</b>
2.1.	Synthèses .....	142
2.1.1.	Ligands (1) et (2) .....	142
2.1.2.	Complexes de $Co^{II}$ , $Ni^{II}$ et $Mn^{II}$ (3-5) .....	144
2.1.3.	Complexes de $Fe^{II}$ (6-8) .....	146
2.1.4.	Complexes de $Cu^{II}$ (9-12) .....	148
2.1.5.	Complexes de $Cr^{III}$ et ligand $K_2L^{N3O2NMe2} \cdot (THF)_2$ (13-16) .....	149
2.2.	Structures cristallines .....	155
2.2.1.	Complexes de $Co^{II}$ , $Ni^{II}$ et $Mn^{II}$ (3-5) .....	155
2.2.2.	Complexes de $Fe^{II}$ (6-8) .....	159
2.2.3.	Complexes de $Cu^{II}$ (9-12) .....	161
2.2.4.	Sel de potassium de la forme dianionique du Ligand : $K_2L^{N3O2NMe2}$ (14) .....	164
2.2.5.	Complexes de $Cr^{III}$ (13a, 15 et 16) .....	165
2.3.	Propriétés magnétiques .....	168
2.3.1.	$[Co(H_2L^{N3O2NMe2})(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (3) .....	168

2.3.2.	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4)	172
2.3.3.	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (5)	174
2.3.4.	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeCN})_2]2\text{PF}_6$ (6) et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeOH})\text{Br}]\text{Br}$ (7)	175
2.3.5.	$(\text{PNP})[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$ (16)	176
2.4.	Calculs théoriques	178
<b>3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>178</b>
<b>4.</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>180</b>
4.1.	Méthodes et instrumentations	180
4.2.	Synthèses	181
<b>5.</b>	<b>Références</b>	<b>188</b>
<b>6.</b>	<b>Annexes</b>	<b>193</b>
6.1.	Etude RMN des ligands 1 et 2	193
6.2.	Structures cristallines	195
	<b>Conclusion générale</b>	<b>203</b>

# Chapitre 1

---

## Introduction générale



## Sommaire

<b>Chapitre 1 : Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Mise en contexte .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Magnétisme moléculaire.....</b>	<b>5</b>
2.1. Molécule-aimants (SMMs) .....	5
2.2. Complexes de Ni <sup>II</sup> (d <sup>8</sup> ), Co <sup>II</sup> (d <sup>7</sup> ) et Fe <sup>II</sup> (d <sup>6</sup> ) PBP .....	12
2.2.1. Complexes de Ni <sup>II</sup> (d <sup>8</sup> ) .....	12
2.2.2. Complexes de Co <sup>II</sup> (d <sup>7</sup> ).....	15
2.2.3. Complexes de Fe <sup>II</sup> (d <sup>6</sup> ) .....	19
2.3. Chaîne-aimants (SCMs).....	22
2.3.1. Physique des chaîne-aimants.....	22
2.3.2. Chaîne-aimants de Ni <sup>II</sup> et Fe <sup>II</sup> PBP .....	25
<b>3. Effets Magnéto-Optiques .....</b>	<b>29</b>
3.1. Historique et définitions .....	29
3.2. Effet Dichroïque Magnéto-Chiral (MChD) .....	30
<b>4. Molécules-aimants chirales : Mode d'emploi .....</b>	<b>32</b>
4.1. Chiralité cristallographique : Résolution spontanée .....	32
4.2. Chiralité ligand-induite .....	34
<b>5. Complexes heptacoordinés PBP chiraux.....</b>	<b>37</b>
5.1. Complexes PBP chiraux divers .....	37
5.2. Complexes PBP à partir de ligands pentadentes chiraux .....	38
5.3. Assemblages polynucléaires formés à partir de complexes PBP composés de ligands pentadentes chiraux.....	40
<b>6. Objectifs de la thèse.....</b>	<b>43</b>
<b>7. Références.....</b>	<b>44</b>

## 1. Mise en contexte

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de l'étude de matériaux moléculaires magnétiques multifonctionnels possédant une ou plusieurs propriétés physiques remarquables en plus de propriétés magnétiques<sup>[1]</sup>.

Ces matériaux peuvent être séparés en trois grandes catégories : i) les matériaux multipropriétés, pour lesquels coexistent au moins deux propriétés physiques sans influence l'une sur l'autre, comme les matériaux conducteurs magnétiques<sup>[2-5]</sup> ii) les matériaux stimulables, pour lesquels les propriétés magnétiques peuvent-être influées par une stimulation externe (pression, température, lumière, ...) qui modifie la structure, l'état de spin, etc. Les matériaux stimulables comprennent par exemple les systèmes à transition de spin (SCO)<sup>[6-9]</sup> ainsi que les aimants photo-stimulés<sup>[10-13]</sup> et iii) les matériaux à synergie, pour lesquels deux propriétés interagissent pour donner naissance à une troisième propriété. C'est le cas des matériaux dits "multi-ferroïque" combinant ferro-électricité et aimantation<sup>[14-17]</sup> ou encore de matériaux caractérisés par l'effet dichroïque magnéto-chiral (MChD), issu de la synergie entre chiralité et aimantation du matériau<sup>[18-21]</sup>.

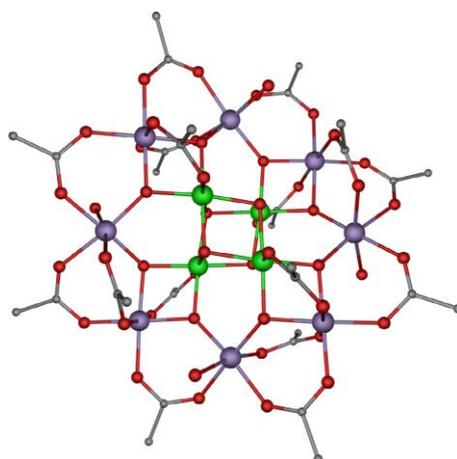
Ainsi, nous avons cherché à développer des nano-aimants moléculaires susceptibles de présenter un effet MChD avec en perspective la "lecture" de l'aimantation grâce à ce phénomène optique. Les chaîne-aimants (SCMs) nous semblent être des systèmes particulièrement intéressants pour obtenir un effet MChD important grâce à i) l'alignement des axes de facile aimantation au sein des systèmes et ii) les contributions d'échange entre les centres métalliques exacerbant l'aimantation locale des systèmes. Les complexes heptacoordinés de géométrie bipyramide pentagonale (PBP) du Ni<sup>II</sup> et Fe<sup>II</sup> sont des briques de construction intéressantes pour la conception de SCMs. Pour cela, dans le cadre de cette thèse, nous avons développé des complexes de Fe<sup>II</sup> PBP chiraux avec pour objectif de les mettre en œuvre dans la synthèse de SCMs chirales.

Avant de présenter les résultats de ces travaux de thèse, ce premier chapitre permettra de définir les phénomènes physiques en jeu à l'aide de brefs rappels historiques et d'exemples plus récents. Les caractéristiques magnétiques des complexes PBP d'ions 3d seront brièvement discutées. Enfin, nous présenterons les objectifs principaux de ces travaux de thèse.

## 2. Magnétisme moléculaire

### 2.1. Molécule-aimants (SMMs)

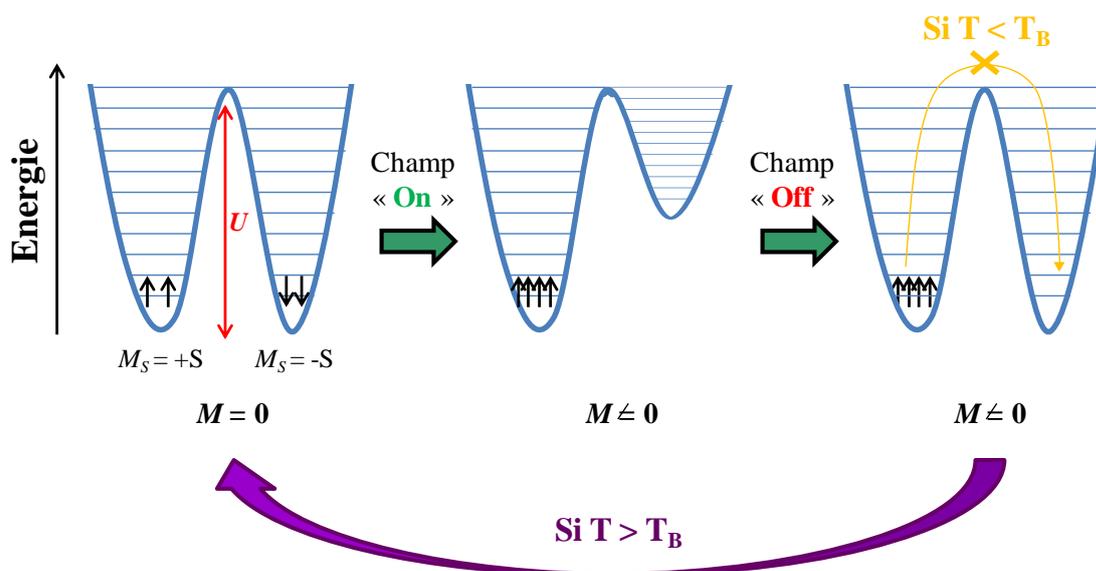
**Historique :** La découverte du phénomène de **relaxation lente de l'aimantation** et l'observation d'une hystérèse magnétique d'origine moléculaire au début des années 1990 marque véritablement la naissance du paradigme des aimants moléculaires, ou nano-aimants moléculaires. Cette découverte revient à Sessoli et al. en 1993<sup>[22]</sup> et à l'oxométallate de manganèse  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , connu communément comme "Mn<sub>12</sub>-ac", découvert en 1980 par T. Lis<sup>[23]</sup> (**Figure 1**). Ce composé et ceux qui lui ont succédé sont décrits comme "molécule-aimants" (SMMs pour Single-Molecule Magnet), dès lors qu'une aimantation est maintenue, en dessous de la température de blocage, en l'absence de champ magnétique externe après activation<sup>[24]</sup>.



*Figure 1.* Structure moléculaire de Mn<sub>12</sub>-ac. Code couleur : Mn<sup>III</sup>, Mn<sup>IV</sup>, carbone et oxygène<sup>[25]</sup>.

**Paramètres physiques d'une SMM :** Dans le cas des matériaux superparamagnétiques<sup>[26]</sup>, les phénomènes de relaxation lente sont dus aux déplacements des murs séparant les domaines magnétiques. Pour les nanoparticules de petite taille (généralement défini comme <10 nm), et encore plus pour des molécules, ces domaines n'existent plus. La relaxation lente de l'aimantation n'est alors possible que par la présence d'une **barrière d'énergie d'inversion des spins** ( $U_{eff}$ ). Cette barrière d'énergie est fonction de l'**anisotropie magnétique**, définie comme l'orientation préférentielle de l'aimantation au sein des molécules<sup>[27,28]</sup>. L'anisotropie magnétique est quantifiée par le paramètre de Zero-Field Splitting ( $D$ ) pour la majorité des ions de métaux de transition 3d.

En l'absence de champ magnétique appliqué, la moitié des molécules sont dans l'état  $M_S = +S$  et l'autre moitié  $M_S = -S$ , l'aimantation résultante est donc nulle. Lorsque un champ magnétique externe est appliqué, les puits de potentiels des états  $M_S = +S$  et  $M_S = -S$  ne sont plus équivalents et un seul état est favorisé, selon l'orientation du champ. Après désactivation du champ magnétique appliqué, le système va tendre à retourner à l'équilibre. Il devra pour cela franchir la barrière énergétique  $U_{eff}$  et la relaxation observée sera rapide si la température  $T$  est supérieure à la **température de blocage**  $T_B$  ou lente si  $T < T_B$  (Figure 2).



**Figure 2.** *Gauche* : Etat magnétique bistable d'aimantation résultante nulle en l'absence de champ magnétique appliqué. *Centre* : Aimantation de la molécule en présence d'un champ magnétique appliqué par stabilisation des niveaux  $M_S = -S$ , *Droite* : Blocage de l'aimantation après désactivation du champ appliqué lorsque  $T < T_B$ . Schéma modifié d'après la référence <sup>[29]</sup>

La barrière d'énergie  $U_{eff}$  est fonction du spin  $S$  total de la molécule et de l'anisotropie magnétique  $D$  tels que :

$$U_{eff} = S^2 * |D| \quad (1)$$

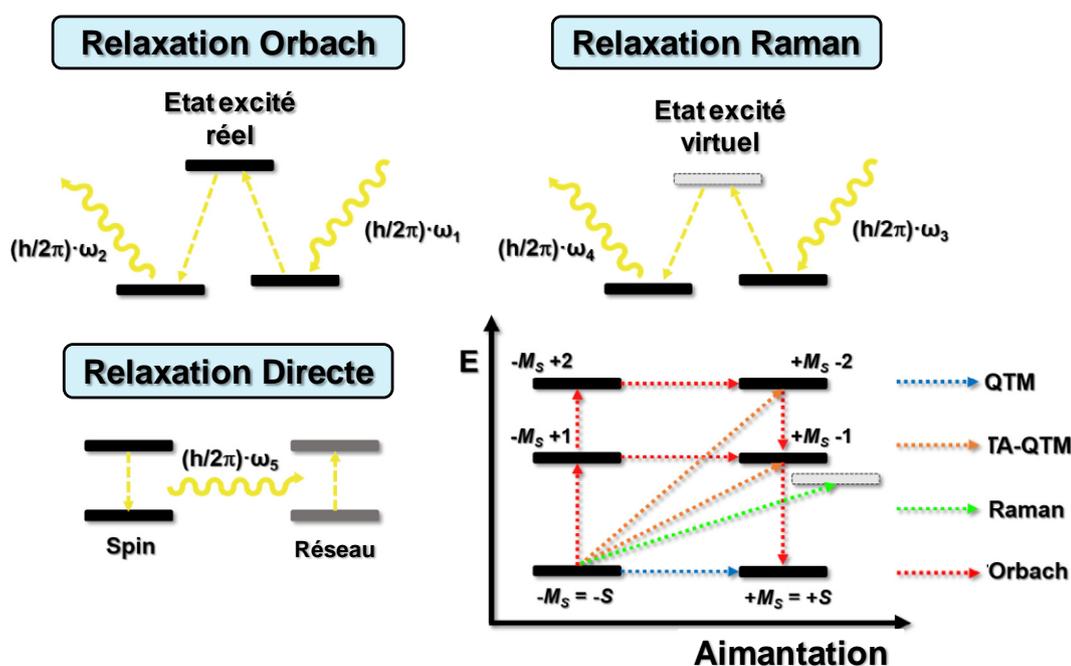
Lorsque la température est inférieure à la température de blocage, une relaxation lente de l'aimantation, caractérisée par un temps de relaxation  $\tau$ , est observée. Dans le cas d'un modèle idéal de molécule-aimant, la relaxation du comportement magnétique comporte deux principaux mécanismes de retournement de spin :

- i) Un mécanisme thermiquement activé pour lequel  $\tau$  suit la loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_{eff}}{k_B T}} \quad (2)$$

Tel que  $\tau_0$  est le temps de relaxation à une température infinie,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $U_{eff}$  la barrière d'énergie.

ii) Une possible relaxation indépendante en température par effet tunnel (QTM pour Quantum Tunneling Magnetization) par le biais de laquelle le système peut accéder à des états de signes opposés et de même énergie (résonance des états  $M_S = +S$  et  $M_S = -S$ ) sans franchir la barrière énergétique<sup>[30,31]</sup>. Ce mécanisme existe généralement à basse température. Dans les systèmes réels, les phénomènes de relaxation lente sont généralement plus complexes et incluent des mécanismes de type spin-phonon (Raman et Direct)<sup>[32,33]</sup>, comme représenté en **Figure 3**.

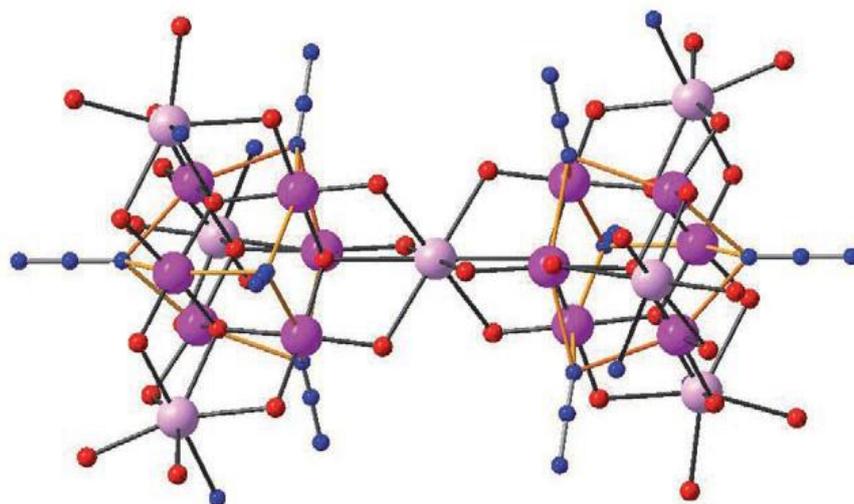


**Figure 3.** Représentation schématique des mécanismes de relaxation de type Orbach (en haut à gauche), Raman (en haut à droite) et Directe (en bas à gauche). Combinaison de plusieurs mécanismes de relaxation comprenant QTM et TA-QTM (Thermally Assisted QTM) pour une partie d'un double puits de potentiel (en bas à droite). Schéma modifié d'après la référence <sup>[25]</sup>.

**SMMs de type "cluster" :** Au moment de la découverte du  $Mn_{12}$ -ac, les paramètres influençant la composante d'anisotropie magnétique  $D$  de la barrière énergétique  $U_{eff}$  étaient encore largement méconnus. De nombreux efforts ont donc été consacrés à la conception de molécules-aimants d'ions 3d homo- ou hétérométalliques à la valeur de

spin  $S$  totale élevée. C'est alors l'ère des molécules-aimants de type "cluster" d'ions métalliques<sup>[34–37]</sup>.

Cependant, malgré les valeurs de spin élevées pour ces composés, des valeurs d'anisotropie magnétique et de barrière d'énergie étonnamment plus faibles que celles du composé  $Mn_{12}$ -ac de spin  $S = 10$  ont été observées. La comparaison est d'autant plus frappante pour le composé  $Mn_{19}$  (**Figure 4**) à la valeur record de spin  $S = 83/2$  mais à l'anisotropie magnétique négligeable et à la faible barrière d'énergie  $U_{eff}/k_B = 5.8$  K<sup>[38]</sup>. Ainsi, introduire un large nombre d'ions paramagnétiques dans ces systèmes de type *cluster* entraîne invariablement une diminution drastique de l'anisotropie magnétique<sup>[39]</sup>.

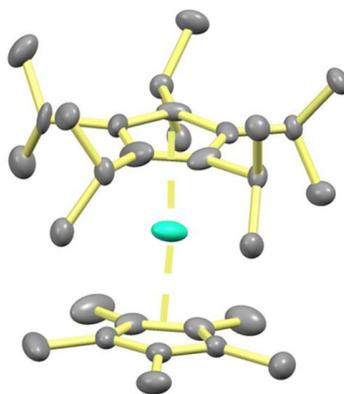


**Figure 4.** Structure moléculaire du composé  $Mn_{19}$ . Code couleur :  $Mn^{II}$ ,  $Mn^{III}$ , azote et oxygène. Les atomes de carbone et d'hydrogène ont été omis par souci de clarté<sup>[38]</sup>.

Avec ce constat, l'objectif a été non plus à augmenter le spin mais bien l'anisotropie magnétique  $D$ . Pour cela, plusieurs familles de composés se sont distinguées avec parmi elles : i) SMMs de lanthanides (4f), mixtes (3d-4f) et (radicaux-4f) et ii) SMMs de métaux de transition (3d) de géométries particulières.

**SMMs à base de lanthanides (4f) :** Un avantage des lanthanides par rapport aux ions 3d en général est que leurs orbitales 4f, plus au cœur de l'atome, sont protégées par les orbitales externes 5s et 5p. Ainsi, elles ne sont pas, ou faiblement, impactées par le champ de ligand et les couplages spin-orbite (SOC pour Spin-Orbit Coupling), principaux responsables de l'anisotropie magnétique, ne sont pas bloqués. C'est donc naturellement que de nombreux SMMs à base d'ions 4f ont vu le jour, après des premiers exemples

rapportés en 2003 par Ishikawa avec des complexes phtalocyanine de terres-rares  $[\text{Ln}(\text{Pc})_2]^-$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}$ ) aux barrières d'énergie  $U_{\text{eff}}/k_B = 331 \text{ K}$  et  $U_{\text{eff}}/k_B = 40 \text{ K}$  pour  $\text{Tb}^{\text{III}}$  et  $\text{Dy}^{\text{III}}$  respectivement<sup>[40]</sup>. Des systèmes mixtes d'ions 3d et 4f, ou encore des systèmes 4f associés à des ligands radicalaires, ont également montré des propriétés de SMM<sup>[41,42]</sup>. Aujourd'hui, les SMMs de Ln les plus performantes sont les complexes de  $\text{Dy}^{\text{III}}$  métallocènes, dont le complexe  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{iPr5}})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  avec  $\text{Cp}^* =$  pentaméthylcyclopentadiène, et  $\text{Cp}^{\text{iPr5}} =$  pentaisopropylcyclopentadiène (**Figure 5**) à la barrière d'énergie  $U_{\text{eff}}/k_B = 2217 \text{ K}$  et à la température de blocage record  $T_B = 80 \text{ K}$ , au-dessus de la température de l'azote liquide<sup>[43]</sup>. Les ions 4f n'ayant pas été étudiés au cours de cette thèse, nous n'avons pas souhaité développer davantage cette partie. Le lecteur intéressé pourra se référer aux revues décrivant extensivement ces composés en références<sup>[32,44,45]</sup>.



**Figure 5.** Structure moléculaire de la brique cationique  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{iPr5}})]^+$ . Généré à partir de la structure cristalline de la référence<sup>[43]</sup>.

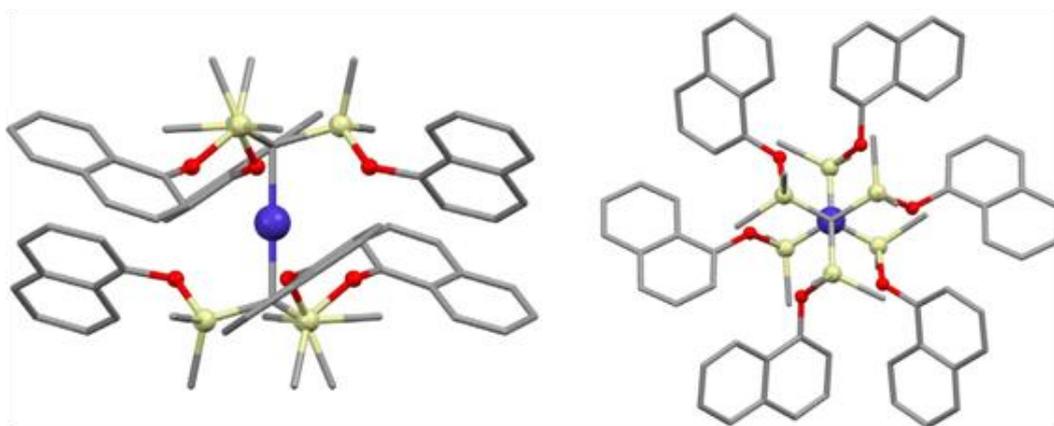
**SMMs de métaux de transition (3d) de géométries particulières :** L'utilisation de calculs théoriques permet toutefois d'avoir une estimation souvent fidèle à la réalité de ces comportements en fonction de la géométrie et de la configuration électronique d'une brique moléculaire<sup>[46]</sup>. Dans les complexes d'ions 3d hexacoordinés, l'anisotropie magnétique provient généralement d'une perturbation de second ordre résultant du couplage spin-orbite de l'état fondamental avec des états excités orbitalement dégénérés. Cela conduit à la scission du terme de champ cristallin fondamental connu sous le nom de ZFS (Zero-Field Splitting)<sup>[47]</sup>. En conséquence, l'interaction spin-spin est décrite par l'hamiltonien  $H = D[S_z^2 - S(S + 1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2)$ , où  $D$  et  $E$  sont les paramètres ZFS.  $D$  est le paramètre axial, qui est négatif lorsque les composantes  $m_s = \pm S$  ont l'énergie la plus faible, et positif dans le cas contraire, on parle alors d'une aimantation axiale préférentielle ou équatoriale préférentielle respectivement. Le paramètre rhombique  $E$

provient de la distorsion axiale. Le ZFS est la source la plus courante d'anisotropie magnétique dans les complexes de métaux de transition 3d. L'ampleur de l'anisotropie magnétique est alors déterminée par l'ampleur du SOC et par la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités. Plus cet écart d'énergie est faible, plus grande est l'interaction entre ces niveaux et plus forte est l'anisotropie magnétique. Ces paramètres jouent un rôle essentiel dans le blocage de l'aimantation des nano-aimants moléculaires [48].

À l'exception du  $\text{Co}^{\text{II}}$ , dans les complexes métalliques 3d, l'anisotropie magnétique résultant du couplage spin-orbite est bloquée en raison du champ de ligand faisant éclater les niveaux d'énergie des orbitales d. Cependant, dans une certaine mesure, on peut s'attendre à une contribution spin-orbite pour les champs de ligands faibles en raison de la réduction de l'écart d'énergie entre les orbitales d, avec éventuellement une dégénérescence orbitalaire.

Les complexes mononucléaires d'ions 3d faiblement coordonnés sont un des exemples particuliers pour lesquels le champ de ligand peut être suffisamment faible pour ne pas annuler le moment angulaire orbital et par extension les couplages spin-orbite de premier ordre (SOC, Spin-Orbit Coupling)<sup>[49]</sup>. Ainsi, des complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de géométrie linéaire et de spin  $S = 2$  ont montré des propriétés de SMM<sup>[50,51]</sup>.

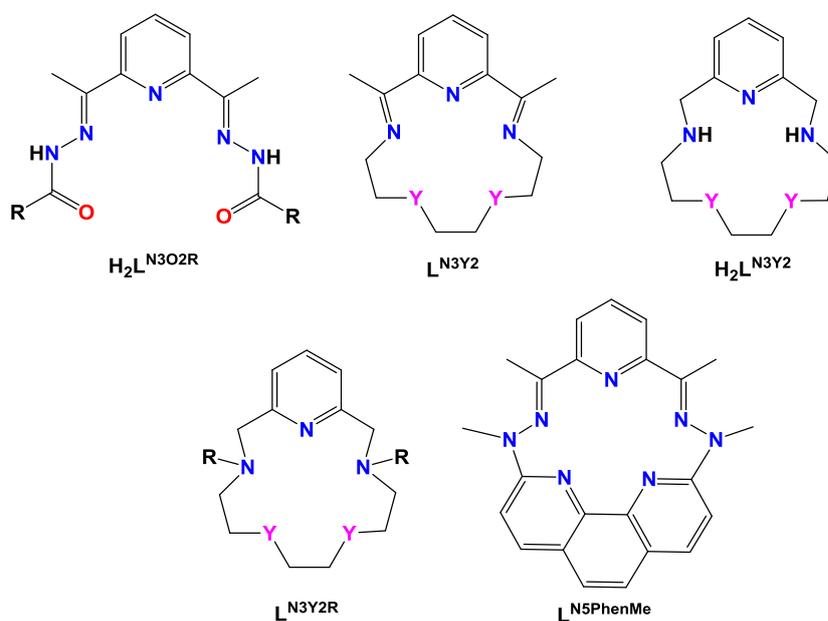
Plus remarquables encore, une barrière d'énergie  $U_{\text{eff}}/k_B = 325 \text{ K}$  a été observée pour un composé de  $\text{Fe}^{\text{I}}$  de spin  $S = 3/2$ <sup>[52]</sup> tandis que la barrière d'énergie record, pour une SMM à base d'ion 3d,  $U_{\text{eff}}/k_B = 647.5 \text{ K}$  a été observée pour le complexe de cobalt  $[\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2]$  avec Naph = Naphtalène (**Figure 6**)<sup>[53]</sup>.



**Figure 6.** Structure moléculaire du composé  $[\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2]$ . Code couleur :  $\text{Co}^{\text{II}}$ , carbone, oxygène et silicium. Généré à partir de la structure cristalline de la référence<sup>[53]</sup>

Une situation similaire s'applique aux ions métalliques 3d dont le nombre de coordination est supérieur à six, pour lesquels une forte anisotropie magnétique a été observée dans certains cas<sup>[46,54,55]</sup>. La géométrie bipyramide pentagonale ( $D_{5h}$ , PBP pour Pentagonal BiPyramid) de complexes heptacoordinés a été parmi les premières géométries non conventionnelles pour lesquelles une augmentation significative de l'anisotropie magnétique a été démontrée et quantifiée pour un ion métallique 3d. Les complexes PBP sont connus depuis environ 50 ans<sup>[56,57]</sup> mais l'intérêt pour leurs propriétés magnétiques est récent.

Pour construire des complexes de géométrie PBP, des ligands pentadentates sont utilisés pour stabiliser les sites de coordination équatoriaux ; la plupart des ligands classiques sont représentés en **Figure 7**. La rigidité de ces ligands permet de maintenir la géométrie de coordination lors de la substitution de ligands apicaux. Une telle robustesse structurelle permet d'étudier correctement l'influence de l'environnement de coordination et des effets électroniques sur les propriétés magnétiques sans changements de géométrie indésirables<sup>[58,59]</sup>.

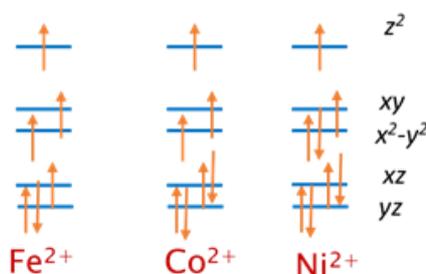


**Figure 7.** Principaux ligands pentadente utilisés dans la conception de complexes 3d PBP, avec leur abréviation utilisée dans le texte.  $Y = O$  ou  $N$ .

Parmi les complexes d'ions 3d PBP, les composés de  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$  et  $Fe^{II}$  ont montré des valeurs d'anisotropie magnétique conséquentes<sup>[60]</sup>. Ces ions seront donc principalement étudiés dans la suite de cette thèse.

## 2.2. Complexes de Ni<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>), Co<sup>II</sup> (d<sup>7</sup>) et Fe<sup>II</sup> (d<sup>6</sup>) PBP

Le diagramme d'énergie pour les orbitales d dans une géométrie  $D_{5h}$  idéale est présenté en **Figure 8**, avec la configuration électronique pour des ions Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> et Ni<sup>II</sup>. Pour ces complexes, l'anisotropie magnétique est caractérisée par le paramètre ZFS axial  $D$ , qui est positif pour Co<sup>II</sup> (aimantation équatoriale préférentielle) et négatif pour Fe<sup>II</sup> et Ni<sup>II</sup> (aimantation axiale préférentielle, orientée perpendiculairement par rapport au plan penta-coordiné du complexe). La différence dans le signe de  $D$  provient de la contribution positive ou négative dominante du premier état excité qui inclut la promotion des électrons de  $d_{xz}/d_{yz}$  à  $d_{x^2-y^2}$  dans le cas de Co<sup>II</sup>, de  $d_{x^2-y^2}$  à  $d_{xy}$  dans le cas de Ni<sup>II</sup>, et de  $d_{yz}$  à  $d_{xz}$  pour Fe<sup>II</sup><sup>[54,61]</sup>.



**Figure 8.** Configuration électronique des ions Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> et Ni<sup>II</sup> de géométrie PBP

### 2.2.1. Complexes de Ni<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>)

La géométrie PBP n'est pas prépondérante parmi l'ensemble des géométries rencontrées pour les métaux 3d. Ainsi, les complexes d'ions 3d PBP restent assez peu représentés comparativement aux géométries plus "classiques", et parmi eux, les composés du nickel sont particulièrement rares<sup>[62]</sup>. Cela est dû principalement à des effets Jahn-Teller, créant une distorsion de la sphère de coordination du nickel, et qui a pour conséquence d'une part de diminuer la stabilité de cette géométrie, la rendant inaccessible dans certains cas (le complexe préférera alors un mode de coordination hexacoordiné) et d'autre part de réduire drastiquement l'anisotropie magnétique de ces composés<sup>[62,63]</sup>.

La plupart des exemples décrits dans la littérature sont rapportés dans le **Tableau 1**, et présentent des valeurs d'anisotropie magnétique comprises entre -6 et -28.2 cm<sup>-1</sup>. Nous avons discuté précédemment l'origine de l'anisotropie négative pour les complexes heptacoordinés du nickel. Les exemples décrits par la suite, avec divers ligands pentadentes occupant le plan équatorial, divers substituants en position apicale, ainsi que

différentes charges électroniques confirment la tendance attendue décrite par Gomez *et al.*<sup>[46]</sup>

Des calculs *ab-initio* ont permis d'anticiper les différents facteurs pouvant augmenter l'anisotropie magnétique des composés. Ainsi, une meilleure symétrie des ligands pentadente dans le plan équatorial permettrait de réduire la différence d'énergie entre les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$ , augmentant la contribution négative du 1<sup>er</sup> état excité. De la même façon, un ligand axial plus  $\sigma$ -donneur et/ou moins  $\pi$ -accepteur diminuerait la contribution positive de  $D$ .<sup>[54]</sup>

Tableau 1. Anisotropies magnétiques des complexes Ni<sup>II</sup> PBP

Complexe	Distorsions PBP <sup>a</sup>	$D^b/\text{cm}^{-1}$ (calc <sup>c</sup> )	$E/D$	$g$	ref
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2Ph</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.51	-13.9 (-16.83) -12.4 (-14.5)	0.11 0.12	2.26 2.28	[54,64] [65]
1-D [Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2Ph</sup> ){Ni(CN) <sub>4</sub> }] <sub>∞</sub>	0.33	-17.7	0,056	2.18	[61]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2BiPh</sup> )(MeOH)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )	0.34	-12.5	0.096	2.22	[64]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.39	-12.5 (-15,6)	0.136	2.26	[61]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].Cl.NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.71	-11.5 (-17.8)	0.139	2.27	[66]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(NCS) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	0.90	-11.5 (-19)	0.139	2.22	[65]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(imidazole) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.34	-28.2 (-43.5)	0.06	2.41	[65]
[{Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> {W(CN) <sub>8</sub> }]·11H <sub>2</sub> O	0.69	-15.4 (-19.8)	0.09	2.29	[66]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2CH2NMe3</sup> )(SCN) <sub>2</sub> ](SCN) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1.00	-11.7 (-12.9)	0.13	2.31	[67]
[Ni(L <sup>N3O2</sup> )Cl <sub>2</sub> ]	1.00	-6 (-6.08)	0.245	2.27	[68]
[Ni(L <sup>N5O2oMePy</sup> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.24	-12.8 (-19.1)	0.136	2.18	[69]
[Ni(L <sup>N3O4OAc</sup> )]	2.99	-8.5 (-13.3)	0.19	2.20	[70]
[Ni(L <sup>N5O2MeBenzim</sup> )](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·1.5 CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	1.20	-17.2 (-23.8)	0.076	2.165	[71]
[Ni(L <sup>N3O2</sup> )(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ](BPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.48	-14.3 (-15.4)	0.126	2.09	[72]
[Ni(L <sup>N5PhenMe</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.38	-10.95	0.138	2.11	[63]
[Ni(L <sup>N5PhenMe</sup> )]Ni(CN) <sub>4</sub> ·0.5 H <sub>2</sub> O	0.30	-14.4	0.129	2.13	[63]

(a) Paramètre de distorsion par rapport à la géométrie PBP calculée par le programme SHAPE ; (b) Extrait des comportements magnétiques ; (c) Calculs CASSCF/NEVPT2

L'influence négative de la distorsion par rapport à la géométrie PBP idéale sur l'anisotropie magnétique est confirmée par la tendance générale rapportée dans le **Tableau 1**, bien que le composé  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N5O2MeBenzim}})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ CH}_3\text{NO}_2$  soit une exception avec une valeur élevée de CShM de 1.20 et un  $D = -17.2 \text{ cm}^{-1}$  parmi les plus hautes observées<sup>[71]</sup>. Cela montre qu'il est difficile de prédire le comportement de l'anisotropie magnétique en ne prenant pas en compte l'ensemble des différents facteurs. Les groupements benzimidazole occupant les positions axiales sont de bons  $\sigma$ -donneurs et compensent la distorsion du polyèdre de coordination. L'influence positive des groupements imidazoles est confirmé par le composé  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2NH2}})(\text{imidazole})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  possédant la valeur d'anisotropie magnétique la plus élevée pour un composé  $\text{Ni}^{\text{II}}$  PBP recensée à ce jour, avec  $D = -28.2 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[65]</sup>

Dans la série des ligands ouverts de type  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2R}}$ , il apparaît que la modulation du substituant R du ligand pentadente n'influe pas, ou très peu, sur la valeur de l'anisotropie magnétique<sup>[54,61,64]</sup>.

A l'inverse, la modulation des ligands axiaux peut fortement influencer la valeur de  $D$ . Une telle observation a été obtenue lors de la coordination d'un groupement cyanure apporté par l'association avec la brique diamagnétique  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  ou  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ , entraînant une augmentation significative de l'anisotropie magnétique pour la brique  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de  $-13.9$  à  $-17.7 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[61]</sup>. La même comparaison peut être faite entre  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N5PhenMe}})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$  avec un  $D = -10.95 \text{ cm}^{-1}$  et  $1\text{D}-[\{\text{Ni}(\text{L}^{\text{N5PhenMe}})\}\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  avec un  $D = -14.4 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[63]</sup> ou encore  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2NH2}})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $[\{\text{NiH}_2\text{L}^{\text{N3O2NH2}}(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{W}(\text{CN})_8\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  avec un  $D$  compris entre  $-11.5$  et  $-15.4 \text{ cm}^{-1}$  respectivement<sup>[66]</sup>. Ces résultats combinés avec la preuve d'absence d'interaction magnétique entre le centre paramagnétique de la brique heptacoordinée et le centre diamagnétique confirment l'influence du ligand en position apicale pour les systèmes  $\text{Ni}^{\text{II}}$  bipyramide pentagonale.

Une tendance similaire est observée entre  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N5O2oMePy}})](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N3O4OAc}})]$  et  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N5O2MeBenzim}})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ CH}_3\text{NO}_2$  puisque le passage d'un groupement pendant pyridine à un groupement acétate entraîne une baisse de l'anisotropie magnétique de  $-12.8$  à  $-8.5 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que le changement du groupement pyridine vers un groupement benzimidazole à la fois meilleur  $\sigma$ -donneur et moins bon  $\pi$ -accepteur entraîne une augmentation de  $-12.8$  à  $-17.2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[69-71]</sup>.

Les complexes à base de nickel sont sujets à des distorsions de leur géométrie. Ils sont parfois décrits comme ayant une coordination 5+2 ou 6+1 (avec un ou plusieurs oxygènes semi-coordinés) au lieu de 7 car leurs structures présentent des distances de liaisons M-L élevées ( $d > 2.5 \text{ \AA}$ ). Ces complexes se caractérisent par des anisotropies magnétiques fortement diminuées<sup>[67-71]</sup>. Leur déformation par rapport aux géométries ML7 idéales est déterminée par le programme SHAPE<sup>[73]</sup>. Les plus faibles déviations sont obtenues pour une géométrie PBP, et ce même pour les complexes caractérisés par des liaisons M-O particulièrement élevées. Cependant, pour des liaisons Ni-O fortement  $\sigma$ -antiliantes doublement occupées, il n'est pas exclu d'envisager une rupture de la coordination d'un oxygène pour former un complexe octaédrique plus stable<sup>[67]</sup>.

Les ligands pentadente de certains complexes ont un encombrement stérique insuffisant pour empêcher des interactions magnétiques au travers de liaisons hydrogène. On trouve alors des couplages anti-ferromagnétiques comme dans le cas du complexe  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2})\text{Cl}_2]$  avec une interaction d'échange  $J_{\text{NiNi}}$  de  $-0.48 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[68]</sup>.

Les composés pentanucléaires  $[\text{Ni}_3\text{W}_2]$  ont été obtenus en assemblant  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{R}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ .<sup>[64]</sup> Ils sont caractérisés par des interactions  $J_{\text{NiW}}$  ferromagnétiques conséquentes (jusqu'à  $30 \text{ cm}^{-1}$ ) et le dérivé avec  $\text{R} = \text{Ph}$  s'est avéré présenter un comportement de type SMM avec une barrière d'énergie pour l'inversion de spin de  $U_{\text{eff}}/k_B = 30 \text{ K}$ .

Aucun de ces composés ne présente de comportement SMM, et ce même sous un champ appliqué très élevé (7 T).<sup>[72]</sup>

### 2.2.2. Complexes de $\text{Co}^{\text{II}}$ ( $d^7$ )

Le  $\text{Co}^{\text{II}}$  heptacoordiné avec une géométrie PBP se caractérise par une forte anisotropie magnétique positive ( $D \approx + 30 \text{ cm}^{-1}$ ) orientée dans le plan équatorial. A l'inverse du nickel, le cobalt dans cette géométrie a attiré beaucoup d'attention comme ils présentent de la relaxation de l'aimantation sous application d'un champ magnétique (Voir **Tableau 2**).

Malgré ses valeurs de  $D$  élevées, le cobalt présente par la même occasion peu d'intérêt pour la conception d'assemblages supramoléculaires de type chaîne-aimants (SCMs) à cause de l'orientation planaire de son anisotropie magnétique. Cependant, des résultats indiquant la présence de relaxation lente chez les ions de Kramers sous l'influence d'un

champ magnétique<sup>[74]</sup> font des complexes Co<sup>II</sup> PBP de bons candidats pour la conception de SMMs. Cette propriété a été confirmée par des exemples expérimentaux peu après<sup>[75]</sup>.

La valeur élevée de l'anisotropie du cobalt est expliquée par le fait que tous ses états excités contribuent positivement à la valeur de  $D$ . La valeur positive de l'anisotropie magnétique de Co<sup>II</sup> pourra être augmentée en présence de ligands apicaux faiblement  $\sigma$ -donneurs, ce qui aura pour effet de diminuer la différence d'énergie entre les orbitales  $d_{xz-yz}/d_{xy}$  et les orbitales  $d_{z^2}$  et donc d'augmenter le couplage entre ces orbitales<sup>[54]</sup> et 17.

Les composés  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)].(\text{NO}_3)$  et  $[\text{Co}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{im})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ne peuvent pas être comparés pour étudier l'influence des ligands en position apicale car le ligand pentadente est neutre dans un cas et doublement déprotoné dans l'autre.<sup>10,22</sup> Or cette déprotonation entraîne une conjugaison étendue dans la molécule et lui confère des propriétés électroniques différentes avec un champ de ligand modifié. Les complexes  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NH}_2})\text{X}_2]$  ( $\text{X}$  = ligand axial) confirment que l'augmentation de l'anisotropie requiert des ligands apicaux faiblement  $\sigma$ -donneurs (MeOH, H<sub>2</sub>O) mais ils suggèrent aussi que cette augmentation de  $D$  est faible<sup>[76]</sup>. La même observation est faite pour la série  $[\text{Co}(\text{H}_x\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{PhOH}})\text{X}_2]$  ( $\text{X}$  = 2 MeOH, MeOH/SCN ou 2 SCN) avec une augmentation de l'anisotropie dans le sens  $2\text{MeOH} < \text{MeOH/SCN} < 2\text{SCN}$ <sup>[77]</sup>. On notera toutefois que le complexe contenant deux molécules de méthanol en positions axiales a son ligand doublement déprotonné et, bien que cela ne bouleverse pas l'ordre attendu, une modification de l'environnement électronique dans le plan équatorial peut entraîner des modifications dans la géométrie du complexe dont les effets sont difficilement prédictibles. L'étude des ligands  $[\text{Co}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2})\text{X}_2]$  avec  $\text{X}$  = Cl, Br et I est intéressante car elle démontre que l'on ne peut se baser uniquement sur le caractère  $\sigma$ -donneur des ligands apicaux pour prédire une tendance de  $D$ . En effet, basé sur ce seul fait, l'anisotropie magnétique devrait évoluer dans le sens  $D(\text{Cl}) < D(\text{Br}) < D(\text{I})$  alors que l'on observe en réalité  $D(\text{I}) < D(\text{Cl}) < D(\text{Br})$ . Les auteurs font la corrélation avec l'ordre de liaison de Mayer, qui est un coefficient faisant le rapport entre la distribution électronique dans une liaison entre deux atomes et une distribution atomique idéale (cas d'une liaison homoatomique dinucléaire comme H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc). De plus, leurs calculs théoriques indiquent que le caractère  $\pi$ -accepteur ou  $\pi$ -donneur des ligands a beaucoup d'importance en position axiale et très peu en position équatoriale et inversement pour le caractère  $\sigma$ -donneur.

**Tableau 2.** Anisotropies magnétiques des complexes  $Co^{II}$  PBP et leurs propriétés de SMMs

Complexe	$D^a/cm^{-1}$ (calc <sup>b</sup> )	E/D	g	$H_{DC}/Oe$	$\tau_0/s$	$U_{eff}/K^c$	ref
$[Co(H_2L^{N3O2Ph})(H_2O)(NO_3)](NO_3)$	31-32.4 (35.42/-)	0	2.22	1000	$6.0 \times 10^{-10}$	56.3	[54,75]
$[Co(L^{N3O2Ph})(im)_2] \cdot H_2O$	24.8 (-)	$6.5 \times 10^{-5}$	2.21	1000	$8.7 \times 10^{-11}$	62.3	[75]
$[Co(H_2L^{N3O2NHPH})(H_2O)(DMF)](NO_3)_2 \cdot DMF$	35.9 (36.3)	0.04	2.3	2000	$6.5 \times 10^{-6}$	25	[78]
$[Co(H_2L^{N3O2NHPH})(H_2O)(DEF)](NO_3)_2$	43.8 (37.4)	0.02	2.28	2000	$1.9 \times 10^{-6}$	4	[78]
$[Co(H_2L^{N3O2NHPH})(H_2O)(MeOH)](NO_3)_2 \cdot MeOH$	37.2 (36.2)	0.025	2.29	2000	$3.5 \times 10^{-6}$	15	[78]
$[Co(H_2L^{CO2CH3-N3O2NHPH})(H_2O)(EtOH)] \cdot (BPh_4)$	27.65	-	2.25	-	-	-	[79]
$[Co(H_2L^{N3O2NH2})(SCN)_2] \cdot 0.5EtOH$	35.6 (38.0)	0.17	2.24	1000	-	-	[76]
$[Co(H_2L^{N3O2NH2})(SeCN)_2] \cdot 0.5EtOH$	38.2 (37.7)	0	2.26	1500	-	-	[76]
$[Co(H_2L^{N3O2NH2})(N(CN)_2)_2] \cdot 2H_2O$	35.3 (37.5)	0.101	2.23	1200	-	-	[76]
$[Co(H_2L^{N3O2NH2})(C(CN)_3)(H_2O)](NO_3) \cdot 1.16H_2O$	33.6 (37.5)	0.149	2.18	1500	-	-	[76]
$\{[Co(H_2L^{N3O2NH2})(H_2O)(N_3)] [Co(H_2L^{N3O2NH2})(N_3)_2]\} N_3 \cdot 4H_2O$	40.4 (39.8)	-	2.33	1500	-	-	[76]
$[Co(H_2L^{N3O2NH2})(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	38.0 (39.0)	0.018	2.24	1200	-	-	[76]
$[Co(H_2L^{N3O2NH2})(Cl)(H_2O)](Cl) \cdot 2H_2O$	35.6 (38.9)	0.16	2.34	1400	-	-	[76]
$[Co(H_2L^{N3O2PhOH})(MeOH)(SCN)](ClO_4) \cdot CH_3OH$	41.5 (38.0)	0.036	2.21	1000	$5.6 \times 10^{-6}$	19.7	[77]
$[Co(H_2L^{N3O2PhOH})(SCN)_2] \cdot 2CH_3OH$	38.8 (37.9)	0.054	2.18	1000	$4.8 \times 10^{-6}$	16.4	[77]
$[Co(L^{N3O2PhOH})(MeOH)_2]$	43.1 (38.0)	0.077	2.27	1000	$7.4 \times 10^{-6}$	23.3	[77]
$[Co(H_2L^{N3O2CH2NMe3})(NCS)_2](NCS)_2$	30.0	0	2.32	-	-	-	[67]
$[Co(H_2L^{N3O2CH2NMe3})(NCS)_2][Co(NCS)_2]_4$	36.6	0.026	2.35	-	-	-	[67]
$[Co(L^{N3O2})(Cl)_2] \cdot 2CH_3OH$	38 (44.8)	0	2.47	3000	-	5.5-7.8 (7.9-11.2)	[80]
$[Co(L^{N3O2})(Br)_2]$	41 (44.0)	0	2.28	1000	$1.12 \times 10^{-6}$	4.2 (6.1)	[80]
$[Co(L^{N3O2})(I)_2]$	35 (43.3)	0	2.36	2000	$1.12 \times 10^{-6}$	4.5 (6.5)	[80]

$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5O2MeBenzim}})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{CH}_3\text{NO}_2$	40.3 (34.4)	0.01	2.10	1000	-	-	[71]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5}})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24.6 (-)	$5.7 \times 10^{-4}$	2.29	1000	$1.2 \times 10^{-6}$	20.7 (29.8)	[75]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5O2oMePy}})]_2$	34 (30.7)	0			$9.90 \times 10^{-10}$	24.3 (16.9)	[69]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N3O4OAc}})]$	29.1 (-28.5)	0.19	2.13	1000	-	-	[70]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N3O2}})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$	36.9 (37.8)	$5^{\text{e-3}}$	2.18	1200	-	-	[72]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5PhenMe}})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	25.6 (34.5)	-0.039	2.23	1500	$1.1 \times 10^{-6}$	42.2 (29.3)	[81]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5PhenMe}})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.4 (35.1)	-0.034	2.13	1500	$3.2 \times 10^{-6}$	48.9 (34.0)	[81]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5PhenMe}})(\text{NCS})_2]$	26.3 (37.7)	-0.004	2.26	1500	$1 \times 10^{-6}$	49.2 (34.2)	[81]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5PhenMe}})(\text{SPh})_2]$	34.5 (39.7)	-0.052	2.24	1500	$2.1 \times 10^{-6}$	54.7 (38.0)	[81]
$[\text{Co}(\text{L}^{\text{N5PhenMe}})(\text{bpe})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	21.7 (23.6)	$1.8^{\text{e-2}}$	2.12	1000	$7.5^{\text{e-6}}$	(19)	[81]
$[\text{Co}(\text{tbp})_3(\text{NO}_3)_2]$	35.8	0.006	$2.26^{\text{c}}$	1000	$7.68^{\text{e-7}}$	17.7 (25.5)	[82]
$[\text{Co}(\text{isq})_3(\text{NO}_3)_2]$	35.7	0.0006	$2.43^{\text{c}}$	1200	$7.01^{\text{e-7}}$	11.0 (15.8)	[82]
$[\text{Co}(\text{bpy})(\text{NO}_3)(\text{MeCN})]$	32.9	0.006	2.32	1000			[83]
$[\text{Co}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{MeCN})]$	31.4	0.003	2.42	1000			[83]

(a) Extrait des comportements magnétiques ; (b) Calculs CASSCF/NEVPT2 ; (c)  $\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/kT)$

De nombreuses études se sont intéressées aux mécanismes de relaxation lente mis en jeu pour les systèmes possédant une anisotropie magnétique non-axiale qui contribuent encore aujourd'hui à un vaste débat. Le mécanisme **Orbach** thermiquement activé (décrit par la loi d'Arrhénius) a longtemps été un des grands favoris. En effet, de ce mécanisme découle une barrière énergétique ( $U_{\text{eff}}$ ) permettant de classer les performances des systèmes. Cependant il semble que la relaxation lente de ces systèmes particuliers fait très souvent intervenir plusieurs mécanismes de relaxation. De plus, le mécanisme d'**Orbach**, bien que pouvant a priori très bien s'appliquer quand le temps de relaxation augmente exponentiellement en  $T^{-1}$  mais les barrières d'énergie ainsi déterminées sont systématiquement beaucoup trop faible comparées à la différence d'énergie entre l'état fondamental et le 1<sup>er</sup> état excité. A l'inverse, un mécanisme **Raman** température-dépendant non-exponentiel reste possible (surtout sur les domaines à plus haute températures,  $T > 3$  K). Il apparaît également que si l'application d'un champ magnétique annule le mécanisme de relaxation par **QTM**, une relaxation **Directe** phonon-induite peut être favorisée à basses températures.

### 2.2.3. Complexes de Fe<sup>II</sup> (d<sup>6</sup>)

Une anisotropie axiale modérée est attendue pour les complexes de Fe<sup>II</sup> heptacoordinés de spin  $S = 2$ <sup>[46,84]</sup>. En effet, les valeurs de l'anisotropie magnétique  $D$  décrites se situent entre  $-4.0$  et  $-25.9$  cm<sup>-1</sup>. Il existe cependant un rare exemple d'anisotropie rhombique ( $D = + 7.9$  cm<sup>-1</sup>) pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{O}2\text{BnzIm}})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{NO}_2$ .<sup>17</sup> La plus forte amplitude de l'anisotropie magnétique observée chez les composés du fer que pour le cobalt ou le nickel s'explique en partie par l'influence très forte de la nature des ligands en position axiale. La valeur de l'anisotropie magnétique des composés du fer augmente lorsque le caractère  $\pi$ -accepteur du ligand axial augmente et lorsque son caractère  $\sigma$ -donneur diminue<sup>[70]</sup>.

Drahoš *et al.*, ont confirmé cette tendance avec leur famille de ligands macrocycliques  $\text{L}^{\text{N}_x\text{O}_y\text{R}}$ , caractérisés par deux groupements R portés par les azotes du macrocycle et venant occuper les positions axiales du complexe, en comparant un ligand méthylpyridine et acétate en passant de  $-7.4$  cm<sup>-1</sup> à  $-9.6$  cm<sup>-1</sup> respectivement<sup>[69,70]</sup>. Il est intéressant de noter que la valeur calculée de  $D$  du composé méthylpyridine est positive ( $+ 8.11$  cm<sup>-1</sup>), mettant en avant la limite des modèles classiques pour les étudier. Drahoš *et al.* ont récemment étudié un composé analogue possédant des groupements benzimidazole

pendants. La valeur absolue de  $D$  de ce complexe correspond aux valeurs des précédents complexes cependant leurs résultats théoriques et expérimentaux s'accordent sur une valeur positive ( $+ 7.9 \text{ cm}^{-1}$ ) et feraient de ce composé un exemple unique chez les composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de géométrie PBP<sup>[71]</sup>.

L'influence de l'environnement du centre métallique a également été étudiée par le biais de la famille de ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}_3\text{O}_2\text{R}}$ . Il a été démontré que la nature du groupement R avait peu d'influence sur l'anisotropie magnétique. En effet, pour  $\text{R} = \text{NH}_2$  ou  $\text{R} = \text{Ph}$ , avec deux chlores en position axiale, la différence est minime avec  $D = -13 \text{ cm}^{-1}$  et  $D = -13.3 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. La présence en position axiale de molécules de solvant oxygéné ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ), pour qui les interactions entre les orbitales  $\pi$  du ligand avec les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont dissymétriques induit une augmentation de la différence d'énergie entreces orbitales qui résulte en une diminution importante de l'anisotropie magnétique avec  $D \approx -4 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[61,85]</sup>. A l'inverse, les ligands azotés ou halogénés dont les interactions  $\pi$  dans les directions  $x$  et  $y$  sont similaires produisent des anisotropies comprises entre  $-10$  et  $-26 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[61,85,86]</sup>.

Bien que relativement rares, certains composés du fer présentent des propriétés de SMM sous l'application d'un champ magnétique. Les mécanismes de relaxation de ces composés sont une nouvelle fois très complexes et peuvent varier d'un composé à l'autre. En effet, les données s'accordent parfois sur un mécanisme comprenant QTM et Orbach<sup>[61]</sup>, Raman et Orbach<sup>[72]</sup> ou encore QTM/Direct/Raman<sup>[86]</sup>.

D'autre part, il a été remarqué qu'une valeur élevée de  $D$  n'est pas systématiquement synonyme de relaxation lente et de barrière énergétique élevée, tandis qu'une anisotropie modérée peut conduire à des phénomènes de relaxation lente de l'aimantation<sup>[61]</sup>. Ce phénomène est observé lorsque les axes d'anisotropie sont alignés le long d'un même axe du réseau cristallin<sup>[85]</sup>.

**Tableau 3.** Anisotropies magnétiques des complexes  $Fe^{II}$  PBP et leurs propriétés de SMMs

Complexe	$D^a/cm^{-1}$ (calc <sup>b</sup> )	$E/D$	$H/Oe$	$\tau/s$	$U_{eff}/cm^{-1}$ (K) <sup>c</sup>	ref
$g$						
$[Fe(L^{N5O2MePyr})](ClO_4)_2$	-7.4(+8.11)	0(0.316)	2.13	-	-	[69]
$[Fe(L^{N3O4OAc})].H_2O$	-9.6(-12.8)	6 <sup>e</sup> -3	2.11	-	-	[70]
$[Fe(L^{N5O2BnzIm})](ClO_4)_2 \cdot 1.5CH_3NO_2$	+7.9	0.22	2.06	-	-	[71]
$[Fe(L^{N5})(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$	-17.2 (-16)	0.21	2.12	-	-	[84]
$[Fe(L^{N3O2})(MeCN)_2](BPh_4)_2$	-17.1(-19.7)	0.04	2.16	1000	$3.4 \times 10^{-11}$	(89) [72]
$[{Fe(L^{N3O2})(H_2O)}_2\{Cr(CN)_6\}]$	-4.7 <sup>d</sup>	-	2.11	-	$1.4 \times 10^{-9}$	44.3 [87]
$[Fe(H_2L^{N3O2Ph})(H_2O)(MeOH)](BF_4)_2 \cdot 2MeOH$	-4.0	5 <sup>e</sup> -3	2.28	-	-	[61,85]
$[Fe(H_2L^{N3O2Ph})Cl_2] \cdot 0.5MeOH$	-13.3	1 <sup>e</sup> -3	2.31	-	-	[85]
$[Fe(H_2L^{N3O2Ph})Ni(CN)_4]$	-10.7	0.011	2.21	3000	$2 \times 10^{-9}$	34 [85]
$[Fe(H_2L^{N3O2NHPH})Ni(CN)_4]$	-13.25 (-13.99)	0.053	2.25	-	$2.8 \times 10^{-9}$	42 (61) [88]
$[Fe(H_2L^{N3O2BiPh})Cl(MeOH)]Cl \cdot MeOH$	-6.3	0.03	2.14	-	-	[61]
$[Fe(H_2L^{N3O2NH_2})Cl_2]$	-13.0	0.25	2.16	3000	$4.9 \times 10^{-9}$	53 [61]
$[Fe(H_2L^{N3O2NH_2})Ni(CN)_4]$	-8.3	0.22	2.18	-	-	[61]
$[{Fe(H_2L^{N3O2NH_2})}\{Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}_2]$	-25.0	-	2.15	0	$3.8 \times 10^{-8}$	22 [89]
$[{Fe(H_2L^{N3O2mand})}\{Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}_2]$	-20	-	2.10	0	$3.5 \times 10^{-7}$	19 [90]
				1000	$6.8 \times 10^{-8}$	35
$[Fe(H_4L^{N3O2NHPH})(NCS)_2] \cdot 3DMF \cdot 0.5H_2O$	-14.3	0.02	2.13	2000	$1.72 \times 10^{-6}$	(21) [86]
$[Fe(H_4L^{N3O2NHPH})(NCSe)_2] \cdot 3DMF \cdot 0.5H_2O$	-22.7	0.02	2.17	2000	$2.25 \times 10^{-6}$	(25) [86]
				6		
$[Fe(H_4L^{N3O2NHPH})(NCNCN)_2] \cdot DMF \cdot H_2O$	-25.9	0.03	2.21	-	-	[86]
$[TPA^{2C(O)NHtBu}Fe(CF_3SO_3)](CF_3SO_3)$	-7.9	0.28	2.11	-	-	[91]

(a) Extrait des comportements magnétiques ; (b) Calculs CASSCF/NEVPT2 ; (c)  $\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/kT)$  ; (d) extrait à partir de la formule  $U_{eff} = (S^2 - 1/4)/D$

Il est intéressant de noter que l'éclatement quadripolaire ( $\Delta$ ) observée par spectroscopie Mössbauer pour une série de complexes  $[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}}\text{X}_2)]$  s'est avéré varier considérablement en fonction des ligands en positions apicales<sup>[61,85]</sup>. Ainsi, un éclatement quadripolaire de  $\Delta = 3.07 \text{ mm.s}^{-1}$  a été observé lorsque  $\text{X} = \text{ROH}$  tandis que la plus petite valeur avec  $\Delta = 1.67 \text{ mm.s}^{-1}$  a été trouvée pour  $\text{X} = \text{Cl}$ ; pour  $\text{X} = \{\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ , une valeur intermédiaire de  $\Delta = 2.29 \text{ mm.s}^{-1}$  a été obtenue. Cet effet des ligands apicaux peut être mis en parallèle avec les variations de  $D$  de ces complexes qui vont de  $-4.0 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{X} = \text{ROH}$  à  $-13.3 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{X} = \text{Cl}$ , tandis que l'anisotropie intermédiaire avec  $D = -10,7 \text{ cm}^{-1}$  caractérise le complexe avec  $\text{X} = \{\text{Ni}(\text{CN})_4\}$ .

## 2.3. Chaîne-aimants (SCMs)

### 2.3.1. Physique des chaîne-aimants

Au début des années 2000, des phénomènes de relaxation lente de l'aimantation à basse température et donc une bistabilité magnétique ont été signalés dans un polymère de coordination 1D  $\text{Co}^{\text{II}}$ -nitronyl nitroxide<sup>[92]</sup>, et peu de temps après, dans un autre un système de type chaîne basé sur la répétition d'unités  $\{\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\}$  pontées par des aldoximates<sup>[93]</sup>. Leur similitude en termes de propriétés magnétiques avec les systèmes discrets, c'est-à-dire les molécule-aimants (SMMs), a été la fondation pour nommer cette classe de nouveaux matériaux magnétiques, les chaîne-aimants (SCMs)<sup>[93]</sup>. Fondamentalement, l'observation de propriétés de SCM requiert la présence d'anisotropie magnétique axiale ainsi que des interactions d'échange entre un centre métallique et ses plus proches voisins<sup>[94]</sup>.

Les chaîne-aimants (SCMs) sont une alternative intéressante aux SMMs car les interactions d'échange se développant le long du réseau de spin 1D contribuent à la barrière d'énergie pour l'inversion de l'aimantation<sup>[58,95]</sup>. Les caractéristiques magnétiques d'une SCM ont été décrites en 1963 par R. J. Glauber<sup>[96]</sup> bien avant la découverte d'un système réel<sup>[96]</sup>. La physique des chaînes magnétiques est spécifique à leur dimensionnalité que ce soit au niveau statique ou dynamique.

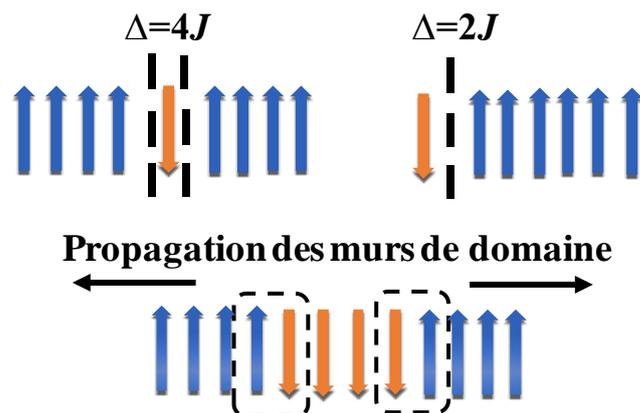
Généralement, les SCMs sont classées à l'aide des modèles suivants :

- i) l'exemple le plus simple de SCMs est le modèle d'Ising pour lesquelles les spins possèdent une anisotropie magnétique axiale et ont des interactions d'échange ( $J$ ) entre leurs premiers voisins. Un tel système présente une croissance de corrélation de spin vers les températures plus élevées à mesure que  $J$  devient plus grand, offrant ainsi l'occasion d'observer d'importantes barrières de relaxation et temps de relaxation ;
- ii) les chaînes anisotropes d'Heisenberg dans lesquelles les moments magnétiques locaux sont complètement libres de pointer dans n'importe quelle direction. Pour un tel système, les opérateurs de spin sont des vecteurs classiques ( $S > 1$ ).

Dans le cas des SCMs, la barrière énergétique de l'inversion de spin  $U_{\text{eff}}$  dépend de la contribution de l'anisotropie magnétique des chaînes,  $U_{\text{ZFS}}$ , et de l'énergie de corrélation,  $\Delta_{\xi}$ .

Selon la dynamique de Glauber, le processus de relaxation d'une SCM est initié par un seul retournement de spin dans la chaîne et conduit à un mouvement des parois du domaine. Pour une chaîne d'Ising ( $H = -J \sum_{-\infty}^{+\infty} S_{i,z} S_{i+1,z}$ ), la barrière énergétique requise pour créer un domaine est  $\Delta_{\xi} = 4|J|S^2$  comme illustré en **Figure 9** (en haut à gauche). Après ce premier retournement, les spins continuent de basculer sans avoir besoin d'énergie supplémentaire (**Figure 9**, en bas). La dynamique d'aimantation suit la loi d'un processus activé thermiquement, avec un temps de relaxation caractéristique donné par  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta_{\xi} / k_B T)$ .

Dans la limite d'anisotropie élevée, c'est-à-dire  $|D/J| > 4/3$  pour un système axial, à basse température, les excitations magnétiques dans le système suivent le modèle d'Ising, ce qui entraîne la nucléation de murs de domaine fins ( $\sim 1$  unité d'épaisseur) à un coût énergétique de  $\Delta_{\xi} = 4|J|S^2$ . Un système avec des unités d'anisotropies plus petites, c'est-à-dire  $|D| \ll |J|$  (la limite de Heisenberg) a tendance à former des murs de domaine plus larges et  $\Delta_{\xi}$  devient une fonction de  $D$  et  $J$  ( $\Delta_{\xi} \sim 4S^2 \sqrt{|JD|}$ ). Le temps de relaxation du spin à l'intérieur d'un mur de domaine suit la loi d'Arrhenius donnée par  $\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{ZFS}} / k_B T)$  où  $\tau_0$  est un préfacteur,  $U_{\text{ZFS}} = |D|S_z^2$ ,  $D$  est le paramètre axial de ZFS et  $S_z$  la projection du spin sur l'axe  $z$ .



**Figure 9.** Vue schématique d'une chaîne ferromagnétique constituée de spins de type Ising en l'absence de champ magnétique : a)  $2\xi < L$  et b)  $2\xi \gg L$  où  $L$  est la distance entre deux défauts matérialisés par les ellipses orange et  $\xi$  est la longueur de corrélation<sup>[58]</sup>.

L'interaction magnétique dans les SCMs conduit à la composante d'énergie additionnelle connue sous le nom d'énergie de corrélation, et qui dépend de la longueur de corrélation dans la chaîne. La longueur de corrélation  $\xi$  représente la probabilité que deux spins aient les mêmes orientations séparées par une certaine distance. Pour décrire le comportement magnétique d'une SCM, deux régimes pourraient être envisagés, en fonction du rapport  $\xi/L$  ( $L$  est une longueur moyenne d'un ensemble de segments qui composent la chaîne en raison des défauts naturels du cristal). Lorsque  $\xi \ll L$ , le système se comportera comme une chaîne infinie, si  $\xi \gg L$ , les chaînes sont considérées comme constituées de segments finis<sup>[97]</sup>.

Dans le régime de basses températures, lorsque  $\xi$  est beaucoup plus grand que  $L$ , l'inversion de spin se produit au niveau d'un défaut avec un coût énergétique de  $2|J|S^2$  (**Figure 9** : en haut à droite). La nucléation de l'inversion de spin sera toujours initiée en bout de chaîne. À haute température, lorsque  $\xi$  est nettement inférieur à  $L$ , l'inversion de spin est un processus aléatoire, doublant ainsi le coût énergétique à  $4|J|S^2$ . Une fois la paroi créée, elle se propage jusqu'à la fin et les étapes de propagation nécessaires à une inversion complète de l'aimantation sont directement proportionnelles à la longueur du segment, il en va ainsi de même pour le temps de relaxation<sup>[27]</sup>.

Ainsi, pour une chaîne infinie, la barrière d'énergie du blocage de l'aimantation correspondra à  $U_{eff1} = 2\Delta_\zeta + U_{ZFS}$ , et pour une chaîne finie,  $U_{eff2} = \Delta_\zeta + U_{ZFS}$ . L'énergie de corrélation  $\Delta_\zeta$  dépend de l'interaction d'échange  $J$  et de l'anisotropie magnétiques des ions  $D$ , telle que :

$\Delta_z = 4|J|S^2$  - dans le cas de la limite d'Ising ( $D/J > 4/3$ ),

$\Delta_z = 4S^2\sqrt{|JD|}$  - dans le cas de la limite de Heisenberg ( $D/J \ll 4/3$ )

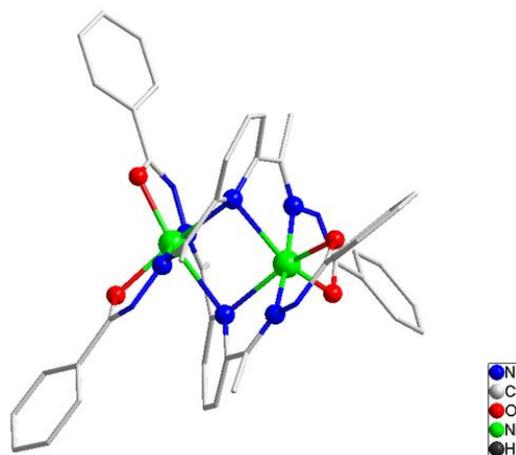
De toute évidence, deux paramètres clés,  $D$  et  $J$ , doivent être pris en compte et optimisés pour obtenir des SCMs aux barrières d'énergie élevées. L'anisotropie magnétique, incarnée par le paramètre axial de ZFS  $D$ , peut être modulée par la configuration électronique de l'ion métallique et le polyèdre de coordination des complexes impliqués dans la construction des polymères de coordination<sup>[55]</sup>. Ce dernier est principalement lié au choix de l'ensemble de ligands entourant l'ion métallique. L'interaction d'échange magnétique est fortement liée aux unités de construction et aux connecteurs entre les centres magnétiques. Le choix des ions métalliques et des ligands pontant permet de contrôler l'interaction d'échange<sup>[98]</sup>. La géométrie de coordination, le champ de ligand et la configuration électronique des complexes de métaux de transition sont les leviers dont dispose le chimiste pour concevoir ces systèmes et prévoir leurs caractéristiques de façon rationnelle.

La conception rationnelle de chaînes-aimants consiste à connecter des briques de « construction » anisotropes reliées par des ponts relayant efficacement les interactions d'échanges<sup>[99]</sup>. Les perspectives de développement ultérieur de cette approche sont liées à la recherche de nouveaux systèmes de ligands qui fournissent une bonne isolation des chaînes couplées par échange et induisent une anisotropie magnétique la plus élevée possible pour le centre métallique. Nous avons vu dans la section précédente, que les ions 3d de géométrie PBP, et plus particulièrement les ions  $d^6$  et  $d^8$  de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sont des candidats intéressants, par leur anisotropie magnétique axiale conséquente et leur robustesse structurale permettant les substitutions en position axiale nécessaires à la formation de composés polynucléaires de type SMMs ou SCMs.

### 2.3.2. Chaîne-aimants de $\text{Ni}^{\text{II}}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}$ PBP

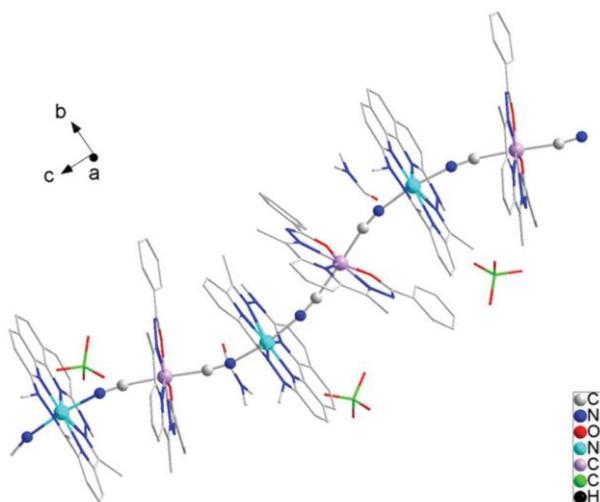
**$\text{Ni}^{\text{II}}$  PBP comme brique de construction :** Le nombre restreint de composés hétérométalliques construits à partir de complexes PBP  $\text{Ni}^{\text{II}}$  est probablement lié à l'effet Jahn-Teller qui conduit à une distorsion significative de la sphère de coordination du  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Il peut même favoriser une réorganisation structurale vers un polyèdre de coordination octaédrique lorsque l'intégrité chimique de la sphère de coordination PBP est perturbée. Par exemple, un milieu légèrement basique (comme le DMF ou en présence de certains

cyanométallates) induit la déprotonation du ligand et un réarrangement instantané de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3$  en un complexe bimétallique dans lequel le Ni est hexacoordiné (**Figure 10**)<sup>[100]</sup>.



**Figure 10.**  $[\text{NiL}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}}]_2$  : Dimère hexacoordiné de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  formé par réorganisation du composé PBP  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .<sup>[100]</sup>

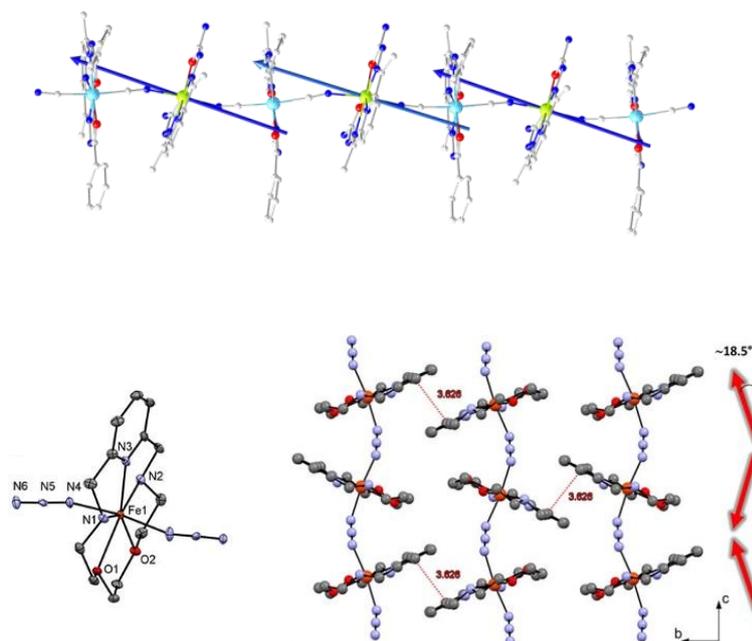
Cette fragilité structurale peut être réduite avec un ligand plus rigide pour stabiliser la sphère de coordination équatoriale. C'est ce que montre l'association des briques  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N}5\text{PhenMe}})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  et  $[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2]^-$  formant un polymère de coordination ferromagnétique 1D se comportant comme une SCM avec  $\Delta/k_B = 54$  K (**Figure 11**). Les interactions entre les centres Ni-Cr sont de nature ferromagnétique ; elles ont été estimées à  $10 \text{ cm}^{-1}$  dans un complexe trinuléaire  $[\text{NiCr}_2]^{[63]}$  formé avec les mêmes éléments moléculaires.



**Figure 11.** Arrangement moléculaire de la chaîne-aimant 1D- $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N}5\text{PhenMe}})\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2\}] \cdot \text{ClO}_4$ .<sup>[63]</sup>

**Fe<sup>II</sup> PBP comme brique de construction** : Les centres PBP Fe<sup>II</sup> sont également impliqués dans la construction de plusieurs SCMs, renseignées en **Tableau 4**. Le premier exemple connu est celui de la chaîne ferrimagnétique 1D- $[\{\text{FeL}^{\text{N5}}\}_2\text{Nb}(\text{CN})_8]$  caractérisée par une barrière énergétique  $U_{\text{eff}}/k_B = 74$  K avec un  $J = -20.0$  cm<sup>-1</sup> et l'ouverture d'une hystérèse magnétique pour des températures en-dessous de 2 K<sup>[84]</sup>. La chaîne-aimant ferromagnétique 1D- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2NH2}})\{\text{CrL}^{\text{N3O2Ph}}(\text{CN})_2\}].\text{PF}_6$  a été conçue pour assurer l'orientation parallèle de l'anisotropie axiale des unités PBP Fe (**Figure 12a**). Ce nano-aimant est caractérisé par une barrière d'énergie  $U_{\text{eff}}/k_B = 113$  K et une boucle d'hystérèse magnétique visible jusque 5 K bien que l'interaction d'échange Fe-Cr soit relativement faible ( $J = 2.68$  cm<sup>-1</sup>)<sup>[89]</sup>.

Des chaînes homonucléaires composées uniquement de centres PBP Fe<sup>II</sup> avec des interactions antiferromagnétiques peuvent aussi présenter un comportement SCM. La situation résulte du spin canting dû à la disposition non collinéaire des centres Fe anisotropes qui entraîne l'émergence d'une aimantation malgré les interactions Fe-Fe antiferromagnétiques. Un tel comportement est connu sous le nom de ferromagnétisme faible pour des réseaux 3D. Par exemple, dans la chaîne cyanido  $[\text{FeL}^{\text{N5}}(\text{CN})].\text{BF}_4$ , les directions des axes apicaux sont inclinées de 7° et l'interaction d'échange est de  $J_{\text{FeFe}} = -4,3$  cm<sup>-1</sup>. Cette SCM est caractérisée par une barrière d'énergie  $U_{\text{eff}}/k_B = 35.9$  K<sup>[101]</sup>. La chaîne étroitement apparentée  $[\text{FeL}^{\text{N3O2}}(\text{CN})]^+$ , associée à l'anion 4-aminobenzène-4'-sulfonique (ABSA), se comporte comme une SCM avec  $U_{\text{eff}}/k_B = 26.1$  K<sup>[102]</sup>. La chaîne "zig-zag"  $[\text{FeL}^{\text{N3O2H}}(\text{N}_3)].\text{ClO}_4$  où les Fe<sup>II</sup> sont reliés par des  $\mu_{1,3}$ -azido, présente des interactions antiferromagnétiques avec un  $J_{\text{FeFe}} = -2.1$  cm<sup>-1</sup> et l'angle entre les directions axiales est de 18.5° (**Figure 12b**). Pour cette SCM une barrière énergétique d' $U_{\text{eff}}/k_B = 87.5$  K estimée et une boucle d'hystérésis magnétique observée sous 3 K<sup>[103]</sup>.



**Figure 12.** SCMs impliquant des centres PBP  $Fe^{II}$  comme source d'anisotropie magnétique. (haut)  $1D-[Fe(H_2L^{N3O2NH_2})CrL^{N3O2Ph})(CN)_2].PF_6$  avec l'axe de facile aimantation des  $Fe^{II}$  représenté sous forme de flèches bleues ( $Fe$  en vert,  $Cr$  en bleu clair, à partir de Ref.97), (en bas)  $1D-[FeL^{N3O2H}(N_3)]ClO_4$ , les flèches rouges matérialisent l'axe de facile aimantation d'un centre  $Fe^{II}$  positionné le long de l'axe  $N_{azido}-Fe-N_{azido}$ , mettant ainsi en évidence l'angle d'inclinaison à l'origine d'un faible ferromagnétisme et d'un comportement de SCM<sup>[98]</sup>.

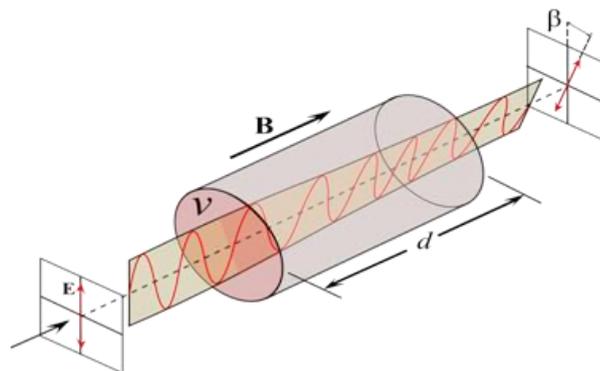
**Tableau 4.** SCMs de  $Fe^{II}$  PBP, constantes d'interaction et barrières énergétiques

SCMs de $Fe^{II}$ PBP	$J$ ( $cm^{-1}$ )	$U_{eff}/k_B$ (K)	$\tau_0$ (s)	Ref.
$1D-[FeL^{N5}]_2Nb(CN)_8$	-20.0	74	$4.6 \times 10^{-11}$	[84]
$1D-[Fe(H_2L^{N3O2NH_2})\{CrL^{N3O2Ph}\}(CN)_2].PF_6$	2.68	113	$1.6 \times 10^{-11}$	[89]
$1D-[FeL^{N5}(CN)].BF_4$	-4.3	35.9	$5.6 \times 10^{-9}$	[101]
		39.1	$1.9 \times 10^{-9}$	
$1D-[FeL^{N3O2}(CN)].ABSA$		26.1	$8.3 \times 10^{-10}$	[102]
$1D-[FeL^{N3O2H}(N_3)].ClO_4$	-2.1	87.5	$5.2 \times 10^{-10}$	[103]

### 3. Effets Magnéto-Optiques

#### 3.1. Historique et définitions

L'effet magnéto-optique au sens large désigne l'ensemble des phénomènes définis par la réponse de l'interaction synergique de l'onde électromagnétique de la lumière et d'un champ magnétique appliqué. La présence d'un champ magnétique modifie les courbes de dispersion de l'onde électromagnétique dans le milieu et crée une anisotropie optique. Dès la moitié du 19ème siècle, les scientifiques commencent à s'intéresser à l'étude de l'interaction de la lumière avec le champ magnétique. En 1811, Arago découvre l'activité optique naturelle (NOA, Natural Optical Activity) dans les cristaux de quartz chiraux<sup>[104]</sup> tandis qu'en 1846 Faraday décrit l'activité optique induite magnétiquement (MOA, Magnetically induced Optical Activity) dans les verres de borate de plomb<sup>[104]</sup> (**Figure 13**).



**Figure 13.** Effet Faraday : Rotation du plan de polarisation ( $E$ ,  $\beta$ ) de l'onde lumineuse par application d'un champ magnétique ( $B$ )<sup>[104]</sup>

Dans les deux cas, le milieu traversé par la lumière polarisée linéairement provoque une rotation de la polarisation de la lumière et l'apparition d'une ellipticité connexe. Cette ellipticité est due à une absorption différentielle de la lumière polarisée circulairement droite et gauche du milieu, appelée dichroïsme circulaire naturel (NCD, Natural Circular Dichroism) découverte en 1895 par le physicien français Aimé Cotton. Cette propriété optique fondamentale qui distingue les deux énantiomères d'un objet chiral du mélange racémique, est leur capacité à faire tourner le plan de lumière polarisée de façon linéaire. L'angle de rotation est opposé pour les deux énantiomères. Un effet de forte similitude phénoménologique, observé dans un milieu magnétique, est le dichroïsme circulaire magnétique (MCD pour Magnetic Circular Dichroism). Il correspond à une différence des

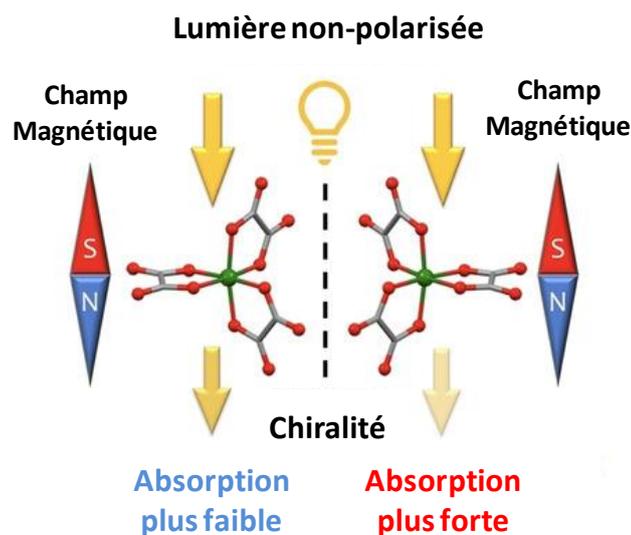
spectres d'absorption du matériau aimanté (ou d'un matériau paramagnétique sous champ magnétique appliqué) entre les deux polarisations circulaires opposées de la lumière. Cependant, malgré la similitude des deux phénomènes, leurs effets proviennent de deux sources microscopiques bien distinctes. En effet, la NOA provient d'une réponse optique non locale d'un milieu dépourvu de symétrie miroir, c'est-à-dire d'un système chiral, tandis que la MOA provient de la rupture de la symétrie d'inversion temporelle par l'aimantation du milieu<sup>[18,105]</sup>. Cela n'a pas été entièrement compris au 19<sup>ème</sup> siècle et a suscité beaucoup d'espoirs quant à la possibilité de contrôler les systèmes chiraux avec des champs magnétiques. En effet, en 1848, Louis Pasteur tente, sans succès, de cristalliser énantiosélectivement l'un des deux énantiomères de l'acide tartrique dans un champ magnétique<sup>[106]</sup>. Le lien entre les deux phénomènes ne sera découvert que des années plus tard.

Aujourd'hui, les cristaux présentant des effets magnéto-optiques importants sont largement utilisés dans des isolateurs optiques (rotateurs de Faraday, circulateurs optiques), des guides d'ondes en mode de conversion et de stockage de données optiques<sup>[107]</sup>. Durant les dernières décennies, l'existence de plusieurs nouveaux effets magnéto-optiques a été confirmée dans les matériaux magnétiques à faible symétrie spatiale<sup>[108-110]</sup>.

### 3.2. Effet Dichroïque Magnéto-Chiral (MChD)

La découverte de l'influence du champ magnétique sur les propriétés optiques d'un matériau exposé à une lumière polarisée linéairement a amené à étudier le cas d'un système chiral magnétisé sondé par une lumière non-polarisée. Il apparaît ainsi que lorsqu'un système chiral est irradié avec de la lumière non-polarisée, définie par son vecteur d'onde  $k$ , dans un champ magnétique  $B$ , l'absorption de la lumière ( $A$ ) peut être améliorée ou réduite ( $\Delta A$ ). Cette absorption différentielle de la lumière, c'est-à-dire le signal dichroïque, est déclenchée par l'orientation relative de  $k$  et  $B$  et par la chiralité du système. Cet effet, qui est de magnitude égale pour deux énantiomères mais de signe opposé, a été nommé dichroïsme magnéto-chiral (MChD) (**Figure 14**). Un tel phénomène a été théorisé au début des années 80 par le groupe de Barron<sup>[105]</sup>. L'intensité de ce signal est proportionnelle à l'aimantation<sup>[111]</sup>. Cet effet a été mesuré pour la première fois par le groupe de Rikken, à la fin des années 90, sur des matériaux faiblement magnétiques, diamagnétiques ou paramagnétiques soumis à un champ magnétique externe<sup>[18,112-114]</sup>.

L'intensité de l'effet MChD est faible car il s'agit d'un effet de second ordre, produit de deux effets eux-mêmes relativement peu intenses. La faible aimantation des échantillons est largement augmentée dans le cas de ferri- ou ferro-aimants chiraux et entraîne une augmentation du MChD. Un tel effet a été obtenu sur un aimant fondé sur un édifice moléculaire chiral en 2008<sup>[114]</sup>. Ce phénomène se manifeste également pour l'émission. Il a été observé au travers de la luminescence d'un complexe d'euporium (III) chiral, ici encore l'intensité de l'effet était très faible<sup>[110]</sup>.



**Figure 14.** Représentation schématique des conditions nécessaires à l'observation de l'effet MChD dans une molécule chirale.<sup>[20]</sup>

L'effet MChD peut être formalisé par le développement du tenseur diélectrique dépendant de la fréquence au premier ordre,  $k$  le vecteur d'onde de la lumière, et  $M$  l'aimantation du milieu.

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{M}) = \varepsilon_0 + \alpha_{\text{NCD}} \mathbf{k} + \beta_{\text{MCD}} \mathbf{M} + \gamma_{\text{MChD}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{M}$$

$\varepsilon_0$  est associé à l'absorption normale de la lumière en absence de champ magnétique,  $\alpha_{\text{NCD}}$  au dichroïsme circulaire naturel (NCD, effet de Cotton),  $\beta_{\text{MCD}}$  au dichroïsme circulaire magnétique (effet de Faraday) et  $\gamma_{\text{MChD}}$  au dichroïsme magnéto-chiral (MChD). La même expression s'applique pour la réfraction avec  $\varepsilon_0$  associé à la réfraction,  $\alpha_{\text{NCD}}$  à la biréfringence circulaire naturel,  $\beta_{\text{MCD}}$  à la biréfringence magnétique circulaire et  $\gamma_{\text{MChD}}$  à la biréfringence magnéto-chirale. L'effet magnéto-chiral est donc un effet de

second ordre, selon le produit  $k \cdot M$ . Contrairement aux effets de Cotton et Faraday, l'effet magnéto-chiral se produit lorsque le milieu interagit avec la lumière non-polarisée. Cet effet a été observé dans la région visible sur les systèmes para et diamagnétiques<sup>[18,112,115]</sup>. Sur la base de ces considérations, il apparaît qu'un matériau magnétique susceptible de conduire à un MChD observable doit satisfaire plusieurs critères :

- Pour permettre l'observation du NCD, le matériau doit non seulement être chiral mais l'échantillon doit être énantiomériquement pur, ou au moins enrichi, afin d'exposer une activité optique sur la lumière polarisée. En outre, la mesure de l'effet sur les deux énantiomères est un élément important pour lever toute ambiguïté sur l'origine de cet effet.
- Une aimantation la plus élevée possible est souhaitable pour augmenter l'amplitude de l'effet.
- La proximité des centres impliqués dans le MChD est importante. Ainsi, le centre de chiralité et le centre magnétique doivent être confondus<sup>[105]</sup>.
- Pour éviter que les effets MChD (qui sont de faibles amplitudes) ne soient occultés par l'absorption de l'échantillon, ils doivent être observables dans une région spectrale où aucun centre diamagnétique et /ou achiral n'interagit avec la lumière.
- Comme le MChD est mesuré en mode de transmission<sup>[18]</sup>, il est hautement souhaitable d'obtenir les deux énantiomères de l'aimant chiral sous la forme de monocristaux transparents .

## 4. Molécules-aimants chirales : Mode d'emploi

Au cours des dernières années, de nombreux complexes magnétiques (dont des SMMs) chiraux ont été décrits. Nous rappellerons brièvement les stratégies envisagées pour former ce type de composés.

### 4.1. Chiralité cristallo-induite

**Résolution spontanée:** Un composé optiquement actif peut être formé, en absence d'un réactif chiral, lors de sa cristallisation. Un exemple d'une telle résolution spontanée a été décrit par le groupe de Murugesu en 2011. La molécule-aimant Dy<sub>4</sub> chirale est réalisée par la coordination dissymétrique des ligands de base de Schiff (**Figure 15**)<sup>[116]</sup>.

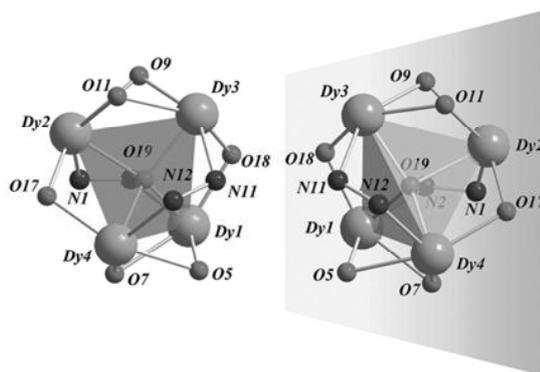


Figure 15. Sphère de coordination des deux énantiomères de  $Dy_4$ .<sup>[116]</sup>

Une molécule-aimant chirale de type  $Mn_9$  a également été obtenue à partir de réactifs achiraux par le groupe de Papaefstathiou<sup>[117]</sup>. Cette méthode d'obtention de composés chiraux relève cependant généralement plus de la sérendipité que de la synthèse rationnelle de composés chiraux. Un exemple plus récent consiste en une SMM mixte 3d-4f à base de  $Co^{III}$  et  $Dy^{III}$ <sup>[118]</sup> (**Figure 16**).

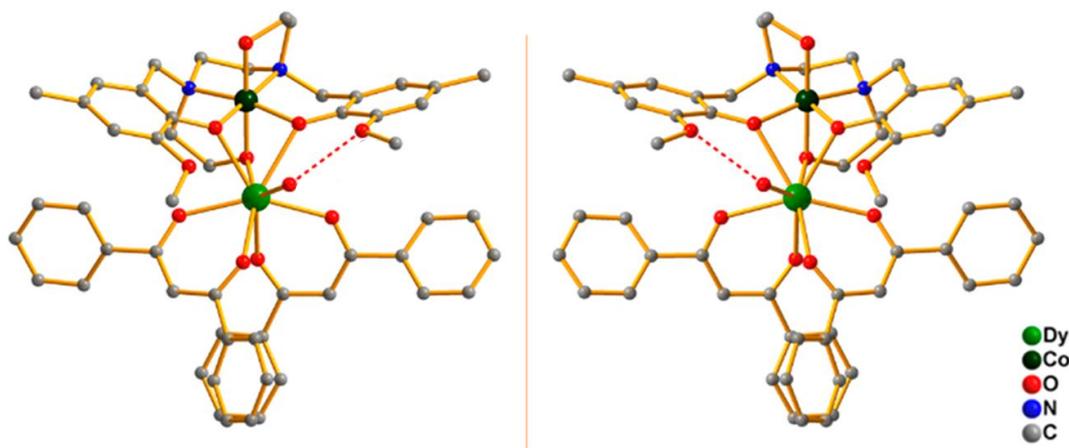
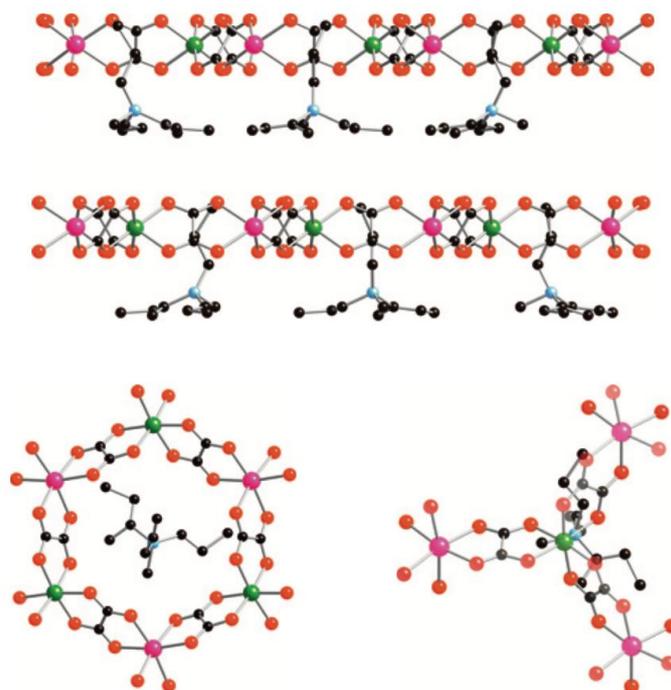


Figure 16. Structure cationique des énantiomères  $\Delta$  (Gauche) et  $\Lambda$  (Droite) de  $[Co(Ho.5L)Dy(DBM)_2H_2O]^{0,5+}$ .<sup>[118]</sup>

**Cristallisation diastéréoisomérique :** La résolution spontanée d'un composé achiral peut-être induit par l'ajout d'un additif chiral. C'est le cas du polymère de coordination 2D énantio pur, ponté par pas des oxalates, de formulation  $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2((X)\text{-sec-C}_4H_9)] [Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]$  ( $X = S$  ou  $R$ ) synthétisé en 2008 par Train et al. via un auto-assemblage énantiosélectif à l'aide d'un cation chiral d'ammonium quaternaire<sup>[114]</sup>. Les spectres NCD de ces composés montrent que le cation impose une configuration absolue hélicoïdale des centres métalliques tris(bidente)  $Cr^{III}$  et  $Mn^{II}$  (**Figure 17**).



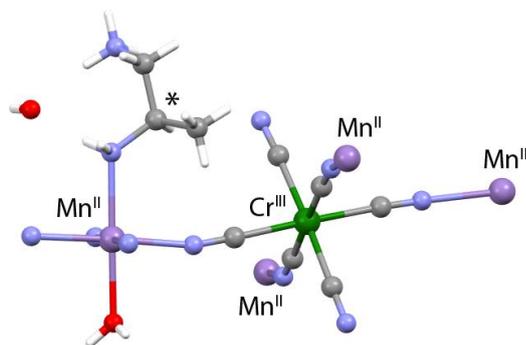
**Figure 17.** Vues de la structure cristalline de  $[N(CH_3)(n-C_3H_7)_2(X)\text{-sec-C}_4H_9][Mn^{II}Cr^{III}(C_2O_4)_3]$  selon l'axe  $b$  (en haut),  $c$  (en bas à gauche) et  $a$  (en bas à droite).<sup>[114]</sup>

Ce composé a également permis de démontrer l'importance de l'orientation des spins magnétiques et du comportement ferro- ou ferrimagnétique d'une molécule-aimant sur l'intensité résultante de l'effet MChD.

## 4.2. Chiralité ligand-induite

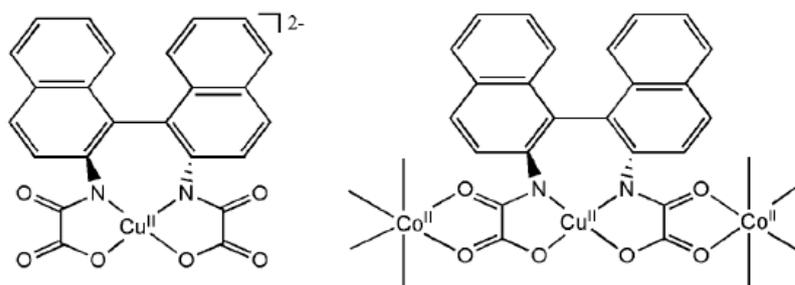
La méthode la plus courante consiste à synthétiser des complexes ou des assemblages polynucléaires à partir de ligands énantiopurs. Cette méthode permet d'obtenir de façon rationnelle des complexes chiraux pouvant présenter des caractéristiques de SMM ou SCM complémentaires.

Dans le domaine des assemblages polynucléaires pour la conception de SMMs et de SCMs, les systèmes composés de cyano-métallates se sont démarqués par leurs fortes interactions entre les centres métalliques au travers des ponts cyanido. Ainsi, Yoshida *et al.* puis Atzori *et al.* ont utilisé à leur avantage ces propriétés pour synthétiser une chaîne chirale composée de la brique anionique hexacyanochromate  $[Cr^{III}(CN)_6]^{3-}$  et d'un centre  $Mn^{II}$  possédant un co-ligand chiral 1,2-propanediamine<sup>[119,120]</sup> (**Figure 18**).



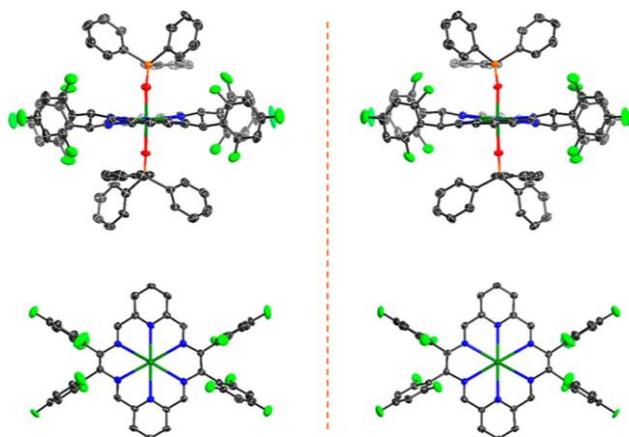
**Figure 18.** Structure moléculaire du composé  $[Mn^{II}(X\text{-}pnH)(H_2O)][Cr^{III}(CN)_6]\cdot H_2O$  avec les ponts cyanido entre les centres  $Mn^{II}$  et  $Cr^{III}$  mis en évidence. Code couleur : Cr, Mn, C, N, O et H (en blanc). L'astérisque indique le centre stéréogénique du ligand<sup>[119]</sup>.

Comme autre exemple, des chaînes magnétiques chirales ont été obtenues à partir du complexe dianionique de cuivre (II) avec l'énantiomère pure du ligand (*M*)-1,10-binaphtalène-2,20-bis-(oxamate) [(*M*)-binaba] (**Figure 19**)<sup>[121,122]</sup>.



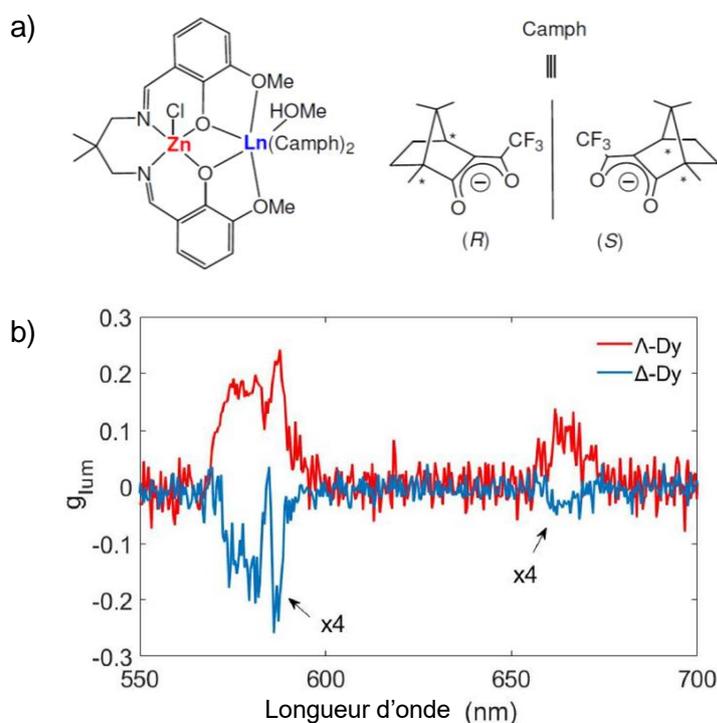
**Figure 19.** (Gauche) : Brique dianionique de Cu-binaba ; (Droite) : Chaîne-aimant chirale CuCo.<sup>[121,122]</sup>

Récemment, Zhu *et al.* ont reporté une SMM chirale stable à l'air à base de  $Dy^{III}$  possédant une barrière d'énergie conséquente  $U_{eff}$  supérieure à 1800 K<sup>[123]</sup> (**Figure 20**).



**Figure 20.** Structure moléculaire des composés RRRR-Dy-D<sub>6h</sub>F<sub>12</sub> (Gauche) et SSSS-Dy-D<sub>6h</sub>F<sub>12</sub> (Droite) selon les axes *b* (Haut) et *c* (Bas). Code couleur : Dy<sup>III</sup>, Si, F, N, O et C<sup>[123]</sup>.

En 2020, notre équipe a décrit des composés mixtes 3d-4f de formulation générale [L<sup>Me2</sup>Zn(Cl)Ln(camph)<sub>2</sub>(MeOH)] (Figure 21a)<sup>[124]</sup>. Pour ces complexes, le Ln est centre de chiralité dont la stéréochimie est contrôlée par les anion chiraux (camph). Le composé ZnDy est caractérisé par un effet magnéto-optique se traduisant par un dichroïsme du facteur de dyssymétrie  $g_{lum}$  des signaux de CPL des deux énantiomères en dessous de la température de blocage de l'aimantation (Figure 21b).



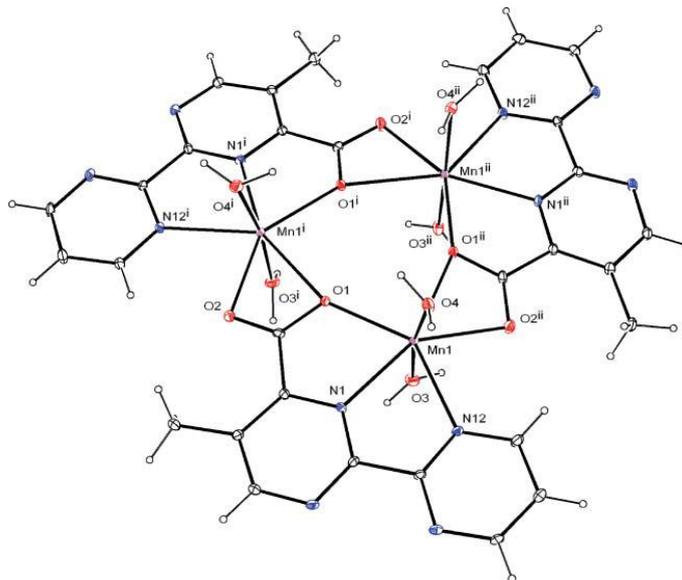
**Figure 21.** (a) Représentation schématique des systèmes 3d-4f de formulation [L<sup>Me2</sup>Zn(Cl)Ln(camph)<sub>2</sub>(MeOH)] ; (b) Facteur de dissymétrie  $g_{lum}$  du signal CPL en fonction de la longueur d'onde pour les deux énantiomères **R** et **S** du composé ZnDy à 5 K.<sup>[124]</sup>

## 5. Complexes heptacoordinés PBP chiraux

Bien que de nombreux complexes chiraux, aux géométries variées, contenant des ions de transitions, lanthanides, actinides ou mixtes existent, relativement peu d'exemples de composés heptacoordinés PBP chiraux ont été recensés. On peut distinguer les composés possédant un ligand pentadente chiral occupant le plan équatorial et les autres.

### 5.1. Complexes PBP chiraux divers

Parmi ces derniers, on pourra citer le composé métallatriangle  $[\text{Mn}_3(\text{bpymca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (bpymca = bispyrimidine carboxylic acid) à base de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  formé par réaction d'un précurseur  $\text{Mn}^{2+}$  et de l'acide 4-carboxylique-5-méthylbipyrimidine achiral<sup>[125]</sup> (**Figure 22**). Ce dernier forme un réseau 3D de symétrie  $\text{C}_3$  par liaisons hydrogène et dont les groupements méthyle peuvent être positionnés dans le sens horaire ou anti-horaire, rendant l'ensemble chiral. Les centres  $\text{Mn}^{2+}$  sont caractérisés par de faibles interactions d'échanges antiferromagnétique, avec un  $J = -0.78 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de complexes d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  pontés par des carboxylates<sup>[126]</sup>.



**Figure 22.** Structure moléculaire de la brique cationique  $[\text{Mn}_3(\text{bpymca})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .<sup>[125]</sup>

Un autre exemple est celui du composé uranyle  $[\text{UO}_2(\text{L}^{\text{N}2\text{O}2\text{RR}/\text{SS}})(\text{EtOH})]$  de géométrie PBP déformée, formé à partir d'un ligand tétradente chiral de type *salen* (Figure X). Ce composé a été utilisé dans le cadre d'activation catalytique de liaisons CH et ses propriétés magnétiques n'ont pas été sondées<sup>[127]</sup>.

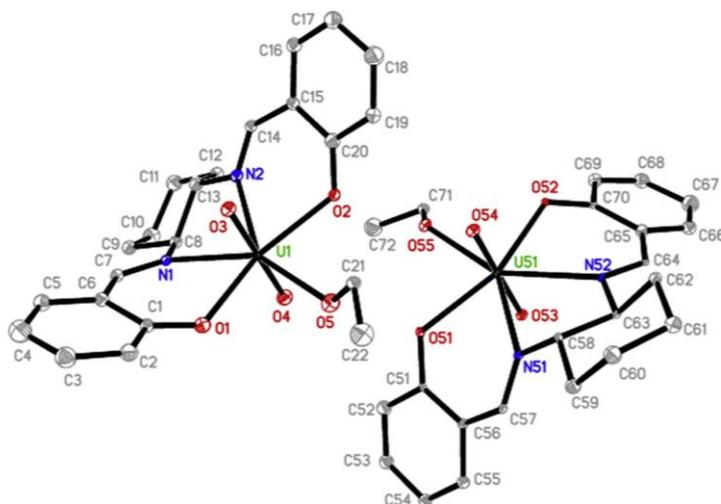


Figure 23. Structure cristalline du dimère formé par deux unités  $[UO_2(L^{N2O2RR/SS})(EtOH)]$  PBP connectées par des liaisons hydrogène<sup>[127]</sup>.

## 5.2. Complexes PBP à partir de ligands pentadentes chiraux

Le premier exemple de complexe PBP formé à partir d'un ligand pentadente chiral est, à notre connaissance, le composé macrocyle  $[Mn^{II}(L^{N5RR/SS})Cl_2]$  (Figure 24) et ses formes réduites  $[Mn^{II}(H_2L^{N5RRRR/SSSS/RSS/RSRR})Cl_2]$  rapportés par Macarthur *et al.* en 2000 puis Aston *et al.* en 2001<sup>[128,129]</sup>. Ces composés ont été étudiés pour leur activité catalytique de superoxyde dismutase (SOD).

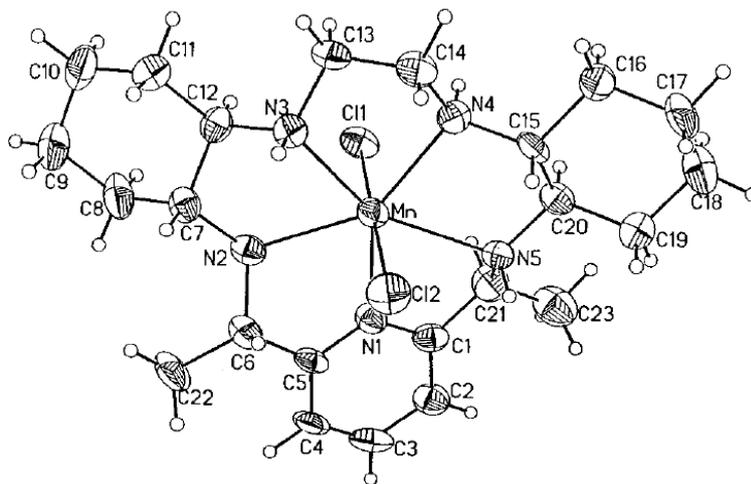
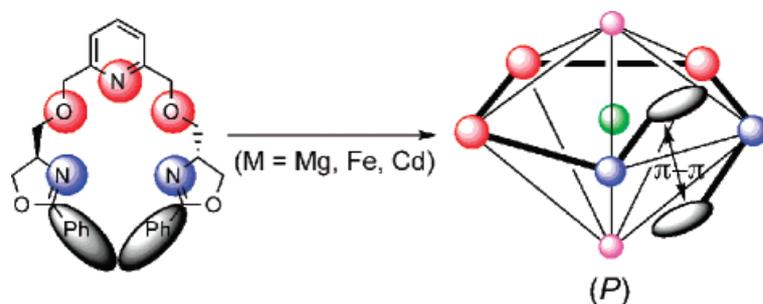


Figure 24. Structure moléculaire avec ellipsoïdes du complexe  $[Mn^{II}(L^{N5SS})Cl_2]$ <sup>[128]</sup>

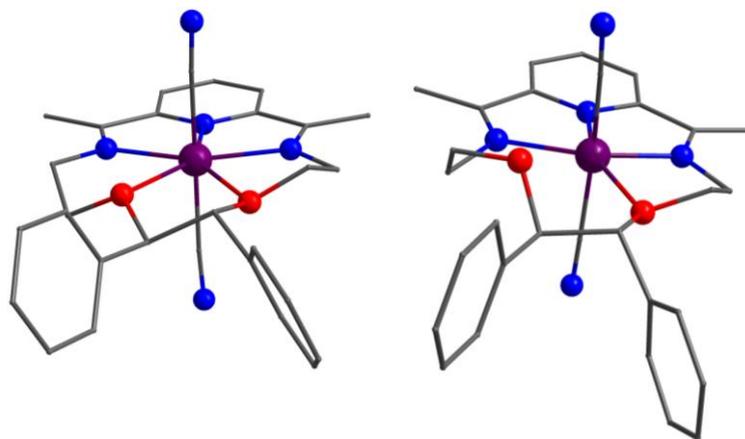
En 2004 puis 2005, Seitz *et al.* ont successivement rapporté la synthèse du ligand pentadente chiral formé par la condensation entre un motif (X)-4-hydroxyméthyl-2-phényl-oxazoline et un motif 2,6-bis(chlorométhyl)pyridine (X = R ou S), puis la synthèse des complexes associés  $[M^{II}(L^{N3O2RR/SS-hmpo})(H_2O)_2](ClO_4)_2$  avec M = Mg, Cd et Fe et

hmpo = hydroxyméthyl phényl oxazoline <sup>[130,131]</sup>. La chiralité du ligand est transmise au centre métallique par le biais d'une chiralité hélicoïdale *P* et *M* pour les énantiomères *R,R* et *S,S* respectivement (**Figure 25**).



**Figure 25.** Représentation schématique de la coordination PBP du motif cationique  $[M^{II}(L^{N3O2RR-hmpo})(H_2O)_2]^{2+}$  et de la chiralité hélicoïdale *P* associée<sup>[131]</sup>

En 2015, Wang *et al.* ont rapporté un complexe PBP chiral de formulation  $[Fe^{II}(L^{N3O2RR/SS-dp})(CN)_2].2MeCN.Et_2O$  avec dp = diphenyl, présentant des propriétés de transition de spin<sup>[132]</sup>. Ce composé présente la particularité de cristalliser avec deux molécules inéquivalentes, l'une ayant un des oxygènes du plan équatorial non-coordiné correspondant à une entité bas-spin (LS pour Low Spin) et l'autre ayant ses cinq atomes du plan équatorial coordonnés correspondant à une entité haut-spin (HS pour High Spin) (**Figure 26**). Ce mélange 1:1 HS/LS a été confirmé par spectroscopie Mössbauer.

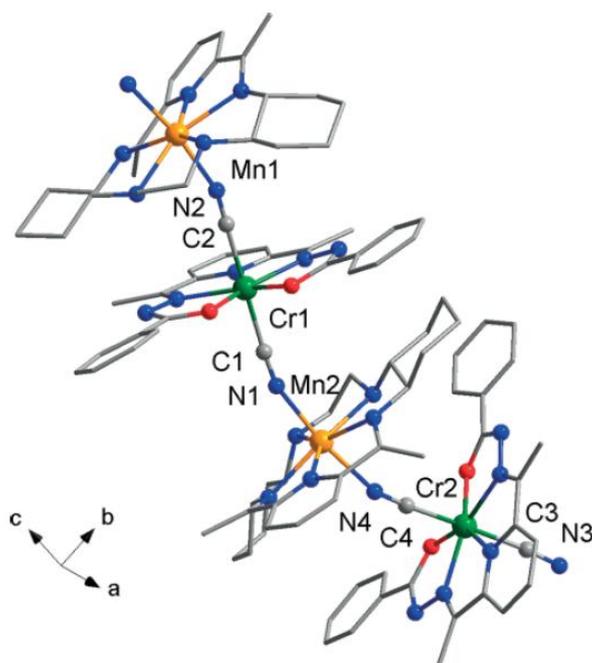


**Figure 26.** Structure moléculaire des deux molécules inéquivalentes du composé  $[Fe^{II}(L^{N3O2RR-dp})(CN)_2].2MeCN.Et_2O$  avec le composé HS heptacoordiné (Gauche) et le composé LS hexacoordiné (Droite). Structure retracée à partir des données cristallographiques de la référence<sup>[132]</sup>. Code couleur :  $Fe^{II}$ , C, N et O. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

### 5.3. Assemblages polynucléaires formés à partir de complexes PBP composés de ligands pentadentes chiraux

Nous avons vu précédemment que peu de composés PBP chiraux, et encore moins si l'on ne considère que ceux comportant des ligands pentadente chiraux ont été rapportés. De plus, seul le composé métallatriangle  $Mn_3$  a vu ses propriétés magnétiques sondées, présentant de faibles interactions ferromagnétiques. Ainsi, la famille des composés PBP chiraux aux anisotropies magnétiques conséquentes reste encore largement inexplorée.

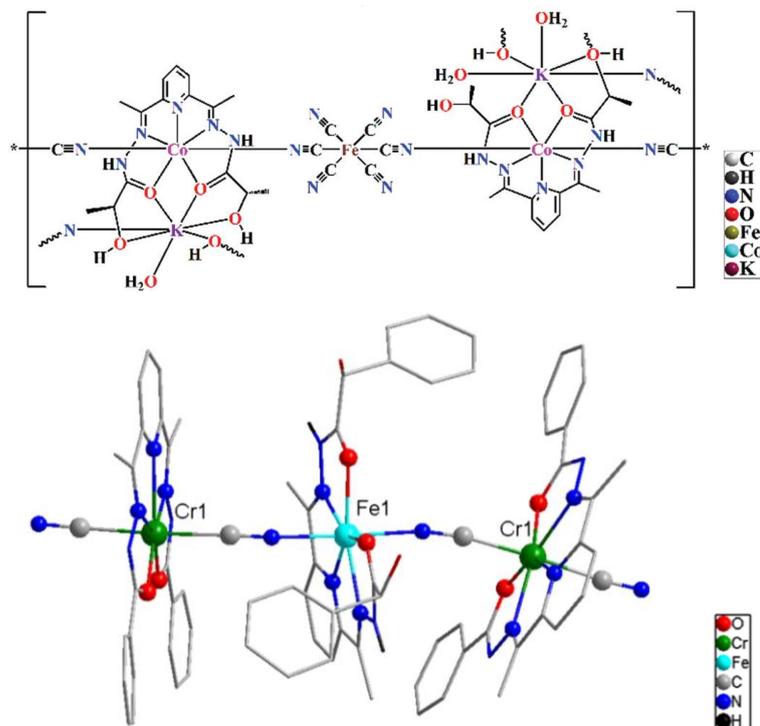
Un premier exemple à base du complexe  $[Mn^{II}(L^{N5RR})Cl_2]$  a été décrit dans notre équipe en 2018<sup>[133]</sup>. Ce complexe a par la suite été utilisé pour la formation d'un système polynucléaire de formulation  $1D-[ \{ Mn^{II}(L^{N5RR}) \} \{ Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2 \} ](PF_6)_{0,75} \cdot Cl_{0,25} \cdot 0,625H_2O \cdot 1,25MeOH$  (**Figure 27**).



**Figure 27.** Organisation de la chaîne  $1D-[ \{ Mn^{II}(L^{N5RR}) \} \{ Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2 \} ](PF_6)_{0,75} \cdot Cl_{0,25} \cdot 0,625H_2O \cdot 1,25MeOH$ . Les anions, molécules de solvant et hydrogènes ont été omis par souci de clarté<sup>[133]</sup>.

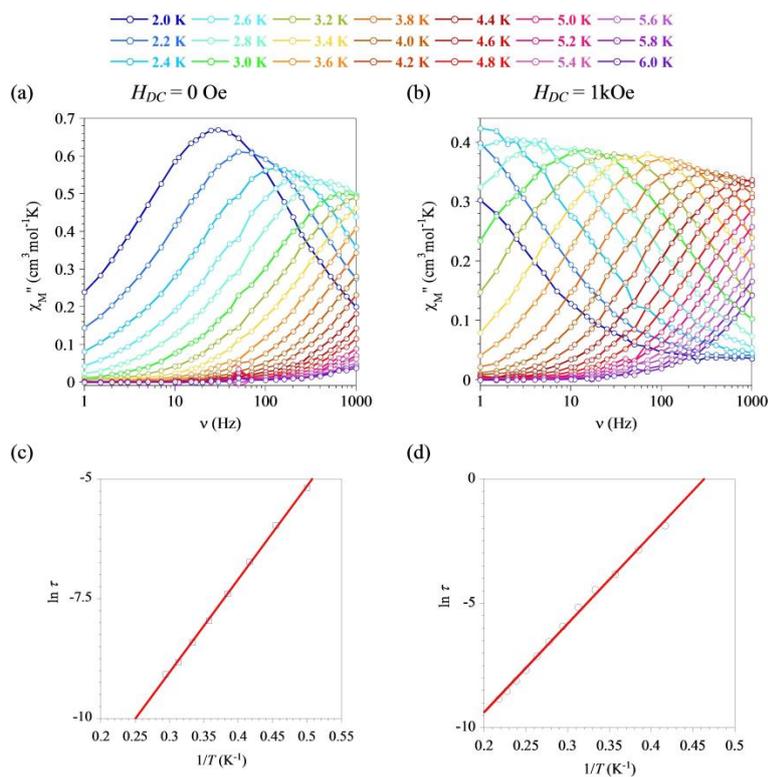
En 2021, les complexes de formulation  $[Co^{II}(H_2L^{N3O2-I-dalph})(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  et  $[M^{II}(H_2L^{N3O2-SS-mand})Cl_2] \cdot 2H_2O$  (avec  $M = Mn$  et  $Fe$ ) ont été rapportés par Choudhury *et al.* et notre équipe<sup>[90,134]</sup>. Les composés de  $Co^{II}$  et de  $Fe^{II}$  ont tous deux été engagés dans la construction d'assemblage polynucléaire par association avec la brique  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  et  $[Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]^-$  respectivement, pour former les assemblages 2D

$[\{K(H_2O)_2\}\{K(H_2O)\}\{Co^{II}(H_2L^{N3O2-l-dalph})\}_2\{Fe(CN)_6\}_2]$  et trinuéculaire  
 $[\{Cr^{III}(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}_2Fe^{II}(H_2L^{N3O2-SS-mand})\}.16H_2O$  (**Figure 28**).



**Figure 28.** Assemblage 2D  $[\{K(H_2O)_2\}\{K(H_2O)\}\{Co^{II}(H_2L^{N3O2-l-dalph})\}_2\{Fe(CN)_6\}_2]$  (Haut) et trinuéculaire  $[\{Cr^{III}(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}_2Fe^{II}(H_2L^{N3O2-SS-mand})\}.16H_2O$  (Bas)<sup>[90,134]</sup>.

Ces composés ont été étudiés pour leurs propriétés magnétiques : l'assemblage 2D CoFe présente un couplage ferromagnétique de constante  $J_{CoFe} = 2.92 \text{ cm}^{-1}$  mais aucun phénomène de relaxation lente, même en présence d'un champ magnétique, n'a été observé. Le trinuéculaire  $[Cr_2Fe^{\text{mand}}]$  est caractérisé par une anisotropie locale  $D_{Fe} = -20 \text{ cm}^{-1}$  et une constante de couplage ferromagnétique  $J_{FeCr} = 2.80 \text{ cm}^{-1}$ . L'apparition de relaxation lente de l'aimantation a été sondée sous 20 K via le signal hors-phase de la susceptibilité magnétique sous champ oscillant. Un maximum bien défini a été obtenu à 3 K (pour une fréquence AC de 1 kHz) sous champ nul et à une température plus élevée lorsqu'un champ a été appliqué (**Figure 29**). Les valeurs de barrière énergétique  $U_{eff}/k_B = 19 \text{ K}$  et de  $\tau_0 = 3.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  et  $U_{eff}/k_B = 35.6 \text{ K}$  avec  $\tau_0 = 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  sous champ (1 kOe) ont été extraites à partir de ces courbes, faisant du composé trinuéculaire  $[Cr_2Fe^{\text{mand}}]$  la première SMM chirale formée à partir d'un complexe PBP<sup>[90]</sup>.



**Figure 29.** Dépendance en fréquence de la composante hors-phase de la susceptibilité magnétique AC pour  $[\text{Cr}_2\text{Fe}^{\text{mand}}]$ , et dépendance en température du temps de relaxation défini par une loi d'Arrhenius sous champ nul (a,c) et sous un champ statique appliqué de 1 kOe (b,d)<sup>[90]</sup>

## 6. Objectifs de la thèse

Ces travaux de thèse s'appuient sur l'expérience dans le domaine du magnétisme moléculaire, et plus particulièrement des ions 3d de géométrie PBP aux anisotropies magnétiques conséquentes, accumulée dans notre équipe et visent à explorer leur utilisation pour la conception de matériaux multipropriétés et en particulier magnéto-optiques.

C'est plus spécifiquement à l'effet dichroïque magnéto-chiral que nous nous intéressons, et donc à l'association de propriétés magnétiques et optiques par l'addition de centres de chiralité au sein des molécules synthétisés dans notre équipe. Pour optimiser l'intensité de l'effet MChD, nous avons vu dans ce chapitre l'importance de i) l'aimantation des matériaux en présence d'un champ magnétique que l'on peut maximiser en contrôlant l'alignement des axes faciles d'aimantation et ii) la proximité entre le centre de chiralité et celui de l'aimantation.

Pour répondre à la première condition, notre choix s'est porté sur les ions 3d de géométrie PBP à l'anisotropie magnétique d'Ising, à savoir les ions  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Il a cependant été observé que les composés  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ont tendance à dévier de la géométrie PBP, notamment lors d'assemblages polynucléaires, à cause d'effets Jahn-Teller. De plus, les composés à base de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  n'ont que rarement présenté des phénomènes de relaxation lente de l'aimantation. Ainsi, nous nous sommes principalement intéressés à la conception de complexes PBP à base d'ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

Pour satisfaire à la deuxième condition, nous avons décidé d'introduire la chiralité dans nos systèmes par le biais d'un ligand pentadente occupant les positions équatoriales de l'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , siège de l'anisotropie magnétique, dont les centres de chiralité devront être aussi proches du centre métallique que possible.

Enfin, nous avons engagé ces complexes PBP de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  chiraux comme brique de construction pour former des assemblages polynucléaires pontés par des groupements cyanido afin de créer des systèmes présentant des interactions ferromagnétiques.

## 7. Références

- [1] S. Chorazy, J. J. Zakrzewski, M. Magott, T. Korzeniak, B. Nowicka, D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Sieklucka. « Octacyanidometallates for multifunctional molecule-based materials », *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 5945. doi:10.1039/D0CS00067A.
- [2] E. Coronado, P. Day. « Magnetic Molecular Conductors », *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419. doi:10.1021/cr030641n.
- [3] M. Atzori, F. Pop, P. Auban-Senzier, R. Clérac, E. Canadell, M. L. Mercuri, N. Avarvari. « Complete Series of Chiral Paramagnetic Molecular Conductors Based on Tetramethyl-bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (TM-BEDT-TTF) and Chloranilate-Bridged Heterobimetallic Honeycomb Layers », *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3643. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b00261.
- [4] L. Martin, J. R. Lopez, H. Akutsu, Y. Nakazawa, S. Imajo. « Bulk Kosterlitz–Thouless Type Molecular Superconductor  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·18-crown-6 », *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14045. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b02171.
- [5] Ö. Üngör, M. Burrows, T. Liu, M. Bodensteiner, Y. Adhikari, Z. Hua, B. Casas, L. Balicas, P. Xiong, M. Shatruk. « Paramagnetic Molecular Semiconductors Combining Anisotropic Magnetic Ions with TCNQ Radical Anions », *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 10502. doi:10.1021/acs.inorgchem.1c01140.
- [6] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro. « Light-induced spin-crossover magnet », *Nature Chem* **2011**, *3*, 564. doi:10.1038/nchem.1067.
- [7] G. Chastanet, C. Desplanches, C. Baldé, P. Rosa, M. Marchivie, P. Guionneau. « A critical review of the T(LIESST) temperature in spin crossover materials – What it is and what it is not », *Chem.Sq.* **2018**, *2*, 2. doi:10.28954/2018.csq.07.001.
- [8] J. A. Barreda-Argüeso, L. Nataf, F. Aguado, I. Hernández, J. González, A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, Y. Jia, C. Jin, B. Kim, K. Kim, B. I. Min, W. Heribert, A. P. Jephcoat, F. Rodríguez. « Pressure-induced spin transition and site-selective metallization in CoCl<sub>2</sub> », *Sci Rep* **2019**, *9*, 5448. doi:10.1038/s41598-019-41337-4.
- [9] G. Denisov, V. V. Novikov, S. A. Belova, A. Belov, E. Melnikova, R. Aysin, Y. Z. Voloshin, Y. V. Nelyubina. « First Iron(II) Clathrochelate with a Temperature-Induced Spin Crossover to an Elusive High-Spin State », *Crystal Growth & Design* **2021**, *21*, 4594. doi:10.1021/acs.cgd.1c00464.
- [10] Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto. « Photoinduced Magnetization in a Two-Dimensional Cobalt Octacyanotungstate », *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9240. doi:10.1021/ja030130i.
- [11] G. Li, T. Akitsu, O. Sato, Y. Einaga. « Photoinduced Magnetization of the Cyano-Bridged 3d–4f Heterobimetallic Assembly Nd(DMF)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>( $\mu$ -CN)Fe(CN)<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O (DMF = *N,N*-Dimethylformamide) », *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12396. doi:10.1021/ja037183k.

- [12] M. Magott, M. Reczyński, B. Gaweł, B. Sieklucka, D. Pinkowicz. « A Photomagnetic Sponge: High-Temperature Light-Induced Ferrimagnet Controlled by Water Sorption », *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15876. doi:10.1021/jacs.8b09322.
- [13] M. Magott, M. Sarewicz, S. Buda, D. Pinkowicz. « Heterotrimetallic Cyanide-Bridged 3d-4d-5d Frameworks Based on a Photomagnetic Secondary Building Unit », *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8925. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c00737.
- [14] Y. Wang, J. Hu, Y. Lin, C.-W. Nan. « Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures », *NPG Asia Mater* **2010**, *2*, 61. doi:10.1038/asiamat.2010.32.
- [15] N. A. Spaldin, R. Ramesh. « Advances in magnetoelectric multiferroics », *Nature Mater* **2019**, *18*, 203. doi:10.1038/s41563-018-0275-2.
- [16] A. Rajapitamahuni, L. L. Tao, Y. Hao, J. Song, X. Xu, E. Y. Tsymbal, X. Hong. « Ferroelectric polarization control of magnetic anisotropy in  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3 / \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  heterostructures », *Phys. Rev. Materials* **2019**, *3*, 021401. doi:10.1103/PhysRevMaterials.3.021401.
- [17] P. D, D. D, R. M.T, N. Kalarikkal, G. N V. « Study of room-temperature magnetoelectric coupling in  $(1-x)\text{BaTiO}_3$  and  $(x)\text{NiFe}_2\text{O}_4$  multiferroic composites », *Appl. Phys. A* **2021**, *127*, 293. doi:10.1007/s00339-021-04431-x.
- [18] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach. « Observation of magneto-chiral dichroism », *Nature* **1997**, *390*, 493. doi:10.1038/37323.
- [19] R. Sessoli, M.-E. Boulon, A. Caneschi, M. Mannini, L. Poggini, F. Wilhelm, A. Rogalev. « Strong magneto-chiral dichroism in a paramagnetic molecular helix observed by hard X-rays », *Nature Phys* **2015**, *11*, 69. doi:10.1038/nphys3152.
- [20] M. Atzori, G. L. J. A. Rikken, C. Train. « Magneto-Chiral Dichroism: A Playground for Molecular Chemists », *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9784. doi:10.1002/chem.202000937.
- [21] M. Atzori, H. D. Ludowieg, Á. Valentín-Pérez, M. Cortijo, I. Breslavetz, K. Paillot, P. Rosa, C. Train, J. Autschbach, E. A. Hillard, G. L. J. A. Rikken. « Validation of microscopic magnetochiral dichroism theory », *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabg2859. doi:10.1126/sciadv.abg2859.
- [22] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak. « Magnetic bistability in a metal-ion cluster », *Nature* **1993**, *365*, 141. doi:10.1038/365141a0.
- [23] T. LIs. « Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecahedral Mixed-Valence Manganese Carboxylate », **1980**, *5*.
- [24] R. Winpenny, Ed. *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**. doi:10.1007/b104234.
- [25] A. Zabala-Lekuona, J. M. Seco, E. Colacio. « Single-Molecule Magnets: From Mn12-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time », *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *441*, 213984. doi:10.1016/j.ccr.2021.213984.

- [26] J. L. Dormann. « Le phénomène de superparamagnétisme », *Rev. Phys. Appl. (Paris)* **1981**, *16*, 275. doi:10.1051/rphysap:01981001606027500.
- [27] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets*, OUP Oxford, **2006**.
- [28] C. J. Milios, R. E. P. Winpenny. In *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena* (Ed.: Gao, S.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 1–109. doi:10.1007/430\_2014\_149.
- [29] A. Zabala-Lekuona. « Iman Molekularrak: Informazio unitate txikienaren bila », *EKAIA* **2019**, *85*. doi:10.1387/ekaia.19692.
- [30] D. Gatteschi, R. Sessoli. « Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials », *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 268. doi:10.1002/anie.200390099.
- [31] Y.-S. Ding, K.-X. Yu, D. Reta, F. Ortu, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, N. F. Chilton. « Field- and temperature-dependent quantum tunnelling of the magnetisation in a large barrier single-molecule magnet », *Nat Commun* **2018**, *9*, 3134. doi:10.1038/s41467-018-05587-6.
- [32] S. T. Liddle, J. van Slageren. « Improving f-element single molecule magnets », *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6655. doi:10.1039/C5CS00222B.
- [33] M. Briganti, F. Santanni, L. Tesi, F. Totti, R. Sessoli, A. Lunghi. « A Complete Ab Initio View of Orbach and Raman Spin–Lattice Relaxation in a Dysprosium Coordination Compound », *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13633. doi:10.1021/jacs.1c05068.
- [34] D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Rivière, S. J. Teat, E. J. L. McInnes. « Solvothermal Synthesis of a Tetradecametallic Fe<sup>III</sup> Cluster », *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3781. doi:10.1002/anie.200351865.
- [35] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, M. Wesolek, R. Welter. « Very Strong Ferromagnetic Interaction in a New Binuclear  $\mu$ -Methoxo-Bridged Mn(III) Complex: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and DFT Calculations », *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3140. doi:10.1021/ja0575023.
- [36] T. Glaser, H. Theil, I. Liratzis, T. Weyhermüller, E. Bill. « Ferromagnetic Coupling by Orthogonal Magnetic Orbitals in a Heterodinuclear Cu<sup>II</sup>V<sup>IV</sup>O Complex and in a Homodinuclear Cu<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> Complex », *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4889. doi:10.1021/ic0606328.
- [37] A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill, M. Murrie. « Synthesis and characterisation of a Ni<sub>4</sub> single-molecule magnet with S<sub>4</sub> symmetry », *Dalton Trans.* **2008**, 6409. doi:10.1039/B807447J.
- [38] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell. « A Ferromagnetically Coupled Mn<sub>19</sub> Aggregate with a Record S=83/2

- Ground Spin State », *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4926. doi:10.1002/anie.200601467.
- [39] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, F. Neese, J. Kortus. « How to Build Molecules with Large Magnetic Anisotropy », *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 4078. doi:10.1002/chem.200801608.
- [40] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu. « Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level », *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694. doi:10.1021/ja029629n.
- [41] M. Andruh, J.-P. Costes, C. Diaz, S. Gao. « 3d–4f Combined Chemistry: Synthetic Strategies and Magnetic Properties », *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3342. doi:10.1021/ic801027q.
- [42] B. S. Dolinar, D. I. Alexandropoulos, K. R. Vignesh, T. James, K. R. Dunbar. « Lanthanide Triangles Supported by Radical Bridging Ligands », *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 908. doi:10.1021/jacs.7b12495.
- [43] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield. « Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet », *Science* **2018**, *362*, 1400. doi:10.1126/science.aav0652.
- [44] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield. « Lanthanide Single-Molecule Magnets », *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110. doi:10.1021/cr400018q.
- [45] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong. « Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets », *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2431. doi:10.1039/C7CS00266A.
- [46] S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz. « Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the Magnetic Anisotropy of First-Row Transition-Metal Complexes », *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010. doi:10.1021/ja4015138.
- [47] R. Boča. « Zero-field splitting in metal complexes », *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 757. doi:10.1016/j.ccr.2004.03.001.
- [48] G. A. Craig, M. Murrie. « 3d single-ion magnets », *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2135. doi:10.1039/C4CS00439F.
- [49] P. P. Power. « Stable Two-Coordinate, Open-Shell (d1–d9) Transition Metal Complexes », *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3482. doi:10.1021/cr2004647.
- [50] W. A. Merrill, T. A. Stich, M. Brynda, G. J. Yeagle, J. C. Fettinger, R. De Hont, W. M. Reiff, C. E. Schulz, R. D. Britt, P. P. Power. « Direct Spectroscopic Observation of Large Quenching of First-Order Orbital Angular Momentum with Bending in Monomeric, Two-Coordinate Fe(II) Primary Amido Complexes and the Profound Magnetic Effects of the Absence of Jahn– and Renner–Teller Distortions in Rigorously Linear Coordination », *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12693. doi:10.1021/ja903439t.

- [51] M. Atanasov, J. M. Zadrozny, J. R. Long, F. Neese. « A theoretical analysis of chemical bonding, vibronic coupling, and magnetic anisotropy in linear iron(II) complexes with single-molecule magnet behavior », *Chem. Sci.* **2012**, 4, 139. doi:10.1039/C2SC21394J.
- [52] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long. « Magnetic blocking in a linear iron(I) complex », *Nature Chem* **2013**, 5, 577. doi:10.1038/nchem.1630.
- [53] P. C. Bunting, M. Atanasov, E. Damgaard-Møller, M. Perfetti, I. Crassee, M. Orlita, J. Overgaard, J. van Slageren, F. Neese, J. R. Long. « A linear cobalt(II) complex with maximal orbital angular momentum from a non-Aufbau ground state », *Science* **2018**. doi:10.1126/science.aat7319.
- [54] 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. «Origin of the Magnetic Anisotropy in Heptacoordinate NiII and CoII Complexes», *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 950. doi:10.1002/chem.201202492.
- [55] A. K. Bar, C. Pichon, J.-P. Sutter. «Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition–metal complexes: Recent developments in molecular magnetism», *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 308, 346. doi:10.1016/j.ccr.2015.06.013.
- [56] J. D. Curry, D. H. Busch. « The Reactions of Coordinated Ligands. VII. Metal Ion Control in the Synthesis of Chelate Compounds Containing Pentadentate and Sexadentate Macrocyclic Ligands », *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 592. doi:10.1021/ja01058a013.
- [57] M. G. B. Drew, A. H. bin Othman, S. G. McFall, P. D. A. McIlroy, S. M. Nelson. « Seven-co-ordination in metal complexes of quinquedentate macrocyclic ligands. Part 7. Synthesis and properties of some manganese(II), iron(III), iron(II), zinc(II), and cadmium(II) complexes of an N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> macrocycle and the crystal and molecular structure of {2,13-dimethyl-6,9-dioxa-3,12,18-triazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaene}di-isothiocyanatomanganese(II) », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1173. doi:10.1039/DT9770001173.
- [58] C. Coulon, V. Pianet, M. Urdampilleta, R. Clérac. In *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena* (Ed.: Gao, S.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 143–184. doi:10.1007/430\_2014\_154.
- [59] E. L. Gavey, M. Pilkington. «Coordination complexes of 15-membered pentadentate aza, oxoaza and thiaaza Schiff base macrocycles “Old Complexes Offer New Attractions”», *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 296, 125. doi:10.1016/j.ccr.2015.03.017.
- [60] J.-P. Sutter, V. Béreau, V. Jubault, K. Bretosh, C. Pichon, C. Duhayon. « Magnetic Anisotropy of Transition Metal and Lanthanide Ions in Bipyramid Pentagonal Geometry », *Chem. Soc. Rev., Publication soumise*.

- [61] A. K. Bar, N. Gogoi, C. Pichon, V. M. L. D. P. Goli, M. Thlijeni, C. Duhayon, N. Suaud, N. Guihéry, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Pentagonal Bipyramid Fe<sup>II</sup> Complexes: Robust Ising-Spin Units towards Heteropolynuclear Nanomagnets », *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4380. doi:10.1002/chem.201605549.
- [62] M. Regueiro-Figueroa, L. M. P. Lima, V. Blanco, D. Esteban-Gómez, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, R. Delgado, C. Platas-Iglesias. « Reasons behind the Relative Abundances of Heptacoordinate Complexes along the Late First-Row Transition Metal Series », *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12859. doi:10.1021/ic501869y.
- [63] K. Bretosh, V. Béreau, C. Duhayon, C. Pichon, J.-P. Sutter. « A ferromagnetic Ni(II)–Cr(III) single-chain magnet based on pentagonal bipyramidal building units », *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1503. doi:10.1039/C9QI01489F.
- [64] N. Gogoi, M. Thlijeni, C. Duhayon, J.-P. Sutter. « Heptacoordinated Nickel(II) as an Ising-Type Anisotropic Building Unit: Illustration with a Pentanuclear [(NiL)<sub>3</sub>{W(CN)<sub>8</sub>}<sub>2</sub>] Complex », *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2283. doi:10.1021/ic3027368.
- [65] M. Dey, P. P. Mudoi, A. Choudhury, B. Sarma, N. Gogoi. « Deciphering the influence of structural distortions on the uniaxial magnetic anisotropy of pentagonal bipyramidal Ni(II) complexes », *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11547. doi:10.1039/C9CC05032A.
- [66] M. Reczyński, M. Akaki, T. Fukuda, Y. Sawada, K. Nishii, M. Hagiwara, W. Nitek, B. Sieklucka, B. Nowicka. « Hepta-coordinated Ni(II) assemblies – structure and magnetic studies », *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 5251. doi:10.1039/D1DT00479D.
- [67] D. Darmanović, I. N. Shcherbakov, C. Duboc, V. Spasojević, D. Hanžel, K. Anđelković, D. Radanović, I. Turel, M. Milenković, M. Gruden, B. Čobeljić, M. Zlatar. « Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Origin of Magnetic Anisotropy in Pentagonal Bipyramidal Isothiocyanato Co(II), Ni(II), and Fe(III) Complexes with Quaternary-Ammonium-Functionalized 2,6-Diacetylpyridine Bisacylhydrazone », *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 31142. doi:10.1021/acs.jpcc.9b08066.
- [68] S. Ianelli, G. Pelizzi, C. Pelizzi, P. Tarasconi. « Heptacoordination in Mn(II), Ni(II), and Cu(II) complexes of 2,6-diacetylpyridine bis(acetylhydrazone) », *J. Chem. Crystallogr.* **1996**, *26*, 195. doi:10.1007/BF01673670.
- [69] P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Late First-Row Transition-Metal Complexes Containing a 2-Pyridylmethyl Pendant-Armed 15-Membered Macrocyclic Ligand. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in a Seven-Coordinate Cobalt(II) Compound », *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5957. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00415.
- [70] P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Structure and Magnetism of Seven-Coordinate Fe<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup> Complexes Containing a Heptadentate 15-Membered Pyridine-Based Macrocyclic Ligand: Structure and Magnetism of Seven-Coordinate FeIII, FeII, CoII and NiII Complexes Containing a Heptadentate

- 15-Membered Pyridine-Based Macrocyclic Liga», *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 4286. doi:10.1002/ejic.201800769.
- [71] B. Drahoš, I. Císařová, O. Laguta, V. T. Santana, P. Neugebauer, R. Herchel. « Structural, magnetic, redox and theoretical characterization of seven-coordinate first-row transition metal complexes with a macrocyclic ligand containing two benzimidazolyl *N*-pendant arms», *Dalton Trans.* **2020**, 49, 4425. doi:10.1039/D0DT00166J.
- [72] K. Dunbar, Y.-Z. Zhang, D. Gan, Peng-Zhi Zhan, B. Yao, Y.-F. Deng. « Synthesis and Magnetic Studies of Pentagonal Bipyramidal Metal Complexes of Fe, Co and Ni », *Dalton Trans.* **2019**, 48, 3243. doi:10.1039/C5DT04163E.
- [73] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez. *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, **2013**.
- [74] S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis. « Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy », *Nat Commun* **2014**, 5, 4300. doi:10.1038/ncomms5300.
- [75] X.-C. Huang, C. Zhou, D. Shao, X.-Y. Wang. « Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Cobalt(II) Compounds with Pentagonal Bipyramid Geometry », *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12671. doi:10.1021/ic502006s.
- [76] Kopotkov, Korchagin, Sasnovskaya, Gilmutdinov, Yagubskii. « A Series of Field-Induced Single-Ion Magnets Based on the Seven-Coordinate Co(II) Complexes with the Pentadentate (N3O2) H2dapsco Ligand », *Magnetochemistry* **2019**, 5, 58. doi:10.3390/magnetochemistry5040058.
- [77] A. K. Mondal, A. Mondal, B. Dey, S. Konar. « Influence of the Coordination Environment on Easy-Plane Magnetic Anisotropy of Pentagonal Bipyramidal Cobalt(II) Complexes », *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 9999. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b01162.
- [78] A. Mondal, A. K. Kharwar, S. Konar. « Sizeable Effect of Lattice Solvent on Field Induced Slow Magnetic Relaxation in Seven Coordinated Co<sup>II</sup> Complexes », *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 10686. doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00615.
- [79] F. Schleife, A. Rodenstein, R. Kirmse, B. Kersting. « Seven-coordinate Mn(II) and Co(II) complexes of the pentadentate ligand 2,6-diacetyl-4-carboxymethyl-pyridine bis(benzoylhydrazone): Synthesis, crystal structure and magnetic properties », *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 374, 521. doi:10.1016/j.ica.2011.02.064.
- [80] B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Impact of Halogenido Coligands on Magnetic Anisotropy in Seven-Coordinate Co(II) Complexes », *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 5076. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00235.
- [81] D. Shao, S.-L. Zhang, L. Shi, Y.-Q. Zhang, X.-Y. Wang. « Probing the Effect of Axial Ligands on Easy-Plane Anisotropy of Pentagonal-Bipyramidal Cobalt(II)

- Single-Ion Magnets », *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10859. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00854.
- [82] L. Chen, S.-Y. Chen, Y.-C. Sun, Y.-M. Guo, L. Yu, X.-T. Chen, Z. Wang, Z. W. Ouyang, Y. Song, Z.-L. Xue. « Slow magnetic relaxation in mononuclear seven-coordinate cobalt(II) complexes with easy plane anisotropy », *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11482. doi:10.1039/C5DT00785B.
- [83] J. Wang, H.-H. Cui, Y.-Q. Zhang, L. Chen, X.-T. Chen. « Magnetic anisotropy and slow magnetic relaxation of seven-coordinate cobalt(II)–nitrate complexes », *Polyhedron* **2018**, *154*, 148. doi:10.1016/j.poly.2018.07.050.
- [84] T. S. Venkatakrisnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Enhanced Ion Anisotropy by Nonconventional Coordination Geometry: Single-Chain Magnet Behavior for a  $[\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}\}_2\{\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}]$  Helical Chain Compound Designed with Heptacoordinate  $\text{Fe}^{\text{II}}$  », *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6047. doi:10.1021/ja9089389.
- [85] A. K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Single-ion magnet behaviour of heptacoordinated Fe(II) complexes: on the importance of supramolecular organization », *Chemical Communications* **2015**, *51*, 3616. doi:10.1039/C4CC10182K.
- [86] A. Mondal, S. Wu, O. Sato, S. Konar. « Effect of Axial Ligands on Easy-Axis Anisotropy and Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Heptacoordinated  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Complexes », *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4780. doi:10.1002/chem.201905166.
- [87] Y.-Z. Zhang, B.-W. Wang, O. Sato, S. Gao. « First Fe(II)-based cyano-bridged single molecule magnet  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}2]$  with a large anisotropy », *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6959. doi:10.1039/c0cc01581d.
- [88] A. Mondal, A. K. Kharwar, P. K. Sahu, S. Konar. « Alignment of Axial Anisotropy in a 1D Coordination Polymer shows Improved Field Induced Single Molecule Magnet Behavior over a Mononuclear Seven Coordinated  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Complex », *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2681. doi:10.1002/asia.202000666.
- [89] C. Pichon, N. Suaud, C. Duhayon, N. Guihéry, J.-P. Sutter. « Cyano-Bridged Fe(II)–Cr(III) Single-Chain Magnet Based on Pentagonal Bipyramid Units: On the Added Value of Aligned Axial Anisotropy », *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7698. doi:10.1021/jacs.8b03891.
- [90] C. Pichon, N. Suaud, V. Jubault, C. Duhayon, N. Guihéry, J. Sutter. « Trinuclear Cyanido-Bridged  $[\text{Cr}_2\text{Fe}]$  Complexes: To Be or not to Be a Single-Molecule Magnet, a Matter of Straightness », *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15484. doi:10.1002/chem.202102571.
- [91] H. S. Soo, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, C. J. Chang. « A seven-coordinate iron platform and its oxo and nitrene reactivity », *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *369*, 82. doi:10.1016/j.ica.2010.12.040.

- [92] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak. « Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires », *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760. doi:10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1760::AID-ANIE17600>3.0.CO;2-U.
- [93] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon. « Evidence for Single-Chain Magnet Behavior in a MnIII–NiII Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets », *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837. doi:10.1021/ja0203115.
- [94] K. S. Pedersen, A. Vindigni, R. Sessoli, C. Coulon, R. Clérac. In *Molecular Magnetic Materials* (Eds.: Sieklucka, B.; Pinkowicz, D.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**, pp. 131–159. doi:10.1002/9783527694228.ch6.
- [95] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac. In *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena* (Ed.: Winpenny, R.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 163–206. doi:10.1007/430\_030.
- [96] R. J. Glauber. « Time-Dependent Statistics of the Ising Model », *Journal of Mathematical Physics* **1963**, *4*, 294. doi:10.1063/1.1703954.
- [97] L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, D. Gatteschi. « Single chain magnets: where to from here? », *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4750. doi:10.1039/B807824F.
- [98] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain. « Molecules to build solids: high TC molecule-based magnets by design and recent revival of cyano complexes chemistry », *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *190–192*, 1023. doi:10.1016/S0010-8545(99)00156-3.
- [99] H. Miyasaka, M. Yamashita. « A look at molecular nanosized magnets from the aspect of inter-molecular interactions », *Dalton Trans.* **2007**, 399. doi:10.1039/B614582E.
- [100] S. Naskar, D. Mishra, A. J. Blake, S. K. Chattopadhyay. « Synthesis, characterization, and crystal structure of [Ni(dap(A)2)]2 (dap(AH)2: 2,6-diacetylpyridine bis(anthraniloyl hydrazone))—a molecule possessing an infinite double helical chain in the solid state », *Struct Chem* **2007**, *18*, 217. doi:10.1007/s11224-006-9086-1.
- [101] D. Shao, S.-L. Zhang, X.-H. Zhao, X.-Y. Wang. « Spin canting, metamagnetism, and single-chain magnetic behaviour in a cyano-bridged homospin iron( II ) compound », *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4360. doi:10.1039/C4CC10003D.
- [102] D. Shao, X.-H. Zhao, S.-L. Zhang, D.-Q. Wu, X.-Q. Wei, X.-Y. Wang. « Structural and magnetic tuning from a field-induced single-ion magnet to a single-chain magnet by anions », *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 846. doi:10.1039/C5QI00089K.

- [103] B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Single-Chain Magnet Based on 1D Polymeric Azido-Bridged Seven-Coordinate Fe(II) Complex with a Pyridine-Based Macrocyclic Ligand », *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12718. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b01798.
- [104] G. H. Wagnière. *On Chirality and the Universal Asymmetry: Reflections on Image and Mirror Image* / Wiley, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Allemagne, **2007**. January 2022.
- [105] L. D. Barron, J. Vrbancich. « Magneto-chiral birefringence and dichroism », *Molecular Physics* **1984**, *51*, 715. doi:10.1080/00268978400100481.
- [106] L. Pasteur. *C. R., Acad. Sci. Paris*, **1848**, pp. 535–539.
- [107] S. Sugano, N. Kojima. *Magneto-Optics*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [108] B. B. Krichevstov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev. « Spontaneous non-reciprocal reflection of light from antiferromagnetic Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*, 8233. doi:10.1088/0953-8984/5/44/014.
- [109] G.L.J.A. Rikken, C. Strohm, P. Wyder. « Observation of Magnetoelectric Directional Anisotropy », *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 133005. doi:10.1103/PhysRevLett.89.133005.
- [110] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou. « Giant Single-Molecule Magnets: A Mn<sub>84</sub> Torus and Its Supramolecular Nanotubes », *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2117. doi:10.1002/anie.200353352.
- [111] K. Taniguchi, M. Nishio, S. Kishiue, P.-J. Huang, S. Kimura, H. Miyasaka. « Strong magnetochiral dichroism for visible light emission in a rationally designed paramagnetic enantiopure molecule », *Phys. Rev. Materials* **2019**, *3*, 045202. doi:10.1103/PhysRevMaterials.3.045202.
- [112] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach. « Pure and cascaded magnetochiral anisotropy in optical absorption », *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 5081. doi:10.1103/PhysRevE.58.5081.
- [113] M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima. « Magnetic Control of Crystal Chirality and the Existence of a Large Magneto-Optical Dichroism Effect in  $\{\mathrm{CuB}\}_2\{\mathrm{O}\}_4$  », *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 117402. doi:10.1103/PhysRevLett.101.117402.
- [114] C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, M. Verdaguer. « Strong magneto-chiral dichroism in enantiopure chiral ferromagnets », *Nature Mater* **2008**, *7*, 729. doi:10.1038/nmat2256.
- [115] M. Vallet, R. Ghosh, A. Le Floch, T. Ruchon, F. Bretenaker, J.-Y. Thépot. « Observation of Magnetochiral Birefringence », *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 183003. doi:10.1103/PhysRevLett.87.183003.

- [116] P.-H. Lin, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu. « A Rare  $\mu_4$ -O Centred Dy<sub>4</sub> Tetrahedron with Coordination-Induced Local Chirality and Single-Molecule Magnet Behaviour », *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011, 1535. doi:10.1002/ejic.201100038.
- [117] R. Inglis, F. White, S. Piligkos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, G. S. Papaefstathiou. « Chiral single-molecule magnets: a partial Mn(III) supertetrahedron from achiral components », *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3090. doi:10.1039/C0CC05750A.
- [118] M.-J. Liu, J. Yuan, B.-L. Wang, S.-T. Wu, Y.-Q. Zhang, C.-M. Liu, H.-Z. Kou. « Spontaneous Resolution of Chiral Co(III)Dy(III) Single-Molecule Magnet Based on an Achiral Flexible Ligand », *Crystal Growth & Design* **2018**, 18, 7611. doi:10.1021/acs.cgd.8b01410.
- [119] M. Atzori, I. Breslavetz, K. Paillot, K. Inoue, G. L. J. A. Rikken, C. Train. « A Chiral Prussian Blue Analogue Pushes Magneto-Chiral Dichroism Limits », *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 20022. doi:10.1021/jacs.9b10970.
- [120] Y. Yoshida, K. Inoue, K. Kikuchi, M. Kurmoo. « Biomimetic Transformation by a Crystal of a Chiral MnII–CrIII Ferrimagnetic Prussian Blue Analogue », *Chem. Mater.* **2016**, 28, 7029. doi:10.1021/acs.chemmater.6b02852.
- [121] E. Pardo, C. Train, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, F. S. Delgado, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, C. Paulsen. « Single chain magnet behaviour in an enantiopure chiral cobalt(II)–copper(II) one-dimensional compound », *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2322. doi:10.1039/B920231E.
- [122] J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, M. Eslava, Y. Journaux, R. Lescouëzec, M. Julve, F. Lloret, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, E. Lhotel, C. Paulsen, E. Pardo. « Rational Enantioselective Design of Chiral Heterobimetallic Single-Chain Magnets: Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Oxamato-Bridged MIIICuII Chains (M=Mn, Co) », *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 12482. doi:10.1002/chem.201101459.
- [123] Z. Zhu, C. Zhao, T. Feng, X. Liu, X. Ying, X.-L. Li, Y.-Q. Zhang, J. Tang. « Air-Stable Chiral Single-Molecule Magnets with Record Anisotropy Barrier Exceeding 1800 K », *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 10077. doi:10.1021/jacs.1c05279.
- [124] B. El Rez, J. Liu, V. Béreau, C. Duhayon, Y. Horino, T. Suzuki, L. Coolen, J.-P. Sutter. « Concomitant emergence of circularly polarized luminescence and single-molecule magnet behavior in chiral-at-metal Dy complex », *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 4527. doi:10.1039/D0QI00919A.
- [125] J. E. Perea-Buceta, A. J. Mota, J.-P. Costes, R. Sillanpää, J. Krzystek, E. Colacio. « A unique single carboxylate-bridged spin-frustrated chiral Mn(II) metallatriangle », *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10286. doi:10.1039/C0DT00613K.
- [126] D. Huang, W. Wang, X. Zhang, C. Chen, F. Chen, Q. Liu, D. Liao, L. Li, L. Sun. « Synthesis, Structural Characterizations and Magnetic Properties of a Series of

- Mono-, Di- and Polynuclear Manganese Pyridinecarboxylate Compounds », *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 2004, 1454. doi:10.1002/ejic.200300586.
- [127] M. Azam, S. I. Al-Resayes, A. Trzesowska-Kruszynska, R. Kruszynski, P. Kumar, S. L. Jain. « Seven-coordinated chiral uranyl(VI) salen complex as effective catalyst for C–H bond activation of dialkylanilines under visible light », *Polyhedron* **2017**, 124, 177. doi:10.1016/j.poly.2016.12.033.
- [128] K. Aston, N. Rath, A. Naik, U. Slomczynska, O. F. Schall, D. P. Riley. « Computer-Aided Design (CAD) of Mn(II) Complexes: Superoxide Dismutase Mimetics with Catalytic Activity Exceeding the Native Enzyme », *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1779. doi:10.1021/ic000958v.
- [129] H. Macarthur, T. C. Westfall, D. P. Riley, T. P. Misko, D. Salvemini. « Inactivation of catecholamines by superoxide gives new insights on the pathogenesis of septic shock », *PNAS* **2000**, 97, 9753. doi:10.1073/pnas.97.17.9753.
- [130] M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser. « Helical, Nonracemic Inorganic–Organic Hybrid Polymers of Cadmium Halides with Pentadentate Bis(oxazoline) Ligands », *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11426. doi:10.1021/ja0469784.
- [131] M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser. « Enantiomerically Pure Pentagonal-Bipyramidal Metal Complexes with Predetermined Helicity in the Solid and Solution States », *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4630. doi:10.1021/ic050014b.
- [132] Q. Wang, S. Venneri, N. Zarrabi, H. Wang, C. Desplanches, J.-F. Létard, T. Seda, M. Pilkington. « Stereochemistry for engineering spin crossover: structures and magnetic properties of a homochiral vs. racemic  $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{O}_2)(\text{CN})_2]$  complex », *Dalton Transactions* **2015**, 44, 6711. doi:10.1039/C5DT00357A.
- [133] C. Pichon, B. Elrez, V. Béreau, C. Duhayon, J. Sutter. « From Heptacoordinated Cr<sup>III</sup> Complexes with Cyanide or Isothiocyanate Apical Groups to 1D Heterometallic Assemblages with All-Pentagonal-Bipyramid Coordination Geometries », *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 340. doi:10.1002/ejic.201700845.
- [134] A. Choudhury, C. Pichon, J.-P. Sutter, D. Pamu, B. Sarma, P. P. Mudoi, N. Gogoi. « Accessing water processable cyanido bridged chiral heterobimetallic Co(II)–Fe(III) one dimensional network », *Chem. Commun.* **2021**, 57, 207. doi:10.1039/D0CC05356B.



# Chapitre 2

---

## Nouveaux composés chiraux heptacoordinés de Fe<sup>II</sup> mononucléaires



## Sommaire

**Chapitre 2 : Nouveaux composés chiraux heptacoordinés de Fe<sup>II</sup> mononucléaires ..... 57**

<b>1. Introduction .....</b>	<b>60</b>
<b>2. Résultats et discussion .....</b>	<b>61</b>
2.1. Synthèses.....	61
2.1.1. Synthèse du ligand L <sup>N5RR/SS</sup> .4HCl (1-4 <sup>R/S</sup> .4HCl) .....	61
2.1.2. [Fe(L <sup>N5RR</sup> )(MeOH)Cl]Cl.H <sub>2</sub> O (5 <sup>R</sup> ) et [Fe(L <sup>N5RR</sup> )Cl <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (6 <sup>R</sup> ) à partir du sel de trifluoroacétate .....	63
2.1.3. [Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeOH)Cl]Cl.H <sub>2</sub> O (5 <sup>R</sup> et 5 <sup>S</sup> ) à partir du sel de chlorhydrate.....	66
2.1.4. [Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeCN) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .0,5MeCN.0,5H <sub>2</sub> O (7 <sup>R</sup> et 7 <sup>S</sup> ).....	68
2.2. Structures cristallines .....	69
2.2.1. [Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeOH)Cl]Cl.H <sub>2</sub> O (5 <sup>R</sup> ).....	69
2.2.2. [Fe(L <sup>N5RR</sup> )Cl <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O (6 <sup>R</sup> ).....	71
2.2.3. [Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )(MeCN) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .0,5MeCN.0,5H <sub>2</sub> O (7 <sup>R</sup> et 7 <sup>S</sup> ).....	73
2.3. Spectroscopie Mössbauer .....	76
2.4. Propriétés magnétiques .....	76
2.5. Propriétés optiques .....	78
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>79</b>
<b>4. Partie expérimentale .....</b>	<b>80</b>
4.1. Méthodes et instrumentations.....	80
4.2. Synthèses.....	80
<b>5. Références.....</b>	<b>87</b>
<b>6. Annexes.....</b>	<b>90</b>
6.1. Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C des composés 3-6.....	90
6.2. Voie de synthèse du sel de trifluoroacétate du pro-ligand chiral.....	93
6.3. Spectroscopie Infrarouge .....	93
6.4. Etude cristallographique.....	95
6.5. Mössbauer .....	97
6.6. Mesures magnétiques .....	97

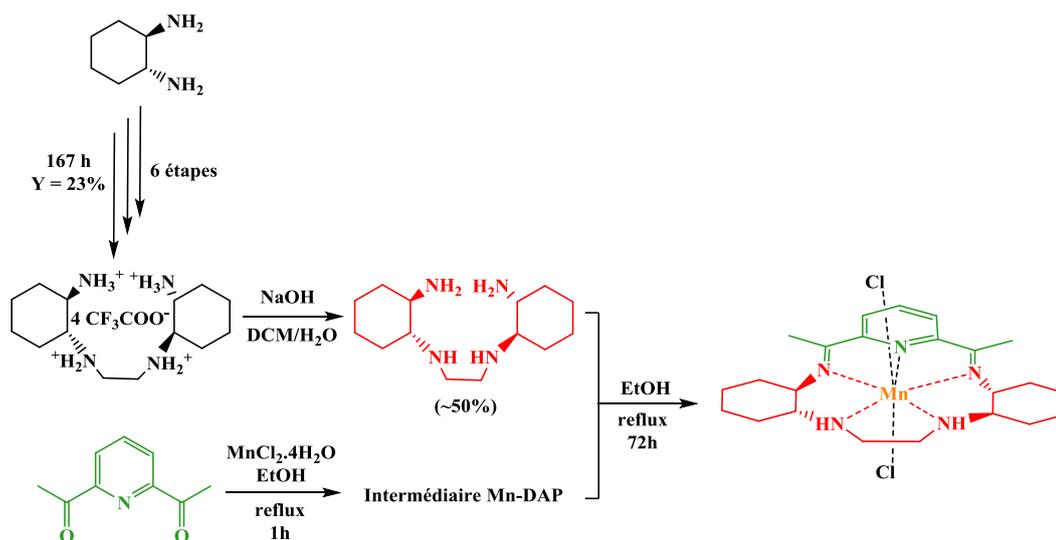
## 1. Introduction

Comme décrit dans le **Chapitre 1**, la synergie entre propriétés magnétiques et optiques au sein d'un composé chiral permet l'émergence de l'effet dichroïque magnéto-chiral (MChD)<sup>[1]</sup>. L'effet MChD, de très faible intensité, est souvent difficile à observer. Ce dernier étant proportionnel au champ magnétique s'appliquant aux systèmes étudiés<sup>[2]</sup>, une des stratégies visant à augmenter l'intensité de l'effet MChD consiste à utiliser des composés ferromagnétiques et en particulier des ferro-aimants<sup>[3]</sup>. En effet, le champ interne de ces derniers amplifie la contribution du champ magnétique agissant sur le matériau lors de la mise en ordre magnétique, faisant des SMMs et SCMs des composés de choix pour l'étude de l'effet MChD.

A cette fin, les composés heptacoordinés de géométrie PBP, et plus particulièrement leurs assemblages sous la forme de chaîne-aimants semblent être une option intéressante. En effet, des travaux effectués dans notre équipe ont montré que des composés SMMs et SCMs présentant des anisotropies magnétiques conséquentes peuvent être obtenus par association de briques heptacoordinées de Fe<sup>II</sup> PBP avec des métallo-ligands de type cyano-métallates<sup>[4-6]</sup>.

Nous avons cherché à introduire de la chiralité dans ces systèmes dans le but d'observer une synergie entre les propriétés magnétiques et optiques de ces composés et ainsi observer l'effet MChD. Afin de maximiser la synergie entre les composantes magnétiques et optiques, le centre de chiralité doit être le plus proche possible de l'ion métallique paramagnétique. En effet, Taniguchi *et al.* puis Atzori *et al.* ont montré que l'intensité du signal MChD est dépendant de la proximité entre centre(s) magnétique(s) et centre(s) chiral(ux)<sup>[7,8]</sup>.

C'est pourquoi nous avons opté pour le ligand pentadente 2,6-bis-(acylhydrazone) "L<sup>N<sup>5RR</sup>/SS</sup>" formé par réaction template entre un motif N,N'-Bis{(1X,2X)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoethane énantiopur (X = R ou S) et la 2,6-diacétylpyridine (DAP ci-après) en présence d'un ion de métal de transition. Un exemple connu de complexe formé avec ce ligand est le dérivé de Mn<sup>II</sup> de géométrie PBP [Mn(L<sup>N<sup>5RR</sup></sup>)Cl<sub>2</sub>]<sup>[9]</sup> (**Figure 1**).



**Figure 1.** Synthèse du précurseur protoné tétra-(trifluoroacétate)-tétraammonium chiral et formation par effet template du complexe  $[Mn(L^{N5RR})Cl_2]$

Ce chapitre retranscrit les efforts mis en œuvre pour synthétiser des homologues  $Fe^{II}$  du composé  $Mn^{II}$  chiral, avec différents substituants en position apicale, leurs purifications, caractérisations ainsi que les études des propriétés magnétiques et optiques.

## 2. Résultats et discussion

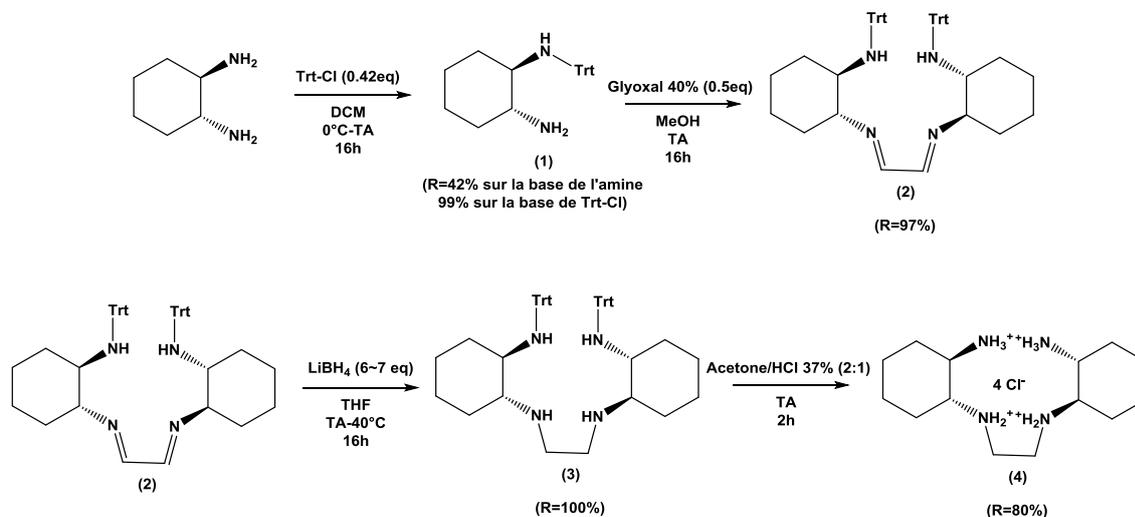
### 2.1. Synthèses

La synthèse du complexe chiral à partir du tétratrifluoroacétate de N,N'-Bis{(1R,2R)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane telle qu'elle est décrite pour le composé  $[Mn(L^{N5RR})Cl_2]$ <sup>[9]</sup> a dû être adaptée du fait de la forte sensibilité à l'oxydation du complexe de  $Fe^{II}$ . Dans cette partie, nous discutons des différentes voies et conditions de synthèse qui ont mené à l'obtention de plusieurs composés de fer chiraux cristallins dont la pureté a été contrôlée par analyse élémentaire (CHN) et diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) avant l'étude des propriétés magnétiques et optiques de ces composés. Sauf indication contraire, toutes les synthèses ont été effectuées en boîte à gant sous atmosphère d'argon.

#### 2.1.1. Synthèse du ligand $L^{N5RR/SS}.4HCl$ ( $1-4^{R/S}.4HCl$ )

Pour des raisons explicitées dans la partie 2.1.2., le pro-ligand N,N'-Bis{(1X,2X)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane (X = R ou S) a été synthétisé sous la forme d'un sel de chlorhydrate par le biais d'une synthèse légèrement modifiée décrite dans un

brevet<sup>[10]</sup> dont les 4 étapes sont décrites ci-dessous (**Figure 2**) et qui diffèrent de la synthèse du sel de trifluoroacétate utilisé pour le complexe de Mn<sup>II</sup> chiral :



**Figure 2.** Schéma de synthèse du sel de chlorhydrate de tétraamine chirale **4<sup>R/S</sup>** (exemple avec l'énantiomère RR)

La première étape est une mono-protection d'un des groupements amine du diaminocyclohexyle chiral avec du chlorure de triphénylméthyle (Trt-Cl) qui est un groupement très encombré. Le Trt-Cl est ajouté lentement à froid et en défaut stœchiométrique pour défavoriser l'addition sur le deuxième groupement amine. La réaction est suivie par RMN <sup>13</sup>C où l'on peut voir disparaître le pic à 82 ppm qui correspond au carbone méthyle du Trt-Cl (**Annexe 2**). Cette étape permet l'obtention du N-(triphénylméthyl)-(1R,2R)-diaminocyclohexane (**1<sup>R</sup>**) avec un rendement quantitatif par rapport au Trt-Cl et de 42 % sur la base de l'amine chirale.

La deuxième étape correspond à la condensation de deux motifs d'amines chirales protégées sur une molécule de glyoxal. L'avantage de cette étape avec le groupement Trt par rapport à la synthèse classique est que le produit précipite dans le méthanol, ce qui permet d'éliminer d'éventuelles traces d'impuretés solubles et d'isoler le produit par simple filtration. Le composé glyoxal bisimine de N-(triphénylméthyl)-(1R, 2R)-diaminocyclohexane (**2<sup>R</sup>**) est obtenu avec un rendement quantitatif.

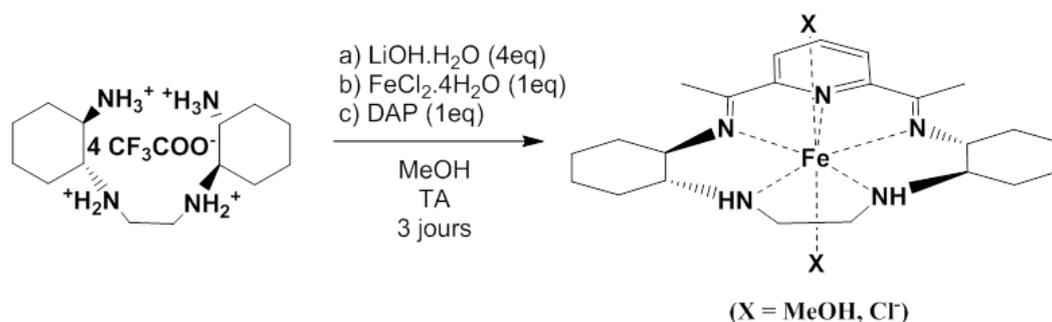
La troisième étape est une réduction des groupements imines en présence d'un excès de borohydrure de lithium. Le borohydrure de lithium possède une meilleure solubilité dans le THF que son équivalent sodium et l'intermédiaire lithien est connu pour être plus réactif<sup>[11]</sup>. La réaction est suivie par RMN <sup>1</sup>H pour observer la disparition du proton CH

imine à 7.91 ppm. La réaction peut être accélérée en augmentant le nombre d'équivalents de  $\text{LiBH}_4$  ou en chauffant à  $40^\circ\text{C}$ . La RMN du brut réactionnel n'est pas exploitable pour quantifier les signaux à cause de réseaux amine-bore formés à cette étape, ce qui explique qu'elle n'est pas décrite dans le brevet. Le rendement est considéré comme étant quantitatif et le composé  $N,N'$ -Bis{(1*R*,2*R*)-[2-(Triphénylméthylamino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane ( $3^R$ ) est utilisé tel quel pour la suite.

La quatrième et dernière étape est la déprotection des groupements Trt en présence d'acide chlorhydrique. On observe une coloration jaune intense fugace lors de l'ajout d'HCl, caractéristique du carbocation triphénylméthylium stabilisé par délocalisation de la charge dans les groupements phényles. Cette réaction forme du triphénylméthanol comme produit secondaire qui est éliminé par des lavages avec  $\text{Et}_2\text{O}$  jusqu'à disparition des signaux aromatiques en RMN  $^1\text{H}$ . Le composé tétrachlorhydrate de  $N,N'$ -Bis{(1*R*,2*R*)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane ( $4^R \cdot 4\text{HCl}$ ) final est ainsi obtenu avec un rendement de l'ordre de 70-80 %. Ce protocole de synthèse a été appliqué pour les deux énantiomères *RR* et *SS*.

### 2.1.2. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $5^R$ ) et $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $6^R$ ) à partir du sel de trifluoroacétate

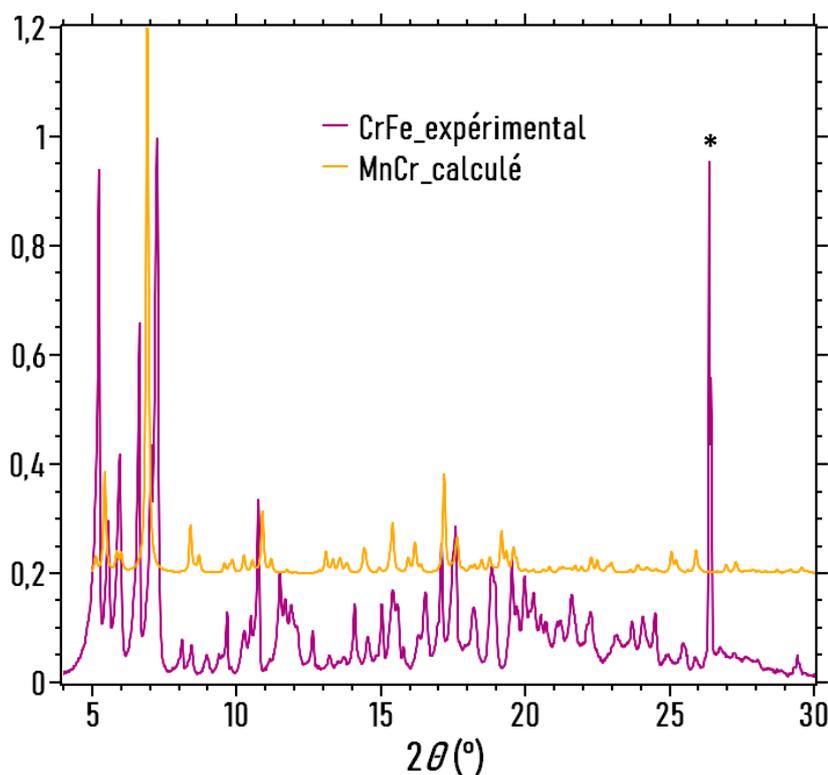
La synthèse de l'énantiomère  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})(\text{Cl})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5^R$ ) a été initialement réalisée en "one-pot" telle que représentée en **Figure 3** à partir du sel de trifluoroacétate de la tétra-amine  $4^R$  du pro-ligand chiral.



**Figure 3.** Synthèse "One-pot" par effet template du complexe  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

L'ammonium chiral  $4^R \cdot 4\text{CF}_3\text{COOH}$  est déprotoné avec l'hydroxide de lithium (LiOH) afin de former la forme neutre de la tétra-amine. Le chlorure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  tétrahydraté est

ajouté pour former une espèce intermédiaire puis la DAP est ajoutée au mélange pour former le complexe  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $5^{\text{R}}$ ) par effet template. Aucune différence n'a été observée en changeant l'ordre d'addition des réactifs, c'est-à-dire dans un premier temps la DAP et le précurseur de chlorure de fer (II) puis la tétra-amine chirale. Des petits cristaux bleus sombres ont été obtenus par diffusion liquide/liquide d' $\text{Et}_2\text{O}$  sur une solution  $\text{MeOH}/\text{THF}$  1:1 avec un rendement après cristallisation  $R = 44\%$ . Cependant la présence systématique de sels de  $\text{CF}_3\text{COOLi}$ , formés lors de la déprotonation du ligand, a été constatée. La présence des sels inorganiques a été mise en évidence par analyse élémentaire avec des taux systématiquement trop bas pour tous les éléments par rapport à la formulation  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{FeN}_5\text{O}_2$  calculée à partir de la structure de  $5^{\text{R}}$ , ainsi que par diffraction des rayons X sur poudre lors des association du composé avec  $\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2]$  comme montré en **Figure 4**.



**Figure 4.** Comparaison des diffractogrammes poudre : calculé de la chaîne chirale 1D- $[\{\text{Mn}(\text{L}^{\text{N5RR}})\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2\}]\text{PF}_6$  et expérimental du produit cristallin isolé par association de  $\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2]$  et  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}$  pour former la chaîne  $[\text{CrFe}]$  analogue. Mise en évidence d'une impureté inorganique (\*).

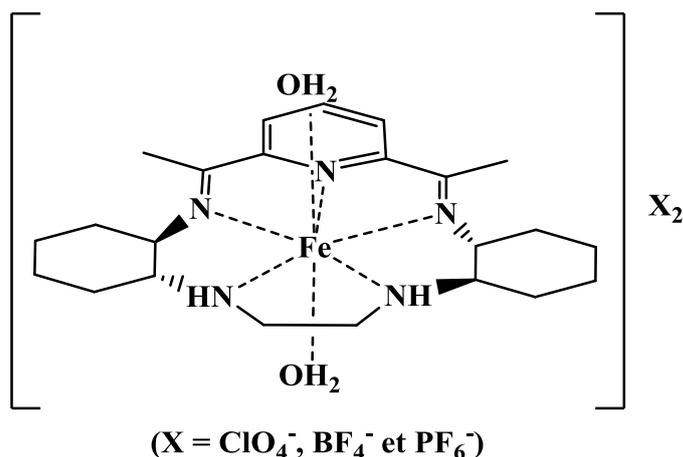
Il n'a pas été possible d'éliminer totalement ces sels malgré différents essais de recristallisation et l'utilisation d'autres bases ( $\text{NaOH}$  et  $\text{KOH}$ ) n'a pas eu d'effet sur la

solubilité du sel de trifluoroacétate formé, et donc sur son élimination du milieu. Ces observations nous ont amené à modifier la synthèse du complexe de Fe.

Une solution envisagée a été de former le complexe de fer chiral avec deux chlorures coordonnés en position axiale. Pour cela, un excès de chlorure sous la forme de tétraéthylammonium (TEACl) a été introduit à la fin de la réaction. Notre hypothèse était que l'espèce neutre  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})\text{Cl}_2]$  serait favorisée et que cette dernière serait moins soluble dans un solvant polaire protique, comme le méthanol, que son homonyme monocationique décrit plus haut. De plus, le composé dichloro serait intéressant pour l'étude des propriétés magnétiques, en raison d'une anisotropie axiale plus importante que son équivalent avec du méthanol<sup>[12-15]</sup>. Toutefois, le complexe neutre n'a pas pu être cristallisé comme phase unique dans ces conditions. Ceci peut s'expliquer par une dissociation des ions chlorures du composé neutre dans le méthanol conduisant à une meilleure solubilité même en présence d'un large excès d'ions chlorure. Le complexe neutre  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**6<sup>R</sup>**) dont la structure est présentée en partie 2.2.2. a néanmoins été obtenu par diffusion liquide-liquide d'Et<sub>2</sub>O dans une solution de DCM. Cependant, ce sont cette fois les sels de TEACl qui co-cristallisent avec le complexe qui n'a pas pu être purifié.

Malgré ses avantages évidents, la boîte à gants a également des contraintes. Dans le cas présent, l'impossibilité d'y utiliser de l'eau ne permet pas d'éliminer les sels inorganiques comme décrit pour le composé de Mn<sup>II</sup>. Un essai de déprotonation et d'extraction de l'amine libre dans un système H<sub>2</sub>O/DCM a été effectué en dehors de la boîte à gants mais cette méthode présente plusieurs inconvénients : l'amine libre est sensible à l'air, se présente sous la forme d'une huile collante délicate à peser en boîte à gants et un grand nombre d'extractions est nécessaire pour un rendement maximum de 50-70%.

Une autre piste explorée a été de solubiliser le complexe cationique  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1<sup>R</sup>**) dans l'eau avec une petite quantité de méthanol puis de faire précipiter le composé par addition d'un excès d'anions pour former les complexes  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$  (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) représentés en **Figure 5**.



**Figure 5.** Représentation schématique des complexes dicatyoniques  $[Fe(L^{N5RR})(H_2O)_2]X_2$  attendus par échange d'anions (avec  $X = ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-$ )

Le composé perchlorate est très sensible à l'oxydation et nécessite l'ajout d'acide ascorbique ou de thiosulfite de sodium et n'a donc pas été retenu. Le composé hexafluorophosphate a été isolé avec un rendement de 80% et sa pureté a été validée par analyse élémentaire (**Tableau 1**) Cependant, tous les essais d'association avec  $K[Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]$  à partir de ce lot ont formé des solides mal définis et les interfaces entre les deux réactifs étaient recouvertes d'un dépôt de type gel.

**Tableau 1.** Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales sur la base de la formulation  $C_{23}H_{41}F_{12}FeN_5O_3P_2$  ( $M = 781.39 \text{ g.mol}^{-1}$ )

%	C	H	N
Calculé	35.35	5.29	8.96
Expérimental	35.54	5.49	8.95

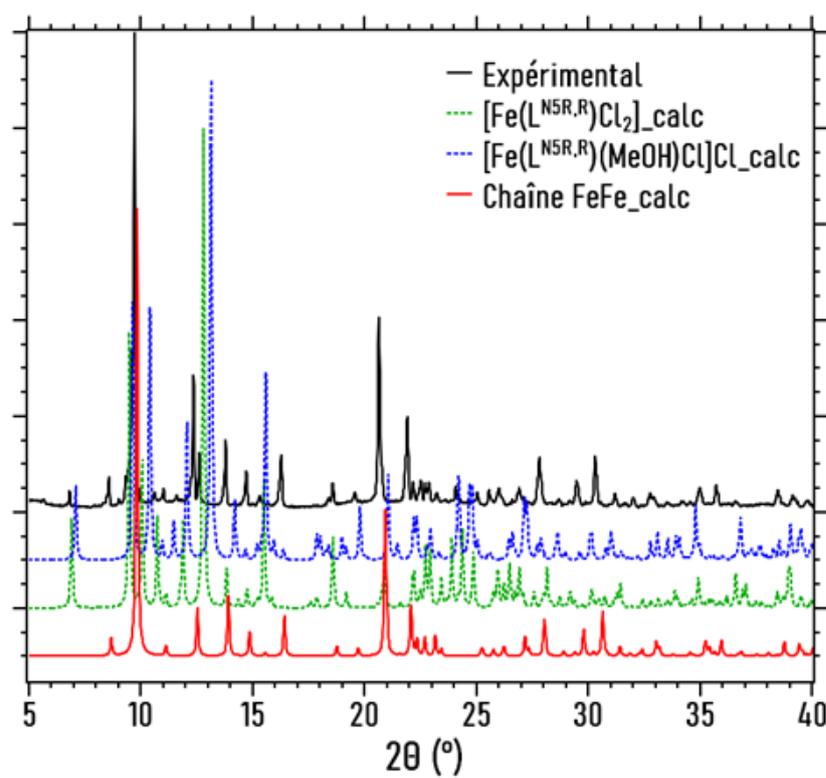
Après ces déconvenues, il a été décidé de revoir la synthèse du ligand chiral de départ pour éliminer les sels de trifluoroacétates à la source (*cf. partie 2.1.1.*).

### 2.1.3. $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$ ( $5^R$ et $5^S$ ) à partir du sel de chlorhydrate

La mise en œuvre de  $4^R.4HCl$  permet d'éviter le mélange d'anion dans le milieu réactionnel car la source de fer utilisée est  $FeCl_2.4H_2O$  ; par ailleurs les sels formés lors de la déprotonation par KOH ou tBuOK sont peu solubles dans les solvants organiques et donc facilement éliminés. En effet, l'évaporation à sec du milieu, suivi d'une redissolution des complexes dans le DCM et d'une filtration permet d'éliminer tous les sels de KCl. Toutefois, après cristallisation par diffusion d' $Et_2O$  sur la solution de DCM, en

plus du composé attendu, une nouvelle phase cristalline a été observée en DRXP. Il s'agit d'une surprenante chaîne issue de l'association d'une brique  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5SS}})]^{2+}$  et de  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ . La structure et les caractérisations de cette chaîne  $[\text{FeFe}]$  sont discutées dans le **Chapitre 3**.

La formation d'une telle espèce suggère que les chlorures introduits par le chlorhydrate de tétra-amine induisent la formation de tétrachloroferrate lors de la synthèse du complexe **5**. Cette chaîne  $[\text{FeFe}]$  a été identifiée comme étant l'espèce majoritaire sur plusieurs lots de synthèses (**Figure 6**).



**Figure 6.** Comparaison des diffractogrammes RX poudre (capillaire) d'un lot de synthèse cristallisé de complexe  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})\text{X}_2]$  (**Noir**) avec ceux calculés de la chaîne chirale  $\{[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5SS}})][\text{Fe}(\text{Cl})_4]\}_\infty$  (**Rouge**) et des complexes  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}$  (**Bleu pointillé**) et  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})\text{Cl}_2]$  (**Vert pointillé**).

Afin d'éviter la formation de la chaîne FeFe, différents paramètres ont été étudiés, tels que le solvant de réaction (MeOH/H<sub>2</sub>O 95:5, MeOH sec et EtOH sec), la concentration du milieu et l'ordre d'addition. La chaîne FeFe est favorisée dans un système MeOH/H<sub>2</sub>O concentré avec addition de l'amine chirale puis de la DAP sur le fer tandis que les espèces  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\text{X}_2]$  sont favorisées dans un système MeOH ou EtOH anhydre dilué en ajoutant la DAP puis l'amine chirale sur le fer.

De cette façon, les deux énantiomères  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $5^{\text{R}}$  et  $5^{\text{S}}$ ) ont pu être isolés purs, comme le montrent les diffractogrammes des rayons X sur poudre (Partie 2.2.1.) et l'analyse élémentaire (**Tableau 2**).

**Tableau 2.** Comparaison des valeurs CHN calculées à partir de la formulation  $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{FeN}_5\text{O}_2$  ( $M = 558.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et expérimentales pour  $5^{\text{R}}$

%	C	H	N
Calculé	51.63	7.40	12.54
Expérimental ( $5^{\text{R}}$ )	51.66	7.00	12.43

Les spectres IR de ces deux composés sont donnés en **Annexe 8** et **Annexe 9** et sont similaires à celui du composé de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  chiral<sup>[9]</sup>.

#### 2.1.4. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 0,5\text{MeCN}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ( $7^{\text{R}}$ et $7^{\text{S}}$ )

La solubilisation des complexes de fer décrits ci-dessus (même ceux contenant l'espèce  $[\text{FeFe}]$ ) dans l'acétonitrile (MeCN ci-après) entraîne un changement de couleur de bleu à un violet intense, indiquant d'une part la substitution axiale des ions chlorures par MeCN et d'autre part que MeCN est capable de dissocier la chaîne  $[\text{FeFe}]$ . L'ajout d'un léger excès (3 eq) d'hexafluorophosphate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) entraîne la précipitation massive de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ou  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$  et, après élimination de ce solide par filtration, la diffusion de vapeurs d' $\text{Et}_2\text{O}$  à  $4^\circ\text{C}$  dans la solution mère conduit à la formation de larges cristaux en forme de bâtonnets de  $7^{\text{R/S}}$  avec des rendements compris entre 57 et 71 %. La structure résolue pour les deux énantiomères confirme la formulation  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 0,5\text{MeCN}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . La formation de ces composés  $7^{\text{R/S}}$  permet d'isoler le complexe de Fe chiral pur. La spectroscopie infrarouge à l'état solide de ces composés a confirmé la présence de MeCN coordonnée et non-coordonnée avec les bandes à 2316, 2276 et 2253  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 0,5\text{MeCN}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  et 2314, 2280 et 2255  $\text{cm}^{-1}$  pour le composé  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{SS}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 0,5\text{MeCN}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**Annexe 10**). La pureté de la phase cristalline a été contrôlée par DRXP tandis que l'analyse élémentaire nous assure qu'il n'y a pas d'impureté amorphe (**Tableau 3**).

**Tableau 3.** Comparaison des valeurs CHN calculées à partir de la formulation  $C_{27}H_{41}F_{12}FeN_7P_2$  ( $M = 809.45 \text{ g.mol}^{-1}$  sans solvant de cristallisation) et expérimentales pour  $7^R$ . Les analyses sont en cours pour le composé  $7^S$

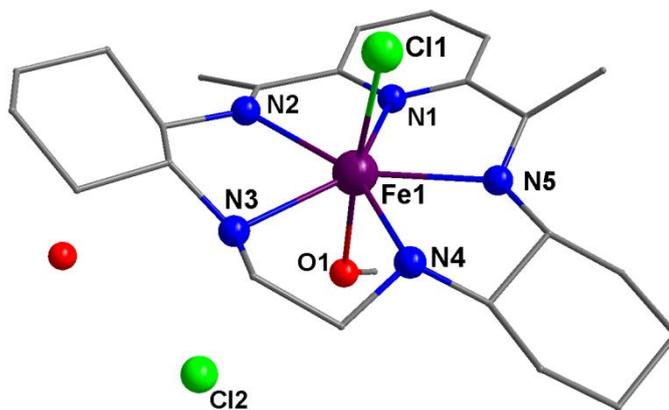
%	C	H	N
Calculé	40.06	5.11	12.11
Expérimental ( $7^R$ )	40.11	5.14	12.16

## 2.2. Structures cristallines

Les données cristallographiques des composés  $5^R$ ,  $6^R$  et  $7^{R/S}$  sont rapportées dans le tableau en **Annexe 11**. Ces composés ont été cristallisés selon des conditions décrites en partie expérimentales. Toutes les structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal et résolues par Carine Duhayon.

### 2.2.1. $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$ ( $5^R$ )

**Description générale :** Le complexes  $5^R$  cristallise dans le groupe d'espace  $P2_12_12_1$ . Sa structure correspond à un centre  $Fe^{2+}$  heptacoordiné de géométrie PBP légèrement déformée. Le fort encombrement stérique entre les méthyles du motif DAP et les groupements cyclohexyles entraîne une légère torsion du ligand macrocycle dans le plan équatorial avec un méthyle pointant vers le haut et un autre vers le bas.



**Figure 7.** Structure moléculaire du complexe  $[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$  ( $5^R$ )

Les cinq N occupent les positions équatoriales du polyèdre de coordination, tandis que les positions apicales sont occupées par une molécule de méthanol et un chlorure. L'ensemble forme un polyèdre de géométrie PBP légèrement déformée. Le complexe est cationique, sa charge est compensée par un anion chlorure placé en dehors de la sphère de

coordination. L'unité asymétrique est complétée par une molécule d'H<sub>2</sub>O co-cristallisée, comme représentée en **Figure 7**.

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons** : Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des composés **5<sup>R</sup>** sont renseignées dans le **Tableau 4**.

**Tableau 4.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles O-Fe-Cl de l'axe apical (°) pour le composé **5<sup>R</sup>**

<b>5<sup>R</sup></b>	
<b>Fe1-N1</b>	2.173
<b>Fe1-N2</b>	2.282
<b>Fe1-N3</b>	2.305
<b>Fe1-N4</b>	2.262
<b>Fe1-N5</b>	2.345
<b>Fe1-O1</b>	2.200
<b>Fe1-Cl1</b>	2.466
<b>O1-Fe1-Cl1</b>	175.02

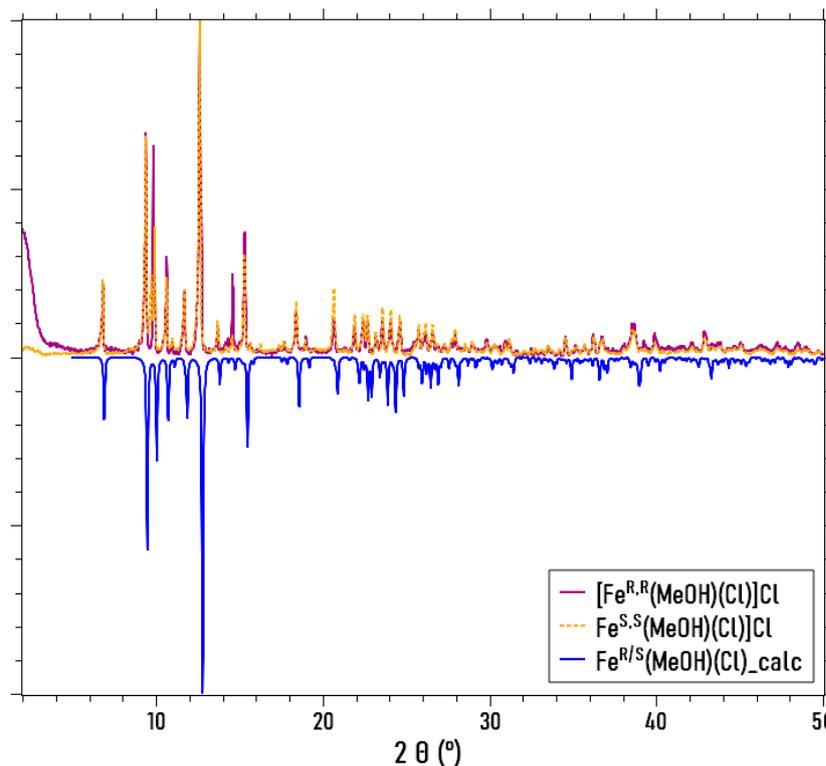
Les angles des liaisons apicales O1-Fe1-Cl1 sont proches de la linéarité : 175.02°. L'ion Fe<sup>II</sup> est légèrement excentré par rapport au centre du macrocycle chiral, étant plus proche de l'azote de la pyridine (N1) que des autres atomes d'azote. L'azote N3 est légèrement en-dessous du plan équatorial comme le montre l'angle N3-Fe1-O1 de 83.02° (**Annexe 12**). Les distances intermoléculaires Fe<sup>II</sup>...Fe les plus courtes sont de 8.673 Å.

**Mesures SHAPE** : La déformation du polyèdre de coordination de ce composé par rapport à la géométrie PBP idéale a été évaluée par le biais du paramètre CShM (Continuous Shape Measures) déterminé grâce au programme SHAPE.<sup>[16]</sup> Ce paramètre CShM fournit une indication quantitative pour calibrer la déviation de la structure de celle d'une géométrie de référence<sup>[17]</sup>. Par rapport à toutes les géométries possibles pour un système heptacoordiné (ML7), la valeur la plus faible a été obtenue par référence à la géométrie PBP (0.493, **Tableau 5**) indiquant une faible distorsion par rapport à cette géométrie idéale.

**Tableau 5.** Valeurs CShM calculées par SHAPE pour le centre Fe1 du composé **5<sup>R</sup>** avec la géométrie la plus proche mise en évidence en bleu.

SHAPE/CShM	HP-7	HPY-7	<b>PBPY-7</b>	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETBPY-7
Fe@5 <sup>R</sup>	32.959	24.691	<b>0.493</b>	6.872	5.237	4.536	22.899

**Diffraction des rayons-X sur poudre :** La pureté de la phase cristalline des composés  $5^R$  et  $5^S$  a été systématiquement contrôlée en DRXP (**Figure 8**).



**Figure 8.** Diffractogramme expérimental des composés  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})(\text{MeOH})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (violet) et  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{SS}})(\text{MeOH})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (orange) comparés au diffractogramme calculé (bleu) à partir de la structure.

Les résultats présentés en **Figure 8** montrent une bonne coïncidence entre les pics de diffraction expérimentaux des deux énantiomères et ceux du diffractogramme calculé, indiquant une seule phase cristalline.

### 2.2.2. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ( $6^R$ )

**Description générale :** Le complexe neutre  $6^R$  cristallise dans le groupe d'espace chiral  $P2_12_12_1$ . Sa structure est quasiment identique à son homologue  $5^R$  à la différence près que le deuxième ion chlorure est à présent coordiné en position axiale à l'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (**Figure 9**).

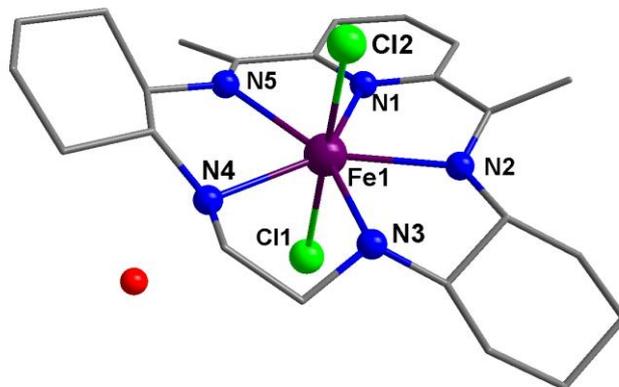


Figure 9. Structure du complexe neutre  $[Fe(L^{NSRR})Cl_2].H_2O$  ( $6^R$ )

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons :** Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination du composé  $2^R$  sont renseignées dans le **Tableau 6**.

**Tableau 6.** Longueurs de la première sphère de coordination (Å) et angle Cl-Fe-Cl de l'axe apical (°) pour le composé  $6^R$

$6^R$	
Fe1-N1	2.158
Fe1-N2	2.293
Fe1-N3	2.282
Fe1-N4	2.267
Fe1-N5	2.321
Fe1-Cl1	2.544
Fe1-Cl2	2.565
Cl1-Fe1-Cl2	175.02

L'angle impliquant les atomes en positions apicales, Cl1-Fe1-Cl2, est proche de la linéarité :  $176.97^\circ$  tandis que la distance  $Fe\cdots Fe$  intermoléculaire la plus courte est de  $8.89 \text{ \AA}$ . Le complexe  $6^R$  présente les mêmes déformations du plan équatorial que son homologue cationique. Il est intéressant de remarquer que les liaisons Fe-Cl sont sensiblement allongées par rapport au composé  $5^R$  avec  $2.544$  et  $2.565 \text{ \AA}$  pour  $6^R$  contre  $2.466 \text{ \AA}$  pour  $5^R$ , mettant en évidence un effet trans plus important de l'ion chlorure par rapport au méthanol. Cela est en accord avec ce que l'on peut attendre de l'ion chlorure, meilleur  $\pi$ -donneur que le méthanol et implique une plus grande stabilité

thermodynamique de l'espèce cationique (effet trans structural) et une plus grande labilité des ions chlorures pour l'espèce neutre (effet trans cinétique)<sup>[18,19]</sup>. Ces informations permettent de mieux appréhender pourquoi l'espèce neutre n'est pas prépondérante dans une solution méthanolique.

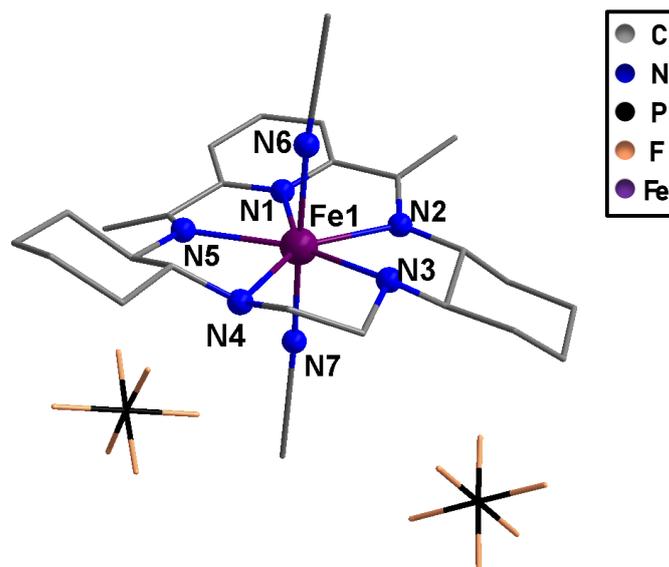
**Mesures SHAPE** : La déformation de ce composé par rapport à la géométrie PBP idéale a été calculée et comparée aux valeurs d'autres géométries possibles pour un système ML7 par le biais du programme SHAPE. La valeur CShM obtenue pour la géométrie PBP pour  $6^R$  est de 0.600, bien inférieure à celles obtenues pour les autres géométries ML7. Cet écart par rapport à la géométrie PBP idéale est en partie causé par l'élongation des positions apicales du polyèdre de coordination, avec les chlorures possédant un large rayon atomique. Cela est démontré par la valeur CShM du plan équatorial isolé, qui est de 0.371, par rapport à une géométrie PP idéale.

*Tableau 7. Valeurs CShM calculées par SHAPE pour le centre Fe du composé  $6^R$  avec la géométrie la plus proche mise en évidence en bleu*

SHAPE/CShM	HP-7	HPY-7	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETBPY-7
Fe@ $6^R$	34.877	26.146	0.600	7.046	5.446	6.280	23.626

### 2.2.3. $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ( $7^R$ et $7^S$ )

**Description générale** : Les complexes  $7^{R/S}$  cristallisent dans le groupe d'espace hexagonal  $P6_5$  et  $P6_7$  respectivement avec deux molécules inéquivalentes dans l'unité asymétrique ainsi qu'une molécule d'eau et une molécule d'acétonitrile (**Annexe 13**). Les cinq N coordonnés au centre métallique qui constituent le plan équatorial sont bien alignés tandis que les positions apicales sont occupées par deux molécules d'acétonitrile. La même torsion du plan équatorial que pour le composé  $5^R$  est observée entre les groupements méthyles et cyclohexyles. Enfin, la charge de ces complexes dicationiques est compensée par deux anions  $\text{PF}_6^-$  comme représenté en **Figure 10**.



**Figure 10.** Structure moléculaire du composé  $[Fe(L^{N5RR})(MeCN)_2](PF_6)_{2.0,5}H_2O_{.0,5}MeCN$  ( $7^{R/S}$ ). Les atomes d'hydrogène, ainsi que les solvants de cristallisation ont été omis par souci de clarté.

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons :** Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des composés  $7^R$  et  $7^S$  sont renseignées dans les **Tableau 8** et **9**. Les angles des liaisons apicales N-Fe-N sont proches de la linéarité avec  $177.92$  et  $178.58^\circ$  pour  $7^R$  et  $178.77$  et  $178.16^\circ$  pour  $7^S$  respectivement. La distance intermoléculaire  $Fe \cdots Fe$  la plus courte est de  $8.76 \text{ \AA}$ .

**Tableau 8.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination ( $\text{\AA}$ ) et angles N-Fe-N de l'axe apical ( $^\circ$ ) pour le composé  $7^R$

Fe1-N1	2.166	Fe2-N51	2.164
Fe1-N2	2.313	Fe2-N52	2.311
Fe1-N3	2.285	Fe2-N53	2.263
Fe1-N4	2.267	Fe2-N54	2.286
Fe1-N5	2.314	Fe2-N55	2.310
Fe1-N6	2.206	Fe2-N56	2.167
Fe1-N7	2.164	Fe2-N57	2.198
N6-Fe1-N7	178.58	N56-Fe2-N57	177.92

**Tableau 9.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles N-Fe-N de l'axe apical (°) pour le composé  $7^S$

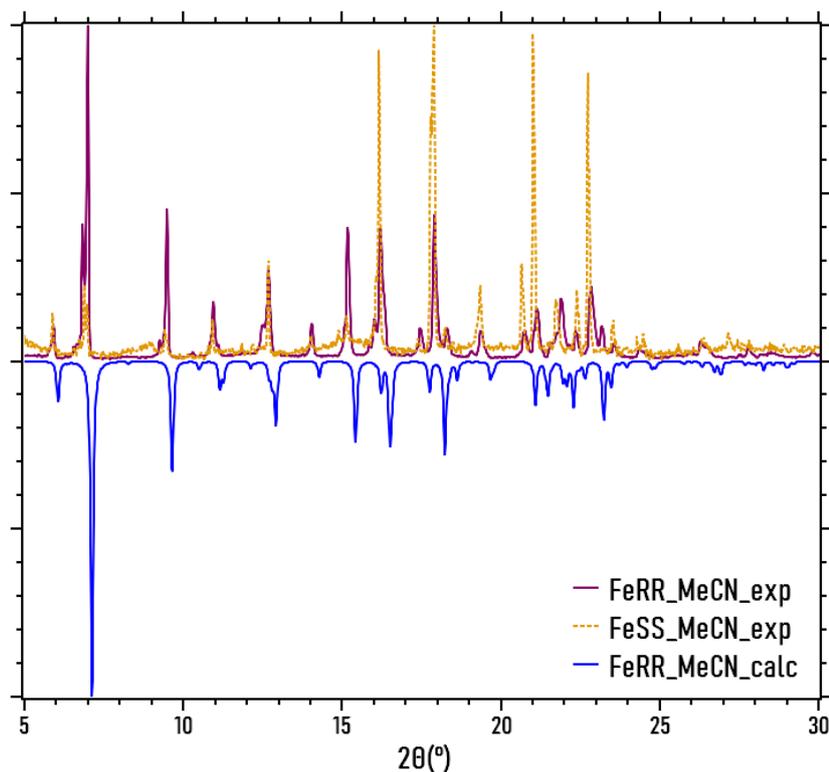
Fe1-N1	2.165	Fe2-N51	2.160
Fe1-N2	2.317	Fe2-N52	2.303
Fe1-N3	2.271	Fe2-N53	2.286
Fe1-N4	2.286	Fe2-N54	2.265
Fe1-N5	2.304	Fe2-N55	2.310
Fe1-N6	2.209	Fe2-N56	2.164
Fe1-N7	2.159	Fe2-N57	2.195
N6-Fe1-N7	178.77	N56-Fe2-N57	178.16

**Mesures SHAPE :** La déformation du polyèdre de coordination de ces composés par rapport à la géométrie PBP idéale a été calculée et comparée aux valeurs d'autres géométries ML7 par le biais du programme SHAPE. Les valeurs obtenues sont de 0.301 et 0.341 pour le composé  $7^R$  et 0.343 et 0.298 pour  $7^S$  respectivement (**Tableau 10**)

**Tableau 10.** Valeurs CShM calculées par SHAPE pour les centres Fe1 et Fe2 des deux composés  $7^R$  et  $7^S$  avec la géométrie la plus proche pour chaque métal mis en évidence en bleu.

SHAPE/CShM	HP-7	HPY-7	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETBPY-7
Fe1@ $7^R$	33.113	24.933	0.301	7.505	5.754	3.307	22.826
Fe2@ $7^R$	33.597	24.693	0.341	7.367	5.657	3.352	22.815
Fe1@ $7^S$	33.173	24.659	0.343	7.378	5.662	3.338	22.795
Fe2@ $7^S$	33.663	25.012	0.298	7.502	5.723	3.286	22.959

**Diffraction des rayons X sur poudre :** La pureté de la phase cristalline des composés  $7^R$  et  $7^S$  a été contrôlée en DRXP. Les résultats présentés en **Figure 11** montrent une bonne coïncidence entre les signaux des diffractogrammes expérimentaux des deux énantiomères et les signaux du diffractogramme calculé, indiquant une seule phase cristalline.



**Figure 11.** Diffractogramme expérimental des composés  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN}$  (violet) et  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5SS}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN}$  (orange) comparés au diffractogramme calculé (bleu) à partir de la structure.

### 2.3. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  ont été enregistrés à 80 K pour les composés  $5^{\text{R}}$  et  $7^{\text{R}}$ . La valence (II) du fer ainsi que l'absence de produits d'oxydation dans ces composés a été confirmée pour l'ensemble des lots cristallins par la présence d'un doublet, deux fines bandes caractéristiques d'un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Les déplacements isomériques ( $\delta$ ) et les éclatements quadripolaires ( $\Delta$ ) de ces composés sont renseignés dans le **Tableau 11** tandis que les spectres sont mises à disposition en **Annexe 14**.

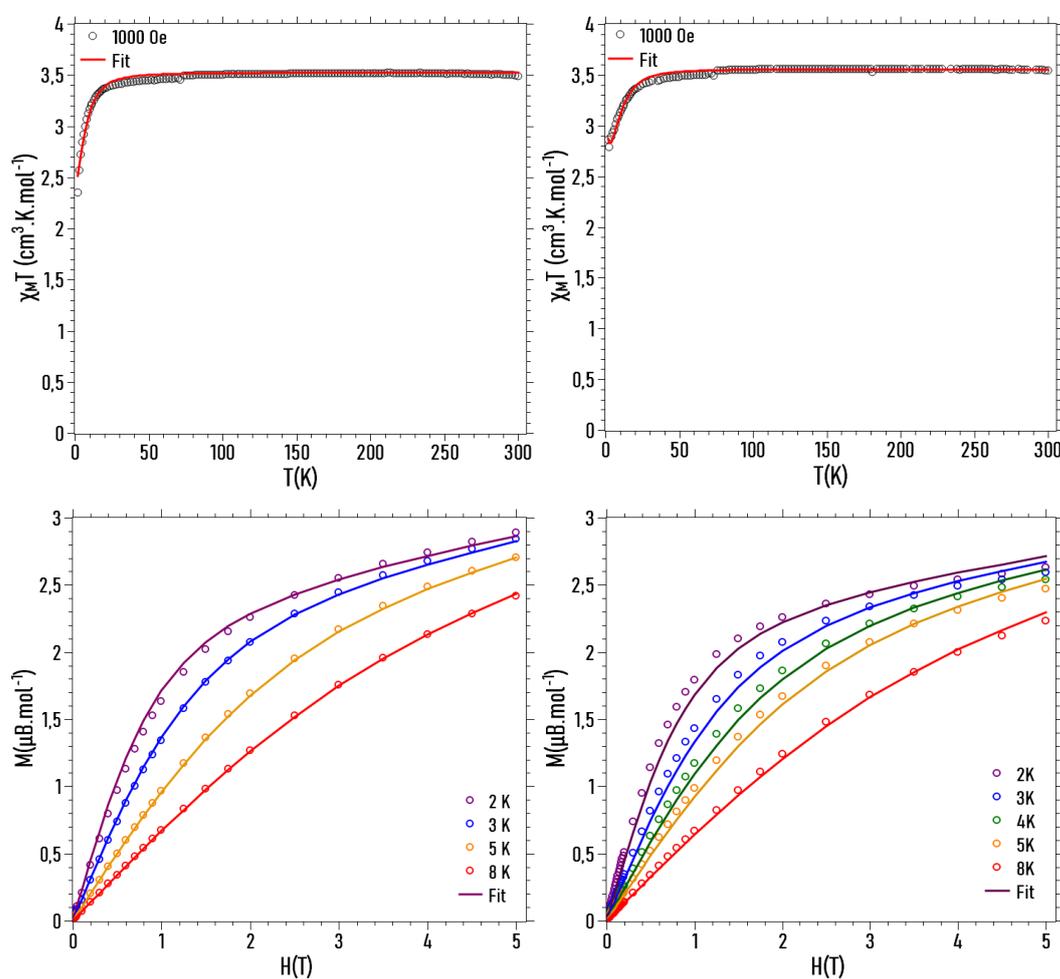
**Tableau 11.** Déplacements isomériques ( $\delta$ ) et éclatements quadripolaires ( $\Delta$ ) pour les composés  $5^{\text{R}}$  et  $7^{\text{R}}$

Composé	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
$5^{\text{R}}$	1.1247	3.0807
$7^{\text{R}}$	1.1239	2.847

### 2.4. Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des complexes  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5^{\text{R}}$ ) et  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $7^{\text{R}}$ ) a été réalisée sur des poudres

cristallines d'un seul des deux énantiomères (la chiralité n'ayant aucune influence sur les propriétés magnétiques) dont la pureté a été préalablement contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre et analyse élémentaire. Les échantillons ont été préparés en boîte à gants, mélangés à de l'eicosane afin d'empêcher un possible alignement des cristallites causé par l'application d'un champ magnétique. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire a été mesurée entre 300 et 2 K avec un champ appliqué de 0.1 T (1 kOe) et l'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée à 2, 3, 4, 5 et 8 K pour des champs allant jusqu'à 5 T. La présence de phénomène de relaxation lente de l'aimantation a été sondée par susceptibilité AC en l'absence et en présence de champ statique entre 20 et 2 K.



**Figure 12.** En haut : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de  $5^R$  (Gauche) et  $7^R$  (Droite). En bas : Dépendance en champ de l'aimantation de  $5^R$  (Gauche) et  $7^R$  (Droite). Les traits pleins correspondent aux meilleurs ajustements des comportements magnétiques calculés pour un spin  $S = 2$  présentant un éclatement en champ nul (ZFS) ; les paramètres d'ajustement sont discutés dans le texte.

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire,  $\chi_M$ , des complexes **5<sup>R</sup>** et **7<sup>R</sup>** ainsi que la dépendance en champ de leur aimantation entre 2 et 8 K sont représentées en tant que  $\chi_M T$  et  $M$  en **Figure 12**. Les valeurs de  $\chi_M T$  à 300 K pour **5<sup>R</sup>** et **7<sup>R</sup>** sont de 3.45 et 3.53 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup>, ce qui est en accord avec la valeur attendue pour un spin  $S = 2$  avec un facteur  $g$  de 2.14 et 2.17 respectivement. En refroidissant, la valeur de  $\chi_M T$  reste constante jusqu'à aux alentours de 20 K avant de diminuer fortement pour atteindre 2.33 et 2.86 cm<sup>3</sup>.K.mol<sup>-1</sup> à 2 K pour **5<sup>R</sup>** et **7<sup>R</sup>** respectivement. Les interactions intermoléculaires anti-ferromagnétiques sont à priori exclues du fait de la distance importante entre les centres métalliques dans le réseau cristallin. Cette forte diminution est donc caractéristique d'une anisotropie magnétique conséquente pour ces complexes. Cela est également confirmé par les valeurs maximales expérimentales des aimantations à 2 K de 2.89 et 2.63  $\mu_B$  bien inférieures aux 4.28 et 4.34  $\mu_B$  attendues pour **5<sup>R</sup>** et **7<sup>R</sup>** respectivement, ainsi que par la non-superposition des courbes  $M = f(H/T)$  (**Annexe 15**).

La contribution axiale de l'anisotropie magnétique ( $D$ ) a été calculée par le biais du code PHI<sup>[20]</sup> par fits de  $\chi_M T$  vs.  $T$  et  $M$  vs.  $H$  simultanément. Les meilleurs résultats, ont été obtenus pour un  $D$  négatif de  $-5.95 \pm 0.12$  et  $-7.92 \pm 0.22$  cm<sup>-1</sup> pour **5<sup>R</sup>** et **7<sup>R</sup>** respectivement avec  $g = 2.17$ . L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est bon pour **5<sup>R</sup>** et correct pour **7<sup>R</sup>**. Ces valeurs de  $D$  sont de l'ordre des valeurs attendues pour un ion Fe<sup>II</sup> de géométrie PBP mais sont néanmoins plus faibles (en valeur absolue) comparées à la plupart des complexes décrits dans la littérature<sup>[12,14,15,21-23]</sup>. La déformation du plan équatorial du composé est vraisemblablement à l'origine d'une diminution de la valeur de l'anisotropie magnétique.

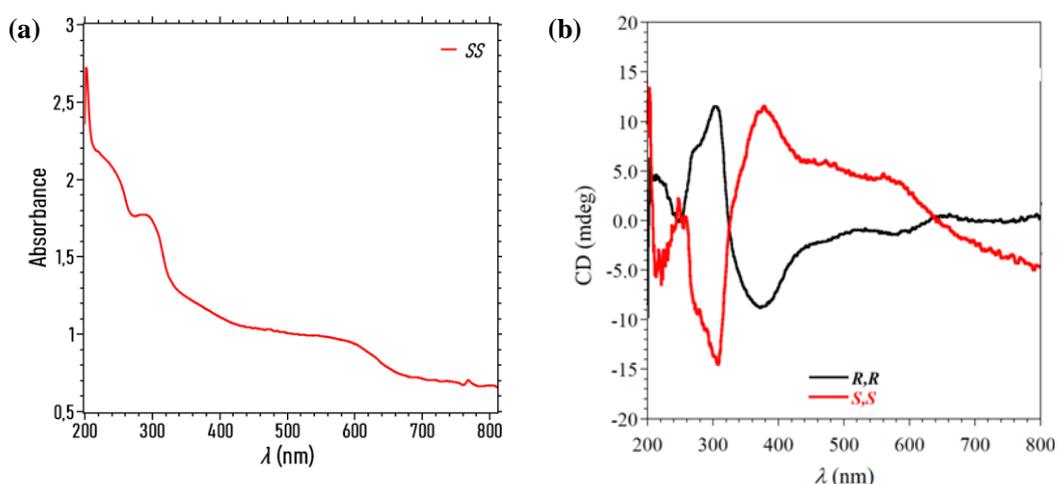
Les mesures de susceptibilité magnétique AC n'ont pas révélé de signal de susceptibilité hors-phase, avec ou sans champ statique appliqué, pour les composés **5<sup>R</sup>** et **7<sup>R</sup>**, indiquant des temps de relaxation trop faibles pour être détectés dans l'échelle de temps de la mesure.

## 2.5. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des composés **7<sup>R/S</sup>** ont été sondées entre 200 et 800 nm. Ces mesures ont été effectuées en phase solide, les complexes étant dispersés à hauteur de 1% massique dans des pastilles de KBr et les résultats sont représentés en **Figure 13**. Le

spectre d'absorption du composé  $7^S$  présente plusieurs bandes notable dans la région 200-800 nm (**Figure 13a**).

Les spectres de dichroïsme circulaire (CD) montrent une symétrie des signaux par rapport au zéro pour les énantiomères  $R$  et  $S$  confirmant la pureté énantiomérique des composés. L'énantiomère  $7^R$  présente un effet Cotton positif lorsque  $\lambda$  se situe en dessous de 315 nm ou au-dessus de 620 nm et un effet Cotton négatif lorsque  $\lambda$  se situe entre 315 et 620 nm (**courbe noire**). A l'inverse, l'énantiomère  $7^S$  présente un effet Cotton positif lorsque  $\lambda$  se situe entre 315 et 620 nm et un effet négatif lorsque  $\lambda$  se situe en dessous de 315 nm ou au-dessus de 620 nm (**courbe rouge**).



**Figure 13.** Spectre d'absorption du composé  $7^S$  (a) et Spectre CD des composés  $7^{R/S}$  (b)

### 3. Conclusion

L'obtention et plus particulièrement la purification de briques chirales heptacoordinées de  $Fe^{II}$  de géométrie PBP s'est avérée plus complexe qu'initialement anticipé. Pour ces complexes l'anisotropie magnétique observée correspond aux valeurs attendues pour ce type d'ion dans cette géométrie. La pureté énantiomérique de ces composés a été validée par dichroïsme circulaire naturel. Nous avons ainsi pu synthétiser et caractériser des briques moléculaires combinant anisotropie magnétique et centres de chiralité, remplissant les conditions nécessaires pour l'étude d'un effet MChD.

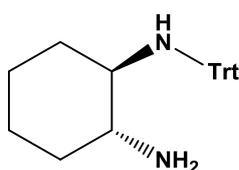
Dans le Chapitre 3, nous détaillerons comment ces briques chirales de  $Fe^{II}$  PBP ont été utilisées comme motif d'assemblage pour des systèmes de type chaîne.

## 4. Partie expérimentale

### 4.1. Méthodes et instrumentations

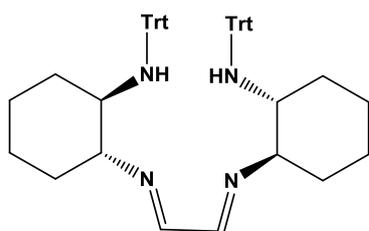
Tous les réactifs et solvants proviennent de produits commerciaux et ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, sauf indication contraire. Les ligands chiraux tétrachlorhydrate de N,N'-Bis{(1*R*,2*R*)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane, **4<sup>R</sup>.4HCl**, et tétrachlorhydrate de N,N'-Bis{(1*S*,2*S*)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane, **4<sup>S</sup>.4HCl**, ont été synthétisés à partir du même protocole décrit dans la littérature qui a été légèrement modifié en partant des énantiomères *RR* et *SS* du diaminocyclohexane respectivement<sup>[10]</sup>. La synthèse des deux énantiomères conduit aux mêmes rendements des composés **4<sup>R/S</sup>.4HCl**. Ainsi, seule la synthèse des composés **1<sup>R</sup>-4<sup>R</sup>.4HCl** est décrite ci-dessous. Tous les composés de Fe<sup>II</sup> ont été synthétisés en boîte à gants dans une atmosphère d'argon, en utilisant des solvants dégazés (diéther purifié avec le système Innovative Technology Solvent Purification<sup>®</sup> tandis que les autres solvants ont été distillés sous N<sub>2</sub> avant utilisation et stockés sur tamis moléculaire). Les analyses élémentaires CHN ont été effectuées sur un analyseur PerkinElmer 2400 II à partir d'échantillons fraîchement préparés et isolés. Les spectres IR ont été enregistrés dans la région 4000–400 cm<sup>-1</sup> avec un PerkinElmer Spectre 100 FTIR utilisant le mode ATR. Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été effectuées sur un diffractomètre XPert Pro (Mode Théta-Théta) Panalytical en mode de transmission en utilisant des tubes capillaires avec  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}, \text{K}_{\alpha 2}) = 1.54059$  et 1.54439 Å. Les mesures magnétiques ont été effectuées avec un magnétomètre Quantum Design MPMS-5S SQUID sur des poudres cristallines fraîchement isolées placées dans des tubes en quartz mélangées à de l'eicosane. Les données ont été collectées entre 300 et 2 K avec un champ appliqué de 1 kOe et corrigés pour la contribution diamagnétique moléculaire en utilisant les tables de Pascal<sup>[24]</sup>, ainsi que pour le porte-échantillon. Les valeurs d'aimantation ont été mesurées entre 2 et 8 K avec un champ magnétique dc jusqu'à 5 T.

### 4.2. Synthèses



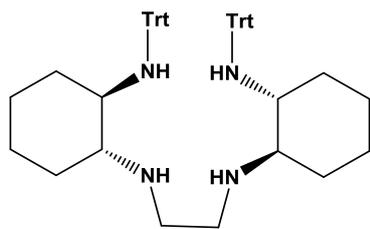
*N*-(triphénylméthyl)-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexane (**1<sup>R</sup>**): Sous une atmosphère inerte, le (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane (25 g; 219,25 mmol) est transféré dans un ballon bicol de 1 L avant d'être dissous dans 350 mL de DCM purifié prélevé sous Ar. Le chlorure de triphénylméthyle (25,7 g; 92,09 mmol) est solubilisé dans 200 mL de DCM sec puis

ajouté lentement au goutte à goutte pendant 30 min à 0°C. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 30°C pendant 16 h. Après une nuit, la solution jaune pâle obtenue est contrôlée par RMN  $^{13}\text{C}$  pour observer la disparition du pic à 80 ppm, indiquant que tout le chlorure de triphénylméthyle a été consommé. Le milieu réactionnel est alors transféré dans une ampoule à décanter pour y être lavé avec 4 portions de 200 mL d'eau distillée ou jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 8. La phase organique est séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis concentrée à sec. Un solide jaune pâle pâteux est obtenu après une première évaporation à l'évaporateur rotatif et devient une « mousse » bien sèche après 2 h sous vide à la rampe.  $m = 32,2 \text{ g}$  ( $\text{MM} = 356.3 \text{ g/mol}$ ;  $90.5 \text{ mmol}$ );  $R = 99 \%$ . RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  7.71 (d, 6H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.35 (t, 6H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.25 (t, 3H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 2.62 (dt, 1H,  $-\text{CH}_{\text{cyclohex}}$ ), 1.90-0.87 (m, 10H,  $-\text{CH}_{\text{cyclohex}}$ ,  $-\text{CH}_2_{\text{cyclohex}}$ ,  $-\text{NH}$ ); RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  147.52, 129.08, 127.65, 126.15, 70.78, 59.46, 55.37, 37.08, 33.26, 25.06, 24.88. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de  $1^R$  sont disponibles en **Annexe 1** et **Annexe 2**



**Glyoxal bisimine de N-(triphénylméthyl)-(1R, 2R)-diaminocyclohexane ( $2^R$ )** : Le solide jaune pâle ( $1$ ) ( $32,25 \text{ g}$ ;  $90,5 \text{ mmol}$ ) est dissous dans 400mL de MeOH puis, à cette solution jaune est ajouté goutte à goutte le glyoxal à 40% en solution aqueuse ( $5,19 \text{ mL}$ ;  $45,25 \text{ mmol}$ ) à

température ambiante. La solution se trouble très rapidement avant qu'un solide blanc précipite massivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C pendant 16 h avant d'être filtré sur Büchner pour séparer un solide blanc du filtrat orangé. Le solide est dispersé dans du MeOH (40 mL) puis filtré ; cette opération est effectuée trois fois. Après séchage du solide sous vide, on obtient une fine poudre blanche de masse  $m = 32 \text{ g}$  ( $\text{MM} = 734 \text{ g/mol}$ ;  $43.6 \text{ mmol}$ ) ;  $R = 96\%$ . RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  7.91 (s, 1H,  $-\text{CH}_{\text{imine}}$ ), 7.55 (d, 6H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.18-7.10 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 3.02-2.97 (m, 1H,  $-\text{CH}_{\text{cyclohex}}$ ), 2.47-2.42 (m, 1H,  $-\text{CH}_{\text{cyclohex}}$ ), 1.95 (s, 1H,  $-\text{NH}$ ), 1.66-1.60 (m, 2H,  $-\text{CH}_2_{\text{cyclohex}}$ ), 1.46-1.39 (m, 2H,  $-\text{CH}_2_{\text{cyclohex}}$ ), 1.32-1.21 (m, 2H,  $-\text{CH}_2_{\text{cyclohex}}$ ), 1.01-0.91 (m, 2H,  $-\text{CH}_2_{\text{cyclohex}}$ ) ; RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  161.70, 147.23, 128.90, 127.63, 126.17, 73.76, 70.84, 56.73, 32.48, 31.78, 24.04, 23.61. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  de  $1^R$  sont disponibles en **Annexe 3** et **Annexe 4**

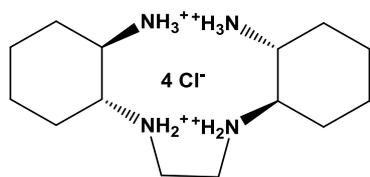


*N,N'*-Bis{(1*R*,2*R*)-[2-(Triphénylméthylamino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane (**3<sup>R</sup>**), Le composé **2** (32 g ;

43.6 mmol) est dissous dans 300 mL de THF anhydre sous atmosphère inerte. Une solution de LiBH<sub>4</sub> à 4M dans le

THF (54 mL; 218 mmol; 5 eq.) est ajoutée goutte à goutte

à la solution homogène jaune pâle à température ambiante. On observe un léger dégagement gazeux, une décoloration de la solution et la formation d'un trouble. Le milieu réactionnel est chauffé à 40°C pendant 16 h et l'avancement de la réaction est contrôlé par RMN <sup>1</sup>H pour suivre la disparition du proton imine à 7.91 ppm. La RMN du brut indique alors une conversion de l'ordre de 90%. La réaction est agitée 4 h supplémentaires au bout desquelles le milieu réactionnel est de nouveau contrôlé en RMN avec cette fois une conversion de l'ordre de 95%. 1 équivalent de LiBH<sub>4</sub> est alors ajouté et la réaction est laissée à température ambiante pendant 16 h, après quoi la RMN proton confirme une conversion totale. L'excès de LiBH<sub>4</sub> est précautionneusement neutralisé avec 55 mL d'eau distillée. Le THF est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Lorsque tout le THF (et une partie de l'eau) est évaporé et qu'il ne reste qu'une pâte blanche, on ajoute 165 mL de DCM et 55 mL d'eau distillée et ce mélange est transféré dans une ampoule à décanter. La phase organique est récoltée et la phase aqueuse est extraite avec 2 x 50 mL de DCM. Les phases organiques sont combinées, séchées avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporées à sec pendant plusieurs heures sur rampe à vide. On obtient une poudre blanche de masse  $m = 30.28$  g (MM = 736 g/mol ; 41.1 mmol). R = **94 %**. Le composé est utilisé tel quel pour la suite.

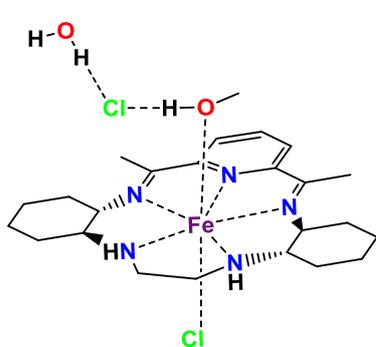


*Tétrachlorhydrate de N,N'*-Bis{(1*R*,2*R*)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane (**4<sup>R</sup>.4HCl**) :

La déprotection du composé **3** (30.3 g; 41.1 mmol) est effectuée dans un mélange 2:1 acétone/HCl concentré. 75

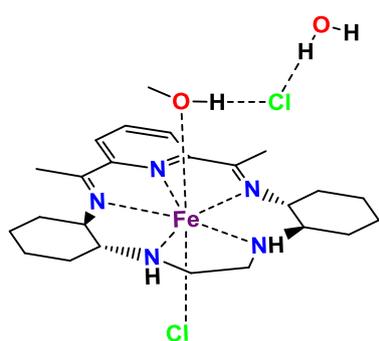
mL d'HCl concentré sont ajoutés à une suspension trouble incolore du composé dans 150 mL d'acétone technique. On observe brièvement une coloration jaune intense à l'ajout de l'acide, caractéristique du cation tritylcarbénium qui se transforme ensuite en Trt-Cl puis Trt-OH. Le mélange est mis sous agitation à 30°C pendant 4 h. La seule différence visible est que la suspension est plus fine après quelques minutes. Après 4 h, le milieu réactionnel est évaporé à la rampe avec un piège intermédiaire jusqu'à l'obtention d'une pâte. Un mélange 8:2 Et<sub>2</sub>O/MeOH (100 mL) est ajouté pour obtenir une poudre fine (il

reste toujours un peu d'eau donc du MeOH est nécessaire). La poudre est filtrée puis lavée avec beaucoup d'Et<sub>2</sub>O (3 x 100mL) pour éliminer le triphénylméthanol. La fine poudre blanche est séchée à la rampe pendant au moins 2 heures. On obtient  $m = 12$  g de produit.  $R = 74$  %. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) :  $\delta$ (ppm) 10.13 (s, 4H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 8.77 (s, 6H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 3.69-3.42 (m, 8H, CH<sub>2</sub> cyclohex), 2.16 (t, 4H, -CH<sub>2</sub> éthane-diamine), 1.75-1.49 (m, 8H, -CH<sub>2</sub> cyclohex), 1.27-1.20 (ddd, 4H, -CH<sub>cyclohex</sub>); RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (100 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) :  $\delta$ (ppm) 58.20, 50.60, 40.96, 29.11, 26.30, 22.84, 22.59. Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (MM = 400.25 g/mol): C 42.01; H 8.56; N 14.00 ; expérimental: C 41.91; H 8.28; N 13.64. Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} de **1<sup>R</sup>** sont disponibles en **Annexe 5** et **Annexe 6**



$[Fe(L^{N5SS})Cl(MeOH)]Cl.H_2O$  ( $5^S$ ) :  $4^S.4HCl$  (200 mg, 0.5 mmol) est mis en suspension dans 10 mL d'EtOH. tBuOK (224 mg, 2 mmol) dissous dans 10 mL d'EtOH est ajouté à la suspension, entraînant un échauffement du milieu réactionnel. Le mélange est agité 30 minutes à température ambiante. La DAP (81 mg, 0.5 mmol) est solubilisée dans 10 mL d'EtOH puis ajoutée à une solution de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O

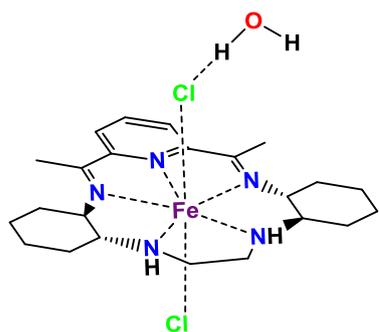
(100 mg, 0.5 mmol) dans 10 mL d'EtOH. La solution bleue résultante est portée 1 heure à reflux puis refroidie à température ambiante avant d'y ajouter l'amine chirale déprotonnée goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux 3 jours pour compléter la réaction. La solution bleue sombre résultante est évaporée à sec en chauffant à 50°C puis, l'extrait sec est re-dissous dans un minimum de MeOH (3 mL) avant d'être évaporé à nouveau pour obtenir une poudre bleu sombre sèche. Cette poudre est ensuite solubilisée dans un minimum de DCM (2 mL) et agitée 1 heure à température ambiante avant de filtrer les insolubles inorganiques (sels de KCl) sur PTFE (0.2  $\mu$ m). Le filtre est lavé avec ~1 mL de DCM, jusqu'à ce que les sels soient décolorés. 6 mL d'Et<sub>2</sub>O sont déposés goutte à goutte sur la solution, entraînant un trouble à l'interface. Après 2 jours, 110 mg de cristaux polycristallins bleus sombres sont obtenus tandis que le filtrat est toujours coloré. Le milieu est concentré à 1.5 mL puis 5 mL d'Et<sub>2</sub>O sont déposés sur la solution. Après 1 nuit, 25 mg de cristaux supplémentaires sont obtenus. Rendement total: 135 mg (50 %). IR (ATR Ge, cm<sup>-1</sup>): 3365 (large), 2962 (m), 2932 (m), 2861 (f), 1698 (f), 1642 (m), 1591 (f), 1446 (f), 1369 (f), 1261 (m), 1197 (ep), 1083 (F), 1020 (F), 800 (F), 680 (f), 623 (f), 617 (f).



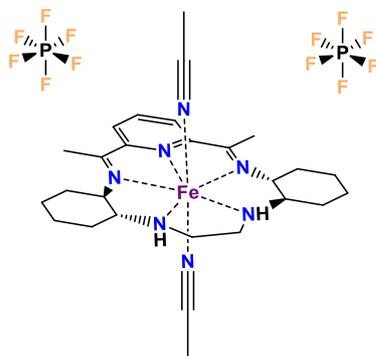
$[Fe(L^{N5RR})Cl(MeOH)]Cl.H_2O$  ( $5^R$ ) :  $4^R.4HCl$  (200 mg, 0.5 mmol) est mis en suspension dans 20 mL d'un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O 95:5. KOH (112 mg, 2 mmol) est ajouté solide à la suspension, entraînant un échauffement du milieu réactionnel. Le mélange est agité 30 minutes à température ambiante et la solution résultante est limpide.

La DAP (81 mg, 0.5 mmol) est solubilisée dans 10 mL de

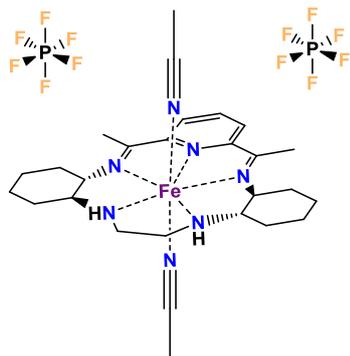
MeOH puis ajoutée à une solution de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (100 mg, 0.5 mmol) dans 10 mL de MeOH. La solution résultante est portée 1 heure à reflux puis refroidie à température ambiante avant d'y ajouter l'amine chirale déprotonnée goutte à goutte. Le mélange est porté à reflux 3 jours pour compléter la réaction. La solution bleue sombre résultante est évaporée à sec en chauffant à 50°C puis, l'extrait sec est redissous dans un minimum de MeOH (3 mL) avant d'être évaporé à nouveau pour obtenir une poudre bleu sombre sèche. Cette poudre est ensuite solubilisée dans un minimum de DCM (2 mL) et agitée 1 heure à température ambiante avant de filtrer les insolubles inorganiques (sels de KCl) sur PTFE (0.2 µm). Le filtre est lavé avec ~1 mL de DCM, jusqu'à ce que les sels soient décolorés. 6 mL d'Et<sub>2</sub>O sont déposés goutte à goutte sur la solution, entraînant un trouble à l'interface. Après 2 jours, 56 mg de cristaux polycristallins bleus sombres sont obtenus tandis que le filtrat est toujours coloré. Le milieu est concentré à 2 mL puis 6 mL d'Et<sub>2</sub>O sont déposés sur la solution. Après 3 jours, 140 mg de cristaux supplémentaires sont obtenus. L'analyse par DRXP indique une phase  $[Fe(L^{N5RR})Cl(MeOH)]Cl.H_2O$  majoritaire et la présence du composé FeFe minoritaire dans le premier lot de cristaux, tandis que le deuxième lot contient uniquement la phase  $[Fe(L^{N5RR})Cl(MeOH)]Cl.H_2O$ . Rendement total: 196 mg (**73 %**). IR (ATR Ge, cm<sup>-1</sup>): 3357 (large), 3278 (m), 3262 (m), 3237 (large), 3198 (large), 2962 (m), 2935 (m), 2863 (m), 1700 (f), 1642 (m), 1592 (f), 1447 (m), 1371 (ep), 1260 (m), 1199 (f), 1089 (m), 1019 (m), 960 (f), 940 (f), 901 (f), 867 (f), 788 (F), 702 (f), 684 (f), 663 (f), 639 (f), 623 (m). Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (MM = 558.37 g/mol): C 51.63; H 7.40; N 12.54 ; expérimental (deuxième lot de cristaux): C 51.66; H 7.00; N 12.43



$[Fe(L^{N5RR})(Cl)_2].H_2O$  ( $6^R$ ) :  $L^{N5RR}.4CF_3COOH$  (500 mg, 0.7 mmol) est solubilisé dans 10 mL d' $H_2O$  sous atmosphère inerte puis KOH (157 mg, 2.8 mmol) est ajouté à la solution sous agitation. Après 1 heure, la solution aqueuse est extraite avec 3x10 mL d' $Et_2O$  puis 5x10mL de DCM. Les phases organiques combinées sont séchées sur  $MgSO_4$  et évaporées à sec pour obtenir 132 mg (0.51 mmol) de tétraamine chirale déprotonnée sous forme d'une huile visqueuse. Cette huile est rentrée en BAG et solubilisée dans 4 mL de MeOH. Une solution de  $FeCl_2.4H_2O$  (101 mg, 51 mmol) solubilisée dans 2 mL de MeOH est ajoutée sur l'amine chirale et le mélange résultant est agité 5 heures à température ambiante. Une solution de DAP (83 mg, 51 mmol) dans 2 mL de MeOH est ensuite ajoutée au mélange, colorant immédiatement la solution en bleu. Après une nuit à température ambiante,  $Et_4NCl$  (423 mg, 2,55 mmol) est ajouté à la solution puis 8 mL d' $Et_2O$  sont mis à diffuser sur la solution. Après deux semaines, aucun cristal n'est apparu. La solution est concentrée à sec, solubilisé dans 4 mL de DCM et 6 mL d' $Et_2O$  sont ajoutés. Après trois jours, un mélange de cristaux bleus sombres  $[Fe(L^{N5RR})(Cl)_2].H_2O$  et de sels incolores est obtenu (650 mg >> 100%).



$[Fe(L^{N5RR})(MeCN)_2](PF_6)_2.0.5H_2O.0.5MeCN$  ( $7^R$ ) :  $1^R$  (200 mg, 0.36 mmol) a été dissous dans 0.6 mL de MeCN donnant une solution violet intense. Une suspension de  $NH_4PF_6$  (120 mg, 0.72 mmol) dans 0.4 mL de MeCN a été ajoutée à la solution du complexe conduisant à la formation d'un précipité blanc ( $NH_4Cl$ ). Ce solide a été éliminé par filtration sur une membrane en PTFE qui a été lavée deux fois avec 0.2 mL de MeCN. Le filtrat a été laissé à cristalliser à 4 °C en présence de vapeurs d' $Et_2O$ . Les cristaux rectangulaires violets formés après 2 jours ont été collectés et lavés avec  $Et_2O$  (0.4 mL). Rendement: 170 mg (**57 %**). IR (ATR Ge,  $cm^{-1}$ ) : 3661 (f), 2963 (f), 2913 (f), 2860 (f), 2316 (f), 2276 (f), 2253 (f), 1642 (f), 1449 (large), 1373 (m), 1353 (ep), 1259 (f), 1243 (f), 1197 (f), 1144 (f), 1118 (f), 1054 (f), 1012 (f), 963 (f), 877 (ep), 837 (F), 752 (f), 741 (f), 680 (f), 666 (f). Analyse élémentaire (%) calculée pour  $C_{27}H_{41}F_{12}FeN_7P_2$  (MM = 809.21 g/mol): C 40.06; H 5.11; N 12.11 ; expérimental : C 40.11; H 5.14; N 12.17



$[Fe^{(LN5SS)}(MeCN)_2](PF_6)_2 \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5MeCN$  ( $7^S$ ),  $1^S$  (460 mg, 0.8 mmol) a été ajouté solide à une suspension de  $NH_4PF_6$  (290 mg, 1.78 mmol) dans 2 mL de MeCN, entraînant un changement immédiat de couleur du bleu foncé pour le précurseur  $Fe^{II}$  à un violet intense et à la formation d'un précipité blanc ( $NH_4Cl$ ). Ce solide a été éliminé par filtration sur une membrane en PTFE (0.45  $\mu m$ )

qui a été lavée deux fois avec 0.3 mL de MeCN. Le filtrat a été laissé cristalliser à 4 °C en présence de vapeurs d' $Et_2O$ . Les cristaux rectangulaires violets formés après 2 jours ont été collectés et lavés avec  $Et_2O$  (0.4 mL). Rendement: 510 mg (**71 %**). IR (ATR Ge,  $cm^{-1}$ ): 3619 (large), 3381 (f), 2942 (f), 2863 (f), 2314 (f), 2280(f), 2255 (f), 1637 (m), 1615 (f), 1596 (f), 1441 (m), 1374 (f), 1262 (m), 1246 (f), 1202 (f), 1144 (f), 1117 (f), 1056 (ep), 1012 (m), 964 (f), 835 (F), 751 (f), 741 (f), 683 (m), 656 (w). Analyse élémentaire (%) calculée pour  $C_{27}H_{41}F_{12}FeN_7P_2$  (MM = 809.21 g/mol): C 40.06; H 5.11; N 12.11 ; expérimental : C 37.60; H 5.11; N 12.17.

## 5. Références

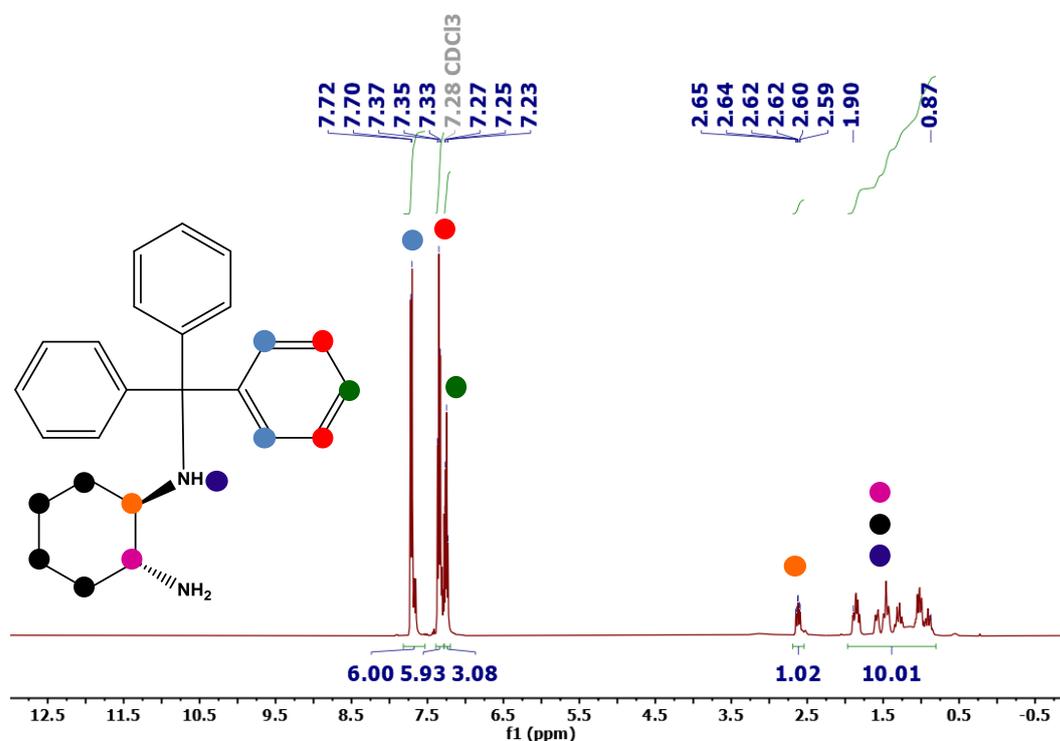
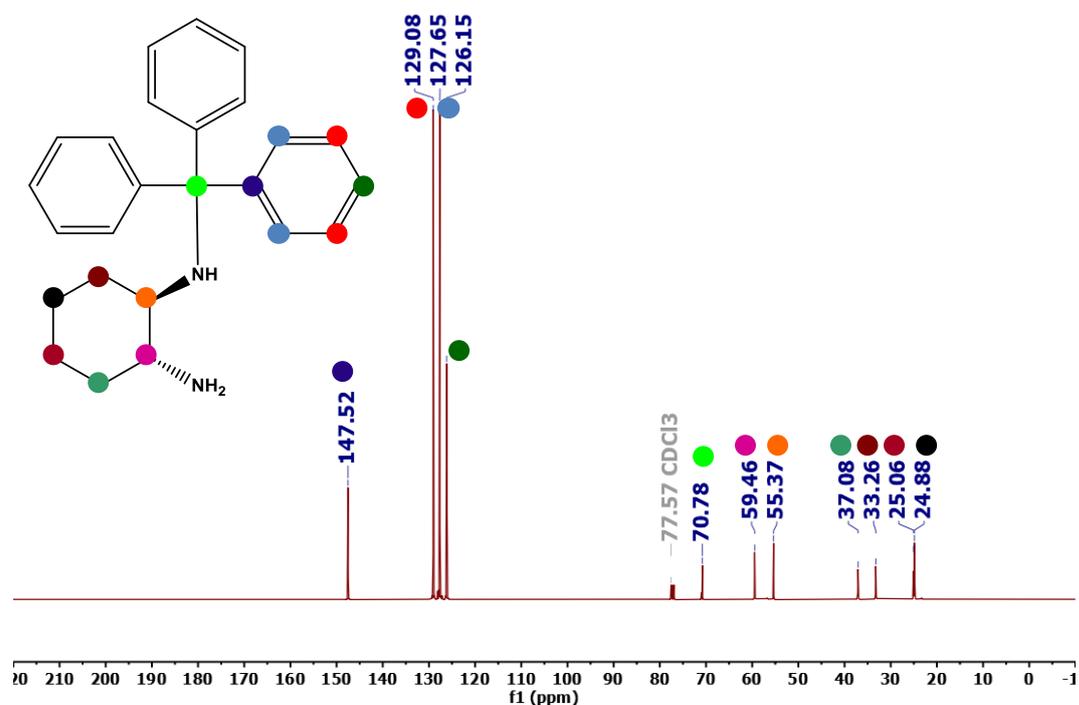
- [1] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach. « Observation of magneto-chiral dichroism », *Nature* **1997**, *390*, 493. doi:10.1038/37323.
- [2] K. Taniguchi, M. Nishio, S. Kishiue, P.-J. Huang, S. Kimura, H. Miyasaka. « Strong magnetochiral dichroism for visible light emission in a rationally designed paramagnetic enantiopure molecule », *Phys. Rev. Materials* **2019**, *3*, 045202. doi:10.1103/PhysRevMaterials.3.045202.
- [3] M. Atzori, G. L. J. A. Rikken, C. Train. « Magneto-Chiral Dichroism: A Playground for Molecular Chemists », *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9784. doi:10.1002/chem.202000937.
- [4] C. Pichon, B. Elrez, V. Béreau, C. Duhayon, J. Sutter. « From Heptacoordinated Cr<sup>III</sup> Complexes with Cyanide or Isothiocyanate Apical Groups to 1D Heterometallic Assemblages with All-Pentagonal-Bipyramid Coordination Geometries », *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 340. doi:10.1002/ejic.201700845.
- [5] C. Pichon, N. Suaud, C. Duhayon, N. Guihéry, J.-P. Sutter. « Cyano-Bridged Fe(II)–Cr(III) Single-Chain Magnet Based on Pentagonal Bipyramid Units: On the Added Value of Aligned Axial Anisotropy », *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7698. doi:10.1021/jacs.8b03891.
- [6] C. Pichon, N. Suaud, V. Jubault, C. Duhayon, N. Guihéry, J. Sutter. « Trinuclear Cyanido-Bridged [Cr<sub>2</sub>Fe] Complexes: To Be or not to Be a Single-Molecule Magnet, a Matter of Straightness », *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15484. doi:10.1002/chem.202102571.
- [7] K. Taniguchi, S. Kishiue, S. Kimura, H. Miyasaka. « Local-Site Dependency of Magneto-Chiral Dichroism in Enantiopure One-Dimensional Copper(II)–Chromium(III) Coordination Polymers », *J. Phys. Soc. Jpn.* **2019**, *88*, 093708. doi:10.7566/JPSJ.88.093708.
- [8] M. Atzori, I. Breslavetz, K. Paillot, K. Inoue, G. L. J. A. Rikken, C. Train. « A Chiral Prussian Blue Analogue Pushes Magneto-Chiral Dichroism Limits », *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 20022. doi:10.1021/jacs.9b10970.
- [9] K. Aston, N. Rath, A. Naik, U. Slomczynska, O. F. Schall, D. P. Riley. « Computer-Aided Design (CAD) of Mn(II) Complexes: Superoxide Dismutase Mimetics with Catalytic Activity Exceeding the Native Enzyme », *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1779. doi:10.1021/ic000958v.
- [10] R. L. Ornberg, K. Udipi, S. Rosa, D. Forster, D. P. Riley, K. B. Thurmond, S. Henke, K. Brethauer, S. Joardar. *Modified hyaluronic acid polymers*, **2004**, p. 85.
- [11] L. Banfi, E. Narisano, R. Riva, E. W. Baxter. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**. doi:10.1002/047084289X.rl061.pub2.
- [12] A. K. Bar, N. Gogoi, C. Pichon, V. M. L. D. P. Goli, M. Thlijeni, C. Duhayon, N. Suaud, N. Guihéry, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Pentagonal Bipyramid Fe<sup>II</sup>

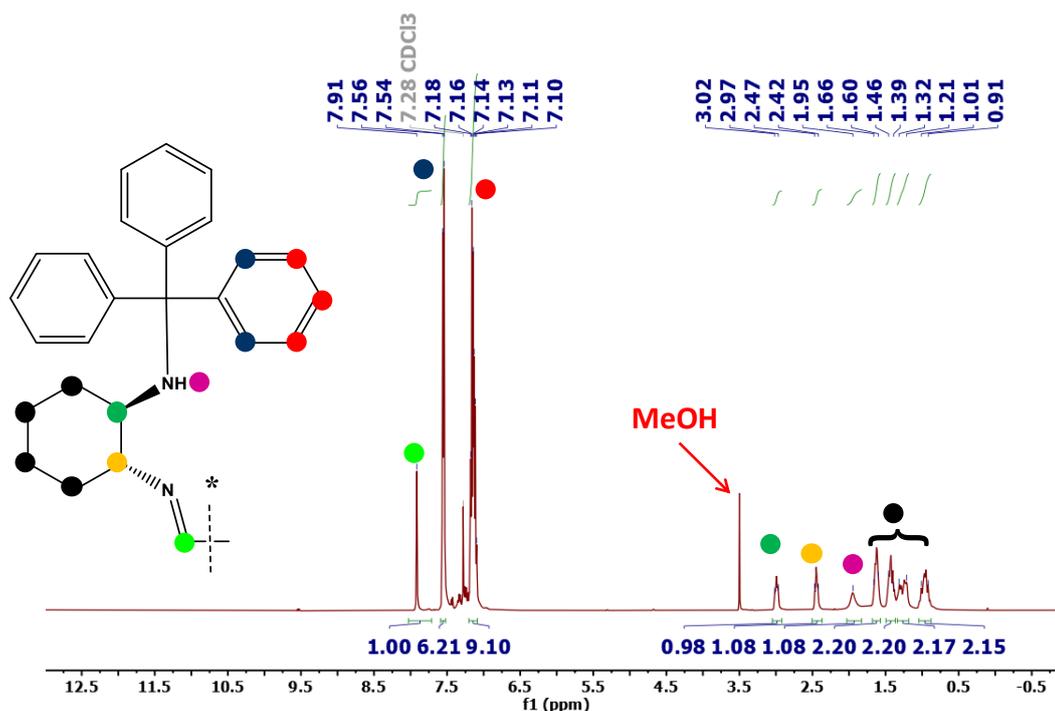
- Complexes: Robust Ising-Spin Units towards Heteropolynuclear Nanomagnets », *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4380. doi:10.1002/chem.201605549.
- [13] P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Structure and Magnetism of Seven-Coordinate Fe<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup> Complexes Containing a Heptadentate 15-Membered Pyridine-Based Macrocyclic Ligand: Structure and Magnetism of Seven-Coordinate FeIII, FeII, CoII and NiII Complexes Containing a Heptadentate 15-Membered Pyridine-Based Macrocyclic Liga », *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 4286. doi:10.1002/ejic.201800769.
- [14] A. K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Single-ion magnet behaviour of heptacoordinated Fe( II ) complexes: on the importance of supramolecular organization », *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3616. doi:10.1039/C4CC10182K.
- [15] A. Mondal, S. Wu, O. Sato, S. Konar. « Effect of Axial Ligands on Easy-Axis Anisotropy and Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Heptacoordinated Fe<sup>II</sup> Complexes », *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4780. doi:10.1002/chem.201905166.
- [16] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez. *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, **2013**.
- [17] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir. « Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry », *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1693. doi:10.1016/j.ccr.2005.03.031.
- [18] G. B. Kauffman. « Il'ya Il'ich Chernyaev (1893-1966) and the trans effect », *J. Chem. Educ.* **1977**, *54*, 86. doi:10.1021/ed054p86.
- [19] B. J. Coe, S. J. Glenwright. « Trans-effects in octahedral transition metal complexes », *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *203*, 5. doi:10.1016/S0010-8545(99)00184-8.
- [20] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray. « PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear *d* - and *f* -block complexes », *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164. doi:10.1002/jcc.23234.
- [21] A. Mondal, A. K. Kharwar, P. K. Sahu, S. Konar. « Alignment of Axial Anisotropy in a 1D Coordination Polymer shows Improved Field Induced Single Molecule Magnet Behavior over a Mononuclear Seven Coordinated Fe<sup>II</sup> Complex », *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2681. doi:10.1002/asia.202000666.
- [22] K. Dunbar, Y.-Z. Zhang, D. Gan, Peng-Zhi Zhan, B. Yao, Y.-F. Deng. « Synthesis and Magnetic Studies of Pentagonal Bipyramidal Metal Complexes of Fe, Co and Ni », *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3243. doi:10.1039/C5DT04163E.
- [23] T. S. Venkatakrisnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Enhanced Ion Anisotropy by Nonconventional Coordination Geometry: Single-Chain Magnet Behavior for a  $[[\text{Fe}^{\text{II}} \text{L}]_2 \{\text{Nb}^{\text{IV}} (\text{CN})_8\}]$  Helical

Chain Compound Designed with Heptacoordinate Fe<sup>II</sup> », *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6047. doi:10.1021/ja9089389.

[24] O. Kahn. *Molecular magnetism*, VCH, New York, NY, **1993**.

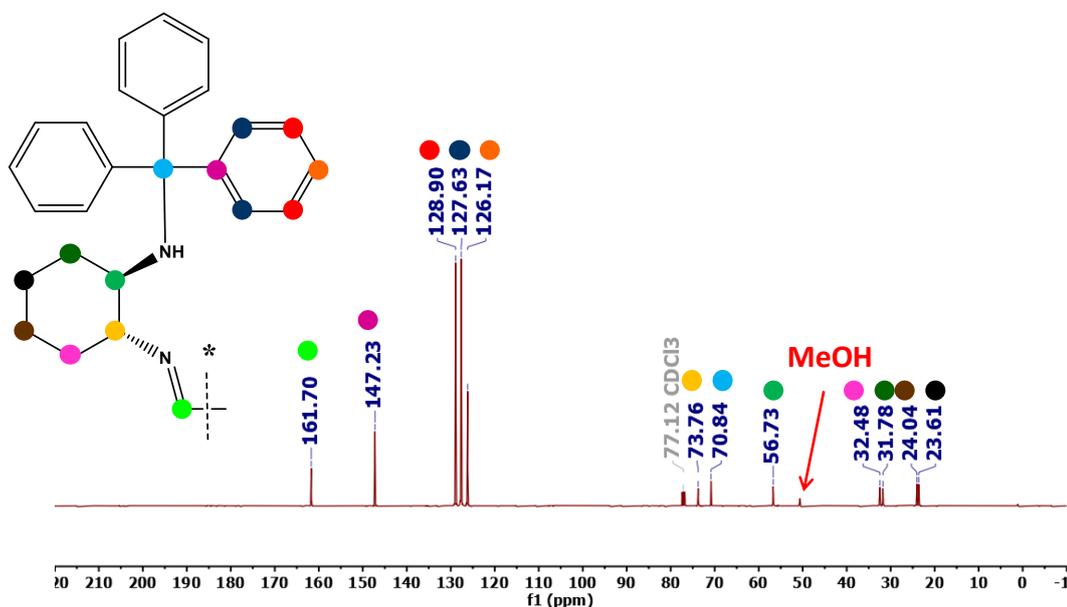
## 6. Annexes

6.1. Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des composés 3-6Annexe 1. RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) *N*-(triphenylmethyl)-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexane ( $I^R$ )Annexe 2. RMN  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) *N*-(triphenylmethyl)-(1*R*,2*R*)-diaminocyclohexane ( $I^R$ )



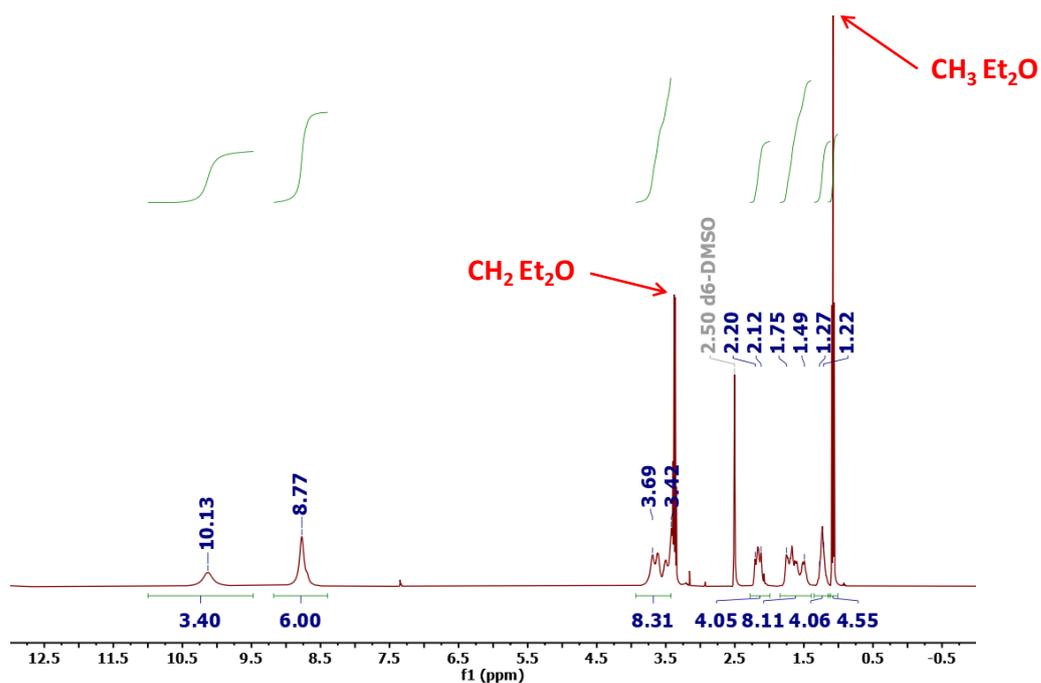
\* : Seule la moitié de la molécule est représentée

Annexe 3. RMN  $^1H$ (400MHz,  $CDCl_3$ ) Glyoxal bisimine de N-(triphénylméthyl)-(1R,2R)-diaminocyclohexane ( $2^R$ )

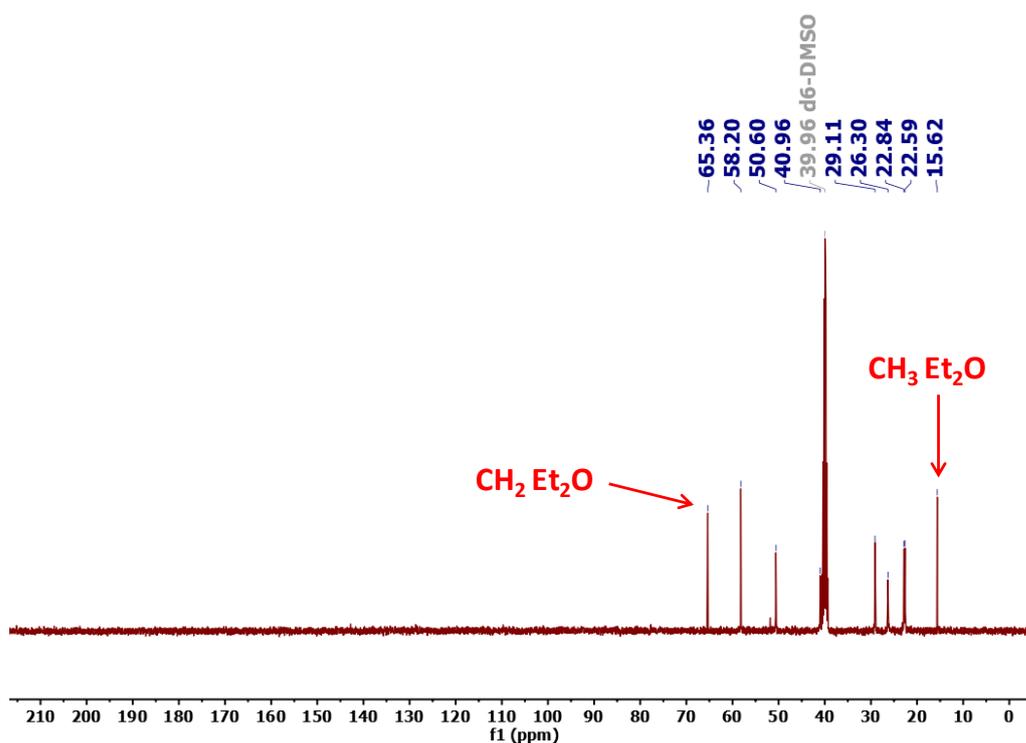


\* : Seule la moitié de la molécule est représentée

Annexe 4. RMN  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  (100MHz,  $CDCl_3$ ) Glyoxal bisimine de N-(triphénylméthyl)-(1R,2R)-diaminocyclohexane ( $2^R$ )

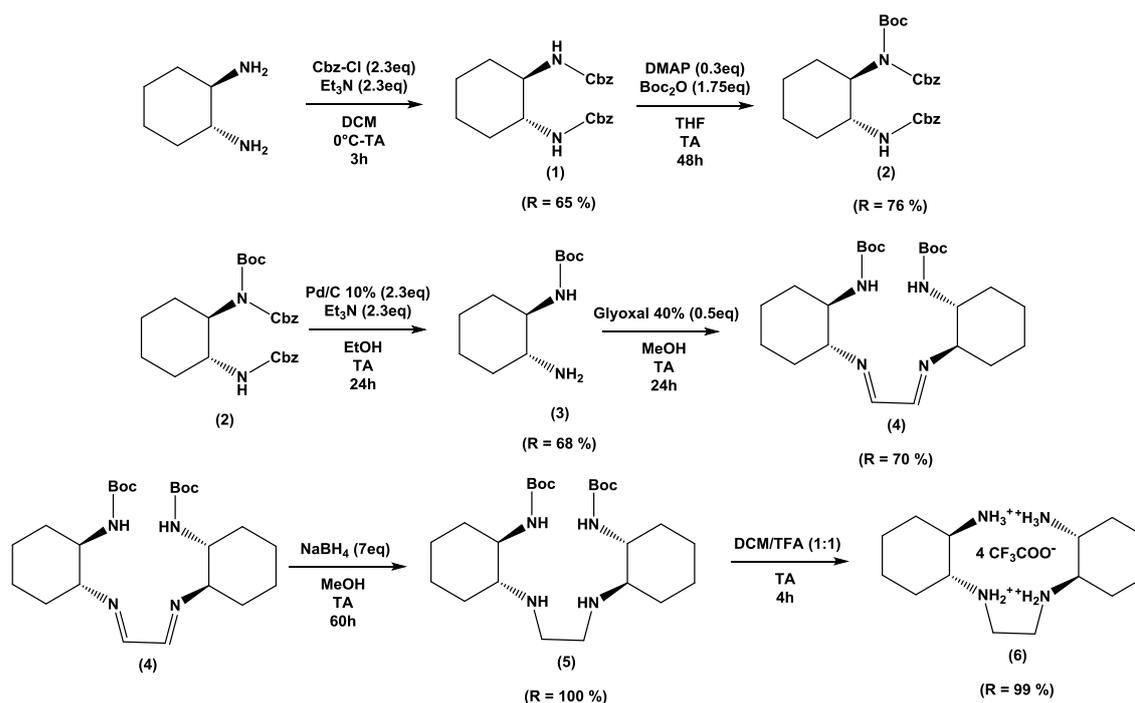


Annexe 5. RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Tétrachlorhydrate de  $N,N'$ -Bis{(1R,2R)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane ( $4^R$ )



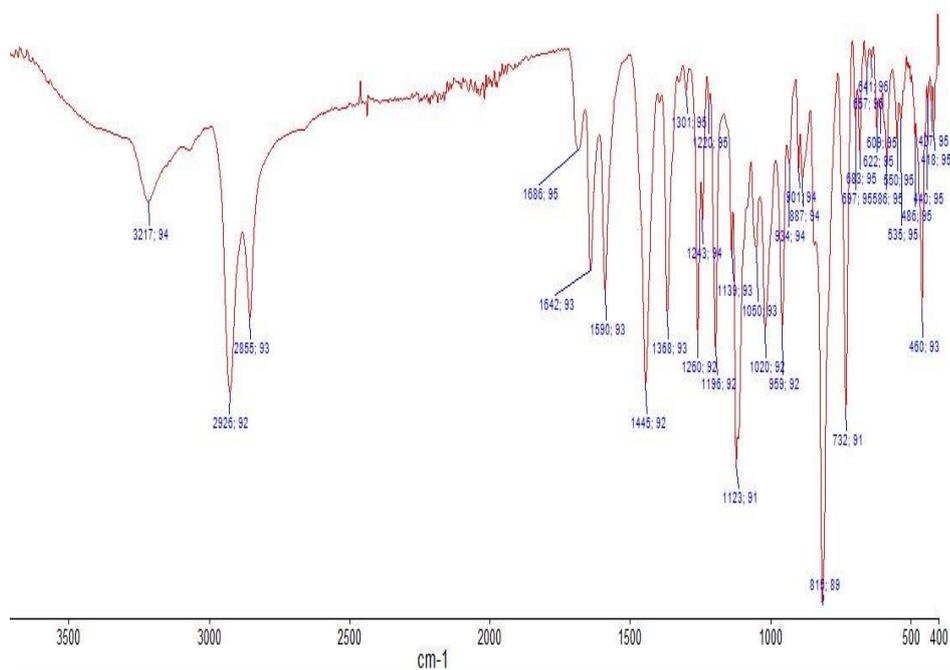
Annexe 6. RMN  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) Tétrachlorhydrate de  $N,N'$ -Bis{(1R,2R)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane ( $4^R$ )

## 6.2. Voie de synthèse du sel de trifluoroacétate du pro-ligand chiral

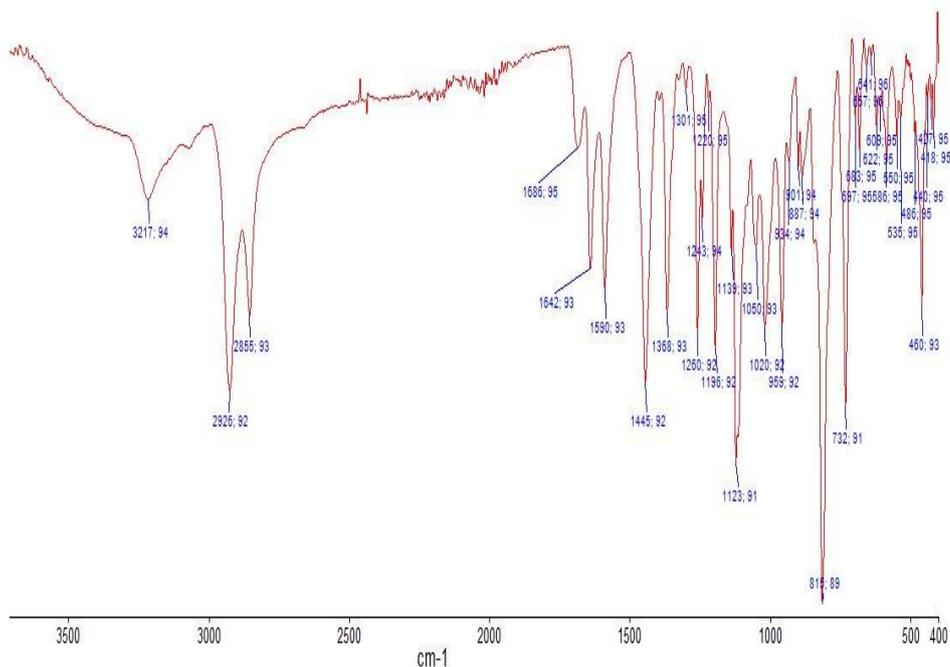


Annexe 7. Voie de synthèse en 6 étapes du sel de trifluoroacétate de *N,N'*-Bis{(1*R*,2*R*)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane.

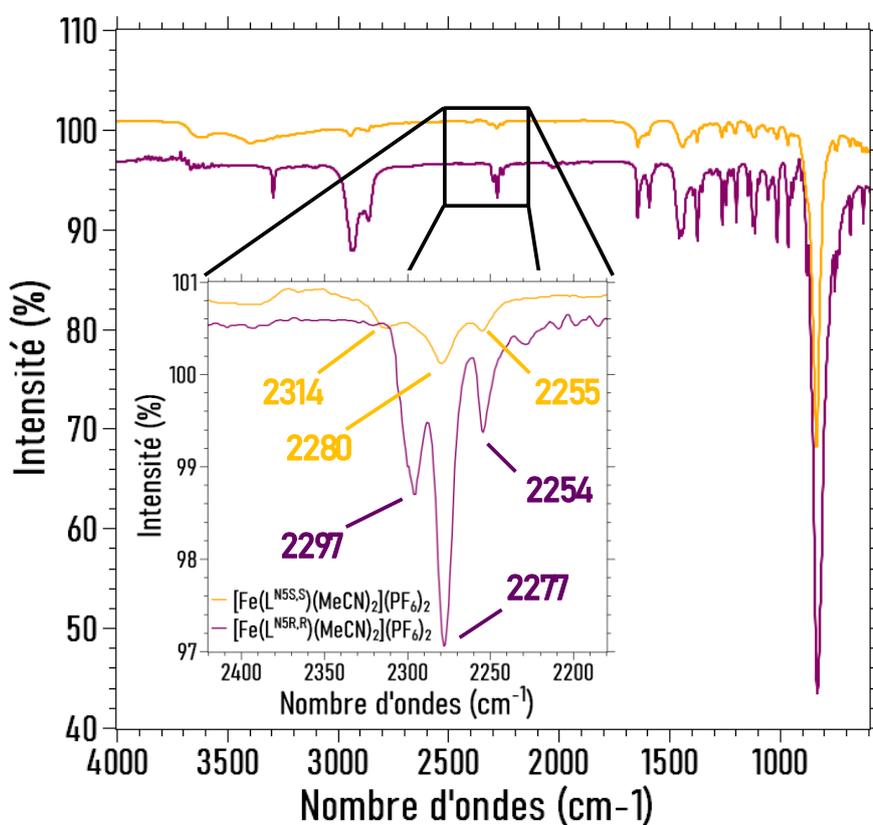
## 6.3. Spectroscopie Infrarouge



Annexe 8. Spectre IR du composé  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}^{\text{SS}}})(\text{MeOH})(\text{Cl})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $5^{\text{R}}$ )



Annexe 9. Spectre IR du composé  $[Fe(L^{NSRR})(MeOH)(Cl)]Cl \cdot H_2O$  ( $5^S$ )

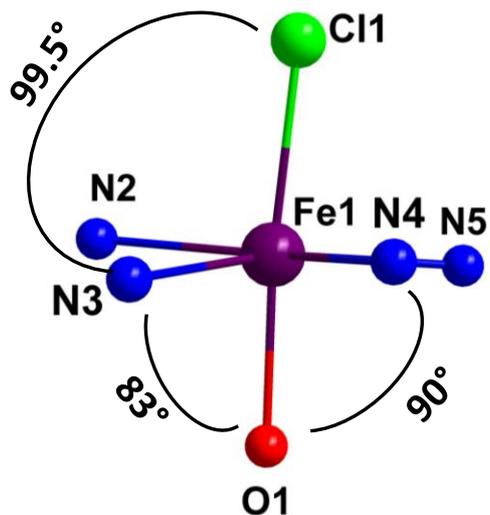


Annexe 10. Spectres IR des composés  $[Fe(L^{NSRR/SS})(MeCN)_2](PF_6)_2 \cdot 0,5MeCN \cdot 0,5H_2O$  ( $7^{RS}$ ) avec zoom sur les bandes CN

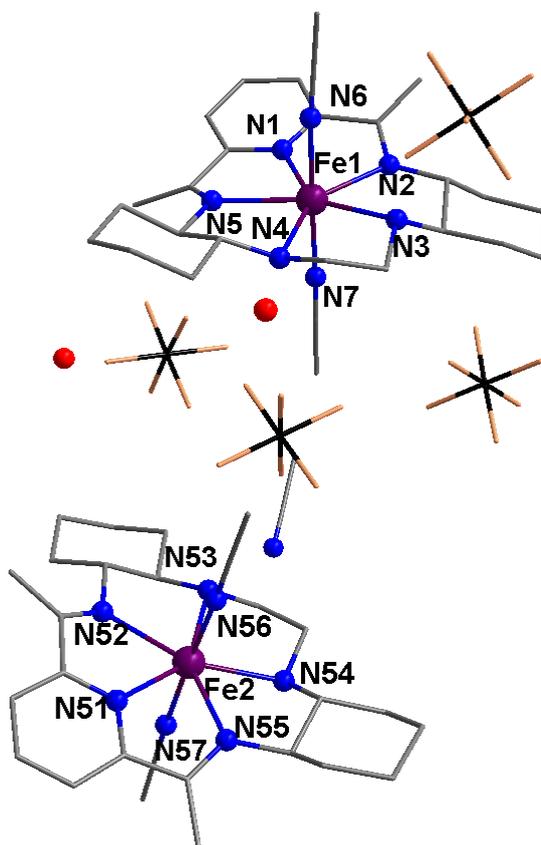
## 6.4. Etude cristallographique

	$5^R$	$6^R$	$7^R$	$7^S$
<b>Formule</b>	$C_{24}H_{41}Cl_2FeN_5O_2$	$C_{23}H_{37}Cl_2FeN_5O$	$C_{28}H_{43.50}F_{12}FeN_{7.50}O_{0.50}$ $P_2$	$C_{28}H_{43.50}F_{12}FeN_{7.50}O_{0.50}$ $P_2$
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	558.37	526.33	838.97	838.97
<b>Système cristallin</b>	orthorhombique	orthorhombique	hexagonal	hexagonal
<b>Groupe d'espace</b>	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P6_5$	$P6_1$
<b>Couleur du cristal</b>	bleu	bleu	Violet sombre	Violet sombre
<b>a (Å)</b>	8.21(6)	8.00(6)	16.84(4)	16.86(7)
<b>b (Å)</b>	17.54(1)	16.98(1)	16.84(4)	16.86(7)
<b>c (Å)</b>	18.66(1)	18.33(1)	47.06(1)	47.12(2)
<b>α (°)</b>	90	90	90	90
<b>β (°)</b>	90	90	90	90
<b>γ (°)</b>	90	90	120	120
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2689.3	2490.4	11551.7	11600.5(1)
<b>Z</b>	4	4	12	12
<b>T (K)</b>	100	100	110	110
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.379	1.404	1.445	1.441
<b>Type de radiation (Å)</b>	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.790	0.846	0.565	0.563
<b>Réflexions mesurées</b>	65515	96994	529075	229478
<b>Réflexions indépendantes (Rint)</b>	6756 (0.047)	9985 (0.093)	19187 (0.064)	19252 (0.0622)
<b>Affinement sur</b>	F	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
<b>Nb refl. avec I &gt; nσ(I)</b>	6454 (n=3)	8456 (n=2)	18440 (n=2)	19251 (n=2)
<b>Nb paramètres</b>	308	307	919	923
<b>Nb contraintes</b>	0	0	2	0
<b>R/wR (I &gt; nσ(I))</b>	0.0245 (n=3) 0.0266	0.0344 (n=2) 0.0699	0.0537 (n=2) 0.1427	0.060 (n=2) 0.0180
<b>Paramètre Flack</b>	0.021(8)	0.003(6)	0.036 (2)	0.033(3)
<b>Densité e- résiduelle (ē.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.51/-0.38	0.36/-0.31	1.37/-0.37	0.23/-0.08

Annexe 11. Données cristallographiques des composés  $5^R$ ,  $6^R$  et  $7^{R/S}$

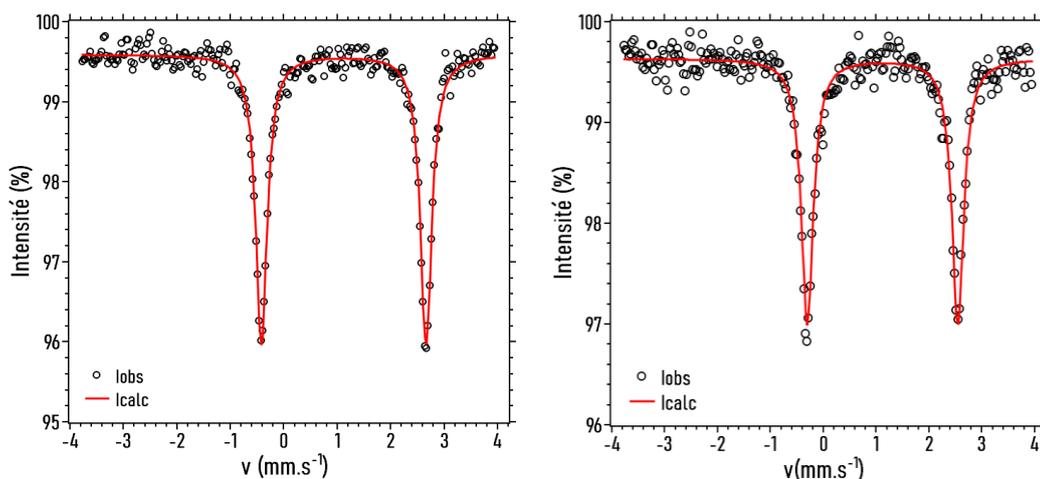


Annexe 12. Déformation équatoriale de l'azote N3 du ligand macrocycle chiral dans les complexes  $[Fe(L^{NSRR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  ( $5^{R/S}$ )



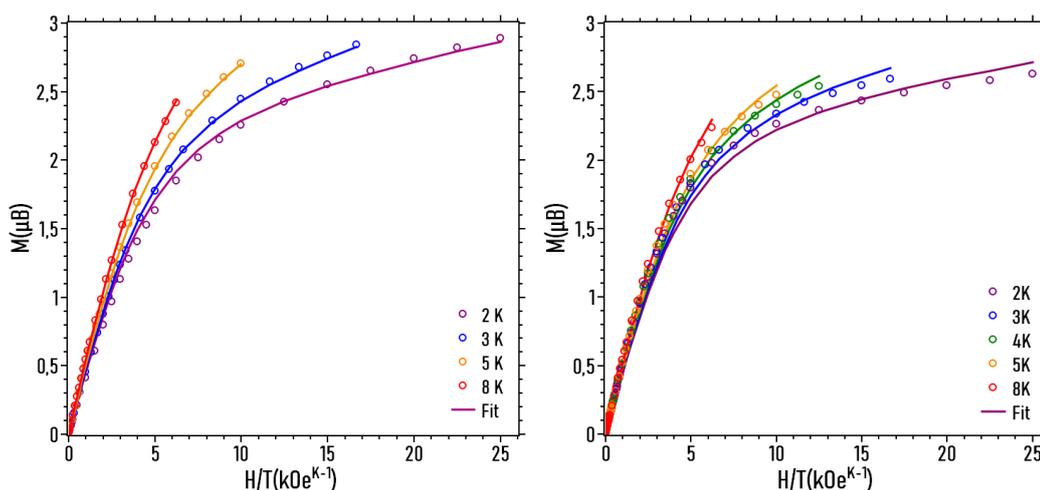
Annexe 13. Unité asymétrique du composé  $[Fe(L^{NSRR})(MeCN)_2](PF_6)_2 \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5MeCN$  ( $7^R$ ) avec deux molécules inéquivalentes et solvants de cristallisation

### 6.5. Mössbauer



Annexe 14. Gauche :  $^{57}\text{Fe}$  du composé  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{NSRR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $5^{\text{R}}$ ) Droite : Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  du composé  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{NSRR}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}\cdot 0,5\text{MeCN}$  ( $7^{\text{R}}$ )

### 6.6. Mesures magnétiques



Annexe 15.  $M$  vs  $H/T$  pour  $5^{\text{R}}$  (Gauche) et  $7^{\text{R}}$  (Droite)

Compound	$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$g$
$5^{\text{R}}$	$-5.95 \pm 0.12$	$2.17 \pm 0.01$
$7^{\text{R}}$	$-7.92 \pm 0.22$	$2.17 \pm 0.01$

Annexe 16. Tableau des paramètres de ZFS et  $g$  extraits des ajustements de courbes calculées  $\chi_M T$  vs  $T$  et  $M$  vs  $H$  pour les composés  $5^{\text{R}}$  et  $7^{\text{R}}$



# Chapitre 3

---

**Systemes hétérométalliques  
linéaires de type "chaîne" formés à  
partir de Fe<sup>II</sup> chiral heptacoordiné de  
géométrie PBP**



## Sommaire

<b>Chapitre 3 : Systèmes hétérométalliques linéaires de type "chaîne" formés à partir de Fe<sup>II</sup> chiral heptacoordiné de géométrie PBP .....</b>	<b>99</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>102</b>
<b>2. Résultats et discussion .....</b>	<b>102</b>
2.1. Synthèses.....	103
2.1.1. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )FeCl <sub>4</sub> } (1 <sup>R</sup> et 1 <sup>S</sup> ).....	103
2.1.2. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )Ni(CN) <sub>4</sub> }.MeOH (2 <sup>R</sup> et 2 <sup>S</sup> ) .....	104
2.1.3. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )Cr(L <sup>N3O2Ph</sup> )(CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> (3 <sup>R</sup> et 3 <sup>S</sup> ) .....	105
2.2. Structures cristallines .....	107
2.2.1. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )FeCl <sub>4</sub> } (1 <sup>R</sup> et 1 <sup>S</sup> ).....	107
2.2.2. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )Ni(CN) <sub>4</sub> }.MeOH (2 <sup>R</sup> et 2 <sup>S</sup> ) .....	111
2.2.3. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR</sup> )Cr(L <sup>N3O2Ph</sup> )(CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> (3 <sup>R</sup> ).....	114
2.3. Spectroscopie Mössbauer .....	118
2.4. Propriétés magnétiques .....	119
2.4.1. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR/SS</sup> )Ni(CN) <sub>4</sub> }.MeOH (2 <sup>R</sup> ).....	119
2.4.2. 1D-{{Fe(L <sup>N5RR</sup> )Cr(L <sup>N3O2Ph</sup> )(CN) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> (3 <sup>R</sup> ).....	120
2.5. Etude des propriétés optiques .....	123
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>125</b>
<b>4. Partie expérimentale .....</b>	<b>126</b>
4.1. Méthodes et instrumentations.....	126
4.2. Synthèses.....	127
<b>5. Références.....</b>	<b>130</b>
<b>6. Annexes.....</b>	<b>132</b>
6.1. Spectroscopie Infrarouge .....	132
6.2. Etude cristallographique.....	133
6.3. Mössbauer .....	135
6.4. Mesures magnétiques .....	135

## 1. Introduction

Un complexe de Fe<sup>II</sup> heptacoordiné PBP peut être mis en œuvre comme brique de construction de systèmes polynucléaires. Des exemples trouvés dans la littérature décrivent des composés homométalliques dans lesquels les centres Fe<sup>II</sup> sont associés par des ligands pontant de type azido ou cyanures<sup>[1-3]</sup> ; mais aussi des édifices hétéronucléaires obtenus par l'association de centres Fe<sup>II</sup> avec des cyanométallates<sup>[4-10]</sup>. Les centres Fe<sup>II</sup> PBP permettent d'introduire de l'anisotropie magnétique dans ces systèmes, induisant des propriétés de SMM ou SCM.

Cependant, il n'existe à notre connaissance aucun système polynucléaire 1D à base de Fe<sup>II</sup> heptacoordiné de géométrie PBP comprenant des centres de chiralité. Ces composés pourraient être utilisés pour l'obtention de chaînes ferri- ou ferromagnétiques chirales par le biais des stratégies discutées ci-dessus et présenter des propriétés magnéto-optiques tel que l'effet dichroïque magnéto-chiral (MChD). Nous supposons que l'effet MChD pourrait être exacerbé par la composante magnétique de tels édifices que nous avons cherché à développer au cours de cette thèse.

Dans ce chapitre, trois systèmes 1D polynucléaires seront présentés, il s'agit de : i) la chaîne neutre 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\text{FeCl}_4]$  (**1<sup>R</sup>** et **1<sup>S</sup>**) découverte par sérendipité lors de la synthèse des composés  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ii) la chaîne neutre 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\text{Ni}(\text{CN})_4\}]\cdot\text{MeOH}$  (**2<sup>R</sup>** et **2<sup>S</sup>**) formée par substitution des positions apicales du composé  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  et/ou 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\text{FeCl}_4]$  par le métal-ligand diamagnétique  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  et iii) la chaîne cationique 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2\}]\text{PF}_6$  (**3<sup>R</sup>** et **3<sup>S</sup>**) formée par association de la brique chirale dicationique de Fe<sup>II</sup> PBP avec la brique anionique  $[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2]^-$ .

## 2. Résultats et discussion

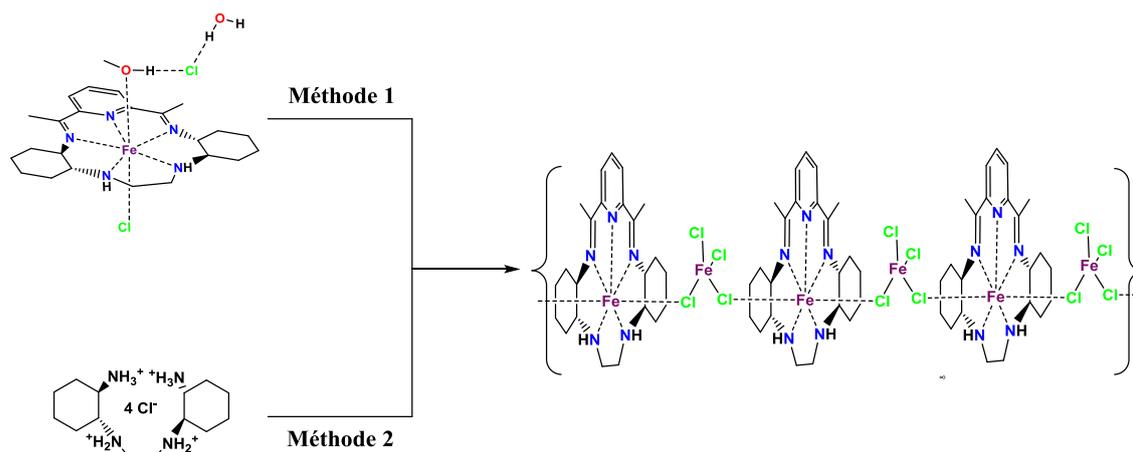
Dans cette partie, nous discuterons la synthèse des composés **1-3<sup>R/S</sup>**, leur structure, ainsi que leurs propriétés magnétiques (à l'exception du composé 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\text{FeCl}_4]$  (**1<sup>R</sup>**) qui est en attente de mesure) et optiques (composés 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\text{Ni}(\text{CN})_4\}]\cdot\text{MeOH}$  **2<sup>R/S</sup>** uniquement).

## 2.1. Synthèses

### 2.1.1. 1D- $\{[Fe(L^{N5RR/SS})]FeCl_4\}$ ( $1^R$ et $1^S$ )

La chaîne 1D polynucléaire de formulation 1D- $\{[Fe(L^{N5RR/SS})]FeCl_4\}$  ( $1^{R/S}$ ) a été obtenue par association entre le complexe  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  et la brique dianionique  $[FeCl_4]^{2-}$ . La formation des composés  $1^{R/S}$  a été initialement observée lors de la synthèse des complexes  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  ( $5^{R/S}$ ) présentées dans le **Chapitre 2**. Notre compréhension de la formation de composé est associée à l'utilisation du chlorhydrate de la tétra-amine (composé  $4^{R/S} \cdot 4HCl$  du **chapitre 2**) pour la synthèse du ligand chiral  $L^{N5RR/SS}$ . Ce pro-ligand introduit des chlorures dans le milieu réactionnel et conduit, lors de l'addition du réactif  $FeCl_2$  à la formation in-situ du complexe dianionique  $[FeCl_4]^{2-}$  tel que décrit dans la littérature<sup>[11]</sup>. Ce complexe va jouer le rôle de métallo-ligand qui se coordine aux complexes  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  présents dans le milieu réactionnel pour former la chaîne neutre  $1^{R/S}$ .

Deux méthodes ont été explorées pour former la chaîne  $1^{R/S}$  de façon rationnelle : i) par ajout d'une solution méthanolique comportant un équivalent de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  et 2 équivalents de  $NH_4Cl$  sur la brique chirale  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  pure (Méthode 1) et ii) par ajout d'un excès de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (2 équivalents) lors de la synthèse de la brique chirale  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  (Méthode 2) comme représentés en **Figure 1**.



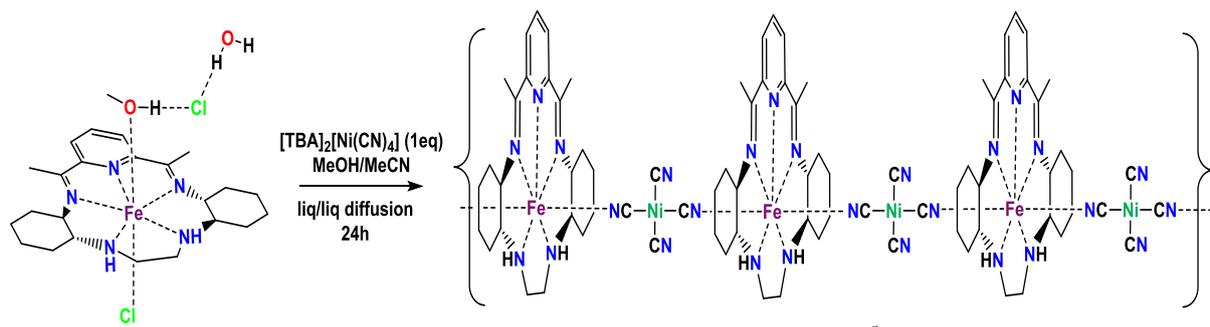
**Figure 1.** Deux méthodes envisagées pour l'obtention rationnelle de la chaîne  $\{[Fe(L^{N5SS})]FeCl_4\}$  à partir de la brique chirale isolée (**Méthode 1**) ou lors de la synthèse de la brique chirale (**Méthode 2**)  
**Méthode 1** :  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (1eq),  $NH_4Cl$  (2 eq), MeOH, reflux, 2h ; **Méthode 2** : i)  $tBuOK$  ou  $KOH$  (4 eq), EtOH, TA, 1h ii)  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (2 eq), EtOH, reflux, 1h iii) DAP (1 eq), EtOH, reflux, 3 jours

Les deux méthodes permettent d'obtenir majoritairement les chaînes  $1^{R/S}$  avec toutefois des impuretés minoritaires observées en DRXP (voir partie étude 2.2.1.). Une étude est en cours pour purifier ces composés.

### 2.1.2. 1D- $[\{Fe(L^{N5RR/SS})\}Ni(CN)_4].MeOH$ ( $2^R$ et $2^S$ )

L'association du complexe dicationique  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$  et du complexe dianionique  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  a été réalisée afin de sonder l'anisotropie magnétique locale du  $Fe^{II}$  PBP chiral au sein d'une chaîne 1D possédant des ligands pontant de type cyanido. Les exemples décrits dans la littérature ont montré que le complexe  $Ni^{II}$  joue le rôle d'espaceur diamagnétique au sein de systèmes 1D polynucléaires hétérométalliques par association avec des briques paramagnétiques<sup>[6,7,9,12]</sup>.

L'association entre la brique de fer chirale dicationique  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$  et la brique diamagnétique dianionique  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  conduit à la formation de la chaîne neutre 1D- $[\{Fe(L^{N5RR/SS})\}Ni(CN)_4].MeOH$  ( $2^{R/S}$ ) telle que représentée en **Figure 2**.



**Figure 2.** Schéma de synthèse de la chaîne neutre 1D- $[\{Fe(L^{N5RR})\}Ni(CN)_4].MeOH$  par association entre la brique chirale  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$  PBP et la brique diamagnétique  $[Ni(CN)_4]^{2-}$

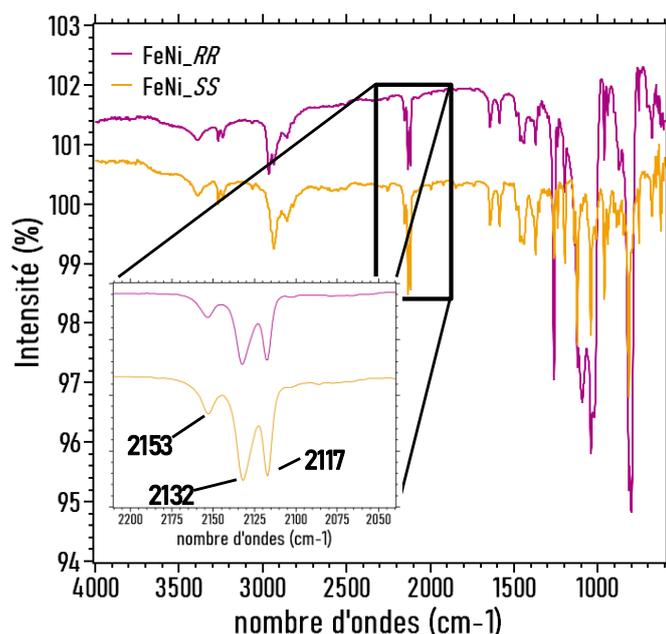
Les premiers essais d'association ont été effectués à partir de ce que nous pensions être un lot de  $[Fe(L^{N5SS})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$ . Cependant, nous nous sommes rendus compte a posteriori que ce lot contenait principalement la chaîne  $[FeFe]$   $1^{R/S}$ . De façon intéressante, la chaîne  $1^{R/S}$  se dissocie en présence d'acétonitrile. La substitution des positions apicales est observée expérimentalement par un changement de couleur du bleu sombre au violet intense. Ainsi, la chaîne  $[FeFe]$  conduit également à la formation de la chaîne  $[FeNi]$   $2^{R/S}$  dans les mêmes conditions de synthèse que décrites précédemment.

Les deux énantiomères ont été obtenus avec des rendements compris entre 80 et 90% et leur pureté a été systématiquement contrôlée par DRXP, discutée en partie 2.2.2., ainsi que par AE (Tableau 1).

**Tableau 1.** Comparaison des valeurs CHN calculées sur la base de la formulation  $C_{28}H_{39}FeN_9NiO$  ( $M = 632.23 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et expérimentales pour  $2^{R/S}$

%	C	H	N
Calculé	53.19	6.22	19.94
Expérimental ( $2^R$ )	53.05	6.20	19.66
Expérimental ( $2^S$ )	52.72	6.46	19.48

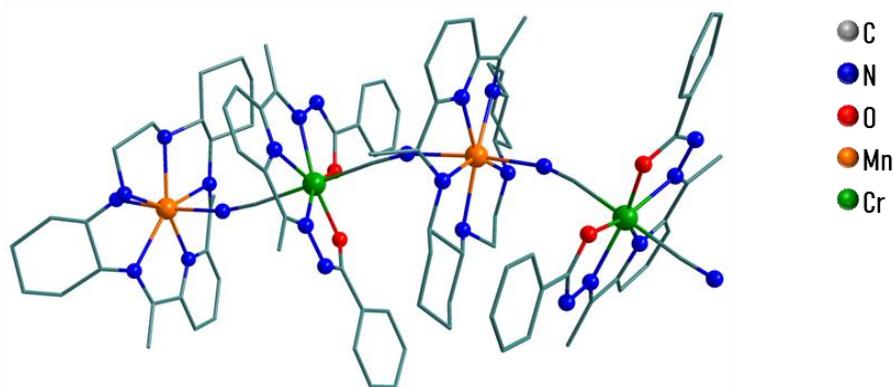
Les spectres IR des composés  $2^{R/S}$  se caractérisent par trois bandes CN inéquivalentes à 2153, 2132 et 2117  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3). Cette inéquivalence est probablement due à la géométrie supramoléculaire particulière de la chaîne [FeNi], discutée en partie 2.2.2.



**Figure 3.** Spectre IR des composés  $2^{R/S}$  et zoom sur la région des bandes CN (insert)

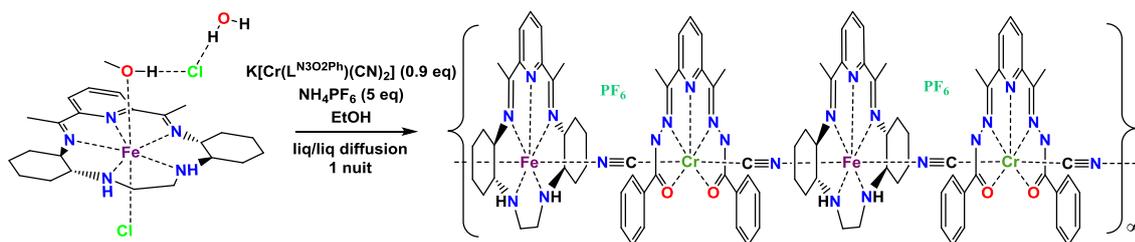
### 2.1.3. $1D-[\{Fe(L^{N5RR/SS})\}Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]PF_6$ ( $3^R$ et $3^S$ )

La chaîne  $1D-[\{Fe(L^{N5RR/SS})\}Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]PF_6$  ( $3^{R/S}$ ) a été conçue par analogie avec le composé  $1D-[\{Mn(L^{N5RR})\}Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2](PF_6)_{0.75}Cl_{0.25}$  synthétisé dans notre équipe<sup>[13]</sup> (Figure 4).



**Figure 4.** Représentation structurale de la chaîne 1D- $[{Mn(L^{N5RR})}Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2](PF_6)_{0.75}Cl_{0.25}$  selon l'axe *a*.

L'association d'un complexe PBP de  $Fe^{II}$  ou  $Ni^{II}$  avec la brique paramagnétique dicyanido  $[Cr(L^{N3O2R})(CN)_2]^-$  a été utilisée pour former des chaînes aux propriétés SCMs<sup>[8,12]</sup>. Nous avons donc suivi cette approche pour former des SCM chiraux. Les conditions de synthèse et de cristallisation de la chaîne  $[FeCr]$  ont été adaptées à partir de celles décrites pour la chaîne  $CrMn$ <sup>[13]</sup> et sont représentées en **(Figure 5)**.



**Figure 5.** Schéma de synthèse de la chaîne 1D- $[{Fe(L^{N5RR/SS})}Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]PF_6$  par association entre la brique chirale  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$  PBP et la brique PBP  $[Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]^-$  en présence d'un excès d'ions  $PF_6^-$

Le précurseur  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeCN)_2](PF_6)_2 \cdot 0,5MeCN \cdot 0,5H_2O$  (cf **7<sup>R/S</sup>** **Chapitre 2**) nous a semblé être une brique de départ intéressante afin d'éviter le mélange d'anions  $PF_6^-$  et  $Cl^-$  observés dans la structure de la chaîne  $[MnCr]$  ; cependant les cristaux obtenus lors de différents essais étaient trop petits ou ne diffractaient pas assez. L'isolation de cristaux valide néanmoins l'obtention de composés hétérométalliques avec le déplacement en spectroscopie IR caractéristique des bandes CN de  $2133\text{ cm}^{-1}$  pour le précurseur de Cr à  $2129$  et  $2151\text{ cm}^{-1}$  pour les chaînes  $[CrFe]$ , ainsi que l'apparition de la bande intense à  $843\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'anion  $PF_6^-$  (**Annexe 1**). Des cristaux de qualité suffisante pour une structure ont finalement été obtenus à partir du précurseur  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  et leur analyse CHN est rapportée dans le **Tableau 2**.

**Tableau 2.** Comparaison des valeurs CHN calculées pour  $C_{49}H_{58}CrF_6FeN_{12}O_3$  ( $M = 1084.89$  avec une molécule d' $H_2O$ ) et expérimentales pour  $3^R$

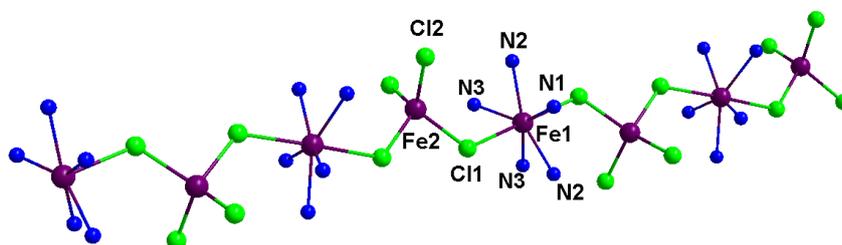
%	C	H	N
Calculé	52.32	5.12	15.25
Expérimental ( $3^R$ )	52.85	4.75	15.67

## 2.2. Structures cristallines

Les données cristallographiques des composés  $1-3^{R/S}$  sont rapportées en **Annexe 2**. Ces composés ont été cristallisés selon des conditions décrites en partie expérimentales. Toutes les structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal et résolues par Carine Duhayon.

### 2.2.1. $1D-[Fe(L^{N5RR/SS})]FeCl_4$ ( $1^R$ et $1^S$ )

**Description générale :** Les chaînes  $1^{R/S}$  cristallisent dans les groupes d'espace chiraux tétraonaux  $P4_32_12$  et  $P4_12_12$ . Ces chaînes sont composées d'une brique dicationique  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$  dont l'ion  $Fe^{II}$  est entouré par le ligand macrocycle pentadente chiral  $L^{N5RR/SS}$  et d'une brique dianionique  $[FeCl_4]^{2-}$  (**Figure 6**).

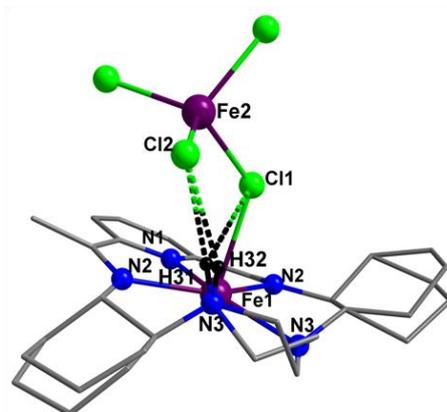


**Figure 6.** Structure moléculaire de la chaîne  $1D-[Fe(L^{N5SS})]FeCl_4$

Le motif  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$ , bien que n'existant pas isolé, peut être considéré comme ayant une géométrie  $ML_5$  Pentagone Plan (PP-5) légèrement déformée avec les cinq N coordonnés à l'ion Fe1 dans le plan équatorial. Le motif  $[FeCl_4]^{2-}$ , avec un ion Fe2 de géométrie tétraédrique déformée entouré de quatre ions chlorure, vient compléter la sphère de coordination Fe1 par le biais de ponts chlorures en positions apicales (Fe1-Cl1). De cette façon, Fe1 retrouve une géométrie  $ML_7$  Bipyramide Pentagonale (PBP-7).

Un désordre structural est présent au niveau des groupements cyclohexyles et éthylène ainsi que des protons de l'azote N3 de la brique chirale (Chaîne  $FeFe^{SS}$  **Figure 7**, chaîne

FeFe<sup>RR</sup> Annexe 3). Il apparaît également que les protons désordonnés H31 et H32 des azotes N3 participent à former des liaisons hydrogène avec Cl1 et Cl2 de la brique FeCl<sub>4</sub>.



**Figure 7.** Désordre structural des groupements cyclohexyles et éthyles de la brique chirale  $[Fe(L^{N5SS})]^{2+}$  et mise en évidence de liaisons H (trait en pointillé).

**Mesures SHAPE :** La déformation par rapport aux géométries ML7 et ML4 idéales des centres Fe1 et Fe2 respectivement ont été calculées par le biais du programme SHAPE<sup>[14]</sup> et sont rapportées dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3.** Valeurs CShM calculées par SHAPE pour les centres Fe1 et Fe2 des composés  $I^{R/S}$  avec la géométrie la plus proche pour chaque métal mis en évidence en bleu.

SHAPE/CShM	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETBPY-7
Fe1@1 <sup>S</sup>	<b>1.725</b>	5.290	4.004	8.091	22.840
Fe1@1 <sup>R</sup>	<b>1.396</b>	5.761	4.470	7.699	23.055
SHAPE/CShM	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4	
Fe2@1 <sup>S</sup>	24.271	<b>1.165</b>	6.684	3.991	
Fe2@1 <sup>R</sup>	24.358	<b>1.152</b>	6.712	3.978	

Ces valeurs confirment une géométrie PBPY-7 pour Fe1 et T-4 pour Fe2 avec néanmoins des déformations conséquentes, notamment pour Fe1 avec **1.725**. Cette déformation est principalement localisée dans le plan équatorial avec une valeur CShM de **1.708** pour une géométrie PP-5 du motif  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$ .

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons :** La déformation observée pour Fe1 par le logiciel SHAPE se traduit principalement par i) un ion Fe1 décalé par rapport au centre du macrocycle vers N1, l'azote du motif pyridine, avec une longueur de liaison Fe1-N1 de

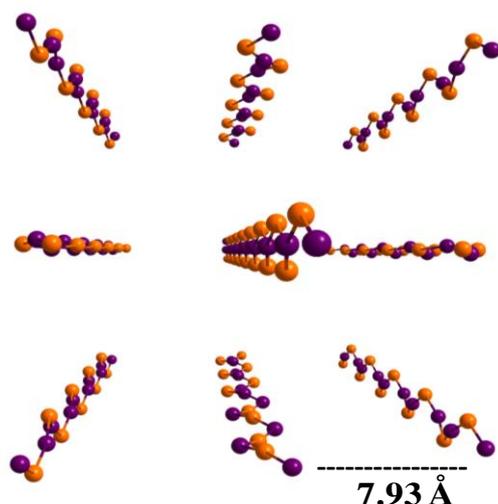
2.148 Å contre 2.245 et 2.256 Å pour Fe1-N2 et Fe1-N3 respectivement, ii) une longueur Fe1-Cl1 de 2.600 Å et iii) la déformation équatoriale des azotes particulièrement importante pour cette chaîne, caractérisée par des angles N-Fe-Cl compris entre 82.23 et 101.03 ° (Tableau 4 et Annexe 4).

**Tableau 4.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles Cl-Fe-Cl (°) de Fe1 et Fe2 pour les composés 1<sup>R</sup> et 1<sup>S</sup>

1 <sup>R</sup>		1 <sup>S</sup>	
Fe1-N1	2.148	Fe1-N1	2.148
Fe1-N2	2.242	Fe1-N2	2.245
Fe1-N3/30	2.262/2.258	Fe1-N3	2.256
Fe1-Cl1	2.600	Fe1-Cl1	2.600
Fe2-Cl1	2.339	Fe2-Cl1	2.339
Fe2-Cl2	2.296	Fe2-Cl2	2.296
Cl1-Fe1-Cl1	175.85	Cl1-Fe1-Cl1	175.85
Cl1-Fe2-Cl1	96.1	Cl1-Fe2-Cl1	96.1
Cl1-Fe2-Cl2	105.9	Cl1-Fe2-Cl2	105.9
Cl1-Fe2-Cl2	120.9	Cl1-Fe1-Cl2	120.9
Cl2-Fe2-Cl2	107.8	Cl1-Fe1-Cl2	107.8

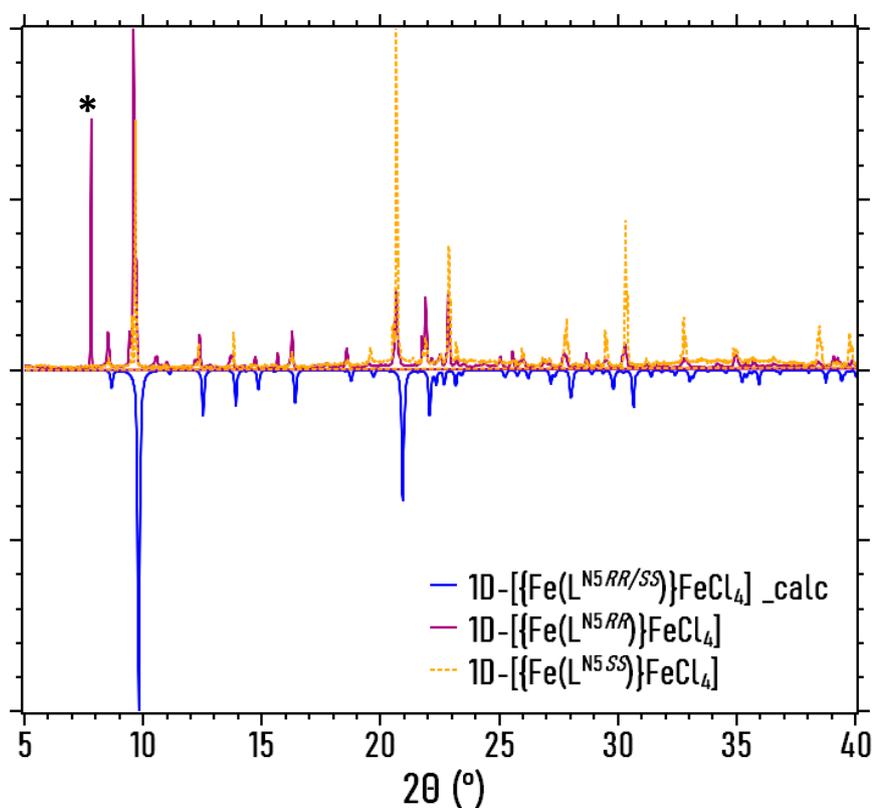
Comme mentionné précédemment, les protons H31 et H32 (occupation 0.65 et 0.35 respectivement) participent à la formation de liaisons hydrogène avec les chlores Cl1 et Cl2 de la brique FeCl<sub>4</sub>. Les longueurs de ces liaisons sont comprises entre 2.59 et 2.88 Å.

**Organisation du réseau cristallin :** La distance intramoléculaire Fe1<sup>⋯</sup>Fe2 est de 4.33 Å tandis que la distance intermoléculaire Fe<sup>⋯</sup>Fe la plus courte est de 7.93 Å. Les chaînes [FeFe] se propagent dans le réseau cristallin selon une alternance d'ondulations verticales et horizontales comme représenté en **Figure 8**.



**Figure 8.** Vue de l'organisation alternée des chaînes le long de l'axe *c*. Code couleur : Centres Fe1 du complexe chiral  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})]^{2+}$  (violet) ; centres Fe2 du complexe  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  (orange).

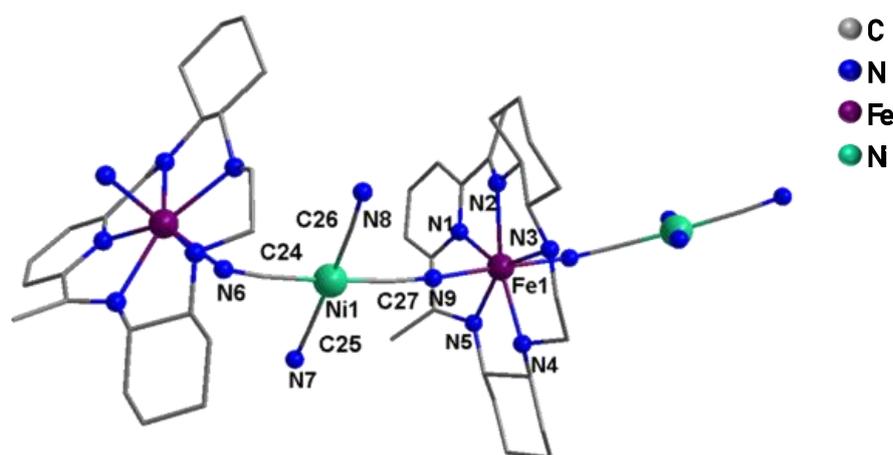
**Diffraction des rayons X sur poudre :** Les chaînes [FeFe] ont été caractérisées en DRXP et les résultats sont présentés en **Figure 9**. Les diffractogrammes expérimentaux présentent un bon accord avec le diffractogramme calculé, malgré la présence d'une impureté cristalline non-identifiée aux alentours de  $8^\circ$  pour le composé **1<sup>R</sup>**.



**Figure 9.** Diffractogrammes expérimentaux des chaînes 1D-[[Fe(L<sup>N5RR</sup>)]FeCl<sub>4</sub>] (violet) et 1D-[[Fe(L<sup>N5SS</sup>)]FeCl<sub>4</sub>] (orange) comparés au diffractogramme calculé (bleu) à partir de la structure. Impureté cristalline non-identifiée (\*)

### 2.2.2. 1D- $\{[Fe(L^{N5RR/SS})]Ni(CN)_4\}.MeOH$ ( $2^R$ et $2^S$ )

**Description générale :** Les chaînes  $2^{R/S}$  cristallisent dans les groupes d'espace chiraux hexagonaux  $P6_5$  et  $P6_1$  respectivement. Ces chaînes neutres sont composées de la brique dicationique  $[Fe(L^{N5RR/SS})]^{2+}$  dont l'ion  $Fe^{II}$  est entouré par le ligand macrocycle pentadente chiral  $L^{N5RR/SS}$  et d'une brique dianionique  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  (**Figure 10**).



**Figure 10.** Structure moléculaire de la chaîne neutre  $1D-([Fe(L^{N5RR/SS})]Ni(CN)_4).MeOH$

La structure correspond à celle attendue avec les cinq azotes du ligand macrocycle chiral occupant les positions équatoriales de la sphère de coordination du Fe tandis que les positions apicales sont occupées par les azotes des groupements cyanure de la brique  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ .

**Mesures SHAPE :** La déformation par rapport aux géométries ML7 et ML4 idéales des centres Fe et Ni respectivement ont été calculées par le biais du programme SHAPE et sont rapportées dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5.** Valeurs CShM calculées par SHAPE pour les centres Fe et Ni des composés  $2^{R/S}$  avec la géométrie la plus proche pour chaque métal mis en évidence en bleu.

SHAPE/CShM	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETBPY-7
Fe@1 <sup>R</sup>	0.346	7.830	6.137	3.200	22.844
Fe@1 <sup>S</sup>	0.349	7.796	6.613	3.187	22.770
SHAPE/CShM	SP-4	T-4	SS-4	vTBPY-4	
Ni@1 <sup>R</sup>	0.022	32.875	18.496	34.239	
Ni@1 <sup>S</sup>	0.022	33.020	18.581	34.375	

Les valeurs les plus proches sont 0.346 et 0.349 par rapport à une géométrie PBP pour les centres Fe<sup>II</sup> de **2<sup>R</sup>** et **2<sup>S</sup>** respectivement, et 0.022 par rapport à la géométrie plan carré idéale pour les centres Ni<sup>II</sup> de **2<sup>R</sup>** et **2<sup>S</sup>**. Ces valeurs confirment une géométrie PBP légèrement déformée pour les centres Fe<sup>II</sup> et une géométrie plan-carré très proche de la géométrie idéale pour les centres Ni<sup>II</sup>.

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons** : Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des composés **2<sup>R</sup>** et **2<sup>S</sup>** sont renseignées dans les **Tableau 6** et **Tableau 7**. Les angles des liaisons apicales N-Fe-N sont proches de la linéarité avec 176.97 et 176.76° pour **2<sup>R</sup>** et **2<sup>S</sup>** respectivement.

**Tableau 6.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles choisis (°) de Fe1 et Ni1 pour le composé **2<sup>R</sup>**

<b>2<sup>R</sup></b>			
<b>Fe1-N1</b>	<b>2.173</b>	<b>Fe1-N2</b>	<b>2.297</b>
<b>Fe1-N3</b>	<b>2.267</b>	<b>Fe1-N4</b>	<b>2.259</b>
<b>Fe1-N5</b>	<b>2.326</b>	<b>Fe1-N6</b>	<b>2.183</b>
<b>Fe1-N9</b>	<b>2.144</b>	<b>N6-Fe1-N9</b>	<b>176.96</b>
<b>Ni1-C24</b>	<b>1.867</b>	<b>Ni1-C25</b>	<b>1.869</b>
<b>Ni1-C26</b>	<b>1.865</b>	<b>Ni1-C27</b>	<b>1.863</b>
<b>C24-Ni1-C27</b>	<b>176.84</b>	<b>C25-Ni1-C26</b>	<b>178.58</b>

**Tableau 7.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles choisis (°) de Fe1 et Ni1 pour le composé **2<sup>S</sup>**

<b>2<sup>S</sup></b>			
<b>Fe1-N1</b>	<b>2.171</b>	<b>Fe1-N2</b>	<b>2.301</b>
<b>Fe1-N3</b>	<b>2.268</b>	<b>Fe1-N4</b>	<b>2.262</b>
<b>Fe1-N5</b>	<b>2.326</b>	<b>Fe1-N6</b>	<b>2.182</b>
<b>Fe1-N9</b>	<b>2.143</b>	<b>N6-Fe1-N9</b>	<b>176.76</b>
<b>Ni1-C24</b>	<b>1.867</b>	<b>Ni1-C25</b>	<b>1.868</b>
<b>Ni1-C26</b>	<b>1.867</b>	<b>Ni1-C27</b>	<b>1.862</b>
<b>C24-Ni1-C27</b>	<b>176.86</b>	<b>C25-Ni1-C26</b>	<b>178.34</b>

**Organisation du réseau cristallin** : La chiralité introduite au niveau moléculaire dans les chaînes 1D- $\{[Fe(L^{NSRR/SS})Ni(CN)_4].MeOH\}$  est retranscrite au niveau supramoléculaire par une chiralité hélicoïdale ( $\Lambda$ ) et ( $\Delta$ ) pour les énantiomères **2<sup>R</sup>** et **2<sup>S</sup>** respectivement (**Figure 11**).

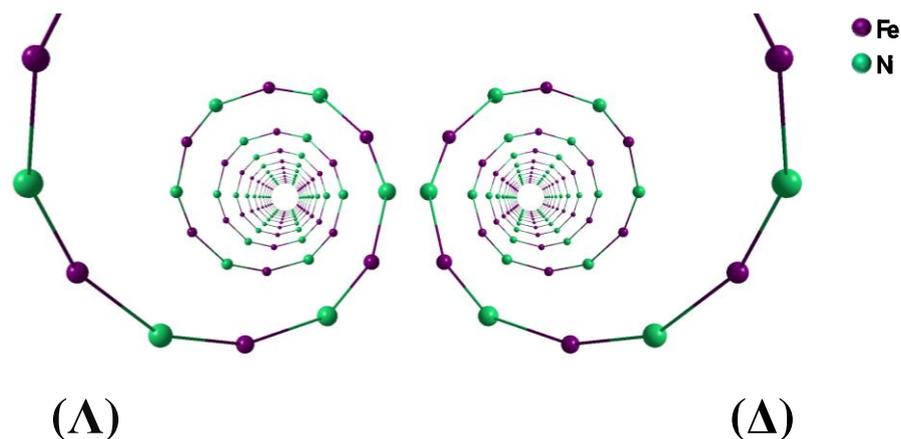


Figure 11. Chiralité hélicoïdale ( $\Lambda$ ) et ( $\Delta$ ) des chaînes  $2^R$  (Gauche) et  $2^S$  (Droite)

Dans le réseau cristallin, les chaînes croissent parallèles les unes par rapport aux autres selon l'axe  $c$  et s'agencent sous forme de tubes de 12.77 Å de diamètre (en ne considérant que les centres métalliques) comme représenté en **Figure 12**. La distance  $M \cdots M$  de deux atomes au sein d'une chaîne possédant les mêmes coordonnées  $x$  et  $y$  et différant selon  $z$  correspond au pas du motif hélicoïdal et sa valeur est de 46.42 Å. La distance  $M \cdots M$  interchaîne la plus courte est de 9.28 Å et la distance de glissement (même atome mais de la chaîne la plus proche) est de 10.60 Å.

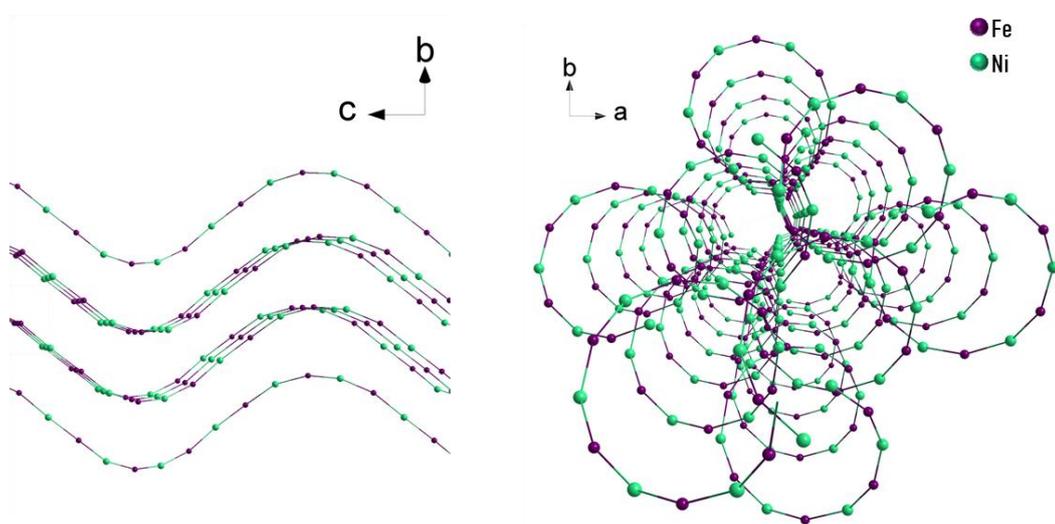
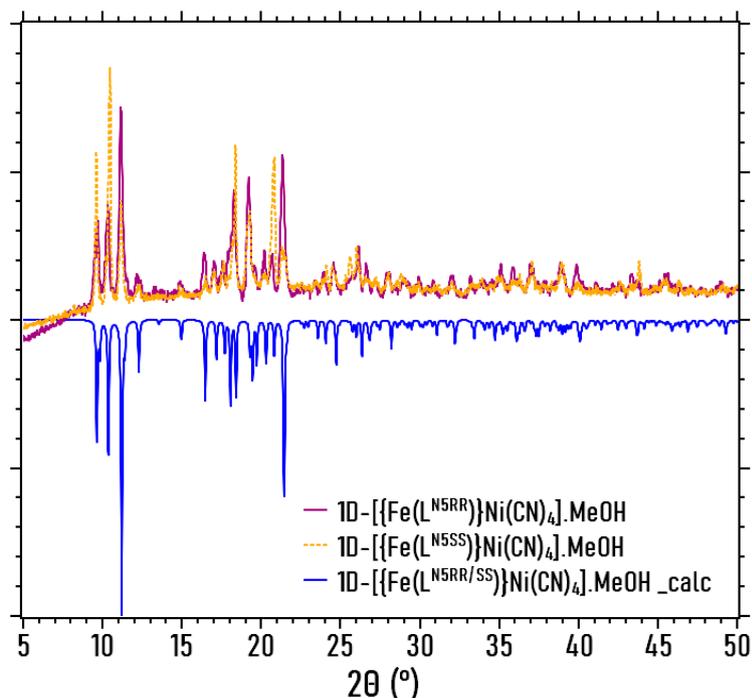


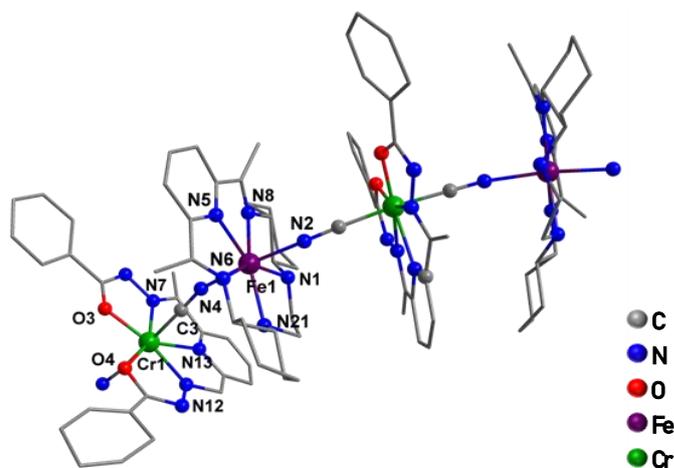
Figure 12. Organisation des chaînes  $\{[Fe(L^{N5SS})][Ni(CN)_4].MeOH\}_\infty$  dans le réseau cristallin, vue selon l'axe  $a$  (Gauche) et  $c$  (Droite).

**Diffraction des rayons-X sur poudre :** La pureté de la phase cristalline des composés  $2^R$  et  $2^S$  a été systématiquement contrôlée en DRXP. Les résultats présentés en **Figure 13** montrent une bonne superposition entre les pics des diffractogrammes expérimentaux des deux énantiomères et les signaux du diffractogramme calculé, indiquant une seule phase cristalline.



**Figure 13.** Diffractogramme expérimental des composés  $1D-[[Fe(L^{N5RR})]Ni(CN)_4].MeOH$  (violet) et  $1D-[[Fe(L^{N5SS})]Ni(CN)_4].MeOH$  (orange) comparés au diffractogramme calculé (bleu) à partir de la structure.

### 2.2.3. $1D-[[Fe(L^{N5RR})]Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]PF_6 (3^R)$



**Figure 14.** Structure moléculaire de la chaîne cationique  $1D-[[Fe(L^{N5RR})]Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]PF_6$ . Les molécules de solvant, les hydrogènes et les anions ont été omis par souci de clarté.

**Description générale :** La chaîne  $3^R$  cristallise dans le groupe d'espace chiral tétragonal  $P4_32_12$ . Cette chaîne est composée de la brique dicationique  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})]^{2+}$  dont l'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est entouré par le ligand macrocycle pentadente chiral  $\text{L}^{\text{N5RR/SS}}$  et d'une brique anionique  $[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2]^-$  tandis qu'un anion compense la charge de la chaîne (**Figure 14**). Seulement une structure préliminaire a pu être obtenue malgré de très nombreux essais de cristallisation. Les meilleurs cristaux sont petits et de cristallinité moyenne conduisant à un faible pouvoir diffractant. Le même constat s'applique pour l'autre énantiomère et une collecte de donnée n'a pas été effectuée pour le moment.

La structure de  $3^R$  correspond à une alternance de complexes  $\text{Fe}^{\text{II}}$  PBP chiral et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  PBP pontés par des ligands cyanures. Le ligand macrocycle azoté chiral occupe les positions équatoriales de la brique de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  heptacoordinée tandis que les positions apicales sont occupées par les azotes des groupements cyanures de la brique  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Ledit complexe de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  a ses positions équatoriales occupées par le ligand pentadente  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2Ph}}$  et ses positions apicales occupées par les carbones des groupements pontant cyanures.

**Mesures SHAPE :** La déformation par rapport aux géométries ML7 idéales des centres  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ont été calculées par le biais du programme SHAPE et sont rapportées dans le **Tableau 8**.

*Tableau 8. Valeurs CShM calculées par SHAPE pour les centres Fe et Cr du composé  $3^R$  avec la géométrie la plus proche pour chaque métal mis en évidence en **bleu** et la valeur CShM PP-5 de la sphère de coordination équatoriale en **vert**.*

SHAPE/CShM	PBPY-7	COC-7	CTPR-7	JPBPY-7	JETBPY-7	PP-5
Fe@ $3^R$	<b>0.528</b>	7.267	5.632	3.499	21.780	<b>0.412</b>
Cr@ $3^R$	<b>0.510</b>	6.835	4.892	3.201	22.395	<b>0.401</b>

Les valeurs les plus proches pour  $3^R$  sont 0.528 et 0.510 par rapport à PBP pour les centres  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  respectivement, tandis que les valeurs CShM pour une géométrie PP-5 du plan équatorial sont de 0.412 et 0.401 pour  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  respectivement. Ces valeurs confirment une géométrie PBP légèrement déformée pour les centres  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  avec des déformations présentes à la fois dans le plan équatorial et apical.

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons :** Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  du composé  $3^R$  sont renseignées dans les **Tableau 9**. L'angle de la liaison apicale N-Fe-N est proche de la linéarité, malgré une

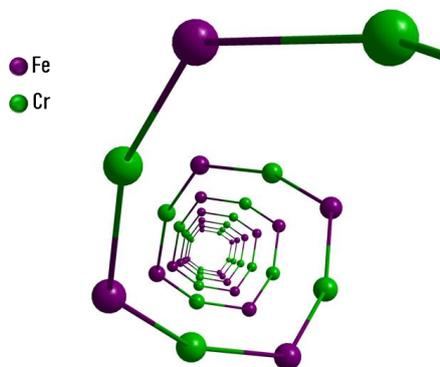
légère déviation avec un angle mesuré à 172.58 °. La même observation est faite pour l'angle C-Cr-C mesuré à 175.06 °.

Les déformations du plan équatorial de la brique de fer chirale sont les mêmes que celles décrites précédemment avec notamment l'ion Fe<sup>II</sup> décentré dans le macrocycle vers l'azote de la pyridine (Fe1-N5 2.137 Å), tandis que l'ion Cr<sup>III</sup> a un comportement inverse étant le plus éloigné de l'atome d'azote du motif pyridine (Cr1-N13 de 2.341 Å) et plus proche des atomes d'oxygène de son ligand pentadente L<sup>N3O2Ph</sup> (Cr1-O3 et Cr1-O4 de 1.957 et 1.960 Å respectivement).

**Tableau 9.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles choisis (°) de Fe1 et Cr1 pour le composé 3<sup>R</sup>.

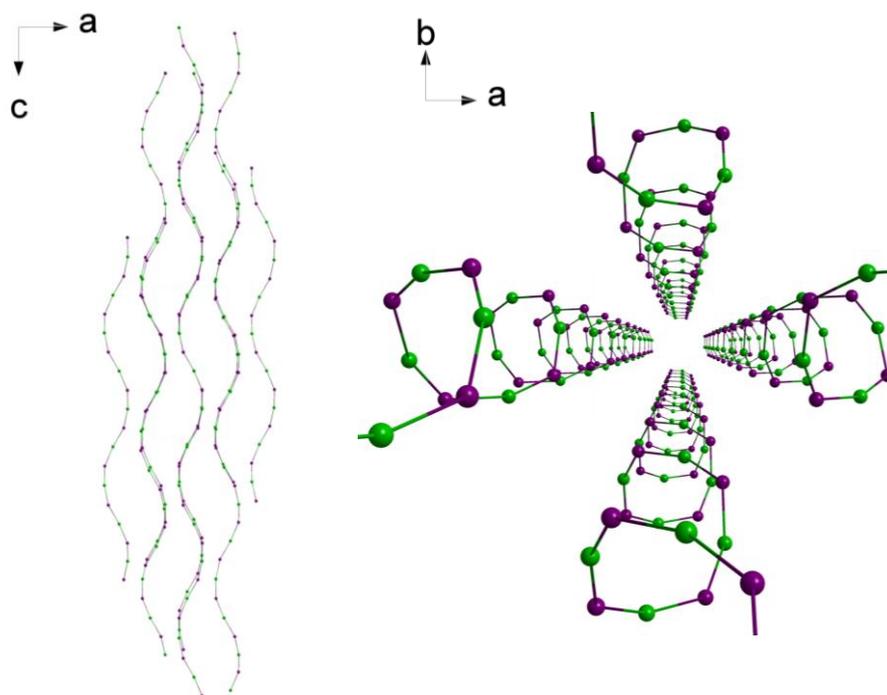
3 <sup>R</sup>			
Fe1-N5	2.137	Fe1-N6	2.233
Fe1-N8	2.284	Fe1-N21	2.190
Fe1-N1	2.261	Fe1-N2	2.144
Fe1-N4	2.135	N2-Fe1-N4	172.58
Cr1-N13	2.341	Cr1-N7	2.171
Cr1-N12	2.046	Cr1-O3	1.957
Cr1-O4	1.960	Cr1-C2	1.967
Cr1-C3	1.989	C2-Cr1-C3	175.06

**Organisation du réseau cristallin :** La chiralité introduite au niveau moléculaire dans la chaîne 1D- $\{[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})]\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2\}\text{PF}_6$  est également retranscrite au niveau supramoléculaire par une chiralité hélicoïdale ( $\Lambda$ ) (**Figure 15**).



**Figure 15.** Chiralité hélicoïdale ( $\Lambda$ ) du composé 3<sup>R</sup>

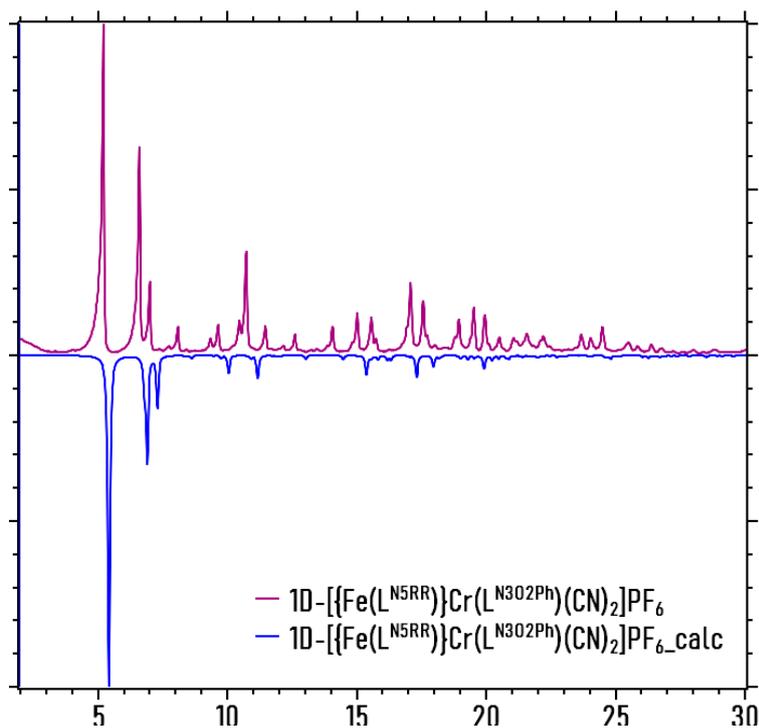
Dans le réseau cristallin, les chaînes croissent parallèles deux par deux selon l'axe  $c$  avec un décalage selon  $b$  et  $c$ .



**Figure 16.** Organisation de la chaîne  $3^R$  dans le réseau cristallin, vue selon l'axe  $b$  (Gauche) et  $c$  (Droite).

Comme représenté en **Figure 16**, ces chaînes s'agencent sous forme de tubes de 5.83 Å de diamètre (en ne considérant que les centres métalliques). Le pas du motif hélicoïdal est de 37.34 Å tandis que la distance M··M intermoléculaire la plus courte est de 8.08 Å et la distance de glissement (même atome mais de la chaîne voisine) est de 17.73 Å.

**Diffraction des rayons-X sur poudre :** La pureté de la phase cristalline du composé  $3^R$  a été contrôlée en DRXP. Les résultats présentés en **Figure 17** montrent un bon accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé. Les décalages en  $2\Theta$  et les différences variables d'intensité peuvent s'expliquer par des phénomènes d'organisation préférentielle des cristaux dans le capillaire. De plus, la qualité de la structure préliminaire de la chaîne [FeCr] est susceptible d'impacter celle du diffractogramme calculé.



**Figure 17.** Diffractogramme expérimental du composé  $1D-[[Fe(L^{N5RR})]Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]PF_6$  (violet) comparé au diffractogramme calculé (bleu) à partir de la structure préliminaire.

### 2.3. Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer du  $^{57}Fe$  ont été enregistrés à 80 K pour les trois composés  $1^R$ ,  $2^R$  et  $3^R$ . La valence +2 du fer ainsi que l'absence de produits d'oxydation dans ces composés a été confirmée pour l'ensemble des lots cristallins par la présence de deux fines bandes, caractéristiques d'un ion  $Fe^{II}$ . Les déplacements isomériques ( $\delta$ ) et les éclatements quadripolaires ( $\Delta$ ) de ces composés sont renseignés dans le **Tableau 10** tandis que les spectres sont mises à disposition en **Annexe 5**.

Tableau 10. Déplacements isomériques ( $\delta$ ) et éclatements quadripolaires ( $\Delta$ ) pour les composés  $1^R$ ,  $2^R$  et  $3^R$

Composé	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
$1^R$	1.124	3.081
$2^R$	1.137	3.247
$3^R$	1.138	3.175

## 2.4. Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des complexes 1D- $\{[Fe(L^{N5RR})]Ni(CN)_4\}.MeOH$  ( $2^R$ ) et 1D- $\{[Fe(L^{N5RR})]Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}PF_6$  ( $3^R$ ) a été réalisée sur des poudres cristallines d'un seul des deux énantiomères (la chiralité n'ayant aucune influence sur les propriétés magnétiques) dont la pureté a été préalablement contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre et analyse élémentaire. Les échantillons ont été préparés en boîte à gants, mélangés à de l'eicosane afin d'empêcher un possible alignement des cristallites causé par l'application d'un champ magnétique. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire a été mesurée entre 300 et 2 K avec un champ appliqué de 0.1 T (1 kOe) et l'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée entre 2 et 8 K pour des champs allant jusqu'à 5 T. La présence de phénomène de relaxation lente de l'aimantation a été sondée par susceptibilité AC en l'absence et en présence de champ statique entre 20 et 2 K.

### 2.4.1. 1D- $\{[Fe(L^{N5RR/SS})]Ni(CN)_4\}.MeOH$ ( $2^R$ )

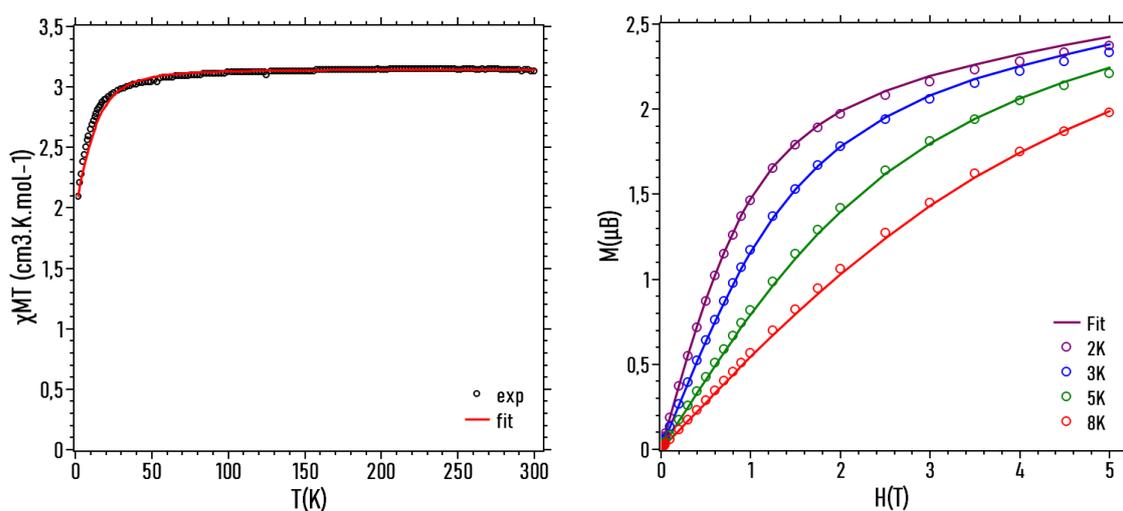


Figure 18. Courbes expérimentale (O) et calculée (trait plein) de (à Gauche) la dépendance en température de la susceptibilité magnétique (à Droite) de la dépendance en champ de l'aimantation pour le composé  $\{[Fe(L^{N5RR})]Ni(CN)_4\}.MeOH$  ( $2^R$ )

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire,  $\chi_M$ , du complexe **2<sup>R</sup>** ainsi que la dépendance en champ de son aimantation entre 2 et 8 K sont représentées en tant que  $\chi_M T$  vs.  $T$  et  $M$  vs.  $H$  en **Figure 18**.

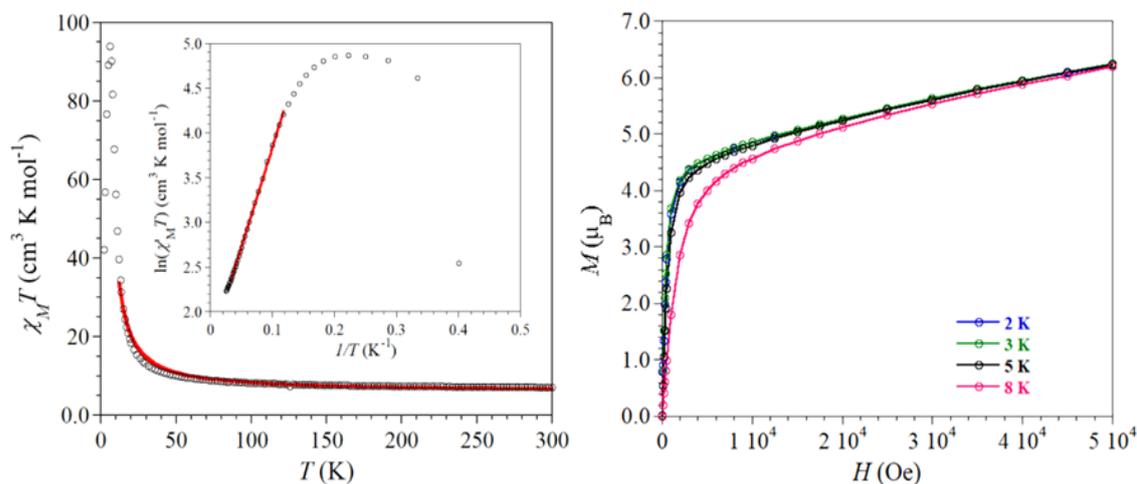
Les valeurs de  $\chi_M T$  à 300 K pour **2<sup>R</sup>** est de  $3.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui est en accord avec la valeur attendue pour un spin  $S = 2$  avec un facteur  $g$  de 2.05. En refroidissant, la valeur de  $\chi_M T$  reste constante jusqu'à 27 K avant de diminuer fortement jusqu'à  $2.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K. Cette forte diminution est caractéristique d'une anisotropie magnétique conséquente au sein des complexes. Les interactions intermoléculaires anti-ferromagnétiques sont à priori exclues du fait de la distance importante entre les centres métalliques dans le réseau cristallin. Cela est également confirmé par la valeur maximale expérimentales des aimantations à 2 K de 2.38 bien inférieure au 4.1 attendu, ainsi que par la non-superposition des courbes  $M = f(H/T)$  (**Annexe 6**).

La contribution axiale de l'anisotropie magnétique ( $D$ ) a été calculée par le biais du code PHI<sup>[15]</sup> sur  $\chi_M T$  vs  $T$  et  $M$  vs  $H$  simultanément. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un  $D$  négatif de  $-10.24 \text{ cm}^{-1}$  et un  $g$  de 2.05 avec un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales. Ces valeurs de  $D$  et de  $g$  sont de l'ordre des valeurs attendues pour un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de géométrie PBP<sup>[6,7]</sup>. Par ailleurs, cette valeur de  $D$  est supérieure à celles obtenues pour les complexes mononucléaires  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeOH})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $D = -6 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{MeCN} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $D = -8 \text{ cm}^{-1}$ ) décrits dans le **Chapitre 2**. Cette observation nous permet d'affirmer que les groupements cyanures ont un effet positif sur l'anisotropie magnétique locale  $D$  du complexe de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  chiral PBP.

#### 2.4.2. 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2]\text{PF}_6$ (**3<sup>R</sup>**)

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire,  $\chi_M$ , du complexe **3<sup>R</sup>** ainsi que la dépendance en champ de son aimantation entre 2 et 8 K sont représentées en tant que  $\chi_M T$  vs.  $T$  et  $M$  vs.  $H$  (**Figure 19**). À température ambiante, le produit  $\chi_M T$  est égal à  $7.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  en comparaison de  $7.22 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  attendu pour la constante de Curie d'un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  haut spin avec  $g_{\text{Fe}} = 2.15$  et d'un ion  $\text{Cr}^{\text{III}}$  avec  $g_{\text{Cr}} = 2$ . Cette valeur augmente légèrement à mesure que la température diminue jusqu'à 50 K après quoi une forte augmentation jusqu'à un maximum de  $94.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 5.9 K est observée, suivie d'une diminution rapide pour atteindre  $42.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K (**Figure 19a**). Un tel comportement et les valeurs d'aimantation à champs élevés sont en accord avec une

chaîne ferromagnétique (**Figure 19b**). La diminution de  $\chi_M T$  en dessous de 6 K résulte principalement d'un effet de saturation (**Annexe 7**) ainsi que de faibles interactions inter-chaines antiferromagnétiques comme le suggère la décroissance de  $\ln(\chi'_M T)$  aux basses températures (insert **Figure 19a**). Le comportement a été modélisé entre 300 et 13 K en utilisant une expression pour les chaînes linéaires de Heisenberg avec des spins alternatifs ( $H = -J (S_{Cr} \cdot S_{Fe})$ )<sup>[16,17]</sup>. Le ZFS du centre  $Fe^{II}$  n'a pas été pris en compte car l'anisotropie magnétique intervient sur  $\chi_M T$  uniquement aux températures inférieures à 10 K comme nous l'indique le comportement magnétique de la chaîne FeNi. Le meilleur ajustement donne  $J = 3.80 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{Fe} = 2.17 \pm 0.02$ , et  $g_{Cr} = 2.0$  (fixé), en bon accord avec l'interaction ferromagnétique Cr-Fe de  $2.68 \text{ cm}^{-1}$  trouvée pour la chaîne homologue 1D- $\{Fe(H_2L^{N3O2NH_2})\}Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2\}(PF_6)$ <sup>[8]</sup>.

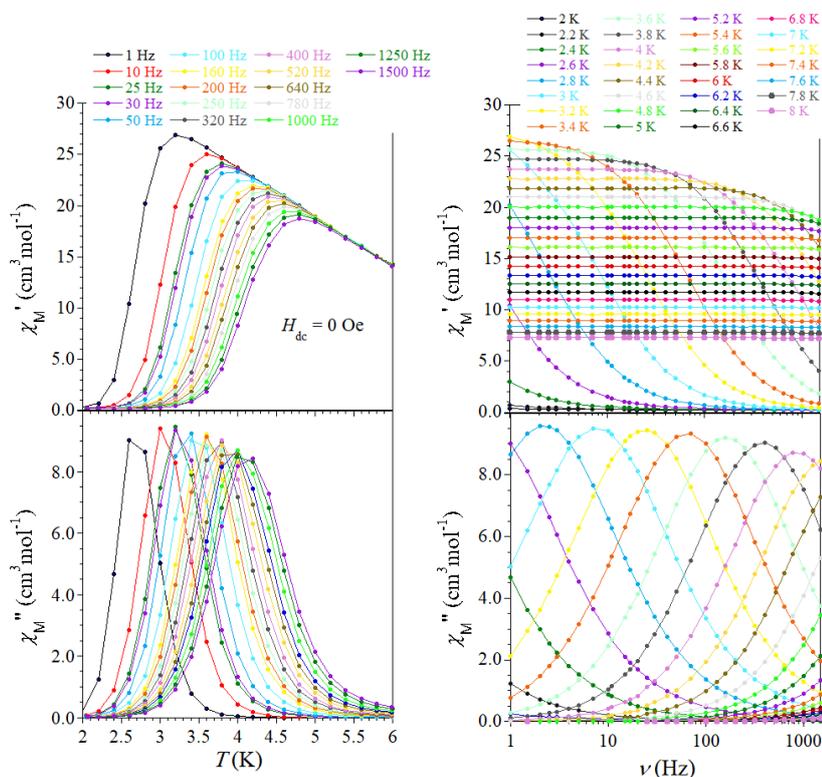


**Figure 19.** (Gauche) : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire sous 1000 Oe ( $\chi_M T$  vs  $T$ ) et susceptibilité magnétique hors phase en l'absence de champ statique sous un champ oscillant de 3 Oe (Insert,  $\ln(\chi'_M T)$  vs  $1/T$ ); (Droite): Dépendance en champ des aimantations entre 2 et 8 K ( $M$  vs  $H$ ).

Pour les systèmes unidimensionnels anisotropes de Heisenberg ou de type Ising, Glauber a prédit une croissance exponentielle de  $\chi_M T$  avec la diminution de la température en l'absence de champ statique, suivant l'expression  $\chi_M T = C_{\text{eff}} \exp(\Delta_\xi/k_B T)$ , où  $C_{\text{eff}}$  est la constante de Curie effective,  $\Delta_\xi$  l'énergie de corrélation et  $k_B$  la constante de Boltzmann<sup>[18]</sup>. Pour  $3^R$ , le tracé de  $\ln(\chi'_M T)$  en fonction de  $1/T$ , où  $\chi'_M$  est la susceptibilité magnétique en phase mesurée en l'absence de champ statique avec un champ oscillant de 3 Oe ( $\nu = 1 \text{ Hz}$ ), montre une variation linéaire entre 9 et 25 K (**Figure 19a** en insert) qui conduit à  $\Delta_\xi/k_B = 22.3 \text{ K}$  comparable à la valeur de 20.6 K pour la chaîne

$[\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2\}\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2NH}_2})]\text{PF}_6$ <sup>[8]</sup>. En dessous de 9 K, l'écart par rapport à la linéarité et l'effet de saturation puis la décroissance sont révélateurs des effets de taille finie des chaînes réelles et des interactions inter-chaînes sur la corrélation magnétique. Dans la limite d'Ising, l'interaction d'échange Cr-Fe peut être approximativement estimée à partir de l'expression  $\Delta_\xi = 2|J|S_{\text{Fe}} \times S_{\text{Cr}}$  donnant  $J = 2.6 \text{ cm}^{-1}$ , une valeur cohérente avec la valeur déduite du comportement  $\chi_{\text{M}}T$  vs.  $T$ .

L'apparition d'une relaxation lente de l'aimantation pour  $\mathbf{3}^{\text{R}}$  a été mise en évidence par l'émergence en dessous de 6 K d'une composante imaginaire,  $\chi_{\text{M}}''$ , dans les mesures de susceptibilité magnétique AC en champ nul. La dépendance en fréquence (1 à 1500 Hz) et en température (2 à 6 K) de la susceptibilité AC ont été collectées sans champ statique et avec  $H_{\text{ac}} = 3 \text{ Oe}$  (**Figure 20**).



**Figure 20.** (Gauche) : Dépendance en température du signal en phase (*haut*) et hors phase (*bas*) de la susceptibilité magnétique. (Droite) : Dépendance en température du signal en phase (*haut*) et hors phase (*bas*) de la susceptibilité magnétique.

Les temps de relaxation,  $\tau$ , ont été déduits des données  $\chi_{\text{M}}'' = f(\nu)$  à l'aide du modèle de Debye généralisé,<sup>[19]</sup> et leur dépendance en température a été analysée avec le modèle d'Arrhenius (**Figure 21**). Les meilleurs ajustements ont donné une barrière d'énergie de  $U_{\text{eff}}/k_{\text{B}} = 54.8 \text{ K}$  avec  $\tau_0 = 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ , ce qui est significativement plus faible que les 113

K observés pour la chaîne  $[\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2\}\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2NH}_2})](\text{PF}_6)^{[8]}$ . Dans le régime fini,  $U_{\text{eff}}$  est donné par cette expression  $U_{\text{eff}}/k_B = \Delta_A + \Delta_\xi$  aussi cela conduit à  $\Delta_A/k_B = D_{\text{CrFe}} \cdot S_{\text{CrFe}}^2 = 32.5$  K. On peut ensuite déduire  $D_{\text{CrFe}} = 2.65$  K ( $1.84 \text{ cm}^{-1}$ ) avec  $S_{\text{Fe}} = 2$  et  $S_{\text{Cr}} = 3/2$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans la chaîne  $[\{\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2\}\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N3O2NH}_2})](\text{PF}_6)^{[8]}$ .

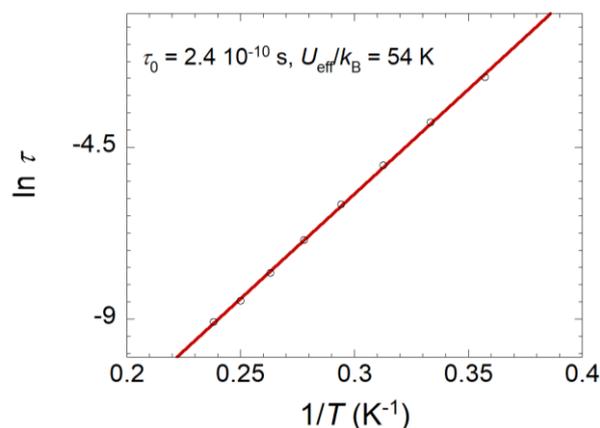


Figure 21. Dépendance en température du temps de relaxation

## 2.5. Etude des propriétés optiques

Les propriétés optiques des composés 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\}\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{MeOH}$   $2^{\text{R/S}}$  ont été sondées entre 200 et 800 nm par absorption UV-Visible et dichroïsme circulaire (CD). Ces mesures ont été effectuées en phase solide, les complexes étant dispersés à hauteur de 1% massique dans des pastilles de KBr et les résultats sont représentés en **Figure 22**.

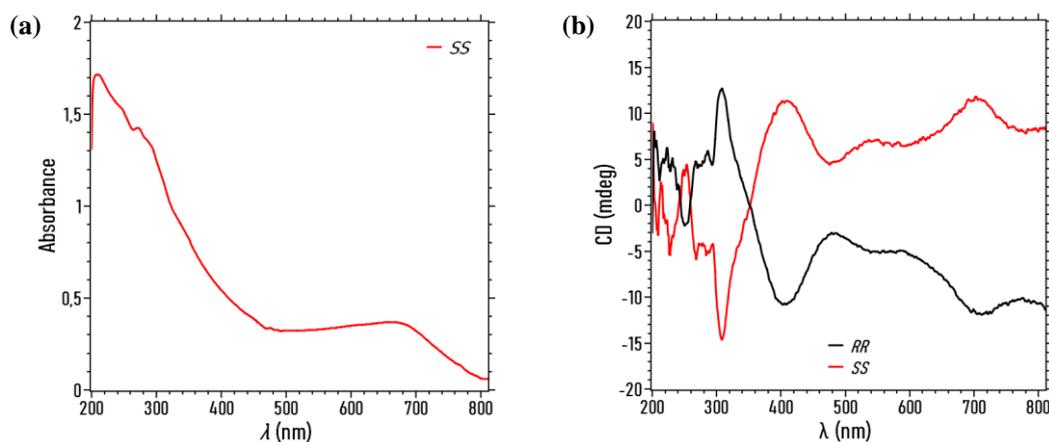


Figure 22. (a) : Spectre d'absorbance du composé  $2^{\text{S}}$  (b) : Spectre CD des énantiomères R et S du composé 2

Le composé  $2^S$  présente plusieurs bandes d'absorption notable dans la région 200-800 nm (**Figure 22a**).

La pureté énantiomérique du composé **2** est confirmée par la symétrie des signaux par rapport au zéro pour les deux énantiomères *R* et *S* (**Figure 22b**). L'énantiomère  $2^R$  présente un effet Cotton positif lorsque  $\lambda$  se situe en dans les intervalles [200 ; 242[ et ]260 ; 350[ nm et un effet Cotton négatif lorsque  $\lambda$  se situe dans les intervalles ]242 ; 260[ et ]350 ; 800] nm (**courbe noire**). A l'inverse, l'énantiomère  $2^S$  présente un effet Cotton positif lorsque  $\lambda$  se situe dans les intervalles ]242 ; 260[ et ]350 ; 800] nm et un effet Cotton négatif lorsque  $\lambda$  se situe [200 ; 242[ et ]260 ; 350[ nm (**courbe rouge**). Les spectres d'absorption et CD seront prochainement mesurés pour 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2]\text{PF}_6$  ( $3^{R/S}$ ).

### 3. Conclusion

Les composés synthétisés et présentés dans ce chapitre constituent, à notre connaissance, les seuls exemples d'assemblages polynucléaires linéaires utilisant un composé de Fe<sup>II</sup> chiral de géométrie PBP comme brique de construction.

L'association de la brique chirale de Fe<sup>II</sup> PBP avec la brique [FeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> conduit à la formation inattendue d'une chaîne [FeFe] dont les propriétés magnétiques et optiques doivent encore être sondées.

La chaîne [FeNi], produit de l'association entre la brique chirale de Fe<sup>II</sup> et la brique [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, présente une anisotropie locale  $D = -10.2 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est supérieure à celles obtenues pour les complexes mononucléaires décrits dans le **Chapitre 2**. Cela montre l'influence favorable d'un système polynucléaire formé par association avec des métallos-ligands de type cyanométallates sur l'anisotropie magnétique locale de la brique chirale de Fe<sup>II</sup> PBP.

La chaîne [FeCr] résultante de l'association entre la brique de fer chirale et la brique [Cr(L<sup>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Ph</sup>)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> est, à notre connaissance, le premier exemple de chaîne aimant ferromagnétique chirale constituée d'une brique Fe<sup>II</sup> de géométrie PBP. Il s'agit d'un système qui répond aux pré-requis nécessaires avant d'envisager une étude MChD même si la taille des cristaux et leur sensibilité à l'air sont des difficultés importantes pour les mesures.

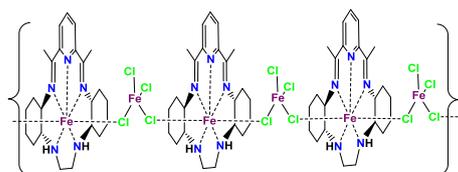
Une différence majeure a été observée du point de vue structural entre les chaînes chirales [FeNi]/[FeCr] et [MnNi]/[MnCr], les dernières étant linéaires tandis que les premières présentent une chiralité hélicoïdale supramoléculaire. Cette chiralité supramoléculaire représente une surprise bienvenue et pourrait s'avérer bénéfique pour l'étude de la synergie entre les propriétés optiques et magnétiques de ces composés.

## 4. Partie expérimentale

### 4.1. Méthodes et instrumentations

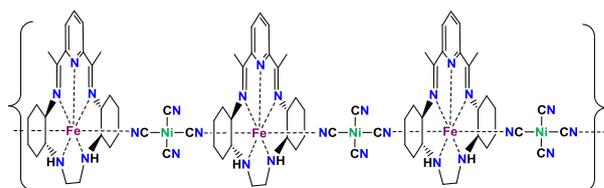
Tous les réactifs et solvants proviennent de sources commerciales et ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, sauf indication contraire. Le précurseur  $(TBA)_2[Ni(CN)_4]$  a été synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature<sup>[20]</sup>. Les complexes chiraux  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  et  $[Fe(L^{N5RR/SS})(MeCN)_2](PF_6)_2 \cdot 0,5H_2O \cdot 0,5MeCN$  ont été synthétisés selon une méthode décrite dans le **Chapitre 2**. Tous les composés ont été synthétisés en boîte à gants dans une atmosphère d'argon, en utilisant des solvants dégazés (diéthyl ether purifié avec le système Innovative Technology Solvent Purification<sup>®</sup> tandis que les autres solvants ont été distillés sous  $N_2$  et stockés sur tamis moléculaire avant utilisation). Les analyses élémentaires CHN ont été effectuées sur un analyseur PerkinElmer 2400 II à partir d'échantillons cristallins fraîchement préparés et isolés. Les spectres IR ont été enregistrés dans la région  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  avec un PerkinElmer Spectrum 100 FTIR utilisant le mode ATR et les bandes obtenues sont décrites en fonction de leur forme et/ou intensité : lge = large ; ep = épaulement ; f = faible ; m = moyenne ; F = forte et  $F^+$  = très forte. Les mesures de diffraction des rayons-X sur poudre (PXRD) ont été effectuées sur un diffractomètre XPert Pro (Mode Theta-Theta) Panalytical en mode de transmission en utilisant des tubes capillaires avec  $\lambda(CuK_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}) = 1.54059$  et  $1.54439\text{ \AA}$ . Les mesures magnétiques ont été effectuées avec un magnétomètre Quantum Design MPMS-5S SQUID sur des poudres cristallines fraîchement isolées placées dans des tubes en quartz mélangées à de l'eicosane. Les données ont été collectées entre 300 et 2 K avec un champ appliqué de 1 kOe et corrigées pour la contribution diamagnétique moléculaire en utilisant les tables de Pascal<sup>[21]</sup>, ainsi que pour le porte-échantillon. Les valeurs d'aimantation ont été mesurées entre 2 et 8 K avec un champ magnétique dc jusqu'à 5 T. Les mesures spectroscopiques d'absorption UV-Visible et de dichroïsme circulaire ont été effectuées sur un spectropolarimètre Jasco J-815 à température ambiante entre 200 et 900 nm avec 2 nm de pas et de largeur de bande, 10 nm/min de vitesse de balayage avec une mesure en mode continu sans accumulation sur des pastilles solides à partir de poudres cristallines fraîchement isolées avant dilution dans le KBr.

## 4.2. Synthèses



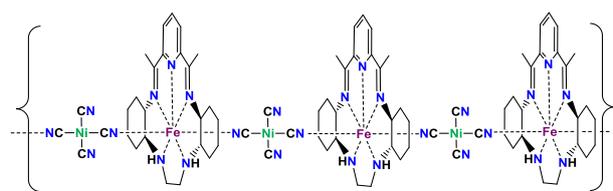
**$1D-[\{Fe(L^{N5RR})\}FeCl_4] (1^R)$**  : A une solution de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (30 mg, 0.05 mmol) dans 3 mL de MeOH a été ajouté 2 équivalents de  $NH_4Cl$  (6 mg, 0.1 mmol) dans 0.3 mL de MeOH. Le mélange a

été mis à reflux durant 1 heure. Après refroidissement, la solution jaune résultante a été ajoutée à une solution de  $[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  (30 mg, 0.05 mmol) dans 3 mL de MeOH. La solution bleu foncé obtenue a été mise à reflux durant 1 heure avant d'être évaporé à sec puis redispersée dans 3.2 mL de DCM et agitée à température ambiante pendant le week-end. Puis 0.4 mL de MeOH ont été ajoutés pour dissoudre complètement la suspension bleu foncé, par-dessus laquelle 6 mL  $Et_2O$  ont été déposés. Après une nuit, des cristaux bleus rectangulaires ont été obtenus. Les cristaux ont été isolés par décantation et lavés avec de l' $Et_2O$  (0.4 mL), donnant 15 mg (**42 %**) de  **$1^R$** .



**$1D-[\{Fe(L^{N5RR})\}Ni(CN)_4] \cdot MeOH (2^R)$**  :  $(TBA)_2[Ni(CN)_4]$  (132 mg, 0.2 mmol) dissous dans 0.6 mL de MeCN a été lentement déposé sur une solution de

$[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  (112 mg, 0.2 mmol) dans MeOH (0.8 mL) troublant instantanément le milieu réactionnel. Après 3 jours, des cristaux bleus rectangulaires ont été obtenus. Les cristaux ont été isolés par décantation et lavés avec du MeCN (0.4 mL) suivi d' $Et_2O$  (0.4 mL), donnant 111 mg (**89 %**) de  **$2^R$** . La pureté de la phase de ce solide polycristallin a été confirmée par PXRD. Conditions de croissance des monocristaux adaptés à la collecte de données DRX sur monocristal :  $(TBA)_2[Ni(CN)_4]$  (8.4 mg, 0.013 mmol) dissous dans 0.1 mL MeCN a été lentement déposé sur une solution de  $[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl \cdot H_2O$  (7 mg, 0.013 mmol) dans MeOH (0.1 mL). Des monocristaux bleus rectangulaires ont été obtenus après 1 jour. IR (ATR Ge,  $cm^{-1}$ ): 3394 (f), 3266 (f), 3237 (f), 2967 (m), 2934 (f), 2854 (f), 2820 (f), 2153 (ep), 2132 (m), 2117 (m), 1644 (m), 1586 (m), 1461 (m), 1443 (m), 1371 (f), 1348 (f), 1261 (m), 1239 (m), 1195 (m), 1139 (ep), 1121 (ep), 1093 (m), 1041 (m), 1021 (ep), 961 (f), 941 (f), 874 (ep), 813 (F), 799 (F), 754 (f), 677 (m). Analyse élémentaire (%) calculée pour  $C_{28}H_{39}FeN_8NiO$  ( $[\{Fe(L^{N5RR})\}Ni(CN)_4] \cdot MeOH$ ) : C 53.19; H 6.22; N 19.94; expérimental: C 53.05; H 6,20; N 19.66.

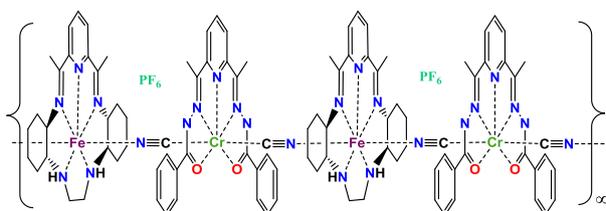


**1D- $\{[Fe(L^{N5SS})Ni(CN)_4].MeOH\} (2^S)$  :**

$(TBA)_2[Ni(CN)_4]$  (150 mg, 0.23 mmol)

dissous dans 0.6 mL de MeCN a été lentement déposé sur une solution de

$[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$  (110 mg, 0.2 mmol) dans MeOH (0.8 mL) troublant instantanément le milieu réactionnel. Après 3 jours, des cristaux bleus rectangulaires ont été obtenus. Les cristaux ont été isolés par décantation et lavés avec du MeCN (0.4 mL) suivi d'Et<sub>2</sub>O (0.4 mL), donnant 113 mg (**91 %**) de **2<sup>S</sup>**. La pureté de la phase de ce solide polycristallin a été confirmée par PXRD. Conditions de croissance des monocristaux adaptés à la collecte de données DRX sur monocristal :  $(TBA)_2[Ni(CN)_4]$  (8.4 mg, 0.013 mmol) dissous dans 0.1 mL MeCN a été lentement déposé sur une solution de  $[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$  (7 mg, 0.013 mmol) dans MeOH (0,1 mL). Des monocristaux bleus rectangulaires ont été obtenus après 1 jour. IR (ATR Ge, cm<sup>-1</sup>): 3394 (f), 3266 (f), 3237 (f), 2967 (m), 2934 (f), 2854 (f), 2820 (f), 2153 (ep), 2132 (m), 2117 (m), 1644 (m), 1586 (m), 1461 (m), 1443 (m), 1371 (f), 1348 (f), 1261 (m), 1239 (m), 1195 (m), 1139 (ep), 1121 (ep), 1093 (m), 1041 (m), 1021 (ep), 961 (f), 941 (f), 874 (ep), 813 (F), 799 (F), 754 (f), 677 (m). Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>FeN<sub>8</sub>NiO ( $\{[Fe(L^{N5RR})Ni(CN)_4].MeOH\}$ ) : C 53.19; H 6.22; N 19.94; expérimental: C 52.72; H 6.46; N 19.48.



**1D-**

**$\{[Fe(L^{N5RR})Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2]PF_6.H_2O (3^R)$  :**

$[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$

(0.060 g, 0.11 mmol) et NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.090

g, 0.55 mmol) dissous dans de l'EtOH (15 mL) ont été placés dans un tube de Schlenk et superposés avec 1,5 mL d'EtOH. Une solution rouge sombre de  $K[Cr(L^{N3O2Ph})(CN)_2].2H_2O$  (0.060 g, 0,10 mmol) dans 12 mL d'EtOH a été lentement déposée sur le dessus. L'interface est devenue trouble et verte à la fin de l'ajout. Après 2 heures, la solution entière est décolorée (orange pâle) avec une quantité massive de solide polycristallin rouge présent au fond du tube. Les cristaux ont été collectés par filtration et lavés avec de l'EtOH (2 mL) suivi de l'Et<sub>2</sub>O (5 mL) pour obtenir 35 mg (30 % sur la base du Fe) de **3<sup>R</sup>**. Conditions de croissance de monocristaux adaptés à la collecte de données DRX : Une solution violette bleue de  $[Fe(L^{N5RR})(MeOH)Cl]Cl.H_2O$  (8.5 mg, 0.009 mmol) dans MeOH (1 mL) a été placée dans un tube de 1 cm de diamètre et superposée avec 0.6

mL de MeOH.  $\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5 mg, 0.017 mmol) dissous dans 1 mL de MeOH a été lentement déposé sur le dessus. Les monocristaux rouges adaptés à la collecte de données DRX ont été isolés après 1 nuit. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3401 (lge), 2962 (m), 2920 (m), 2850 (m), 2150 (ep), 2129 (f), 1653 (m), 1635 (ep), 1586 (m), 1558 (m), 1517 (F), 1494 (m), 1457 (f), 1424 (m), 1384 (F), 1340 (m), 1304 (f), 1264 (m), 1172 (m), 1159 (m), 1088 (f), 1071 (f), 1044 (m), 1029 (f), 994 (m), 901 (f), 807 (m), 736 (f), 714 (m), 684 (m), 583 (f), 546 (f). Analyse élémentaire (%) calculé. pour  $\text{C}_{75}\text{H}_{83}\text{Cr}_2\text{FeN}_{19}\text{O}_{18}$  **ID-** $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : C 53.04; H 4.93; N 15.67; expérimental: C 52.85; H 4.75; N 15.67. Les monocristaux rouges adaptés à la collecte de données DRX ont été isolés après 1 nuit. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3401 (lge), 2962 (m), 2920 (m), 2850 (m), 2150 (ep), 2129 (f), 1653 (m), 1635 (ep), 1586 (m), 1558 (m), 1517 (F), 1494 (m), 1457 (f), 1424 (m), 1384 (F), 1340 (m), 1304 (f), 1264 (m), 1172 (m), 1159 (m), 1088 (f), 1071 (f), 1044 (m), 1029 (f), 994 (m), 901 (f), 807 (m), 736 (f), 714 (m), 684 (m), 583 (f), 546 (f). Analyse élémentaire (%) calculé. pour  $\text{C}_{75}\text{H}_{83}\text{Cr}_2\text{FeN}_{19}\text{O}_{18}$  **ID-** $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : C 53.04; H 4.93; N 15.67; expérimental: C 52.85; H 4.75; N 15.67.

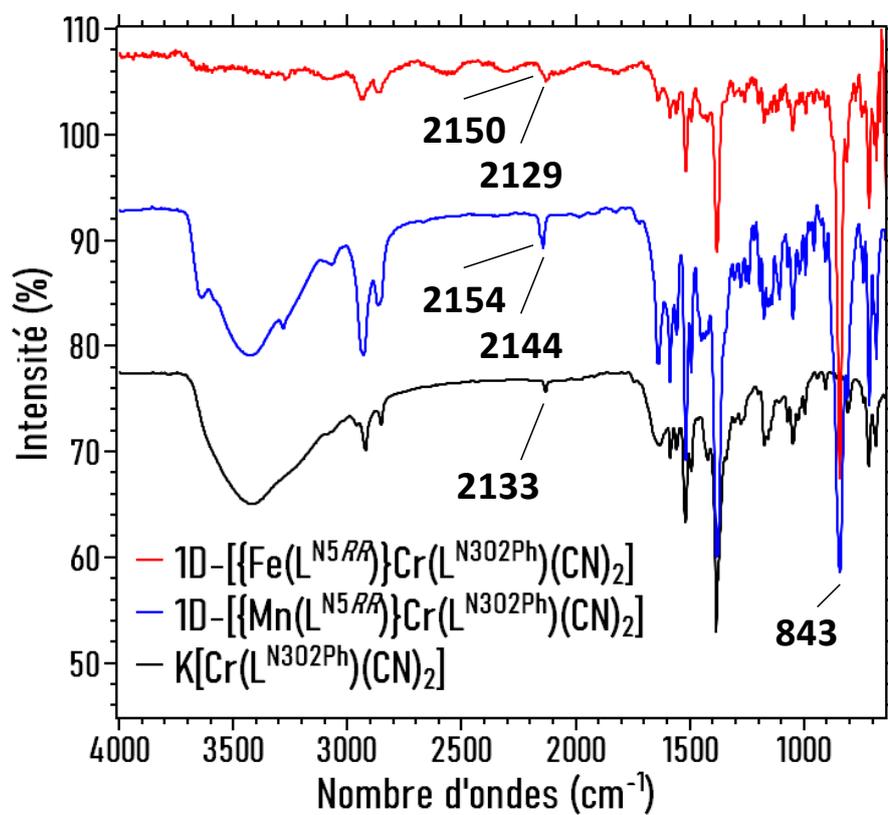
## 5. Références

- [1] D. Shao, S.-L. Zhang, X.-H. Zhao, X.-Y. Wang. « Spin canting, metamagnetism, and single-chain magnetic behaviour in a cyano-bridged homospin iron( II ) compound », *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4360. doi:10.1039/C4CC10003D.
- [2] D. Shao, X.-H. Zhao, S.-L. Zhang, D.-Q. Wu, X.-Q. Wei, X.-Y. Wang. « Structural and magnetic tuning from a field-induced single-ion magnet to a single-chain magnet by anions », *Inorg. Chem. Front.* **2015**, 2, 846. doi:10.1039/C5QI00089K.
- [3] B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Single-Chain Magnet Based on 1D Polymeric Azido-Bridged Seven-Coordinate Fe(II) Complex with a Pyridine-Based Macrocyclic Ligand », *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12718. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b01798.
- [4] T. S. Venkatakrisnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Enhanced Ion Anisotropy by Nonconventional Coordination Geometry: Single-Chain Magnet Behavior for a  $[\{\text{Fe}^{\text{II}} \text{L}\}_2 \{\text{Nb}^{\text{IV}} (\text{CN})_8\}]$  Helical Chain Compound Designed with Heptacoordinate  $\text{Fe}^{\text{II}}$  », *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6047. doi:10.1021/ja9089389.
- [5] Y.-Z. Zhang, B.-W. Wang, O. Sato, S. Gao. « First Fe(ii)-based cyano-bridged single molecule magnet  $[\text{CrIII}\text{FeII}2]$  with a large anisotropy », *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6959. doi:10.1039/c0cc01581d.
- [6] A. K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Single-ion magnet behaviour of heptacoordinated Fe( II ) complexes: on the importance of supramolecular organization », *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3616. doi:10.1039/C4CC10182K.
- [7] A. K. Bar, N. Gogoi, C. Pichon, V. M. L. D. P. Goli, M. Thlijeni, C. Duhayon, N. Suaud, N. Guihéry, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Pentagonal Bipyramid  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Complexes: Robust Ising-Spin Units towards Heteropolynuclear Nanomagnets », *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 4380. doi:10.1002/chem.201605549.
- [8] C. Pichon, N. Suaud, C. Duhayon, N. Guihéry, J.-P. Sutter. « Cyano-Bridged Fe(II)–Cr(III) Single-Chain Magnet Based on Pentagonal Bipyramid Units: On the Added Value of Aligned Axial Anisotropy », *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7698. doi:10.1021/jacs.8b03891.
- [9] A. Mondal, A. K. Kharwar, P. K. Sahu, S. Konar. « Alignment of Axial Anisotropy in a 1D Coordination Polymer shows Improved Field Induced Single Molecule Magnet Behavior over a Mononuclear Seven Coordinated  $\text{Fe}^{\text{II}}$  Complex », *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 2681. doi:10.1002/asia.202000666.
- [10] C. Pichon, N. Suaud, V. Jubault, C. Duhayon, N. Guihéry, J. Sutter. « Trinuclear Cyanido-Bridged  $[\text{Cr}_2 \text{Fe}]$  Complexes: To Be or not to Be a Single-Molecule Magnet, a Matter of Straightness », *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 15484. doi:10.1002/chem.202102571.

- [11] J. W. Lauher, J. A. Ibers. « Structure of tetramethylammonium tetrachloroferrate(II). Comparison of iron(II) and iron(III) bond lengths in high-spin tetrahedral environments », *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 348. doi:10.1021/ic50144a029.
- [12] K. Bretosh, V. Béreau, C. Duhayon, C. Pichon, J.-P. Sutter. « A ferromagnetic Ni(II)–Cr(III) single-chain magnet based on pentagonal bipyramidal building units », *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1503. doi:10.1039/C9QI01489F.
- [13] C. Pichon, B. Elrez, V. Béreau, C. Duhayon, J. Sutter. « From Heptacoordinated Cr<sup>III</sup> Complexes with Cyanide or Isothiocyanate Apical Groups to 1D Heterometallic Assemblages with All-Pentagonal-Bipyramid Coordination Geometries », *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 340. doi:10.1002/ejic.201700845.
- [14] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez. *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, **2013**.
- [15] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray. « PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear *d* - and *f* -block complexes », *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164. doi:10.1002/jcc.23234.
- [16] M. Drillon, E. Coronado, D. Beltran, R. Georges. « Classical treatment of a heisenberg linear chain with spin alternation; application to the MnNi(EDTA)-6H<sub>2</sub>O complex », *Chemical Physics* **1983**, *79*, 449. doi:10.1016/0301-0104(83)85267-7.
- [17] J. Souletie, P. Rabu, M. Drillon. « Ferromagnetic Heisenberg chains: A description of the magnetic susceptibility from a noncritical scaling approach », *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 214427. doi:10.1103/PhysRevB.72.214427.
- [18] R. J. Glauber. « Time-Dependent Statistics of the Ising Model », *Journal of Mathematical Physics* **1963**, *4*, 294. doi:10.1063/1.1703954.
- [19] C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. van Duynveldt, J. A. Mydosh. « Activated dynamics in a two-dimensional Ising spin glass: Rb<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>F<sub>4</sub> », *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 11243. doi:10.1103/PhysRevB.40.11243.
- [20] G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. Á. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. Carmen Muñoz, J. A. Real, A. Bousseksou. « Thermal and Light-Induced Spin Crossover Phenomena in New 3D Hofmann-Like Microporous Metalorganic Frameworks Produced As Bulk Materials and Nanopatterned Thin Films », *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6721. doi:10.1021/cm8019878.
- [21] O. Kahn. *Molecular magnetism*, VCH, New York, NY, **1993**.

## 6. Annexes

### 6.1. Spectroscopie Infrarouge

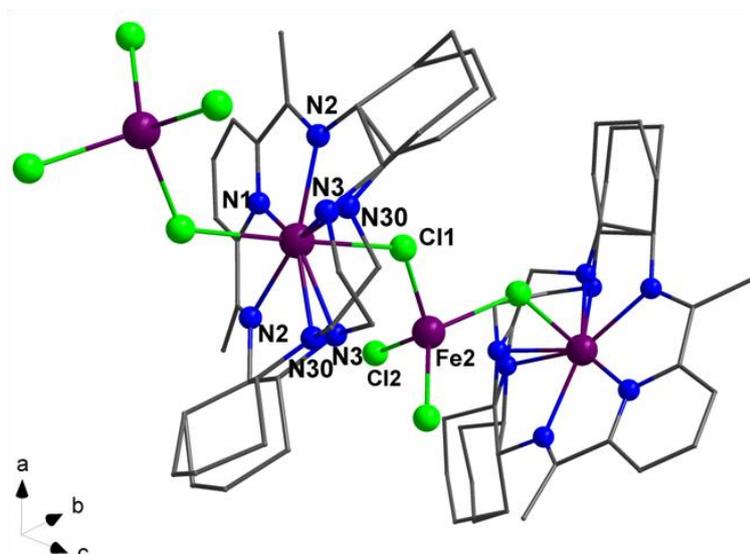


Annexe 1. Comparaison des spectres IR du précurseur de Cr<sup>III</sup> et des chaînes [MnCr]<sup>[13]</sup> et [FeCr] (3<sup>R</sup>)

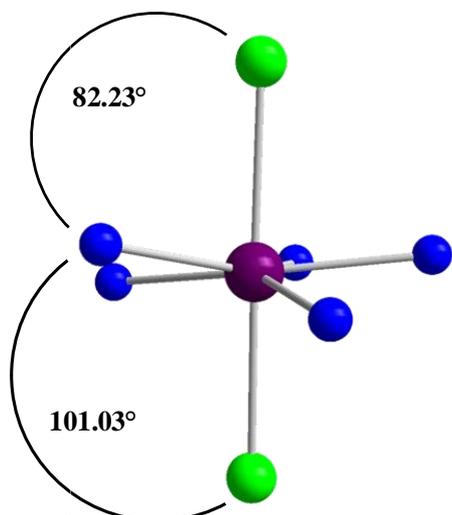
## 6.2. Etude cristallographique

	1 <sup>R</sup>	1 <sup>S</sup>	2 <sup>R</sup>	2 <sup>S</sup>	3 <sup>R</sup>
<b>Formule</b>	C <sub>23</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>39</sub> FeN <sub>9</sub> NiO	C <sub>28</sub> H <sub>39</sub> FeN <sub>9</sub> NiO	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> CrFeN <sub>12</sub> O <sub>2+</sub> (PF <sub>6</sub> ?)
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	635.07	633.05	632.23	632.23	1084.89
<b>Système cristallin</b>	tétragonal	tétragonal	hexagonal	hexagonal	tétragonal
<b>Groupe d'espace</b>	<i>P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2</i>	<i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	<i>P6<sub>5</sub></i>	<i>P6<sub>1</sub></i>	<i>P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2</i>
<b>Couleur du cristal</b>	Bleu	Bleu sombre	Bleu-violet	Bleu-violet	?
<b>a (Å)</b>	12.72(1)	12.72(6)	10.59(6)	10.60(4)	18.09(5)
<b>b (Å)</b>	12.72(1)	12.72(6)	10.59(6)	10.60(4)	18.09(5)
<b>c (Å)</b>	16.96(2)	16.97(8)	46.50(3)	46.42(2)	37.33(2)
<b>α (°)</b>	90	90	90	90	90
<b>β (°)</b>	90	90	90	90	90
<b>γ (°)</b>	90	90	90	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2747.92(5)	2746.7	4512.0	4517.9	12232.5(9)
<b>Z</b>	4	4	6	6	4
<b>T (K)</b>	100	100	100	110	100
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.535	1.531	1.396	1.39	
<b>Type de radiation (Å)</b>	Cu Kα	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα	Cu Kα
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	12.215	1.467	1.146	1.144	
<b>Réflexions mesurées</b>	28854	77605	123852	120782	113600
<b>Réflexions indépendantes (Rint)</b>	2961 (0.033)	3407 (0.058)	8925 (0.057)	9224 (0.0874)	13390 (0.234)
<b>Affinement sur</b>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
<b>Nb refl. avec I &gt; nσ(I)</b>	2912 (n=2)	3352 (n=2)	8633 (n=2)	9224 (n=2)	4991 (n=2)
<b>Nb paramètres</b>	159	147	362	362	
<b>Nb contraintes</b>	4	4	1	0	
<b>R/wR (I &gt; nσ(I))</b>	0.0309 (n=2) 0.0762	0.0424 (n=2) 0.0970	0.0315 (n=2) 0.0746	0.038 (n=2) 0.062	
<b>Paramètre Flack</b>	0.003(4)	0.05(3)	0.024(9)	0	0.05(2)
<b>Densité e- résiduelle (ē.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.39/-0.43	0.46/-0.44	0.34/-0.31	0.32/-0.33	

Annexe 2. Données cristallographique DRX des complexes 1-3

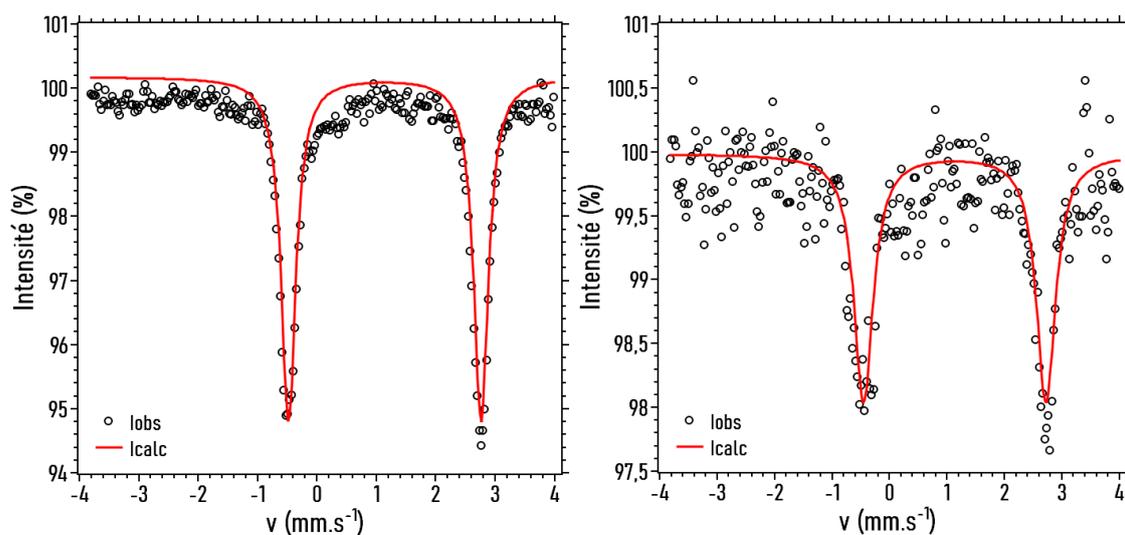


**Annexe 3.** Structure moléculaire de la chaîne  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})]\text{[FeCl}_4\text{]}_\infty$  et désordres structuraux des groupements cyclohexyles et éthyles de la brique chirale  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})]^{2+}$



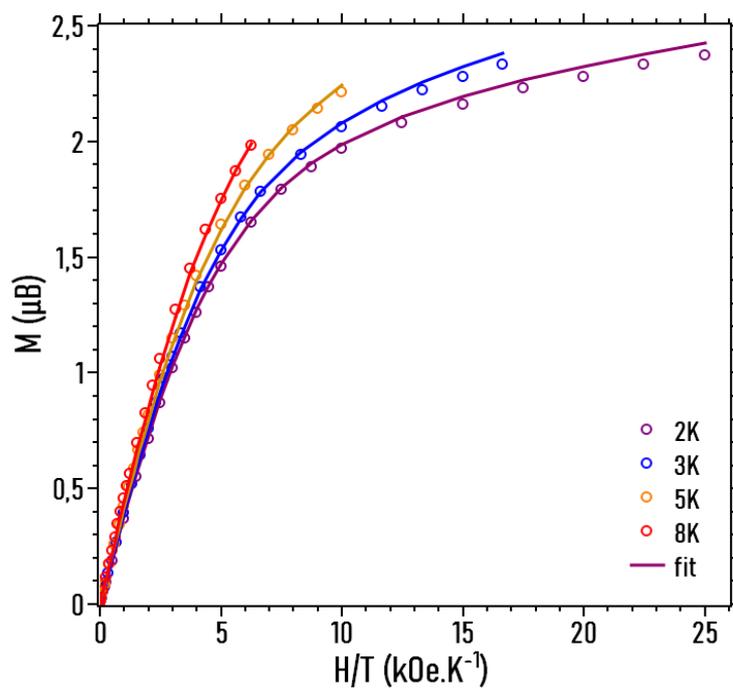
**Annexe 4.** Déformation équatoriale du complexe chirale  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5SS}})]^{2+}$  de la chaîne  $\text{FeFe } 1^{\text{S}}$  soulignée par les angles  $\text{Cl1Fe1N3}$

## 6.3. Mössbauer

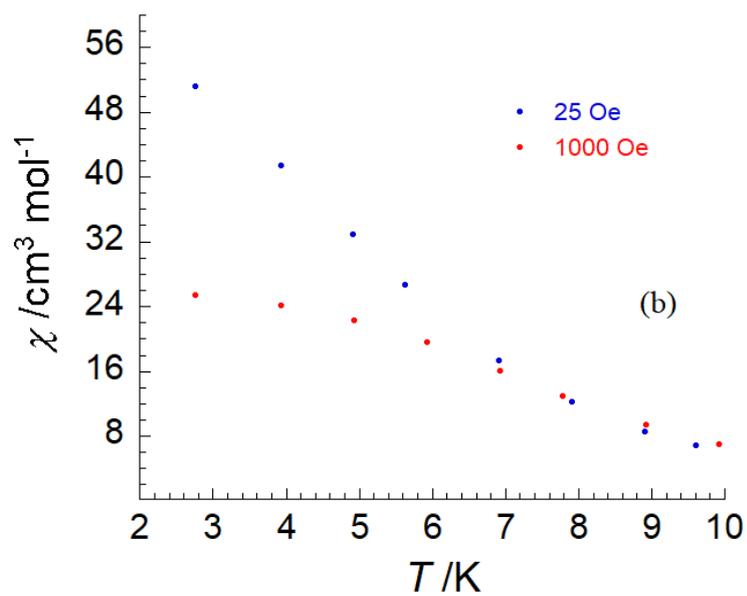


Annexe 5. Gauche :  $^{57}\text{Fe}$  du composé  $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR}})\}\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{MeOH}$  ( $2^{\text{R}}$ ) Droite : Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  du composé  $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N5RR/SS}})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2Ph}})(\text{CN})_2]\text{PF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $3^{\text{R}}$ )

## 6.4. Mesures magnétiques



Annexe 6.  $M$  vs  $H/T$  pour  $2^{\text{R}}$  avec le meilleur ajustement (voir texte)



*Annexe 7. Dépendance en température de la susceptibilité magnétique de la chaîne  $3^R$  obtenue avec un champ appliqué de 25 et 1000 Oe*

# Chapitre 4

---

**Complexes heptacoordinés d'ions 3d  
formés avec le ligand  $\text{H}_2\text{LN}^{\text{3O2NMe}_2}$  ou  
sa forme déprotonée  $\text{K}_2[\text{L}^{\text{N3O2NMe}_2}]$**



## Sommaire

### Chapitre 4 : Complexes heptacoordinés d'ions 3d formés avec le ligand $H_2LN^{3O2NMe_2}$ ou sa forme déprotonée $K_2[L^{N3O2NMe_2}]$ ..... 137

<b>1. Introduction</b> .....	<b>140</b>
<b>2. Résultats et Discussion</b> .....	<b>142</b>
2.1. Synthèses.....	142
2.1.1. Ligands (1) et (2) .....	142
2.1.2. Complexes de $Co^{II}$ , $Ni^{II}$ et $Mn^{II}$ (3-5) .....	144
2.1.3. Complexes de $Fe^{II}$ (6-8) .....	146
2.1.4. Complexes de $Cu^{II}$ (9-12).....	148
2.1.5. Complexes de $Cr^{III}$ et ligand $K_2L^{N3O2NMe_2} \cdot (THF)_2$ (13-16).....	149
2.2. Structures cristallines .....	155
2.2.1. Complexes de $Co^{II}$ , $Ni^{II}$ et $Mn^{II}$ (3-5) .....	155
2.2.2. Complexes de $Fe^{II}$ (6-8) .....	159
2.2.3. Complexes de $Cu^{II}$ (9-12) .....	161
2.2.4. Sel de potassium de la forme dianionique du Ligand : $K_2L^{N3O2NMe_2}$ (14) .....	164
2.2.5. Complexes de $Cr^{III}$ (13a, 15 et 16) .....	165
2.3. Propriétés magnétiques .....	168
2.3.1. $[Co(H_2L^{N3O2NMe_2})(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (3) .....	168
2.3.2. $[Ni(H_2L^{N3O2NMe_2})(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (4) .....	172
2.3.3. $[Mn(H_2L^{N3O2NMe_2})(H_2O)_2](ClO_4)_2$ (5) .....	174
2.3.4. $[Fe(H_2L^{N3O2NMe_2})(MeCN)_2]2PF_6$ (6) et $[Fe(H_2L^{N3O2NMe_2})(MeOH)Br]Br$ (7).....	175
2.3.5. $(PNP)[Cr(L^{N3O2NMe_2})(CN)_2]$ (16) .....	176
2.4. Calculs théoriques .....	178
<b>3. Conclusion</b> .....	<b>178</b>
<b>4. Partie expérimentale</b> .....	<b>180</b>
4.1. Méthodes et instrumentations.....	180
4.2. Synthèses.....	181
<b>5. Références</b> .....	<b>188</b>
<b>6. Annexes</b> .....	<b>192</b>
6.1. Etude RMN des ligands 1 et 2 .....	192
6.2. Structures cristallines .....	194

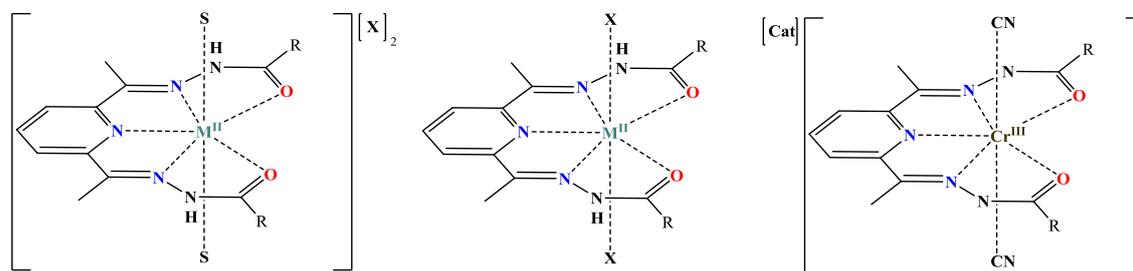
## 1. Introduction

L'approche des chercheurs dans le domaine des aimants-moléculaires a radicalement changé à mesure que leur compréhension des phénomènes qui régissent ces composés s'est accrue. Pour obtenir de façon rationnelle des objets moléculaires présentant une bistabilité magnétique tels que les molécules-aimants<sup>[1]</sup> (Single-Molecule Magnets, SMMs) et les chaînes-aimants<sup>[2,3]</sup> (Single-Chain Magnets, SCMs), le chimiste peut s'appuyer sur une variété de paramètres : la nature de l'ion métallique (ou des ions pour les composés poly-nucléaires) et sa configuration électronique, la nature des ligands (mode de coordination, position, échanges électroniques avec l'ion métallique), ainsi que la géométrie du complexe formeront la valeur de l'anisotropie magnétique de l'objet moléculaire<sup>[4]</sup>. Le contrôle de cette valeur d'anisotropie magnétique est cruciale car elle contribue directement à la température à laquelle la relaxation de l'aimantation est bloquée<sup>[5]</sup>.

Les SCMs présentent de par leur nature des avantages intrinsèques comme nous l'avons rappelé chapitre 1. D'une part, ces composés induisent un alignement des anisotropies locales, entraînant un fort effet collaboratif<sup>[6]</sup>, ainsi la combinaison des anisotropies alignées est supérieure à la somme des anisotropies locales. D'autre part, une contribution supplémentaire au blocage de l'aimantation naît de l'interaction d'échange ( $J$ ) entre les centres métalliques. Pourtant, peu d'exemples de SCMs possédant une barrière énergétique élevée ont été recensés<sup>[7,8]</sup>, démontrant la complexité de conception de ces composés.

Dans ce contexte, les complexes d'ions 3d de géométrie bipyramide pentagonale (PBP) présentent un fort intérêt comme briques de construction. Ces derniers possèdent des valeurs d'anisotropies magnétiques conséquentes et sont suffisamment robustes pour permettre des substitutions en position apicale, par exemple par des groupements cyanido de cyanométallates, et la formation de SCMs (cf. **Chapitres 2 et 3**). C'est le cas notamment des ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  possédant une anisotropie axiale avec un paramètre de Zero-Field Splitting (ZFS)  $D$  compris entre -5 et -25  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que l'ion  $\text{Co}^{\text{II}}$  possède une anisotropie équatoriale de l'ordre de 30  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[9]</sup> Notre intérêt se porte particulièrement sur l'association de briques PBP de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  dicyanido combinant interactions ferromagnétiques et l'anisotropie locale de l'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$ <sup>[10]</sup>. De tels composés

sont synthétisés dans notre équipe par coordination d'un ligand pentadente noté  $H_2L^{N3O2R}$  sur divers sels d'ions métalliques 3d (**Figure 1**).



**Figure 1.** A gauche : complexe dicationique  $[M(H_2L^{N3O2R})(S)_2].2X$  ( $M = Co, Ni, Fe$  ;  $S = H_2O, MeOH, MeCN$  ;  $X = NO_3, BF_4, ClO_4$ ), au milieu: complexe neutre  $[M(H_2L^{N3O2R})(X)_2]$  ( $M = Co, Ni, Fe$  ;  $X = Cl, SCN$ ), à droite : complexe  $Cr^{III}$  mono-anionique dicyanido  $Cat[Cr(L^{N3O2R})(CN)_2]$  ( $K, PPh_4, PNP$ )

Il a été observé que le groupement R des ligands pentadentes utilisés dans la chimie des complexes magnétiques heptacoordinés n'avait pas, ou très peu, d'influence sur l'anisotropie magnétique<sup>[11-14]</sup>. Cela a l'avantage de pouvoir en faire un paramètre de modification des propriétés physico-chimiques sans altérer les propriétés magnétiques des composés. C'est sur cette approche que se sont construits ces travaux de recherche, l'objectif étant de synthétiser un ligand et des complexes plus solubles que ceux utilisés habituellement ( $R = Ph, PhOH, NH_2$ ) pour améliorer les conditions d'association et de cristallisation de chaîne-aimants. De plus, la synthèse des complexes de chrome dicyanido est souvent délicate car ces composés ont tendance à former des oligomères par l'intermédiaire de ponts oxo (présence d'eau en milieu basique) ou cyanido, entraînant de faibles rendements et des étapes de purification supplémentaires<sup>[15,16]</sup>. Ceci est particulièrement vrai pour les dérivés phényle ( $Ph, PhOH, PhBr, PhCN$ ) tandis que la préparation de ce complexe de Cr avec le ligand substitué par des groupements  $R = NH_2$  pose moins de difficultés. Cependant, la faible solubilité de ce dernier limite fortement son utilisation, c'est pourquoi nous avons décidé de synthétiser un ligand homologue mais avec des groupes amines tertiaires. Nos premiers essais se sont portés sur le substituant le plus simple:  $-CH_3$  pour former le ligand  $H_2L^{N3O2NMe_2}$ .

Nous présentons la synthèse du ligand  $H_2L^{N3O2R}$  avec  $R = NMe_2$  (**2**) et une famille de complexes de formulation générale  $[M(H_2L^{N3O2NMe_2})XY]Z$  avec  $M = Co^{II}$  (**3**),  $Ni^{II}$  (**4**),  $Mn^{II}$  (**5**) et  $Fe^{II}$  (**6-8**) ;  $X = H_2O, MeOH$  et  $MeCN$  ;  $Y = H_2O, Br, I$  et  $MeCN$  ;  $Z = ClO_4, Br, I$  et  $PF_6$ . Nous décrivons également des essais effectués en vue d'obtenir le composé du  $Cu^{II}$  analogue (**9-12**). Enfin, nous présenterons un rare exemple de complexe

cationique de Cr<sup>III</sup> de formulation [Cr(H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup>)Cl<sub>2</sub>]Cl.MeOH.0,5H<sub>2</sub>O (**13a**) ainsi que la forme déprotonée du ligand dont le sel K<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup>.(THF)<sub>2</sub> (**14**) a été caractérisé par structure cristallographique. Ce dianion a été mis en œuvre pour l'obtention des complexes dicyanido K[Cr(L<sup>N3O2NMe2</sup>)(CN)<sub>2</sub>] (**15**) et PNP[Cr(L<sup>N3O2NMe2</sup>)(CN)<sub>2</sub>] (**16**). Les caractéristiques magnétiques des composés paramagnétiques, dont l'anisotropie magnétique, ont été déterminées et sont comparées aux résultats de calculs théoriques.

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Synthèses

#### 2.1.1. Ligands (1) et (2)

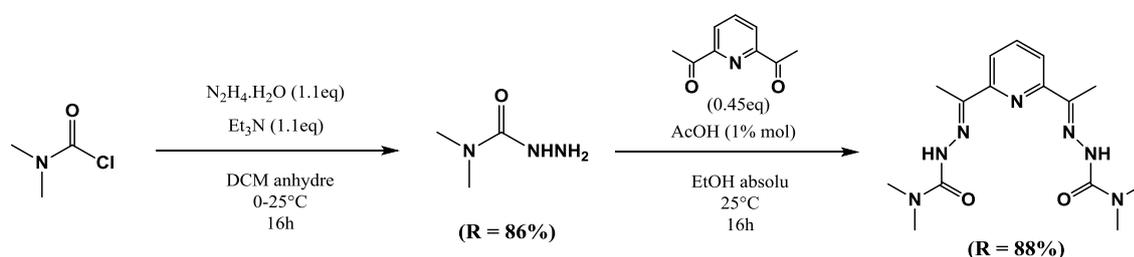


Figure 2. Schéma réactionnel du nouveau ligand H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup>

Le ligand pentadente H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup> est obtenu en deux étapes, décrites en **Figure 2**. La synthèse de l'hydrazide (**1**) se fait en une étape à partir du chlorure de diméthylcarbamoyl (DMCC par la suite) dans le DCM anhydre en présence d'un léger excès (1.1 eq) d'hydrazine et de triéthylamine (1.1 eq). Un soin particulier est accordé à l'addition des composés. Le DMCC est dilué dans une solution de DCM anhydre (le solvant doit être anhydre car le chlorure d'acide réagit en présence d'H<sub>2</sub>O) puis ajouté goutte à goutte à 0°C sur une solution d'hydrazine et de triéthylamine dans le DCM anhydre. De cette façon, l'hydrazine est toujours en excès, ce qui permet de limiter la formation du produit d'addition de deux équivalents de DMCC sur l'hydrazine. Cette impureté est identifiée en RMN du proton par un signal à 2.97 ppm contre 2.91 ppm pour le produit de mono-substitution et représente entre 1 et 3% selon les synthèses (**Annexe 1** et **Annexe 2**).

L'hydrazide est utilisée telle quelle pour la formation de H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup> (**2**) par réaction avec la DAP. En effet, le produit de di-substitution ne réagit pas avec la DAP et reste en solution tandis que le ligand pentadente précipite. Il est intéressant de noter que cette étape est également très sensible aux conditions de synthèse par rapport à d'autres

groupements (R = Ph, Cy, NH<sub>2</sub>). Initialement, cette étape a été réalisée classiquement à reflux dans l'éthanol. Le milieu réactionnel se colore alors d'un jaune intense et le spectre RMN obtenu présente de nombreux signaux complexes (**Annexe 3**). De tels signaux ont parfois été résolus pour d'autres ligands pentadente par complexation sur un sel de zinc diamagnétique, et/ou par RMN en température, montrant qu'il s'agissait de conformères<sup>[17]</sup>.

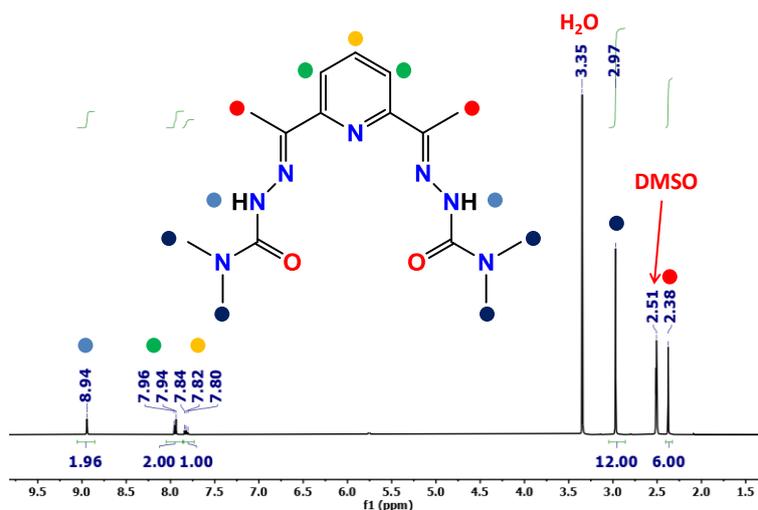


Figure 3. RMN <sup>1</sup>H du ligand 2

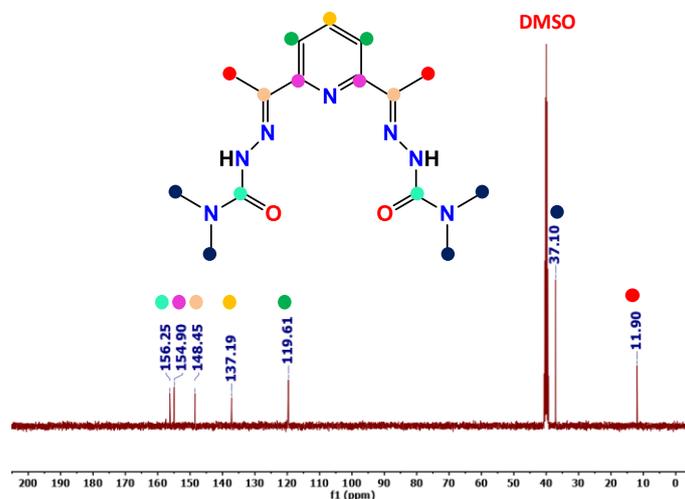


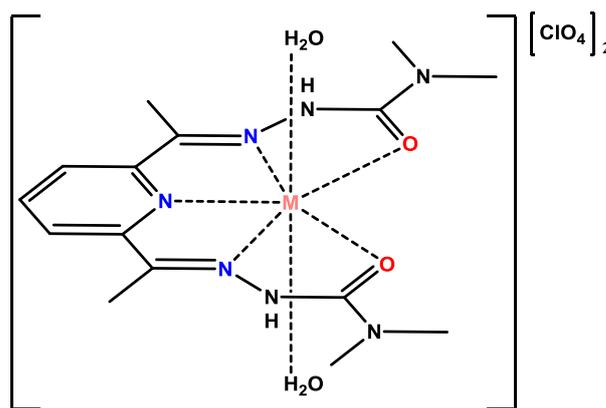
Figure 4. RMN <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H} du ligand 2

Dans le cas présent, la RMN du brut réactionnel en présence d'un excès de ZnNO<sub>3</sub> semble confirmer la formation du produit mais laisse cependant de nombreux pics non attribués (**Annexe 4**) indiquant la formation de sous-produits lors de la réaction. Après

une étude sur l'optimisation des conditions de réaction (température ambiante pendant 16 h avec 1 % molaire d'acide acétique), le composé (2) a été obtenu avec une pureté satisfaisante et un rendement proche de 90 % (RMN  $^1\text{H}$  **Figure 3** et RMN  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  **Figure 4**).

### 2.1.2. Complexes de $\text{Co}^{\text{II}}$ , $\text{Ni}^{\text{II}}$ et $\text{Mn}^{\text{II}}$ (3-5)

Les composés pentadente dits « ouverts » ont l'inconvénient d'être moins rigides que les ligands pentadente macrocycles, ce qui peut conduire à des déformations de la géométrie, voire à des réarrangements pour une géométrie plus stable, dus à des effets Jahn-Teller<sup>[18,19]</sup>. Toutefois, cet inconvénient peut aussi être un avantage lorsque le ligand est suffisamment malléable pour permettre d'accueillir certains métaux, tel que le chrome, ce que des ligands macrocycles auront parfois l'impossibilité de faire. L'objectif était ici de synthétiser un complexe de chrome avec de meilleures solubilités que ses analogues ( $\text{R} = \text{PhX}$ ,  $\text{Cy}$ ,  $\text{NH}_2$ ) moyennement solubles dans l'eau et l'alcool afin de permettre l'utilisation d'une plus large gamme de solvants de cristallisation lors des associations avec les composés de fer chiraux. Nous avons exploré la coordination de ce nouveau ligand sur des ions 3d déjà largement explorés avec des ligands homologues<sup>[11,12,20,21]</sup> afin d'évaluer l'incidence du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2}$  sur les caractéristiques structurales et magnétiques des complexes.

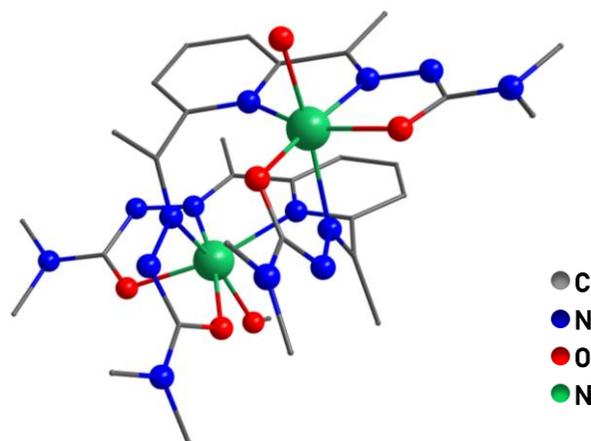


**Figure 5.** Composés  $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{ClO}_4)_2$   
 3 :  $\text{M} = \text{Co}$  ; 4 :  $\text{M} = \text{Ni}$  ; 5  $\text{M} = \text{Mn}$

Les composés  $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{ClO}_4)_2$  (Avec  $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$  (3),  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (4), et  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (5)) ont été synthétisés à partir des sels hexahydratés de perchlorates dans un mélange 1 : 1  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (Co et Ni) ou, pour le  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , dans le  $\text{MeOH}$  pur puis recristallisé dans un

mélange 1:1 MeOH/H<sub>2</sub>O. Une représentation générale de ces complexes est montrée en **Figure 5**.

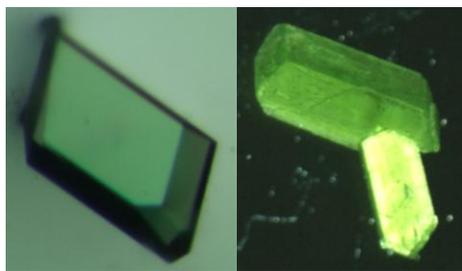
La synthèse de ces composés et l'obtention d'une seule phase cristalline pure est sensible aux conditions (solvant, température). En effet, des essais préliminaires nous ont permis d'obtenir des composés cristallisés, avec des rendements quasi-quantitatifs après coordination dans le méthanol pur à chaud puis refroidissement à 4°C. Dans le cas du manganèse, le composé semble cristalliser avec une molécule de MeOH et une molécule d'eau en position axiale (détermination par AE uniquement), tandis que le cobalt forme un mélange, une phase majoritaire avec deux molécules d'H<sub>2</sub>O en position axiale et une seconde phase minoritaire, qui est probablement la phase avec une molécule d'H<sub>2</sub>O et une molécule de MeOH en position axiale comme semblent l'indiquer les analyses élémentaires et la DRXP (**Annexe 12**). Dans ces conditions, le nickel cristallise sous la forme de dimères  $[\text{Ni}_2]^{4+}$  de formulation  $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}^3\text{O}^2\text{NMe}_2})_2\text{S}_x\text{S}'_y](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2,625\text{MeOH}$  dont les Ni possèdent une géométrie octaédrique déformée représentés en **Figure 6**.



**Figure 6.** Représentation de la partie cationique  $[\text{Ni}_2]^{4+}$  d'un des deux dimères de l'unité asymétrique. Les molécules de solvants co-cristallisés et les perchlorates ont été omis par souci de clarté.

Afin d'éviter ces mélanges de phases ou la formation d'espèces non désirées, les synthèses ont par la suite été effectuées à température ambiante dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1. Dans ces conditions, un composé unique de formulation  $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}^3\text{O}^2\text{NMe}_2})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$  est cristallisé (avec M = Co (**3**), Ni (**4**) et Mn (**5**)). On observe par ailleurs une différence morphologique notable entre les cristaux du composé **4** et ceux du dimère formé précédemment à chaud. Le dimère cristallise sous la forme de

cristaux parallélépipédiques verts sombres tandis que le composé **4** cristallise sous la forme de prismes hexagonaux verts clairs (**Figure 7**).



**Figure 7.** Différence morphologique entre les cristaux du dimère de Ni<sup>II</sup> (parallélépipèdes vert sombres, à gauche) et ceux du composé **4** (prismes hexagonaux allongés vert clairs, à droite)

La pureté des composés est contrôlée par le biais de deux méthodes d'analyse : la diffraction des rayons X sur poudre et l'analyse élémentaire. La première permet de vérifier la pureté de la phase cristalline tandis que la seconde nous assure qu'aucune impureté amorphe n'est présente dans l'échantillon.

### 2.1.3. Complexes de Fe<sup>II</sup> (6-8)

Le composé  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}^3\text{O}^2\text{NMe}^2})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeCN}$  (**6**) a été synthétisé à partir du chlorure de Fe<sup>II</sup> anhydre dans l'acétonitrile, en présence d'hexafluorophosphate d'ammonium. Ce choix a été fait afin d'obtenir un complexe avec des ligands MeCN dans les positions axiales du Fe car des anisotropies magnétiques plus fortes sont attendues par rapport à celles manifestées par cet ion en présence de solvants oxygénés en position axiale<sup>[12,14,22]</sup>. Les résultats d'analyse élémentaire de **6**, ainsi qu'un suivi dans le temps par spectroscopie infrarouge du composé ont permis de mettre en avant le caractère fortement labile des acétonitriles, qu'ils soient co-cristallisés ou coordonnés en position axiale.

En spectroscopie infrarouge, le composé **6** possède 3 bandes CN à 2297, 2263 et 2252 cm<sup>-1</sup> dont deux provenant de l'acétonitrile libre, comme cela a été montré par Suzuki et al<sup>[23]</sup>. La **Figure 8** montre la disparition de ces 3 bandes en l'espace de quelques minutes au profit d'une bande à 3637 cm<sup>-1</sup>, indiquant un échange rapide avec les molécules d'H<sub>2</sub>O contenues dans l'air.

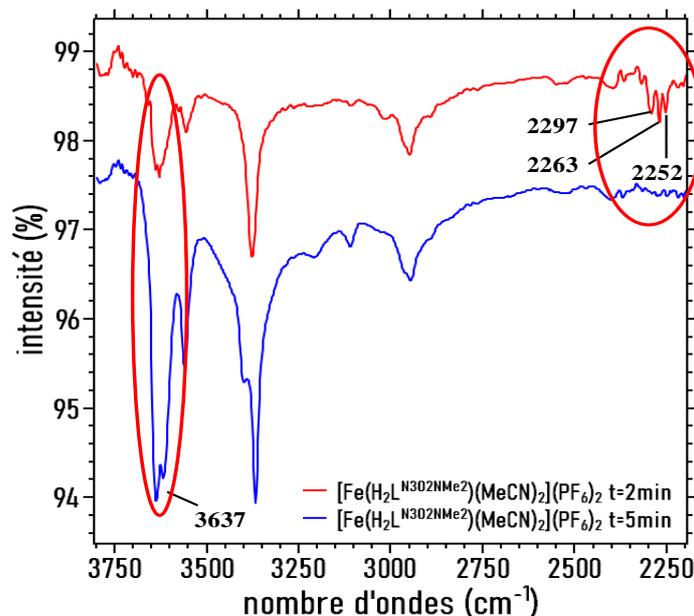


Figure 8. Echange des molécules de MeCN du complexe (6) par l'eau de l'air ambiant

En analyse élémentaire CHN, les composés sont préparés sous un flux d'argon et mesurés deux fois. La première mesure du composé (6) est concordante avec la perte d'une demi-molécule de MeCN tandis que la deuxième mesure est concordante avec la perte des trois molécules de MeCN, sans échange avec de l'eau (Tableau 1).

Tableau 1. Suivi de la perte d'acétonitrile sous flux d'argon en analyse CHN

%	C	H	N
Calculé (structure)	31.44	4.02	17.46
Calculé (perte 0,5 MeCN)	30.73	3.93	17.02
Calculé (perte 3 MeCN)	26.53	3.41	14.44
1 <sup>ère</sup> Mesure	30.79	4.28	16.83
2 <sup>ème</sup> Mesure	26.72	3.21	14.75

Nous avons également tenté d'obtenir les composés halogénés neutres de formulation  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}302\text{NMe}2})\text{X}_2]$  (avec X = Cl, Br, I). Cependant, le composé chloré n'a pu être cristallisé et les composés bromés et iodés ont cristallisé sous leur forme cationique  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}302\text{NMe}2})\text{MeOH}]\text{X}]\text{X}$  (avec X = Br (7) et I (8)). Le composé bromé est synthétisé directement à partir du ligand pentadente  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}302\text{NMe}2}$  et du sel  $\text{FeBr}_2$  anhydre dans le MeOH et cristallisé par diffusion d'éther tandis que le composé iodé est précipité par ajout d'un excès de NaI dans l'acétonitrile sur une solution de  $\text{FeCl}_2$  et du ligand.

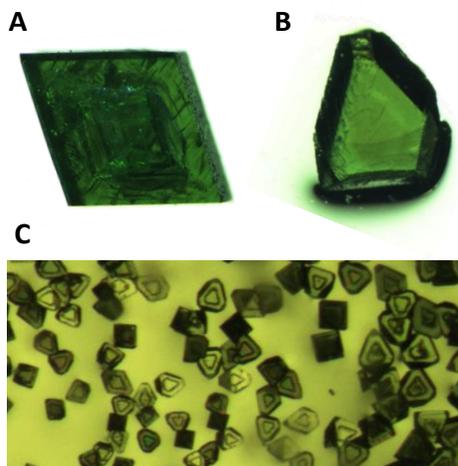
### 2.1.4. Complexes de Cu<sup>II</sup> (9-12)

Plusieurs exemples de composés du cuivre PBP ont été reportés, dont les complexes de formulation  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{R}})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  avec  $\text{R} = \text{NH}_2, \text{Me}$  et  $\text{Ph}$ <sup>[20,24,25]</sup>. Néanmoins, d'autres exemples ont montré que les complexes de Cu<sup>II</sup> pouvaient se coordonner partiellement au ligand pentadente pour préférer un mode de coordination pyramide à base carrée ou octaédrique.<sup>[26]</sup> Nous avons fait l'hypothèse que le caractère donneur des groupements méthyle serait favorable à la coordination des cinq atomes dans le plan et donc à la formation d'un complexe de géométrie PBP. Pour compléter la série précédente, nous avons tenté de synthétiser le composé  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}_2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  dans les conditions de concentrations et de température similaires aux composés **3-5**. Dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1, la précipitation d'une poudre vert sombre amorphe est invariablement observée. Différentes conditions ont été explorées et quatre composés ont été cristallisés. Les composés **9-12** sont quatre dimères de cuivre de formulations différentes. Les trois composés **9-11** ont été synthétisés à partir du sel hexahydraté de perchlorate de cuivre tandis que le composé **12** a été synthétisé à partir du sel dihydraté de chlorure de cuivre.

Les composés **9** et **10** sont issus de la même synthèse, effectuée à 50°C dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1 avec une concentration de  $4.17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le composé **9**, de formulation  $[\{\text{Cu}(\text{HL}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}_2})\}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , est obtenu en quelques heures après retour à 20°C de la solution mère et isolé par filtration sous la forme de petits cristaux vert sombre de forme carré. Le composé **10**, de formulation  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}_2})(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , est obtenu sous la forme de gros cristaux vert émeraude de forme losange (**Figure 9**) après plusieurs jours par évaporation lente de la solution mère précédemment filtrée. Les deux composés étant des dimères similaires à celui du nickel obtenu en chauffant le milieu, nous avons pensé que la formation de ce type de molécule pouvait être favorisée en augmentant la température.

Le composé **11** a été obtenu sur la base de ces considérations et la synthèse a donc été faite dans le même mélange MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1, à 20°C et à une concentration de  $2.08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en divisant la quantité de réactifs par deux pour le même volume réactionnel. Comme observé précédemment, une partie du composé précipite immédiatement. Le précipité est éliminé et de gros cristaux sous la forme de blocs vert sombre sont obtenus après 1 semaine par évaporation lente de la solution mère (**Figure 9**). Le composé **11**

s'est avéré être lui aussi un dimère de formulation quasi-identique à celle du composé **10**  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Le composé **11** nous indique que la température n'est pas le facteur déterminant pour la formation des dimères de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .



**Figure 9.** Photographies au microscope des cristaux de **10** (A), **11** (B) et **12** (C).

Le composé **12** a été synthétisé à partir du sel de chlorure de cuivre dans le MeOH. Nous pensons que cela pourrait avoir un double avantage : d'une part de forcer l'occupation des positions axiales par des anions coordonnant et ainsi favoriser la coordination des cinq atomes de notre ligand pentadente, et d'autre part de former un complexe neutre qui serait plus enclin à cristalliser dans un solvant polaire. L'addition d'une solution méthanolique d'un équivalent de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sur une suspension d'un équivalent de ligand dans le MeOH à  $20^\circ\text{C}$  forme une solution homogène vert sombre de concentration  $6.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Deux formes de cristaux apparaissent après quelques jours, de gros losanges sont formés initialement à l'interface, puis de petites pyramides vert pomme avec la particularité d'avoir une cavité en leur centre (**Figure 9**). Étonnamment, les deux formes de cristaux correspondent au même composé **12** qui s'est avéré être également un dimère de cuivre de formulation  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_{0,4}\text{Cl}_{0,6}\}_2]\text{Cl}_{2,8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Par manque de temps, d'autres pistes n'ont pu être explorées.

### 2.1.5. Complexes de $\text{Cr}^{\text{III}}$ et ligand $\text{K}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2} \cdot (\text{THF})_2$ (13-16)

Forts de notre expérience accumulée avec ce ligand pour différents ions 3d, nous avons décidé d'étudier la réactivité dudit ligand avec un ion 3d de fort intérêt pour nos assemblages moléculaires, l'ion  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . L'obtention de brique moléculaire dicyanurée de

$\text{Cr}^{\text{III}}$  permet l'accès à des édifices moléculaires de type SCMs hétérométalliques aux propriétés remarquables<sup>[10,17,19]</sup>. L'obtention de cette brique dicyanido se fait en deux étapes<sup>[15,16]</sup>. La première étape consiste en la coordination du ligand pentadente sur un sel de chrome, généralement nitrate ou chlorure. Nous avons préféré le sel de chlorure au sel de nitrate pour occuper la position axiale du complexe intermédiaire afin d'éviter la formation d'oligomères de type –oxo lors de l'ajout de cyanures basiques. Lors de cette étape, le ligand est généralement déprotonné une fois, formant soit un complexe neutre avec deux ions chlorure en position apicale, soit un complexe monocationique avec un chlore et une molécule de solvant en position axiale ainsi qu'un ion chlorure pour compenser la charge. Après isolation de ce complexe intermédiaire, on effectue une substitution des positions apicales par des groupements cyanure.

Nous avons donc dans un premier temps effectué la synthèse du complexe intermédiaire dans le MeOH et, à notre surprise, le complexe ayant cristallisé par diffusion de vapeurs d'éther dans la solution mère s'est avéré être un complexe monocationique de formulation  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}302\text{NMe}_2})(\text{Cl})_2]\text{Cl}\cdot\text{MeOH}\cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (**13a**) avec un ligand neutre non déprotonné, deux chlores en position axiale et un ion chlorure compensant la charge. Il s'agit, à notre connaissance, du seul exemple de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  de géométrie PBP avec un ligand de type  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}302\text{R}}$  neutre. La formation de ce type de complexe est généralement considéré comme très défavorable, même en présence d'HCl concentré, comme le montrent Bazhenova et al.<sup>[15]</sup>. L'analyse par DRXP montrera cependant que, bien que majoritaire, le composé **13a** n'est pas la seule phase cristalline formée. Cela est par ailleurs confirmé par l'analyse élémentaire. Nous supposons qu'une deuxième espèce est formée lors de la réaction, correspondant au complexe neutre  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HL}^{\text{N}302\text{NMe}_2})\text{Cl}_2]$  (**13b**).

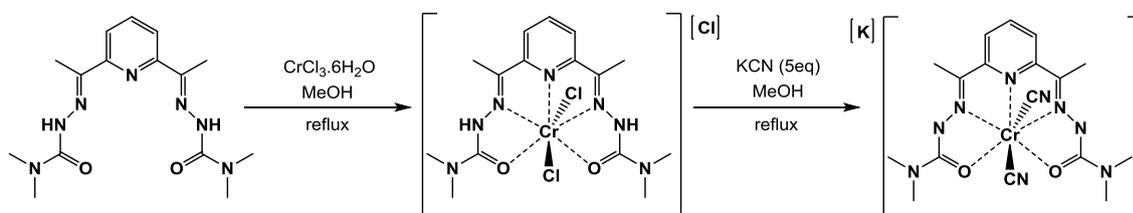


Figure 10. Schéma réactionnel pour la synthèse de  $\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}302\text{NMe}_2})(\text{CN})_2]$

Les deux formulations n'ont au final que peu d'importance pour l'étape suivante, si ce n'est pour la stœchiométrie des cyanures engagés. Il sera en effet nécessaire d'utiliser au moins 4 équivalents de cyanures pour permettre la déprotonation totale du ligand et la substitution des positions apicales comme représenté en **Figure 10**.

Lors de la synthèse du composé dicyanuré, le produit précipite lorsque  $R = \text{NH}_2$  tandis que pour  $R = \text{Ph}$ ,  $\text{PhOH}$ ,  $\text{PhCN}$  et  $\text{PhBr}$  une quantité variable de précipité jaune-marron non identifié est formé ; nous supposons qu'il s'agit d'oligomères de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  pontés par des groupements oxo ou cyanido. Dans le cas présent, avec  $R = \text{NMe}_2$ , seule une faible quantité de précipité incolore est récupéré en fin de réaction (supposément KCN et KCl). A partir de la solution, deux composés différents sont isolés en fonction du protocole de cristallisation (les synthèses ayant été effectuées dans des conditions identiques). Un composé est obtenu par diffusion d'éther dans la solution réactionnelle et l'autre par concentration de la solution et refroidissement à  $7^\circ\text{C}$  durant 24 h. En spectroscopie infrarouge, les bandes caractéristiques de CN apparaissent à  $2135\text{ cm}^{-1}$  et  $2128\text{ cm}^{-1}$  pour le premier et deuxième composé respectivement. Cela montre que les conditions de cristallisation de ces composés sont déterminantes pour la nature du composé obtenu. Il a également été remarqué que le composé présentant une bande CN à  $2135\text{ cm}^{-1}$  n'est pas soluble dans l'eau. Cela nous a amenés à penser qu'il pourrait s'agir d'un composé neutre avec soit un seul des azotes du ligand déprotonné, soit un seul CN coordiné sur le centre  $\text{Cr}^{\text{III}}$ .

Afin d'éviter la formation de plusieurs espèces possédant différents degrés de protonation du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}_3\text{O}_2\text{NMe}_2}$ , nous avons décidé de déprotonner le ligand *in-situ* avant complexation sur un sel de chrome anhydre.

Le ligand dianionique  $\text{K}_2\text{L}^{\text{N}_3\text{O}_2\text{NMe}_2} \cdot 2\text{THF}$  (**14**) est synthétisé à partir du ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}_3\text{O}_2\text{NMe}_2}$  et de deux équivalents de tert-butoxide de potassium (tBuOK) dans le THF anhydre. Le composé **14** a pu être isolé et caractérisé car il cristallise *in-situ* au bout de 30 minutes sous forme d'aiguilles jaune-orange. Les cristaux sont de qualité suffisante pour une analyse structurale par DRX sur monocristal. Cet intermédiaire a également été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  dans le  $d_6$ -DMSO (**Figure 11**). On observe la disparition des protons NH à 8.94 ppm ainsi qu'un effet de blindage de tous les signaux par rapport au ligand neutre et particulièrement ceux des protons aromatiques. D'autre part, l'absence

de signaux correspondant aux molécules de THF observées dans la structure DRX montre la nature volatile de ces dernières.

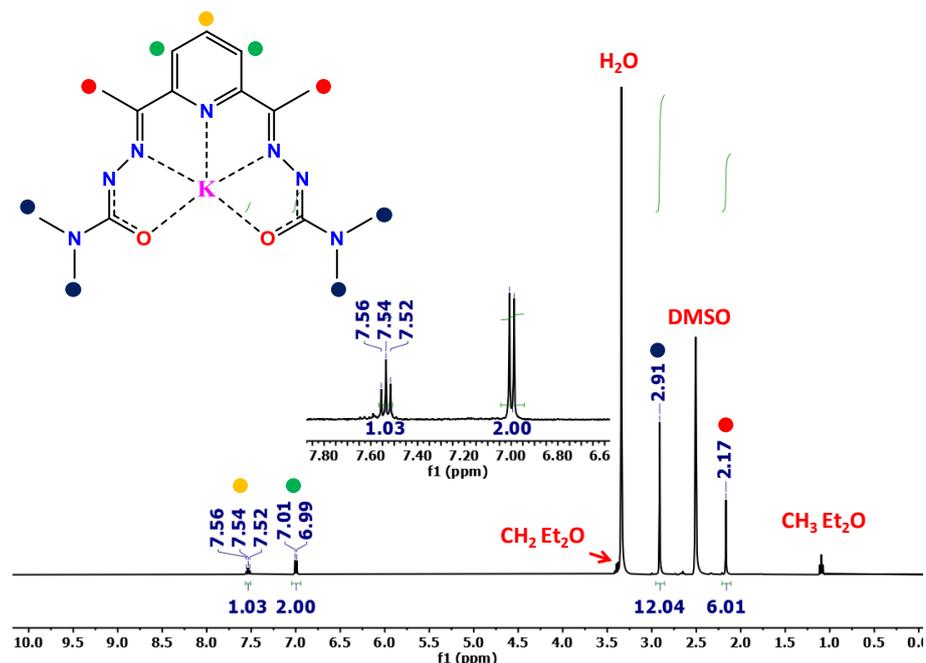


Figure 11. RMN<sup>1</sup>H du composé 14

Pour la réaction de **14** avec du Cr<sup>III</sup>, nous avons choisi d'utiliser un sel de chrome anhydre afin d'éviter toute reprotonation du ligand, cependant les sels de chlorure CrCl<sub>3</sub> anhydres sont connus pour leurs très mauvaises solubilités<sup>[27]</sup>. Pour résoudre ce problème, nous avons choisi de synthétiser un précurseur CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, partiellement soluble dans le THF, à partir d'une méthode décrite dans la littérature<sup>[28]</sup>.

Ainsi, le composé dicyanuré est synthétisé en une étape sans isoler les produits intermédiaires, comme décrit sur la **Figure 12**.

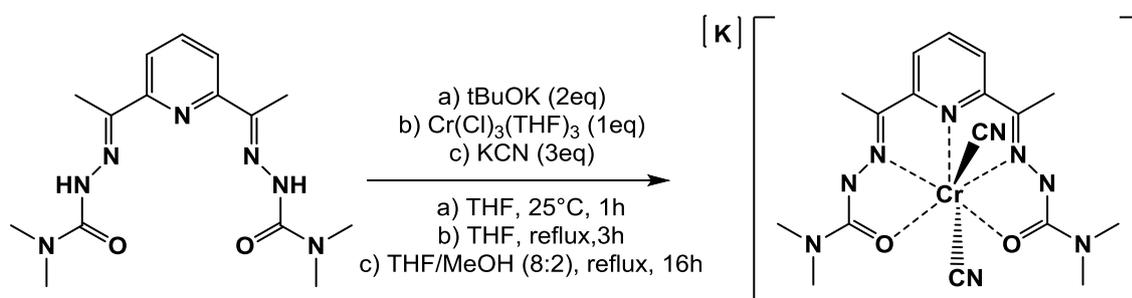
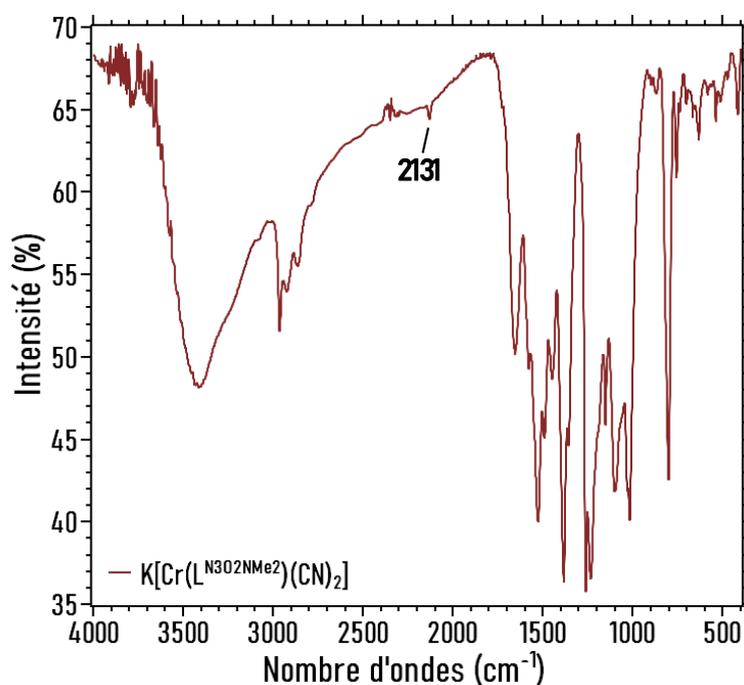


Figure 12. Synthèse "one-pot" de la brique de chrome dicyanido

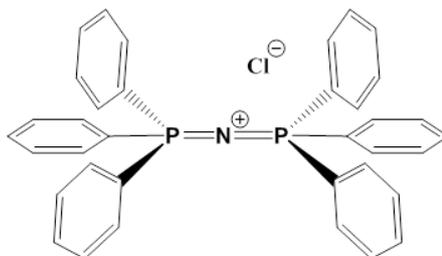
Pour cette synthèse "one-pot", le ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2}$  est déprotonné *in-situ* par addition de  $t\text{BuOK}$  dans le THF anhydre, colorant instantanément le milieu en jaune vif. L'addition de  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  forme une suspension orange sombre à reflux. L'addition d'un excès de KCN solubilisé dans un mélange THF/MeOH 8:2 entraîne la formation d'une suspension rouge sombre qui finit par se dissoudre à chaud. Après refroidissement, le complexe  $\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$  (**15**) reste soluble contrairement au composé  $\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NH}_2})(\text{CN})_2]$  et le précipité marron clair attribué à des oligomères lors de la synthèse des dérivés phényle n'est pas observé. Le composé obtenu après filtration à froid de la solution mère et concentration à sec du milieu présente une seule bande CN en IR à  $2131\text{ cm}^{-1}$ , confirmant l'absence de produits d'oligomérisation **Figure 13**.



**Figure 13.** Spectre IR du composé  $\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$  (**15**) et mise en évidence d'une unique bande CN caractéristique à  $2131\text{ cm}^{-1}$ .

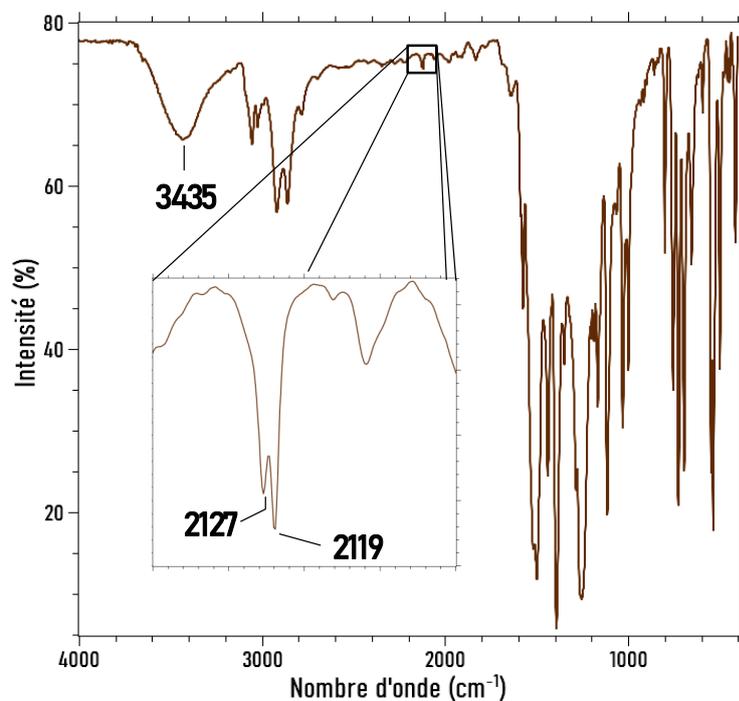
Les rendements restent pour le moment assez variables (45-90%) pour cette réaction en cours d'optimisation mais sont d'ores et déjà comparables, voire supérieurs à ceux de ses homologues de dérivés phényle.

Nous avons décidé d'effectuer un échange de cation pour remplacer le potassium par un cation organique afin d'augmenter la solubilité du complexe dans les solvants organiques tels que MeCN ou les solvants chlorés. Après plusieurs essais, le cation bis(triphenylphosphine)iminium (PNP) a été retenu pour former le complexe  $(\text{PNP})[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$  (**16**)



**Figure 14.** Représentation schématique du chlorure de bis(triphenylphosphine)iminium (PNP-Cl)

Ce très gros cation organique, représenté en **Figure 14**, a pour avantage de faire totalement précipiter le composé dans l'eau et de le rendre très soluble dans divers solvants organiques (alcools, solvants chlorés et acétonitrile notamment). Comme le montre l'analyse par DRXP, la même phase est observée que ce composé soit cristallisé dans l'acétonitrile ou le chloroforme par diffusion de vapeurs d'éther.



**Figure 11.** Spectre IR du composé  $(\text{PNP})[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$  ; Insert : Zoom sur le dédoublement de la bande CN

Il est à noter que, bien qu'absent dans la structure obtenue par DRX sur monocristal, le spectre IR (**Figure 11**) ainsi que l'analyse élémentaire (**Tableau 2**) révèlent la présence systématique, vérifiée sur plusieurs lots, d'une molécule d'eau. Par ailleurs, un dédoublement de la bande CN a été observé sur tous les lots à 2127 et 2119  $\text{cm}^{-1}$ .

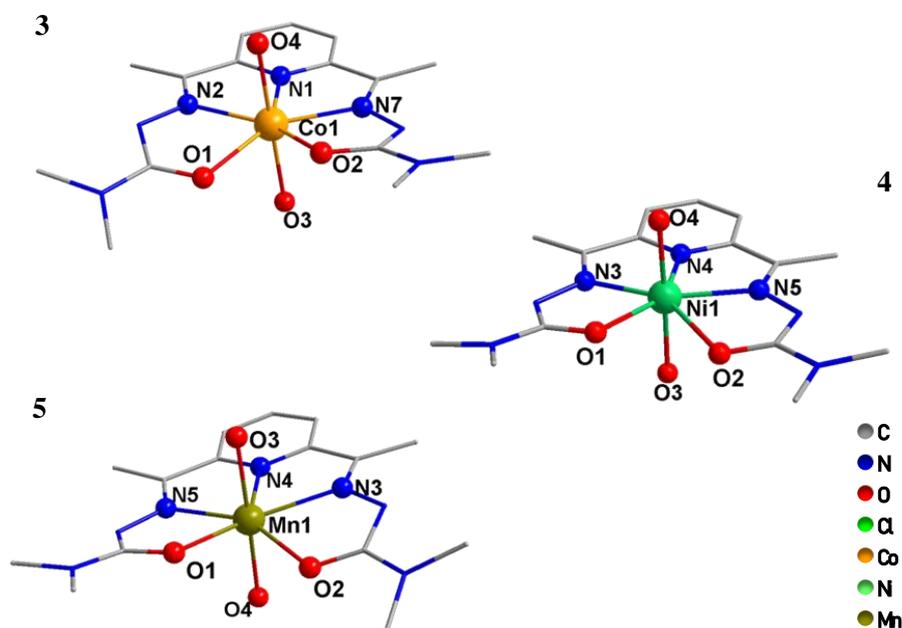
**Tableau 2.** Analyse CHN du composé  $[\text{PNP}][\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$

%	C	H	N
Calculé à partir de la structure	65.36	5.28	14.38
Calculé + 1 $\text{H}_2\text{O}$	64.17	5.39	14.12
Expérimental	64.12	5.24	14.06

## 2.2. Structures cristallines

Les structures des composés **3-16** ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal et résolues par Carine Duhayon. Les données cristallographiques des composés **3-16** sont rapportées en **Annexe 5** et **Annexe 7**. Les cristaux ont été formés selon des conditions décrites dans la partie expérimentale.

### 2.2.1. Complexes de $\text{Co}^{\text{II}}$ , $\text{Ni}^{\text{II}}$ et $\text{Mn}^{\text{II}}$ (3-5)



**Figure 15.** Structure moléculaire de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**3**),  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**4**),  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (**5**)

**Description générale :** Les complexes **3-5** constituent le premier groupe de cette nouvelle famille de composés ; ils cristallisent dans les groupes d'espaces

orthorhombiques  $Pbca$  pour **3** et **5** et monoclinique  $P2_1/n$  pour **4**. Leur structure correspond à un centre  $M^{2+}$  (**3** : Co ; **4** : Ni ; **5** : Mn) heptacoordiné de géométrie PBP légèrement déformée. Le plan équatorial est constitué de trois atomes N et deux atomes O du ligand pentadente  $H_2L^{N3O2NMe2}$  tandis que les positions apicales sont occupées par deux molécules d' $H_2O$ , comme représentés en **Figure 15**. Les composés **3-5** sont dicationiques et leur charge est compensée par deux molécules de perchlorates ( $ClO_4^-$ ).

**Mesures d'angles et longueurs de liaison :** Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des composés **3-5** sont renseignées dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles O-M-O de l'axe apical (°) pour les composés **3-5**

<b>3</b>		<b>4</b>		<b>5</b>	
<b>Co1-N2</b>	2.190	<b>Ni1-N3</b>	2.092	<b>Mn1-N5</b>	2.289
<b>Co1-N1</b>	2.184	<b>Ni1-N4</b>	2.023	<b>Mn1-N4</b>	2.289
<b>Co1-N7</b>	2.186	<b>Ni1-N5</b>	2.187	<b>Mn1-N3</b>	2.296
<b>Co1-O1</b>	2.188	<b>Ni1-O1</b>	2.247	<b>Mn1-O1</b>	2.192
<b>Co1-O2</b>	2.144	<b>Ni1-O2</b>	2.511	<b>Mn1-O2</b>	2.222
<b>Co1-O3</b>	2.158	<b>Ni1-O3</b>	2.042	<b>Mn1-O4</b>	2.235
<b>Co1-O4</b>	2.151	<b>Ni1-O4</b>	2.057	<b>Mn1-O3</b>	2.215
<b>O3-Co1-O4</b>	176.46	<b>O3-Ni1-O4</b>	173.69	<b>O4-Mn1-O3</b>	178.60

Les angles des liaisons apicales O-M-O sont proches de la linéarité : 176.46°, 173.69° et 178.60° pour **3-5** respectivement. Les distances  $M \cdots M$  intermoléculaires les plus courtes sont de 8.41, 8.50 et 8.39 Å pour **3-5** respectivement.

**Mesures SHAPE :** Les déformations des polyèdres de coordination des composés **3-5** par rapport à la géométrie PBP idéale ont été calculées par le biais du programme SHAPE<sup>[29,30]</sup>. Ces valeurs obtenues pour un mode de coordination ML7 sont comparées avec celles du plan équatorial (ML5) pour rationaliser les déformations observées au sein de ces complexes (**Tableau 4**).

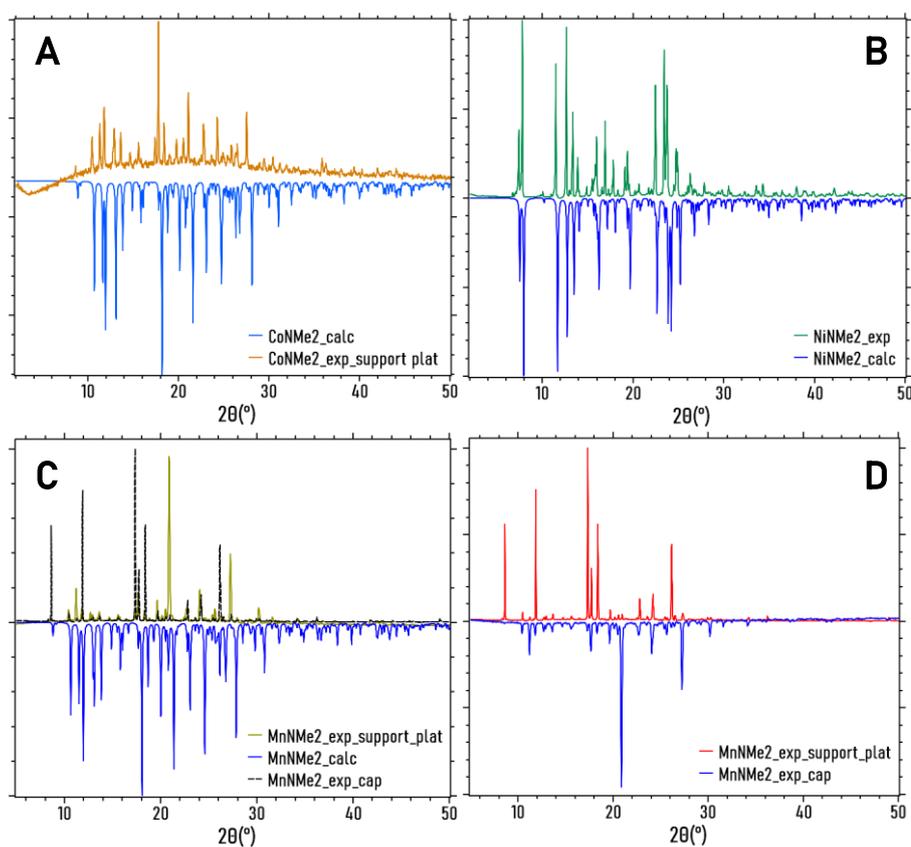
**Tableau 4.** Valeurs CShM des composés **3-5** pour les géométries bipyramide pentagonale de coordination 7 (PBP-7) et pentagonale plan de coordination 5 (PP-5).

SHAPE (CShMs)	PBP-7	PP-5
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{ClO}_4$	<b>0.736</b>	<b>0.910</b>
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{ClO}_4$	<b>0.466</b>	<b>0.386</b>
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{ClO}_4$	<b>1.007</b>	<b>1.267</b>

Les valeurs CShM relatives à la déviation de la géométrie bipyramide pentagonale idéale pour **3-5** sont 0.736, 0.466 et 1.007 respectivement. Ces valeurs indiquent de légères déformations du polyèdre de coordination par rapport à la géométrie idéale. Ces déformations sont caractéristiques des ions 3d coordonnés à des ligands pentadente de type “ouverts” flexibles. Il est intéressant de remarquer que le complexe Ni (**4**), qui possède une liaison nickel-oxygène allongée (Ni1-O2 : 2.511 Å) comme observé pour ses homologues heptacoordinés<sup>[13,26,31–34]</sup>, est celui qui présente la géométrie la plus proche de la PBP idéale des trois composés. Cela peut s'expliquer par le fait que les composés Co (**3**) et Mn (**5**) présentent tous deux une forte déformation dans le plan équatorial au niveau des groupements carbonyle avec un orienté vers le haut et l'autre vers le bas. Cela se traduit par une différence d'autant plus marquée des valeurs CShM du plan équatorial pentagonal plan (PP-5) pour **3-5** avec 0.910, 0.386 et 1.267 respectivement (**Tableau 4**). Ainsi, lorsque l'on compare les composés **3-5** avec d'autres composés de formulation générale  $[\text{M}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{R}})\text{XY}]\text{Z}$ , on remarque que les composés du  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Mn}^{\text{II}}$  possèdent des liaisons métal-ligand parmi les plus courtes, ce qui a pour conséquence des distorsions par rapport à la géométrie PBP idéale plus élevées (**Annexe 9** et **Annexe 11**). A l'inverse, on retrouve des déformations similaires à ces homologues chez le composé du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  pour lequel les distances M-O sont élevées (**Annexe 10**).

**Diffraction des rayons X sur poudre :** La pureté de la phase cristalline des composés **3-5** a été systématiquement contrôlée en Diffraction des Rayons X sur Poudre (DRXP). Les résultats sont présentés en **Figure 16**. Les composés présentent systématiquement de légers décalages des pics entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux. Ces décalages sont attribués à la différence de température entre la structure obtenue sur monocristal à 100 K et la mesure sur poudre effectuée à 298 K. De plus, de grandes différences d'intensité des pics sont parfois observées. C'est particulièrement le cas pour le composé Mn (**5**) (**Figure 16C** et **16D**). Ces différences d'intensité s'expliquent par des phénomènes d'orientation préférentielle lors de la mesure et, à la différence des

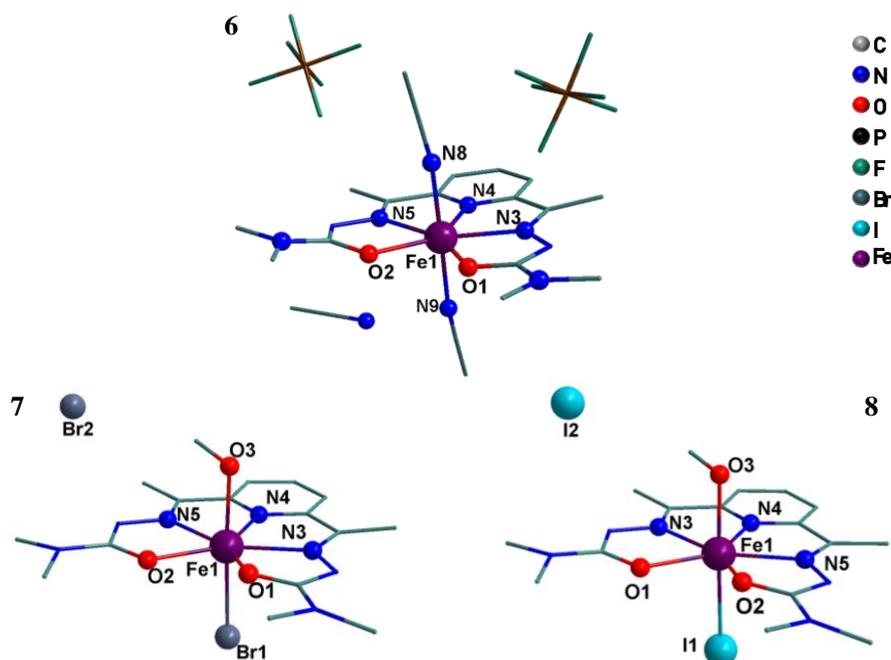
composés Co (**3**) et Ni (**4**) qui cristallisent sous forme de bâtonnets ou blocs, le composé Mn (**5**) cristallise sous forme de longues aiguilles fines. Cette orientation préférentielle est aisément observable **Figure 16D** pour lequel nous comparons deux mesures expérimentales pour lesquels le conditionnement de l'échantillon influe fortement sur cette orientation. Dans un cas, nous avons un porte-échantillon sur lequel la poudre cristalline est répartie à plat, favorisant un alignement horizontal des aiguilles. Dans l'autre, nous avons un porte-échantillon dans lequel la poudre cristalline est insérée verticalement dans un capillaire contenant une solution. On peut alors imaginer facilement que les aiguilles s'orientent verticalement pendant leur chute pour minimiser les forces de frottements. Ainsi, nous observons le même diffractogramme mais pour lequel l'intensité relative des pics est très différente.



**Figure 16.** (A) : Diffractogramme expérimental (orange) versus calculé (bleu) du complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ; (B) : Diffractogramme expérimental (vert) versus calculé (bleu) du complexe  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ; (C) : Diffractogramme expérimental support plat (jaune)+ capillaire (jaune pointillé) versus calculé (bleu) du complexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ; (D): Diffractogramme expérimental capillaire (rouge) versus support plat (bleu) du complexe  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

### 2.2.2. Complexes de Fe<sup>II</sup> (6-8)

**Description générale :** Les complexes de Fe<sup>II</sup> **6-8** cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$ . Leur structure correspond à celle d'un centre Fe<sup>2+</sup> heptacoordiné de géométrie PBP légèrement déformée. Le plan équatorial est constitué de trois atomes N et deux atomes O du ligand pentadente H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup> tandis que les positions apicales sont occupées par différents ligands (MeCN (**6**), MeOH/Br (**7**) et MeOH/I (**8**)). De plus, une molécule de MeCN co-cristallise avec le composé **6**. Le composé **6** est dicationique et sa charge est compensée par deux anions hexafluorophosphate (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) tandis que les composés **7** et **8** sont monocationiques et leur charge est compensée par un ion bromure et iodure respectivement comme représenté en **Figure 17**.



**Figure 17.** Structure moléculaire de  $[Fe(H_2L^{N3O2NMe2})(MeCN)_2](PF_6)_2$  (**6**),  $[Fe(H_2L^{N3O2NMe2})(MeOH)Br]Br$  (**7**) et  $[Fe(H_2L^{N3O2NMe2})(MeOH)I]I$  (**8**)

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons :** Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des composés **6-8** sont renseignées dans le **Tableau 5**. Les angles des liaisons apicales X-M-X sont proches de la linéarité : 176.10, 175.69 et 176.33° pour **6-8** respectivement. Les distances M...M intermoléculaires les plus courtes sont de 10.290, 9.684 et 9.951 Å pour **6-8** respectivement.

**Tableau 5.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles X-M-X de l'axe apical (°) pour les composés **6-8**

<b>6</b>		<b>7</b>		<b>8</b>	
<b>Fe1-N5</b>	2.243	<b>Fe1-N5</b>	2.224	<b>Fe1-N3</b>	2.229
<b>Fe1-N4</b>	2.216	<b>Fe1-N4</b>	2.202	<b>Fe1-N4</b>	2.197
<b>Fe1-N3</b>	2.232	<b>Fe1-N3</b>	2.232	<b>Fe1-N5</b>	2.228
<b>Fe1-O2</b>	2.165	<b>Fe1-O2</b>	2.223	<b>Fe1-O1</b>	2.206
<b>Fe1-O1</b>	2.145	<b>Fe1-O1</b>	2.102	<b>Fe1-O2</b>	2.108
<b>Fe1-N8</b>	2.155	<b>Fe1-Br1</b>	2.677	<b>Fe1-I1</b>	2.881
<b>Fe1-N9</b>	2.195	<b>Fe1-O3</b>	2.190	<b>Fe1-O3</b>	2.206
<b>N8-Fe1-N9</b>	176.10	<b>Br1-Fe1-O4</b>	175.69	<b>I1-Fe1-O3</b>	176.33

**Mesures SHAPE :** Les composés **6-8** ont tous les trois un ion métallique dont la sphère de coordination heptacoordiné est de géométrie PBP. Les déviations par rapport à la géométrie idéale ont également été calculées avec le logiciel SHAPE. Les valeurs CShM des composés **6-8** pour la géométrie PBP-7 sont 0.164, 0.792 et 1.237 respectivement. Ces faibles valeurs confirment que ces composés adoptent une géométrie PBP. Les valeurs croissantes de **6** à **8** s'expliquent par une augmentation de la longueur de liaison apicale indiquée en Å ( $\text{Fe1-N8} = 2.155$  (**6**) <  $\text{Fe1-Br1} = 2.677$  (**7**) <  $\text{Fe1-I1} = 2.881$  (**8**)) due à l'augmentation des rayons atomiques (N<Br<I) et non à cause d'une déformation du plan équatorial comme le montrent les valeurs CShM pour la géométrie PP-5 rassemblées dans le **Tableau 6**.

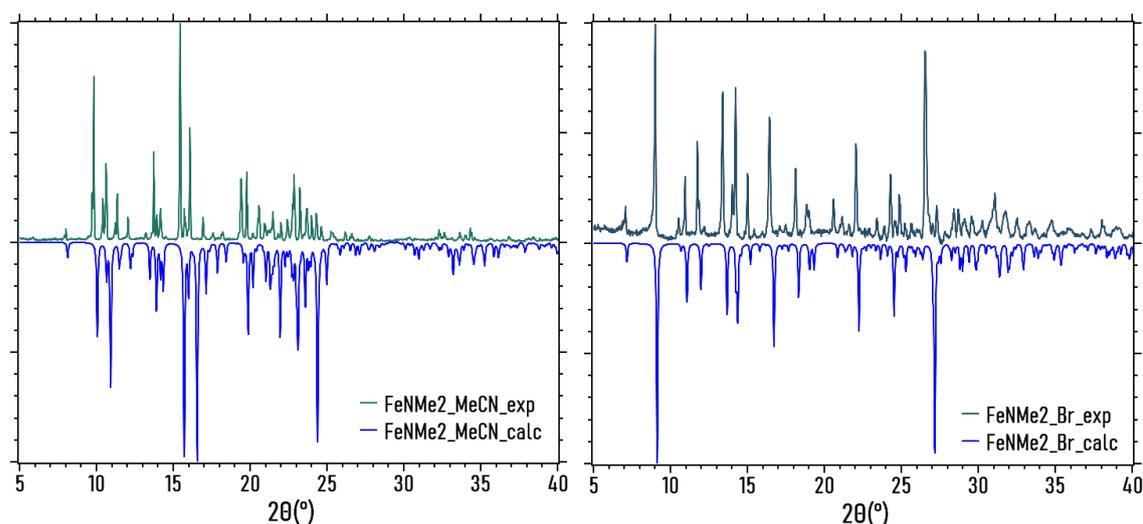
**Tableau 6.** Valeurs CShM déterminées par analyse SHAPE des composés **6-8** pour les géométries PBP-7 et PP-5

SHAPE (CShM)	PBP-7	PP-5
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeCN})_2]2\text{PF}_6$	<b>0.164</b>	<b>0.125</b>
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeOH})(\text{Br})]\text{Br}$	<b>0.792</b>	<b>0.217</b>
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeOH})(\text{I})]\text{I}$	<b>1.237</b>	<b>0.212</b>

Ces valeurs sont de 0.125, 0.217 et 0.212 pour **6-8** respectivement, indiquant une coordination proche de la géométrie idéale dans le plan équatorial. Cette tendance a déjà été observée lors de travaux précédents effectués dans notre équipe<sup>[19]</sup>. La symétrie du plan équatorial joue un rôle important dans l'anisotropie des composés du fer

heptacoordinés de géométrie PBP. En effet, une haute symétrie a pour incidence de limiter la levée de dégénérescence des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  de la molécule et conduit à des anisotropies magnétiques élevées<sup>[12]</sup>.

**Diffraction des rayons X sur poudre :** La pureté de la phase cristalline des composés **6** et **7** a été contrôlée en DRXP (le composé **8** est en attente d'analyse). Les résultats sont présentés en **Figure 18**. On observe une nouvelle fois un léger décalage des pics dû à la différence de température entre les deux mesures comme expliqué précédemment. On remarque cependant que les phénomènes d'orientation préférentielle sont beaucoup plus faibles sur ces composés. Ces données confirment la présence d'une seule phase cristalline pure. Cette information, combinée à l'analyse élémentaire nous permet de valider la pureté de ces composés.



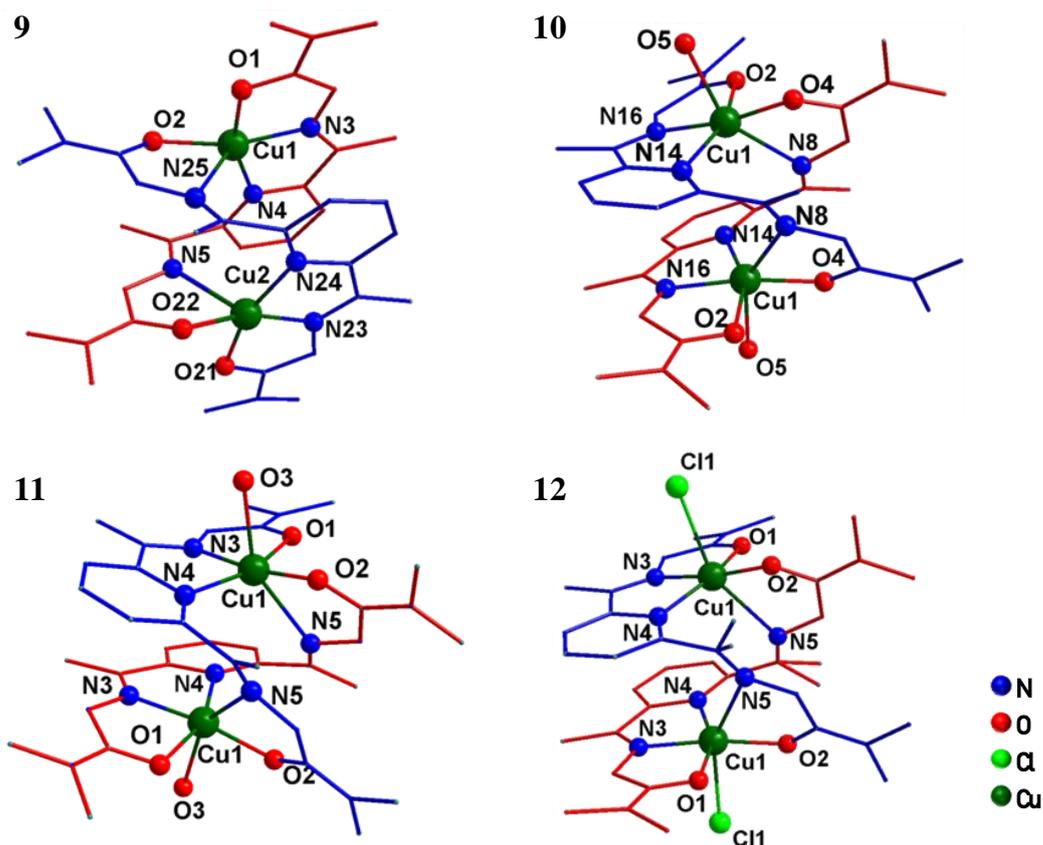
**Figure 18.** Diffractogramme expérimental versus calculé des composés **6** et **7**

### 2.2.3. Complexes de Cu<sup>II</sup> (9-12)

**Description générale :** Les composés **9-12** consistent en complexes binucléaires formés de deux centres Cu et deux ligands interconnectés comme représentés sur la **Figure 19**.

Le composé **9** de formulation  $[\{Cu(HL^{N^3O_2NMe_2})\}_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$  cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/n$  sous la forme d'un dimère avec deux centres Cu distincts pentacoordinés de géométrie pyramide à base carré déformée. La sphère de coordination du Cu est occupée par deux ligands mono-anioniques  $[HL^{N^3O_2NMe_2}]^-$ , le premier occupant trois positions de la base carré avec un mode de coordination  $N_2O$  tandis que le second complète la base et occupe la pointe de la pyramide avec un mode

de coordination NO. Chaque ligand est déprotonné une fois comme le suggère la différence entre les angles  $N3\widehat{N}2C3 = 106.92^\circ$  vs  $N5\widehat{N}6C13 = 113.33^\circ$ .<sup>[35]</sup> Le composé **9** est donc un dimère dicationique dont la charge est compensée par un  $\text{ClO}_4^-$  d'occupation 1 et deux  $\text{ClO}_4^-$  désordonnés d'occupation 0.5 chacun. Deux molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  d'occupation 0.5 chacune complètent la seconde sphère de coordination du composé.



**Figure 19.** Structure moléculaire de  $[\{\text{Cu}(\text{HL}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})\}_2]^{2+}$  (**9**) ;  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{4+}$  (**10**) et (**11**) ;  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_{0,4}\text{Cl}_{0,6}\}_2]^{2,8+}$  (**12**). Les molécules de solvants, anions et atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. Les deux ligands au sein d'un dimère sont différenciés en **rouge** et **bleu**.

Le composé **10** de formulation  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $I_2/a$  sous la forme d'un dimère avec deux centres Cu identiques hexacoordinés de géométrie octaédrique déformée. Sa sphère de coordination similaire à celle du composé **9**, avec un ligand  $\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2}$  occupant trois positions de la base carré avec un mode de coordination  $\text{N}_2\text{O}$  tandis que le second complète la base et occupe la pointe de la pyramide avec un mode de coordination NO. La différence étant qu'une position apicale supplémentaire est occupée par une molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  pour compléter la sphère de coordination de géométrie octaédrique. Il est

intéressant de remarquer que les deux ligands sont cette fois neutres avec des angles  $N16\widehat{N10}C25$  et  $N8\widehat{N15}C28$  de  $112.45$  et  $114.74^\circ$  en accord avec la forme N-H de ce fragment. Le complexe **10** est donc tétracationique et sa charge est compensée par quatre anions  $\text{ClO}_4^-$ . Six molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  complètent l'unité asymétrique du composé.

Le composé **11** de formulation  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})\}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  est quasiment identique au composé **10**, à la différence près qu'un  $\text{ClO}_4^-$  est désordonné sur deux positions d'occupation 0.5 ainsi que le fait de n'avoir que 5 molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  et non 6.

Le composé **12** de formulation  $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_{0,4}\text{Cl}_{0,6}\}_2]\text{Cl}_{2,8} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s'organise de façon similaire à **10** et **11**, avec deux centres Cu identiques. Le ligand est neutre. Un groupement méthyle du motif DAP est désordonné. Une des positions apicales des Cu est occupée partiellement par un chlore d'occupation 0.6 et une molécule d'eau d'occupation 0.4. La charge de chaque Cu est compensée par un chlorure libre d'occupation 0.4 plus un autre d'occupation 1. Une molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  complète la seconde sphère de coordination de chaque Cu de **12**.

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons :** Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des composés **9-12** sont renseignées dans le **Tableau 7**. Les angles des liaisons apicales X-M-X des composés **10-12** sont fortement déformés par rapport à la géométrie idéale avec  $150.69$ ,  $150.83$  et  $154.08^\circ$  ( $152.65^\circ$  pour O6 d'occupation 0.4) respectivement.

*Tableau 7. Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles X-M-X de l'axe apical (°) pour les composés 9-12*

9		10		11		12	
Cu1-N3	1.924	Cu1-N14	2.079	Cu1-N3	1.954	Cu1-N3	1.953
Cu1-N4	2.043	Cu1-N16	1.963	Cu1-N4	2.070	Cu1-N4	2.075
Cu1-N25	2.304	Cu1-O2	2.017	Cu1-O2	1.940	Cu1-O2	1.921
Cu1-O2	1.968	Cu1-O1	1.943	Cu1-O1	2.014	Cu1-O1	2.035
Cu1-O1	1.988	Cu1-O5	2.321	Cu1-O3	2.333	Cu1-O6	2.267
Cu2-N5	2.292	Cu1-N8	2.456	Cu1-N5	2.450	Cu1-Cl1	2.657
Cu2-N24	2.051	O5-Cu1-N8	150.69	O5-Cu1-N8	150.83	Cu1-N5	2.445
Cu2-N23	1.922					N5-Cu1-Cl1	154.08
Cu2-O21	2.019					N5-Cu1-O6	152.65
Cu2-O22	1.974						

De la même façon pour **9**, l'angle des atomes du plan avec le sommet de la pyramide varie entre 73.75 et 123.65° au lieu des 90° pour une pyramide à base carré idéale. Les distances M...M intramoléculaires sont de 4.110, 3.898, 4.318 et 3.904 Å pour **9-12** respectivement, tandis que les distances M...M intermoléculaires les plus courtes sont de 4.451, 7.864, 8.025 et 7.855 respectivement.

**Mesures SHAPE :** Une analyse SHAPE a été réalisée sur les composés pour déterminer la géométrie idéale la plus proche. Les résultats sont rapportés en **Tableau 8**. Les deux centres Cu1 et Cu2 du composé **9** sont pentacoordinés et ont donc été comparés aux modes de coordination ML5 tels que **PP-5** : Pentagonal Plan ; **vOC-5** : Octaédrique vacant ; **TBPY-5** : Bipyramide Trigonale ; **SPY-5** : Pyramide à base carrée ; **JTPBY-5** : Bipyramide Trigonal de Johnson. Les valeurs CShM les plus faibles sont 5.637 et 5.377 pour une géométrie SPY-5 pour Cu1 et Cu2 respectivement, indiquant une forte déformation par rapport à la géométrie pyramide à base carrée idéale.

Pour les composés **10-12**, les valeurs les plus faibles sont de 5.425, 5.009 et 5.439 respectivement pour la géométrie OC-6, confirmant une géométrie octaédrique fortement déformée.

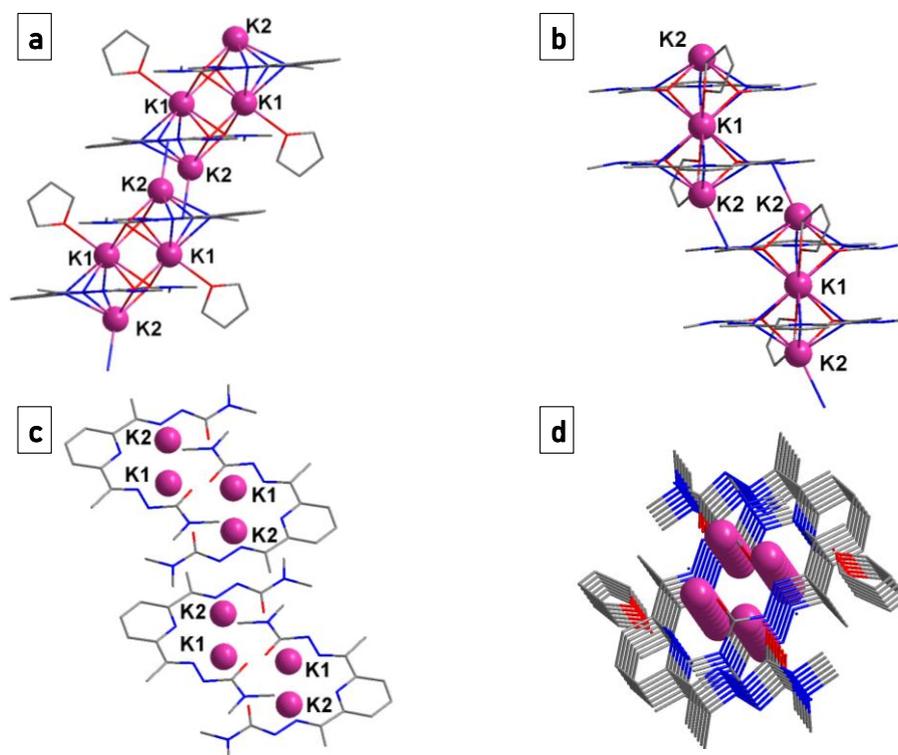
**Tableau 8.** Valeurs CShMs déterminées par analyse SHAPE des composés **9-12** pour les géométries ML5 et ML6

ML5	PP-5	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	JTPBY-5
<b>9_Cu1</b>	18.720	<b>5.912</b>	8.487	<b>5.637</b>	10.712
<b>9_Cu2</b>	18.623	<b>5.801</b>	8.625	<b>5.377</b>	10.704
ML6	HP-6	PPY-6	OC-6	TPR-6	JPPY-6
<b>10</b>	28.164	18.243	<b>5.425</b>	11.808	22.122
<b>11</b>	30.225	19.462	<b>5.009</b>	11.546	23.259
<b>12</b>	27.910	18.239	<b>5.439</b>	11.815	22.163

#### 2.2.4. Sel de potassium de la forme dianionique du Ligand : $K_2L^{N3O2NMe2}$ (**14**)

**Description générale :** Le composé **14**, de formulation  $K_2L^{N3O2NMe2} \cdot (THF)_2$ , cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P-1* sous la forme d'un assemblage de type polymère de coordination, représenté en **Figure 20**. Chaque ligand dianionique est pris en sandwich par deux ions potassium. Les potassiums de **14** ne sont pas équivalents. K1 est lié à deux ligands selon un mode de coordination N3O2+O2 et une molécule de THF complète sa

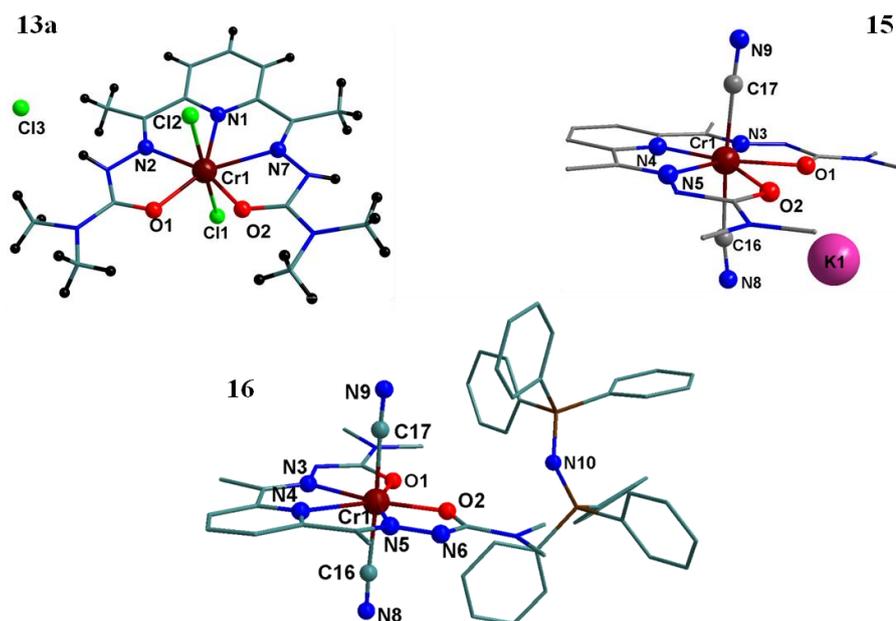
sphère de coordination pour un nombre de coordination total de 8. K2 est lié à deux ligands selon un mode de coordination N3O2+N pour un nombre de coordination total de 6. Une molécule de THF libre complète l'unité moléculaire.



**Figure 20.** Différentes vues de l'assemblage moléculaire de  $K_2L^{N3O2NMe2}$  au sein du cristal. Vue selon  $x$  (a) et selon  $y$  (b), vue selon  $xz$  (c) et vue de l'empilement moléculaire (d). Les vues (c) et (d) sont représentées sans liaisons K-O et K-N et sans molécules de THF pour plus de clarté.

### 2.2.5. Complexes de $Cr^{III}$ (13a, 15 et 16)

**Description générale :** Les complexes  $[Cr(H_2L^{N3O2NMe2})Cl_2]Cl$  (**13a**),  $K[Cr(L^{N3O2NMe2})(CN)_2]$  (**15**) et  $PNP[Cr(L^{N3O2NMe2})(CN)_2]$  (**16**) représentés en **Figure 21** cristallisent dans le groupe d'espace triclinique  $P-1$ . Leur structure correspond à celle d'un centre  $Cr^{III}$  heptacoordiné de géométrie PBP légèrement déformée. Le plan équatorial est constitué de trois atomes N et deux atomes O du ligand pentadente neutre  $H_2L^{N3O2NMe2}$  (**13a**) ou dianionique  $[L^{N3O2NMe2}]^{2-}$  (**15**) et (**16**) tandis que les positions apicales sont occupées par deux groupements chlorure (**13a**) ou cyanido (**15**) et (**16**). Le composé (**13a**) est monocationique et sa charge est compensée par un ion chlorure tandis que les composés (**15**) et (**16**) sont monoanioniques et leur charge est compensée par un ion potassium et bis(triphenylphosphine)iminium respectivement.



**Figure 21.** Structure moléculaire de  $[Cr(H_2L^{N3O2NMe_2})Cl_2]Cl$  (**13a**),  $K[Cr(L^{N3O2NMe_2})(CN)_2]$  (**15**),  $PNP[Cr(L^{N3O2NMe_2})(CN)_2]$  (**16**). Les atomes d'hydrogène du complexe **13a** sont mis en évidence pour souligner la neutralité du ligand

**Mesures d'angles et longueurs de liaisons :** Les longueurs de liaison métal-ligand de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination sont renseignées dans le **Tableau 9**. Les angles des liaisons apicales X-M-X sont proches de la linéarité : 173.62°, 176.05° et 176.09° pour **13a**, **15** et **16** respectivement. Les distances M...M intermoléculaires les plus courtes sont de 9.342, 9.206 et 12.961 Å pour **13a**, **15** et **16** respectivement.

**Tableau 9.** Longueurs de liaisons de la première sphère de coordination (Å) et angles X-M-X de l'axe apical (°) pour les composés **13a**, **15** et **16**

13a		15		16	
Cr1-N3	2.066	Cr1-N2	2.173	Cr1-N5	2.203
Cr1-N4	2.025	Cr1-N1	2.347	Cr1-N4	2.405
Cr1-N5	2.147	Cr1-N7	2.287	Cr1-N3	2.264
Cr1-O2	2.466	Cr1-O2	2.010	Cr1-O1	1.978
Cr1-O1	2.127	Cr1-O1	1.990	Cr1-O2	1.972
Cr1-C16	2.101	Cr1-Cl2	2.314	Cr1-C17	2.093
Cr1-C17	2.049	Cr1-Cl1	2.316	Cr1-C16	2.108
C16-Cr1-C17	173.62	Cl2-Cr1-Cl1	176.05	C17-Cr1-C16	176.09

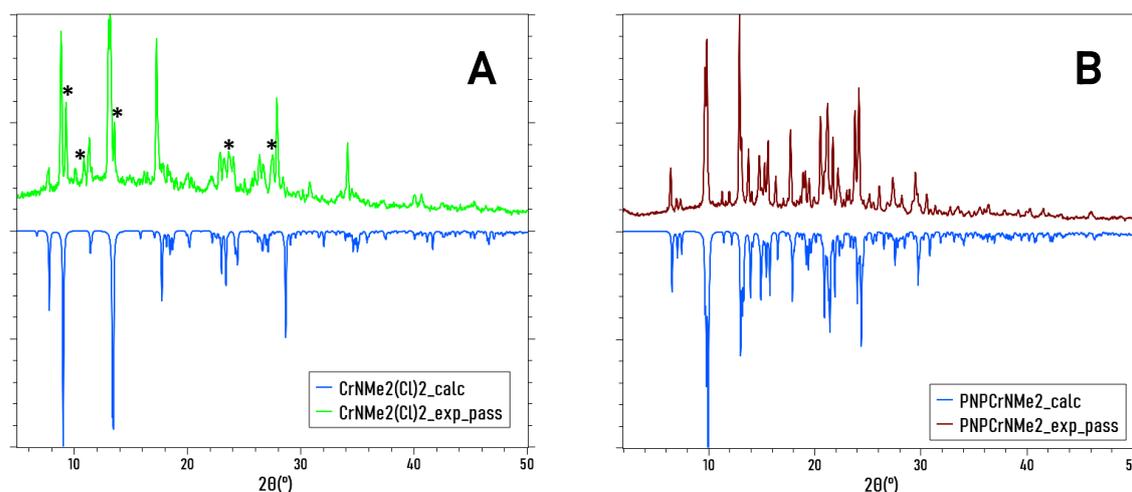
**Mesures SHAPE :** Les complexes **13a**, **15** et **16** ont tous les trois un ion métallique heptacoordiné de géométrie PBP. Les déviations par rapport à la géométrie idéale ont également été calculées avec le logiciel SHAPE et les valeurs CShM pour les

géométries PBP-7 et PP-5 (plan équatorial) sont rapportées en **Tableau 10**. Pour la géométrie PBP-7, ces valeurs sont 0.358, 0.261 et 0.330 respectivement tandis que pour la géométrie PP-5, ces valeurs sont 0.247, 0.270 et 0.290 respectivement. Ces faibles valeurs confirment que ces composés adoptent une géométrie PBP et que le plan équatorial est faiblement déformé et proche de pentagone plan idéal.

**Tableau 10.** Valeurs CShMs déterminées par analyse SHAPE des composés 13a, 15 et 16 pour les géométries PBP-7 et PP-5

SHAPE (CShMs)	PBP-7	PP-5
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{Cl})_2][\text{Cl}]$	<b>0.358</b>	<b>0.247</b>
$\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$	<b>0.261</b>	<b>0.270</b>
$[\text{PNP}][\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$	<b>0.330</b>	<b>0.290</b>

**Diffraction des rayons X sur poudre :** La pureté de la phase cristalline du composé intermédiaire **13a** et du composé final de la synthèse one-pot **16** a été contrôlée en DRXP, les résultats sont présentés **Figure 22**.



**Figure 22.** (A) : Diffractogramme expérimental (vert) versus calculé (bleu) du complexe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{Cl})_2][\text{Cl}]$  mettant en évidence une phase inconnue (\*) ; (B) : Diffractogramme expérimental (Marron) versus calculé (bleu) du complexe  $[\text{PNP}][\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$ .

La pureté du composé **15** n'a pas pu être évaluée par manque de composé. On observe pour **13a** que la phase identifiée par analyse structurale est majoritaire mais qu'une autre phase minoritaire est présente. C'est pourquoi nous avons choisi de faire la distinction entre **13a** et **13b**. Nous supposons que **13b** est le complexe neutre de formulation  $[\text{Cr}(\text{HL}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})\text{Cl}_2]$  possédant un ligand monodéprotoné, similaire à ce qui est

habituellement observé pour les autres groupements R du ligand pentadente<sup>[15,16]</sup>. Les diffractogrammes calculé et expérimental du complexe **16** coïncident parfaitement, indiquant que le produit de la synthèse correspond à une seule phase cristalline.

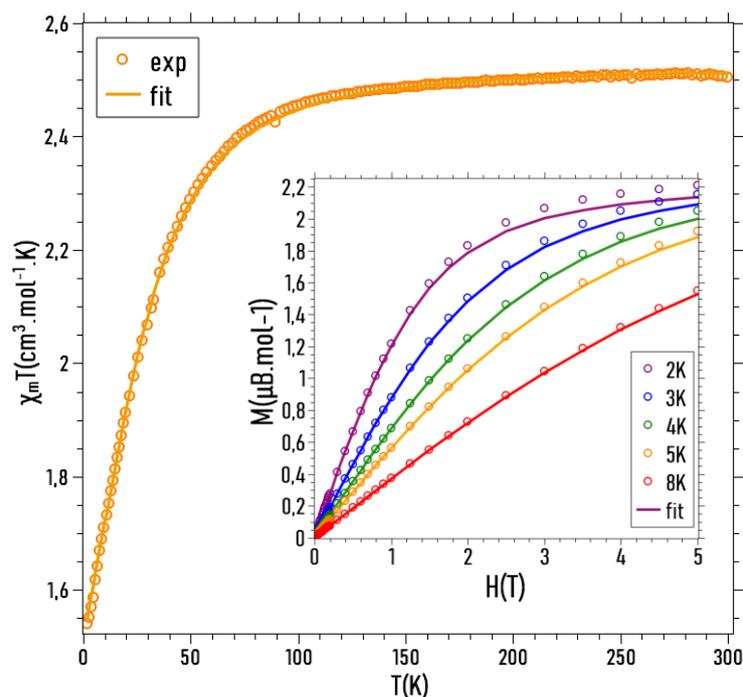
### 2.3. Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des complexes **3-8** et **16** a été systématiquement réalisée sur des poudres cristallines fraîchement isolées dont la pureté a été préalablement contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre et analyse élémentaire. Les échantillons ont été mélangés à de la graisse afin de bloquer un effet d'alignement causé par l'application d'un champ magnétique. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire a été mesurée entre 300 et 2 K avec un champ appliqué de 0.1 T (1 kOe) et l'aimantation en fonction du champ magnétique a été mesurée à 2, 3, 4, 5 et 8 K pour des champs allant jusqu'à 5 T. Des mesures de susceptibilité AC ont été effectuées afin de sonder la présence de phénomène de relaxation lente de l'aimantation entre 20 et 2 K.

#### 2.3.1. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**3**)

La dépendance en température de la susceptibilité magnétique molaire,  $\chi_M$ , du complexe **3** ainsi que la dépendance en champ de son aimantation entre 8 et 2 K sont représentées en tant que  $\chi_M T = f(T)$  et  $M = f(H)$  en **Figure 23**. La valeur de  $\chi_M T$  à 300 K pour **3** est de  $2.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , ce qui est en accord avec la valeur attendue pour le  $\text{Co}^{\text{II}}$  avec un spin  $S = \frac{3}{2}$  avec un facteur  $g$  de l'ordre de 2.3. En refroidissant, la valeur de  $\chi_M T$  diminue légèrement jusqu'à 80 K avant de diminuer fortement pour atteindre  $1.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K.

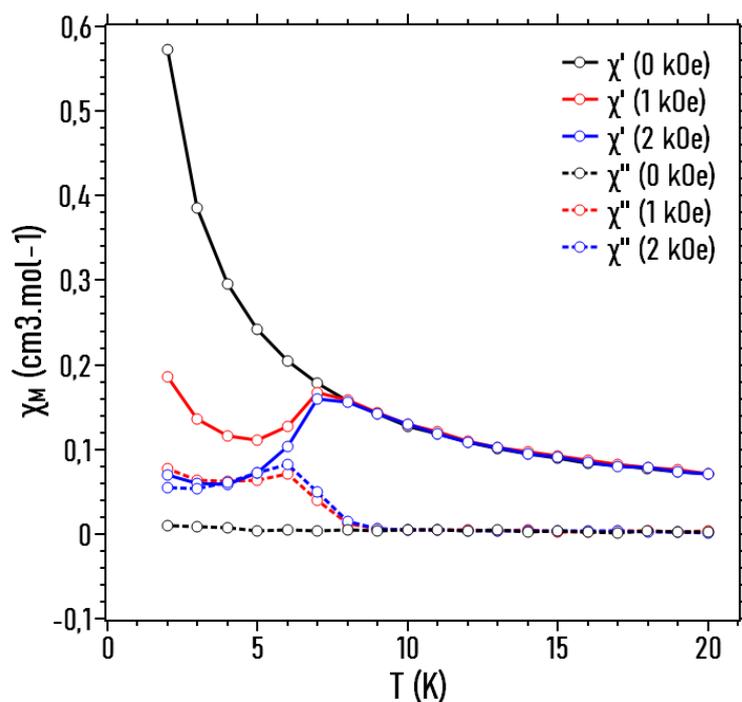
Pour un composé mono-métallique du  $\text{Co}^{\text{II}}$ , une telle baisse résulte généralement d'une anisotropie magnétique conséquente et d'éventuelles interactions intermoléculaires antiferromagnétiques faibles. Les distances les plus courtes entre les centres de  $\text{Co}^{\text{II}}$  sont trop grandes pour permettre des interactions d'échange conséquentes, celles-ci peuvent donc être exclues, indiquant plutôt un rôle prépondérant de l'anisotropie magnétique du composé. Cela est également confirmé par les courbes  $M$  vs.  $H/T$  à 2, 3, 4, 5 et 8 K non superposables et par la valeur d'aimantation de  $2.21 \mu_B$  à 2 K au champ maximal de 5 T, bien inférieure à la valeur attendue de  $3.45 \mu_B$ .



**Figure 23.** Dépendance en température de la susceptibilité magnétique et (insert) dépendance en champ de l'aimantation du composé (3). Les traits pleins matérialisent les comportements calculés par ajustement d'un modèle discuté dans le texte.

Afin de quantifier cette anisotropie magnétique, les données magnétiques ont été analysées en considérant un spin  $S = 3/2$  en prenant en compte les contributions de Zero-Field Splitting. Les analyses ont été effectuées simultanément sur  $\chi_M T$  vs.  $T$  et  $M$  vs.  $H$  avec le code PHI<sup>[36]</sup> en considérant  $g$  et  $D$  comme variables d'ajustement. Le meilleur ajustement a été obtenu pour  $D = +34.21 \pm 0.27 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 2.32$ . La valeur positive de  $D$  obtenue est en accord avec l'anisotropie attendue pour cet ion en géométrie PBP<sup>[11]</sup>.

Une étude préliminaire de susceptibilité magnétique AC a été effectuée entre 20 et 2 K afin de sonder des phénomènes de relaxation lente. Les résultats sont présentés en **Figure 24**. Une composante hors phase  $\chi''$  est observée sous des champs statiques de 1 kOe et 2 kOe jusqu'à 9 K mais pas sous champ appliqué nul, comme attendu pour un ion  $d^7$  de cette géométrie possédant une forte anisotropie magnétique positive<sup>[37]</sup>.



**Figure 24.** Dépendance en température de la composante en phase ( $\chi'$ , trait plein) et hors phase ( $\chi''$ , trait pointillé) de la susceptibilité ac du composé (3) entre 20 et 2 K pour différents champs statiques appliqués.

Le champ statique optimal est déterminé par une mesure AC à 2K avec un balayage en fréquence avec des champs appliqués entre 0 et 5 kOe. Les valeurs de temps de relaxation ( $\tau$ ) sont extraites des courbes  $\chi'' = f(\text{Frq})$  par analyse avec l'équation<sup>[38]</sup> :

$$\chi'' = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha \frac{\pi}{2})}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha \frac{\pi}{2}) + 2(\omega\tau)^{2-2\alpha}}$$

Le champ statique appliqué optimal est défini comme étant celui pour lequel le temps de relaxation est le plus grand, dans notre cas il s'agit donc du champ à 2 kOe, comme le montre la **Figure 25**.

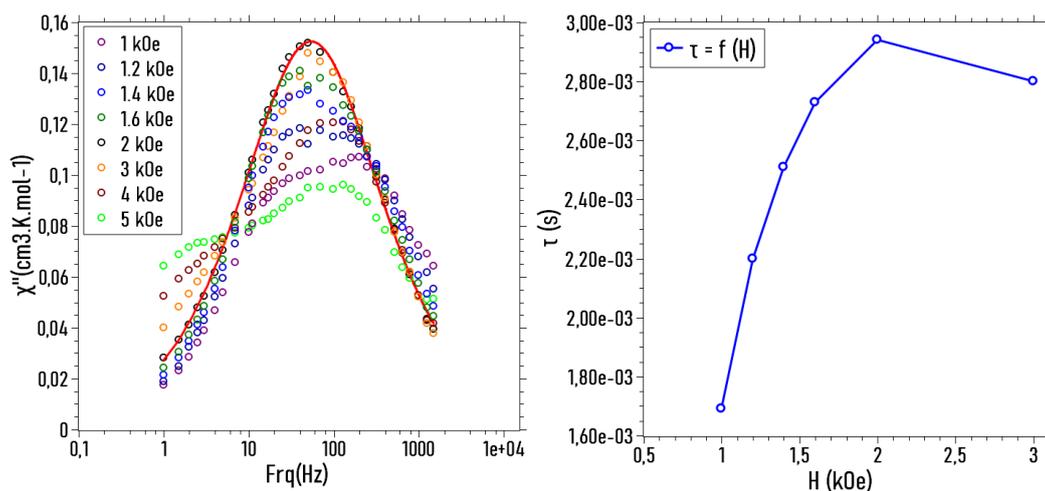


Figure 25. (Gauche) Tracé de  $\chi'' = f(\text{Frq})$  entre 1 et 5 kOe avec comportement modélisé pour 1 kOe (trait plein); (Droite)  $\tau = f(H)$  entre 1 et 3 kOe.

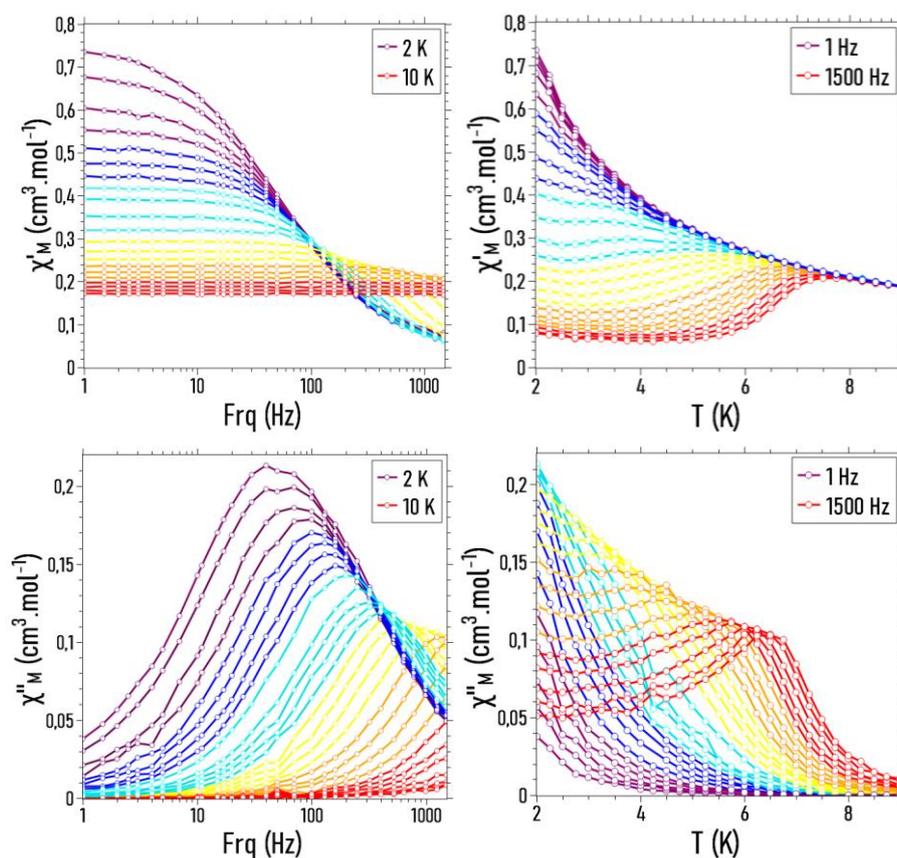
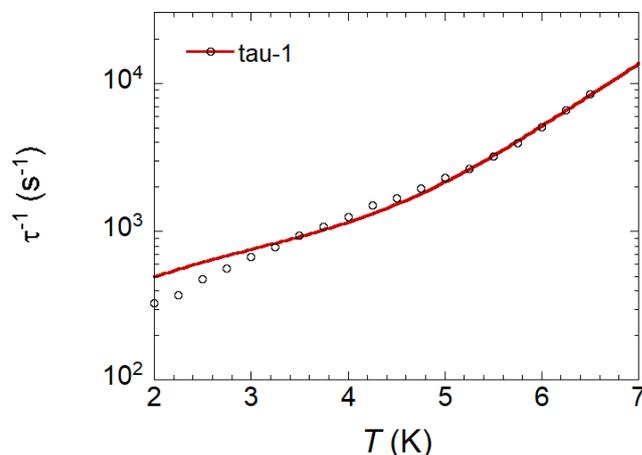


Figure 26. A gauche : (En haut) Dépendance en fréquence de la composante en phase ( $\chi'$ ) et de la composante hors phase ( $\chi''$ , en bas) entre 2 et 10K. A droite : (En haut) Dépendance en température de la composante en phase ( $\chi'$ ) et de la composante hors phase ( $\chi''$ , en bas) entre 1 et 1500 Hz.

Les mesures de susceptibilité ac ont été effectuées entre 2 et 10 K sous un champ statique de 2 kOe. La **Figure 26** rassemble l'ensemble des mesures de dépendance en fréquence

des composantes en phase et hors phase de la susceptibilité à différentes températures, ainsi que la dépendance en température des composantes en phase et hors phase à différentes fréquences.



**Figure 27.** Dépendance en température du temps de relaxation  $\tau$  (o) et fit selon une contribution mixte direct et Raman (trait plein).

Le temps de relaxation ( $\tau$ ) a été déterminé à chaque température par fit des courbes  $\chi'' = f(\text{frq})$  avec un modèle de Debye généralisé. Sa dépendance en température est montrée **Figure 27** et a été analysée avec l'équation (1)<sup>[39]</sup> en considérant une contribution **direct** et **Raman** comme la contribution **Orbach** n'intervient pas pour des anisotropies rhombiques et n'a donc pas été incluse dans le fit<sup>[37]</sup>.

$$\tau^{-1} = \underbrace{AH^{n1}T}_{\text{direct}} + \underbrace{CT^{n2}}_{\text{Raman}} + \underbrace{\tau_0^{-1} \exp(-\Delta_{CF}/k_B T)}_{\text{Orbach}} \quad (1)$$

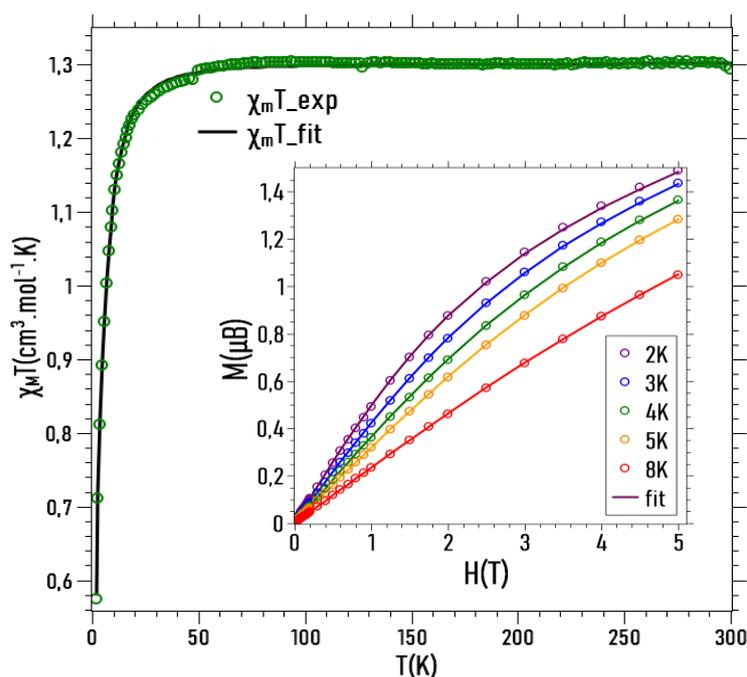
Le meilleur accord qui reproduit les données jusqu'à 3 K a été obtenu avec  $C = 0.005 \pm 0.003 \text{ K}^{-n} \text{ s}^{-1}$ ,  $n = 7.57 \pm 0.32$  et  $B = 6202 \pm 371 \text{ K}^{-1} \text{ T}^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

### 2.3.2. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}_3\text{O}_2\text{NMe}_2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4)

La dépendance en température de la susceptibilité molaire,  $\chi_M$ , et la dépendance en champ de l'aimantation entre 8 et 2 K du complexe **4** sont représentées en tant que  $\chi_M T = f(T)$  et  $M = f(H)$  en **Figure 28**. La valeur de  $\chi_M T$  à 300 K pour **4** est de  $1.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , ce qui est en accord avec la valeur attendue pour un spin  $S = 1$  avec un facteur  $g$  de

2.28. En refroidissant, la valeur de  $\chi_M T$  reste constante jusqu'à 40 K avant de diminuer fortement jusqu'à  $0.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K.

La dépendance en champ de l'aimantation montre que les valeurs d'aimantation du composé **4** n'atteignent pas la saturation, même en présence d'un champ de 5 T. La valeur maximale d'aimantation à 2 K de  $1.49 \mu_B$  est bien inférieure à la valeur attendue pour  $M_s = g \times S$  (avec  $S = 1$  et  $g = 2.28$ ). Un tel comportement suggère la présence d'une anisotropie magnétique conséquente.



**Figure 28.** Dépendance en température de la susceptibilité magnétique et (insert) dépendance en champ de l'aimantation du composé (**4**). Les traits pleins matérialisent les comportements calculés par ajustement d'un modèle discuté dans le texte.

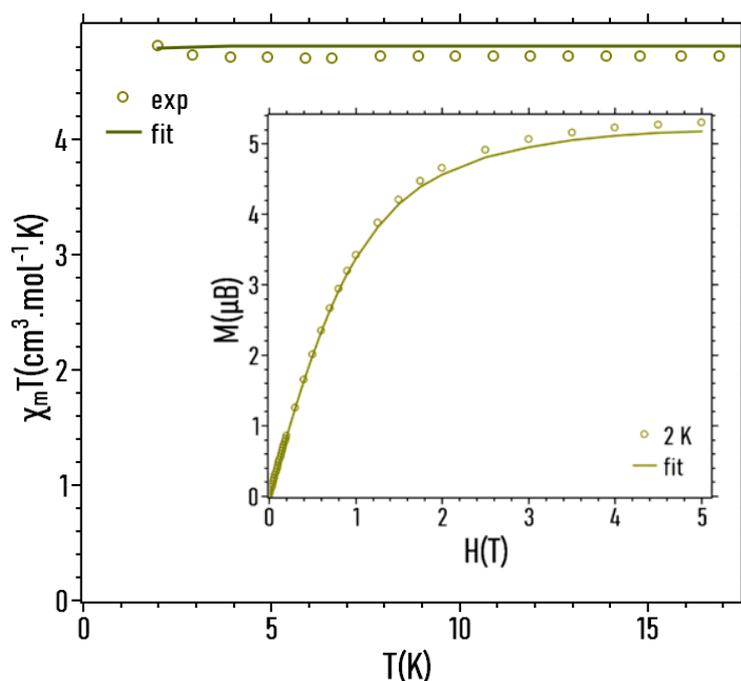
L'anisotropie magnétique du composé **4** a été évaluée en analysant simultanément les données de  $\chi_M T$  vs.  $T$  et  $M$  vs.  $H$  avec le code PHI<sup>[36]</sup>. Un très bon accord est obtenu entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Le meilleur accord a été obtenu pour  $D = -14.40 \pm 0.06 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 2.28$ , confirmant une anisotropie axiale. De tels résultats sont en accord avec ce qui est attendu pour un composé  $\text{Ni}^{\text{II}}$  heptacoordiné de cette géométrie<sup>[9,11]</sup>.

Malgré cette forte valeur d'anisotropie axiale, aucun phénomène de relaxation lente n'a pu être observé pour ce complexe. L'absence de propriétés SMMs est probablement due à des mécanismes de relaxation rapides (QTM, Raman, Direct) rendant toute

observation dudit phénomène impossible dans l'échelle de temps de la mesure et à un terme  $DS^2$  faible en raison du spin  $S = 1$ .

### 2.3.3. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}_3\text{O}_2\text{NMe}_2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**5**)

La dépendance en température de la susceptibilité molaire,  $\chi_M$ , et la dépendance en champ de l'aimantation entre 8 et 2 K du complexe **5** sont représentées en tant que  $\chi_M T = f(T)$  et  $M = f(H)$  en **Figure 29**.



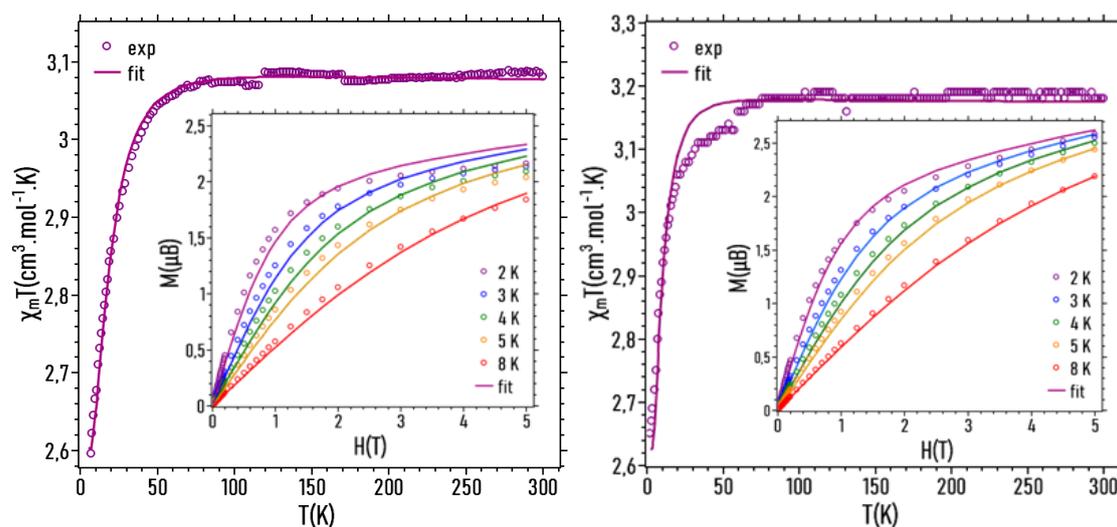
**Figure 29.** Dépendance en température de la susceptibilité magnétique et (insert) dépendance en champ de l'aimantation du composé (**5**).

La valeur de  $\chi_M T$  à 300 K pour **4** de  $4.82 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , bien qu'un peu forte, est en accord avec la valeur attendue pour un spin  $S = \frac{5}{2}$  avec un facteur  $g$  proche de 2. La valeur de  $\chi_M T$  reste constante de 300 à 2 K, comme attendu pour un ion  $\text{Mn}^{\text{II}}$  de cette géométrie possédant une valeur d'anisotropie quasiment nulle.

La dépendance en champ de l'aimantation a été sondée uniquement à 2 K afin de confirmer que la valeur maximale d'aimantation, qui est de  $5.3 \mu_B$  est proche de la valeur attendue pour  $M_s = g \times S$  (avec  $S = \frac{5}{2}$  et  $g = 2.0$ ).

### 2.3.4. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeCN})_2]2\text{PF}_6$ (**6**) et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeOH})\text{Br}]\text{Br}$ (**7**)

La dépendance en température de la susceptibilité molaire,  $\chi_{\text{M}}$  et la dépendance en champ de l'aimantation entre 8 et 2 K des complexes **6** et **7** sont représentées en tant que  $\chi_{\text{M}}T = f(T)$  et  $M = f(H)$  en **Figure 30**. Les valeurs de  $\chi_{\text{M}}T$  à 300 K sont de 3.08 et 3.18  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour **6** et **7** respectivement, ce qui est en accord avec les valeurs attendues pour un spin  $S = 2$  et un facteur  $g$  de 2. En refroidissant, la valeur de  $\chi_{\text{M}}T$  reste constante jusqu'à 50 et 30 K avant de diminuer fortement jusqu'à 2.60 et 2.62  $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2 K pour **6** et **7** respectivement. Cette forte diminution est caractéristique d'une anisotropie magnétique conséquente pour ces complexes. Les interactions intermoléculaires anti-ferromagnétiques sont à priori exclues du fait de la grande distance entre les centres métalliques dans le réseau cristallin (*cf.* partie 1.2.2.).



**Figure 30.** Gauche : Dépendance en température de la susceptibilité molaire et dépendance en champ des aimantations entre 2 et 8 K (insert) du composé **6** ; Dépendance en température de la susceptibilité molaire et dépendance en champ des aimantations entre 2 et 8 K (insert) du composé **7**. Les traits pleins matérialisent les comportements calculés par ajustement d'un modèle discuté dans le texte.

Cela est également confirmé par les valeurs maximales expérimentales des aimantations à 2 K de 2.16 et 2.58  $\mu_{\text{B}}$  bien inférieures aux 4.04 et 4.02  $\mu_{\text{B}}$  attendues pour respectivement **6** et **7** en l'absence de ZFS, ainsi que par la non-superposition des courbes  $M = f(H/T)$  (**Figure 31**).

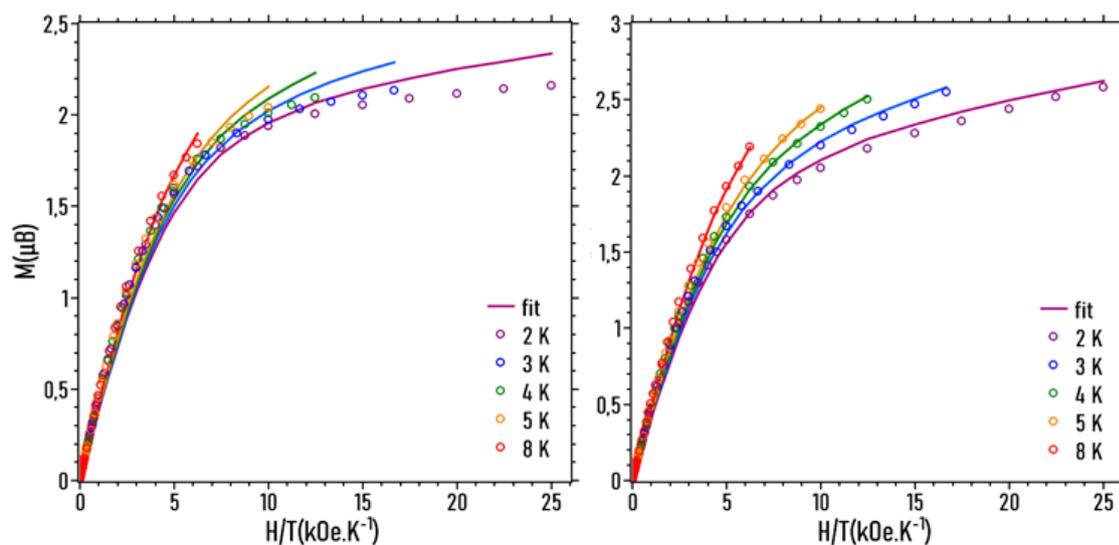


Figure 31.  $M$  vs.  $H/T$  pour **6** (Gauche) et **7** (Droite).

La contribution axiale de l'anisotropie magnétique ( $D$ ) a été évaluée par l'analyse simultanée de  $\chi_M T$  vs.  $T$  et  $M$  vs.  $H$  en considérant le comportement magnétique d'un spin  $S = 2$  avec un effet de ZFS. L'ajustement a été obtenu avec PHI<sup>[36]</sup>. Les meilleurs accords ont été obtenus pour un  $D = -11.83 \pm 0.13 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 2.02$  pour **6** et  $D = -6.99 \pm 0.21 \text{ cm}^{-1}$  et  $g = 2.01$  pour **7**. L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est plutôt bon pour les deux composés malgré un effet de saturation des aimantations à haut champ pour le composé **6** (insert **Figure 30** à gauche). Ces valeurs de  $D$  sont de l'ordre des valeurs attendues pour un ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de géométrie PBP<sup>[12,14,22,33,40,41]</sup>.

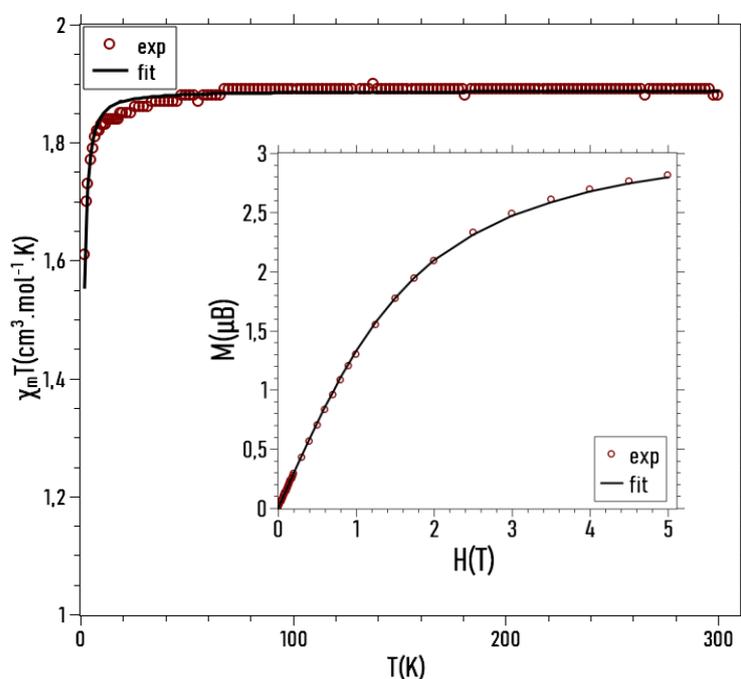
Les mesures de susceptibilité AC n'ont pas révélées de composante hors-phase, avec ou sans champ statique appliqué, pour les composés **6** et **7**; indiquant des temps de relaxation trop faibles pour être détectés dans l'échelle de temps de la mesure.

### 2.3.5. $(\text{PNP})[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]$ (**16**)

Peu d'information sur l'anisotropie magnétique des complexes de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  de géométrie BPB sont mentionnées dans la littérature<sup>[15,16]</sup>. Cela s'explique d'une part par la difficulté d'accès à ces composés et d'autre part par le fait que les calculs prédisent de faibles anisotropies magnétiques de l'ordre de  $\pm 1\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$  pour cet ion<sup>[4,16]</sup>. Cependant, les complexes PBP de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ont démontré leur intérêt pour la préparation de systèmes polynucléaires hétérométalliques, grâce aux interactions d'échanges avec d'autres ions paramagnétiques comme le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ <sup>[10]</sup>. Ainsi, nous avons décidé de nous intéresser aux

propriétés de ce complexe en prévision de l'engager dans des procédés d'association avec des briques PBP anisotropiques (de type Ising).

La dépendance en température de la susceptibilité molaire,  $\chi_M$ , et la dépendance en champ de l'aimantation à 2 K du complexe **16** sont représentées en tant que que  $\chi_M T = f(T)$  et  $M = f(H)$  en **Figure 32**. La valeur de  $\chi_M T$  à 300 K pour **16** est de  $1.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , ce qui concorde avec la valeur attendue pour un spin  $S = \frac{3}{2}$  avec un facteur  $g$  de 2.0. La valeur de  $\chi_M T$  reste constante jusqu'à 20 K avant de diminuer jusqu'à  $1.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ .



**Figure 32.** Dépendance en température de la susceptibilité magnétique et (insert) dépendance en champ de l'aimantation du composé (**16**).

La dépendance en champ de l'aimantation a été sondée à 2 K et la valeur maximale d'aimantation est de  $2.81 \mu_B$ , proche des  $3 \mu_B$  attendus. Cette légère diminution par rapport à la valeur d'aimantation attendue est cohérente avec la possible contribution du ZFS.

La contribution axiale de l'anisotropie magnétique ( $D$ ) a été évaluée par le biais du code PHI<sup>[36]</sup> sur  $\chi_M T$  vs.  $T$  et  $M$  vs.  $H$  simultanément. Les meilleurs résultats, ont été obtenus

pour un  $D = +1.60 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$  avec  $g = 2.00$  avec un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées.

Sans surprise, aucun signal de susceptibilité hors-phase n'a été détecté, avec ou sans champ statique appliqué, en présence d'un champ oscillant comme l'anisotropie magnétique est très faible dans ce complexe.

## 2.4. Calculs théoriques

Une étude théorique des paramètres magnétiques des complexes a été entreprise en collaboration avec Barthélémy Pradines, Nicolas Suaud et Nathalie Guihery du Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

**Tableau 11.** Comparaison des valeurs expérimentales et calculées (NEVPT2) des paramètres magnétiques des composés  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**Co (3)**),  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**Ni (4)**),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2$  (**Fe<sup>MeCN</sup> (6)**),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeOH})\text{Br}]\text{Br}$  (**Fe<sup>Br</sup> (7)**),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{MeOH})\text{I}]\text{I}$  (**Fe<sup>I</sup> (8)**),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  (**Cr<sup>Cl</sup> (13a)**),  $(\text{PNP})[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2](\text{Cr}^{\text{CN}} (\mathbf{16}))$ .

	Expérimental			NEVPT2					
	$D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 1)	$g_{\text{iso}}$	$D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 1)	$E/D$	$E$	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$g_{\text{iso}}$
<b>Co (3)</b>	34.2	2.32	34.21	0.03	1.13	2.31	2.34	2.02	2.23
<b>Ni (4)</b>	-14.4	2.28	-17.79	0.10	-1.74	2.26	2.26	2.36	2.28
<b>Fe<sup>MeCN</sup> (6)</b>	-11.8	2.02	-14.69	0.12	-2.04	2.05	2.05	2.36	2.13
<b>Fe<sup>Br</sup> (7)</b>	-6.99	2.01	-7.97	0.33	-2.61	2.09	2.09	2.25	2.12
<b>Fe<sup>I</sup> (8)</b>	-	-	-9.09	0.27	-2.44	2.08	2.08	2.27	2.12
<b>Cr<sup>Cl</sup> (13a)</b>	-	-	-1.57	0.12	-0.19	1.96	1.96	1.93	1.95
<b>Cr<sup>CN</sup> (16)</b>	1.60	2.00	-1.22	0.23	-0.28	1.97	1.97	1.94	1.96

Les valeurs des paramètres d'anisotropie magnétique des complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  sont extraites de calculs basés sur la fonction d'onde. Une description d'ordre zéro est d'abord obtenue à l'aide de la méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent) où les électrons et les orbitales 3d sont introduits dans l'espace actif. Ensuite, la méthode NEVPT2 (N-Electron Valence state Perturbation Theory)<sup>[42-44]</sup> est utilisée pour introduire la corrélation dynamique. Enfin, pour déterminer les paramètres anisotropes, l'interaction spin-orbite est calculée à l'aide de la méthode RASSISO (Spin-Orbit State Interaction)<sup>[45-47]</sup>.

Les résultats présentés dans le **Tableau 11** montrent un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales et sont cohérents avec les valeurs décrites dans la littérature pour ces ions de géométrie PBP<sup>[35]</sup>.

### 3. Conclusion

Un nouveau ligand pentadente de la famille  $H_2L^{N3O2R}$ , avec  $R = NMe_2$ , a été synthétisé et caractérisé. Ce ligand a été engagé dans la conception de plusieurs complexes PBP de formulation générale  $[M(H_2L^{N3O2NMe_2})XY]Z$  avec  $M = Co^{II}$  (**3**),  $Ni^{II}$  (**4**),  $Mn^{II}$  (**5**) et  $Fe^{II}$  (**6-8**) ;  $X = H_2O$ ,  $MeOH$  et  $MeCN$  ;  $Y = H_2O$ ,  $Br$ ,  $I$  et  $MeCN$  ;  $Z = ClO_4$ ,  $Br$ ,  $I$  et  $PF_6$ . Les propriétés magnétiques de ces composés ont été étudiées et il en ressort que la modification des groupements  $R$  par des groupements  $NMe_2$  n'influe pas sur les valeurs d'anisotropie magnétique. De plus, ces composés se sont montrés pour la plupart très solubles dans divers solvants organiques et ont conduit rapidement des cristaux de grande taille et de bonne qualité pour une étude structurale.

La synthèse des composés  $Cat[Cr^{III}(L^{N3O2NMe_2})(CN)_2]$ , avec  $Cat = K^+$  (**15**) et  $PNP^+$  (**16**), a permis de répondre favorablement aux deux attentes que nous avons pour ces composés, à savoir une meilleure solubilité dans les solvants organiques et une préparation efficace. La synthèse du composé **15** a également permis de montrer l'influence du processus de cristallisation sur le produit final.

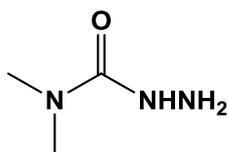
Nous retiendrons que ces composés du  $Cr^{III}$  pourront être utilisés pour la conception de systèmes polynucléaires hétérométalliques dans une large gamme de solvants organiques. Cela devrait permettre une plus grande souplesse dans la mise en place des cristallisations de tels systèmes.

## 4. Partie expérimentale

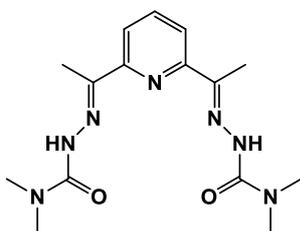
### 4.1. Méthodes et instrumentations

Tous les réactifs et solvants proviennent de sources commerciales et ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, sauf indication contraire.  $\text{FeCl}_2$  anhydre a été préparé en séchant le sel tétrahydraté sous vide d'une rampe à  $120^\circ\text{C}$  pendant 6 h. Le précurseur  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  a été synthétisé comme décrit dans la littérature<sup>[28]</sup>. Tous les composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ont été synthétisés en boîte à gants dans une atmosphère d'argon, en utilisant des solvants dégazés (diéthyl éther purifié avec le système Innovative Technology Solvent Purification<sup>®</sup> tandis que les autres solvants ont été séchés et distillés sous  $\text{N}_2$  avant utilisation). Les analyses élémentaires CHN ont été effectuées sur un analyseur PerkinElmer 2400 II à partir d'échantillons fraîchement préparés et isolés. Les spectres IR ont été enregistrés dans la région  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  avec un PerkinElmer Spectrum 100 FTIR utilisant le mode ATR et les bandes obtenues sont décrites en fonction de leur forme et/ou intensité : lge = large ; ep = épaulement ; f = faible ; m = moyenne ; F = forte et  $F^+$  = très forte. Les mesures magnétiques ont été effectuées avec un magnétomètre Quantum Design MPMS-5S SQUID sur des poudres cristallines fraîchement isolées mélangées à de la graisse ou de l'eicosane et placées dans des capsules de gélatine (Co, Ni, Mn) ou dans des tubes en quartz (Fe). Les données ont été collectées entre 300 et 2 K avec un champ appliqué de 1 kOe et corrigés pour la contribution diamagnétique en utilisant les tables de Pascal<sup>[38]</sup>, ainsi que pour le porte-échantillon et la graisse. Les mesures d'aimantation ont été mesurées entre 2 et 8 K avec un champ magnétique de jusqu'à 5 T. Les mesures de diffraction des rayons-X sur poudre (PXRD) ont été effectuées sur un diffractomètre XPert Pro (Mode Theta-Theta) Panalytical en mode de transmission en utilisant des tubes capillaires ou avec un Miniflex de Rigaku en mode reflection avec un rayonnement  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}, \text{K}_{\alpha 2}) = 1.54059$  et  $1.54439\text{ \AA}$ .

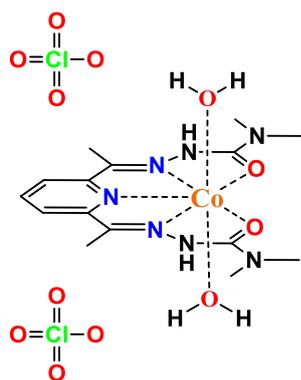
## 4.2. Synthèses



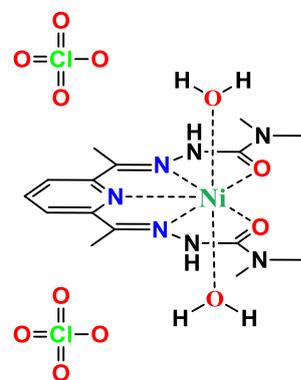
**Diméthylcarbamoyl hydrazide (1)** : Le monohydrate d'hydrazine (1.2 mL, 22 mmol, 1.1 eq) est mélangé à 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre puis 3.3 mL de triéthylamine (22 mmol, 1.1 eq) sont ajoutés et le mélange est refroidi à 0°C dans un bain de glace. Le chlorure de diméthylcarbamoyl (1.84 mL, 20 mmol, 1 eq) est solubilisé dans 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> avant d'être ajouté goutte à goutte au mélange précédent. A la fin de l'addition le mélange est laissé agiter pendant une nuit à température ambiante. La suspension est ensuite évaporée à sec. Le solide obtenu est mis en suspension dans 125 mL d'AcOEt puis la suspension est laissée 15 min aux ultrasons avant d'être filtrée pour éliminer Et<sub>3</sub>N.HCl. Cette étape est répétée une fois pour s'assurer d'extraire tout le produit. Le filtrat est concentré à sec. Le produit brut, dont la pureté est vérifiée par RMN, est obtenu sous forme d'une poudre blanche. *m* = 1.52 g (**86%**). RMN <sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 6.44 (s, 1H, -NH), 3.94 (s, 2H, -NH<sub>2</sub>), 2.85 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) ; RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 160.71, 35.92.



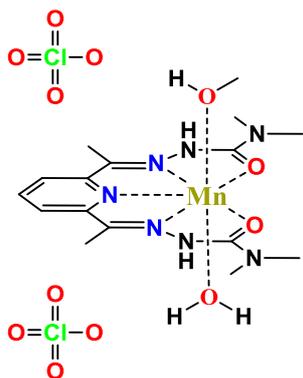
**H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup> (2)** : Le composé **1** (4.66 g, 45 mmol, 2.2 eq) est solubilisé dans 100 mL d'éthanol absolu. A cette solution sont ajoutés 1 mL d'un mélange à 0.02 M (1% molaire par rapport à la DAP) d'acide acétique dans l'éthanol absolu. La DAP (3.3 g, 20 mmol, 1 eq) est ajoutée directement à la solution et le mélange est laissé sous agitation à 25°C pendant 16 h. Le produit massivement précipité est filtré et lavé avec 2x40 mL d'EtOH glacé puis 2x40 mL d'Et<sub>2</sub>O avant d'être séché à la rampe jusqu'à obtention d'une poudre blanche bien sèche, dont la pureté est vérifiée par RMN. *m* = 5.93 g (**89 %**). RMN <sup>1</sup>H (400MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) : δ (ppm) 8.94 (s, 2H, -NH), 7.95 (d, 2H, -CH<sub>Ar</sub>), 7.82 (t, 1H, -CH<sub>Ar</sub>), 2.97 (s, 12H, CH<sub>3</sub> NMe<sub>2</sub>), 2.37 (s, 6H, CH<sub>3</sub> DAP) ; RMN <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) 156.25, 154.88, 148.50, 137.19, 119.64, 37.07, 11.90. Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>23.2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2.1</sub> (MM = 335.20 g/mol + 0.1 H<sub>2</sub>O): C 53.75; H 6.98; N 29.25 ; expérimental: C 53.76; H 6.85; N 28.94.



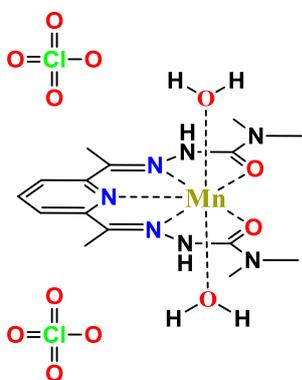
$[Co^{II}(H_2L^{N3O2NMe_2})(H_2O)_2](ClO_4)_2$  (**3**) : Le composé **2** (33.4 mg, 0.1 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 2 mL de MeOH.  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (36.6 mg, 0.1 mmol, 1 eq) est solubilisé dans 2 mL d' $H_2O$  et ajouté à la suspension. Le mélange est laissé agiter 1 h à 25°C, filtré et le filtrat laissé évaporer à température ambiante dans un tube à hémolyse. Après 3 jours, une petite quantité de précipité amorphe est apparu. La solution est alors de nouveau filtrée et de gros mono-cristaux en forme de plaquettes rouge-orangées sont formés quelques heures après. Ils sont qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. Les cristaux (26 mg) sont isolés par décantation et rincés avec 2x2 mL d' $Et_2O$ . Davantage de cristaux peuvent être récupérés en laissant la solution évaporer presque à sec dans un bécher et en rinçant avec 2x1 mL d'acétone. La masse totale obtenue est 46 mg ; R = **71 %**. IR (ATR diamant,  $cm^{-1}$ ) : 3466 (f), 3383 (f), 3355 (f), 1651 (F), 1635 (F), 1565 (f), 1520 (F), 1443 (m), 1383 (m), 1278 (f), 1202 (F), 1065 (F<sup>+</sup> 908 (m), 819 (F), 741 (F), 621 (F<sup>+</sup>), 577 (m), 528 (f), 431 (f). Analyse élémentaire (%) calculée pour  $C_{15}H_{27}Cl_2CoN_7O_{12}$  (MM = 627.25 g/mol) : C 28.72; H 4.34; N 15.63 ; expérimental: C 28.87; H 3.96; N 15.55.



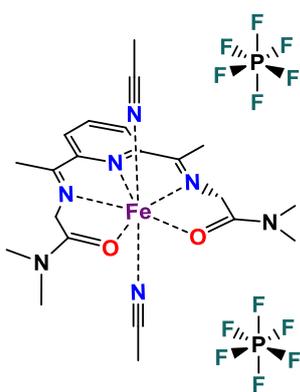
$[Ni^{II}(H_2L^{N3O2NMe_2})(H_2O)_2](ClO_4)_2$  (**4**) : Le composé **2** (100 mg, 0.3 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 2 mL de MeOH.  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (108 mg, 0.3 mmol, 1 eq) est solubilisé dans 2 mL d' $H_2O$  et ajouté à la suspension. Le mélange est laissé agiter 1 h à 25°C, filtré et laissé évaporer à température ambiante dans un tube à hémolyse. Après 7 jours, de gros mono-cristaux en forme de plaquettes vertes de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont formés. Les cristaux sont isolés par décantation et rincés avec 2x2 mL d' $Et_2O$ . m = 64 mg. D'avantage de cristaux peuvent être récupérés en laissant la solution évaporer presque à sec dans un bécher et en rinçant avec 2x1 mL d'acétone. La masse totale obtenue est 104 mg ; R = **55 %** IR (ATR diamant,  $cm^{-1}$ ) : 3334 (f), 1660 (F), 1632 (m), 1560 (f), 1514 (m), 1439 (m), 1375 (m), 1279 (f), 1209 (F), 1075 (F<sup>+</sup>), 904 (m), 809 (F), 745 (m), 622 (F<sup>+</sup>), 571 (moyenne), 522 (f), 417 (f). Analyse élémentaire (%) calculée pour  $C_{15}H_{27}Cl_2NiN_7O_{12}$  (MM = 627.01 g/mol): C 28.73; H 4.34; N 15.64 ; expérimental: C 28.80; H 4.16; N 15.48.



$[Mn^{II}(H_2L^{N3O2NMe_2})(H_2O)(MeOH)](ClO_4)_2$  (**5a**) : Le composé **2** (167 mg, 0.5 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 5 mL de MeOH.  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (190 mg, 0.52 mmol, 1.05 eq) est solubilisé dans 5 mL de MeOH et ajouté à la suspension. Le mélange est chauffé à 50°C pendant 2 h pour solubiliser le précipité jaune formé, puis laissé revenir à température ambiante avant d'être refroidi à 4°C. Après quelques heures, le mélange a cristallisé massivement sous forme d'aiguilles jaunes.  $m = 310$  mg (**97 %**). Analyse élémentaire (%) calculée pour  $C_{16}H_{29}Cl_2MnN_7O_{12}$  (MM = 637.28 g/mol): C 30.16; H 4.59; N 15.39 ; expérimental: C 30.34; H 4.60; N 15.25.

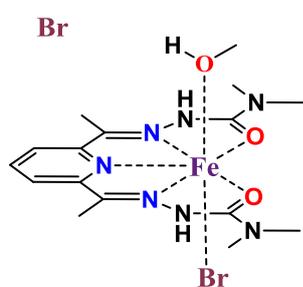


$[Mn^{II}(H_2L^{N3O2NMe_2})(H_2O)_2](ClO_4)_2$  (**5b**) : Des cristaux de qualité suffisante pour diffraction des rayons X sont obtenus par solubilisation de **5a** (100 mg ; 0.16 mmol) dans un mélange MeOH/H<sub>2</sub>O 1 : 1 (4 mL) puis évaporation lente. Les aiguilles obtenues sont rincées avec 1 mL d'H<sub>2</sub>O puis 1 mL d'acétone et séchées à l'air.  $m = 80$  mg (**82 %**). IR (ATR diamant,  $cm^{-1}$ ) : 3454 (f), 3383 (f), 3347 (f), 1646 (F), 1634 (F), 1564 (f), 1516 (F), 1436 (m), 1381 (m), 1269 (f), 1196 (F), 1064 (F<sup>+</sup>), 903 (m), 819 (F), 738 (F), 622 (F<sup>+</sup>), 572 (m), 524 (f), 435 (f). Analyse élémentaire (%) calculée pour  $C_{15}H_{27}Cl_2MnN_7O_{12}$  (MM = 623.26 g/mol): C 28.91; H 4.37; N 15.73 ; expérimental: C 29.12; H 3.64; N 15.65.



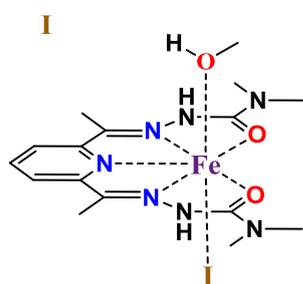
$[Fe^{II}(H_2L^{N3O2NMe_2})(MeCN)_2]2PF_6 \cdot MeCN$  (**6**) :  $FeCl_2$  anhydre (42 mg, 0.33 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 2 mL de MeCN. La suspension est chauffée à 50°C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.  $NH_4PF_6$  (108 mg, 0.66 mmol, 2 eq) est solubilisé dans 0.6 mL de MeCN et ajouté à la solution de fer. Le mélange est porté à reflux pendant 1 h puis **2** (110 mg, 0.33 mmol, 1 eq) est ajouté. Le mélange devient immédiatement violet sombre et une grande quantité de précipité clair est observée. Après 30 minutes, le mélange est refroidi puis filtré. Le précipité est rincé avec 1 mL d'acétonitrile. La diffusion de deux volumes d'éther dans le filtrat conduit à la formation de cristaux en 2 jours :  $m = 90$  mg (**34 %**). Ceux-ci sont de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X. IR (ATR diamant,  $cm^{-1}$ ) 3377

(f), 2948 (f), 2293 (f), 2267 (f), 2252 (f), 1646 (m), 1563 (f), 1518 (m), 1435 (f), 1408 (f), 1383 (f), 1272 (f), 1196 (m), 1093 (f), 1031 (f), 834 (F<sup>+</sup>), 743 (m), 634 (f), 556 (F). Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>20</sub>H<sub>30.5</sub>F<sub>12</sub>FeN<sub>9.5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (calculé pour 0.5 MeCN ; MM = 781.62 g/mol): C 30.73; H 3.93; N 17.02; expérimental: C 30.79; H 4.28; N 16.83.



$[Fe^{II}(H_2L^{N3O2NMe2})(MeOH)Br]Br$  (**7**) : Le composé **2** (66 mg, 0.2 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 5 mL de MeOH. FeBr<sub>2</sub> (43 mg, 0.2 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 5 mL de MeOH et ajouté sur la suspension de ligand. Le mélange violet sombre est agité 30 minutes avant d'être filtré.

Une poudre cristalline est obtenue en quelques jours par diffusion liquide-liquide de deux volumes d'Et<sub>2</sub>O sur le filtrat. m = 80 mg (**69 %**). Quelques cristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont récupérés à l'interface. Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>2</sub>FeN<sub>7</sub>O<sub>3</sub> (MM = 581.09 g/mol): C 33.07; H 4.68; N 16.87; expérimental: C 32.89; H 4.40; N 16.73.



$[Fe^{II}(H_2L^{N3O2NMe2})(MeOH)(I)I]$  (**8**) : Le composé **2** (66 mg, 0.2 mmol, 1eq) est mis en suspension dans 0.4 mL de MeOH. FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (40 mg, 0.2 mmol, 1 eq) est ajouté sur la suspension de ligand. Le mélange bleu sombre est agité 30 minutes. NaI (150 mg, 1 mmol, 5 eq) est solubilisé dans 1 mL de MeCN et ajouté sur la solution de fer. La solution prend

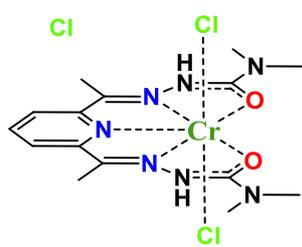
une teinte bleu-vert sombre et un précipité sombre est formé en quelques minutes, laissant la solution décolorée. Le précipité est récupéré par décantation et solubilisé dans 1 mL de MeOH (solution bleu-vert sombre). Des cristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont formés en 24 h par diffusion de vapeurs d'éther dans la solution à 4°C. Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>I<sub>2</sub>FeN<sub>7</sub>O<sub>3</sub> (MM = 675.09 g/mol): C 28.47; H 4.03; N 14.52; expérimental: C 28.63; H 3.29; N 14.42.

$[\{Cu(HL^{N3O2NMe2})\}_2](ClO_4) \cdot H_2O$  (**9**) et  $[\{Cu(H_2L^{N3O2NMe2})(H_2O)\}_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$  (**10**) :

Le composé **2** (166 mg, 0.5 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 4 mL de MeOH.  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (185 mg, 0.5 mmol, 1 eq) est ajouté à la suspension blanche, formant instantanément une suspension vert sombre. Le mélange est chauffé à 50 °C 1 h puis 2 mL de MeOH et 6 mL d' $H_2O$  sont ajoutés pour solubiliser la suspension. Le mélange réactionnel est filtré à chaud et de petits cristaux cubiques verts sombres (**9**) apparaissent en refroidissant et sont récupérés par filtration.  $m = 24$  mg (**9** %). De gros cristaux vert émeraude en forme de losanges (**10**) sont récupérés après quelques jours par évaporation du filtrat.  $m = 162$  mg (**51** %).

$[\{Cu(H_2L^{N3O2NMe2})(H_2O)\}_2](ClO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$  (**11**) : Le composé **2** (83 mg, 0.25 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 6 mL de MeOH.  $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (93 mg, 0.25 mmol, 1 eq) est solubilisé dans 6 mL d' $H_2O$  puis ajouté à la suspension blanche. Le mélange s'homogénéise rapidement avant de former un précipité vert sombre. Le mélange est agité 1 h à température ambiante avant d'être filtré. De gros cristaux vert sombre en forme de blocs sont obtenus par évaporation lente du filtrat.  $m = 53$  mg (**31** %).

$[\{Cu(H_2L^{N3O2NMe2})(H_2O)_{0,4}Cl_{0,6}\}_2]Cl_{0,8} \cdot H_2O$  (**12**) : Le composé **2** (83 mg, 0.25 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 2 mL de MeOH.  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (43 mg, 0.25 mmol, 1 eq) est solubilisé dans 2 mL de MeOH puis ajouté à la suspension blanche. Le mélange s'homogénéise rapidement pour former une solution vert sombre. Le mélange est agité 1 h à température ambiante avant d'être filtré. Un mélange de cristaux vert sombre en forme de losanges et vert pomme en forme de pyramides est obtenu par évaporation lente du filtrat. Les deux morphologies correspondent à la même formulation (**12**).



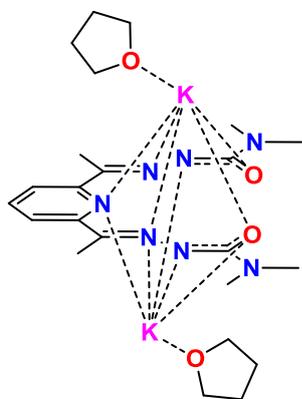
$[Cr^{III}(H_2L^{N3O2NMe2})(Cl)_2]Cl \cdot MeOH \cdot 0,5 H_2O$  (**13a**) :

Le composé **2** (166 mg, 0.5 mmol, 1 eq) et  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  (133 mg, 0.5 mmol, 1 eq) sont mis en suspension dans 20 mL de MeOH.

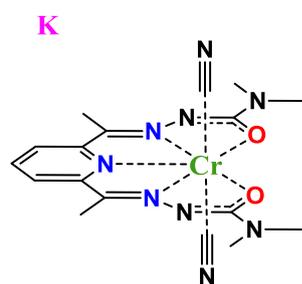
Le mélange est porté à reflux pendant 2 h, passant de vert clair à une solution homogène sombre de couleur vert kaki. La

solution est filtrée à chaud. De petits cristaux verts sont obtenus après 1 semaine par diffusion de vapeurs d' $Et_2O$  dans la solution à température ambiante et récupérés par filtration. Les cristaux sont lavés avec 1 mL de MeOH puis 2x5 mL d' $Et_2O$ .  $m = 120$  mg. D'avantage de produit est récupéré sous forme de poudre amorphe par évaporation lente du filtrat.  $m = 96$  mg. Rendement global,  $R = 88$  %. L'analyse de ce composé par

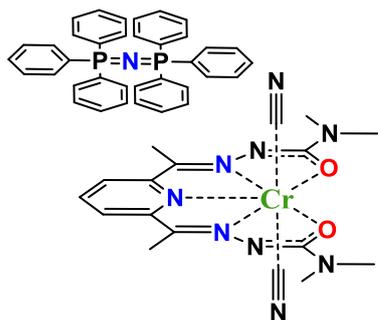
DRXP a montré que le produit **13a** est majoritaire mais qu'au moins une autre phase est présente, que nous supposons être la forme neutre  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{HL}^{\text{N3O2NMe2}})(\text{Cl})_2]$  (**13b**) décrite dans le texte.



$\text{K}_2\text{L}^{\text{N3O2NMe2}} \cdot (\text{THF})_2$  (**14**) : Le composé **2** (215 mg, 0.65 mmol, 1 eq) est mis en suspension dans 25 mL de THF anhydre sous  $\text{N}_2$ . Une solution de  $t\text{BuOK}$  (146 mg, 1.3 mmol, 2 eq) est ajoutée goutte à goutte sur la suspension. Une solution homogène jaune-vif est obtenue en quelques minutes. Un précipité cristallin en forme d'aiguilles jaune-orangées apparaît après 30 minutes d'agitation. L'agitation est coupée et le milieu est laissé à cristalliser pendant quelques heures. Les cristaux sont récupérés par filtration et rincés avec  $\text{Et}_2\text{O}$ , ce qui semble les rendre amorphes.  $m = 260$  mg (**84 %**). Des cristaux de qualité suffisante pour une analyse par DRX sont obtenus par recristallisation dans le THF. RMN  $^1\text{H}$  (400MHz,  $d_6$ -DMSO) :  $\delta$  (ppm) 7.54 (t, 1H,  $-\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 7.00 (d, 2H,  $-\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2.91 (s, 12H,  $\text{CH}_3 \text{NMe}_2$ ), 2.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \text{DAP}$ ).



$\text{K}[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N3O2NMe2}})(\text{CN})_2]$  (**15**) : Le composé **2** (333 mg, 1 mmol, 1 eq) est séché sous vide pendant 3 h puis mis en suspension dans 50 mL de THF anhydre sous  $\text{N}_2$ .  $t\text{BuOK}$  (224 mg, 2 mmol) est solubilisé dans 50 mL de THF anhydre puis ajouté goutte à goutte sur la solution de ligand, colorant instantanément le milieu en jaune vif. Le mélange réactionnel devient progressivement homogène en quelques minutes avant qu'un précipité cristallin sous forme d'aiguilles jaunes n'apparaisse après 30 minutes. Après 1 heure,  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (365 mg, 0.97 mmol, 0.97 eq) est ajouté et le mélange est porté à reflux. Une suspension orange est rapidement formée et s'assombrit après 1 heure à reflux. Après 3 h, le mélange réactionnel refroidi est ajouté par canule sur une solution méthanolique (20 mL) de KCN (195 mg, 3 mmol, 3 eq). Une suspension rouge sombre est formée. Le mélange est porté au reflux conduisant à la dissolution du solide rouge ; le chauffage est maintenu pendant 16 heures. Le mélange est filtré à chaud pour éliminer les insolubles inorganiques puis évaporé à sec.  $m = 415$  mg (**R = 90 %**). IR (pastille KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3411 (lge), 2963 (f), 2923 (f), 2862 (f), 2131 (f), 1653 (m), 1578 (F), 1526 ( $\text{F}^+$ ), 1492 (F), 1448 (m), 1383 ( $\text{F}^+$ ), 1357 (F), 1261 ( $\text{F}^+$ ), 1233 ( $\text{F}^+$ ), 1152 (m), 1099 (F), 1030 (ep), 1017 ( $\text{F}^+$ ), 801 (F), 757 (f), 632 (f).



***PNP[Cr(L<sup>N3O2NMe2</sup>)(CN)<sub>2</sub>] (16)*** : Le complexe **15** (150 mg, 0.32 mmol, 1 eq) est solubilisé dans 5 mL d'H<sub>2</sub>O. Une solution de PNPCL (193 mg, 0,34 mmol, 1.06 eq) dans EtOH (2 mL) est ajoutée goutte à goutte sur la solution de **15** sous agitation, formant immédiatement un précipité marron. Le précipité est filtré, lavé avec 2x5 mL d'H<sub>2</sub>O, 0.5 mL d'EtOH puis 2x5 mL d'Et<sub>2</sub>O. La poudre marron est solubilisée dans MeCN ou CHCl<sub>3</sub> et de gros cristaux rouge-marron sont obtenus par diffusion de vapeurs d'Et<sub>2</sub>O après 1 ou 2 jours. *m* = 293 mg (**94 %**). IR (pastille KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3435 (lge), 3054 (f), 3024 (f), 2919 (m), 2860 (m), 2127 (f), 2119 (f), 1637 (f), 1574 (m), 1498 (très forte), 1439 (F), 1391 (F<sup>+</sup>), 1348 (m), 1284 (F), 1254 (F<sup>+</sup>), 1202 (m), 1185 (m), 1166 (F), 1113 (F<sup>+</sup>), 1029 (F), 998 (m), 799 (m), 754 (m), 726 (F), 693 (F), 653 (m), 593 (f), 547 (F), 535 (F<sup>+</sup>), 498 (m), 413 (m). Analyse élémentaire (%) calculée pour C<sub>53</sub>H<sub>53</sub>CrN<sub>10</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (MM = 991.98 g/mol, +1H<sub>2</sub>O): C 64.17; H 5.39; N 14.12 ; expérimental: C 64.12; H 5.24; N 14.06.

## 5. Références

- [1] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets*, OUP Oxford, **2006**.
- [2] R. Winpenny, Ed. *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**. doi:10.1007/b104234.
- [3] C. Coulon, V. Pianet, M. Urdampilleta, R. Clérac. In *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena* (Ed.: Gao, S.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**, pp. 143–184. doi:10.1007/430\_2014\_154.
- [4] S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz. « Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the Magnetic Anisotropy of First-Row Transition-Metal Complexes », *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010. doi:10.1021/ja4015138.
- [5] O. Waldmann. « A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets », *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10035. doi:10.1021/ic701365t.
- [6] R. Ruamps, R. Maurice, C. de Graaf, N. Guihéry. « Interplay between Local Anisotropies in Binuclear Complexes », *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4508. doi:10.1021/ic500180k.
- [7] F. Zhao, Z.-P. Dong, Z.-L. Liu, Y.-Q. Wang. « An unusual homospin CoII ferrimagnetic single-chain magnet with large hysteresis », *CrystEngComm* **2019**, *21*, 6958. doi:10.1039/C9CE01246J.
- [8] X. Liu, X. Feng, K. R. Meihaus, X. Meng, Y. Zhang, L. Li, J. Liu, K. S. Pedersen, L. Keller, W. Shi, Y. Zhang, P. Cheng, J. R. Long. « Coercive Fields Above 6 T in Two Cobalt(II)–Radical Chain Compounds », *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10610. doi:10.1002/anie.202002673.
- [9] A. K. Bar, C. Pichon, J.-P. Sutter. « Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition–metal complexes: Recent developments in molecular magnetism », *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *308*, 346. doi:10.1016/j.ccr.2015.06.013.
- [10] C. Pichon, N. Suaud, C. Duhayon, N. Guihéry, J.-P. Sutter. « Cyano-Bridged Fe(II)–Cr(III) Single-Chain Magnet Based on Pentagonal Bipyramid Units: On the Added Value of Aligned Axial Anisotropy », *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7698. doi:10.1021/jacs.8b03891.
- [11] 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. « Origin of the Magnetic Anisotropy in Heptacoordinated NiII and CoII Complexes », *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 950. doi:10.1002/chem.201202492.
- [12] A. K. Bar, N. Gogoi, C. Pichon, V. M. L. D. P. Goli, M. Thlijeni, C. Duhayon, N. Suaud, N. Guihéry, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Pentagonal Bipyramid Fe<sup>II</sup> Complexes: Robust Ising-Spin Units towards Heteropolynuclear Nanomagnets », *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4380. doi:10.1002/chem.201605549.
- [13] N. Gogoi, M. Thlijeni, C. Duhayon, J.-P. Sutter. « Heptacoordinated Nickel(II) as an Ising-Type Anisotropic Building Unit: Illustration with a Pentanuclear [(NiL)<sub>3</sub>{W(CN)<sub>8</sub>}<sub>2</sub>] Complex », *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2283. doi:10.1021/ic3027368.
- [14] A. K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Single-ion magnet behaviour of heptacoordinated Fe(II) complexes: on the importance of supramolecular organization », *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3616. doi:10.1039/C4CC10182K.
- [15] T. A. Bazhenova, L. V. Zorina, S. V. Simonov, Yu. V. Manakin, A. B. Kornev, K. A. Lyssenko, V. S. Mironov, I. F. Gilmutdinov, E. B. Yagubskii. « A novel family of heptacoordinated Cr(III) complexes with a planar pentadentate N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Schiff base ligand: synthesis, structure and magnetism », *Inorganica Chimica Acta* **2021**, *522*, 120358. doi:10.1016/j.ica.2021.120358.

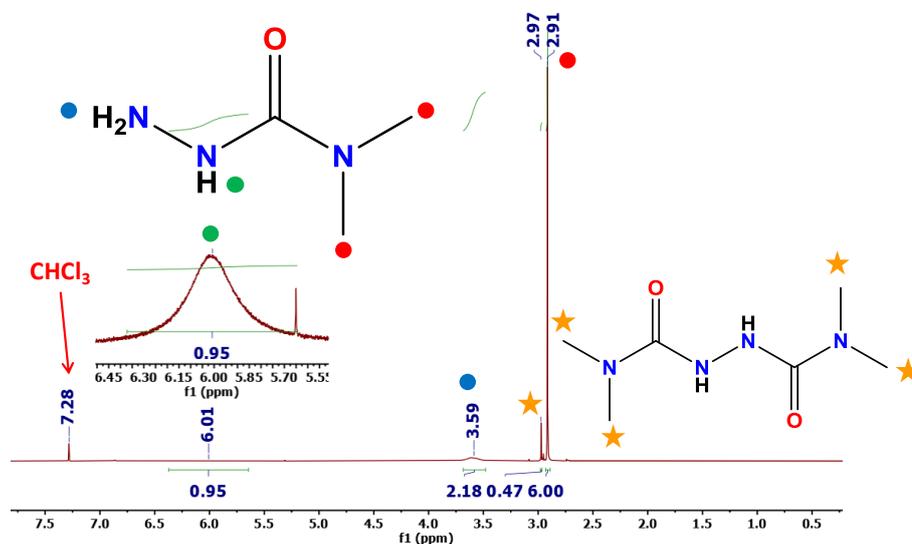
- [16] C. Pichon, B. Elrez, V. Béreau, C. Duhayon, J. Sutter. « From Heptacoordinated Cr<sup>III</sup> Complexes with Cyanide or Isothiocyanate Apical Groups to 1D Heterometallic Assemblages with All-Pentagonal-Bipyramid Coordination Geometries », *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 340. doi:10.1002/ejic.201700845.
- [17] C. Pichon, N. Suaud, V. Jubault, C. Duhayon, N. Guihéry, J. Sutter. « Trinuclear Cyanido-Bridged [Cr<sub>2</sub>Fe] Complexes: To Be or not to Be a Single-Molecule Magnet, a Matter of Straightness », *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 15484. doi:10.1002/chem.202102571.
- [18] M. Regueiro-Figueroa, L. M. P. Lima, V. Blanco, D. Esteban-Gómez, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, R. Delgado, C. Platas-Iglesias. « Reasons behind the Relative Abundances of Heptacoordinate Complexes along the Late First-Row Transition Metal Series », *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12859. doi:10.1021/ic501869y.
- [19] K. Bretosh, V. Béreau, C. Duhayon, C. Pichon, J.-P. Sutter. « A ferromagnetic Ni(II)–Cr(III) single-chain magnet based on pentagonal bipyramidal building units », *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 1503. doi:10.1039/C9QI01489F.
- [20] S. Ianelli, G. Pelizzi, C. Pelizzi, P. Tarasconi. « Heptacoordination in Mn(II), Ni(II), and Cu(II) complexes of 2,6-diacetylpyridine bis(acetylhydrazone) », *J. Chem. Crystallogr.* **1996**, 26, 195. doi:10.1007/BF01673670.
- [21] M. Dey, B. Sarma, N. Gogoi. « Cyano bridged heterometallic Mn(II)-Fe(III) aggregates: Synthesis, structure and magnetic properties », *Inorganica Chimica Acta* **2018**, 469, 20. doi:10.1016/j.ica.2017.08.048.
- [22] A. Mondal, S. Wu, O. Sato, S. Konar. « Effect of Axial Ligands on Easy-Axis Anisotropy and Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Heptacoordinated Fe<sup>II</sup> Complexes », *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 4780. doi:10.1002/chem.201905166.
- [23] I. Suzuki, J. Nakagawa, T. Fujiyama. « Vibration-rotation spectrum of methyl cyanide, analyses of  $\nu_2$  and  $\nu_3 + \nu_4$  bands », *Spectroc. Acta A* **1977**, 33, 689.
- [24] D. Wester, G. J. Palenik. « Pentagonal bipyramidal complexes of nickel(II) and copper(II). Relative importance of ligand geometry vs. crystal field effects », *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7565. doi:10.1021/ja00831a036.
- [25] X.-S. Gao, C.-C. Ni, X.-M. Ren. « Syntheses, crystal structures, photoluminescent and magnetic properties of complexes of zinc(II) and copper(II) with Schiff-base ligands derived from 2,6-diacetylpyridine », *Polyhedron* **2017**, 138, 225. doi:10.1016/j.poly.2017.09.039.
- [26] B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Structural, Magnetic, and Redox Diversity of First-Row Transition Metal Complexes of a Pyridine-Based Macrocyclic Ligand: Well-Marked Trends Supported by Theoretical DFT Calculations », *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3352. doi:10.1021/ic503054m.
- [27] chromium(III) chloride solubility. . <http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=3528>.
- [28] W. Herwig, H. Zeiss. « Notes: Chromium Trichloride Tetrahydrofuranate », *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1404. doi:10.1021/jo01103a627.
- [29] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez. *SHAPE: Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools*, University of Barcelona, Barcelona, **2013**.
- [30] D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez. « Shape and Symmetry of Heptacoordinate Transition-Metal Complexes: Structural Trends », *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1281. doi:10.1002/chem.200390145.
- [31] P. Antal, B. Drahoš, R. Herchel, Z. Trávníček. « Structure and Magnetism of Seven-Coordinate Fe<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup> Complexes Containing a Heptadentate 15-Membered Pyridine-Based Macrocyclic Ligand: Structure and Magnetism of Seven-Coordinate Fe(III), Fe(II), Co(II) and Ni(II) Complexes Containing a Heptadentate 15-

- Membered Pyridine-Based Macrocyclic Liga », *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 4286. doi:10.1002/ejic.201800769.
- [32] M. Dey, P. P. Mudoi, A. Choudhury, B. Sarma, N. Gogoi. « Deciphering the influence of structural distortions on the uniaxial magnetic anisotropy of pentagonal bipyramidal Ni( II ) complexes », *Chem. Commun.* **2019**, 55, 11547. doi:10.1039/C9CC05032A.
- [33] K. Dunbar, Y.-Z. Zhang, D. Gan, Peng-Zhi Zhan, B. Yao, Y.-F. Deng. « Synthesis and Magnetic Studies of Pentagonal Bipyramidal Metal Complexes of Fe, Co and Ni », *Dalton Trans.* **2019**, 48, 3243. doi:10.1039/C5DT04163E.
- [34] B. Drahoš, I. Císařová, O. Laguta, V. T. Santana, P. Neugebauer, R. Herchel. « Structural, magnetic, redox and theoretical characterization of seven-coordinate first-row transition metal complexes with a macrocyclic ligand containing two benzimidazolyl *N* -pendant arms », *Dalton Trans.* **2020**, 49, 4425. doi:10.1039/D0DT00166J.
- [35] J.-P. Sutter, V. Béreau, V. Jubault, K. Bretosh, C. Pichon, C. Duhayon. « Magnetic Anisotropy of Transition Metal and Lanthanide Ions in Bipyramid Pentagonal Geometry », *Chem. Soc. Rev.*, *Publication soumise*.
- [36] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray. « PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear *d* - and *f* -block complexes », *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 1164. doi:10.1002/jcc.23234.
- [37] S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis. « Origin of slow magnetic relaxation in Kramers ions with non-uniaxial anisotropy », *Nat Commun* **2014**, 5, 4300. doi:10.1038/ncomms5300.
- [38] O. Kahn. *Molecular magnetism*, VCH, New York, NY, **1993**.
- [39] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield. « Lanthanide Single-Molecule Magnets », *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5110. doi:10.1021/cr400018q.
- [40] A. Mondal, A. K. Kharwar, P. K. Sahu, S. Konar. « Alignment of Axial Anisotropy in a 1D Coordination Polymer shows Improved Field Induced Single Molecule Magnet Behavior over a Mononuclear Seven Coordinated Fe<sup>II</sup> Complex », *Chem. Asian J.* **2020**, 15, 2681. doi:10.1002/asia.202000666.
- [41] T. S. Venkatakrisnan, S. Sahoo, N. Bréfuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter. « Enhanced Ion Anisotropy by Nonconventional Coordination Geometry: Single-Chain Magnet Behavior for a  $[\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}\}_2\{\text{Nb}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}]$  Helical Chain Compound Designed with Heptacoordinate Fe<sup>II</sup> », *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6047. doi:10.1021/ja9089389.
- [42] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu. « N-electron valence state perturbation theory: a fast implementation of the strongly contracted variant », *Chemical Physics Letters* **2001**, 350, 297. doi:10.1016/S0009-2614(01)01303-3.
- [43] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu. « Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory », *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 10252. doi:10.1063/1.1361246.
- [44] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu. « n-electron valence state perturbation theory: A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants », *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9138. doi:10.1063/1.1515317.
- [45] C. Bloch. « Sur la théorie des perturbations des états liés », *Nucl. Phys.* **1958**, 6, 329.
- [46] J. des Cloizeaux. « Extension d'une formule de Lagrange à des problèmes de valeurs propres », *Nucl. Phys.* **1960**, 20, 321.
- [47] P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos. « The CASSCF state interaction method », *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 189. doi:10.1016/0009-2614(89)85347-3.
- [48] Kopotkov, Korchagin, Sasnovskaya, Gilmudinov, Yagubskii. « A Series of Field-Induced Single-Ion Magnets Based on the Seven-Coordinate Co(II) Complexes with the

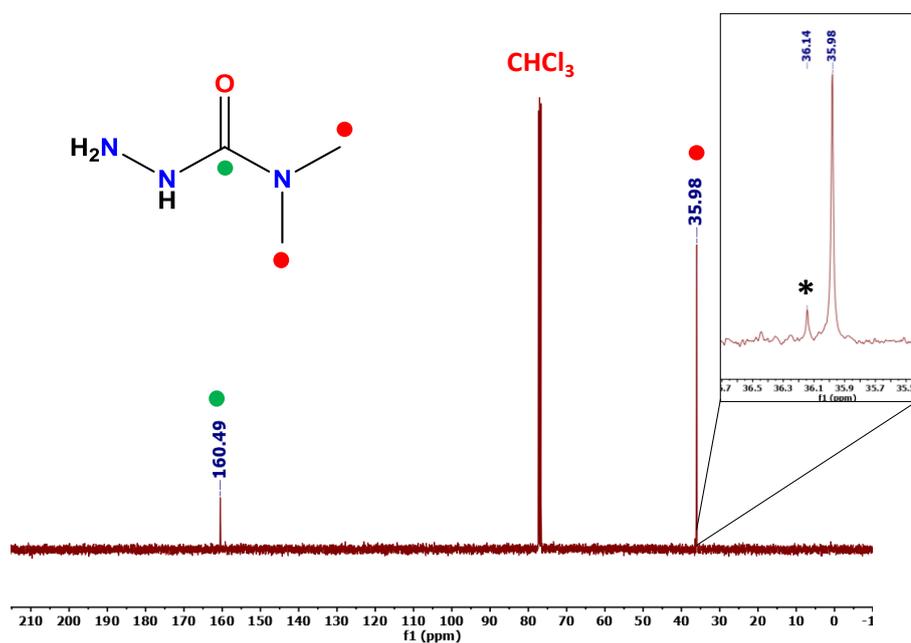
- Pentadentate (N3O2) H<sub>2</sub>dapsco Ligand », *Magnetochemistry* **2019**, *5*, 58. doi:10.3390/magnetochemistry5040058.
- [49] M. Carcelli, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi. « Structural characterization of a new ligand mode of 2,6-diacetylpyridine bis(semicarbazone), H<sub>2</sub>daps », *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *292*, 121. doi:10.1016/S0020-1693(99)00166-8.
- [50] A. K. Mondal, A. Mondal, B. Dey, S. Konar. « Influence of the Coordination Environment on Easy-Plane Magnetic Anisotropy of Pentagonal Bipyramidal Cobalt(II) Complexes », *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9999. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b01162.
- [51] T. J. Giordano, G. J. Palenik, R. C. Palenik, D. A. Sullivan. « Pentagonal-bipyramidal complexes. Synthesis and characterization of aqua(nitrato)[2,6-diacetylpyridine bis(benzoyl hydrazone)]cobalt(II) nitrate and diaqua[2,6-diacetylpyridine bis(benzoyl hydrazone)]nickel(II) nitrate dihydrate », *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2445. doi:10.1021/ic50199a023.
- [52] S. Naskar, D. Mishra, S. Kumar Chattopadhyay, M. Corbella, A. J. Blake. « Versatility of 2,6-diacetylpyridine (dap) hydrazones in stabilizing uncommon coordination geometries of Mn(ii): synthesis, spectroscopic, magnetic and structural characterization », *Dalton Trans.* **2005**, 2428. doi:10.1039/b503891j.
- [53] G.-F. Liu, M. Filipović, F. W. Heinemann, I. Ivanović-Burmazović. « Seven-Coordinate Iron and Manganese Complexes with Acyclic and Rigid Pentadentate Chelates and Their Superoxide Dismutase Activity », *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8825. doi:10.1021/ic7012039.
- [54] S. Konar, A. Jana, K. Das, S. Ray, S. Chatterjee, J. A. Golen, A. L. Rheingold, S. K. Kar. « Synthesis, crystal structure, spectroscopic and photoluminescence studies of manganese(II), cobalt(II), cadmium(II), zinc(II) and copper(II) complexes with a pyrazole derived Schiff base ligand », *Polyhedron* **2011**, *30*, 2801. doi:10.1016/j.poly.2011.08.018.

## 6. Annexes

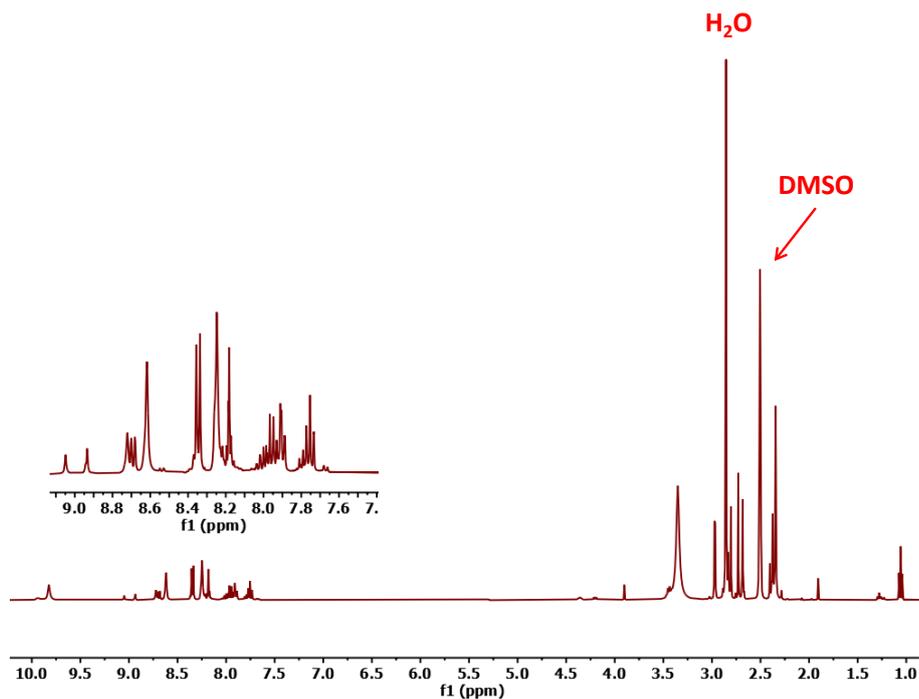
## 6.1. Etude RMN des ligands 1 et 2



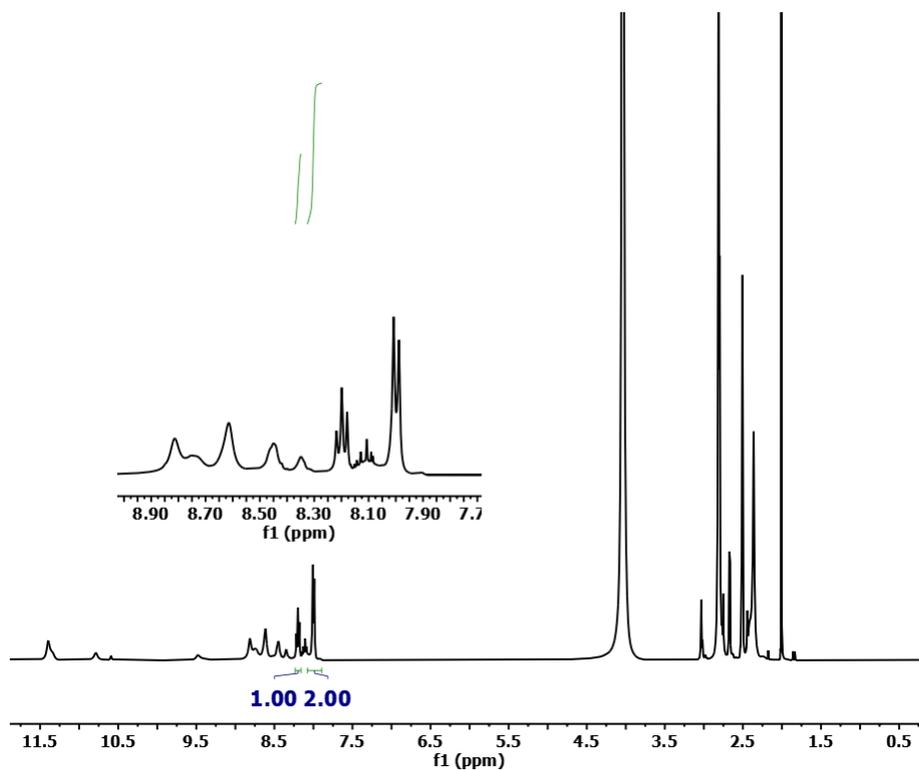
Annexe 1. Hydrazide de diméthylcarbamoyl 1 : RMN  $^1\text{H}$  du composé 1 et mise en évidence d'un produit secondaire à 2.97 ppm, attribué au produit de disubstitution (à droite)



Annexe 2. Hydrazide de diméthylcarbamoyl 1 : RMN  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  du composé 1 et évidence d'un produit secondaire à 36.14 ppm (\*)



Annexe 3.  $H_2L^{N3O2NMe2}$  2 : RMN  $^1H$  du brut réactionnel de 2 après réaction à reflux



Annexe 4.  $H_2L^{N3O2NMe2}$  2 : RMN  $^1H$  du brut réactionnel de 2 après réaction à reflux puis ajout  $Zn(NO_3)_2$

## 6.2. Structures cristallines

	3	4	5	6
<b>Formule</b>	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> NiO <sub>12</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> MnN <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> F <sub>12</sub> FeN <sub>10</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	627.25	627.03	623.25	800.31
<b>Système cristallin</b>	orthorhombique	monoclinique	orthorhombique	monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<b>Couleur du cristal</b>	Orange pâle	Vert pâle	Jaune pâle	Violet
<b>a (Å)</b>	14.81(8)	8.131(8)	14.76 (1)	8.28 (1)
<b>b (Å)</b>	16.44(9)	22.22(2)	16.61(2)	43.45(5)
<b>c (Å)</b>	19.89(1)	14.01(1)	20.03(2)	9.02(1)
<b>α (°)</b>	90	90	90	90
<b>β (°)</b>	90	98.3(1)	90	96.3(1)
<b>γ (°)</b>	90	90	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4847.2(4)	2506.4(4)	4914.2(8)	3229.9(6)
<b>Z</b>	8	4	8	4
<b>T (K)</b>	100	150	100	100
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.719	1.662	1.685	1.650
<b>Type de radiation (Å)</b>	Mo Kα	Cu Kα	Cu Kα	Cu Kα
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.004	3.745	7.05	5.695
<b>Réflexions mesurées</b>	264195	37028	124055	35710
<b>Réflexions indépendantes (Rint)</b>	7420 (0.0482)	4863 (0.042)	5372 (0.042)	7041 (0.029)
<b>Affinement sur</b>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
<b>Nb refl. avec I &gt; nσ(I)</b>	5140 (n=2)	4681 (n=2)	4265 (n=2)	6285 (n=2)
<b>Nb paramètres</b>	334	334	334	427
<b>Nb contraintes</b>	0	0	0	0
<b>R/wR (I &gt; nσ(I))</b>	0.035 (n=2) 0.081	0.0530 (n=2) 0.1385	0.0333 0.0856	0.0660 (n=2) 0.1855
<b>Paramètre Flack</b>	/	/	/	/
<b>Densité e<sup>-</sup> résiduelle (ē.Å<sup>-3</sup>)</b>	2.09/-1.12	1.29/-0.93	0.43/-0.57	1.74/-1.18

Annexe 5. Paramètres d'étude cristallographique des composés 3-7

	7	8	9	10 (ébauche)
<b>Formule</b>	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> FeI <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O 3	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N 14O <sub>28</sub>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	581.09	675.09	1008.78	1335.80
<b>Système cristallin</b>	monoclinique	monoclinique	monoclinique	monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n	I2/a
<b>Couleur du cristal</b>	Bleu-gris	Pourpre	Vert	Vert
<b>a (Å)</b>	7.08 (1)	7.22(6)	11.69(1)	17.67(3)
<b>b (Å)</b>	15.96(2)	16.38(1)	23.93(1)	17.67(3)
<b>c (Å)</b>	19.35(3)	19.88(1)	15.57(1)	21.93(8)
<b>α (°)</b>	90	90	90	90
<b>β (°)</b>	92.3(1)	91.45	96.99	99.12(3)
<b>γ (°)</b>	90	90	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2186.2(5)	2352.5	4322.3	5208.7(2)
<b>Z</b>	4	4	4	4
<b>T (K)</b>	100	100	100	100
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.765	1.906	1.547	1.688
<b>Type de radiation (Å)</b>	Cu Kα	Cu Kα	Cu Kα	Cu Kα
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	10.096	26.01	3.009	3.806
<b>Réflexions mesurées</b>	26565	27325	89522	5284
<b>Réflexions indépendantes (Rint)</b>	4749 (0.049)	5064 (0.027)	9407 (0.039)	2348 (0.018)
<b>Affinement sur</b>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
<b>Nb refl. avec I &gt; nσ(I)</b>	4019 (n=2)	4163 (n=2)	7767 (n=2)	2216 (n=2)
<b>Nb paramètres</b>	262	262	598	157
<b>Nb contraintes</b>	0	0	0	0
<b>R/wR (I &gt; nσ(I))</b>	0.0313 (n=2) 0.0787	0.0359 0.1010	0.0609 (n=2) 0.1870	0.0960 (n=2) 0.3319
<b>Paramètre Flack</b>	/	/	/	/
<b>Densité e<sup>-</sup> résiduelle (e.Å<sup>-3</sup>)</b>	1.35/-0.49	1.87/-0.47	2.40/-0.65	1.96/-1.83

Annexe 6. Paramètres d'étude cristallographique des composés 7-10

	11	12	13a
<b>Formule</b>	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>27</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>51.6</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>6.80</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>3</sub> CrN <sub>7</sub> O <sub>3.5</sub>
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	1317.79	986.13	530.63
<b>Système cristallin</b>	monoclinique	tétragonal	triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	C2/c	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P-1
<b>Couleur du cristal</b>	Vert	Vert	vert
<b>a (Å)</b>	25.88(1)	13.88(5)	7.67(1)
<b>b (Å)</b>	13.61(6)	13.88(5)	11.64(2)
<b>c (Å)</b>	17.64(8)	23.32(9)	13.51(2)
<b>α (°)</b>	90	90	76.50(2)
<b>β (°)</b>	123.16	90	88.99(2)
<b>γ (°)</b>	90	90	85.61(2)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	5201.3	4495.7	1169.41(1)
<b>Z</b>	4	4	2
<b>T (K)</b>	110	110	110
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.680	1.449	1.504
<b>Type de radiation (Å)</b>	Mo Kα	Mo Kα	Mo Kα
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.123	1.240	0.866
<b>Réflexions mesurées</b>	136497	125594	52966
<b>Réflexions indépendantes (Rint)</b>	6474 (0.061)	5619 (0.077)	7126 (0.055)
<b>Affinement sur</b>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
<b>Nb refl. avec I &gt; nσ(I)</b>	6177 (n=2)	5178 (n=2)	6098 (n=2)
<b>Nb paramètres</b>	373	266	273
<b>Nb contraintes</b>	0	0	0
<b>R/wR (I &gt; n σ(I))</b>	0.0378 (n=2) 0.1101	0.0551 (n=2) 0.1721	0.0518 (n=2) 0.1362
<b>Paramètre Flack</b>	/	0.001(4)	/
<b>Densité e- résiduelle (e.Å<sup>-3</sup>)</b>	1.39/-0.84	1.77/-0.57	1.45/-1.03

Annexe 7. Paramètres d'étude cristallographique des composés 11-13a

	14	15	16
<b>Formule</b>	$C_{23}H_{37}K_2N_7O$ 4	$C_{17}H_{21}Cr_1K_1N_9$ $O_2$	$C_{53}H_{51}CrN_{10}O_2$ $P_2$
<b>M (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	553.79	474.51	973.98
<b>Système cristallin</b>	triclinique	triclinique	triclinique
<b>Groupe d'espace</b>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<b>Couleur du cristal</b>	Jaune-orange	marron	Rouge-marron
<b>a (Å)</b>	9.15(8)	9.23(1)	13.20(6)
<b>b (Å)</b>	10.84(8)	10.388(1)	13.59(6)
<b>c (Å)</b>	14.62(1)	12.911(1)	14.64(6)
<b>α (°)</b>	104.71(4)	95.28(1)	66.35(2)
<b>β (°)</b>	97.50(4)	98.36(1)	89.63(2)
<b>γ (°)</b>	99.46(4)	114.17(1)	89.15(2)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1362.0(2)	1100.99(2)	2406.87(2)
<b>Z</b>	2	2	2
<b>T (K)</b>	133	100	110
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1.350	1.43	1.344
<b>Type de radiation (Å)</b>	Mo Kα	Cu Kα	Mo Kα
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.390	6.250	0.358
<b>Réflexions mesurées</b>	66748	46767	154819
<b>Réflexions indépendantes (Rint)</b>	9349 (0.065)	4763 (0.033)	11979 (0.045)
<b>Affinement sur</b>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
<b>Nb refl. avec I &gt; nσ(I)</b>	6971 (n=2)	4331 (n=2)	11180 (n=2)
<b>Nb paramètres</b>	325	295	613
<b>Nb contraintes</b>	0	0	0
<b>R/wR (I &gt; nσ(I))</b>	0.0462 (n=2) 0.0987	0.065 (n=2) 0.1986	0.0310 (n=2) 0.0844
<b>Paramètre Flack</b>	/	/	/
<b>Densité e- résiduelle (ē.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.73/-0.77	2.00/-0.54	0.46/-0.50

Annexe 8. Paramètres d'étude cristallographique des composés 14-16

Composé	d M-N <sub>1</sub> (pyridyl) Å	D M-N <sub>3</sub> (hydrazone) Å	d M-N <sub>5</sub> (hydrazone) Å	d M-O <sub>1</sub> (carbonyl) Å	d M-O <sub>2</sub> (carbonyl) Å	Moyenne Å	Shape (PBP-7)	référence
[Co(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2Ph</sup> )(H <sub>2</sub> O)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )	2.195	<b>2.190</b>	2.203	<b>2.150</b>	2.229	2.193	N.R	[11]
[Co(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(SCN) <sub>2</sub> ].0.5EtOH	<b>2.184</b>	<b>2.186</b>	2.225	2.230	2.218	2.209	0.312	[48]
[Co(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(SeCN) <sub>2</sub> ].0.5EtOH	<b>2.185</b>	2.223	<b>2.185</b>	2.223	2.230	2.209	0.312	[48]
[Co(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(N(CN) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	2.170	<b>2.189</b>	2.203	2.156	<b>2.170</b>	<b>2.178</b>	<b>0.058</b>	[48]
[Co(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][NO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	2.192	2.204	2.206	2.206	2.159	2.193	N.R	[49]
[Co(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2PhOH</sup> )(MeOH) <sub>2</sub> ]	2.247	<b>2.188</b>	2.221	2.157	2.251	2.213	0.235	[50]
[Co(H <sub>4</sub> L <sup>N3O2PhOH</sup> )(SCN) <sub>2</sub> ].2MeOH	2.223	<b>2.191</b>	2.199	2.200	2.271	2.217	0.464	[50]
[Co(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NMe2</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2.184</b>	<b>2.186</b>	<b>2.190</b>	<b>2.144</b>	2.188	<b>2.178</b>	<b>0.736</b>	-

*Annexe 9. Comparatif des longueurs de liaisons métal-ligand de la sphère de coordination équatoriale pour différents complexes PBP de Co<sup>II</sup> et valeurs CShM calculées par SHAPE. Les longueurs de liaison les plus faibles, ainsi que la valeur la plus haute et la plus faible de distorsion sont mises en valeur en gras.*

Composé	d M-N <sub>1</sub> (pyridyl) Å	D M-N <sub>3</sub> (hydrazone) Å	d M-N <sub>5</sub> (hydrazone) Å	d M-O <sub>1</sub> (carbonyl) Å	d M-O <sub>2</sub> (carbonyl) Å	Moyenne Å	Shape (PBP-7)	référence
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2Ph</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	<b>2.019</b>	2.091	2.177	2.282	2.477	2.209	0.463 <sup>a</sup>	[11,51]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2BiPh</sup> )(MeOH)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·0,5MeOH	2.070	<b>2.086</b>	2.262	<b>2.248</b>	2.414	2.216	0.341	[13]
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NH2</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2.045	2.229	<b>2.089</b>	2.534	<b>2.210</b>	2.221	0.392	[12]
[{Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2Ph</sup> )}]{Ni(CN) <sub>4</sub> }	2.082	2.198	2.198	2.331	2.331	2.228	0.334	<sup>12</sup>
[Ni(H <sub>2</sub> L <sup>N3O2NMe2</sup> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2.023</b>	2.187	<b>2.092</b>	2.511	2.247	<b>2.212</b>	<b>0.466</b>	-

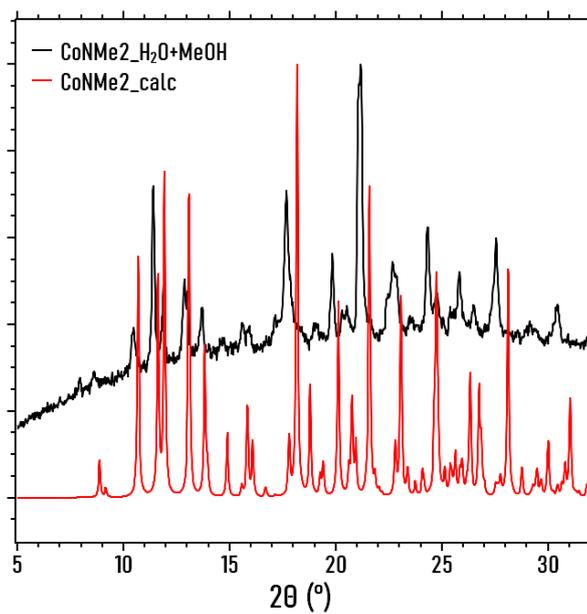
(a) Calculé à partir du CIF de la référence

*Annexe 10. Comparatif des longueurs de liaisons métal-ligand de la sphère de coordination équatoriale pour différents complexes PBP de Ni<sup>II</sup> et valeurs CShM calculées par SHAPE. Les longueurs de liaison les plus faibles, ainsi que la valeur la plus haute et la plus faible de distorsion sont mises en valeur en gras.*

Composé	d M-N <sub>1</sub> (pyridyl) Å	d M-N <sub>3</sub> (hydrazone) Å	d M-N <sub>5</sub> (hydrazone) Å	d M-O <sub>1</sub> (carbonyl) Å	d M-O <sub>2</sub> (carbonyl) Å	Moyenne Å	Shape (PBPY- 7)	référence
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Me}})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3]_2$	2.323	2.300	2.310	2.207	2.250	2.278	0.396 <sup>a</sup>	[20]
$[\text{Mn}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{PhOH}})(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.327	2.360	2.317	2.218	2.246	2.294	0.732 <sup>a</sup>	[52]
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2$	<b>2.281</b>	<b>2.287</b>	2.306	2.359	<b>2.224</b>	2.291	0.567	[53]
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Pyr}})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})][\text{ClO}_4]_2$	2.327	2.306	2.306	2.267	2.267	2.295	0.630 <sup>a</sup>	[54]
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}_2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	<b>2.289</b>	<b>2.289</b>	<b>2.296</b>	<b>2.192</b>	<b>2.222</b>	<b>2.258</b>	<b>1.01</b>	-

(a) Calculé à partir du CIF de la référence

*Annexe 11. Comparatif des longueurs de liaisons métal-ligand de la sphère de coordination équatoriale pour différents complexes PBP de Mn<sup>II</sup> et valeurs CShM calculées par SHAPE. Les longueurs de liaison les plus faibles, ainsi que la valeur la plus haute et la plus faible de distorsion sont mises en valeur en gras.*



*Annexe 12. Diffractogramme expérimental (noir) de la phase majoritaire  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  et d'une phase inconnue minoritaire vs. calculé sur la base de la structure  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (rouge)*



# Conclusion générale

---

Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé le pro-ligand chiral de formulation Tétrachlorhydrate de N,N'-bis{(1X,2X)-[2-(amino)]cyclohexyl}-1,2-diaminoéthane (X = R ou S) à partir d'une synthèse légèrement modifiée décrite dans un brevet. Plusieurs complexes de formulation générale  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})\text{XY}]\text{Z}$  avec X = MeOH, Cl, MeCN ; Y = Cl, MeCN et Z = Cl, PF<sub>6</sub> ont été synthétisés par effet template entre le pro-ligand chiral et la 2,6-diacétylpyridine en présence d'un sel de Fe<sup>II</sup>.

Les briques cationiques  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})(\text{MeOH})\text{Cl}]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})(\text{MeCN})_2]^{2+}$  (**5<sup>R/S</sup>** et **7<sup>R/S</sup>** vues dans le **Chapitre 2**) ont été engagées pour former les espèces 1D polynucléaires  $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})\}\text{FeCl}_4]$ ,  $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})\}\text{Ni}(\text{CN})_4]$  et  $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2]\cdot\text{PF}_6$  (respectivement **1<sup>R/S</sup>**, **2<sup>R/S</sup>** et **3<sup>R</sup>** vus dans le **Chapitre 3**). La structure cristalline des composés polynucléaires **2** et **3** a révélé une chiralité supramoléculaire hélicoïdale (**Δ**) et (**Λ**), opposée pour les énantiomères **R** et **S**.

L'étude des propriétés magnétiques des composés mononucléaires et de la chaîne [FeNi] a montré que des anisotropies magnétiques axiales modérées avec des valeurs de *D* comprises entre -5.95 et -10.24 cm<sup>-1</sup> sont conservées en présence d'un ligand pentadente chiral, malgré les déformations du plan équatorial observées. L'absence de phénomène de relaxation lente suggérant un caractère de SMM pour ces composés est rationalisée par les valeurs de *D* modérées ainsi que par la nature chirale des composés intrinsèquement défavorable à l'alignement des axes de faciles aimantations dans le réseau cristallin et le long des chaînes hélicoïdales.

Des interactions d'échange ferromagnétiques caractérisées par un  $J_{\text{FeCr}} = 2.68 \text{ cm}^{-1}$  ont été observées au sein de la chaîne hétérométallique 1D- $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2]\cdot\text{PF}_6$ . Ces interactions sont du même ordre de grandeur que celles observées pour la chaîne analogue 1D- $[\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NH}_2})\}\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{Ph}})(\text{CN})_2]$ . La chaîne chirale [FeCr] synthétisée durant cette thèse est caractérisée par une barrière énergétique pour l'inversion des spins  $U_{\text{eff}}/k_B = 54.8 \text{ K}$  et un  $\tau_0 = 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ s}$  faisant de ce composé la première SCM à base de Fe<sup>II</sup> PBP chiral décrite. L'étude des propriétés magnétiques de la chaîne [FeFe] sera effectuée prochainement.

Les propriétés optiques des composés  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})(\text{MeCN})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeCN}$  et  $[\{\text{Fe}(\text{L}^{\text{N}5\text{RR}/\text{SS}})\}\text{Ni}(\text{CN})_4]$  ont été étudiées au travers de leurs spectres d'absorption UV-Vis et NCD et confirment la pureté énantiomérique des composés. La chiralité

## Conclusion générale

---

supramoléculaire induite dans les chaînes chirales pourrait être s'avérer particulièrement intéressante pour l'étude de l'effet MChD. Cette dernière n'a pour le moment pas été engagée à cause de la stabilité des cristaux d'une part, et de leur très petite taille d'autre part.

Dans une deuxième partie, nous avons également entrepris la synthèse du ligand  $H_2L^{N^3O_2NMe_2}$ . Cette démarche intervient en réponse à plusieurs problématiques : i) les faibles rendements de synthèse des complexes de chrome  $[Cr(L^{N^3O_2R})(CN)_2]^-$  (Avec R = Ph, PhOH, PhBr, PhCN, Cy) et ii) la solubilité faible à moyenne dans les alcools des briques de chrome PBP. Une nouvelle famille de complexes d'ions 3d PBP  $[M^{II}(H_2L^{N^3O_2NMe_2})X_2]$  (avec M =  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ) a été synthétisée à partir de ce ligand. Leurs solubilités, l'influence du groupement  $-NMe_2$  donneur sur le polyèdre de coordination et l'anisotropie magnétique des complexes ont été étudiées. Les versions perchlorates de ces complexes se sont montrées très solubles dans les solvants organiques. Le caractère donneur des groupements  $-NMe_2$  a induit des distorsions conséquentes dans le plan équatorial de certains ions 3d ( $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ , et  $Mn^{II}$ ) sans conséquence sur leurs valeurs d'anisotropie magnétique. Les composés de  $Fe^{II}$  présentent des anisotropies magnétiques modérées caractérisées par un  $D$  compris entre  $-7$  et  $-12\text{ cm}^{-1}$ .

Ensuite, les sels de potassium et de PNP du complexe  $[Cr(L^{N^3O_2NMe_2})(CN)_2]^-$  ont été obtenus par deux voies de synthèses : i) par la voie "classique", à partir du ligand protoné et ii) à partir du ligand dianionique  $K_2L^{N^3O_2NMe_2}$  avec des rendements améliorables compris entre 40 et 70%. Les deux sels sont solubles dans les alcools et le sel de PNP est également très soluble dans les solvants chlorés ou encore l'acétonitrile. Les premiers essais d'association avec la brique de fer chirale n'ont pour le moment pas permis d'obtenir de cristaux de qualité suffisante pour une étude structurale.

Une étude de calculs théoriques sur ces ions a été effectuée, permettant de confirmer les valeurs des paramètres magnétiques obtenus expérimentalement.

Les perspectives de cette thèse sont nombreuses, en commençant par l'accomplissement des études magnétiques et optiques des composés de  $Fe^{II}$  PBP chiraux obtenus et principalement de la chaîne-aimant FeCr. Il serait également intéressant d'étudier l'impact de la distorsion du plan équatorial induit par la chiralité à travers d'autres ligands pentadentes chiraux, ou encore de voir s'il est possible d'obtenir des complexes  $Fe^{II}$  PBP

## *Conclusion générale*

---

avec des ligands axiaux chiraux se comportant comme des SMMs, ou de construire des systèmes polynucléaires pontés ligands chiraux ou avec une chiralité supramoléculaire induite par un anion chiral lors de la cristallisation.

Enfin, la synthèse de la brique  $[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NMe}2})(\text{CN})_2]^-$  doit encore être optimisée mais elle ne semble pas souffrir de la formation d'espèces secondaires observées avec d'autres substituants R et ouvre éventuellement la voie à la synthèse d'autres composés  $[\text{Cr}(\text{L}^{\text{N}3\text{O}2\text{NR}2})(\text{CN})_2]^-$ . Ces nouvelles briques de chromes pourraient-êtré des alternatives à la brique de chrome phényl pour l'obtention de SCMs chirales.



## Résumé

---

Nous avons développé des complexes chiraux de Fe<sup>II</sup> de géométrie bipyramide pentagonale. La chiralité est introduite par un ligand macrocyclique azoté complexé de façon pentadente en position équatoriale de la sphère de coordination du Fe<sup>II</sup>. Les propriétés magnétiques des deux énantiomères d'une série de complexes de formulations [Fe(L<sup>N5RR/SS</sup>)(MeOH)Cl]Cl et [Fe(L<sup>N5RR/SS</sup>)(MeCN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ont été étudiées. Leur anisotropie magnétique est caractérisée par un paramètre de ZFS  $D$  de  $-6$  et  $-8$  cm<sup>-1</sup> respectivement. Ces complexes de Fe<sup>II</sup> ont été utilisés comme source d'anisotropie magnétique de polymères de coordination 1D hétéronucléaires par association avec des cyanidométallates. Une chaîne [FeNi] obtenue avec la brique diamagnétique [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> nous a permis de sonder l'anisotropie magnétique locale du Fe<sup>II</sup>; elle est caractérisée par un paramètre axial de ZFS  $D = -10.2$  cm<sup>-1</sup>. La chaîne [FeCr], formée avec le metallo-ligand paramagnétique [Cr(L<sup>N3O2Ph</sup>)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, constitue le premier exemple de SCM chirale à base de complexes PBP. Elle est caractérisée par des interactions ferromagnétiques  $J_{FeCr} = 2.82$  cm<sup>-1</sup> et une barrière énergétique de renversements de spins  $U_{eff}/k_B = 22$  K. Par ailleurs, ces chaînes ont également montré que la chiralité locale est étendue au niveau supramoléculaire sous la forme d'une organisation hélicoïdale. Leur pureté énantiomérique a été validée par des mesures de dichroïsme circulaire pour les chaînes [FeNi]. Un nouveau ligand pentadente de formulation H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup> et une série de complexes de géométrie bipyramide pentagonale, [M(H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup>)XY]Z<sub>n</sub> avec M = Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup> et Fe<sup>II</sup>, X = H<sub>2</sub>O, MeOH et MeCN; Y = H<sub>2</sub>O, Br, I et MeCN; Z = ClO<sub>4</sub>, Br, I et PF<sub>6</sub> ont été obtenus et caractérisés. Les propriétés magnétiques de ces composés ont été étudiées pour évaluer l'impact de ce nouveau ligand sur l'anisotropie magnétique. Ce ligand a ensuite été mis en œuvre pour la synthèse des briques de chrome Cat[Cr(L<sup>N3O2NMe2</sup>)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> avec Cat = K et PNP (PNP = Bis(triphénylphosphine)iminium). Ces briques de Cr<sup>III</sup> s'affranchissent des produits secondaires formés lors de la synthèse des complexes K[Cr(L<sup>N3O2R</sup>)(CN)<sub>2</sub>] avec R = Cy, Ph, PhOH, PhBr et PhCN. De plus, le groupement R = NMe<sub>2</sub> conduit à de meilleurs solubilités dans les solvants organiques, ce qui devrait permettre une plus grande versatilité dans la conception de systèmes polynucléaires de type chaînes.

## Abstract

---

We have synthesized chiral Fe<sup>II</sup> complexes with pentagonal bipyramid geometry. Chirality is introduced through a pentadentate nitrogen macrocyclic ligand complexed in the equatorial position of the Fe<sup>II</sup> coordination sphere. The magnetic properties of both enantiomers of [Fe(L<sup>N5RR/SS</sup>)(MeOH)Cl]Cl and [Fe(L<sup>N5RR/SS</sup>)(MeCN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> complexes were studied. Their magnetic anisotropy is characterized by an axial ZFS  $D$  parameter of  $-6$  and  $-8$  cm<sup>-1</sup> respectively. These Fe<sup>II</sup> complexes were used as the anisotropic source for heteronuclear 1D coordination polymers in association with cyanidometalates. The [FeNi] chain, obtained with the diamagnetic brick [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> allowed us to probe the local magnetic anisotropy of the Fe<sup>II</sup> center which is characterized by a ZFS parameter  $D = -10.2$  cm<sup>-1</sup>. The [FeCr] chain, formed with the paramagnetic metallo-ligand [Cr(L<sup>N3O2Ph</sup>)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, is the first example of chiral SCM composed of PBP complexes. It is characterized by ferromagnetic interactions  $J_{FeCr} = 2.82$  cm<sup>-1</sup> and an energy barrier of spin reversal  $U_{eff}/k_B = 22$  K. In addition, these chains also showed that local chirality is extended to the supramolecular level in the form of a helical organization. The circular dichroism spectra confirmed the enantiomeric purity for the [FeNi] chains. A novel pentadentate ligand of formulation H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup> and a series of pentagonal bipyramid geometry complexes, [M(H<sub>2</sub>L<sup>N3O2NMe2</sup>)XY]Z<sub>n</sub> with M = Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup> and Fe<sup>II</sup>, X = H<sub>2</sub>O, MeOH and MeCN, Y = H<sub>2</sub>O, Br, I and MeCN and Z = ClO<sub>4</sub>, Br, I and PF<sub>6</sub> were obtained and characterized. Magnetic properties of these compounds were studied to assess the impact of this new ligand on the magnetic anisotropy. This ligand was then implemented for the synthesis of chromium complexes Cat[Cr(L<sup>N3O2NMe2</sup>)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> with Cat = K and PNP (PNP = Bis(triphenylphosphine)iminium). These chromium units were less prone to form the undesired products observed during the synthesis of K[Cr(L<sup>N3O2R</sup>)(CN)<sub>2</sub>] complexes with R = Cy, Ph, PhOH, PhBr and PhCN. In addition, the R = NMe<sub>2</sub> group improve the solubilities in organic solvents, which should allow greater versatility in the design of chain-type polynuclear systems.