

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ Ferhat ABBAS SÉTIF-1



THÈSE

Présentée

Pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT

Filière: Chimie

Spécialité: **Chimie des matériaux**

Par

M. Layachi MERABET

THÈME

**Nouveaux matériaux à base de ligands aromatiques azotés
ou oxygénés: synthèse, caractérisation structurale et étude
des propriétés physiques**

Soutenue le:

Devant le jury:

AZIZI Amor	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS-Sétif-1	Président
KABOUB Lakhemici	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS-Sétif-1	Directeur de thèse
SETIFI Fatima	Professeur	Univ. Ferhat ABBAS-Sétif-1	Codirectrice de thèse
AGGOUN Djouhra	MCA	Univ. Ferhat ABBAS-Sétif-1	Examinatrice
BENAHMED Merzoug	Professeur	Univ. Larbi Ben M'hidi O.E.B	Examinateur

Remerciements

Je profite de cette section pour adresser mes remerciements à l'ensemble des personnes qui m'ont aidé et soutenu à la réalisation de cette thèse.

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de thèse monsieur **KABOUB Lakhemici**, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour la direction attentive de cette thèse. Grâce à son expérience et à sa patience, j'ai pu mener à bien ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à mon co-directeur de thèse, Madame **Fatima SETIFI**, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour avoir co-encadré ce travail. Madame Fatima SETIFI m'a beaucoup appris, non seulement par ses connaissances, mais aussi par sa rigueur, son esprit critique et sa volonté constante d'approfondir d'avantage les sujets étudiés. Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **AZIZI Amor**, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur **BENAHMED Merzoug**, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Madame **AGGOUN Djouhra**, MCA à l'université Farhat Abbas de Setif 1, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame **Isabelle Malfant**, professeur à l'Université Toulouse III et responsable de l'équipe "Molécules et Composites pour l'optique" au LCC et Monsieur **Pascal G. Lacroix** pour ses nombreux conseils, sa profonde humanité, et ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans ce travail. Vous étiez disponible malgré vos responsabilités diverses. Merci pour tout !

Je n'aurais sans doute pas pu accomplir cette tâche sans le soutien permanent de toute ma famille, en particulier mon papa et ma maman.

Tables des matières

Tables des matières.....	i
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	xi
Introduction Générale.....	1
Références.....	3
CHAPITRE I : Etude Bibliographique.....	4
Partie A : Généralités sur les matériaux moléculaires à propriétés magnétiques	4
I. Rappel bibliographique sur les réseaux de coordination.....	4
II. Les éléments métalliques dans les réseaux de coordination.....	6
III. Données générales sur les propriétés magnétiques.....	9
III.1. Le magnétique	9
III.2. Différents types de comportements magnétiques.....	9
III.2.1. Le diamagnétisme.....	9
III.2.2. Le paramagnétisme.....	9
III.2.3. Ferromagnétisme.....	10
III.2.4. Antiferromagnétisme.....	11
III.2.5. Ferrimagnétisme.....	11
IV. Phénomène de transition de spin.....	12
IV.1. Les différents domaines de recherche de la transition de spin.....	13
IV.2. Transition de spin induite par la température.....	13
V. Les ligands coordinantes dans les réseaux de coordination.....	14
V.1. Les applications des réseaux de coordination.....	20
VI. Méthodes de synthèse des réseaux de coordination.....	21
VII.1. Méthodes d'évaporation lente et de diffusion.....	22
VII.2. Méthode Solvo(Hydro)- thermique et iono-thermale.....	25

CHAPITRE II : Synthèse, Structures et propriétés des complexes

[M(N₃)₂(dmbpy)] (M = Mn^{II} (1) et Co^{II} (2))	37
I.Introduction.....	37
II. Synthèse et caractérisation.....	39
II.1. Synthèse des complexes [M(N ₃) ₂ (dmbpy)] (M = Mn ^{II} (1) et Co ^{II} (2)).....	39
II.2. Caractérisations par IR et la diffraction de rayons X sur poudre.....	41
II.3. Caractérisation Structurale.....	41
II.4. Propriétés magnétiques.....	45
II.4.1. Composé à base de manganèse (1).....	46
II.4.2. Composé à base de Cobalt (2).....	55
III. Conclusion.....	61
Références.....	62

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-

[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II} (4))	70
Partie A : Complexe dinucléaire de cuivre(II) à base de la tris(2-pyridyl)amine et de l'azoture de sodium	70
I. Introduction.....	70
II. Synthèse et caractérisation.....	71
II.1. Synthèse de Catena-[Cu ₂ (N ₃) ₄ (tpa)].....	71
II.2. Description structurale.....	72
II.3. Analyse de surface d'Hirshfeld.....	76
III. Conclusions.....	78
Partie B : Composés de coordination de métaux de transition à base de dérivé du benzimidazole et de dicyanamide de sodium	79
I. Introduction.....	79
II. Synthèse et caractérisation.....	81
II.1. Synthèse des composés [M(Mebenzimidazole) ₂ (dca) ₂] _n (M = Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ et Ni ²⁺).....	82
II.2. Caractérisations par diffraction de rayons X.....	82
III. Conclusion.....	89
Références.....	90

CHAPITRE IV: Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de ruthénium à ligand nitrosyle et étude de la photoléberation de NO[•]

I. Introduction.....	97
II. Stratégie de synthèse du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl} pyridine.....	98
III. Synthèse du composé 2-[(tosylamino)methyl]pyridine.....	98
III.1. Caractérisation du précurseur 2-[(tosylamino)methyl]pyridine.....	99
III.1.1. Par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹ H).....	99
III.1.2. Par spectroscopie infrarouge.....	100
IV. Préparation du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl} pyridine	101
IV.1. Caractérisation du précurseur: 2,6-Bis{[(pyrid-2-methyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine.....	102
IV.1.1. Par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹ H).....	102
IV.1.2. Par spectroscopie infrarouge.....	103
V. Préparation du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl} pyridine.....	104
V.1. Caractérisation du ligand : 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.....	105
V.1.1. Par spectroscopie de résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹ H).....	105
V.1.2. Par spectroscopie infrarouge.....	106
V.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	107
V.1.4. Description cristalline du 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino] methyl} pyridine.....	108
VI. Préparation du complexe : [RuLN5NO](PF ₆) ₃	111
VI.1. Description de la synthèse par bullage de NO [•]	112
VI.2. Caractérisation du complexe [RuLN5NO](PF ₆) ₃	114
VI.2.1. Par spectroscopie Infrarouge.....	114
VI.2.2. Etude comparative des spectres d'absorption UV-visible du ligand LN5H ₂ Cl ₂ et son complexe [RuLN5NO](PF ₆) ₃	115

VII. Photolibération de NO [*] par absorption d'un photon.....	115
VII.1. Détermination du rendement quantique de photolibération de NO [*] : Φ_{NO}	117
VIII. Caractérisation du photoproduit.....	119
VIII.1. Par spectroscopie infrarouge	119
VIII.2. Par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	120
IX. Conclusion.....	123
Références.....	124
Conclusions Générale.....	130
ANNEXES	134
Annexe I : Techniques de caractérisation.....	134
Annexe II : Partie Expérimentale.....	136
Annexe III : Infrarouge et la diffraction de rayons X sur poudre pour chapitre II	145
Annexe IV : Données cristallographiques.....	146

Listes des figures

CHAPITRE I

Figure 1: Structures cristallines obtenues par R. Robson et al. à partir de $Zn(CN)_2$ et de $Cu(I)$ (a) et à partir de tétra(cyanophényl)méthane et de $Cu(I)$ (b) ³	5
Figure 2: Réseau tridimensionnel obtenu par O. M. Yaghi et al ⁴	6
Figure 3: Les entités métalliques le plus utilisés pour l'élaboration de réseaux de coordination.	6
Figure 4: Illustration graphique de la construction de certains polymères de coordination à partir des géométries que le métal et le ligand peuvent adopter. D'après référence ²⁰	7
Figure 5: Interaction magnétique dans un composé paramagnétique.....	9
Figure 6: Interaction magnétique dans un composé ferromagnétique.....	9
Figure 7: Interaction magnétique dans un composé antiferromagnétique.	10
Figure 8: Interaction magnétique dans un composé ferrimagnétique.....	10
Figure 9: Représentation des deux états de spin de l'ion $Fe(II)$	11
Figure 10: Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. a) graduelle, b) abrupte, c) avec hystérésis, d) en plusieurs étapes et e) incomplète.	13
Figure 11: Représentation de quelques ligands de type N-donneur qui ont été utilisés pour la construction des réseaux de coordination dans la littérature.....	14
Figure 12: Représentation des structures moléculaires des composés (A) et (B) montrant les environnements de coordination des ions $Fe(III)$ (en haut) et propriétés magnétiques de leurs composés (en bas).	15
Figure 13: Représentation certains ligands couramment utilisés pour préparer les réseaux de coordination d'après référence ⁴⁸	17
Figure 14: Représentation des structures moléculaires des complexes 1 à 3 montrant les environnements de coordination des ions $Fe(II)$ (en haut) et propriétés magnétiques des composés 1-3 (en bas).	18
Figure 15: Présentation schématique des propriétés d'application des réseaux de coordination (structures 1D à 3D).	20
Figure 16: Conditions de synthèse couramment utilisées pour la préparation les réseaux de coordination d'après référence ⁶⁸	21

Figure 17: Synthèse des complexes $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ et $[\text{Ni}_2(\text{L2})_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]$ avec leurs structures d'après la référence ⁷⁴	22
Figure 18: la structure de la chaîne neutre 1-D du complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-Pt}(\text{CN})_4)]$ (en haut) et la variation thermique du produit $\chi_m T$ de ce complexe en refroidissant (en bleu) et en chauffant (en rouge) (en bas).	23
Figure 19: chemin de synthèse, structure et propriétés magnétiques des composés $[\text{Co}_7(\text{bm})_{12}][\text{ClO}_4]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Co}_4(\text{bm})_4\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_4]$ (2) et $[\text{Co}_4(\text{bm})_4(\mu\text{-HCO}_2)_2(\mu_2\text{-HCO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2]$ (3) obtenus par solvothermale à partir du ligand Hbm et d'ions Co^{2+} . D'après référence ⁸¹	25

CHAPITRE II

Figure 1: Représentation schématique des modes de coordination de l'anion azoture pontant deux ions métalliques M.....	38
Figure 2: Schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation des deux composés 1 et 2.....	39
Figure 3: Spectre infrarouge du composé catena- $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{dmbpy})]$	40
Figure 4: Spectre infrarouge du composé catena- $[\text{Co}(\text{N}_3)_2(\text{dmbpy})]$	40
Figure 5: Représentation de la structure polymérique du composé $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{dmbpy})]$	42
Figure 6: Représentation de la structure cristalline du composé $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{dmbpy})]$ montrant des interactions interchaînes via des ligands dmbpy.	44
Figure 7: Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ_M (triangles) et du produit $\chi_M T$ (cercles) du composé 1.	47
Figure 8: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ_M^{-1} (cercles) pour un échantillon sous forme de poudre du composé 1. La ligne continue représente le meilleur ajustement de χ_M^{-1} au-dessus de 110 K avec une loi de Curie-Weiss.	48
Figure 9: Variation thermique du produit $\chi_M T$ de l'échantillon sous forme de poudre du composé 1 sous champ appliqué de 100 Oe.	49
Figure 10: Courbes d'aimantation ZFC/FC du composé 1 sous un champ de 10 Oe. ...	50
Figure 11: Représentation des susceptibilités magnétiques ac sous un champ dc appliqué de l'ordre de zéro et dans un champ ac de l'ordre de 3.5 G aux fréquences indiquées pour un échantillon en poudre du composé 1.	51

Figure 12: Courbe de l'aimantation isotherme en fonction du champ du composé 1 à 1.8 K.	51
Figure 13: Représentation de la boucle d'hystérésis dans 1 à 1,8 K.	52
Figure 14: Courbes de la variation de la magnétisation FC mesurées sous différents champs externes pour le composé 1.	53
Figure 15: Courbe de la variation de l'aimantation en fonction du champ pour le composé 1.	54
Figure 16: Courbe de la variation de dM/dH en fonction du champ H du composé 1.	54
Figure 17: Diagramme de phase magnétique (T, H) pour 1, tracé sur la base de l'emplacement du maximum de données χ_M vs T (carré bleu clair), l'emplacement du maximum des données dM/dH vs H (cercle rouge clair) et les données ac (triangle vert clair); la ligne continue est un guide.	55
Figure 18: Représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ_M (cercles) en fonction de la température pour un échantillon en poudre du composé 2.	55
Figure 19: Représentation de la courbe du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ en fonction de la température T du composé 2 sous un champ appliqué de 1 kOe de 2 à 300 K. Les encarts donnent le produit $\chi_M T$ en fonction de T à basse température mesurée sous les champs externes indiqués.	56
Figure 20: Courbe de la variation thermique de χ_M^{-1} (cercles) pour un échantillon en poudre du composé 2. La ligne continue représente le meilleur ajustement de χ_M^{-1} au-dessus de 100K avec une loi de Curie-Weiss.	57
Figure 21: Courbe des aimantations FC et ZFC du composé 2 à un champ de 50 Oe.	58
Figure 22: Représentation de la courbe des susceptibilités magnétiques ac dans un champ dc appliqué à zéro et dans un champ ac de 3.5 Oe aux fréquences indiquées pour un échantillon en poudre du composé 2.	59
Figure 23: Courbe d'aimantation en fonction du champ du composé 2 (Co) à 2.0 K. L'encart donne un agrandissement de la boucle d'hystérésis.	60

CHAPITRE III

Figure 1: Schéma réactionnel suivi pour l'élaboration du composé catena-[Cu ₂ (N ₃) ₄ (tpa)].	71
Figure 2: L'unité asymétrique du composé catena-[Cu ₂ (N ₃) ₄ (tpa)]. Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés avec une probabilité de 70 %.....	73
Figure 3: Partie de la structure cristalline qui montre la formation d'un polymère de coordination unidimensionnel parallèle à [010]. Pour plus de clarté, les atomes H ont été omis.	75
Figure 4: Surface de Hirshfeld (à gauche) et tracé d'empreintes digitales (à droite) de catena-[Cu ₂ (N ₃) ₄ (tpa)]. Les unités sont Å.....	77
Figure 5: Empreintes digitales de catena-[Cu ₂ (N ₃) ₄ (tpa)] montrant les interactions intermoléculaires les plus significatives. Les unités sont Å.	78
Figure 6: Schéma représentatif du ligand méthylbenzimidazole et l'anion dicyanamide.	80
Figure 7: Schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation du composé [M(2-Mebzim) ₂ (dca) ₂] _n avec (M = Co ^{II} , Fe ^{II} , Cu ^{II} et Ni ^{II} et 2-Mebzim = 2-méthylbenzimidazole).....	81
Figure 8: Mode de coordination possible de l'anion dicyanamide ⁵⁴	82
Figure 9: Unité asymétrique du composé 1.	85
Figure 10: Structure cristalline en réseau du composé 1.	85
Figure 11: Structures cristallines des composés à base de Fe, Ni et Cu.....	86
Figure 12: Spectres IR des composés à base de Co, Fe, Cu et Ni.....	89

CHAPITRE IV

Figure 1: Schéma de synthèse du composé 2,6-bis{[(pyridi-2 ylmethyl)(chlorure)amino] methyl} pyridine.	98
Figure 2: Schéma de synthèse du composé 2-[(tosylamino)methyl]pyridine.....	99
Figure 3: Spectre RMN 1H de composé 2-[(tosylamino)methyl]pyridine.	99
Figure 4: Spectre Infrarouge du composé 2-[(tosylamino)methyl]pyridine.	101
Figure 5: Schéma de synthèse de 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine.....	102
Figure 6: Spectre RMN ¹ H du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine.....	102
Figure 7: Spectre Infrarouge du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine.....	103
Figure 8: Schéma de synthèse de 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino] methyl} pyridine.	104
Figure 9: Spectre RMN 1H du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.....	105
Figure 10: Spectre Infrarouge du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.....	107
Figure 11: Structure cristallographique du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine. Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis pour plus de clarté.	108
Figure 12: Représentation ortep de l'unité asymétrique du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.	109
Figure 13: Représentation des chaînes du composé en projection selon le plan [001].	110
Figure 14: Vue de la structure tridimensionnelle du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.	110
Figure 15: Structures des complexes à ligands dérivés carboxamides : (a) PaPy ₃ H et (b) PaPy ₂ QH.	111
Figure 17: Séquences réactionnelles de préparation de [RuLN5NO](PF ₆) ₃	112
Figure 18: Montage du bullage de NO*, conduit dans une solution [RuLN5Cl]Cl.....	113
Figure 19: Spectres Infrarouge des complexes [RuLN5Cl]Cl et [RuLN5NO](PF ₆) ₃ ..	114

Figure 20: Les Spectres UV-visible expérimentaux dans l'acétonitrile pour le ligand (bleu) et le complexe Ru – NO (rouge).	115
Figure 21: Evolution du spectre UV-Visible de [RuLN5NO](PF ₆) ₃ dans l'acétonitrile sous irradiation à 356 nm ; et photos de la solution avant et après irradiation à 356 nm.	116
Figure 22: Courbes absorbance =f(t) expérimentales (points) et après ajustement (continu) pour l'irradiation de [RuLN5NO](PF ₆) ₃ à 365.(λ _{irr} =365 nm, λ _{obs} =272 nm). I ₀ =7,627*10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	119
Figure 23: Spectre infrarouge du complexe [RuLN5NO](PF ₆) ₃ avant (noir) et après (rouge) irradiation.....	120
Figure 24: Spectres RPE obtenu pour le complexe [RuLN5NO](PF ₆) ₃ dans l'acétonitrile (a) sans irradiation, (b) sous irradiation et (c) l'évolution du signal au cours de l'irradiation.....	122

ANNEXES

Figure 1: Comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en rouge) et du diffractogramme sur poudre du composé caténa-[Mn(N ₃) ₂ (dmbpy)] (en noir).....	145
Figure 2: Comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en rouge) et du diffractogramme sur poudre du composé caténa-[Co(N ₃) ₂ (dmbpy)] (en noir).	145

Liste des tableaux

CHAPITRE II

Tableau 1: données cristallographiques du composé (1) et (2).....41

Tableau 2: Longueurs et angles de liaisons pour les deux composés.43

CHAPITRE III

Tableau 1: Données de la collecte et paramètres d'affinement de la structure du composé catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$72

Tableau 2: Distances Cu–N et courtes Cu···Cu (Å) en catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$74

Tableau 3: Contacts C–H···N courts (Å, °) en catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$76

Tableau 4: Contact court azide...p (Å, °) en catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$76

Tableau 5: Pourcentage de la surface des tracés d'empreintes digitales par type de contact.....77

Tableau 6: Données cristallographiques des complexes 1, 2, 3 et 4.83

CHAPITRE IV

Tableau 1: Données cristallographiques du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine 109

Tableau 2: Données expérimentales pour le calcul de Φ_{NO} de $[\text{RuLN}_5\text{NO}](\text{PF}_6)_3$ dans CH_3CN à 365 nm..... 108

Liste des abréviations

AF	Antiferromagnétique
ACN	acétonitrile
dmbpy	5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine
DMF	Diméthylformamide
EE	End-to-End
EO	End-On
EtOH	Ethanol
F	Ferromagnétique
FC	Zéro cooling
H ₂ SO ₄	acide sulfurique
IR	Spectroscopie infrarouge
JT	Jahn-Teller
KOH	Hydroxyde de potassium
LN5H ₂ Cl ₂	2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino] methyl}pyridine
MeOH	méthanol
2-Mebzim	2-méthylbenzimidazole
NEt ₃	triéthylamine
NO	Oxyde nitrique
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
Tpa	tris(2-pyridyl)amine
ZFC	Zéro field cooling
[dca] ⁻	anion dicyanamide

Introduction

Introduction générale

La science des matériaux est l'une des sciences appliquées les plus importantes, car son influence s'étend à presque toutes les branches des activités humaines. Par conséquent, de nombreuses méthodes scientifiques (la chimie et la science des substances) ont été inspirées par les principes de construction de notre monde. Du fait de ces aspects, cette science, à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs, a permis la création d'un grand nombre de nouveaux matériaux très utiles. En effet, la chimie de coordination offre de grandes possibilités pour la conception de nouveaux matériaux fonctionnels originaux. Du fait de la diversité structurale et topologique de ces composés et de leurs applications potentielles dans le domaine des matériaux fonctionnels, la synthèse et la caractérisation de ces nouveaux réseaux à partir de métaux de transition est un domaine d'intérêt croissant dans cette discipline. Les réseaux de coordination poreux ou non poreux sont des exemples de ce type de matériaux^{1,2}. Ils sont produits par une combinaison d'ions ou de clusters métalliques et de ligands organiques. Le large choix de cette combinaison entre entités organiques et inorganiques confère au réseau une grande flexibilité architecturale et une grande polyvalence chimique, ce qui confère des propriétés exceptionnelles, ainsi dans les domaines de la catalyse³, de la séparation des gaz⁴, de la luminescence et du magnétisme^{5,6}. Les ligands organiques sont généralement des molécules rigides avec un ou plusieurs sites de coordination^{7,8}. Les ions métalliques sont généralement des métaux de transition⁹. En particulier, cette association entre les ligands organiques et les ions métalliques dépendra des propriétés de ces composés. Ils dépendront également de la méthode de synthèse utilisée. Par conséquent, il est particulièrement important de contrôler ces paramètres pour former un nouveau réseau aux propriétés contrôlées.

Les travaux que nous décrivons dans cette thèse s'inscrivent dans cette démarche puisqu'ils concernent l'élaboration de composés de coordination à propriétés magnétiques et/ou thérapeutiques à base des métaux de transition et de ligands de type 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine, 2-méthylbenzimidazole, tris(2-pyridyl)amine et 2,6-bis[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl pyridine, ainsi, les anions azide et dicyanamide sont utilisés comme coligands.

Introduction

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre de cette thèse de doctorat comporte un bref rappel sur les réseaux de coordination et la notion de transition de spin. Nous décrivons les différents exemples sélectionnés à transition de spin connus dans la littérature.

Dans le chapitre suivant (chapitre II), nous détaillerons les synthèses, les caractérisations structurales et magnétiques de deux nouveaux composés de coordination suivants: $[\text{Mn(II)(N}_3)_2(\text{dmbpy})]$ et $[\text{Co(II)(N}_3)_2(\text{dmbpy})]$. Ces deux dérivés, obtenus à partir du ligand 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) et l'anion azoture, adoptent un mode pontant simultané avec les deux types de coordination End-to-End (EE) et End-On (EO).

Le troisième chapitre propose deux parties : la partie -A- présente la synthèse d'un nouveau composé de coordination dinucléaire de cuivre (II). Le complexe cible est obtenu à partir de l'anion azoture et le ligand tris(2-pyridyl)amine par la réaction solvothermale. Cette partie décrit leur méthode de synthèse, leur caractérisation structurale et aussi l'analyse des surfaces d'Hirshfeld.

Quant à la partie -B-, elle concerne l'élaboration de nouveaux composés de coordination à base de ligand 2-méthylbenzimidazole et de métaux de transition tels que les ions Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . Nous décrivons, ainsi, leur méthode d'obtention ainsi que les différentes caractérisations incluant l'étude de leurs propriétés structurales et spectroscopiques.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse et la caractérisation spectroscopique de nouveau ligand pentadentate de type 2,6-bis[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl pyridine et son complexe de ruthénium à ligand nitrosyle. Les propriétés photo-réactives et le rendement quantique (Φ_{NO}) de la photolibération de NO^{\bullet} par un processus monophotonique seront étudiés pour ce complexe isolé.

Nous finirons cette thèse par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus.

Références:

- (1) Yin, Z.; Zhou, Y, L.; Zeng, M, H.; Kurmoo, M. The Concept of Mixed Organic Ligands in Metal–Organic Frameworks: Design, Tuning and Functions. *Dalton Trans.***2015**, *44*, 5258–5275. <https://doi.10.1039/c4dt04030a>.
- (2) Yang, D.; Gates, C, B. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *A. Chem. Soc.* **2019**, *9*, 1779–1798. <https://doi.10.1021/acscatal.8b04515>.
- (3) Pagis, C.; Ferbinteanu, M.; Rothenberg, G.; Tanase, S. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catal.***2016**, *6* (9), 6063–6072. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01935>.
- (4) Rodenas, T.; Luz, I.; Prieto, G.; Seoane, B.; Miro, H.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés Xamena, F. X.; Gascon, J. Metal–Organic Framework Nanosheets in Polymer Composite Materials for Gas Separation. *Nature. Mat.***2015**, *14* (1), 48–55. <https://doi.org/10.1038/nmat4113>.
- (5) Cui, Y.; Zhang, J.; He, H.; Qian, G. Photonic Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.***2018**, *47* (15), 5740–5785. <https://doi.org/10.1039/C7CS00879A>.
- (6) Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. Luminescent Metal–Organic Frameworks for Chemical Sensing and Explosive Detection. *Chem. Soc. Rev.***2014**, *43* (16), 5815–5840. <https://doi.org/10.1039/C4CS00010B>.
- (7) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.***2003**, *14*, 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>.
- (8) Desai, A. V.; Sharma, S.; Let, S.; Ghosh, S. K. N-Donor Linker Based Metal-Organic Frameworks (MOFs): Advancement and Prospects as Functional Materials. *Coor. Chem. Rev.* **2019**, *395*, 146–192. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.020>.
- (9) Qiu, S.; Zhu, G. Molecular Engineering for Synthesizing Novel Structures of Metal–Organic Frameworks with Multifunctional Properties. *Coor. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2891–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020>.

Chapitre I
Etude Bibliographique

Généralités sur les matériaux moléculaires à propriétés magnétiques

I. Rappel bibliographique sur les réseaux de coordination

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont un sujet de grand intérêt et occupent une part très importante de notre vie quotidienne. Il est nécessaire de développer ces nouveaux matériaux dans des domaines à forte valeur ajoutée tels que l'optique et l'électronique pour répondre aux exigences de ces secteurs¹. Si l'émergence des matériaux modernes est à l'origine de la grande révolution technologique du 20^{ème} siècle, l'émergence des nanotechnologies au début du 21^{ème} siècle a enflammé l'imagination, et les produits qui en découlent semblent être une source inépuisable d'applications : énergie, médecine, informatique, agriculture et aérospatiale². Leur développement combine de multiples attributs et est devenu un véritable défi qui suscite de plus en plus d'intérêt. L'idée de base est donc de combiner les propriétés de différents composants dans une seule entité. Par conséquent, comprendre la relation entre le comportement des atomes à l'échelle microscopique et leur comportement d'assemblage à l'échelle macroscopique est toujours l'un des principaux défis de la science d'aujourd'hui.

✓ Définitions et généralités

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont répartis en deux classes en fonction de la nature des interactions existantes entre la composante organique et la composante inorganique.

➤ **Les hybrides de classe I** : Correspondent à des systèmes au sein desquels les composantes organiques et inorganiques sont en interaction par l'intermédiaire de liaisons faibles (Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions hydrophobes-hydrophiles ou électrostatiques). Ils sont généralement obtenus par mélange au sein d'un même solvant de précurseurs de réseaux minéraux et de molécules organiques.

➤ **Les hybrides de classe II** : Regroupent les matériaux dont l'interface organique-inorganique est constituée de liaisons fortes de type covalent ou iono-covalent. Ces derniers, sont fréquemment obtenus soit en utilisant des précurseurs déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale, soit en créant un pontage entre les deux réseaux après leur formation. Dans ce contexte, les réseaux de coordination (également appelés Metal Organic Frameworks MOFs) auxquels s'apparentent les composés présentés dans ce manuscrit appartiennent à cette seconde classe de matériaux hybrides.

Au début des années 1990, B. F. Hoskins, sous la direction de R. Robson ont utilisé pour la première fois l'ingénierie cristalline pour concevoir des polymères de coordination³. Ils ont, dans un premier temps, étudié l'autoassemblage du cyanure de zinc $Zn(CN)_2$ avec le sel $Cu(CH_3CN)_4BF_4$ menant à la formation d'un réseau tridimensionnel de type diamant (Figure 1a). La deuxième structure cristalline décrite dans cette publication est un réseau tridimensionnel arborant une géométrie en diamant également (Figure 1b). Elle est obtenue à partir de sel de cuivre(I) et d'un ligand organique, le tétra-(cyanophényl)-méthane. Dans les deux cas, la géométrie des centres métalliques est de type tétraédrique.

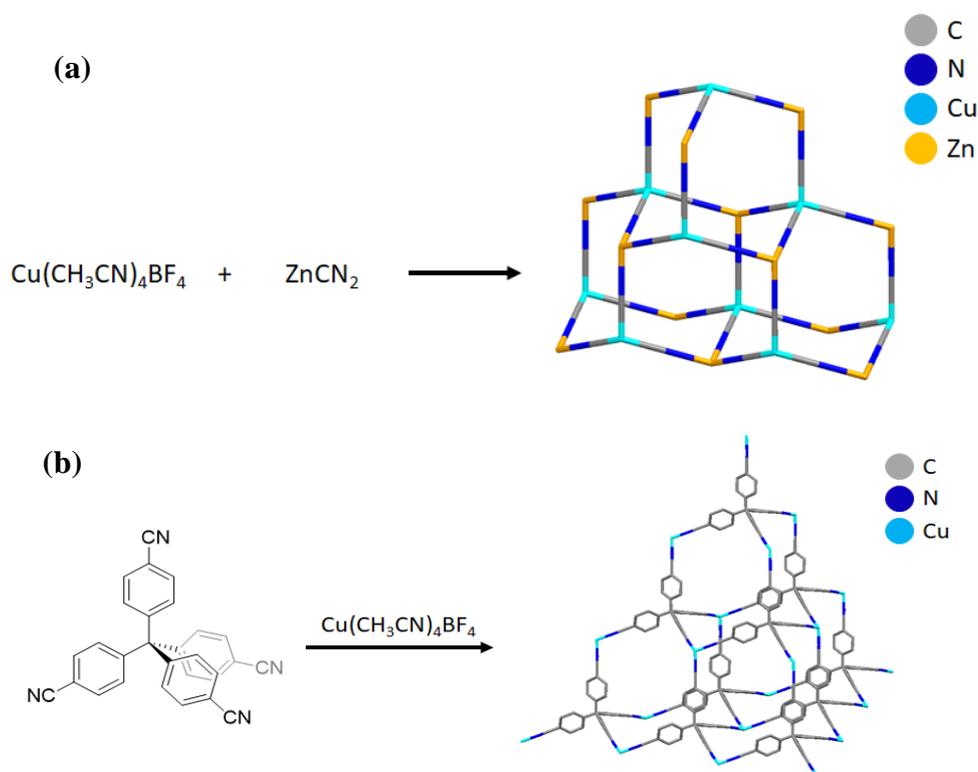


Figure 1: Structures cristallines obtenues par R. Robson et al. à partir de $Zn(CN)_2$ et de $Cu(I)$ (a) et à partir de tétra(cyanophényl)méthane et de $Cu(I)$ (b)³.

Pendant les années qui ont suivi, en 1995, une architecture cristalline a été obtenue par O. M. Yaghi et ses collaborateurs, en combinant l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique avec des sels métalliques de $Co(II)$ ⁴ (Figure A-2). Pour la première fois, la dénomination « Metal Organic Framework » a été utilisée pour décrire une telle architecture. L'assemblage du dérivé d'acide carboxylique et du sel de cobalt mène à la formation d'un réseau 2D. L'aspect tridimensionnel est apporté par les pyridines en position apicale, qui complètent la sphère de coordination du métal, en interférence entre elles par des interactions- π (Figure 2).

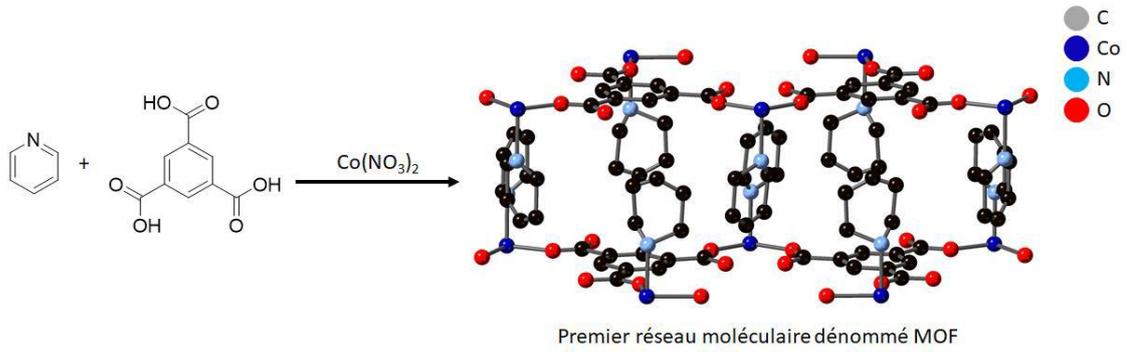


Figure 2: Réseau tridimensionnel obtenu par O. M. Yaghi et al⁴.

II. Les éléments métalliques dans les réseaux de coordination

Un réseau de coordination est construit par interaction entre une composante inorganique et une composante organique qui possède généralement plusieurs fonctions d'accroche (ou de coordination). Dans ces réseaux de coordination, l'espèce inorganique est formée de briques constituées d'ions métalliques⁵ appartenant à la première série des métaux de transition et ayant une configuration électronique $3d^5$ à $3d^9$, tels quels Nickel(II)⁶, Fer(II)⁷, Cobalt(II)⁸, Manganèse(II)⁹, et Cuivre(II)¹⁰. Ces métaux représentent une très grande majorité des composés étudiés, ou de polyèdres de coordination tels que des dimères, des trimères, des tétramères¹¹...ou des clusters^{12,13} et sont reliées les unes aux autres par des ligands organiques.

D'autre part, l'utilisation de cations lanthanides trivalents, pour l'élaboration de réseaux de coordination, a été développée très rapidement dans ces dernières années à cause de leur intérêt magnétique^{14,15} et leurs propriétés luminescentes uniques^{16,17}.

Figure 3: Les entités métalliques le plus utilisés pour l'élaboration de réseaux de coordination.

Les réseaux de coordination sont attractifs par les scientifiques et les industriels en raison de leurs diverses propriétés ajustables. Cependant, il est important de noter que le choix des ions métalliques et leur degré d'oxydation sont importants pour le contrôle des dimensions du réseau, sans négliger que d'autres facteurs (température, solvant et composition/ concentration du substrat) affecteraient également la cristallinité et la morphologie du produit¹⁸. En effet, selon ces paramètres, l'ion adoptera une géométrie de coordination spécifique, qui s'adaptera plus ou moins à la formation de structures monodimensionnelle 1D, bidimensionnelle 2D ou tridimensionnelle 3D¹⁹ (Figure 4).

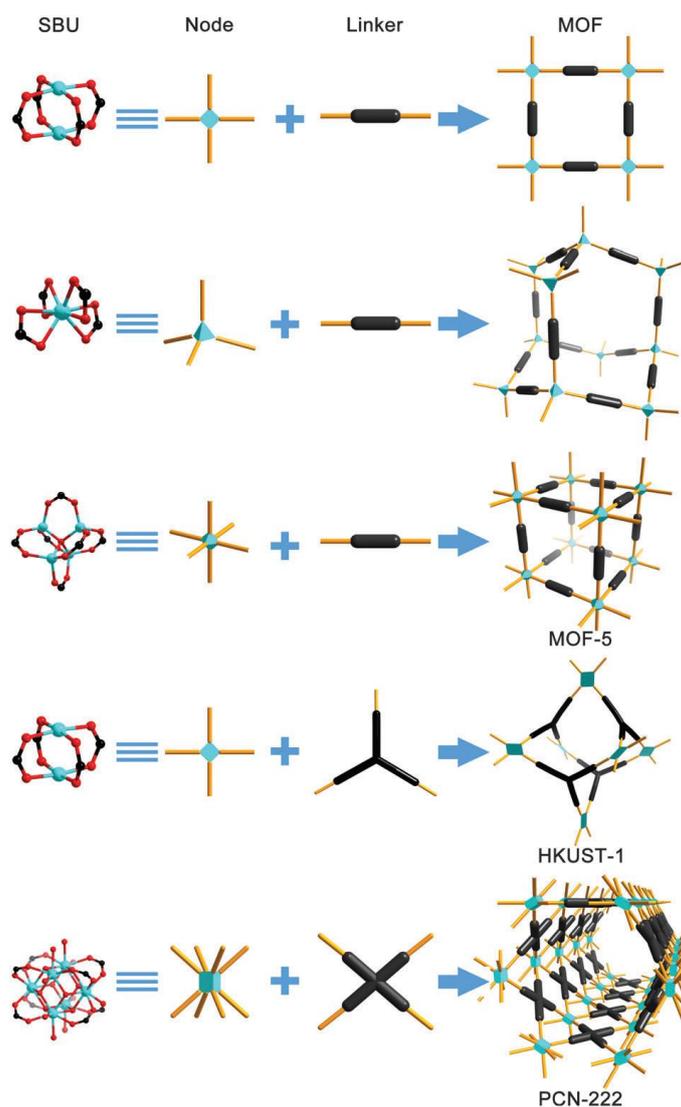


Figure 4: Illustration graphique de la construction de certains polymères de coordination à partir des géométries que le métal et le ligand peuvent adopter. D'après référence²⁰.

III. Données générales sur les propriétés magnétiques

III.1. Le magnétique

Le magnétisme est un phénomène macroscopique, qui est lié au fait que tout objet réagit à l'application d'un champ magnétique externe H , induisant ainsi une aimantation M dans le solide, générant ainsi une induction magnétique B exprimée par la relation suivante :

$$B = H + 4\pi M$$

Ensuite, la réponse du matériau est représentée par la caractéristique quantitative des propriétés magnétiques du matériau appelée susceptibilité χ , qui est donnée par la relation suivante :

$$M = \chi \cdot H$$

III.2. Différents types de comportements magnétiques

III.2.1. Le diamagnétisme

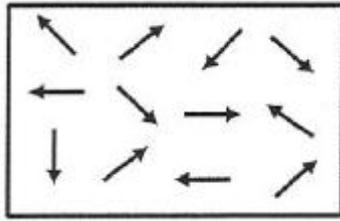
Le diamagnétisme est un phénomène magnétique macroscopique, qui est produit par l'interaction du moment orbital d'une substance chimique (sans un seul électron) et d'un champ magnétique externe. En effet, lorsqu'un champ magnétique H est appliqué, les électrons en mouvement vont générer un courant induit (lié au moment magnétique orbital), générant ainsi un champ magnétique opposé au champ magnétique externe. Le diamagnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative, très faible et indépendante de la température.

III.2.2. Le paramagnétisme

Ce phénomène est caractérisé par l'existence de spins électroniques non appariés et de moments de spin permanents dans le solide (Figure 5). Par conséquent, c'est le résultat de la tendance du moment magnétique angulaire à s'orienter même dans un champ magnétique. Dans ce cas, l'intensité d'induction magnétique B est supérieure à la valeur du champ magnétique appliqué H . Le paramagnétisme est caractérisé par une susceptibilité positive. Dans les composés paramagnétiques, le diamagnétisme est également présent, et la susceptibilité observée sera la somme algébrique de ces deux contributions.

$$\chi_{\text{obs}} = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}$$

Pas de champ magnétique



Dans un champ magnétique

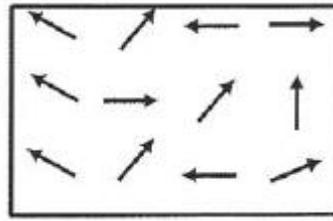


Figure 5: Interaction magnétique dans un composé paramagnétique.

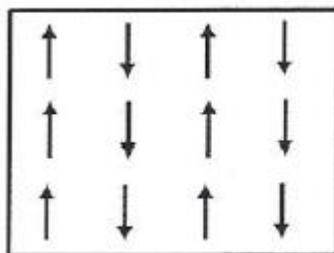
Dans les deux premiers cas (diamagnétisme et paramagnétisme), l'apparition d'une aimantation macroscopique est provoquée par l'application d'un champ magnétique externe. La coupure est due à l'absence de moment magnétique local dans le cas du diamagnétisme, et à l'existence d'un moment magnétique complètement découplé et orienté aléatoirement dans le cas du paramagnétisme.

Au contraire, l'aimant permanent produit par l'interaction du noyau magnétique présente une aimantation spontanée sans aucun champ extérieur et en dessous d'une certaine température à travers la structure cristalline. Ces différents phénomènes d'interaction magnétique peuvent être exprimés comme suit :

III.2.3. Ferromagnétisme

C'est le cas où les spins sont orientés parallèlement dans le même sens (Figure 6). La caractéristique expérimentale du ferromagnétisme est que l'aimantation spontanée se produit dans le matériau étudié en dessous de la température critique T_c appelée température de Curie.

Pas de champ magnétique



Dans un champ magnétique

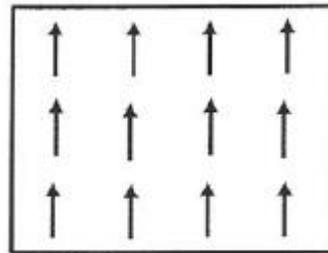
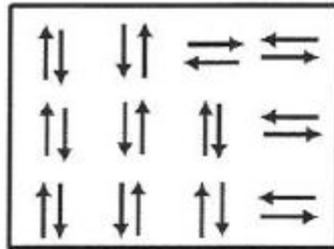


Figure 6: Interaction magnétique dans un composé ferromagnétique.

III.2.4. Antiferromagnétisme

La caractéristique de ce phénomène est que le magnétisme disparaît en dessous d'une certaine température, que l'on appelle température de Neel T_N . Ensuite, l'aimantation tend vers zéro. Ceci est le résultat de l'arrangement antiparallèle spontané de spin (Figure 7).

Pas de champ magnétique



Dans un champ magnétique

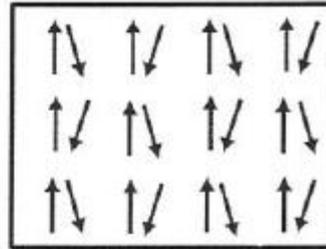
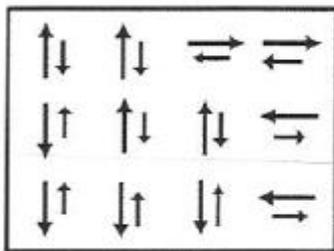


Figure 7: Interaction magnétique dans un composé antiferromagnétique.

III.2.5. Ferrimagnétisme

Ce phénomène se situe entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Le composé ferrimagnétique présente une magnétisation non nulle en dessous de la température de niveau T_c , ce qui peut s'expliquer par la disposition antiparallèle des deux sous-réseaux de spin, mais dans ce cas, les normes des deux moments magnétiques adjacents ne sont pas égales, et le résultat aimantation non nulle (Figure 8).

Pas de champ magnétique



Dans un champ magnétique

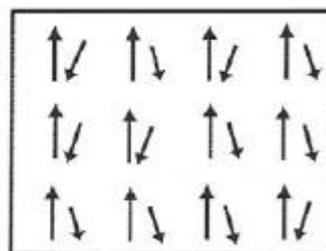


Figure 8: Interaction magnétique dans un composé ferrimagnétique.

IV. Phénomène de transition de spin

L'ion libre Fe(II) a une configuration électronique [Ar] 3d⁶. Place dans un environnement de symétrie octaédrique (O_h), la dégénérescence de ses cinq orbitales d est levée pour former deux niveaux : celui de plus basse énergie (t_{2g}) nonliant/ faiblement liant groupant trois orbitales et celui de plus haute énergie (e_g) antiliant regroupant les deux autres orbitales. L'écart entre ces deux niveaux est déterminé par la force du champ de ligand (Δ_0). Les six électrons peuvent alors se répartir de deux façons différentes (Figure 9). Dans le cas d'un champ fort, les six électrons s'apparient dans les orbitales t_{2g} et la résultante du spin électronique est alors nul S=0 (état diamagnétique). La répulsion électronique liée à la présence de deux électrons dans la même orbitales est alors inférieure à l'énergie de séparation des orbitales t_{2g} et e_g. La règle de Hund n'est pas respectée, c'est le cas de l'état bas-spin (BS, ¹A_{1g}). Dans une configuration de champ faible, les électrons occupent les orbitales d suivant la règle de Hund. Il y a donc quatre électrons célibataires, le spin électronique résultant est donc S=2 (état paramagnétique), c'est l'état haut-spin (HS, ⁵T_{2g}). Dans ce cas, les orbitales e_g antiliantes sont occupées, entraînant ainsi un allongement de la distance Fe-Ligand par rapport à l'état BS. La transition de spin s'accompagne donc d'une variation de volume.

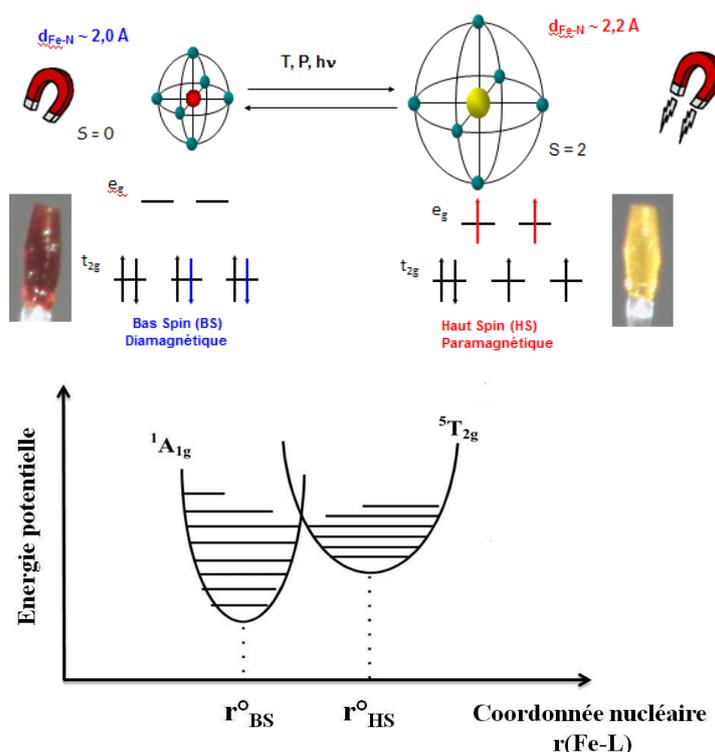


Figure 9: Représentation des deux états de spin de l'ion Fe(II).

L'observation d'une transition de spin n'est possible que si le champ de ligand est intermédiaire entre un champ fort et un champ faible. Une telle zone intermédiaire est en réalité très étroite. Ceci explique le petit nombre de composés à transition de spin en comparaison de l'ensemble des complexes de coordination existants qui sont soit diamagnétiques soit paramagnétiques (avec ou sans interactions d'échange). Par ailleurs, ce domaine énergétique étroit permet de comprendre qu'une faible modification de nature du composé (modification chimique du ligand, de l'anion ou du solvant^{21,22}) peut dans certains cas entraîner une modification importante du comportement magnétique.

IV.1. Les différents domaines de recherche de la transition de spin

Le phénomène de transition de spin (TS) peut s'observer lorsque la force du champ des ligands est comparable à l'énergie d'appariement des électrons dans les orbitales d. Cependant différentes perturbations extérieures sont connues, aujourd'hui, pour influencer l'état de spin d'un ion métallique, telle qu'une modification de la température (T), de la pression (P), du champ magnétique (H) et/ ou de la lumière (hv). Notons que, par abus de langage, la communauté scientifique parle de transition de spin induite par la température, la pression, le champ magnétique ou la lumière. Cela sous-entend en réalité que la transition de spin est induite par une variation d'intensité de ces paramètres physiques.

IV.2. Transition de spin induite par la température

Le changement de température est historiquement le premier et le plus usité des moyens d'induire une transition de spin (TS)²³. L'influence de la variable de température sur la transition de spin souligne un phénomène fortement dépendant de la variation d'entropie du système lors de cette conversion. Généralement, la courbe de transition de spin (TS) thermo-induite est représentée soit par la fraction de centres HS (Y_{HS}) en fonction de la température, soit par la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température (χ_{MT}). La figure 10 présente les cinq grandes classes de comportements habituellement rencontrés à l'état solide. Les courbes représentent l'évolution de la fraction atomique de cations métalliques dans l'état haut spin, Y_{HS} , en fonction de la température T.

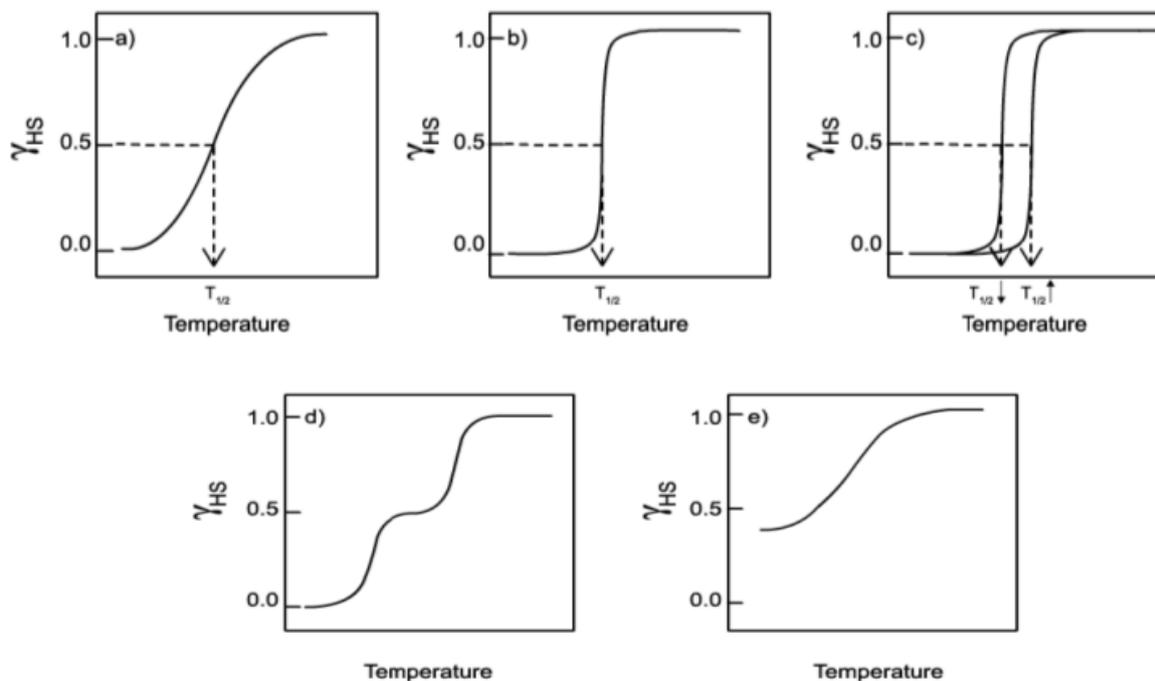


Figure 10: Représentation schématique des différentes transitions de spin en fonction de la température. a) graduelle, b) abrupte, c) avec hystérésis, d) en plusieurs étapes et e) incomplète.

Bien que le phénomène de transition de spin ait une origine purement moléculaire, le comportement d'un matériau à transition de spin est fortement influencé par les interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin.

V. Les ligands coordinants dans les réseaux de coordination

L'observation des réseaux de coordination fabriqués à partir des ligands organiques et d'ions métalliques de transition a connu un développement rapide ces dernières années. Les architectures avec des structures désirables et des propriétés physiques dépendent fortement des ligands organiques et des centres métalliques. En conséquence, la configuration des ligands avec certains groupes fonctionnels est critique tels que les fonctions carboxylates, les fonctions phosphates ou encore les fonctions sulfonate²⁴⁻²⁶.

D'autres connecteurs sont généralement utilisés pour construire des réseaux de coordination. Ce sont des connecteurs à base des atomes ayant des doublets libres (comme l'azote)²⁷ et qui ont été suffisamment étudiés et largement explorés²⁸ (Figure 11). Les ligands avec ce type N-donneur sont utilisés pour la construction des matériaux hybrides. Dans ce cas, c'est le doublet libre des azotes qui va permettre au ligand de se fixer au métal. Si l'atome d'azote est situé à chaque extrémité de la molécule, le ligand peut agir comme un pont entre les métaux, formant ainsi une structure étendue²⁹⁻³¹.

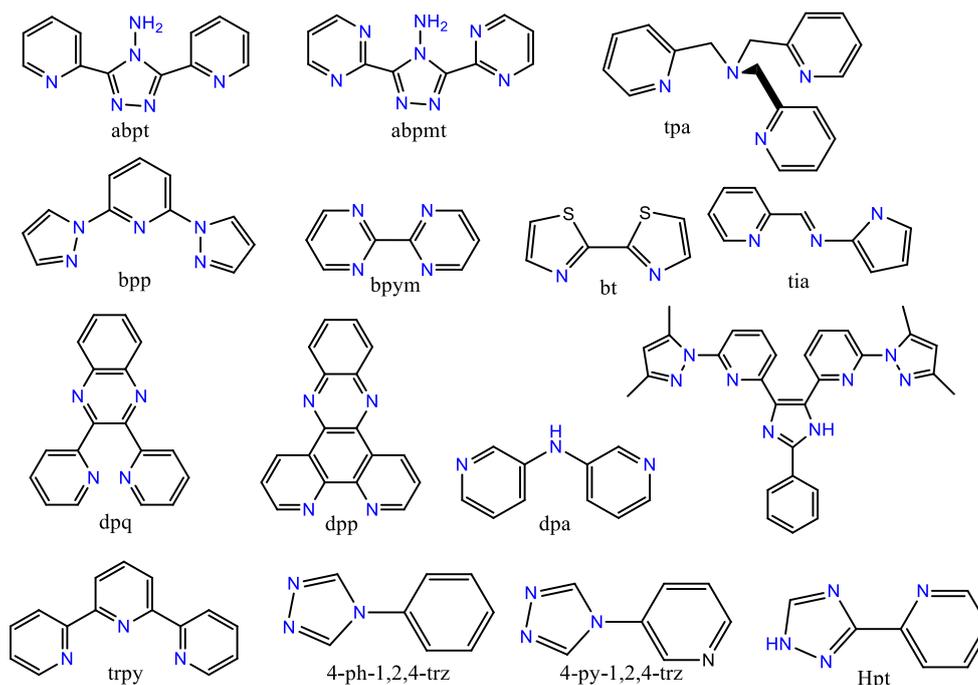


Figure 11: Représentation de quelques ligands de type N-donneur qui ont été utilisés pour la construction des réseaux de coordination dans la littérature.

L'exemple choisi concerne une famille de ligands N-donneurs exploitée à grand échelle dans le domaine de la chimie de coordination, qui la rend particulièrement attractive pour l'élaboration de composés de coordination fonctionnels et de topologies variées. Dans ce travail, publié par F. Setifi et son groupe en 2018³², a été utilisé un mélange de Fe(III) et de Co(III) en combinaison avec le ligand tétradenté tripodal commun tris(2-pyridyl-méthyl)amine, abrégé en tpa (Figure 12). Ce ligand neutre combiné avec des métaux présentent un intérêt depuis un certain temps^{33,34} en raison de leurs interactions d'échange magnétique. Parmi ces composés, les composés de coordination fer(II) et fer(III) qui jouent un rôle prépondérant dans la présence d'un pont d'oxyde et qui peut être linéaire^{35,36}. L'intérêt pour ces composés de fer(II) et de fer(III) provient en grande partie des échanges magnétiques entre les ions métalliques et de nombreuses espèces possédant la structure du pont Fe(III)-O-Fe(III)^{37,38} (Figure 12).

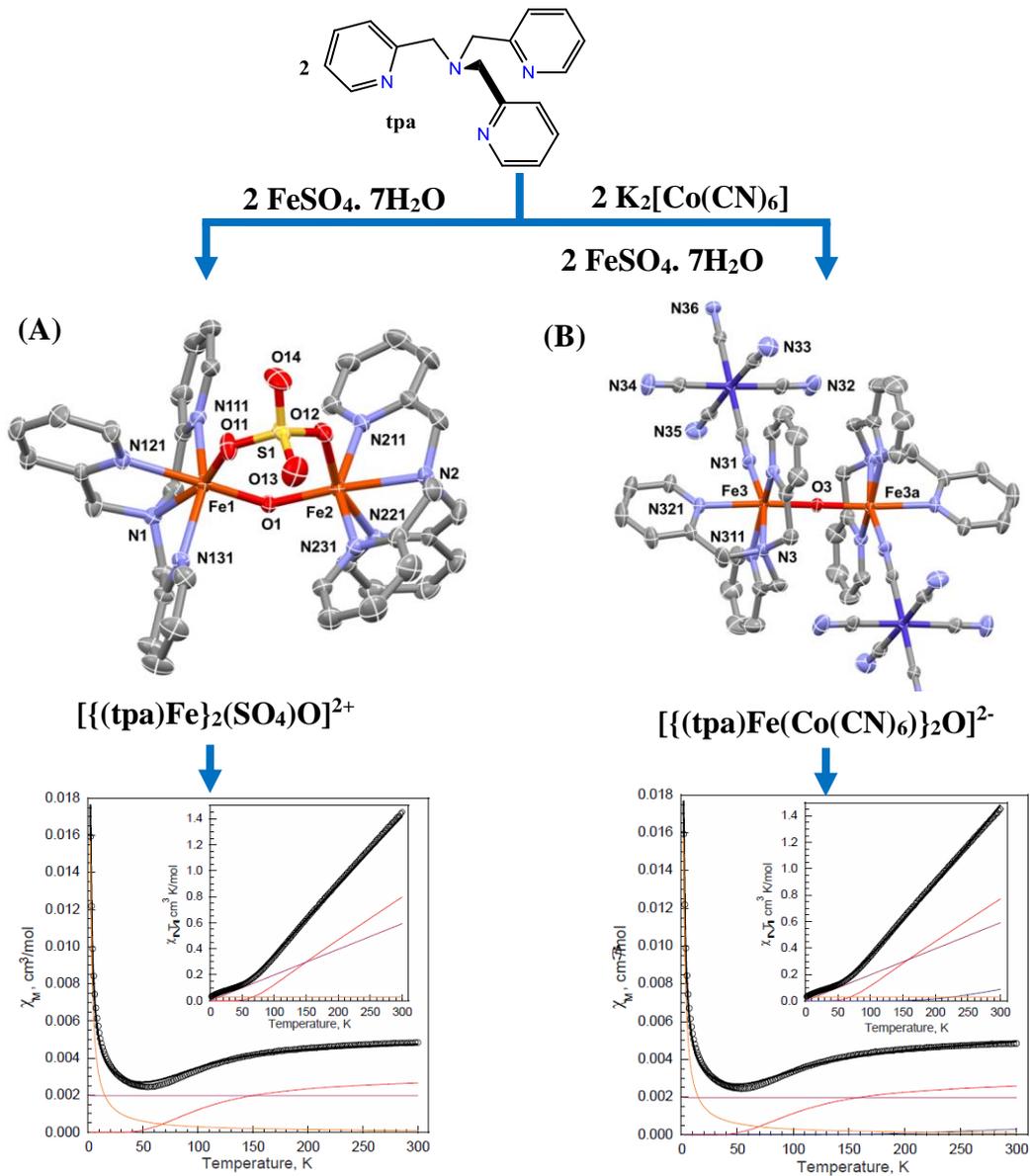


Figure 12: Représentation des structures moléculaires des composés (A) et (B) montrant les environnements de coordination des ions Fe(III) (en haut) et propriétés magnétiques de leurs composés (en bas).

Le composé **(A)** est ionique et contient une dication dinucléaire de la composition $[\{(tpa)Fe\}_2(SO_4)O]^{2+}$ (tpa = tris(2-pyridylmethyl)amine), il existe également deux ponts : un pont à base de sulfate Fe-O-S-O-Fe et un pont de liaison Fe-O-Fe. En revanche, le composé **(B)** est dinucléaires dianioniques, avec un pont occupé par l'oxygène dans le composition $[\{(tpa)Fe(Co(CN)_6)\}_2O]^{2-}$. Le comportement magnétique a été obtenu lors du refroidissement de 300 à 2 K, révèle une forte interaction antiferromagnétique entre les ions Fe(III) dans chaque composé.

Un autre type de ligand «polycyano» développé à grande échelle dans le domaine de la chimie de coordination³⁹. Ces ligands anioniques organiques adoptent différents modes de coordination avec les métaux de transition qui offrent des structures moléculaires fascinantes de différentes dimensionnalités et des propriétés magnétiques et optiques inhabituelles⁴⁰⁻⁴⁴. Pour des raisons géométriques et électroniques, les anions polynitrile⁴⁵ (Figure 13) sont des ligands intéressants pour la préparation d'une grande variété de matériaux magnétiques présentant des architectures moléculaires étendues : (i) leur géométrie exclut la possibilité d'un mode de coordination chélate et ils ne peuvent agir que comme ligands terminaux ou de liaison à travers leurs groupes nitriles, (ii) l'association du système π électronique des groupes NC avec le système π du fragment central devrait permettre une délocalisation électronique facilitant la transmission des effets électroniques entre les centres métalliques^{46,47} et (iii) certains d'entre eux peuvent être réduits ou oxydés pour générer des ligands radicaux avec une structure presque similaire à la diamagnétique correspondante⁴⁰.

Un avantage supplémentaire de cette famille de ligands est le fait que la plupart d'entre eux sont faciles à préparer et à modifier avec d'autres groupes potentiellement coordinateurs tels que les groupes oxo, thio, alkoxo ou même thiol, conduisant à des ligands polydentés avec des affinités métalliques et des champs de ligand différents.

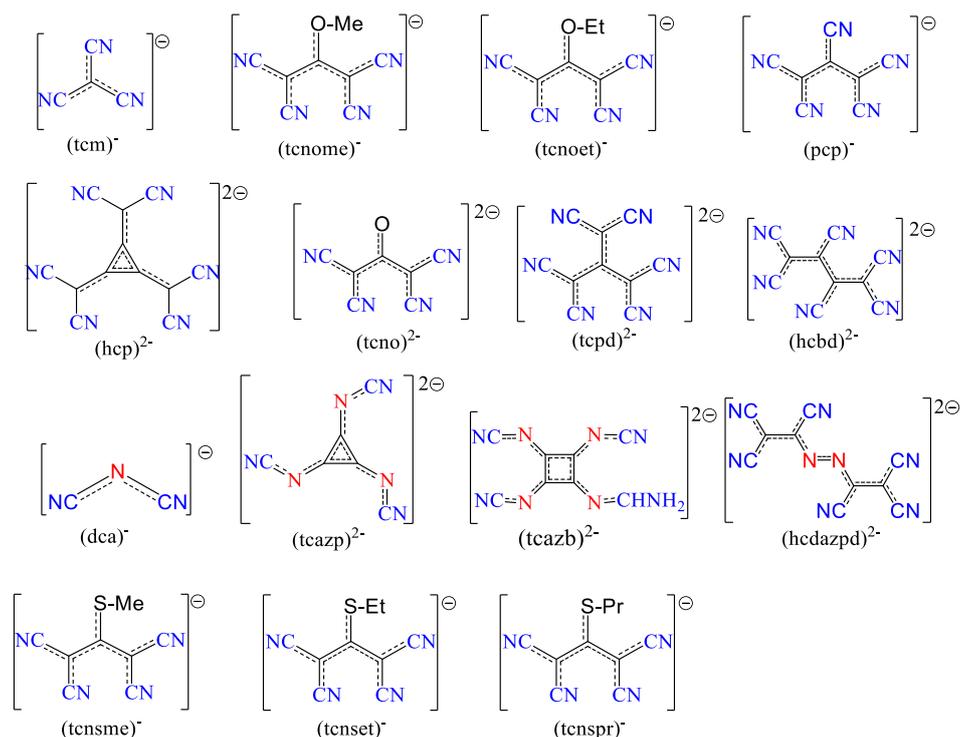


Figure 13: Représentation certains ligands couramment utilisés pour préparer les réseaux de coordination d'après référence⁴⁸.

S. Triki et al. ont montré que les ligands polynitriles sont des blocs de construction très efficaces pour accéder à des architectures magnétiques allant de complexes discrets à des structures 1D, 2D et même 3D⁴⁹. Dans la plupart des composés, ils ont fait preuve d'une grande flexibilité et polyvalence avec la capacité d'agir comme ligands multi-ponte N-donneur entre deux ou plusieurs ions métalliques, conduisant à une riche variété de géométries (et symétries)⁵⁰⁻⁵².

Ceci a été illustré par F. Setifi sous la direction de S. Triki et al⁵³. Avec une nouvelle série de trois complexes Fe(II) de transition de spin, basés sur la cyano carbanion et le ligand de 8-amino-quinoline (aqin), les composés $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{tcnsme})_2]$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{tcnset})_2]$ (**2**), et $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{tcnspr})_2]$ (**3**) ont été étudiés (Figure A-14). Les trois complexes présentent des structures moléculaires semblables : $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\text{tcnsR})_2]$ [R =Me (**1**), Et (**2**) et Pr (**3**)].

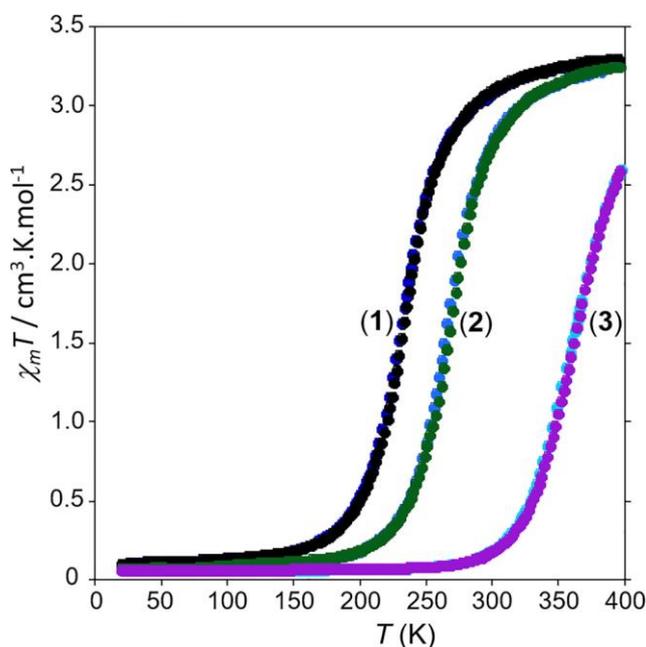
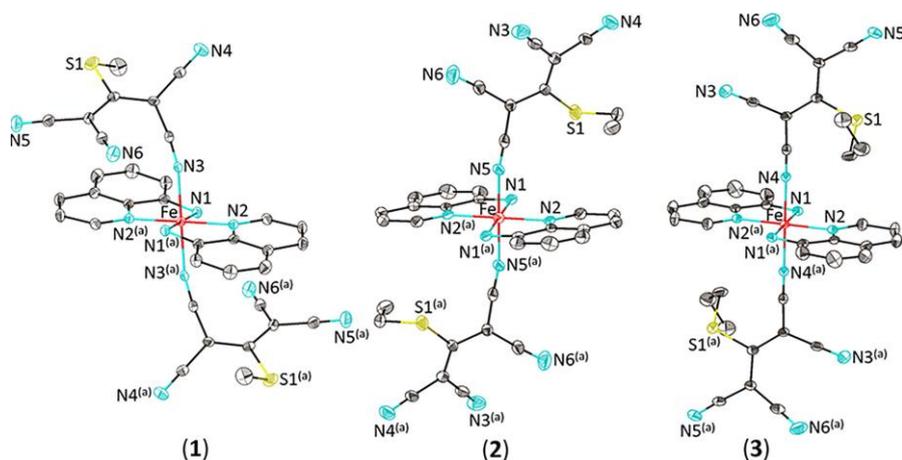


Figure 14: Représentation des structures moléculaires des complexes 1 à 3 montrant les environnements de coordination des ions Fe(II) (en haut) et propriétés magnétiques des composés 1-3 (en bas).

Les études magnétiques, effectuées sur les trois complexes, ont révélé la présence de comportements transition de spin similaires qui diffèrent fortement par leurs températures de transition [234 K **(1)** < 266 K **(2)** < 360 K **(3)**]. L'augmentation des températures de transition en passant de **(1)** à **(3)** peut s'expliquer par des effets électroniques. Ainsi, en passant de Me **(1)** à Et **(2)** et Pr **(3)**, l'effet donneur d'électrons augmente, ce qui entraîne une augmentation du champ ligand et, par conséquent, de la température de transition.

D'autre part, l'examen des différents modes de coordination des cyanocarbanions dans les trois complexes révèle clairement le rôle essentiel de ces modes de coordination sur la distribution du cristal et, par conséquent, sur la température de transition. On peut donc attribuer l'augmentation importante de la température de transition des complexes (1) à (3) aux deux effets: le caractère donneur d'électrons des groupes alkylés et les effets de distribution des ligands : cyanocarbanion polyvalents.

V.1. Les applications des réseaux de coordination

Les réseaux de coordination sont des matériaux solides, qui se composent d'ions métalliques reliés par des ligands organiques pour former des réseaux infinis unidimensionnels, bidimensionnels ou tridimensionnels⁵⁴. Cette large sélection de paires ion métallique/ligand organique confère au réseau de coordination une grande flexibilité structurelle et de nombreuses caractéristiques utilisables dans différentes applications (Figure 15).

Les réseaux de coordination sont en train de devenir l'un des domaines les plus développés dans les sciences chimiques et des matériaux émergents, comme une importante famille de matériaux hybrides non seulement en raison de leur intrigante topologie de réseau mais aussi en raison de leurs propriétés exploitables pour des applications potentielles telles la catalyse^{55,56}, la séparation des gaz⁵⁷, l'adsorption^{58,59} et l'administration de médicaments⁶⁰.

L'utilisation d'ions lanthanide sont attrayants pour un certain nombre d'applications, notamment la luminescence^{61,62}, le magnétisme⁶³, la détection⁶⁴ et la bioimagerie⁶⁵.

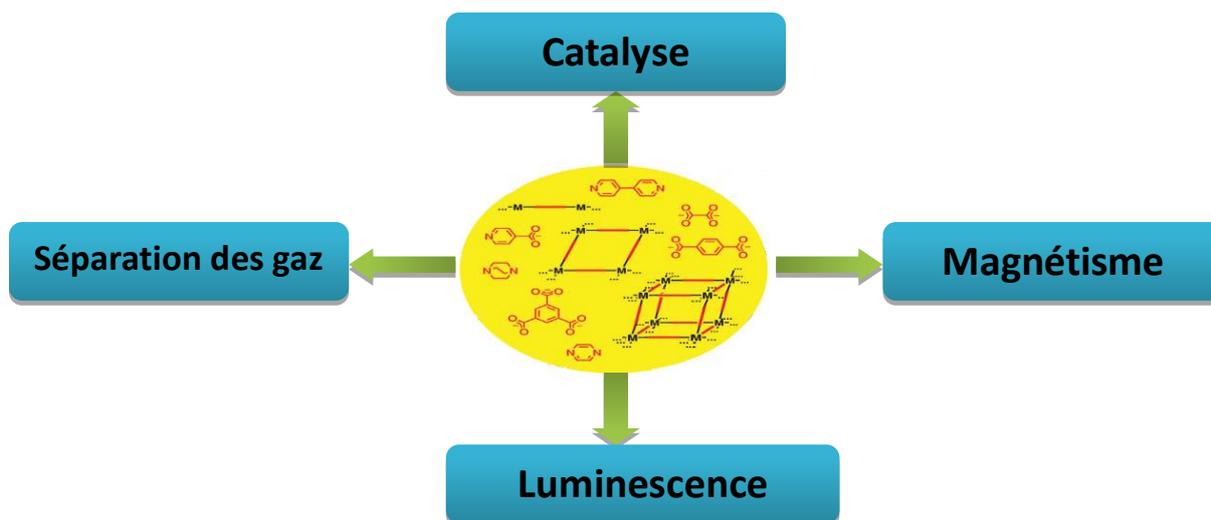


Figure 15: Présentation schématique des propriétés d'application des réseaux de coordination (structures 1D à 3D).

VI. Méthodes de synthèse des réseaux de coordination

La synthèse des réseaux de coordination est déterminée par de nombreux facteurs liés au temps de réaction et à la température, au solvant utilisé, à la nature des ions métalliques et des ligands organiques, à la présence de contre-ions et à la cinétique de la cristallisation, qui devrait conduire à la nucléation et à la croissance des cristaux. Dans la plupart des cas, la synthèse des réseaux de coordination est effectuée en phase liquide par mélange de solutions du ligand et du sel métallique. Le choix du solvant repose sur sa réactivité, sa solubilité et son potentiel redox. Le solvant joue également un rôle important dans la détermination de la thermodynamique et de l'énergie d'activation pour chaque réaction. Dans certains cas, des méthodes de synthèse à l'état solide ont été utilisées même si des difficultés de croissance d'un seul cristal ont été rencontrées. L'évaporation lente de la solution de réaction a été très souvent utilisée pour produire des cristaux de réseaux de coordination. Dans la plupart des cas, les réseaux de coordination sont synthétisés dans des conditions solvo(hydro)thermiques à haute pression température. C'est la méthode « classique » de préparation des réseaux de coordination. D'autres méthodes synthétiques alternatives ont été développées ces dernières années, telles que les méthodes mécano-synthèse, électrochimiques, micro-ondes et modification post-synthèse. Ces méthodes sont peu coûteuses, plus rapides et produisent des produits plus propres^{66,67} (Figure 16).

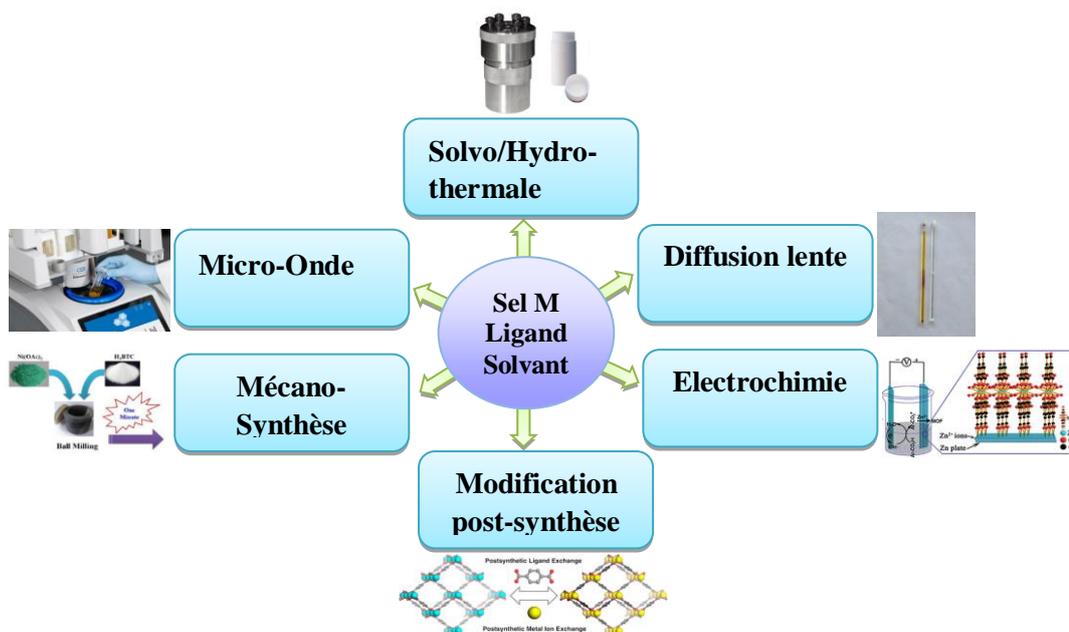


Figure 16: Conditions de synthèse couramment utilisées pour la préparation des réseaux de coordination d'après référence⁶⁸.

IV.1. Méthodes d'évaporation lente et de diffusion

Les deux méthodes sont exécutées à température ambiante et ne nécessitent pas aucune source d'énergie externe. Pendant la méthode d'évaporation lente, les solutions des réactifs sont mélangées et laissées pour l'évaporation lente, des cristaux sont formés quand une concentration critique est atteinte pour favoriser la nucléation et la croissance des cristaux. Des mélanges de solvants à point d'ébullition bas sont souvent utilisés pour accélérer le processus^{69,70}. Pendant la méthode de diffusion, nous formons deux couches avec différents niveaux de densité, l'une étant le solvant précipitant et l'autre englobant le produit dans un solvant. Il est à noter qu'ils sont divisés par une couche de solvant. À l'interface, la croissance des cristaux se produit après la diffusion graduelle du solvant précipitant dans la couche séparée. Dans certains cas, les gels sont utilisés comme milieux de cristallisation et de diffusion. La technique de diffusion est utilisée spécifiquement si les produits ne sont pas très solubles.

Il existe plusieurs exemples de composés de coordination obtenus par cette méthode dans la littérature⁷¹⁻⁷³. Par exemple la méthode d'évaporation lente qui a été rapporté par C. J. Gómez García et al⁷⁴ concerne la synthèse et l'étude des propriétés magnétiques de deux composés $[Ni_2(L1)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$ et $[Ni_2(L2)_2(\mu_{1,3}-NCS)_2(NCS)_2]$ obtenus à partir de deux ligands de type base de Schiff L1 et L2 tridentate N3-donneurs avec le nitrate de nickel(II) en

présence des co-ligands ; NaN_3 et NaSCN , entraînant la cristallisation des deux nouveaux complexes dinucléaires de Ni(II) (Figure 17).

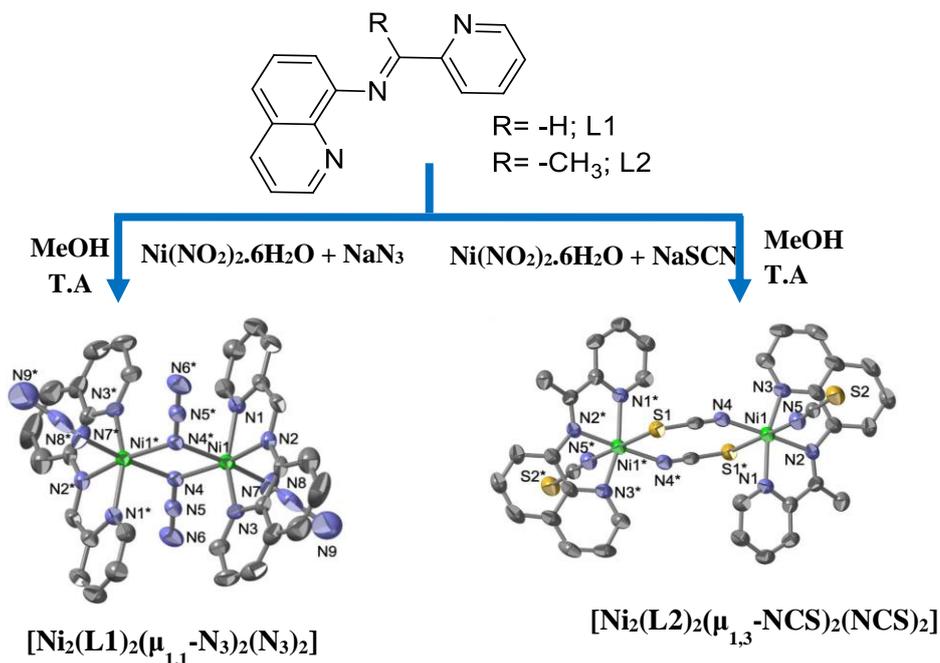


Figure 17: Synthèse des complexes $[\text{Ni}_2(\text{L1})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ et $[\text{Ni}_2(\text{L2})_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})_2(\text{NCS})_2]$ avec leurs structures d'après la référence⁷⁴.

Un deuxième exemple rapporté en 2014 par F.Setifi et al⁷⁵ concerne la synthèse d'une nouvelle chaîne neutre polymérique de coordination Fe(II) de formule $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-Pt}(\text{CN})_4)]$ (aqin = quinolin-8-amine). Les monocristaux ont été obtenus par diffusion dans un gel. Cette méthode consiste à faire migrer une solution aqueuse contenant deux réactifs : le sel métallique $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et le ligand aqin dans une phase gélifiée contenant le deuxième réactif tétracyano platinate de potassium $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Des monocristaux de couleur orange foncé ont été isolés du gel au bout de deux semaines (Figure 18). Le choix a été tourné vers l'utilisation d'un gel tetraméthoxysilane (TMOS), celui-ci étant connu pour sa facilité de mise en œuvre ainsi que pour ses bons résultats en cristallogénèse.

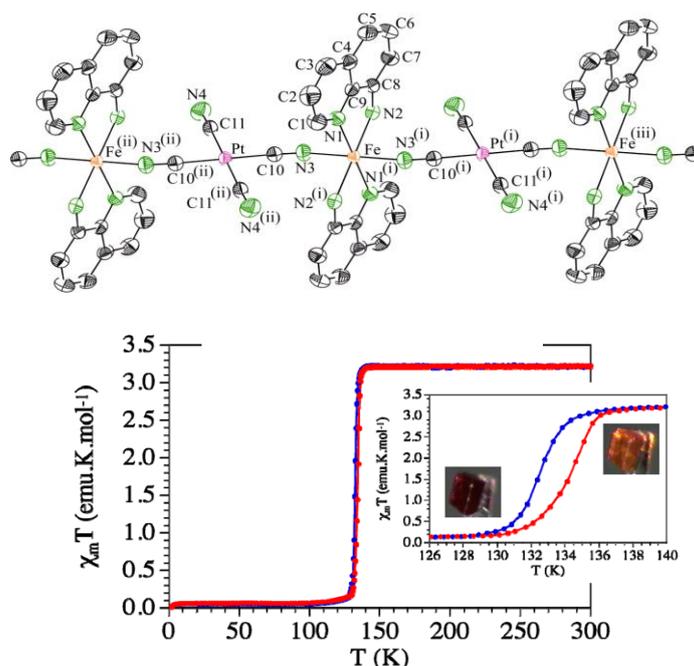


Figure 18: la structure de la chaîne neutre 1-D du complexe $[\text{Fe}(\text{aqin})_2(\mu_2\text{-Pt}(\text{CN})_4)]$ (en haut) et la variation thermique du produit $\chi_m T$ de ce complexe en refroidissant (en bleu) et en chauffant (en rouge) (en bas).

Ce composé présente une structure (1D), montre que l'ion Fe(II) adopte une géométrie octaédrique de type FeN_4N_2 , avec quatre atomes d'azote en positions équatoriales appartenant à deux ligands chélates *aqin*, et deux atomes d'azote en positions axiales provenant de deux co-ligands $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ équivalents. Les mesures magnétiques (Figure 18) révèlent une valeur de $\chi_m T = 3.30 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à haute température. Cette valeur a été en accord avec un état HS ($S=2$) de l'octaèdre de l'ion Fe(II) avec affichage d'une hystérésis thermique étroite de largeur égale à 2 K. En effet, les températures de transition $T_{1/2}$ en refroidissant et en chauffant ont été de l'ordre de 132,5 K et 134,5 K, respectivement. En baissant la température, le produit $\chi_m T$ reste constant jusqu'à 134 K. En dessous de cette température, la décroissance rapide indique la présence d'une transition abrupte HS-BS comme attendue à partir du changement de couleur abrupt observé sur les monocristaux.

VI.2. Méthode Solvo(Hydro)- thermique et iono-thermale

Les réactions Solvo(hydro)thermiques sont effectuées dans des récipients fermés sous pression autogène au-dessus du point d'ébullition du solvant⁷⁶. La plupart des MOF rapportés jusqu'à présent ont été synthétisés à l'aide de conditions solvo(hydro)thermiques^{77,78}. Les réactions sont habituellement effectuées dans des solvants polaires à l'aide de récipients fermés (autoclaves) à des températures comprises entre 50 et 260 C, et nécessitent de longues périodes (heures et parfois jours). Les autoclaves doublés de téflon sont utilisés pour les réactions à des températures supérieures à 400 C. La température des réactions peut être augmentée afin de faciliter la formation de la liaison, en particulier si des ions cinétiquement inertes sont utilisés, et pour assurer une cristallisation appropriée. La température affecte également la morphologie des cristaux, tandis que des temps de réaction prolongés peuvent conduire à la décomposition du produit final^{79,80}. La vitesse de refroidissement doit être très lente et affecte la croissance des cristaux. Les solvants à point d'ébullition élevée sont le plus souvent utilisés. Les plus courants sont : diméthylformamide (DMF), diéthyleformamide (DEF), MeCN, MeOH, EtOH, H₂O, ou leurs mélanges. Dans des conditions solvo(hydro)thermiques, les réactifs initiaux peuvent subir des transformations chimiques inattendues, qui ne sont pas réalisées dans des conditions synthétiques plus douces, conduisant à de nouveaux ligands formés in situ.

L'application de cette méthode a été mise à profit en 2011⁸¹ pour l'élaboration d'une série de composés obtenus dans les mêmes conditions solvothermales (i.e. chauffage à 140°C pendant 3 jours en système fermé) en faisant réagir du ligand (1H-benzimidazol-2-yl)-méthanol (noté Hbm) et d'ion Co²⁺ dans le solvant propan-1-ol.

Dans cet article, les auteurs montrent qu'il est possible en modifiant la nature de l'anion associé aux ions Co²⁺ et en travaillant en présence des anions sels de cobalt [ClO₄⁻(**1**), Cl⁻(**2**) et HCO₂⁻(**3**)] d'obtenir différents réseaux avec différents comportements magnétiques (Figure A-19). Les composés [Co₇(bm)₁₂][ClO₄]₂.13H₂O (**1**), [Co₄(bm)₄Cl₄ (C₃H₇OH)₄] (**2**) et [Co₄(bm)₄(μ-HCO₂)₂(μ₂-HCO₂)₂ (C₃H₇OH)₂] (**3**) ont été obtenus, respectivement. L'emploi des sels d'acétate (**3**) et de chlorure (**2**) mène à deux composés différents dont la composante inorganique a été constituée de clusters tétranucléaires de cobalt. En revanche, l'utilisation de perchlorate de cobalt (II) mène à un autre composé dont la partie inorganique est constituée cette fois-ci de clusters heptanucléaires de cobalt. L'étude des propriétés magnétiques indique qu'il y a eu des interactions ferromagnétiques entre les ions cobalt en (**1**) et (**2**) et des interactions antiferromagnétiques d'échange pour (**3**).

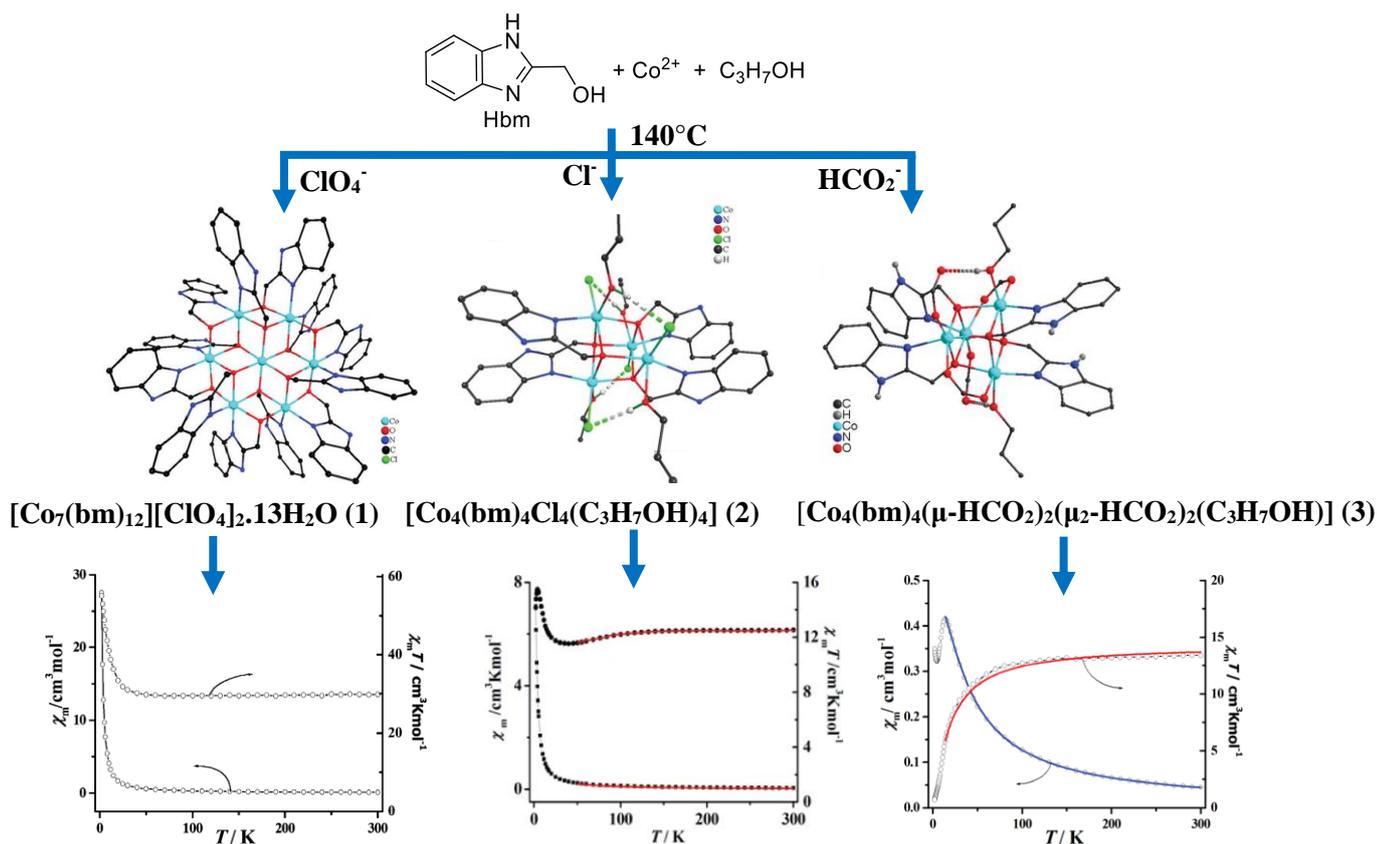


Figure 19: chemin de synthèse, structure et propriétés magnétiques des composés

$[[\text{Co}_7(\text{bm})_{12}][\text{ClO}_4]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Co}_4(\text{bm})_4\text{Cl}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_4]$ (2) et $[\text{Co}_4(\text{bm})_4(\mu\text{-HCO}_2)_2(\mu_2\text{-HCO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_2]$ (3) obtenus par solvothermale à partir du ligand Hbm et d'ions Co^{2+} . D'après référence⁸¹.

L'examen de la littérature montre qu'il existe de nombreuses méthodes pour préparer des réseaux de coordination, y compris, électrochimique^{82,83}, mécano-synthèse⁸⁴⁻⁸⁶, synthèse assistée par micro-ondes⁸⁷⁻⁸⁹ et même la modification post-synthèse⁹⁰⁻⁹² (Figure 16) peut être appliquée pour produire des réseaux de coordination en s'appuyant sur les structures et les caractéristiques résultants. Une revue publiée en 2021 fait le point sur ces différentes voies de synthèse⁹³.

Références :

- (1) Judeinstein, P.; Sanchez, C. Hybrid Organic–Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity. *J. Mater. Chem.***1996**, *6* (4), 511–525. <https://doi.org/10.1039/JM9960600511>.
- (2) Faustini, M.; Nicole, L.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanchez, C. History of Organic-Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.***2018**, *28* (27), 1704158. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704158>.
- (3) Hoskins, B. F.; Robson, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the $\text{Zn}(\text{CN})_2$ and $\text{Cd}(\text{CN})_2$ Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ and $\text{Cu}^{\text{I}}[4,4',4'',4''']\text{-Tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. *J. Am. Chem. Soc.***1990**, *112* (4), 1546–1554. <https://doi.org/10.1021/ja00160a038>.
- (4) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective Binding and Removal of Guests in a Microporous Metal–Organic Framework. *Nature***1995**, *378* (6558), 703–706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>.
- (5) Tomic, E. A. Thermal Stability of Coordination Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.***1965**, *9* (11), 3745–3752. <https://doi.org/10.1002/app.1965.070091121>.
- (6) Sidhu, J. S.; Raj, P.; Pandiyan, T.; Singh, N. Synthesis of Nickel(II) Complexes of Novel Naphthalimide Based Heterodipodal Schiff Base Ligands, Structure, Characterization and Application for Degradation of Pesticides. *Eur. J. Inorg. Chem.***2020**, *2020* (32), 3094–3102. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000461>.
- (7) Ghosh, M. K.; Pathak, S.; Ghorai, T. K. Synthesis of Two Mononuclear Schiff Base Metal (M = Fe, Cu) Complexes: MOF Structure, Dye Degradation, H_2O_2 Sensing, and DNA Binding Property. *ACS Omega***2019**, *4* (14), 16068–16079. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02268>.
- (8) Köse Yaman, P.; Yeşilel, O. Z. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) Coordination Polymers with 2,2'-Dimethylglutarate and 1,2-Bis(4-Pyridyl)Ethane. *Polyhedron***2018**, *148*, 189–194. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.006>.
- (9) Howarth, A. J.; Wang, T. C.; Al-Juaid, S. S.; Aziz, S. G.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Efficient Extraction of Sulfate from Water Using a Zr-Metal–Organic Framework. *Dalton Trans.***2016**, *45* (1), 93–97. <https://doi.org/10.1039/C5DT04163E>.

- (10) Ghosh, S. K.; Ribas, J.; Bharadwaj, P. K. Metal–Organic Framework Structures of Cu(II) with Pyridine-2,6-Dicarboxylate and Different Spacers: Identification of a Metal Bound Acyclic Water Tetramer. *CrystEngComm***2004**, *6* (45), 250–256. <https://doi.org/10.1039/B407571D>.
- (11) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science***1999**, *283* (5405), 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- (12) Valenzano, L.; Civalleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.***2011**, *23* (7), 1700–1718. <https://doi.org/10.1021/cm1022882>.
- (13) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science***2002**, *295* (5554), 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
- (14) Mínguez Espallargas, G.; Coronado, E. Magnetic Functionalities in MOFs: From the Framework to the Pore. *Chem. Soc. Rev.***2018**, *47* (2), 533–557. <https://doi.org/10.1039/C7CS00653E>.
- (15) Devic, T.; Serre, C. High Valence 3p and Transition Metal Based MOFs. *Chem. Soc. Rev.***2014**, *43* (16), 6097–6115. <https://doi.org/10.1039/C4CS00081A>.
- (16) Zhang, Z.-H.; Song, Y.; Okamura, T.; Hasegawa, Y.; Sun, W.-Y.; Ueyama, N. Syntheses, Structures, Near-Infrared and Visible Luminescence, and Magnetic Properties of Lanthanide–Organic Frameworks with an Imidazole-Containing Flexible Ligand. *Inorg. Chem.***2006**, *45* (7), 2896–2902. <https://doi.org/10.1021/ic0518071>.
- (17) Fordham, S.; Wang, X.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications. In *Lanthanide Metal–Organic Frameworks*; Cheng, P., Ed.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; 163, 1–27. https://doi.org/10.1007/430_2014_162.
- (18) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular Synthesis and the Design of New Materials. *Nature***2003**, *423* (6941), 705–714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
- (19) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.***2003**, *14*, 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>.

- (20) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chem. Soc. Rev.***2014**, *43* (16), 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/C4CS00003J>.
- (21) Plass, W.; Pohlmann, A.; Rautengarten, J. Magnetic Interactions as Supramolecular Function: Structure and Magnetic Properties of Hydrogen-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.***2001**, *40* (22), 4207–4210. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011119\)40:22<4207::AID-ANIE4207>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4207::AID-ANIE4207>3.0.CO;2-W).
- (22) König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K. The Nature of Spin-State Transitions in Solid Complexes of Iron(II) and the Interpretation of Some Associated Phenomena. *Chem. Rev.***1985**, *85* (3), 219–234. <https://doi.org/10.1021/cr00067a003>.
- (23) Kläui, W.; Eberspach, W.; Güetlich, P. Spin-Crossover Cobalt(III) Complexes: Steric and Electronic Control of Spin State. *Inorg. Chem.***1987**, *26* (24), 3977–3982. <https://doi.org/10.1021/ic00271a004>.
- (24) Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. Initial Observation of Magnetization Hysteresis and Quantum Tunneling in Mixed Manganese Lanthanide Single-Molecule Magnets. *J. Am. Chem. Soc.***2004**, *126* (48), 15648–15649. <https://doi.org/10.1021/ja0452727>.
- (25) Shimizu, G. K. H.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. Phosphonate and Sulfonate Metal Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.***2009**, *38* (5), 1430. <https://doi.org/10.1039/b802423p>.
- (26) Bauer, S.; Bein, T.; Stock, N. High-Throughput Investigation and Characterization of Cobalt Carboxy Phosphonates. *Inorg. Chem.***2005**, *44* (16), 5882–5889. <https://doi.org/10.1021/ic0505089>.
- (27) Roesky, H. W.; Andruh, M. The Interplay of Coordinative, Hydrogen Bonding and π - π Stacking Interactions in Sustaining Supramolecular Solid-State Architectures. A Study Case of Bis(4-Pyridyl)- and Bis(4-Pyridyl-N-Oxide) Tectons. *Coord. Chem. Rev.***2003**, *236*, (2), 91-119. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00218-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00218-7).
- (28) Manna, B.; Desai, A. V.; Ghosh, S. K. Neutral N-Donor Ligand Based Flexible Metal–Organic Frameworks. *Dalton Trans.***2016**, *45* (10), 4060–4072. <https://doi.org/10.1039/C5DT03443D>.

- (29) Ouellette, W.; Jones, S.; Zubieta, J. Solid State Coordination Chemistry of Metal-1,2,4-Triazolates and the Related Metal-4-Pyridyltetrazolates. *CrystEngComm***2011**, *13* (14), 4457. <https://doi.org/10.1039/c0ce00919a>.
- (30) Aromía, G.; Barriosa, L. A.; Roubeaub, O.; Gameza, P. Triazoles and Tetrazoles: Prime Ligands to Generate Remarkable Coordination Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485–546. <https://doi.10.1016/j.ccr.2010.10.038>.
- (31) Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Crystal Engineering of Binary Metal Imidazolate and Triazolate Frameworks. *Chem. Commun.***2006**, *16*, 1689. <https://doi.org/10.1039/b516367f>.
- (32) Setifi, F.; Setifi, Z.; Konieczny, P.; Glidewell, C.; Benmansour, S.; Gómez-García, C. J.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Pelka, R.; Reedijk, J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of an Unusual Oligonuclear Iron(III)-Cobalt(III) Compound with Oxido-, Sulfato- and Cyanido-Bridging Ligands. *Polyhedron***2019**, *157*, 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.10.021>.
- (33) Kahn, O.; Cador, O.; Larionova, J.; Mathoniere, C.; Sutter, J. P.; Ouahab, L. Molecular Magnetism: A Multidisciplinary Field of Research. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.***1997**, *305* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1080/10587259708045043>.
- (34) McCusker, J. K.; Jang, H. G. Ground-State Variability in μ_3 -Oxide Trinuclear Mixed-Valence Manganese Complexes: Spin Frustration. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1874-1880. <https://doi.org/10.1021/ic00036a029>.
- (35) Parent, A. R.; Nakazono, T.; Lin, S.; Utsunomiya, S.; Sakai, K. Mechanism of Water Oxidation by Non-Heme Iron Catalysts When Driven with Sodium Periodate. *Dalton Trans.***2014**, *43* (33), 12501–12513. <https://doi.org/10.1039/C4DT01188K>.
- (36) Shin, J. W.; Rowthu, S. R.; Lee, J. E.; Lee, H. I.; Min, K. S. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Oxo-Bridged Iron(III) Complexes. *Polyhedron***2012**, *33* (1), 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.018>.
- (37) Parrilha, G. L.; Fernandes, C.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Silva, M. de S.; Pich, C. T.; Terenzi, H.; Horn, A. A New μ -Oxo Di-Iron Complex with Suitable Features to Mimic Metallohydrolase Activity: X-Ray Molecular Structure, Aqua Solution Behavior and Nuclease Activity of the Complex $[\text{Fe}(\text{HPCINOL})(\text{SO}_4)]_2\text{-}\mu\text{-Oxo}$. *Inorg. Chem. Commun.***2008**, *11* (6), 643–647. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.02.019>.

- (38) Norman, R. E.; Holz, R. C.; O'Connor, S. M. C.; Zhang, J. H. Structures and Properties of Dibridged (μ -Oxo)diiron(III) Complexes. Effects of the Fe-O-Fe Angle. *Inorg. Chem.* **1990**, 29 (23), 4629–4637. <https://doi.org/10.1021/ic00348a010>.
- (39) Benmansour, S.; Setifi, F.; Gómez-García, C. J.; Triki, S.; Coronado, E.; Salaün, J.-Y. A Novel Polynitrile Ligand with Different Coordination Modes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties of the Series $[M(\text{TcnoprOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M=\text{Mn, Co and Cu}$) ($\text{TcnoprOH}^-=[(\text{NC})_2\text{CC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{CN})_2]^-$). *J. Mol. Struct.* **2008**, 890 (1–3), 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.04.044>.
- (40) Thétiot, F.; Triki, S.; Sala Pala, J. Polynitriles as Ligands: New Coordination Polymers with the 1,1,3,3-Tetracyano-2-Ethoxypropenide (Tcnp^-) Bridging Ligand. *Polyhedron* **2003**, 22 (14–17), 1837–1843. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(03\)00150-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(03)00150-5).
- (41) Atmani, C.; El Hajj, F.; Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Conan, F.; Patinec, V.; Handel, H.; Dupouy, G.; Gómez-García, C. J. Guidelines to Design New Spin Crossover Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (13–14), 1559–1569. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.11.004>.
- (42) Benmansour, S.; Marchivie, M.; Triki, S.; Gómez-García, C. J. Polymorphism and Metallic Behavior in BEDT-TTF Radical Salts with Polycyano Anions. *Crystals* **2012**, 2 (2), 306–326. <https://doi.org/10.3390/cryst2020306>.
- (43) Benmansour, S.; Triki, S.; Gómez-García, C. A Spin Crossover Transition in a Mn(II) Chain Compound. *Magnetochemi.* **2015**, 2 (1), 1. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2010001>.
- (44) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C. J.; Guionneau, P. The Key Role of the Intermolecular π - π Interactions in the Presence of Spin Crossover in Neutral $[\text{Fe}(\text{Abpt})_2\text{A}_2]$ Complexes (A = Terminal Monoanion N Ligand). *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (19), 8921–8931. <https://doi.org/10.1021/ic800955r>.
- (45) Setifi, F.; Benmansour, S.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Marchivie, M.; Salaün, J.-Y.; Mustapha, M. New Coordination Polymer Based on a Triply Bridged Dicarboxylate Ligand: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Adipato Complex $[\text{Cu}_4(\text{Bpy})_4(\text{Adip})_3](\text{Tcnoet})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ { $\text{bpy}=\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$; $\text{Adip}^{2-}=[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2]^{2-}$; $\text{Tcnoet}^-=[(\text{NC})_2\text{CC}(\text{OEt})\text{C}(\text{CN})_2]^-$ }. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, 360 (13), 3879–3886. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.03.005>.
- (46) Thétiot, F.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Golhen, S. The Cyanocarbanion $(\text{C}[\text{C}(\text{CN})_2]_3)^{2-}$ as Monodentate Ligand: Synthesis, Structure and Magnetic Properties of

- [Mn₂(Bpym)₃(Tcpd)₂(H₂O)₂] (Tcpd²⁻=(C[C(CN)₂]₃)²⁻ and Bpym=2,2'-Bipyrimidine). *Inorg. Chim. Acta.***2005**, 358 (11), 3277–3282. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.04.030>.
- (47) Triki, S.; Thétiot, F.; Vandeveld, F.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J. New Magnetic Copper(II) Coordination Polymers with the Polynitrile Ligand (C[C(CN)₂]₃)²⁻ and N-Donor Co-Ligands. *Inorg. Chem.***2005**, 44 (11), 4086–4093. <https://doi.org/10.1021/ic050235h>.
- (48) Benmansour, S.; Atmani, C.; Setifi, F.; Triki, S.; Marchivie, M.; Gómez-García, C. J. Polynitrile Anions as Ligands: From Magnetic Polymeric Architectures to Spin Crossover Materials. *Coord. Chem. Rev.***2010**, 254 (13–14), 1468–1478. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.11.011>.
- (49) Thétiot, F.; Triki, S.; Sala Pala, J.; Galán-Mascarós, J.-R.; Martínez-Agudo, J. M.; Dunbar, K. R. Discrete Dinuclear Complexes and Two-Dimensional Architectures from Bridging Polynitrile and Bipyrimidine (Bpym) Ligands: Syntheses, Structures and Magnetic Properties of [M₂(Bpym)(Dcne)₄(H₂O)₂] (M = Mn^{II}, Co^{II}) and [M₂(Bpym)(Dcne)₄(H₂O)₄]·2H₂O (M = Fe^{II}, Cu^{II}) (dcne⁻ = [(CN)₂CC(O)OEt]⁻). *Eur. J. Inorg. Chem.***2004**, 2004 (19), 3783–3791. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400203>.
- (50) Thétiot, F.; Triki, S.; Pala, J. S.; Gómez-García, C. J. Polynitrile Anions as Ligands: Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a New Three-Dimensional Coordination Polymer with the 2-Dicyanomethylene-1,1,3,3-Tetracyanopropanediide (Tcpd²⁻) Bridging Ligand. *Synth. Met.***2005**, 153 (1–3), 481–484. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.07.297>.
- (51) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Létard, J.-F. Photoinduced HS State in the First Spin-Crossover Chain Containing a Cyanocarbanion as Bridging Ligand. *Chem. Commun.***2009**, No. 23, 3404. <https://doi.org/10.1039/b902339a>.
- (52) Kunkeler, P. J.; van Koningsbruggen, P. J.; Cornelissen, J. P.; van der Horst, A. N.; van der Kraan, A. M.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Novel Hybrid Spin Systems of 7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Radical Anions and 4-Amino-3,5-Bis(Pyridin-2-Yl)-1,2,4-Triazole (Abpt). Crystal Structure of [Fe(Abpt)₂(TCNQ)₂] at 298 and 100 K, Mössbauer Spectroscopy, Magnetic Properties, and Infrared Spectroscopy of the Series [M^{II}(Abpt)₂(TCNQ)₂] (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *J. Am. Chem. Soc.***1996**, 118 (9), 2190–2197. <https://doi.org/10.1021/ja943960s>.

- (53) Cuza, E.; Motei, R.; Setifi, F.; Bentama, A.; Gómez-García, C. J.; Triki, S. Coordination Isomerism in Spin Crossover (SCO) Materials. *J. Appl. Phys.***2021**, *129* (14), 145501. <https://doi.org/10.1063/5.0046055>.
- (54) Lin, Z.-J.; Lü, J.; Hong, M.; Cao, R. Metal–Organic Frameworks Based on Flexible Ligands (FL-MOFs): Structures and Applications. *Chem. Soc. Rev.***2014**, *43* (16), 5867–5895. <https://doi.org/10.1039/C3CS60483G>.
- (55) Pagis, C.; Ferbinteanu, M.; Rothenberg, G.; Tanase, S. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catal.***2016**, *6* (9), 6063–6072. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01935>.
- (56) Emam, H. E.; Abdelhamid, H. N.; Abdelhameed, R. M. Self-Cleaned Photoluminescent Viscose Fabric Incorporated Lanthanide–Organic Framework (Ln-MOF). *Dyes. Pigm***2018**, *159*, 491–498. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.026>.
- (57) Rodenas, T.; Luz, I.; Prieto, G.; Seoane, B.; Miro, H.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X.; Gascon, J. Metal–Organic Framework Nanosheets in Polymer Composite Materials for Gas Separation. *Nature Mater***2015**, *14* (1), 48–55. <https://doi.org/10.1038/nmat4113>.
- (58) Abdel-Magied, A. F.; Abdelhamid, H. N.; Ashour, R. M.; Zou, X.; Forsberg, K. Hierarchical Porous Zeolitic Imidazolate Frameworks Nanoparticles for Efficient Adsorption of Rare-Earth Elements. *Micr. Meso. Mater.***2019**, *278*, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.022>.
- (59) Abdelhamid, H. N.; Zou, X. Template-Free and Room Temperature Synthesis of Hierarchical Porous Zeolitic Imidazolate Framework Nanoparticles and Their Dye and CO₂ Sorption. *Green Chem.***2018**, *20* (5), 1074–1084. <https://doi.org/10.1039/C7GC03805D>.
- (60) Sultan, S.; Abdelhamid, H. N.; Zou, X.; Mathew, A. P. CelloMOF: Nanocellulose Enabled 3D Printing of Metal–Organic Frameworks. *Adv. Funct. Mater.***2019**, *29* (2), 1805372. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805372>.
- (61) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.***2012**, *112* (2), 1126–1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>.
- (62) Cui, Y.; Zhang, J.; He, H.; Qian, G. Photonic Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.***2018**, *47* (15), 5740–5785. <https://doi.org/10.1039/C7CS00879A>.
- (63) Thorarinsdottir, A. E.; Harris, T. D. Metal–Organic Framework Magnets. *Chem. Rev.***2020**, *120* (16), 8716–8789. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00666>.

- (64) Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. Luminescent Metal–Organic Frameworks for Chemical Sensing and Explosive Detection. *Chem. Soc. Rev.***2014**, *43* (16), 5815–5840. <https://doi.org/10.1039/C4CS00010B>.
- (65) Foucault-Collet, A.; Gogick, K. A.; White, K. A.; Villette, S.; Pallier, A.; Collet, G.; Kieda, C.; Li, T.; Geib, S. J.; Rosi, N. L.; Petoud, S. Lanthanide near Infrared Imaging in Living Cells with Yb³⁺ Nano Metal Organic Frameworks. *Proc. Nat. Aca. Sci.***2013**, *110* (43), 17199–17204. <https://doi.org/10.1073/pnas.1305910110>.
- (66) Safaei, M.; Foughi, M. M.; Ebrahimpour, N.; Jahani, S.; Omid, A.; Khatami, M. A Review on Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *Tr. Analy. Chem.***2019**, *118*, 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>.
- (67) Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.***2012**, *112* (2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- (68) Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Structure and Function. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater***2014**, *70* (1), 3–10. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029557>.
- (69) Halper, S. R.; Do, L.; Stork, J. R.; Cohen, S. M. Topological Control in Heterometallic Metal–Organic Frameworks by Anion Templating and Metalloligand Design. *J. Am. Chem. Soc.***2006**, *128* (47), 15255–15268. <https://doi.org/10.1021/ja0645483>.
- (70) Du, M.; Li, C.-P.; Zhao, X.-J. Metal-Controlled Assembly of Coordination Polymers with the Flexible Building Block 4-Pyridylacetic Acid (Hpya). *Crys. Gro. Des.***2006**, *6* (1), 335–341. <https://doi.org/10.1021/cg0502542>.
- (71) Beheshti, A.; Lalegani, A.; Bruno, G.; Rudbari, H. A.; Nobakht, V. Syntheses and Structural Characterization of Iron(II) Coordination Polymers with Flexible 1,4-Bis(Imidazol-1-ylmethyl)Benzene Ligand. *Inorg. Chim. Acta***2013**, *408*, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.06.005>.
- (72) Houari, T.; Cuza, E.; Pinkowicz, D.; Marchivie, M.; Yefsah, S.; Triki, S. Iron(II) Spin Crossover (SCO) Materials Based on Dipyridyl-N-Alkylamine. *Crystals***2018**, *8* (11), 401. <https://doi.org/10.3390/cryst8110401>.
- (73) Kajdan, T. W.; Squattrito, P. J.; Dubey, S. N. Coordination Geometries of Bis(4-Amino-3-Ethyl-1,2,4-Triazole-5-Thione) Complexes of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn:

- Relationship to the 3-Methyl Analogs. *Inorg. Chim. Acta***2000**, 300–302, 1082–1089. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00534-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00534-4).
- (74) Ghorai, P.; Brandão, P.; Benmansour, S.; García, C. J. G.; Saha, A. Azido and Thiocyanato Bridged Dinuclear Ni(II) Complexes Involving 8-Aminoquinoline Based Schiff Base as Blocking Ligands: Crystal Structures, Ferromagnetic Properties and Magneto-Structural Correlations. *Polyhedron***2020**, 188, 114708. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114708>.
- (75) Setifi, F.; Milin, E.; Charles, C.; Thétiot, F.; Triki, S.; Gómez-García, C. J. Spin Crossover Iron(II) Coordination Polymer Chains: Syntheses, Structures, and Magnetic Characterizations of [Fe(Aqin)₂(μ₂-M(CN)₄)] (M = Ni(II), Pt(II), Aqin = Quinolin-8-Amine). *Inorg. Chem.***2014**, 53 (1), 97–104. <https://doi.org/10.1021/ic401721x>.
- (76) Rabenau, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***1985**, 24 (12), 1026–1040. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>.
- (77) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.***1995**, 117 (41), 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>.
- (78) Dybtsev, D. N.; Nuzhdin, A. L.; Chun, H.; Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P.; Fedin, V. P.; Kim, K. A Homochiral Metal–Organic Material with Permanent Porosity, Enantioselective Sorption Properties, and Catalytic Activity. *Angew. Chem.***2006**, 118 (6), 930–934. <https://doi.org/10.1002/ange.200503023>.
- (79) Biemmi, E.; Christian, S.; Stock, N.; Bein, T. High-Throughput Screening of Synthesis Parameters in the Formation of the Metal-Organic Frameworks MOF-5 and HKUST-1. *Micr. Mes. Mat.***2009**, 117 (1–2), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.040>.
- (80) Millange, F.; El Osta, R.; Medina, M. E.; Walton, R. I. A Time-Resolved Diffraction Study of a Window of Stability in the Synthesis of a Copper Carboxylate Metal–Organic Framework. *CrystEngComm***2011**, 13 (1), 103–108. <https://doi.org/10.1039/C0CE00530D>.
- (81) Zhang, S.-H.; Ma, L.-F.; Zou, H.-H.; Wang, Y. G.; Liang, H.; Zeng, M. H. Anion Induced Diversification from Heptanuclear to Tetranuclear Clusters: Syntheses, Structures and Magnetic Properties. *Dalton Trans.***2011**, 40 (43), 11402. <https://doi.org/10.1039/c1dt10517e>.

- (82) Van Assche, T. R. C.; Desmet, G.; Ameloot, R.; De Vos, D. E.; Terryn, H.; Denayer, J. F. M. Electrochemical Synthesis of Thin HKUST-1 Layers on Copper Mesh. *Micr. Mes. Mat* **2012**, *158*, 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.029>.
- (83) Campagnol, N.; Souza, E. R.; De Vos, D. E.; Binnemans, K.; Fransaer, J. Luminescent Terbium-Containing Metal–Organic Framework Films: New Approaches for the Electrochemical Synthesis and Application as Detectors for Explosives. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (83), 12545–12547. <https://doi.org/10.1039/C4CC05742B>.
- (84) Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. Solvent-Free Synthesis of a Microporous Metal–Organic Framework. *CrystEngComm* **2006**, *8* (3), 211. <https://doi.org/10.1039/b513750k>.
- (85) James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Frišćić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. Mechanochemistry: Opportunities for New and Cleaner Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>.
- (86) Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Junk, P. C. Rapid Mechanochemical Synthesis of Two New Cd(II)-Based Metal–Organic Frameworks with High Removal Efficiency of Congo Red. *CrystEngComm* **2015**, *17* (3), 686–692. <https://doi.org/10.1039/C4CE01783H>.
- (87) Jhung, S. H.; Yoon, J. W.; Hwang, J.-S.; Cheetham, A. K.; Chang, J.-S. Facile Synthesis of Nanoporous Nickel Phosphates without Organic Templates under Microwave Irradiation. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (17), 4455–4460. <https://doi.org/10.1021/cm047708n>.
- (88) Ni, Z.; Masel, R. I. Rapid Production of Metal–Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (38), 12394–12395. <https://doi.org/10.1021/ja0635231>.
- (89) Sabouni, R.; Kazemian, H.; Rohani, S. Microwave Synthesis of the CPM-5 Metal Organic Framework. *Chem. Eng. Technol.* **2012**, *35* (6), 1085–1092. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100626>.
- (90) Bommakanti, S.; Venkataramudu, U.; Das, S. K. Functional Coordination Polymers from a Bifunctional Ligand: A Quantitative Transmetalation via Single Crystal to Single Crystal Transformation. *Crys. Gro. Des.* **2019**, *19* (2), 1155–1166. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01635>.

- (91) Lalonde, M.; Bury, W.; Karagiari, O.; Brown, Z.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Transmetalation: Routes to Metal Exchange within Metal–Organic Frameworks. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (18), 5453. <https://doi.org/10.1039/c3ta10784a>.
- (92) Deria, P.; Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Bury, W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Beyond Post-Synthesis Modification: Evolution of Metal–Organic Frameworks via Building Block Replacement. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5896–5912. <https://doi.org/10.1039/C4CS00067F>.
- (93) Raptopoulou, C. P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. *Materials* **2021**, *14* (2), 310. <https://doi.org/10.3390/ma14020310>.

Chapitre II : Synthèse, structures et
propriétés des complexes

$[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et
 Co^{II} (2))

Composés de coordination de métaux de transition à base de la 5,5'- dimethylbipyridine et de l'azoture de sodium

I. Introduction

Les composés de coordination à base d'azoture de sodium ont été largement étudiés ces deux dernières décennies, non seulement pour leur utilisation potentielle comme agents de détonation ou comme explosifs¹⁻⁵, mais aussi en raison des propriétés intrinsèques de l'anion azoture N_3^- considéré comme « pseudo halogène »^{6,7} et son aptitude à générer des composés de coordination avec des topologies permettant la présence d'interactions magnétiques fortes entre centres métalliques⁸. Ainsi de nombreuses études concernant les composés de coordination à base d'azoture de sodium qui s'avèrent stables ont été rapportées, et la base de données structurale de Cambridge (version 2020) contient plus de 5000 articles ayant au moins un ligand azoture coordonné⁹.

Les ligands azotures peuvent adopter plusieurs mode de coordination vis à vis des métaux de transition et de ce fait ils peuvent agir soit comme ligands monodentés avec le mode End-On (N1), soit ils forment des ponts entre deux ou plusieurs ions métalliques en adoptant un mode bidentate. Ainsi l'anion azoture peut adopté un mode de coordination terminal et se lie au métaux au moyen d'un seul atome d'azote (c-à-d. N1, N1, connu sous le mode End-On (en anglais), abrégé dans ce chapitre en OE), ou bien peut adopter un mode de coordination pontant via ces deux atomes d'azote terminaux (c-à-d. N1, N3 connu par le mode End-to-End (en anglais), abrégé en EE). Selon ce dernier mode de coordination, des composés dinucléaires ont pu être obtenus, comme rapportés dans le cas des systèmes $M(\text{azide})_2M^{10}$, voir la figure1, en plus de composés polynucléaires, notamment des systèmes polymériques qui se présentent en chaînes linéaires ou en zig-zag de formule $\cdots(\text{azide})_2M(\text{azide})_2M(\text{azide}) \cdots$. Des systèmes pour lesquels les anions azotures adoptent un mode de coordination mixte l'un terminal (non-pontant), et l'autre un pontant sont aussi bien connues dans la littérature^{8,11-14}, mais s'avèrent rares.

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

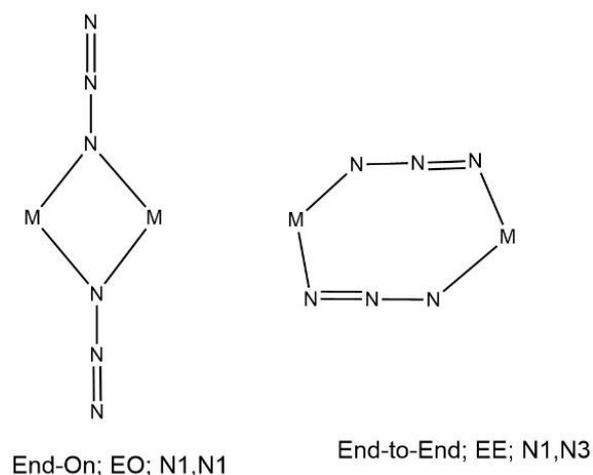


Figure 1: Représentation schématique des modes de coordination de l'anion azoture pontant deux ions métalliques M.

Dans les travaux antérieurs rapportés par notre groupe, nous avons cherché à générer des structures dinucléaires et/ou de dimensionnalité plus élevée (Réseaux 2D)¹⁵⁻¹⁸, avec des interactions ferro ou antiferromagnétiques.

Il est à noter que les interactions ferromagnétiques dans le cas de composés à base de l'anion azoture avec un mode EO ne peuvent avoir lieu. Il paraît dans ce cas que le choix des co-ligands joue un rôle majeur vis à vis de la formation de composés avec des topologies structurales particulières et dans lesquelles on peut rencontrer des modes de coordination EO, EE ou une combinaison des deux. Comme les ligands azide ont un petit volume pour générer des sphères de coordination relativement stables autour du métal, les co-ligands doivent être plutôt volumineux, comme le montrent les exemples issus de la littérature ci-dessus.

Dans ce chapitre nous présenterons la synthèse et les caractérisations structurales et magnétiques de deux nouveaux composés de coordination dans lesquelles l'anion azoture adopte un mode de coordination pontant avec la présence simultanément au sein de la structure des deux modes de coordination End-to-End (EE) et End-On (EO) de formule générale $[M(N_3)_2(dmbpy)]$, avec $dmbpy = 5,5'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine, et $M = Mn(II)$ ou $Co(II)$.

Les structures générées se présentent sous formes de chaînes polymériques qui se développent en zig-zag et présentent une alternance des entités bis- μ (azide-N1)₂M et bis- μ (azide-N1,N3)₂M. Dans ces cas la géométrie de coordination octaédrique est complétée par le ligand chélate N,N'-dmbpy.

II. Synthèse et caractérisation

II.1. Synthèse des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

Les composés $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2)) ont été obtenus par voie hydrothermale. La synthèse a été réalisée en introduisant dans une chemise en téflon, un mélange de solvants, à savoir l'eau et éthanol (3 :1, 20ml), un équivalent du ligand dmpy, un équivalent de nitrate de manganèse (II) tetrahydrate ou nitrate de cobalt (II) hexahydrate et deux équivalents d'azoture de sodium. L'ensemble est ensuite maintenu sous agitation pendant quelques minutes afin d'homogénéiser la solution puis la chemise en téflon est placée dans un corps en acier qui est chauffé à 130 °C pendant 48 heures. Après refroidissement à température ambiante, des cristaux de couleur jaune avec un rendement de 32% pour le complexe à base de Mn(II) (1) et des cristaux de couleur rose avec un rendement de 40 %, du complexe à base de Co(II) (2) ont été obtenus. Avant d'être caractérisés, ces cristaux ont été lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air libre. La synthèse détaillée de ces composés sera décrite dans la partie expérimentale.

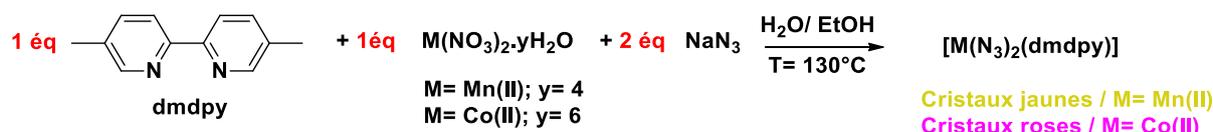


Figure 2: Schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation des deux composés 1 et 2

II.2. Caractérisations par IR et la diffraction de rayons X sur poudre

Les deux composés présentent des spectres infrarouges très similaires (Figure 3 et 4), où les bandes de vibration du ligand dmbpy sont facilement reconnaissables.

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

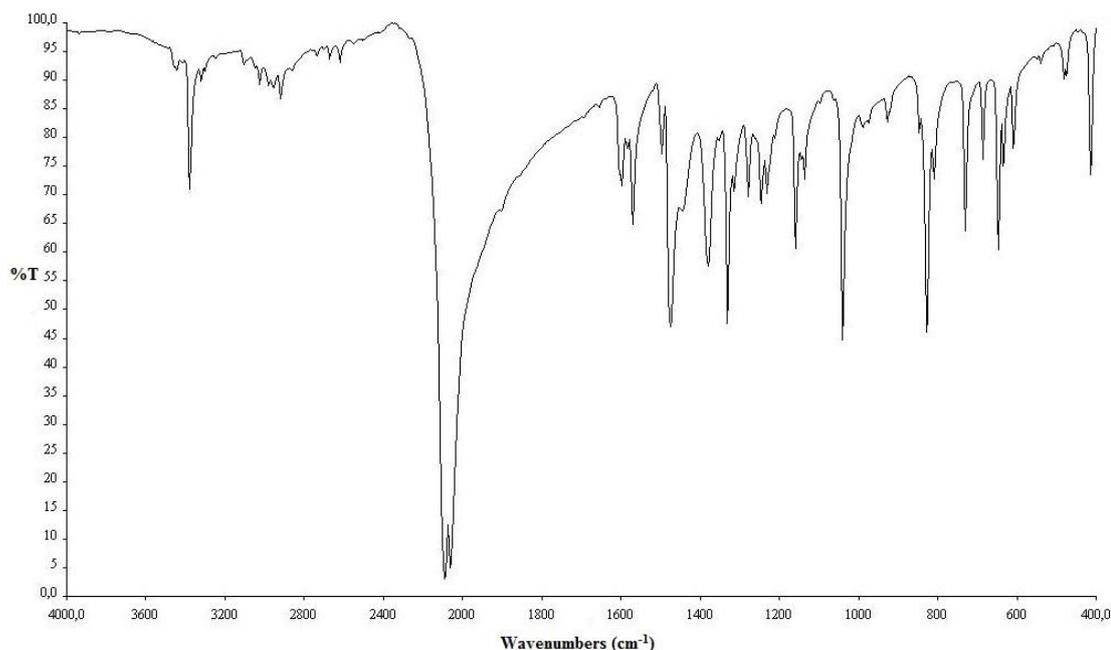


Figure 3: Spectre infrarouge du composé catena-[Mn(N₃)₂(dmbpy)].

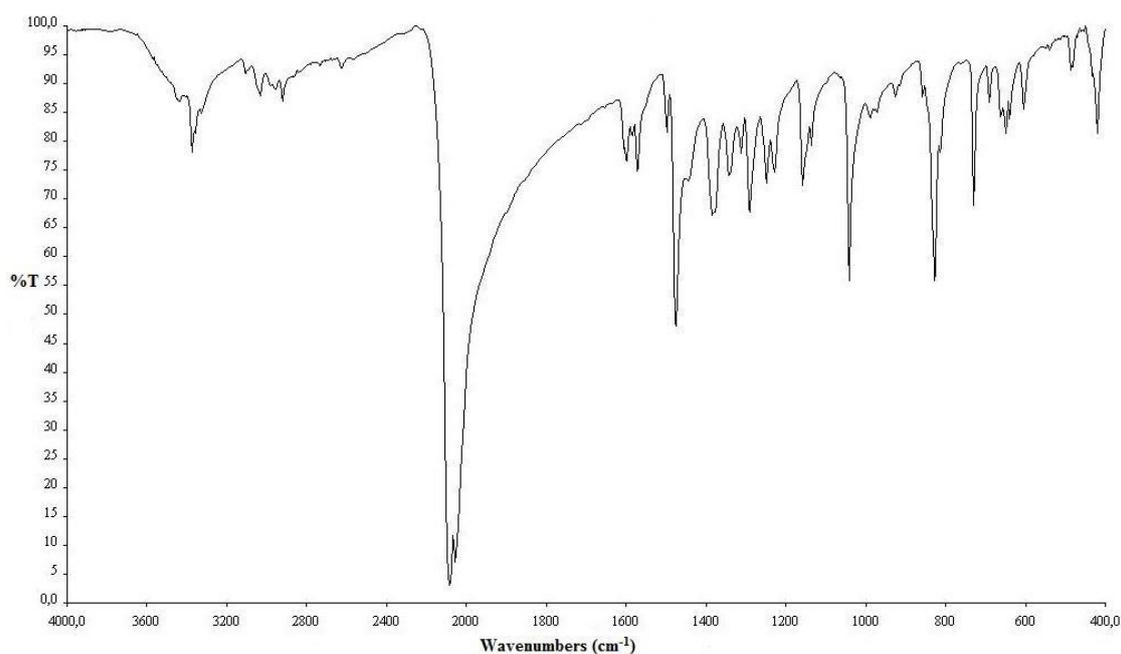


Figure 4: Spectre infrarouge du composé catena-[Co(N₃)₂(dmbpy)].

La bande de vibration forte sous forme de doublet à 2087 cm^{-1} est typique à celle observée pour l'anion azoture coordonné¹⁹⁻²¹. Les caractérisations sur poudre pour les composés Mn(II) et Co(II) ont été effectuées, comme en témoignent les données de diffraction des poudres, qui sont compatibles avec les modèles simulés à partir de données monocristallines (Figure 1 et 2 de l'Annexe III).

II.3. Caractérisation Structurale

Les structures monocristallines pour les deux composés synthétisés (1 et 2) $[M(N_3)_2(dmbpy)]$, avec $M = Mn^{II}$ et Co^{II} et $dmbpy = 5,5'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine ($C_{12}H_{12}N_2$) ont été effectuées à 200 K. Les données relatives à l'affinement des structures sont rassemblées dans le tableau 1.

Tableau 1: données cristallographiques du composé (1) et (2).

Composé	1	2
Formule	$C_{12}H_{12}MnN_8$	$C_{12}H_{12}CoN_8$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	323.24	327.23
Dimensions du cristal (mm^3)	$0.5 \times 0.3 \times 0.2$	$0.30 \times 0.30 \times 0.18$
Groupe d'espace	$P-1$	$P2_1/c$
a (Å)	7.8058(18)	7.397(2)
b (Å)	9.538(3)	18.373(4)
c (Å)	10.601(3)	10.661(3)
α (°)	113.630(8)	-
β (°)	102.610(8)	110.571(9)
γ (°)	93.223(8)	-
V (Å ³)	696.4(3)	1356.5(6)
Z, Z'	2, 1	4, 1
Diffractomètre	Bruker X2S	Bruker X2S
Radiation	Mo- $K\alpha$	Mo- $K\alpha$
T (K)	200	200
Coef. d'absorption (mm^{-1})	0.954	1.272
Facteur de Transmission.	0.56-0.83	0.51-0.80
Réfl. collectées	6450	8922
$\sin\theta/\lambda$ (Å ⁻¹)	0.62	0.61
R_{int} (%)	4.26	8.68
Completeness (%)	97.4	99.2
Data/paramètres	2658 / 192	2575 / 194
Restraints	0	0
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	5.87, 16.64	6.53, 16.48
R_1, wR_2 [Ensemble des données]	7.07, 17.60	8.26, 17.88
GOF on F^2	1.035	1.003

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

Le composé $Mn(II)$ (1) cristallise dans le groupe d'espace $P-1$, tandis que le composé $Co(II)$ (2) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$. Même si les groupes d'espaces sont différents, les deux composés possèdent la même topologie structurale (voir la figure 3 pour le composé $Mn(II)$). Le centre métallique dans ce cas est coordonné au ligand bidentate $dmbpy$ et deux anions azoture. Étant donné que les deux pseudohalogénures N_3^- , pontent des centres métalliques cristallographiquement symétriques, une structure polymérique unidimensionnelle est générée. Au sein d'une même chaîne les anions azotures adoptent des modes de coordination différents. Deux anions $N3/N4/N5$ forment un double pont centra-symétrique, avec le mode de coordination $\mu-1,1$ (EO), alors que les deux autres anions, $N6/N7/N8$, forment également un double pont centro-symétrique, mais cette fois avec le mode de coordination $\mu-1,3$ (EE).

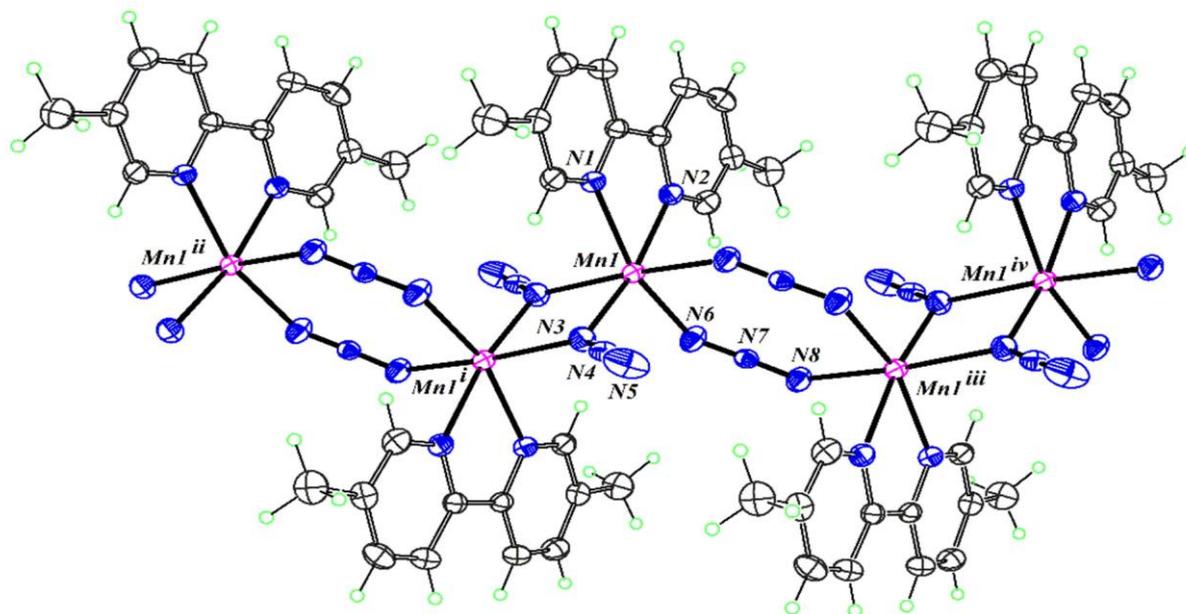


Figure 5: Représentation de la structure polymérique du composé $[Mn(N_3)_2(dmbpy)]$.

Les atomes Mn et N appartenant à l'unité asymétrique sont marqués, ainsi que les centres métalliques générés par symétrie le long de la chaîne.

Codes de symétrie: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-1+x, y, z$; (iii) $2x, 1y, 1z$; (iv) $1+x, y, z$.

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

Les deux modes de coordination s'alternent le long des chaînes polymériques qui se présentent en zig-zag parallèlement à l'axe **a**. Les longueurs et angles de liaison les plus pertinents sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2: Longueurs et angles de liaisons pour les deux composés.

Composés	$[Mn(N_3)_2(dmbpy)]$	$[Co(N_3)_2(dmbpy)]$
M–N1	2.272(3)	2.115(5)
M–N2	2.256(4)	2.133(5)
M–N3	2.215(4)	2.144(5)
M–N3	2.222(3) ^(a)	2.198(6) ^(c)
M–N6	2.208(3)	2.140(6)
M–N8	2.263(3) ^(b)	2.204(6) ^(d)
N1–M–N2	72.26(11)	76.7(2)
N3–M–N6	99.50(15)	95.2(2)
N1–M–N3	95.59(12) ^(a)	94.1(2)
N1–M–N6	162.97(15)	170.6(2)
N2–M–N6	91.83(14)	94.3(2)
N3–M–N3	79.08(12) ^(a)	78.6(2) ^(c)
N6–M–N8	90.56(12) ^(b)	88.8(2) ^(d)
N2–M–N3	168.67(12)	167.5(2)

Symétrie : (a) 1-x, 1-y, 1-z; (b) 2-x, 1-y, 1-z; (c) -x, -y, 1-z; (d) 1-x, -y, 1-z

Au sein de la chaîne, les distances $M \cdots M$ sont de l'ordre de 5.430(1)Å et 3.422(1) Å pour $M = Mn$ selon le mode de coordination pontant adopté par l'anion azoture.

Ces distances sont légèrement plus courtes dans le cas du composé à base du $Co(II)$. Les chaînes polynucléaires en zig-zag s'empilent dans le cristal comme représenté sur la figure 4. Dans le composé à base de Mn , ces chaînes sont parallèles, et les ligands *dmbpy* de deux chaînes voisines sont empilés de telle manière qu'ils interagissent avec des recouvrements π - π staking de l'ordre de 3.440 Å. Pour $M = Co$, l'arrangement des chaînes dans le cristal est légèrement différent en raison de la symétrie monoclinique de son groupe d'espace. Cependant, la position relative de deux chaînes voisines est essentiellement préservée, et les interactions π - π entre les ligands *dmbpy* sont même renforcées, avec des valeurs entre plans moyens des ligands de l'ordre de 3,283 Å (Co).

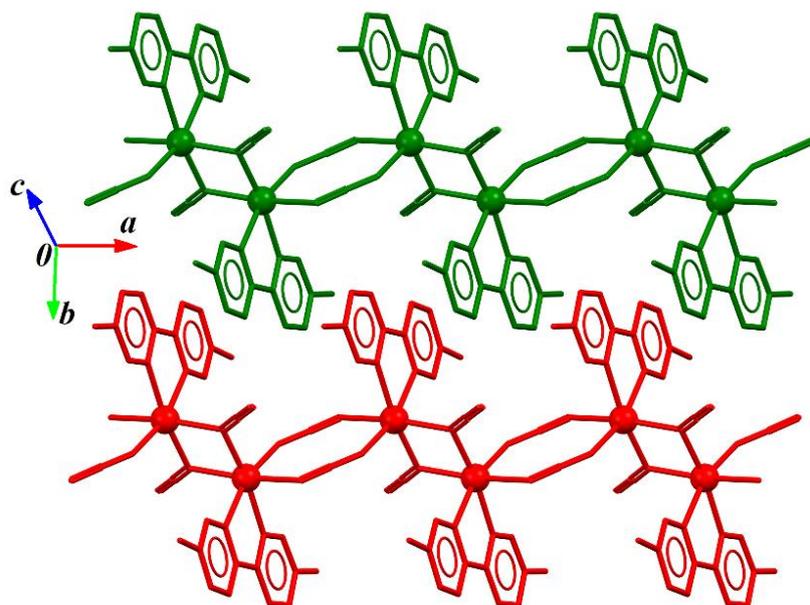


Figure 6: Représentation de la structure cristalline du composé $[Mn(N_3)_2(dmbpy)]$ montrant des interactions interchaînes via des ligands dmbpy.

Le ligand azoture est bien connu pour sa flexibilité de coordination comme expliqué précédemment et lorsqu'il s'agit de son mode de coordination, les modes EO et EE sont fréquents. Cependant, le mode EO est environ dix fois plus courant que le mode EE, d'après une étude des structures rapportée par la base de données structurale de Cambridge⁹. L'alternance des modes EO et EE au sein d'une structure polymère 1D s'avère rare, mais pas sans précédent. En effet, des composés, à base d'azoture et de co-ligands, de topologies structurales similaires ont été rapportés par la littérature à savoir les bases de Schiff à base de $Mn(II)$ ^{22,23} et les dérivés de pyridine de $Mn(II)$ ^{24,25}, $Co(II)$, $Ni(II)$ ¹⁴ ou les dérivés d'amine/pyridine de $Zn(II)$ ²¹, et entre autres de $Ni(II)$ ^{11,26,27}. Le composé structuralement apparenté le plus proche est certainement celui de formule $[Mn(N_3)_2(2,2'-bipyridine)]$, qui cristallise dans le groupe d'espace P-1, avec des paramètres de maille assez proches de ceux de $[Mn(N_3)_2(dmbpy)]$ ^{13,28} et isostructural avec les analogues à base de $Fe(II)$ et $Co(II)$ ²⁹.

Les composés présentant un double pont azido-EE/EO sont d'intérêt dans le domaine de la magnétochimie, car le type d'interaction entre les centres magnétiques s'avère inattendu. Par conséquent, il nous a paru judicieux d'effectuer une étude magnétique détaillée à très basses températures. Les résultats sont décrits dans ce qui suit.

II.4. Propriétés magnétiques

Les composés pour lesquels l'anion azoture adopte deux modes de coordination différents au sein de l'arrangement structural qu'il présente, laisse envisager des propriétés magnétiques intéressantes, car l'échange métal-métal peut se produire via deux voies différentes. Il est clair que le mode EE est bien connu pour générer des distances entre les centres métalliques relativement grands qui seront toujours impliqués dans des couplages antiferromagnétiques (AF)⁸. La force de l'interaction (AF) augmente si le métallocycle à huit chaînons $M(N_3)_2M'$ est essentiellement plan. En revanche, le mode EO peut favoriser les interactions ferromagnétiques (F), à condition que l'angle M–N–M soit inférieur à 108° ⁸. En ce qui concerne notre cas, le composé à base de Mn qui cristallise dans le système triclinique devrait afficher donc une interaction AF similaire ou même d'une force plus élevée que le composé à base de Co qui quant à lui cristallise dans le système monoclinique. Il s'avère que dans le premier complexe le pont azoture qui est du type EE est presque plan, tandis que le pont azoture dans le deuxième complexe possède une conformation papillon. L'angle dièdre δ entre le plan moyen $(N_3)_2$ et le plan formé par le métal M et les atomes $N_{azoture}$ liés est de l'ordre de $\delta = 9,69(3)^\circ$ pour $M = Mn(II)$, et $\delta = 25,2(4)^\circ$ pour $M = Co(II)$. Vis à vis de l'interaction ferromagnétique, les deux composés remplissent l'exigence d'avoir potentiellement l'interaction d'échange $J > 0$. Les angles observés selon le mode de coordination EO sont de l'ordre $100,92(12)$ et $101,4(2)^\circ$ pour $M = Mn(II)$, $Co(II)$, respectivement.

D'autre part, les ions métalliques hexacoordonnées dont il est question dans ce travail sont situés dans un champ de ligands octaédriques déformé, et leurs configurations électroniques permettent soit un état de spin faible, soit un état de spin élevé, en fonction du champ cristallin Δ_o divisant les orbitales 3d. Dans le cas présent, la série spectrochimique indique que N_3^- est un ligand relativement faible, tandis que dmbpy est un ligand relativement fort. Il y a donc une compétition entre les π -donneur et π -rétro-donneur au sein de la sphère de coordination, ce qui rend l'état de spin fondamental difficile à anticiper. Cependant, les structures cristallines sont utiles à cet égard, car Δ_o est également lié à la force de l'effet Jahn-Teller (JT) dans un champ cristallin avec une symétrie octaédrique. En supposant une distorsion tétragonale JT, une mesure de symétrie tenant compte du caractère octaédrique du champ peut être calculée comme $S(O_h) = 5.39\Delta^2 - 0.33|\Delta|$, où Δ est la différence entre les longueurs de liaison de coordination, à savoir la plus grande et la plus courte.

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

Il est à noter que les structures avec $S(O_h) < 4.42$ sont plus proches de l'octaèdre que de la géométrie du prisme trigonal³⁰.

Pour le composé à base de Mn^{II} , $S_{Mn}(O_h)$ est approximativement de l'ordre de 10^{-3} , ce qui présente un très petit écart par rapport à la symétrie O_h idéale. Ceci indique que la distorsion JT n'est pas présente, de manière cohérente avec une configuration à spin élevé. Pour le composé à base de Co^{II} , la distorsion JT est beaucoup plus perceptible, avec $S_{Co}(O_h)$ de l'ordre de $13 \cdot (10^{-3})$, conformément aux faibles distorsions JT, comme prévu pour les ions d^7 à haut spin; (en particulier, une configuration bas spin pour Co^{2+} , avec un nombre impair d'électrons dans les orbitales eg donnerait lieu à un fort effet JT associé à une mesure de symétrie du champ $S(O_h) \gg (10^{-2})$).

Il est évident que les structures cristallines des composés synthétisés permettent de prédire l'état de spin fondamental pour chacun, $S = 5/2$ et $S = 3/2$ pour $M = Mn(II)$ et $Co(II)$, respectivement. D'autre part, les interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques devraient s'alterner le long des chaînes 1D. Les caractéristiques structurales obtenues à partir de la diffraction des rayons X ne sont pas suffisantes pour évaluer avec certitude l'équilibre entre les interactions F et AF dans ces matériaux. Ainsi une étude expérimentale complète de la susceptibilité magnétique s'est avérée nécessaire.

II.4.1. Composé à base de manganèse (1) Les variations en fonction de la température de χ_M et $\chi_M T$ sont représentées sur la figure 5.

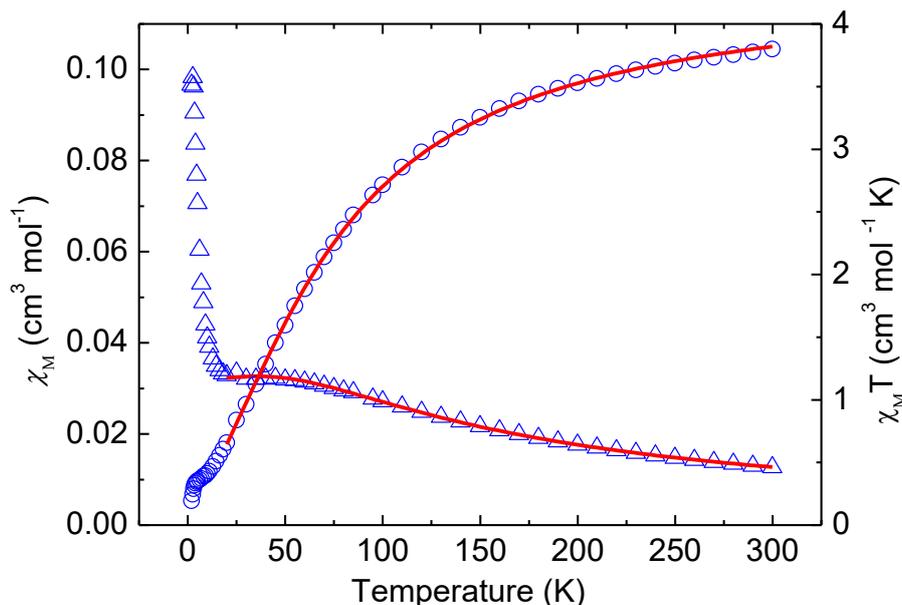


Figure 7: Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ_M (triangles) et du produit $\chi_M T$ (cercles) du composé 1.

À 300 K, la valeur du produit $\chi_M T$ du composé 1 à base de Mn^{II} est de l'ordre de $3.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ce qui est inférieur à la valeur du spin seul qui est de l'ordre de $4.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ attendue pour un ion $Mn(II)$ octaédrique à haut spin magnétiquement isolé avec $g = 2.00$. Lors du refroidissement, le produit $\chi_M T$ diminue progressivement et montrent une pointe autour de 3.5 K avec une valeur $\chi_M T$ de l'ordre de $0.317 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 3.5 K, puis diminue pour atteindre une valeur de $0.194 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 2.0 K. La diminution monotone de la $\chi_M T$ à haute température révèle l'existence d'un couplage antiferromagnétique. Lors du refroidissement, la susceptibilité magnétique χ_M augmente progressivement de $0.013 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 300 K pour atteindre un plateau avec une valeur de $0.035 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à environ 14.6 K, puis augmente rapidement pour atteindre un maximum d'une valeur de $0.098 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 2.5 K et enfin présente une légère diminution pour atteindre une valeur de $0.096 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 2.0 K. L'augmentation de χ_M à basse température est probablement due à la présence d'une petite quantité d'impuretés paramagnétiques, par exemple aux bords cristallins et aux vides le long du plan, comme cela est connu pour des cas similaires^{31,32}, ou peut-être due à certaines caractéristiques de non compensation de spin.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi_M$ pour des températures supérieures à 110 K peut être ajustée par la loi de Curie-Weiss avec $C = 4,64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ et $\theta = -64,7 \text{ K}$ (Figure 6).

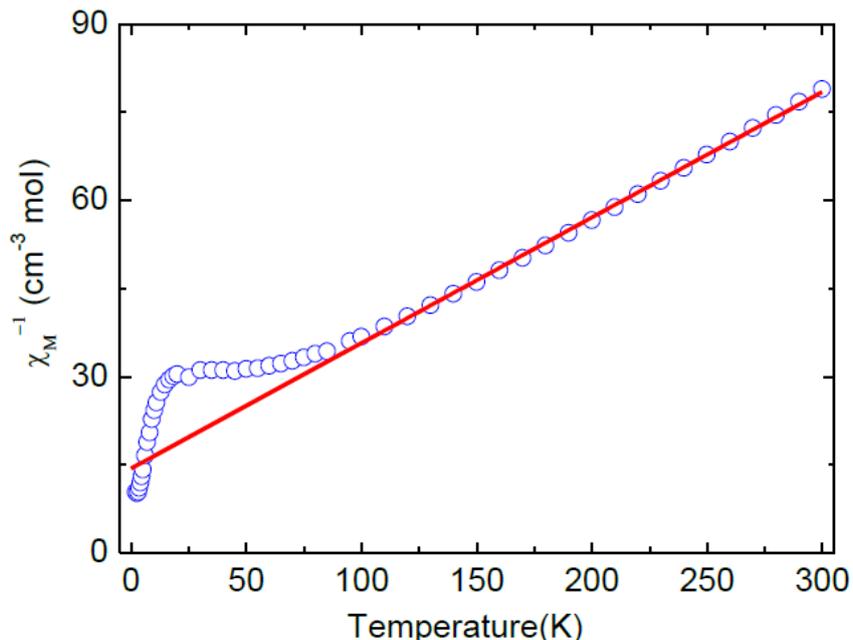


Figure 8: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique χ_M^{-1} (cercles) pour un échantillon sous forme de poudre du composé 1. La ligne continue représente le meilleur ajustement de χ_M^{-1} au-dessus de 110 K avec une loi de Curie-Weiss.

La constante de Weiss ayant une valeur négative suggère la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les ions $Mn(II)$ adjacents.

Pour tenter d'obtenir des couplages magnétiques intr chaîne entre les ions $Mn(II)$ à travers les doubles ponts $EO-N_3$ et $EE-N_3$, la susceptibilité magnétique du composé 1 a été ajustée en utilisant l'expression proposée par Cortés^{13,28}, pour des chaînes alternées de spins classiques en utilisant l'hamiltonien

$$H = -J_1 \sum S_{2i} S_{2i+1} - J_2 \sum S_{2i+1} S_{2i+2}.$$

$$\chi_M = [Ng^2 \beta^2 S(S+1) / 3kT] [(1+u_1+u_2+u_1u_2) / (1-u_1u_2)] \quad (1)$$

Où $u_i = \coth[J_i S(S+1) / kT] - kT / [J_i S(S+1)]$ ($i = 1$ et 2) avec $S = 5/2$, J_1 et J_2 sont les constantes d'échange ferromagnétiques (F) et antiferromagnétique (AF) via les doubles voies de super-échange à savoir $EO-N_3$ et $EE-N_3$, respectivement.

Les données pour les températures supérieures à 20 K ont été ajustées et le meilleur ajustement aux données expérimentales a conduit à $J_1 = 2.87 \text{ cm}^{-1}$ et $J_2 = -11.3 \text{ cm}^{-1}$ avec un facteur de Landé $g = 2.0$. Les interactions d'échange J_1 et J_2 sont compatibles avec les résultats rapportés pour les composés apparentés^{13,22,23,33-38} et indiquent que le couplage magnétique de deux ions $Mn(II)$ est ferromagnétique en présence du pont double de type $EO-$

N_3 , et pour lequel nous avons un angle $Mn-N_{azide}-Mn$ de $100.92(12)^\circ$. Cependant il est antiferromagnétique en présence du pont double de type $EE-N_3$, avec un petit angle $\delta = 9.69(3)^\circ$. En outre, la variation thermique du produit de $\chi_M \cdot T$ du composé 1 sous 100 Oe est illustrée sur la figure 7.

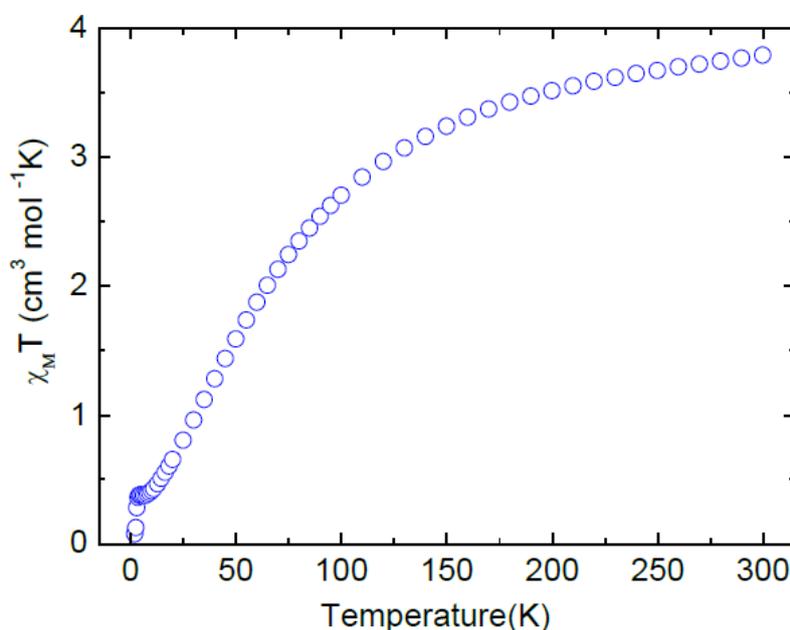


Figure 9: Variation thermique du produit $\chi_M T$ de l'échantillon sous forme de poudre du composé 1 sous champ appliqué de 100 Oe.

Cette courbe montre un comportement similaire à celui enregistré sous un champ inférieur à 1000 Oe à l'exception du comportement à basse température où on constate que le produit $\chi_M T$ croît légèrement en abaissant la température en dessous de 6.0 K et atteint un maximum de l'ordre de $0.381 cm^3 mol^{-1} K$ à 4.5 K, puis diminue fortement pour atteindre une valeur de l'ordre de $0.076 cm^3 mol^{-1} K$ à 2.0 K.

Ceci suggère que le mécanisme possible implique la présence de faibles interactions ferromagnétiques entre porteurs de spin dans le composé 1 en-dessous de 6.0 K et la décroissance qui suit résulte des interactions antiferromagnétiques interchaînes et/ou à des effets de saturation. En effet, ces faibles interactions ferromagnétiques peuvent être attribuées aux spins inclinés (spin canting), c'est-à-dire que les spins couplés antiferromagnétiquement au sein des chaînes $-Mn-(EE-N_3)-Mn-(EO-N_3)-$ ne sont pas parfaitement antiparallèles, mais sont inclinés les uns par rapport aux autres, ce qui entraîne une non compensation de spins^{13,22,23,33-37}.

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

Pour mieux comprendre le comportement magnétique du composé 1 à basse température, des mesures d'aimantation ZFC/FC sous un champ de 10 Oe ont été réalisées. Comme le montre la figure 8, les aimantations ZFC/FC montrent un maximum à 3.4 K, ce qui suggère l'établissement d'un ordre antiferromagnétique.

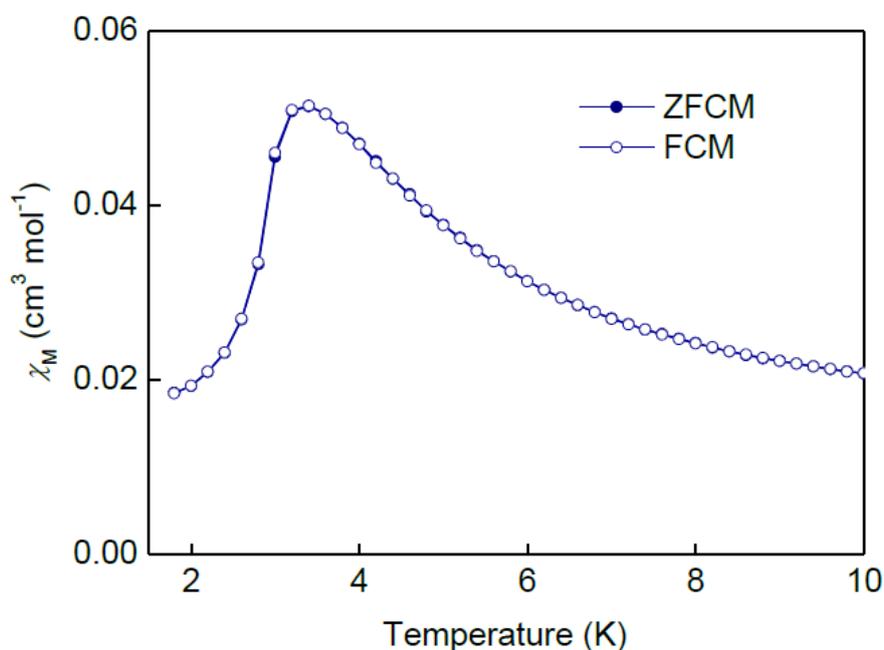


Figure 10: Courbes d'aimantation ZFC/FC du composé 1 sous un champ de 10 Oe.

La variation thermique de la susceptibilité ac du composé 1 a également été mesurée sous $H_{dc} = 0$ Oe et $H_{ac} = 3,5$ Oe à différentes fréquences (Figure 9), ce qui montre la valeur indépendante de la fréquence des signaux χ_M' avec le pic maximum à 3.4 K. L'absence de signaux χ_M'' , confirme la présence d'un ordre antiferromagnétique avec une température de Néel $T_N = 3.4$ K et implique l'existence d'une transition de phase magnétique.

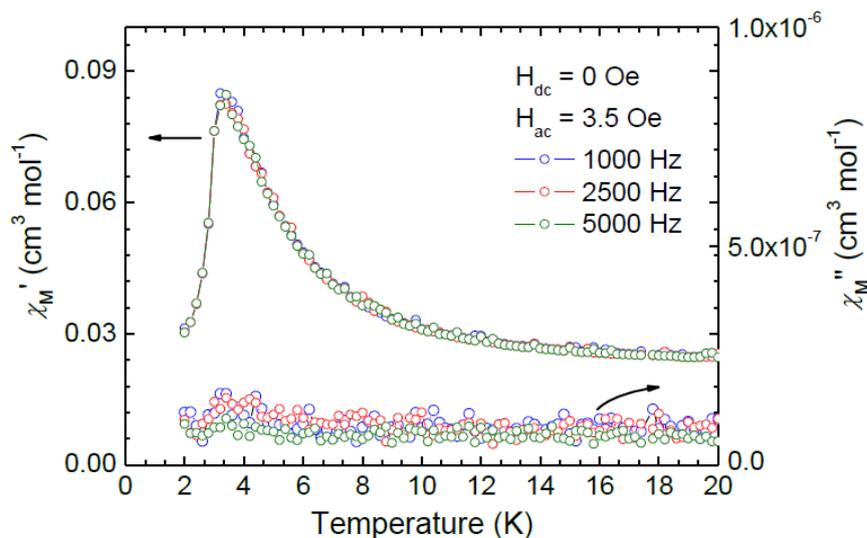


Figure 11: Représentation des susceptibilités magnétiques ac sous un champ dc appliqué de l'ordre de zéro et dans un champ ac de l'ordre de 3.5 G aux fréquences indiquées pour un échantillon en poudre du composé 1.

La variation de l'aimantation en fonction du champ isotherme du composé 1 a été enregistrée à 1.8 K (Figure 10). Il est à noter que la courbe montre une forme sigmoïde avec une croissance abrupte à un champ supérieur à ~ 0.3 kOe pour atteindre une valeur de $0.36 N\beta$ à 70 kOe. Cette aimantation sigmoïde indique clairement une transition magnétique induite par le champ et ainsi un comportement métamagnétique³⁹⁻⁴¹.

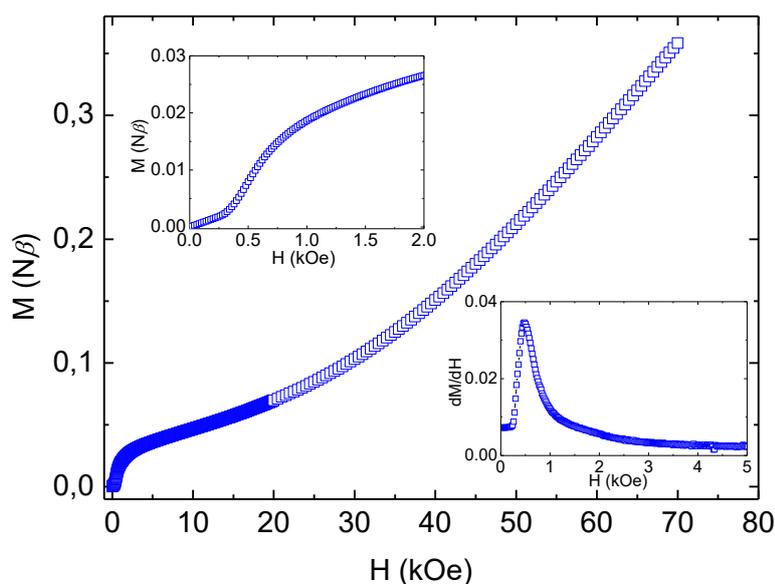


Figure 12: Courbe de l'aimantation isotherme en fonction du champ du composé 1 à 1.8 K.

Pour cette transition métamagnétique, les moments magnétiques résultant au sein des chaînes $Mn-N_3$ et dont les spins inclinés sont alignés de manière antiparallèle sous champ faible en présence de faibles interactions antiferromagnétiques interchaînes sont surmontés par un champ externe plus fort et entraînent ainsi la transition d'un état d'antiferromagnétique (AF) à un état paramagnétique (P). Le champ critique de transition magnétique H_C , à 1.8 K, a été estimé à environ 0.48 kOe, tel que déterminé par dM/dH (dans la figure 10). La valeur de l'aimantation M de l'ordre $0.36 N\beta$ à 70 kOe est bien inférieure à la valeur de saturation attendue de l'ordre de $5.0 N\beta$ pour un système isotrope à haut spin $Mn(II)$, ce qui confirme ainsi la nature antiferromagnétique de 1.

De plus, à 1.8 K, une petite boucle d'hystérésis magnétique en forme de papillon a été observée, indiquant un comportement magnétique doux (voir figure 11). L'angle de spin canting a été estimé à environ $\alpha = 0.30^\circ$, d'après l'équation $\sin(\alpha) = M_R/M_S$ ($M_R = 0.026 N\beta$; obtenu en extrapolant la partie linéaire à champ élevé de la courbe de l'aimantation à un champ de 1.8 K à zéro, et $M_S = 5.0 N\beta$)⁴²⁻⁴⁵.

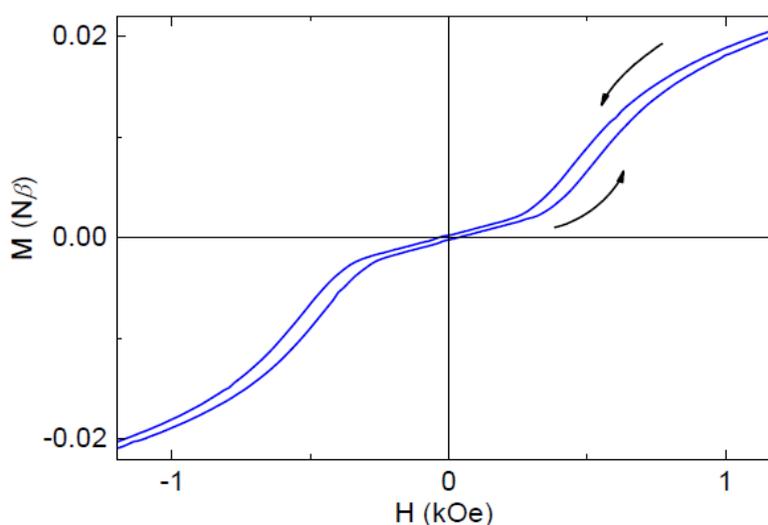


Figure 13: Représentation de la boucle d'hystérésis dans 1 à 1,8 K.

Généralement, le phénomène de spin canting peut résulter de deux contributions : (i) la présence d'interactions d'échange antisymétrique Dzyaloshinsky-Moriya⁴⁶ et (ii) de l'existence d'une anisotropie magnétique mono-ionique⁴⁷⁻⁵². La présence d'un centre d'inversion entre les centres de spin adjacents peut entraîner la disparition de l'échange antisymétrique. Par conséquent, l'absence d'échange antisymétrique dans le composé 1 serait attendue, en raison de l'existence d'un centre d'inversion cristallographique entre les ions $Mn(II)$ (voir codes de symétrie en figure 3). Cependant, le centre métallique $Mn1$ dans 1 adopte une géométrie octaédrique déformée en raison du petit angle aigu de l'ordre de

$72,26(11)^\circ$ qu'il forme avec le ligand chélate dmbpy. De telles géométries octaédriques déformées ont été rapportées dans la littérature comme provenant de la faible anisotropie des ions du site $Mn(II)$ à spin élevé⁵³⁻⁵⁷. Par conséquent, on suppose que l'antiferromagnétisme à spin incliné dans 1 peut être attribué à une faible anisotropie magnétique mono-ionique généré par un environnement de coordination déformé à basse température. Un comportement similaire de spins inclinés a été observé dans quelques exemples de composés à base de $Mn(II)$ dont les structures se présentent en chaînes au sein desquelles l'anion azoture en double pont adopte des modes de type EO et EE^{34,58}.

La transition de phase magnétique induite par le champ pour le composé 1 a été étudiée en détail en effectuant les mesures sous différents champs FC des susceptibilités magnétiques $\chi_M(T)$ en étudiant la dépendance de l'aimantation $M(H)$ en fonction du champ à différentes températures. Comme le montre la figure 12, le maximum de $\chi_M(T)$ se déplace vers les températures les plus basses avec l'augmentation du champ appliqué, jusqu'à ce que le produit $\chi_M(T)$ atteigne un plateau en appliquant un champ supérieur à 600 Oe, confirmant ainsi que l'interaction antiferromagnétique interchaîne faible est surmontée par un champ externe plus fort.

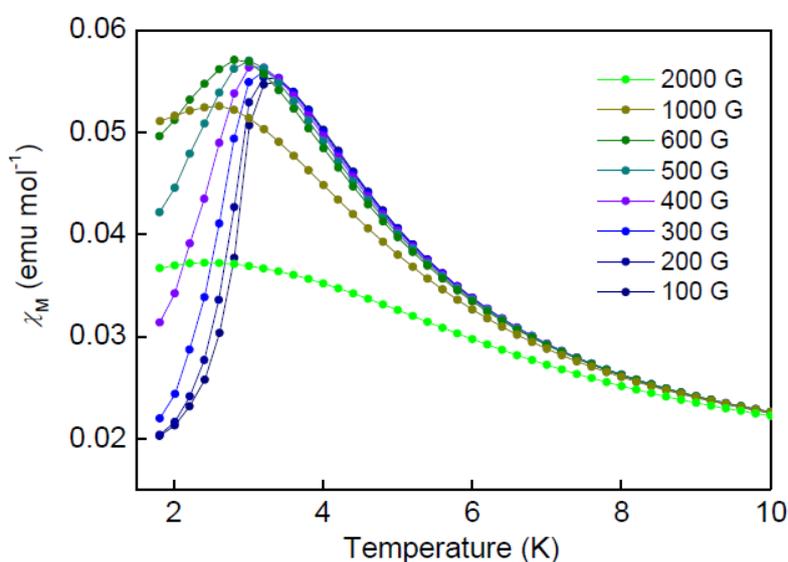


Figure 14: Courbes de la variation de la magnétisation FC mesurées sous différents champs externes pour le composé 1.

Comme le montre la figure 13, à 2,0 K, la courbe de la variation de l'aimantation $M(H)$ en fonction du champ indique clairement une transition magnétique induite par le champ entre l'état antiferromagnétique AF et l'état paramagnétique P.

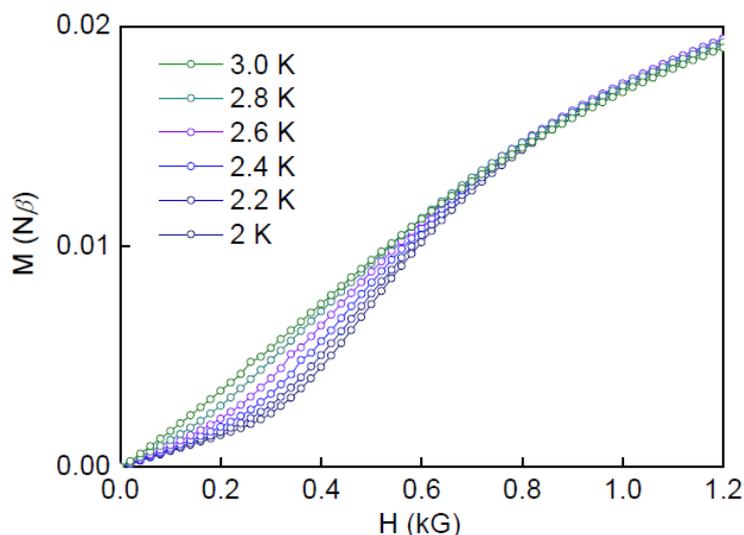


Figure 15: Courbe de la variation de l'aimantation en fonction du champ pour le composé 1.

Cette aimantation devient moins prononcée avec l'augmentation de la température, et les différentiels de ces courbes montrent des pics qui se déplacent vers des champs plus bas en augmentant la température (voir figure 14). Ceci indique la présence de transition de phase et confirme ainsi la présence d'un comportement métamagnétique.

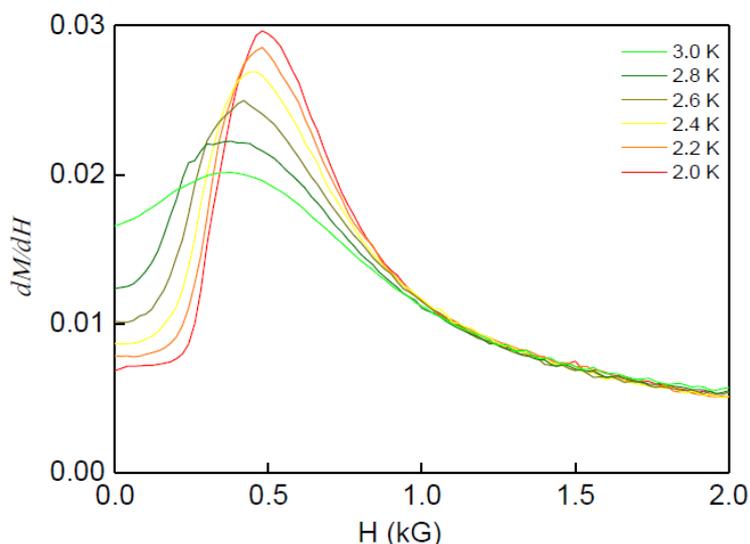


Figure 16: Courbe de la variation de dM/dH en fonction du champ H du composé 1.

En combinant $M(H)$, FCM et les données χ_M' , le diagramme de phase magnétique (T , H) est représenté sur la figure 15. La valeur de H_C décroît lorsqu'on augmente la température et disparaît finalement à environ 3.4 K. On peut constater que la ligne continue de H_C (T) sur la figure, en se basant sur une analyse des courbes $M-H$, signifie une transition magnétique typique d'un état antiferromagnétique AF à un état paramagnétique P synonyme d'un comportement métamagnétique du matériau.

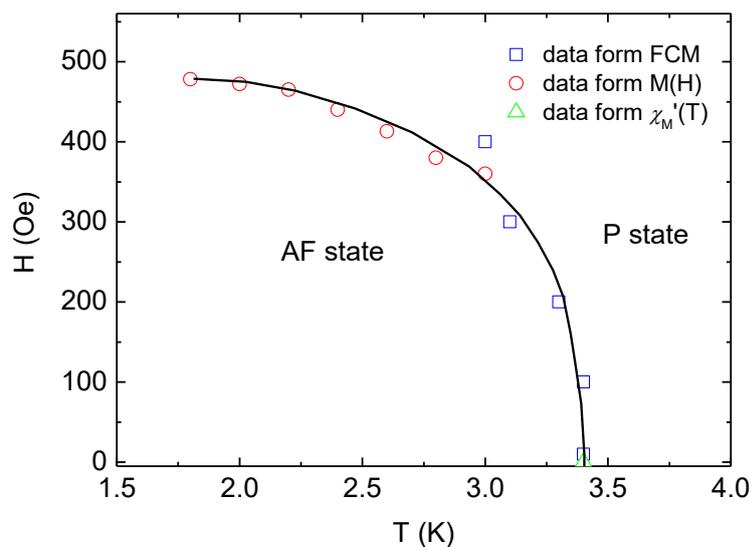


Figure 17: Diagramme de phase magnétique (T, H) pour 1, tracé sur la base de l'emplacement du maximum de données χ_M vs T (carré bleu clair), l'emplacement du maximum des données dM/dH vs H (cercle rouge clair) et les données ac (triangle vert clair); la ligne continue est un guide.

II.4.2. Composé à base de Cobalt (2) Les variations thermiques de la susceptibilité magnétique χ_M et du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ du composé 2 sont représentées sur les figures 16 et 17, respectivement.

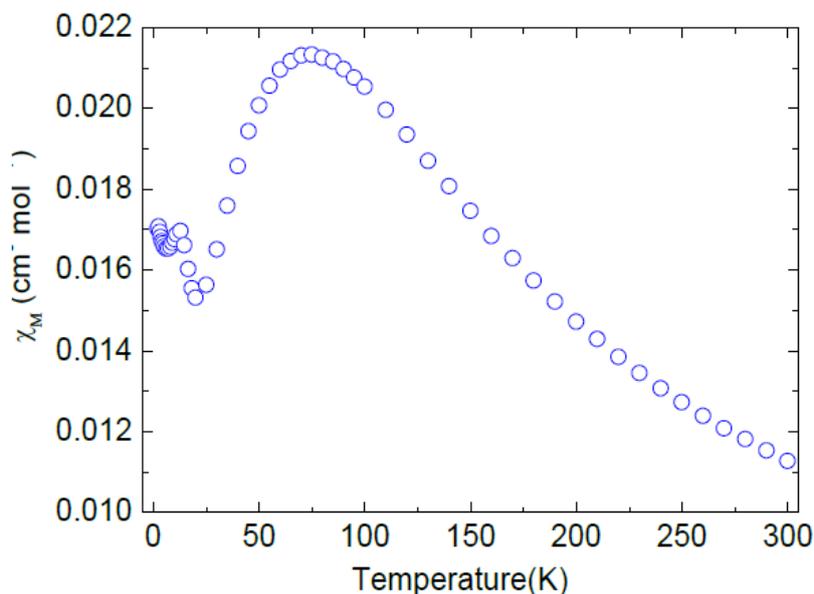


Figure 18: Représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ_M (cercles) en fonction de la température pour un échantillon en poudre du composé 2.

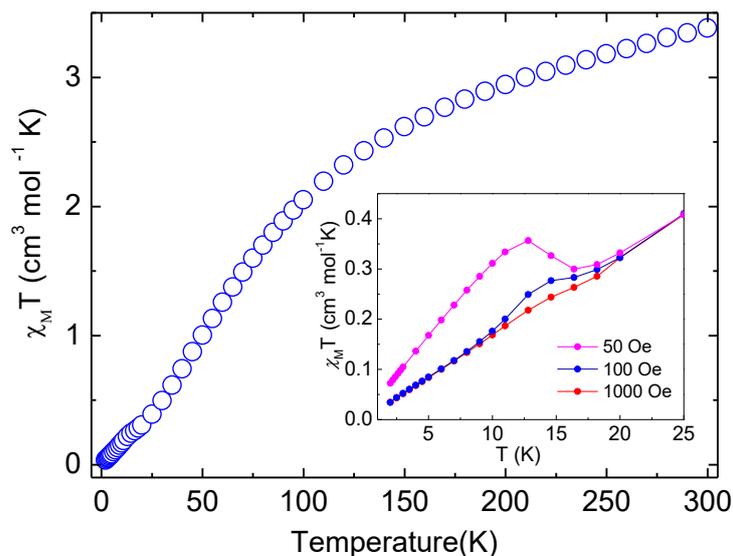


Figure 19: Représentation de la courbe du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ en fonction de la température T du composé 2 sous un champ appliqué de 1 kOe de 2 à 300 K. Les encarts donnent le produit $\chi_M T$ en fonction de T à basse température mesurée sous les champs externes indiqués.

Lorsque la température diminue à partir de 300 K, la valeur de la susceptibilité magnétique χ_M augmente progressivement et atteint un maximum de $0.021 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à environ 70 K, puis diminue légèrement pour atteindre une valeur de $0.015 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 20 K. Lors d'un refroidissement à basse température, la valeur χ_M augmente rapidement pour atteindre un maximum de $0.017 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 12.8 K, ensuite diminue légèrement et augmente de nouveau pour atteindre la valeur de $0.017 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 2.0 K. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi_M$ à des températures supérieures à 100 K a été ajustée par la loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie $C = 4.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ et une constante de Weiss $\theta = -130.5 \text{ K}$ (voir figure 18).

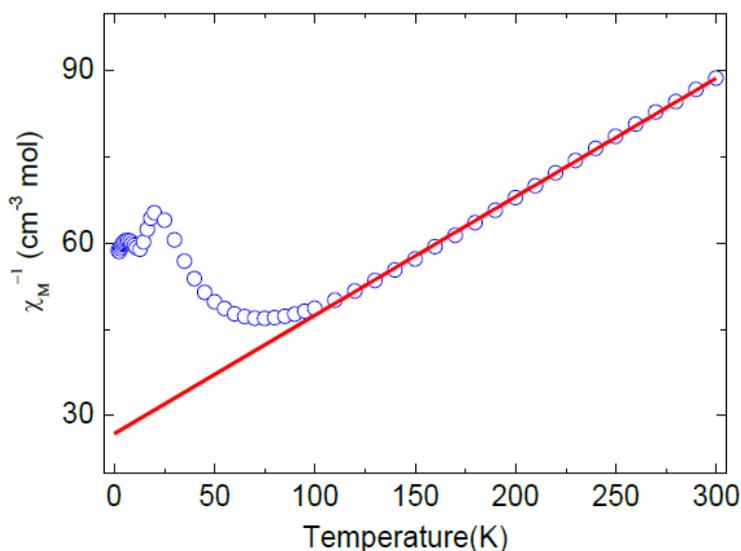


Figure 20: Courbe de la variation thermique de χ_M^{-1} (cercles) pour un échantillon en poudre du composé 2. La ligne continue représente le meilleur ajustement de χ_M^{-1} au-dessus de 100K avec une loi de Curie-Weiss.

La grande valeur négative de la constante de Weiss suggère la présence d'un fort couplage spin-orbital et/ou de la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions $Co(II)$ adjacents. Comme le montre la figure 17, à 300 K, la valeur du produit $\chi_M T$ pour un ion $Co(II)$ dans le composé 2 est de $3.38 cm^3 mol^{-1} K$, ce qui est supérieur à la valeur de $1.87 cm^3 mol^{-1} K$ correspondant à un ion $Co(II)$ magnétiquement isolé de spin ($S = 3/2$), avec $g = 2.00$.

Lors du refroidissement, la valeur du produit $\chi_M T$ diminue pour atteindre une valeur minimale de l'ordre de $0.299 cm^3 mol^{-1} K$ à 18.2 K, ce qui indique la présence d'interactions antiferromagnétique. Après une très faible croissance pour atteindre une valeur maximale de $0.277 cm^3 mol^{-1} K$ à 14.6 K, la valeur du produit $\chi_M T$ diminue à nouveau lors d'un refroidissement jusqu'à 2.0 K.

La croissance du produit $\chi_M T$ en dessous de 18.2 K dépend du champ, comme le montre le spectre dans la figure 17; ceci suggère qu'un mécanisme des corrélations ferromagnétiques faibles dues au spin canting antiferromagnétiques soit effectif dans le composé 2. La diminution finale de la valeur $\chi_M T$ peut être attribuée aux interactions antiferromagnétiques entre chaînes et/ou aux effets de saturation. Comme pour les observations du composé 1, l'absence d'interactions magnétiques antisymétriques dans le composé 2 serait attendue en raison de la présence de centres d'inversion dans la structure cristalline $P2_1/c$. Ainsi, le phénomène de spin canting dans le composé 2 provient de

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

l'anisotropie mono-ion de l'ion $Co(II)$, qui est en accord avec les composés du $Co(II)$ présentant le phénomène de spin canting rapportés par la littérature et présentant le même mode de pontage de l'azide⁵⁹⁻⁶¹.

Afin de justifier les propriétés magnétiques à basse température du composé 2, des études d'aimantation ZFC/FC ont été réalisées à 50 Oe. Comme le montre la figure 19.

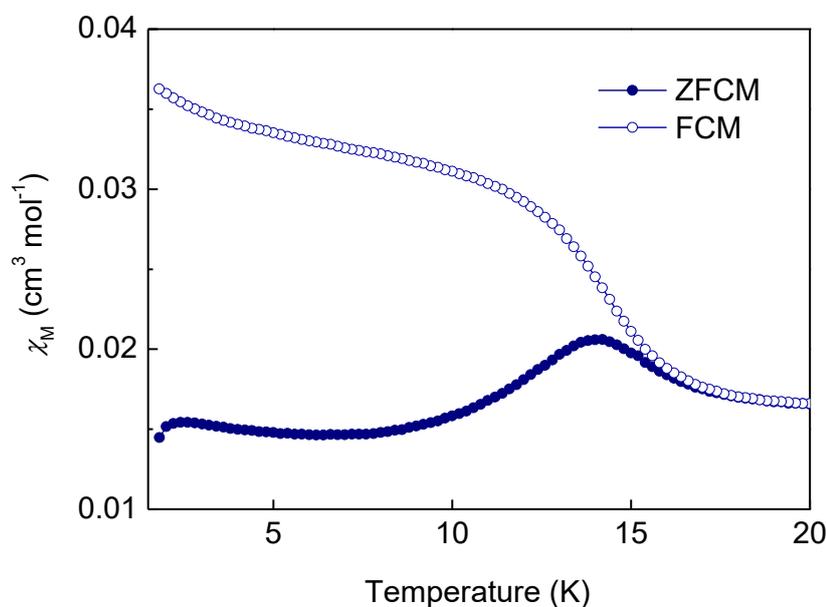


Figure 21: Courbe des aimantations FC et ZFC du composé 2 à un champ de 50 Oe.

Lors du refroidissement, les aimantations ZFC et FC augmentent brusquement à des températures inférieures à 18 K et une divergence entre ZFC/FC inférieure à 16.2 K est observée, ce qui suggère l'apparition d'un ordre magnétique induisant un état ordonné avec un moment magnétique résultant non compensé à une température inférieure à la température critique de $T_c = 16.2$ K. Lors du refroidissement, les aimantations ZFC et FC augmentent à nouveau en dessous de 5.0 K, ce qui peut être dû aux réorientations de spin de la paroi du domaine.

L'existence d'un ordre magnétique a également été confirmée par les mesures de susceptibilité magnétique ac du composé 2 effectuées à $H_{dc} = 0$ Oe et $H_{ac} = 3.5$ Oe à différentes fréquences (Figure 20).

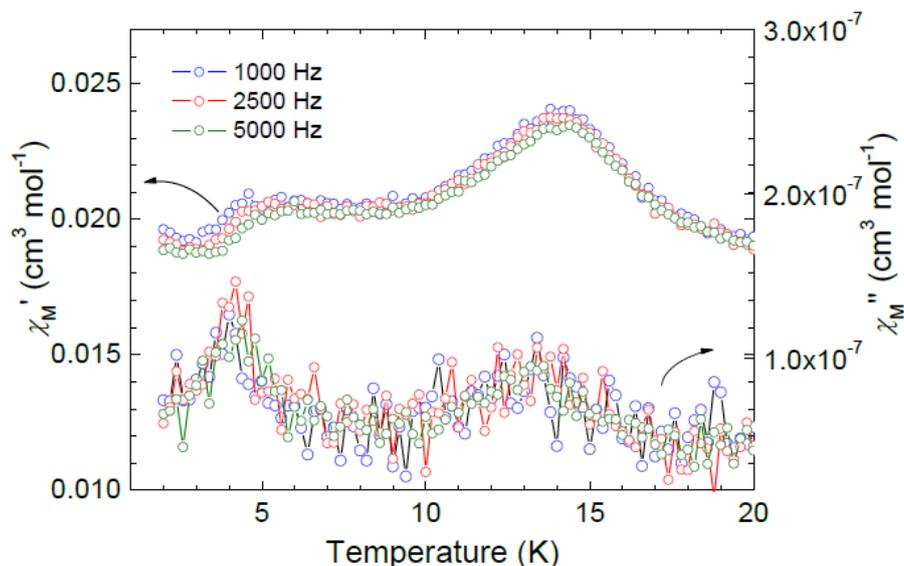


Figure 22: Représentation de la courbe des susceptibilités magnétiques ac dans un champ dc appliqué à zéro et dans un champ ac de 3.5 Oe aux fréquences indiquées pour un échantillon en poudre du composé 2.

Comme on peut le voir sur la figure 20, les signaux χ_M' et χ_M'' sont indépendants de la fréquence, où les signaux χ_M' montrent deux pics à environ 14.8 K et 5.2 K avec deux signaux χ_M'' correspondants non nuls formés à des températures inférieures à 16.2 et 6.2 K. La présence de pics χ_M' et χ_M'' à environ 15 K est le résultat de la formation d'un état ordonné avec un moment non compensé et les pics de χ_M' et χ_M'' à environ 5 K peuvent être causés par le spin-reboisement^{62,63}. Ces données confirment l'apparition de l'interaction ferromagnétique faible dû au spin canting, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus à partir des données des aimantations ZFC/FC. En raison de la présence de faibles signaux χ_M'' non nuls, un comportement magnétique coercitif serait attendu en dessous de T_c .

Pour approfondir l'étude de l'ordre magnétique du composé 2, l'aimantation isotherme dépendante du champ a été recueillie à 2.0 K. Comme le montre la figure 21.

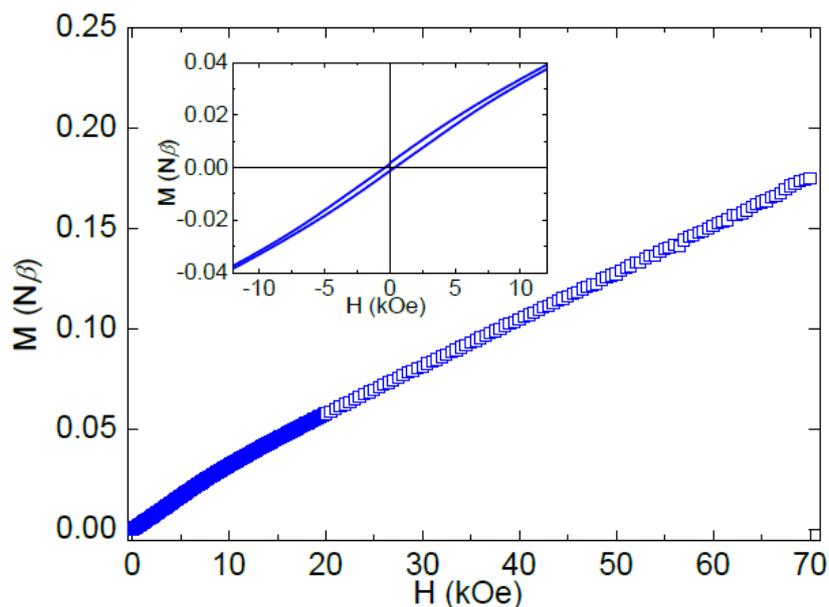


Figure 23: Courbe d'aimantation en fonction du champ du composé 2 (Co) à 2.0 K. L'encart donne un agrandissement de la boucle d'hystérésis.

L'augmentation initiale de l'aimantation montre une courbe positive à 0.175 $N\beta$ à 70 kOe, ce qui est bien inférieur à la valeur théorique de saturation pour un système isotrope à haut spin $Co(II)$, en l'absence de saturation de l'aimantation : c'est une indication de la présence d'interactions antiferromagnétiques globales entre les ions $Co(II)$ dans le composé 2. De plus, lorsque le champ est inférieur à 10 kOe, une boucle d'hystérésis est clairement observée à 2.0 K, ce qui confère la propriété d'un aimant doux au composé 2 (voir figure 21). La boucle d'hystérésis montre une aimantation rémanente de $(M_r) \approx 0.007 N\beta$ et un champ coercitif de ≈ 350 Oe. Sur la base de la valeur de M_r à 2.0 K, l'angle d'inclinaison des spins dans le composé 2 est estimé à 0.20° , où M_s est de $2.15 N\beta$ pour un $Co(II)$ dans une géométrie octaédrique à 2 K avec un spin effective $S = 1/2$ et une valeur de $g = 4.3$ ⁶⁰.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse, les caractérisations structurales et magnétiques de deux nouveaux composés de formule générale $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ pour $M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2). Les structures de ces deux matériaux se présentent en chaîne linéaires similaires et presque identiques, dans lesquelles les anions azotures assurent des doubles ponts alternés de type EE et EO. Les caractérisations magnétiques à très basses températures (2K), ont permis de mettre en évidence l'existence d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques intrachaîne. Ces interactions entre centres magnétiques sont assurées par les ponts double de type EE et EO que forment les anions azotures entre centres métalliques.

Les composés 1 (Mn) et 2 (Co) présentent donc un ordre antiferromagnétique de spins inclinés à très basse température, qui est attribué à la présence d'une anisotropie mono-ionique. En outre, en dessous de la température de Néel T_N , des transitions magnétiques induites par le champ ont également été observées, et celles-ci sont indicatives d'un comportement métamagnétique dans le cas de (Mn) 1. Une telle coexistence d'interactions antiferromagnétique et du métamagnétisme résultant des spins inclinés dans les composés 1D $Mn(II)$ avec les anions azoture alternés de type EE et double EO est sans précédent. Bien que l'antiferromagnétisme de spins inclinés puisse sembler incompatible avec la structure cristalline de 2, en raison de la présence d'un centre d'inversion entre les centres $Mn(II)$ pontés, l'observation de spin canting en 2 doit être attribuée à une transition de phase structurale, ou une distorsion dans le cristal à basse température, supprimant ainsi le centre d'inversion. Ce type de distorsions a déjà été rapporté par la littérature^{34,58}. Les faibles interactions interchaînes présentes dans les deux composés sont attribuées aux interactions π - π stacking entre les pyridines du ligand dmbpy qui assure la cohésion de l'ensemble des matériaux.

Références:

- (1) Khasainov, B.; Comet, M.; Veyssiere, B.; Spitzer, D. On the Mechanism of Efficiency of Lead Azide. *Prop., Explos., Pyrotech.* **2017**, *42* (5), 547–557. <https://doi.org/10.1002/prop.201600075>.
- (2) Xu, J.-G.; Sun, C.; Zhang, M.-J.; Liu, B.-W.; Li, X.-Z.; Lu, J.; Wang, S.-H.; Zheng, F.-K.; Guo, G.-C. Coordination Polymerization of Metal Azides and Powerful Nitrogen-Rich Ligand toward Primary Explosives with Excellent Energetic Performances. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (22), 9725–9733. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03453>.
- (3) Howarth, A. J.; Wang, T. C.; Al-Juaid, S. S.; Aziz, S. G.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Efficient Extraction of Sulfate from Water Using a Zr-Metal–Organic Framework. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (1), 93–97. <https://doi.org/10.1039/C5DT04163E>.
- (4) Xu, J.-G.; Li, X.-Z.; Wu, H.-F.; Zheng, F.-K.; Chen, J.; Guo, G.-C. Substitution of Nitrogen-Rich Linkers with Insensitive Linkers in Azide-Based Energetic Coordination Polymers toward Safe Energetic Materials. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19* (7), 3934–3944. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00351>.
- (5) Zhang, W.; Li, T.; Zhang, B.; Wang, L.; Zhang, T.; Zhang, J. Planar, Energetic, π - π -Stacked Compound with Weak Interactions Resulting in a High-Impact- and Low-Friction-Sensitive, Safer, Primary Explosive. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (12), 7653–7656. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00778>.
- (6) Beck, W.; Werner, K. V. Reaktionen der Azido- und Isocyanatorhodium(I)-Komplexen $trans-(Ph_3P)_2Rh(CO)X$ mit dem Nitrosyl-Kation in Gegenwart von Alkoholen. *Chem. Ber.* **1973**, *106* (3), 868–873. <https://doi.org/10.1002/cber.19731060317>.
- (7) Hu, B.-W.; Zhao, J.-P.; Yang, Q.; Liu, F.-C. Dzyaloshinski–Moriya (D–M) Oriented Weak Ferromagnets in Isomorphic Coordination Architectures Constructed by Flexible 1,2,4-Triazole-1-Acetate Ligands with the Assistance of Halogen or Pseudohalogen Anions. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *35*, 290–294. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.06.038>.
- (8) Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T. Polynuclear NiII and MnII Azido Bridging Complexes. Structural Trends and Magnetic Behavior. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 1027–1068. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00051-X).

- (9) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater***2016**, *72* (2), 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>.
- (10) Pastor Ramírez, C.; Bernès, S.; Hernández Anzaldo, S.; Reyes Ortega, Y. Structure and NMR Properties of the Dinuclear Complex Di- μ -Azido- $\kappa^4 N^1$: N^1 -Bis[(Azido- κN) (Pyridine-2-Carboxamide- $\kappa^2 N^1$, O)Zinc(II)]. *Acta Crystallogr E Cryst Commun***2021**, *77* (2), 111–116. <https://doi.org/10.1107/S2056989020016680>.
- (11) Monfort, M.; Resino, I.; Ribas, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Rabu, P.; Drillon, M. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Two New Ferromagnetic/Antiferromagnetic One-Dimensional Nickel(II) Complexes. Magnetostructural Correlations. *Inorg. Chem.***2000**, *39* (12), 2572–2576. <https://doi.org/10.1021/ic991366j>.
- (12) Monfort, M.; Resino, I.; Ribas, J.; Stoeckli-Evans, H. A Metamagnetic Two-Dimensional Molecular Material with Nickel(II) and Azide. *Angewandte Chemie***2000**, *112* (1), 197–199. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3757\(20000103\)112:1<197::AID-ANGE197>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3757(20000103)112:1<197::AID-ANGE197>3.0.CO;2-B).
- (13) Cortés, R.; Drillon, M.; Solans, X.; Lezama, L.; Rojo, T. Alternating Ferromagnetic–Antiferromagnetic Interactions in a Manganese(II)–Azido One-Dimensional Compound: $[Mn(Bipy)(N_3)_2]$. *Inorg. Chem.***1997**, *36* (4), 677–683. <https://doi.org/10.1021/ic961017e>.
- (14) Lu, Z.; Gamez, P.; Kou, H.-Z.; Fan, C.; Zhang, H.; Sun, G. Spin Canting and Metamagnetism in the Two Azido-Bridged 1D Complexes $[Ni(3,5-Dmpy)_2(N_3)_2]_n$ and $[Co_{1.5}(3,5-Dmpy)_3(N_3)_3]_n$. *CrystEngComm***2012**, *14* (15), 5035. <https://doi.org/10.1039/c2ce25174d>.
- (15) van Albada, G. A.; van der Horst, M. G.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopy of Catena-Poly-Bis(Azido- $N1,N1$)(2-Aminopyrimidine)Copper(II). *J Chem Crystallogr***2008**, *38* (6), 413–417. <https://doi.org/10.1007/s10870-008-9323-0>.
- (16) van Albada, G. A.; van der Horst, M. G.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. Dinuclear and Polynuclear Cu(II) Azido-Bridged Compounds with 7-Azaindole as a Ligand. Synthesis, Characterization and 3D Structures. *Inorg. Chim. Acta.***2011**, *367* (1), 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.11.046>.

- (17) van Albada, G. A.; Mutikainen, I.; Roubeau, O.; Reedijk, J. A Dinuclear End-on Azide-Bridged Copper(II) Compound with Weak Antiferromagnetic Interaction – Synthesis, Characterization, Magnetism and X-Ray Structure of Bis[(μ -Azido-KN1)-(Azido-KN1)(1,3-Bis(Benzimidazol-2-yl)-2-Methylpropane)Copper(II)]. *J. Mol. Struct.***2013**, *1036*, 252–256. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.033>.
- (18) Setifi, Z.; Ghazzali, M.; Glidewell, C.; Pérez, O.; Setifi, F.; Gómez-García, C. J.; Reedijk, J. Azide, Water and Adipate as Bridging Ligands for Cu(II): Synthesis, Structure and Magnetism of (μ_4 -adipato- κ -O)(μ -aqua)(μ -azido- $\kappa N^1, N^1$)Copper(II) Monohydrate. *Polyhedron***2016**, *117*, 244–248. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.05.060>.
- (19) Albada, G. A. van; Mohamadou, A.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. Diazidobis(2,2'-Biimidazoline)Nickel(II). *Acta Crystallogr E Struct Rep Online***2004**, *60* (2), 237–238. <https://doi.org/10.1107/S1600536804001795>.
- (20) van Albada, G. A.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Reedijk, J. The Crystal Structure and IR Spectra of μ -(Bipyrimidine-N1,N1',N5,N5')-Bis[(Azido-N1)(Methanol)(Bipyrimidine-N1,N1')Copper(II)] Bis(Triflate) Bis(Methanol). *J. Chem. Crystallogr.***1998**, *28*, 427–432. <https://doi.org/10.1023/A:1021760420238>.
- (21) Mautner, F. A.; Sudy, B.; Massoud, A. A.; Abu-Youssef, M. A. M. Synthesis and Characterization of Mn(II) and Zn(II) Azido Complexes with Halo-Substituted Pyridine Derivative Ligands. *Transit. Met. Chem.***2013**, *38* (3), 319–325. <https://doi.org/10.1007/s11243-013-9696-6>.
- (22) Yue, Y.-F.; Gao, E.-Q.; Fang, C.-J.; Zheng, T.; Liang, J.; Yan, C.-H. Three Azido-Bridged Mn(II) Complexes Based on Open-Chain Diazine Schiff-Base Ligands: Crystal Structures and Magnetic Properties. *Cryst. Growth Des.***2008**, *8* (9), 3295–3301. <https://doi.org/10.1021/cg800138x>.
- (23) Gao, E.-Q.; Bai, S.-Q.; Yue, Y.-F.; Wang, Z.-M.; Yan, C.-H. New One-Dimensional Azido-Bridged Manganese(II) Coordination Polymers Exhibiting Alternating Ferromagnetic–Antiferromagnetic Interactions: Structural and Magnetic Studies. *Inorg. Chem.***2003**, *42* (11), 3642–3649. <https://doi.org/10.1021/ic0262987>.
- (24) Abu-Youssef, M. A. M.; Drillon, M.; Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. Topological Ferrimagnetic Behavior of Two New $[Mn(L)_2(N_3)_2]_n$ Chains with the New AF/AF/F Alternating Sequence ($L = 3$ -Methylpyridine or 3,4-

Chapitre II : Synthèse, structures et propriétés des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$
(1) et Co^{II} (2))

- Dimethylpyridine). *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (22), 5022–5027. <https://doi.org/10.1021/ic000516j>.
- (25) Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Reiß, G. J.; Vicente, R. Can a Homometallic Chain Be Ferrimagnetic? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (9), 1624–1626. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000502\)39:9<1624::AID-ANIE1624>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000502)39:9<1624::AID-ANIE1624>3.0.CO;2-7).
- (26) Ribas, J.; Monfort, M.; Ghosh, B. K.; Solans, X.; Font-Bardía, M. Versatility of the Azido Bridging Ligand in the First Two Examples of Ferro–Antiferromagnetic Alternating Nickel(II) Chains. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 23, 2375–2376. <https://doi.org/10.1039/C39950002375>.
- (27) Ribas, J.; Monfort, M.; Resino, I.; Solans, X.; Rabu, P.; Maingot, F.; Drillon, M. A Unique Ni(II) Complex with Three Different Azido Bridges: Magneto-Structural Correlations in the First Triply Alternating $S=1$ Chain. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35 (21), 2520–2522. <https://doi.org/10.1002/anie.199625201>.
- (28) Cortés, R.; Lezama, L.; Rojo, T.; Arriortua, M. I.; Pizarro, J. L.; Solans, X. Alternating Ferro- and Antiferromagnetic Interactions in a Mn(II) Chain with Alternating End-On and End-to-End Bridging Azido Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 33 (2324), 2488–2489. <https://doi.org/10.1002/anie.199424881>.
- (29) Viau, G.; Lombardi, M. G.; Munno, G. D.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J.; Caneschi, A.; Clemente-Juan, J. M. The Azido Ligand: A Useful Tool in Designing Chain Compounds Exhibiting Alternating Ferro- and Antiferro-Magnetic Interactions. *Chem. Commun.* **1997**, 13, 1195–1196. <https://doi.org/10.1039/a701219e>.
- (30) Alvarez, S.; Avnir, D.; Llunell, M.; Pinsky, M. Continuous Symmetry Maps and Shape Classification. The Case of Six-Coordinated Metal Compounds. *New J. Chem.* **2002**, 26 (8), 996–1009. <https://doi.org/10.1039/b200641n>.
- (31) Bhowmik, P.; Biswas, S.; Chattopadhyay, S.; Diaz, C.; Gómez-García, C. J.; Ghosh, A. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of Two Alternating Double $\mu_{1,1}$ and $\mu_{1,3}$ Azido Bridged Cu(II) and Ni(II) Chains. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (32), 12414–12421. <https://doi.org/10.1039/C4DT00328D>.
- (32) Wang, Y.-Q.; Tan, Q.-H.; Guo, X.-Y.; Liu, H.-T.; Liu, Z.-L.; Gao, E.-Q. Novel Manganese(II) and Cobalt(II) 2D Polymers Containing Alternating Chains with Mixed Azide and Carboxylate Bridges: Crystal Structure and Magnetic Properties. *RSC Adv.* **2016**, 6 (76), 72326–72332. <https://doi.org/10.1039/C6RA09143A>.

- (33) Fu, A.; Huang, X.; Li, J.; Yuen, T.; Lin, C. L. Controlled Synthesis and Magnetic Properties of 2D and 3D Iron Azide Networks ²[Fe(N₃)₂(4,4'-bpy)] and ³[Fe(N₃)₂(4,4'-bpy)]. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, (10) 2239–2247. [http://doi.10.1002/1521-3765\(20020517\)8:10<2239::AID-CHEM2239>3.0.CO;2-7](http://doi.10.1002/1521-3765(20020517)8:10<2239::AID-CHEM2239>3.0.CO;2-7).
- (34) Zhang, J.-Y.; Liu, C.-M.; Zhang, D.-Q.; Gao, S.; Zhu, D.-B. Spin-Canting in a 1D Chain Mn(II) Complex with Alternating Double End-on and Double End-to-End Azido Bridging Ligands. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10* (8), 897–901. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.04.004>.
- (35) Kar, P.; Drew, M. G. B.; Gómez-García, C. J.; Ghosh, A. Coordination Polymers Containing Manganese(II)-Azido Layers Connected by Dipyridyl-Tetrazine and 4,4'-Azobis(Pyridine) Linkers. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (3), 1640–1649. <https://doi.org/10.1021/ic302548z>.
- (36) Mautner, F. A.; Berger, C.; Scherzer, M.; Fischer, R. C.; Maxwell, L.; Ruiz, E.; Vicente, R. Different Topologies in Three Manganese-μ-Azido 1D Compounds: Magnetic Behavior and DFT-Quantum Monte Carlo Calculations. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (42), 18632–18642. <https://doi.org/10.1039/C5DT03034J>.
- (37) Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Gatteschi, D.; Goher, M. A. S.; Mautner, F. A.; Vicente, R. Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Behavior, and Single Crystal EPR Spectra of Three New One-Dimensional Manganese Azido Systems with FM, Alternating FM-AF, and AF Coupling. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (25), 5716–5723. <https://doi.org/10.1021/ic990656x>.
- (38) Gao, E.-Q.; Cheng, A.-L.; Xu, Y.-X.; He, M.-Y.; Yan, C.-H. From Low-Dimensional Manganese(II) Azido Motifs to Higher-Dimensional Materials: Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (24), 8822–8835. <https://doi.org/10.1021/ic0512328>.
- (39) Wang, X.-Y.; Wang, L.; Wang, Z.-M.; Su, G.; Gao, S. Coexistence of Spin-Canting, Metamagnetism, and Spin-Flop in a (4,4) Layered Manganese Azide Polymer. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (25), 6369–6380. <https://doi.org/10.1021/cm0521830>.
- (40) Zhang, X.-M.; Hao, Z.-M.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. Dehydration-Induced Conversion from a Single-Chain Magnet into a Metamagnet in a Homometallic Nanoporous Metal–Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (19), 3456–3459. <https://doi.org/10.1002/anie.200604284>.

- (41) Cheng, X.-N.; Xue, W.; Huang, J.-H.; Chen, X.-M. Spin Canting and/or Metamagnetic Behaviours of Four Isostructural Grid-Type Coordination Networks. *Dalton Trans.***2009**, 29, 5701. <https://doi.org/10.1039/b901524h>.
- (42) Bellitto, C.; Federici, F.; Colapietro, M.; Portalone, G.; Caschera, D. X-Ray Single-Crystal Structure and Magnetic Properties of $Fe[CH_3PO_3] \cdot H_2O$: A Layered Weak Ferromagnet. *Inorg. Chem.***2002**, 41 (4), 709–714. <https://doi.org/10.1021/ic0107126>.
- (43) Liu, B.; Shang, R.; Hu, K.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. A New Series of Chiral Metal Formate Frameworks of $[HONH_3][M^{II}(HCOO)_3]$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn, \text{ and } Mg$): Synthesis, Structures, and Properties. *Inorg. Chem.***2012**, 51 (24), 13363–13372. <https://doi.org/10.1021/ic302129m>.
- (44) Cheng, X.-N.; Xue, W.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M. Weak Ferromagnetism and Dynamic Magnetic Behavior of Two 2D Compounds with Hydroxy/Carboxylate-Bridged $Co(II)$ Chains. *Chem. Mater.***2008**, 20 (16), 5345–5350. <https://doi.org/10.1021/cm8012599>.
- (45) Wang, T.-T.; Ren, M.; Bao, S.-S.; Liu, B.; Pi, L.; Cai, Z.-S.; Zheng, Z.-H.; Xu, Z.-L.; Zheng, L.-M. Effect of Structural Isomerism on Magnetic Dynamics: From Single-Molecule Magnet to Single-Chain Magnet. *Inorg. Chem.***2014**, 53 (6), 3117–3125. <https://doi.org/10.1021/ic403042p>.
- (46) Boča, R.; Herchel, R. Antisymmetric Exchange in Polynuclear Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.***2010**, 254 (24), 2973–3025. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.012>.
- (47) Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Sculler, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. Molecules to Build Solids: High TC Molecule-Based Magnets by Design and Recent Revival of Cyano Complexes Chemistry. *Coord. Chem. Rev.***1999**, 192, 1023–1047. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00156-3).
- (48) Rodríguez, A.; Kivekäs, R.; Colacio, E. Unique Self-Assembled 2D Metal-Tetrazolate Networks: Crystal Structure and Magnetic Properties of $[M(Pmtz)_2]$ ($M = Co(II)$ and $Fe(II)$; $Hpmtz = 5\text{-}(Pyrimidyl)Tetrazole$). *Chem. Commun.***2005**, 41, 5228. <https://doi.org/10.1039/b509069e>.
- (49) Li, J.-R.; Yu, Q.; Sañudo, E. C.; Tao, Y.; Bu, X.-H. An Azido– Cu^{II} –Triazolate Complex with Utp-Type Topological Network, Showing Spin-Canted

- Antiferromagnetism. *Chem. Commun.***2007**, 25, 2602–2604. <https://doi.org/10.1039/B702988H>.
- (50) Wang, X.-Y.; Wei, H.-Y.; Wang, Z.-M.; Chen, Z.-D.; Gao, S. Formate The Analogue of Azide: Structural and Magnetic Properties of $M(HCOO)_2(4,4'-Bpy) \cdot nH_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$; $n = 0, 5$). *Inorg. Chem.***2005**, 44 (3), 572–583. <https://doi.org/10.1021/ic049170t>.
- (51) Escuer, A.; Cano, J.; Goher, M. A. S.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Mautner, F. A.; Vicente, R. Synthesis, Structural Characterization, and Monte Carlo Simulation of the Magnetic Properties of Two New Alternating Mn^{II} Azide 2-D Honeycombs. Study of the Ferromagnetic Ordered Phase below 20 K. *Inorg. Chem.***2000**, 39 (21), 4688–4695. <https://doi.org/10.1021/ic000335h>.
- (52) Cheng, L.; Zhang, W.-X.; Ye, B.-H.; Lin, J.-B.; Chen, X.-M. Spin Canting and Topological Ferrimagnetism in Two Manganese(II) Coordination Polymers Generated by In Situ Solvothermal Ligand Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.***2007**, 2007 (18), 2668–2676. <https://doi.org/10.1002/ejic.200601014>.
- (53) Carlin, R. L.; Van Duyneveldt, A. J. Field-Dependent Magnetic Phenomena. *Acc. Chem. Res.***1980**, 13 (7), 231–236. <https://doi.org/10.1021/ar50151a007>.
- (54) Manson, J. L.; Kmety, C. R.; Palacio, F.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. Low-Field Remanent Magnetization in the Weak Ferromagnet $Mn[N(CN)_2]_2$. Evidence for Spin-Flop Behavior. *Chem. Mater.***2001**, 13 (3), 1068–1073. <https://doi.org/10.1021/cm0008314>.
- (55) Pinkowicz, D.; Rams, M.; Nitek, W.; Czarnecki, B.; Sieklucka, B. Evidence for Magnetic Anisotropy of $[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}$ in a Pillared-Layered Mn_2Nb Framework Showing Spin-Flop Transition. *Chem. Commun.***2012**, 48 (67), 8323. <https://doi.org/10.1039/c2cc32234j>.
- (56) Lu, Y.-B.; Wang, M.-S.; Zhou, W.-W.; Xu, G.; Guo, G.-C.; Huang, J.-S. Novel 3-D PtS-like Tetrazolate-Bridged Manganese(II) Complex Exhibiting Spin-Canted Antiferromagnetism and Field-Induced Spin-Flop Transition. *Inorg. Chem.***2008**, 47 (19), 8935–8942. <https://doi.org/10.1021/ic801026y>.
- (57) Schlueter, J. A.; Manson, J. L.; Hyzer, K. A.; Geiser, U. Spin Canting in the 3D Anionic Dicyanamide Structure $(SPh_3)Mn(dca)_3$ ($Ph = Phenyl$, $dca = dicyanamide$). *Inorg. Chem.***2004**, 43 (14), 4100–4102. <https://doi.org/10.1021/ic035398p>.

- (58) Ray, U.; Jasimuddin, Sk.; Ghosh, B. K.; Monfort, M.; Ribas, J.; Mostafa, G.; Lu, T.-H.; Sinha, C. A New Alternating Ferro-Antiferromagnetic One-Dimensional Azido-Bridged (Arylazoimidazole)Manganese(II), $[Mn(TaiEt)(N_3)_2]_n$ [TaiEt = 1-Ethyl-2-(p-Tolylazo)Imidazole], Exhibiting Bulk Weak Ferromagnetic Long-Range Ordering. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (2), 250–259. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300415>.
- (59) Boonmak, J.; Nakano, M.; Youngme, S. Structural Diversity and Magnetic Properties in 1D and 2D Azido-Bridged Cobalt(II) Complexes with 1,2-Bis(2-Pyridyl)Ethylene. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (6), 1254–1260. <https://doi.org/10.1039/C0DT00853B>.
- (60) Boonmak, J.; Nakano, M.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; Youngme, S. Spin Canting and Metamagnetism in 2D and 3D Cobalt(II) Coordination Networks with Alternating Double End-On and Double End-to-End Azido Bridges. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (15), 7324–7333. <https://doi.org/10.1021/ic201035c>.
- (61) Wang, X.-T.; Wang, X.-H.; Wang, Z.-M.; Gao, S. Diversity of Azido Magnetic Chains Constructed with Flexible Ligand 2,2'-Dipyridylamine. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (4), 1301–1308. <https://doi.org/10.1021/ic801505a>.
- (62) Li, R.-Y.; Wang, X.-Y.; Liu, T.; Xu, H.-B.; Zhao, F.; Wang, Z.-M.; Gao, S. Synthesis, Structure, and Magnetism of Three Azido-Bridged Co^{2+} Compounds with a Flexible Coligand 1,2-(Tetrazole-1-yl)Ethane. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (18), 8134–8142. <https://doi.org/10.1021/ic800570a>.
- (63) Bałanda, M. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets. *Acta Phys. Pol.* **2013**, 124 (6), 964–976. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.964>.

Chapitre III : Synthèse et
caractérisation structurale de
composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et
[M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1),
Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

Partie A

Complexe dinucléaire de cuivre(II) à base de la tris(2-pyridyl)amine et de l'azoture de sodium

I. Introduction

Ces dernières années, l'utilisation des anions polynitriles et des pseudo-halogénures comme ligands pour l'élaboration des composés de coordination polymériques aux propriétés intéressantes est un sujet en plein essor dans le domaine de la chimie des matériaux et la chimie de coordination¹⁻⁵. Ces anions sont considérés comme étant des précurseurs structuraux polyvalents, pouvant générer de diverses topologies structurales de matériaux présentant zéro, un, deux ou trois dimensions, en incorporant la plupart des métaux de transition 3d⁶⁻¹².

En tant que ligand pontant, l'ion azoture considéré comme un pseudo-halogénure s'est avéré un précurseur polyvalent qui peut adopter différents mode de coordination dans les composés dont il intervient en chimie de coordination et donne lieu à des propriétés magnétiques intéressantes. Il peut entre autres relier les ions métalliques avec les modes de coordination μ -1,1 (End-On, EO), μ -1,3 (End-to-End, EE) et μ -1,1,1, et ainsi faciliter efficacement le couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique¹³⁻¹⁶. De nombreux systèmes possédant un pont azoture présentant différentes topologie et dimensionnalité ont été synthétisés en association avec divers ligands auxiliaires, et ainsi une grande diversité de comportements magnétiques a été observée¹⁷.

Compte tenu du rôle important que peut offrir l'anion azoture vis à vis des composés de coordination, nous avons pensé à l'utiliser en combinaison avec d'autres co-ligands neutres chélates ou pontants afin de générer des structures ayant différentes topologies et de hautes dimensionnalités.

Dans ce chapitre nous présenterons la synthèse et la caractérisation structurale et l'analyse des surfaces d'Hirshfeld d'un nouveau composé de coordination dinucléaire de cuivre(II) dans lequel l'anion azoture adopte un mode pontant, de formule générale [Cu₂(N₃)₄(tpa)] avec tpa= tris(2-pyridyl)amine.

II. Synthèse et caractérisation

II.1. Synthèse de Catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)]

Le composé [Cu₂(N₃)₄(tpa)] a été obtenu par voie solvothermale. Le ligand tris(2-pyridyl)amine a été synthétisé selon la méthode rapportée par la littérature¹⁸. La synthèse a été réalisée en introduisant dans une chemise en téflon, un mélange de solvants, à savoir dans ce cas l'eau et le méthanol dans une proportion de (3 :1, 20 ml) avec un équivalent du ligand (tpa), deux équivalents de nitrate de cuivre(II) hexahydrate et quatre équivalents d'azoture de sodium. L'ensemble est ensuite maintenu sous agitation pendant quelques minutes afin d'homogénéiser la solution résultante puis la chemise en téflon est placée dans un corps en acier qui est chauffé à 180 °C pendant 48 heures. Après refroidissement à température ambiante, des cristaux de couleur verte avec un rendement de 41% ont été obtenus. Avant d'être caractérisés, ces cristaux ont été lavés avec le méthanol puis séchés à l'air libre.

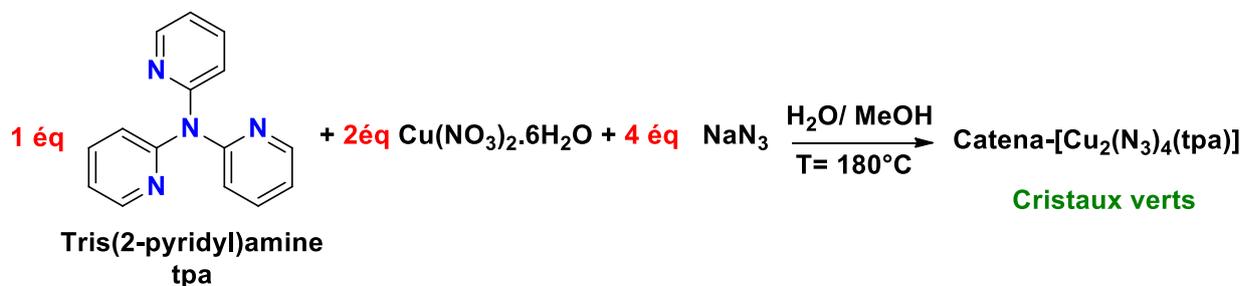


Figure 1: Schéma réactionnel suivi pour l'élaboration du composé catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)].

II.2. Description structurale

La collecte des données structurales du présent composé [Cu₂(N₃)₄(tpa)], avec tpa = tris(2-pyridyl)amine (C₁₅H₁₂N₄) a été réalisée à 150 K. Les données relatives à l'affinement sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1: Données de la collecte et paramètres d'affinement de la structure du composé catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)].

Formule	C ₁₅ H ₁₂ Cu ₂ N ₁₆
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	543.51
Système, Groupe d'espace	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>
Température (K)	150
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	13.3706 (6), 7.3183 (3), 21.0409 (10)
β (°)	107.754 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1960.80 (15)
<i>Z</i>	4
Radiation	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	2.21
Taille du cristal(mm)	0.15 × 0.11 × 0.07
Collecte de données	
Diffractomètre	Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur, Eos, Gemini
Correction d'absorption	Multi-scan (<i>CrysAlis PRO</i> ; Rigaku OD, 2015)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.685, 0.866
Nombre de mesures, indépendantes et réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	119758, 10541, 9051
<i>R</i> _{int}	0.054
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.863
Raffinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.028, 0.066, 1.04
Nombre de réflexions	10541
Nombre de paramètres	298
Traitement par atome H	Paramètres de l'atome H contraints
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.78, -0.67

Le composé étudié est de formule [(N(2-py)₃)Cu₂(N₃)₄]. Son unité asymétrique est constituée de deux centres métalliques Cu(II) cristallographiquement indépendants, (Figure 2), quatre anions azoture pontants via les atomes d'azote N41, N51, N63 et N73 et un ligand trispyridyl tous situés en positions générales. Il est à noter que dans notre composé les polyèdres de coordination des deux atomes de cuivre sont différents.

Le ligand trispyridyl se coordonne à Cu1 de manière bidentate, de sorte que l'atome central N1 et l'atome pyridyl N31 ne jouent aucun rôle dans la coordination, par contre, l'atome Cu2 est coordonné uniquement par des anions azoture. Au sein de cette unité asymétrique binucléaire, les distances Cu–N sont très proches (Tableau 2), et forment approximativement un arrangement plan carré.

De plus, chaque centre Cu est coordonné par un atome d'azote de l'anion azoture à partir d'un agrégat lié à un centre d'inversion (Tableau 2) ce qui génère approximativement une géométrie pyramidale à base carrée autour des atomes métalliques. Les paramètres Addison¹⁹ τ sont 0,1525 pour Cu1 et 0,1382 pour Cu2 : pour une géométrie pyramidale à base carrée idéale, la valeur de τ est nulle, tandis que pour une géométrie bipyramidale à base trigonale idéale est de l'ordre de un.

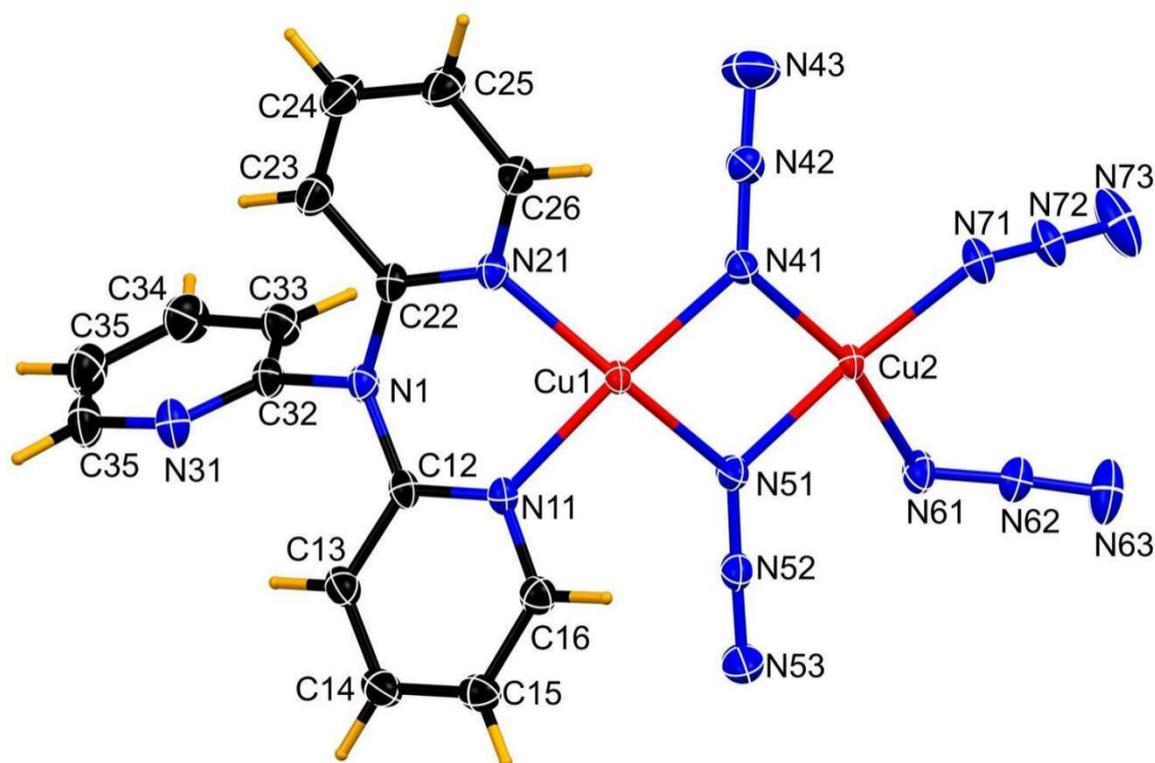


Figure 2: L'unité asymétrique du composé catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)]. Les ellipsoïdes de déplacement sont dessinés avec une probabilité de 70 %.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

Tableau 2: Distances Cu–N et courtes Cu⋯Cu (Å) en catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)].

Cu1–N	Distances (Å)	Cu2–N	Distances (Å)
Cu1–N11	1.9691(9)	Cu2–N41	2.0261(9)
Cu1–N21	1.9800(9)	Cu2–N51	2.0040(9)
Cu1–N41	2.0232(9)	Cu2–N61	1.9621(10)
Cu1–N51	1.9984(9)	Cu2–N71	1.9615(9)
Cu1–N71 ⁱ	2.3270(9)	Cu2–N61 ⁱⁱ	2.5380(11)
Cu⋯Cu	Distances (Å)	Cu⋯Cu	Distances (Å)
Cu1⋯Cu2	3.1258(4)	Cu2⋯Cu2 ⁱⁱ	3.3701(3)
Cu1⋯Cu2 ⁱ	3.4932(4)	Cu1⋯Cu2 ⁱⁱ	5.265(2)
Cu1⋯Cu1 ⁱ	5.276(2)	Cu2⋯Cu2 ⁱ	4.0133(3)

Codes de symétrie : i (1 - x, 1 - y, 1 - z), ii (1 - x, -y, 1 - z).

Les liaisons Cu-N apicales relient les agrégats binucléaires générés par centre d'inversion pour former un polymère de coordination unidimensionnel parallèle à la direction [010] sur laquelle les cycles à quatre chaînons contenant uniquement des atomes des types Cu2 et N61 sont centrés à (0,5, n, 0,5) et ces anneaux alternent avec les anneaux (–CuN₂CuN–)₂ centrés à (0,5, n + 0,5, 0,5), où n représente un nombre entier dans chaque cas (figure 3). Les distances Cu⋯Cu dans les deux types d'anneaux à quatre chaînons (Figure 2) sont de 3,1258(4) Å et 3,3701(3) Å, tandis que les distances dans les anneaux plus grands sont toutes plus longues (Tableau 2).

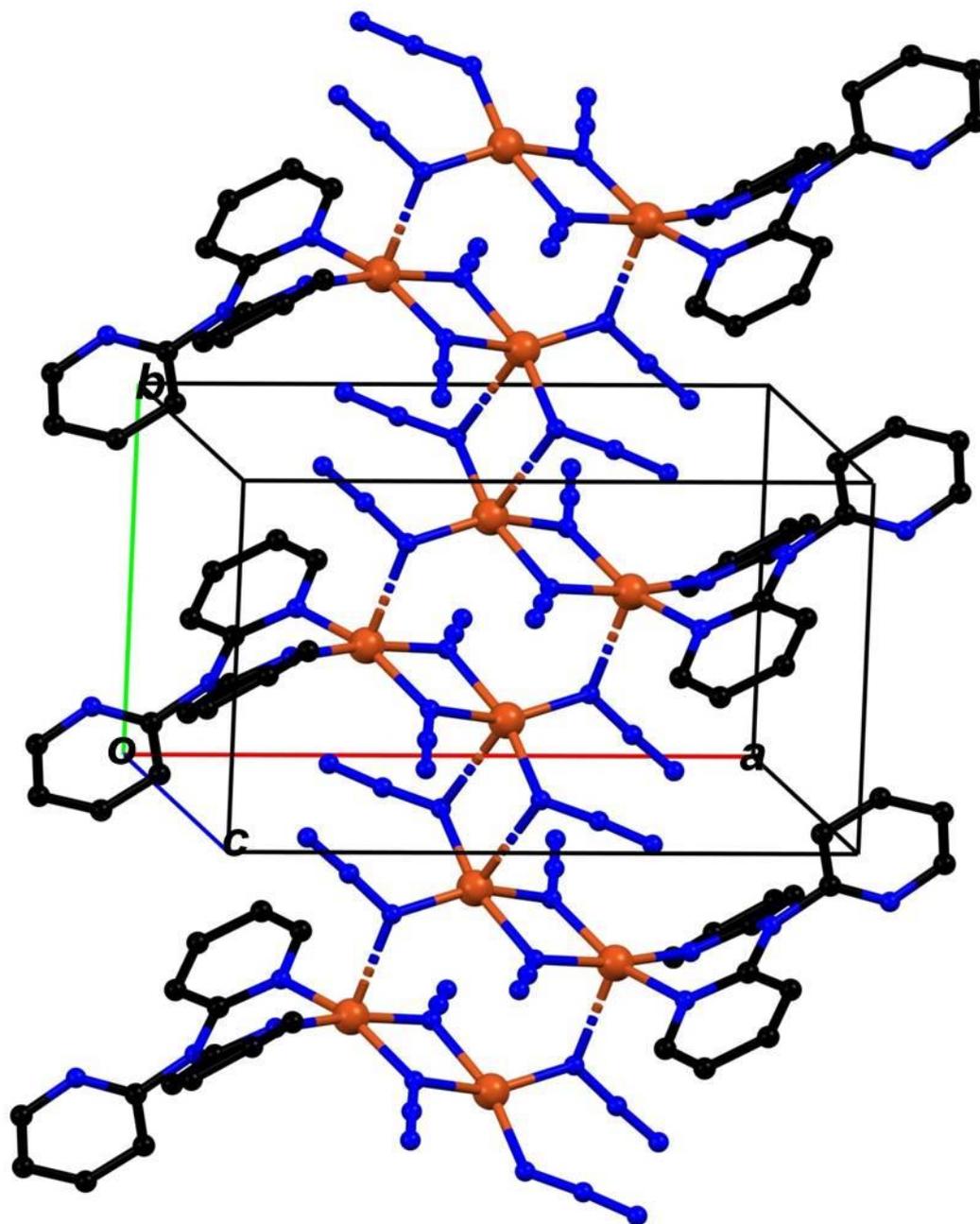


Figure 3: Partie de la structure cristalline qui montre la formation d'un polymère de coordination unidimensionnel parallèle à [010]. Pour plus de clarté, les atomes H ont été omis.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$ et $[\text{M}(2\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II} (4))

Il existe plusieurs contacts courts de type C–H...N au sein de la structure cristalline (tableau 3). L'interaction C–H... (N)2 à trois centres implique l'atome C13 avec de petit, angles C–H...N, de sorte que sa signification structurale est très faible²⁰. Si toutefois, la l'interaction intermoléculaire impliquant l'atome N73 devait être considérée comme significatif, son effet serait de lier les chaînes de polymères de coordination en une feuille parallèle à (001). Enfin, on note un court contact azide... π situé au sein de la chaîne du polymère de coordination (Tableau 4).

Tableau 3: Contacts C–H...N courts (Å, °) en catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C13–H13...N31	0.95	2.26	2.8656(16)	120
C13–H13...N73 ⁱⁱⁱ	0.95	2.56	3.2478(17)	129
C33–H33...N63 ⁱⁱ	0.95	2.49	3.3127(18)	145

Codes de symétrie: ii (1 - x, -y, 1 - z), iii (-1 + x, y, z)

Tableau 4: Contact court azide...p (Å, °) en catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$.

N73...Cg1 ⁱⁱ	N72...Cg1 ⁱⁱ	N72–N73...Cg1 ⁱⁱ
3.5121(13)	4.5654(11)	153.40(10)

Codes de symétrie: ii (1 - x, -y, 1 - z)

Cg1 représente le centre de gravité de l'anneau (N11/C12/C13/C14/C15/C16)

II.3. Analyse de surface d'Hirshfeld

Les surfaces de Hirshfeld et les tracés d'empreintes digitales ont été calculés à l'aide de Crystal Explorer 21²¹. Les interactions intermoléculaires ont été explorées à l'aide du logiciel PLATON²². La surface de Hirshfeld et le tracé d'empreintes digitales pour le composé $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$ sont illustrés sur la figure 4. Le tableau 5 donne le pourcentage de la surface totale correspondant aux contacts indiqués. La figure 5 montre les tracés d'empreintes digitales pour les contacts les plus significatifs. Comme le montre le tableau 3, plusieurs interactions C–H...N faibles sont observées. Les pourcentages indiqués au tableau 5 et les empreintes digitales elles-mêmes comprennent à la fois les interactions intramoléculaires (c'est-à-dire à l'intérieur d'une unité monomérique donnée et entre les unités monomériques) et intermoléculaires (c'est-à-dire les interactions entre les chaînes).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

L'interaction de liaison hydrogène N···H intermoléculaire la plus proche implique C(13)-H(13)···N(73)iii [iii = -1+x, y, z; H(13)...N(73)i = 2,56 Å ;C(13)···N(73)i = 3,2478(17) Å]. Une faible interaction π···π impliquant le cycle à six chaînons contenant N(11) et le cycle lié à la symétrie est observée [Cg···Cgii = 3,5717(7) Å, ii = -x, 1-y, 1-z]. Les anneaux sont parallèles et glissés de 1,057 Å. Une interaction anion azoture.....π impliquant N(73) et le même cycle à six chaînons est également observée avec N(73)···Cgii = 3,5121(13) Å et N(72)-N(73)···Cg(ii) = 153,40(10)° (voir tableau 4).

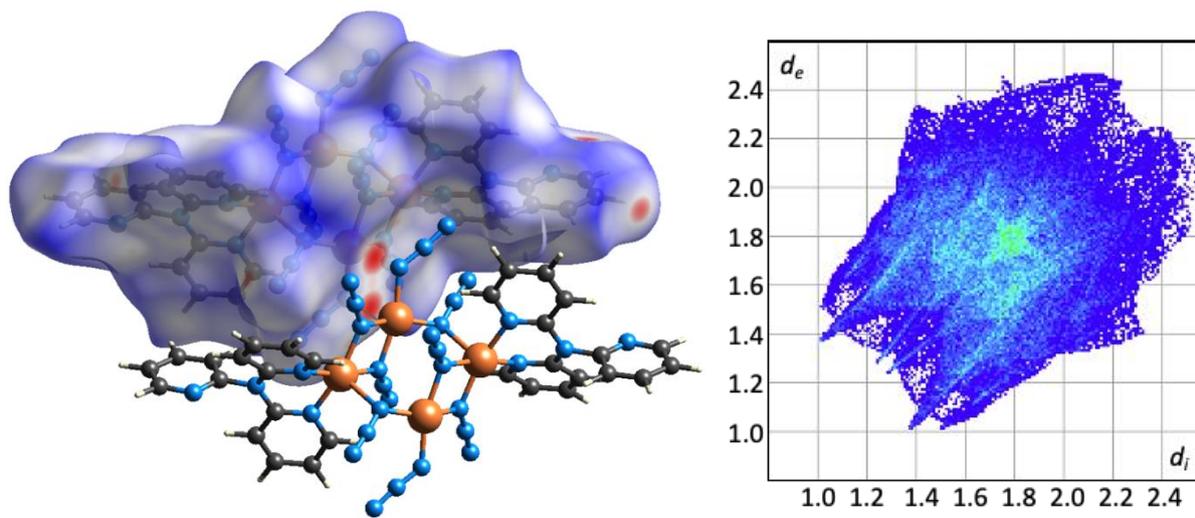


Figure 4: Surface de Hirshfeld (à gauche) et tracé d'empreintes digitales (à droite) de catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)]. Les unités sont Å.

Tableau 5: Pourcentage de la surface des tracés d'empreintes digitales par type de contact.

À l'intérieur de l'atome	À l'extérieur de l'atome			
	Cu	N	C	H
C	0.0	2.5	3.0	8.7
Cu	0.0	2.0	0.0	0.0
H	0.0	19.2	7.3	21.0
N	2.0	9.8	2.1	22.4

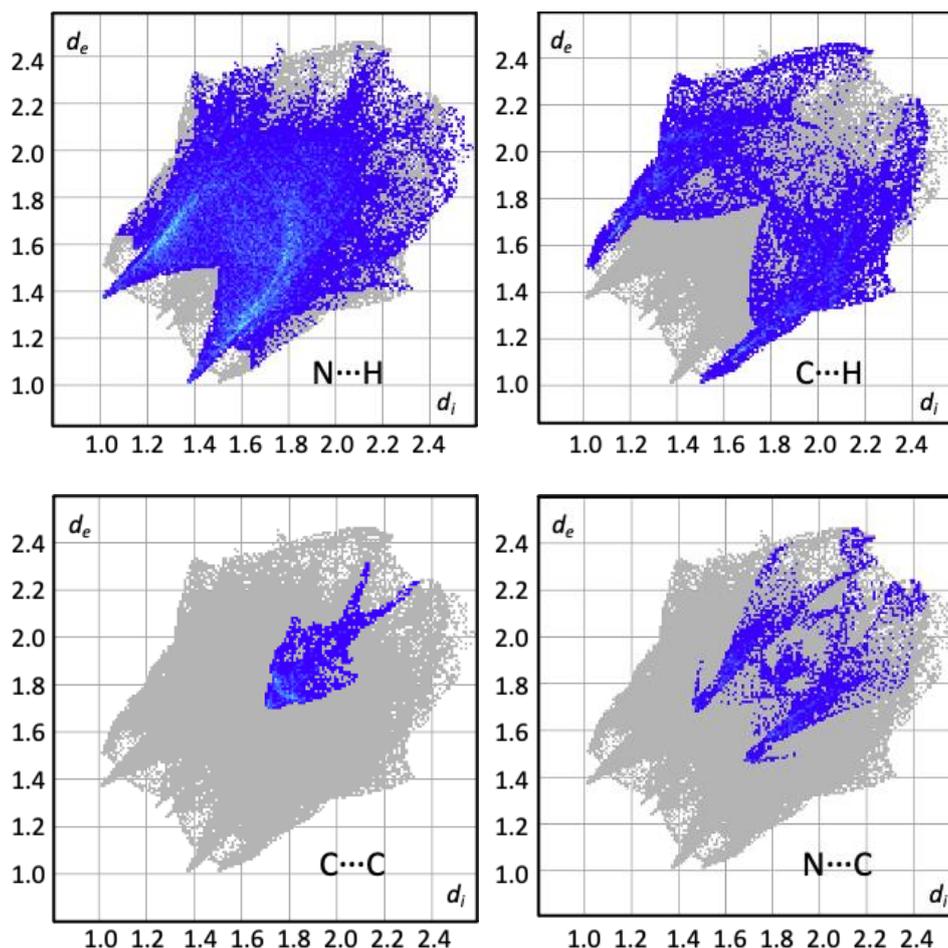


Figure 5: Empreintes digitales de catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] montrant les interactions intermoléculaires les plus significatives. Les unités sont Å.

III. Conclusions

En résumé, nous avons préparé et caractérisé un nouveau complexe de cuivre(II) dinucléaire contenant un ligand tris(2-pyridyl)amine bidenté et quatre ligands azide pontants. Les deux centres de cuivre(II) indépendants présentent des schémas de coordination différents, bien que les deux adoptent une coordination pyramidale approximativement carrée. La diffraction des rayons X sur monocristal a montré que le complexe forme un polymère de coordination unidimensionnel sous la forme d'une chaîne de cycles à 4 et 8 chaînons, tandis que l'analyse de surface de Hirshfeld a identifié une interaction anion azoture... π (pyridiyle) au sein de la chaîne polymérique, ainsi que catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] des interactions C-H...N, à la fois au sein de la chaîne et entre les chaînes adjacentes, les liant ainsi en feuillets.

Partie B

Composés de coordination de métaux de transition à base de dérivé du benzimidazole et de dicyanamide de sodium

I. Introduction

Les composés de coordination à base de dérivés du benzimidazole et les métaux de transition ont attiré l'attention de la communauté scientifique ces dernières années en raison de leurs propriétés intéressantes qui pourraient leur conférer des applications potentielles dans l'électronique moléculaire. La substitution de ce ligand a permis de mettre en évidence une multitude de dérivés, qui coordonné avec des ions métalliques, peuvent conduire à des polymères de coordination qui revêtent une grande importance dans le domaine de la chimie supramoléculaire et la chimie des matériaux en raison de leurs divers motifs structuraux et de leurs applications potentielles en tant que matériaux fonctionnels dans le stockage de gaz, la séparation par adsorption, l'échange d'ions, l'optique non linéaire, catalyse et photoluminescence²³⁻³⁶. Ces systèmes se sont également révélés de bons candidats pour l'étude des phénomènes fondamentaux du magnétisme, y compris le spin canting, le métamagnétisme, le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme³⁷⁻⁴¹. De plus, certains des polymères de coordination se comportent comme des aimants à chaîne unique (SCM) ou des aimants à ion unique (SIM) et affichent une relaxation lente de la magnétisation. Selon le concept de Robson, les réseaux des composés de coordination peuvent être facilement générés en utilisant des fractions métalliques couramment disponibles en association avec des espaceurs linéaires, et leurs structures en réseaux sont principalement régies par la capacité des précurseurs de départ à s'auto-assembler. En pratique, de nombreux facteurs, notamment les ligands auxiliaires, les valeurs de pH, les températures, les polarités des solvants, les rapports sel métallique/ligand et les contre-ions, doivent être pris en compte dans le processus d'auto-assemblage des polymères de coordination souhaités. La synthèse rationnelle de ces matériaux reste encore un défi de taille⁴²⁻⁴⁹.

L'un des plus excellents espaceurs inorganiques pour construire des polymères de coordination magnétique est l'anion dicyanamide (dca⁻), affichant plusieurs modes de coordination. Dans la grande majorité des complexes polynucléaires, cet anion se coordonne à un centre métallique par l'intermédiaire de deux atomes d'azote nitrile (μ -1,5-dca) ou d'un amide central et de deux atomes d'azote nitrile (μ -1,3,5-dca). Les autres modes de coordination comme μ -1,3-dca, μ -1,1,5-dca μ -1,1,3,5-dca, μ -1,1,5,5-dca et μ -1,1,3,5,5-dca semblent être beaucoup plus rares⁵⁰⁻⁵³.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

Avec l'utilisation de l'anion dca⁻, il a été possible d'obtenir de nombreux polymères de coordination qui présentent divers couplages magnétiques, à savoir le ferromagnétisme dans la série α-M(dca)₂ de complexes (M = Co ou Ni), l'antiferromagnétisme spin-canted (M = Cr, Mn, Fe) et paramagnétisme (M = Cu)⁵⁴⁻⁵⁶. Récemment, des phénomènes de relaxation lente de la magnétisation ont été confirmés pour les réseaux 2D de formules [Co(atz)₂(dca)₄], [Co(bim)₂(dca)₄] et Co(bmim)₂(dca)₄] (atz = 2-aminotriazine, bim = 1-benzylimidazole, bmim = 1-benzyl-2-méthylimidazole), où les atomes sont liés par des ponts μ-1,5-dca. Permettant ainsi de générer des réseaux de coordination de topologies variés, tout en conférant aux matériaux obtenus des propriétés souhaitées.

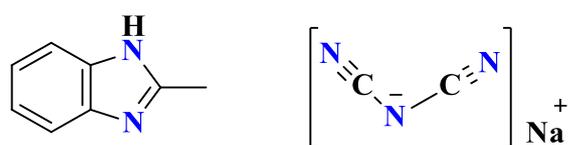


Figure 6: Schéma représentatif du ligand méthylbenzimidazole et l'anion dicyanamide.

Plusieurs conditions de synthèse ont été testé en nombre important de combinaisons possibles en faisant varier la nature des ions métalliques et du contre ions, de coligand ainsi que la nature de solvant utilisés afin d'optimiser les conditions permettant l'obtention des composés présentés dans cette partie.

Dans le présent chapitre, qui fait partie de nos efforts pour explorer les relations magnéto-structurales dans les complexes de dicyanamide cobalt(II), quatre polymères de coordination à base du méthyl benzimidazole et de métaux de transition (Co, Ni, Fe et Cu) ont été synthétisés avec succès. Il s'agit de [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II}, Fe^{II}, Cu^{II}, Ni^{II} et 2-Mebzim = 2-méthylbenzimidazole). Comme ces quatre composés se sont avérés iso-structuraux nous n'allons décrire que la structure du composé à base du cobalt et nous rapporterons juste les changements structurales observées dans les trois autres polymères à base de Fe(II), Cu(II) et Ni(II).

Les polymères de coordination 1 à 4 ont été étudiés par diffraction des rayons X et par les techniques spectroscopiques.

II. Synthèse et caractérisation

II.1. Synthèse des composés [M(Mebenzimidazole)₂(dca)₂]_n (M = Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺)

Les composés [M(Mebenzimidazole)₂(dca)₂]_n (M = Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺) ont été obtenus par la méthode de diffusion lente. Le ligand 2-méthylbenzimidazole a été synthétisé selon la méthode rapportée dans la littérature⁵⁷. La synthèse a été réalisée en faisant réagir deux équivalents du ligand [Me-bzim] avec un équivalent du M(SO₄).6H₂O (M = Co et Ni), Fe(SO₄).7H₂O ou Cu(SO₄).5H₂O dans l'acétonitrile. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant quelques minutes. La solution résultante a été par la suite insérée dans un tube à essai et une solution aqueuse contenant deux équivalents de dicyanamide de sodium (Nadca) a été additionnée délicatement. Au bout de plusieurs semaines, les cristaux jaunes formés en présence de l'ion Fe(II) avec un rendement de 55%, verts en présence du Cu(II) avec un rendement de 75%, bleu en présence du Ni(II) avec un rendement de 47% et roses formés en présence de l'ion Co(II) avec un rendement de 62% ont été collectés, puis séchés à l'air libre. Les conditions de synthèse sont indiquées sur la figure 7 et le détail de celles-ci sont consultables dans la partie expérimentale.

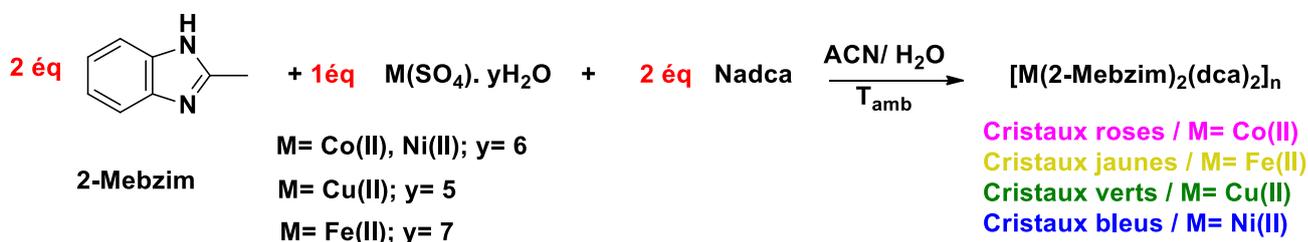


Figure 7: Schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation du composé [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n avec (M = Co^{II}, Fe^{II}, Cu^{II} et Ni^{II} et 2-Mebzim = 2-méthylbenzimidazole).

En effet, nous avons choisi de travailler dans cette partie avec le dicyanamide noté [dca⁻] en raison de son mode de coordination polyvalent (Figure 8) ce qui permet d'accéder à des complexes avec une variété de structures et d'architectures différentes⁵⁴.

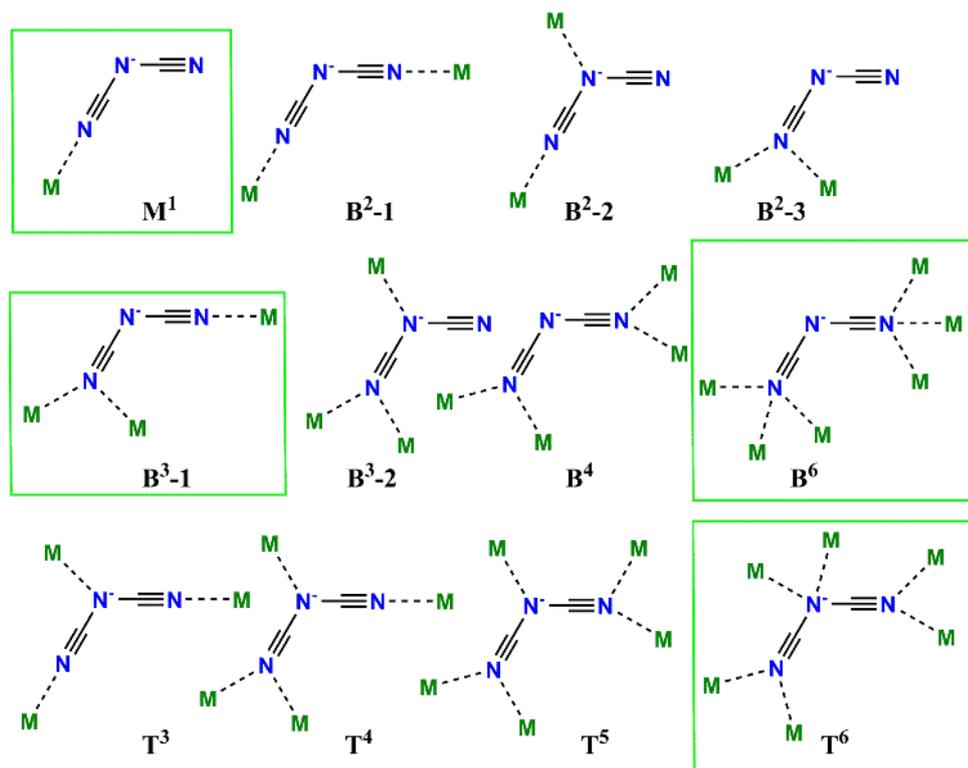


Figure 8: Mode de coordination possible de l'anion dicyanamide⁵⁴.

II.2. Caractérisations du composé 1, 2, 3 et 4

II.2.1. Diffraction de rayons X

Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 170 K. Les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents sont présentés dans le tableau 1. Il est à noter que les structures à base de fer et cobalt sont iso-structurales et cristallisent dans le groupe d'espace P2₁/c alors que celle à base de cuivre cristallise dans le groupe d'espace P-1 mais présente une topologie structurale similaire aux deux autres. Pour cette raison nous n'allons décrire que le composé à base de cobalt.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

Tableau 6: Données cristallographiques des complexes 1, 2, 3 et 4.

Composé	1	2	3	4
Formule	C ₂₀ H ₁₆ CoN ₁₀	C ₂₀ H ₁₆ FeN ₁₀	C ₂₀ H ₁₆ CuN ₁₀	C ₂₀ H ₁₆ NiN ₁₀
Masse Moléculaire	455.36	452.28	459.97	455.14
Température/K	170	170	170	170
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	Triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c
a/Å	9.0951(3)	9.1691(4)	12.2316(6)	9.0881(2)
b/Å	8.2275(3)	8.2275(4)	13.1085(7)	8.2891(2)
c/Å	13.1844(4)	13.2721(6)	18.7874(10)	13.1987(3)
α/°	90	90	96.162(2)	90
β/°	102.6110(10)	102.521(2)	103.516(2)	103.1140(10)
γ/°	90	90	99.484(2)	90
Volume/Å ³	962.79(6)	977.42(8)	2855.3(3)	968.36(4)
Z	2	2	6	2
ρ _{calc} /cm ³	1.571	1.537	1.605	1.565
μ/mm ⁻¹	0.924	0.803	1.180	1.034
F(000)	466.0	464.0	1410.0	468
Reflexions collectées	50946	23023	276637	39630
F ²	1.034	0.998	0.993	0.99
R Final indexes [I ≥ 2σ (I)]	0.0342	0.0398	0.0541	0.034
R Final indexes [all data]	0.0526	0.0740	0.0999	0.0999

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

Dans le complexe [Co(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (**1**), les ions cobalt(II) occupent une position spéciale **d** du groupe d'espace P2₁/n avec une multiplicité de deux. L'unité asymétrique est constituée d'un ion dicyanamide et d'une molécule de ligand monodentate (Mebzim) liés au centre Co(II) (Figure 9). L'analyse par rayons X de (**1**) a révélé que les anions dicyanamides relient les atomes de Co(II) en feuillets sous forme de grille en losange (Figure 10), qui sont en suite liées dans une structure supramoléculaire tridimensionnelle 3D par des liaisons hydrogène.

La distance Co.....Co intra-couche la plus courte à travers l'espaceur dca⁻ est de l'ordre de 8,273(9) Å, alors que les distances métal-métal à travers les diagonales sont de l'ordre de 14,331(1) et 8,273(9) Å, et la distance Co.....Co inter-couche est de l'ordre de 9,118(3). Chaque atome de cobalt(II) adopte un environnement de coordination octaédrique légèrement allongé défini par deux atomes d'azote appartenant à deux molécules de Mebzim en positions axiales [Co(1)–N(1) = 2,1513(18) Å] et quatre atomes nitrile en position équatoriale provenant de l'anion dicyanamide [Co(1)–N(97) = 2,1445(19) Å ; Co(1)–N(99) = 2,1405(19) Å]. Comme dans les complexes rapportés dans la littérature, le dicyanamide forme des angles aigu C–N–C de l'ordre de 119,7(2)° et linéaires N–C–N avec des angles de l'ordre de 173,2(2)° et 173,4(2)°, et le Co–N–C s'écarte significativement de la linéarité avec des angles [C(98)–N(97)–Co(1) = 151,16(18)° ; C(99)–N(99)–Co(1) = 160,73(19)°]. Les atomes de cobalt(II) sont liés via quatre ligands pontant μ-1,5-dca dans un réseau qui correspond au type topologique sql. Cette topologie a également été confirmée pour les dicyanamide Co(II) apparentés [Co(L)₂(dca)₂]_n portant du benzimidazole et ses dérivés 2-substitués ainsi que des imidazoles N-substitués. Selon le ligand à base d'imidazole, ces réseaux diffèrent par les séparations Co.....Co à travers le dca⁻ et les distances métal-métal à travers les diagonales, formant des feuillets carrés ou losanges.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés caténa- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$ et $[\text{M}(\text{2-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II} (4))

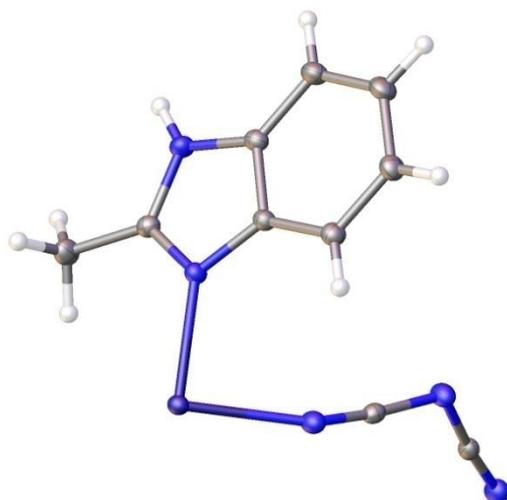


Figure 9: Unité asymétrique du composé 1.

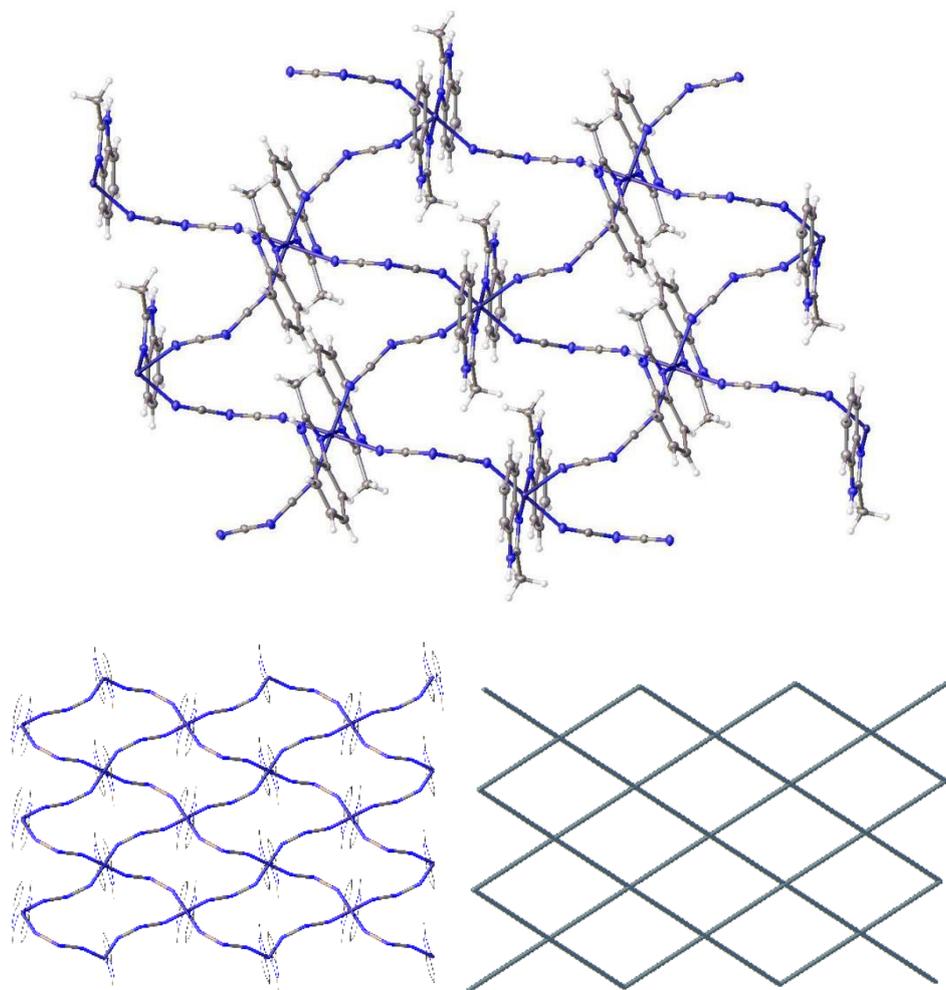


Figure 10: Structure cristalline en réseau du composé 1.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$ et $[\text{M}(2\text{-MeBzim})_2(\text{dca})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II} (4))

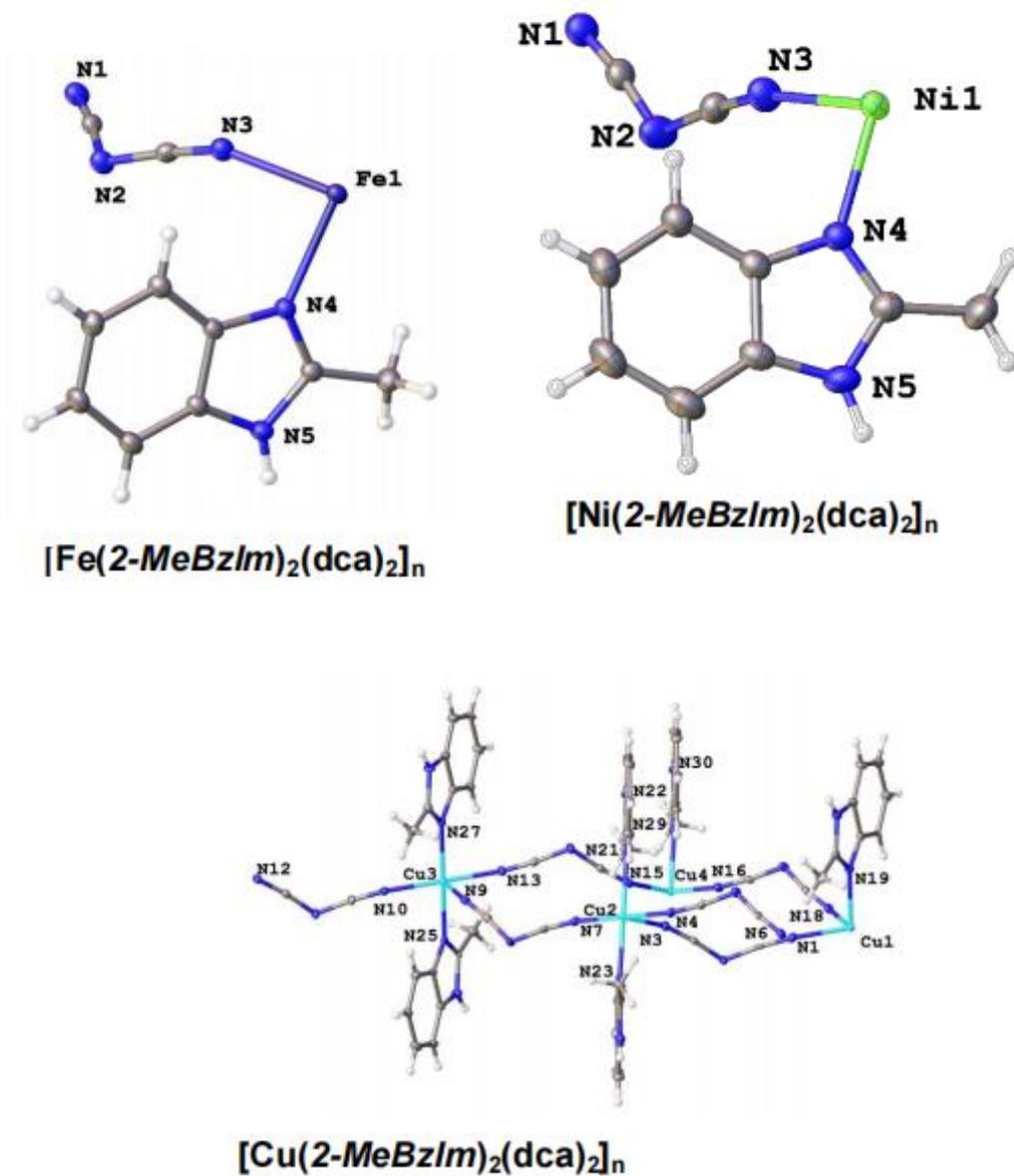


Figure 11: Structures cristallines des composés à base de Fe, Ni et Cu.

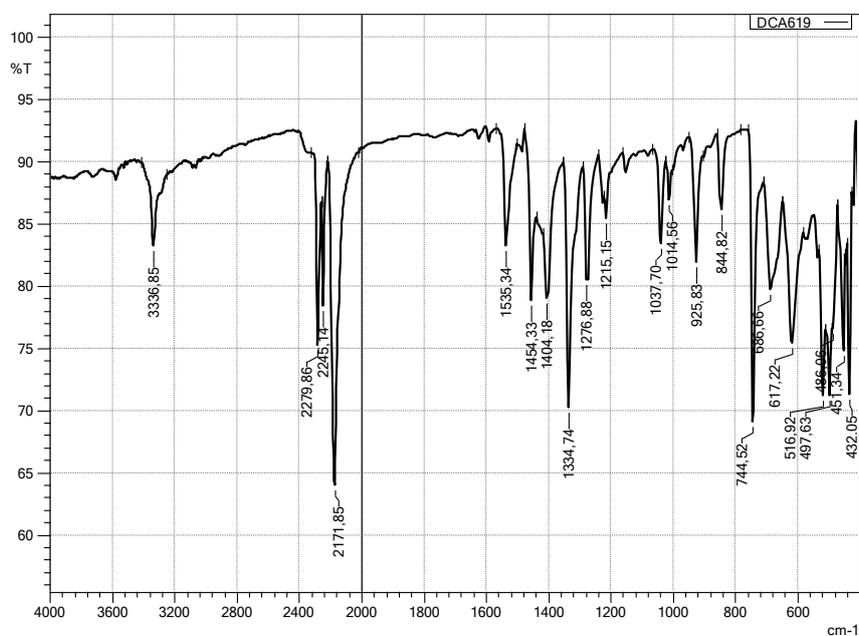
II.2.2. Par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des composés (1), (2), (3) et (4) sont représentés sur la figure 12.

Sur les spectres infrarouge des composés [Co(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n, [Fe(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n, [Cu(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n et [Ni(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n on retrouve la signature du ligand 2-méthylbenzimidazole caractérisé par la présence du groupe amine secondaire $\nu(\text{NH})$ dans la région qui se situe entre 3600 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} . D'autres bandes ont observées vers 2500 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} et peuvent être attribuées respectivement aux vibrations $\nu(\text{C-H})$ aromatique et aliphatique. La coordination des benzimidazoles à travers l'azote de l'azométhine est associée des bandes au groupe imidazolique $\nu(\text{C=N})$ dans les spectres des complexes (1)-(4) (1535, 1535, 1543 et 1535 cm^{-1}) respectivement.

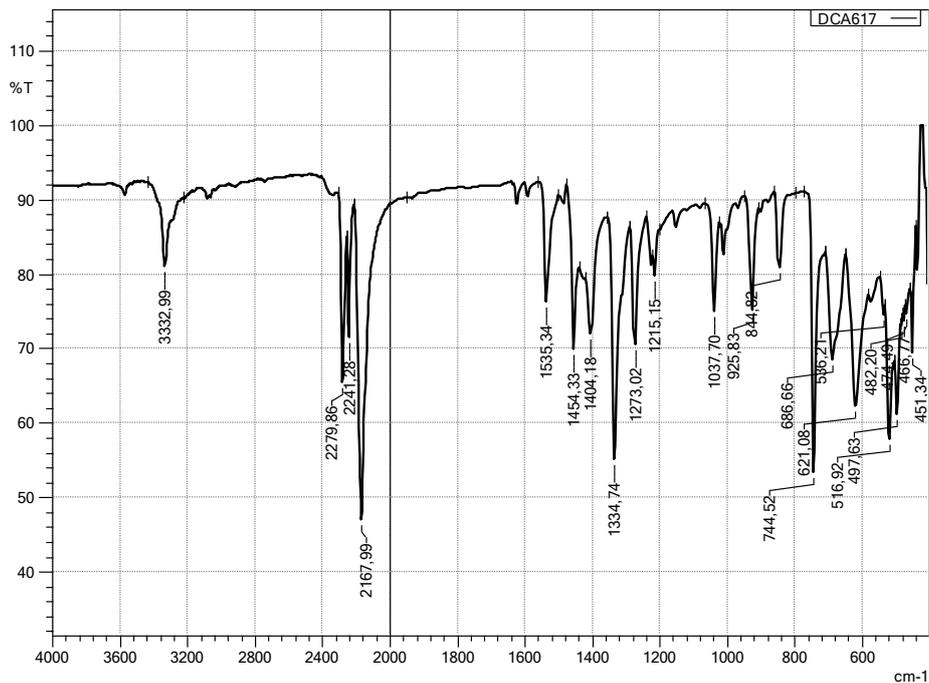
On retrouve également, dans la région qui se situe entre 2100-2300 cm^{-1} , des bandes situées à 2172 cm^{-1} , 2168 cm^{-1} , 2171 cm^{-1} et 2179 cm^{-1} respectivement des composés (1)- (4). Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation du groupement $\text{C}\equiv\text{N}$ (thiocyanate) du ligand dicyanamide^{55,58,59}.

En outre, les spectres des complexes Co(II), Fe(II), Cu(II) et Ni(II), ont montré des bandes faibles dans la région 400–500 cm^{-1} qui pourrait être causé par $\delta(\text{M}-\text{N}(\text{CN})_2)$. Ces bandes similaires ont remarquées dans les spectres infrarouges des complexes [Co(5,6-(Me)₂-bzim)₂(dca)₂], et [Co(5-Mebzim)₂(dca)₂]_n qui sont étudiés par Świtlickaa et al⁶⁰.

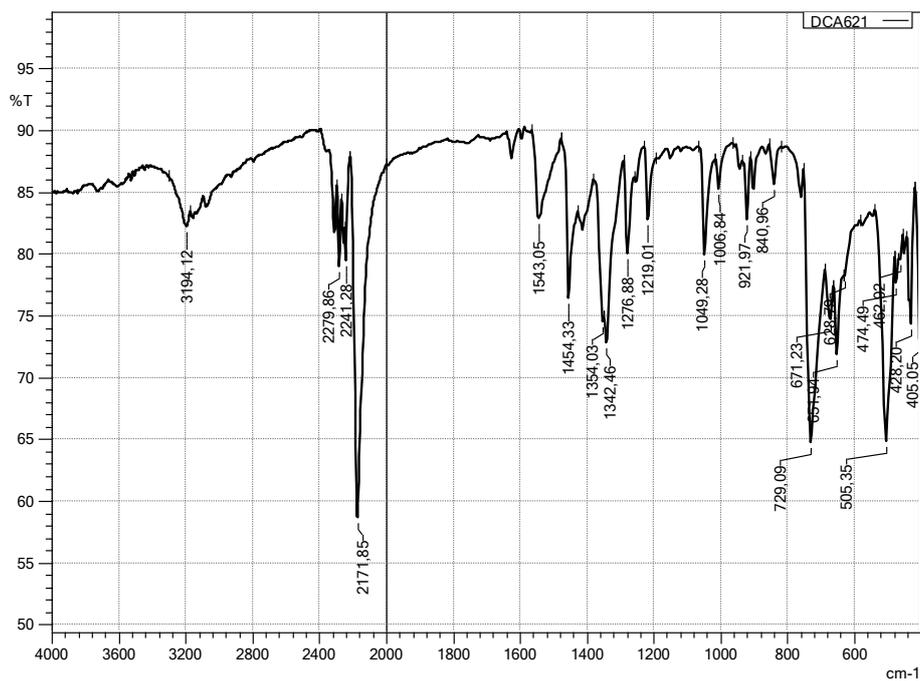


[Co(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))



[Fe(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n



[Cu(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

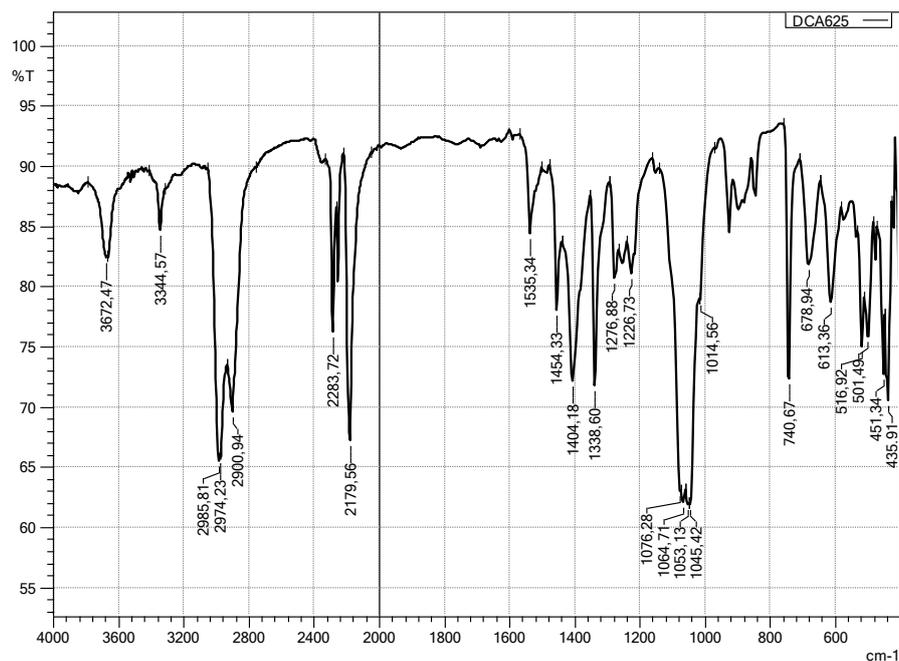


Figure 12: Spectres IR des composés à base de Co, Fe, Cu et Ni.

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rapporté la synthèse et l'étude structurale et spectroscopique de trois nouveaux polymères de coordination de formule [M(Mebenzimidazole)₂(dca)₂]_n (M= Co²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺).

Même si ces composés cristallisent dans des groupes d'espace différents ils présentent la même topologie structurale avec un co-ligand terminal et un sous-réseau d'anions dicyanamide autour du centre métalliques et génèrent ainsi des réseaux bidimensionnelles en feuillets qui par des interactions de type hydrogène donnent lieu à des polymères de coordination supramoléculaires tridimensionnelles.

Références :

- (1) Atmani, C.; Setifi, F.; Benmansour, S.; Triki, S.; Marchivie, M.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C. J. New Planar Polynitrile Dianion and Its First Coordination Polymer with Unexpected Short M...M Contacts (Tcno²⁻=[(NC)₂CC(O)C(CN)₂]²⁻). *Inorg. Chem. Commun.***2008**, *11* (8), 921–924. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.04.038>.
- (2) Benmansour, S.; Setifi, F.; Triki, S.; Salaün, J.; Vandeveld, F.; Sala-Pala, J.; Gómez-García, C. J.; Roisnel, T. New Multidimensional Coordination Polymers with μ_2 - and μ_3 -dcno Cyano Carbanion Ligand {dcno⁻ = [(NC)₂CC(O)O(CH₂)₂OH]⁻}. *Eur. J. Inorg. Chem.***2007**, *2007* (1), 186–194. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600449>.
- (3) Benmansour, S.; Setifi, F.; Gómez-García, C. J.; Triki, S.; Coronado, E.; Salaün, J.-Y. A Novel Polynitrile Ligand with Different Coordination Modes: Synthesis, Structure and Magnetic Properties of the Series [M(TcnoprOH)₂(H₂O)₂] (M= Mn, Co and Cu) (TcnoprOH⁻=[(NC)₂CC(OCH₂CH₂CH₂OH)C(CN)₂]⁻). *J. Mol. Struct.***2008**, *890* (1–3), 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.04.044>.
- (4) Batten, S. R.; Robson, R.; Batten, S. R.; Jensen, P.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. Structure and Molecular Magnetism of the Rutile-Related Compounds M(dca)₂, M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, dca = dicyanamide, N(CN)₂⁻. *Chem. Commun.***1998**, *3*, 439–440. <https://doi.org/10.1039/a707264c>.
- (5) Turner, D. R.; Chesman, A. S. R.; Murray, K. S.; Deacon, G. B.; Batten, S. R. The Chemistry and Complexes of Small Cyano Anions. *Chem. Commun.***2011**, *47* (37), 10189. <https://doi.org/10.1039/c1cc11909e>.
- (6) Miyazaki, A.; Okabe, K.; Enoki, T.; Setifi, F.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Toita, T.; Yamada, J. Weak Ferromagnetism of (BDH-TTP)[M(Isoq)₂(NCS)₄] (M = Cr. *Synt. Met.***2003**, *137* (1–3), 1195–1196. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00980-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00980-3).
- (7) Setifi, Z.; Lehchili, F.; Setifi, F.; Beghidja, A.; Ng, S. W.; Glidewell, C. 1,1'-Diethyl-4,4'-Bipyridine-1,1'-Dium Bis(1,1,3,3-Tetracyano-2-Ethoxypropenide): Multiple C—H...N Hydrogen Bonds Form a Complex Sheet Structure. *Acta Crystallogr C Struct Chem***2014**, *70* (3), 338–341. <https://doi.org/10.1107/S2053229614004379>.
- (8) Benmansour, S.; Atmani, C.; Setifi, F.; Triki, S.; Marchivie, M.; Gómez-García, C. J. Polynitrile Anions as Ligands: From Magnetic Polymeric Architectures to Spin Crossover Materials. *Coord. Chem. Rev.***2010**, *254* (13–14), 1468–1478. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.11.011>.

- (9) Mączka, M.; Gağor, A.; Stroppa, A.; Gonçalves, J.; Zarębad, K.; Stefańska, D.; Pikul, A.; Drozda, M.; Sieradzkie, A, Two-dimensional metal dicyanamide frameworks of BeTriMe[M(dca)₃(H₂O)] (BeTriMe=benzyltrimethylammonium; dca=dicyanamide; M=Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺): coexistence of polar and magnetic orders and nonlinear optical threshold temperature sensing. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 11735-11747. <https://doi.org/10.1039/D0TC02794D>.
- (10) Mandal, A.; Sarkar, A.; Adhikary, A.; Samanta, D.; Das, D. Structure and Synthesis of Copper-Based Schiff Base and Reduced Schiff Base Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Investigation of Biomimetic Catalytic Activity. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (43), 15461–15472. <https://doi.org/10.1039/D0DT02784G>.
- (11) Shi, T.; Xu, Y.; Zou, Y.-J.; Wang, Z.-X. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Copper(II) Azide. *Dalton Trans.* **2019**, 48 (30), 11186–11190. <https://doi.org/10.1039/C9DT01450K>.
- (12) Martín, S.; Barandika, M. G.; Ezpeleta, J. M.; Cortés, R.; Larramendi, J. I. R. de; Lezama, L.; Rojo, T. Structural Analysis and Magnetic Properties of the 1D [Fe(dca)₂Bipy(H₂O)]·1/2H₂O and the 3D [Ni(dca)₂Bipy] (dca = dicyanamide; Bipy = 4,4'-Bipyridine). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 22, 4275–4280. <https://doi.org/10.1039/B206069H>.
- (13) Setifi, Z.; Ghazzali, M.; Glidewell, C.; Pérez, O.; Setifi, F.; Gómez-García, C. J.; Reedijk, J. Azide, Water and Adipate as Bridging Ligands for Cu(II): Synthesis, Structure and Magnetism of (μ₄-adipato-κ-O)(μ-Aqua)(μ-azido-KN¹,N¹)Copper(II) Monohydrate. *Polyhedron*. **2016**, 117, 244–248. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.05.060>.
- (14) Benamara, N.; Setifi, Z.; Yang, C.-I.; Bernès, S.; Geiger, D. K.; Kürkçüoğlu, G. S.; Setifi, F.; Reedijk, J. Coexistence of Spin Canting and Metamagnetism in a One-Dimensional Mn(II) Compound Bridged by Alternating Double End-to-End and Double End-On Azido Ligands and the Analog Co(II) Compound. *Magnetochem.* **2021**, 7 (4), 50. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7040050>.
- (15) Abu-Youssef, M. A. M.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Öhrström, L. An Unusual 3D-Topology and Dominant Ferromagnetic Couplings in Two Cu(II)–Azide Coordination Polymers. *Dalton Trans.* **2008**, 27, 3553. <https://doi.org/10.1039/b800022k>.
- (16) Gu, Z.-G.; Zhou, W.; Bao, F.-F.; Pang, C.-Y.; Xu, X.-X.; Li, Z. A Three-Dimensional Heterometallic Mn^{II}Cu^{II} Azide-Bridged Coordination Polymer: Synthesis, Structure,

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

- and Magnetic Properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 22, 22–25. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.05.012>.
- (17) Zhang, Z.-Z.; Lee, G.-H.; Yang, C.-I. The Use of a Semi-Flexible Bipyrimidyl Ligand for the Construction of Azide-Based Coordination Polymers: Structural Diversities and Magnetic Properties. *Dalton Trans.* **2018**, 47 (46), 16709–16722. <https://doi.org/10.1039/C8DT03928C>.
- (18) Yang, W.; Schmider, H.; Wu, Q.; Zhang, Y.; Wang, S. Syntheses, Structures, and Fluxionality of Blue Luminescent Zinc(II) Complexes: Zn(2,2',2''-tpa)Cl₂, Zn(2,2',2''-tpa)₂ (O₂CCF₃)₂, and Zn(2,2',3''-tpa)₄(O₂CCF₃)₂ (tpa = tripyridylamine). *Inorg. Chem.* **2000**, 39 (11), 2397–2404. <https://doi.org/10.1021/ic991436m>.
- (19) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds Containing Nitrogen–Sulphur Donor Ligands; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-Bis(N-Methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-Dithiaheptane]Copper(II) Perchlorate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 7, 1349–1356. <https://doi.org/10.1039/DT9840001349>.
- (20) Wood, P. A.; Allen, F. H.; Pidcock, E. Hydrogen-Bond Directionality at the Donor H Atom—Analysis of Interaction Energies and Database Statistics. *CrystEngComm* **2009**, 11 (8), 1563. <https://doi.org/10.1039/b902330e>.
- (21) Spackman, P. R.; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Cryst.* **2021**, (3), 54. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>.
- (22) Spek, A. L. PLATON/SQUEEZE. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, 65, 148-155.
- (23) Zhang, X.; Wang, W.; Hu, Z.; Wang, G.; Uvdal, K. Coordination Polymers for Energy Transfer: Preparations, Properties, Sensing Applications, and Perspectives. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 284, 206–235. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.006>.
- (24) Mingabudinova, L. R.; Vinogradov, V. V.; Milichko, V. A.; Hey-Hawkins, E.; Vinogradov, A. V. Metal–Organic Frameworks as Competitive Materials for Non-Linear Optics. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45 (19), 5408–5431. <https://doi.org/10.1039/C6CS00395H>.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

- (25) Ovsyannikov, A.; Solovieva, S.; Antipin, I.; Ferlay, S. Coordination Polymers Based on Calixarene Derivatives: Structures and Properties. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 151–186. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.004>.
- (26) Drath, O.; Boskovic, C. Switchable Cobalt Coordination Polymers: Spin Crossover and Valence Tautomerism. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.025>.
- (27) Li, N.; Feng, R.; Zhu, J.; Chang, Z.; Bu, X.-H. Conformation Versatility of Ligands in Coordination Polymers: From Structural Diversity to Properties and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 558–586. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.016>.
- (28) Lustig, W. P.; Li, J. Luminescent Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers as Alternative Phosphors for Energy Efficient Lighting Devices. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 116–147. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.017>.
- (29) Sun, J.-K.; Yang, X.-D.; Yang, G.-Y.; Zhang, J. Bipyridinium Derivative-Based Coordination Polymers: From Synthesis to Materials Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 533–560. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.029>.
- (30) Yue, Q.; Gao, E.-Q. Azide and Carboxylate as Simultaneous Coupler for Magnetic Coordination Polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *382*, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.12.002>.
- (31) Bera, M. K.; Mori, T.; Yoshida, T.; Ariga, K.; Higuchi, M. Construction of Coordination Nanosheets Based on Tris(2,2'-Bipyridine)–Iron (Fe²⁺) Complexes as Potential Electrochromic Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (12), 11893–11903. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22568>.
- (32) Cheng, Y.; Deng, S.; Sun, F.; Zhou, Y.-H. Synthesis of Luminescent Cu₉S₅ Nanoclusters from Copper-2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole Coordination Polymer as PH Sensor. *J. Lumin.* **2019**, *210*, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.014>.
- (33) Hanna, S. L.; Zhang, X.; Otake, K.; Drout, R. J.; Li, P.; Islamoglu, T.; Farha, O. K. Guest-Dependent Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transitions in a Two-Dimensional Uranyl-Based Metal–Organic Framework. *Cryst. Gro. Des.* **2019**, *19* (1), 506–512. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01689>.
- (34) Kang, Y.-S.; Lu, Y.; Chen, K.; Zhao, Y.; Wang, P.; Sun, W.-Y. Metal–Organic Frameworks with Catalytic Centers: From Synthesis to Catalytic Application. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *378*, 262–280. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.009>.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

- (35) Pan, J.; Zhang, D.; Shang, M.-M.; Mu, Y.; Han, S.-D.; Wang, G.-M. An Anionic Cd-Based Coordination Polymer Exhibiting Ion-Exchange Behavior for Photoluminescence and Selective Dye Adsorption. *J. Lumin.***2019**, *210*, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.020>.
- (36) Zhang, J.; Kosaka, W.; Kitagawa, S.; Takata, M.; Miyasaka, H. In Situ Tracking of Dynamic NO Capture through a Crystal-to-Crystal Transformation from a Gate-Open-Type Chain Porous Coordination Polymer to a NO-Adducted Discrete Isomer. *Chem. Eur. J.***2019**, *25* (12), 3020–3031. <https://doi.org/10.1002/chem.201805833>.
- (37) Zhang, X.-M.; Li, P.; Gao, W.; Liu, J.-P. Spin-Canting Magnetization in 3D Metal Organic Frameworks Based on Strip-Shaped Δ -Chains. *RSC Adv.***2015**, *5* (94), 76752–76758. <https://doi.org/10.1039/C5RA15937G>.
- (38) Zhao, J.-P.; Zhao, C.; Song, W.-C.; Wang, L.; Xie, Y.; Li, J.-R.; Bu, X.-H. 4-Substituent Pyridine Directed Cobalt(II) Azides: Solvothermal Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Dalton Trans.***2015**, *44* (22), 10289–10296. <https://doi.org/10.1039/C5DT00568J>.
- (39) Manna, P.; Tripuramallu, B. K.; Bommakanti, S.; Das, S. K. Synthesis, Characterization and Magnetism of Metal–Organic Compounds: Role of the Positions of the Coordinating Groups of a Meso-Flexible Ligand in Placing Anisotropy to Exhibit Spin-Canting Behaviour. *Dalton Trans.***2015**, *44* (6), 2852–2864. <https://doi.org/10.1039/C4DT03468F>.
- (40) Gong, T.; Yang, X.; Sui, Q.; Qi, Y.; Xi, F.-G.; Gao, E.-Q. Magnetic and Photochromic Properties of a Manganese(II) Metal-Zwitterionic Coordination Polymer. *Inorg. Chem.***2016**, *55* (1), 96–103. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01888>.
- (41) Tsao, J.-Y.; Tsai, J.-D.; Yang, C.-I. Azide-Bridged Cu(II), Mn(II) and Co(II) Coordination Polymers Constructed with a Bifunctional Ligand of 6-(1H-Tetrazol-5-yl)-2,2'-Bipyridine. *Dalton Trans.***2016**, *45* (8), 3388–3397. <https://doi.org/10.1039/C5DT04773K>.
- (42) Robson, R. Design and Its Limitations in the Construction of bi- and Poly-nuclear Coordination Complexes and Coordination Polymers (aka MOFs): a Personal View. *Dalton Trans.* **2008**, *38*, 5101–5248. <https://doi.org/10.1039/b805617j>.
- (43) Pedireddi, V. R.; Varughese, S. Solvent-Dependent Coordination Polymers: Cobalt Complexes of 3,5-Dinitrobenzoic Acid and 3,5-Dinitro-4-Methylbenzoic Acid with 4,4'-Bipyridine. *Inorg. Chem.***2004**, *43* (2), 450–457. <https://doi.org/10.1021/ic0349499>.

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

- (44) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. Coordination Polymer Networks with O- and N-Donors: What They Are, Why and How They Are Made. *Coord. Chem. Rev.***2006**, 250 (15–16), 2127–2157. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.013>.
- (45) Du, M.; Li, C.-P.; Liu, C.-S.; Fang, S.-M. Design and Construction of Coordination Polymers with Mixed-Ligand Synthetic Strategy. *Coord. Chem. Rev.***2013**, 257 (7–8), 1282–1305. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.002>.
- (46) Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Guedes da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L. Non-Covalent Interactions in the Synthesis of Coordination Compounds: Recent Advances. *Coord. Chem. Rev.***2017**, 345, 54–72. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.002>.
- (47) He, W.-W.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q. Liquid-Free Single-Crystal to Single-Crystal Transformations in Coordination Polymers. *Inorg. Chem. Front.***2018**, 5 (2), 279–300. <https://doi.org/10.1039/C7QI00724H>.
- (48) Zhang, X.; Chen, H.; Li, B.; Liu, G.; Liu, X. Construction of Functional Coordination Polymers Derived from Designed Flexible Bis(4-Carboxybenzyl)Amine. *CrystEngComm***2019**, 21 (8), 1231–1241. <https://doi.org/10.1039/C8CE01418C>.
- (49) Schlueter, J. A.; Manson, J. L.; Hyzer, K. A.; Geiser, U. Spin Canting in the 3D Anionic Dicyanamide Structure (SPh₃)Mn(dca)₃ (Ph = Phenyl, dca = dicyanamide). *Inorg. Chem.***2004**, 43 (14), 4100–4102. <https://doi.org/10.1021/ic035398p>.
- (50) Batten, S. R.; Robson, R.; Batten, S. R.; Jensen, P.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. Structure and Molecular Magnetism of the Rutile-Related Compounds M(dca)₂, M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, dca = dicyanamide, N(CN)₂⁻. *Chem. Commun.***1998**, 3, 439–440. <https://doi.org/10.1039/a707264c>.
- (51) Kurmoo, M.; Kepert, C. J. Hard Magnets Based on Transition Metal Complexes with the Dicyanamide Anion, {N(CN)₂}⁻. *New J. Chem.***1998**, 22 (12), 1515–1524. <https://doi.org/10.1039/a803165g>.
- (52) Kmety, C. R.; Manson, J. L.; Huang, Q.-Z.; Lynn, J. W.; Erwin, R. W.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. Magnetic Phase Transitions in M^{II}[N(CN)₂]₂. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1999**, 334 (1), 631–640. <https://doi.org/10.1080/10587259908023357>.
- (53) Kmety, C. R.; Huang, Q.; Lynn, J. W.; Erwin, R. W.; Manson, J. L.; McCall, S.; Crow, J. E.; Stevenson, K. L.; Miller, J. S.; Epstein, A. J. Noncollinear Antiferromagnetic

Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)] et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II}(4))

- Structure of the Molecule-Based Magnet Mn [N(CN)₂]₂. *Phys. Rev. B***2000**, 62 (9), 5576–5588. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.5576>.
- (54) Manson, J. L.; Kmety, C. R.; Palacio, F.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. Low-Field Remanent Magnetization in the Weak Ferromagnet Mn[N(CN)₂]₂. Evidence for Spin-Flop Behavior. *Chem. Mater.***2001**, 13 (3), 1068–1073. <https://doi.org/10.1021/cm0008314>.
- (55) Świtlicka-Olszewska, A.; Palion-Gazda, J.; Klemens, T.; Machura, B.; Vallejo, J.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M. Single-Ion Magnet Behaviour in Mononuclear and Two-Dimensional Dicyanamide-Containing Cobalt(II) Complexes. *Dalton Trans.***2016**, 45 (25), 10181–10193. <https://doi.org/10.1039/C6DT01160H>.
- (56) Palion-Gazda, J.; Klemens, T.; Machura, B.; Vallejo, J.; Lloret, F.; Julve, M. Single Ion Magnet Behaviour in a Two-Dimensional Network of Dicyanamide-Bridged Cobalt(II) Ions. *Dalton Trans.***2015**, 44 (7), 2989–2992. <https://doi.org/10.1039/C4DT03574G>.
- (57) Zelenin, K. N.; Ukrainsev, I. V.; Alekseev, V. V. Intermediates in the Reaction of Phenylenediamine with Carbonyl Compounds and Their Subsequent Conversions. *Chem Heterocycl Compd***1998**, 34 (3), 329–333. <https://doi.org/10.1007/BF02290726>.
- (58) Luo, J.-H.; Hong, M.-C.; Cao, R.; Liang, Y.-C.; Zhao, Y.-J.; Wang, R.-H.; Weng, J.-B. Syntheses and Crystal Structures of Cadmium(II) Coordination Polymers with End-to-End Dicyanamide Bridges. *Polyhedron* **2002**, 21 (8), 893–898. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(02\)00868-9](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)00868-9).
- (59) Zheng, L.-L. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Ternary M(II)-Dicyanamide-Hydroxypyridine Complexes. *J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/206589>.
- (60) Świtlicka, A.; Machura, B.; Bieńko, A.; Koziół, S.; Bieńko, D. C.; Rajnák, C.; Boča, R.; Ozarowski, A.; Ozerov, M. Non-Traditional Thermal Behavior of Co(II) Coordination Networks Showing Slow Magnetic Relaxation. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8 (19), 4356–4366. <https://doi.org/10.1039/D1QI00667C>.

Chapitre IV: Synthèse et
caractérisation de nouveaux complexe
de ruthénium à ligand nitrosyle et
étude de la photoléberation de NO•

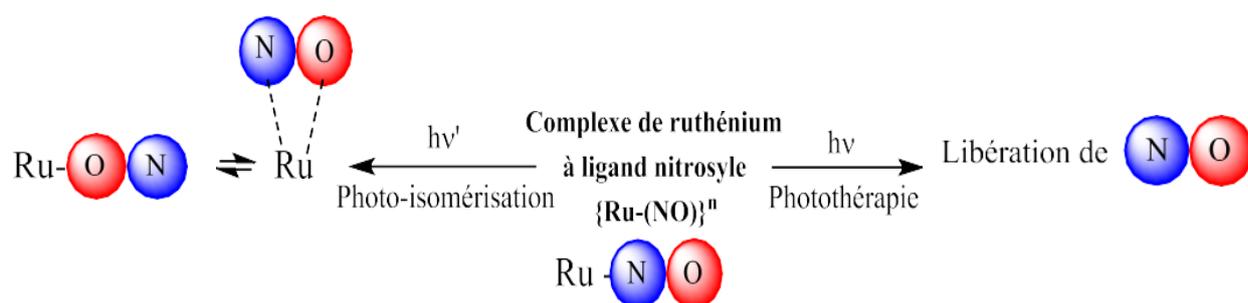
Composé de coordination de ruthénium nitrosyle à base de 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl) (chlorure)amino] methyl} pyridine. Une voie vers la photolibération du monoxyde d'azote.

I. Introduction

Les complexes de ruthénium à ligand nitrosyle {Ru(NO)}ⁿ offrent une variété très large de propriétés physico-chimiques. Ils sont étudiés pour leurs propriétés photo-réactives, régies par deux processus distincts :

Le premier processus met en évidence leurs propriétés photochromiques, qui sont définies par la formation d'états métastable associés aux changements de conformation de la liaison Ru-NO. Des travaux antérieurs ont démontré les propriétés remarquables du complexe trans(Cl,NO)-[Ru(pyridine)₄Cl(NO)](PF₆)₂ qui se caractérise par une transformation moléculaire presque totalement réversible à l'état solide^{1,2}.

Le deuxième procédé met en évidence leur application dans le domaine thérapeutique. Sous irradiation, ces complexes à ligand nitrosyle libèrent de l'oxyde nitrique NO^{*} dans la solution³. De nombreux chercheurs s'intéressent à cette molécule et ont prouvé son rôle dans différents processus biologiques et traitements pathologiques, tels que l'hypertension⁴, l'érythème solaire⁵, l'anorexie⁶, la tuberculose⁷, la schizophrénie⁸, les processus de neurotransmission⁹, l'immunologie¹⁰, la radio-sensibilisation¹¹ jusqu'au traitement du cancer¹².



II. Stratégie de synthèse du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine

D'après les travaux de Newkom et al¹³ et Darbere. T et al¹⁴, la préparation du ligand pentadentate de type 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine peut être envisagée selon l'approche rétro-synthétique la plus accessible (Figure 1).

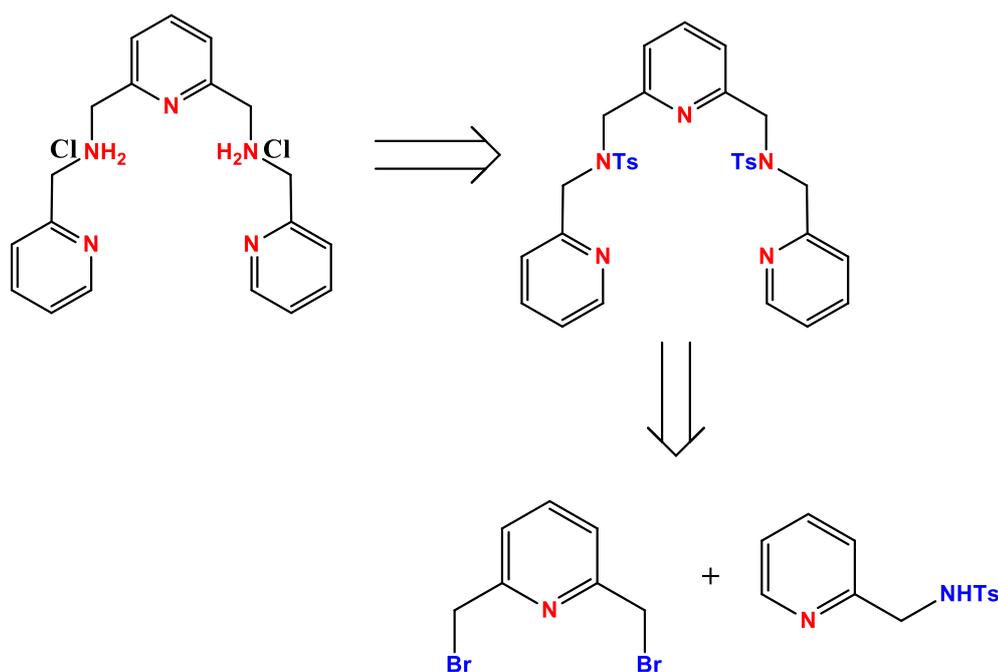


Figure 1: Schéma de synthèse du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.

La mise en œuvre de cette stratégie nécessitant dans un premier temps la synthèse préalable de différents précurseurs suivants.

III. Synthèse du composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine

Les sulfonamides, ou bien sulfamides sont très importants dans leurs applications médicales et biologiques. En 1930, les sulfamides ont été utilisés pour la première fois comme antibiotiques, mais aujourd'hui sont aussi exploités pour traiter les maladies infectieuses telles que le paludisme, la tuberculose¹⁵, des activités anti-tumorales et anticancéreuses¹⁶.

Une revue de la littérature suggère que la méthode la plus efficace pour synthétiser ces composés est la sulfonylation des amines en utilisant soit des halogénures de sulfonyle soit des acides sulfoniques comme électrophiles^{17,18}.

Nous avons adopté une synthèse facile et sans impact sur l'environnement¹⁹, le 2-(aminométhyl) pyridine est traité par le chlorure de 4-toluènesulfonyl (chlorure de tosylyle) en présence d'hydroxyde de sodium dans un milieu biphasique eau /éther diéthylique.

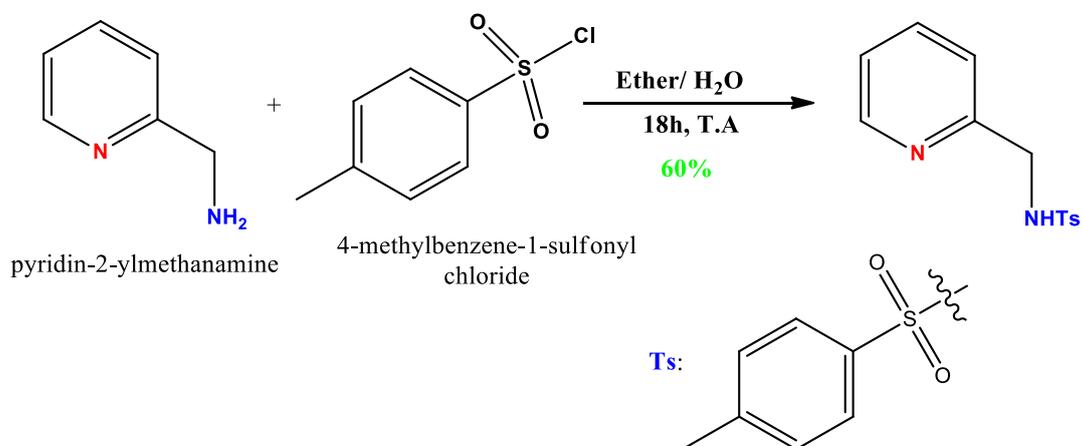


Figure 2: Schéma de synthèse du composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine.

III.1. Caractérisation du précurseur 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine

III.1.1. Par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN¹H)

Le spectre RMN ¹H obtenu du composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine est effectué dans le CDCl₃ sur un spectromètre 400 MHz. (Figure 3).

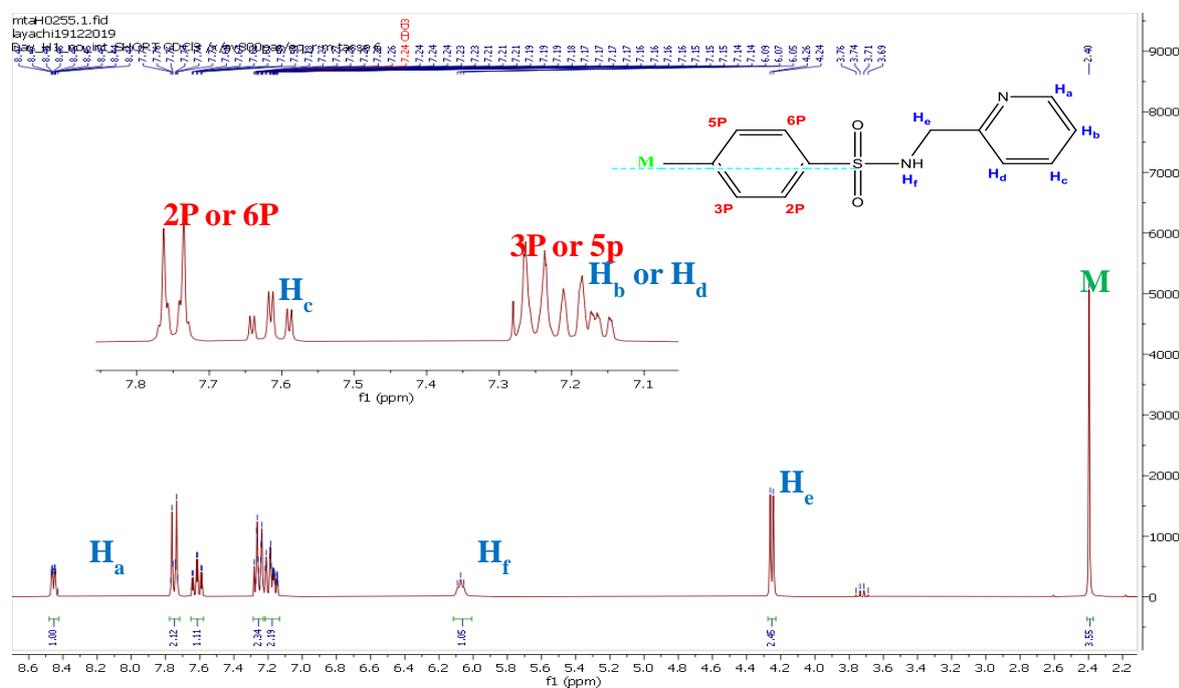


Figure 3: Spectre RMN ¹H de composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine.

Le spectre RMN ¹H du composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine montre des pics déblindés à 8.45 ppm, 7.75 ppm et dans l'intervalle 7.13-7.15 ppm qui correspondent respectivement aux hydrogènes H_a (d, 1, ³J_{HH}= 4.32 Hz), H_c (ddd, 1, ³J_{HH}= 1.68 Hz, ⁴J_{HH}= 2.10 Hz et ⁵J_{HH}= 1.62 Hz) et H_b or H_d (m, 2) de la partie pyridine.

On observe aussi un triplet à 6.06 ppm due au groupement amine secondaire H_f (t, 1) et un doublet à 4.25 ppm attribué aux hydrogènes des groupements méthylène H_e (d, 2, ³J_{HH}= 5.46 Hz)¹⁹.

La symétrie du partie phényle du composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine fait apparaître un doublet à 7.75 ppm et un multiplet à 7.15-7.28 ppm, correspondent à la signature des hydrogènes du phényle (H_{2P} ou H_{6P} et H_{3P} ou H_{5P}, respectivement). Le dernier pic correspond à l'hydrogène M du groupement méthyle (un singulet à 2.37 ppm). Les rapports d'intégration sont conformes aux attendus (H_{2P} ou H_{6P} intègre pour 2 avec ³J_{HH}= 7.53 Hz, H_{3P} ou H_{5P} pour 2 et M pour 3).

III.1.2. Par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine, présenté ci-dessous dans la figure 4, montre une large bande à environ 3050 cm⁻¹ attribué à la liaison N-H, des bandes d'intensité faibles de vibrations d'élongations repérées à 3100 cm⁻¹, 3000 cm⁻¹ et 2800 cm⁻¹ caractéristiques de la liaison C-H du cycle aromatique, pyridinique et du groupement aliphatique, respectivement.

Ainsi, des bandes fines et intenses à 1327 cm⁻¹ et 1162 cm⁻¹ correspondent aux bandes de vibration antisymétriques et symétriques, respectivement de fonction SO₂. De plus, les interactions des liaisons C=C et C=N du cycle phényle et pyridine sont respectivement visibles à 1441 cm⁻¹ et 1598 cm⁻¹.

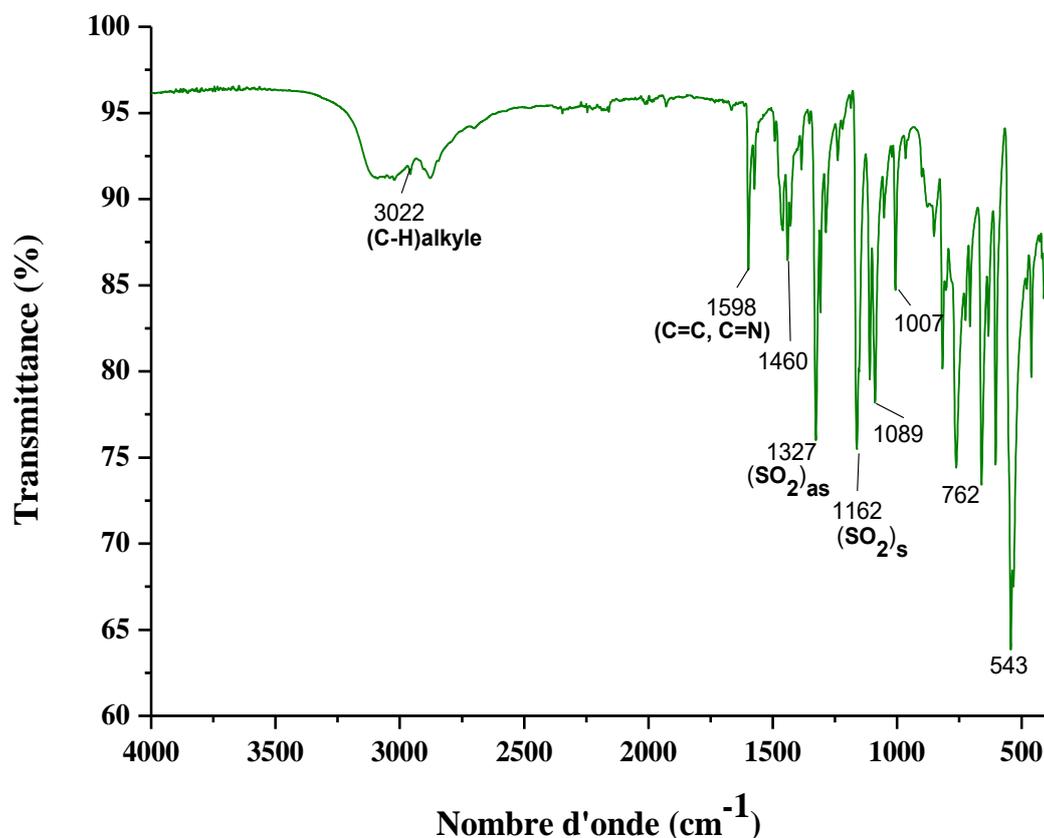


Figure 4: Spectre Infrarouge du composé 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine.

IV. Préparation du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine

La synthèse des ligands polyamines contenant des groupes pyridyle en particulier les molécules de type tosylate, ces composés ont été utilisés comme des molécules de coordination avec les métaux de transition ou bien les lanthanides, ces derniers possèdent de précieuses propriétés photophysiques et magnétiques¹⁹, ainsi qu'une grande importance dans la synthèse organique comme catalyseurs²⁰.

En effet, la synthèse 2,6-Bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine a été déjà effectuée par Newkom et al¹³ en faisant réagir la N-tosyl-(aminométhyl)pyridine et 2,6-dichlorométhylpyridine hydrochloride en présence de l'éthanolate de sodium (NaOEt) comme base, conduisant à des produits secondaires substitués par éthoxy, qui devaient être séparés par chromatographie sur colonne. Cette voie de synthèse semble donner des résultats non satisfaisants.

Nous avons donc adopté une autre séquence réactionnelle basé sur le couplage de 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine avec la 2,6-bis(bromométhyl)pyridine dans un système biphasique (dichlorométhane/ H₂O) et en présence du nBu₄NBr comme catalyseur de transfert

de phase, pour obtenir le 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine, le produit désiré est isolé par chromatographie¹⁴.

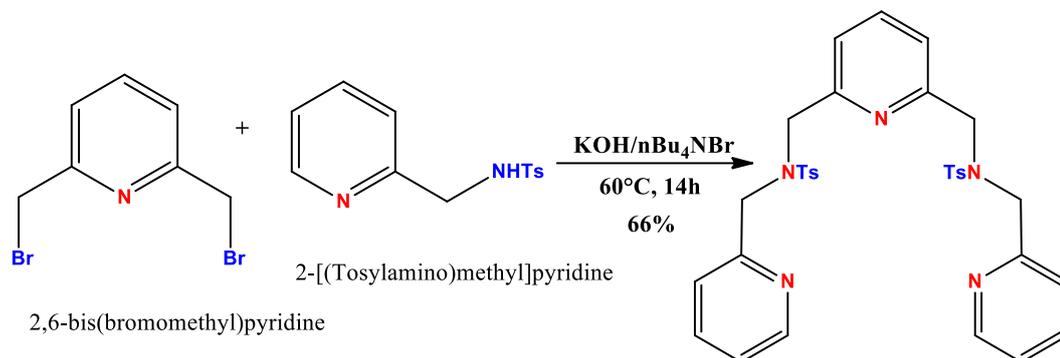


Figure 5: Schéma de synthèse de 2,6-bis{[(pyrid-2-ylméthyl)(tosyl)amino]méthyl}pyridine

IV.1. Caractérisation du précurseur: 2,6-Bis{[(pyrid-2-méthyl)(tosyl)amino]méthyl}pyridine

IV.1.1. Par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN¹H)

Le spectre RMN ¹H du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylméthyl)(tosyl)amino]méthyl}pyridine est effectué dans le CDCl₃ sur un spectromètre 400 MHz (Figure 6).

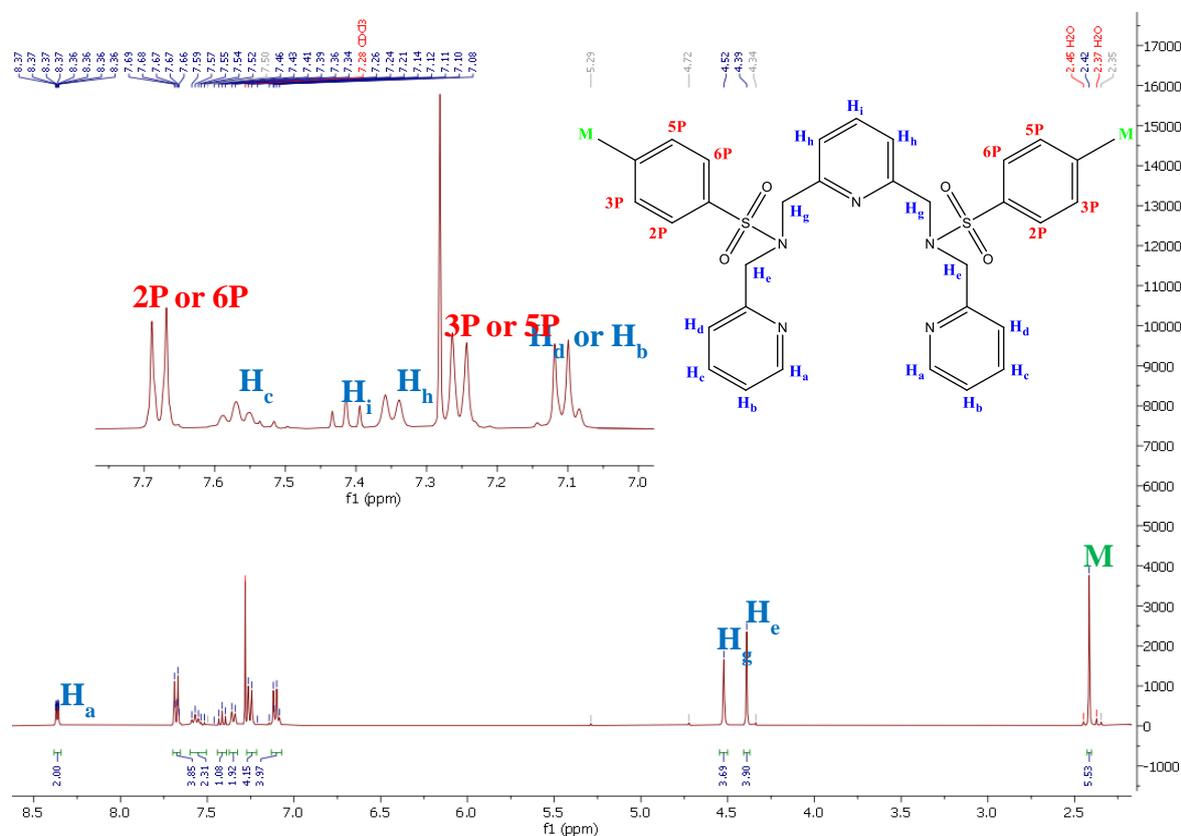


Figure 6: Spectre RMN ¹H du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylméthyl)(tosyl)amino]méthyl}pyridine.

La molécule fait apparaître que dix 10 pics bien résolus et pouvant être attribués comme suit : les pics fortement déblindés observés à 8.36 ppm, 7.55 ppm, 7.41 ppm, 7.34 ppm et à l'intervalle 7.07-7.13 ppm correspondant aux protons H_a (d, 2, ³J_{HH} =5.68 Hz); H_c (ddd, 2, ³J_{HH} = 8.36 Hz et ⁴J_{HH}=4.4 Hz); H_i (t, 1, ³J_{HH} =8.04); H_h (d, 2, ³J_{HH} =7.40 Hz) et H_d ou H_b (m, 4). On observe des singulets à 4.52 ppm et 4.39 ppm dus aux groupements méthylène (H_e et H_g)²¹. De même, les protons du groupement phényle du tosylo H_{2P} ou H_{6P} (d, 4, ³J_{HH} =8.2 Hz) et H_{3P} ou H_{5P} (d, 4, ³J_{HH}=7.44 Hz) identifiés à 7.67 ppm et 7.29 ppm respectivement. Enfin un singulet d'intégration de 6 protons à 2.41 ppm correspondant au méthyle (M) du groupement tosylo.

IV.1.2. Par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge obtenu du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine est illustré par la figure 7.

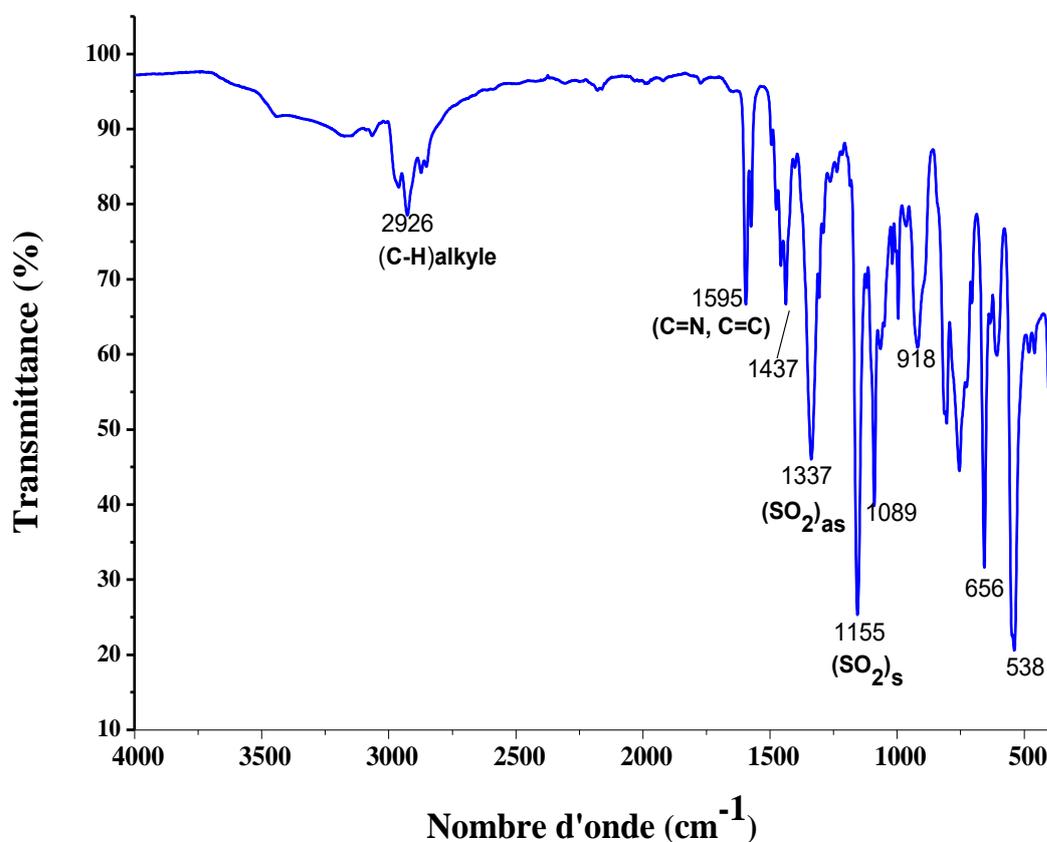


Figure 7: Spectre Infrarouge du composé 2,6-bis{[(pyrid-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine.

L'analyse du spectre IR de cette molécule fait apparaître :

- ✓ Des bandes d'intensité faible comprises entre 2960 et 3000 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H du pyridine et du cycle phényle.
- ✓ Des pics repérés entre 1437 et 1494 cm⁻¹ correspondant aux interactions C=C.
- ✓ Une interaction C=N observée vers 1595 cm⁻¹.
- ✓ Deux bandes intenses à 1337 et 1155 cm⁻¹ attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique, respectivement, du groupement SO₂.

V. Préparation du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine

La conception de synthèse moléculaire macrocyclique structurellement organisé comme récepteurs des ions présente un grand intérêt actuel dans le domaine de la chimie supramoléculaire^{22,23}. Ils existent de nombreux exemples qui ont été développés dans ce domaine, tels que les calixarènes²⁴, les azamacrocycles²⁵ et les cyclophens²⁶. Ainsi que, l'utilisation de la pyridine comme ligand de coordination dans ces structures a été largement notée dans littérature^{27,28}.

Pour accéder à cet intermédiaire clé, il nous a semblé intéressant d'adopter le protocole réactionnel décrit par G. Newkome et al¹³.

A ce stade, le composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine est traité par l'acide sulfurique concentré à 120°C pendant 3h afin d'éliminer le groupement tosylate et aboutir au produit final avec un bon rendement¹⁴.

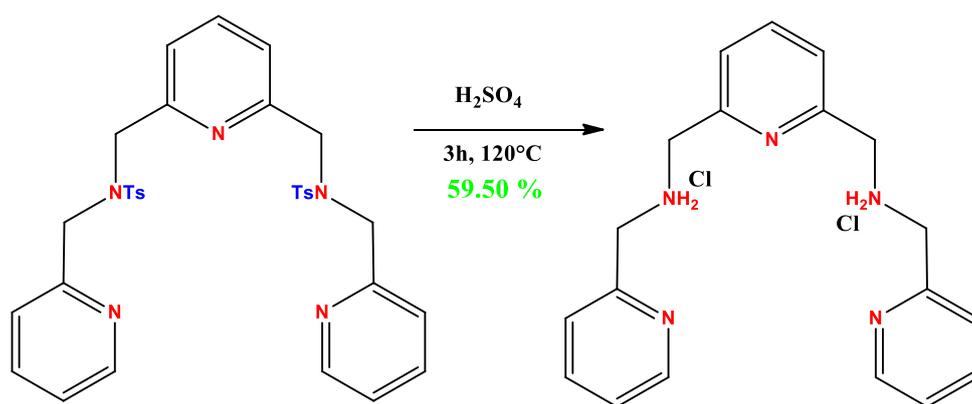


Figure 8: Schéma de synthèse de 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.

V.1. Caractérisation du ligand : 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino] methyl}pyridine

V.1.1. Par spectroscopie de résonance Magnétique Nucléaire (RMN¹H)

Le spectre RMN ¹H du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino] methyl}pyridine est effectué un spectromètre 400 MHz (Figure 9).

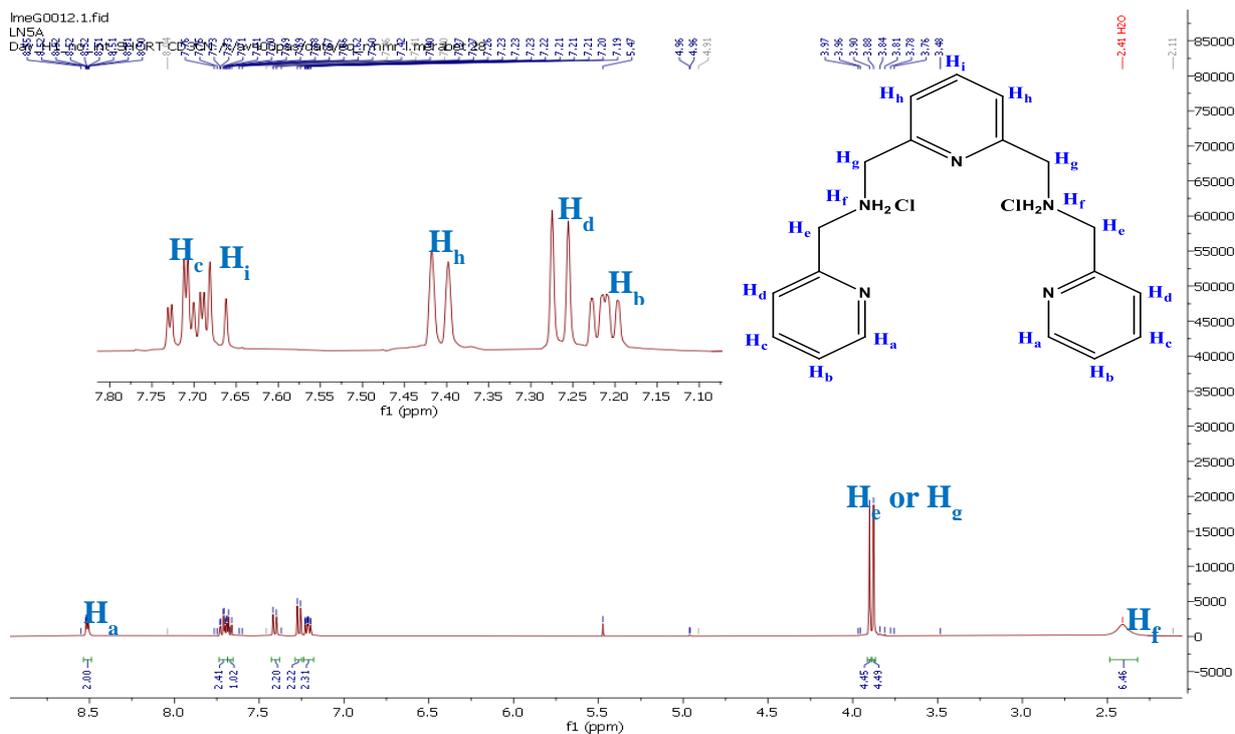


Figure 9: Spectre RMN ¹H du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.

Le spectre RMN ¹H du composé, enregistré dans le solvant CDCN. On observe les signaux des protons du cycle pyridinique H_a (doublet, ³J_{HH}= 4.7 Hz), H_b (doublet doublet, ³J_{HH}=7.8 Hz et ³J_{HH}=5.1 Hz), H_c (doublet triplet, ³J_{HH}=7.7 Hz et ⁴J_{HH}=1.8 Hz), H_d (doublet, ³J=7.7 Hz), H_h (doublet, ³J_{HH}=8.1 Hz) et H_i (triplet, ³J_{HH}=7.7 Hz) apparaissent respectivement à 8.51 ppm, 7.21 ppm, 7.71 ppm, 7.26 ppm 7.40 ppm et 7.68 ppm respectivement. En revanche, les protons du groupement méthylène (H_e et H_g) sont repérés sous forme de singlets moins déblindés vers 3.90 ppm et 3.88 ppm²⁹. Ainsi, le spectre affiche un singlet (signal large) situé à 2.40 ppm attribué aux protons des groupements amine (H_f) avec un nombre d'intégration de 6, ce qui suggère que le ligand est protoné par deux molécules acide chlorhydrique en présence d'une molécule de H₂O.

V.1.2. Par spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine indique la présence des bandes d'absorption caractéristiques suivantes :

- ✓ Une large bande apparait à 3360 cm⁻¹ que l'on associe à la présence d'eau (type d'hydratation) dans le composé.
- ✓ Deux pics de vibrations d'élongations entre 3010-3060 cm⁻¹ et 2847-2930 cm⁻¹ qui sont caractéristiques des liaisons C-H de la pyridine et C-H d'alkyle, respectivement.
- ✓ Des bandes fines et intenses à 1592 cm⁻¹ et 1474 cm⁻¹ correspondant aux bandes de vibration des liaisons C=C, C=CH et C-H, respectivement,
- ✓ Un pic d'intensité faible à moyenne repéré à environ 1648 cm⁻¹ dû à la liaison C=N.
- ✓ Une bande fine et intense à 1435 cm⁻¹ caractéristique de la présence de liaison NH₂⁺

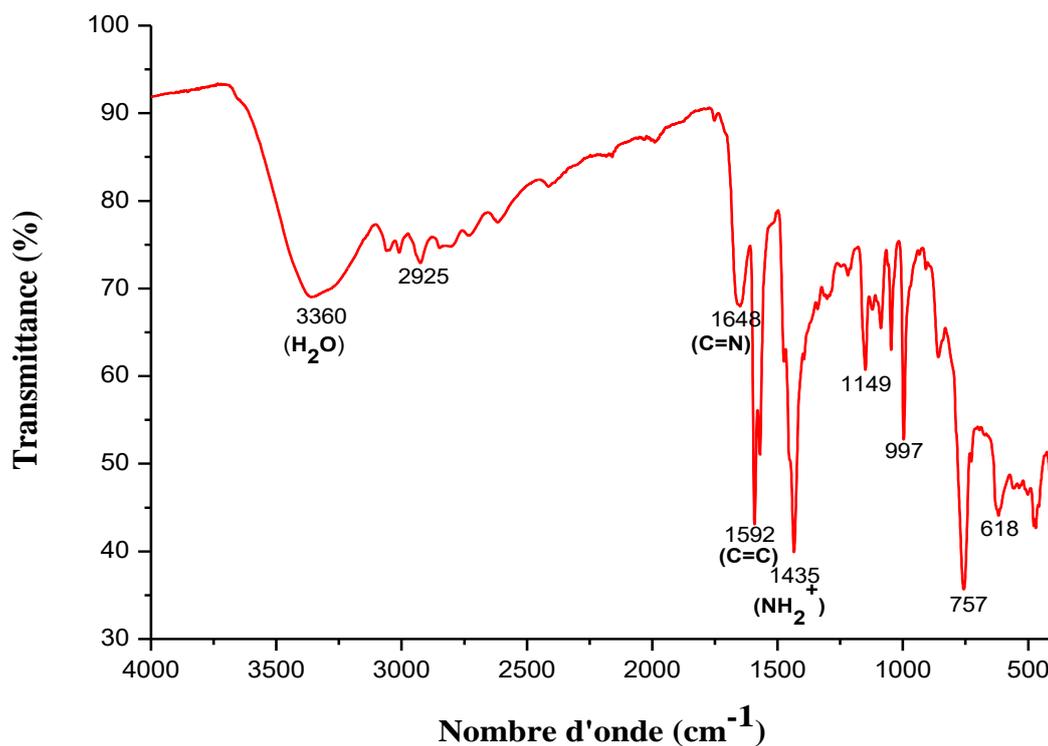


Figure 10: Spectre Infrarouge du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.

V.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

De nombreux essais de cristallisation ont permis d'obtenir des cristaux de qualité suffisante du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine afin de dévoiler la structure cristalline de ce composé. Ces cristaux ont été isolés sous forme des aiguilles fines après diffusion lente du toluène dans une solution concentrée de dichlorométhane. La structure résolue de ces cristaux avec le dénombrement des atomes est illustrée par la figure 11.

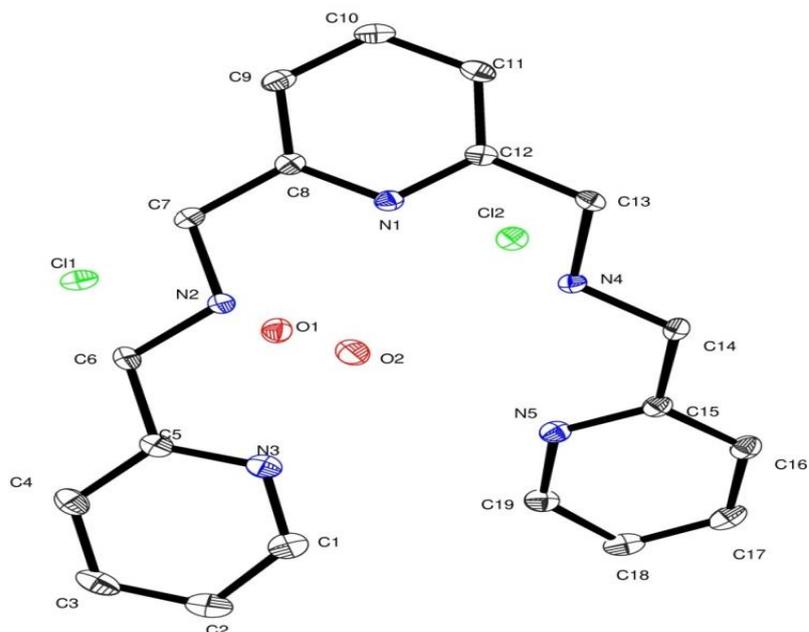


Figure 11: Structure cristallographique du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine. Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis pour plus de clarté.

Le composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine a été étudié par diffraction des rayons X et les mesures cristallographiques ont été effectuées à 110 K. Les paramètres de maille et les résultats d'affinement les plus pertinents sont présentés dans le tableau 1. Les données structurales détaillées (paramètres de maille, résultats d'affinement détaillés, unités asymétriques et numérotation des atomes) ainsi que les longueurs et les angles des liaisons sont récapitulés dans l'Annexe IV.

V.1.4. Description cristalline du 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine

L'unité asymétrique de ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 du système triclinique. Il est composé d'une entité cationique de formule $[C_{19}H_{23}N_5O_2]^{+2}$, deux molécules d'eau de cristallisation et deux entités anioniques Cl⁻ qui assurent l'électroneutralité de la molécule, tous situés en positions générales comme représentés sur la figure 12.

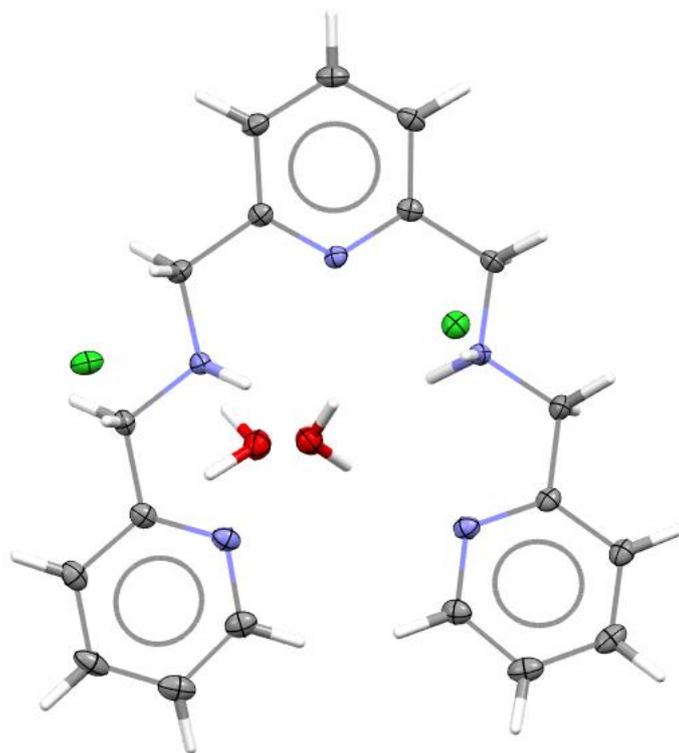


Figure 12: Représentation ortep de l'unité asymétrique du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.

Tableau 1: Données cristallographiques du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine

Composé	2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine
Formule	C ₁₉ H ₂₃ N ₅ ²⁺ .2Cl.2H ₂ O
M (g.mol ⁻¹)	428.36
Système	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	7.1579(6)
b (Å)	8.8119(7)
c (Å)	17.4150(13)
α (°)	80.357(3)
β (°)	80.805(3)
γ (°)	68.919(3)
V (Å ³)	1004.52(14)
Z	2
Couleur	Jaune
R1(F)	0.0503
R2(F ²)	0.1070
GOF	1,051

Cette structure peut être décrite de la manière suivante : le composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine se développe le long de l'axe b pour former des chaînes dont les jonctions entre les différentes molécules au sein de la même chaîne sont assurées via des liaisons de type hydrogènes et des interactions π - π stacking résultants d'un recouvrement parallèle des cycles pyridiniques des molécules adjacentes (voir figure 13). Ces dernières se propagent le long de la direction [001], elles sont connectées entre elles également par des interactions de type π - π stacking. L'ensemble de ces interactions assure la cohésion tridimensionnelle de la structure dont une vue est donnée par la figure 14.

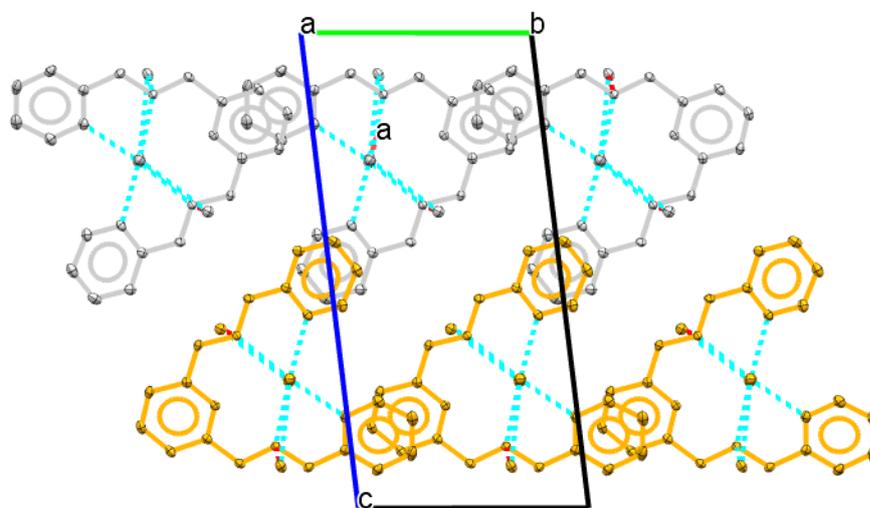


Figure 13: Représentation des chaînes du composé en projection selon le plan [001].

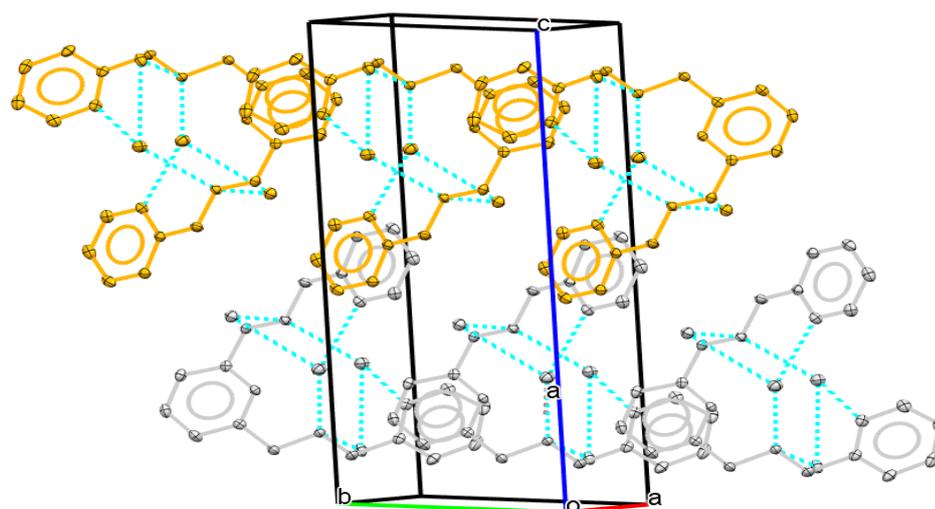


Figure 14: Vue de la structure tridimensionnelle du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.

L'examen des interactions intra et intermoléculaires révèle donc comme nous venons de l'indiquer l'existence de ponts hydrogène intra et intermoléculaires impliquant les molécules d'eau coordonnées avec les atomes d'azote du cycle pyridinique d'une part et avec les anions Cl⁻ d'autre part. Figure 14.

Il est clair que dans le dérivé **a**, les liaisons hydrogènes sont de forces modérées puisque les distances D...A sont de l'ordre de 2,80 Å et les angles D-H...A sont supérieurs à 130°.

VI. Préparation du complexe : [RuLN5NO](PF₆)₃

Dans le but de synthétiser le complexe de ruthénium [Ru(LN5)NO](PF₆)₃ à ligand nitrosyle capable de libérer NO[•] sous irradiation photophysique, nous nous sommes particulièrement intéressés au complexe à base de ligand pentadentate. Les travaux précédents de groupe Masharak et al ont déjà décrit une série de complexes de ruthénium à ligand nitrosyle issus de dérivés de carboxamides à savoir : le ligand PaPy₃ (N,N-bis(2-pyridylméthyl)amine-N-éthyl-2-pyridine-2-carboxamide) et PaPy₂Q (N,N-bis(2-pyridylméthyl)amine-N-éthyl-2-quinoline-2-carboxamide)³⁰⁻³².

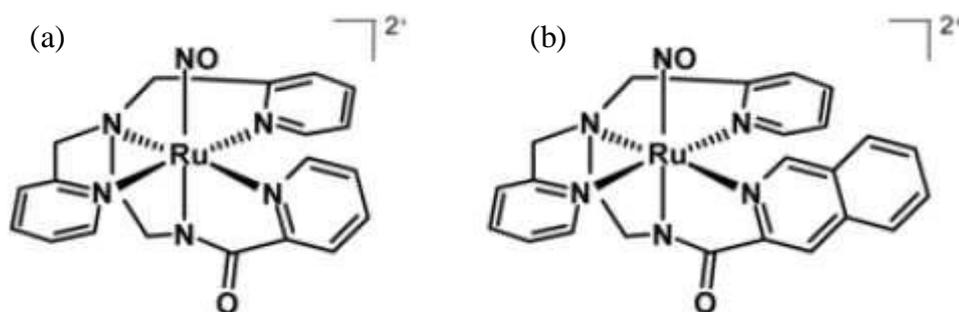


Figure 15: Structures des complexes à ligands dérivés carboxamides : (a) PaPy₃H et (b) PaPy₂QH.

Dans le complexe **(b)**, un fragment quinoline a été greffé sur le ligand PaPy₃ afin d'apporter une délocalisation électronique plus importante. Ainsi la comparaison des rendements quantiques de NO[•] permet de corroborer l'influence de la conjugaison au sein des complexes. Sous irradiation à 420 nm, le rendement quantique passe de 0,05 pour le [RuPaPy₃NO]²⁺ à 0,17 pour le [RuPaPy₂QNO]²⁺³².

Après avoir synthétisé et caractérisé notre ligand : 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine, nous avons voulu le convertir en complexe désiré à ligand nitrosyle à partir du sel de ruthénium commercial : RuCl₃.H₂O.

A la vue des études bibliographiques sur les complexes de ruthénium à ligand nitrosyle, nous avons sélectionné une approche très prometteuse^{33,34}. Cette voie consiste à coordonner le précurseur de départ RuCl₃.xH₂O par le composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)

amino]methyl}pyridine en présence d'agent réducteur triéthylamine (NEt₃). Dans un première temps, le triéthylamine joue le rôle de réducteur de Ru(III) vers Ru(II)), et dans un deuxième temps, il assure la déprotonation du composé LN5H₂Cl₂ vers LN5 afin d'aboutir au complexe [Ru^{II}LN5Cl]Cl (**A**). L'étape suivante consiste en l'introduction de monoxyde d'azote dans milieu contenant le complexe pour obtenir le composé [RuLN5NO](PF₆)₃ (**B**), cette voie est résumée sur la figure 17 .

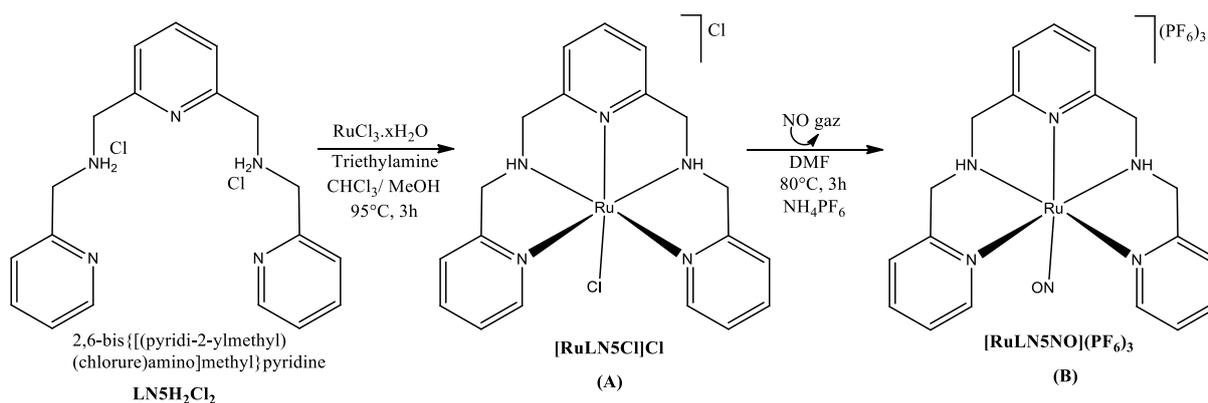
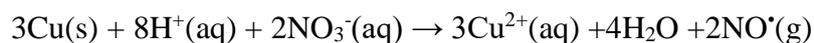


Figure 16: Séquences réactionnelles de préparation de [RuLN5NO](PF₆)₃.

VI.1.Description de la synthèse par bullage de NO[•]

Le complexe [RuLN5NO](PF₆)₃ est obtenu par bullage de NO[•] dans une solution [RuLN5Cl]Cl dans le DMF. Le NO[•] est obtenu *in situ* par la réaction d'oxydoréduction entre l'acide nitrique HNO₃ et le cuivre solide Cu(s) selon la réaction suivante:



Pour éviter l'oxydation de NO[•] en NO₂ par l'oxygène, le montage est d'abord placé sous atmosphère inerte par bullage d'argon pendant 45 minutes.

Une solution diluée d'HNO₃ (7mol/L, 100 mL) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée sur du cuivre solide (15g) contenu dans un bicol. Ce dernier est placé dans un bain de glace afin d'éviter la transformation du NO[•] en NO₂ (g) car la réaction est exothermique. Le NO[•] formé passe dans une solution de NaOH (8 mol/L, obtenue par dissolution de 24g de NaOH dans 75 mL d'eau) afin d'absorber les éventuels gaz NOx provenant de l'oxydation de NO[•]. Une étude faite par Acwor³⁵, montre que la quantité de NO[•] générée par cette méthode dépend de la température et de la concentration de l'acide nitrique. Le montage est représenté sur la figure 18.

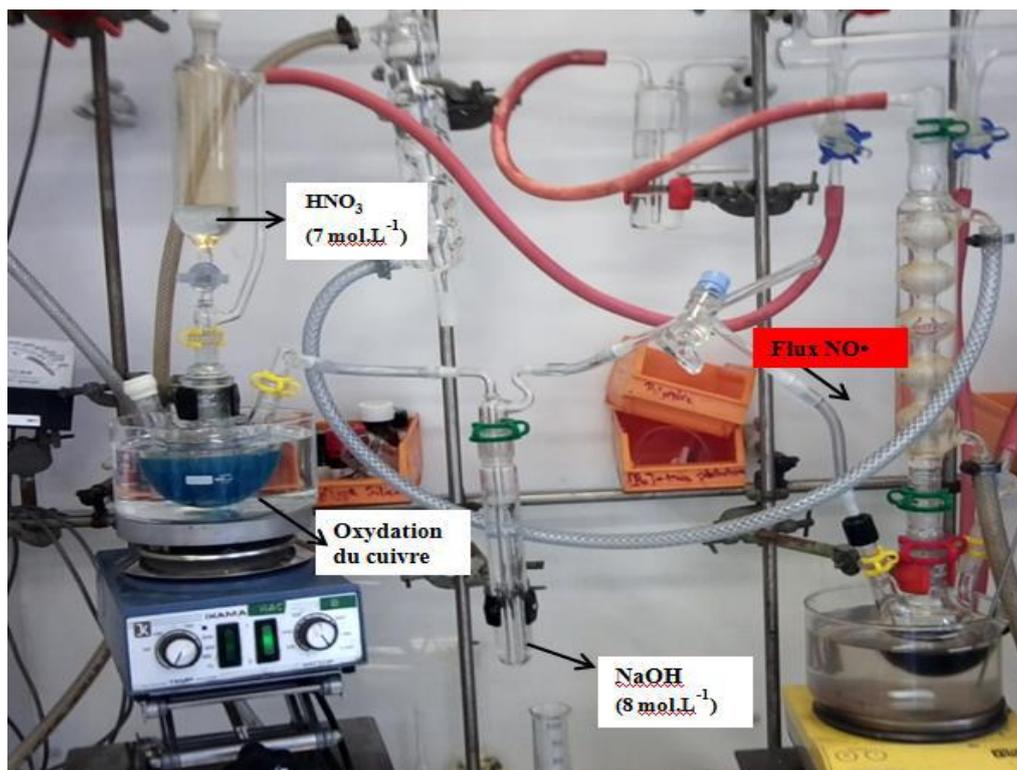


Figure 17: Montage du bullage de NO[•], conduit dans une solution [RuLN5Cl]Cl.

Le gaz formé est introduit dans une solution de [RuLN5Cl]Cl (0.322 mmol) dans le DMF (15ml) à 80°C à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte. Le bullage est arrêté après observation d'un changement de couleur du milieu réactionnel. Le montage est ensuite purgé à l'argon pendant 45 minutes. L'évaporation à sec du milieu réactionnel a permis l'obtention d'un précipité. Pour échanger le contre-ion avec (PF₆⁻), le résidu est solubilisé dans un minimum de DMF et le produit précipite après ajout d'une solution concentrée de NH₄PF₆. Après filtration et lavage à l'eau froide, un solide marron est récupéré et séché sous vide.

VI.2. Caractérisation du complexe [RuLN5NO](PF₆)₃

VI.2.1. Par spectroscopie Infrarouge

Comme attendu la superposition des spectres des complexes [RuLN5Cl]Cl et [RuLN5NO](PF₆)₃, présentés ci-après dans la figure 19, fait apparaître quelques points communs : des vibrations d'élongation des liaisons alkyles C-H observées dans la région 2850-2960 cm⁻¹, des pics entre 1310 et 1460 cm⁻¹ correspondant aux interactions C=C, C=CH et C-H, et une interaction C=N repérée vers 1648 cm⁻¹ pour le complexe [RuLN5NO](PF₆)₃. Le complexe à ligand nitrosyle affiche des bandes de vibration d'élongation et de déformation de la de la liaison P-F (dues au contre-anion PF₆⁻) dans la région de 810-840 cm⁻¹ et 550-560 cm⁻¹ respectivement³². De plus le complexe à ligand nitrosyle présente une bande d'absorption relative à la bande de vibration d'élongation de la liaison NO à 1888 cm⁻¹^{133,36}.

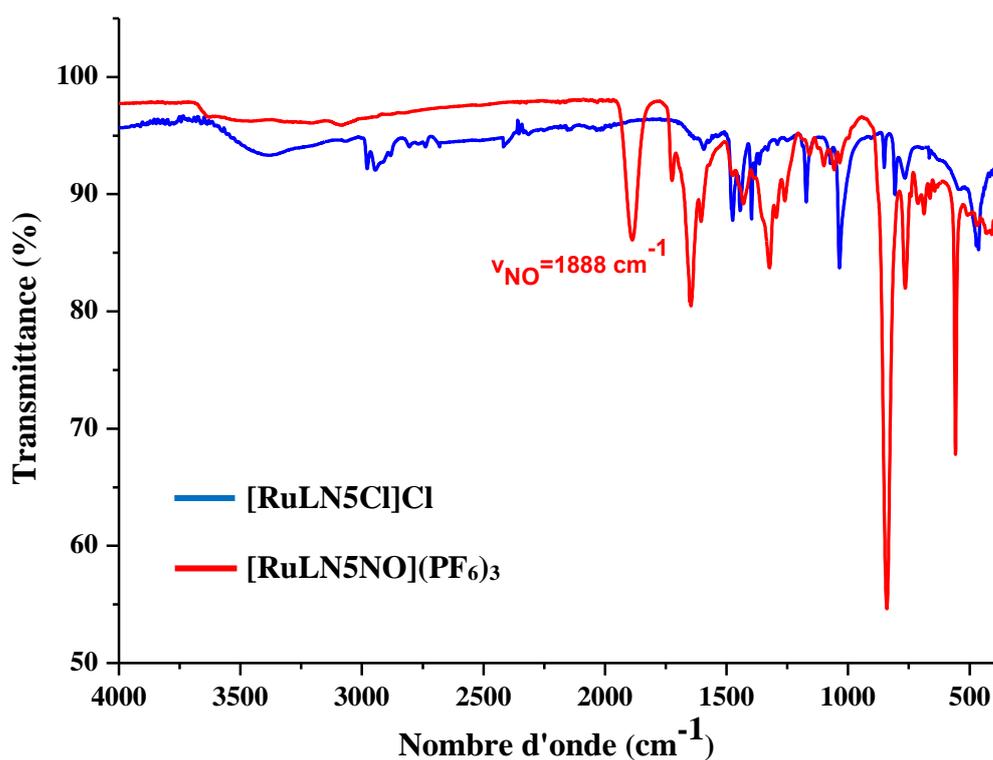


Figure 18: Spectres Infrarouge des complexes [RuLN5Cl]Cl et [RuLN5NO](PF₆)₃

VI.2.2. Etude comparative des spectres d'absorption UV-visible du ligand LN5H₂Cl₂ et son complexe [RuLN5NO](PF₆)₃

Les deux spectres électroniques expérimentaux du ligand et son complexe sont enregistrés dans l'acétonitrile (Figure 20). Le spectre UV-visible du ligand montre une bande d'absorption forte située à $\lambda_{\text{max}}=262$ nm avec un coefficient d'extinction molaire (ϵ) à 23126 mol⁻¹ L cm⁻¹, attribuée aux transitions ($\pi-\pi^*$). En revanche, le spectre du complexe du ruthénium à ligand nitrosyle apparaît beaucoup plus compliqué, le principe caractéristique était résumé comme suit : une bande autour de 273 nm révélatrice d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ qui est typiquement repérée dans cette région pour les complexes à ligand polypyridines³⁷.

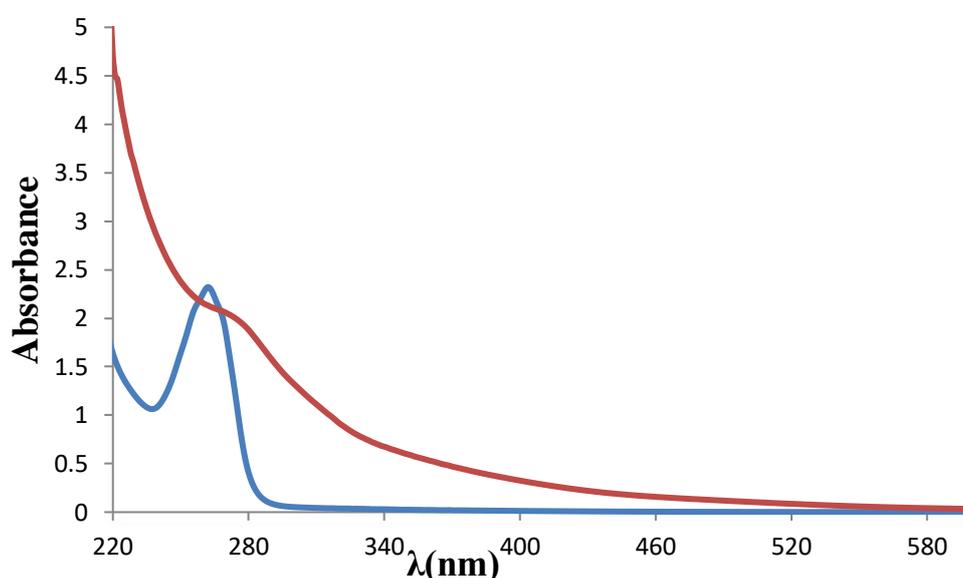


Figure 19: Les Spectres UV-visible expérimentaux dans l'acétonitrile pour le ligand (bleu) et le complexe Ru – NO (rouge).

VI. Photolibération de NO[•] par absorption d'un photon

L'évolution du complexe de [RuLN5NO](PF₆)₃ a été étudiée par spectroscopie UV-Visible dans l'acétonitrile (stable à température ambiante), sous irradiation avec une lampe au mercure (Hg) et en présence d'un filtre qui permet de sélectionner le rayonnement incident à $\lambda = 365$ nm. En effet, la solution du complexe est irradiée et des spectres UV-Visible sont enregistrés sur une période de 15 min, afin de suivre la progression de la photolibération de NO[•] (Figure 21).

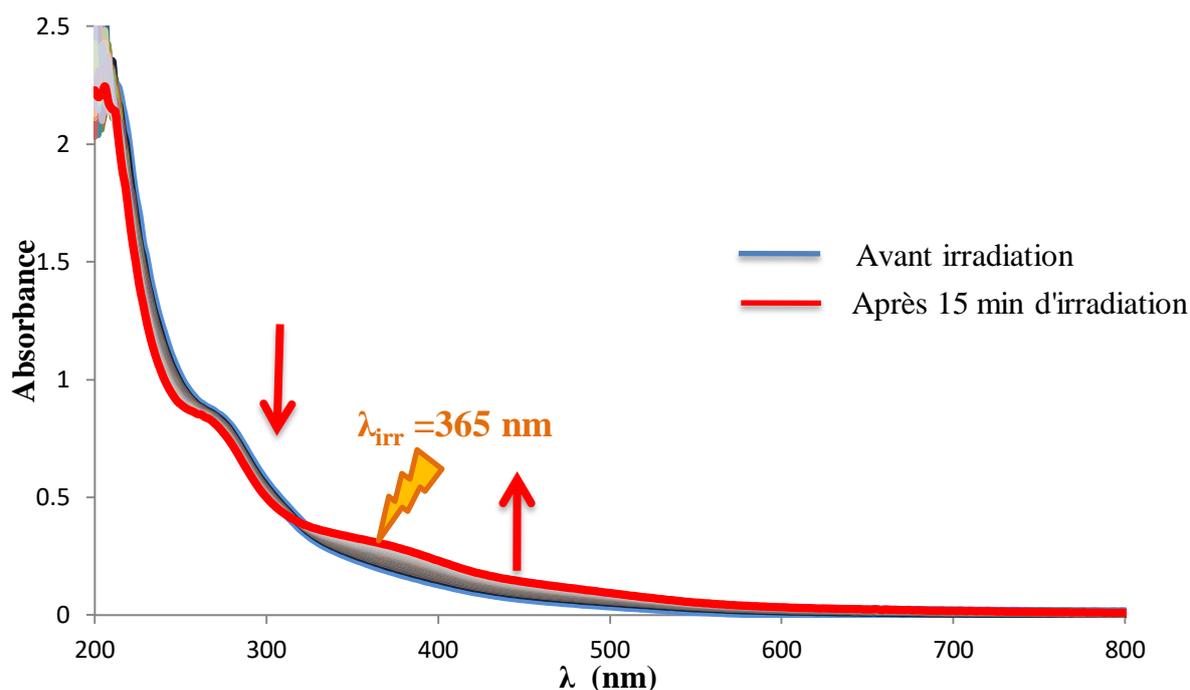
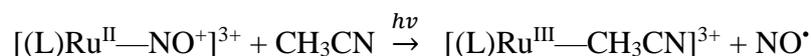


Figure 20: Evolution du spectre UV-Visible de [RuLN5NO](PF₆)₃ dans l'acétonitrile sous irradiation à 365 nm ; et photos de la solution avant et après irradiation à 356 nm.

Durant l'irradiation d'une solution de complexe [RuLN5NO](PF₆)₃ dans l'acétonitrile, l'évolution du spectre UV-Visible montre la diminution d'une bande avec l'apparition d'autres nouvelles bandes. De plus, l'observation d'un seul point isobestique apparaisse à 320 nm, ce point isobestique est bien défini, ce qui indique une conversion du produit [RuLN5NO](PF₆)₃ en espèce photolyse apparentée. Aucun retour à l'espèce de [RuLN5NO](PF₆)₃ n'est observé lorsque l'irradiation est arrêté. Au cours de cette irradiation un pic intense à 273 reste la même avant et après irradiation.

Tandis que, dans l'espèce photolyse, de nouvelles bandes apparaissent vers $\lambda \approx 400$ et 450 nm, respectivement. L'absence de bande faiblement intense repérée dans la région de 600-650 nm caractéristique du ruthénium (III) indique que le photoproduit ne correspond plus au complexe de ruthénium (III)^{34,38,39}. Pourtant d'après la littérature⁴⁰, l'irradiation d'un complexe [Ru(NO)] entraîne d'une part le départ de NO[•] et d'autre part son remplacement par une molécule de solvant (acétonitrile) et la photolibération de NO[•] peut être représentée par la réaction suivante :



Il est possible qu'après le départ de NO[•], le photoproduit qui était à l'état Ru (III) se réduit très rapidement en un complexe de ruthénium (II). Cette observation a déjà été rapportée dans la littérature⁴¹⁻⁴³.

VII.1. Détermination du rendement quantique de photolibération de NO* : Φ_{NO}

La photolibération de NO* sous irradiation à 365 nm a donné un seul photoproduit : on peut donc considérer qu'elle s'effectue selon un modèle A→B, où A est le complexe [RuLN5NO](PF₆)₃ et B est le photoproduit [RuLN5(CH₃CN)](PF₆)₂ généré par irradiation.

L'efficacité de libération de NO* sous irradiation par les complexes de ruthénium est évaluée par la mesure du rendement quantique de NO*, noté Φ_{NO} . Celui-ci est calculé à partir du rendement quantique du réactif A, qui correspond au nombre de moles de A ayant réagi par rapport au nombre de moles de photons absorbés par A, par unité de temps et de volume.

$$\Phi_A = \frac{\text{nombre de moles de A ayant réagi}}{\text{nombre de moles de photons absorbés par A}}$$

Celui-ci nécessite les données d'absorbance en fonction du temps sous irradiation, pour une longueur d'onde : la longueur d'onde d'irradiation et une longueur d'onde d'observation. Après avoir déterminé l'intensité de photons incidente, l'absorbance au cours du temps peut être calculée pour cette longueur d'onde à l'aide du logiciel Sa3.3.

Une étude cinétique de l'irradiation de la solution de [RuLN5NO](PF₆)₃ par spectroscopie UV-Visible permet de déterminer la quantité de A qui a réagi. La résolution de l'équation différentielle (1) présentée ci-dessous, permet d'obtenir le produit Φ_A après avoir déterminé I₀, l'intensité lumineuse incidente, par actinométrie.

$$-\frac{d[A]}{dt} = \Phi_A I_0 F Abs_A^\lambda \quad (1)$$

F, facteur photocinétique de la réaction A→B, est donné par la formule :

$$F = (1 - 10^{-Abs^\lambda_{tot}}) / Abs^\lambda_{tot}, \text{ avec : } Abs^\lambda_{tot} = Abs^\lambda_A + Abs^\lambda_B = \epsilon^\lambda_A l [A] + \epsilon^\lambda_B l [B]$$

Le programme de «simulation et ajustement» Sa3.3, développé par D.Lavabre et V.Pimienta^{44,45}, permet de résoudre cette équation différentielle et de calculer Φ_A .

En reprenant l'équation différentielle (1), la concentration initiale de A, soit pour nous [RuLN5NO](PF₆)₃, est connue et fixée. Les données expérimentales pour le calcul de Φ_{NO} sont résumées dans le tableau 2, avec l'intensité du flux incident I₀, la concentration du réactif [A]₀ en début de réaction, celle du photoproduit en fin de réaction [B]_f et les coefficients d'extinction molaire du réactif A et du produit B aux longueurs d'onde d'irradiation et d'observation : ϵ^{irra}_A , ϵ^{irra}_B , ϵ^{obs}_A , ϵ^{obs}_B .

Tableau 2: Données expérimentales pour le calcul de Φ_{NO} de $[RuLN5NO](PF_6)_3$ dans CH_3CN à 365 nm.

Composé	$[RuLN5NO](BF_6)_3$ $\lambda_{irr}=365$ nm
$I_0(\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1})$	$7.627*10^{-6}$
$[A]_0$ (mol.L ⁻¹)	$4.102*10^{-6}$
$[B]f$ (mol.L ⁻¹)	$4.04*10^{-5}$
ϵ^{irra}_A (mol ⁻¹ . L.cm ⁻¹)	4.706
ϵ^{obs}_A (mol ⁻¹ . L.cm ⁻¹)	188827
ϵ^{irra}_B (mol ⁻¹ . L.cm ⁻¹)	7013
ϵ^{obs}_B (mol ⁻¹ . L.cm ⁻¹)	17903

A partir de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps, deux longueurs d'onde sont considérées : la longueur d'onde d'irradiation ($\lambda=365$ nm) est une longueur d'onde d'observation choisie où l'évolution est grande. Par commodité, nous choisissons $\lambda_{obs}=272$ nm, où l'absorbance diminue fortement au cours du temps à cette valeur, comparé à $\lambda_{irr}=365$ nm où l'absorbance augmente avec le temps.

L'irradiation est arrêtée lorsque l'on considère que l'absorbance n'évolue sensiblement plus au cours du temps (c'est-à-dire lorsque les deux spectres consécutifs enregistrés se superposent). Sur le programme Sa3.3, cela se traduit par l'obtention d'un plateau d'absorbance.

Sur la figure 22, la courbe expérimentale est tracée en pointillé et la courbe issue de la résolution de l'équation différentielle, reliant l'évolution de la concentration en A au rendement quantique, est tracée en trait plein, à deux longueurs d'onde d'irradiation pour le complexe $[RuLN5NO](PF_6)_3$.

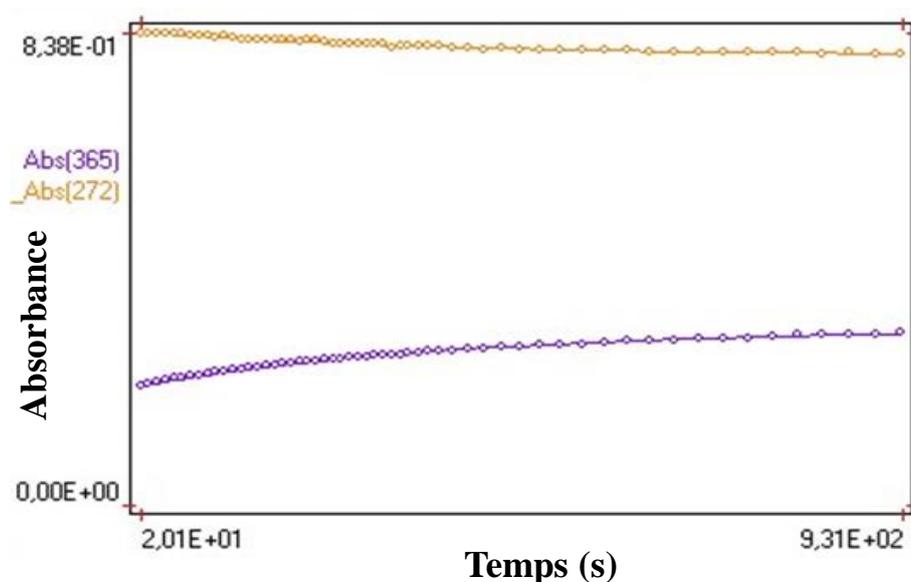


Figure 21: Courbes absorbance =f(t) expérimentales (points) et après ajustement (continu) pour l'irradiation de [RuLN5NO](PF₆)₃ à 365 nm ($\lambda_{\text{irr}}=365$ nm, $\lambda_{\text{obs}}=272$ nm). $I_0=7,627 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹.s⁻¹.

Le rendement quantique de libération de NO[•] (Φ_{NO}) observé pour [RuLN5NO] (PF₆)₃ est égal à 0,043 sous irradiation lumineuse à $\lambda = 365$ nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les autres complexes de ruthénium nitrosyle étudiés par Works et al., Dans lesquels des valeurs de 0,067 et 0,03 ont été rapportées pour Ru(R-Salen)(X)(NO) avec (R = H, X = ONO) et (R = tBu₄, X = Cl) respectivement³⁹.

VIII. Caractérisation du photoproduit

VIII.1. Par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet mettre en évidence la libération de NO[•]. Ainsi, une solution de [RuLN5NO](PF₆)₃ dans l'acétonitrile deutéré est irradiée jusqu'à ce que l'on note la disparition du bande relatif à NO caractéristique du complexe. La solution est évaporée et séchée sous vide et le produit marron résultant est analysé par spectroscopie infrarouge (Figure 23).

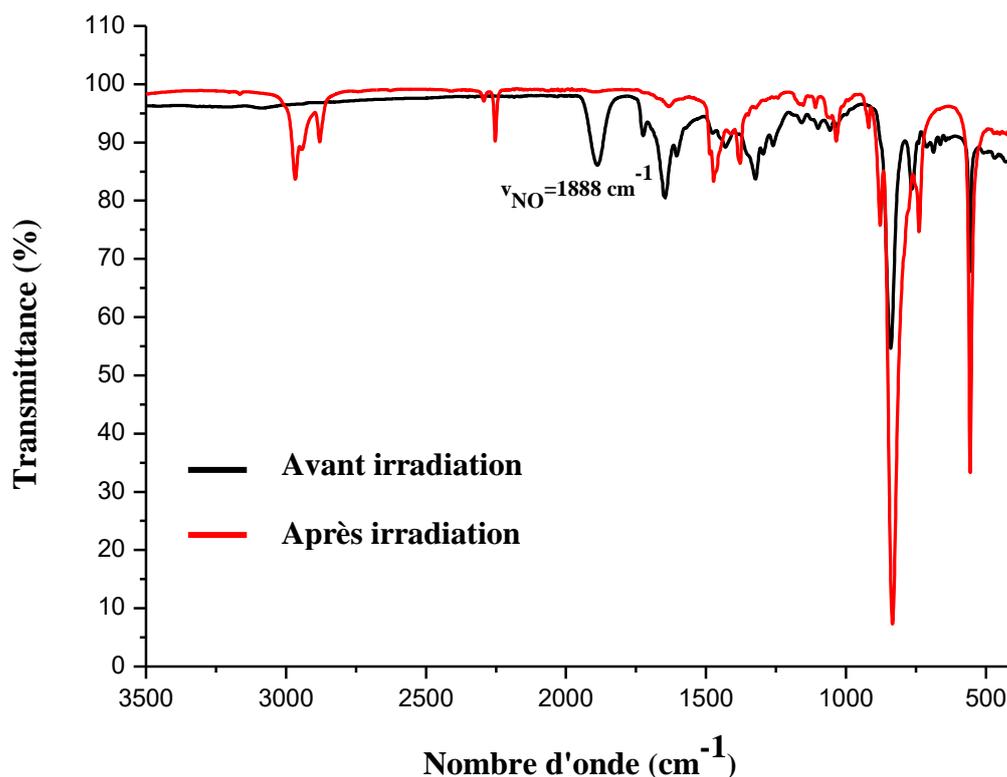


Figure 22: Spectre infrarouge du complexe [RuLN5NO](PF₆)₃ avant (noir) et après (rouge) irradiation.

La bande de vibration de la liaison N-O repérée auparavant (courbe noire) à 1888 cm⁻¹ a totalement disparu après irradiation (courbe rouge), le complexe obtenu ne possède donc plus le ligand nitrosyle⁴⁶.

VIII.2. Par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La caractérisation par RPE permet de mettre en évidence des composés radicalaires tels que NO[•]. Toutefois, ce radical a une courte durée de vie et est très réactif. Il est cependant possible de détecter des radicaux libres comme NO[•] de manière indirecte, en utilisant un piègeur de spin (technique du « spin trapping ») qui, en se liant au radical NO[•], va générer une nouvelle espèce paramagnétique, cette espèce suffisamment stable avec une durée de vie élevée pour sa détection en RPE.

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation de nouveau complexe de ruthénium à ligand nitrosyle et étude de la photolibération de NO[•]

Dans un premier temps, la capacité de photolibération de NO[•] du complexe [RuLN5NO](PF₆)₃ est appréciée qualitativement. La technique de la résonance paramagnétique électronique est à nouveau utilisée puisqu'il s'agit d'une meilleure méthode pour apporter la preuve directe de la libération de NO[•]⁴⁷. Le complexe [RuLN5NO](PF₆)₃ est dissous dans l'acétonitrile à une concentration de 1 mmol/L.

Une solution aqueuse fraîchement préparée du piègeur [Fe^{II}(MGD)₂] est mélangée au solution du complexe. La solution finale est placée dans un capillaire en quartz dans la cavité RPE. Le piègeur est préparé au dernier moment en raison de sa sensibilité à l'air⁴⁸.

La figure 24 (a) montre le signal obtenu pour le complexe dans l'acétonitrile en bleu. Un signal faible dans ce cas, ce qui prouve qu'il n'y a pas de photolibération spontanée.

Ensuite, le capillaire contenant la solution de complexe est irradié grâce à une lampe à vapeur de mercure munie d'un filtre ($\lambda > 400$ nm). Le signal obtenu après 30 minutes d'irradiation est tracé en rouge sur la figure 24 (b).

Enfin, l'ensemble de l'évolution de l'intensité des signaux de NO[•] libéré par le complexe [RuLN5NO](PF₆)₃ avant et après irradiation sont présentes sur la figure 24 (c).

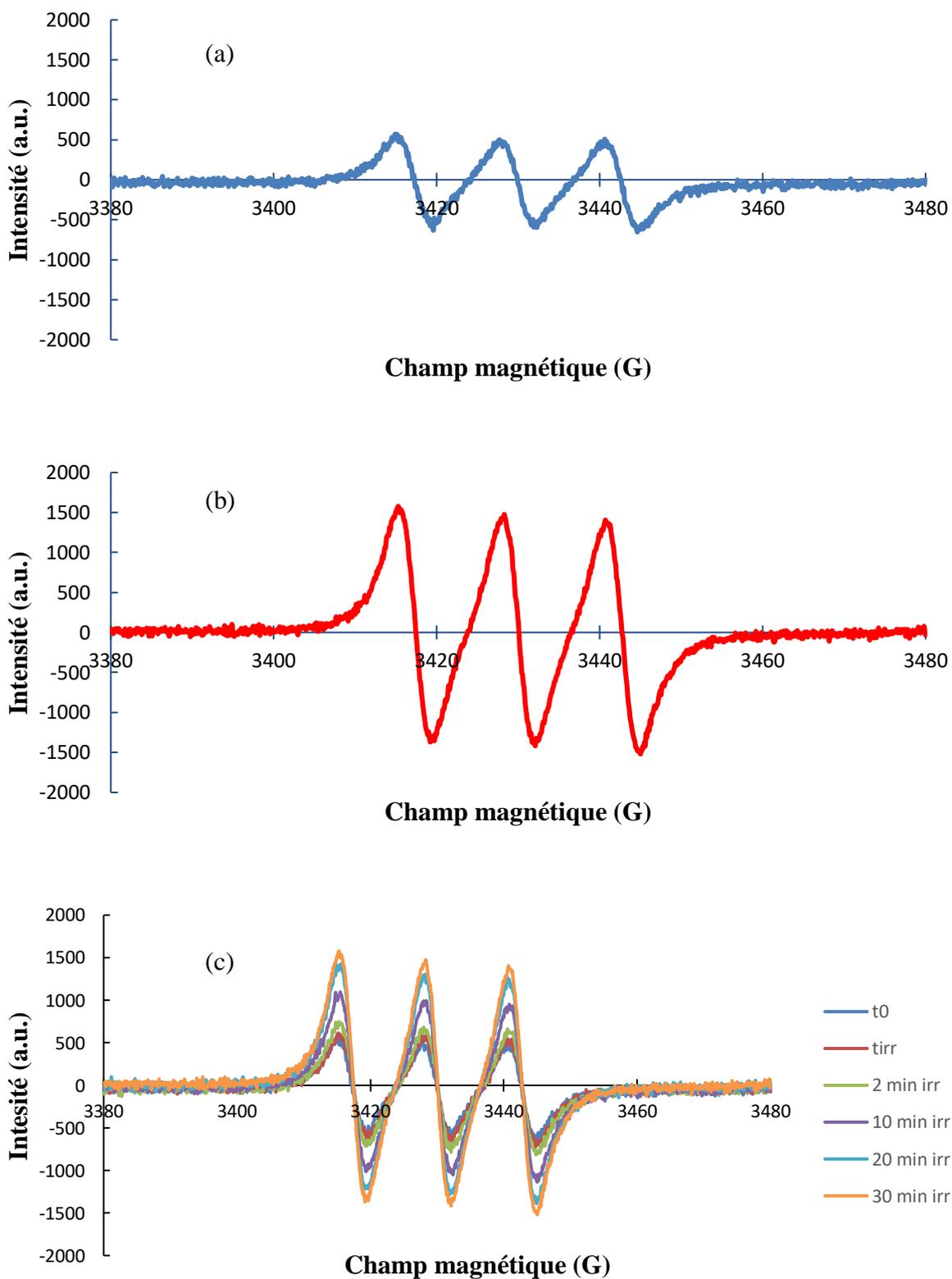


Figure 23: Spectres RPE obtenu pour le complexe $[\text{RuLN5NO}](\text{PF}_6)_3$ dans l'acétonitrile (a) sans irradiation, (b) sous irradiation et (c) l'évolution du signal au cours de l'irradiation.

Sans irradiation, un faible signal est observé. La préparation des réactifs pour l'expérience a été réalisée dans l'obscurité pour éviter au maximum l'interaction des composés avec celle-ci, mais il est difficile de se prémunir totalement des effets de la lumière en préparant l'expérience, ce qui peut expliquer le faible signal observé avant irradiation. Sous irradiation, le triplet observé confirme bien la formation de l'adduit [Fe(MGD)₂(NO[•])] par piégeage de NO[•] avec [Fe(MGD)₂]. A ce triplet sont associés un facteur de Landé g= 2,040 et une constante hyperfine de couplage a_N= 1,21*10⁻³ cm⁻¹. Ces résultats se trouvent dans la gamme de ce qui est publié dans la littérature^{47,48}.

IX. Conclusion

Au cours de ce chapitre et dans un premier temps nous avons présenté la synthèse d'un ligand pentadentate. L'idée reposait sur la potentialité de ce ligand à bien encager et fixer l'élément de ruthénium dans le complexe résultant.

L'emploi des séquences réactionnelles bien sélectionnées nous a permis d'atteindre le composé cible LN₅H₂Cl₂ : (2,6-bis {(pyridi-2-ylméthyl) (chlorure)amino} méthyl} pyridine) comme nouveau ligand. Des essais d'évaporation lente dans différents solvants nous ont permis d'obtenir des monocristaux du ligand et de réaliser leur étude structurale. Ensuite, nous avons converti ce composé en complexe de ruthénium à ligand nitrosyle [RuLN₅(NO)](PF₆)₃. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à l'étude photophysique du complexe de ruthénium obtenu. La spectroscopie infrarouge a montré la présence d'une bande ν_{NO} à une fréquence 1888 cm⁻¹ confirmant l'état [Ru^{II}-NO] du complexe. Une libération efficace de NO[•] a été observée avec un rendement quantique de NO[•] (Φ_{NO}) jusqu'à 0,043 par irradiation avec de la lumière UV à λ = 365 nm. Un point important concernant la photolibération de NO[•] a été détecté par spectroscopie RPE, nous avons observé un signal triplet caractéristique du complexe [Fe^{II}(MGD)₂(NO[•])]. En fin, il reste important de réaliser des tests *in vitro* de cytotoxicité et de photocytotoxicité du complexe de ruthénium obtenu vis-à-vis des cellules cancéreuses⁴⁹.

Références :

- (1) Cormary, B.; Ladeira, S.; Jacob, K.; Lacroix, P. G.; Woike, T.; Schaniel, D.; Malfant, I. Structural Influence on the Photochromic Response of a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes. *Inorg. Chem.***2012**, *51* (14), 7492–7501. <https://doi.org/10.1021/ic202702r>.
- (2) Cormary, B. Photocommutation à l'état solide dans les complexes de ruthénium à ligand nitrosyle. Vers la réalisation de matériaux composites photochromes. Thèse de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2009**.
- (3) Rose, M. J.; Mascharak, P. K. Photoactive Ruthenium Nitrosyls: Effects of Light and Potential Application as NO Donors. *Coord. Chem. Rev.***2008**, *252* (18–20), 2093–2114. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.11.011>.
- (4) Chiarelli, F.; Cipollone, F.; Romano, F.; Tumini, S.; Costantini, F.; di Ricco, L.; Pomilio, M.; Pierdomenico, S. D.; Marini, M.; Cuccurullo, F.; Mezzetti, A. Increased Circulating Nitric Oxide in Young Patients with Type 1 Diabetes and Persistent Microalbuminuria: Relation to Glomerular Hyperfiltration. *Diabetes***2000**, *49* (7), 1258–1263. <https://doi.org/10.2337/diabetes.49.7.1258>.
- (5) Russo, P. A. J.; Halliday, G. M. Inhibition of Nitric Oxide and Reactive Oxygen Species Production Improves the Ability of a Sunscreen to Protect from Sunburn, Immunosuppression and Photocarcinogenesis: NO and ROS Inhibition in Sunscreen Photoprotection. *Brit. J. Derm.***2006**, *155* (2), 408–415. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.2006.07339.x>.
- (6) Vannacci, A.; Ravaldi, C.; Giannini, L.; Rotella, C. M.; Masini, E.; Faravelli, C.; Ricca, V. Increased Nitric Oxide Production in Eating Disorders. *Neuro. Let.***2006**, *399* (3), 230–233. <https://doi.org/10.1016/j.neulet.2006.01.060>.
- (7) Sharma, S.; Sharma, M.; Roy, S.; Kumar, P.; Bose, M. *Mycobacterium Tuberculosis* Induces High Production of Nitric Oxide in Coordination with Production of Tumour Necrosis Factor- α in Patients with Fresh Active Tuberculosis but Not in MDR Tuberculosis. *Immunol Cell Biol***2004**, *82* (4), 377–382. <https://doi.org/10.1111/j.0818-9641.2004.01245.x>.
- (8) Bernstein, H.-G.; Bogerts, B.; Keilhoff, G. The Many Faces of Nitric Oxide in Schizophrenia. A Review. *Schi. Res.***2005**, *78* (1), 69–86. <https://doi.org/10.1016/j.schres.2005.05.019>.

- (9) Vincent, S. R. Nitric Oxide Neurons and Neurotransmission. *Progress in Neurobiology* **2010**, *90* (2), 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.pneurobio.2009.10.007>.
- (10) Bogdan, C. Nitric Oxide and the Immune Response. *Nat Immunol* **2001**, *2* (10), 907–916. <https://doi.org/10.1038/ni1001-907>.
- (11) Ridder, M. D.; Esch, G. V.; Engels, B.; Verovski, V.; Storme, G. Hypoxic Tumor Cell Radiosensitization: Role of the INOS/NO Pathway. *Bull Cancer* **2008**, *95* (3), 282–91. <https://doi.10.1684/bdc.2008.0592>.
- (12) Korde Choudhari, S.; Chaudhary, M.; Bagde, S.; Gadbail, A. R.; Joshi, V. Nitric Oxide and Cancer: A Review. *World J Surg Onc* **2013**, *11* (1), 118. <https://doi.org/10.1186/1477-7819-11-118>.
- (13) Newkome, G. R.; Gupta, V. K.; Fronczek, F. R.; Pappalardo, S. Multidentate Ligands Containing 2,2'-Bipyridine and/or Pyridine Moieties: Structural Aspects of Their Octahedral and Pentagonal-Bipyramidal Complexes. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (16), 2400–2408. <https://doi.org/10.1021/ic00184a009>.
- (14) Darbre, T.; Dubs, C.; Rusanov, E.; Stoeckli-Evans, H. Syntheses of Zinc Complexes with Multidentate Nitrogen Ligands: New Catalysts for Aldol Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002* (12), 3284–3291. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200212\)2002:12<3284::AID-EJIC3284>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200212)2002:12<3284::AID-EJIC3284>3.0.CO;2-6).
- (15) Dennis, M. L.; Lee, M. D.; Harjani, J. R.; Ahmed, M.; DeBono, A. J.; Pitcher, N. P.; Wang, Z.-C.; Chhabra, S.; Barlow, N.; Rahmani, R.; Cleary, B.; Dolezal, O.; Hattarki, M.; Aurelio, L.; Shonberg, J.; Graham, B.; Peat, T. S.; Baell, J. B.; Swarbrick, J. D. 8-Mercaptoguanine Derivatives as Inhibitors of Dihydropteroate Synthase. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (8), 1922–1930. <https://doi.org/10.1002/chem.201704730>.
- (16) Scozzafava, A.; Owa, T.; Mastrolorenzo, A.; Supuran, C. Anticancer and Antiviral Sulfonamides. *CMC.* **2003**, *10* (11), 925–953. <https://doi.org/10.2174/0929867033457647>.
- (17) De Luca, L.; Giacomelli, G. An Easy Microwave-Assisted Synthesis of Sulfonamides Directly from Sulfonic Acids. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (10), 3967–3969. <https://doi.org/10.1021/jo800424g>.
- (18) Duran, M. L.; Garcia-Vazquez, J. A.; Gomez, C.; Sousa-Pedrares, A.; Romero, J.; Sousa, A. Electrochemical Synthesis of Cobalt Complexes with 4-Methyl-N-(2-Pyridylmethyl)Benzenesulfonamide (HL) Crystal Structures of HL, [Co^{II}L₂] and [Co^{III}L₂L^o] [L^o = {HNC(CH₃)₂C(CN)}]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *7*, 2348–2354. [https://doi:10.1002/1099-0682\(200209\)2002:9<2348::AID-EJIC2348>3.0.CO;2-#](https://doi:10.1002/1099-0682(200209)2002:9<2348::AID-EJIC2348>3.0.CO;2-#).

- (19) Gunnlaugsson, T.; Stomeo, F. Recent Advances in the Formation of Luminescent Lanthanide Architectures and Self-Assemblies from Structurally Defined Ligands. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5* (13), 1999. <https://doi.org/10.1039/b700232g>.
- (20) Grau, M.; Rigodanza, F.; White, A. J. P.; Sorarù, A.; Carraro, M.; Bonchio, M.; Britovsek, G. J. P. Ligand Tuning of Single-Site Manganese-Based Catalytic Antioxidants with Dual Superoxide Dismutase and Catalase Activity. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (35), 4607–4609. <https://doi.org/10.1039/C4CC00758A>.
- (21) Costa, J.; Delgado, R.; Drew, M. G. B.; Félix, V. Methyl Pyridine Derivatives of 14-Membered Tetraaza Macrocycles. A New Host with High Selectivity for Cadmium †. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *24*, 4331–4339. <https://doi.org/10.1039/a907512g>.
- (22) Chichak, K. S.; Cantrill, S. J.; Pease, A. R.; Chiu, S.-H.; Cave, G. W. V.; Atwood, J. L.; Stoddart, J. F. Molecular Borromean Rings. *Science* **2004**, *304* (5675), 1308–1312. <https://doi.org/10.1126/science.1096914>.
- (23) Callan, J. F.; de Silva, A. P.; Magri, D. C. Luminescent Sensors and Switches in the Early 21st Century. *Tetrahedron* **2005**, *61* (36), 8551–8588. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.05.043>.
- (24) Quinlan, E.; Matthews, S. E.; Gunnlaugsson, T. Colorimetric Recognition of Anions Using Preorganized Tetra-Amidourea Derived Calix[4]Arene Sensors. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (20), 7497–7503. <https://doi.org/10.1021/jo070439a>.
- (25) Parker, D.; Dickins, R. S.; Puschmann, H.; Crossland, C.; Howard, J. A. K. Being Excited by Lanthanide Coordination Complexes: Aqua Species, Chirality, Excited-State Chemistry, and Exchange Dynamics. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (6), 1977–2010. <https://doi.org/10.1021/cr010452+>.
- (26) Serreli, V.; Lee, C.-F.; Kay, E. R.; Leigh, D. A. A Molecular Information Ratchet. *Nature* **2007**, *445* (7127), 523–527. <https://doi.org/10.1038/nature05452>.
- (27) Deslandes, S.; Galaup, C.; Poole, R.; Mestre-Voegtlé, B.; Soldevila, S.; Leygue, N.; Bazin, H.; Lamarque, L.; Picard, C. Synthesis and Optical Properties of Macrocyclic Lanthanide(III) Chelates as New Reagents for Luminescent Biolabeling. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (42), 8509. <https://doi.org/10.1039/c2ob26311d>.
- (28) Gunnlaugsson, T.; Leonard, J. P.; Murray, N. S. Highly Selective Colorimetric Naked-Eye Cu(II) Detection Using an Azobenzene Chemosensor. *Org. Lett.* **2004**, *6* (10), 1557–1560. <https://doi.org/10.1021/ol0498951>.
- (29) Nolan, C.; Gunnlaugsson, T. Improved Synthesis of a C₃-Symmetrical Pyridinophane. *Tetra. Let.* **2008**, *49* (12), 1993–1996. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.01.077>.

- (30) Ghosh, K.; Eroy-Reveles, A. A.; Avila, B.; Holman, T. R.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. Reactions of NO with Mn(II) and Mn(III) Centers Coordinated to Carboxamido Nitrogen: Synthesis of a Manganese Nitrosyl with Photolabile NO. *Inorg. Chem.***2004**, *43* (9), 2988–2997. <https://doi.org/10.1021/ic030331n>.
- (31) Patra, A. K.; Afshar, R.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. The First Non-Heme Iron(III) Complex with a Ligated Carboxamido Group That Exhibits Photolability of a Bound NO Ligand. *Angew. Chem.* **2002**, *114* (14), 2622–2625. [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20020715\)114:14<2622::AID-ANGE2622>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20020715)114:14<2622::AID-ANGE2622>3.0.CO;2-1).
- (32) Patra, A. K.; Mascharak, P. K. A Ruthenium Nitrosyl That Rapidly Delivers NO to Proteins in Aqueous Solution upon Short Exposure to UV Light. *Inorg. Chem.***2003**, *42* (23), 7363–7365. <https://doi.org/10.1021/ic030110h>.
- (33) Amabilino, S.; Tasse, M.; Lacroix, P. G.; Mallet-Ladeira, S.; Pimienta, V.; Akl, J.; Sasaki, I.; Malfant, I. Photorelease of Nitric Oxide (NO) on Ruthenium Nitrosyl Complexes with Phenyl Substituted Terpyridines. *New J. Chem.***2017**, *41* (15), 7371–7383. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00866J>.
- (34) Patra, A. K.; Rose, M. J.; Murphy, K. A.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. Photolabile Ruthenium Nitrosyls with Planar Dicarboxamide Tetradentate N₄ Ligands: Effects of In-Plane and Axial Ligand Strength on NO Release. *Inorg. Chem.***2004**, *43* (14), 4487–4495. <https://doi.org/10.1021/ic040030t>.
- (35) Tasse, M.; Lacroix, P. G.; Mallet-Ladeira, S.; Pimienta, V.; Akl, J.; Sasaki, I.; Malfant, I. Photorelease of Nitric Oxide (NO) on Ruthenium Nitrosyl Complexes with Phenyl Substituted Terpyridines. *New J. Chem.***2017**, *41* (15), 7371–7383. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00866J>.
- (36) Sasaki, I.; Amabilino, S.; Mallet-Ladeira, S.; Tassé, M.; Sournia-Saquet, A.; Lacroix, P. G.; Malfant, I. Further Studies on the Photoreactivities of Ruthenium–Nitrosyl Complexes with Terpyridyl Ligands. *New J. Chem.***2019**, *43* (28), 11241–11250. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02398D>.
- (37) Karidi, K.; Garoufis, A.; Tsipis, A.; Hadjiliadis, N.; den Dulk, H.; Reedijk, J. Synthesis, Characterization, in Vitro Antitumor Activity, DNA-Binding Properties and Electronic Structure (DFT) of the New Complex Cis-(Cl,Cl)[Ru^{II}Cl₂(NO⁺)(Terpy)]Cl. *Dalton Trans.***2005**, *7*, 1176. <https://doi.org/10.1039/b418838a>.
- (38) Akl, J.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Mallet-Ladeira, S.; Vicendo, P.; Farfán, N.; Santillan, R. Comparative Photo-Release of Nitric Oxide from Isomers of Substituted Terpyridine nitrosyl ruthenium(II) Complexes: Experimental and

- Computational Investigations. *Dalton Trans.***2014**, 43 (33), 12721–12733. <https://doi.org/10.1039/C4DT00974F>.
- (39) Works, C. F.; Jocher, C. J.; Bart, G. D.; Bu, X.; Ford, P. C. Photochemical Nitric Oxide Precursors: Synthesis, Photochemistry, and Ligand Substitution Kinetics of Ruthenium Salen Nitrosyl and Ruthenium Salophen Nitrosyl Complexes. *Inorg. Chem.***2002**, 41 (14), 3728–3739. <https://doi.org/10.1021/ic020248k>.
- (40) Hirano, T.; Ueda, K.; Mukaida, M.; Nagao, H.; Oi, T. Reactions of [RuCl₂(NO)(Terpy)]⁺ (Terpy = 2,2': 6',2''-Terpyridine) with Mono Anions Such as NO₂⁻, Br⁻ and N₃⁻, and Structural Studies on Terpyridine ruthenium Having a Nitrosyl Ligand. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.***2001**, 16, 2341–2345. <https://doi.org/10.1039/b101546j>.
- (41) Enriquez-Cabrera, A.; Sasaki, I.; Bukhanko, V.; Tassé, M.; Mallet-Ladeira, S.; Lacroix, P. G.; Barba-Barba, R. M.; Ramos-Ortiz, G.; Farfán, N.; Voitenko, Z.; Malfant, I. Replacing Two Chlorido Ligands by a Bipyridine Ligand in Ruthenium Nitrosyl Complexes with NO-Release Capabilities: A Comparative Study. *Eur. J. Inorg. Chem.***2017**, 2017 (11), 1446–1456. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601387>.
- (42) Enriquez-Cabrera, A.; Lacroix, P. G.; Sasaki, I.; Mallet-Ladeira, S.; Farfán, N.; Barba-Barba, R. M.; Ramos-Ortiz, G.; Malfant, I. Comparison of Carbazole and Fluorene Donating Effects on the Two-Photon Absorption and Nitric Oxide Photorelease Capabilities of a Ruthenium–Nitrosyl Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.***2018**, 2018 (3–4), 531–543. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700895>.
- (43) Bukhanko, V.; Lacroix, P. G.; Sasaki, I.; Tassé, M.; Mallet-Ladeira, S.; Voitenko, Z.; Malfant, I. Mechanism and Oxidation State Involved in the Nitric Oxide (NO) Photorelease in a Terpyridine-Bipyridine-Based Ruthenium Nitrosyl Complex. *Inorganica Chimica Acta***2018**, 482, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.05.038>.
- (44) Pimienta, V.; Frouté, C.; Deniel, M. H.; Lavabre, D.; Guglielmetti, R.; Micheau, J. C. Kinetic Modelling of the Photochromism and Photodegradation of a Spiro[Indoline-Naphthoxazine]. *J. Photochem. Photobiol. A.***1999**, 122 (3), 199–204. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(99\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(99)00023-4).
- (45) Programme de Simulation et d'ajustement :
http://cinet.chim.pagespersoorange.fr/tele_sa/presentation_Sa.html.

- (46) Roose, M.; Tassé, M.; Lacroix, P. G.; Malfant, I. Nitric Oxide (NO) Photo-Release in a Series of Ruthenium–Nitrosyl Complexes: New Experimental Insights in the Search for a Comprehensive Mechanism. *New J. Chem.* **2019**, *43* (2), 755–767. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03907K>.
- (47) Liu, J.; Duan, Q.; Wang, J.; Song, Z.; Qiao, X.; Wang, H. Photocontrolled Nitric Oxide Release from Two Nitrosylruthenium Isomer Complexes and Their Potential Biomedical Applications. *J. Biomed. Opt.* **2015**, *20* (1), 015004. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.20.1.015004>.
- (48) Gopalakrishnan, B.; Nash, K. M.; Velayutham, M.; Villamena, F. A. Detection of Nitric Oxide and Superoxide Radical Anion by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy from Cells Using Spin Traps. *JoVE* **2012**, *66*, 2810. <https://doi.org/10.3791/2810>.
- (49) Bocé, M.; Tassé, M.; Mallet-Ladeira, S.; Pillet, F.; Da Silva, C.; Vicendo, P.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Rols, M.-P. Effect of Trans(NO, OH)-[RuFT(Cl)(OH)NO](PF₆) Ruthenium Nitrosyl Complex on Methicillin-Resistant *Staphylococcus Epidermidis*. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 4867. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41222-0>.

Conclusions

Conclusion générale

Les recherches menées dans ce travail portent sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux composés de coordination à propriétés magnétiques et/ou thérapeutiques en utilisant des stratégies synthétiques de chimie de coordination. L'un des objectifs principaux de ce travail était d'élaborer des réseaux ou des complexes de coordination fonctionnels hybrides organiques/inorganiques par association d'ions métalliques tels que les ions Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Ru^{2+} avec les ligands organiques polydentates et les anions azoture et/ou dicyanamide comme coligands pontant.

Comme nous l'avons vu, la chimie de coordination permet d'obtenir un ensemble de composés de coordination fonctionnels avec des structures variées et des propriétés intéressantes. Cette diversité structurale est le résultat de la sélection des ions métalliques, des entités organiques et des différentes voies de synthèse employées. En effet, pour obtenir nos composés cibles, différentes méthodes de complexation ont été employées, telles que la méthode solvothermique, hydrothermale et la diffusion lente.

Dans ce contexte, il convient de rappeler que de nombreuses structures hybrides à base de métaux de transition ont été élucidées et leurs propriétés magnétiques et /ou thérapeutiques ont été dévoilées, notamment pour les complexes à base de sels de Co(II) , Fe(II) , Cu(II) , Ni(II) , Mn(II) et Ru(II) .

Le premier composé obtenu est de formule générale $[\text{M}(\text{N}_3)_2(\text{dmbpy})]$ dans laquelle $\text{dmbpy} = 5,5'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine, et $\text{M} = \text{Mn(II)}$ (1) ou Co(II) (2). Les structures générées de ces deux nouveaux matériaux se présentent en chaîne polymériques linéaires similaires qui se développent en zig-zag, dans lesquelles les anions azotures assurent des doubles ponts alternés de type EE et EO. Les caractérisations magnétiques à très basses températures (2K), ont permis de mettre en évidence l'existence d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques intra-chaîne.

Le deuxième composé étudié est le catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$ avec $\text{tpa} = \text{tris}(2\text{-pyridyl})\text{amine}$. La structure a montré que le complexe forme un polymère de coordination unidimensionnel sous la forme d'une chaîne de cycles à 4 et 8 chaînons, tandis que l'analyse de surface de Hirshfeld a corroboré des interactions anion azoture $\cdots\pi(\text{pyridiyle})$ au sein de la chaîne polymérique, ainsi que des interactions $\text{C-H}\cdots\text{N}$ dans la catena- $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_4(\text{tpa})]$.

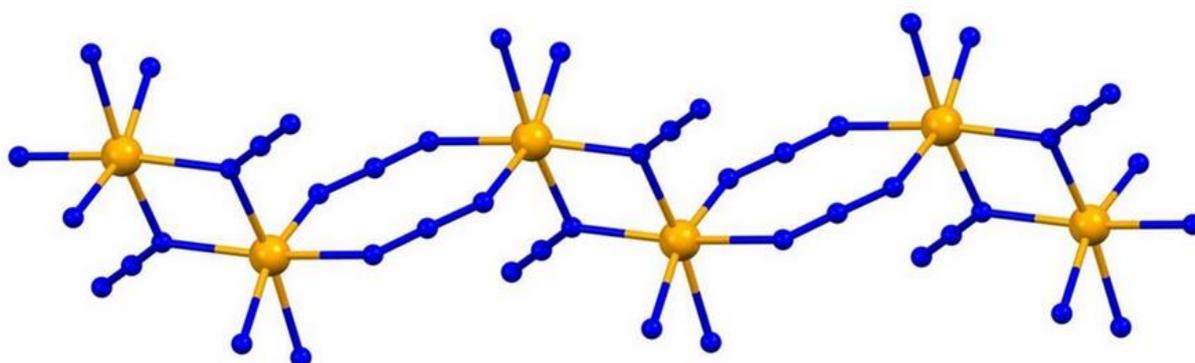
Conclusions

Le troisièmecomplexe caractérisé par diffraction des rayons X est le $[M(2\text{-Mebzim})_2(\text{dca})_2]_n$ avec 2-Mebzim = 2-méthylbenzimidazole et $M = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$. Ces composés cristallisent dans des groupes d'espace différents, ils présentent la même topologie structurale et génèrent des réseaux bidimensionnelles en feuillets qui par des interactions de type hydrogène donnent lieu à des polymères de coordination supramoléculaires tridimensionnelles.

Le quatrième complexe à base de ruthénium $[\text{RuNOLN5}](\text{PF}_6)_3$, à visée thérapeutique, est obtenu à partir du nouveau ligand $(\text{LN}_5\text{H}_2\text{Cl}_2)$. Sa capacité de photolibération de l'oxyde nitrique NO^{\bullet} a été mise en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE) dans l'acétonitrile. Le même photoproduit $[\text{RuLN5}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ a été obtenu après photolyse du complexe $[\text{RuLN5NO}](\text{PF}_6)_3$ dans le même solvant. Le rendement quantique Φ de NO^{\bullet} de ce complexe dans l'acétonitrile a été mesuré à une longueur d'onde d'irradiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

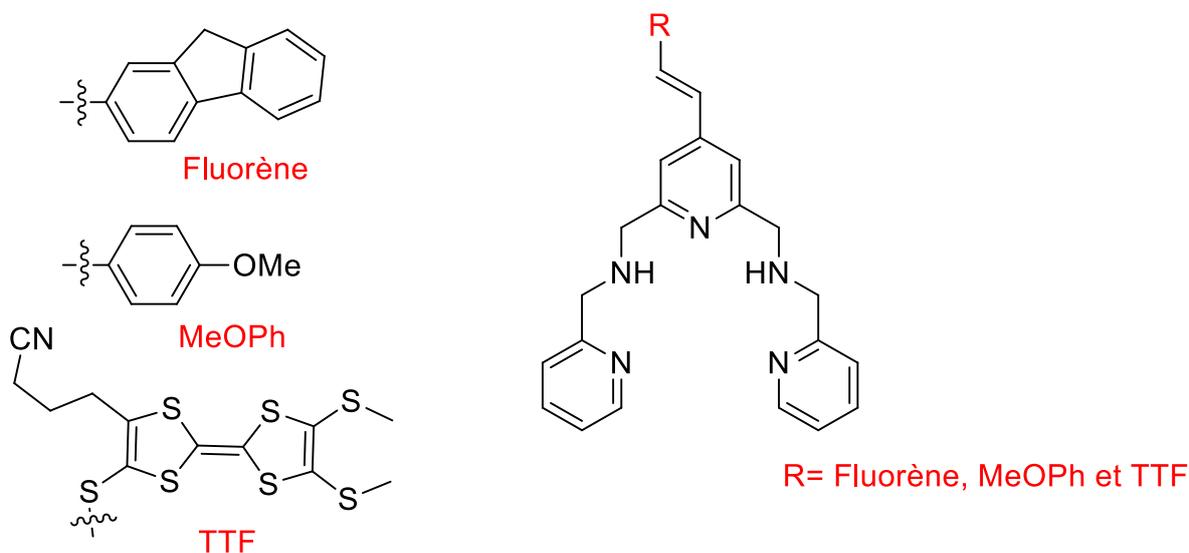
Les perspectives qui découlent de ce travail visent essentiellement à élargir le nombre de production du précurseur d'azide avec d'autres molécules synthétisées d'une part et portent d'autre part sur la recherche d'autres conditions de synthèse de ces matériaux pour permettre l'accès davantage à de monocristaux de qualité.

Dans cette optique nous envisageons tout d'abord de refaire les essais de complexation à travers des méthodes de synthèse organométalliques en particulier (évaporation lente et diffusion lente,...) avec les sels de fer $\text{Fe}(\text{II})$, afin d'obtenir des cristaux dont la qualité permettra, via une étude structurale, de mieux comprendre les résultats des mesures magnétiques de ces systèmes.



Conclusions

Dans le cadre de l'étude de la photoréactivité des complexes de ruthénium nitrosyle à ligand polypyridyle qui ont donné des résultats spectaculaires, et après avoir étudié l'effet de groupements donneurs sur une bipyridine¹ ou une terpyridine² dans l'équipe d'Isabelle Malfant au LCC, il serait intéressant d'envisager la fonctionnalisation de notre ligand pentadente (LN5). On pourrait alors imaginer la synthèse de complexes de type $[\text{Ru}(\text{R-LN5})(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ où le ligand R-LN5 serait substitué par des groupements fluorènes³, méthoxyphényles⁴ ou TTF⁵.



Une étude a récemment débuté sur l'utilisation de ce type de ligands multidentés dans l'équipe d'Isabelle Malfant au LCC. La fonctionnalisation des différents ligands pentadentes peut être envisagée afin d'augmenter le rendement quantique de libération de NO^* , et aussi pour favoriser les propriétés d'absorption à deux photons de ces systèmes⁶. Le dernier volet du complément de ce travail s'articulera aussi sur des tests *in vitro* de cytotoxicité et de photocytotoxicité du complexe de ruthénium obtenus vis-à-vis des cellules cancéreuses ou des bactéries.

Références :

- (1) Roose, M.; Tassé, M.; Lacroix, P. G.; Malfant, I. Nitric Oxide (NO) Photo-Release in a Series of Ruthenium–Nitrosyl Complexes: New Experimental Insights in the Search for a Comprehensive Mechanism. *New J. Chem.***2019**, *43* (2), 755–767. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03907K>.
- (2) Bocé, M.; Tassé, M.; Mallet-Ladeira, S.; Pillet, F.; Da Silva, C.; Vicendo, P.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Rols, M.-P. Effect of Trans(NO, OH)-[RuFT(Cl)(OH)NO](PF₆) Ruthenium Nitrosyl Complex on Methicillin-Resistant Staphylococcus Epidermidis. *Sci Rep***2019**, *9* (1), 4867. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41222-0>.
- (3) Akl, J.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Mallet-Ladeira, S.; Vicendo, P.; Farfán, N.; Santillan, R. Comparative Photo-Release of Nitric Oxide from Isomers of Substituted Terpyridinenitrosylruthenium(II) Complexes: Experimental and Computational Investigations. *Dalton Trans.***2014**, *43* (33), 12721–12733. <https://doi.org/10.1039/C4DT00974F>.
- (4) Amabilino, S.; Tasse, M.; Lacroix, P. G.; Mallet-Ladeira, S.; Pimienta, V.; Akl, J.; Sasaki, I.; Malfant, I. Photorelease of Nitric Oxide (NO) on Ruthenium Nitrosyl Complexes with Phenyl Substituted Terpyridines. *New J. Chem.***2017**, *41* (15), 7371–7383. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00866J>.
- (5) Kaboub, L.; Gouasmia, A.-K.; Legros, J.-P.; Harte, E.; Coulon, C.; Fabre, J. M. Copper(II) Complexes Containing Tetrathiafulvalene Substituted by a Bipyridine Ligand: Synthesis, X-Ray Diffraction and EPR Characterizations. *Syn. Met.***2009**, *159* (19–20), 2075–2080. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.029>.
- (6) Wong, E.; Jeck, J.; Grau, M.; White, A. J. P.; Britovsek, G. J. P. A Strong-Field Pentadentate Ligand in Iron-Based Alkane Oxidation Catalysis and Implications for Iron(IV) Oxo Intermediates. *Catal. Sci. Technol.***2013**, *3* (4), 1116. <https://doi.org/10.1039/c3cy20823k>.

Annexes

Annexe I : Techniques de caractérisation

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des composés obtenus (C,H et N) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur Perkin-Elmer 2400 série II CHN

Spectroscopie Infrarouge

Les analyses infrarouges ont été réalisées par IR ATR (Attenuated Total Reflectance), sur cristal de diamant, sur le Spectromètre Perkin Elmer FT-IR/FIR Frontier.

Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visibles des produits sont enregistrés à température ambiante dans l'acétonitrile, avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis.

Diffraction de rayons X sur poudre

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D-5000 fonctionnant en mode pas à pas avec une taille de pas de $0,02^\circ$ en θ et un temps fixe de 10 s à 40 kV, 30 mA pour Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Diffraction de rayons X sur monocristal

Les études par diffraction des rayons X sur monocristaux ont été réalisées au LCC en France sur un diffractomètre Bruker Kappa Apex II équipé d'une microsource de 30 W refroidie à l'air, de radiation MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Résonance Magnétique Nucléaire 1H

Le spectre RMN (^1H) a été réalisé dans les solvants deutérés suivants: CDCl_3 (7,26 ppm), CD_3CN (1,94 ppm). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm), et les constantes de couplages $^n\text{J}_{\text{ab}}$ sont données en Hertz (Hz). Les spectres ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance 400 (400 MHz) au LCC en France.

Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les expériences RPE ont été menées au LCC avec un spectromètre Bruker Eleksys E500 en bande X, et une cavité haute sensibilité 4122SHQE. L'irradiation est réalisée avec une lampe à mercure de type Oriol 250W (Palaiseau, France) et un filtre $\lambda > 400$ nm Oriol WG 400 UV (Palaiseau, France) et est délivrée par fibre optique.

Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique en courant continu et alternatif en fonction de la température ont été effectuées sur des échantillons en poudre, retenus dans de l'eicosane pour éviter le couple, sur un Quantum Design MPMS-7 SQUID et un magnétomètre PPMS équipés d'aimants de 7,0 T et 9,0 T, respectivement, fonctionnant dans la plage de 2,0 -300 K.

Irradiation monophotonique

L'irradiation des composés et le suivi par spectroscopie d'absorption UV-Visible ont été réalisées au LCC en France. Une cuve en quartz de 1 cm de large, transparente sur 4 faces, de type Hellma Analytics 119F-10-40 a été utilisée. Un bain thermostaté permet de maintenir la température à 25°C durant l'irradiation. L'irradiation est effectuée au moyen de LEDs (WLS-22-A Mightex) de longueurs d'onde monochromatiques (365, 420 nm); ou d'une lampe à xénon XBO (Osram) 150W avec un filtre approprié (365 nm, 405 nm, 436 nm) (Andover Corporation, bande passante de 10 nm). La lumière est émise via une fibre optique disposée sur le côté de la cuve. Le spectrophotomètre utilisé est de type Hewlett Packard 8452A Diode Array, et le traitement des données est fait avec le logiciel Olis Spectral Works.

Annexe II : Partie Expérimentale

Chapitre II : Synthèse, caractérisation structurelles et propriétés magnétiques des complexes $[M(N_3)_2(dmbpy)]$ ($M = Mn^{II}$ (1) et Co^{II} (2))

Synthèse du composé catena-poly- $[Mn(N_3)_2(dmbpy)]$ (1)

Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit le dmbpy (37 mg, 0,2 mmol), NaN_3 (26 mg, 0,4 mmol) et $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (50 mg, 0,2 mmol) dans $H_2O/EtOH$ (3:1 v/v, 20 ml). Le mélange, introduit dans la chemise en téflon, est ensuite agité pendant quelques minutes puis celle-ci est insérée dans le corps en acier afin d'être chauffée dans le four à $130^\circ C$ pendant 2 jours. Après refroidissement à température ambiante et ouverture de la bombe, des cristaux de couleur jaune sont récupérés par filtration. Les cristaux sont lavés avec de l'éther puis séchés à l'air. Rendement = 32 %.

IR: ν (cm^{-1}): 2089 $\nu(N_3^-)$.

Analyse Élémentaire: calculé pour: $C_{12}H_{12}MnN_8$: C, 44.59; H, 3.74; N, 34.67%.
Expérimental: C, 44.45; H, 3.92; N, 34.42%.

Synthèse du composé catena-poly- $[Co(N_3)_2(dmbpy)]$ (2)

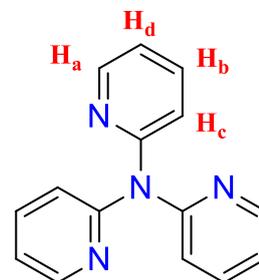
Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit le dmbpy (37 mg, 0,2 mmol), NaN_3 (26 mg, 0,4 mmol) et $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (58 mg, 0,2 mmol) dans $H_2O/EtOH$ (3:1 v/v, 20 ml). Le mélange, introduit dans la chemise, est ensuite agité pendant quelques minutes puis celle-ci est insérée dans le corps en acier afin d'être chauffée dans le four à $130^\circ C$ pendant 2 jours. Après refroidissement à température ambiante et ouverture de la bombe, des cristaux de couleur rose sont récupérés par filtration. Les cristaux sont lavés avec de l'éther puis séchés à l'air. Rendement = 40 %.

IR: ν (cm^{-1}): 2085 $\nu(N_3^-)$.

Analyse Élémentaire: calculé pour: $C_{12}H_{12}CoN_8$: C, 44.05; H, 3.70; N, 34.24%.
Expérimental: C, 43.85; H, 3.82; N, 34.63 %.

**Chapitre III : Synthèse et caractérisation structurale de composés catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)]
et [M(2-Mebzim)₂(dca)₂]_n (M = Co^{II} (1), Fe^{II} (2), Cu^{II}(3), Ni^{II} (4))**

Synthèse de tris(2-pyridyl)amine



Ce précurseur organique a été synthétisé suivant le protocole proposé par Wenyu et al¹. Dans un ballon de 100 mL, on introduit à température ambiante et sous agitation magnétique, 4,00 g (0,023 mol) de 2,2'-dipyridylamine, 5,54 g (0,035 mol) de 2-bromopyridine, 2,08 g (0,037 mol) d'hydroxyde de potassium et 120 mg de sulfate de cuivre (catalyseur). Le mélange est chauffé à 180°C (reflux) pendant 6 heures. La réaction est suivie par CCM. Après refroidissement à température ambiante, un mélange de dichlorométhane/eau est ajouté pour dissoudre les solides. Après séparation, la phase organique est lavée à l'eau distillée jusqu'à pH = 7. La phase organique est séchée par Na₂SO₄. Ensuite le produit est isolé à l'aide d'une colonne chromatographique avec de l'éthanol comme éluant. Des cristaux incolores de tris(2-pyridyl)amine ont été obtenus avec un rendement de 48%.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 8.43 (d, 1H, H_a, ³J = 5.1 Hz), 7.68 (dd, 1H, H_b, ³J_{HH} = 7.5 Hz), 7.11 (d, 1H, H_c, ³J_{HH} = 6.9 Hz), 7.08 (dd, 1H, H_d, ³J_{HH} = 5.1 Hz).

Synthèse du composé catena-[Cu₂(N₃)₄(tpa)]

Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit tris(2-pyridyl)amine (tpa) (25 mg, 0,1 mmol), NaN₃ (26 mg, 0,4 mmol) et Cu(NO₃)₂.6H₂O (58 mg, 0,2 mmol) dans du H₂O/MeOH (3:1 v/v, 20 mL). Le mélange, contenu dans cette chemise en téflon, est ensuite agité pendant quelques minutes puis celle-ci est insérée dans le corps en acier afin d'être chauffé à 180 °C pendant 48 heures dans le four. Après refroidissement à température ambiante et ouverture de la bombe, un filtrat vert est obtenu. Après évaporation lente à température ambiante de ce filtrat, des cristaux verts sont récupérés par filtration. Les cristaux sont lavés avec de méthanol puis séchés à l'air. Rendement = 41 %.

IR:ν (cm⁻¹): 2082 ν(N₃⁻).

Analyse Élémentaire: calculé pour: C₁₅H₁₂Cu₂N₁₆: C, 33.15; H, 2.23; N, 41.23%.
Expérimental: C, 33.03; H, 1.98; N, 41.48 %.

Synthèse des composés $[M(2\text{-MeBzIm})_2(\text{dca})_2]_n$ ($M = \text{Co}^{\text{II}}$ (1), Fe^{II} (2), Cu^{II} (3) et Ni^{II} (4))**Catena- $[\text{Co}(2\text{-MeBzIm})_2(\text{dca})_2]_n$ (1)**

Deux équivalents du ligand 2-méthylbenzimidazole (2-MeBzIm) (26 mg, 0,2 mmol) et un équivalent du sulfate de cobalt (II) hexahydrate $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (27 mg, 0,1 mmol), est introduits dans 2 mL d'acétonitrile. La solution est maintenue sous agitation pendant quelques minutes. La solution est insérée dans un tube à essai en verre. Parallèlement, une solution aqueuse de 2 mL contenant deux équivalents de dicynamide de sodium (Nadca) (18 mg, 0,2 mmol) est préparée. Cette solution est additionnée soigneusement dans le tube sur le dessus de la solution précédente. Ensuite le tube est bien fermé avec un bouchon en plastique ou avec du parafilm. Après plusieurs semaines à température ambiante, des cristaux roses formés en présence de l'ion $\text{Co}(\text{II})$. Ces cristaux sont récupérés par filtration sur papier filtre et ensuite lavés avec l'éthanol puis séchés à l'air. Rendement = 62 %.

IR: ν (cm^{-1}): 2172 vs($\text{C}\equiv\text{N}$).

Analyse Élémentaire: calculé pour: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CoN}_{10}$: C, 52.76; H, 3.54 ; N, 30.76 %
Expérimental: C, 52.11 ; H, 3.62 ; N, 30.93 %

Catena- $[\text{Fe}(2\text{-MeBzIm})_2(\text{dca})_2]_n$ (2) Ce complexe est synthétisé, en utilisant une procédure similaire à celle décrite pour le complexe (1), sauf que $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est remplacé par $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (28 mg, 0,1 mmol). Des cristaux cristallins jaunes de 2 ont été obtenus après 2 semaines (rendement : 55 %).

IR: ν (cm^{-1}) : 2168 vs($\text{C}\equiv\text{N}$).

Analyse Élémentaire: calculé pour: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeN}_{10}$: C, 53.11; H, 3.57 ; N, 30.97 %.
Expérimental : C, 53.06 ; H, 3.63 ; N, 30.98 %.

Catena- $[\text{Cu}(2\text{-MeBzIm})_2(\text{dca})_2]_n$ (3) Le complexe 3 est synthétisé selon une procédure similaire à celle décrite pour (1), mais en utilisant $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (25 mg, 0,1 mmol) au lieu de $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Des cristaux verts ont été obtenus après une semaine (rendement : 75 %).

IR: ν (cm^{-1}) : 2172 vs($\text{C}\equiv\text{N}$).

Analyse Élémentaire: calculé pour: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CuN}_{10}$: C, 52.22; H, 3.51; N, 30.45 %.
Expérimental : C, 52.13 ; H, 3.53 ; N, 30.53 %.

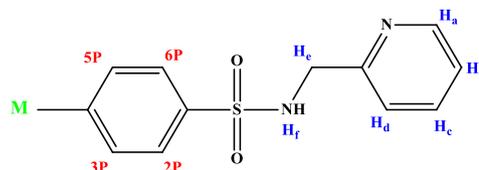
Catena- $[\text{Ni}(2\text{-MeBzIm})_2(\text{dca})_2]_n$ (4) Le complexe est préparé, en utilisant une procédure similaire à celle décrite ci-dessus pour (1), sauf $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (27 mg, 0,1 mmol) est utilisés à la place de $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Des monocristaux bleu clair de (4) ont été obtenus après 10 jours (rendement : 47 %).

IR: ν (cm^{-1}) : 2167 vs($\text{C}\equiv\text{N}$).

Analyse Élémentaire: calculé pour: $C_{20}H_{16}NiN_{10}$: C, 52.78; H, 3.54 ; N, 30.77 %.
Expérimental : C, 52.94 ; H, 3.66; N, 30.48 %.

Chapitre IV: Synthèse et caractérisation de nouveaux complexe de ruthénium à ligand nitrosyle et étude de la photolébiration de NO^{\bullet}

Synthèse de 2-[(Tosylamino) méthyl] pyridine



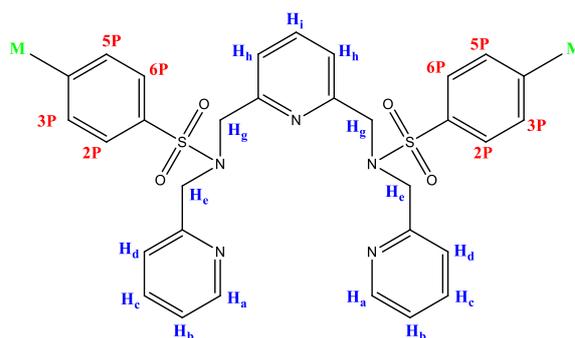
Le composé est synthétisé selon les travaux de Darbre. T et al².

Dans un ballon de 50 ml, le chlorure de tosylo (3,525g, 18 mmol) dissous dans l'éther diéthylique (05 ml) est ajouté à un mélange de 2- (aminométhyl) pyridine (2 g, 18 mmol) et de NaOH (1.08 g, 28 mmol) dans l'eau (10 ml). Le mélange réactionnel biphasique est agité à température ambiante pendant 18 h. L'éther est évaporé et le pH de la phase aqueuse est ajusté à 7 avec une solution de HCl 1M. Le précipité blanc est récupéré par filtration puis lavé à l'eau froide, le produit est recristallisé dans 20 ml d'éthanol pour donner un solide blanc sous forme des cristaux. (2.81g, 60%).

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz):δ (ppm) 2.37 (s, 3H, M); 4.25 (d, 2H, H_e, ³J_{HH}= 5.46 Hz); 6.06 (t, 1H, H_f); 7.13-7.15 (m, 2H, H_d or H_b); 7.15-7.28 (m, 2H, H_{3P} or H_{5P}); 7.62 (ddd, 1H, H_c, ³J_{HH}= 1.68 Hz, ⁴J_{HH}= 2.10 Hz et ⁵J_{HH}= 1.62 Hz); 7.75 (d, 2H, H_{2P} or H_{6P}, ³J_{HH}= 7.53 Hz); 8.45 (d, 1H, H_a, ³J_{HH}= 4.32 Hz).

IR:v (cm⁻¹): 2752 (ν_{alkyle}), 1598, 1441 (ν_{arom}), 1327ν_{as}(SO₂), 1162ν_s (SO₂)

Synthèse de 2,6-Bis{[(pyrid-2-ylméthyl)(tosyl)amino]méthyl}pyridine



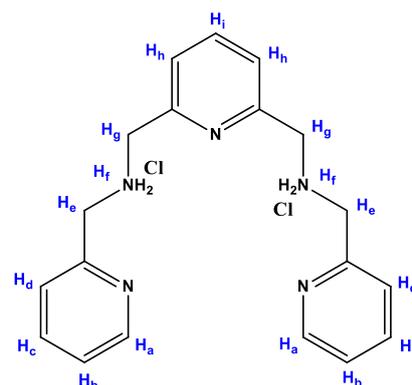
Le composé est synthétisé d'après les travaux de T. Darbre et al².

Dans un ballon de 250 ml, (0.471 g, 1.46 mmol) $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, et (5.86 g, 104 mmol) KOH dissous dans l'eau (20 ml) sont ajoutés à 2-[(tosylamino)méthyl]pyridine (0.59 g, 2.24 mmol) dans le dichlorométhane (60 ml). Le mélange réactionnel est chauffé au reflux, puis (0.3 g, 1.1 mmol) de la 2,6-bis(bromométhyl)pyridine dans du dichlorométhane est ajouté en une fois. La solution jaune est portée au reflux pendant 14 h. Après refroidissement à température ambiante. Les deux phases sont séparées et le dichlorométhane est évaporé pour donner une huile brune. Le brut obtenu est alors purifié par chromatographie sur colonne d'alumine avec un mélange d'éluant (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle) 3: 1) pour donner une huile visqueuse (0,240 g, 66%).

RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 2.41(s, 6H, 2 \times M); 4.39 (s, 4H, 2 \times H_e); 5.52 (s, 4H, 2 \times H_g); 7.07-7.13 (m, 4H, 2 \times H_d+ 2 \times H_b); 7.29 (d, 4H, 2 \times H_{3P}+ 2 \times H_{5P}, $^3J_{\text{HH}}=7.44$ Hz); 7.34 (d, 2H, 2 \times H_h, $^3J_{\text{HH}}=7.40$ Hz); 7.41 (t, 1H, H_i, $^3J_{\text{HH}}=8.04$); 7.55 (ddd, 2H, 2 \times H_c, $^3J_{\text{HH}}=8.36$ Hz et $^4J_{\text{HH}}=4.4$ Hz); 7.67 (d, 4H, 2 \times H_{2P}+ 2 \times H_{6P}, $^3J_{\text{HH}}=8.2$ Hz); 8.36 (d, 2H, 2 \times H_a, $^3J_{\text{HH}}=5.68$ Hz).

IR: ν (cm^{-1}): 2872, 2926 (ν_{alkyle}), 1437, 1494, 1595, 1574 (ν_{arom}), 1337 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1155 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$

Synthèse de 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine



La synthèse de ce composé a été réalisée en reprenant les travaux G. R. Newkome³ et en adaptant un mode opératoire de T. Darbre².

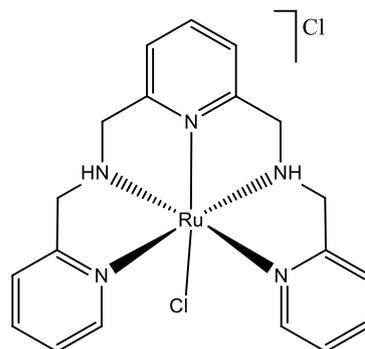
Dans un ballon de 50 ml, (0.24 g, 0.038 mmol) de 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(tosyl)amino]methyl}pyridine est dissous dans 98% de H₂SO₄ (0.3 ml). Le mélange est chauffé à 120°C pendant 3 h. Le liquide est devenu noir. Après refroidissement à température ambiante, la solution est versée dans une solution de saumure (NaCl) / NaOH (5 ml) et le pH de la solution est ajusté à 12 avec une solution de NaOH. La solution aqueuse est extraite avec du dichlorométhane (4*100 ml). La phase organique est séchée avec du MgSO₄, filtrée et le dichlorométhane est évaporé pour donner une huile jaune (0.110 g, 59.50%).

RMN ¹H (CD₃CN, 400 MHz): δ (ppm) 2.40 (bs, 1H, 4 × H_f + 2 × H₂O); 3.88 (s, 4H, 2 × H_e + 2 × H_g); 3.90 (s, 4H, 2 × H_e + 2 × H_g); 7.21 (dd, 2H, 2 × H_b, ³J_{HH}=7.8 Hz et ³J_{HH}=5.1 Hz); 7.26 (d, 2H, 2 × H_d, ³J=7.7 Hz); 7.40 (d, 2H, 2 × H_h, ³J_{HH}=8.1 Hz); 7.68 (t, 1H, H_i, ³J_{HH}=7.7 Hz); 7.71 (dt, 2H, 2 × H_c, ³J_{HH}=7.7 Hz et ⁴J_{HH}=1.8 Hz); 8.51 (d, 2H, 2 × H_a, ³J_{HH}= 4.7 Hz).

IR:v (cm⁻¹): 3360(v_{H₂O}), 1303, 1648, 1592, 3060 (v_{arom}), 1435 v_a(NH₂⁺)

Analyse Élémentaire: calculé pour: C₁₉H₂₃N₅Cl₂•5.05CH₂Cl₂•0.25H₂O : C, 34.98; H, 4.10; N, 8.48%. Expérimental: C, 35.00; H, 4.12; N, 8.445%.

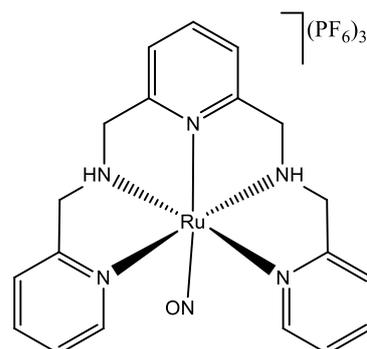
Synthèse du composé [RuLN5Cl]Cl



La synthèse de ce complexe est réalisée en reprenant des protocoles décrits pour d'autres complexes à ligands de terpyridine^{4,5}. Dans un ballon de 100 mL, 2,6-bis{[(pyridi-2 ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine, (420 mg, 1,07 mol) et la triéthylamine (2,237 ml, 0,158 mmol) sont dissous dans un mélange de deux solvants méthanol / chloroforme (25 mL, 4 /1). Le mélange réactionnel est porté au reflux. Ensuite une solution de (222 g, 1,07 mmol) chlorure de ruthénium (III) RuCl₃.xH₂O est alors ajoutée goutte à goutte. Une fois que l'addition est terminée, le mélange réactionnel est maintenu au reflux à 95°C pendant 3h, sous atmosphère inerte. Après filtration à chaud. Le précipité marron est filtré, rincé avec l'eau froide, puis l'éther diéthylique, et séché sous vide (185 mg, 35.23%).

IR: ν (cm⁻¹): 2945, (ν_{alkyle}), 1596, 1478, 1402 (ν_{arom}).

Analyse Élémentaire: calculé pour C₁₉H₂₁N₅RuCl₂•2CHCl₃•0.4C₆H₁₆ClN : C, 35.79; H, 3.77; N, 9.63 %. Expérimental : C, 35.46; H, 4.14; N, 9.75 %.

Synthèse du composé $[\text{RuLN5NO}](\text{PF}_6)_3$ 

Le complexe est synthétisé selon les travaux de l'équipe de Isabelle Malfant et al^{5,6}

A une solution de $[\text{RuLN5Cl}]\text{Cl}$ (170 mg, 0.322 mmol) dans le DMF (15ml) est portée à 80°C à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte. Un bullage de monoxyde d'azote est opéré à travers la solution pendant 3 h. Le bullage est arrêté après observation d'un changement de couleur vers le marron du milieu réactionnel. Le montage est ensuite purgé à l'argon pendant 45 minutes. L'évaporation à sec du milieu réactionnel a permis l'obtention d'un précipité. Pour échanger le contre-ion avec (PF_6^-) , le résidu est solubilisé dans un minimum de DMF et le produit précipite après ajout d'une solution concentrée de NH_4PF_6 . Après filtration et lavage à l'eau froide, un solide marron est récupéré et séché sous vide ($m=143$ mg, Rdt : 50,33%).

IR: ν (cm^{-1}): 1888 $\nu(\text{NO})$, 1431, 1605, 1646 (ν_{arom}), 841 $\nu(\text{PF}_6)$, 558 $\nu(\text{PF}_6)$

Analyse Élémentaire: calculer pour $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{ORuP}_3\text{F}_{18} \cdot 3.2 \text{ C}_3\text{H}_7\text{NO}$: C, 30.69; H, 3.91; N, 11.51 %. Expérimental: C, 29.25; H, 2.07; N, 13.34 %.

Références :

- (1) Yang, W.; Schmider, H.; Wu, Q.; Zhang, Y.; Wang, S. Syntheses, Structures, and Fluxionality of Blue Luminescent Zinc(II) Complexes: $Zn(2,2',2''\text{-tpa})Cl_2$, $Zn(2,2',2''\text{-tpa})_2(O_2CCF_3)_2$, and $Zn(2,2',3''\text{-tpa})_4(O_2CCF_3)_2$ (tpa = tripyridylamine). *Inorg. Chem.* 2000, 39 (11), 2397–2404. <https://doi.org/10.1021/ic991436m>.
- (2) Darbre, T.; Dubs, C.; Rusanov, E.; Stoeckli-Evans, H. Syntheses of Zinc Complexes with Multidentate Nitrogen Ligands: New Catalysts for Aldol Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 12, 3284–3291. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200212\)2002:123.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200212)2002:123.0.CO;2-6).
- (3) Newkome, G. R.; Gupta, V. K.; Fronczek, F. R.; Pappalardo, S. Multidentate Ligands Containing 2,2'-Bipyridine and/or Pyridine Moieties: Structural Aspects of Their Octahedral and Pentagonal-Bipyramidal Complexes. *Inorg. Chem.* 1984, 23 (16), 2400–2408. <https://doi.org/10.1021/ic00184a009>.
- (4) Roose, M.; Tassé, M.; Lacroix, P. G.; Malfant, I. Nitric Oxide (NO) Photo-Release in a Series of Ruthenium–Nitrosyl Complexes: New Experimental Insights in the Search for a Comprehensive Mechanism. *New J. Chem.* 2019, 43 (2), 755–767.
- (5) Sasaki, I.; Amabilino, S.; Mallet-Ladeira, S.; Tassé, M.; Sournia-Saquet, A.; Lacroix, P. G.; Malfant, I. Further Studies on the Photoreactivities of Ruthenium–Nitrosyl Complexes with Terpyridyl Ligands. *New J. Chem.* 2019, 43 (28), 11241–11250. <https://doi.org/10.1039/C9NJ02398D>.
- (6) Amabilino, S.; Tasse, M.; Lacroix, P. G.; Mallet-Ladeira, S.; Pimienta, V.; Akl, J.; Sasaki, I.; Malfant, I. Photorelease of Nitric Oxide (NO) on Ruthenium Nitrosyl Complexes with Phenyl Substituted Terpyridines. *New J. Chem.* 2017, 41 (15), 7371–7383. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00866J>.

Annexe III : Diffraction de rayons X sur poudre pour chapitre II

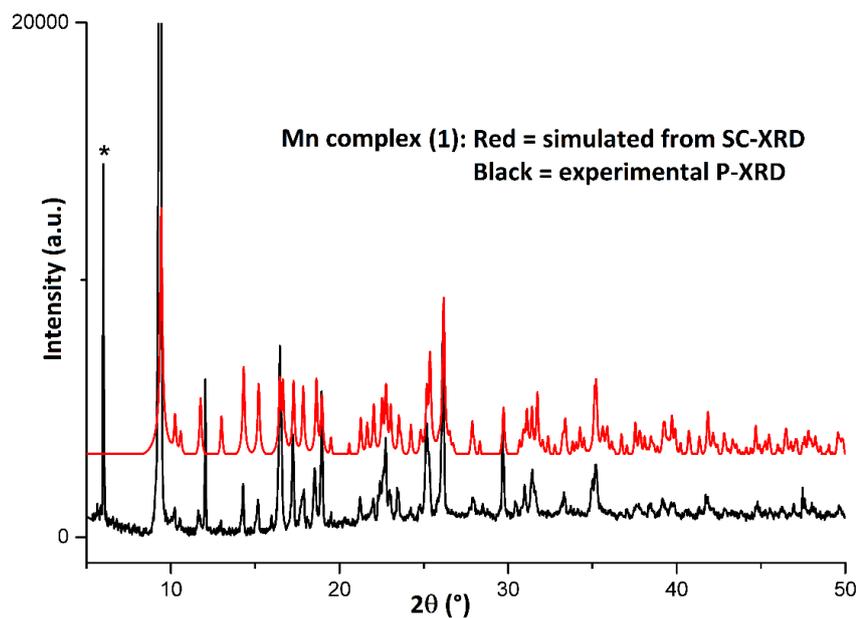


Figure 1: Comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en rouge) et du diffractogramme sur poudre du composé catena-[Mn(N₃)₂(dmbpy)] (en noir).

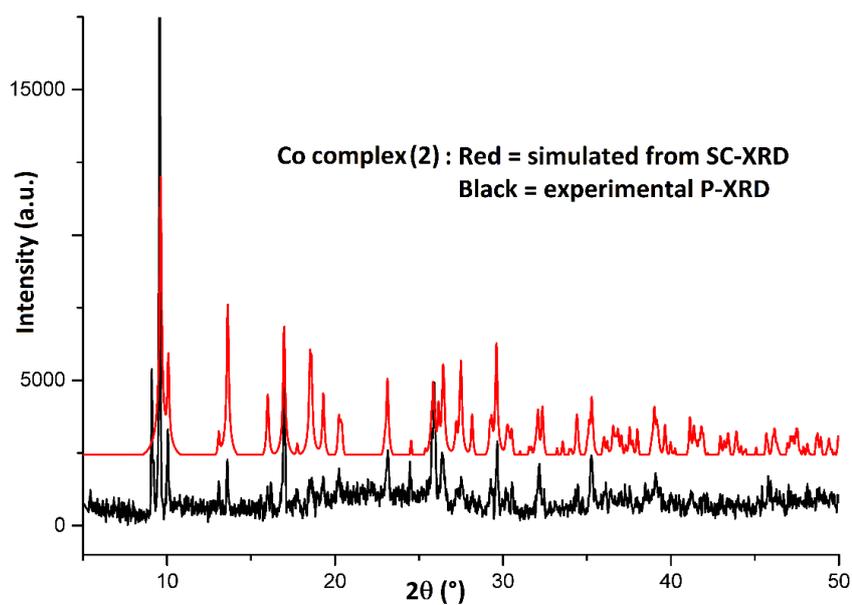


Figure 2: Comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en rouge) et du diffractogramme sur poudre du composé catena-[Co(N₃)₂(dmbpy)] (en noir).

Annexe IV : Données cristallographiques du composé 2,6-bis{[(pyridi-2-ylmethyl)(chlorure)amino]methyl}pyridine.

Tableau 1 : Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et paramètres de déplacement isotrope équivalents ($\text{Å}^2 \times 10^3$) pour $\text{LN}_5\text{H}_2\text{Cl}_2$. $U(\text{eq})$ est défini comme un tiers de la trace du tenseur U_{ij} orthogonalisé.

x	y	z	U(eq)	
C(1)	-132 (3)	11434 (2)	7760 (1)	19 (1)
C(2)	-513 (3)	12816 (2)	8117 (1)	21 (1)
C(3)	111 (3)	12615 (2)	8854 (1)	21 (1)
C(4)	1097 (3)	11055 (2)	9193 (1)	18 (1)
C(5)	1444 (3)	9729 (2)	8787 (1)	14 (1)
C(6)	2658 (3)	8060 (2)	9142 (1)	15 (1)
C(7)	3956 (3)	5091 (2)	9064 (1)	15 (1)
C(8)	4251 (3)	3788 (2)	8550 (1)	12 (1)
C(9)	5158 (3)	2139 (2)	8809 (1)	16 (1)
C(10)	5469 (3)	997 (2)	8299 (1)	17 (1)
C(11)	4831 (3)	1538 (2)	7562 (1)	15 (1)
C(12)	3902 (3)	3212 (2)	7358 (1)	13 (1)
C(13)	3096 (3)	3903 (2)	6576 (1)	14 (1)
C(14)	2366 (3)	6343 (2)	5594 (1)	15 (1)
C(15)	2500 (3)	8034 (2)	5369 (1)	13 (1)
C(16)	2352 (3)	8748 (2)	4594 (1)	16 (1)
C(17)	2344 (3)	10345 (2)	4402 (1)	19 (1)
C(18)	2476 (3)	11178 (2)	4993 (1)	20 (1)
C(19)	2638 (3)	10358 (2)	5745 (1)	17 (1)
N(1)	3618 (2)	4322 (2)	7843 (1)	12 (1)
N(2)	2740 (2)	6731 (2)	8700 (1)	13 (1)
N(3)	822 (2)	9902 (2)	8080 (1)	16 (1)
N(4)	3032 (3)	5625 (2)	6377 (1)	13 (1)
N(5)	2667 (2)	8811 (2)	5940 (1)	15 (1)
Cl(1)	8256 (1)	6854 (1)	9122 (1)	18 (1)
Cl(2)	7673 (1)	4962 (1)	6235 (1)	17 (1)
O(1)	9787 (2)	7690 (2)	7286 (1)	21 (1)
O(2)	4906 (2)	7666 (2)	7327 (1)	20 (1)

Annexes

Tableau 2 : Longueurs de liaison [Å] et angles [deg] pour LN5H₂Cl₂.

C(1)-N(3)	1.344(2)
C(1)-C(2)	1.381(3)
C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.387(3)
C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.378(3)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.392(2)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-N(3)	1.342(2)
C(5)-C(6)	1.499(2)
C(6)-N(2)	1.485(2)
C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900
C(7)-N(2)	1.488(2)
C(7)-C(8)	1.508(2)
C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-N(1)	1.332(2)
C(8)-C(9)	1.390(2)
C(9)-C(10)	1.387(3)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.381(3)
C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.393(2)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-N(1)	1.338(2)
C(12)-C(13)	1.508(2)
C(13)-N(4)	1.485(2)
C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900
C(14)-N(4)	1.479(2)
C(14)-C(15)	1.510(2)
C(14)-H(14A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9900
C(15)-N(5)	1.340(2)
C(15)-C(16)	1.394(2)
C(16)-C(17)	1.389(3)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.393(3)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.386(3)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-N(5)	1.343(2)
C(19)-H(19)	0.9500
N(2)-H(21)	0.951(18)
N(2)-H(22)	0.90(2)
N(4)-H(41)	0.88(2)
N(4)-H(42)	0.998(19)
O(1)-H(101)	0.91(3)
O(1)-H(102)	0.96(3)
O(2)-H(201)	0.88(3)
O(2)-H(202)	0.92(3)

Annexes

N (3) -C (1) -C (2)	123.86 (18)
N (3) -C (1) -H (1)	118.1
C (2) -C (1) -H (1)	118.1
C (1) -C (2) -C (3)	118.23 (18)
C (1) -C (2) -H (2)	120.9
C (3) -C (2) -H (2)	120.9
C (4) -C (3) -C (2)	118.91 (17)
C (4) -C (3) -H (3)	120.5
C (2) -C (3) -H (3)	120.5
C (3) -C (4) -C (5)	119.19 (18)
C (3) -C (4) -H (4)	120.4
C (5) -C (4) -H (4)	120.4
N (3) -C (5) -C (4)	122.57 (17)
N (3) -C (5) -C (6)	119.31 (15)
C (4) -C (5) -C (6)	118.04 (16)
N (2) -C (6) -C (5)	112.93 (14)
N (2) -C (6) -H (6A)	109.0
C (5) -C (6) -H (6A)	109.0
N (2) -C (6) -H (6B)	109.0
C (5) -C (6) -H (6B)	109.0
H (6A) -C (6) -H (6B)	107.8
N (2) -C (7) -C (8)	110.82 (14)
N (2) -C (7) -H (7A)	109.5
C (8) -C (7) -H (7A)	109.5
N (2) -C (7) -H (7B)	109.5
C (8) -C (7) -H (7B)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7B)	108.1
N (1) -C (8) -C (9)	123.07 (16)
N (1) -C (8) -C (7)	115.98 (15)
C (9) -C (8) -C (7)	120.94 (15)
C (10) -C (9) -C (8)	118.53 (16)
C (10) -C (9) -H (9)	120.7
C (8) -C (9) -H (9)	120.7
C (11) -C (10) -C (9)	118.86 (16)
C (11) -C (10) -H (10)	120.6
C (9) -C (10) -H (10)	120.6
C (10) -C (11) -C (12)	118.74 (16)
C (10) -C (11) -H (11)	120.6
C (12) -C (11) -H (11)	120.6
N (1) -C (12) -C (11)	122.69 (16)
N (1) -C (12) -C (13)	115.10 (14)
C (11) -C (12) -C (13)	122.19 (15)
N (4) -C (13) -C (12)	109.74 (14)
N (4) -C (13) -H (13A)	109.7
C (12) -C (13) -H (13A)	109.7
N (4) -C (13) -H (13B)	109.7
C (12) -C (13) -H (13B)	109.7
H (13A) -C (13) -H (13B)	108.2
N (4) -C (14) -C (15)	111.66 (14)
N (4) -C (14) -H (14A)	109.3
C (15) -C (14) -H (14A)	109.3
N (4) -C (14) -H (14B)	109.3
C (15) -C (14) -H (14B)	109.3
H (14A) -C (14) -H (14B)	107.9
N (5) -C (15) -C (16)	122.94 (16)
N (5) -C (15) -C (14)	117.72 (15)
C (16) -C (15) -C (14)	119.27 (15)
C (17) -C (16) -C (15)	118.90 (17)

Annexes

C(17)-C(16)-H(16)	120.5
C(15)-C(16)-H(16)	120.5
C(16)-C(17)-C(18)	118.77(17)
C(16)-C(17)-H(17)	120.6
C(18)-C(17)-H(17)	120.6
C(19)-C(18)-C(17)	118.06(17)
C(19)-C(18)-H(18)	121.0
C(17)-C(18)-H(18)	121.0
N(5)-C(19)-C(18)	124.04(17)
N(5)-C(19)-H(19)	118.0
C(18)-C(19)-H(19)	118.0
C(8)-N(1)-C(12)	118.09(15)
C(6)-N(2)-C(7)	111.76(13)
C(6)-N(2)-H(21)	106.2(13)
C(7)-N(2)-H(21)	107.8(13)
C(6)-N(2)-H(22)	106.2(13)
C(7)-N(2)-H(22)	110.9(13)
H(21)-N(2)-H(22)	114.0(18)
C(5)-N(3)-C(1)	117.23(16)
C(14)-N(4)-C(13)	112.38(13)
C(14)-N(4)-H(41)	107.7(14)
C(13)-N(4)-H(41)	108.4(14)
C(14)-N(4)-H(42)	110.1(14)
C(13)-N(4)-H(42)	106.7(15)
H(41)-N(4)-H(42)	112(2)
C(15)-N(5)-C(19)	117.27(15)
H(101)-O(1)-H(102)	100(2)
H(201)-O(2)-H(202)	117(2)

Transformations de symétrie utilisées pour générer des atomes équivalents:

Annexes

Tableau 3 : Paramètres de déplacement anisotrope ($A^2 \times 10^3$) pour $LN5H_2Cl_2$.

L'exposant du facteur de déplacement anisotrope prend la forme :
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	16(1)	19(1)	22(1)	1(1)	-1(1)	-8(1)
C(2)	15(1)	15(1)	30(1)	-2(1)	5(1)	-6(1)
C(3)	19(1)	15(1)	29(1)	-9(1)	9(1)	-8(1)
C(4)	16(1)	19(1)	19(1)	-7(1)	4(1)	-8(1)
C(5)	12(1)	14(1)	16(1)	-3(1)	2(1)	-6(1)
C(6)	18(1)	15(1)	14(1)	-5(1)	-3(1)	-5(1)
C(7)	18(1)	13(1)	13(1)	1(1)	-5(1)	-4(1)
C(8)	11(1)	14(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	-6(1)
C(9)	16(1)	14(1)	17(1)	3(1)	-6(1)	-6(1)
C(10)	14(1)	11(1)	24(1)	2(1)	-2(1)	-4(1)
C(11)	15(1)	12(1)	20(1)	-4(1)	1(1)	-6(1)
C(12)	10(1)	12(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
C(13)	18(1)	11(1)	16(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
C(14)	20(1)	15(1)	12(1)	0(1)	-5(1)	-6(1)
C(15)	10(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
C(16)	13(1)	19(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	-3(1)
C(17)	12(1)	23(1)	17(1)	5(1)	-1(1)	-4(1)
C(18)	14(1)	16(1)	27(1)	4(1)	-3(1)	-6(1)
C(19)	15(1)	15(1)	22(1)	-2(1)	-3(1)	-6(1)
N(1)	11(1)	12(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
N(2)	15(1)	11(1)	12(1)	-2(1)	-3(1)	-4(1)
N(3)	15(1)	14(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-7(1)
N(4)	15(1)	11(1)	13(1)	0(1)	-3(1)	-5(1)
N(5)	14(1)	14(1)	16(1)	0(1)	-3(1)	-6(1)
Cl(1)	16(1)	14(1)	22(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
Cl(2)	16(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	-2(1)	-6(1)
O(1)	22(1)	22(1)	17(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
O(2)	23(1)	19(1)	19(1)	-4(1)	0(1)	-9(1)

Crystal structure of 1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis[*N*-(pyridin-2-ylmethyl)methanaminium] dichloride dihydrate

Layachi Merabet,^{a,b} Marine Tassé,^a Sonia Mallet-Ladeira,^{c,*} Lakhemici Kaboub^b and Isabelle Malfant^a

Received 22 October 2021

Accepted 8 November 2021

Edited by B. Therrien, University of Neuchâtel, Switzerland

Keywords: crystal structure; hydrogen bonding; π - π interactions.

CCDC reference: 2120892

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

^aLaboratoire de Chimie de Coordination, UPR-CNRS 8241, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex, France,

^bLaboratory of Chemistry, Molecular Engineering and Nanostructures, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Ferhat Abbas-Sétif -1, 19000 Sétif, Algeria, and ^cInstitut de Chimie de Toulouse UAR-CNRS 2599, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09, France. *Correspondence e-mail: sonia.ladeira@lcc-toulouse.fr

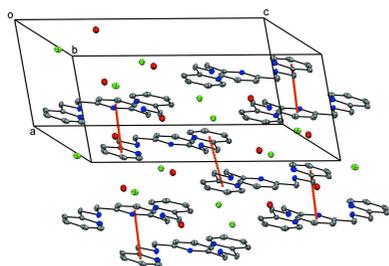
In the title compound, $C_{19}H_{23}N_5^{2+} \cdot 2Cl^{-} \cdot 2H_2O$, the two pyridine side arms are not coplanar, with the terminal pyridine rings subtending a dihedral angle of 26.45 (6)°. In the crystal, hydrogen bonds, intermolecular C—H...Cl contacts and a weak C—H...O interaction connect the molecule with neighbouring chloride counter-anions and lattice water molecules. The crystal packing also features by π - π interactions with centroid-centroid distances of 3.4864 (12) and 3.5129 (13) Å.

1. Chemical context

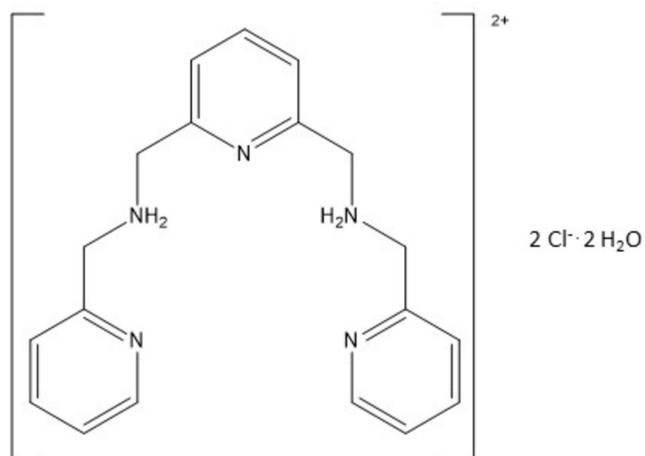
In recent years, ruthenium nitrosyl complexes have attracted considerable attention, essentially because of their interesting photoreactivity properties such as photochromism (Schaniel *et al.*, 2007) and nitric oxide photorelease (Rose & Mascharak, 2008a). Ruthenium nitrosyl complexes could have desirable photoreactivity properties relying on the nature of the ligands. The utilization of polydentate ligands in coordination chemistry gives a few benefits over monodentate ligands, in particular because of the chelate effect (Martell, 1967). Multidentate pyridylamine derivative ligands can better control the stability (Afshar *et al.*, 2004; Eroy-Reveles *et al.*, 2007), solubility (Harrop *et al.*, 2005) and structural characteristics of the resulting complex. More particularly, ruthenium complexes derived from pentadentate ligands are generally stable in physiological media (Halpenny *et al.*, 2007; Rose & Mascharak, 2008b). This stability is necessary for (i) maintaining pharmacological activity, (ii) reducing the toxicity of free metal ions, and (iii) avoiding non-specific binding of partially connected metal ions with other biomolecules (Fry & Mascharak, 2011; Hoffman-Luca *et al.*, 2009; Patra & Mascharak, 2003; Heilman *et al.*, 2012). In the search for new systems, we report here the synthesis and crystal structure of 1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis[*N*-(pyridin-2-ylmethyl)methanaminium] dichloride dihydrate, which contains multiple coordination sites, and is thus an excellent candidate for forming stable ruthenium nitrosyl complexes.

2. Structural commentary

The title compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with one cationic molecule, two chloride anions, and two water



molecules per asymmetric unit. In the organic molecule, one terminal pyridine ring is almost co-planar with the central pyridine ring, making a dihedral angle of $4.56(8)^\circ$, while the second terminal pyridine ring is out of the plane with a dihedral angle between the two terminal pyridine rings of $26.45(6)^\circ$ (Fig. 1). Bond lengths are within normal ranges and comparable with values found for a similar compound, *N,N'*-dialkyl-2,6-pyridinedimethanaminium (Kobayashi *et al.*, 2006).



3. Supramolecular features

In the crystal, there are intermolecular hydrogen bonds (Table 1) and C—H...Cl and C—H...O interactions between the molecules, the chloride anions and the lattice water molecules. The molecular structure of the compound is illustrated in Fig. 1 with hydrogen bonding indicated.

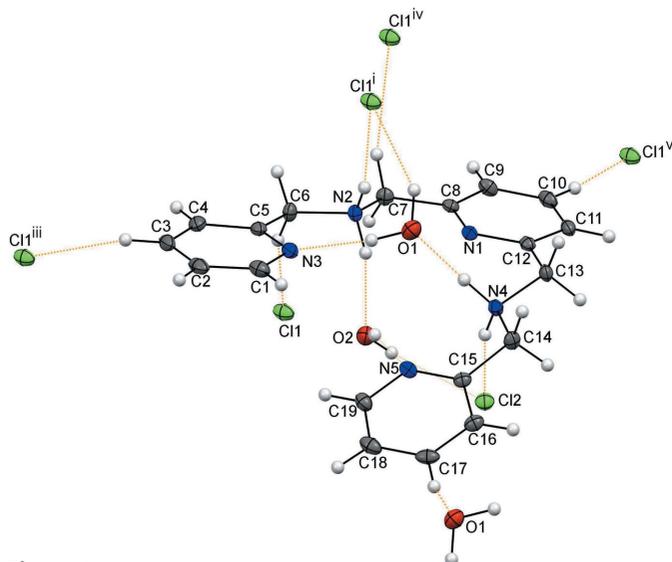


Figure 1
Molecular structure showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms are drawn as small spheres of an arbitrary radius. The orange dashed lines represent hydrogen bonds, C—H...Cl interactions and the weak C—H...O interaction. [Symmetry codes: (i) $x - 1, y, z$; (iii) $x - 1, y + 1, z$; (iv) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (v) $x, y - 1, z$.]

Table 1
Hydrogen-bond geometry ($\text{\AA}, ^\circ$).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O2—H201...Cl2	0.85 (3)	2.41 (3)	3.1844 (15)	152 (2)
O2—H202...N5	0.91 (3)	2.10 (3)	2.947 (2)	155 (2)
N2—H21...O2	0.94 (2)	1.89 (2)	2.804 (2)	165 (2)
N2—H22...Cl1 ⁱ	0.86 (2)	2.31 (2)	3.1446 (17)	162.5 (17)
N4—H41...Cl2	0.91 (2)	2.25 (2)	3.1319 (17)	164.1 (19)
N4—H42...O1 ⁱ	0.97 (2)	1.90 (2)	2.825 (2)	158 (2)
O1—H101...Cl1	0.93 (3)	2.43 (3)	3.2611 (15)	149 (2)
O1—H102...N3 ⁱⁱ	1.00 (4)	1.93 (4)	2.920 (2)	172 (3)
C3—H3...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.95	2.73	3.5702 (19)	148
C6—H6A...Cl1	0.99	2.8	3.751 (2)	161
C7—H7A...Cl1 ^{iv}	0.99	2.78	3.7351 (18)	162
C10—H10...Cl1 ^v	0.95	2.71	3.6469 (18)	168
C17—H17...O1 ^{vi}	0.95	2.57	3.437 (2)	151

Symmetry codes: (i) $x - 1, y, z$; (ii) $x + 1, y, z$; (iii) $x - 1, y + 1, z$; (iv) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (v) $x, y - 1, z$; (vi) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.

The crystal packing shows π – π interactions between two parallel neighbouring molecules along the *a*-axis direction with a $Cg1...Cg2$ ($x, y - 1, z$) centroid-centroid distance of $3.4864(12) \text{\AA}$, a perpendicular distance from the centroid *Cg1* to the plane of the other ring of $3.2472(8) \text{\AA}$ and a slippage between the centroids of 1.100\AA . Similarly, the second π – π stacking interaction has a $Cg3...Cg3$ ($-x, -y + 2, -z + 1$) centroid-centroid distance of $3.5129(13) \text{\AA}$, a perpendicular distance from the centroid *Cg3* to the plane of the other ring of $3.2177(8) \text{\AA}$ and a slippage between the centroids of 1.410\AA . *Cg1*, *Cg2* and *Cg3* are the centroids of N1/C8–C12, N3/C1–C5 and N5/C15–C19 pyridine rings, respectively (Fig. 2).

4. Database survey

A search of the Cambridge Structural Database (CSD, version 5.42, last updated May 2021; Groom *et al.*, 2016) for similar compounds gave three hits. They include *N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)pyridine-2,6-dicarboxamide (CSD refcode AVURAK; Jain *et al.*, 2004), *N,N'*-bis[2-(2-pyridyl)methyl]pyridine-2,6-dicarboxamide hemihydrate (HULKUU; Jian Ying Qi *et al.*,

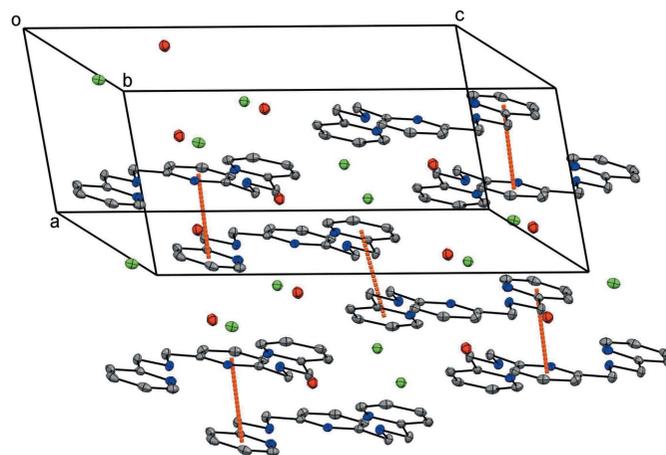


Figure 2
Views of the stacking along the *a* axis. Orange lines indicate π – π interactions. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

2002) and 2,6-bis[(2-pyridinylmethyl)ammoniomethyl]pyridine tetrachloride monohydrate (IRODAV; Kobayashi *et al.*, 2006). In those compounds, the two terminal pyridine rings are rotated out of the plane of the central pyridine ring with dihedral angles ranging from 63 to 89°.

5. Synthesis and crystallization

1,1'-(Pyridine-2,6-diyl)bis[*N*-(pyridin-2-ylmethyl)methanaminium] dichloride dihydrate compound was obtained following the procedure previously reported in the literature (Gruenwedel, 1968; Newkome *et al.*, 1984; Darbre *et al.*, 2002; Kobayashi *et al.*, 2006). The procedure used for the synthesis has three steps. Firstly, the synthesis of 2-[(tosylamino)methyl]pyridine was carried out by treatment of 2-(aminomethyl)pyridine with NaOH and tosyl chloride in a two-phase system (water/diethyl ether) (Newkome *et al.*, 1984). In the second step, the coupling of 2-[(tosylamino)methyl]pyridine with 2,6-bis(bromomethyl)pyridine, also in a two-phase system (dichloromethane/water) and *n*Bu₄NBr as phase-transfer catalyst gave 2,6-bis[[pyridin-2-ylmethyl](tosylamino)methyl]pyridine, which could be isolated after chromatography (Darbre *et al.*, 2002). Finally, the tosylate group of 2,6-bis[[pyridin-2-ylmethyl](tosylamino)methyl]pyridine was removed using concentrated sulfuric acid for deprotection with heating at 393 K for 3 h to give an unstable brownish oil (Newkome *et al.*, 1984).

Slow diffusion between toluene and a wet dichloromethane solution of the brown oil set aside at room temperature gave colourless needles of the title compound suitable for X-ray diffraction within five days.

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. Hydrogen atoms of the water molecules and those bonded to nitrogen atoms were located in difference-Fourier maps and refined freely with isotropic displacement parameters. All C-bound H atoms were placed in calculated positions and refined using a riding model, with C–H = 0.95 (aromatic) or 0.99 Å (methylene) and with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. For two similar N–H distances, a restraint was applied to make them approximately equal with an effective standard deviation of 0.02 Å.

References

- Afshar, R. K., Patra, A. K., Olmstead, M. M. & Mascharak, P. K. (2004). *Inorg. Chem.* **43**, 5736–5743.
 Bruker (2012). *APEX3* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Darbre, T., Dubs, C., Rusanov, E. & Stoeckli-Evans, H. (2002). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 3284–3291.
 Eroy-Reveles, A. A., Hoffman-Luca, C. G. & Mascharak, P. K. (2007). *Dalton Trans.* pp. 5268–5274.
 Fry, N. L. & Mascharak, P. K. (2011). *Acc. Chem. Res.* **44**, 289–298.
 Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
 Gruenwedel, D. W. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 495–501.
 Halpenny, G. M., Olmstead, M. M. & Mascharak, P. K. (2007). *Inorg. Chem.* **46**, 6601–6606.

Table 2

Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	C ₁₉ H ₂₃ N ₅ ²⁺ ·2Cl [−] ·2H ₂ O
<i>M</i> _r	428.36
Crystal system, space group	Triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
Temperature (K)	110
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.1579 (6), 8.8119 (7), 17.4150 (13)
α , β , γ (°)	80.357 (3), 80.805 (3), 68.919 (3)
<i>V</i> (Å ³)	1004.52 (14)
<i>Z</i>	2
Radiation type	Mo <i>K</i> α
μ (mm ^{−1})	0.35
Crystal size (mm)	0.2 × 0.08 × 0.04
Data collection	
Diffractometer	Bruker Kappa APEXII Quazar
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Krause <i>et al.</i> , 2015)
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.660, 0.746
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	29584, 6970, 4632
<i>R</i> _{int}	0.097
(<i>sin</i> θ / λ) _{max} (Å ^{−1})	0.746
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, <i>S</i>	0.05, 0.123, 1.03
No. of reflections	6970
No. of parameters	283
No. of restraints	1
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ^{−3})	0.45, −0.38

Computer programs: *APEX3* and *SAINT* (Bruker, 2012), *SHELXT* (Sheldrick 2015a), *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2015b), *Mercury* (Macrae *et al.*, 2020) and *pubCIF* (Westrip, 2010).

- Harrop, T. C., Olmstead, M. M. & Mascharak, P. K. (2005). *Inorg. Chem.* **44**, 6918–6920.
 Heilman, B. J., St John, J., Oliver, S. R. J. & Mascharak, P. K. (2012). *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11573–11582.
 Hoffman-Luca, C. G., Eroy-Reveles, A. A., Alvarenga, J. & Mascharak, P. K. (2009). *Inorg. Chem.* **48**, 9104–9111.
 Jain, S. L., Bhattacharyya, P., Milton, H. L., Slawin, A. M. Z., Crayston, J. A. & Woollins, J. D. (2004). *Dalton Trans.* pp. 862–871.
 Kobayashi, T., Yaita, T., Sugo, Y., Suda, H., Suzuki, S., Fujii, Y. & Nakano, Y. (2006). *J. Heterocycl. Chem.* **43**, 549–557.
 Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick, G. M. & Stalke, D. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 3–10.
 Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G. P., Stevens, J. S., Towler, M. & Wood, P. A. (2020). *J. Appl. Cryst.* **53**, 226–235.
 Martell, A. E. (1967). Editor. *Advances in Chemistry*, pp. 272–294. Washington: American Chemical Society.
 Newkome, G. R., Gupta, V. K., Fronczek, F. R. & Pappalardo, S. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 2400–2408.
 Patra, A. K. & Mascharak, P. K. (2003). *Inorg. Chem.* **42**, 7363–7365.
 Qi, J. Y., Chen, J., Yang, Q. Y., Zhou, Z. Y. & Chan, A. S. C. (2002). *Acta Cryst.* **E58**, o1232–o1233.
 Rose, M. J. & Mascharak, P. K. (2008a). *Coord. Chem. Rev.* **252**, 2093–2114.
 Rose, M. J. & Mascharak, P. K. (2008b). *Curr. Opin. Chem. Biol.* **12**, 238–244.
 Schaniel, D., Imlau, M., Weisemoeller, T., Woike, T., Krämer, K. W. & Güdel, H. U. (2007). *Adv. Mater.* **19**, 723–726.
 Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
 Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
 Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.

supporting information

Acta Cryst. (2021). E77 [https://doi.org/10.1107/S205698902101183X]

Crystal structure of 1,1'-(pyridine-2,6-diyl)bis[N-(pyridin-2-ylmethyl)-methanaminium] dichloride dihydrate

Layachi Merabet, Marine Tassé, Sonia Mallet-Ladeira, Lakhemici Kaboub and Isabelle Malfant

Computing details

Data collection: *APEX3* (Bruker, 2012); cell refinement: *APEX3* and *SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2012); program(s) used to solve structure: *SHELXT* (Sheldrick 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL2018/3* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2020); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

1,1'-(Pyridine-2,6-diyl)bis[N-(pyridin-2-ylmethyl)methanaminium] dichloride dihydrate

Crystal data

$C_{19}H_{23}N_5^{2+} \cdot 2Cl^- \cdot 2H_2O$
 $M_r = 428.36$
 Triclinic, $P\bar{1}$
 Hall symbol: $-P\ 1$
 $a = 7.1579$ (6) Å
 $b = 8.8119$ (7) Å
 $c = 17.4150$ (13) Å
 $\alpha = 80.357$ (3)°
 $\beta = 80.805$ (3)°
 $\gamma = 68.919$ (3)°
 $V = 1004.52$ (14) Å³

$Z = 2$
 $F(000) = 452$
 $D_x = 1.416$ Mg m⁻³
 Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å
 Cell parameters from 4444 reflections
 $\theta = 3.2$ – 31.4 °
 $\mu = 0.35$ mm⁻¹
 $T = 110$ K
 Needle, colourless
 $0.2 \times 0.08 \times 0.04$ mm

Data collection

Bruker Kappa APEXII Quazar
 diffractometer
 Radiation source: microfocus sealed tube
 Multilayer optics monochromator
 phi and ω scans
 Absorption correction: multi-scan
 (SADABS; Krause *et al.*, 2015)
 $T_{\min} = 0.660$, $T_{\max} = 0.746$

29584 measured reflections
 6970 independent reflections
 4632 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.097$
 $\theta_{\max} = 32.0$ °, $\theta_{\min} = 1.2$ °
 $h = -10 \rightarrow 10$
 $k = -13 \rightarrow 13$
 $l = -25 \rightarrow 25$

Refinement

Refinement on F^2
 Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.05$
 $wR(F^2) = 0.123$
 $S = 1.03$
 6970 reflections
 283 parameters
 1 restraint

Primary atom site location: dual
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 Hydrogen site location: mixed
 H atoms treated by a mixture of independent
 and constrained refinement
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0518P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.45 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.38 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	−0.0133 (3)	1.1436 (2)	0.77592 (11)	0.0187 (4)
H1	−0.057178	1.157686	0.725689	0.022*
C2	−0.0514 (3)	1.2816 (2)	0.81173 (12)	0.0209 (4)
H2	−0.118646	1.387618	0.786614	0.025*
C3	0.0110 (3)	1.2617 (2)	0.88529 (12)	0.0209 (4)
H3	−0.013857	1.353959	0.91186	0.025*
C4	0.1098 (3)	1.1057 (2)	0.91921 (11)	0.0177 (4)
H4	0.15363	1.089007	0.969628	0.021*
C5	0.1446 (3)	0.9729 (2)	0.87872 (10)	0.0141 (3)
C6	0.2661 (3)	0.8058 (2)	0.91424 (10)	0.0154 (3)
H6A	0.405015	0.802589	0.916169	0.018*
H6B	0.20699	0.78592	0.968744	0.018*
C7	0.3958 (3)	0.5088 (2)	0.90648 (10)	0.0152 (3)
H7A	0.32656	0.482715	0.958206	0.018*
H7B	0.528732	0.510415	0.914788	0.018*
C8	0.4252 (3)	0.3788 (2)	0.85503 (10)	0.0123 (3)
C9	0.5158 (3)	0.2141 (2)	0.88081 (10)	0.0159 (4)
H9	0.555649	0.180246	0.93221	0.019*
C10	0.5467 (3)	0.1000 (2)	0.82986 (11)	0.0169 (4)
H10	0.610739	−0.013533	0.84539	0.02*
C11	0.4830 (3)	0.1539 (2)	0.75619 (10)	0.0153 (3)
H11	0.502104	0.078354	0.720177	0.018*
C12	0.3904 (3)	0.3211 (2)	0.73580 (10)	0.0126 (3)
C13	0.3100 (3)	0.3899 (2)	0.65770 (10)	0.0143 (3)
H13A	0.397572	0.323319	0.616689	0.017*
H13B	0.172891	0.385542	0.659994	0.017*
C14	0.2369 (3)	0.6343 (2)	0.55940 (10)	0.0155 (3)
H14A	0.096005	0.640498	0.55942	0.019*
H14B	0.321889	0.562201	0.519947	0.019*
C15	0.2502 (3)	0.8035 (2)	0.53686 (10)	0.0134 (3)
C16	0.2354 (3)	0.8748 (2)	0.45938 (10)	0.0161 (4)
H16	0.225967	0.815293	0.420322	0.019*
C17	0.2348 (3)	1.0342 (2)	0.44024 (11)	0.0186 (4)
H17	0.225559	1.085635	0.387808	0.022*
C18	0.2479 (3)	1.1176 (2)	0.49930 (11)	0.0197 (4)
H18	0.245914	1.227408	0.488339	0.024*

C19	0.2640 (3)	1.0358 (2)	0.57442 (11)	0.0169 (4)
H19	0.273735	1.092671	0.614568	0.02*
N1	0.3620 (2)	0.43202 (17)	0.78433 (8)	0.0120 (3)
N2	0.2743 (2)	0.67297 (17)	0.87003 (9)	0.0127 (3)
N3	0.0822 (2)	0.99031 (18)	0.80798 (9)	0.0160 (3)
N4	0.3036 (2)	0.56233 (17)	0.63771 (8)	0.0129 (3)
N5	0.2668 (2)	0.88122 (17)	0.59397 (8)	0.0146 (3)
Cl1	0.82559 (7)	0.68542 (5)	0.91223 (3)	0.01828 (11)
Cl2	0.76725 (7)	0.49614 (5)	0.62355 (3)	0.01743 (11)
O1	0.9786 (2)	0.76904 (17)	0.72866 (8)	0.0210 (3)
O2	0.4905 (2)	0.76661 (17)	0.73277 (8)	0.0205 (3)
H201	0.592 (4)	0.689 (3)	0.7158 (14)	0.038*
H202	0.389 (4)	0.807 (3)	0.7017 (16)	0.05*
H21	0.345 (3)	0.689 (2)	0.8209 (11)	0.018 (5)*
H22	0.152 (3)	0.676 (2)	0.8706 (11)	0.013 (5)*
H41	0.431 (4)	0.562 (3)	0.6375 (13)	0.026 (6)*
H42	0.216 (4)	0.622 (3)	0.6789 (12)	0.037 (7)*
H101	0.917 (4)	0.721 (3)	0.7716 (15)	0.040 (7)*
H102	1.026 (5)	0.841 (4)	0.7531 (19)	0.084 (11)*

Atomic displacement parameters (Å²)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0158 (9)	0.0187 (9)	0.0217 (9)	-0.0080 (7)	-0.0011 (7)	0.0014 (7)
C2	0.0147 (9)	0.0153 (8)	0.0302 (10)	-0.0057 (7)	0.0053 (8)	-0.0016 (7)
C3	0.0187 (10)	0.0150 (8)	0.0291 (10)	-0.0080 (7)	0.0087 (8)	-0.0084 (7)
C4	0.0159 (9)	0.0194 (9)	0.0187 (9)	-0.0077 (7)	0.0042 (7)	-0.0068 (7)
C5	0.0121 (9)	0.0145 (8)	0.0164 (8)	-0.0062 (7)	0.0024 (7)	-0.0031 (6)
C6	0.0184 (9)	0.0148 (8)	0.0142 (8)	-0.0053 (7)	-0.0028 (7)	-0.0047 (6)
C7	0.0179 (9)	0.0132 (8)	0.0133 (8)	-0.0039 (7)	-0.0046 (7)	0.0012 (6)
C8	0.0109 (8)	0.0136 (7)	0.0136 (8)	-0.0062 (6)	-0.0010 (6)	-0.0002 (6)
C9	0.0164 (9)	0.0144 (8)	0.0173 (8)	-0.0061 (7)	-0.0060 (7)	0.0032 (6)
C10	0.0135 (9)	0.0112 (8)	0.0240 (9)	-0.0035 (7)	-0.0021 (7)	0.0016 (7)
C11	0.0147 (9)	0.0122 (8)	0.0202 (9)	-0.0061 (7)	0.0005 (7)	-0.0038 (6)
C12	0.0099 (8)	0.0121 (7)	0.0160 (8)	-0.0043 (6)	-0.0005 (6)	-0.0015 (6)
C13	0.0180 (9)	0.0109 (7)	0.0156 (8)	-0.0059 (7)	-0.0022 (7)	-0.0030 (6)
C14	0.0199 (9)	0.0153 (8)	0.0120 (8)	-0.0060 (7)	-0.0053 (7)	-0.0003 (6)
C15	0.0100 (8)	0.0148 (8)	0.0138 (8)	-0.0028 (6)	-0.0017 (6)	-0.0007 (6)
C16	0.0129 (9)	0.0186 (8)	0.0145 (8)	-0.0030 (7)	-0.0016 (7)	-0.0012 (7)
C17	0.0116 (9)	0.0227 (9)	0.0174 (9)	-0.0045 (7)	-0.0013 (7)	0.0052 (7)
C18	0.0141 (9)	0.0163 (8)	0.0270 (10)	-0.0057 (7)	-0.0035 (8)	0.0038 (7)
C19	0.0147 (9)	0.0151 (8)	0.0219 (9)	-0.0062 (7)	-0.0029 (7)	-0.0014 (7)
N1	0.0113 (7)	0.0118 (6)	0.0129 (7)	-0.0042 (5)	-0.0020 (5)	-0.0004 (5)
N2	0.0147 (8)	0.0116 (7)	0.0125 (7)	-0.0044 (6)	-0.0030 (6)	-0.0018 (5)
N3	0.0153 (8)	0.0146 (7)	0.0187 (7)	-0.0069 (6)	0.0005 (6)	-0.0023 (6)
N4	0.0155 (8)	0.0111 (6)	0.0124 (7)	-0.0049 (6)	-0.0030 (6)	-0.0001 (5)
N5	0.0146 (8)	0.0142 (7)	0.0160 (7)	-0.0065 (6)	-0.0029 (6)	0.0004 (5)
Cl1	0.0158 (2)	0.01449 (19)	0.0216 (2)	-0.00422 (16)	-0.00132 (17)	0.00282 (16)

C12	0.0160 (2)	0.0182 (2)	0.0178 (2)	-0.00561 (17)	-0.00165 (16)	-0.00182 (16)
O1	0.0217 (8)	0.0225 (7)	0.0175 (7)	-0.0062 (6)	-0.0017 (6)	-0.0028 (5)
O2	0.0234 (8)	0.0193 (7)	0.0194 (7)	-0.0083 (6)	-0.0002 (6)	-0.0040 (5)

Geometric parameters (Å, °)

C1—N3	1.345 (2)	C12—C13	1.507 (2)
C1—C2	1.380 (3)	C13—N4	1.487 (2)
C1—H1	0.95	C13—H13A	0.99
C2—C3	1.387 (3)	C13—H13B	0.99
C2—H2	0.95	C14—N4	1.480 (2)
C3—C4	1.379 (3)	C14—C15	1.511 (2)
C3—H3	0.95	C14—H14A	0.99
C4—C5	1.393 (2)	C14—H14B	0.99
C4—H4	0.95	C15—N5	1.340 (2)
C5—N3	1.343 (2)	C15—C16	1.393 (2)
C5—C6	1.501 (2)	C16—C17	1.387 (3)
C6—N2	1.485 (2)	C16—H16	0.95
C6—H6A	0.99	C17—C18	1.393 (3)
C6—H6B	0.99	C17—H17	0.95
C7—N2	1.488 (2)	C18—C19	1.384 (2)
C7—C8	1.507 (2)	C18—H18	0.95
C7—H7A	0.99	C19—N5	1.342 (2)
C7—H7B	0.99	C19—H19	0.95
C8—N1	1.331 (2)	N2—H21	0.937 (18)
C8—C9	1.388 (2)	N2—H22	0.86 (2)
C9—C10	1.387 (2)	N4—H41	0.91 (2)
C9—H9	0.95	N4—H42	0.967 (19)
C10—C11	1.381 (2)	O1—H101	0.93 (3)
C10—H10	0.95	O1—H102	1.00 (4)
C11—C12	1.390 (2)	O2—H201	0.85 (3)
C11—H11	0.95	O2—H202	0.91 (3)
C12—N1	1.338 (2)		
N3—C1—C2	123.83 (18)	N4—C13—H13A	109.7
N3—C1—H1	118.1	C12—C13—H13A	109.7
C2—C1—H1	118.1	N4—C13—H13B	109.7
C1—C2—C3	118.32 (17)	C12—C13—H13B	109.7
C1—C2—H2	120.8	H13A—C13—H13B	108.2
C3—C2—H2	120.8	N4—C14—C15	111.73 (14)
C4—C3—C2	118.88 (17)	N4—C14—H14A	109.3
C4—C3—H3	120.6	C15—C14—H14A	109.3
C2—C3—H3	120.6	N4—C14—H14B	109.3
C3—C4—C5	119.23 (17)	C15—C14—H14B	109.3
C3—C4—H4	120.4	H14A—C14—H14B	107.9
C5—C4—H4	120.4	N5—C15—C16	122.97 (16)
N3—C5—C4	122.47 (16)	N5—C15—C14	117.68 (14)
N3—C5—C6	119.35 (15)	C16—C15—C14	119.28 (15)

C4—C5—C6	118.09 (16)	C17—C16—C15	118.87 (16)
N2—C6—C5	112.92 (14)	C17—C16—H16	120.6
N2—C6—H6A	109	C15—C16—H16	120.6
C5—C6—H6A	109	C16—C17—C18	118.78 (17)
N2—C6—H6B	109	C16—C17—H17	120.6
C5—C6—H6B	109	C18—C17—H17	120.6
H6A—C6—H6B	107.8	C19—C18—C17	118.13 (17)
N2—C7—C8	110.77 (13)	C19—C18—H18	120.9
N2—C7—H7A	109.5	C17—C18—H18	120.9
C8—C7—H7A	109.5	N5—C19—C18	123.98 (17)
N2—C7—H7B	109.5	N5—C19—H19	118
C8—C7—H7B	109.5	C18—C19—H19	118
H7A—C7—H7B	108.1	C8—N1—C12	118.13 (14)
N1—C8—C9	123.01 (15)	C6—N2—C7	111.76 (13)
N1—C8—C7	116.08 (14)	C6—N2—H21	106.6 (12)
C9—C8—C7	120.90 (15)	C7—N2—H21	105.3 (13)
C10—C9—C8	118.50 (16)	C6—N2—H22	107.3 (13)
C10—C9—H9	120.7	C7—N2—H22	108.9 (13)
C8—C9—H9	120.7	H21—N2—H22	117.1 (18)
C11—C10—C9	118.94 (16)	C5—N3—C1	117.25 (15)
C11—C10—H10	120.5	C14—N4—C13	112.47 (13)
C9—C10—H10	120.5	C14—N4—H41	108.2 (14)
C10—C11—C12	118.65 (16)	C13—N4—H41	107.4 (14)
C10—C11—H11	120.7	C14—N4—H42	112.1 (14)
C12—C11—H11	120.7	C13—N4—H42	106.6 (15)
N1—C12—C11	122.75 (16)	H41—N4—H42	110 (2)
N1—C12—C13	115.14 (14)	C15—N5—C19	117.26 (15)
C11—C12—C13	122.10 (15)	H101—O1—H102	102 (2)
N4—C13—C12	109.75 (13)	H201—O2—H202	115 (2)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

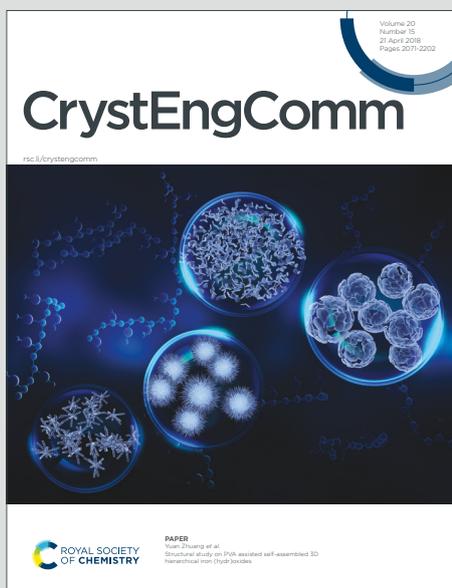
<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O2—H201...C12	0.85 (3)	2.41 (3)	3.1844 (15)	152 (2)
O2—H202...N5	0.91 (3)	2.10 (3)	2.947 (2)	155 (2)
N2—H21...O2	0.94 (2)	1.89 (2)	2.804 (2)	165 (2)
N2—H22...C11 ⁱ	0.86 (2)	2.31 (2)	3.1446 (17)	162.5 (17)
N4—H41...C12	0.91 (2)	2.25 (2)	3.1319 (17)	164.1 (19)
N4—H42...O1 ⁱ	0.97 (2)	1.90 (2)	2.825 (2)	158 (2)
O1—H101...C11	0.93 (3)	2.43 (3)	3.2611 (15)	149 (2)
O1—H102...N3 ⁱⁱ	1.00 (4)	1.93 (4)	2.920 (2)	172 (3)
C3—H3...C11 ⁱⁱⁱ	0.95	2.73	3.5702 (19)	148
C6—H6A...C11	0.99	2.8	3.751 (2)	161
C7—H7A...C11 ^{iv}	0.99	2.78	3.7351 (18)	162
C10—H10...C11 ^v	0.95	2.71	3.6469 (18)	168
C17—H17...O1 ^{vi}	0.95	2.57	3.437 (2)	151

Symmetry codes: (i) $x-1, y, z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $x-1, y+1, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+2$; (v) $x, y-1, z$; (vi) $-x+1, -y+2, -z+1$.

CrystEngComm

Accepted Manuscript

This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: L. Merabet, A. V. V. Vologzhanina, Z. Setifi, L. Kaboub and F. Setifi, *CrystEngComm*, 2022, DOI: 10.1039/D2CE00485B.



This is an Accepted Manuscript, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this Accepted Manuscript with the edited and formatted Advance Article as soon as it is available.

You can find more information about Accepted Manuscripts in the [Information for Authors](#).

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may alter content. The journal's standard [Terms & Conditions](#) and the [Ethical guidelines](#) still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this Accepted Manuscript or any consequences arising from the use of any information it contains.

ARTICLE

Topological Motifs in Dicyanamides of Transition Metals

Layachi Merabet,^a Anna V. Vologzhanina,^b Zouaoui Setifi,^{a,c} Lakhmissi Kaboub,^a and Fatima Setifi^{*,a}

Received 00th April 2022

Accepted 00th May 2022

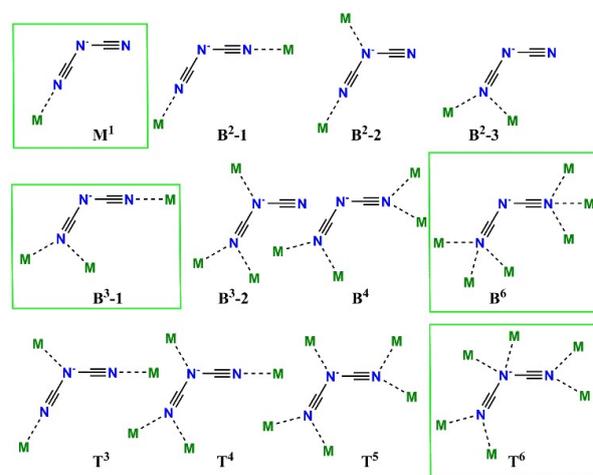
DOI: 10.1039/x0xx00000x

Dicyanamides of d-metals provide a wide range of magnetic properties tuned by external cations, encapsulated ions and coordination modes of anions. Analysis of molecular, one-periodic (1D chain), two-periodic (2D layered) and three-periodic (3D framework) networks formed by transition metals in their dicyanamides was carried out. All dicyanamides were treated as systems of nodes (metal centers and polytopic ligands) and spacers (bridge dicyanamide anions and co-ligands). The most typical coordination numbers, the role of the dicyanamide and the effect of terminal and chelate co-ligands on dimensionality and type of overall architecture was described. A knowledge-based system to predict possible architectures of novel dicyanamides is described and tested on the example of five complexes. Synthesis, spectroscopic and structural properties of synthesized compounds are described. It was demonstrated that novel compounds realize square lattice (**sql**), honeycomb (**hcb**) or simple chain (2C1) motifs, which were estimated to be, respectively, the 1st and the 2nd of the most abundant topologies for 2D networks, and the most expected 1D motif.

1. Introduction

Dicyanamide (dca, $\text{N}(\text{CN})_2^-$) complexes of d-metals attract a lot of attention due to their magnetic properties.^{1–5} Among them complexes with ferromagnetic,¹ weak^{2,4,6} and strong⁷ antiferromagnetic behavior were published. Unusual thermal behavior showing slow magnetic relaxation was published for a Co(II)-containing complex.⁷ Besides, coordination polymers which contain dicyanamide exhibit selective sorption,^{8–11} non-linear optical properties^{12–16} and high-energy materials.¹⁷ The majority of papers were devoted to synthesis and properties of dicyanamides of transition metals, however, in many papers topology of coordination polymers based on a bridge dca-anion is additionally discussed. In contrast with smaller pseudohalides (cyanide, azide and thiocyanate) it possesses a large variety of coordination modes associated with both presence of three donor nitrogen atoms and bent structure. Coordination modes of the anion, the effect of co-ligands on the structure and magnetic properties of this family were summarized by S. R. Batten and K. S. Murray in 2003.⁵ However, authors of this review do not give information about likelihood of occurrence for different coordination modes, effect of coordination mode on dimensionality and overall

topology of a network. Few other coordination modes were published since that time (Scheme 1). Taking into account interest in the chemical factors that govern topological properties of coordination networks due to modification of nodes, spacers, or coordination figures^{18–22} such relations for a family of dicyanamides are also of interest.



Scheme 1. Representation of coordination modes observed in crystal structures of complexes containing dicyanamide anions. Notation of coordination modes is given in accord with Ref. ²³. The coordination modes not discussed in Ref. ⁵ are in green frame.

Herein we report on topological analysis of previously reported dicyanamides of transition metals to reveal the effect of additional ligand on dimensionality and topology of the resulting complex. Functionality of an approach to predict the most abundant networks based on regularities obtained was tested on the example of five novel complexes. Their synthesis, properties and crystal structures are discussed.

^a Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria. E-mail: fat_setifi@yahoo.fr

^b A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, 28 Vavilova str. 119991 Moscow, Russia. E-mail: vologzhanina@mail.ru

^c Département de Technologie, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955-Skikda, Skikda 21000, Algeria.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: List of 1290 previously reported metal dicyanamides and topology of underlying nets in their structures; distribution of complex dimensionality over the coordination type of dca and co-ligand; distribution of $\text{CN}(\text{M})$ over M ; topologies occurrences; asymmetric units and spectra of 1-5. CCDC 2163995-2163999. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

2. Experimental

2.1. Materials

All chemicals were of reagent grade quality, purchased from commercial sources and used without further purification. The ligands *Bpa* and *DQuiPyDCbA* were synthesized in the laboratory according to the published procedures.^{24,25}

2.2. Physical measurements

Elemental analyses (EA, to analyse C, H and N) were carried out by using a PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O analyzer. Infrared spectra of the solid complexes were recorded at room temperature in the range of 4000–500 cm⁻¹ by using Nicolet 55X-FTIR spectrometer equipped with a diamond micro-ATR accessory and working with OMNIC software.

2.3. Synthesis of the complexes 1-5

Catena-[[Fe*Bpa*(*dca*)₂]-0.5CH₃CN] (1-0.5CH₃CN) A mixture of acetonitrile solution (2 mL) of *Bpa* (17 mg, 0.1 mmol) and an aqueous solution (2 mL) of FeSO₄·7H₂O (28 mg, 0.1 mmol) was layered onto an aqueous solution (3 mL) of *Nadca* (18 mg, 0.2 mmol) in a test tube. The tube was sealed and left undisturbed at room temperature. Slow diffusion of the resulting solution afforded yellow crystals of **1** within 3 weeks (yield: 32 %). Anal. Calcd. (%) for C₁₂H₇FeN₁₁·0.5(C₂H₃N): C, 40.91; H, 2.24; N, 42.20%. Found: C, 40.79; H, 2.21; N, 42.48%. Main IR band (ATR, cm⁻¹): ν_s(C≡N) 2153(vs).

Catena-[Fe(2-*MeBzIm*)₂(*dca*)₂] (2) This complex was synthesized, using a procedure similar to that described for complex **1**, except *Bpa* was replaced by 2-*MeBzIm* (26 mg, 0.2 mmol). Crystalline yellow crystals of **2** were obtained after 2 weeks (yield: 55 %). Anal. Calcd. (%) for C₂₀H₁₆FeN₁₀: C, 53.11; H, 3.57; N, 30.97%. Found: C, 53.06; H, 3.63; N, 30.98%. Main IR band (ATR, cm⁻¹): ν_s(C≡N) 2168(vs).

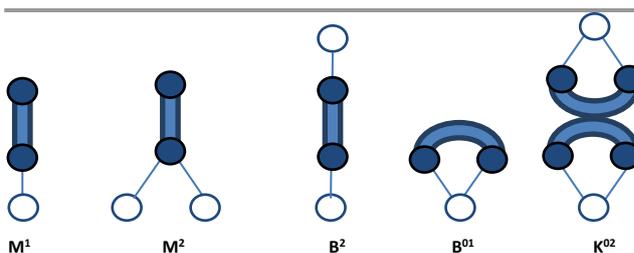
Catena-[Ni(2-*MeBzIm*)₂(*dca*)₂] (3) The complex was prepared, using a procedure similar to that described above for **1**, except NiSO₄·6H₂O (27 mg, 0.1 mmol) and 2-*MeBzIm* (26 mg, 0.2 mmol) were used instead of FeSO₄·7H₂O and *Bpa*, respectively. Light-blue single crystals of **3** were obtained after 10 days (yield: 47 %). Anal. Calcd. (%) for C₂₀H₁₆NiN₁₀: C, 52.78; H, 3.54; N, 30.77%. Found: C, 52.94; H, 3.66; N, 30.48%. Main IR band (ATR, cm⁻¹): ν_s(C≡N) 2167(vs).

Catena-[Cu(2-*MeBzIm*)₂(*dca*)₂] (4) Complex **4** was synthesized in a similar procedure as that described for **1**, but with using Cu(SO₄)₂·5H₂O (25 mg, 0.1 mmol) and 2-*MeBzIm* (26 mg, 0.2 mmol) instead of FeSO₄·7H₂O and *Bpa*, respectively. Green crystals were obtained after 1 week (yield: 75 %). Anal. Calcd. (%) for C₂₀H₁₆CuN₁₀: C, 52.22; H, 3.51; N, 30.45%. Found: C, 52.13; H, 3.53; N, 30.53%. Main IR band (ATR, cm⁻¹): ν_s(C≡N) 2172(vs).

Catena-[[Cu(*DQuiPyDCbA*)(*dca*)]-0.5H₂O] (5-0.5H₂O) The complex was prepared using a procedure similar to that described for **1**, with Cu(SO₄)₂·5H₂O (25 mg, 0.1 mmol) and *DQuiPyDCbA* (42 mg, 0.1 mmol) used instead of FeSO₄·7H₂O and *Bpa*, respectively. Brown single crystals of **5** were obtained after 6 days (yield: 39 %). Anal. Calcd. (%) for C₂₇H₁₆CuN₈O₂·0.5(H₂O): C, 58.22; H, 3.08; N, 20.12%. Found: C, 58.26; H, 3.11; N, 20.17%. Main IR band (ATR, cm⁻¹): ν_s(C≡N) 2045(s).

2.2. Topological analysis

ConQuest (version 2020.2.3) was used to find in the ICSD²⁶ and CSD²⁷ all dicyanamides of transition metals with R₁ < 0.1 and 3D atomic coordinates determined. These criteria were met for 33 inorganic and 1272 coordination compounds (among those 15 were found in both databases). Refcodes of these complexes are listed in Table S1 (Electronic Supporting Information, ESI). Coordination numbers of metal atoms, connectivity of all ligands and overall topology of underlying networks of complexes were determined with the ToposPro program package and the TTD collection of periodic network topologies.²⁸ The RCSR three-letter codes,²⁹ the TTD collection NDksymbols,³⁰ the Fischer's symbols of 3D (e.g. 6/4/c1), 2D (e.g. K1a), 1D (e.g. (4,4)(0,2)) sphere packings³¹ were used to denote the topology. Coordination modes of ligands were denoted with the notation L^mb^tk^pg^hoⁿ,²³ where the symbol L is a letter M, B, T, K, P, G, H, O, or N designating the number (1, 2, 3, ..., 9) of donor atoms that are coordinated to the metal atoms (A). Integers m, b, t, ... are equal to the number of metal atoms connected to one, two, three, ... donor atoms. Schematic representation of M¹, M², B², B⁰¹ and K⁰² coordination modes is given in Scheme 2. For each complex a coordination formula (CF) can be written as A_nL₁mL₂k... where n, m, k... designate ratio of metal atoms, anions and co-ligands, and L₁, L₂,... specify coordination mode of ligands.



Scheme 2. Representation of coordination modes M¹, M², B², B⁰¹ and K⁰². Notation of coordination modes is given in accord with Ref. ²³. Metal atoms are represented as white circles, and donor atoms of ligands are blue circles.

2.3. Single-crystal X-ray diffraction

Single crystals **1-0.5CH₃CN**, **2 - 4** and **5-0.5H₂O** were obtained by using slow diffusion method. Data collection was performed at low temperatures on a Bruker APEX II diffractometer equipped with CCD area detector, graphite monochromator for Mo K_α radiation (λ = 0.71073 Å) and Oxford Cryosystem. The structures were solved with a dual-space method with SHELXT³² program and refined by the full-matrix least-squares technique against F²(hkl) in anisotropic approximation for non-hydrogen atoms with SHELXL³³ and Olex2³⁴ software package. Amide nitrogen atoms of dicyanamides in **1-0.5CH₃CN** are equally disordered over two sites, and were refined isotropically. Hydrogen atoms connected to heteroatoms were found from difference Fourier synthesis and refined isotropically. The positions of other hydrogen atoms were calculated, and they were refined in riding model with U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(X_i) for methyl groups and water molecules and 1.2U_{eq}(X_i) for other atoms. Detailed crystallographic information is given in Table 1.

ARTICLE

Table 1. Crystallographic data and structure refinement details for 1-5.

Compound	1	2	3	4	5
Empirical formula	C ₁₃ H _{8.5} FeN _{11.5}	C ₂₀ H ₁₆ FeN ₁₀	C ₂₀ H ₁₆ NiN ₁₀	C ₂₀ H ₁₆ CuN ₁₀	C ₂₇ H ₁₇ CuN ₈ O _{2.5}
Formula weight	381.66	452.28	455.14	459.97	557.03
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	25.0011(7)	9.1691(4)	9.0881(2)	12.2316(6)	7.5557(6)
<i>b</i> / Å	15.7369(5)	8.2275(4)	8.2891(2)	13.1085(7)	11.9271(10)
<i>c</i> / Å	8.9768(3)	13.2721(6)	13.1987(3)	18.7874(10)	14.1205(11)
α / °	90	90	90	96.162(2)	80.696(3)
β / °	93.853(1)	102.521(2)	103.1140(10)	103.516(2)	83.397(3)
γ / °	90	90	90	99.484(2)	72.522(3)
Volume / Å ³	3523.85(19)	977.42(8)	968.36(4)	2855.3(3)	1194.80(17)
<i>Z</i>	8	2	2	6	2
ρ_{calc} / g/cm ³	1.439	1.537	1.565	1.605	1.548
μ / mm ⁻¹	0.879	0.803	1.034	1.180	0.961
<i>F</i> (000)	1544	464	468	1410	568
Refls. collected	84629	23023	39630	276637	63677
<i>R</i> _{int}	0.179	0.061	0.057	0.050	0.052
Data / restraints / parameters	5374 / 0 / 242	3649 / 0 / 143	4704 / 0 / 143	19837 / 12 / 847	8229 / 0 / 352
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.01	0.99	0.99	0.99	1.10
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ (<i>I</i>)]	0.053	0.040	0.034	0.054	0.054
w <i>R</i> ₂ [all data]	0.152	0.105	0.090	0.184	0.117
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.06 / -0.34	0.67 / -0.47	0.40 / -0.82	0.59 / -0.91	1.21 / -0.63

3. Results and Discussion

3.1. Peculiarities of structural organization of dicyanamides

The set of 1290 previously X-rayed compounds contains mono- and bimetallic complexes. The anion can act as a counterion at presence of bulky chelate N-donor ligands (2,3,5,6-tetrakis(pyridin-2-yl)pyrazine, 4'-hydroxy-2,2';6',2''-terpyridine, 2-guanidinobenzimidazole, phenanthroline derivatives, et cetera). Uncoordinated anion is seldom found in crystal structures of coordination polymers. Instead, the κ^3 -bridge coordination was found only in 1D, 2D or 3D-coordination polymers. But the majority of complexes contain terminal or

κ^2 -coordinated anions (30 and 67 %, respectively; Figure 1). Terminal coordination of the anion is typical for low dimensional (discrete and chain) architectures, while κ^2 -coordinated anions are nearly equally distributed among 0D-3D complexes. Coordination mode of other neutral ligands in a network, instead, better correlates with a network dimensionality. The chelate and bridge-chelate coordinated ligands are found in the majority of 0D and in all 1D architectures. Terminal and bridge ligands were found in 0D, 2D and 3D complexes. The list of distribution of complex dimensionalities over the coordination type of ligands is given in Table S2 (ESI).

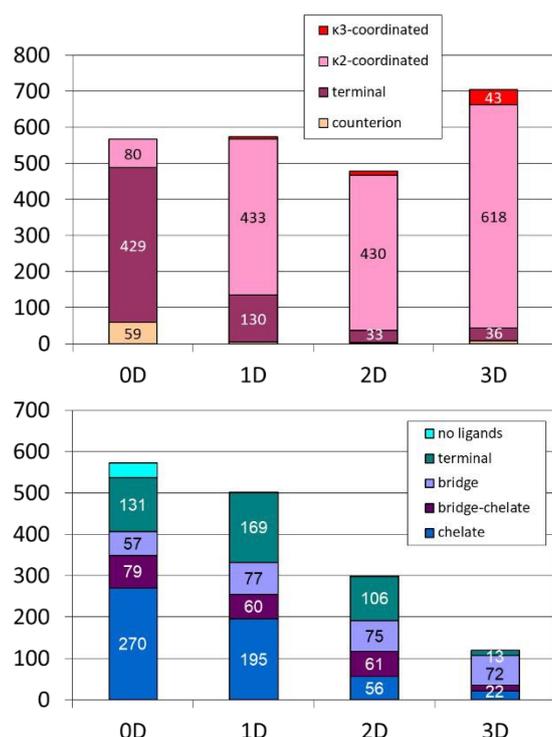


Figure 1. Distribution of coordination mode of (top) dicyanamides and (bottom) other ligands over dimensionality of networks.

Note that anionic complexes that contain no other ligands but dicyanamide are all 3D ones, thus, we analysed the distributions of 0D-3D architectures over the content of complexes. The content dependences included the *dca* : M and *dca* : L ratio, the nature of metal atoms and coordination type of co-ligands. In general, the anion : metal ratio varies in the range 0.2 – 4 regardless the dimensionality (Figure 2). The ligand : metal ratio varies from 0 to 5. Integer *dca* : M and L : M ratios are more frequent for all cases. High L : M values were observed only for low dimensional 0D and 1D architectures, as this case corresponds to complexes where numerous terminal ligands prevent formation of extended architectures. Overall, the *dca* : M = 2 which corresponds to neutral complexes of divalent metal atoms is the most widespread.

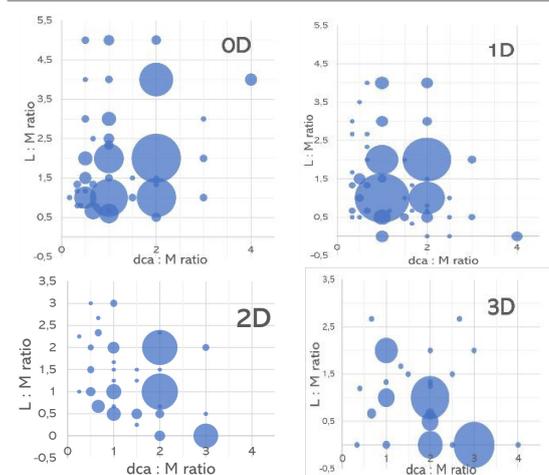


Figure 2. Distributions of 0D-3D dicyanamides over the ratio of the *dca* anion and other ligands L to the number of metal atoms M in the complexes.

Metal atoms that were found in this family include s- (Li^{I} , Mg^{II}), p- (Sn^{IV} , Pb^{II}), 3d- (Cr^{III} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{I} , Cu^{II} , Zn^{II}), 4d- (Ru^{II} , Rh^{IV} , Ag^{I} , Cd^{II}), 5d- (W^{VI} , Re^{II} , Ir^{III} , Au^{I} , Au^{III} , Hg^{II}) and f-elements (Ln^{III} , U^{VI}). 3d-Elements cover 95% of all complexes. As it follows from the nature of metal atoms, coordination number 6 and octahedral coordination are the most frequent (Table S4) for all 3d-elements but copper(II), silver(I) and mercury(II). These elements more typically realize low coordination numbers, while for lanthanides CN = 8 and 9 are more widespread.

Different metal coordination, overall composition and ligand coordination mode can nevertheless result in the same connectivity of the underlying net and lead to the same topology. Particularly, nearly 900 *dca*-containing coordination polymers realize only 74 different topologies (Table S5); and 10 topologies listed in Figure 3 cover 730 of those complexes. The most frequent topologies for 1D, 2D and 3D networks are, respectively, 2C1, **hcb+sql** and **pcu+dia**, as for previously studied periodic coordination polymers.^{30,35} Strong correlation between a coordination type of co-ligands (or in general a coordination formula) and topology of a complex exists. For example, 85 and 82% of chains with the 2C1 and 2,4C4 topologies, respectively, belong to the AB^2L (L – is a neutral terminal or chelate ligand) and AB^2_3 coordination formulas are widespread among layered motifs: these form 62 and 22% or 39 and 14% of **sql** and **hcb** nets. The **pcu** nets are based on the AB^2_3 CF mainly (89% of compounds); and the **dia** nets – on compounds with the AB^2_2L and AB^2_3 formulas (68 and 14 %). The most abundant topologies observed in *dca*-containing complexes are depicted on Figure 4.

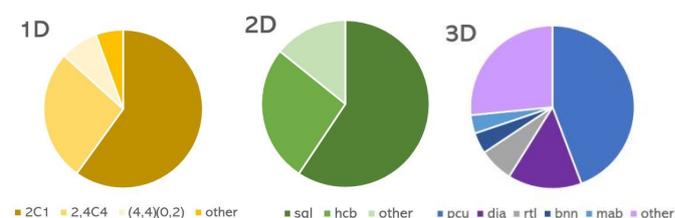


Figure 3. The most abundant topologies of underlying nets in 1D, 2D and 3D *dca*-based coordination polymers.

Four of X-rayed complexes, $[\text{Ni}(\text{dca})(\text{OMe})(\text{MeOH})]$,³⁶ $[\text{Mn}_2(2\text{-mpz})(\text{dca})_3(\text{NO}_3)]$ (2-mpz = 2-methylpyrazine),⁶ $[\text{CuMn}(1,3\text{-dap})_2(\text{dca})_4]$ (1,3-dap = 1,3-diaminopropane)³⁷ and $\beta\text{-}[\text{Cu}(\text{bpe})(\text{dca})]$ (**bpe** = 1,2-bis(4-pyridyl)ethene)³⁸ realize the **dia** topology of the underlying net form two-fold, two-fold, three-fold and five-fold interpenetrated architectures. There also exist isorecticular series of compounds for which both topology, and the coordination formulas of complexes coincide. These demonstrate that different topologies based on the same CF can appear. For example, based on the AB^2_3 coordination formula not only 2D series (**hcb**, **sql**) but also 3D series (**bnn**, **dia**, **mab**, **pcu**, **rob**, **sqp**) were observed. The largest of them is the $[\text{M}_1(\text{bpy})_3][\text{M}_2(\text{dca})_3]_2$ family ($\text{M}_1 = \text{Ru}$, $\text{M}_2 = \text{Fe}$, Mn ; $\text{M}_1 =$

Fe, M2 = Mn, Fe, Zn; M1 = Ni, M2 = Mn)^{39–41} with the **hcb** topology (Figure 5).

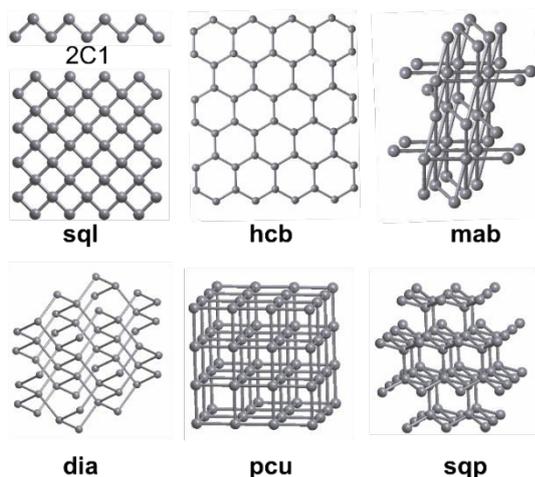


Figure 4. Schematic representation of some underlying nets observed in crystals of dicyanamides of transition metals.

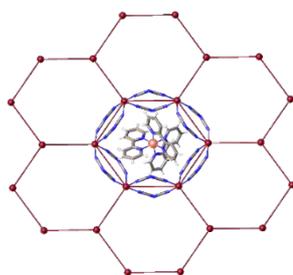


Figure 5. Underlying **hcb** net (with thin edges) of coordination network (with thick edges) in complex $[\text{Fe}(\text{bpy})_3][\text{Mn}(\text{dca})_3]_2$.⁴⁰ Color code: N, blue; C, grey; Mn, brown; Fe, orange.

3.2. Knowledge-based prediction of networks based on bridge dicyanamide

Based on data about the most frequent $\text{dca} : \text{M}^{\text{II}}$ ratios, the most typical coordination modes of ligands, and coordination numbers of metal atoms the most expected coordination formulas of complexes can be estimated as it was previously demonstrated, for example, for metal cyanides,^{18,21} zinc malonates with N-donor linkers,⁴² and Zr-MOF pore structures.⁴³ Let us consider only neutral $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_x(\text{dca})_2]$ complexes based on 3d-metals with $\text{CN} = 5, 6$ or 7 , bridge B^2 anions and neutral L co-ligands. The x number of neutral N-donor ligands would depend on coordination number of a metal atom, and coordination mode of a co-ligand. The most widespread coordination modes of co-ligands are terminal M^1 (93% of co-ligands with one donor atom) chelate B^{01} , T^{001} and K^{0001} (58, 69 and 49% of co-ligands with two, three or four donor atoms), and bridge B^2 (39% of co-ligands with two donor atoms). The others occur in less than 6% of cases. Thus, eight CF can be suggested which correspond to chemical compositions $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{dca})_4]$, $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}(\text{dca})_2]$ or $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{dca})_2]$ (Table 2). Depending on the ratio between nodes and linkers these CFs can be grouped to two sets: *set1* is based on bridge anions, and terminal or chelate co-ligands (AB^2_2M^1 , $\text{A}_2\text{B}^2_4\text{B}^{01}$, $\text{AB}^2_2\text{M}^1_2$, $\text{AB}^2_2\text{B}^{01}$, $\text{A}_2\text{T}^{001}\text{B}^2_4\text{M}^1$, $\text{A}_2\text{K}^{0001}\text{B}^2_4$ and $\text{AT}^{001}\text{B}^2_2$) and *set2*

based on μ -bridge anions and co-ligands ($\text{CF} = \text{AB}^2_2\text{B}^{01} = \text{AB}^2_2$). For these two sets the most abundant dimensionalities and nets can be evaluated.

Table 2. Occurrences of derived coordination formulas in dicyanamides.

CN(M)	CF	$\text{M}^{\text{II}} : \text{L} : \text{An}^{2-}$	Occurrence
5	AB^2_2M^1	1 : 1 : 1	10
	$\text{A}_2\text{B}^2_4\text{B}^{01}$	2 : 1 : 4	0
6	$\text{AB}^2_2\text{M}^1_2$	1 : 2 : 2	175
	$\text{AB}^2_2\text{B}^{01}$	1 : 1 : 2	161
	$\text{AB}^2_2\text{B}^{01}$	1 : 1 : 2	57
	$\text{A}_2\text{T}^{001}\text{B}^2_4\text{M}^1$	2 : 2 : 4	0
7	$\text{A}_2\text{K}^{0001}\text{B}^2_4$	2 : 1 : 4	3
	$\text{AT}^{001}\text{B}^2_2$	1 : 1 : 2	0

Types and probabilities of occurrence for different underlying nets depending on their CF are listed in Table 3. As it follows from data obtained, both dimensionality and net type strongly depend on the nature of a co-ligand. Terminal and chelate co-ligands make formation of 3D nets unlikely (only 8% of nets in *Set1* are three-periodic), while 64% of compounds in *Set2* based on bridge anions and co-ligands are three-periodic. Only for two-periodic nets the most abundant networks in *Set1* and *Set2* coincide. These are **sql** and **hcb** motifs found in 76 and 23% of two-periodic nets in *Set1*, and in 66 and 20% of complexes in *Set2*. The most abundant one-periodic and three-periodic networks in *Set1* and *Set2* are different. For *Set1* chains with the 2,4C4 topology and **dia** or **mab** framework structures are the most widespread. For *Set2*, the chains with the 2,6C1 or ladder-type (4,4)(0,2) topology are widespread, and frameworks with the **pcu**, **bnn** or **mab** topologies of their underlying nets. Overall for two sets the **sql** net is the most abundant: 124 of 402 complexes realize this topology.

Table 3. The most abundant topologies expected for *Set1* and *Set2*.^a

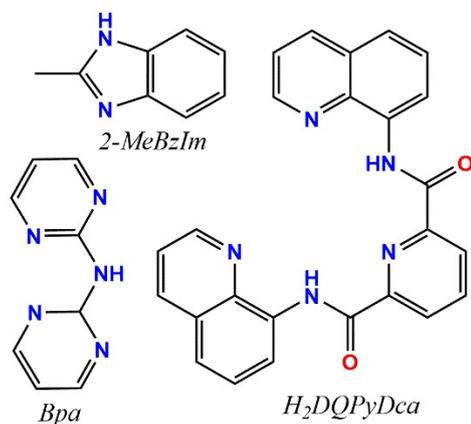
Set	Dimensionality	$p_D, \%$	net	$p_N (\%)$
<i>Set1</i>	1D	43	2,4C4	91
			(4,4)(0,2)	7
	2D	49	sql	76
			hcb	23
3D	8	dia	80	
		mab	10	
<i>Set2</i>	1D	4	2,6C1	57
			(4,4)(0,2)	29
	2D	32	sql	66
			hcb	20
			hxl	12
	3D	64	pcu	75
bnn			7	
mab	5			

^a p_D is probability of occurrence of a given dimensionality within *Set1* or *Set2*. Notation of nets is given in accord with Refs. 29–31. p_N is probability of occurrence of a given net with a given dimensionality within *Set1* or *Set2*.

3.3. Crystal structures of novel dicyanamides 1-5

Our conclusions about the most abundant topologies of underlying nets in dicyanamides of 3d-metals were verified experimentally. A series of synthesis was performed to obtain complexes of iron(II), nickel(II) and copper(II) dicyanamides

with N-donor terminal and chelate ligands. 2-Methyl-1H-benzimidazole (*2-MeBzIm*), bis(pyrimidine-2-yl)amine (*Bpa*) and N^2,N^6 -di(quinolin-8-yl)pyridine-2,6-dicarboxamide ($H_2DQPyDca$) (Scheme 3) were taken as representatives of bulky terminal, bidentate-chelate and polytopic ligands able to take part in both coordination and H-bonds. Acetonitrile has been used in the synthesis of all compounds in order to exclude coordination of water molecules and for generating polymeric systems.



Scheme 3. Co-ligands used in the synthesis of compounds 1-5.

3.3.1. Synthesis

Compounds 1-5 were obtained in moderate yields by layering the reagents together in a glass tube and allowing slow diffusion to occur in 1:1:2 (1, 5) or 1:2:2 (2-4) molar ratio. The identity of the title complexes was proved by IR spectroscopy (see Figure S1 for spectra) and elemental analysis, and the structures were also confirmed by single crystal X-ray diffraction analyses.

3.3.2. X-ray diffraction studies

We succeeded to obtain crystal structures of five novel complexes, namely, $\{[FeBpa(dca)_2] \cdot 0.5CH_3CN\}_n$ (1), $[Fe(2-MeBzIm)_2(dca)_2]_n$ (2), $[Ni(2-MeBzIm)_2(dca)_2]_n$ (3), $[Cu(2-MeBzIm)_2(dca)_2]_n$ (4) and $\{[Cu(HDQPyDca)(dca)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (5). Their crystal parameters are listed in Table 1, and asymmetric units are represented in Figure S2 (ESI). Complex 1 contains one metal atom, one *Bpa* ligand, two anions and a solvent molecule in the asymmetric unit. *2-MeBzIm*-containing complexes of iron(II) and nickel(II) appeared to be isostructural to their cobalt(II)-containing analog³ with a metal atom situated in an inversion, a ligand, and an anion in the asymmetric unit. Their copper(II)-containing analog 4 is triclinic with $Z' = 3$. It contains four independent metal atoms, six anions and six imidazolates in the asymmetric unit. The asymmetric unit of complex 5 contains a cation, *HDQPyDca* and *dca* anions and a water molecule. Note, that for 1-4, $M^{II} : dca^-$ ratio was 1 : 2 as we expected, while *H₂DQPyDca* in reaction conditions underwent deprotonation of one amide group to *HDQPyDca⁻* anion. As a result, complex 5 belongs to double salts with two different anions, and $M^{II} : dca^-$ ratio in this complex was 1 : 1 only.

The *dca* in all compounds acts as a μ -bridge ligand. *2-MeBzIm* and *Bpa* are, respectively, terminal and bidentate-chelate ligands. Amide *HDQPyDca* is chelated by metal ion through three nitrogen atoms of pyridyl, quinolin-8-yl and carbamoyl groups. Metal atoms in 1-4 possess the octahedral geometry, while steric hindrances from bulky amide in 5 do not allow copper(II) atom to realize coordination number 6, and metal atom in this complex realizes the CuN_5 polyhedron with the trigonal bipyramidal geometry.

In 1, FeN_6 polyhedron is formed by nitrogen atoms from the chelate *Bpa* ligand, and four donor atoms from anions. Thus, the coordination figure of iron(II) in dicyanamide environment is see-saw. Overall, $[FeBpa(dca)_2]$ complexes form corrugated layers of the **hcb** underlying topology (Figure 6). The layers are further connected by N-H...N interactions between *Bpa* molecules.

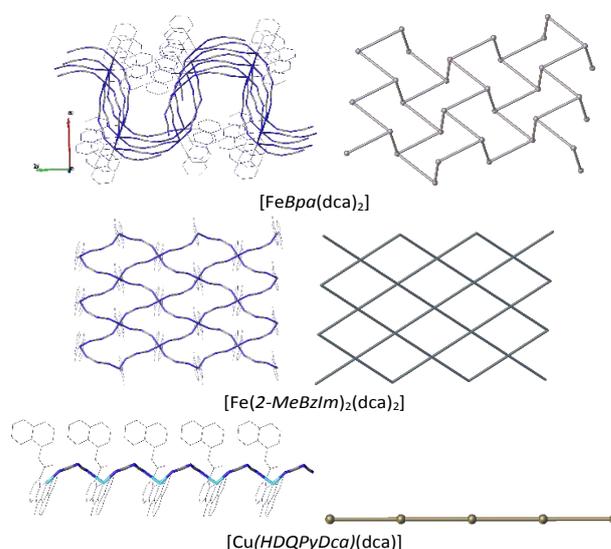


Figure 6. Fragment of crystal packing of (left) $[FeBpa(dca)_2]$, $[Fe(2-MeBzIm)_2(dca)_2]$, $[Cu(HDQPyDca)(dca)]$ and (right) their underlying nets.

All metal atoms in 2-4 realize the octahedral coordination with nitrogen atoms of two *2-MeBzIm* ligands in axial positions, and nitrogen atoms of four anions in equatorial positions. Layers of these complexes have the **sql** topology of their underlying nets, which is the most expected network for both all 2D coordination polymers,³⁵ and in dicyanamides with the $[M^{II}_2L(dca)_4]$ composition (see Section 3.2). These layers are also connected with each other through the N-H...N hydrogen bonds between *Bpa* and uncoordinated nitrogen atoms of anions. Finally, metal atoms and the anions in $[Cu(HDQPyDca)(dca)]$ form simple chains (Figure 6).

Overall, the experimentally observed coordination networks realize one of the most expected topologies, even though some of them do not often appear in previously reported analogs. This fact demonstrates the effectiveness of knowledge-based prediction of composition and structure of novel biligand complexes. As it was previously demonstrated,²¹ terminal and chelate ligands, although do not take part in network formation, predetermine the coordination figure of metal atom, and thus affect the overall topology of complex. What is more, the terminal and chelate ligands which form the

external surface of the coordination polymer, can additionally act as donors of H-bonding, bringing the path to application of layered dicyanamides as precursors to 3D polymers.

4. Conclusions

In summary, analysis of 1295 dicyanamides of s-, p-, d- and f-metals demonstrated that dicyanamide-anion realizes 12 different bridge-coordination modes towards metal atoms. Three novel bridge-chelate types of coordination were found since previous review.⁵ The anion acts as a counterion, a terminal, or bridge ligand in 67, 485 or 904 compounds (some compounds contain more than one type of coordination). κ^2 -Coordination is more abundant than a κ^3 -one (871 and 52 compounds, respectively). μ -Bridge dca-anions are nearly equally distributed over one-, two- and three-periodic coordination polymers. Instead, periodicity of complexes correlates with coordination type of a co-ligand, namely, presence of terminal and chelate co-ligands favours formation of low-dimensional architectures.

Overall, only 74 different topologies are met among the studied compounds; and 10 of them cover 80% of complexes. Strong correlations between net architecture and coordination formula of a complex (which reflects coordination numbers of metal atoms, coordination modes of ligands and M : L : An ratio), allow to propose the most abundant nets for some M : L : An systems. Particularly:

- The most abundant topologies of $[M^{\text{II}}L_xAn_2]$ complexes ($x = 0, 0.5, 1$) based on metal(II) atoms with coordination numbers 4 – 7, μ -bridge anions and terminal and/or bi-, tri- or tetradentate-chelate co-ligands are 2,4C4, **sql** or **hcb**.
- Those of $[M^{\text{II}}LAn_2]$, $[M^{\text{II}}An_3]$ and $[M^{\text{II}}An_3]^-$ complexes based on six-coordinated metal atoms and μ -bridge dca-anions and co-ligands are **sql**, **hcb** and **pcu**.
- Complexes $[M^{\text{II}}L_xAn]$ ($x = 1 - 3$), $[M^{\text{II}}L_xAn]^+$ ($x = 1 - 3$), double salts $[M^{\text{II}}AnAn']$ based on terminal and chelate co-ligands and metal atoms with low coordination numbers in 99% of cases form simple chains (2C1 topology). Representatives of this family are Cu(I) and Cu(II) complexes in any coordination environment, and Co(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) or Ag(I) complexes with N-donor ligands.

Experimentally obtained novel complexes based on iron(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) dicyanamides with N-donor terminal and chelate ligands realize the **hcb**, **sql** or 2C1 topologies of their underlying nets. Thus, dicyanamides of transition metals represent compounds with readily predictable topologies of their coordination networks.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

AVV acknowledges the financial support of topological studies from Ministry of Science and Higher Education of the Russian

Federation. FS gratefully acknowledge the Algerian DG-RSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique) and Université Ferhat Abbas Sétif 1 for financial support.

Notes and references

- 1 S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray and R. Robson, *Chem. Commun.*, 1998, 439–440.
- 2 M. Kurmoo and C. J. Kepert, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 1515–1524.
- 3 A. Świtlicka, B. Machura, A. Bieńko, S. Kozieł, D. C. Bieńko, C. Rajnák, R. Boča, A. Ozarowski and M. Ozerov, *Inorg. Chem. Front.*, 2021, **8**, 4356–4366.
- 4 F. A. Mautner, P. Jantscher, R. C. Fischer, A. Torvisco, R. Vicente, T. N. V. Karsili and S. S. Massoud, *Magnetochemistry*, 2019, **5**, 41.
- 5 S. R. Batten and K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 103–130.
- 6 A. M. Kutasi, A. R. Harris, S. R. Batten, B. Moubaraki and K. S. Murray, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 605–610.
- 7 J. L. Manson, C. R. Kmetz, Q. Huang, J. W. Lynn, G. M. Bendele, S. Pagola, P. W. Stephens, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2552–2560.
- 8 T. K. Maji, R. Matsuda and S. Kitagawa, *Nature Mat.*, 2007, **6**, 142–148.
- 9 R. Haldar and T. K. Maji, *CrystEngComm*, 2011, **14**, 684–690.
- 10 L. Tabrizi, H. Chiniforoshan, P. McArdle, H. Tavakol, B. Rezaei and M. M. Dehcheshmeh, *Polyhedron*, 2014, **69**, 84–89.
- 11 A. Halder, B. Bhattacharya, R. Sen and D. Ghoshal, *ChemistrySelect*, 2017, **2**, 5783–5792.
- 12 L. Zhou, X. Zheng, P.-P. Shi, Z. Zafar, H.-Y. Ye, D.-W. Fu and Q. Ye, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 3238–3244.
- 13 F.-J. Geng, L. Zhou, P.-P. Shi, X.-L. Wang, X. Zheng, Y. Zhang, D.-W. Fu and Q. Ye, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 1529–1536.
- 14 N. Aiswarya, C. Ajina, L. Tom and M. R. P. Kurup, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 7031–7044.
- 15 Z.-B. Liu, L. He, P.-P. Shi, Q. Ye and D.-W. Fu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 7960–7965.
- 16 M. Maćzka, A. Gağor, A. Stroppa, J. N. Gonçalves, J. K. Zaręba, D. Stefańska, A. Pikul, M. Drozd and A. Sieradzki, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 11735–11747.
- 17 Y. Xu, Y. Wang, Y. Zhong, G. Lei, Z. Li, J. Zhang and T. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 5100–5106.
- 18 E. V. Alexandrov, A. V. Virovets, V. A. Blatov and E. V. Peresyphkina, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12286–12319.
- 19 A. V. Sokolov, A. V. Vologzhanina, T. V. Sudakova, Y. V. Popova and E. V. Alexandrov, *CrystEngComm*, 2022, **24**, 2505–2515.
- 20 E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko and V. A. Blatov, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 2604–2614.
- 21 E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko, A. A. Asiri and V. A. Blatov, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 2913–2924.
- 22 E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko, N. A. Nekrasova and V. A. Blatov, *Russ. Chem. Rev.*, 2022, **91**, 1–30.
- 23 V. N. Serezhkin, A. V. Vologzhanina, L. B. Serezhkina, E. S. Smirnova, E. V. Grachova, P. V. Ostrova and M. Y. Antipin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2009, **65**, 45–53.
- 24 W. Yao, K. Kavallieratos, S. de Gala and R. H. Crabtree, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **311**, 45–49.
- 25 K. Majee, J. Patel, B. Das and S. K. Padhi, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 14869–14879.
- 26 A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen and P. Luksch, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2002, **58**, 364–369.
- 27 C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2016, **72**, 171–179.
- 28 V. A. Blatov, A. P. Shevchenko and D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3576–3586.
- 29 M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1782–1789.
- 30 E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov and D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3947–3958.
- 31 H. Sowa and W. Fischer, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2016, **72**, 357–365.
- 32 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2015, **71**, 3–8.
- 33 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. D*, 2015, **71**, 3–8.
- 34 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 35 T. G. Mitina and V. A. Blatov, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 1655–1664.
- 36 Z. Lin, Z. Li and H. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 589–591.
- 37 Z.-M. Wang, B.-W. Sun, J. Luo, S. Gao, C.-S. Liao, C.-H. Yan and Y. Li, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **332**, 127–134.
- 38 S. R. Batten, A. R. Harris, P. Jensen, K. S. Murray and A. Ziebell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3829–3836.
- 39 D. Mal, R. Sen, P. Brandão and Z. Lin, *Polyhedron*, 2013, **53**, 249–257.

ARTICLE

Journal Name

- 40 S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki and K. S. Murray, *Chem. Commun.*, 2000, 2331–2332.
- 41 R. Sen, S. Koner, A. Bhattacharjee, J. Kusz, Y. Miyashita and K.-I. Okamoto, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6952–6960.
- 42 E. N. Zorina-Tikhonova, A. S. Chistyakov, M. A. Kiskin, A. A. Sidorov, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, E. D. Voronova, I. A. Godovikov, A. A. Korlyukov, I. L. Eremenko and A. V. Vologzhanina, *IUCr*, 2018, **5**, 293–303.
- 43 H. Wang, X. Dong, J. Lin, S. J. Teat, S. Jensen, J. Cure, E. V. Alexandrov, Q. Xia, K. Tan, Q. Wang, D. H. Olson, D. M. Proserpio, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, J. Sun, Y. Han and J. Li, *Nat Commun*, 2018, **9**, 1745.

View Article Online
DOI: 10.1039/D2CE00485B

CrystEngComm Accepted Manuscript

المخلص

الهدف من هذا العمل ، في البداية ، هو تصميم وتحضير معقدات متعددة الوحدة لها خصائص مغناطيسية عن طريق استخلاص المركبات العضوية لأيونات معدنية مثل (Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) وأنيونات الهاليدات الزائفة (أزيد ،ديسياناميد) كجسر للمستخلبات. لتحقيق هذه المواد الهجينة المغناطيسية، استخدمنا عدة طرق تركيب: طريقة التسخين المذيبي، التسخين المائي أو طريقة الانتشار البطيء. ثانيًا، قمنا بإعداد مركب نيتروسيل الروثينيوم ($RuNO$) مع مخلب بوليبيريدين خماسي (LN5) قادر على إطلاق NO^* . تم تأكيد إطلاق الضوئي لـ NO^* عند الإشعاع $\lambda = 365$ نانومتر بواسطة الأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي EPR. تميزت جميع المركبات التي تم الحصول عليها بتقنيات توصيف مختلفة (انعكاس الأشعة السينية، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، 1H NMR والتحليلات الأولية).

الكلمات المفتاحية: المواد الهجينة ، الخصائص المغناطيسية ، مركب الروثينيوم ، تحرير ضوئي ، أكسيد الازوت

Résumé

Ce travail a pour objectif, dans un premier temps, la conception et la synthèse des composés de coordination polymériques à propriétés magnétiques par association des ligands organiques polydentates avec les ions métalliques tels que les ions (Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Cu^{2+}) et les anions pseudo-halogénures (azide, dicyanamide) comme coligands pontant. Pour aboutir à ces matériaux hybrides magnétiques, nous avons exploité plusieurs méthodes de synthèse: méthode solvothermale, hydrothermale ou méthode de diffusion lente. Dans un deuxième temps, nous avons préparé un complexe ruthénium nitrosyle ($RuNO$) à ligand polypyridinique pentadentate (LN5) capable de libérer NO^* . La photolibération de NO^* sous irradiation à $\lambda = 365$ nm a été confirmée par infrarouge et par spectroscopies RPE. L'ensemble des composés obtenus a été caractérisé par différentes techniques de caractérisation (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, UV-Visible, RMN 1H et analyses élémentaires).

Mots-clés: matériaux hybrides, propriétés magnétiques, complexe ruthénium, photolibération, monoxyde d'azote.

Abstract

The objective of this work is, firstly, to design and to synthesis of a polymeric coordination compounds with magnetic properties, by association of polydentate organic ligands with metal ions such as (Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Cu^{2+}) and anions pseudo-halides (azide, dicyanamide) as bridging coligands. To achieve these magnetic hybrid materials, we used several synthesis ways: solvothermal, hydrothermal or slow diffusion method. Secondly, we prepared a ruthenium nitrosyl ($RuNO$) complex with a polypyridine pentadentate ligand (LN5) capable of releasing NO^* . The photorelease of NO^* under irradiation at $\lambda = 365$ nm was confirmed by infrared and by EPR spectroscopy. All the obtained compounds were characterized by different characterization techniques (X-ray diffraction, infrared spectroscopy, UV-Visible, 1H NMR and by elemental analysis).

Keywords: hybrid materials, magnetic properties, ruthenium complex, photorelease, nitric oxide.