

ÉCOLE DOCTORALE ED182

[IPCMS et Université de Sétif]

THÈSE EN CO-TUTELLE présentée par :

Nesrine BENAMARA

Soutenance prévue le : **27 Octobre 2020**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg
et de l'Université Ferhat Abbas-Sétif 1**

Discipline/ Spécialité : Chimie des matériaux

**Conception de ligands fonctionnels
pour l'élaboration de réseaux
magnétiques à base d'ions du fer, du
cobalt ou de terre rare.**

THÈSE dirigée par :

M RABU Pierre

Mme SETIFI Fatima

Mme DELAHAYE Emilie

Directeur de recherche, IPCMS, Strasbourg

Professeure, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie

Chargée de recherche, LCC, Toulouse

RAPPORTEURS :

Mme NOREL Lucie

M BEGHIDJA Adel

Maître de Conférences, Institut des Sciences Appliquées de Rennes

Professeur, Université Frères Mentouri Constantine 1, Algérie

EXAMINATEURS :

Mme FERLAY Sylvie

M CHASTANET Guillaume

Professeure, Institut Lebel, Strasbourg

Chargé de recherche, ICMCB, Bordeaux

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée dans le cadre d'une cotutelle entre l'université Ferhat Abbas Setif-1 au sein du laboratoire de chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMNO) et l'université de Strasbourg à l'institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg IPCMS sous la direction de Pierre Rabu, Fatima Sétifi et Emilie Delahaye. Pour cela, je tiens à remercier Fatima Sétifi, Stefan Haacke puis Pierre Rabu pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je remercie tout d'abord le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérien pour le programme de collaboration franco-algérien et plus particulièrement Madame Belhouchet Karima.

Je tiens à remercier Jean Pierre Bucher puis Aziz Dinia, en tant que responsables de l'école doctorale ED182, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein de l'institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg.

Je tiens à remercier infiniment ma directrice de thèse Fatima Sétifi pour son encadrement et pour la confiance qu'elle m'a donnée au début malgré mon manque de connaissance dans le domaine de la chimie de coordination et de la science des matériaux. Je vous remercie pour les moments agréables que nous avons partagés ensemble au laboratoire et surtout pour ton encouragement et ton soutien au cours de ces années de thèse. Merci d'être venue même en été pour travailler et pour me former sur le procédé de complexation par diffusion lente que je considère comme un art scientifique. Merci de m'avoir initiée aux bases de la transition de spin. Merci pour les discussions scientifiques et pour votre disponibilité. Merci pour le soutien moral et scientifique lors de la rédaction et au cours de ces années de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Pierre Rabu pour m'avoir tout d'abord donné la chance de travailler avec lui et ensuite pour son encadrement et surtout sa bonne humeur. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée pendant ces trois années de thèse. Merci pour les connaissances et l'aide que vous m'avez apportées. Merci de m'avoir formé sur le magnétisme, je n'aurais jamais été capable de réussir sans votre aide et surtout votre confiance avec mon peu de connaissance dans cet axe. Merci d'avoir accepté mon dossier de candidature pour la cotutelle.

Ma profonde reconnaissance revient à ma co-directrice de thèse Emilie Delahaye, qui a suivi ce travail de près et de loin toujours avec grande précision et le plus grand intérêt. Merci d'avoir partagé avec moi trois années de souffrance scientifique pleines de succès !! Merci pour ta bonne humeur, pour ton encadrement et pour tes encouragements qui m'ont permis de

progresser dans plusieurs axes et surtout de m'avoir aidé à m'améliorer. Merci pour les discussions en confinement et hors confinement et surtout pour ton encouragement lors de la rédaction. Merci pour ta disponibilité et aussi pour la confiance que tu m'as donnée durant ces trois années de thèse. Merci pour les agréables moments que nous avons partagés pendant les congrès Gecom-Concoord 2018 et 2019. Je remercie également Vaiarii, le fils d'Emilie, pour ses salutations à chaque appel téléphonique.

Je tiens à remercier ensuite les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Adel Beghidja et Lucie Norel qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail, Sylvie Ferlay et Guillaume Chastanet pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier énormément Guillaume Rogez pour son encadrement au cours de ces trois années de thèse, pour sa présence pour les discussions lors des réunions d'équipe et surtout sur le magnétisme d'une façon générale et je n'oublierai jamais deux choses qui me sont arrivées : la première est mon histoire avec le SQUID (lorsque j'ai oublié de mettre le capuchon !! heureusement que nous nous sommes pas croisés...) et la seconde pour l'étiquette que tu avais mise au laboratoire (afin que je nettoie et que je range un peu le labo) !! Merci Guillaume pour le soutien scientifique et moral et aussi pour m'avoir encouragé à progresser de plus en plus.

Je remercie également Nathalie Viart pour son accueil chaleureux au sein de son département de chimie des matériaux inorganiques (DCMI) ainsi que pour les discussions scientifiques et les conseils lors des réunions de département. Au début ça me faisait un peu peur de présenter mes résultats lors de ces réunions mais grâce à vous j'ai réussi à dépasser ce sentiment et maintenant je suis à l'aise avec vous tous.

Je tiens à remercier les membres permanents du département de chimie inorganique à l'IPCMS : Benoit Pichon, Anne Carton, Christophe Lefèvre, Sylvie Begin, Guido Ori, Daniele Preziosi, Silviu Colis, François Rolland, Geneviève Pourroy pour les discussions scientifiques lors des réunions de département. Un merci spécial à Anne Carton pour ton encouragement, je n'oublierais jamais ton mail juste après la mi-parcours.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes qui ont permis d'avancer dans ce travail, qu'elles soient au sein de l'institut ou à l'extérieur. Tout d'abord, je remercie Marc Lenertz pour les affinements Le Bail et pour l'autorisation particulière pour le nombre infini d'échantillons passés par jour en DRX sur poudre et monocristal sans supprimer mes créneaux. Merci de m'avoir formée sur la diffraction de rayons X sur poudre et sur monocristal et également pour l'utilisation du nouveau diffractomètre. Je remercie Didier Burger pour les analyses ATD/ATG, je sais que c'était un peu difficile de négocier avec moi. Je remercie également Mathieu Gallart pour les mesures de luminescences, c'était un plaisir de travailler avec toi et je te remercie

surtout pour ta disponibilité à chaque fois que je te proposais de faire des mesures de photoluminescence. Et un très grand Merci à Cédric Leuvre pour les analyses MEB/EDX et surtout pour les 1000 derniers échantillons. Je remercie Damien Mertz pour l'initiation aux mesures de relaxométrie et Benoit Heinrich pour les mesures DSC et RX aux petits angles. Je remercie également Dominique Foix (IPREM, Pau) pour les mesures XPS et Alain Moreau (LCC, Toulouse) pour les analyses ICP-AES.

Je remercie également Marie-Noëlle Laloz qui a travaillé sur la synthèse du sel d'imidazolium et Céline Kiefer pour les commandes de produits chimiques.

Je remercie également les membres du comité de suivi pour la soutenance à mi-parcours : Sylvie Ferlay et Stéphane Mery.

Sur le plan administratif, j'adresse mes vifs remerciements à Catherine Bonin, Angélique Lobner et plus particulièrement à Sylvie Mainge et à tous les membres du pôle gestion de l'IPCMS. Vous avez tous contribué intensivement et avec gentillesse, à une meilleure et facile gestion concernant mes documents administratifs et mes différentes missions.

Je tiens à remercier ensuite tous les doctorants et les stagiaires de master de l'IPCMS qui ont partagé avec moi des moments de joie, de folie et même de souffrance. Un très grand merci en particulier à Francis Pertou, Kevin Sartori, Paula Duenas-Ramirez et surtout à ma meilleure amie Laurianne Wendling. Je remercie également Alexandre Adam qui m'a beaucoup aidé et surtout pour ces leçons de morale et ses encouragements, tu m'as toujours apporté des ondes positives. Et je n'oublierais jamais de remercier Florian Homand qui m'a aidé au début de ma thèse merci énormément. Je remercie aussi Frédéric Payet pour m'avoir aidé de près ou de loin à passer mes échantillons lors du confinement et pour les bons moments que nous avons partagés au laboratoire et surtout pour sa bonne humeur. Je tiens à remercier également Geoffrey Cotin pour les analyses thermiques. Un très grand merci à mes collègues en Algérie au laboratoire LCIMNO, Merabet Layachi et à Abdelghafour Messalti.

Je remercie également mes amis maghrébins algériens, tunisiens et marocains en France Amina Labiod, Amani Benhania, Amir khammari et Othman pour les moments agréables que nous avons partagés ensemble. Grace à vous, j'ai passé trois belles années. Merci pour le soutien et l'aide que vous m'avez apportés. Je remercie également ma meilleure amie depuis dix ans Farah Yasmine Heddar pour le soutien et l'encouragement, je ne t'ai jamais oubliée et je ne t'oublierais jamais, bien que mon parcours scientifique nous ait séparées mais tu resteras toujours ma moitié. Sans oublier mon meilleur ami Lucas Galand, merci pour ton amitié et ton soutien.

Je remercie chaleureusement Zerroug Ab, pour le soutien, l'encouragement et la motivation qu'il m'a donnée durant ces trois années de thèse. Merci pour ta présence et ton soutien et surtout pour m'avoir supportée !!

Je voudrais aussi remercier ma famille y compris mes grands-mères et mon grand-père, mes tantes, mes oncles. Un merci spécial à ma grand-mère Ardjouna et mes tantes Salima et Kenza. Pour terminer il me reste à remercier du fond du cœur mes chers parents : Kamel et Hayat qui m'ont toujours soutenue, m'ont aidé et surtout ont cru en moi. Sans vous je ne serais pas là aujourd'hui. Mon seul rêve est de vous rendre fière de moi. Vous m'avez donné la meilleure vie et le meilleur mode de vie et grâce à vous j'ai réalisé la moitié de mes rêves.

Merci mes chères frères Anis, Salouh, Amoune et ma sœur Narimane.

Tables des matières

Liste des abréviations

Introduction	1
Références	2

Chapitre I : Etude bibliographique **5**

I. Réseaux de coordination : caractéristiques et applications	5
1. Réseaux de coordination : définition et bref historique	5
2. Les entités métalliques dans les réseaux de coordination	7
3. Les entités coordinantes ou ligands dans les réseaux de coordination	8
4. Applications des réseaux de coordination	11
II. Méthodes de synthèse des réseaux de coordination	12
1. Synthèse hydro- ou solvothermale	12
2. Synthèse non solvothermale : diffusion/évaporation	17
3. Mécano-synthèse	22
4. Synthèse assisté par micro-onde	24
5. Modification post-synthèse par trans-métallation	26
III. Motivation dans le choix des centres métalliques et des ligands organiques et objectifs de la thèse	32
Références	34

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des différents sels d'imidazolium utilisés pour l'élaboration des réseaux hybrides **48**

I. Introduction	48
II. Synthèse et caractérisation du sel d'imidazolium [MonoIm][Cl]	50
1. Synthèse du sel d'imidazolium [MonoIm][Cl]	50
2. Caractérisation par spectroscopie RMN	50
3. Analyse élémentaires	52

4. Analyse thermogravimétrique et thermo différentielle	52
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	53
6. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre	54
III. Synthèse et caractérisation du sel d'imidazolium [BiIm][Cl]	55
1. Synthèse du sel d'imidazolium [BiIm][Cl]	55
2. Caractérisation par spectroscopie RMN	56
3. Analyse élémentaires	58
4. Analyse thermogravimétrique et thermo différentielle	58
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	59
6. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre	60
IV. Synthèse et caractérisation du sel d'imidazolium [(CH₂)₂Ph(ImPhTerpy)₂][Br]₂	61
1. Synthèse du ligand [(CH ₂) ₂ Ph(ImPhTerpy) ₂][Br] ₂	61
2. Caractérisation par spectroscopie RMN	63
3. Analyse élémentaires	65
4. Analyse thermogravimétrique et thermo différentielle	66
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	67
V. Conclusions	68
Références	68

Chapitre III : synthèse et caractérisation des composés à base de ligands imidazolium [MonoIm][Cl] ou [BiIm][Cl] et d'ions Fe³⁺, Co²⁺ et Dy³⁺

I. Introduction	73
II. Synthèse et caractérisation du composé [BiIm]₂[CoCl₄]	74
1. Synthèse	74
2. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X	75
3. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage	78
4. Analyses thermiques	79
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	80
6. Etude des propriétés magnétiques	81
III. Synthèse et caractérisation du composé [BiIm][FeCl₄]	83
1. Synthèse	83
2. Caractérisation structurale par diffractions de rayons X	83

3. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage	86
4. Analyses thermiques	87
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	88
6. Etude des propriétés magnétiques	89
IV. Synthèse et caractérisation du composé [BiIm]₃[DyCl₆]	91
1. Synthèse	91
2. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X	91
3. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage	95
4. Analyse thermique	96
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	97
6. Caractérisation spectroscopie UV-Visible et mesures de luminescence	98
7. Etude des propriétés magnétiques	100
a. Mesures en champ statique	101
b. Mesures dynamiques	101
V. Synthèse et caractérisation du composé [MonoIm]₂[CoCl₄]	105
1. Synthèse	105
2. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X	106
3. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage	109
4. Analyses thermiques	110
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	111
6. Etude des propriétés magnétiques	112
VI. Conclusions et perspectives	113
Références	114

Chapitre IV : réactions de trans-méallation pour l'élaboration de réseaux fonctionnels **121**

I. Introduction	121
II. Motivation dans le choix du réseau de départ [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O)	122
1. Choix du réseau de départ	122
2. Optimisation de la synthèse du réseau [Zn(L1)(Cl)(H ₂ O)].(H ₂ O)	124
3. Caractérisation par diffraction de rayons X	125
4. Caractérisation par analyses thermiques	126

5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	127
III. Modification post-synthèse par trans-métallation du réseau	
[Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) pour l'insertion d'ions Fe²⁺	128
1. Protocole expérimental	128
2. Suivi de la couleur des composés par microscopie optique	129
3. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre	130
4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	132
5. Caractérisation par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit (ICP-AES) et analyses élémentaires.	133
6. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	135
7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	137
8. Caractérisation par analyse thermique	139
9. Discussion	140
IV. Modification post-synthèse par trans-métallation du réseau	
[Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) pour l'insertion d'ions Co²⁺	141
1. Protocol expérimental	141
2. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre	142
3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	143
4. Caractérisation par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit et analyses élémentaires	143
5. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible-NIR	144
6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	146
7. Caractérisation par analyse thermique	147
8. Etude des propriétés magnétiques	148
9. Discussion	149
V. Conclusions et perspectives	149
Références	151
Chapitre V : Synthèse et caractérisation de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole	155
I. Introduction	155
II. Synthèse et caractérisation du ligand [Dipy-Triaz]	157
1. Synthèse du ligand [Dipy-Triaz]	157

2. Caractérisation par spectroscopie RMN	157
3. Analyses élémentaires	159
4. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle	160
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	160
III. Synthèse et caractérisation du ligand [Quino-Triaz]	161
1. Synthèse du ligand [Quino-Triaz]	161
2. Caractérisation par spectroscopie RMN	162
3. Analyses élémentaires	163
4. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle	164
5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	165
IV. Conclusions	165
Références	166

Chapitre VI : Synthèse et caractérisation des composés à base de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et les ions Fe²⁺ et Co²⁺ **170**

I. Introduction	170
II. Synthèse et caractérisation des composés à base de ligand [Dipy-Triaz]	172
1. Cas du composé [Fe ₂ (Dipy-Triaz) ₃ (NCS) ₄ (H ₂ O) ₂].3,94 H ₂ O (1)	172
a. Synthèse	172
b. Caractérisation par diffraction de rayons X	173
c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	179
d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	180
e. Mesures magnétiques	181
2. Cas du composé [Co ₂ (Dipy-Triaz) ₃ (NCS) ₄ (H ₂ O) ₂].2,4 H ₂ O (2)	182
a. Synthèse	182
b. Caractérisation par diffraction de rayon X	183
c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	187
d. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible-NIR	189
e. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	189
f. Mesures magnétiques	190
3. Cas du composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN ₄))(H ₂ O) ₂].0,55 H ₂ O (3)	191
a. Synthèse	191

b. Caractérisation par diffraction de rayon X	192
c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	198
d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	200
e. Mesures magnétiques	200
II. Synthèse et caractérisation des composés à base de ligand [Quino-Triaz]	201
1. Cas du composé [Fe(Quino-Triaz) ₂ (dca) ₄] (4)	201
a. Synthèse	201
b. Caractérisation par diffraction de rayons X	202
c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	207
d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	209
e. Mesures magnétiques	209
2. Cas du composé [Co(Quino-Triaz) ₂ (dca) ₄].2 H ₂ O (5)	210
a. Synthèse	210
b. Caractérisation par diffraction de rayons X	211
c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	214
d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	215
e. Mesures magnétiques	216
III. Conclusions et perspectives	217
Références	219
Chapitre VII : Conclusions et perspectives	228
Conclusions	228
Perspectives	231
Référence	236
Annexes	237
Annexe I : synthèse du réseau bimétallique par voie solvothermale	237
Annexe II : principes et techniques de caractérisation	250
Annexe III : partie expérimentale	254

Liste des abréviations

MOF	Metal Organic Framework
HS	Haut spin
BS	Bas spin
TS	Transition de spin
SMM	Single Molecule Magnet
IL	Liquide Ionique
DRX	Diffraction de rayons X
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
MEB	Microscopie électronique à balayage
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier
ATD	Analyse thermodifférentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
XPS	Spectroscopie de photoélectrons de rayons X
ICP-AES	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
ZFS	Zero field splitting
EtOH	Ethanol
MeOH	Méthanol
CH ₃ CN	Acétonitrile
DMF	Diméthylformamide
DEF	Diéthylformamide
[BiIm][Cl]	1,3-bis(cyanomethyl)-1H-imidazol-3-ium chloride
[MonoIm][Cl]	3-(cyanomethyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride
[Dipy-Triaz]	2,2'-((4H-1,2,4-triazol-4-yl) methylene) dipyridine
[Quino-Triaz]	3-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)quinoline
[tcm] ⁻	Ligand tricyanométhanure
KNCS	Thiocyanate de potassium
Nadca	Dicyanamide de sodium
K ₂ [Pt(CN) ₄]	Tétracyanoplatinate de potassium

Introduction

Introduction

La chimie de coordination offre de grandes possibilités quant à la conception de nouveaux matériaux fonctionnels originaux. Les réseaux de coordination poreux ou non sont des exemples de ce type de matériaux.^{1,2} Ils résultent de l'association d'ions ou de clusters métalliques et de ligands organiques. Le vaste choix au niveau de cette combinaison entre entité organique et entité inorganique donne aux réseaux une grande flexibilité architecturale et une grande versatilité chimique qui leur confère des propriétés exceptionnelles et par conséquent de nombreuses applications dans le domaine de la catalyse,³ de la séparation et du stockage de gaz,⁴⁻⁷ du magnétisme,^{8,9} de la thermométrie¹⁰...

Les ligands organiques sont généralement des molécules rigides possédant un ou plusieurs sites coordonnants.^{5,11-13} Les ions métalliques appartiennent généralement aux métaux de transition ou aux ions lanthanides.^{14,15} C'est notamment de cette association entre ligand organique et ion métallique que vont dépendre les propriétés de ces composés. Elles vont également dépendre de la méthode de synthèse qui est employée (méthode solvothermale et non solvothermale, synthèse assistée par microonde, mécano-synthèse...). Il est donc particulièrement important de maîtriser ces paramètres pour accéder à la formation de nouveaux réseaux aux propriétés contrôlées. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette démarche puisqu'ils concernent l'élaboration de composés de coordination magnétiques à base de sels d'imidazolium ou de ligands triazole et d'ions fer, cobalt et dysprosium au moyen de différentes méthodologies de synthèse.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de sept chapitres :

- Le premier chapitre comporte une introduction sur ce que sont les réseaux de coordination et sur les différentes méthodes de synthèse employées pour l'élaboration de tels composés. Au travers de différents exemples sélectionnés, nous essaieront de dresser les avantages et inconvénients de ces méthodes. Nous expliquerons également quelles sont les raisons qui ont motivé ce travail et nous indiquerons en particulier ce qui a dicté le choix des ligands utilisés.
- Le deuxième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de différents sels d'imidazolium fonctionnalisés par des fonctions de coordination essentiellement de type

nitrile ou par un groupement terpyridine. Nous expliquerons également quelles sont les raisons qui ont motivé le choix de cette fonctionnalisation.

- Le troisième chapitre présente la synthèse des différents composés obtenus lors des réactions solvothermales réalisées à partir des sels d'imidazolium nitrile et de métaux de transition à base de fer ou cobalt et de dysprosium. Ce chapitre décrit leur méthode de synthèse et comment il a été possible de déterminer les conditions de synthèse optimales ainsi que les différentes caractérisations incluant l'étude de leurs propriétés magnétiques voire de luminescence dans le cas des composés à base d'ion Dy^{3+} .
- Le quatrième chapitre sera consacré quant à lui à la possibilité d'obtenir des réseaux à base d'ions fer et de ligand imidazolium dicarboxylate ($L1 = C_7H_7N_2O_4$) par échange d'ions métalliques au sein d'un réseau préformé de formule $[Zn(L1)(Cl)(H_2O)] \cdot (H_2O)$. Cette étude est ensuite transposée aux ions cobalt afin de voir la nature des mécanismes impliqués au cours de ces échanges.
- Le cinquième chapitre présente la synthèse et la caractérisation de deux ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et sur lesquels une fonctionnalisation en position 4 par des groupements aminoquinoléine et pyridine est réalisée.
- Le septième chapitre présente les résultats obtenus sur les composés de coordination à base des ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et de métaux de transition tels que les ions Co^{2+} et Fe^{2+} en décrivant leur méthode d'obtention ainsi que les différentes caractérisations incluant l'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques.
- Le dernier chapitre donne une conclusion générale et des perspectives au travail réalisé pendant ces trois ans.

La dernière partie de ce manuscrit rassemble la synthèse détaillée des différents composés obtenus dans l'ordre suivant : la synthèse à partir du ligand L1 du réseau bimétallique Co/Zn par voie solvothermale, les principes et les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail et la synthèse des ligands imidazolium, des dérivés du ligand 1,2,4-triazole ainsi que des composés de coordination obtenus à partir de ces ligands.

Références :

- (1) Spokoyny, A. M.; Farha, O. K.; Mulfort, K. L.; Hupp, J. T.; Mirkin, C. A. Porosity Tuning of Carborane-Based Metal–Organic Frameworks (MOFs) via Coordination Chemistry and Ligand Design. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *364* (1), 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.08.007>.

- (2) 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 (12), 5258–5275. <https://doi.org/10.1039/C4DT04030A>.
- (3) Yang, D.; Gates, B. C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catal.***2019**, 9 (3), 1779–1798. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04515>.
- (4) 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>.
- (5) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.***2012**, 112 (2), 673–674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>.
- (6) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials***2004**, 73 (1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
- (7) Li, B.; Wen, H.-M.; Zhou, W.; Chen, B. Porous Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why? *J. Phys. Chem. Lett.***2014**, 5 (20), 3468–3479. <https://doi.org/10.1021/jz501586e>.
- (8) 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>.
- (9) Kurmoo, M. Magnetic Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.***2009**, 38 (5), 1353–1379. <https://doi.org/10.1039/B804757J>.
- (10) Rocha, J.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers. *Chem. Eur. J.***2016**, 22 (42), 14782–14795. <https://doi.org/10.1002/chem.201600860>.
- (11) 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>.
- (12) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.***2003**, No. 14, 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>.
- (13) Desai, A. V.; Sharma, S.; Let, S.; Ghosh, S. K. N-Donor Linker Based Metal-Organic Frameworks (MOFs): Advancement and Prospects as Functional Materials.

*Coordination Chemistry Reviews***2019**, 395, 146–192.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.020>.

- (14) Qiu, S.; Zhu, G. Molecular Engineering for Synthesizing Novel Structures of Metal-Organic Frameworks with Multifunctional Properties. *Coordination Chemistry Reviews***2009**, 253, 2891–2911. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020>.
- (15) 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>.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Etude Bibliographique

Les réseaux de coordination ont attiré l'attention des scientifiques depuis de nombreuses années en raison de leurs diversités structurales et de leurs potentielles applications. Ce domaine de recherche ne cesse par conséquent d'intéresser la communauté scientifique et au cours de ces dernières années le nombre de travaux relatifs à cette thématique n'a cessé de croître.¹⁻³

Une des tendances actuelles consiste à élaborer de nouveaux réseaux de coordination (multi)fonctionnels pour lesquels la complexité en terme de design est grandissante. Cette complexité provient notamment du large choix de ligands organiques, d'entités métalliques tout comme du mode de synthèse qu'il faut adapter aux propriétés désirées.

Ce chapitre a tout d'abord pour objectif de présenter ce que sont les réseaux de coordination d'une manière générale. Il aborde ensuite les différentes stratégies ou méthodes permettant l'élaboration et la synthèse de ce type de composés. Ces différentes méthodes sont illustrées par plusieurs exemples. Ces exemples issus de la littérature seront dans la mesure du possible en lien avec les ligands et centres métalliques utilisés au cours de ce travail. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux objectifs de la thèse.

I. Réseaux de coordination : caractéristiques et applications

1. Réseaux de coordination : définition et bref historique

Il est possible dans les recommandations de l'IUPAC pour la nomenclature en Chimie Inorganique de lire la définition suivante : *"A coordination compound is any compound that contains a coordination entity. A coordination entity is an ion or neutral molecule that is composed of a central atom, usually that of a metal, to which is attached a surrounding array of atoms or groups of atoms, each of which is called a ligand"*.⁴ Suivant cette définition, il faut considérer qu'un composé de coordination est une entité formée d'ions métalliques et de ligands organiques possédant des atomes coordinants et au travers desquels s'établissent les liaisons de coordination métal-ligand.⁵⁻⁷

Les polymères de coordination, les réseaux de coordination et les réseaux métal-organique (plus connu sous le nom de Metal Organic Frameworks ou MOFs) appartiennent donc à cette classe de composés. Cependant, bien que ces trois types de composés soient tous définis comme étant

des composés de coordination provenant de l'assemblage d'entités de coordination répétées selon une, deux ou trois dimensions, il convient de noter quelques différences au niveau de cette terminologie. Les réseaux de coordination vont ainsi être une sous-classe des polymères de coordination puisqu'ils doivent présenter un état cristallin, tandis que les MOFs vont eux-mêmes être une sous classe des polymères de coordination puisqu'au-delà de l'état cristallin, ils présentent une porosité potentielle.

Les premiers exemples de réseaux de coordination ont ainsi été développés simultanément dans les années 90 par Yaghi, Robson, Kitagawa et Ferey.^{5,8-10} Le terme MOF a été introduit pour la première fois en 1995 par Yaghi et son groupe pour décrire la synthèse d'un nouveau réseau de coordination tridimensionnel de formule $[\text{Co}(\text{BTC}(\text{H})_{0,33})_3(\text{pyr})_2] \cdot (\text{pyr})_{0,66}$ obtenu par diffusion d'une solution de pyridine (pyr) dans de l'alcool contenant de l'acide trimésique ou acide 1,3,5-benzènetricarboxylique (BTCH_3) et du nitrate de cobalt(II) (figure 1).¹¹ Dans ce réseau, l'assemblage entre les ions Co^{2+} et le ligand BTC^{3-} mène à la formation de feuillets le long de l'axe x, y et c'est par la présence de pyridine, qui complète la sphère de coordination de l'ion Co^{2+} , que l'extension du réseau le long de l'axe z est assurée (via un empilement de type $\pi-\pi$).

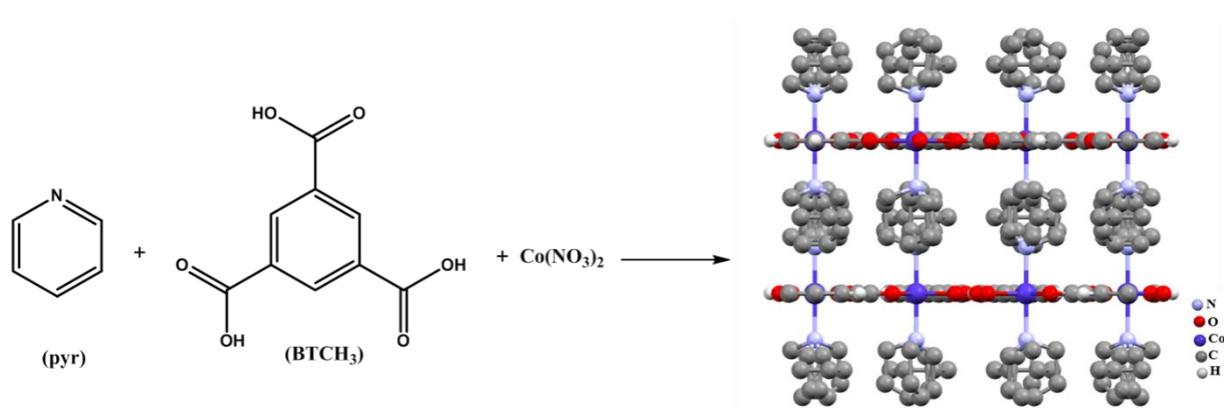


Figure 1 : représentation du réseau tridimensionnel $[\text{Co}(\text{BTC}(\text{H})_{0,33})_3(\text{pyr})_2] \cdot (\text{pyr})_{0,66}$ obtenu par Yaghi *et al.* D'après les références 11 et 12.

Initialement, l'obtention de réseaux de coordination tridimensionnels reposaient principalement sur l'extension du motif de répétition au travers d'un réseau de liaisons hydrogènes.¹²⁻¹⁶ Dans la mesure où les interactions de ce type sont plutôt faibles, les chercheurs se sont orientés vers la formation de réseaux où le caractère 3D provient de liaisons covalentes. Cette stratégie a permis d'accéder à des réseaux beaucoup moins limités en terme d'application.^{12,17-19}

2. Les entités métalliques dans les réseaux de coordination

L'entité métallique dans les réseaux de coordination peut être composée d'ions métalliques ou de clusters d'ions métalliques tels que des dimères, des trimères, des tétramères...²⁰ Parmi les différents exemples reportés dans la littérature, il est possible de constater que de nombreux réseaux de coordination sont construits à partir de cations divalents de la première série de transition notamment car certains de ces cations sont particulièrement intéressants pour l'élaboration de réseaux magnétiques.^{21,22} Les ions lanthanides trivalents, au-delà de leur intérêt magnétique, sont également largement utilisés pour l'élaboration de réseaux luminescents.^{23,24}

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté, avec les ions métalliques couramment utilisés pour l'élaboration de réseaux de coordination mis en évidence par une bordure rouge. Ces ions sont :

- La première série de transition (éléments 21 à 30) : Sc, Ti, V, Cr, **Mn**, **Fe**, **Co**, **Ni**, **Cu**, **Zn**.
- Les lanthanides (éléments 57 à 71) : La, Ce, Pr, Nd, Pm, **Sm**, **Eu**, **Gd**, **Tb**, **Dy**, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- Les actinides (éléments 89 à 103) : Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

Figure 2 : résumé des ions métalliques couramment utilisés pour l'élaboration de réseaux de coordination.

Comme nous pouvons le constater, la nature des ions impliqués au sein des réseaux est relativement vaste (figure 2). Cependant, il est important de noter que le choix de l'ion métallique et de son degré d'oxydation sont importants pour le contrôle de la dimensionnalité du réseau. En effet, en fonction de ces deux paramètres, l'ion va adopter des géométries de coordination spécifiques qui s'adapteront plus ou moins facilement à la formation de structures monodimensionnelle 1D, bidimensionnelle 2D ou tridimensionnelle 3D (figure 3).^{6,25}

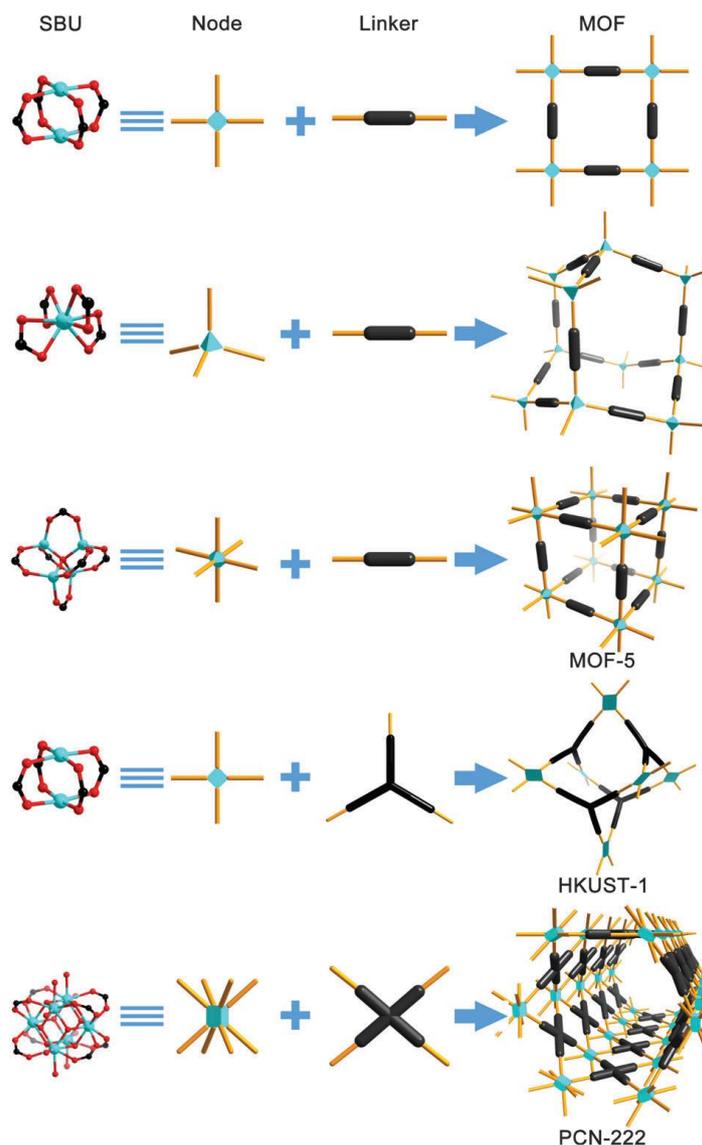


Figure 3 : représentation schématique de la construction de certains polymères de coordination/MOFs à partir des géométries que le métal et les ligands peuvent adopter.

D'après référence 5.

3. Les entités coordinantes ou ligands dans les réseaux de coordination

Comme mentionné ci-dessus, les ligands doivent contenir des connecteurs ou groupements fonctionnels capables de se coordonner aux ions métalliques. Parmi les différents connecteurs possibles, de nombreux exemples de réseaux sont construits avec des ligands rigides possédant plusieurs fonctions coordinantes oxygénées telles que les fonctions carboxylate, les fonctions phosphonate ou encore les fonctions sulfonate.^{5,26-29} Dans de plus rares cas, ce sont des fonctions coordinantes azotées telles que les amines qui sont utilisées.³⁰ Cet intérêt pour de telles fonctions provient de leur capacité à adopter différents modes de coordination qui peuvent

donc s'adapter à l'élaboration de réseaux avec différentes topologies. Un exemple est reporté pour les fonctions carboxylate sur la figure 4. Cette capacité à adopter de nombreux modes de coordination est donc mise à profit par de nombreuses équipes et s'avère être efficace pour l'obtention de réseaux étendus. Ces ligands ont également la possibilité de se déprotoner lors de la coordination au centre métallique, ce qui permet d'assurer la compensation de charge du réseau.^{2,12,31-35}

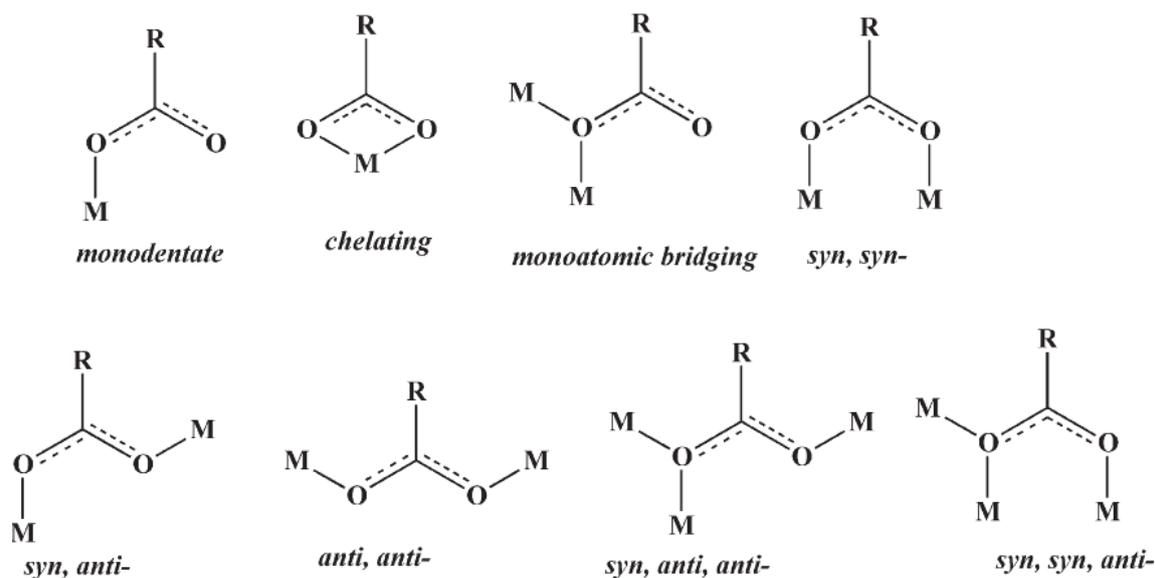


Figure 4 : représentation des différents modes de coordination adoptés par les groupements carboxylate. D'après références 36.

D'autres connecteurs sont couramment utilisés pour l'élaboration de réseaux de coordination. Il s'agit de connecteurs basés sur des atomes possédant un doublet libre tels que l'azote (figure 5).^{7,37,38} Ces ligands possédant ce type de connecteurs appartiennent à une famille de ligands appelée ligands N-donneurs et dans ce cas, la coordination de l'ion métallique est favorisée par la présence de l'atome d'azote qui permet la formation de structures étendues.^{38,39} L'association de métaux avec ce type de ligands donne souvent naissance à des réseaux chargés pour lesquels la présence d'anions (BF_4^- , NCS^- , PF_6^- , $\text{NO}_3^- \dots$) est nécessaire pour contrebalancer la charge. Ces anions peuvent faire partie de la sphère de coordination ou être présents dans les cavités et peuvent contribuer à la cohésion du réseau.³⁹

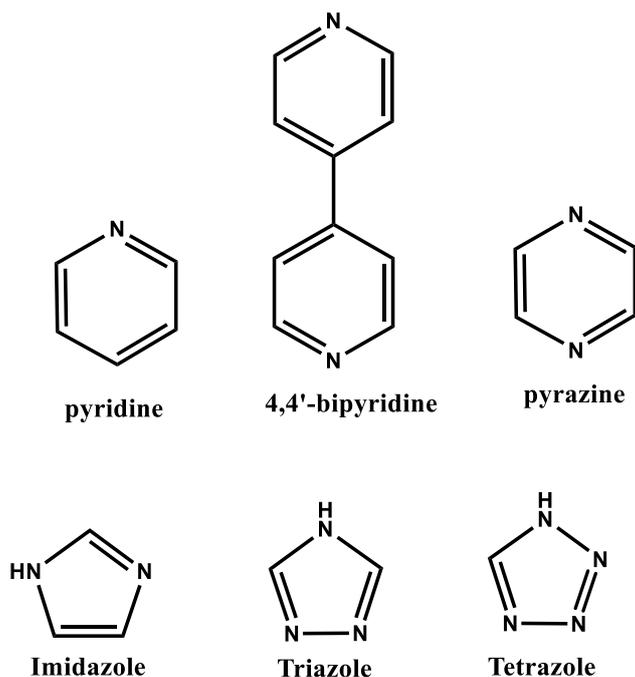


Figure 5 : représentation de quelques ligands azotés couramment utilisés pour l'élaboration de réseaux de coordination.

Parmi ces ligands N-donneurs, des exemples sont fréquemment obtenus avec le ligand 4,4'-bipyridine et leurs dérivés.^{5,6,40,41} L'une des premières série de réseaux bidimensionnels développée par Fujita et Robson en 1990 a d'ailleurs été obtenue à partir du ligand organique 4,4'-bipyridine et de métaux de transition.⁴²⁻⁴⁵

Une autre famille de ligands N-donneurs qui est exploitée à grand échelle dans le domaine de la chimie de coordination sont les ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole.⁴⁶ Comme souligné dans une revue rédigée par Haasnoot,⁴⁷ cette famille de ligands présente une grande diversité de modes de coordination qui la rend particulièrement attractive pour l'élaboration de composés de coordination fonctionnels et de topologies variées.^{48,49}

D'autres ligands N-donneurs tels que les ligands dérivés des motifs 1,2,3-triazole ou tétrazoles sont également utilisés pour l'élaboration de composés de coordination commutables.⁵⁰

Au-delà de ces ligands où les connecteurs sont de même nature, il existe également quelques exemples de réseaux où les ligands possèdent simultanément ces deux types de connecteur.^{27,51}

Il est important de noter que la synthèse de réseaux de coordination n'est pas uniquement liée au choix de ces précurseurs de départ mais qu'elle va dépendre également de nombreux facteurs liés aux paramètres de synthèse (*i.e.* nature du solvant, nature de l'anion associé au métal, température et temps de réaction, concentration et ratio molaire pour les réactifs de départ).

Comme nous le verrons par la suite, ces paramètres ont un effet important lors de l'élaboration de réseaux de coordination.^{51,52}

4. Applications des réseaux de coordination

Nous venons de voir que la nature de l'ion métallique de par sa géométrie et la nature du ligand de par sa complexité, sa denticité avait une forte influence sur la topologie des réseaux de coordination. Le vaste choix au niveau de ce couple ion métallique/ligand organique confère aux réseaux de coordination une grande flexibilité architecturale et de nombreuses propriétés qui sont exploitées dans différentes applications (figure 6).

La présence de cavités poreuses ajustables et adaptables au sein du réseau permet par exemple d'envisager des applications pour le stockage de gaz, la séparation, la délivrance de médicament ou encore la catalyse^{25,53,54}...

L'utilisation de centres métalliques adaptés permet quant à elle de concevoir des réseaux magnétiques.^{53,55} L'exploitation d'ions pour lesquels l'anisotropie peut être contrôlée permet ainsi l'élaboration de réseaux présentant des propriétés de molécules aimants pour lesquels des applications potentielles dans le stockage de l'information peuvent être imaginées.⁵⁶ L'utilisation d'ions métalliques à couches partiellement remplies permet quant à elle de concevoir des matériaux possédant des propriétés de commutation moléculaire pouvant être utile pour la création de dispositifs électroniques.⁵⁷

L'utilisation d'ions lanthanides permet d'apporter des propriétés de luminescence qui vont pouvoir trouver leur utilité par exemple dans le domaine de l'éclairage,⁵⁸ de la détection,^{59,60} ou de la bioimagerie.⁶¹

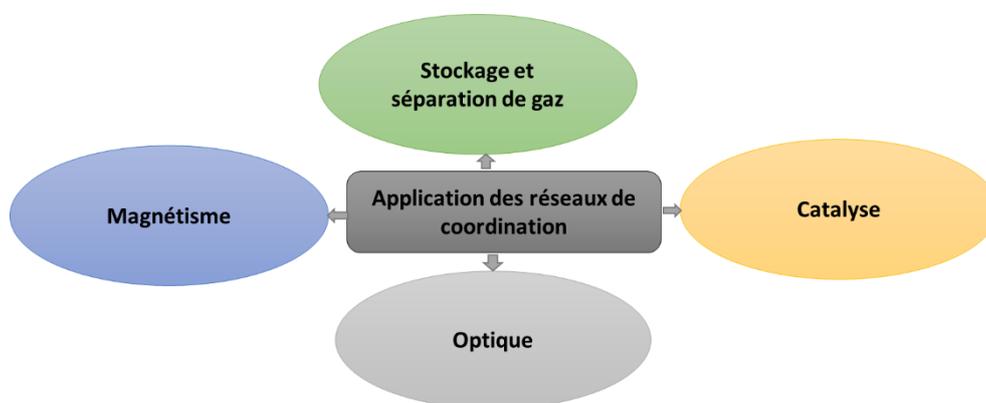


Figure 6 : schéma indiquant pour les réseaux de coordination différents domaines d'application.

II. Méthodes de synthèse des réseaux de coordination

L'examen de la littérature montre qu'il existe plusieurs méthodes de préparation des réseaux de coordination : méthode de diffusion, méthode solvo-hydrothermale, synthèse assistée par voie micro-onde, mécano-synthèse ou encore modification post-synthèse (figure 7).^{20,25,52,62,63} Une revue publiée en 2012 fait le point sur ces différentes voies de synthèse.⁸

Dans la suite de cette partie, nous citerons différents exemples de réseaux de coordination élaborés par chacune de ces méthodes tout en essayant de lister les avantages et les inconvénients de chacune d'elles. Parmi les différents exemples de réseaux de la littérature, nous avons fait le choix de focaliser quand cela était possible sur des exemples de composés de coordination obtenus avec des ligands imidazolium ou triazole et à base d'ions fer, cobalt ou dysprosium car ils font l'objet des travaux qui seront reportés dans ce manuscrit.

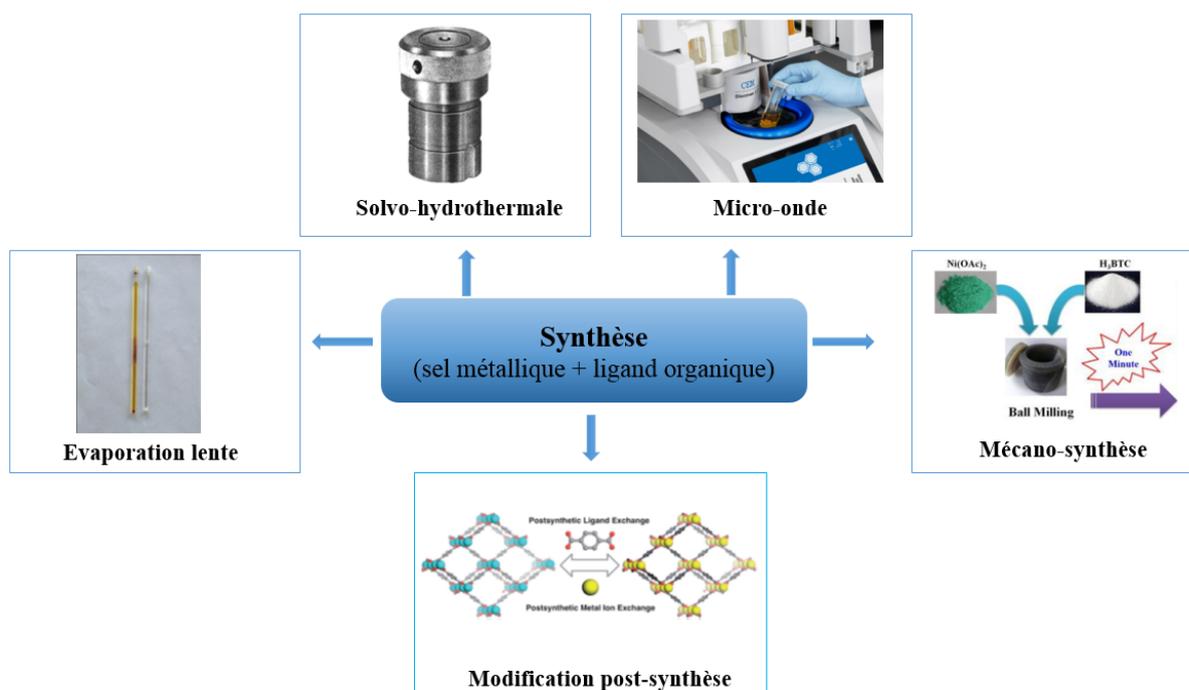


Figure 7 : principale méthode de préparation des réseaux de coordination.

1. Synthèse hydro- ou solvo-thermale

Cette méthode consiste à faire réagir dans un récipient clos sous pression autogène un ligand organique et un sel métallique en présence de solvant et en chauffant au-dessus de la température d'ébullition du solvant.⁶⁴ La durée de réaction peut aller de quelques jours à

plusieurs semaines et mène généralement à la formation de cristaux dont la qualité permet la détermination de leur structure par diffraction de rayons X et avec un bon rendement.^{52,62} Les résultats de cette méthode dépendent de nombreux paramètres (nature du solvant, nature du sel métallique, pH, profil de réaction...) et il est nécessaire d'effectuer de nombreux essais de réaction pour déterminer des conditions optimales, le plus souvent sans avoir connaissance des mécanismes réactionnels. Malgré cela, cette méthode montre une bonne reproductibilité et est largement utilisée pour la synthèse de réseaux de coordination.⁵²

Différents solvants sont couramment utilisés dans ces réactions tels que les alcools (éthanol, méthanol, propanol...), le diméthylformamide (DMF), l'acétonitrile, l'acétone ou dans des mélanges de ces solvants afin d'augmenter la solubilité des réactifs de départ.^{52,53,65} L'eau peut être également utilisée comme solvant et dans ce cas on parle de synthèse hydrothermale. L'utilisation de certains solvants comme le DMF ou le diéthylformamide (DEF) va favoriser la déprotonation des fonctions de coordination car lors du chauffage, ils vont se décomposer en partie sous forme d'amine, capable par la suite de déprotoner les groupements de coordination.⁶⁶

L'application de cette méthode a été mise à profit en 2006 pour l'élaboration de composés de coordination à base d'ions $\text{Fe}^{2+/3+}$ et du ligand 1,2,4-triazole fonctionnalisé par deux groupements pyridine et nommé Hbpt.⁶⁷ Les composés formés sont obtenus en condition solvothermale (*i.e.* chauffage à 120 °C pendant 72 heures en système fermé) en faisant réagir du chlorure de fer(III) avec le ligand Hbpt et en faisant varier la nature du solvant. Dans cette étude, les auteurs montrent ainsi que l'utilisation de méthanol conduit à la formation d'un composé de coordination mononucléaire de formule $[\text{FeCl}_3(\text{Hbpt})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$. Dans ce réseau l'ion Fe^{3+} est en géométrie octaédrique et est entouré par trois anions chlorure, deux atomes d'azote provenant du ligand bpt et d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau. Ce réseau contient également une molécule d'eau de cristallisation. L'utilisation d'acétonitrile conduit en revanche à la formation d'un composé de coordination dinucléaire de formule $[\text{Fe}_2(\text{bpt})_2(\text{Cl}_4)]$. Dans ce cas, chaque ion Fe^{3+} est en géométrie octaédrique et est entouré par quatre atomes d'azote provenant de deux ligands bpt différents et de deux anions chlorure (environnement du type $[\text{FeN}_4\text{Cl}_2]$). Les auteurs montrent qu'il est également possible d'obtenir un troisième composé dinucléaire de formule $[\text{Fe}_2(\text{bpt})_2(\text{MeOH})_2(\text{Cl}_2)]$ avec le même protocole de chauffage et en utilisant du chlorure de fer(III), du méthanol et en ajoutant du thiocyanate de potassium (KSCN). Ce dernier joue le rôle d'agent réducteur. Dans ce cas, chaque ion Fe^{2+} est coordonné avec quatre atomes d'azote provenant du ligand bpt, un atome d'oxygène

provenant du méthanol et un anion chlorure ce qui confère un environnement octaédrique autour des ions Fe^{2+} du type $[\text{FeN}_4\text{O}_1\text{Cl}_1]$. Les structures cristallines de ces différents composés sont représentées sur la figure 8. Le comportement magnétique de cette série de composés a été étudié et il a pu être mis en évidence que chacun des ions fer se trouvait dans une configuration haut spin (HS) et que les composés dinucléaires présentaient un faible couplage antiferromagnétique entre les cations métalliques via le double pont formé par les triazoles.

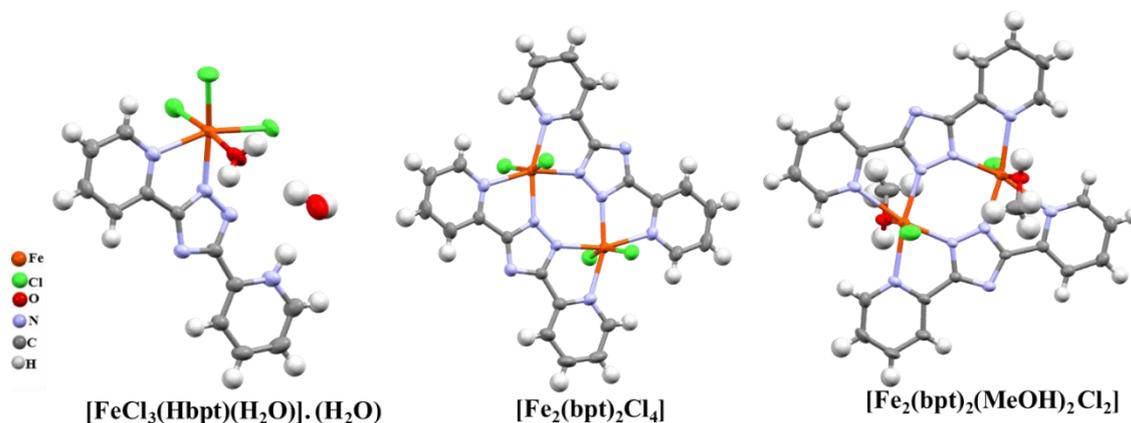


Figure 8 : représentation des composés de coordination obtenus par voie solvothermale par réaction entre le ligand Hbpt et les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} et en faisant varier la nature du solvant.

Un autre exemple publié la même année compare l'influence de la méthode solvothermale et non solvothermale sur la formation de composés de coordination obtenus dans du méthanol à partir du ligand 3,5-bis(pyridin-2-yl)-4-amino-1,2,4 triazole (abpt), de chlorure de cobalt(II) et de thiocyanate de potassium (KSCN).⁶⁸ Dans cet article, les auteurs montrent tout d'abord qu'en faisant réagir à température ambiante une solution méthanolique contenant de l'abpt, du KSCN avec une solution de chlorure de cobalt(II), il est possible après quelques jours d'obtenir un composé de coordination mononucléaire de formule $[\text{Co}(\text{abpt})_2(\text{SCN})_2]$ (figure 9). En revanche, lorsque ces réactifs sont placés avec le même ratio en condition solvothermale (chauffage à 130 °C pendant 72 heures), ils génèrent *in situ* la formation du ligand bpt, par désamination du ligand abpt et obtiennent ainsi la formation d'un composé de coordination dinucléaire de formule $[\text{Co}_2(\text{bpt})_2(\text{SCN})_2(\text{MeOH})_2]$ (figure 9). Les ions Co^{2+} dans ces deux composés adoptent tous une géométrie octaédrique légèrement distordue avec un environnement de type $[\text{CoN}_5\text{O}]$ pour le composé mononucléaire et de type $[\text{CoN}_6]$ pour le composé dinucléaire. Ces résultats illustrent comment le mode de synthèse peut jouer d'une part sur le mode de coordination et d'autre part sur la nature/topologie du composé.

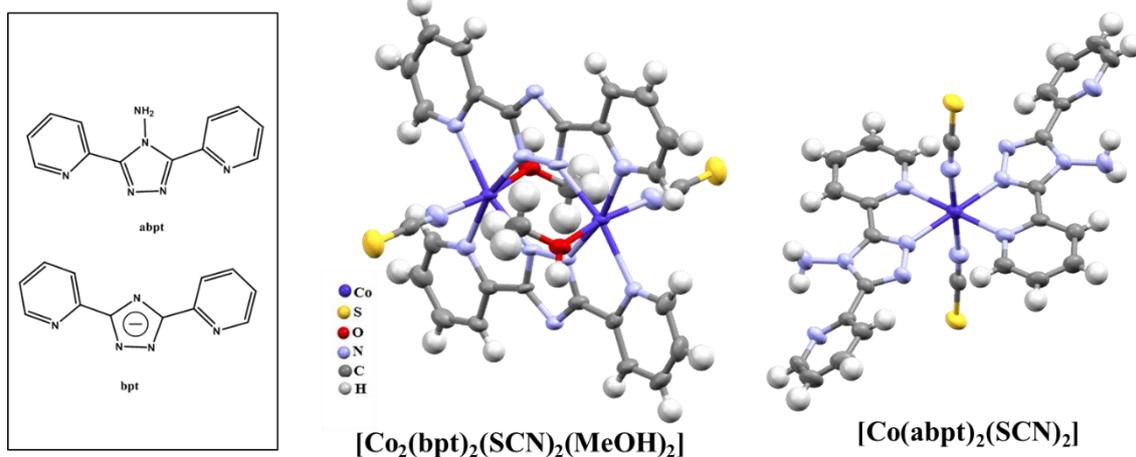


Figure 9 : représentation des composés obtenus en condition solvothermale et non solvothermale par réaction entre le ligand abpt, les ions Co^{2+} et le KSCN.

Les exemples suivant ont été développés précédemment dans l'équipe et concernent l'élaboration de réseaux de coordination par voie solvothermale à partir de sels d'imidazolium dicarboxylate $[\text{L1H}_2][\text{Cl}]$ et de métaux de transition ou d'ions lanthanides.³² Parmi les différents métaux de transition étudiés au cours de ces travaux, il a été montré dans le cas des ions Co^{2+} que la nature du solvant et de l'anion associé au cobalt avait une influence sur la nature du réseau formé.⁶⁹ Il est ainsi possible d'obtenir un réseau bidimensionnel de formule $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ en faisant réagir en condition solvothermale (*i.e.* chauffage à 120 °C pendant 72 heures) le sel d'imidazolium $[(\text{L1H}_2)][\text{Cl}]$ avec de l'acétate de cobalt $\text{Co}(\text{OAc})_2$ dans du diméthylformamide (DMF). Dans ce réseau, l'ion Co^{2+} adopte une géométrie tétraédrique légèrement distordue et se trouve dans un environnement du type $[\text{CoO}_4]$. L'utilisation d'eau ou d'un mélange eau/éthanol à la place du DMF conduit quant à lui à la formation d'un réseau unidimensionnel de formule $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Dans ce réseau, l'ion Co^{2+} adopte une géométrie octaédrique et se trouve dans un environnement du type $[\text{CoO}_6]$. En revanche, l'utilisation de nitrate de cobalt(II) dans le mélange eau/éthanol mène à la formation d'un réseau bidimensionnel de formule $[\text{Co}(\text{L1})(\text{ox})_{0,5}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{0,5}]$ où le ligand oxalate (ox) provient de la décomposition *in situ* du ligand imidazolium. Dans ce réseau, l'ion Co^{2+} est dans un environnement octaédrique et se trouve dans un environnement du type $[\text{CoO}_6]$. Ces variations de structure mènent à l'observation de comportements magnétiques différents puisque dans le cas des réseaux $[\text{Co}(\text{L1})_2]$ et $[\text{Co}(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$, la décroissance du produit χT est essentiellement due au ZFS (et à l'effet du couplage spin-orbite dans le cas de

[Co(L1)(H₂O)₄][Cl].H₂O), alors que dans le cas du réseau [Co(L1)(ox)_{0,5}(μ₂-H₂O)_{0,5}], elle est due aux interactions antiferromagnétiques entre les ions cobalt reliés entre eux par le ligand oxalate (figure 10).

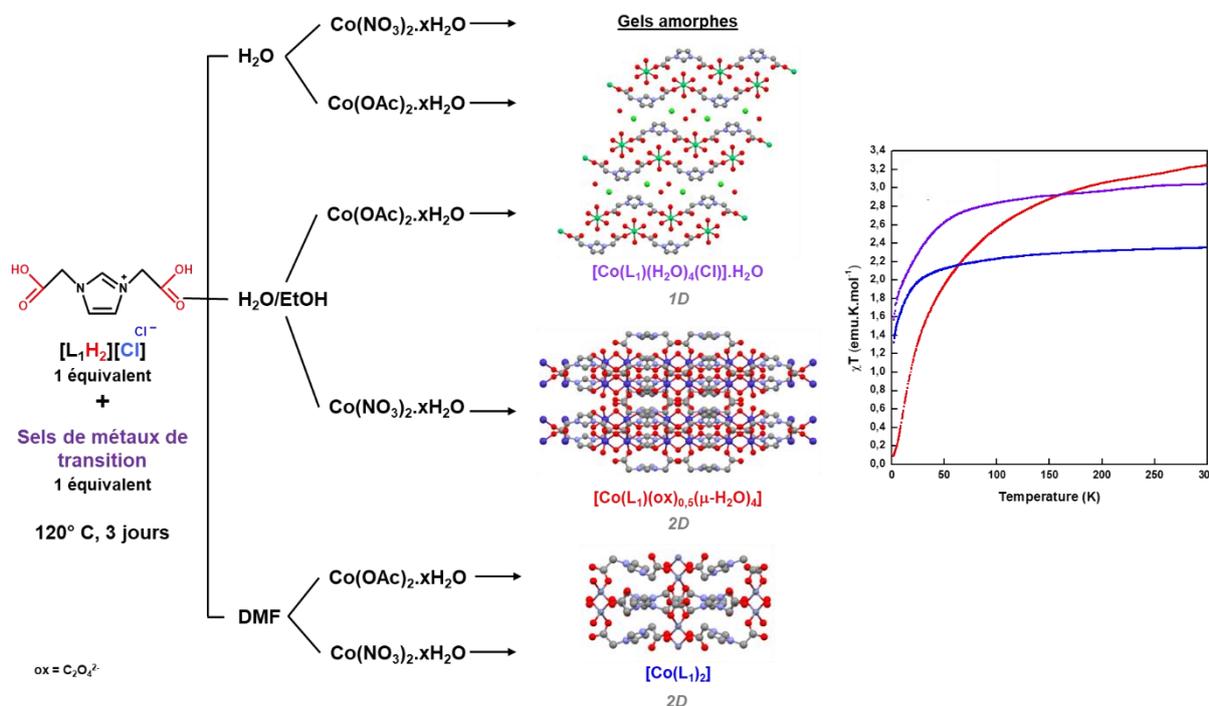


Figure 10 : chemin de synthèse, structure et propriétés magnétiques des composés [Co(L1)(ox)_{0,5}(μ₂-H₂O)_{0,5}] (en violet), [Co(L1)(H₂O)₄][Cl].H₂O (en rouge) et [Co(L1)₂] (en bleu) obtenus par voie solvothermale. D'après référence 32.

Concernant les réseaux obtenus avec les ions lanthanides et ce même ligand, il a pu être obtenu en se plaçant en condition solvothermale (chauffage à $120^\circ C$ pendant 72 heures) dans un mélange éthanol/eau avec du nitrate de lanthanide et de l'acide oxalique, une série de composés isostructuraux de formule $[Ln(L1)(ox)(H_2O)]$ avec $Ln = Gd^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ho^{3+}$ et Yb^{3+} . Contrairement au réseau obtenu avec $Co(NO_3)_2$, il est nécessaire d'ajouter de l'acide oxalique pour obtenir la formation d'un réseau cristallin. Les ions lanthanides sont entourés de neuf oxygènes et présentent un environnement de type prisme trigonal tricappé de symétrie D_{3h} (le calcul de la déviation par rapport à une sphère de coordination parfaite constituée de neuf atomes donne une valeur minimale pour une géométrie de type prisme trigonal tricappé $CSM_{TCTPR-9}$ égale à 1,734). Ces réseaux sont constitués de chaînes unidimensionnelles formées par une alternance d'ions Ln^{3+} et d'oxalate, avec de part et d'autre de cette chaîne les ligands $[L1]^-$ (Figure 11a). Dans le cas particulier de l'ion Dy^{3+} , l'étude des propriétés de relaxation de

l'aimantation a montré un comportement complexe dont l'étude est en cours (figure 11b, données non publiées). Le réseau présente également des propriétés de luminescence relatives à l'ion Dy^{3+} .^{32,34}

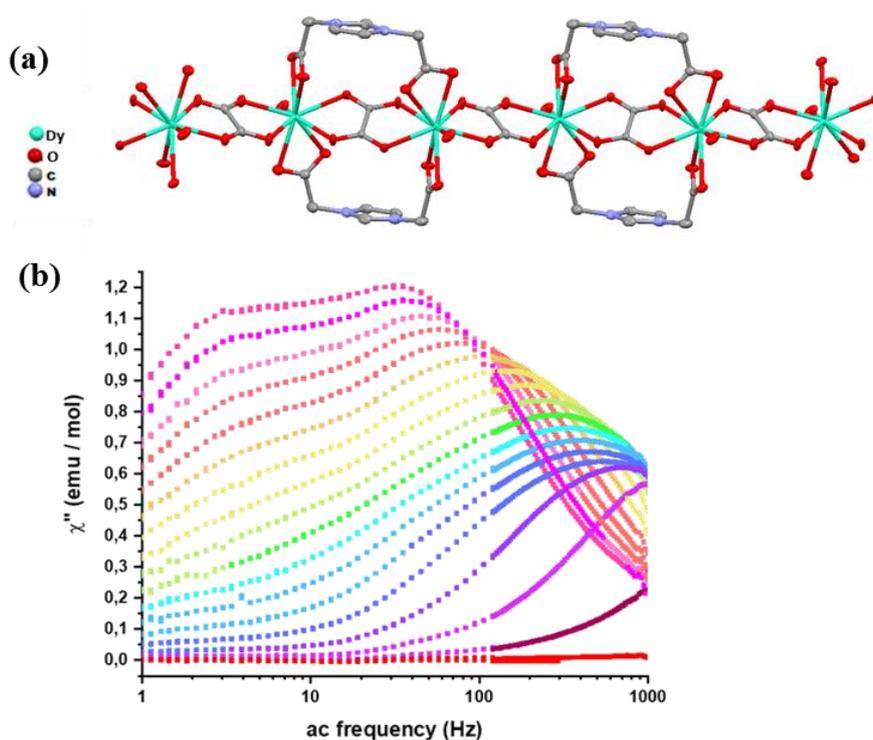


Figure 11 : (a) représentation des chaînes unidimensionnelles présentes dans le composé $[Dy(L1)(ox)(H_2O)]$ et (b) dépendance en fréquence du signal imaginaire de la susceptibilité χ'' du composé $[Dy(L1)(ox)(H_2O)]$.

2. Synthèse non solvothermale : diffusion /évaporation

La synthèse non-solvothermale par opposition à la synthèse solvothermale se déroule à pression ambiante et en-dessous ou à la température d'ébullition du solvant de réaction. Elle ne nécessite donc pas l'utilisation de réacteurs spécifiques et est donc plus simple à mettre en œuvre et à suivre. Suivant la gamme de température sur laquelle elle est réalisée, il est donc possible de distinguer les réactions faites à température ambiante ou à température élevée. Elle peut se faire par des méthodes d'évaporation, de diffusion par exemple d'une solution contenant le métal dans une solution contenant le ligand ou de solvant dans une solution contenant le ligand et l'ion métallique et est régulée au travers du gradient de concentration de chacun des réactifs. L'ajout de ligands anioniques ou neutres (comme par exemple l'éthylènediamine ou le 1,2-propanediamine)⁷⁰ supplémentaires appelés coligands est possible pour compléter et/ou

moduler la sphère de coordination de l'ion métallique.^{6,71-75} Bien que cette méthode de synthèse permette souvent d'obtenir de larges cristaux de bonne qualité cristallographique, elle génère de plus faible quantité de cristaux puisque les réactions sont souvent faites dans des tubes en H ou dans des tubes fins et elle nécessite souvent plus de temps puisqu'elle peut aller de quelques jours à plusieurs mois.^{8,52,76} Cette méthode a été initialement utilisée pour la synthèse des premiers réseaux de coordination.

Il existe plusieurs exemples dans la littérature de composés de coordination obtenus par cette méthode. Pour les composés obtenus à partir de ligands N-donneurs tels que les ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole, cette méthode de synthèse a été largement utilisée et a donné naissance à de nombreux composés de coordination.^{71,77-80} En revanche, dans le cas de ligands dérivés de sels d'imidazolium, il a été plus difficile de répertorier des exemples de composés obtenus avec cette méthode.

Le premier exemple choisi pour illustrer cette méthode de synthèse a été rapporté par Kajdan *et al* en 2000 et concerne la synthèse d'une série de composés de coordination obtenus à partir du ligand 4-amino-3-ethyl-1,2,4-triazole-5-thione (aet) et de différents métaux de transition parmi lesquels les ions Fe^{2+} et Co^{2+} .⁸⁰ Les composés $[\text{Fe}(\text{aet})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}(\text{aet})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ sont obtenus en trois jours par évaporation lente d'une solution éthanolique contenant le ligand aet et le nitrate de cobalt(II) ou le perchlorate de fer(II). Dans le composé $[\text{Fe}(\text{aet})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'ion Fe^{2+} est dans un environnement octaédrique du type $[\text{FeN}_2\text{O}_2\text{S}_2]$ et est entouré de deux atomes d'oxygène provenant de deux molécules d'eau coordonnées, de deux atomes de soufre et deux atomes d'azote provenant de deux ligands aet différents. L'anion ClO_4^- libre permet de neutraliser la charge. Une molécule d'eau de cristallisation est également présente. Dans le composé $[\text{Co}(\text{aet})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, la géométrie adoptée par l'ion Co^{2+} est similaire. En revanche, l'anion ClO_4^- et la molécule d'eau sont remplacés par un anion nitrate NO_3^- (figure 12). Il est à noter que les cristaux du composé $[\text{Fe}(\text{aet})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ subissent une oxydation progressive comme l'indique le changement de couleur des cristaux (du vert au jaune). Dans cet article, les auteurs montrent également que le comportement des ions Ni^{2+} et Zn^{2+} vis-à-vis de ce ligand est identique à celui des ions Co^{2+} et Fe^{2+} . En revanche dans le cas des ions Cu^{2+} , le comportement est différent puisque c'est un composé de formule $[\text{Cu}(\text{aet})_2(\text{NO}_3)_2]$ qui est obtenu, où les anions nitrate sont coordonnés au centre métallique. Les auteurs comparent également ces résultats avec des travaux antérieurs menés dans les mêmes conditions sur le ligand 4-amino-3-methyl-1,2,4-triazole-5-thione (amt) et montrent que la nature des substituants présents sur le ligand a une

influence sur le type de composés obtenus puisque dans ce cas ils obtiennent uniquement une famille de composés de formule générale $[M(\text{amt})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{X})_2$ avec $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ et $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ou NO_3^- (figure 12).

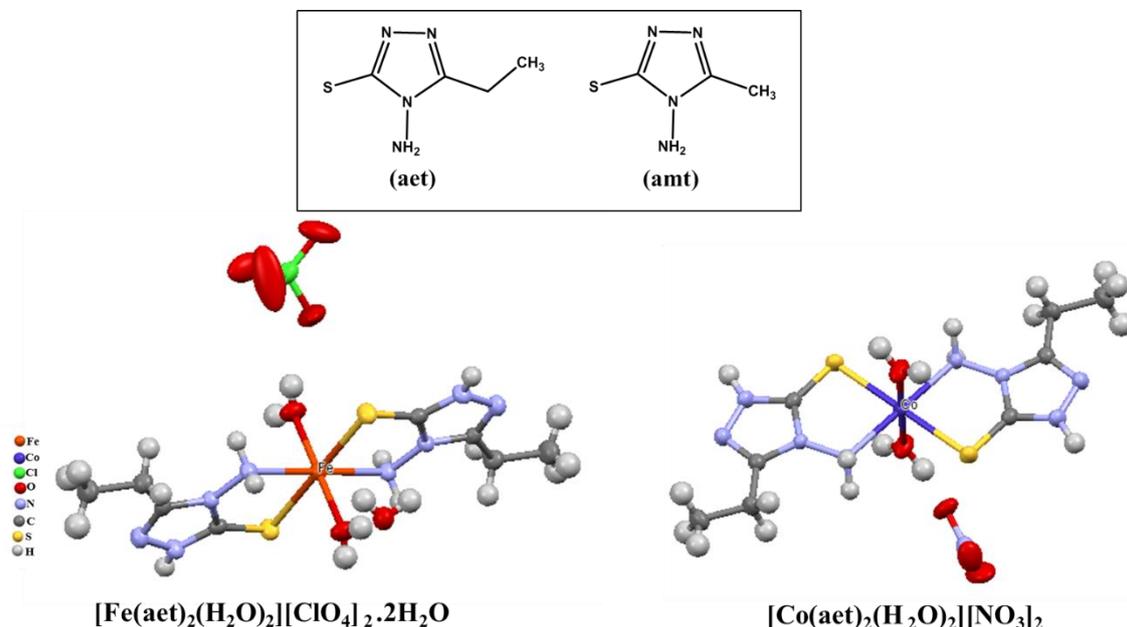


Figure 12 : structure des composés obtenus avec le ligand aet et le ligand amt et les ions Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} en condition d'évaporation.

Un deuxième exemple rapporté en 2015 par Liu *et al* concerne la synthèse d'une série de composés obtenus par diffusion lente à partir du ligand 2,6-bis(1,2,4-triazole-4-yl)pyridine (noté L) et d'ions $\text{Fe}(\text{II})$.⁸¹ Dans cet article, les auteurs montrent qu'il est possible en modifiant la nature de l'anion associé aux ions Fe^{2+} et en travaillant en présence d'un coligand d'obtenir différents réseaux avec différents comportements magnétiques (figure 13). Le premier composé de formule $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par diffusion de méthanol et d'eau dans une solution aqueuse contenant du perchlorate ou du chlorure de fer(II), du sodium dicyanamide (Nadca), le ligand L et de l'acide ascorbique. Ce composé présente une structure discrète (0D) et l'ion Fe^{2+} , qui se trouve dans un environnement octaédrique du type $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$, est entouré de deux ligands L terminaux, deux ligands dca^- et de deux molécules d'eau. En revanche l'utilisation de chlorure de fer(II) ou de perchlorate de fer(II) dans des conditions similaires et en absence de Nadca conduit respectivement à la formation d'un réseau monodimensionnel de formule $\{[\text{Fe}(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\}_n$ et d'un réseau bidimensionnel de formule $\{[\text{Fe}(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Dans ces deux réseaux, l'ion Fe^{2+} est également dans un environnement octaédrique du type $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$. L'étude des propriétés magnétiques indique

l'existence de faibles interactions d'échange antiferromagnétiques pour $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, un couplage intra-chaines antiferromagnétique entre les ions Fe^{2+} dans un état haut spin pour $\{[\text{Fe}(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\}_n$ et des interactions antiferromagnétiques importantes pour $\{[\text{Fe}(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Aucune transition de spin n'a pu être détectée au sein de ces composés probablement à cause de la sphère de coordination de type $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$.

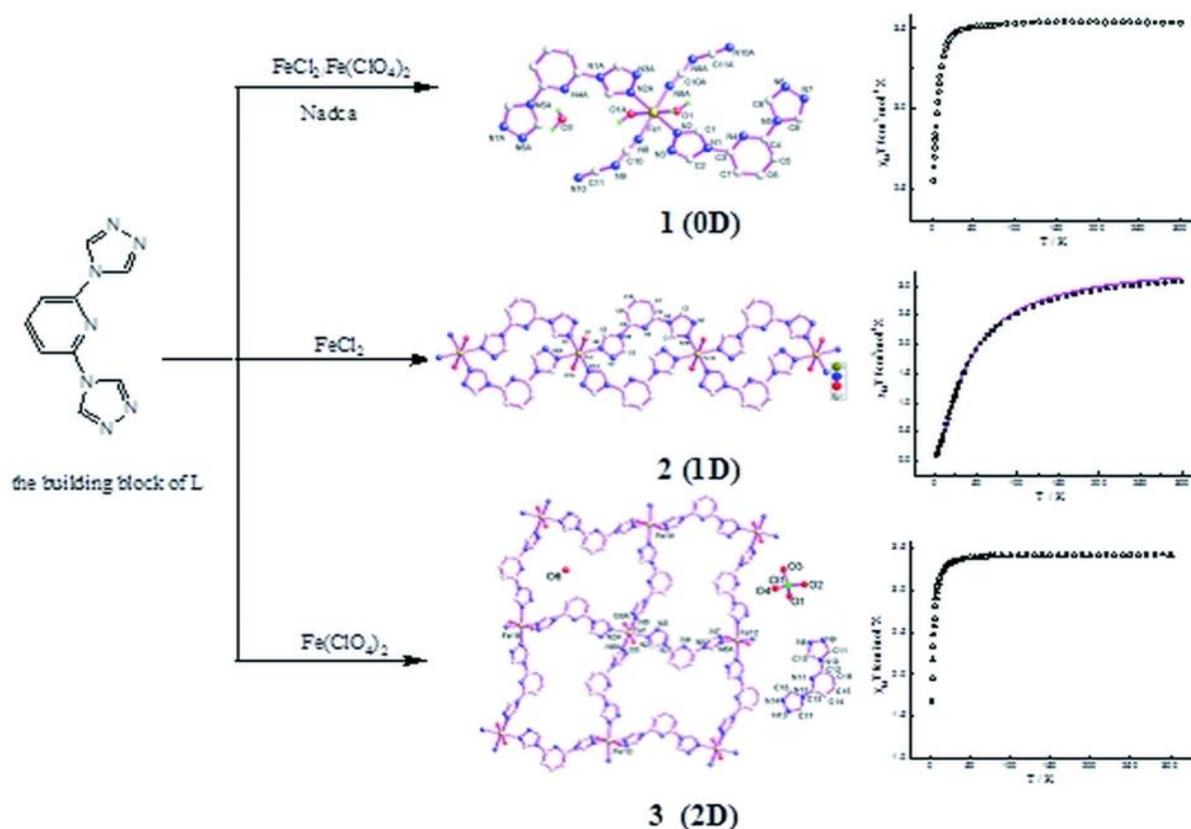


Figure 13 : chemin de synthèse, structure et propriétés magnétiques des composés

$[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\{[\text{Fe}(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\}_n$ (**2**) et $\{[\text{Fe}(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) obtenus par diffusion à partir du ligand L et d'ions Fe^{2+} .

D'après référence 81.

Un autre exemple concernant la synthèse de polymères de coordination à partir d'ions Fe^{2+} et de ligands flexibles du type bis(imidazole) et bis(triazole) a été rapporté par Zhu *et al* en 2012.⁷⁷ Dans cette étude, les auteurs obtiennent une série de cinq composés en faisant réagir le ligand 2-bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethane (bte), le ligand 1,2-bis(imidazol-1-yl)ethane (bime) ou le ligand 1,4-bis(1,2,4-triazol-1-yl)butane (btb) avec du dicyanamide de sodium (Nadca), du thiocyanate de potassium (KSCN) ou de l'azoture de sodium (NaN_3) en tant que coligands et ils montrent

que l'utilisation des différents coligands permet d'obtenir des composés d'architecture différente. Ces composés sont obtenus par diffusion d'une solution éthanolique contenant le ligand et d'une solution aqueuse contenant de l'alun de fer(II) $((\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)\cdot\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ et le coligand au travers d'une interface eau/éthanol. A l'exception du composé $\{[\text{Fe}(\text{bte})_2(\text{NCS})_2][\text{Fe}(\text{bte})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]\}$ obtenu avec le ligand bte et le thiocyanate de potassium, les différentes réactions mènent à la formation de quatre composés de dimensionnalité variable mais dont la formule générale est $[\text{Fe}(\text{L})(\text{X})_2]_n$ avec $\text{L} = \text{bime}$, bte ou btb et $\text{X} = \text{dca}^-$, N_3^- ou NCS^- (figure 14). Les composés $[\text{Fe}(\text{bime})(\text{NCS})_2]_n$ et $[\text{Fe}(\text{bime})(\text{dca})_2]_n$ sont ainsi constitués de triples chaînes monodimensionnelles où les ions Fe^{2+} sont reliés entre eux par un ligand bime et par deux coligands. Les ions Fe^{2+} sont dans un environnement octaédrique du type $[\text{FeN}_4\text{S}_2]$ pour le premier composé et du type $[\text{FeN}_6]$ pour le deuxième. Les composés $[\text{Fe}(\text{bime})_2(\text{N}_3)_2]_n$ et $[\text{Fe}(\text{btb})_2(\text{N}_3)_2]_n$ forment des grilles (4,4) bidimensionnelles et les ions Fe^{2+} sont reliés entre eux par les ligands bime et btb. Le ligand N_3^- vient compléter la sphère de coordination des ions Fe^{2+} qui se trouvent dans un environnement octaédrique du type $[\text{FeN}_6]$. Ces composés présentent des interactions d'échange antiferromagnétiques relativement faibles. Le composé $\{[\text{Fe}(\text{bte})_2(\text{NCS})_2][\text{Fe}(\text{bte})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]\}$ est quant à lui formé de simples et doubles chaînes et pourrait présenter de faibles interactions ferromagnétiques. Aucun de ces composés ne présentent de phénomène de transition de spin.

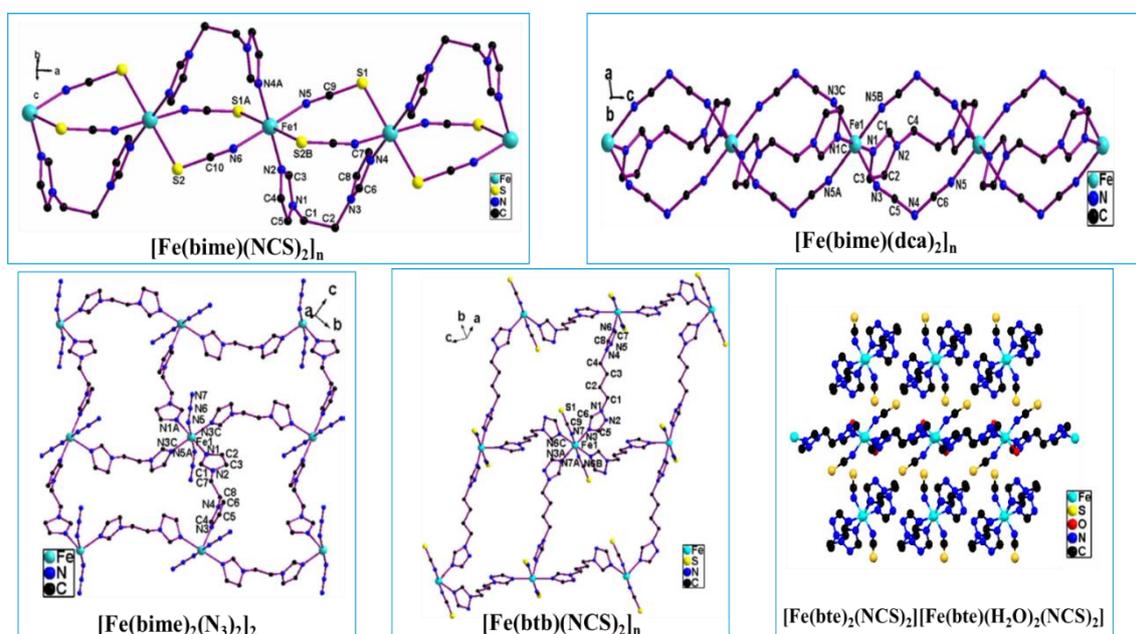


Figure 14 : représentation des structure des composés $[\text{Fe}(\text{bime})(\text{NCS})_2]_n$, $[\text{Fe}(\text{bime})(\text{dca})_2]_n$ et $[\text{Fe}(\text{bime})_2(\text{N}_3)_2]_n$ obtenus par voie de diffusion lente. D'après référence 77.

Des exemples de complexes à base d'ions Dy^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} et de 1-méthylimidazole (1-MeIm) obtenus par méthode non solvothermale ont été rapporté par Yao *et al* en 2017.⁸² Cette étude permet de mettre en relation structure et propriété magnétique. Ces trois composés sont obtenus par évaporation à 4 °C d'une solution d'heptane et de dichlorométhane contenant de l'hexafluoroacetylacétonate de lanthanide(III) ($\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le ligand 1-MeIm. Dans ces composés de formule $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(1\text{-MeIm})_2]$, l'ion Ln^{3+} est entouré par six atomes d'oxygènes et deux atomes d'azote ($[\text{LnO}_6\text{N}_2]$) et se trouve dans un environnement légèrement distordu de type D_{4D} (figure 15a). Les mesures de susceptibilité magnétiques en mode dynamique indiquent que le composé $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(1\text{-MeIm})_2]$ présente des propriétés de molécule-aimant en-dessous de 11 K (figure 15b). Les auteurs montrent également que la relaxation suit un processus thermiquement activé en dessous de 7,7 K et que la symétrie D_{4D} permet d'obtenir une barrière d'énergie plus élevée (42,54 K contre 28,32 K pour le composé $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{pz})_2]$ de symétrie D_{4d} et dans lequel le ligand 1-MeIm est remplacé par le pyrazole noté pz) grâce à la réduction du phénomène d'échange magnétique par effet quantique. De telles propriétés n'ont pu être mis en évidence dans le cas des analogues au terbium et à l'holmium. Les mesures de luminescence ont quant à elle montré des propriétés d'émission caractéristiques des ions Dy^{3+} ou Tb^{3+} .

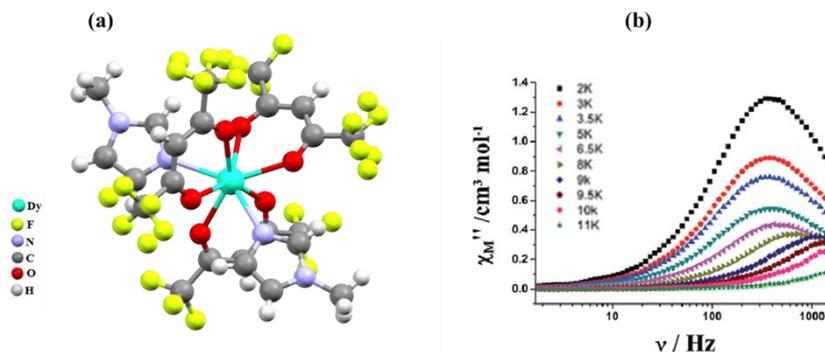


Figure 15 : (a) représentation de la structure du composé $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(1\text{-MeIm})_2]$ et (b) dépendance en fréquence du signal imaginaire de la susceptibilité ac pour ce même composé en dessous de 11 K et sous champ nul. D'après référence 82.

3. Mécano-synthèse

Une autre méthode de synthèse qui permet l'élaboration de réseaux de coordination est la mécano-synthèse. Dans cette méthode, l'apport d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons intramoléculaires et à la formation de nouvelles liaisons est assuré par le broyage mécanique des réactifs de départ. Elle se fait essentiellement à l'état solide et à température ambiante le

plus souvent en absence de solvant mais elle peut dans certains cas nécessiter la présence d'un minimum de solvant pour faciliter la diffusion des réactifs et améliorer la cristallinité du composé.^{66,83} Outre son côté « vert », cette méthode offre l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, rapide (broyage typiquement réalisé sur 10 à 60 minutes) et peu coûteuse car elle fait souvent intervenir des précurseurs métalliques peu onéreux tels que les oxydes ou les carbonates. De plus, elle donne accès à des poudres polycristallines avec de très bons rendements.^{63,84-86} Bien que la mécano-synthèse soit connue depuis longtemps pour la conception de matériaux inorganiques, de nanoparticules ou encore d'alliages de métaux,⁸⁴ ce n'est qu'à partir de 2006 que celle-ci est employée pour la synthèse de MOFs. Cependant, il n'existe aucune théorie générale rationalisant les mécanismes physicochimiques qui se produisent au cours de ce type de réaction.⁶²

L'exemple choisi pour illustrer cette méthode de synthèse a été publié par Klimakow *et al* en 2010.⁸⁵ Dans cet article, les auteurs montrent que la mécano-synthèse est une méthode de synthèse tout aussi efficace que les méthodes solvothermales, non solvothermales et électrochimique pour l'élaboration du réseau de coordination de formule $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (nommé également KHUST-1). Ils montrent aussi que cette méthode est transposable à la synthèse d'un autre MOF de formule $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2]$ où BTB désigne le ligand 4,4',4'-benzotribenzoate. Ces réseaux, obtenus par broyage d'acétate de cuivre(II) et de ligand BTCH₃ ou BTBH₃, sont constitués d'entités dimériques de cuivre ou « paddle-wheel » reliées entre elles par les ligands BTC^{3-} ou BTB^{3-} (figure 16). Cet assemblage permet d'obtenir des réseaux poreux et il est également montré que les différentes méthodes de synthèse utilisées au cours de cette étude ont des répercussions sur la porosité (*i.e.* taille des pores et surface).

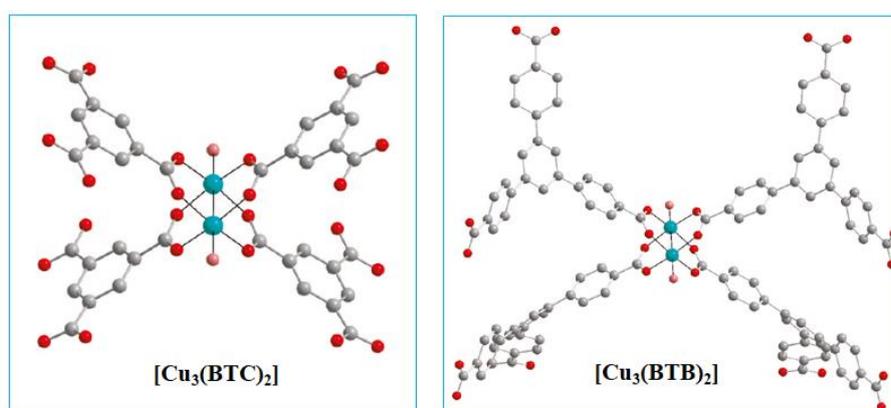


Figure 16 : représentation des motifs dimériques présents dans les réseaux $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ et $[\text{Cu}_3(\text{BTB})_2]$. D'après référence 85.

4. Synthèse assistée par micro-onde

La synthèse assistée par micro-onde est une méthode récemment appliquée dans la synthèse de réseaux de coordination. En effet, bien que cette méthode ait été découverte en 1946 par P.L. Spencer,⁷⁶ et qu'elle ait été utilisée avec succès dans l'industrie notamment pour la synthèse des composés organiques, ce n'est que récemment qu'elle a été utilisée pour l'élaboration de composés de coordination.^{66,76,87,88} Le premier exemple a en effet été publié en 2005 par Jhung *et al* et concernait la synthèse du réseau de coordination [MIL-100] à base de chrome et d'acide trimésique [H₃BTC].⁸⁹ Cette méthode permet de réduire le temps de réaction puisqu'il est possible pour des durées de chauffage relativement courtes (typiquement 1 heure) d'obtenir des cristaux de qualité similaire à ceux obtenus par voie solvothermale.⁶² En outre, elle permet d'obtenir des composés avec une bonne pureté et une faible distribution en taille grâce au chauffage très rapide du milieu réactionnel qui permet une vitesse de nucléation élevée et donc une cristallisation rapide.⁵² Cette méthode nécessite toutefois de contrôler la puissance, l'irradiation, la température et le temps de réaction car ces paramètres influencent fortement la formation des réseaux de coordination.^{7,52,62}

Afin d'illustrer l'intérêt de cette méthode, nous avons choisi de présenter des travaux publiés par Liu *et al* en 2007.⁸⁸ Dans ces travaux, les auteurs obtiennent par chauffage de l'acide 2,6-naphthalenedicarboxylique (NDCH₂) et du nitrate de cobalt(II) ou du nitrate de manganèse(II) dans le DMF, deux polymères de coordination de formule [Co₃(NDC)₃(DMF)₄] et [Mn₃(NDC)₃(DMF)₄] (figure 17). Cependant, lorsque la synthèse est réalisée par microonde et non par synthèse solvothermale classique, les auteurs parviennent à diminuer considérablement le temps de réaction puisque celui-ci est de 30 minutes contre 24 heures. Les composés sont constitués de trimères de métaux linéaires (les ions Co²⁺ ou Mn²⁺ étant reliés entre eux par les fonctions carboxylate des ligands), reliés les uns aux autres par les ligands NDC²⁻ et forment des réseaux tridimensionnelles (3D). Les ions Co²⁺ ou Mn²⁺ sont dans un environnement octaédrique distordu du type [MO₆]. Au-delà de leur propriété d'adsorption, l'analyse des propriétés magnétiques révèle la présence d'un faible couplage antiferromagnétique entre les ions métalliques voisins dans ces composés.

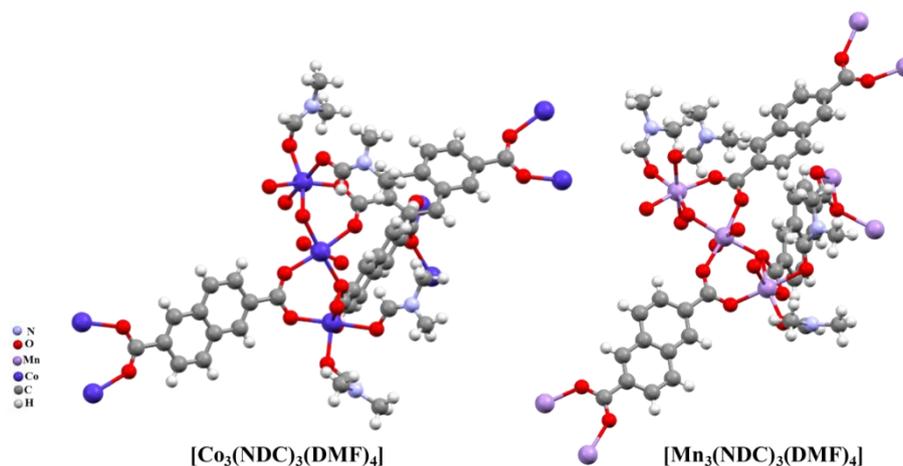


Figure 17 : représentation des structures cristallines pour les deux polymères de coordination de formule $[Co_3(NDC)_3(DMF)_4]$ et $[Mn_3(NDC)_3(DMF)_4]$.

Les exemples de réseaux à base d'ions lanthanide obtenus par cette méthode de synthèse sont beaucoup moins nombreux que les exemples de réseaux à base de métaux de transition.^{76,87,88,90,91} Toutefois, comme dans le cas des composés présentés ci-dessus, nous avons choisi de citer un exemple incluant ces ions où la rapidité de cette méthode de synthèse est mise en avant. Dans cet exemple, les auteurs parviennent à obtenir une série de composés de formule $[Ln_2(TPO)_2(HCOO)](Me_2NH_2)(DMF)_4 \cdot (H_2O)_6$ avec $Ln = Y^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$ et Lu^{3+} en chauffant par voie micro-onde pendant 30 minutes, le ligand tricarboxyphenylphosphineoxide $[H_3TPO]$ avec du nitrate de lanthanide et de l'acide acétique dans un mélange DMF/ H_2O /EtOH (figure 18a).⁸⁷ En revanche, si le chauffage est réalisé par voie solvothermale conventionnelle, il est nécessaire de chauffer pendant 3 jours à la même température pour obtenir le même composé avec un rendement similaire (figure 18b). Ces résultats confirment donc l'efficacité de cette méthode de synthèse et sa rapidité pour l'obtention de composés de coordination. Ces composés sont constitués de dimères de lanthanide reliés entre eux par le ligand TPO et le formate ($HCOO^-$) et les ions Ln^{3+} sont dans un environnement du type LnO_8 . Il faut également noter que l'hydrolyse du DMF permet la formation de formate ($HCOO^-$) et de cation diméthylammonium ($Me_2NH_2^+$). Ces composés présentent à la fois des propriétés d'adsorption et des propriétés de luminescence relatives aux ions lanthanide (le cas du composé à base de Dy^{3+} est présenté sur la figure 18c).

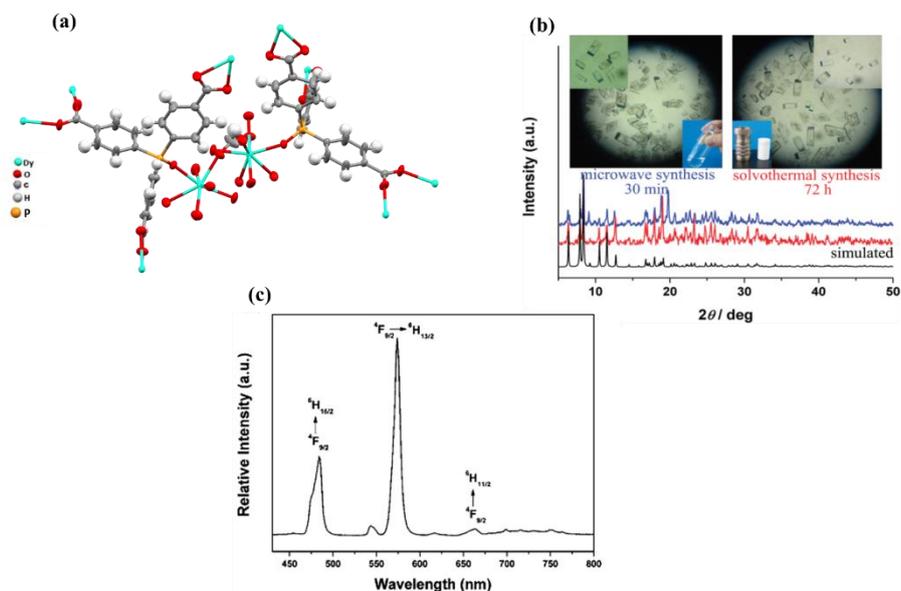


Figure 18 : **(a)** Représentation de la structure cristalline du composé $[\text{Dy}_2(\text{TPO})_2(\text{HCOO})] \cdot (\text{Me}_2\text{NH}_2) \cdot (\text{DMF})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, **(b)** comparaison des diffractogrammes sur poudre des composés obtenus par méthode solvothermale et méthode assistée par micro-onde et **(c)** spectre d'émission de ce même composé. D'après référence 87.

5. Modification post-synthèse par trans-métallation

Une autre méthode qui permet d'obtenir des réseaux de coordination fonctionnels à partir de composés préformés est appelée modification post-synthèse. La modification post-synthèse est un outil puissant qui permet de fonctionnaliser des composés de coordination pré-élaborés soit par la modification de l'entité organique, soit par échange de l'entité inorganique (cation métallique) au sein du réseau. Le principe est représenté sur la figure 19.⁹²⁻⁹⁴ Cette approche d'échange de ligands ou d'ions métalliques post-synthèse est à l'heure actuelle une méthode particulièrement adaptée pour la conception de nouveaux matériaux fonctionnels difficiles à obtenir par synthèse « *de novo* ».^{9,95-100} Initialement utilisé dans le cas de complexes mononucléaires ou des nanocristaux, elle s'est récemment étendue aux réseaux de coordination.^{93,96,97,101}

La procédure consiste généralement à immerger un réseau préformé dans une solution concentrée contenant le précurseur métallique à insérer. L'évolution de l'échange peut être suivi par des prélèvements s'effectuant au cours de la réaction à différents temps et s'accompagne d'un renouvellement de la solution à chaque prélèvement afin de s'assurer que l'ion à insérer est largement présent.^{95,99,102} La cinétique de ces réactions est très variable et elle peut aller de quelques heures à plusieurs semaines. Elle va dépendre notamment de paramètres

propres au réseaux de départ (présence de porosité,^{98,103} stabilité du réseau, électronégativité et environnement de l'ion présent dans le réseau) mais aussi des conditions de réaction elles-mêmes (nature du solvant, nature et adaptabilité de l'ion métallique à insérer, concentration de la solution d'imprégnation,¹⁰⁴ temps de contact...^{98,105,106}).



Figure 19 : principe du procédé de modification post-synthèse par échange de ligand et par échange d'ions métalliques au sein d'un réseau préformé. D'après référence 93.

Le mécanisme des réactions d'échange d'ions métalliques peut être classé selon deux catégories : le premier consiste en un mécanisme de diffusion à l'état solide et implique un processus en phase non homogène. Généralement, il permet de maintenir la cristallinité du réseau de départ.¹⁰⁷⁻¹¹⁰ Le second est un mécanisme dans lequel le solvant intervient et est caractérisé par un processus de dissolution/recristallisation. Il donne généralement accès à de nouveaux composés possédant une structure différente de celle des cristaux de départ.¹⁰⁹⁻¹¹² Cependant, les mécanismes exactes impliqués au cours de ces réactions d'échange restent le plus souvent relativement peu étudiés.¹¹⁰

Il existe plusieurs exemples dans la littérature où les réactions d'échanges post-synthèse permettent l'incorporation d'ions métalliques divalents telles que les ions Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} . En revanche, il existe beaucoup moins d'exemples de ce type dans le cas des ions fer.^{99,113} Ceci est lié en grande partie à son manque de stabilité. Dans la suite de cette partie, nous allons citer quelques exemples portant essentiellement sur l'échange d'ions de transition divalents au sein de réseaux préformés à base d'ions Mn^{2+} et Zn^{2+} .

Le premier exemple présenté dans cette partie concerne une série de composés obtenue par échange métallique post-synthèse au sein d'un réseau préformé de formule $\text{Mn}(\text{H}_3\text{O})[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3\text{hmtt}_8] \cdot 55\text{DMF} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (POST-65) et a été rapporté par Kim *et al* en 2012 (figure 20a).⁹⁹ Cette méthode a été utilisée en raison de la difficulté à obtenir en conditions solvothermales des composés analogues à base d'autres métaux de transition. Les réactions d'échange sont effectuées à température ambiante sur une durée de 12 jours en immergeant le

réseau de départ dans une solution de DMF contenant le sel de chlorure MCl_2 avec $M = Co, Fe, Ni$ et Cu à 0,1 mol/L. Les résultats obtenus montrent que cette méthode permet de remplacer 99 % des ions Mn^{2+} par les ions Fe^{3+}, Co^{2+} et Ni^{2+} . En revanche dans le cas des ions Cu^{2+} , l'échange est partiel et il n'y a que 66 % des ions Mn^{2+} qui sont remplacés. Il a été également observé au cours de ces réactions d'échange que la cristallinité de la structure de départ et la morphologie du composé étaient maintenues et que celles-ci s'accompagnaient d'un changement de couleur qui est en accord avec la nature des ions insérés (figure 20b). Ces résultats montrent également que l'instabilité des ions Fe^{2+} conduit à l'insertion d'ions Fe^{3+} . Cette insertion d'ions Fe^{3+} plutôt que d'ions Fe^{2+} ne modifie pas toutefois la structure du réseau mais est accompagné d'un réarrangement de la sphère de coordination. En effet, l'unité métallique du type $\{Mn_4Cl\}^{7+}$ initialement présente devient une unité métallique du type $\{Fe_4OH\}^{11+}$ et pour laquelle un pont oxo supplémentaire est présent et est désordonné sur quatre sites (figure 20c). L'insertion des ions $Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ et Cu^{2+} affecte peu le comportement magnétique global. En revanche, dans le cas du fer, ce comportement se trouve fortement modifié puisque l'on passe d'interactions entre centres métalliques antiferromagnétiques à des interactions entre centres métalliques ferromagnétiques ce qui peut être en accord avec la présence du pont oxo supplémentaire.

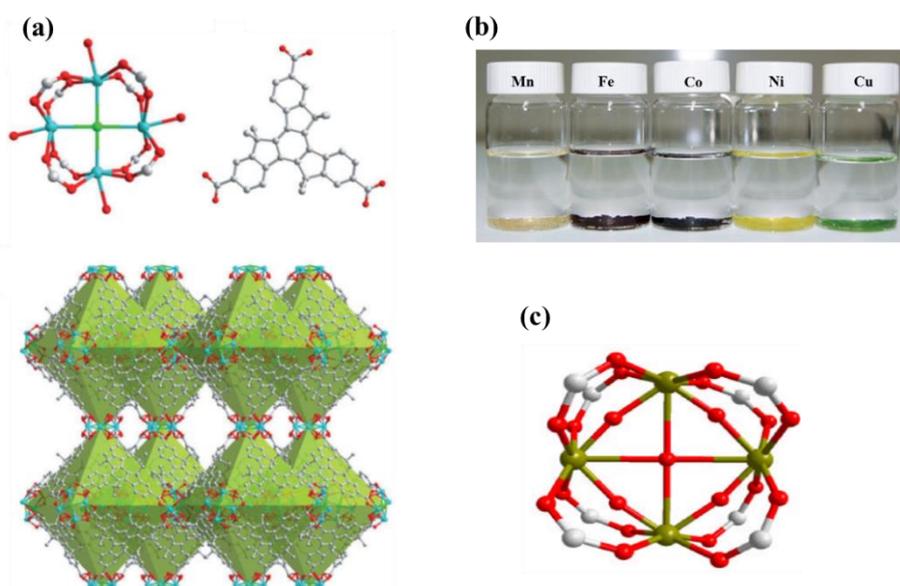


Figure 20 : (a) représentation de l'unité métallique constituant le réseau POST-65-Mn, du ligand hmtt et de la structure du réseau POST-65, (b) photographie indiquant les changements de couleur liés à l'insertion des ions $Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ et Cu^{2+} dans le réseau préformé POST-65 et (c) représentation de l'unité métallique présente dans le réseau après insertion des ions Fe^{3+} . D'après référence 99.

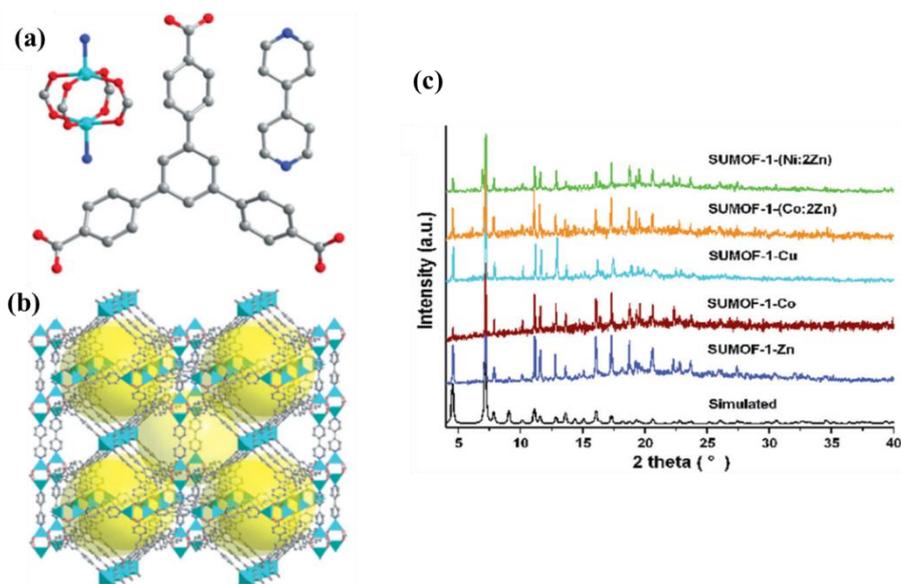


Figure 21 : (a) représentation du cluster métallique de type « paddle-wheel », du ligand BTB et du ligand Bpy (b) et de la totalité du réseau $[Zn_6(BTB)_4(Bpy)_3]((Sol)_x)$ ou SUMOF-1 (les polyèdres de coordination sont en turquoise et les ligands en gris), (c) comparaison du diffractogramme pour le réseau de départ SUMOF-1-Zn aux diffractogrammes obtenus pour les composés issus des réactions d'échange avec les ions Co^{2+} (SUMOF-1-Co), Cu^{2+} (SUMOF-1-Cu) et aux diffractogrammes issus de la réversibilité des réactions d'échange SUMOF-1- Co:2Zn et SUMOF-1-Ni:2Zn. D'après référence 95.

Une autre série de composés qui a été également obtenue par modification post-synthèse a été rapportée par Yao *et al* en 2012.⁹⁵ L'objectif de cette étude est d'échanger ou de remplacer les ions Zn^{2+} par les ions Cu^{2+} au sein du réseau préformé de formule $[Zn_6(BTB)_4(Bpy)_3]((Sol)_x)$ avec BTB = acide 1,3,5-triyl-benzoïque et Bpy = 4,4'-bipyridine (figure 21a et 21b) puisqu'il n'a pas été possible par voie solvothermale d'obtenir ce réseau avec ces ions. Pour ce faire, des réactions d'échange ont été effectuées dans une solution de DMF contenant du $M(NO_3)_2$ avec $M = Cu, Co, Ni$ (la concentration de la solution est de 0,04 mol/L) sur une durée variant de quelques heures à trois mois. Le suivi par ICP-AES de cet échange Cu^{2+}/Zn^{2+} montrent qu'au bout d'une heure, 3 jours et 3 mois, ce sont 50 %, 95 % et 99 % des ions Zn^{2+} qui sont échangés par les ions Cu^{2+} , respectivement. L'insertion de ces ions Cu^{2+} s'accompagne d'un changement de couleur d'incolore à bleu et les résultats de diffraction de rayons X sur poudre montrent que la cristallinité du réseau de départ est maintenue (figure 21c). La réversibilité de cet échange a également été étudiée et les résultats montrent que celui-ci n'est pas total (seulement 38 % des ions Cu^{2+} sont échangés par des ions Zn^{2+}) même après trois mois. Au vu de ces résultats, les auteurs ont souhaité étendre cette étude aux ions Co^{2+} et Ni^{2+} . Cependant dans ce cas, les

résultats obtenus au bout de 3 mois montrent que l'échange est incomplet puisque seulement 35 % et 38 % des ions Zn^{2+} sont échangés par les ions Co^{2+} et Ni^{2+} , respectivement. Ces échanges en revanche n'affectent pas la cristallinité des composés puisque leur isostructuralité est conservée (figure 21c). La réversibilité des échanges dans ces deux cas montre que celle-ci est totale au bout de 7 jours. Cette étude montre que la nature de l'ion métallique a une influence sur le procédé d'échange et que dans ce cas c'est la stabilité du cluster métallique qui semble gouverner ces échanges (série d'Irving-Williams).

Un troisième exemple rapporté par Dincã *et al* en 2013 concerne l'insertion des ions Ti^{3+} , $V^{2+/3+}$, $Cr^{2+/3+}$, Mn^{2+} et Fe^{2+} par échange métallique au sein du réseau MOF-5 de formule $[ZnO_4(BDC)_3]$ où BDC désigne le ligand 1,4-benzendicarboxylate.¹¹⁴ Dans cette étude, les réactions d'échange se font par immersion pendant une semaine du réseau MOF-5 dans une solution de DMF concentrée contenant du $VCl_2(pyridine)_4$, du $CrCl_2$, du $MnCl_2$, du $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, du $TiCl_3 \cdot 3THF$, du $VCl_3 \cdot 3THF$ ou du $CrCl_3 \cdot 3THF$. Les auteurs ont recours à ce moyen de synthèse en raison des difficultés rencontrées pour l'obtention par voie directe de composés analogues à celui à base de Zn(II). Les auteurs montrent dans cet article que bien que la structure soit conservée au cours de l'échange (figure 22), celui-ci ne se fait pas de manière identique puisque le degré d'échange n'est pas le même pour tous les ions. La possibilité d'obtenir de tels réseaux inaccessibles par voie classique permet ainsi d'accéder à des réseaux dont la réactivité redox est fortement modifiée.

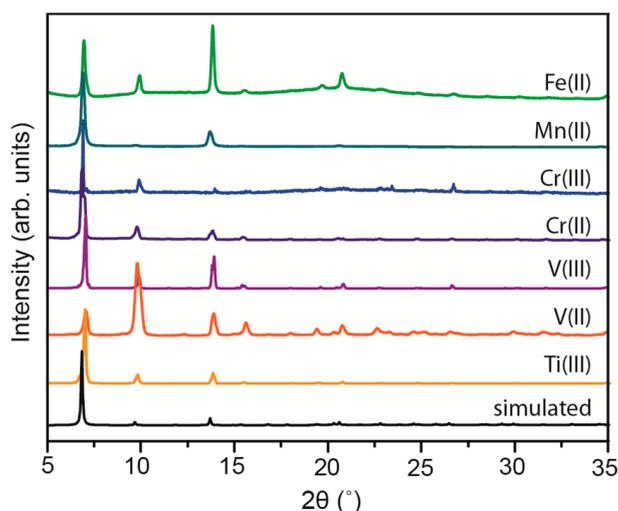


Figure 22 : comparaison des diffractogrammes pour les composés issus des réactions d'échange avec les ions Ti^{3+} , V^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} et le diffractogramme calculé à partir de la structure pour le réseau de MOF-5. D'après référence 114.

Un dernier exemple publié par Dincă *et al* en 2007 concerne une série de composés obtenus par échange/insertion d'ions Li^+ , Cu^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} au sein du réseau de formule $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$ avec $\text{H}_3\text{BTT} = 1,3,5\text{-benzenetristétrazolate}$ (figure 23).¹¹⁵ Dans cette étude, les auteurs réalisent les échanges sur 1 mois dans des solutions méthanoliques contenant du MCl_2 avec $\text{M} = \text{Fe}$, Co , Ni , Cu , Zn ou du LiCl , en renouvelant la solution d'imprégnation tous les 7 jours. Dans le cas des ions Cu^+ , ces réactions sont réalisées dans de l'acétonitrile contenant du $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$. Ces réactions permettent d'obtenir une série de nouveaux composés isostructuraux (figure 23b). Dans le cas des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} , les ions Mn^{2+} sont majoritairement mais pas totalement remplacés et les auteurs obtiennent deux réseaux de formule $\text{Cu}_3[(\text{Cu}_{2,9}\text{Mn}_{1,1}\text{Cl})_3(\text{BTT})_8]_2 \cdot 2\text{CuCl}_2$ et $\text{Zn}_3[(\text{Zn}_{0,7}\text{Mn}_{3,3}\text{Cl})_3(\text{BTT})_8]_2 \cdot 2\text{ZnCl}_2$, respectivement. Dans le cas des ions Fe^{2+} et Co^{2+} , ces échanges ne se font que sur un seul des deux sites métalliques et conduisent à la formation de réseaux de formule $\text{Fe}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8]_2 \cdot \text{FeCl}_2$ et $\text{Co}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8]_2 \cdot 1,7\text{CoCl}_2$, respectivement. Dans le cas des ions Li^+ , l'échange reste faible puisque l'on a un réseau de formule $\text{Li}_{3,2}\text{Mn}_{1,4}[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8]_2 \cdot 0,4\text{LiCl}$ et est quasiment inexistant dans le cas des ions Cu^+ . Il convient de noter que tous ces échanges s'accompagnent d'un changement de couleur mais également qu'ils ne se font pas sans inclusion de MCl_2 dans la structure. Ces différents degrés d'échange permettent d'obtenir des composés pour lesquels les propriétés d'adsorption d'hydrogène sont différentes.

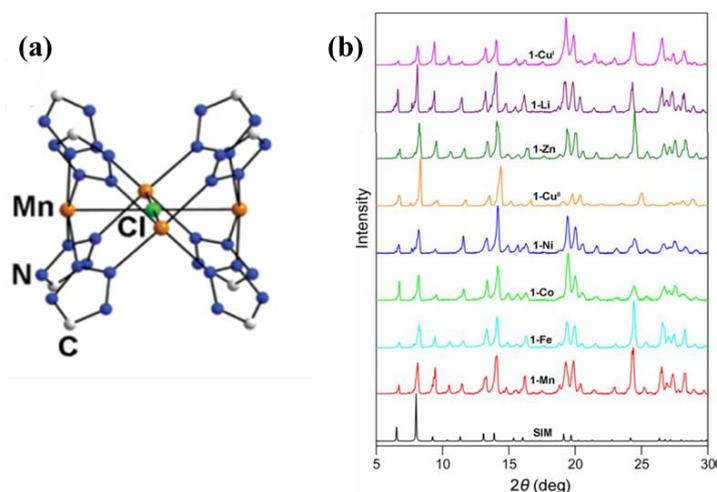


Figure 23 : (a) représentation d'un morceau de la structure du réseau de formule $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$ et (b) comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue par diffraction de rayons X sur monocristal pour le réseau de départ **1-Mn** aux diffractogrammes obtenus pour les composés issus des réactions d'échange **1-M** avec $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , Cu^+ . D'après référence 115.

Ces exemples montrent bien que la stratégie d'échange d'ions métallique par trans-métallation permet de fonctionnaliser efficacement les composés de coordination et qu'elle permet d'obtenir des composés qui ne sont pas accessibles par voie directe. Ces échanges peuvent être total ou partiel et vont dépendre de différents paramètres tels que la capacité des ions métalliques à être échangés et des conditions de réactions. Il faut également noter que malgré le nombre limité d'exemples portant sur l'insertion d'ions fer par échange au sein d'un réseau préformé, celui-ci reste possible.

III. Motivation dans le choix des centres métalliques et des ligands organiques et objectifs de la thèse

A l'heure actuelle, l'engouement pour la synthèse de réseaux de coordination fonctionnels pour d'éventuelles applications en catalyse,¹¹⁶ en séparation ou stockage de gaz,^{26,117} magnétisme^{21,55} continue de motiver la communauté scientifique. Comme illustré par les exemples choisis dans ce chapitre, l'élaboration de tels composés dépend de la voie de synthèse adoptée, de la nature du centre métallique, du ligand organique tout comme des conditions de synthèse.^{51,52}

Ce travail de thèse a donc concerné la synthèse et la caractérisation de nouveaux réseaux de coordination présentant des propriétés magnétiques en adoptant différentes voies de synthèse telles que méthode solvothermale ou non solvothermale et modification post-synthèse.

Parmi les différents centres métalliques envisageables, nous avons choisi de travailler avec les ions fer et cobalt dans la mesure où ces ions sont susceptibles d'apporter des propriétés magnétiques intéressantes telles que transition de spin¹¹⁸⁻¹²⁰ ou encore les ions dysprosium puisqu'ils sont susceptibles d'induire des propriétés de relaxation lente de l'aimantation.^{121,122}

Le choix du ligand organique et de ses fonctions de coordination s'est également avéré être une étape importante. Dans le cadre de cette thèse, le choix a été fait de travailler avec deux familles de ligands relativement différentes. La première famille de ligands est basée sur des sels d'imidazolium pour lesquels les chaînes latérales sont fonctionnalisées en bout par différentes fonctions de coordination (figure 24). Bien que ces ligands soient particulièrement employés dans le domaine de la catalyse, puisque largement connus en tant que liquides ioniques,^{107,108} ils restent encore relativement peu exploités dans le domaine de la chimie de coordination et du magnétisme.³³ Les travaux précédemment menés au sein de l'équipe Matériaux Hybrides du Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'IPCMS avaient montré qu'il était

possible d'obtenir différents réseaux de coordination fonctionnels à partir de sels d'imidazolium multicarboxylate et d'ions de transition divalents tels que le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre et le zinc ou d'ions lanthanide trivalents. En revanche, il n'avait pas été possible d'obtenir de réseaux de coordination avec ces ligands imidazolium et les ions fer. Il nous a donc paru opportun d'explorer la réactivité de ces sels d'imidazolium vis-à-vis des ions fer et nous avons choisi de modifier les fonctions carboxylate par des fonctions nitriles ou des groupements terpyridine pour d'une part tenter d'adapter ces ligands imidazolium à la coordination d'ions fer et d'autre part générer des champs cristallins qui pourraient se révéler favorable à la transition de spin. Comme mentionné ci-dessus, nous avons étendu cette étude aux ions cobalt et aux ions dysprosium au vu de leur intérêt pour l'élaboration de composé à transition de spin ou avec des propriétés de relaxation lente de l'aimantation, respectivement.

La deuxième famille est basée sur des ligands originaux dérivés du 1,2,4-triazole (figure 25). Cette famille de ligand est bien connue dans le domaine de la chimie de coordination notamment pour leur capacité à coordonner les ions de transition et pour leur présence dans de nombreux composés de coordination aux propriétés optiques et électroniques intéressantes.^{48,125,126} Les travaux menés dans l'équipe de Madame Sétifi au Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures de Sétif portent sur l'élaboration de composés de coordination à partir de ce type de ligand pour l'élaboration de composés à transition de spin. Au regard des nombreux travaux menés sur l'élaboration de composés de coordination commutables à partir de ce type de ligands,^{50,128-130} nous avons choisi de travailler avec de nouveaux ligands 1,2,4-triazole fonctionnalisés en position 4 par des fonctions offrant des sites de coordination supplémentaires telles que les fonctions pyridine ou quinoléine.

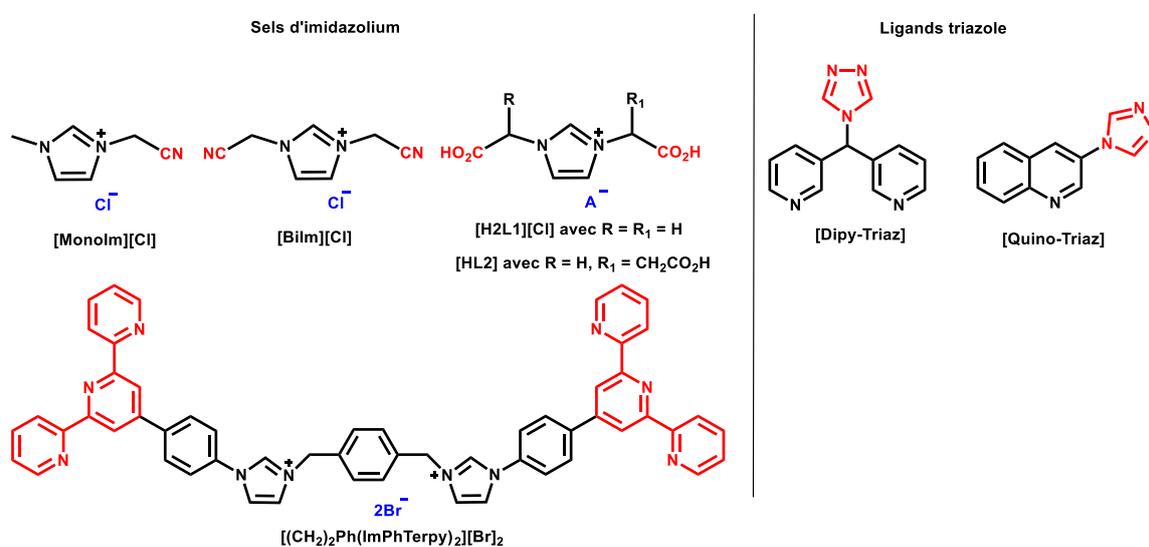


Figure 24 : schéma des ligands synthésisés et utilisés au cours de cette thèse.

Références :

- (1) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444–1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (2) James, S. L. Metal-Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2003**, *32* (5), 276–288. <https://doi.org/10.1039/b200393g>.
- (3) Long, J. R.; Yaghi, O. M. The Pervasive Chemistry of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1213. <https://doi.org/10.1039/b903811f>.
- (4) *Nomenclature of Inorganic Chemistry*; 2005.
- (5) 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>.
- (6) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.* **2003**, No. 14, 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>.
- (7) Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (9), 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
- (8) 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>.
- (9) Abednatanzi, S.; Gohari Derakhshandeh, P.; Depauw, H.; Coudert, F.-X.; Vrielinck, H.; Van Der Voort, P.; Leus, K. Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (9), 2535–2565. <https://doi.org/10.1039/C8CS00337H>.
- (10) Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal–Organic Frameworks—Prospective Industrial Applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (7), 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>.
- (11) 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>.
- (12) Corso, R. Conception et Étude Des Propriétés Physico-Chimiques de Réseaux de Coordination. thesis, Strasbourg, 2018.

- (13) Rayner, J. H.; Powell, H. M. 67. Structure of Molecular Compounds. Part X. Crystal Structure of the Compound of Benzene with an Ammonia–Nickel Cyanide Complex. *J. Chem. Soc.* **1952**, 0 (0), 319–328. <https://doi.org/10.1039/JR9520000319>.
- (14) 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>.
- (15) Aakeröy, C. B.; Seddon, K. R. The Hydrogen Bond and Crystal Engineering. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22 (6), 397–407. <https://doi.org/10.1039/CS9932200397>.
- (16) Subramanian, S.; Zaworotko, M. J. Exploitation of the Hydrogen Bond: Recent Developments in the Context of Crystal Engineering. *Coordination Chemistry Reviews* **1994**, 137, 357–401. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(94\)03008-E](https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)03008-E).
- (17) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm* **2012**, 14 (9), 3001. <https://doi.org/10.1039/c2ce06488j>.
- (18) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: A Holistic View. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (44), 8342–8356. <https://doi.org/10.1002/anie.200700534>.
- (19) Kondo, K.; Ochiai, S.; Takemoto, K.; Kai, Y.; Kasai, N.; Yoshida, K. Crystal Structure of Thermally Stable Non-Linear Benzalbarbituric Acid Derivatives. *Chemical Physics Letters* **1992**, 188 (3–4), 282–286. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)90023-G](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)90023-G).
- (20) Sharmin, E.; Zafar, F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). In *Metal-Organic Frameworks*; Zafar, F., Sharmin, E., Eds.; InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/64797>.
- (21) 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>.
- (22) 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>.
- (23) 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>.
- (24) 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; Vol. 163, pp 1–27. https://doi.org/10.1007/430_2014_162.
- (25) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G.; Drozdov, A. Application of Metal – Organic Frameworks: Application of Metal – Organic Frameworks. *Polym. Int* **2017**, *66* (6), 731–744. <https://doi.org/10.1002/pi.5315>.
- (26) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73* (1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
- (27) Li, X.; Cao, R.; Bi, W.; Wang, Y.; Wang, Y.; Li, X.; Guo, Z. A New Family of Cadmium(II) Coordination Polymers from Coligands: Effect of the Coexistent Groups (R = H, –NO₂, –OH) on Crystal Structures and Properties. *Crystal Growth & Design* **2005**, *5* (4), 1651–1656. <https://doi.org/10.1021/cg050126d>.
- (28) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. Metal Carboxylates with Open Architectures. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (12), 1466–1496. <https://doi.org/10.1002/anie.200300588>.
- (29) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (5), 1504–1518. <https://doi.org/10.1021/ja045123o>.
- (30) Lin, Y.; Kong, C.; Chen, L. Amine-Functionalized Metal–Organic Frameworks: Structure, Synthesis and Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (39), 32598–32614. <https://doi.org/10.1039/C6RA01536K>.
- (31) Fromm, K.; Sague, J. Coordination Polymer Networks: An Alternative to Classical Polymers? *Macromolecular Symposia*.
- (32) Farger, P. Synthèse Inothermale de Réseaux Hybrides Multiferroïques. thesis, Strasbourg, 2016.
- (33) Farger, P.; Guillot, R.; Leroux, F.; Parizel, N.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Delahaye, E.; Rabu, P. Imidazolium Dicarboxylate Based Metal-Organic Frameworks Obtained by Solvo-Ionothermal Reaction: Imidazolium Dicarboxylate Based Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (32), 5342–5350. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500825>.
- (34) Farger, P.; Leuvre, C.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Rocha, J.; Ananias, D.; Rabu, P.; Delahaye, E. Magnetic and Luminescent Coordination Networks Based on

- Imidazolium Salts and Lanthanides for Sensitive Ratiometric Thermometry. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 2775–2787. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.259>.
- (35) Mondal, R.; Basu, T.; Sadhukhan, D.; Chattopadhyay, T.; Bhunia, M. kumar. Influence of Anion on the Coordination Mode of a Flexible Neutral Ligand in Zn(II) Complexes: From Discrete Zero-Dimensional to Infinite 1D Helical Chains, 2D Nanoporous Bilayer Networks, and 3D Interpenetrated Metal–Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9* (2), 1095–1105. <https://doi.org/10.1021/cg800923g>.
- (36) de Campos, N. R.; Ribeiro, M. A.; Oliveira, W. X. C.; Reis, D. O.; Stumpf, H. O.; Doriguetto, A. C.; Machado, F. C.; Pinheiro, C. B.; Lloret, F.; Julve, M.; Cano, J.; Marinho, M. V. Magneto-Structural Versatility of Copper(II)-3-Phenylpropionate Coordination Polymers with N-Donor Coligands. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (1), 172–189. <https://doi.org/10.1039/C5DT03401A>.
- (37) Desai, A. V.; Sharma, S.; Let, S.; Ghosh, S. K. N-Donor Linker Based Metal-Organic Frameworks (MOFs): Advancement and Prospects as Functional Materials. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *395*, 146–192. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.020>.
- (38) Manna, B.; V. Desai, A.; K. Ghosh, S. Neutral N-Donor Ligand Based Flexible Metal–Organic Frameworks. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (10), 4060–4072. <https://doi.org/10.1039/C5DT03443D>.
- (39) Imaz, I. Sur La Mise En Oeuvre de Composés de Coordination Tétraédriques Pour l'élaboration d'architectures Supramoléculaires Nanoporeuses : Synthèse, Caractérisation et Propriétés Zéolitiques d'édifices Hétérométalliques Ou Hybrides. Theses, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005.
- (40) 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>.
- (41) Lu, J.; Paliwala, T.; Lim, S. C.; Yu, C.; Niu, T.; Jacobson, A. J. Coordination Polymers of Co(NCS)₂ with Pyrazine and 4,4'-Bipyridine: Syntheses and Structures. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (5), 923–929. <https://doi.org/10.1021/ic961158g>.
- (42) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. Preparation of a Macrocyclic Polynuclear Complex, [(En)Pd(4,4'-Bpy)]₄(NO₃)₈ (En = Ethylenediamine, Bpy = Bipyridine), Which Recognizes an Organic Molecule in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (14), 5645–5647. <https://doi.org/10.1021/ja00170a042>.

- (43) Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. Macrocyclic Polynuclear Complexes [(En)M(4,4'-Bpy)]₄(NO₃)₈ (M = Pd or Pt) as "Inorganic Cyclophane." Their Ability for Molecular Recognition. *Tetrahedron Letters* **1991**, 32 (40), 5589–5592. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(91\)80091-J](https://doi.org/10.1016/0040-4039(91)80091-J).
- (44) Gable, R. W.; Hoskins, B. F.; Robson, R. A New Type of Interpenetration Involving Enmeshed Independent Square Grid Sheets. The Structure of Diaquabis-(4,4'-Bipyridine)Zinc Hexafluorosilicate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, No. 23, 1677–1678. <https://doi.org/10.1039/C39900001677>.
- (45) Batten, S. R.; Hoskins, B. F.; Robson, R. Interdigitation, Interpenetration and Intercalation in Layered Cuprous Tricyanomethanide Derivatives. *Chemistry – A European Journal* **2000**, 6 (1), 156–161. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000103\)6:1<156::AID-CHEM156>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000103)6:1<156::AID-CHEM156>3.0.CO;2-Y).
- (46) Bushuev, M. B.; Krivopalov, V. P.; Daletskii, V. A.; Varnek, V. A.; Sheludyakova, L. A.; Yushina, I. V.; Shkurko, O. P. High-Spin Complex [FeL₂(NCS)₂]·H₂O [L = 3,5-Di(Pyrimidin-2-Yl)-4H-1,2,4-Triazol-4-Amine]: Synthesis and Properties. *Russ J Gen Chem* **2010**, 80 (8), 1703–1709. <https://doi.org/10.1134/S1070363210080220>.
- (47) Haasnoot, J. G. Mononuclear, Oligonuclear and Polynuclear Metal Coordination Compounds with 1,2,4-Triazole Derivatives as Ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 200–202, 131–185. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6).
- (48) Garcia, Y.; Niel, V.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütllich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233, pp 229–257. <https://doi.org/10.1007/b95408>.
- (49) Garcia, Y.; Adarsh, N. N.; Naik, A. D. Crystal Engineering of Fe^{II} Spin Crossover Coordination Polymers Derived from Triazole or Tetrazole Ligands. *CHIMIA* **2013**, 67 (6), 411–418. <https://doi.org/10.2533/chimia.2013.411>.
- (50) Aromí, G.; Barrios, L. A.; Roubeau, O.; Gamez, P. Triazoles and Tetrazoles: Prime Ligands to Generate Remarkable Coordination Materials. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255 (5–6), 485–546. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.038>.
- (51) Zhao, X.-L.; Sun, W.-Y. The Organic Ligands with Mixed N-/O-Donors Used in Construction of Functional Metal–Organic Frameworks. *CrystEngComm* **2014**, 16 (16), 3247. <https://doi.org/10.1039/c3ce41791c>.
- (52) Seetharaj, R.; Vandana, P. V.; Arya, P.; Mathew, S. Dependence of Solvents, PH, Molar Ratio and Temperature in Tuning Metal Organic Framework Architecture. *Arabian*

- Journal of Chemistry* **2019**, *12* (3), 295–315.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.01.003>.
- (53) Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. Potential Applications of Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (23–24), 3042–3066.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>.
- (54) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Applications of Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 6011–6061. <https://doi.org/10.1039/C4CS00094C>.
- (55) Kurmoo, M. Magnetic Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1353–1379. <https://doi.org/10.1039/B804757J>.
- (56) Aulakh, D.; Pyser, J. B.; Zhang, X.; Yakovenko, A. A.; Dunbar, K. R.; Wriedt, M. Metal–Organic Frameworks as Platforms for the Controlled Nanostructuring of Single-Molecule Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (29), 9254–9257.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b06002>.
- (57) Mason, H. E.; Li, W.; Carpenter, M. A.; Hamilton, M. L.; Howard, J. A. K.; Sparkes, H. A. Structural and Spectroscopic Characterisation of the Spin Crossover in [Fe(Abpt)₂(NCS)₂] Polymorph A. *New J. Chem.* **2016**, *40* (3), 2466–2478.
<https://doi.org/10.1039/C5NJ02359A>.
- (58) Abdelhamid, H. N.; Wilk-Kozubek, M.; El-Zohry, A. M.; Bermejo Gómez, A.; Valiente, A.; Martín-Matute, B.; Mudring, A.-V.; Zou, X. Luminescence Properties of a Family of Lanthanide Metal-Organic Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *279*, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.01.024>.
- (59) 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>.
- (60) Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. Lanthanide Metal-Organic Frameworks for Luminescent Sensing and Light-Emitting Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *273–274*, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.10.023>.
- (61) Foucault-Collet, A.; Gogick, K. A.; White, K. A.; Vilette, 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. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110* (43), 17199–17204.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1305910110>.

- (62) Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85* (3), 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>.
- (63) 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>.
- (64) 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>.
- (65) Bedia, J.; Muelas-Ramos, V.; Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Rodríguez, J. J.; Belver, C. A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification. *Catalysts* **2019**, *9* (1), 52. <https://doi.org/10.3390/catal9010052>.
- (66) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Mosca, N.; Tosi, G.; Drozdov, A. Application of Metal – Organic Frameworks: Application of Metal – Organic Frameworks. *Polym. Int* **2017**, *66* (6), 731–744. <https://doi.org/10.1002/pi.5315>.
- (67) Chen, J.-C.; Hu, S.; Zhou, A.-J.; Tong, M.-L.; Tong, Y.-X. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Three New Iron Complexes Derived from 3,5-Bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole. *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632* (3), 475–481. <https://doi.org/10.1002/zaac.200500397>.
- (68) Peng, M.-X.; Hong, C.-G.; Tan, C.-K.; Chen, J.-C.; Tong, M.-L. Syntheses and Crystal Structures of Two New Cobalt(II) Complexes Derived from 3,5-Bis(Pyridin-2-Yl)-4-Amino-1,2,4-Triazole. *J Chem Crystallogr* **2006**, *36* (11), 703–707. <https://doi.org/10.1007/s10870-006-9123-3>.
- (69) Farger, P.; Leuvre, C.; Rogez, G.; François, M.; Rabu, P.; Delahaye, E. Salts and Solvents Effect on the Crystal Structure of Imidazolium Dicarboxylate Salt Based Coordination Networks. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19* (8), 4264–4272. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01725>.
- (70) 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. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254* (13), 1468–1478. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.11.011>.
- (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. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *408*, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.06.005>.
- (72) Zhu, X.; Wang, X.-Y.; Li, B.-L.; Wang, J.; Gao, S. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Five Iron(II) Coordination Polymers with Flexible Bis(Imidazole) and Bis(Triazole) Ligands. *Polyhedron* **2012**, *31* (1), 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.08.041>.
- (73) Li, A.-M.; Hochdörffer, T.; Wolny, J.; Schünemann, V.; Rentschler, E. Abrupt Spin Crossover Behavior in a Linear N1,N2-Triazole Bridged Trinuclear Fe(II) Complex. *Magnetochemistry* **2018**, *4* (3), 34. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry4030034>.
- (74) Liu, Y.; Huo, J. Z.; Liu, Y. Y.; Su, X.; Guo, J. H.; Ding, B.; Wang, X. G.; Xia, J. Synthesis, Structure, and Magnetic Characterization of a Series of Iron(II) Coordination Frameworks with 2, 6-Bis(1, 2,4-Triazole-4-Yl)Pyridine. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641* (14), 2422–2428. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500605>.
- (75) Aharen, T.; Habib, F.; Korobkov, I.; Burchell, T. J.; Guillet-Nicolas, R.; Kleiz, F.; Murugesu, M. Novel Co-Based Metal–Organic Frameworks and Their Magnetic Properties Using Asymmetrically Binding 4-(4'-Carboxyphenyl)-1,2,4-Triazole. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (21), 7795. <https://doi.org/10.1039/c3dt33000a>.
- (76) Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (2), 321–330. <https://doi.org/10.1039/C0DT00708K>.
- (77) Zhu, X.; Wang, X.-Y.; Li, B.-L.; Wang, J.; Gao, S. Syntheses, Structures and Magnetic Properties of Five Iron(II) Coordination Polymers with Flexible Bis(Imidazole) and Bis(Triazole) Ligands. *Polyhedron* **2012**, *31* (1), 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.08.041>.
- (78) Clemente-León, M.; Coronado, E.; López-Jordà, M.; Waerenborgh, J. C. Multifunctional Magnetic Materials Obtained by Insertion of Spin-Crossover Fe^{III} Complexes into Chiral 3D Bimetallic Oxalate-Based Ferromagnets. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (18), 9122–9130. <https://doi.org/10.1021/ic201293f>.
- (79) 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>.
- (80) 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. *Inorganica Chimica 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).
- (81) Liu, Y.; Huo, J. Z.; Liu, Y. Y.; Su, X.; Guo, J. H.; Ding, B.; Wang, X. G.; Xia, J. Synthesis, Structure, and Magnetic Characterization of a Series of Iron(II) Coordination Frameworks with 2, 6-Bis(1, 2,4-Triazole-4-Yl)Pyridine. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2015**, *641* (14), 2422–2428. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500605>.
- (82) Yao, B.; Gu, B.; Su, M.; Li, G.; Ma, Y.; Li, L.; Wang, Q.; Cheng, P.; Zhang, X. Single-Molecule Magnet Behavior in a Mononuclear Dysprosium(III) Complex with 1-Methylimidazole. *RSC Adv.* **2017**, *7* (5), 2766–2772. <https://doi.org/10.1039/C6RA25038F>.
- (83) L. James, S.; J. Adams, C.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; M. Harris, K. D.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Guy Orpen, A.; P. Parkin, I.; C. Shearouse, W.; W. Steed, J.; C. Waddell, D. Mechanochemistry: Opportunities for New and Cleaner Synthesis. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (1), 413–447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>.
- (84) Friščić, T. Metal-Organic Frameworks: Mechanochemical Synthesis Strategies. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; Scott, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2014; pp 1–19. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2202>.
- (85) Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F. Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5216–5221. <https://doi.org/10.1021/cm1012119>.
- (86) Barreda, O.; Lorzing, G. R.; Bloch, E. D. Mechanochemical Synthesis of Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks. *Powder Diffr.* **2019**, *34* (2), 119–123. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000228>.
- (87) Lin, Z.-J.; Yang, Z.; Liu, T.-F.; Huang, Y.-B.; Cao, R. Microwave-Assisted Synthesis of a Series of Lanthanide Metal–Organic Frameworks and Gas Sorption Properties. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1813–1820. <https://doi.org/10.1021/ic202082w>.
- (88) Liu, B.; Zou, R.-Q.; Zhong, R.-Q.; Han, S.; Shioyama, H.; Yamada, T.; Maruta, G.; Takeda, S.; Xu, Q. Microporous Coordination Polymers of Cobalt(II) and Manganese(II) 2,6-Naphthalenedicarboxylate: Preparations, Structures and Gas

- Sorptive and Magnetic Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111* (1–3), 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.024>.
- (89) Jhung, S.; Lee, J.; Chang, J. Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material, Chromium Trimesate. *Bulletin- Korean Chemical Society* **2005**, *26*, 880–881. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2005.26.6.880>.
- (90) Adams, C. J.; Kurawa, M. A.; Lusi, M.; Orpen, A. G. Solid State Synthesis of Coordination Compounds from Basic Metal Salts. *CrystEngComm* **2008**, *10* (12), 1790. <https://doi.org/10.1039/b809950b>.
- (91) Brede, F. A.; Heine, J.; SEXTL, G.; Müller-Buschbaum, K. Mechanochemical Synthesis of 3d Transition-Metal-1,2,4-Triazole Complexes as Precursors for Microwave-Assisted and Thermal Conversion to Coordination Polymers with a High Influence on the Dielectric Properties. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (8), 2708–2718. <https://doi.org/10.1002/chem.201503725>.
- (92) Wang, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic Modification of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1315–1329. <https://doi.org/10.1039/B802258P>.
- (93) Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (43), 18082–18088. <https://doi.org/10.1021/ja3079219>.
- (94) Song, X.; Kim, T. K.; Kim, H.; Kim, D.; Jeong, S.; Moon, H. R.; Lah, M. S. Post-Synthetic Modifications of Framework Metal Ions in Isostructural Metal–Organic Frameworks: Core–Shell Heterostructures via Selective Transmetalations. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (15), 3065–3073. <https://doi.org/10.1021/cm301605w>.
- (95) Yao, Q.; Sun, J.; Li, K.; Su, J.; Peskov, M. V.; Zou, X. A Series of Isostructural Mesoporous Metal–Organic Frameworks Obtained by Ion-Exchange Induced Single-Crystal to Single-Crystal Transformation. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (14), 3953. <https://doi.org/10.1039/c2dt12088g>.
- (96) Brozek, C. K.; Dincă, M. Cation Exchange at the Secondary Building Units of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5456–5467. <https://doi.org/10.1039/C4CS00002A>.
- (97) Bommakanti, S.; Venkataramudu, U.; Das, S. K. Functional Coordination Polymers from a Bifunctional Ligand: A Quantitative Transmetalation via Single Crystal to Single Crystal Transformation. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19* (2), 1155–1166. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01635>.

- (98) Lalonde, M.; Bury, W.; Karagiari, O.; Brown, Z.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Transmetalation: Routes to Metal Exchange within Metal–Organic Frameworks. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (18), 5453. <https://doi.org/10.1039/c3ta10784a>.
- (99) Kim, Y.; Das, S.; Bhattacharya, S.; Hong, S.; Kim, M. G.; Yoon, M.; Natarajan, S.; Kim, K. Metal-Ion Metathesis in Metal-Organic Frameworks: A Synthetic Route to New Metal-Organic Frameworks. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18* (52), 16642–16648. <https://doi.org/10.1002/chem.201202899>.
- (100) 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>.
- (101) Autissier, V.; Henderson, R. A. Mechanism of Single Metal Exchange in the Reactions of $[M_4(SPh)_{10}]^{2-}$ (M = Zn or Fe) with CoX_2 (X = Cl or NO_3) or $FeCl_2$. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (14), 6393–6403. <https://doi.org/10.1021/ic800485t>.
- (102) Dincă, M.; Long, J. R. High-Enthalpy Hydrogen Adsorption in Cation-Exchanged Variants of the Microporous Metal–Organic Framework $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2$. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (36), 11172–11176. <https://doi.org/10.1021/ja072871f>.
- (103) Noori, Y.; Akhbari, K. Post-Synthetic Ion-Exchange Process in Nanoporous Metal–Organic Frameworks; an Effective Way for Modulating Their Structures and Properties. *RSC Advances* **2017**, *7* (4), 1782–1808. <https://doi.org/10.1039/C6RA24958B>.
- (104) 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), 5453–5468. <https://doi.org/10.1039/C3TA10784A>.
- (105) Brozek, C. K.; Bellarosa, L.; Soejima, T.; Clark, T. V.; López, N.; Dincă, M. Solvent-Dependent Cation Exchange in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (23), 6871–6874. <https://doi.org/10.1002/chem.201402682>.
- (106) Asha, K. S.; Bhattacharjee, R.; Mandal, S. Complete Transmetalation in a Metal-Organic Framework by Metal Ion Metathesis in a Single Crystal for Selective Sensing of Phosphate Ions in Aqueous Media. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11528–11532. <https://doi.org/10.1002/anie.201606185>.

- (107) Das, S.; Kim, H.; Kim, K. Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (11), 3814–3815. <https://doi.org/10.1021/ja808995d>.
- (108) Du, M.; Guo, Y.-M.; Chen, S.-T.; Bu, X.-H.; Batten, S. R.; Ribas, J.; Kitagawa, S. Preparation of Acentric Porous Coordination Frameworks from an Interpenetrated Diamondoid Array through Anion-Exchange Procedures: Crystal Structures and Properties. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (4), 1287–1293. <https://doi.org/10.1021/ic0351242>.
- (109) Xu, C.; Wang, X.; Ding, D.; Hou, H.; Fan, Y. Tunable Structures Aroused by Cation Exchange Reaction of Solvent-Mediated Mechanism. *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, *14* (9), 1410–1413. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.05.034>.
- (110) Pan, F.; Wu, J.; Hou, H.; Fan, Y. Solvent-Mediated Central Metals Transformation from a Tetranuclear Ni^{II} Cage to a Decanuclear Cu^{II} “Pocket.” *Crystal Growth & Design* **2010**, *10* (9), 3835–3837. <https://doi.org/10.1021/cg1002868>.
- (111) Zhang, J.; Zhao, Y.; Gamboa, S. A.; Muñoz, M.; Lachgar, A. Solvent-Mediated Ion Exchange and Structural Transformations of Cluster-Based Coordination Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (19), 2982–2990. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800108>.
- (112) Khlobystov, A. N.; Champness, N. R.; Roberts, C. J.; Tandler, S. J. B.; Thompson, C.; Schröder, M. Anion Exchange in Co-Ordination Polymers: A Solid-State or a Solvent-Mediated Process? *CrystEngComm* **2002**, *4* (71), 426–431. <https://doi.org/10.1039/B202217F>.
- (113) Dincă, M.; Dailly, A.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Neumann, Dan. A.; Long, J. R. Hydrogen Storage in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16876–16883. <https://doi.org/10.1021/ja0656853>.
- (114) Brozek, C. K.; Dincă, M. Ti³⁺-, V^{2+/3+}-, Cr^{2+/3+}-, Mn²⁺-, and Fe²⁺-Substituted MOF-5 and Redox Reactivity in Cr- and Fe-MOF-5. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (34), 12886–12891. <https://doi.org/10.1021/ja4064475>.
- (115) Dincă, M.; Long, J. R. High-Enthalpy Hydrogen Adsorption in Cation-Exchanged Variants of the Microporous Metal–Organic Framework Mn₃[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈(CH₃OH)₁₀]₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11172–11176. <https://doi.org/10.1021/ja072871f>.

- (116) Yang, D.; Gates, B. C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catal.* **2019**, *9* (3), 1779–1798. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04515>.
- (117) Li, B.; Wen, H.-M.; Zhou, W.; Chen, B. Porous Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: What, How, and Why? *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (20), 3468–3479. <https://doi.org/10.1021/jz501586e>.
- (118) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 342–391. <https://doi.org/10.3762/bjoc.9.39>.
- (119) Krivokapic, I.; Zerara, M.; Daku, M. L.; Vargas, A.; Enachescu, C.; Ambrus, C.; Tregenna-Piggott, P.; Amstutz, N.; Krausz, E.; Hauser, A. Spin-Crossover in Cobalt(II) Imine Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251* (3), 364–378. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.05.006>.
- (120) Schweinfurth, D.; Demeshko, S.; Hohloch, S.; Steinmetz, M.; Brandenburg, J. G.; Dechert, S.; Meyer, F.; Grimme, S.; Sarkar, B. Spin Crossover in Fe(II) and Co(II) Complexes with the Same Click-Derived Tripodal Ligand. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (16), 8203–8212. <https://doi.org/10.1021/ic500264k>.
- (121) Prodius, D.; Macaev, F.; Lan, Y.; Novitchi, G.; Pogrebnoi, S.; Stingaci, E.; Mereacre, V.; Anson, C. E.; Powell, A. K. Evidence of Slow Relaxation of Magnetization in Dysprosium-Based Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (80), 9215. <https://doi.org/10.1039/c3cc45554h>.
- (122) Cosquer, G.; Pointillart, F.; Golhen, S.; Cador, O.; Ouahab, L. Slow Magnetic Relaxation in Condensed versus Dispersed Dysprosium(III) Mononuclear Complexes. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19* (24), 7895–7903. <https://doi.org/10.1002/chem.201300397>.
- (123) Do, T. D. Développement de Nouveaux Sels d'imidazolium : Application Du Milieu Cristal Liquide Ionique Pour La Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à La Préparation Des Nanoparticules d'Or Anisotropes. **2017**.
- (124) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Dyson, P. J. From Dysfunction to Bis-Function: On the Design and Applications of Functionalised Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (8), 2122–2130. <https://doi.org/10.1002/chem.200500581>.
- (125) Olesiejuk, M.; Kudelko, A.; Swiatkowski, M.; Kruszynski, R. Synthesis of 4-Alkyl-4H-1,2,4-Triazole Derivatives by Suzuki Cross-Coupling Reactions and Their

- Luminescence Properties. *Molecules* **2019**, *24* (3), 652. <https://doi.org/10.3390/molecules24030652>.
- (126) Tao, Y.; Wang, Q.; Ao, L.; Zhong, C.; Yang, C.; Qin, J.; Ma, D. Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Hosted by 1,2,4-Triazole-Cored Triphenylamine Derivatives: Relationship between Structure and Optoelectronic Properties. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (1), 601–609. <https://doi.org/10.1021/jp908886d>.
- (127) Garcia, Y.; Niel, V.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gülich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233, pp 229–257. <https://doi.org/10.1007/b95408>.
- (128) Pittala, N.; Thétiot, F.; Triki, S.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Marchivie, M. Cooperative 1D Triazole-Based Spin Crossover FeII Material With Exceptional Mechanical Resilience. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (2), 490–494. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04118>.
- (129) Benaïcha, B. Nouveaux matériaux commutables à base de ligands polyazotés : extension aux systèmes polyfonctionnels. phdthesis, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2017.
- (130) Roubeau, O. Triazole-Based One-Dimensional Spin-Crossover Coordination Polymers. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (48), 15230–15244. <https://doi.org/10.1002/chem.201201647>.

Chapitre II

**Synthèse et caractérisation des différents
sels d'imidazolium utilisés pour
l'élaboration des réseaux hybrides**

Synthèse et caractérisation des différents sels d'imidazolium utilisés pour l'élaboration des réseaux hybrides

I. Introduction

Les liquides ioniques (LIs) à base de sels d'imidazolium sont des composés particulièrement étudiés en raison de leurs propriétés uniques et de leurs applications dans de nombreux domaines (électrochimie,^{1,2} catalyse,^{3,4} chimie verte,⁵ chimie de coordination^{6,7}....). Historiquement, les liquides ioniques étaient définis comme étant des sels dont le point de fusion est inférieur à 100 °C.⁸ Ils sont formés par un couple cation/anion dont la nature est variable. Comme entités cationiques on trouve le plus souvent des ions phosphonium, ammonium, pyridinium ou imidazolium.⁹ Les cations imidazolium sont très souvent utilisés car ils offrent la possibilité d'être modifiés par des groupements fonctionnels variés.⁹⁻¹¹ Les entités anioniques peuvent être soit de nature inorganique, comme c'est le cas par exemple avec les halogénures (Cl⁻, Br⁻), le tétrafluoroborate (BF₄⁻) ou l'hexafluorophosphate (PF₆⁻), soit de nature organique comme c'est le cas par exemple avec les anions trifluoroacétate (CF₃CO₂⁻) ou les dérivés sulfoniques (CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻).^{9,12-14} La nature de ce couple cation/anion définit notamment les propriétés physicochimiques et la stabilité de ces LIs.¹⁵⁻¹⁸ Concernant leur méthode de synthèse, il existe de nombreuses stratégies permettant la préparation de LIs à base de sels d'imidazolium diversement substitués.¹⁹⁻²¹ L'une de ces méthodes repose sur des réactions de N-alkylation réalisées directement sur des imidazoles ou sur le triméthylsilylimidazole.^{14,15,20,22} Suivant les conditions de réaction, elle permet d'obtenir soit des sels d'imidazolium monosubstitués, soit disubstitués avec le plus souvent une substitution identique sur les deux atomes d'azote dans ce dernier cas. Une autre consiste à former directement le cycle imidazolium en utilisant une méthode de type « one pot » ou séquentielle.^{23,24}

Dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes intéressés aux liquides ioniques à base de sels d'imidazolium présentant différentes fonctions de coordination (également appelés LIs à tâche spécifique)^{9,25} afin de permettre leur utilisation en tant que ligand organique pour l'élaboration de nouveaux réseaux de coordination fonctionnels. Nous avons ainsi choisi d'introduire des fonctions de coordination de type nitrile ou carboxylate afin d'une part, d'adapter au mieux le

sel d'imidazolium à la coordination de centres métalliques et d'autre part, de faire varier le champ de ligand. C'est dans ce but que les sels d'imidazolium [TétraIm], [MonoIm][Cl] et [BiIm][Cl], représentés sur la figure 1, ont été synthétisés.

Parallèlement, nous avons également envisagé la synthèse d'un sel d'imidazolium « disubstitué » et fonctionnalisé avec un groupement terpyridine afin de rendre le sel d'imidazolium plus adapté à la coordination de certains cations tels que les ions du fer ou du cobalt.²⁶⁻²⁹ C'est dans ce contexte que le sel d'imidazolium $[(CH_2)_2Ph(ImPhTerpy)_2][Br]_2$ a été synthétisé. Il est représenté sur la figure 1.

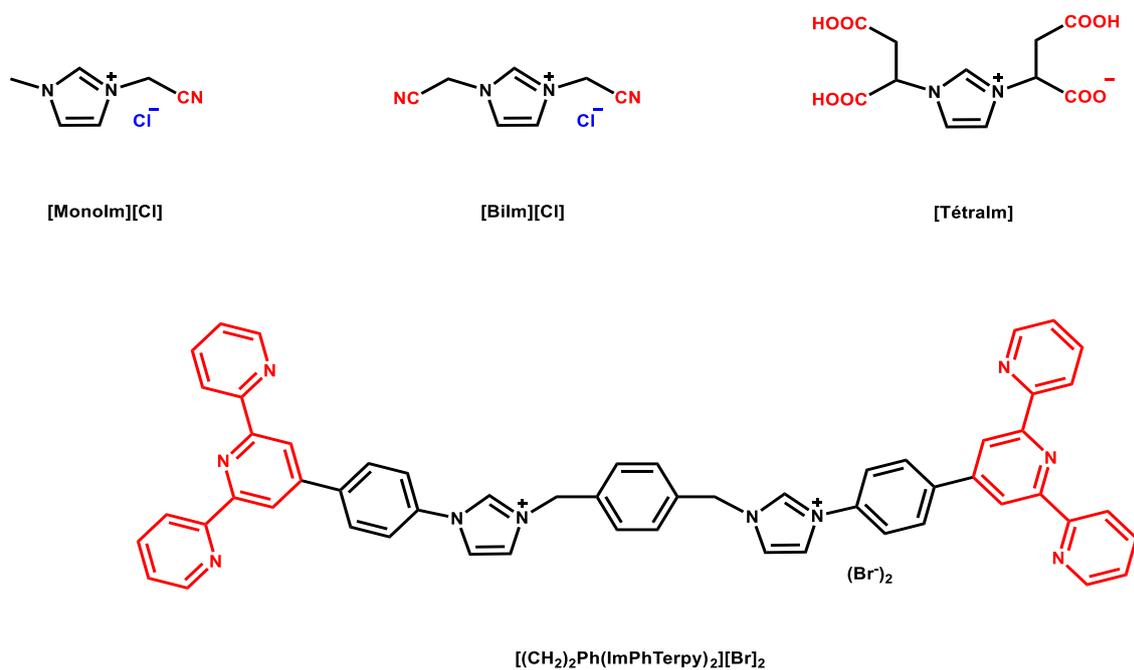


Figure 1 : schéma des sels d'imidazolium [MonoIm][Cl], [BiIm][Cl], [TétraIm] et $[(CH_2)_2Ph(ImPhTerpy)_2][Br]_2$ synthétisés au cours de ce travail.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la synthèse et la caractérisation des sels d'imidazolium fonctionnalisés par des groupements nitrile [MonoIm][Cl] et [BiIm][Cl] pour lesquels il a été nécessaire de réadapter les protocoles de synthèse publiés. En revanche, la synthèse du sel d'imidazolium [TétraIm] ne sera pas reportée en détail dans ce chapitre puisque celle-ci a été précédemment optimisée au laboratoire et nous pourrons nous référer aux caractérisations présentées dans la thèse de Pierre Farger.³⁰ Nous présenterons ensuite la synthèse et la caractérisation du sel d'imidazolium fonctionnalisé par des groupements terpyridine $[(CH_2)_2Ph(ImPhTerpy)_2][Br]$.

II. Synthèse et caractérisation du sel d'imidazolium [MonoIm][Cl]

1°. Synthèse du sel d'imidazolium [MonoIm][Cl]

Le sel d'imidazolium [MonoIm][Cl] est préparé en une seule étape par une réaction de substitution nucléophile, en faisant réagir dans un ballon sous agitation et à température ambiante, 1,2 équivalents de chloroacétonitrile et 1 équivalent de 1-méthylimidazole. Après lavage à l'éther diéthylique du milieu réactionnel, le ligand [MonoIm][Cl] est récupéré sous forme de poudre avec un rendement de l'ordre de 85 %. Les conditions réactionnelles sont résumées sur la figure 2. Le détail pour la synthèse du sel d'imidazolium [MonoIm][Cl] est reporté dans les annexes (cf. annexe III).

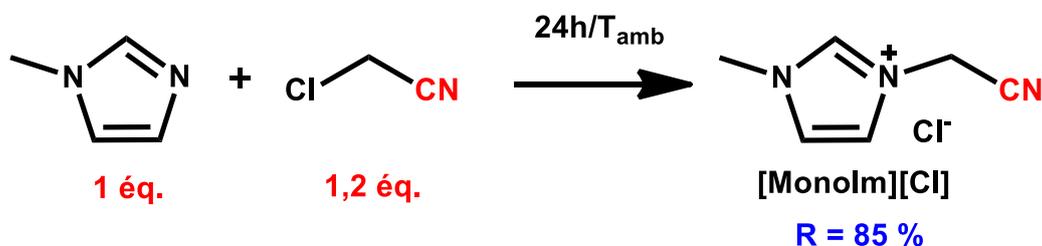


Figure 2 : schéma réactionnel pour la formation du sel d'imidazolium [MonoIm][Cl].

2°. Caractérisation par spectroscopie RMN

Le spectre RMN ¹H du ligand [MonoIm][Cl] est représenté sur la figure 3. On retrouve les cinq signaux attendus pour ce composé. On observe un singulet à 9,51 ppm correspondant aux protons H_a du cycle imidazolium, deux singulets à 8,00 ppm et à 7,87 ppm correspondant respectivement aux protons H_c et H_d du cycle imidazolium, un singulet à 5,83 ppm correspondant aux protons H_e et un singulet à 3,91 ppm correspondant aux protons du groupement méthyle H_b. Les intégrations (chiffres en bleu sur la figure 3) sont en accord avec celles attendues et il n'y a pas de signaux supplémentaires ce qui confirme que le ligand [MonoIm][Cl] est obtenu avec une bonne pureté.

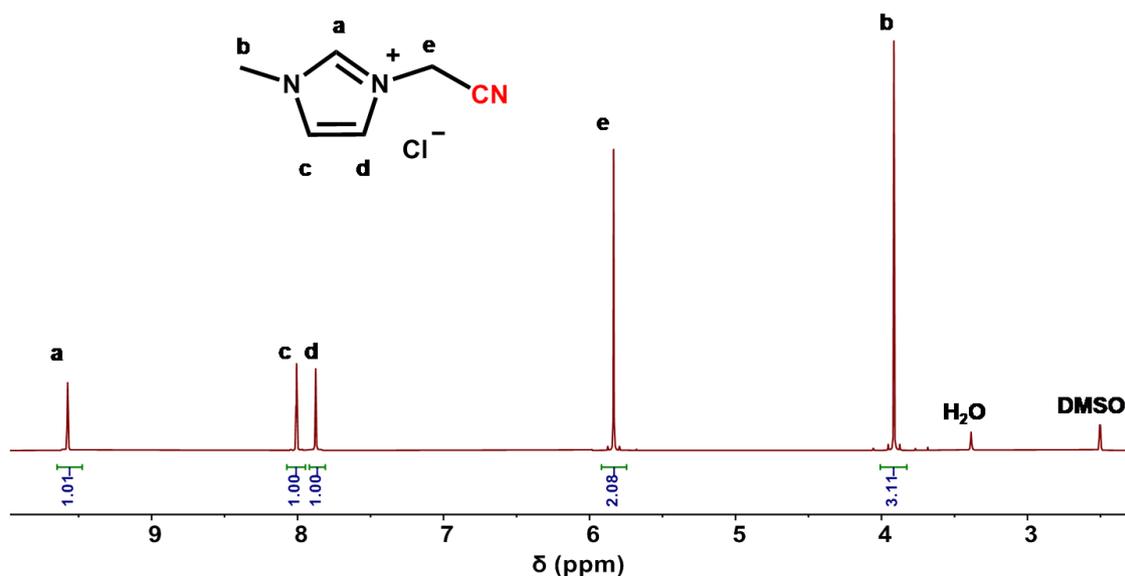


Figure 3 : spectre RMN ^1H du ligand $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$ réalisé dans le DMSO-d_6 sur un spectromètre 300 MHz.

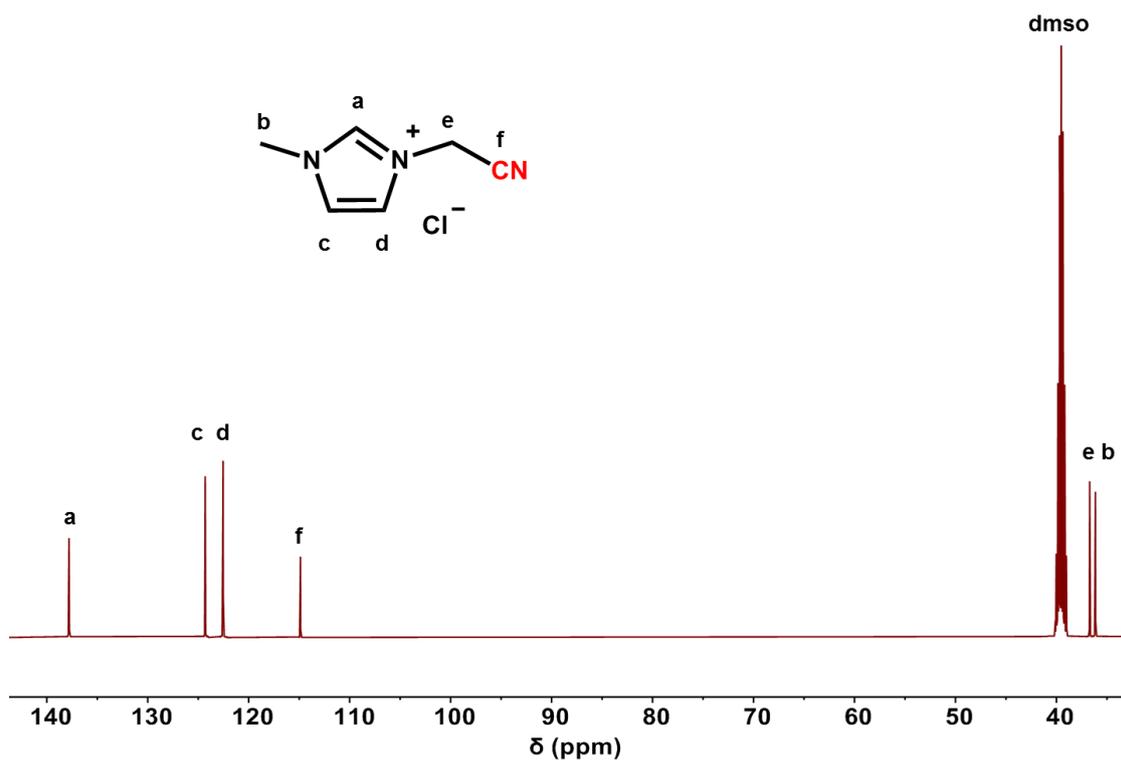


Figure 4 : spectre RMN ^{13}C du ligand $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$ réalisé dans le DMSO-d_6 sur un spectromètre 300 MHz.

Le spectre RMN ^{13}C du ligand $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$ est représenté sur la figure 4. On retrouve les six signaux attendus pour ce ligand. On observe un signal à 138,29 ppm qui correspond au carbone en position C_a , deux autres signaux à 123,07 ppm et 124,82 ppm qui peuvent être attribués

respectivement aux carbones C_c et C_d du cycle imidazolium, un autre signal à 115,37 ppm qui correspond au carbone C_f du groupement nitrile et deux autres signaux à 37,20 ppm et 36,64 ppm correspondant aux carbones C_b et C_e de la chaîne aliphatique. Tout comme le spectre RMN ¹H, ces résultats confirment la formation du ligand [MonoIm][Cl] et l'absence d'impureté.

3°. Analyses élémentaires

La pureté de nos ligands et la cohérence de la formule chimique ont également été évaluées par analyse élémentaire. Les résultats de l'analyse élémentaire réalisée sur le ligand imidazolium [MonoIm][Cl] pour les éléments C, H et N sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1: analyse élémentaire du ligand imidazolium [MonoIm][Cl].

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
[MonoIm][Cl]	C ₆ H ₈ N ₃ Cl	Valeur calculée	45,72	5,08	26,67
		Valeur expérimentale	45,52	5,11	26,60

Les résultats de l'analyse élémentaire pour le ligand imidazolium [MonoIm][Cl] montrent que les valeurs des pourcentages obtenues expérimentalement sont cohérentes avec celles calculées à partir de la formule du composé. Ces résultats montrent que l'on a bien obtenu le composé souhaité et qu'il est pur et confirment ainsi les caractérisations réalisées par spectroscopie RMN.

4°. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la stabilité thermique d'un composé grâce au suivi de la variation de masse de ce dernier au cours d'une rampe de température donnée. Elle s'effectue sous atmosphère contrôlée et, dans nos expériences, est couplée à une analyse thermodifférentielle (ATD) qui permet de déterminer si la variation de masse est associée à une réaction exothermique ou endothermique. Les résultats de ces analyses pour le ligand imidazolium [MonoIm][Cl] sont présentés sur la figure 5.

La courbe ATG du ligand imidazolium [MonoIm][Cl] montre trois événements successifs. Un premier événement associé à un pic endothermique est observé vers 190 °C. Par comparaison

avec la littérature, cet événement pourrait être associé à un phénomène de fusion.³¹ Un second événement associé à une perte de masse endothermique est ensuite observé entre 200 °C et 350 °C. Le dernier événement est quant à lui caractérisé par une perte de masse exothermique et est observé entre 350 °C et 550 °C. Du point de vue de la stabilité thermique, nous pouvons donc considérer que le ligand [MonoIm][Cl] est stable jusqu'à environ 200 °C.

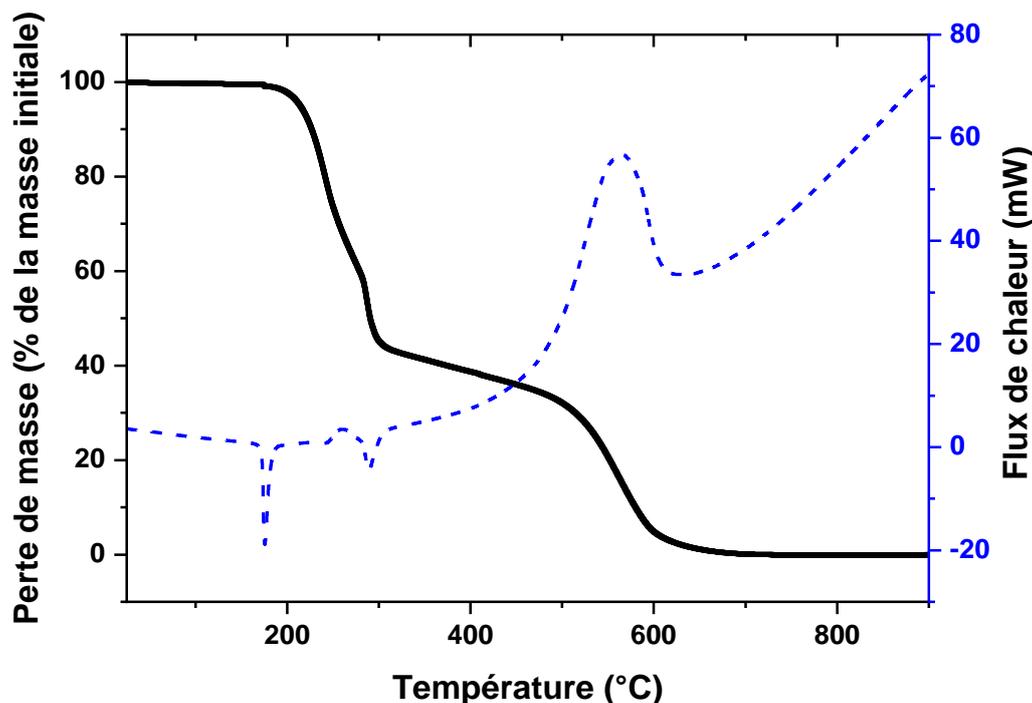


Figure 5 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du ligand imidazolium [MonoIm][Cl]. Ces analyses ont été réalisées sous flux d'air avec une rampe de chauffage de 5 °C/min.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand imidazolium [MonoIm][Cl] est présenté sur la figure 6. Il montre la présence entre 3200 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} de bandes de vibration caractéristiques des liaisons C-H aromatiques et C-H aliphatiques. On observe également à 2260 cm^{-1} une bande de vibration caractéristique de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$. On retrouve également dans la région qui se situe entre 1650 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} , des bandes de vibration caractéristiques des liaisons C-N, de la double liaison $\text{C}=\text{C}$.³²

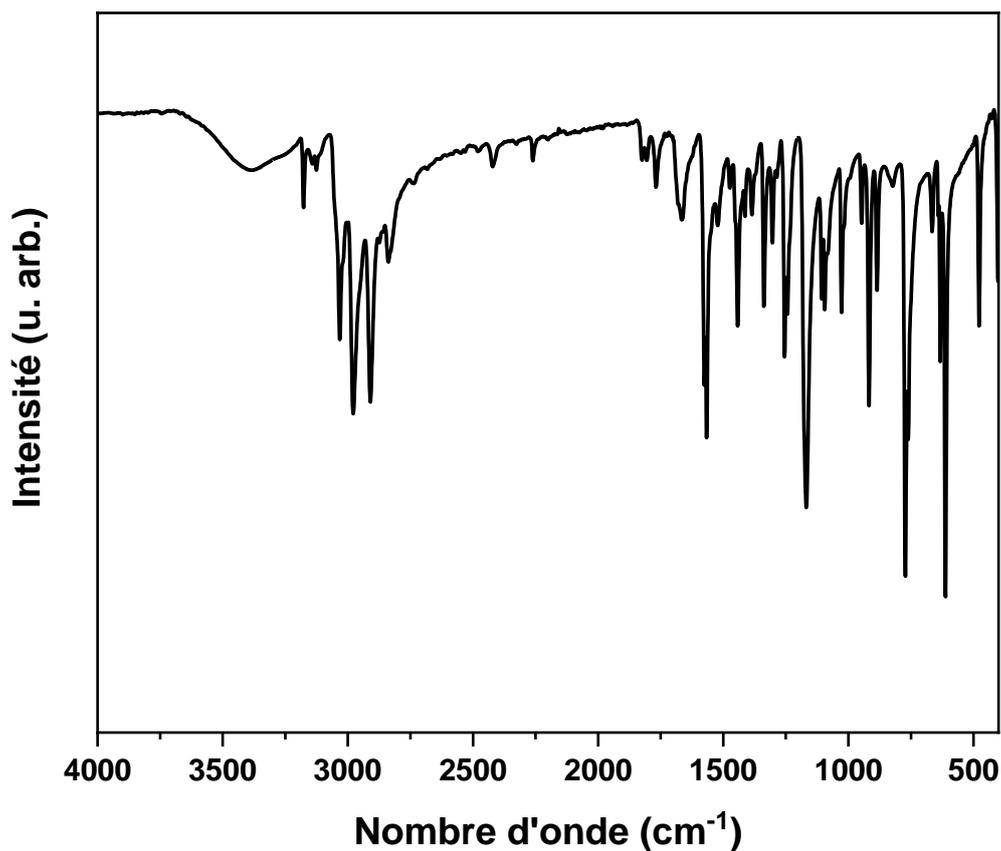


Figure 6 : spectre FT-IR du ligand imidazolium [MonoIm][Cl].

6°. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre

La structure cristalline du ligand imidazolium [MonoIm][Cl] a déjà été reporté dans la littérature.³² Il cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pnma* avec les paramètres de maille suivant : $a = 15,0177(17) \text{ \AA}$, $b = 6,2979(7) \text{ \AA}$, $c = 7,8712(5) \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. L'unité asymétrique est constituée d'un cation imidazolium [MonoIm]⁺ et d'un anion Cl⁻ (figure 7).

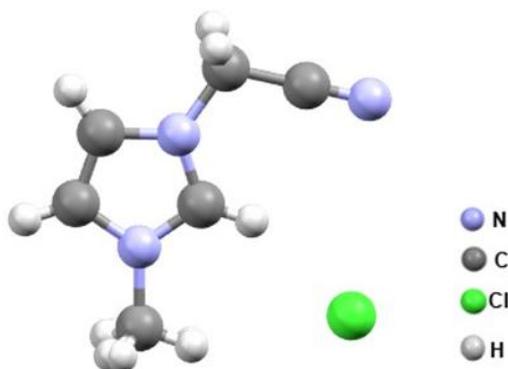


Figure 7 : représentation de l'unité asymétrique du ligand imidazolium [MonoIm][Cl].

L'enregistrement du diffractogramme sur poudre du ligand [MonoIm][Cl] a été réalisé afin de le comparer au diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure 8. Leur comparaison montre que les pics observés expérimentalement sont en bon accord avec ceux attendus d'après la structure résolue sur monocristal. Cet accord confirme que le ligand cristallise de manière homogène comme reporté dans la littérature et l'absence de pic supplémentaire indique l'absence d'impureté cristalline.

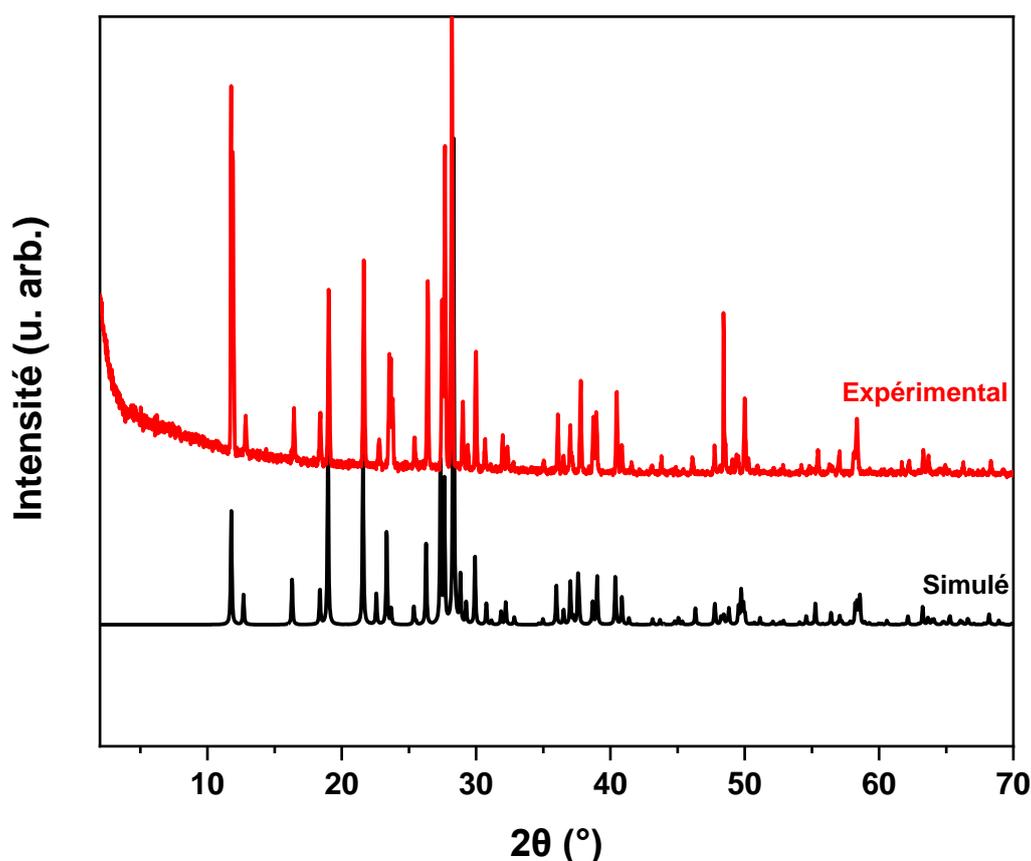


Figure 8 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme sur poudre du ligand [MonoIm][Cl] (en rouge).

III. Synthèse et caractérisation du sel d'imidazolium [BiIm][Cl]

1°. Synthèse du sel d'imidazolium [BiIm][Cl]

Le sel d'imidazolium [BiIm][Cl] est préparé en une seule étape par une réaction de substitution nucléophile, en faisant réagir dans un ballon sous agitation et en chauffant, 2,2 équivalents de chloroacétonitrile et 1 équivalent de triméthylsilylimidazole. Après lavage à l'éther diéthylique,

le ligand [BiIm][Cl] est récupéré sous forme de poudre avec un rendement de l'ordre de 75 %. Les conditions réactionnelles sont résumées sur la figure 9 et le détail de ces conditions est rassemblé dans les annexes (cf. annexe III).

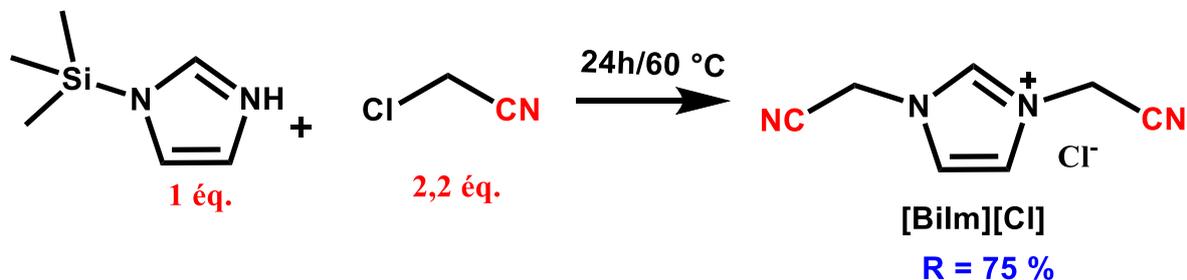


Figure 9 : schéma réactionnel pour la synthèse du sel d'imidazolium [BiIm][Cl].

2°. Caractérisation par spectroscopie RMN

Les spectres RMN du proton et du carbone pour le sel d'imidazolium [BiIm][Cl] sont représentés sur les figures 10 et 11, respectivement.

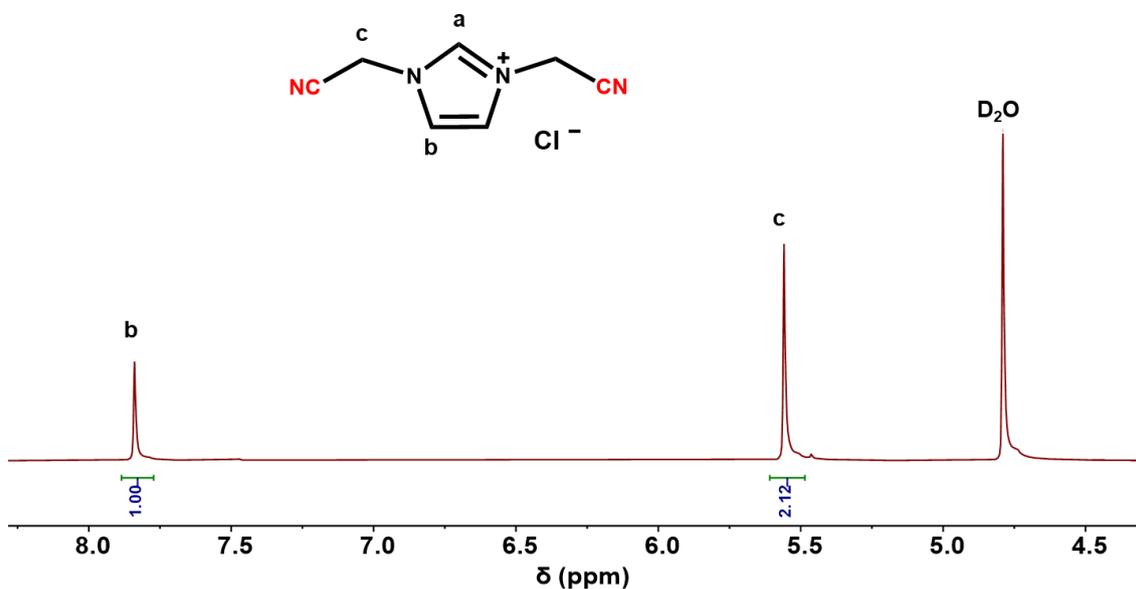


Figure 10 : spectre RMN ¹H du ligand [BiIm][Cl] réalisé dans D₂O sur un spectromètre 300 MHz.

Sur le spectre RMN ¹H du ligand [BiIm][Cl] (figure 10), on observe seulement deux des trois signaux attendus pour ce ligand. On observe un singulet à 7,74 ppm qui correspond aux deux protons H_b du cycle imidazolium. Un second singulet observé à 5,46 ppm correspond quant à

lui aux quatre protons aliphatiques du ligand notés H_c. L'absence de signal pour les protons H_a peut s'expliquer par le fait que ces protons s'échangent rapidement dans D₂O de telle sorte que leur détection devient impossible (à température ambiante, le proton H_a s'échange en moins de 15 minutes tandis que les protons H_b s'échangent sur moins de 24 heures).^{13,14} Une explication possible à cette rapidité d'échange H-D repose sur le caractère électro-attracteur des fonctions nitriles et sur la charge positive du cycle imidazolium. Les intégrations sont en accord avec celles attendues et il n'y a pas de signaux supplémentaires ce qui laisse penser que le composé est pur.

Sur le spectre RMN ¹³C du ligand [BiIm][Cl] (figure 11), on retrouve le nombre de signaux attendus. On observe deux signaux à 138,21 ppm et à 123,55 ppm qui correspondent aux carbones C_a et C_b du cycle imidazolium respectivement, un autre signal à 113,41 ppm qui correspond aux carbones C_d des groupements nitriles et un dernier à 37,54 ppm qui correspond aux carbones C_c. Ces résultats confirment ainsi l'obtention du ligand [BiIm][Cl] et souligne également l'absence d'impureté.

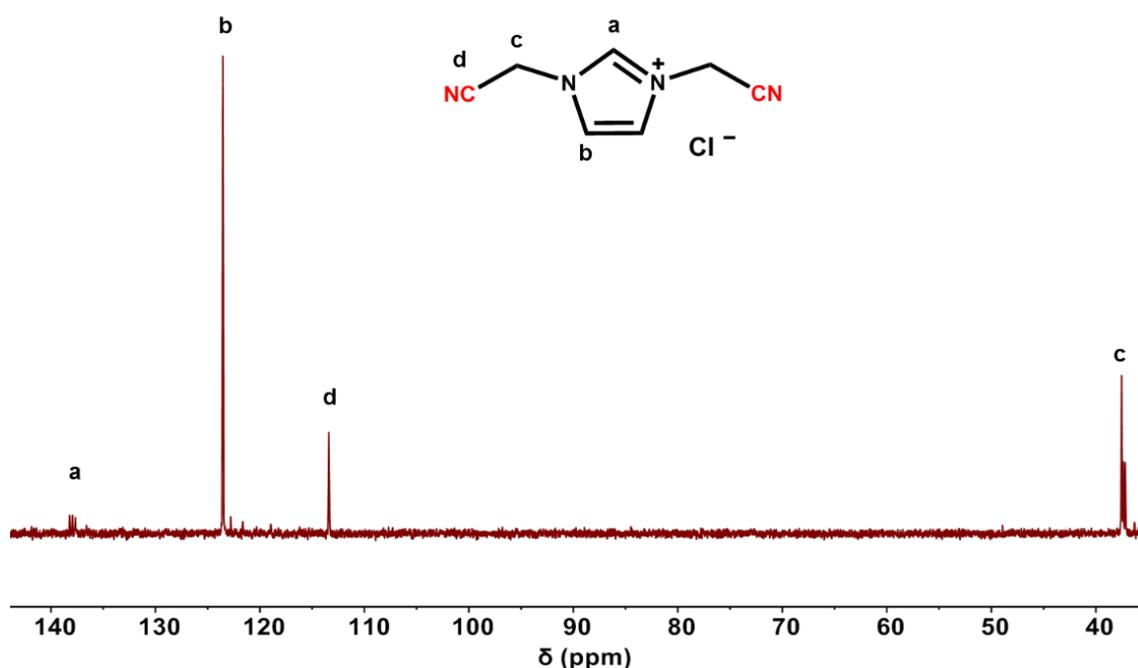


Figure 11 : Spectre RMN ¹³C du ligand [BiIm][Cl] réalisé dans D₂O sur un spectromètre 300 MHz.

3°. Analyses élémentaires

Les résultats de l'analyse élémentaire du ligand [BiIm][Cl] pour les éléments C, H et N sont reportés dans le tableau 2. Les résultats de cette analyse montrent que le pourcentage de carbone est légèrement supérieur à la valeur attendue bien que les pourcentages d'hydrogène et d'azote soient convenables. Cependant, il est reporté dans la littérature que les sels d'imidazolium peuvent facilement être hygroscopiques. Le fait de considérer que le ligand imidazolium [BiIm][Cl] est légèrement hydraté en prenant en compte 0,25 molécule d'eau permet d'obtenir des pourcentages expérimentaux en carbone, hydrogène et azote cohérents avec les pourcentages calculés. Nous pouvons conclure à une probable hydratation du ligand [BiIm][Cl].

Tableau 2 : analyses élémentaires du ligand imidazolium [BiIm][Cl].

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
[BiIm][Cl]	C ₇ H ₇ N ₄ Cl	Valeur calculée	46,02	3,83	30,68
		Valeur expérimentale	45,36	4,01	30,30
[BiIm][Cl].(H ₂ O) _{0,25}	C ₇ H _{7,50} N ₄ O _{0,25} Cl	Valeur calculée	44,92	4,01	29,95

4°. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

Le ligand imidazolium [BiIm][Cl] a également été caractérisé par ATD/ATG sur une gamme de température allant de 25 °C à 900 °C afin de déterminer son profil de décomposition et déterminer sa stabilité. Le résultat est représenté sur la figure 12.

Le composé présente trois pertes de masse successives : une première associée à un pic endothermique est observée vers 200 °C, une seconde de nature endothermique est observée vers 250 °C tandis que la dernière qui mène à la décomposition complète du ligand, est exothermique et se situe vers 500 °C. Un signal exothermique est également visible entre 200 °C et 300 °C. Ce ligand présente un profil de décomposition proche de celui observé pour le ligand [MonoIm][Cl] et est stable jusqu'à environ 200 °C.

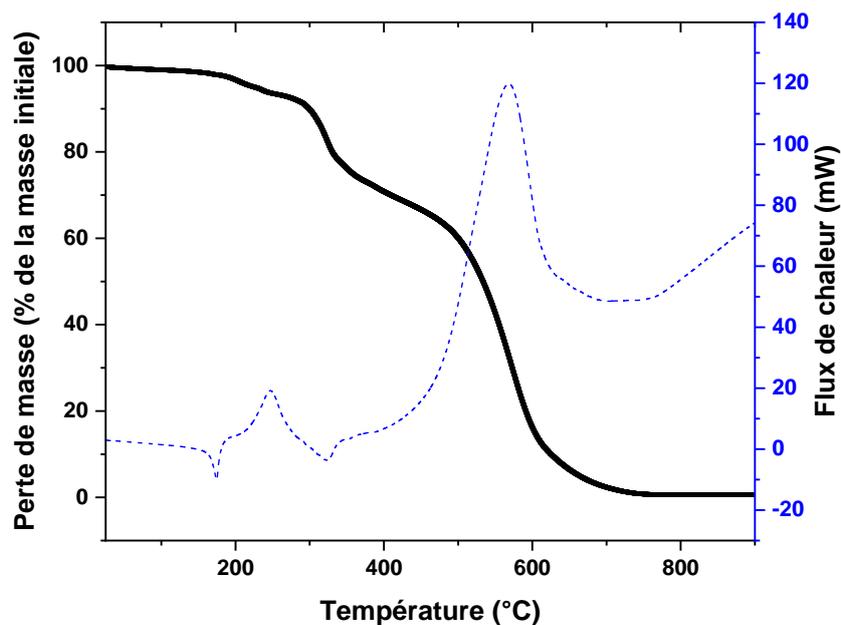


Figure 12 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du ligand imidazolium [BiIm][Cl]. Ces analyses ont été réalisées sous flux d'air avec une rampe de chauffage de 5 °C/min.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le ligand imidazolium [BiIm][Cl] a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Son spectre est représenté sur la figure 13.

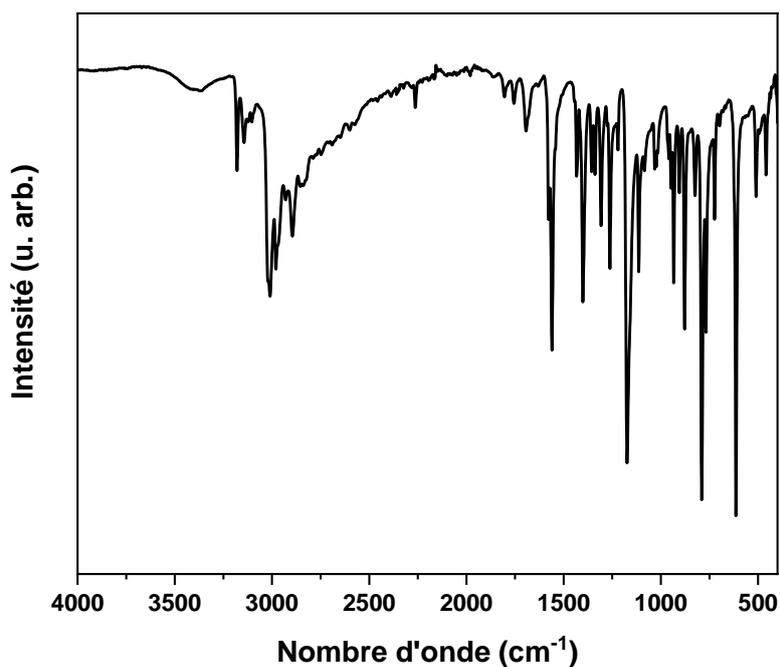


Figure 13 : spectre FTIR du ligand imidazolium [BiIm][Cl].

Deux régions du spectre sont particulièrement intéressantes. La première région, entre 3000 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} , correspond aux bandes d'élongation caractéristiques des liaisons C-H aromatiques du cycle imidazolium et des liaisons C-H aliphatiques. Dans la seconde région, entre 2500 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} , il est possible d'observer la présence d'une bande à 2261 cm^{-1} qui est caractéristique des liaisons $\text{C}\equiv\text{N}$.^{33,34}

6°. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre

La structure cristalline du ligand imidazolium $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ a également été reportée dans la littérature.³⁵ Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$ suivant les paramètres de maille suivants : $a = 7,7665(10)\text{ \AA}$, $b = 15,8822(15)\text{ \AA}$, $c = 6,9241(6)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91,663(10)^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$.³⁵ L'unité asymétrique est constituée d'une entité cationique imidazolium $[\text{BiIm}]^+$ et d'une entité anionique Cl^- comme représenté sur la figure 14.

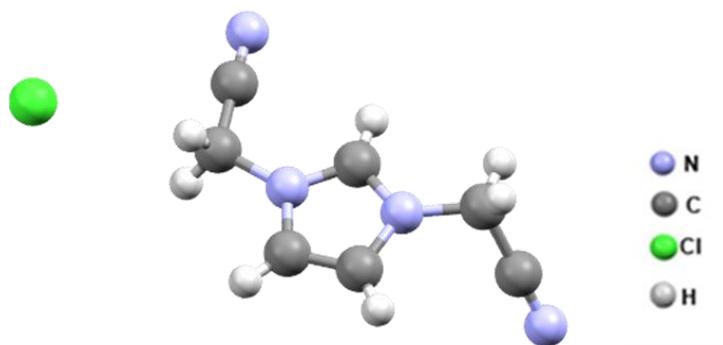


Figure 14 : représentation de l'unité asymétrique du ligand imidazolium $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$.

Des mesures de diffraction de rayons X sur poudre ont donc été réalisées afin de comparer le diffractogramme du ligand imidazolium $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ obtenu sur la poudre à celui obtenu par simulation à partir de la structure résolue sur monocristal. Les résultats sont présentés sur la figure 15. La comparaison des deux diffractogrammes montre un bon accord, confirmant que le ligand $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ cristallise comme reporté dans la littérature. De plus, l'absence de pic supplémentaire indique l'absence d'impureté cristalline.

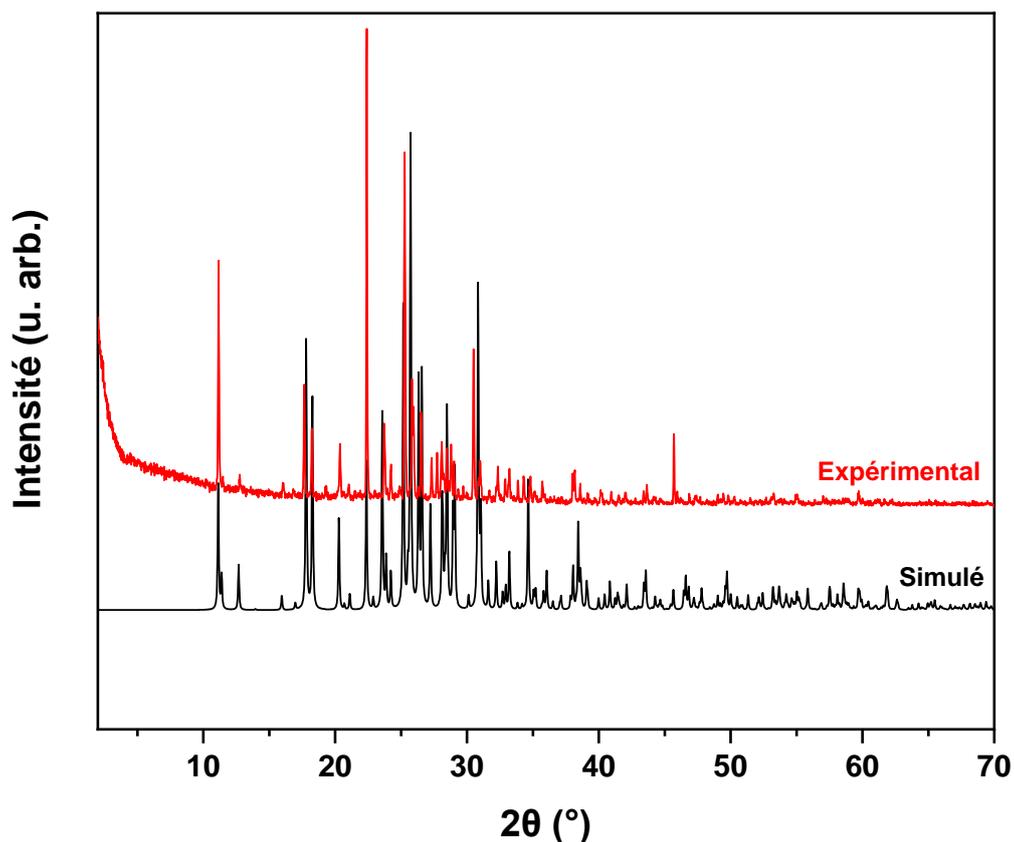


Figure 15 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme sur poudre du ligand [BiIm][Cl] (en rouge).

IV. Synthèse et caractérisation du sel d'imidazolium [(CH₂)₂Ph(ImPhTerpy)₂][Br]₂

1°. Synthèse du ligand [(CH₂)₂Ph(ImPhTerpy)₂][Br]₂

La synthèse du ligand [(CH₂)₂Ph(ImPhTerpy)₂][Br]₂ a été mise au point par Marie-Noëlle Lalloz-Vogel (IPCMS) et se fait en deux étapes comme représenté sur la figure 16.

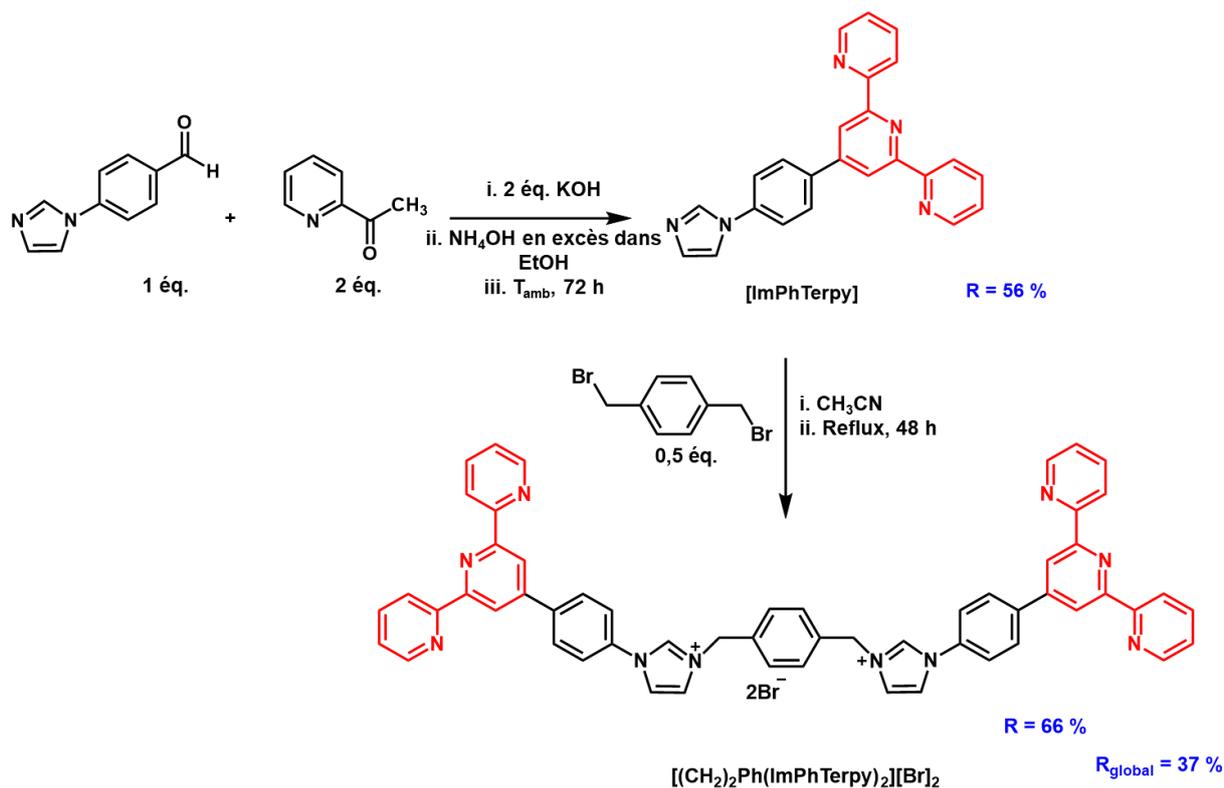


Figure 16 : Schéma réactionnel pour la synthèse du sel d'imidazolium



La première étape consiste à préparer le ligand intermédiaire [ImPhTerpy] par condensation de Krönke en adaptant la synthèse décrite dans la littérature.^{36,37} En effet, il a d'une part été possible d'augmenter le rendement en modifiant le temps de réaction et d'autre part d'améliorer la pureté du produit par recristallisation.

Le composé [ImPhTerpy] est synthétisé en faisant réagir deux équivalents de 2-acétylpyridine et un équivalent de 4-(1H-imidazol-1-yl)benzaldéhyde dans une solution éthanolique basique d'hydroxyde de potassium et d'hydroxyde d'ammonium. Le milieu réactionnel hétérogène est laissé sous vive agitation magnétique pendant 72 h à température ambiante. Le solide fin formé est isolé par filtration sur Büchner puis sur fritté. Il est ensuite lavé à l'aide d'une solution froide d'éthanol à 50 % dans l'eau puis à l'éther diéthylique. Le solide est alors recristallisé à chaud dans l'éthanol suivi d'une filtration à chaud sur coton pour éliminer les éléments insolubles. Un solide brillant et blanc est obtenu avec un rendement de l'ordre de 56 %. Les caractérisations relatives à ce composé sont reportées dans les annexes (cf. annexe III).

La deuxième étape permet de former le sel d'imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ en faisant réagir dans de l'acétonitrile et à reflux deux équivalents du composé intermédiaire [ImPhTerpy] et 1 équivalent de 1,4-bis(bromométhyl)benzène. Après refroidissement, le solide

est récupéré par filtration puis lavé avec du chloroforme et de l'éther diéthylique avant d'être recristallisé à chaud dans un mélange eau/méthanol. Après filtration puis séchage sous vide, un solide blanc est obtenu avec un rendement de l'ordre de 66 %. Le rendement global à l'issue de ces deux réactions est de l'ordre de 37 %. La synthèse détaillée de ce ligand est décrite dans les annexes (cf. annexe III).

2°. Caractérisation par spectroscopie RMN

Le spectre RMN ^1H du sel d'imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ est présenté sur la figure 17. Un élargissement de ce spectre entre 7,4 ppm et 8,9 ppm est également représenté sur la figure 18. L'attribution des différents signaux a été faite en se basant sur les valeurs d'intégration et sur la nature des couplages observés. On observe ainsi un premier singulet à 5,59 ppm et un second à 10,20 ppm correspondant respectivement aux protons H_b et H_c (figure 17). Un troisième et quatrième singulet sont également visible à 7,67 ppm et 8,78 ppm et sont attribués aux protons H_a et H_h , respectivement (figure 18). On observe également un doublet de doublet à 7,55 ppm attribué aux protons H_j , un « doublet » à 8,03 ppm attribué aux protons H_i , un triplet dédoublé à 8,06 ppm attribué aux protons H_k , un triplet à 8,11 ppm attribué aux protons H_d , un « doublet » à 8,27 ppm attribué aux protons H_f , un triplet à 8,48 ppm attribué aux protons H_e , un doublet à 8,69 ppm attribué aux protons H_i et au pied du singulet, un multiplet à 8,77 ppm attribué aux protons H_g . Les valeurs d'intégration sont conformes avec ces attributions (on notera en particulier que l'intégration des signaux pour les protons H_d , H_k et H_l mène bien à 10 protons). L'absence de signal supplémentaire permet de confirmer la pureté du ligand.

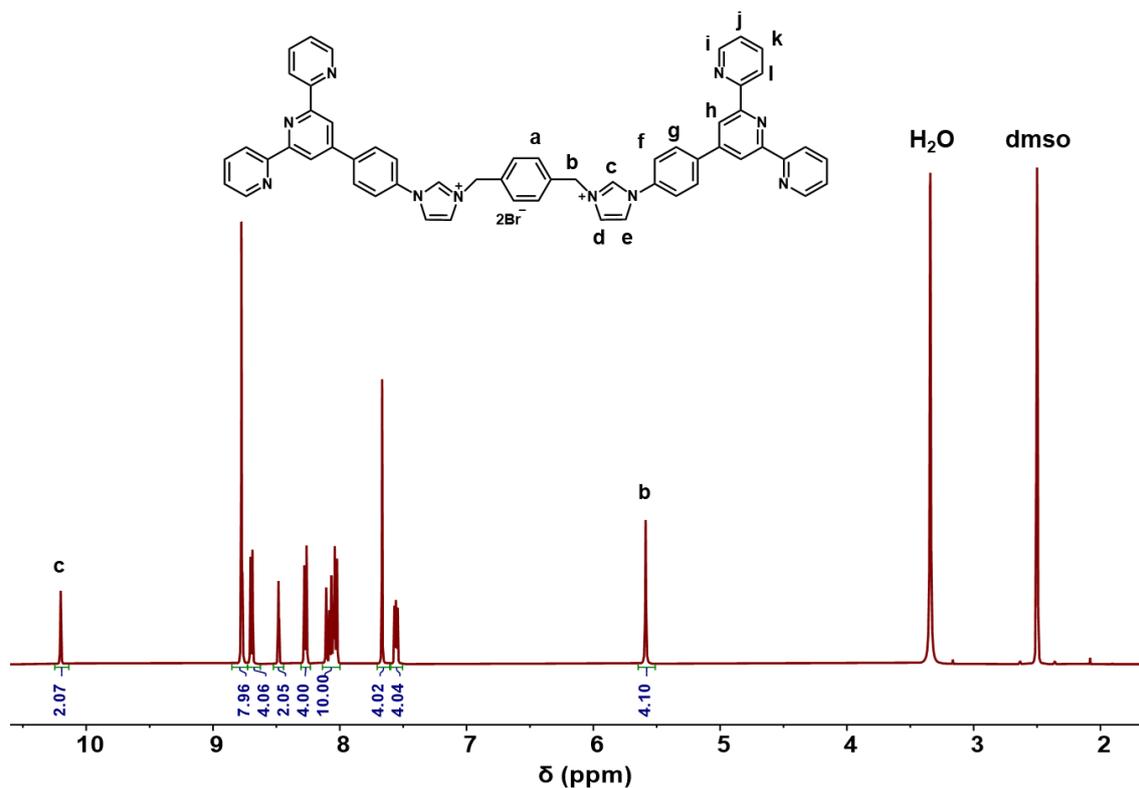


Figure 17 : Spectre RMN ^1H du sel d'imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ réalisé dans le DMSO-d_6 sur un spectromètre 500 MHz.

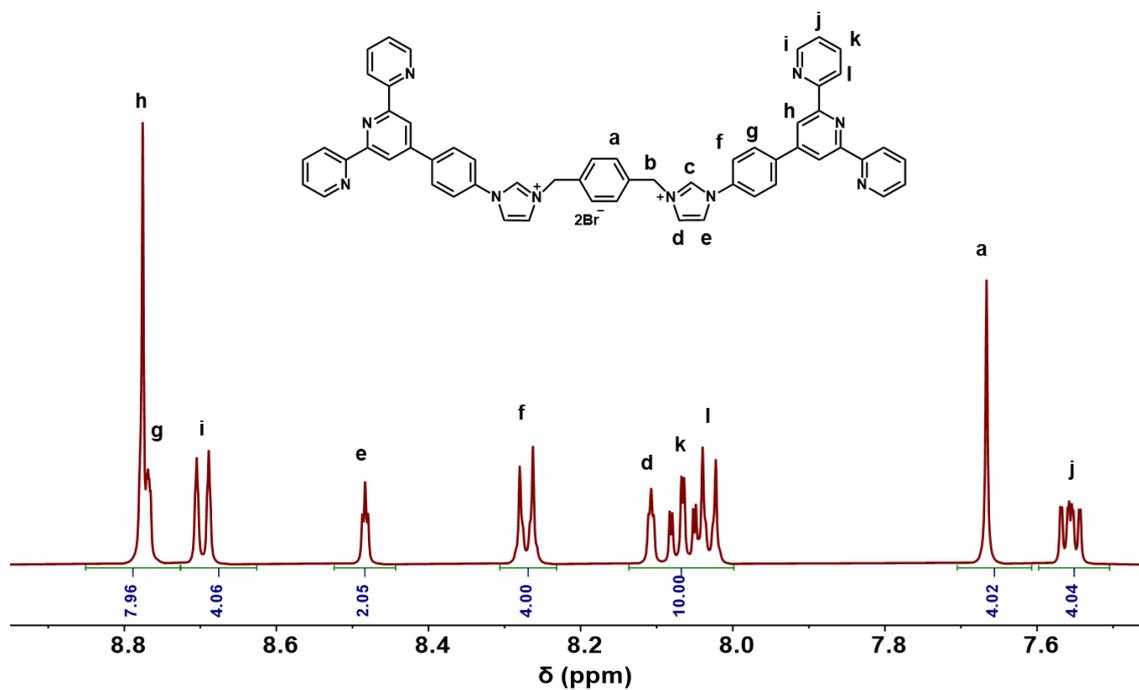


Figure 18 : Elargissement dans la gamme comprise entre 7,4 ppm et 8,9 ppm du spectre RMN ^1H du sel d'imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ réalisé dans le DMSO-d_6 sur un spectromètre 500 MHz.

Le spectre RMN ^{13}C du sel d'imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ est présenté sur la figure 19. On observe sur ce spectre la présence des 18 signaux attendus pour ce ligand. On observe des signaux à 155,89 ppm, à 154,77 ppm, à 149,36 ppm, à 147,99 ppm, à 138,81 ppm, à 137,63 ppm, à 135,86 ppm, à 135,44 ppm, à 135,13 ppm, à 129,24 ppm, 128,87 ppm, à 124,73 ppm, à 123,35 ppm, à 122,64 ppm, 121,63 ppm, 118, 16 ppm et 52,03 ppm attribués aux carbones C_m , C_n , C_o , C_k , C_i , C_q , C_j , C_d , C_b , C_a , C_h , C_p , C_e , C_g , C_f , C_r , C_l et C_c , respectivement. Ces résultats confirment la formation du sel d'imidazolium et l'absence d'impureté contenant du carbone et de l'hydrogène.

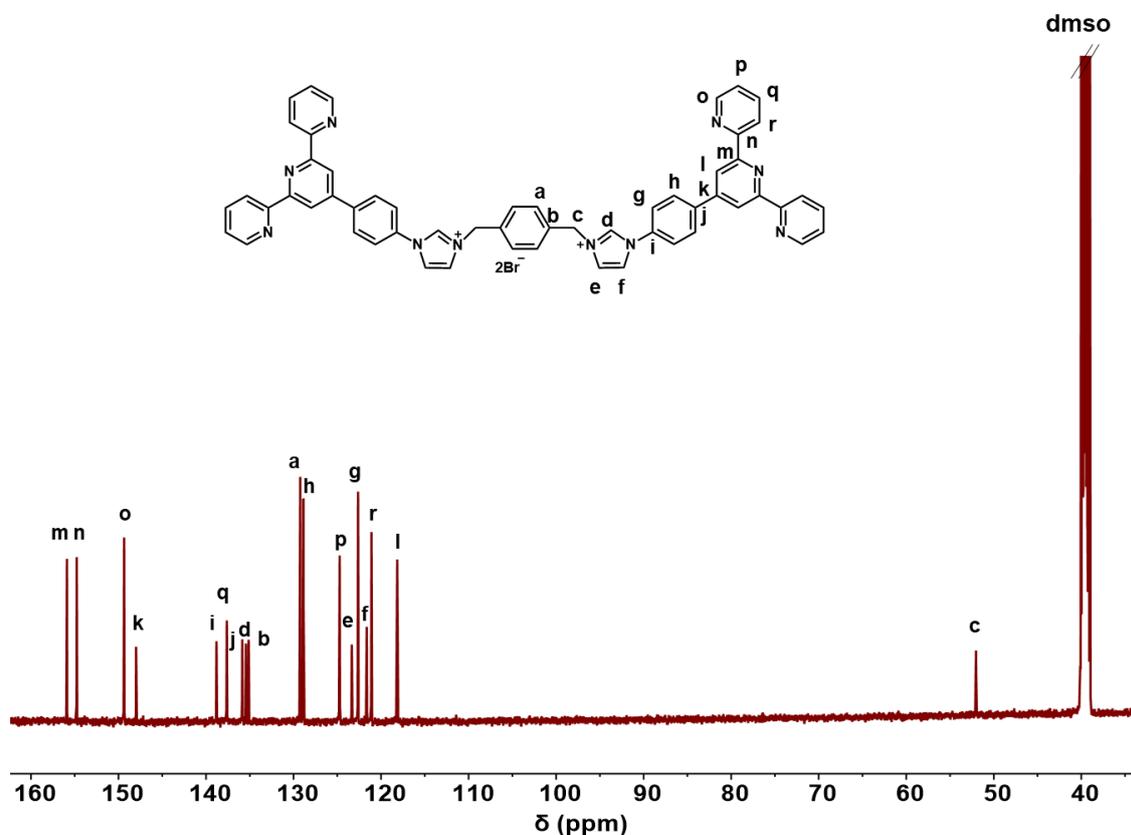


Figure 19 : Spectre RMN ^{13}C du sel d'imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ réalisé dans le DMSO- d_6 sur un spectromètre 500 MHz.

3°. Analyses élémentaires

Des analyses pour les éléments C, H, N ont été réalisées afin de s'assurer de la pureté de notre ligand et de confirmer la formule chimique du ligand. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3. Ils montrent que les valeurs théoriques en carbone et en azote ne sont pas en accord avec les valeurs expérimentales. Le fait de considérer que le ligand

$[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ est hydraté en ajoutant 4 molécules d'eau permet d'obtenir un bon accord entre les pourcentages calculés en carbone, hydrogène et azote et les pourcentages expérimentaux.

Tableau 3 : analyses élémentaires du ligand $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$.

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
$[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Br}_2$	Valeur calculée	66,28	4,14	13,81
		Valeur expérimentale	61,83	4,51	12,84
$[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2$	Valeur calculée	61,63	4,60	12,89

4°. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

Une analyse ATD/ATG a été effectuée sur le ligand $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ afin d'étudier sa stabilité et son comportement en fonction de la température. Le résultat de cette analyse est présenté sur la figure 20.

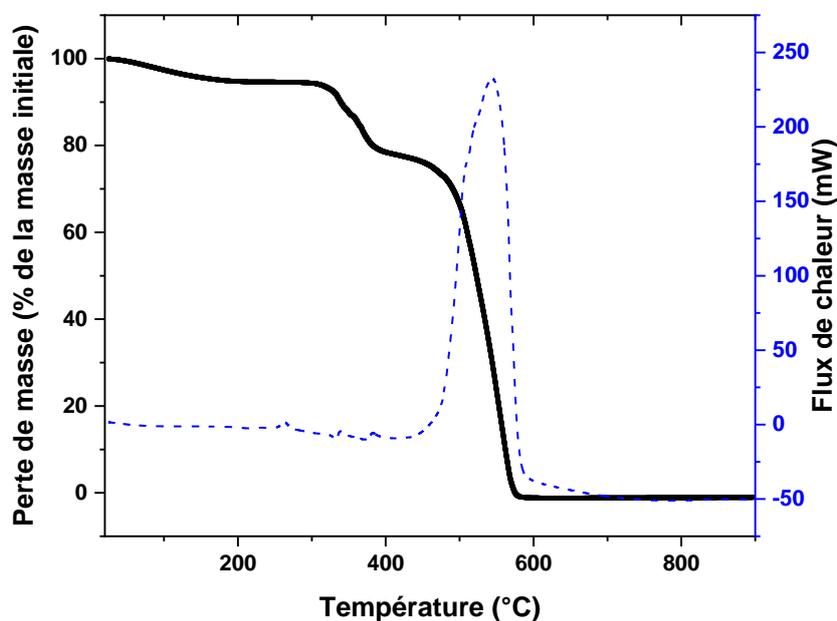


Figure 20 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du ligand $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$. Les analyses ont été réalisées sous flux d'air avec une rampe de chauffage de 5 °C/min.

Le composé présente quatre pertes de masse successives. Une première perte de masse est ainsi observée vers 150 °C et est associée à un événement endothermique. Elle correspond au départ des quatre molécules d'eau et la valeur expérimentale de cette perte de masse est en accord avec celle calculée (observée : 6,36 %, calculée : 6,63 %). Deux autres pertes endothermiques sont ensuite observées entre 300 °C et 400 °C. La dernière perte est exothermique et se situe vers 500 °C. Elle mène à la décomposition totale du ligand. Étant donné que la première perte de masse concerne uniquement le départ des molécules d'eau, il est possible de considérer que ce ligand est stable jusqu'à environ 300 °C.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le ligand imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et son spectre FT-IR est reporté sur la figure 21.

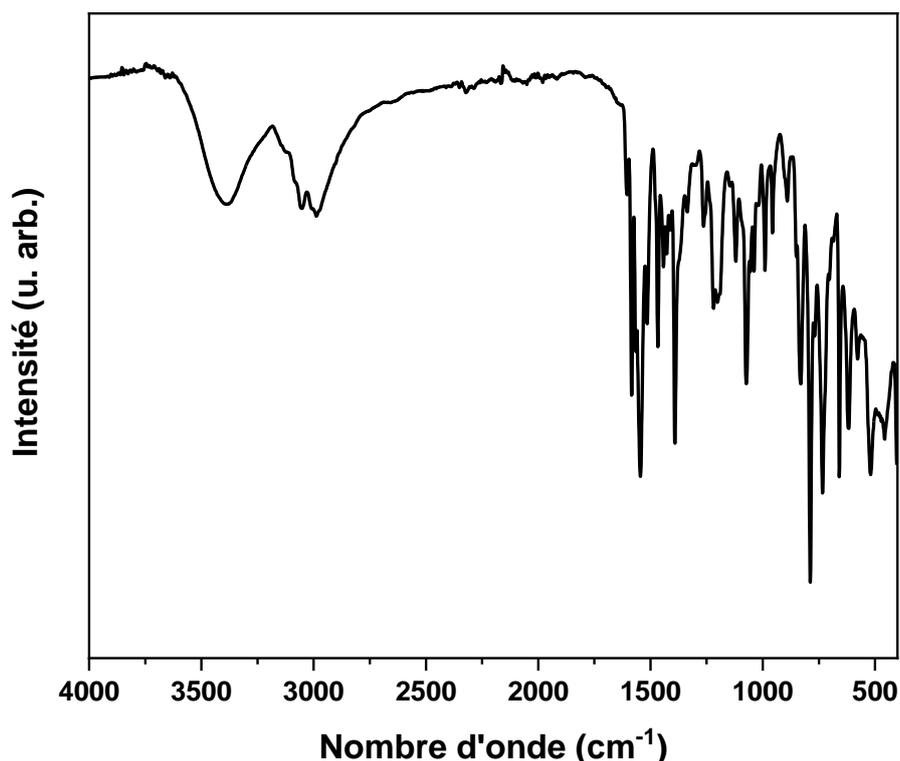


Figure 21 : spectre FT-IR du ligand $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$.

On observe sur ce spectre IR dans la région qui se situe entre 3000 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} , les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques. On distingue également dans la région à plus haut nombre d'onde qui se situe entre 3500 cm^{-1} et

3200 cm^{-1} , une bande large qui peut être associée aux vibrations des liaisons OH provenant de molécules d'eau. Ceci est en accord avec le résultat de l'analyse élémentaire. On observe également une série de bandes entre 1600 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons de type C=N, C=C et C-C.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation du sel d'imidazolium monofonctionnel [MonoIm][Cl] et du sel d'imidazolium bifonctionnel [BiIm][Cl]. La synthèse de ces ligands a été réalisée en adaptant des protocoles expérimentaux rapportés dans la littérature. En effet, certaines conditions de réaction ont dû être optimisées (*i.e.* température et quantité de matière) afin d'obtenir les sels d'imidazolium [MonoIm][Cl] et [BiIm][Cl] avec un rendement suffisant et une bonne pureté pour mener à bien les réactions de coordination avec des sels métalliques.

Nous avons également décrit la synthèse d'un nouveau ligand $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$. La préparation de ce ligand a été mise au point au laboratoire et se fait en deux étapes. La première étape consiste à préparer le ligand intermédiaire [ImPhTerpy] par condensation de Krönke tandis que la seconde étape permet de former le sel d'imidazolium nommé $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ avec un rendement convenable et un haut degré de pureté ce qui permet de l'utiliser en tant qu'entités organiques pour l'élaboration de réseaux de coordination avec les métaux de transition ou les lanthanides. Il devrait permettre de synthétiser des réseaux de coordination pouvant présenter des propriétés de bistabilité moléculaire voire de relaxation lente de l'aimantation.

Enfin, les différentes caractérisations réalisées sur ces sels d'imidazolium ont permis de donner des références utiles pour l'étude des composés qui seront obtenus lors des réactions avec les ions de transition ou lanthanides.

Références:

- (1) Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review. *ChemPhysChem* **2004**, 5 (8), 1106–1120. <https://doi.org/10.1002/cphc.200301017>.

- (2) Silvester, D. S.; Compton, R. G. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications. *Z. Für Phys. Chem.* **2006**, *220* (10), 1247–1274. <https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.10.1247>.
- (3) Shi, X.; Cai, C. Imidazolium-Based Ionic Liquid Functionalized Reduced Graphene Oxide Supported Palladium as a Reusable Catalyst for Suzuki–Miyaura Reactions. *New J. Chem.* **2018**, *42* (4), 2364–2367. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04312K>.
- (4) Tao, Y.; Dong, R.; Pavlidis, I. V.; Chen, B.; Tan, T. Using Imidazolium-Based Ionic Liquids as Dual Solvent-Catalysts for Sustainable Synthesis of Vitamin Esters: Inspiration from Bio- and Organo-Catalysis. *Green Chem.* **2016**, *18* (5), 1240–1248. <https://doi.org/10.1039/C5GC02557E>.
- (5) Welton, T. Ionic Liquids in Green Chemistry. *Green Chem.* **2011**, *13* (2), 225–225. <https://doi.org/10.1039/C0GC90047H>.
- (6) Jin, K.; Huang, X.; Pang, L.; Li, J.; Appel, A.; Wherland, S. [Cu(i)(Bpp)]BF₄: The First Extended Coordination Network Prepared Solvothermally in an Ionic Liquid Solvent. *Chem. Commun.* **2002**, No. 23, 2872–2873. <https://doi.org/10.1039/b209937n>.
- (7) Christie, S.; Subramanian, S.; Wang, L.; Zaworotko, M. J. Ionic liquid mediated synthesis and x-ray crystal structure of trans-difluorotetrakis- (1-methylimidazole)iron(III) tetrafluoroborate <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic00075a078> (accessed Apr 6, 2020). <https://doi.org/10.1021/ic00075a078>.
- (8) Hagiwara, R.; Ito, Y. Room Temperature Ionic Liquids of Alkylimidazolium Cations and Fluoroanions. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *105* (2), 221–227. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00267-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00267-5).
- (9) H. Davis, Jr., J. Task-Specific Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (9), 1072–1077. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1072>.
- (10) *Structures and Interactions of Ionic Liquids*; Zhang, S., Wang, J., Lu, X., Zhou, Q., Eds.; Structure and Bonding; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; Vol. 151. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38619-0>.
- (11) Ohno, H. Functional Design of Ionic Liquids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79* (11), 1665–1680. <https://doi.org/10.1246/bcsj.79.1665>.
- (12) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, No. 13, 965–967. <https://doi.org/10.1039/C39920000965>.

- (13) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72* (12), 2275–2287. <https://doi.org/10.1351/pac200072122275>.
- (14) Bouchardy, L. Elaboration de Liquides Ioniques (Chiraux) Réversibles et Applications En Catalyse Organique et En Glycochimie. Carbènes N-Hétérocycliques Chiraux : Synthèse et Application Dans La Réaction d'addition Conjuguée. thesis, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016.
- (15) Do, T. D. Développement de Nouveaux Sels d'imidazolium : Application Du Milieu Cristal Liquide Ionique Pour La Réaction de Diels-Alder Intramoléculaire et à La Préparation Des Nanoparticules d'Or Anisotropes. **2017**.
- (16) Fernández, A.; Torrecilla, J. S.; García, J.; Rodríguez, F. Thermophysical Properties of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Methylsulfate Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (5), 1979–1983. <https://doi.org/10.1021/je7002786>.
- (17) MacFarlane, D. R.; Seddon, K. R. Ionic Liquids—Progress on the Fundamental Issues. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60* (1), 3. <https://doi.org/10.1071/CH06478>.
- (18) Suzuki, S.; Kuroda, K.; Takahashi, K. Design of Functional Imidazolium-Based Ionic Liquids for Biomass Processing. In *Encyclopedia of Ionic Liquids*; Zhang, S., Ed.; Springer Singapore: Singapore, 2019; pp 1–7. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6739-6_44-1.
- (19) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Dyson, P. J. From Dysfunction to Bis-Function: On the Design and Applications of Functionalised Ionic Liquids. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12* (8), 2122–2130. <https://doi.org/10.1002/chem.200500581>.
- (20) Harlow, K. J.; Hill, A. F.; Welton, T. Convenient and General Synthesis of Symmetrical N,N'-Disubstituted Imidazolium Halides. *Synthesis* **1996**, *1996* (06), 697–698. <https://doi.org/10.1055/s-1996-4293>.
- (21) Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. New Room-Temperature Ionic Liquids with C2-Symmetrical Imidazolium Cations. *Chem. Commun.* **2001**, No. 16, 1466–1467. <https://doi.org/10.1039/b104512c>.
- (22) Lebedev, A. V.; Sheludyakov, V. D.; Lebedeva, A. B.; Frolov, A. Yu.; Shatunov, V. V.; Ustinova, O. L.; Kovaleva, E. A. N-Alkylation of N-Trimethylsilylimidazole. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77* (6), 1086–1088. <https://doi.org/10.1134/S1070363207060230>.

- (23) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S.; César, V. Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (4), 2705–2733. <https://doi.org/10.1021/cr100328e>.
- (24) Köhl, O.; Palm, G. Imidazolium Salts from Amino Acids—a New Route to Chiral Zwitterionic Carbene Precursors? *Tetrahedron Asymmetry* **2010**, *21* (4), 393–397. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.02.015>.
- (25) Giernoth, R. Task-Specific Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (16), 2834–2839. <https://doi.org/10.1002/anie.200905981>.
- (26) Kremer, S.; Henke, W.; Reinen, D. High-Spin-Low-Spin Equilibriums of Cobalt(2+) in the Terpyridine Complexes Co(Terpy)2X2.NH2O. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (8), 3013–3022. <https://doi.org/10.1021/ic00138a019>.
- (27) Reiff, W. M.; Erickson, N. E.; Jr, W. A. B. Mono(2,2',2''-terpyridine) complexes of iron(II) <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50079a046> (accessed Apr 6, 2020). <https://doi.org/10.1021/ic50079a046>.
- (28) Hayami, S.; Komatsu, Y.; Shimizu, T.; Kamihata, H.; Lee, Y. H. Spin-Crossover in Cobalt(II) Compounds Containing Terpyridine and Its Derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (17–18), 1981–1990. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.016>.
- (29) Abe, Y.; Wada, G. The Formation Constants and Configurations of the Complexes of Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), and Zn(II) with 2,2'-Bipyridine and of Co(II) with 2,2':6',2''-Terpyridine in Hexamethylphosphoric Triamide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54* (11), 3334–3339. <https://doi.org/10.1246/bcsj.54.3334>.
- (30) Farger, P. Synthèse inothermale de réseaux hybrides multiferroïques. phdthesis, Université de Strasbourg, 2016.
- (31) Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Incorporating the Nitrile Functionality. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (6), 2197–2205. <https://doi.org/10.1021/ic034801p>.
- (32) Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Synthesis and Characterization of Ionic Liquids Incorporating the Nitrile Functionality. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (6), 2197–2205. <https://doi.org/10.1021/ic034801p>.
- (33) Wang, Q.; Wang, S. D.; Qi, M. C.; Zang, S. L. Synthesis and Characterization of Alkyl Imidazolium Ionic Liquids. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *1048*, 452–455. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1048.452>.
- (34) Fei, Z.; Zhao, D.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Chiappe, C.; Dyson, P. J. Development of Nitrile-Functionalized Ionic Liquids for C–C Coupling

- Reactions: Implication of Carbene and Nanoparticle Catalysts. *Organometallics* **2007**, 26 (7), 1588–1598. <https://doi.org/10.1021/om060950e>.
- (35) Fei, Z.; Zhao, D.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Chiappe, C.; Dyson, P. J. Development of Nitrile-Functionalized Ionic Liquids for C–C Coupling Reactions: Implication of Carbene and Nanoparticle Catalysts. *Organometallics* **2007**, 26 (7), 1588–1598. <https://doi.org/10.1021/om060950e>.
- (36) Fernandes, S. S. M.; Belsley, M.; Ciarrocchi, C.; Licchelli, M.; Raposo, M. M. M. Terpyridine Derivatives Functionalized with (Hetero)Aromatic Groups and the Corresponding Ru Complexes: Synthesis and Characterization as SHG Chromophores. *Dyes Pigments* **2018**, 150, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.10.046>.
- (37) Gupta, S. K.; Choudhury, J. Templating an N-Heterocyclic Carbene (NHC)-Cyclometalated Cp*Ir^{III}-Based Oxidation Precatalyst on a Pendant Coordination Platform: Assessment of the Oxidative Behavior via Electrochemical, Spectroscopic and Catalytic Probes. *Dalton Trans.* **2015**, 44 (3), 1233–1239. <https://doi.org/10.1039/C4DT03161J>.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des composés à base de ligands imidazolium [MonoIm][Cl] ou [BiIm][Cl] et d'ions Fe^{3+} , Co^{2+} et Dy^{3+}

Synthèse des composés à base de ligands imidazolium [MonoIm][Cl] ou [BiIm][Cl] et d'ions Fe³⁺, Co²⁺ et Dy³⁺

I. Introduction

Les réseaux de coordination présentent un grand intérêt dans de nombreux domaines et pour diverses applications.¹⁻³ Ils sont généralement construits par association d'entités organiques ou ligands et d'entités inorganiques telles que ions métalliques ou clusters d'ions métalliques. L'association de ces entités conduit à de nouveaux composés fonctionnels possédant des architectures avec des topologies variées (1D, 2D, 3D) selon les entités associées.⁴⁻⁷ La majorité de ces réseaux est construit à partir de ligands « neutres ». A côté de ces nombreux exemples, il existe également quelques réseaux de coordination construits à partir de ligands organiques chargés positivement.⁸⁻¹¹

Une partie des travaux menés dans l'équipe suit cette approche, réalisant l'élaboration de réseaux de coordination à partir de sels d'imidazolium multicarboxylate. Il ainsi été obtenu au sein de l'équipe une série de réseaux paramagnétiques et possiblement luminescents en utilisant des sels d'imidazolium présentant deux, trois voire quatre fonctions de coordination de type carboxylate (schéma 1) et des cations métalliques tels que le Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ ou des ions lanthanides. En revanche, dans le cas des ions Fe²⁺ ou Fe³⁺, il n'a pas été possible d'obtenir de réseau avec ces ligands imidazolium. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à la possibilité de faire varier la nature des fonctions de coordination afin de voir s'il était possible de générer un environnement qui pourraient se révéler plus adapté à la coordination d'ions Fe²⁺ ou Fe³⁺. Parmi les différentes fonctions de coordination envisageables,¹² le choix s'est porté dans un premier temps sur des fonctions nitriles. Ces fonctions ont été choisies car elles pouvaient offrir un environnement azoté et générer un champ de ligand différent de celui des carboxylates. Bien que ce choix ait été fait pour la coordination des ions du fer, il a été décidé d'étendre cette étude aux ions Co²⁺ dans la mesure où leur chimie peut présenter des similarités. Cette étude a également été étendue aux ions lanthanides. Ce choix a été motivé par des publications antérieures indiquant la possibilité de piéger des environnements de coordination inhabituels pour les éléments de terre rare en travaillant en milieu liquide ionique.¹³⁻¹⁵ Dans le cas présent, nous nous sommes intéressés en particulier au cas des ions Dy³⁺ connus pour leur implication dans les composés présentant des phénomènes de relaxation

lente de l'aimantation.^{16,17} Dans la mesure où ce phénomène dépend notamment de l'environnement de l'ion Dy^{3+} , il a paru opportun d'explorer de telles possibilités.

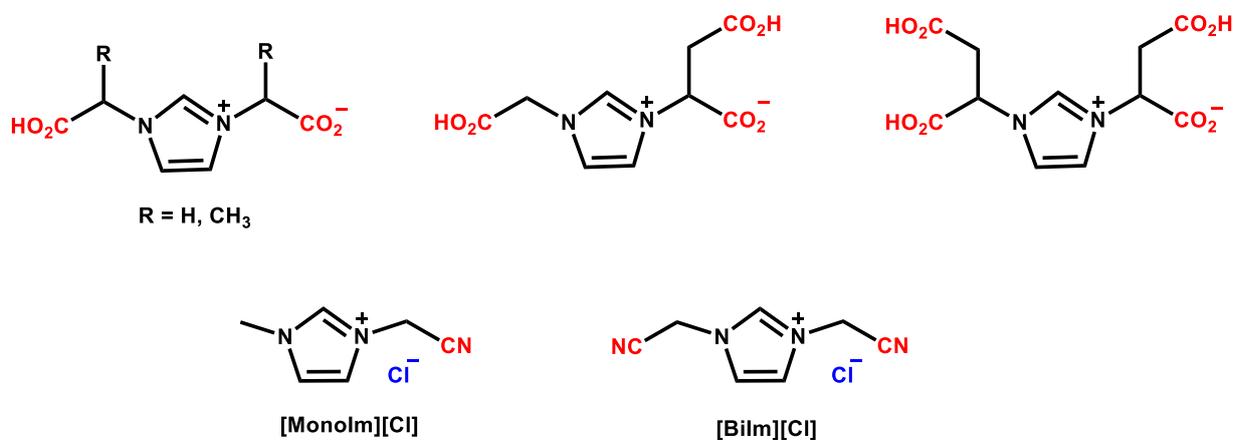


Schéma 1 : représentation des sels d'imidazolium multicarboxylate précédemment utilisés dans l'équipe et des nouveaux sels d'imidazolium avec fonction nitrile.

Pour parvenir à obtenir des composés cristallins avec les ions ciblés et les sels d'imidazolium [MonoIm][Cl] ou [BiIm][Cl], différentes stratégies telles que synthèse solvothermale ou ionothermale, ou encore synthèse par voie douce ont été explorées tout en faisant varier différents paramètres de réaction tels que température, pH, nature du solvant ou encore nature du sel métallique. Après de nombreuses réactions, il a été possible d'obtenir de nouveaux composés en utilisant de l'acétonitrile comme solvant et en chauffant à 90 °C pendant 48 heures par voie solvothermale.

Dans ce chapitre, nous présenterons successivement la synthèse et la caractérisation des composés obtenus avec le sel d'imidazolium [BiIm][Cl] et les ions Fe^{2+} , Co^{2+} ou Dy^{3+} puis avec le sel d'imidazolium [MonoIm][Cl] et les ions Co^{2+} . Dans chacune de ces parties, les composés seront étudiés du point de vue structural et physicochimique puis de leur comportement magnétique. Dans le cas du composé à base d'ion Dy^{3+} , les propriétés de luminescence seront également étudiées. Des conclusions et perspectives seront apportées à la fin de ce chapitre.

II. Synthèse et caractérisation du composé [BiIm]₂[CoCl₄]

1°. Synthèse

Le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est obtenu par voie solvothermale. La synthèse est réalisée de la manière suivante : dans une chemise en téflon, deux équivalents du ligand $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ et un équivalent de chlorure de cobalt(II) hexahydraté sont introduits dans de l'acétonitrile. Le mélange 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 $90\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures. A l'ouverture du corps de chauffe préalablement refroidi à température ambiante, un filtrat bleu est récupéré. Après quelques jours d'évaporation, des cristaux bleus sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 66 %. Avant d'être caractérisés, ces cristaux ont été lavés avec de l'éthanol puis ont été séchés à l'air libre. La synthèse détaillée de ce composé est décrite dans les annexes (cf. annexe III).

2°. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X

La structure du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ a pu être déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal. Le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pbca$. L'unité asymétrique est représentée sur la figure 1. Les données relatives à l'affinement de la structure sont quant à elle rassemblées dans le tableau 1.

L'unité asymétrique du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est constituée d'un ion Co^{2+} coordonné à quatre ions chlorure Cl^- et de deux entités cationiques $[\text{BiIm}]^+$ cristallographiquement indépendantes. Les distances Co-Cl sont comprises entre $2,2677(6)\text{ \AA}$ et $2,2859(6)\text{ \AA}$, avec une valeur moyenne de $2,2726(6)\text{ \AA}$. Les angles Cl-Co-Cl sont compris entre $104,15(3)^\circ$ et $113,20(3)^\circ$ avec un angle moyen de $109,47(8)^\circ$. Ces valeurs dévient légèrement de celles attendues pour un tétraèdre idéal, indiquant une légère distorsion autour de l'ion Co^{2+} . Ces valeurs sont comparables à celles observées dans des composés comportant également des entités isolées de type $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.¹⁸⁻²⁴ Concernant la partie cationique de ce composé, on constate une légère différence au niveau des longueurs de liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ des deux cations imidazolium puisque celles-ci sont égales à $1,128\text{ \AA}$ pour l'un des cations et à $1,131\text{ \AA}$ pour l'autre cation. La distance minimale entre les centres métalliques Co-Co des entités $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ est de $7,68\text{ \AA}$.

Tableau 1 : données cristallographiques du composé [BiIm]₂[CoCl₄].

Composé	[BiIm] ₂ [CoCl ₄]
Formule	C ₁₄ H ₁₄ N ₈ Cl ₄ Co
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	494,73
Couleur du cristal	bleu
Taille du cristal	0,27*0,23*0,09 mm ³
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbca</i>
Paramètres de maille	
a (Å)	11,2029(8)
b (Å)	14,0945(10)
c (Å)	27,1638(12)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	4289,1(5)
Z	8
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,533
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,303
F(000)	1992
Raies indexées	-15 < h < 16 -21 < k < 14 -36 < l < 40
Réflexions collectées	47591
Réflexions indépendantes (R _{int})	7428 (0,0643)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4127
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0488; wR2 = 0,0899
Indices R finals [<i>all data</i>]	R1 = 0,1160 ; wR2 = 0,0753
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,259, 0,322

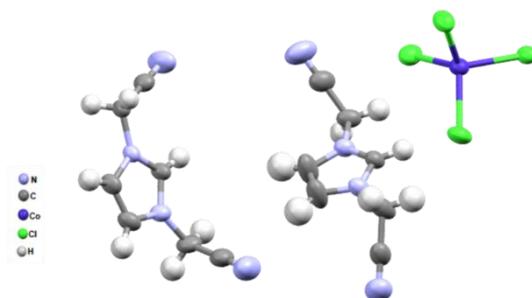


Figure 1 : représentation en mode ellipsoïde de l'unité asymétrique du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

Les entités tétraédriques $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sont isolées les unes des autres et sont entourées par les cations imidazolium $[\text{BiIm}]^+$ comme représenté sur la figure 2. La cohésion au sein du composé se fait au travers de liaisons hydrogènes du type $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ qui impliquent les anions chlorures et les hydrogènes centraux du cycle imidazolium.

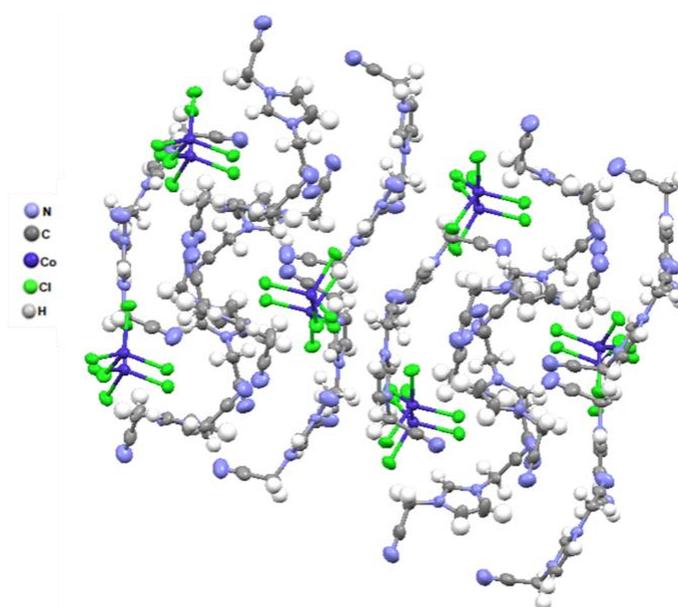


Figure 2 : représentation de l'empilement montrant la répartition des entités $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ et $[\text{BiIm}]^+$ dans le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

Afin de déterminer si la structure déterminée sur monocristal est représentative de l'ensemble de l'échantillon, le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ a été étudié par diffraction de rayons X sur poudre. Le diffractogramme expérimental obtenu sur poudre pour le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ et celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal sont représentés sur la figure 3. Les deux diffractogrammes présentent un profil comparable indiquant que la structure

obtenue par DRX sur monocristal est *a priori* cohérente avec l'ensemble de l'échantillon. De plus, l'absence de pics supplémentaires sur le diffractogramme expérimental indique l'absence d'impuretés cristallines.

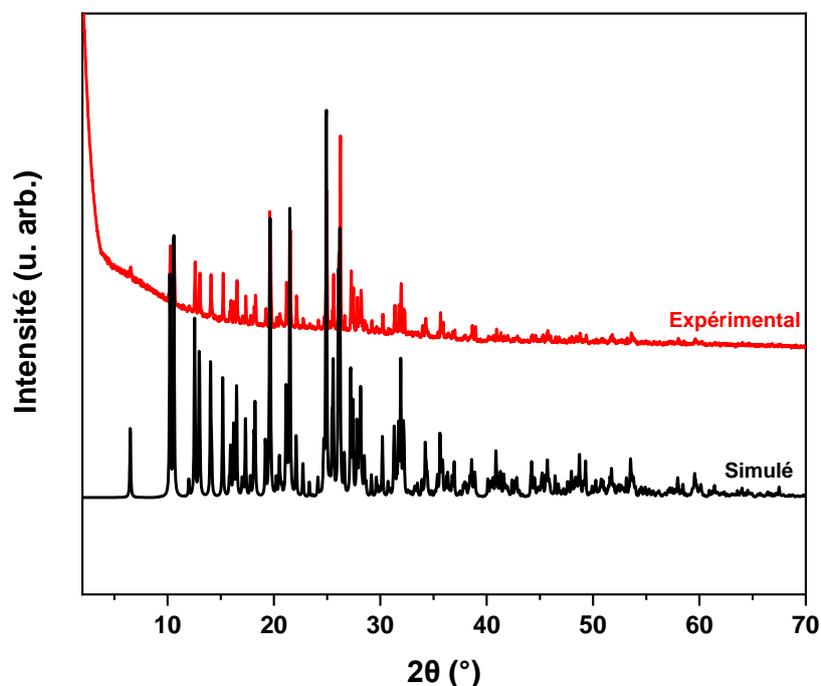


Figure 3 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme sur poudre (en rouge) pour le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

3°. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage

Les résultats de l'analyse élémentaire réalisée sur le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ pour les éléments C, H et N sont présentés dans le tableau 2. Les résultats de l'analyse élémentaire pour ce composé montrent que les valeurs expérimentales pour les pourcentages de carbone, azote et hydrogène sont en bon accord avec celles calculées à partir de la formule du composé. Ceci indique que le composé obtenu est pur ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment par diffraction de rayons X.

Tableau 2 : analyses élémentaires du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
$[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Co}_1$	Valeur calculée	33,94	2,83	22,63
		Valeur expérimentale	33,69	3,01	22,38

L'homogénéité du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ a également été étudiée par microscopie électronique à balayage. Pour cela, une analyse par sonde d'énergie dispersive de rayons X (EDX) a été réalisée. Une image en composition représentative de ce composé est représentée sur la figure 4. Cette image montre une grande uniformité de ton de gris sans aucun dégradé, ce qui signifie que le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ présente une bonne homogénéité. Le résultat de la quantification par analyse EDX a permis de mettre en évidence la présence des éléments « lourds » tels que le cobalt et le chlore avec un ratio de 1 pour 4 comme attendu. Dans le cas des éléments plus légers tels que le carbone, l'azote et l'oxygène, leur quantification n'est pas possible mais leur présence a pu être identifiée.

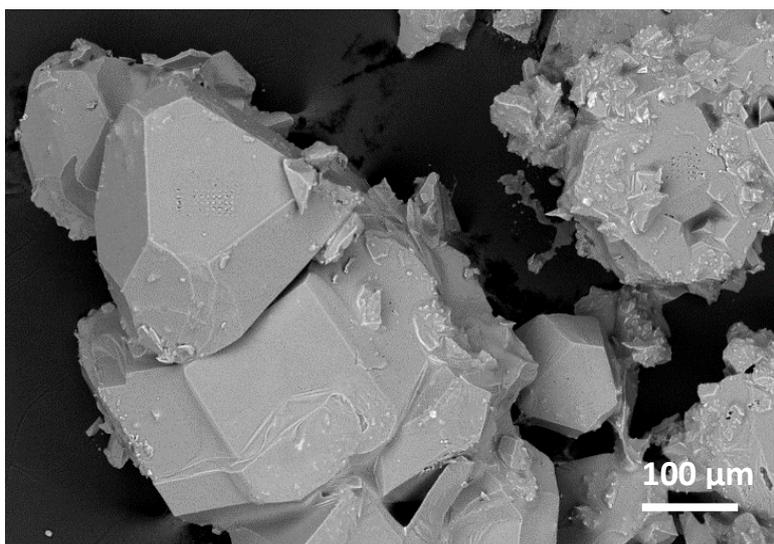


Figure 4 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

4°. Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été réalisées sous air jusque 900 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. Ces analyses ont été réalisées dans un creuset en platine.

La courbe ATG représentée sur la figure 5 montre que la décomposition du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ s'effectue en trois étapes. La première étape est observée vers 180 °C, la seconde vers 250 °C et la troisième est observée à 600 °C. Ces étapes proviennent de la décomposition totale du composé qui conduit à la formation de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 , la nature du composé final obtenu à 900 °C ayant été confirmée par DRX sur poudre. En l'absence de pertes de masse bien séparées, il n'a pas été possible d'attribuer précisément le processus associé à chacune de ces pertes. Un raisonnement a été effectué sur la perte de masse totale. La valeur de cette perte de masse totale déterminée expérimentalement (observée : 90,00 %) est en accord avec celle calculée à partir de la formule du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ (calculée : 88,40 %), ce qui indique que le composé est homogène et pur.

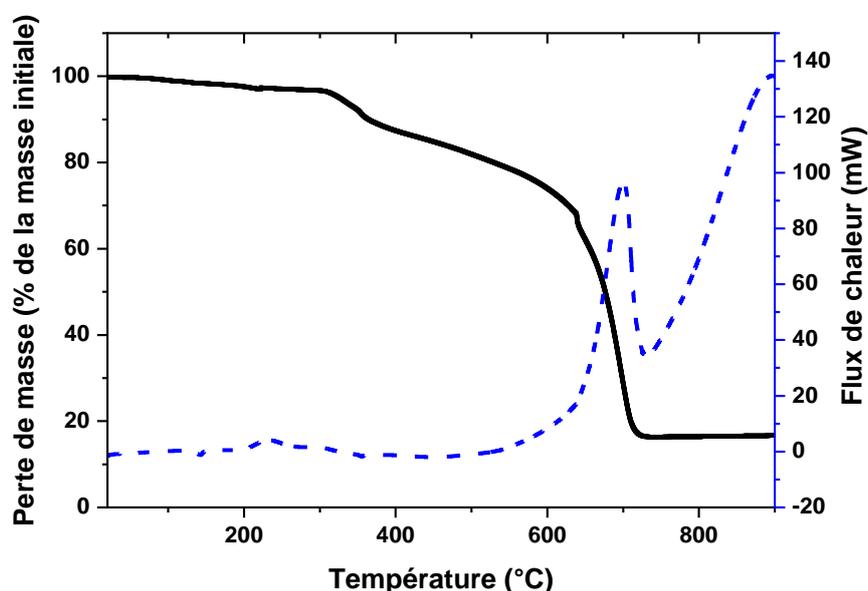


Figure 5 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La caractérisation par spectroscopie FT-IR du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ a permis d'obtenir le spectre représenté sur la figure 6. A titre de comparaison, le spectre IR du ligand $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ est également reporté sur la figure 6. Il est possible sur ce spectre de voir la présence de plusieurs bandes entre 3000 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques, confirmant la présence de l'entité cationique $[\text{BiIm}]^+$ au sein du composé. Nous remarquons également la présence d'une bande de très faible intensité à 2262 cm^{-1} caractéristique des fonctions nitriles $\text{C}\equiv\text{N}$. Cette dernière bande, bien que peu visible,

se situe à la même énergie que celle observée pour le ligand [BiIm][Cl], ce qui est en accord avec le fait que les fonctions nitriles ne soient pas coordonnées. On retrouve également les bandes caractéristiques du ligand dans la gamme se situant entre 1600 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

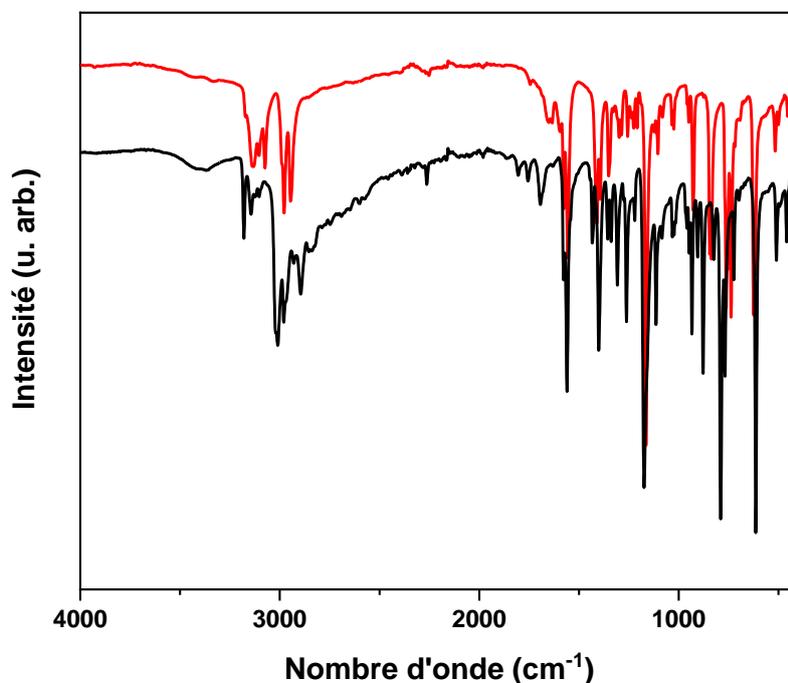


Figure 6 : spectres FT-IR du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ en rouge et du ligand imidazolium $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ en noir.

6°. Etude des propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées entre 1,8 K et 300 K sous un champ magnétique de 5000 Gauss. La variation de la susceptibilité magnétique χ et du produit χT en fonction de la température pour le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ sont représentées sur la figure 7. A température ambiante, la valeur du produit χT est de $2,75\text{ emu.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec celle attendue pour un ion Co^{2+} dans un environnement tétraédrique.²⁵

Le produit χT décroît légèrement dans le domaine de température allant de 300 K à 50 K puis décroît plus rapidement pour atteindre une valeur de $1,43\text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 2 K. Cette diminution de la valeur du produit χT à basse température est due soit à la présence d'interactions intermoléculaires antiferromagnétiques, soit à la présence d'une levée de dégénérescence en champ nul ou Zero Field Splitting (ZFS). Dans le cas présent, la structure cristalline ne montre pas de chemins d'interactions intermoléculaires qui pourraient justifier la présence de fortes

interactions d'échange antiferromagnétiques. Par conséquent la diminution du produit χT à basse température est vraisemblablement due à l'anisotropie magnétique des centres métalliques, même si des interactions dipolaires pourraient également contribuer à la variation du produit χT . Ce comportement est tout à fait cohérent avec les données rapportées dans la littérature pour des composés à base d'ions Co(II) en site tétraédrique présentant un spin $S = 3/2$.^{10,26,27}

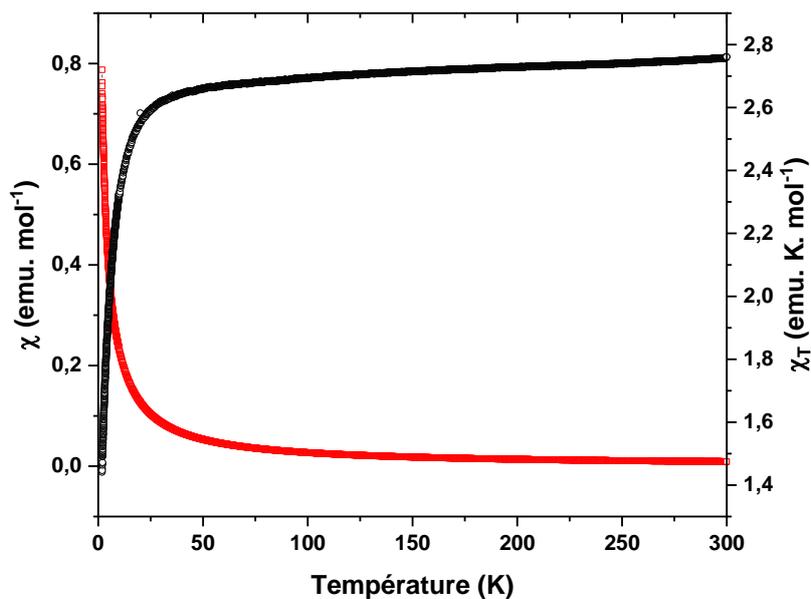


Figure 7 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (carrés rouges) et du produit χT (ronds noirs) en fonction de la température pour le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

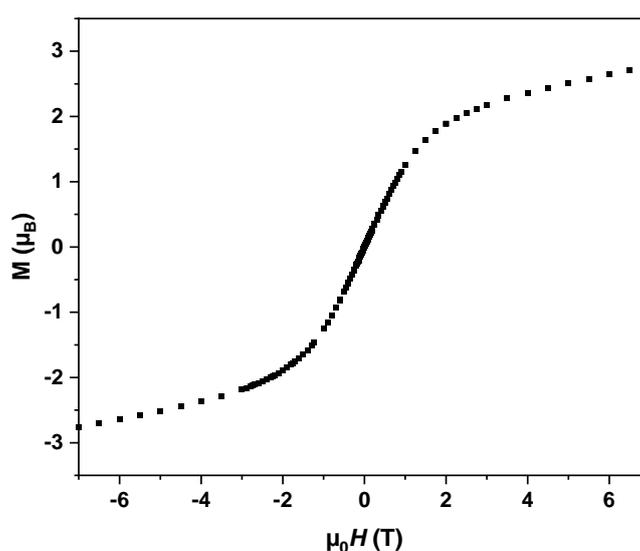


Figure 8 : courbe d'aimantation en fonction du champ à 1,8 K pour le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

La figure 8 représente la courbe d'aimantation en fonction du champ réalisée à 1,8 K. Cette courbe présente une forme sigmoïdale et ne présente pas d'ouverture de cycle hystérésis. La valeur de l'aimantation à 7 T est de $2,75 \mu_B$ pour ce composé est légèrement inférieure à la valeur attendue à saturation pour un ion Co^{2+} ($3 \mu_B$ pour $g = 2$ et $S = 3/2$). Ce comportement est en accord avec la présence d'une certaine anisotropie magnétique.

III. Synthèse et caractérisation du composé [BiIm][FeCl₄]

1°. Synthèse

Le composé [BiIm][FeCl₄] est synthétisé par voie solvothermale suivant le même protocole que celui décrit pour le composé [BiIm]₂[CoCl₄]. Ainsi, un équivalent de chlorure de fer(II) tétrahydraté et deux équivalents du ligand [BiIm][Cl] dans de l'acétonitrile sont introduits dans une chemise en téflon. Le mélange est agité pendant quelques minutes puis la chemise en téflon est introduite dans le corps en acier d'un autoclave afin d'être chauffée à 90 °C pendant 48 heures. A l'issue de la réaction et après refroidissement de la bombe, un filtrat de couleur jaune est récupéré puis laissé reposer à température ambiante. Après quelques jours d'évaporation, des cristaux de couleur jaune-orangée sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 52 %. Ces cristaux ont été lavés avec de l'éthanol puis laissés séchés avant d'être caractérisés. La synthèse détaillée de ce composé est rapporté dans les annexes (cf. annexe III).

2°. Caractérisation par diffraction de rayons X

Les cristaux obtenus pour le composé [BiIm][FeCl₄] étaient de qualité suffisante pour déterminer la structure par diffraction de rayons X sur monocristal. Le composé [BiIm][FeCl₄] cristallise dans le groupe d'espace monoclinique non centrosymétrique *Im*. Les données cristallographiques relatives à ce composé sont rassemblées dans le tableau 3.

Tableau 3 : données cristallographiques du composé [BiIm][FeCl₄].

Composé	[BiIm][FeCl ₄]
Formule	C ₇ H ₇ N ₄ Cl ₄ Fe
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	344,82
Couleur du cristal	jaune
Taille du cristal	0,35*0,15*0,18 mm ³
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	<i>Im</i>
Paramètres de maille	
a (Å)	7,249(10)
b (Å)	10,4826(19)
c (Å)	9,049(13)
α (°)	90
β (°)	101,70(10)
γ (°)	90
V(Å ³)	673,4(14)
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,701
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,874
F(000)	342
Raies indexées	-9 < h < 9 -13 < k < 13 -11 < l < 11
Réflexions collectées	4650
Réflexions indépendantes (R _{int})	1506 (0,0262)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1395
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0249 ; wR2 = 0,0526
Indices R finals [<i>all data</i>]	R1 = 0,0290 ; wR2 = 0,0542
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,248, 0,245
Paramètre de Flack	0,056(12)

L'unité asymétrique du composé $[\text{BiIm}][\text{FeCl}_4]$ est constituée d'un ion Fe^{3+} coordonné à trois anions chlorure Cl^- et d'une demie entité cationique $[\text{BiIm}]^+$ comme il est possible de le voir sur la figure 9. L'entité $[\text{FeCl}_4]^-$ adopte une géométrie tétraédrique légèrement déformée. En effet, les distances de liaison Fe-Cl varient entre 2,1921(15) Å et 2,201() Å avec une valeur moyenne de 2,1947(3) Å tandis que les angles Cl-Fe-Cl varient entre 108,53(7)° et 110,62(10)° avec un angle moyen de 109,46(3)°. Ces valeurs sont comparables à celles observées dans des composés contenant également l'entité $[\text{FeCl}_4]^-$.²⁸⁻³² L'examen des distances $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ dans le composé $[\text{BiIm}][\text{FeCl}_4]$ a montré que la distance minimale entre les centres métalliques des entités $[\text{FeCl}_4]^-$ est de l'ordre de 7,37 Å.

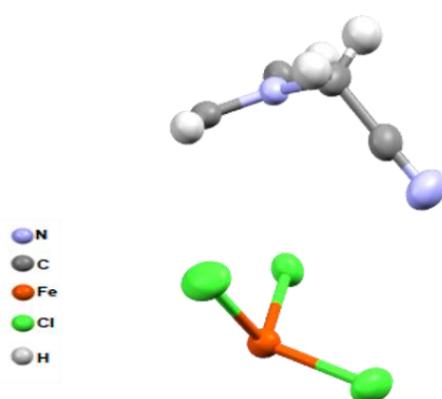


Figure 9 : représentation en mode ellipsoïde de l'unité asymétrique du composé $[\text{BiIm}][\text{FeCl}_4]$.

L'empilement cristallin suivant l'axe a est représenté sur la figure 10. Celui-ci est formé d'une alternance de couches constituées soit d'entités anioniques $[\text{FeCl}_4]^-$, soit de cations imidazolium $[\text{BiIm}]^+$. La cohésion entre ces couches est assurée au travers de liaisons hydrogènes entre les du cycle imidazolium (H en position central) et les anions chlorures.

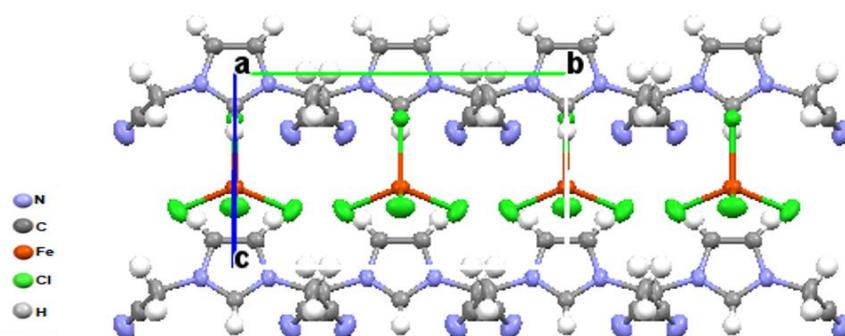


Figure 10 : représentation de l'empilement suivant l'axe a dans le composé $[\text{BiIm}][\text{FeCl}_4]$.

La comparaison entre le diffractogramme expérimental obtenu par diffraction de rayons X sur poudre pour le composé [BiIm][FeCl₄] et le diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal est représentée sur la figure 11. Cette comparaison montre *a priori* un bon accord entre les deux diffractogrammes.

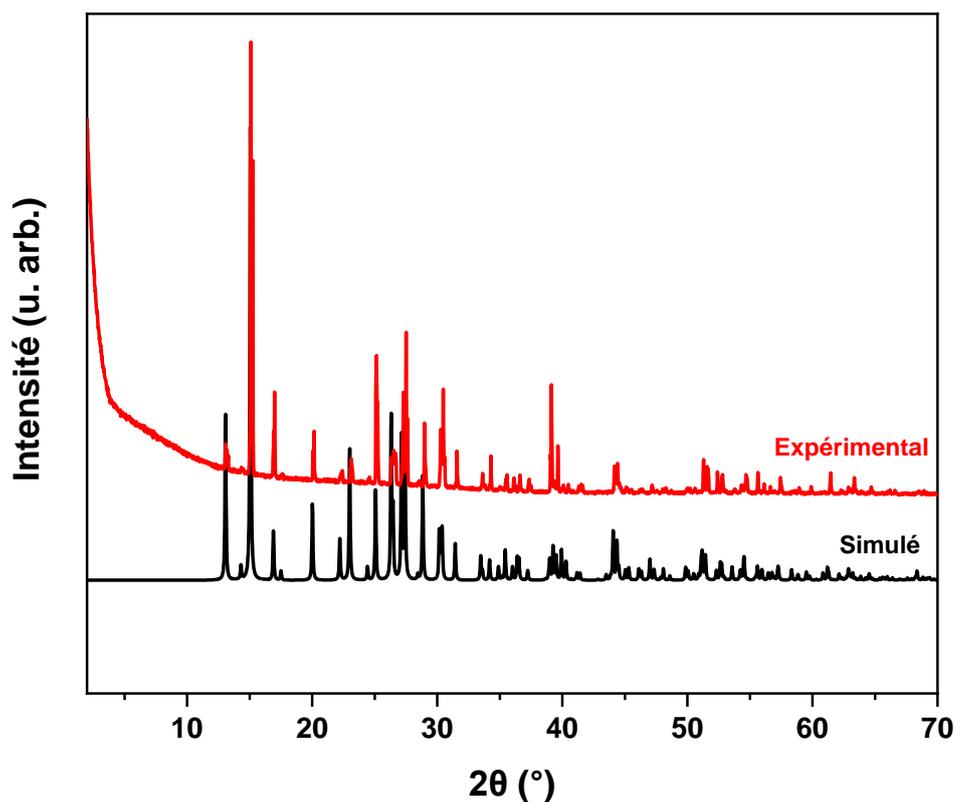


Figure 11 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme sur poudre pour le composé [BiIm][FeCl₄] (en rouge).

3°. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage

Les valeurs expérimentales des pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote et les valeurs calculées à partir de la formule du composé [BiIm][FeCl₄] sont rassemblées dans le tableau 4. Ces valeurs sont en bon accord ce qui signifie que le composé obtenu est pur, confirmant les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

Tableau 4 : analyses élémentaires du composé [BiIm][FeCl₄].

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
[BiIm][FeCl ₄]	C ₇ H ₇ N ₄ Cl ₄ Fe ₁	Valeur calculée	24,36	2,03	16,24
		Valeur expérimentale	24,43	1,95	16,09

Une cartographie élémentaire a également été réalisée sur le composé [BiIm][FeCl₄] par MEB pour en vérifier l'homogénéité. L'image en composition représentative du composé est présentée sur la figure 12. Celle-ci montre une uniformité de ton de gris indiquant que le composé [BiIm][FeCl₄] est homogène. De plus, les résultats de la quantification par EDX permettent de mettre en évidence la présence du fer et du chlore avec un ratio Fe/Cl de 1 pour 4 comme attendu pour le composé [BiIm][FeCl₄].

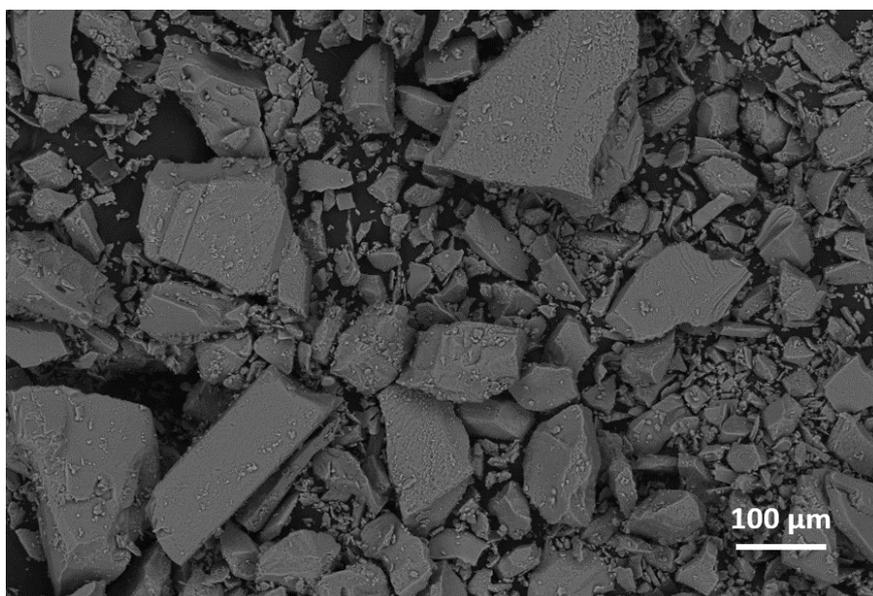


Figure 12 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé [BiIm][FeCl₄].

4°. Analyses thermiques

Les courbes ATD/ATG du composé [BiIm][FeCl₄] sont représentées sur la figure 13. Celles-ci montrent que le composé [BiIm][FeCl₄] se décompose entre 290 °C et 600 °C suivant deux pertes de masse successives. Ces pertes correspondent à la fois à la décomposition du ligand et à la formation de l'oxyde Fe₃O₄ ce qui a été confirmé par diffraction de rayons X sur les résidus de calcination. La perte de masse totale observée pour [BiIm][FeCl₄] est en accord avec celle

calculée à partir de la formule du composé (valeur calculée = 84,57 % et valeur déterminée expérimentalement = 85,26 %).

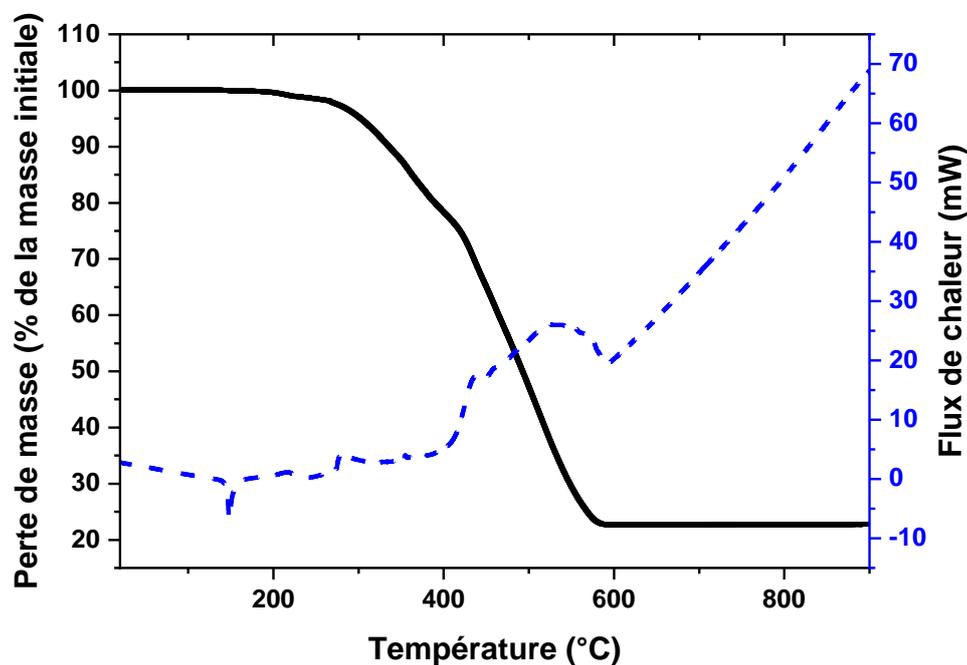


Figure 13 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du composé [BiIm][FeCl₄].

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La caractérisation par spectroscopie infrarouge du composé [BiIm][FeCl₄] a permis l'enregistrement du spectre présenté sur la figure 14. Celui du ligand est également reporté pour comparaison. Le spectre de ce composé met en évidence la présence du cation imidazolium de par la présence de bandes de vibration d'intensité moyenne caractéristiques des mode d'élongation des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques entre 3000 cm⁻¹ et 2900 cm⁻¹. La bande de vibration caractéristique des fonctions nitriles n'est quant à elle pas observée.

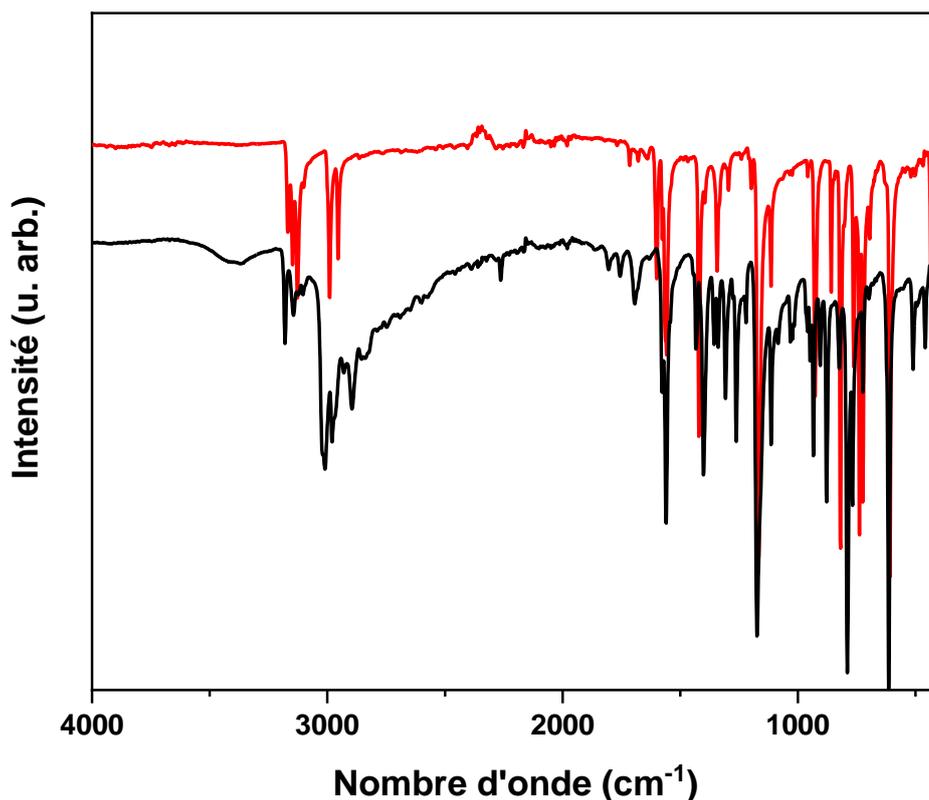


Figure 14 : spectres FT-IR du composé [BiIm][FeCl₄] en rouge et du sel d'imidazolium [BiIm][Cl] en noir.

6°. Etude des propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du composé [BiIm][FeCl₄] est représenté sur la figure 15. A température ambiante, le produit χT est égal à 4,47 emu.K.mol⁻¹. Cette valeur est en accord avec celle attendue pour un ion Fe³⁺ à l'état haut spin dans un environnement tétraédrique (4,375 emu.K.mol⁻¹, $S = 5/2$).^{29,33-36} Le produit χT décroît légèrement dans le domaine de température allant de 300 K à 50 K puis décroît de manière plus prononcée pour atteindre une valeur de 0,03 emu.K.mol⁻¹ à 1,8 K. La courbe de variation thermique de la susceptibilité magnétique χ représenté sur la figure 15 montre un maximum à 7 K. Ces comportements pourraient traduire la présence d'interactions antiferromagnétiques.

Les mesures d'aimantation à 1,8 K, 3 K, 4 K, 6 K et 8 K reportées sur la figure 16 ont un comportement linéaire. Ce comportement pourrait également provenir de l'existence de faibles interactions au sein des « chaînes » d'entités [FeCl₄]⁻ (voir schéma sur la figure 16) avec un effet de « spin-flip » (alignement des moments de spin) en fonction du champ appliqué.³⁷

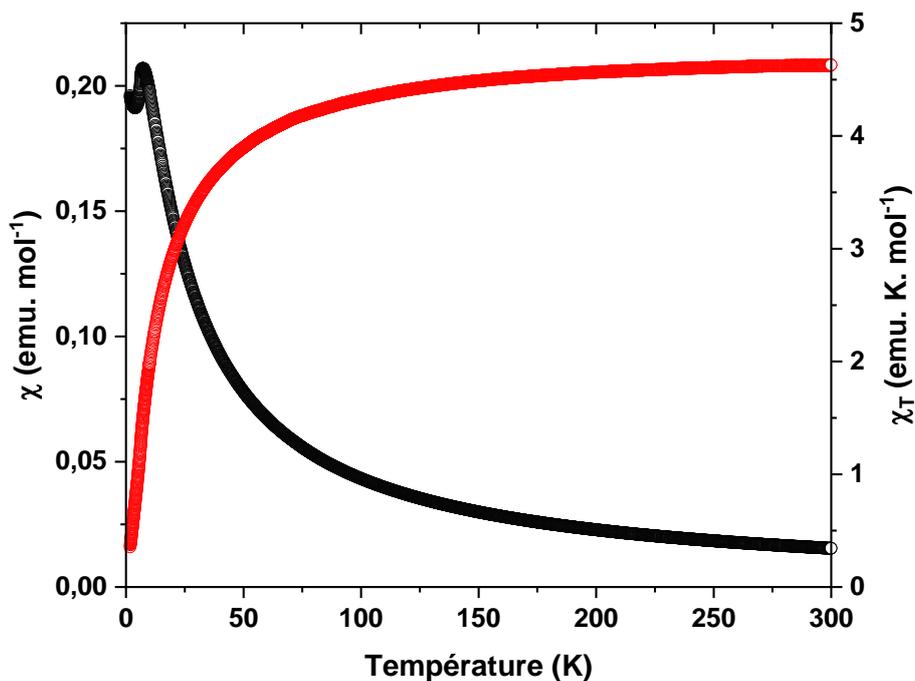


Figure 15 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (ronds rouges) et du produit χT (ronds noirs) en fonction de la température pour le composé $[\text{BiIm}][\text{FeCl}_4]$ à 5000 G.

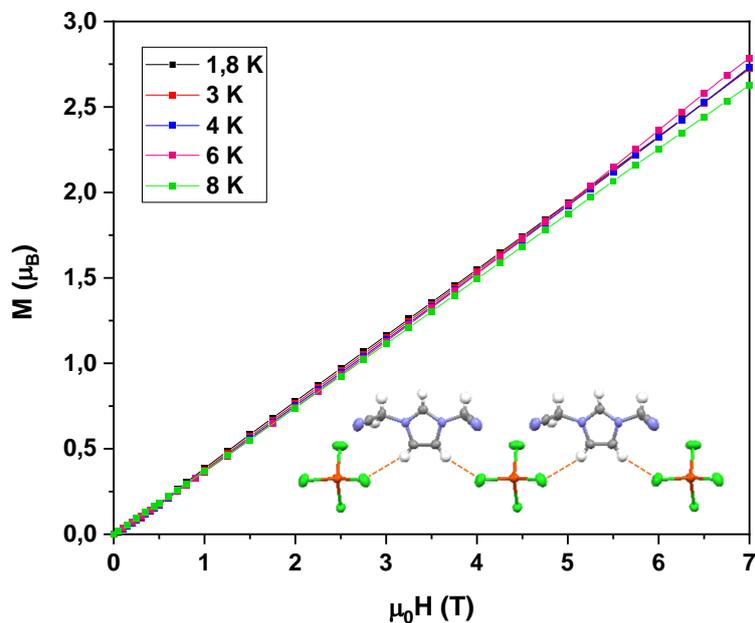


Figure 16 : courbe d'aimantation en fonction du champ à 1,8 K (en noir), 3 K (en rouge), 4 K (en bleu), 6 K (en rose), 8 K (en vert) du composé $[\text{BiIm}][\text{FeCl}_4]$ et représentation de l'alignement des entités $[\text{FeCl}_4]^-$ le long de l'axe b (les traits pointillés en orange indiquent les interactions H). Les traits de couleur servent de guide pour les yeux.

IV. Synthèse et caractérisation du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$

1°. Synthèse

Le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ est lui aussi synthétisé par voie solvothermale, en faisant réagir deux équivalents du ligand $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ et un équivalent de chlorure de dysprosium hexahydraté et en utilisant de l'acétonitrile comme solvant. Après agitation du mélange pendant quelques minutes, l'autoclave est chauffé dans le four à 90 °C pendant 48 heures. Des cristaux incolores sont obtenus directement après refroidissement et ouverture de l'autoclave. Les cristaux sont alors lavés avec de l'éthanol puis séchés sous vide avant caractérisation. Le rendement, de l'ordre de 8 %, est plus faible que ceux calculés pour les composés $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ et $[\text{BiIm}]_2[\text{FeCl}_4]$.

Il est à noter que plusieurs conditions de synthèse ont été testé par voie solvothermale afin d'obtenir le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$, soit en utilisant plusieurs solvants tels que l'éthanol, l'eau ou l'acétonitrile et parfois des mélanges de solvant et en variant également le ratio molaire entre les réactifs de départ pour qu'il soit de 1 équivalent de $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ pour 1 équivalent de $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou de 3 équivalents de $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ pour 1 équivalent de $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les résultats de ces essais ont conduit à l'obtention de filtrats incolores et pour lesquels leurs évaporations à température ambiante n'a pas permis la formation de cristaux. Seuls, les conditions indiquées ci-dessus ont permis d'obtenir le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$. La synthèse détaillée du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ est rapporté dans les annexes (cf. annexe III).

De plus, contrairement aux deux composés précédemment obtenus avec les sels de cobalt et de fer, il est nécessaire de placer le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ sous atmosphère inerte, car celui-ci se dégrade progressivement à l'air ambiant. Il est à noter que malgré ce problème de stabilité, la synthèse de ce composé est reproductible et que le fait de le stocker sous argon permet de ralentir sa dégradation.

2°. Caractérisation structurale par diffraction de rayons X

La structure du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ a pu être obtenue par diffraction de rayons X sur monocristal. Celui-ci cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pbcn$. Les données cristallographiques relatives à la structure du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5 : données cristallographiques du composé [BiIm]₃[DyCl₆].

Composé	[BiIm] ₃ [DyCl ₆]
Formule	C ₂₁ H ₂₁ N ₁₂ Cl ₆ Dy ₁
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	804,5
Couleur du cristal	incolore
Taille du cristal	0,23*0,12*0,12 mm ³
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>
Paramètres de maille	
a (Å)	13,1337(5)
b (Å)	12,1077(16)
c (Å)	19,8667(14)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	3159,2(5)
Z	4
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,717
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	2,889
F(000)	1596
Raies indexées	-21 < h < 21 -19 < k < 20 -32 < l < 32
Réflexions collectées	46047
Réflexions indépendantes (R _{int})	7465 (0,0550)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4508
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0329 ; wR2 = 0,0486
Indices R finals [<i>all data</i>]	R1 = 0,0808 ; wR2 = 0,0579
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,647, 1,040

L'unité asymétrique du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ représentée sur la figure 17 est constituée d'un premier cation imidazolium $[\text{BiIm}]^+$ et d'une moitié d'un second cation imidazolium $[\text{BiIm}]^+$, d'un ion Dy^{3+} en position particulière (*i.e.* il se situe sur un axe de rotation d'ordre 2) et de trois anions chlorures Cl^- . L'extension de cette unité de base montre que l'ion Dy^{3+} est entouré de six anions chlorures. Les distances Dy-Cl et les angles Cl-Dy-Cl reportées dans le tableau 6 montrent que l'ion Dy^{3+} se trouve dans un environnement octaédrique légèrement déformé. Ce type d'environnement pour les ions Dy^{3+} est peu habituel. Les calculs menés avec la méthode CSM confirment ceci puisqu'une valeur proche de zéro a été déterminée pour une géométrie octaédrique ($\text{CShM}_{\text{Oh}} = 0,24960$). Les caractéristiques géométriques sont comparables à celles observées dans les rares exemples de composés contenant également ce type d'entité $[\text{DyCl}_6]^{3-}$.^{13,14} Dans le cristal, la plus petite distance intermoléculaire entre les centres métalliques Dy-Dy des entités $[\text{DyCl}_6]^-$ vaut 8,93 Å. A cette distance, les interactions de couplage entre centres métalliques voisins sont négligeables.

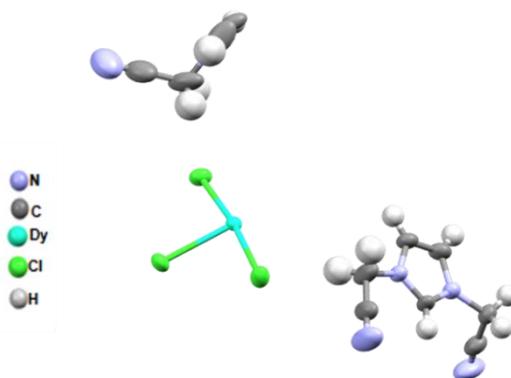


Figure 17 : représentation en mode ellipsoïde de l'unité asymétrique du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

Tableau 6 : longueurs de liaison Dy-Cl et angles Cl-Dy-Cl dans le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Dy1-Cl1	2,6309(6)	Cl1-Dy1-Cl3	94,34(2)
Dy1-Cl1'	2,6309(6)	Cl3-Dy1-Cl1	85,701(19)
Dy1-Cl2	2,6450(6)	Cl2-Dy1-Cl3	87,661(19)
Dy1-Cl2'	2,6450(6)	Cl3-Dy1-Cl2	92,298(4)
Dy1-Cl3	2,6456(5)	Cl1-Dy1-Cl2	173,050(18)
Dy1-Cl3'	2,6456(5)		

Les entités $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ sont isolées les unes des autres par des couches contenant deux cations imidazolium $[\text{BiIm}]^+$ comme illustré sur la figure 18. Les chaînes latérales sur ces cations imidazolium $[\text{BiIm}]^+$ sont en position *trans*. La cohésion de l'ensemble de la structure est assurée par des liaisons hydrogènes entre les anions chlorures provenant de l'entité anionique $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ et les hydrogènes centraux de l'entité cationique $[\text{BiIm}]^+$.

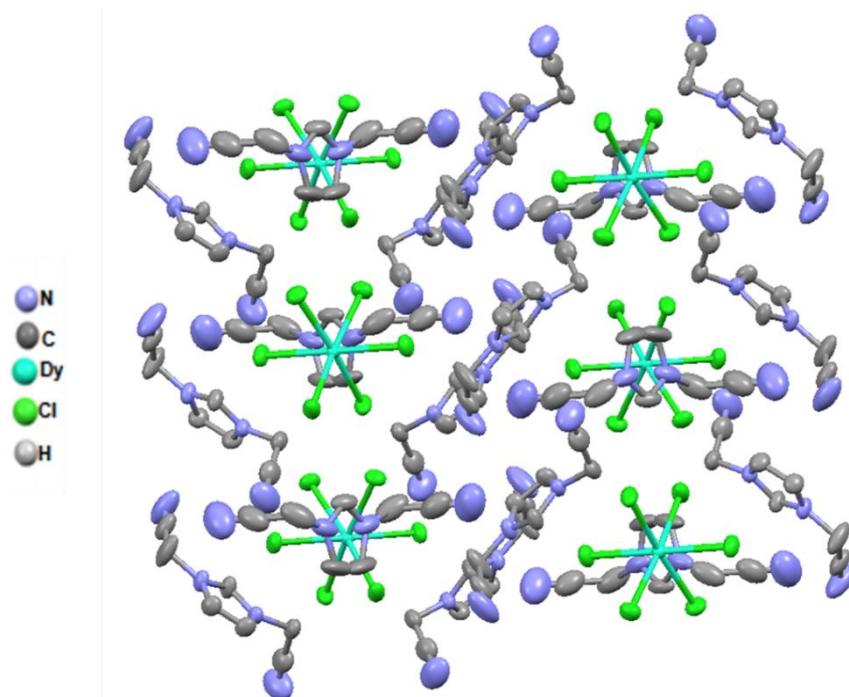


Figure 18 : représentation de l'empilement montrant la répartition des entités $[\text{BiIm}]^+$ et $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ dans le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

La figure 19 compare le diffractogramme obtenu sur la poudre du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ à celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal. Les deux diffractogrammes montrent un profil comparable indiquant que la structure obtenue par DRX sur monocristal est *a priori* représentative de l'échantillon.

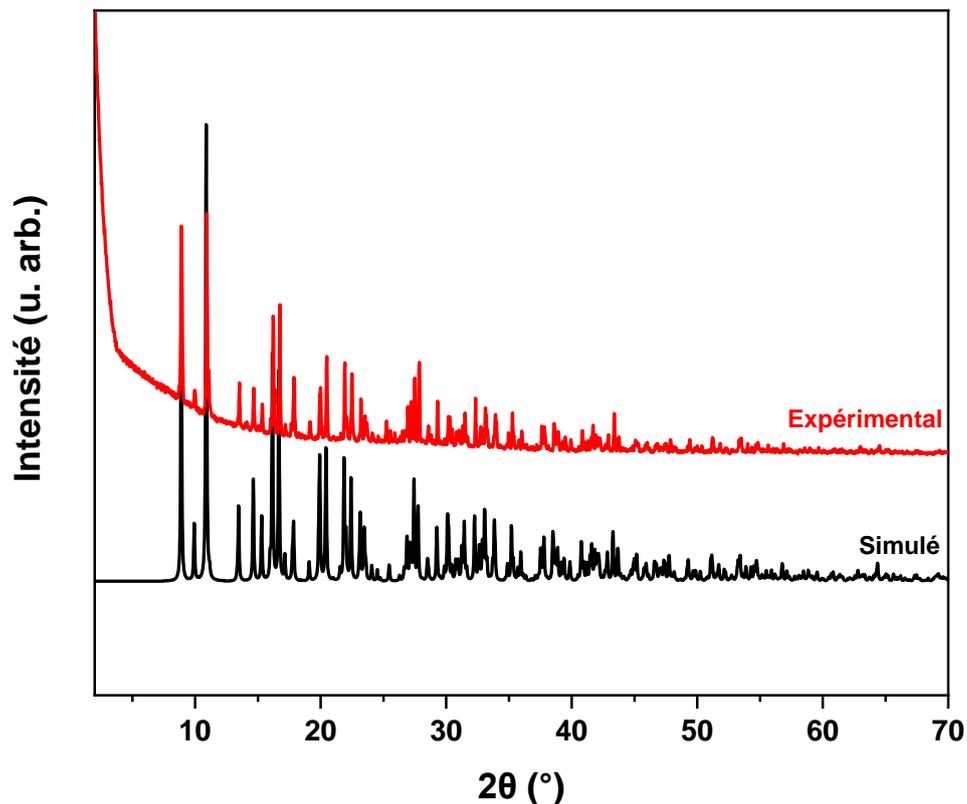


Figure 19 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme sur poudre du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ (en rouge).

3°. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage

Les valeurs expérimentales des pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote et les valeurs calculées à partir de la formule du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ sont rassemblées dans le tableau 7. Ces valeurs sont en bon accord ce qui signifie que le composé obtenu est pur, confirmant les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

Tableau 7 : analyses élémentaires du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
$[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_{12}\text{Cl}_6\text{Dy}_1$	Valeur calculée	33,94	2,83	22,63
		Valeur expérimentale	33,69	3,01	22,38

L'image en composition présentée sur la figure 20 montre que le composé semble homogène puisqu'il est possible de voir une uniformité de ton de gris. Cependant, les différentes analyses

EDX réalisées sur le composé révèlent des ratios Dy/Cl variables. En effet, bien que ce ratio soit de 1 pour 7 dans la majorité des cas (voir par exemple les zones notées selected area 1 et selected area 2 sur la figure 20b), il peut être de 1 pour 5 dans d'autres cas (voir la zone notée selected area 3 sur la figure 20b). Le fait que ce ratio ne soit pas de 1 pour 6 comme attendu pourrait provenir d'un problème d'étalonnage. Dans de très rares zones, il est possible de voir que ce rapport peut être de 1 pour 1,5 et dans ce cas, une forte présence d'oxygène est à noter (voir la zone notée EDS spot 1 sur la figure 20b). Cette différence pourrait s'expliquer par une hydrolyse partielle du composé.^{13,14}

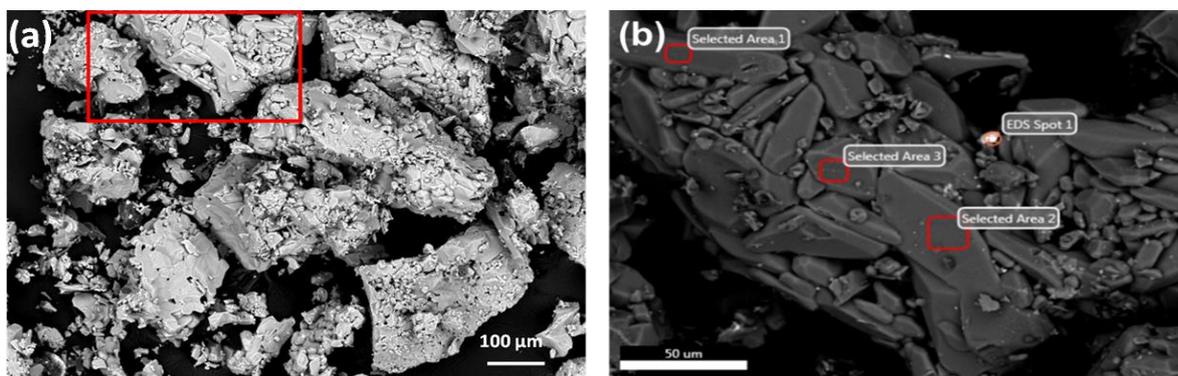


Figure 20 : (a) image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ et (b) agrandissement de la zone encadré en rouge et sur laquelle les analyses EDX ont été réalisées.

4°. Analyses thermiques

Les courbes de décomposition thermique et des flux de chaleur qui y sont associés pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ sont représentées sur la figure 21. Elles mettent en évidence que le composé subit une première perte vers 100 °C. Le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ subit ensuite trois pertes de masse successives entre 300 °C et 600 °C. A 600 °C, le composé est complètement décomposé et il a été identifié par DRX sur poudre que le résidu issu de la calcination correspondait à l'oxyde Dy_2O_3 . Le pourcentage de perte de masse totale déterminé expérimentalement (76,36 %) est en accord avec celui calculé (75,03 %) à partir de la formule du composé indiquant que l'ensemble du composé correspond à la formule cristallographique.

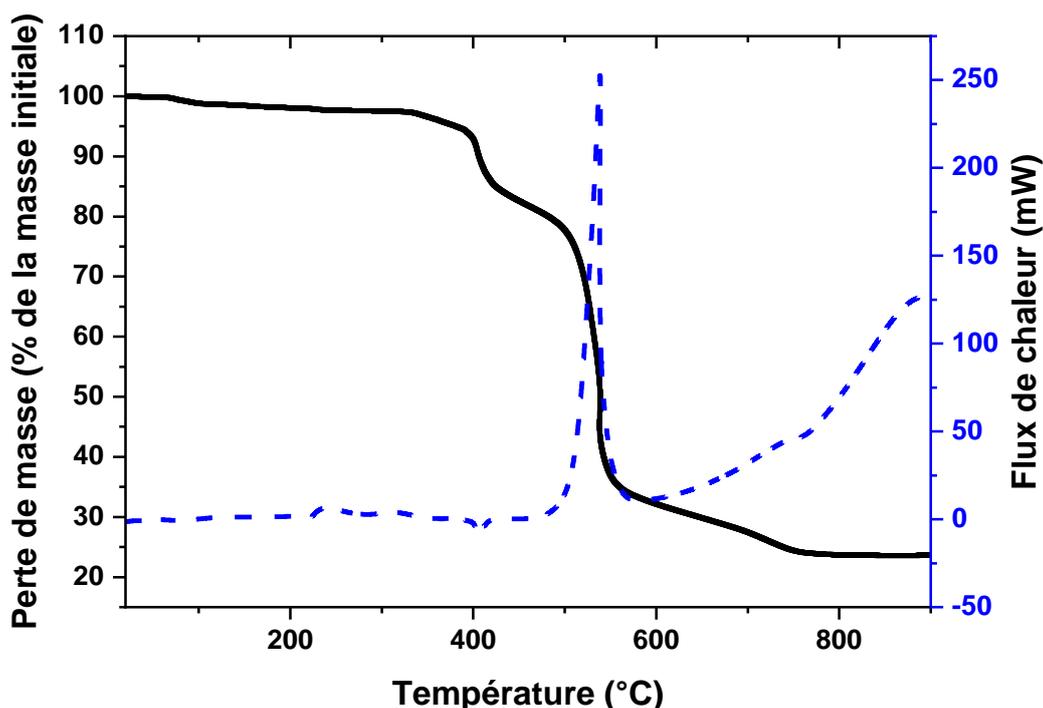


Figure 21 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ est présenté sur la figure 22. Le spectre infrarouge du ligand $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ y est également reporté pour comparaison. Sur ce spectre trois zones sont particulièrement intéressantes : la première, qui se situe entre 2900 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , révèle la présence du cation imidazolium $[\text{BiIm}]^+$ de par la présence de vibrations d'élongation d'intensité moyenne caractéristiques des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques. La seconde partie, qui se situe entre 2260 cm^{-1} et 2250 cm^{-1} , permet de mettre en évidence la présence des fonctions nitriles de par la bande de vibration de très faible intensité à 2252 cm^{-1} qui est un peu déplacée par rapport au ligand seul. La dernière zone, qui se situe entre 3500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , montre la présence de plusieurs bandes qui pourrait traduire la présence de groupement OH. Cette observation pourrait également indiquer une hydrolyse partielle du composé.

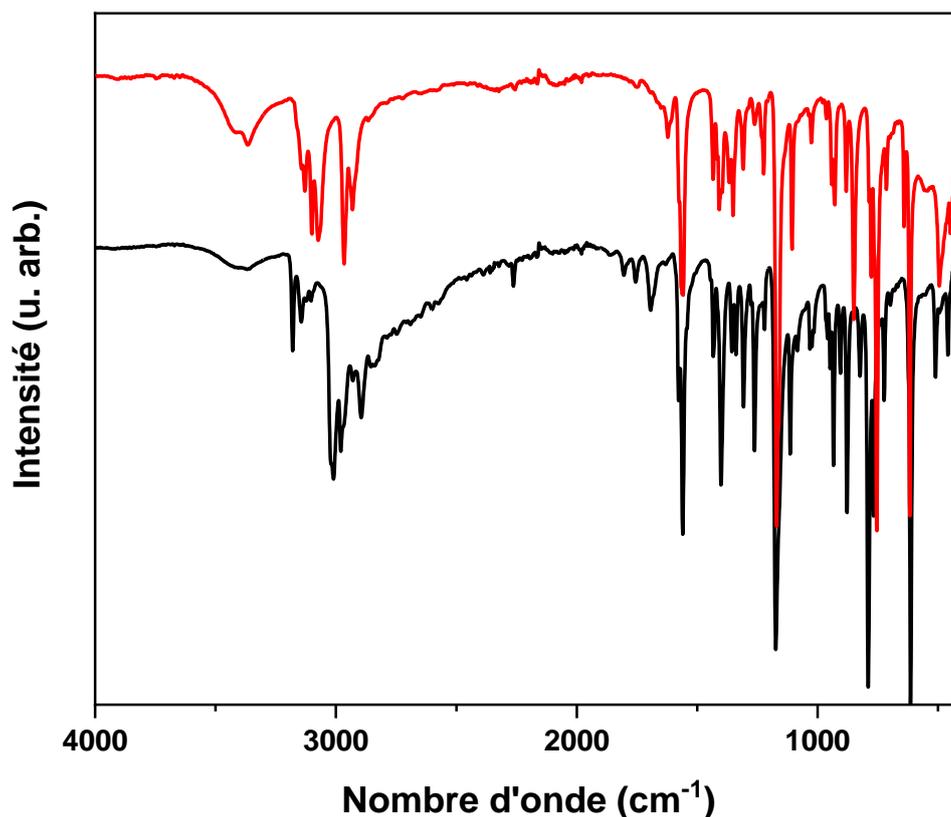


Figure 22 : spectres FT-IR du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ (en rouge) et du sel d'imidazolium $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ (en noir).

6°. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible et mesure de luminescence

Etant donné que les ions lanthanides peuvent présenter des propriétés optiques intéressantes,³⁸⁻⁴¹ nous avons souhaité étudier cette possibilité pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$. Pour cela, nous avons dans un premier temps étudié les propriétés d'absorption du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$. Le spectre UV-Visible qui a été enregistré pour ce composé est représenté sur la figure 23. Le spectre UV-Visible du sel d'imidazolium $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ y est également reporté pour comparaison. Sur le spectre du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$, nous observons une première bande à 250 nm qui est caractéristique des transitions $\pi-\pi^*$ du cycle imidazolium.^{42,43} Nous observons également dix bandes d'absorption qui correspondent aux transitions énergétiques de l'ion Dy^{3+} de son état fondamental ${}^6\text{H}_{15/2}$ vers ses états excités de plus haute énergie. L'identification de ces bandes et leurs attributions aux transitions électroniques sont données dans le tableau 8.^{12-14,16,38,44,45}

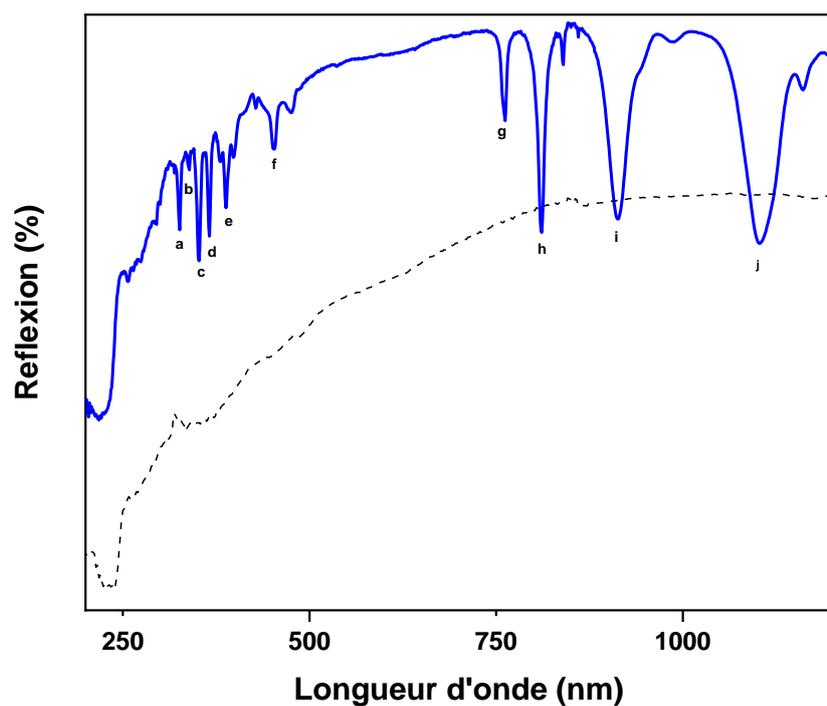


Figure 23 : spectre UV-Visible du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ (en bleu) et du sel d'imidazolium $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ (en pointillés noirs).

Tableau 8 : identification et attribution des transitions électroniques du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

Bande	Longueur d'onde (nm)	Transition électronique
a	326	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{15/2}$
b	352	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$
c	366	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$
d	388	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$
e	444	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$
f	471	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$
g	762	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$
h	812	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$
i	914	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$
j	1108	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2} + {}^6\text{H}_{7/2}$

Dans un deuxième temps, des mesures de photoluminescence (PLE) ont été réalisées en collaboration avec Mathieu Gallart (IPCMS) sur le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$. Les spectres d'excitation et d'émission qui ont été obtenus sont représentés sur la figure 24.

Le spectre d'émission a été enregistré en deux fois car lors de la première mesure, l'intensité du pic situé à 575 nm (noté i sur la figure 23) masquait les autres pics. Il a donc été nécessaire de faire une seconde mesure en décalant la gamme de longueur d'onde sur laquelle la mesure a été faite afin de s'assurer de la présence des pics notés m, n et s. Pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, on observe ainsi quatre bandes qui correspondent aux transitions énergétiques entre l'état excité de cet ion $^4\text{F}_{9/2}$ et les états de plus basse énergie $^6\text{H}_j$ avec $13/2 > j > 7/2$ de ce même ion (voir figure 23).^{14,45,46}

Pour une longueur d'onde d'émission de 753 nm, on observe sur le spectre d'excitation du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ six bandes qui correspondent à des transitions énergétiques entre l'état fondamental $^6\text{H}_{15/2}$ de l'ion Dy^{3+} et des états excités de ce même ion (figure 23). Il est intéressant de noter qu'il est possible de retrouver ces bandes sur le spectre UV-Visible du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ (voir figure 22 et tableau 8).^{14,16,45,47}

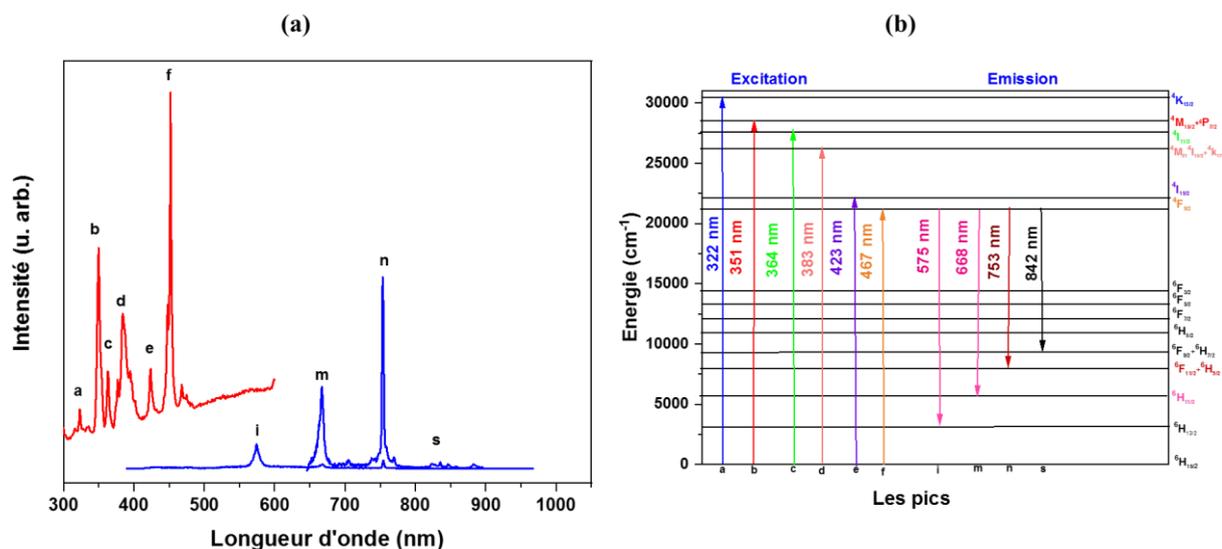


Figure 24 : (a) spectre d'excitation (en rouge) et d'émission (en bleu) du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ et (b) nature des transitions énergétiques associées.

7°. Etude des propriétés magnétiques

L'ensemble des mesures magnétiques ont été réalisées en gélule contenant l'échantillon $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ sous forme polycristalline et bloqué dans l'eicosane.

a. Mesures en champ statique

Le comportement magnétique du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ est représenté sous la forme d'une variation de la susceptibilité magnétique χ et du produit χT en fonction de la température sur la figure 25. A 300 K, le produit χT est égal à $12,70 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle attendue pour un ion Dy^{3+} ($14,17 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ avec $g = 4/3$)^{14,16,48,49} Le produit χT varie peu jusqu'à 50 K puis diminue rapidement pour atteindre une valeur de $5,91 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 2 K. Cette diminution provient à la fois de la dépopulation thermique des sous-niveaux excités M_j et d'une forte anisotropie magnétique.¹⁶

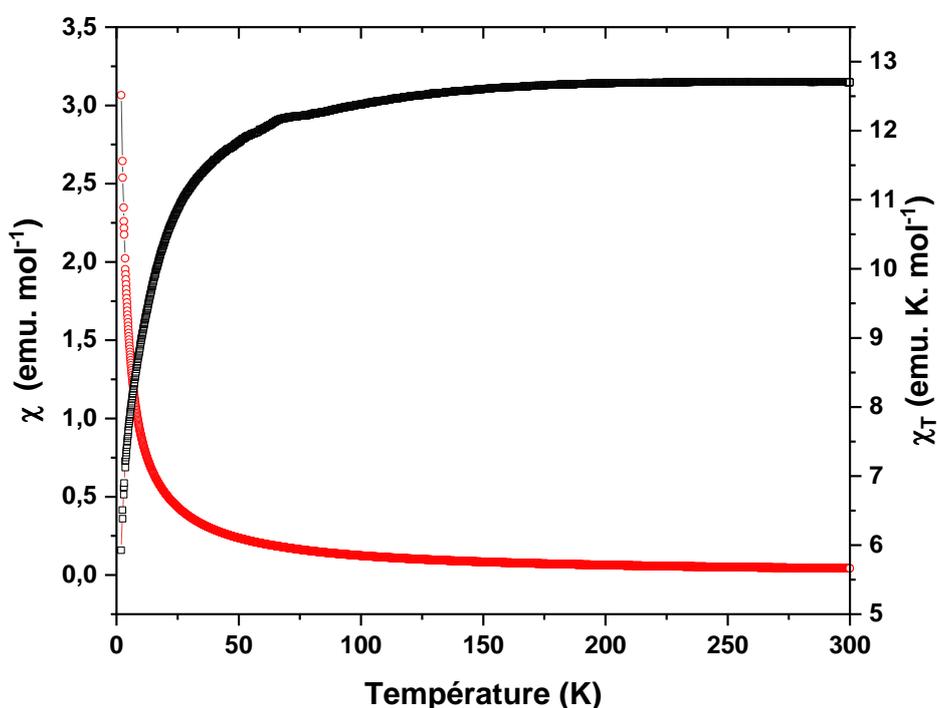


Figure 25 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (cercles rouges) et du produit χT (carrés noirs) en fonction de la température pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

b. Mesures dynamiques

Puisque l'ion Dy^{3+} est connu pour présenter des propriétés de relaxation lente de l'aimantation, la possibilité d'un tel comportement au sein du composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ a été analysée. Cette étude, réalisée par Guillaume Rogez (IPCMS), a tout d'abord nécessité une optimisation du champ à imposer afin de réduire au maximum la relaxation de l'aimantation par effet tunnel. Il est possible de voir sur la figure 26a l'existence d'au moins deux modes de relaxation. Un

premier est ainsi visible à haute fréquence pour les mesures en champ nul et un second à basse fréquence qui est de plus en plus marqué avec l'augmentation du champ dc .

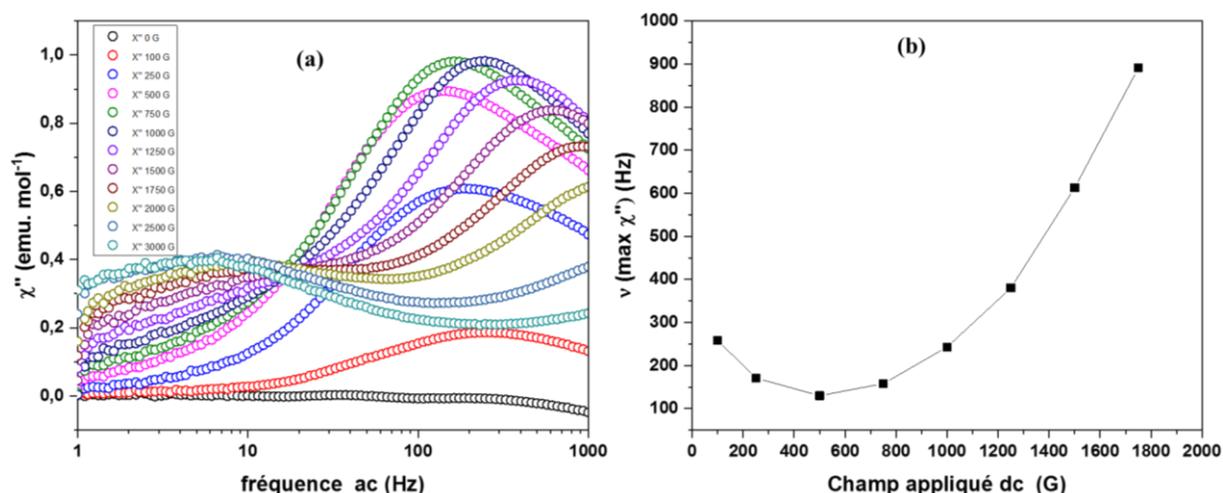


Figure 26 : (a) variation de la partie imaginaire de la susceptibilité magnétique χ'' sous un champ ac de 2 Oe à différents champs dc à 1,8 K et (b) fréquence du maximum de χ'' en fonction du champ dc appliqué à 1,8 K.

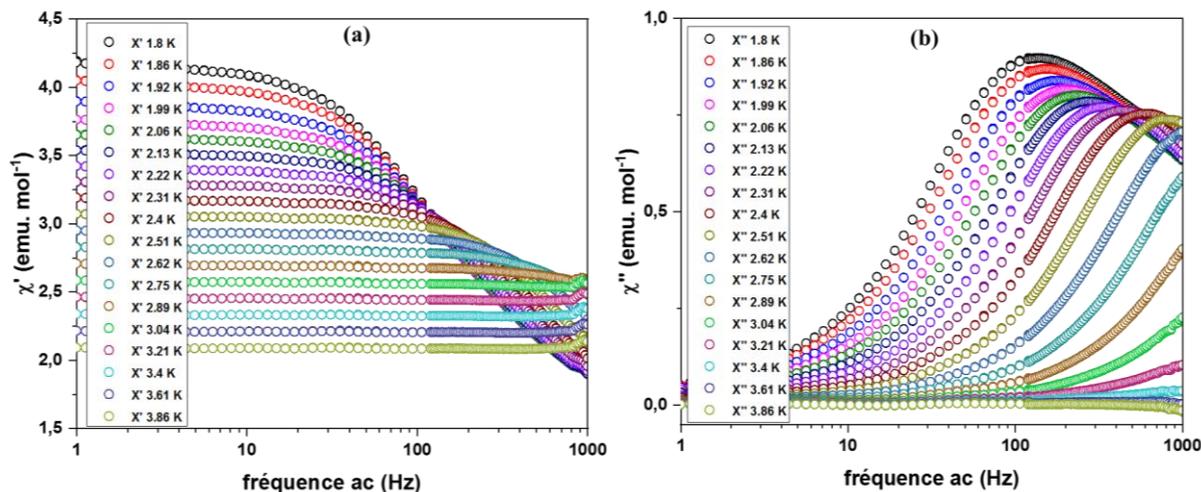


Figure 27 : Variation de la partie réelle de la susceptibilité magnétique χ' (à gauche) et de la partie imaginaire χ'' (à droite) en fonction de la fréquence sous un champ ac optimisé de 500 Oe sur une gamme de température allant de 1,8 K à 3,86 K pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$.

Suivant cette optimisation, les mesures de susceptibilité ac ont été réalisées en fonction de la fréquence du champ ac sur une gamme de température allant de 1,8 K à 3,86 K sous un champ

dc optimisé de 500 Oe (figure 26b). Les résultats obtenus pour la composante réelle χ' et imaginaire χ'' pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ sont présentés sur la figure 27.

La figure 28 montre la courbe Cole-Cole correspondante. Il apparaît clairement sur cette courbe que la distribution du temps de relaxation pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ n'est pas symétrique. Comme le montre la figure 29, il n'est donc pas possible d'appliquer un modèle Debye généralisé pour ajuster correctement les données ac . Cette asymétrie pourrait provenir de l'existence de différents modes de relaxations très proche et non séparables les uns des autres ou à une certaine distribution structurale. Par conséquent, les temps de relaxation au maximum de la distribution ont été extraits à partir des maxima de la courbe $\chi'' = f(\nu)$ (tableau 9). Les valeurs de τ obtenues sont en accord avec celles rencontrées dans d'autres composés SMM.⁵⁰

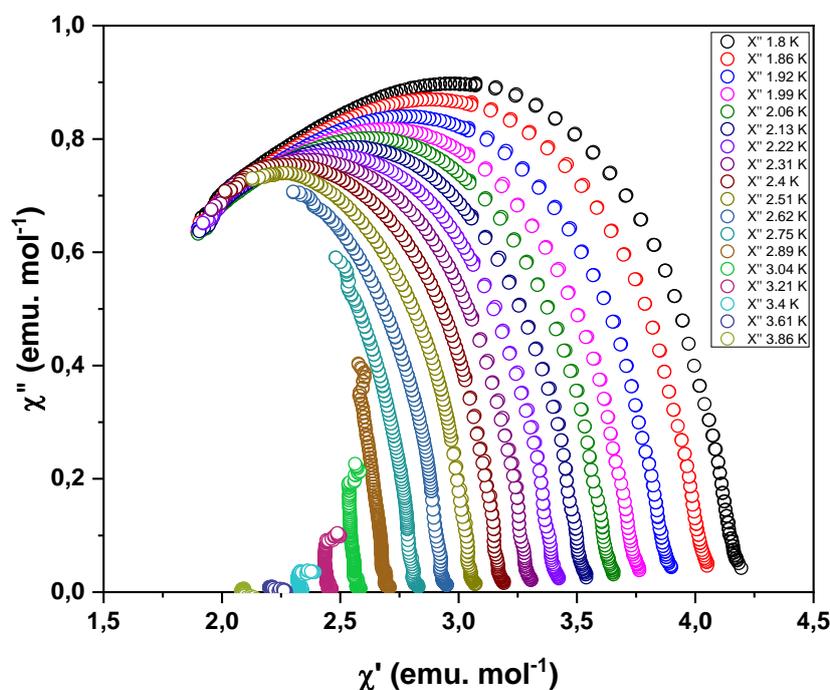


Figure 28 : courbe Cole-Cole pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ sous un champ dc statique de 500 Oe, avec un champ ac de 2 Oe pour $10 \text{ Hz} < \nu < 120 \text{ Hz}$ et 10 Oe for $120 \text{ Hz} < \nu < 1000 \text{ Hz}$ et une gamme de température allant de 1,8 K à 3,86 K.

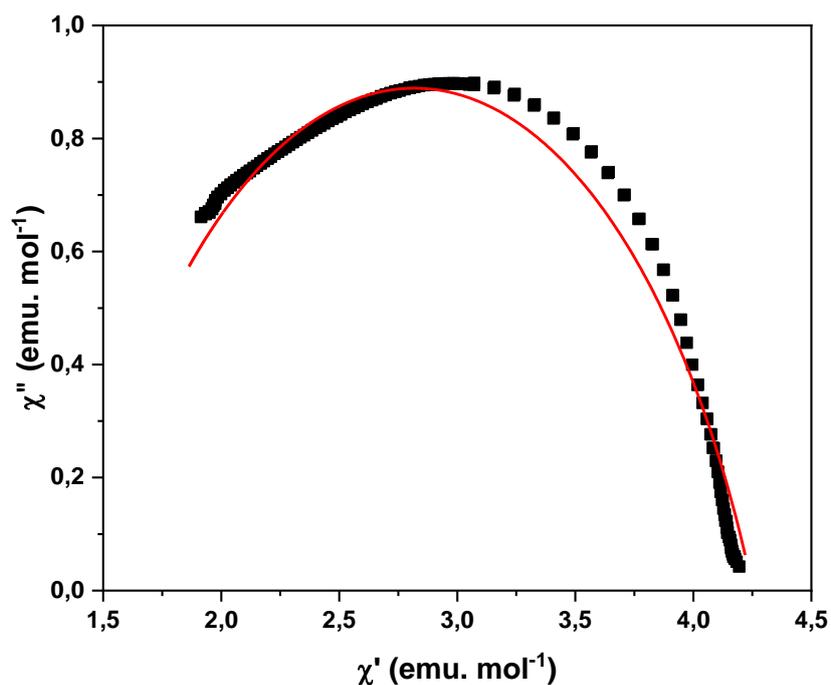


Figure 29 : courbe Cole-Cole pour le composé $[\text{BiIm}]_3[\text{DyCl}_6]$ à 1,8 K sous un champ dc statique de 500 Oe, avec un champ *ac* de 2 Oe pour $10 \text{ Hz} < \nu < 120 \text{ Hz}$ et 10 Oe pour $120 \text{ Hz} < \nu < 1000 \text{ Hz}$. La ligne représente le meilleur ajustement en considérant un modèle de Debye généralisé.

Tableau 9 : valeurs de τ pour chacune des températures comprises entre 1,8 K et 2,51 K.

T (K)	τ (ms)
1,80	7,357
1,86	6,318
1,92	5,591
1,99	4,946
2,06	4,316
2,13	3,635
2,22	2,842
2,31	2,365
2,40	1,684
2,51	1,314

La courbe de temps de relaxation s'ajuste bien avec un processus de relaxation de type Raman suivant la loi $\tau^{-1} = C \times T^n$, menant à des valeurs de $C = 8,9(6)$ et $n = 4,6(1)$. Bien que la valeur de n pour des ions Kramers devrait être égale à 9, celle-ci peut diminuer jusque 4.⁵⁰

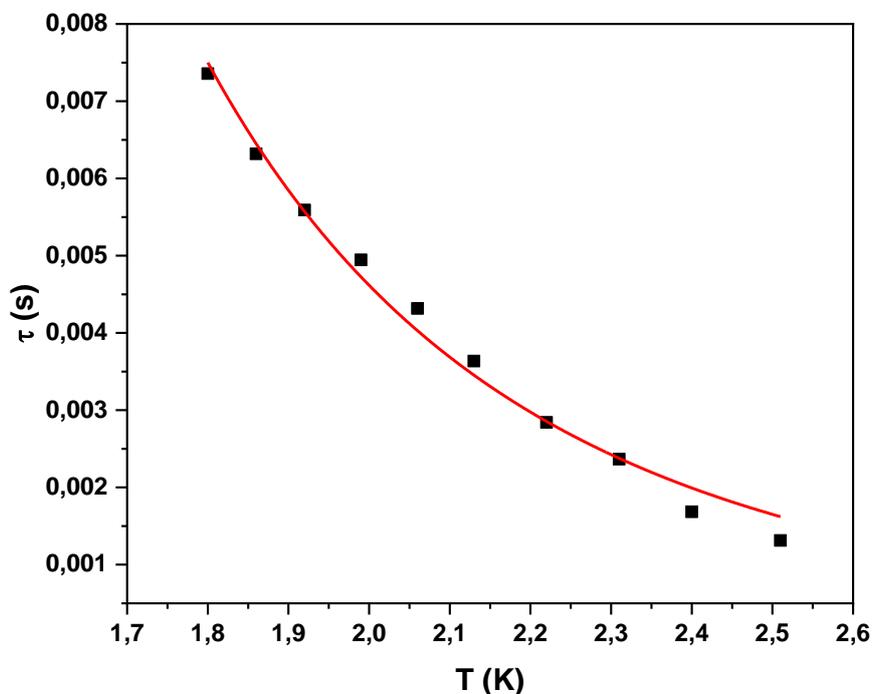


Figure 30 : temps de relaxation en fonction de la température. Les points expérimentaux sont indiqués par les points noirs et le meilleur résultat de l'ajustement est représenté par la ligne rouge.

V. Synthèse et caractérisation du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$

1°. Synthèse

Le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ a été synthétisé de la même façon que le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ excepté que le ligand $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ est remplacé par le ligand $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$. Le composé est obtenu avec un rendement de l'ordre de 67 %. La synthèse détaillée du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est rapportée dans les annexes (cf. annexe III).

2°. Caractérisation par diffraction de rayons X

La structure cristallographique du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ a pu être résolue par diffraction de rayons X sur monocristal. Tout comme son homologue $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$, le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pbca$. Les données cristallographiques relatives à cette structure sont rassemblées dans le tableau 11.

L'unité asymétrique du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est représentée sur la figure 31. Elle est constituée de deux entités cationiques imidazolium $[\text{MonoIm}]^+$ indépendantes et d'une entité anionique $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. L'entité $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ présente une géométrie tétraédrique légèrement distordue. En effet, les distances Co-Cl sont comprises entre 2,2575(11) Å et 2,3084(11) Å avec une valeur moyenne de 2,2798 Å et les angles Cl-Co-Cl ont des valeurs qui varient entre 107,68(4)° et 112,80(4)°. Ces valeurs sont comparables à celles observées d'une part dans le composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ et d'autre part à celles observées dans des composés comportant l'entité $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.^{18-22,24} La distance minimale entre les centres métalliques Co-Co des entités $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ est de l'ordre de 7,93 Å.

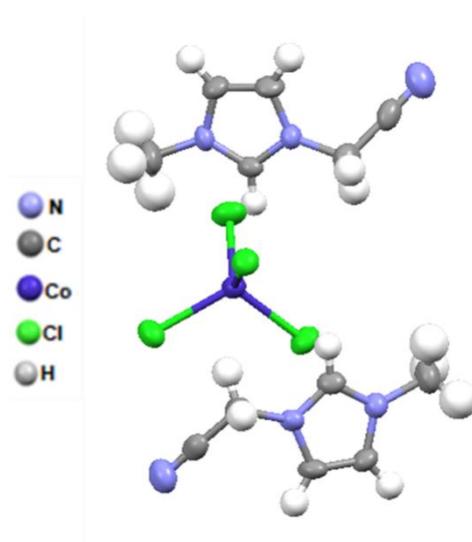


Figure 31 : représentation en mode ellipsoïde de l'unité asymétrique du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

Tableau 10 : données cristallographiques du composé [MonoIm]₂[CoCl₄].

Composé	[MonoIm] ₂ [CoCl ₄]
Formule	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ Cl ₄ Co ₁
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	444,93
Couleur du cristal	bleu
Taille du cristal	0,50*0,18*0,14 mm ³
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca
Paramètres de maille	
a (Å)	7,6945(8)
b (Å)	14,3298(10)
c (Å)	34,551(12)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V(Å ³)	3809,6(6)
Z	8
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,552
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	1,391
F(000)	1800
Raies indexées	-8 < h < 8 -15 < k < 15 -37 < l < 37
Réflexions collectées	39567
Réflexions indépendantes (R _{int})	2587 (0,2381)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	1575
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0358 ; wR2 = 0,0565
Indices R finals [<i>all data</i>]	R1 = 0,0952 ; wR2 = 0,0646
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,334, 0,321

Les entités anioniques $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sont alignés le long de l'axe b et sont séparées les unes des autres par une bicouche d'entités cationiques $[\text{MonoIm}]^+$ (figure 32). Dans ces bicouches, il est possible d'observer que les entités cationiques adoptent une conformation faisant en sorte que les bras comportant les fonctions nitriles CN se trouvent du même côté. La cohésion de l'ensemble de la structure est assurée par un ensemble de liaisons hydrogènes impliquant les anions chlorures et les groupements CH_3 ou les hydrogènes centraux des cations $[\text{MonoIm}]^+$.

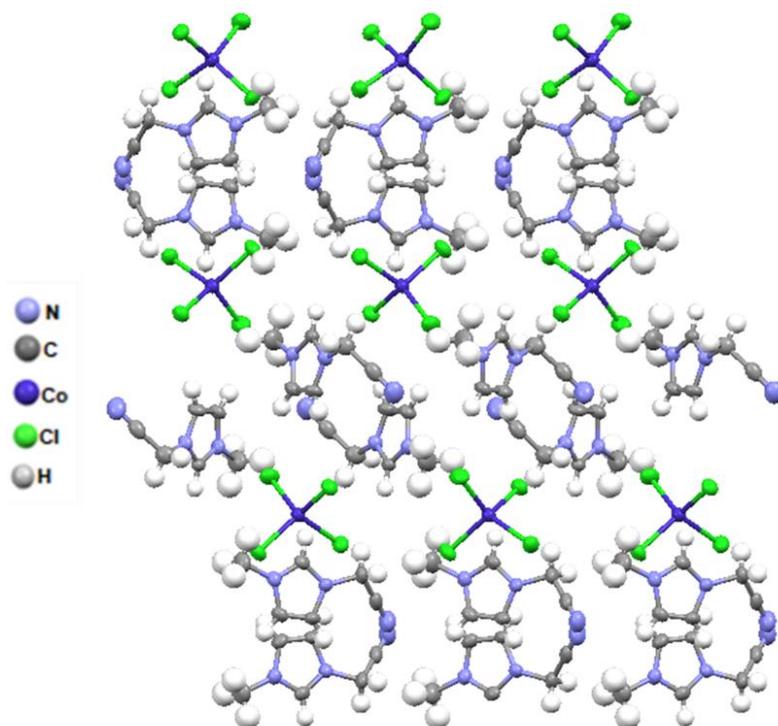


Figure 32 : représentation de l'empilement suivant l'axe a dans le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

La figure 33 permet de comparer le diffractogramme obtenu par DRX sur poudre à celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal pour le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$. Les deux diffractogrammes montrent un profil comparable, ce qui indique que la structure obtenue par DRX sur monocristal est représentative de l'échantillon et qu'il n'y a pas *a priori* d'impureté cristalline dans cet échantillon.

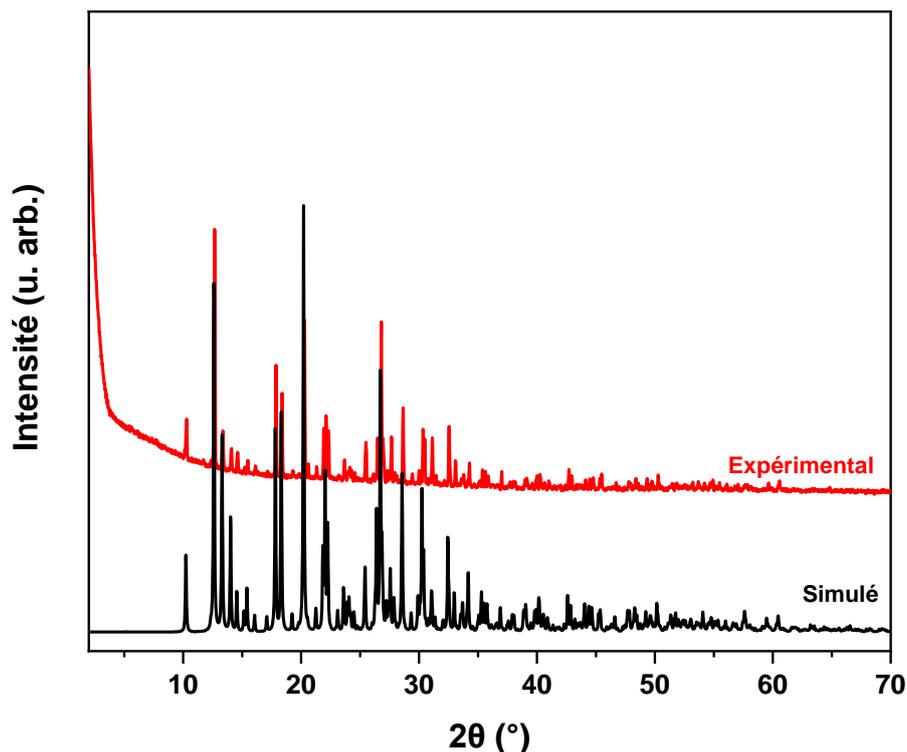


Figure 33 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme sur poudre du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ (en rouge).

3°. Analyses élémentaires et microscopie électronique à balayage

Les résultats de l'analyse élémentaire réalisée sur le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ pour les éléments C, H et N sont présentés dans le tableau 11. Ces résultats montrent une bonne adéquation entre les valeurs attendues et les valeurs déterminées expérimentalement confirmant la pureté du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

Tableau 11 : analyses élémentaires du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
$[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Co}_1$	Valeur calculée	32,36	3,60	18,88
		Valeur expérimentale	32,20	3,76	18,67

Afin de vérifier l'homogénéité et la composition du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$, une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée. L'image en composition obtenue pour ce composé est présentée sur la figure 34. Celle-ci présente une grande uniformité de ton de

gris ce qui signifie que le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est homogène. De plus, le résultat de la quantification par analyse EDX montre la présence de cobalt et de chlore avec un ratio Co/Cl de 1 pour 4 comme attendu pour ce composé. Ces résultats sont cohérents avec ce qui a été déterminé lors de l'étude cristallographique.

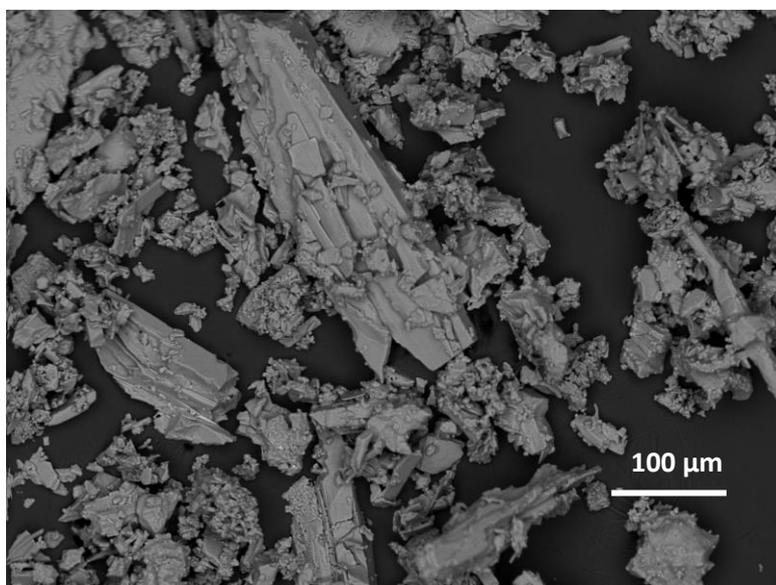


Figure 34 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

4°. Analyses thermiques

L'évolution lors du chauffage sous air du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est représentée sur la figure 35. La courbe ATG montre que le composé est stable jusqu'aux environs de 290 °C où il subit une première décomposition. Le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ subit ensuite deux autres pertes de masse et au-delà de 600 °C, le composé est complètement décomposé. Il ne subsiste alors que de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 comme identifié par diffraction de rayons X sur poudre. Le pourcentage de perte de masse totale observée correspond à celui calculé à partir de la formule du composé (calculé : 81,97 %, observé : 84,58 %).

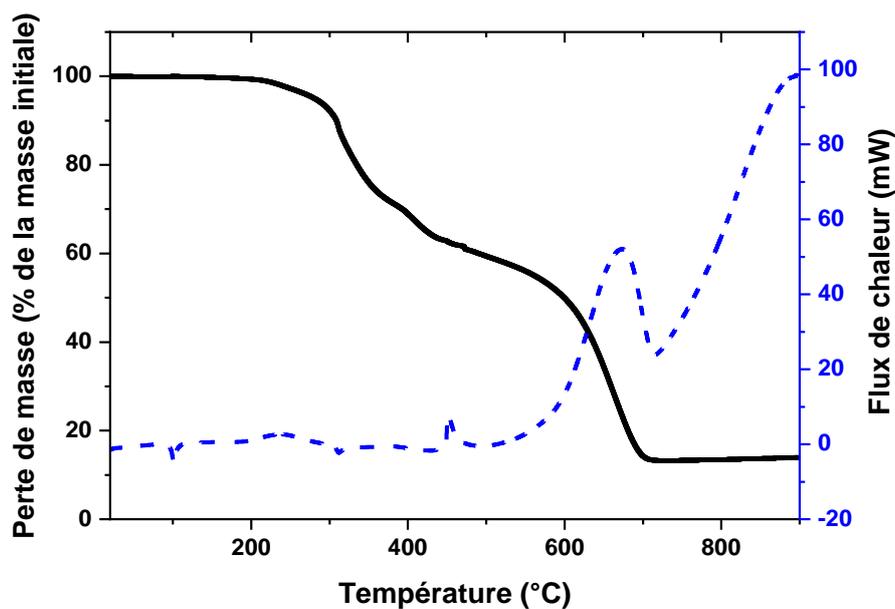


Figure 35 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre FT-IR du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est représenté sur la figure 36. Le spectre FT-IR du composé $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$ y est également reporté pour comparaison.

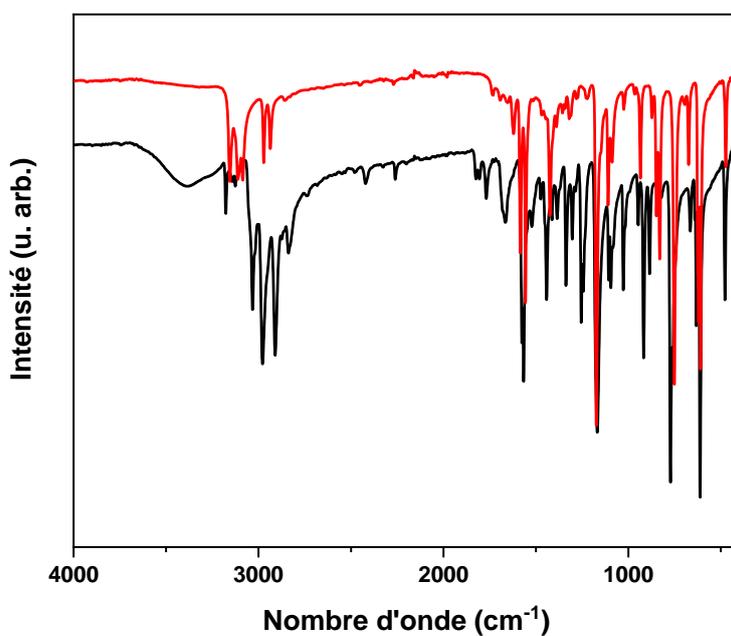


Figure 36 : spectres FT-IR du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ en rouge et du ligand $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$ en noir.

Il est possible sur ce spectre de constater la présence du cation $[\text{MonoIm}]^+$ *via* les bandes d'intensité moyenne entre 3000 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} caractéristiques des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques. Il est également possible d'observer la présence d'une très faible bande vers 2268 cm^{-1} caractéristique de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$.

6°. Etude des propriétés magnétiques

La figure 37 montre le comportement magnétique du composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ sous la forme du produit de la susceptibilité magnétique par la température χT en fonction de la température. A 300 K, le produit χT est égale à $2,95\text{ emu.K.mol}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue pour un ion Co^{2+} situé dans un environnement tétraédrique dans son état haut spin.^{10,25,26} Cette valeur décroît légèrement jusqu'à 50 K puis plus rapidement pour atteindre une valeur de $0,03\text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 2 K. Comme dans le cas du composé $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$, cette décroissance du produit χT à basse température s'explique par une combinaison d'interaction intermoléculaires antiferromagnétiques et d'anisotropie magnétique.

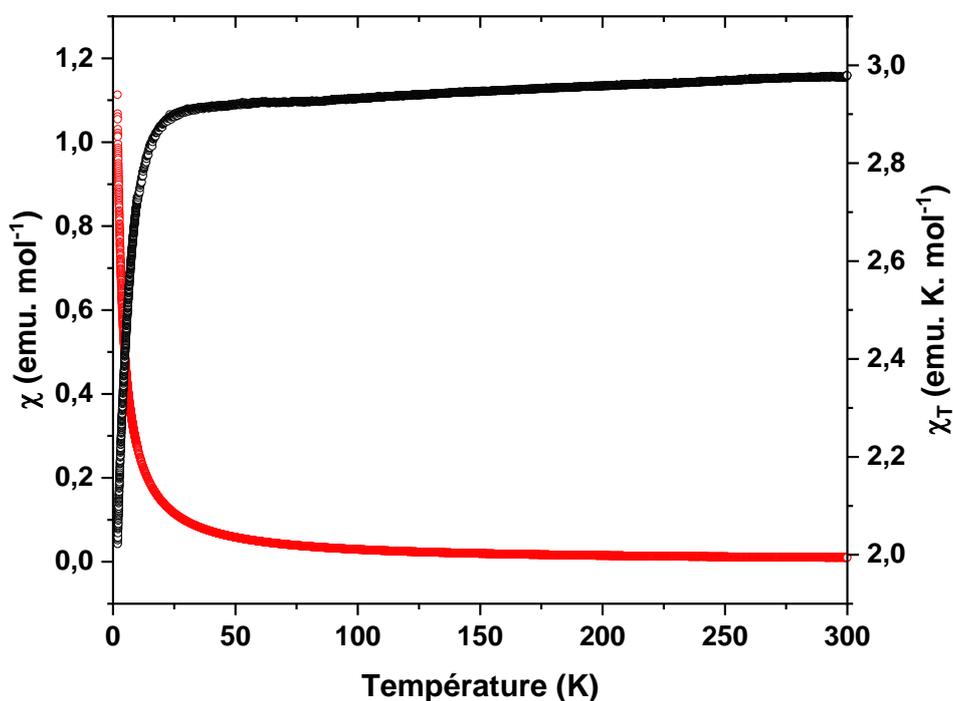


Figure 37 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (ronds en rouge) et du produit χT (ronds en noir) en fonction de la température pour le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

La courbe d'aimantation en fonction du champ réalisée à 1,8 K pour le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est représentée sur la figure 38. La courbe de forme sigmoïdale ne montre pas d'hystérèse. A 7 T, la valeur de l'aimantation pour le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ est de $3,3 \mu_B$. Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur attendue à saturation pour un ion Co^{2+} .

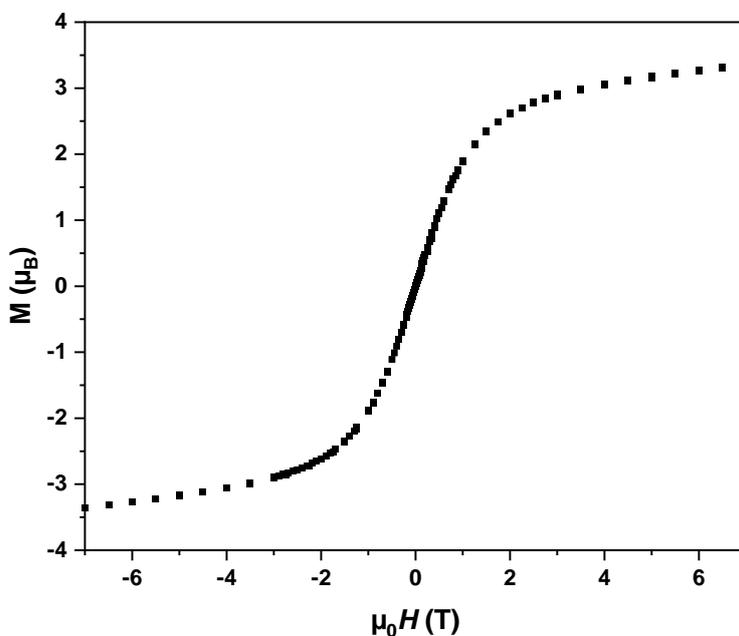


Figure 38 : courbe d'aimantation en fonction du champ à 1,8 K pour le composé $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$.

VI. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse de quatre nouveaux composés obtenus par réaction solvothermale en faisant réagir dans de l'acétonitrile le sel d'imidazolium possédant deux groupements nitriles $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ ou le sel d'imidazolium possédant une fonction nitrile $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$ avec CoCl_2 , FeCl_2 et DyCl_3 . Les composés résultants ont été caractérisés par différents techniques. Il a été possible en particulier de déterminer la structure de ces composés par diffraction de rayons X sur monocristal. Ces dernières montrent que les composés sont formés d'entités tétraédriques individuelles de type $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ou $[\text{FeCl}_4]^-$ ou bien d'entités octaédriques individuelles de type $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ et de ligands imidazolium $[\text{BiIm}]^+$ ou $[\text{MonoIm}]^+$. Les propriétés physiques de ces composés ont également été étudiées. Du point de vue des propriétés magnétiques, les composés $[\text{MonoIm}]_2[\text{CoCl}_4]$, $[\text{BiIm}]_2[\text{CoCl}_4]$ et $[\text{BiIm}][\text{FeCl}_4]$ montrent des comportements caractéristiques d'ions isolés dans un état haut spin

et non susceptibles de transiter en raison de leur géométrie de coordination. Les comportements observés indiquent des interactions magnétiques, *a priori*, de type dipolaires entre centres magnétiques. De plus, la modélisation de ces comportements magnétiques est envisagée.

Les mesures magnétiques du composé [BiIm]₃[DyCl₆] montrent que celui-ci présente un phénomène de relaxation lente de l'aimantation entre 1,8 K et 3,6 K. Une étude approfondie de ces propriétés montre que le processus de relaxation est dominé par un mécanisme Raman. Les mesures de photoluminescence ont également été réalisées sur ce même composé et les résultats nous ont permis de mettre en évidence que la luminescence provenait de transitions entre niveaux énergétiques de l'ion Dy³⁺.

Malgré les différentes conditions utilisées il n'a pas été possible jusqu'ici d'obtenir des composés où les ions Fe^{2+/3+}, Co²⁺ et Dy³⁺ se trouvent coordonnés aux fonctions nitriles des cations imidazolium. Pour tenter d'y parvenir, nous avons envisagé l'utilisation de sels de métaux associés avec de l'hexafluoroacetylacétonate en introduisant M(hfac)_x avec M = Fe²⁺, Co²⁺. En effet, ces anions possèdent des atomes de fluors attracteurs qui vont renforcer l'acidité (de Lewis) de l'ion métallique ce qui devrait faciliter ensuite la coordination des groupements nitriles aux centres métalliques. Cette méthode s'est révélée efficace pour la synthèse de composés obtenus à partir d'un ligand organique possédant quatre groupements nitrile et d'ions Cu²⁺, Co²⁺ et Mn²⁺.⁵¹

Références :

- (1) Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. Potential Applications of Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (23–24), 3042–3066. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.05.019>.
- (2) Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Metal–Organic Frameworks Derived from Imidazolium Dicarboxylates and Group I and II Salts. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (16), 6331–6337. <https://doi.org/10.1021/ic060297n>.
- (3) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444–1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (4) Férey, G. Building Units Design and Scale Chemistry. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152* (1), 37–48. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8667>.

- (5) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
- (6) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.* **2003**, No. 14, 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>.
- (7) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73* (1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
- (8) Jin, K.; Huang, X.; Pang, L.; Li, J.; Appel, A.; Wherland, S. [Cu(i)(Bpp)]BF₄: The First Extended Coordination Network Prepared Solvothermally in an Ionic Liquid Solvent. *Chem. Commun.* **2002**, No. 23, 2872–2873. <https://doi.org/10.1039/b209937n>.
- (9) Farger, P.; Leuvrey, C.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Rocha, J.; Ananias, D.; Rabu, P.; Delahaye, E. Magnetic and Luminescent Coordination Networks Based on Imidazolium Salts and Lanthanides for Sensitive Ratiometric Thermometry. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9* (1), 2775–2787. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.259>.
- (10) Farger, P.; Guillot, R.; Leroux, F.; Parizel, N.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Delahaye, E.; Rabu, P. Imidazolium Dicarboxylate Based Metal-Organic Frameworks Obtained by Solvo-Ionothermal Reaction: Imidazolium Dicarboxylate Based Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (32), 5342–5350. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500825>.
- (11) Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Ionic Solid-State Dimers and Polymers Derived from Imidazolium Dicarboxylic Acids. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12* (15), 4014–4020. <https://doi.org/10.1002/chem.200500944>.
- (12) Farger, P. Synthèse Inothermale de Réseaux Hybrides Multiferroïques. thesis, Strasbourg, 2016.
- (13) Han, Y.; Lin, C.; Meng, Q.; Dai, F.; Sykes, A. G.; Berry, M. T.; May, P. S. (BMI)₃LnCl₆ Crystals as Models for the Coordination Environment of LnCl₃ (Ln = Sm, Eu, Dy, Er, Yb) in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic-Liquid Solution. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (11), 5494–5501. <https://doi.org/10.1021/ic500101x>.
- (14) Alvarez-Vicente, J.; Dandil, S.; Banerjee, D.; Gunaratne, H. Q. N.; Gray, S.; Felton, S.; Srinivasan, G.; Kaczmarek, A. M.; Van Deun, R.; Nockemann, P. Easily Accessible Rare-Earth-Containing Phosphonium Room-Temperature Ionic Liquids: EXAFS, Luminescence, and Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (23), 5301–5311. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03870>.

- (15) Hines, C. C.; Cordes, D. B.; Griffin, S. T.; Watts, S. I.; Cocalia, V. A.; Rogers, R. D. Flexible Coordination Environments of Lanthanide Complexes Grown from Chloride-Based Ionic Liquids. *New J. Chem.* **2008**, 32 (5), 872. <https://doi.org/10.1039/b800045j>.
- (16) Yao, B.; Gu, B.; Su, M.; Li, G.; Ma, Y.; Li, L.; Wang, Q.; Cheng, P.; Zhang, X. Single-Molecule Magnet Behavior in a Mononuclear Dysprosium(III) Complex with 1-Methylimidazole. *RSC Adv.* **2017**, 7 (5), 2766–2772. <https://doi.org/10.1039/C6RA25038F>.
- (17) Mandal; Biswas; Yamashita. Magnetic Behavior of Luminescent Dinuclear Dysprosium and Terbium Complexes Derived from Phenoxyacetic Acid and 2,2'-Bipyridine. *Magnetochemistry* **2019**, 5 (4), 56. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry5040056>.
- (18) Diop, M. B.; Diop, L.; Maris, T. Crystal Structure of Bis(2-Methyl-1 H -Imidazol-3-Ium) Tetrachloridocobaltate(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2015**, 71 (9), 1064–1066. <https://doi.org/10.1107/S2056989015014127>.
- (19) Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Welton, T. Hydrogen-Bond Acceptor Abilities of Tetrachlorometalate(II) Complexes in Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, No. 17, 2639. <https://doi.org/10.1039/dt9930002639>.
- (20) Zhang, H.; Fang, L.; Yuan, R. Bis(Imidazolium) Tetrachlorocobaltate(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, 61 (4), m677–m678. <https://doi.org/10.1107/S1600536805007452>.
- (21) Amamou, W.; Chniba-Boudjada, N.; Zouari, F. Crystal Structure, Vibrational and Magnetic Properties of the Monohydrated Cobalt (II) Complex with 1-(4-Nitrophenyl)-1H-Imidazolium Cation, (C₉H₈N₃O₂)₂CoCl₄·H₂O. *J. Mol. Struct.* **2017**, 1127, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.111>.
- (22) Vassilyeva, O. Yu.; Buvaylo, E. A.; Kokozay, V. N.; Skelton, B. W.; Rajnák, C.; Titiš, J.; Boča, R. Long Magnetic Relaxation Time of Tetracoordinate Co²⁺ in Imidazo[1,5- a]Pyridinium-Based (C₁₃H₁₂N₃)₂[CoCl₄] Hybrid Salt and [Co(C₁₃H₁₂N₃)Cl₃] Molecular Complex. *Dalton Trans.* **2019**, 48 (30), 11278–11284. <https://doi.org/10.1039/C9DT01642B>.
- (23) Issaoui, F.; Baklouti, Y.; Dhahri, E.; Zouari, F.; Valente, M. A. Crystal Structure and Magnetic Property Studies of a Novel Hybrid Compound (C₆H₁₆N₂) CoCl₄. *J. Supercond. Nov. Magn.* **2015**, 28 (9), 2621–2626. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3057-y>.

- (24) Jebas, S. R.; Balasubramanian, T.; Light, M. E. Bis(2-Aminopyridinium) Tetrachlorocobalt(II). *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2006**, *62* (8), m1818–m1819. <https://doi.org/10.1107/S1600536806026213>.
- (25) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>.
- (26) Piecha-Bisiorek, A.; Bieńko, A.; Jakubas, R.; Boča, R.; Weselski, M.; Kinzhybalo, V.; Pietraszko, A.; Wojciechowska, M.; Medycki, W.; Kruk, D. Physical and Structural Characterization of Imidazolium-Based Organic–Inorganic Hybrid: $(C_3N_2H_5)_2[CoCl_4]$. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (12), 2014–2021. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b11924>.
- (27) Criado, J. J.; Jiménez-Sánchez, A.; Cano, F. H.; Sáez-Puche, R.; Rodríguez-Fernández, E. Preparation and Characterization of Tetrachlorocobaltates(II) of α,ω -Alkylenediammonium. Magnetic and Thermal Properties. Crystal Structure of $[NH_3(CH_2)_5NH_3]CoCl_4$. *Acta Crystallogr. B* **1999**, *55* (6), 947–952. <https://doi.org/10.1107/S0108768199005698>.
- (28) Xia, Y.; Yan, C.; Li, Z.; Gao, H.; Sun, H.; Shen, Q.; Zhang, Y. Synthesis, Structure of Iron(III)-Containing Imidazolium Salts and Their Catalytic Activity in the Alkylation of Aryl Grignard Reagents. *Chin. Sci. Bull.* **2013**, *58* (4–5), 493–499. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5513-4>.
- (29) Wang, K. F.; Zhang, L.; Zhuang, R. R.; Jian, F. F. An Iron(III)-Containing Ionic Liquid: Characterization, Magnetic Property and Electrocatalysis. *Transit. Met. Chem.* **2011**, *36* (8), 785–791. <https://doi.org/10.1007/s11243-011-9520-0>.
- (30) Bäcker, T.; Breunig, O.; Valldor, M.; Merz, K.; Vasylyeva, V.; Mudring, A.-V. In-Situ Crystal Growth and Properties of the Magnetic Ionic Liquid $[C_2Mim][FeCl_4]$. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (6), 2564–2571. <https://doi.org/10.1021/cg200326n>.
- (31) Wyrzykowski, D.; Wera, M.; Sikorski, A.; Jacewicz, D.; Chmurzyński, L. Physicochemical Characteristics of 2-, 3- and 4-Methylpyridinium Tetrachloroferrates(III). *Open Chem.* **2011**, *9* (6). <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0106-7>.
- (32) Deng, H.; Xing, Y.; Xia, C.; Sun, H.; Shen, Q.; Zhang, Y. Ionic Iron(II) Complexes of Bis(Phenol)-Functionalized Imidazolium Cations: Synthesis, Structures and Catalysis for Aryl Grignard Cross-Coupling of Alkyl Halides. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (38), 11597. <https://doi.org/10.1039/c2dt30931a>.

- (33) James, B. D.; Mrozinski, J.; Klak, J.; Skelton, B. W.; White, A. H. Tetrachloroferrate(III) Complexes of some Organic Diammonium Cations: Structures and Magnetic Properties. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633* (15), 2683–2688. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700330>.
- (34) Wyrzykowski, D.; Kruszyński, R.; Kłak, J.; Mroziński, J.; Warnke, Z. Magnetic Characteristics of Tetrabutylammonium Tetrahalogenoferrates(III): X-ray Crystal Structure of Tetrabutylammonium Tetrabromoferrate(III). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633* (11–12), 2071–2076. <https://doi.org/10.1002/zaac.200700261>.
- (35) Del Sesto, R. E.; McCleskey, T. M.; Burrell, A. K.; Baker, G. A.; Thompson, J. D.; Scott, B. L.; Wilkes, J. S.; Williams, P. Structure and Magnetic Behavior of Transition Metal Based Ionic Liquids. *Chem Commun* **2008**, No. 4, 447–449. <https://doi.org/10.1039/B711189D>.
- (36) de Pedro, I.; Rojas, D. P.; Blanco, J. A.; Fernández, J. R. Antiferromagnetic Ordering in Magnetic Ionic Liquid Emim[FeCl₄]. *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323* (10), 1254–1257. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.016>.
- (37) Iwasaki, Y.; Kida, T.; Hagiwara, M.; Kawakami, T.; Kono, Y.; Kittaka, S.; Sakakibara, T.; Hosokoshi, Y.; Yamaguchi, H. Field-Induced Quantum Magnetism in the Verdazyl-Based Charge-Transfer Salt [o – MePy – V – (p – Br) ₂] FeCl₄. *Phys. Rev. B* **2018**, *98* (22), 224411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.224411>.
- (38) Wang, S.; Luo, Q.; Zhou, X.; Zeng, Z. Synthesis, Characterization and Luminescence Properties of Lanthanide(III) Complexes with 2,6-Bis(Benzimidazol-2'-Yl)Pyridine. *Polyhedron* **1993**, *12* (15), 1939–1945. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81434-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81434-5).
- (39) Liu, L.; Li, R.; Deng, Y.; Li, L.; Lan, S.; Zi, W.; Gan, S. Solvothermal Synthesis and Luminescent Properties of Highly Uniform LuF₃:Ln³⁺ (Ln=Eu, Tb, Dy) Nanocrystals from Ionic Liquids. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.044>.
- (40) Qu, X.-L.; Yan, B. Ln(III)-Functionalized Metal–Organic Frameworks Hybrid System: Luminescence Properties and Sensor for *Trans*, *Trans*-Muconic Acid as a Biomarker of Benzene. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (13), 7815–7824. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00912>.
- (41) 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>.

- (42) Chai, X.-C.; Sun, Y.-Q.; Lei, R.; Chen, Y.-P.; Zhang, S.; Cao, Y.-N.; Zhang, H.-H. A Series of Lanthanide Frameworks with a Flexible Ligand, *N*, *N*'-Diacetic Acid Imidazolium, in Different Coordination Modes. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (2), 658–668. <https://doi.org/10.1021/cg901075r>.
- (43) Wang, X.-W.; Han, L.; Cai, T.-J.; Zheng, Y.-Q.; Chen, J.-Z.; Deng, Q. A Novel Chiral Doubly Folded Interpenetrating 3D Metal–Organic Framework Based on the Flexible Zwitterionic Ligand. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7* (6), 1027–1030. <https://doi.org/10.1021/cg060922z>.
- (44) Li, W.-X.; Chai, W.-J.; Sun, X.-J.; Ren, T.; Shi, X.-Y. Synthesis and Luminescence Properties of Two Novel Lanthanide (III) Perchlorate Complexes with Bis(Benzoylmethyl) Sulfoxide and Benzoic Acid. *J. Fluoresc.* **2010**, *20* (4), 873–880. <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0633-1>.
- (45) Liu, L.; Li, R.; Deng, Y.; Li, L.; Lan, S.; Zi, W.; Gan, S. Solvothermal Synthesis and Luminescent Properties of Highly Uniform LuF₃:Ln³⁺ (Ln=Eu, Tb, Dy) Nanocrystals from Ionic Liquids. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.044>.
- (46) Li, Y.-C.; Chang, Y.-H.; Lin, Y.-F.; Chang, Y.-S.; Lin, Y.-J. Synthesis and Luminescent Properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-Doped Lanthanum Aluminum Germanate LaAlGe₂O₇ Phosphors. *J. Alloys Compd.* **2007**, *439* (1), 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.269>.
- (47) Feng, X.; Zhao, J.; Liu, B.; Wang, L.; Ng, S.; Zhang, G.; Wang, J.; Shi, X.; Liu, Y. A Series of Lanthanide–Organic Frameworks Based on 2-Propyl-1H-Imidazole-4,5-Dicarboxylate and Oxalate: Syntheses, Structures, Luminescence, and Magnetic Properties. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (3), 1399–1408. <https://doi.org/10.1021/cg901391y>.
- (48) Dong, Y.; Yan, P.; Zou, X.; Li, G. Azacyclo-Auxiliary Ligand-Tuned SMMs of Dibenzoylmethane Dy(III) Complexes. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2* (9), 827–836. <https://doi.org/10.1039/C5QI00079C>.
- (49) Guo, M.; Wang, Y.; Wu, J.; Zhao, L.; Tang, J. Structures and Magnetic Properties of Dysprosium Complexes: The Effect of Crystallization Temperature. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (2), 564–570. <https://doi.org/10.1039/C6DT04268F>.
- (50) Pointillart, F.; Ou-Yang, J.-K.; Fernandez Garcia, G.; Montigaud, V.; Flores Gonzalez, J.; Marchal, R.; Favereau, L.; Totti, F.; Crassous, J.; Cador, O.; Ouahab, L.; Le Guennic, B. Tetrathiafulvalene-Based Helicene Ligand in the Design of a Dysprosium Field-

Induced Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (1), 52–56. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02830>.

- (51) Mocanu, T.; Pop, L.; Hādade, N. D.; Shova, S.; Sorace, L.; Grosu, I.; Andruh, M. Structural Diversity Ranging from Oligonuclear Complexes to 1-D and 2-D Coordination Polymers Generated by Tetrasubstituted Adamantane and Spirobifluorene Derivatives: Structural Diversity Ranging from Oligonuclear Complexes to 1-D and 2-D Coordination Polymers Generated by Tetrasubstituted Adamantane and Spirobifluo. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019 (47), 5025–5038. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901167>.

Chapitre IV

Réactions de trans-métallation pour l'élaboration de réseaux fonctionnels

Réactions de trans-métallation pour l'élaboration de réseaux fonctionnels.

I. Introduction

Dans le chapitre III, nous avons pour objectif de synthétiser des réseaux de coordination à base d'ions Fe^{2+} et des sels d'imidazolium [MonoIm][Cl], [BiIm][Cl] voire [TetraIm]. Cependant, l'obtention de ce type de composé s'est avéré difficile malgré les différentes conditions de réaction explorées. Nous nous sommes par conséquent orientés vers une approche alternative à la synthèse *de novo* et nous avons choisi d'utiliser une méthodologie de type modification post-synthèse.¹⁻⁵ Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la modification du réseau après sa synthèse, en échangeant les cations métalliques présents dans le réseau avec d'autres cations d'intérêts. Cette méthode, également nommée trans-métallation, intervient lorsque les méthodes de synthèse classiques, telles que synthèse solvothermale ou par diffusion, s'avèrent inefficaces pour générer les composés d'intérêts.^{1,5-10} Elle est considérée comme particulièrement adaptée à la synthèse de nouveaux réseaux de coordination et ouvre la voie à une nouvelle chimie fonctionnelle puisqu'elle permet d'accéder à de nouveaux réseaux avec de nouvelles propriétés.⁸ Ces échanges peuvent se faire de manière partielle ou totale selon des processus homogènes ou hétérogènes.⁵⁻⁷ Dans ce cas, le procédé de modification post-synthèse par échange métallique apparaît donc comme étant une solution de choix pour résoudre certains des problèmes rencontrés lors des synthèses directes.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'échanger des ions Zn^{2+} par des ions Fe^{2+} au sein d'un réseau de coordination $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$, construit à partir du ligand imidazolium dicarboxylate $[\text{H}_2\text{L}1][\text{Cl}]$ (figure 1). Nous avons étudié ce type d'échange dans la mesure où les ions Fe^{2+} sont connus pour leur implication dans la formation de réseaux de coordination présentant des propriétés de transition de spin.¹¹ De plus, contrairement aux ions Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ln^{3+} ,¹²⁻¹⁵ il n'a pas été possible d'obtenir de manière directe un réseau contenant le ligand $[\text{L}1]^-$ et les ions Fe^{2+} . Il nous a donc paru approprié d'appliquer ce procédé de trans-métallation pour l'élaboration de réseau pouvant présenter des propriétés magnétiques originales. Afin de comprendre les possibles mécanismes impliqués au cours de ces échanges, la méthodologie a également été étendue à d'autres cations de transition.

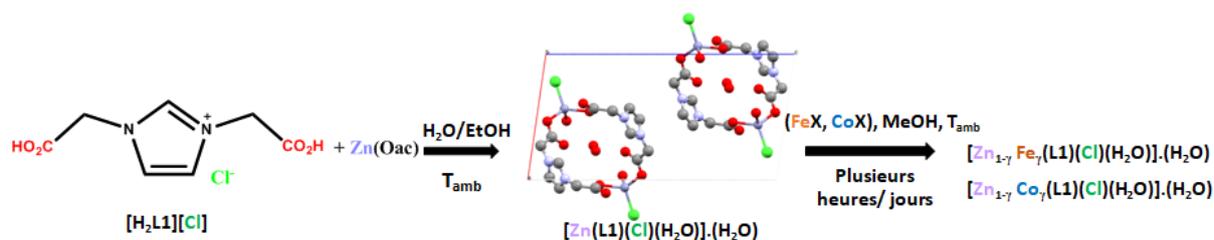


Figure 1 : schématisation du procédé d'échange métallique post-synthèse à partir d'une structure préformée à base de zinc ($X = \text{Cl}_2$).

Pour permettre l'échange cationique au sein du réseau préformé, différentes réactions ont été effectuées en plaçant le réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ dans différents solvants contenant des sels de fer ou de cobalt. Des prélèvements ont été effectués au cours du temps pour suivre l'évolution du composé. Les composés provenant de ces prélèvements ont été caractérisés par un ensemble de techniques complémentaires incluant diffraction de rayons X sur poudre et monocristal (pour ce dernier cas, quand cela était possible), spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage, spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord quelles sont les raisons qui ont motivé le choix du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$. Nous présenterons ensuite les résultats relatifs aux échanges des ions Zn^{2+} par les ions Fe^{2+} au sein de ce réseau puis concernant l'échange des ions Zn^{2+} par les ions Co^{2+} .

II. Motivations dans le choix du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$

1. Choix du réseau de départ

Nous avons choisi de travailler avec le réseau $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ car il possède différentes caractéristiques susceptibles de favoriser l'échange cationique envisagé. En effet, bien que les mécanismes gouvernant les échanges soient relativement méconnus car non généralisés, certains paramètres/facteurs sont à prendre en compte pour qu'ils puissent se faire. Un premier facteur à prendre en compte repose sur la nature des cations impliqués dans l'échange (schéma 1). Il est ainsi indiqué dans certaines publications que le cation à insérer doit présenter une électronégativité plus grande que celle du cation du réseau de départ.¹⁶ Il est également reporté que les cations à insérer doivent avoir des rayons atomiques proches de

cation présent dans le réseau.^{17,18} Un autre élément qui joue aussi un rôle concerne la géométrie de coordination du cation du réseau. En effet celle-ci doit pouvoir s'adapter à la coordination des cations à insérer.^{16,18} Il faut également s'assurer de la compatibilité des groupements de coordination avec les cations à insérer.¹⁷

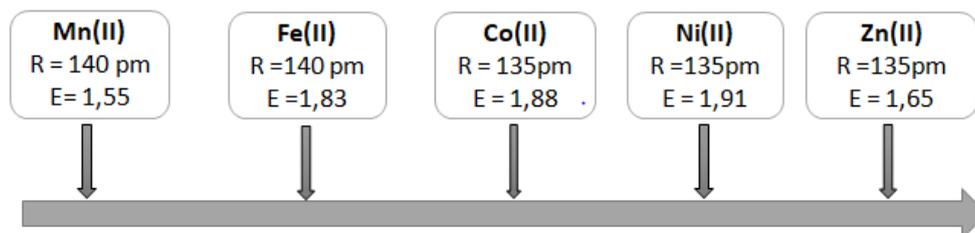


Schéma 1 : schéma représentatif des rayons atomiques des métaux de transition (avec R : le rayon atomique et E : l'électronégativité de Pauling).¹⁹

Un deuxième facteur concerne la porosité.⁴ En effet, ce facteur est considéré comme un paramètre favorisant l'insertion de l'ion métallique puisqu'elle permet la diffusion de ce dernier au cœur du cristal. La flexibilité de cette porosité peut également faciliter l'insertion de l'ion métallique. Pour ces raisons, la présence de pores avec des tailles adaptées à l'espèce à insérer est considérée comme un facteur important dans ces procédés d'échange.^{4,20}

Un dernier facteur que nous avons pris en compte concerne la facilité à obtenir le réseau de départ avec de bon rendement et une bonne reproductibilité. En effet, puisqu'il est nécessaire de voir comment évolue la réaction d'échange en fonction des paramètres d'échange imposés (nature du sel à insérer, concentration de la solution d'imprégnation, temps d'imprégnation...), ce dernier paramètre a été jugé important.

Selon ces facteurs, le réseau de coordination à base d'ions Zn^{2+} et de formule $[Zn(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$ s'est trouvé être un bon candidat comme nous le verrons par la suite pour réaliser les essais de modifications post-synthèse et étudier l'échange des ions Zn^{2+} par les ions Fe^{2+} (figure 2).

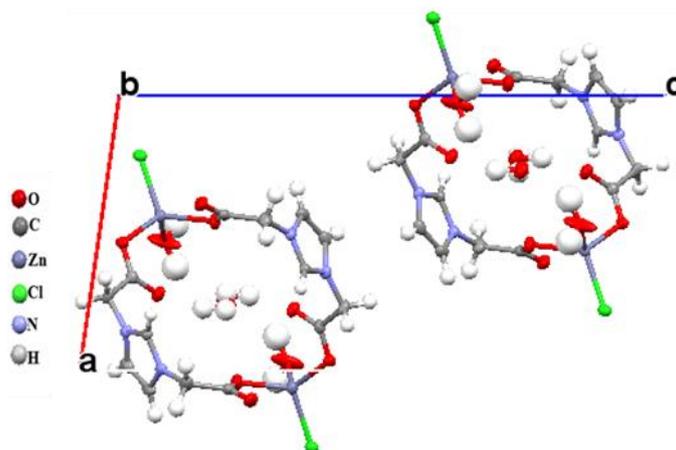


Figure 2 : représentation de la structure du réseau $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$.

2. Optimisation de la synthèse du réseau $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$

La synthèse du réseau $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ a déjà été reportée. Elle consiste à faire réagir à température ambiante un excès de zinc métallique avec le sel d'imidazolium dicarboxylate $[\text{H}_2\text{L}_1][\text{Cl}]$ pendant 10 jours. Après filtration du milieu réactionnel, le filtrat est concentré puis évaporé et après 7 jours, des cristaux incolores du dit réseau sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 96 %.²¹

Une autre méthode, mise au point précédemment au laboratoire, consiste à faire réagir, dans une bombe en téflon, 1 équivalent du ligand $[\text{H}_2\text{L}_1][\text{Cl}]$ avec 1 équivalent d'acétate de zinc $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange eau/éthanol (50 : 50 en volume). Après 3 jours de chauffage à 120 °C (incluant une montée en température de 3 heures et un refroidissement de 12 heures), cette réaction conduit à une poudre blanche microcristalline du réseau $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ avec un rendement de l'ordre de 65 %.¹²

Comme indiqué ci-dessus, un point important concerne la possibilité de disposer rapidement et de manière reproductible d'une quantité suffisante du réseau de départ. Partant de ce principe et de précédentes observations, nous avons pu optimiser la synthèse du réseau de départ. Ainsi en faisant réagir à température ambiante 1 équivalent d'acétate de zinc avec un 1 équivalent du ligand $[\text{H}_2\text{L}_1][\text{Cl}]$ dans un mélange eau/éthanol, il est possible après 30 minutes d'agitation d'obtenir une poudre blanche microcristalline du réseau $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ avec un rendement de l'ordre de 83 %. C'est donc suivant ce protocole que le réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ a été synthétisé. La synthèse détaillée de ce réseau $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ est décrite dans les annexes (cf. annexe III). Etant donné que nous

avons utilisé un protocole de synthèse différent, nous avons tout d'abord vérifié que celui-ci conduisait bien au réseau souhaité.

3. Caractérisation par diffraction de rayons X

La structure cristalline du réseau $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_2\text{O})]$ a déjà été reportée dans la littérature.²¹ Le réseau cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec les paramètres de maille $a = 9,776(3) \text{ \AA}$, $b = 6,1552(18) \text{ \AA}$, $c = 19,019(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,150(18)^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$.²¹

L'unité asymétrique est constituée d'un ion Zn^{2+} , d'une entité cationique $[\text{L1}]^+$, d'une molécule d'eau coordonnée, d'un anion chlorure Cl^- coordonné et d'une molécule d'eau libre comme représenté sur la figure 3. L'ion métallique Zn^{2+} est entouré d'un ion chlorure et de trois atomes d'oxygène, deux de ces atomes provenant de deux ligands imidazolium différents et le troisième de la molécule d'eau coordonnée. Ceci confère aux ions Zn^{2+} un environnement tétraédrique.

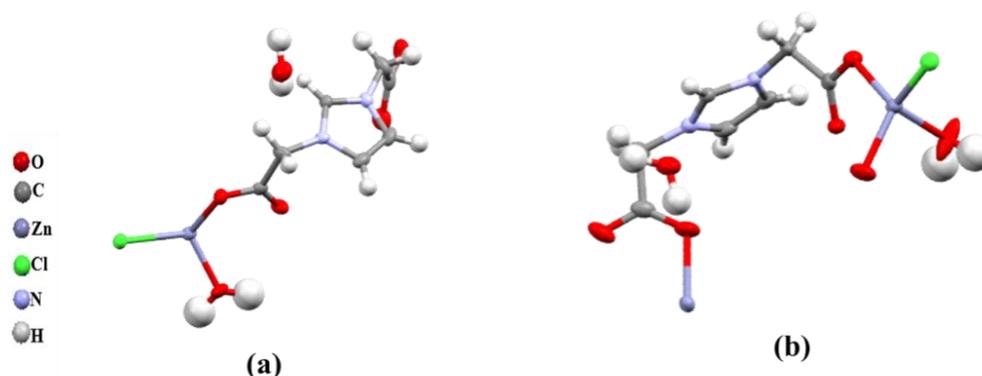


Figure 3 : représentation en mode ellipsoïde (a) de l'unité asymétrique du composé $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_2\text{O})]$ et (b) de l'environnement tétraédrique autour de l'ion Zn^{2+} .

Afin de vérifier que le composé obtenu avec le nouveau protocole de synthèse est conforme à la structure cristalline reportée dans la littérature, nous avons enregistré le diffractogramme de cette poudre. Celui-ci est reporté sur la figure 4. Le diffractogramme simulé à partir de la structure sur monocristal y est également reporté pour comparaison. La comparaison des deux diffractogrammes montre que les profils de diffraction sont similaires, ce qui confirme que le composé $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_2\text{O})]$ cristallise comme reporté dans la littérature. Il n'y a pas de pic supplémentaire ce qui est en faveur de l'absence d'impureté cristalline.

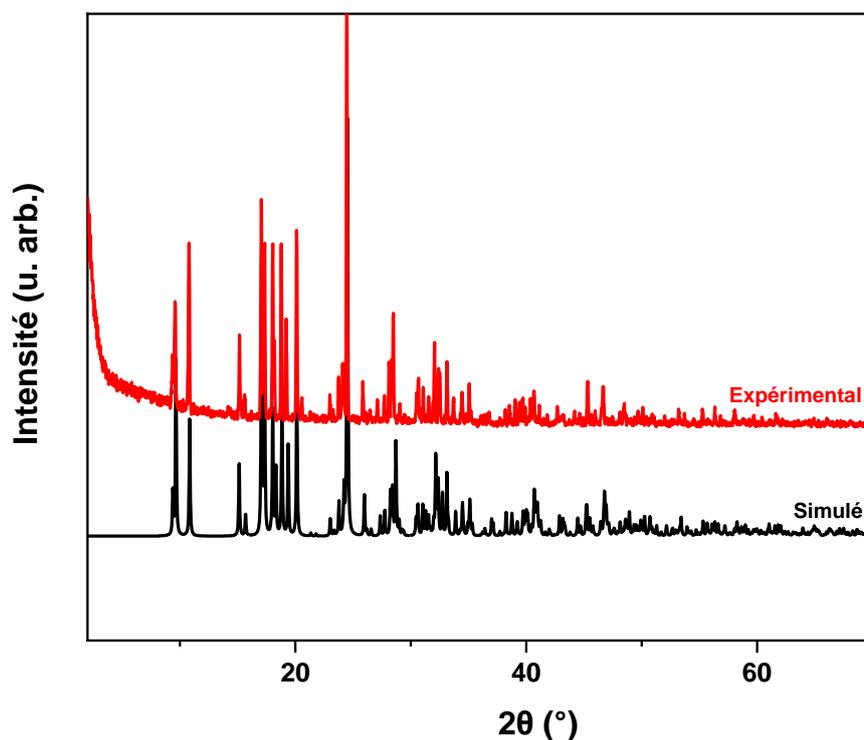


Figure 4 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme expérimental sur poudre du composé $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ (en rouge).

4. Caractérisation par analyses thermiques

Le composé $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ a été caractérisé par ATD/ATG sous air sur une gamme de température allant de 25 °C à 900 °C afin de déterminer son profil de décomposition et déterminer sa stabilité. Le résultat est présenté sur la figure 5. Le profil de décomposition présente trois pertes de masse successives. La première est observée vers 100 °C et est associée à un pic endothermique. Elle correspond au départ des deux molécules d'eau (valeur calculée = 9,38 % et valeur déterminée expérimentalement = 10,00 %). La seconde est endothermique et est observée vers 250 °C. La dernière est exothermique et se situe vers 500 °C. Ces différentes pertes de masse conduisent à la formation de l'oxyde ZnO comme identifié par diffraction de rayons X sur poudre. La perte de masse totale observée pour $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ est en accord avec celle calculée à partir de la formule du composé (valeur calculée = 79,63 % et valeur déterminée expérimentalement = 78,82 %).

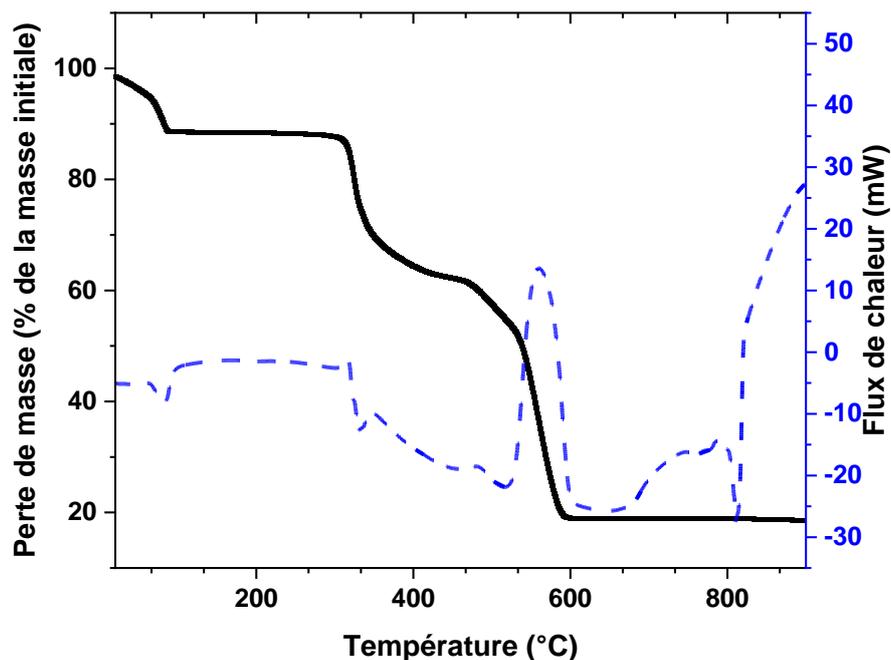


Figure 5 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du composé $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$. Ces analyses ont été réalisées sous flux d'air avec une rampe de chauffage de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin de déterminer l'homogénéité du composé, une analyse en composition par microscopie électronique à balayage a été effectuée. L'image en composition représentative du composé $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ est présentée sur la figure 6.

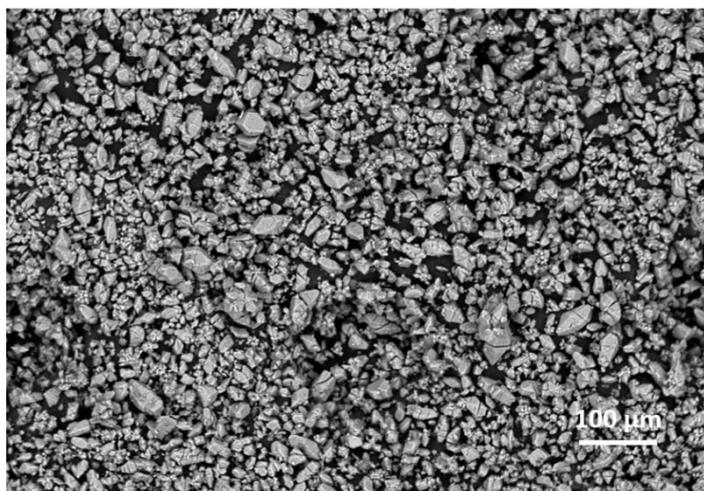


Figure 6 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$.

Celle-ci montre que le composé est homogène puisqu'il n'y a pas de distribution de ton de gris. Le résultat de l'analyse EDX montre également la présence de Zn et Cl avec un ratio de 1 comme attendu pour ce composé. Cette image montre également que la distribution en taille des cristallites dans la poudre n'est pas homogène.

III. Modification post-synthèse par trans-métallation du réseau [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) pour l'insertion d'ions Fe²⁺

1. Protocole expérimental

Le protocole expérimental retenu est inspiré des différents travaux rapportés dans la littérature pour les échanges cationiques par trans-métallation. Les réactions ont ainsi été effectuées de la manière suivante : une certaine quantité du réseau de départ [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) est immergée à température ambiante dans une solution méthanolique de chlorure de fer(II) en milieu clos et initialement placé sous argon (voir Annexe III). Les réactions ont été effectuées pendant différents temps d'imprégnation. Dans le cas de cette étude, ces réactions ont été réalisés sur 12 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois. Les composés issus de ces différentes réactions ont été lavés avec du méthanol afin d'éliminer l'éventuel excès de sel métallique puis laissés sécher à l'air libre avant d'être caractérisés. Il est important de souligner qu'au cours de ces réactions, les solutions de chlorure de fer(II) ont été renouvelées régulièrement afin d'assurer la présence de l'ion à insérer dans la solution d'imprégnation à chaque prélèvement avec une quantité suffisante jusqu'à 4 mois.

Il a été choisi de travailler dans le méthanol pour les raisons suivantes : *i.* un certain nombre de publications indique que le méthanol est un solvant de choix pour ces procédés d'échange métallique car il permet une diffusion rapide,^{4,22} *ii.* les sels de fer tels que le chlorure de fer(II), l'acétate de fer(II) ou le nitrate de fer(II) présentent une bonne solubilité dans le méthanol, *iii.* le réseau de départ est insoluble dans le méthanol.

Parmi les différents sels de fer(II) disponibles, nous avons opté pour le chlorure de fer(II) tétrahydraté. Ce choix nous a paru être approprié puisque le réseau de départ contient également des anions chlorures.

Notons que plusieurs autres essais ont été effectués avant le choix définitif du couple FeCl₂.4H₂O/MeOH. Ainsi nous avons testé la réaction des sels FeSO₄.7H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O et Fe(BF₄)₂.6H₂O dans le DMF pour des temps courts (> 12 j). Les résultats ont abouti à des

composés amorphes, et parfois à la conservation du réseau de départ. Dans le méthanol, le chlorure de fer (III) hexahydraté a également été testé. Dans ce cas, les résultats de la DRX sur les poudres obtenues ont montré que nous avons à des composés presque amorphes qui ont perdu leur cristallinité au cours du procédé de trans-métallation dans un temps court (< 7 j) rendant difficile le suivi de l'évolution de la structure en fonction du temps. C'est pourquoi nous avons privilégié la réaction faite avec le $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour laquelle nous avons noté la conservation des cristallites pour des temps courts ou allant jusqu'à 4 mois.

En ce qui concerne la concentration de la solution d'imprégnation, il a été choisi de travailler à une concentration en $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ égale à 0,1 mol/L car il a été constaté qu'avec des concentrations plus élevées de 0,2 mol/L et 0,3 mol/L, des composés amorphes étaient obtenus après 7 jours d'imprégnation.

2. Suivi de la couleur des composés par microscope optique

Nous avons dans un premier temps suivi le changement de couleur des composés issus de ces différents temps d'imprégnation. En effet, le changement de couleur est généralement considéré comme l'un des premiers éléments indiquant que le procédé d'échange métallique fonctionne. Cette observation a été faite d'abord à l'œil nu puis à l'aide d'un microscope optique équipé d'un appareil photo. Les photographies obtenues sont présentées sur la figure 7.

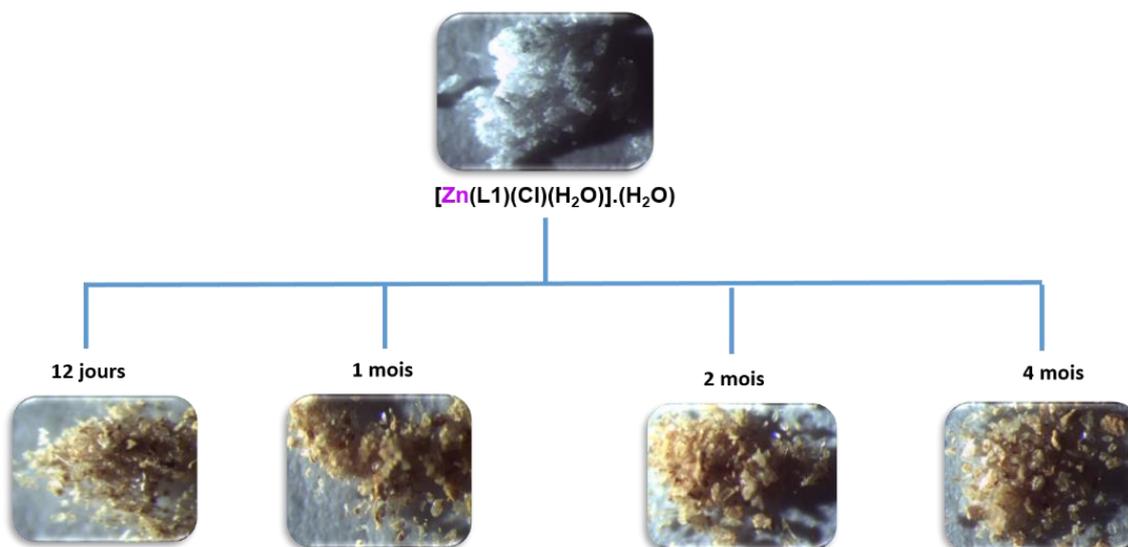


Figure 7 : suivi par microscope optique du changement de couleur des composés issus des différents temps de réaction.

Il est possible de voir sur cette figure que le réseau de départ qui est initialement incolore devient jaune après 7 jours d'imprégnation et que cette coloration jaune persiste avec l'augmentation du temps d'imprégnation. Ce changement de couleur pourrait donc indiquer qu'un échange métallique a lieu au sein du réseau de départ.

3. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre

Les différents composés ont été caractérisés par diffraction de rayons X sur poudre afin de voir si la cristallinité du réseau de départ était conservée au cours de l'imprégnation. La comparaison entre ces diffractogrammes et le diffractogramme du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ est présentée sur la figure 8.

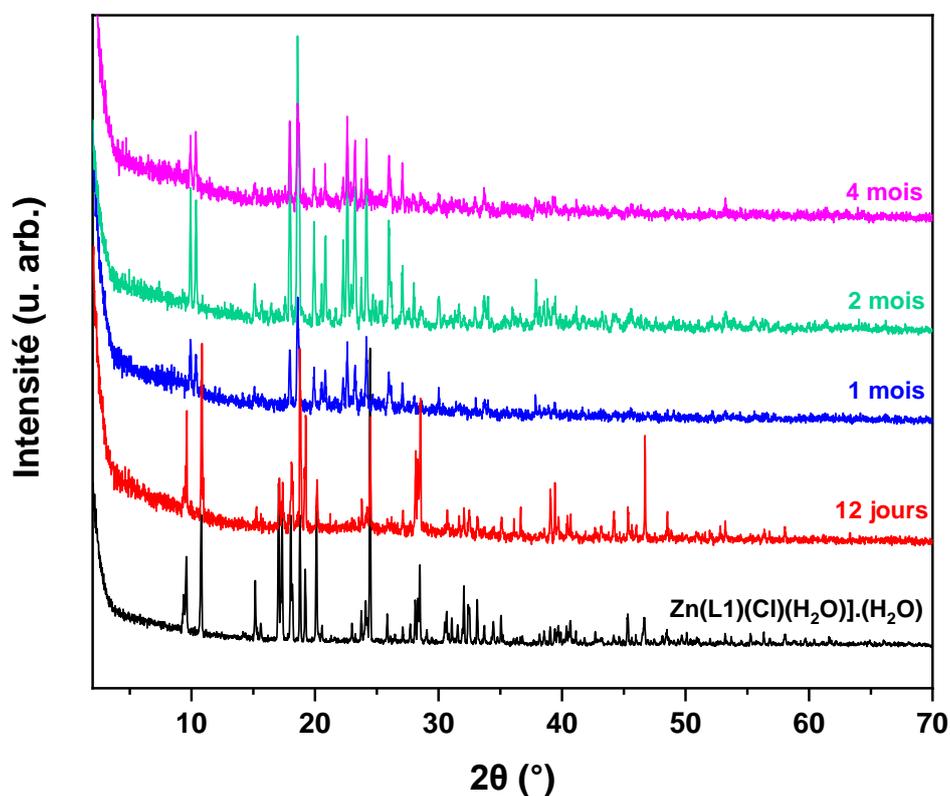


Figure 8 : comparaison du diffractogramme du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ (en noir) et des diffractogrammes expérimentaux obtenus pour les composés après imprégnation pendant 12 jours (en rouge), 1 mois (en bleu), 2 mois (en vert) et 4 mois (en rose).

Le diffractogramme du composé obtenu après 12 jours d'imprégnation présente un profil similaire à celui du réseau de départ, indiquant que la structure initiale du réseau est

conservée. En revanche, pour les temps d'imprégnation de 1 mois, 2 mois et 4 mois, nous observons clairement une évolution des diffractogrammes et la formation d'une phase cristalline différente de celle du réseau de départ.

Afin d'en savoir plus sur la nature de ces phases cristallines, nous avons tenté d'isoler des monocristaux pour chacun des composés obtenus. Dans le cas du composé obtenu après 12 jours d'imprégnation, il a été possible d'isoler des monocristaux pour lesquels nous avons pu résoudre la structure. Tout comme le suggérait le diffractogramme sur poudre (figure 8), le composé est similaire au réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ puisqu'il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec des paramètres de maille relativement proches (tableau 1). Tout comme le réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$, l'unité asymétrique du composé obtenu après 12 jours d'imprégnation est constituée d'une entité cationique $[\text{L1}]^+$, d'une molécule d'eau coordinée, d'un anion chlorure Cl^- coordiné et d'une molécule d'eau libre et d'un ion métallique. En revanche, il n'a pas été possible de déterminer la nature de cet ion métallique étant donné que la diffraction de rayons X sur monocristal en condition standard permet difficilement de faire la différence entre un atome de zinc et un atome de fer. La prise en considération des distances M-O et M-Cl n'a pas permis non plus de trancher sur la nature de cet ion métallique. Dans le cas des autres composés, il n'a pas été possible d'isoler des monocristaux, les cristallites étant trop petites.

Tableau 1 : comparaison des paramètres de maille pour le réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ et le composé obtenu après 12 jours d'imprégnation.

	$[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})^*$	Après 12 jours d'imprégnation
Température (K)	140(2)	298(2)
Groupe d'espace	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (Å)	9,776(3)	9,8890(5)
b (Å)	6,1552(18)	6,1489(5)
c (Å)	19,019(3)	19,1473(11)
α (°)	90	90
β (°)	98,150(18)	93,378(5)
γ (°)	90	90

*D'après la structure provenant de la référence 21.

4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin de déterminer la composition des échantillons issus de ces réactions d'échange et d'avoir une information en particulier sur la présence ou non de fer dans ces échantillons, nous avons effectué une analyse EDX par microscopie électronique à balayage. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 9. Ces analyses mettent en évidence la présence de fer et de zinc pour chaque échantillon avec des ratio Fe/Zn variables (voir rectangles rouges sur la figure 9). Il n'a donc pas été possible de quantifier précisément le ratio Fe/Zn pour chacun des échantillons et encore moins d'établir une corrélation entre temps d'imprégnation et quantité de fer. Une explication possible à ces résultats est de considérer que l'échange se fait de manière incomplète puisqu'il subsiste toujours du zinc et qu'en fonction de la taille des cristallites, cet échange se fait de façon non homogène. En effet, la quantité de fer serait plus importante dans les cristallites de petite taille que dans celles de grande taille. Lors de ces analyses, la présence de chlore a également été détectée pour les quatre composés. Dans le cas du chlore, le ratio $[Zn+Fe]/Cl$ est de 1 pour 1,28-1,50 dans le cas des quatre échantillons (voir zones encadrées en rouge) et est supérieur à ce qui est attendu pour le composé après 12 jours d'imprégnation.

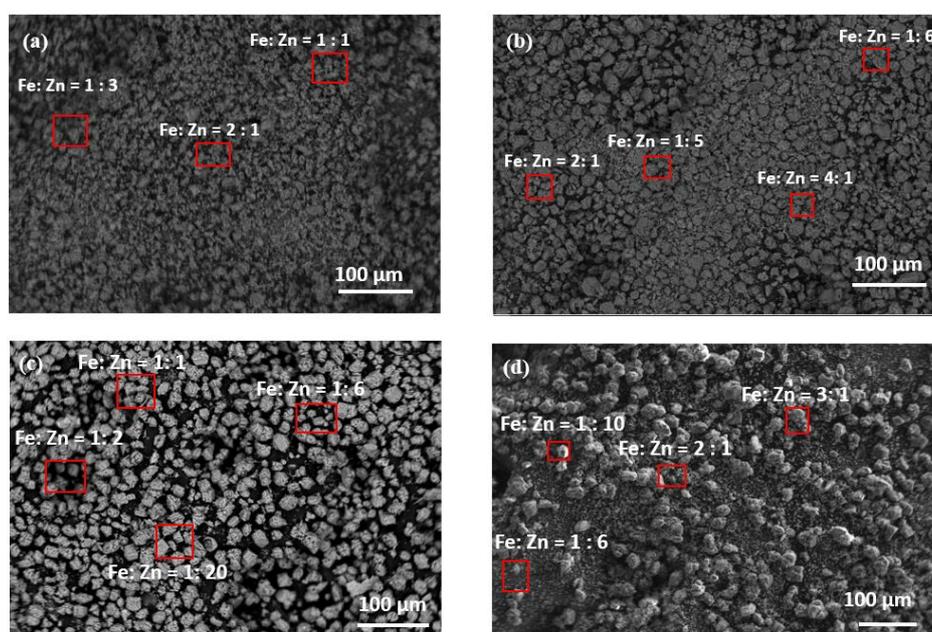


Figure 9 : images en composition obtenues par microscopie électronique à balayage pour les composés obtenus après imprégnation pendant (a) 12 jours, (b) 1 mois, (c) 2 mois et (d) 4 mois. Les rectangles rouges indiquent les zones sur lesquels les quantifications Fe/Zn ont été réalisées et les valeurs de ce rapport.

Outre cette inhomogénéité du ratio Fe/Zn, ces clichés ont également révélé une différence au niveau de la morphologie des échantillons. En effet, pour les échantillons obtenus après 1 mois et 2 mois d'imprégnation, nous avons l'impression que la poudre est constituée de plus gros blocs eux-mêmes formés de plusieurs cristallites enchevêtrées et de plus petites tailles. Cette observation serait en accord avec le fait qu'une nouvelle phase cristalline se forme. En revanche dans le cas du composé obtenu après 4 mois, il est possible d'observer en plus de ces blocs, la présence d'une poudre très fine qui pourrait traduire une certaine amorphisation du composé.

5. Caractérisation par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit (ICP-AES) et analyses élémentaires

Afin de compléter les analyses EDX, nous nous sommes orientés vers de la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit qui permet d'analyser un échantillon dans son ensemble et non plus de manière locale. Les pourcentages massiques de zinc et de fer issus de cette analyse pour chacun des composés sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 : valeurs des pourcentages massiques en zinc et fer obtenues lors de l'analyse par ICP-AES et calcul de la teneur en fer pour les composés après 12 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois d'imprégnation.

Composé	% Zn (massique)	% Fe (massique)	% Fe/(% Fe + % Zn)
12 jours	16,98	5,93	26 %
	16,50	6,34	28 %
1 mois	18,34	6,02	25 %
	19,26	5,92	31 %
2 mois	15,17	9,83	39 %
	14,94	10,40	41 %
4 mois	12,49	10,50	45 %
	11,45	10,59	48 %

La teneur en fer dans le composé, calculée à partir de ces pourcentages en métaux, est également reportée dans le tableau 2. Il est possible de voir que cette teneur en fer reste

globalement identique pour les composés obtenus après 12 jours et 1 mois d'imprégnation. En revanche pour l'échantillon obtenu après 2 mois et 4 mois d'imprégnation, cette teneur est plus importante puisqu'elle est multipliée par 1,4 et 1,8 respectivement.

Dans le cas particulier de l'échantillon obtenu après 12 jours d'imprégnation, pour lequel la structure cristalline reste proche de celle du réseau de départ, il n'est toutefois pas possible en considérant un échange entre les ions Zn^{2+} et les ions Fe^{2+} , de déterminer une formule reproduisant de manière satisfaisante à la fois les pourcentages massiques en zinc et fer (tableau 3). Une possibilité pour expliquer cet écart consisterait à prendre en compte la présence de $FeCl_2$. Cette possibilité expliquerait également pourquoi le ratio $(Zn+Fe)/Cl$ observé par analyse EDX au MEB est plus élevé qu'attendu.

Tableau 3 : valeurs des pourcentages massiques en fer et zinc pour des composés de formule $[Zn_{0,81}Fe_{0,19}(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$ et $[Zn_{0,65}Fe_{0,35}(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$

Formule	% Zn (massique)	% Fe (massique)
$[Zn_{0,81}Fe_{0,19}(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$	16,65	3,33
$[Zn_{0,65}Fe_{0,35}(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$	13,43	6,17

Les pourcentages en C, H, N ont également été analysés pour ces quatre composés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4. On peut voir dans ce tableau que pour les échantillons obtenus après 12 jours et 1 mois d'imprégnation, les pourcentages en C, H et N restent proches puis diminuent progressivement pour des temps d'imprégnation de 2 mois et 4 mois.

Tableau 4 : analyses élémentaires pour les composés après 12 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois d'imprégnation.

Composé	Formule		% C	% H	% N
$[Zn(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$	$C_7H_{11}N_2O_6Cl_1Zn_1$	Valeur théorique	26,26	3,44	8,75
12 jours		Valeur expérimentale	25,82	3,08	8,38
1 mois		Valeur expérimentale	26,02	3,06	8,46
2 mois		Valeur expérimentale	24,47	2,96	7,73
4 mois		Valeur expérimentale	23,72	2,89	7,83

6. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La série de composés issus des différents temps d'imprégnation a été caractérisée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) afin d'obtenir d'une part des informations sur la composition chimique et d'autre part de sonder l'environnement et le degré d'oxydation des ions métalliques. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Dominique Foix (IPREM, Pau). La figure 10 montre les spectres réalisés sur le réseau de départ et sur les échantillons imprégnés à 12 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois pour le carbone (niveau $1s$), l'oxygène (niveau $1s$) et le fer (niveau $2p$).

Le spectre XPS du carbone pour le réseau de départ présente un spectre large entre 293 eV et 283 eV qu'il est possible de déconvoluer en quatre pics centrés à 289,2 eV (pic orange sur la figure 10a), 287,7 eV (pic vert sur la figure 10a), 286,0 eV (pic bleu sur la figure 10a) et à 284,6 eV (pic en gris sur la figure 10a) attribuables aux carbones des fonctions carboxylates, au carbone central du cycle imidazole, aux deux autres carbones du cycle imidazole et aux carbones aliphatiques, respectivement.²³ Pour le composé obtenu après 12 jours d'imprégnation, le spectre XPS du carbone est similaire. En revanche à partir d'un mois d'imprégnation, bien qu'il soit possible de déconvoluer avec les mêmes pics ce large spectre, nous observons des modifications sur l'intensité de ces pics. Pour les composés après 1 mois et 2 mois d'imprégnation, nous observons essentiellement une modification de l'intensité du pic situé à plus basse énergie et attribué aux carbones aliphatiques. Pour le composé après 4 mois d'imprégnation, nous pouvons voir que l'intensité de ces quatre pics changent complètement.

Le spectre XPS de l'oxygène pour le réseau de départ présente un pic asymétrique entre 536 eV et 529 eV qu'il est possible de déconvoluer en deux pics centrés à 533,2 eV et 531,9 eV qu'il est possible d'attribuer aux oxygènes provenant des molécules d'eau (*i.e.* libre et coordinée) et aux oxygènes provenant des fonctions carboxylates, respectivement. Pour le composé obtenu après 12 jours d'imprégnation, le spectre XPS de l'oxygène évolue très peu. En revanche à partir de 1 mois d'imprégnation, il est possible d'observer d'une part l'évolution de la bande à plus haute énergie et d'autre part l'apparition d'un nouveau pic à plus basse énergie centré vers 530 eV. Ce pic pourrait être attribué à des oxygènes impliqués dans des liaisons de type O-Fe ou O-Zn. Pour les composés obtenus après 2 mois et 4 mois d'imprégnation, ce nouveau pic à plus basse énergie voit son intensité augmenter.

Pour le composé obtenu après 1 mois d'imprégnation, on observe sur le spectre XPS du fer un premier pic vers 709 eV (pic Fe $2p_{3/2}$) accompagné d'un pic satellite vers 716 eV et un second

pic vers 724 eV (pic Fe 2p_{1/2}) accompagné d'un pic satellite vers 730 eV indiquent la présence de Fe²⁺ dans un environnement mixte du type O/Cl.²⁴ Pour les composés obtenus après 1 mois et 2 mois d'imprégnation, les pics satellites vers 715 eV et 730 eV diminuent progressivement (voir flèche mauve sur la figure 10c) et on observe dans le même temps un léger décalage des pics principaux vers des énergies plus hautes (voir traits en pointillés orange et bleu sur la figure 10c). Ces évolutions tendent à suggérer que la quantité de Fe en environnement Cl diminue et qu'en même temps la présence de Fe³⁺ en environnement mixte O/Cl augmente. Pour le composé obtenu après 4 mois d'imprégnation, les pics à 712 eV et à 724 eV tendent à indiquer la présence quasi-exclusive de Fe³⁺ en environnement mixte O/Cl.^{25,26}

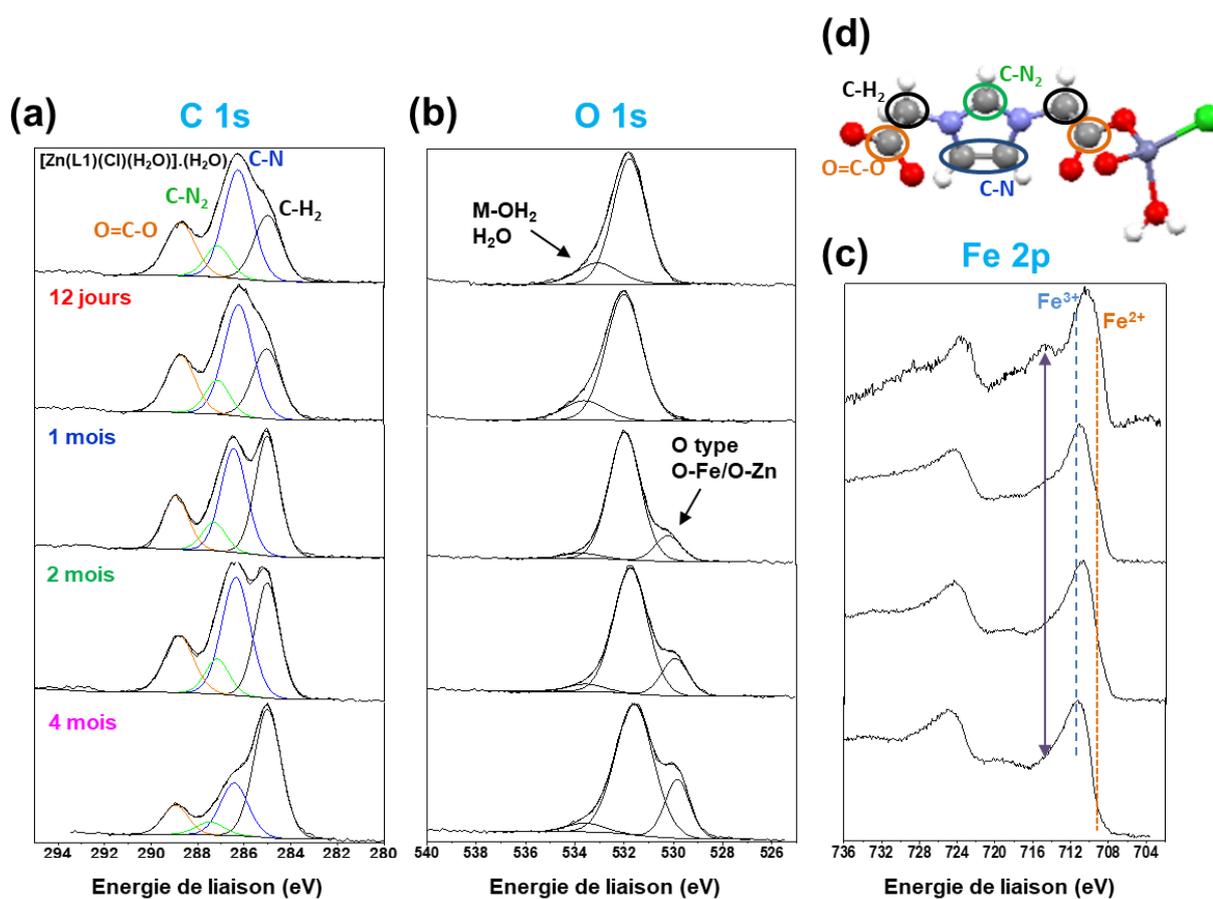


Figure 10 : spectres XPS réalisés sur le réseau de départ et sur les échantillons imprégnés à 12 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois pour les niveaux (a) C 1s, (b) O 1s et (c) Fe 2p et (d) notation des carbones dans le réseau de départ.

La quantification issue de l'ajustement des différents spectres XPS est rassemblée dans le tableau 5. Il est possible de voir dans ce tableau que la teneur en fer augmente avec le temps d'imprégnation et cela au détriment du zinc. Il est également possible de voir pour les

composés obtenus après 12 jours, 1 mois et 2 mois d'imprégnation que la teneur en éléments C, N, O et Cl varie peu tandis que pour l'échantillon obtenu après 4 mois cette teneur en éléments C, N, O et Cl varient fortement. Ces résultats suivent globalement la même tendance que les analyses ICP-AES et les analyses C, H, N.

Tableau 5 : pourcentages atomiques de carbone, d'azote, d'oxygène, de chlore, de zinc et fer issus de l'ajustement des spectres XPS.

Composé	% C	% N	% O	% Cl	% Zn	% Fe	% Fe/(% Fe+%Zn)	« Formule » calculée
[Zn(L1)(Cl)(H ₂ O)].(H ₂ O)	55,4	12,0	22,7	5,1	4,8	-	-	C _{9,2} N ₂ O _{3,8} Cl _{0,9} Zn _{0,8}
12 jours	52,6	11,8	22,6	7,6	4,3	1,1	20 %	C _{8,9} N ₂ O _{3,8} Cl _{1,3} Zn _{0,7} Fe _{0,2}
1 mois	54,1	9,3	24,0	7,7	1,7	3,3	66 %	C _{11,6} N ₂ O _{5,2} Cl _{1,6} Zn _{0,3} Fe _{0,5}
2 mois	53,9	9,7	25,6	5,1	1,5	4,1	73 %	C _{11,1} N ₂ O _{5,3} Cl _{1,1} Zn _{0,3} Fe _{0,8}
4 mois	47,0	4,5	32,0	8,9	0,9	6,9	88 %	C _{20,9} N ₂ O _{14,2} Cl _{3,9} Zn _{0,4} Fe _{3,1}

7. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'étude par spectroscopie IR de ces composés s'avère un moyen utile pour suivre l'évolution du réseau au cours du procédé d'échange. En effet dans la mesure où le réseau de départ présente une signature qui lui est propre, le suivi des bandes de vibration peut donner des informations sur la persistance ou non du réseau et le cas échéant sur son mode d'évolution. Les spectres FT-IR pour cette série de composés sont présentés sur la figure 11.

On observe dans un premier temps qu'il y a très peu d'évolution entre le spectre IR du réseau de départ et celui du composé obtenu après 12 jours d'imprégnation, à l'exception de la disparition de l'épaule vers 1700 cm⁻¹ (cercle orange sur la figure 11). En revanche sur le spectre FT-IR du composé obtenu après 1 mois d'échange, on peut voir une évolution importante de celui-ci avec une modification remarquable au niveau des bandes vers 1700 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations d'élongation antisymétrique des fonctions carboxylate (cercle en bleu sur la figure 11) et au niveau des bandes qui se situent entre 2900-3000 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations de liaisons C-H aromatiques et aliphatiques (cercle en vert sur la figure 11). Pour des temps d'imprégnation plus long de 2 mois et de 4 mois, on constate que les spectres sont relativement comparables à celui obtenu après 1 mois d'imprégnation et que seule la bande de vibration vers 3400 cm⁻¹ caractéristique des liaisons OH voit son intensité variée (cercle en violet sur la figure 11). Ces modifications seraient en faveur d'une

réorganisation au sein du composé qui pourrait faire intervenir une modification du mode de coordination pour les fonctions carboxylates.

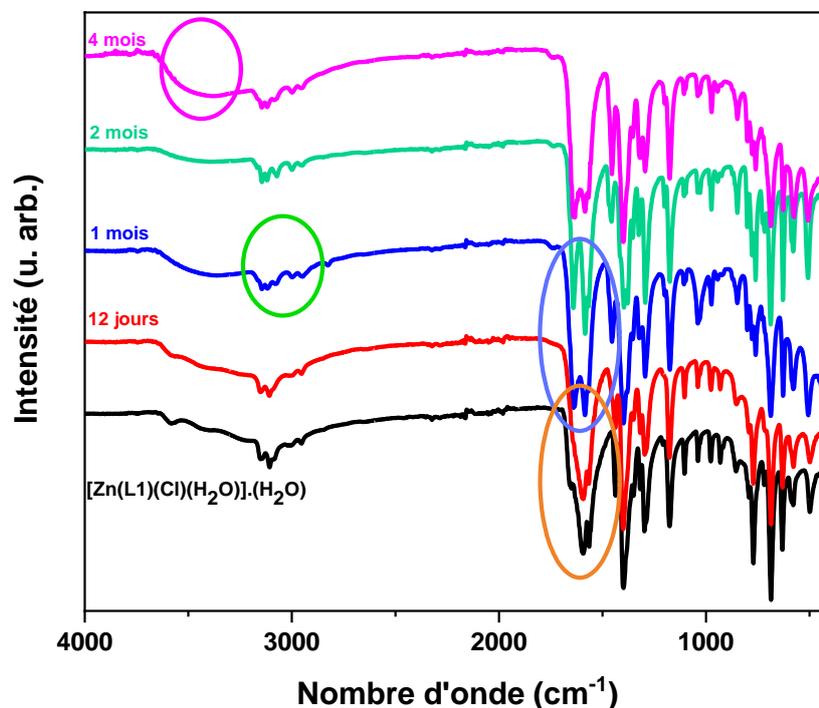


Figure 11 : comparaison du spectre infrarouge du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ (en noir) avec les spectres infrarouge obtenus pour les composés après imprégnation pendant 12 jours (en rouge), 1 mois (en bleu), 2 mois (en vert) et 4 mois (en rose).

Une étude plus fine de la zone entre 1700 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} permet justement d'étudier ce mode de coordination. En effet, il est possible au moyen de la valeur de $\Delta\nu$, qui résulte de la différence entre la valeur de $\nu_{\text{COOantisymétrique}}$ et la valeur de $\nu_{\text{COOsymétrique}}$, de déterminer le mode de coordination des fonctions carboxylates. Les valeurs des principales bandes d'intérêts dans cette zone et les valeur $\Delta\nu$ calculées sont reportées dans le tableau 6 pour les quatre composés obtenus après imprégnation et pour le réseau de départ. On peut voir alors dans ce tableau qu'à partir de 1 mois, la valeur de $\Delta\nu$ évolue un peu sans que celle-ci soit toutefois profondément modifiée. L'apparition d'une bande vers 1645 cm^{-1} sur le spectre des composés obtenus après 1 mois, 2 mois et 4 mois d'imprégnation pourrait être attribuée à la présence de molécules d'eau liées au centre métallique (molécules d'eau pontant deux centres métalliques par exemple).

Tableau 6 : bandes de vibrations des fonctions carboxylate des composés issus du procédé de trans-métallation.

Composé	VCOO antisymétrique (cm^{-1})	VCOO symétrique (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
[Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O)	1594	1398	196
12 jours	1594	1398	196
1 mois	1586	1394	192
2 mois	1586	1394	192
4 mois	1586	1394	192

8. Caractérisation par analyse thermique

Des analyses ATD/ATG ont été réalisées sur le réseau de départ et sur les composés obtenus après 12 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois d'imprégnation afin de comparer leur profil de décomposition et de voir si celui-ci évoluait avec le temps d'imprégnation. Les analyses thermiques ont été réalisées sous air jusque 900 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. Les courbes ATD/ATG issues de cette série de composés sont représentées sur la figure 12. A l'exception du composé obtenu après 12 jours d'imprégnation, les courbes ATD/ATG des composés obtenus après 1 mois, 2 mois et 4 mois montrent un profil de décomposition différent de celui du réseau de départ. Cette différence est particulièrement marquée entre 25 °C et 100 °C, zone qui correspond au départ des molécules d'eau dans le réseau de départ.

On peut également noter que pour le réseau de départ [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O), la valeur de la première perte de masse est en accord avec celle calculée pour le départ de deux molécules d'eau (observée = 11,24 % et calculée = 11,25 %). Expérimentalement, cette première perte de masse est du même ordre de grandeur pour le composé obtenu après 12 jours d'imprégnation (observée = 10,44 %).

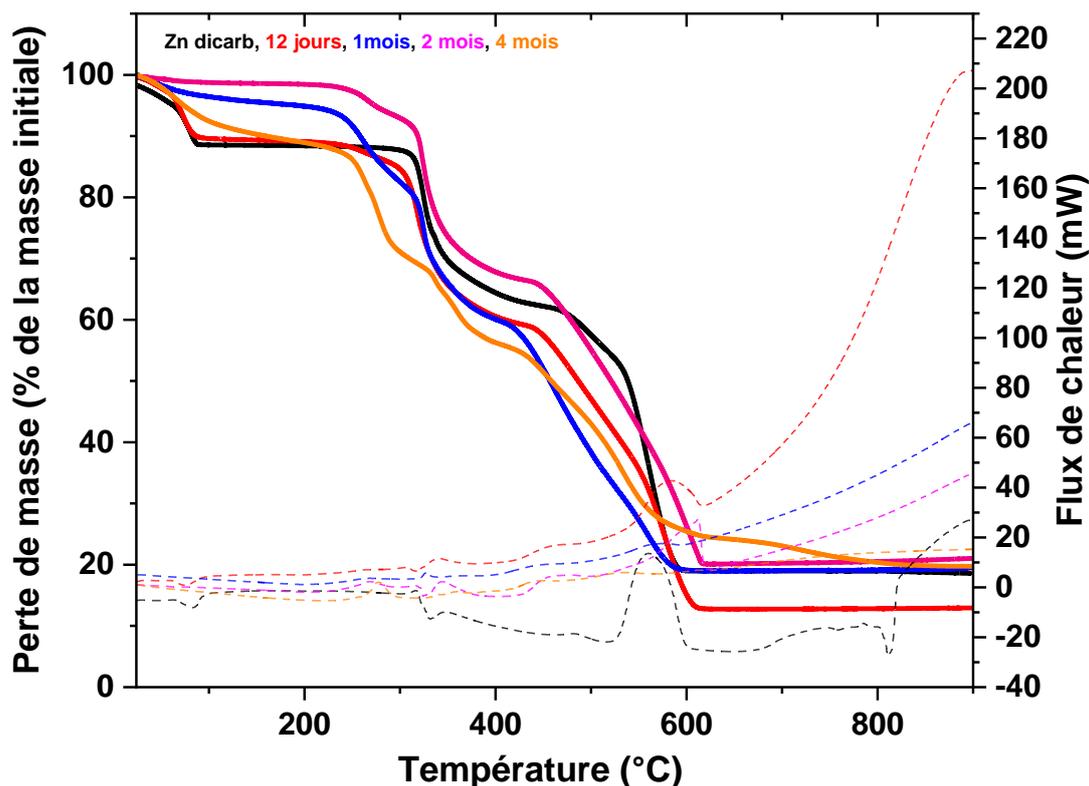


Figure 12 : courbes ATG (trait plein) et ATD (trait en pointillés) du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (en noir) et des composés obtenus après imprégnation pendant 12 jours (en rouge), 1 mois (en bleu), 2 mois (en vert) et 4 mois (en rose).

9. Discussion

Les résultats obtenus indiquent qu'un état cristallin est maintenu tout long du processus d'imprégnation. Cet état cristallin est initialement proche de celui du réseau de départ puis s'éloigne lorsque la teneur en fer augmente. Ils indiquent également qu'un échange non complet et hétérogène a lieu entre les ions Zn^{2+} et les ions Fe^{2+} . On peut supposer que le mécanisme d'échange des ions Zn^{2+} par les ions Fe^{2+} se fait par diffusion à l'état solide selon un processus non homogène.

La difficulté à insérer les ions Fe^{2+} pourrait provenir notamment du problème de stabilité des ions Fe^{2+} dans le temps et du fait que la sphère de coordination de l'ion Zn^{2+} dans le réseau de départ n'est pas la plus adaptée.

Pour voir s'il est possible de favoriser le remplacement total des ions Zn^{2+} par les ions Fe^{2+} , il pourrait être envisagé de jouer sur la cinétique de réaction en augmentant par exemple la concentration de la solution de fer ou en chauffant le milieu réactionnel modérément. Il est

aussi possible d'envisager un autre solvant de réaction qui permettrait une diffusion au sein du composé plus rapide.

IV. Modification post-synthèse par trans-métallation du réseau [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) pour l'insertion d'ions Co²⁺

Suite aux résultats obtenus avec les ions Fe²⁺, nous avons souhaité tester la réactivité d'autres cations de transition tels que les ions Co²⁺, Mn²⁺ et Ni²⁺. En effet puisque ces ions métalliques ne présentent pas d'une part le même problème de stabilité que les ions Fe²⁺ et sont susceptibles de s'accommoder plus facilement à la sphère de coordination du réseau à échanger, il était intéressant d'étudier comment ce type d'échange pouvait se produire avec ces ions. Dans cette partie, nous ne présenterons que les résultats issus du procédé d'échange des cation Zn²⁺ par les ions Co²⁺. En effet, les résultats obtenus dans le cadre des échanges avec les ions Mn²⁺ et Ni²⁺ n'en sont qu'à un stade préliminaire et c'est pourquoi le choix a été fait de ne présenter ici que les résultats concernant les échanges avec les ions Co²⁺.

1. Protocole expérimental

Afin d'incorporer des ions Co²⁺ dans le réseau de départ [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O), nous avons appliqué la même procédure que celle décrite ci-dessus. Nous avons ainsi immergé le réseau [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) pendant 1 mois dans une solution méthanolique contenant du chlorure de cobalt(II) en faisant varier sa concentration (*i.e.* 0,1 mol/L, 0,2 mol/L et 0,3 mol/L). Cependant, nous avons été confronté très rapidement (au bout de quelque jours d'imprégnation) à un phénomène de dissolution du réseau de départ et même à de faible concentration en CoCl₂. Il n'a donc pas été possible d'effectuer le même type de suivi que dans le cas de l'échange Fe/Zn. Le fait de travailler en milieu plus concentré n'a fait qu'accélérer ce phénomène. Par conséquent, nous avons choisi de laisser évoluer ces solutions en les laissant en milieu clos à température ambiante. Après 6 mois, nous avons remarqué la formation de cristaux bleus dans le cas de la réaction faite avec une concentration en CoCl₂ de 0,3 mol/L. Les cristaux formés ont été récupérés par filtration puis lavés avec du méthanol. Cette partie est consacrée à l'étude des cristaux obtenus à l'issue de la réaction faite avec la solution en CoCl₂ à 0,3 mol/L puisqu'il n'a pas été possible dans le cas des deux autres

réactions faites à 0,2 mol/L et à 0,1 mol/L d'obtenir des cristaux et cela même après une durée supérieure à 6 mois (cf. annexe III).

2. Caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre

Le composé issu de l'échange Co/Zn a été caractérisé par diffraction de rayons X sur poudre afin de comparer son diffractogramme à celui de la phase de départ. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 13. La comparaison de ces deux diffractogrammes révèle la formation d'une nouvelle phase différente de celle du réseau de départ.

Bien que cette phase soit différente de la phase de départ, elle a pu être identifiée comme étant isotype avec un autre composé que nous avons obtenu par voie solvothermale en faisant réagir le ligand $[H_2L1][Cl]$ avec du chlorure de cobalt(II) et de l'acétate de zinc dans de l'acétonitrile (voir annexe 1). En effet, comme on peut le voir, le composé issu de l'échange Co/Zn présente un profil de diffraction assez proche de celui présenté par le composé noté $[(M)_2(M')_1(L1)_2(Cl)_4]$ sur la figure 13.

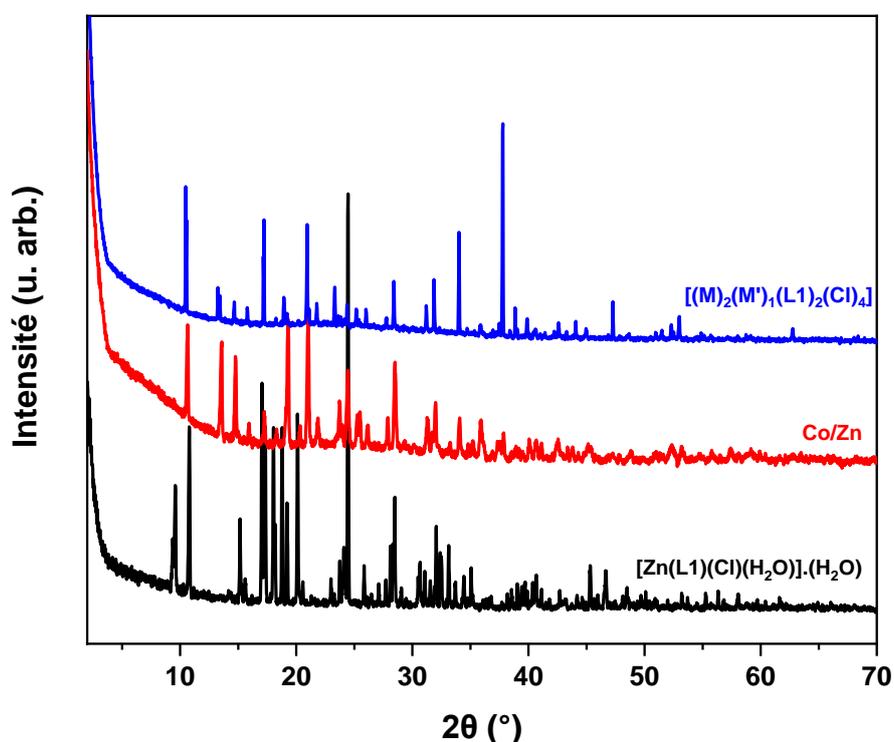


Figure 13 : comparaison des diffractogrammes du réseau de départ $[Zn(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$ (en noir), du composé issu de l'échange métallique Co/Zn (en rouge) et du composé

hétérométallique obtenu par voie solvothermale et noté $[(M)_2(M')_1(L1)_2(Cl)_4(H_2O)_4]$ (en bleu).

3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin d'avoir plus d'information sur cette nouvelle phase, une analyse par EDX au MEB a été effectuée afin de préciser la nature des ions métalliques et autres éléments lourds présents dans l'échantillon. Une image en composition représentative de cet échantillon est donnée sur la figure 14. Elle montre une grande uniformité de ton de gris sans aucun dégradé, ce qui signifie que le composé est homogène. Le résultat de la quantification par analyse EDX permet de mettre en évidence la présence des éléments lourds suivants : Co, Zn et Cl. On observe la présence majoritaire de cobalt dans toutes les zones analysées avec un ratio Co/Zn majoritairement de 3 pour 1 (à l'exception d'une zone qui montre un rapport de 2 pour 1).

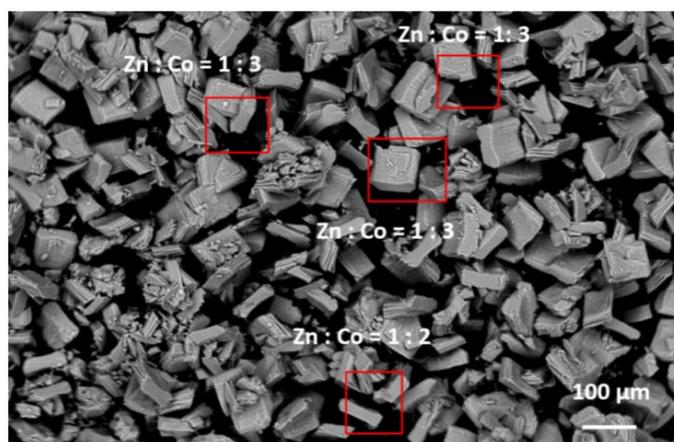


Figure 14 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé issu de l'échange métallique Co/Zn.

4. Caractérisation par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit et analyses élémentaires

Le composé obtenu a été caractérisé par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit et analyse élémentaire afin de déterminer d'une part le ratio Co/Zn et d'autre part la teneur en éléments C, H, N. Les résultats de l'analyse C, H, N sont rassemblés dans le tableau 7 et les pourcentages massiques déterminés par ICP-AES sont rassemblés dans le tableau 8. Les résultats de ces analyses montrent que la prise en compte de la formule

$[(Co)_2(Zn)_1(L1)_2(Cl)_4(H_2O)_4]$ permet d'obtenir des valeurs de pourcentages expérimentaux en accord avec les valeurs calculées à partir de cette formule (tableaux 7 et 8).

Tableau 7 : analyses élémentaires pour le composé issu de l'échange Co/Zn.

Formule	Formule		% C	% H	% N
Composé issu de l'échange Co/Zn		Valeur expérimentale	24,50	2,27	8,00
[Co₂Zn(L1)₂(Cl)₄]	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₈ Cl ₄ Co ₂ Zn ₁	Valeur calculée	24,30	2,02	8,10

Tableau 8 : valeurs des pourcentages massiques en zinc et cobalt obtenus lors de l'analyse par ICP-AES pour le composé issu de l'échange Co/Zn.

	Formule	% Zn (massique)	% Co (massique)
Essai 1		9,213	17,601
Essai 2		8,909	17,00
Moyenne expérimentale		9,06	17,30
calculée	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₈ Cl ₄ Co ₂ Zn ₁	9,46	17,05

5. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible-NIR

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires sur la géométrie des ions métalliques et en particulier celle des ions Co^{2+} , une mesure par spectroscopie UV-Visible-NIR a été effectuée sur le composé issu de l'échange Co/Zn. Le résultat est représenté sur la figure 15. Deux bandes significatives sont observées sur ce spectre : la première vers 612 nm et la seconde vers 1315 nm. Ces deux bandes sont respectivement attribuées aux transitions électroniques $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$ et $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ d'ions Co^{2+} en géométrie tétraédrique.^{13,27} Un examen plus approfondi de ce spectre, notamment dans la zone entre 400 nm et 750 nm, pourrait également suggérer la présence d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique (figure 16). En effet, il est possible de voir un « épaulement » sur le spectre dans la zone se situant entre 470 nm et 560 nm qui pourrait être attribuer à la transition électronique $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique (voir astérisque sur la figure 16). Ce spectre est également comparé au spectre UV-Visible du composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale.

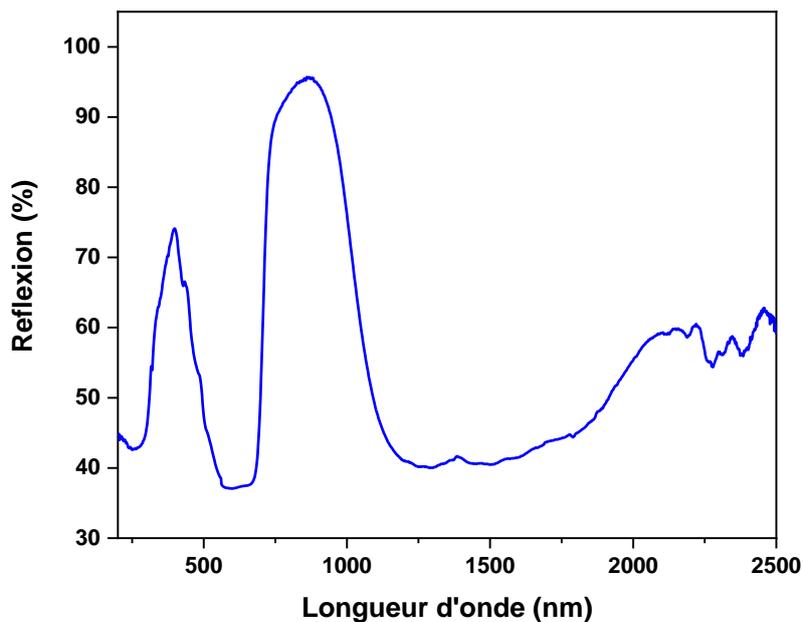


Figure 15 : spectre UV-Visible-NIR du composé issu de l'échange Co/Zn.

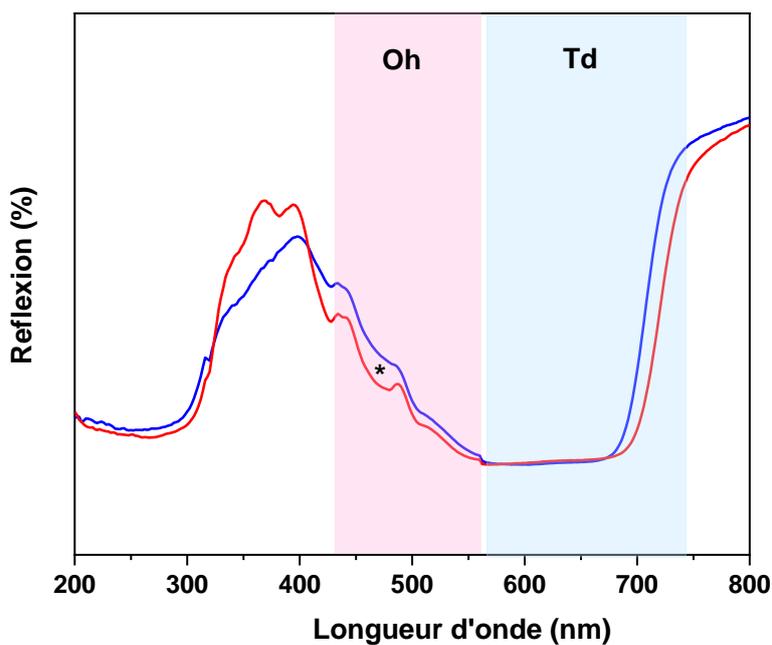


Figure 16 : spectres UV-Visible du composé issu de l'échange Co/Zn (en bleu) et du composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale (en rouge) dans la gamme comprise entre 200 nm et 800 nm. Le rectangle en rose indique la zone de prédominance de la transition électronique ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique et celui en bleu de la transition ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ d'ions Co^{2+} en géométrie tétraédrique.

6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le composé issu de l'échange Co/Zn a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 17 et est comparé au spectre du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$. Nous pouvons voir clairement sur cette figure que le spectre du réseau issu de l'échange Co/Zn n'a plus rien à voir avec celui du réseau de départ, ce qui est en accord avec la formation d'une nouvelle phase.

On observe la présence de plusieurs bandes de vibration entre 2900 et 3000 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques. On observe également la présence d'une bande de vibration d'élongation antisymétrique de la fonction carboxylate à 1604 cm^{-1} et la bande caractéristique de vibration d'élongation symétrique de la fonction carboxylate à 1415 cm^{-1} . Ces valeurs permettent de déterminer que la valeur de $\Delta\nu$ est égale à 189 cm^{-1} ce qui correspond à un mode de coordination bidentate pontant,^{12,13,27,28} ce qui est en accord avec la structure déterminée par DRX sur monocristal.

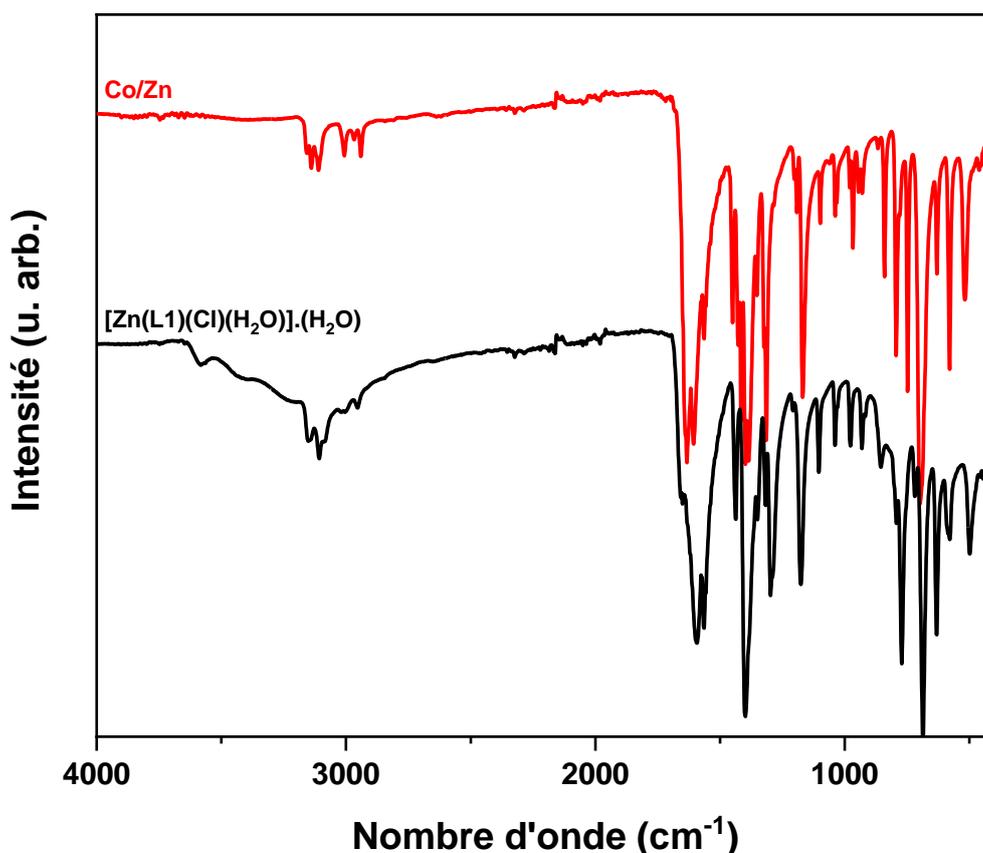


Figure 17 : comparaison des spectres FT-IR du composé issu de l'échange métallique Co/Zn (en rouge) et du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (en noir).

7. Caractérisation par analyse thermique

Les courbes ATD/ATG pour le composé issu de l'échange métallique Co/Zn et le réseau de départ sont représentés sur la figure 18. Tout comme pour la spectroscopie infrarouge, nous observons que le profil de décomposition du composé issu de l'échange métallique Co/Zn est complètement différent du profil de décomposition du réseau de départ.

Le composé issu de l'échange métallique Co/Zn est stable jusqu'à environ 400 °C puis présente deux pertes de masses successives entre 400 °C et 600 °C. Il convient de noter qu'il n'a pas été possible d'identifier la nature des cendres issues de cette analyse car il n'a pas été possible de les récupérer. Ce profil de décomposition est proche de celui présenté par le composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale (courbe en bleu sur la figure 18).

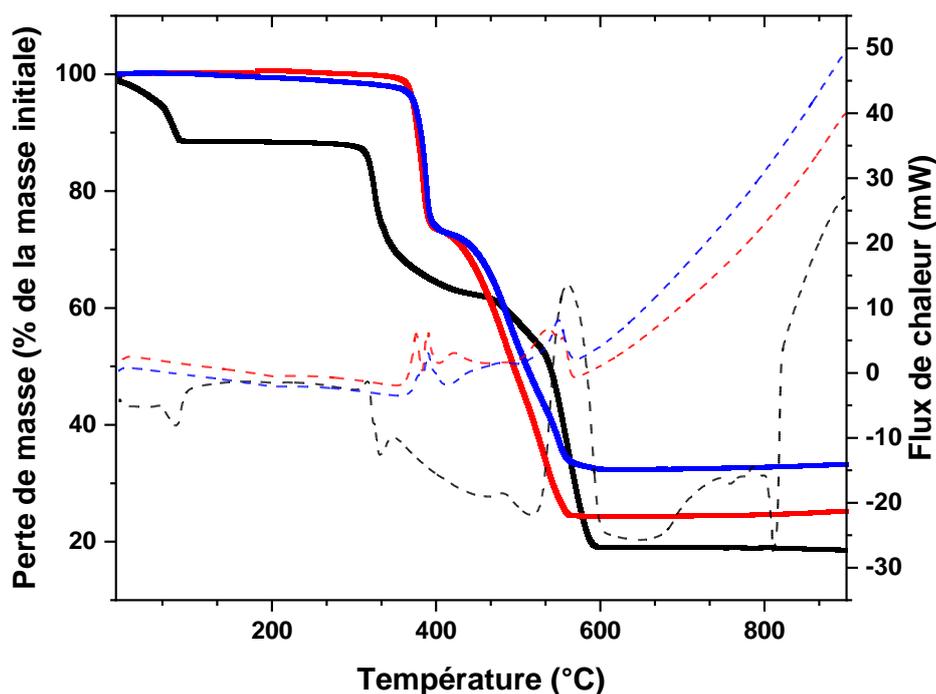


Figure 18 : courbes ATG (trait plein) et ATD (trait en pointillés) du composé issu de l'échange Co/Zn (en rouge), du réseau de départ $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (en noir) et du composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale (en bleu).

8. Etudes des propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du composé issu de l'échange Co/Zn a été étudié. La variation de la susceptibilité et du produit χT en fonction de la température est représentée sur la figure 19. La courbe de la variation de la susceptibilité et du produit χT en fonction de la température du composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale y est également reporté pour comparaison. A 300 K, la valeur du produit χT pour le composé échangé est de $7,07 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celle attendue pour deux ions Co^{2+} en environnement tétraédrique (de 4,4 à 5,6 emu.K.mol^{-1}).^{27,29} Tout comme dans le cas du composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale, cette valeur laisse penser que l'on a une distribution au sein du composé avec la présence de cobalt en site octaédrique et tétraédrique. Le produit χT décroît légèrement avec la décroissance de la température pour atteindre une valeur de $4,34 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 2 K. Cette décroissance est due à l'effet du couplage spin-orbite ou à la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein du composé.

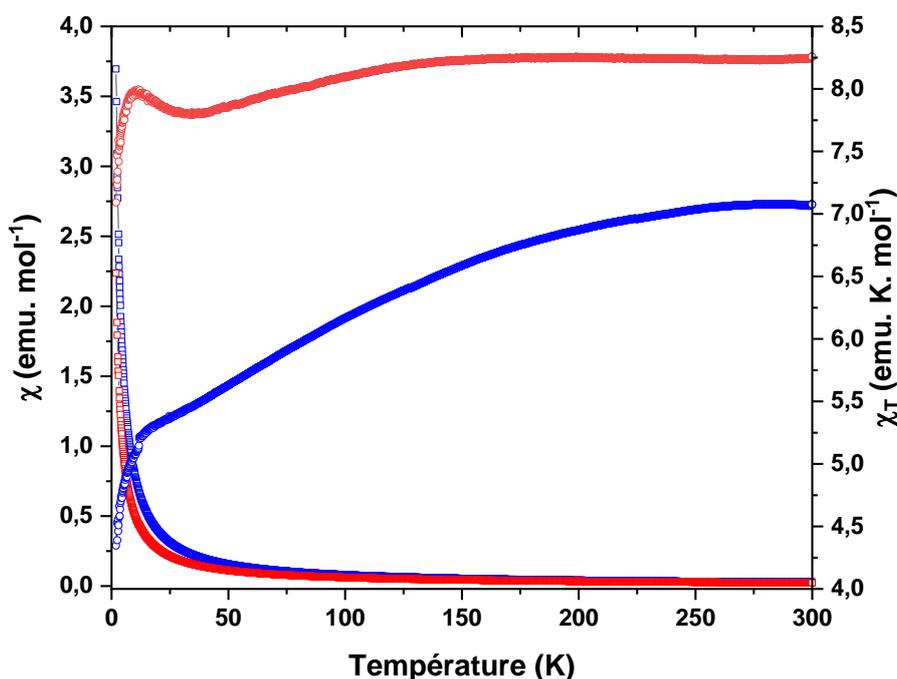


Figure 19 : comparaison de la courbe de susceptibilité magnétique χ (carré) et du produit χT (rond) pour le composé issu de l'échange Co/Zn (en bleu) et pour le composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale (en rouge) en fonction de la température.

Les comportements magnétiques pour les composés obtenus soit par échange, soit par voie solvothermale montrent toutefois un comportement légèrement différent à basse température

(figure 19). Ceci pourrait être due à une distribution différente entre ions Co^{2+} et Zn^{2+} pour les deux composés.

9. Discussion

Lors de des réactions d'échange cationique entre Zn et Co, la dissolution totale du réseau de départ au bout de quelque jours d'imprégnation a été observée bien que le réseau de départ soit insoluble dans le méthanol. Ce phénomène de dissolution se fait d'autant plus rapidement que la concentration de la solution en cobalt augmente. Dans le cas de la solution d'imprégnation la plus concentrée, des cristaux bleus sont obtenus après 6 mois. Le mécanisme d'échange dans le cas des ions Co^{2+} est donc clairement différent de celui observé avec les ions Fe^{2+} et passe par un phénomène de dissolution et recristallisation.³⁰⁻³³ Ce mécanisme conduit à la formation d'une nouvelle phase partiellement échangée.

V. Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les réactions d'échange d'ions Zn^{2+} par les ions Fe^{2+} et Co^{2+} par trans-métallation au sein du réseau préformé de formule $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$ construit préalablement à partir du ligand imidazolium dicarboxylate $[\text{H}_2\text{L1}][\text{Cl}]$ et d'acétate de zinc.

Il a été possible d'observer différents comportements lors des échanges métalliques au sein du réseau préformé et deux mécanismes ont ainsi été rencontrés. Dans le cas des ions Fe^{2+} , le procédé d'échange se produit vraisemblablement en phase solide et mène à la formation d'une nouvelle phase partiellement échangée et différente de celle du réseau de départ. Cette nouvelle phase est pour le moment non identifiée. Les résultats obtenus dans le cas des échanges Fe/Zn indiquent qu'un état cristallin est maintenu tout au long du processus d'imprégnation. Cet état cristallin est initialement proche de celui du réseau de départ puis s'en éloigne lorsque la teneur en fer augmente. En revanche, il n'a pas été possible pour le moment de déterminer la structure de cette nouvelle phase obtenue pour de plus forte teneur en fer. Les résultats indiquent aussi que l'échange entre les ions Zn^{2+} et les ions Fe^{2+} se produit de manière incomplète et de façon hétérogène. Une première raison pour expliquer la difficulté de cet échange provient vraisemblablement du problème de stabilité des ions Fe^{2+} dans le temps. Une deuxième pourrait également provenir du fait que la sphère de

coordination de l'ion Zn^{2+} dans le réseau de départ n'est pas la plus adaptée aux ions Fe^{2+} , ce qui implique une adaptation structurale importante.

Dans le cas des ions Co^{2+} , le procédé d'échange passe par une étape de dissolution avant recristallisation. Il mène à la formation d'une nouvelle phase partiellement échangée. Dans ce cas, le mécanisme d'échange s'avère différent de celui observé avec les ions fer puisque l'on remarque sur des temps d'imprégnation relativement court la dissolution totale du réseau de départ. La dissolution totale du réseau de départ dans la solution contenant les ions Co^{2+} conduit à une solution bleue qui après 6 mois de vieillissement donne naissance à des cristaux bleus. La structure de ces cristaux a pu être identifiée par comparaison avec un autre composé obtenu par voie solvothermale comme étant un réseau de coordination partiellement échangée de formule $[M_2M'_1(L1)_2(Cl)_4]$ où M et M' désigne des ions Zn^{2+} ou Co^{2+} . Cependant bien que la formule globale de ces deux réseaux obtenus par voie solvothermale ou par échange post-synthèse soit identique, leur comportement magnétique n'en reste pas moins différent ce qui est expliqué par une distribution des ions métalliques différente au sein de chaque composé selon la voie de synthèse. Le mécanisme d'échange dans le cas des ions Co^{2+} est donc clairement différent de celui observé avec les ions Fe^{2+} et passe par un phénomène de dissolution et recristallisation et mène à la formation d'une nouvelle phase partiellement échangée.

En raison de la difficulté rencontrée pour avoir un échange complet des ions Zn^{2+} par les ions Fe^{2+} , nous pouvons envisager d'augmenter par exemple la concentration de la solution de fer ou de faire varier la température du milieu réactionnel afin de modifier la cinétique de la réaction d'échange. Il est aussi possible d'envisager l'utilisation d'autres solvants de réaction qui permettraient une diffusion au sein du composé plus rapide. Nous avons également pensé partir d'un réseau préformé à base d'ions Mn^{2+} dans un environnement octaédrique afin de mieux faciliter la substitution par les ions Fe^{2+} .

Afin de tenter de comprendre les mécanismes impliqués au cours de ces échanges, la même étude a été entreprise afin d'échanger les ions Zn^{2+} par des ions Mn^{2+} et les ions Ni^{2+} dans le réseau $[Zn(L1)(Cl)(H_2O)].(H_2O)$. Dans le cas des échanges Mn^{2+}/Zn^{2+} et Ni^{2+}/Zn^{2+} , les résultats n'ont pas été présentés dans ce manuscrit car trop préliminaires. Cependant, nous pouvons indiquer que dans le cas des ions Ni^{2+} , un phénomène similaire aux ions Co^{2+} a été observé puisqu'un phénomène de dissolution complète a été observé au bout de quelques jours. Cependant, il n'a pas été possible pour le moment d'obtenir de nouveaux cristaux à l'issue de cette dissolution. Dans le cas des ions Mn^{2+} , les premiers tests effectués sur une durée d'un mois et à température ambiante ont montré que la phase de départ évoluait vers

une nouvelle phase échangée. Cette nouvelle phase a été déterminée comme étant isotype d'une autre structure obtenue par voie solvothermale précédemment dans l'équipe et de formule $[M(L1)(Cl)]$ mais nous n'avons pas pu déterminer pour le moment si la substitution était totale ou partielle.

Références:

- (1) Yao, Q.; Sun, J.; Li, K.; Su, J.; Peskov, M. V.; Zou, X. A Series of Isostructural Mesoporous Metal–Organic Frameworks Obtained by Ion-Exchange Induced Single-Crystal to Single-Crystal Transformation. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (14), 3953. <https://doi.org/10.1039/c2dt12088g>.
- (2) Kim, Y.; Das, S.; Bhattacharya, S.; Hong, S.; Kim, M. G.; Yoon, M.; Natarajan, S.; Kim, K. Metal-Ion Metathesis in Metal-Organic Frameworks: A Synthetic Route to New Metal-Organic Frameworks. *Chem. - Eur. J.* **2012**, 18 (52), 16642–16648. <https://doi.org/10.1002/chem.201202899>.
- (3) Song, X.; Kim, T. K.; Kim, H.; Kim, D.; Jeong, S.; Moon, H. R.; Lah, M. S. Post-Synthetic Modifications of Framework Metal Ions in Isostructural Metal–Organic Frameworks: Core–Shell Heterostructures via Selective Transmetalations. *Chem. Mater.* **2012**, 24 (15), 3065–3073. <https://doi.org/10.1021/cm301605w>.
- (4) 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>.
- (5) Song, X.; Jeong, S.; Kim, D.; Lah, M. S. Transmetalations in Two Metal–Organic Frameworks with Different Framework Flexibilities: Kinetics and Core–Shell Heterostructure. *CrystEngComm* **2012**, 14 (18), 5753. <https://doi.org/10.1039/c2ce26115d>.
- (6) Zhao, J.; Mi, L.; Hu, J.; Hou, H.; Fan, Y. Cation Exchange Induced Tunable Properties of a Nanoporous Octanuclear Cu(II) Wheel with Double-Helical Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (46), 15222–15223. <https://doi.org/10.1021/ja8007227>.
- (7) Brozek, C. K.; Dincă, M. Cation Exchange at the Secondary Building Units of Metal–Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2014**, 43 (16), 5456–5467. <https://doi.org/10.1039/C4CS00002A>.
- (8) 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>.
- (9) Brozek, C. K.; Cozzolino, A. F.; Teat, S. J.; Chen, Y.-S.; Dincă, M. Quantification of Site-Specific Cation Exchange in Metal–Organic Frameworks Using Multi-Wavelength Anomalous X-Ray Dispersion. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (15), 2998–3002. <https://doi.org/10.1021/cm400858d>.
- (10) Bommakanti, S.; Venkataramudu, U.; Das, S. K. Functional Coordination Polymers from a Bifunctional Ligand: A Quantitative Transmetalation via Single Crystal to Single Crystal Transformation. *Cryst. Growth Des.* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01635>.
- (11) Stock, P.; Wiedemann, D.; Petzold, H.; Hörner, G. Structural Dynamics of Spin Crossover in Iron(II) Complexes with Extended-Tripod Ligands. *Inorganics* **2017**, 5 (3), 60. <https://doi.org/10.3390/inorganics5030060>.
- (12) Farger, P. Synthèse Inothermale de Réseaux Hybrides Multiferroïques. thesis, Strasbourg, 2016.
- (13) Farger, P.; Guillot, R.; Leroux, F.; Parizel, N.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Delahaye, E.; Rabu, P. Imidazolium Dicarboxylate Based Metal-Organic Frameworks Obtained by Solvo-Ionothermal Reaction: Imidazolium Dicarboxylate Based Metal-Organic Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (32), 5342–5350. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500825>.
- (14) Farger, P.; Leuvrey, C.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Rabu, P.; Delahaye, E. Elaboration of Luminescent and Magnetic Hybrid Networks Based on Lanthanide Ions and Imidazolium Dicarboxylate Salts: Influence of the Synthesis Conditions. *Magnetochemistry* **2017**, 3 (1), 1. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry3010001>.
- (15) Farger, P.; Leuvrey, C.; Gallart, M.; Gilliot, P.; Rogez, G.; Rocha, J.; Ananias, D.; Rabu, P.; Delahaye, E. Magnetic and Luminescent Coordination Networks Based on Imidazolium Salts and Lanthanides for Sensitive Ratiometric Thermometry. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9 (1), 2775–2787. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.259>.
- (16) Asha, K. S.; Bhattacharjee, R.; Mandal, S. Complete Transmetalation in a Metal-Organic Framework by Metal Ion Metathesis in a Single Crystal for Selective Sensing of Phosphate Ions in Aqueous Media. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (38), 11528–11532. <https://doi.org/10.1002/anie.201606185>.
- (17) 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>.
- (18) 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), 5453–5468. <https://doi.org/10.1039/C3TA10784A>.
- (19) LES ELEMENTS CHIMIQUES - Propriétés - Electronegativité (Pauling) <https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/electronegativite-pauling> (accessed May 12, 2020).
- (20) Noori, Y.; Akhbari, K. Post-Synthetic Ion-Exchange Process in Nanoporous Metal–Organic Frameworks; an Effective Way for Modulating Their Structures and Properties. *RSC Adv.* **2017**, *7* (4), 1782–1808. <https://doi.org/10.1039/C6RA24958B>.
- (21) Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Ionic Solid-State Dimers and Polymers Derived from Imidazolium Dicarboxylic Acids. *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12* (15), 4014–4020. <https://doi.org/10.1002/chem.200500944>.
- (22) Dincă, M.; Long, J. R. High-Enthalpy Hydrogen Adsorption in Cation-Exchanged Variants of the Microporous Metal–Organic Framework $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(CH_3OH)_{10}]_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (36), 11172–11176. <https://doi.org/10.1021/ja072871f>.
- (23) Briggs, D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 Pp. \$195. *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3* (4), v–v. <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>.
- (24) Veal, B. W.; Ellis, D. E.; Lam, D. J. Molecular-Cluster Study of Core-Level x-Ray Photoelectron Spectra: Application to $FeCl_2$. *Phys. Rev. B* **1985**, *32* (8), 5391–5401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.5391>.
- (25) Kim, Y. J.; Park, C. R. Analysis of Problematic Complexing Behavior of Ferric Chloride with *N,N*-Dimethylformamide Using Combined Techniques of FT-IR, XPS, and TGA/DTG. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (24), 6211–6216. <https://doi.org/10.1021/ic011306p>.
- (26) Yan, Z.; Zhuxia, Z.; Tianbao, L.; Xuguang, L.; Bingshe, X. XPS and XRD Study of $FeCl_3$ –Graphite Intercalation Compounds Prepared by Arc Discharge in Aqueous Solution. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2008**, *70* (5), 1060–1064. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.10.031>.

- (27) Delahaye, É.; Eyele-Mezui, S.; Bardeau, J.-F.; Leuvrey, C.; Mager, L.; Rabu, P.; Rogez, G. New Layered Organic-Inorganic Magnets Incorporating Azo Dyes. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (34), 6106. <https://doi.org/10.1039/b905557f>.
- (28) Demessence, A.; Rogez, G.; Welter, R.; Rabu, P. Structure and Magnetic Properties of a New Cobalt(II) Thiophenedicarboxylate Coordination Polymer Showing Unprecedented Coordination. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (9), 3423–3425. <https://doi.org/10.1021/ic070046u>.
- (29) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>.
- (30) Xu, C.; Wang, X.; Ding, D.; Hou, H.; Fan, Y. Tunable Structures Aroused by Cation Exchange Reaction of Solvent-Mediated Mechanism. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14* (9), 1410–1413. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.05.034>.
- (31) Pan, F.; Wu, J.; Hou, H.; Fan, Y. Solvent-Mediated Central Metals Transformation from a Tetranuclear Ni^{II} Cage to a Decanuclear Cu^{II} “Pocket.” *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (9), 3835–3837. <https://doi.org/10.1021/cg1002868>.
- (32) Zhang, J.; Zhao, Y.; Gamboa, S. A.; Muñoz, M.; Lachgar, A. Solvent-Mediated Ion Exchange and Structural Transformations of Cluster-Based Coordination Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (19), 2982–2990. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800108>.
- (33) Khlobystov, A. N.; Champness, N. R.; Roberts, C. J.; Tandler, S. J. B.; Thompson, C.; Schröder, M. Anion Exchange in Co-Ordination Polymers: A Solid-State or a Solvent-Mediated Process? *CrystEngComm* **2002**, *4* (71), 426–431. <https://doi.org/10.1039/B202217F>.

Chapitre V

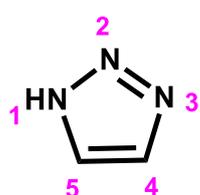
**Synthèse et caractérisation de ligands
dérivés du motif 1,2,4-triazole [Dipy-Triaz]
et [Quino-Triaz]**

Synthèse et caractérisation de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole

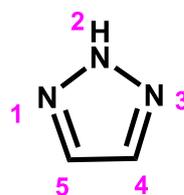
I. Introduction

Les ligands triazole comptent parmi les ligands organiques les plus étudiés au vu de leurs nombreuses applications dans différents domaines...¹⁻⁶ Leur appellation a été utilisée pour la première fois en 1885 par Balbin.⁷ Ce sont des composés organiques hétérocycliques construits à partir de trois atomes d'azote et de deux atomes de carbone conduisant à une formule brute du type $C_2N_3H_3$ et ils font partie de la famille des azoles. Les ligands triazoles existent sous deux formes d'isomères à savoir le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole (schéma 1). Ce dernier est fréquemment étudié en chimie de coordination, plus particulièrement pour le design et la préparation de matériaux présentant des phénomènes de transition de spin.⁸⁻¹³ C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole.

1,2,3-triazole

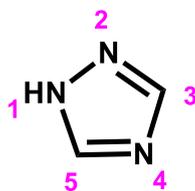


Tautomère 1H

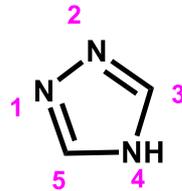


Tautomère 2H

1,2,4-triazole



Tautomère 1H



Tautomère 4H

Schéma 1 : représentation des deux isomères du motif triazole et de leurs tautomères.

La synthèse de ligands dérivés de ce motif 1,2,4-triazole peut se faire selon différentes méthodes. Une première méthode repose sur la possibilité de réaliser des réactions de substitution nucléophile directement sur les atomes d'azote. Cependant, cette méthode nécessite de protéger les atomes d'azote sur lesquels les substitutions ne sont pas souhaitées et nécessite par conséquent le recours à de nombreuses étapes de synthèse.¹⁴⁻¹⁶ De plus, il faut noter que la substitution directe en position 4 du cœur triazole s'avère souvent difficile à mettre en œuvre en raison de la prévalence de deux formes tautomériques (schéma 1).^{7,17-19} En effet, l'existence de la forme tautomérique 4*H* a tendance à favoriser la formation de dérivé du motif 1,2,4-triazole substitué en position 1.

Une deuxième méthode plus simple à mettre en œuvre consiste à former le cycle triazole par condensation d'une amine primaire avec un dérivé de l'hydrazine. Cette dernière méthode permet notamment une substitution plus aisée de la position 4 et par conséquent l'accès à de nombreux ligands grâce à un choix approprié des réactifs de départ.^{8,18-22} Ceci permet d'introduire des motifs de substitutions relativement variés tels que des chaînes alkyles plus ou moins longues, des amines, des phényles...²³

Ce chapitre a pour objectif de présenter la synthèse de deux nouveaux ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole : le ligand [Dipy-Triaz] fonctionnalisé en position 4 par un groupement dipyridine et le ligand [Quino-Triaz] fonctionnalisé en position 4 par un groupement de type quinoléine (figure 1). Ces deux nouveaux ligands ont été synthétisés suivant une méthode de cyclisation et seront successivement caractérisés par spectroscopie RMN, analyses élémentaires, analyse thermique et spectroscopie infrarouge.

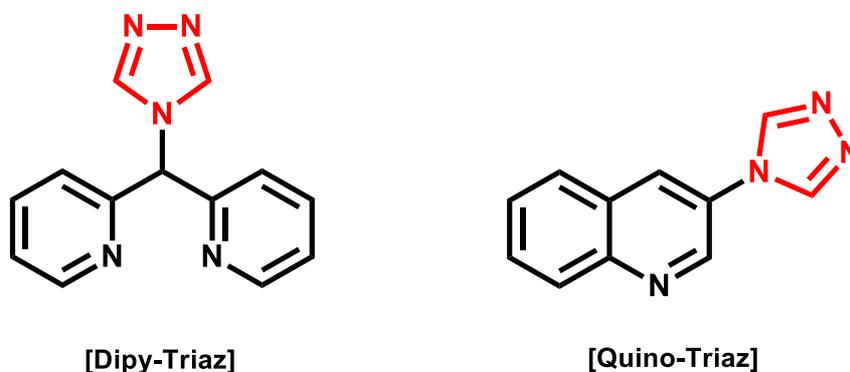


Figure 1 : schéma représentatif de ligands dérivés du motif 1,2,4- triazole [Dipy-triaz] et [Quino-triaz] synthétisés au cours de ce travail.

II. Synthèse et caractérisation du ligand [Dipy-Triaz]

1°. Synthèse du ligand [Dipy-Triaz]

Le ligand [Dipy-Triaz] est synthétisé en deux étapes comme indiqué sur la figure 2. La première étape consiste à préparer la di(pyridyl)méthylamine en portant à reflux le di(2-pyridyl) cétone oxime et de l'acétate d'ammonium dans un milieu eau/éthanol contenant de l'ammoniaque et en ajoutant également du zinc. La seconde étape permet la formation du ligand [Dipy-Triaz] grâce à une réaction de cyclisation menée à chaud dans le méthanol, impliquant le formylhydrazine, le triéthylorthoformate et la di(pyridyl)méthylamine. L'évaporation du solvant sous vide permet d'obtenir une huile jaune. Le refroidissement de cette huile conduit à la formation de cristaux blancs. Ces cristaux sont récupérés par filtration avec un rendement total de l'ordre de 27 %. La synthèse détaillée du ligand [Dipy-Triaz] est décrite dans les annexes (cf. annexe III).

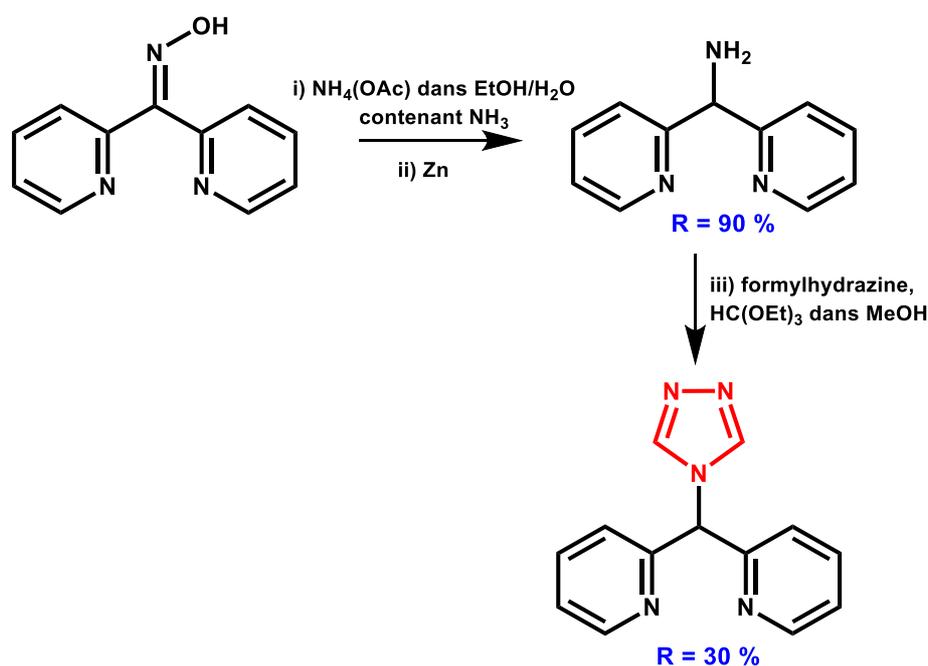


Figure 2 : schéma réactionnel de la synthèse du ligand [Dipy-Triaz].

2°. Caractérisation par spectroscopie RMN

Le spectre RMN ^1H du ligand [Dipy-Triaz] est représenté sur la figure 3. Six signaux sont visibles conformément à ce qui est attendu pour ce ligand. On observe ainsi un

pseudo-doublet à 8,63 ppm correspondant aux protons H_f du cycle pyridinique, un singulet à 8,61 ppm correspondant aux protons H_a du cycle triazole, un triplet de doublet à 7,74 ppm correspondant aux protons H_d du cycle pyridinique, un massif à 7,30 ppm correspondant aux protons H_c et H_e du cycle pyridinique. On observe également un singulet à 6,73 ppm qui correspond au proton H_b. Les rapports d'intégration pour ces signaux (chiffres en bleu sur la figure 3) sont en accord avec ce qui est attendu pour le ligand [Dipy-Triaz]. On observe également sur cette figure 3, la présence de petits signaux provenant d'une petite impureté qui n'a pas été identifiée (voir les cercles bleus sur la figure 3). Ces différents éléments indiquent que le ligand [Dipy-Triaz] est obtenu de façon majoritaire à l'issue de la synthèse.

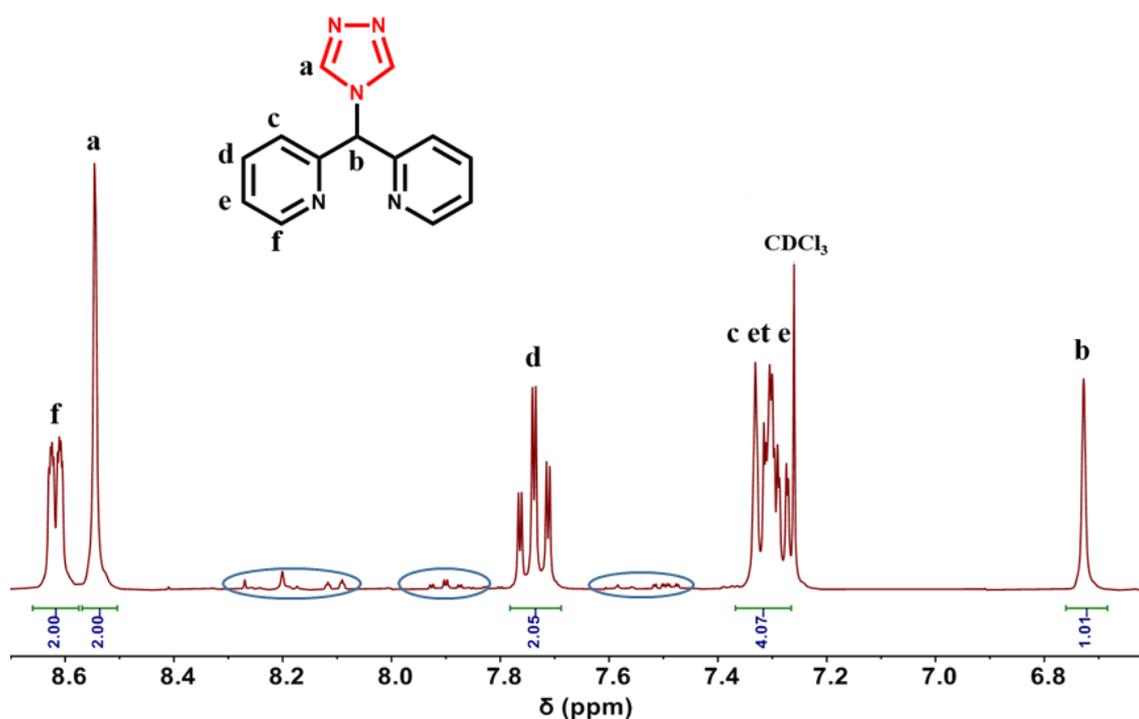


Figure 3 : spectre RMN ¹H du ligand [Dipy-Triaz] réalisé dans CDCl₃ sur un spectromètre 300 MHz. Les cercles en bleu indiquent la présence d'une impureté.

Le spectre RMN ¹³C du ligand [Dipy-Triaz] est représenté sur la figure 4. On retrouve sept signaux comme attendu pour ce ligand. On observe ainsi six signaux à 156,17 ppm, à 150,08 ppm, à 142,97 ppm, à 137,50 ppm, à 123,73 ppm et 122,81 ppm qui correspondent aux carbones C_c, C_g, C_a, C_e, C_d, et C_f, respectivement. On voit également un signal à 66,34 ppm qui correspond au carbone quaternaire C_b. On retrouve également

sur la figure 4 des petits signaux non attribués provenant de la présence d'une impureté (cercles en bleus sur la figure 4).

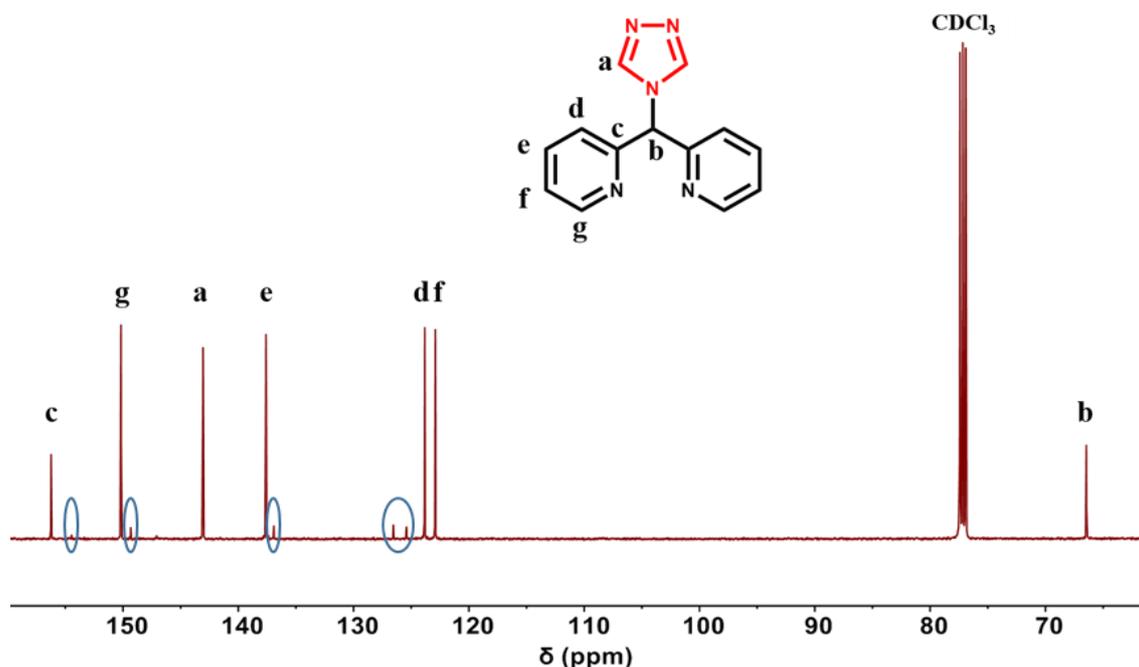


Figure 4 : spectre RMN ^{13}C du ligand [Dipy-Triaz] réalisé dans CDCl_3 sur un spectromètre 300 MHz. Les cercles en bleu indiquent la présence d'une impureté.

3°. Analyses élémentaires

Afin de quantifier la teneur en éléments C, H, N présents dans ce composé, des analyses élémentaires ont été réalisées. Les résultats obtenus pour le ligand [Dipy-Triaz] sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : analyses élémentaires du ligand [Dipy-Triaz].

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
[Dipy-Triaz]	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$	Valeur calculée	65,82	4,64	29,53
		Valeur expérimentale	65,18	4,65	29,55

Les résultats de cette analyse montrent une légère déviation dans le cas du pourcentage de carbone malgré un bon accord entre les valeurs attendues et calculées pour les pourcentages d'hydrogène et d'azote. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'une impureté comme le suggère la présence de petits signaux non attribués sur les spectres RMN ^1H et ^{13}C du ligand (voir cercles bleus sur les figures 2 et 3).

4°. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

Le ligand [Dipy-Triaz] a été caractérisé par une analyse ATD/ATG afin de déterminer sa stabilité. Elle a été réalisée sous air sur une gamme de température allant de 25 °C à 900 °C avec une rampe de chauffe de 5 °C/min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5. Le composé présente deux pertes de masse successives, la première débutant vers 170 °C et la seconde vers 400 °C. Les deux pertes de masses sont associées à un processus exothermique. Le ligand [Dipy-Triaz] est donc stable jusqu'à environ 170 °C et présente une combustion totale au-dessus de 500 °C.

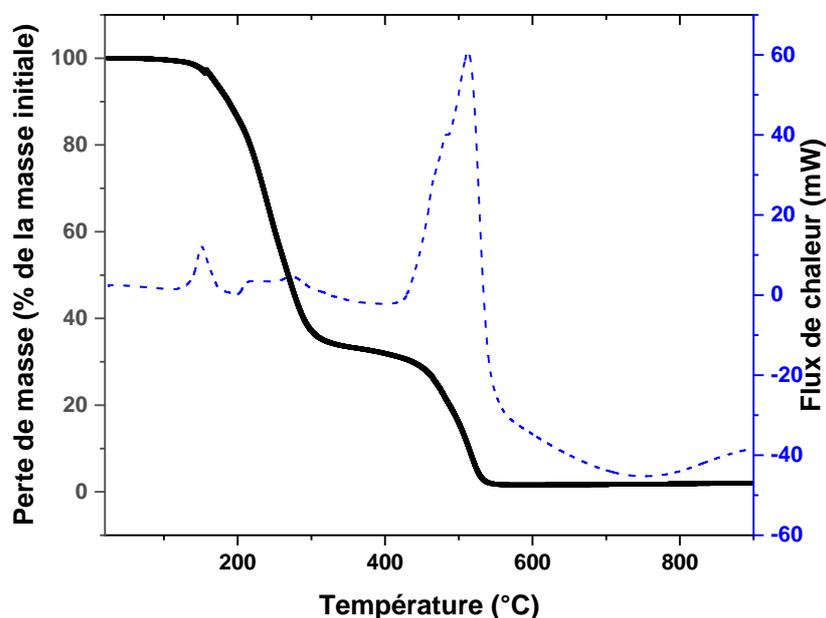


Figure 5 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du ligand [Dipy-Triaz].

Ces analyses ont été réalisées sous flux d'air avec une rampe de chauffage de 5 °C/min.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand [Dipy-Triaz] est représenté sur la figure 6. On observe sur celui-ci la présence entre 3200 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} de bandes de vibration caractéristiques des liaisons C-H aromatiques ainsi que de bandes de vibration caractéristiques des liaisons C-H aliphatiques. On retrouve vers 1700 cm^{-1} les bandes de vibration caractéristiques de la liaison C=N. On observe aussi les bandes de vibrations d'élongation des liaisons C=C et des liaisons C-N vers 1500 cm^{-1} et 1100

cm^{-1} . En accord avec ce qui a été reporté dans la littérature, on observe également une bande de vibration vers 635 cm^{-1} qui correspond à la torsion du cycle triazole, confirmant ainsi la formation du cycle triazole.^{15,24-26}

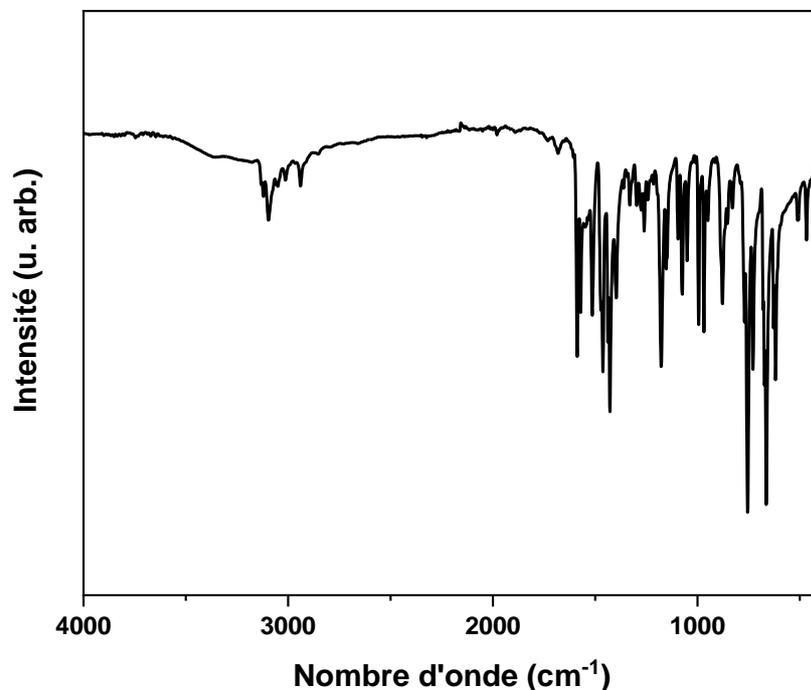


Figure 6 : spectre FT-IR du ligand [Dipy-Triaz].

III. Synthèse et caractérisation du ligand [Quino-Triaz]

1°. Synthèse du ligand [Quino-Triaz]

Le ligand [Quino-Triaz] a été synthétisé en une seule étape comme schématisé sur la figure 7. Il a été obtenu en faisant réagir à chaud dans le méthanol, le formylhydrazine anhydre, le triéthylorthoformate et la 3-aminoquinoléine. L'évaporation sous vide permet d'obtenir une huile rose. Le refroidissement de cette huile conduit à la formation de cristaux blancs. Ces cristaux sont récupérés par filtration avec un rendement de l'ordre de 20 %. La synthèse détaillée du ligand [Quino-Triaz] est décrite dans les annexes (cf. annexe III).

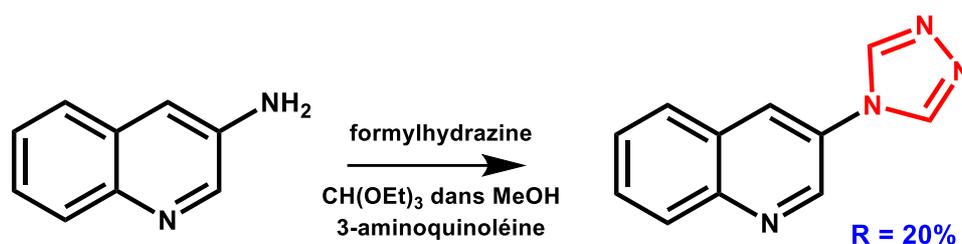


Figure 7 : schéma réactionnel de la synthèse du ligand [Quino-Triaz].

2°. Caractérisation par spectroscopie RMN

Le spectre RMN ^1H du ligand [Quino-Triaz] est représenté sur la figure 8. On retrouve sur ce spectre huit signaux comme attendu pour ce ligand. On observe un doublet à 9,00 ppm correspondant aux protons H_h du cycle pyridinique, un singulet à 8,63 ppm correspondant aux protons H_a et H_b du cycle triazole, un massif à 8,25 ppm correspondant aux protons H_c et H_g et un doublet à 7,96 ppm correspondant au proton H_d du groupement phényl. On remarque également deux autres signaux sous forme de triplet à 7,84 ppm et à 7,74 ppm qui correspondent aux protons H_e et H_f , respectivement. Les rapports d'intégration (chiffres en bleu sur la figure 8) sont en accord avec ceux attendus et il n'y a pas de signaux supplémentaires ce qui confirme la pureté du ligand [Quino-Triaz].

Le spectre RMN ^{13}C du ligand [Quino-Triaz] est représenté sur la figure 9. On retrouve les onze signaux comme attendus pour ce dernier. On observe un signal à 147,97 ppm qui correspond au carbone quaternaire C_j , un autre à 144,32 ppm qui correspond au carbone C_k . On observe également un signal à 141,59 ppm qui peut être attribué aux carbones C_a et C_b . On voit ensuite à 131,11 ppm, à 129,84 ppm, à 128,78 ppm et à 128,60 ppm, quatre signaux qui correspondent aux carbones C_h , C_i , C_f et C_g , respectivement. On voit enfin trois signaux à 127,93 ppm, à 127,39 ppm et à 127,30 ppm qui correspondent aux carbones C_d , C_e et C_c , respectivement. Ces résultats montrent également l'absence d'impureté.

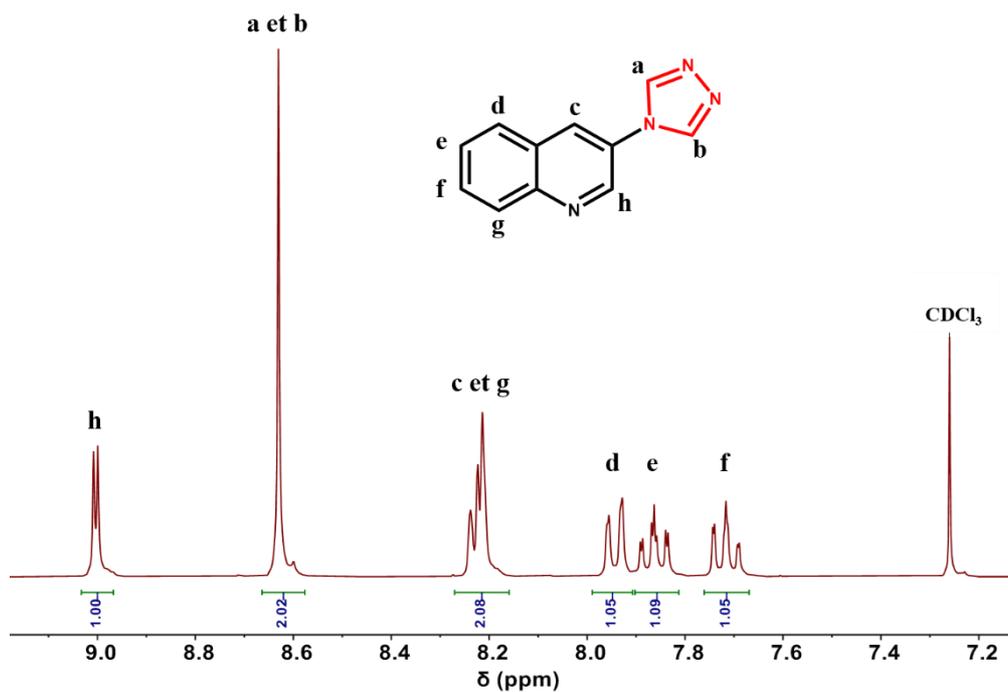


Figure 8 : spectre RMN ^1H du ligand [Quino-Triaz] réalisé dans CDCl_3 sur un spectromètre 300 MHz.

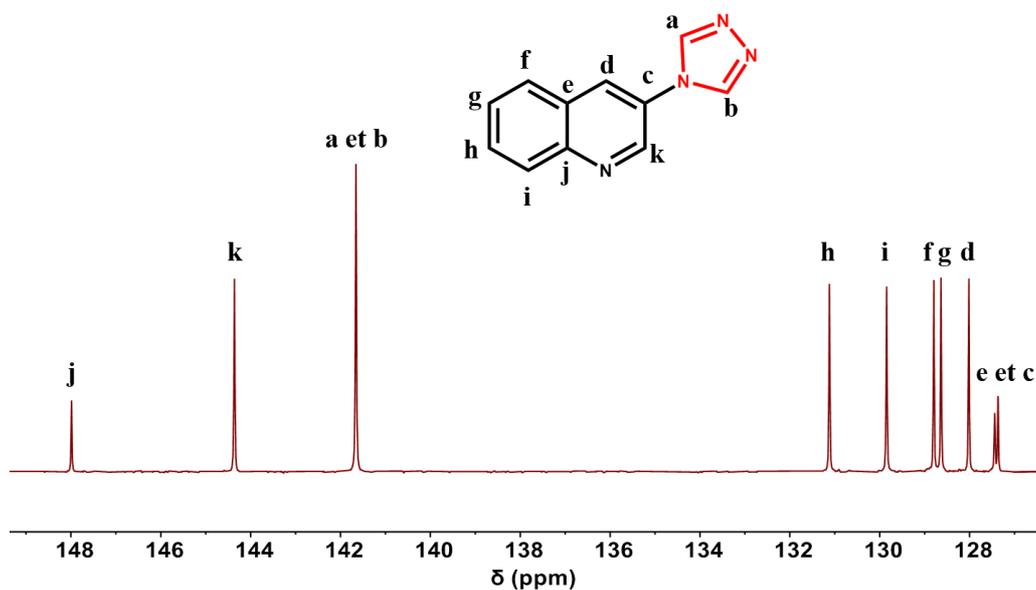


Figure 9 : spectre RMN ^{13}C du ligand [Quino-Triaz] réalisé dans CDCl_3 sur un spectromètre 300 MHz. Le signal du solvant deutéré n'est pas visible sur cette figure car le spectre a été représenté au-dessus de 125 ppm.

3°. Analyses élémentaires

Les résultats de l'analyse élémentaire du ligand [Quino-Triaz] pour les éléments C, H et N sont regroupés dans le tableau 2. Les résultats de cette analyse montrent que le pourcentage de carbone est légèrement supérieur à la valeur attendue bien que les pourcentages d'hydrogène et d'azote soient convenables. Si l'on envisage que le ligand pourrait être hydraté, des pourcentages en carbone, hydrogène et azote cohérents peuvent être obtenus en considérant 0,10 molécule d'eau par ligand.

Tableau 2 : analyses élémentaires du ligand [Quino-Triaz].

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
[Quino-Triaz]	$C_{11}H_8N_4$	Valeur calculée	67,35	4,08	28,57
		Valeur expérimentale	66,60	4,14	28,43
[Quino-Triaz].(H ₂ O) _{0,10}	$C_{11}H_{8,20}N_4O_{0,10}$	Valeur calculée	66,73	4,14	28,31

4°. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

Le ligand [Quino-Triaz] a été caractérisé par ATD/ATG sur une gamme de température allant de 25 °C à 900 °C afin de déterminer son profil de décomposition et déterminer sa stabilité. Le résultat est reporté sur la figure 10.

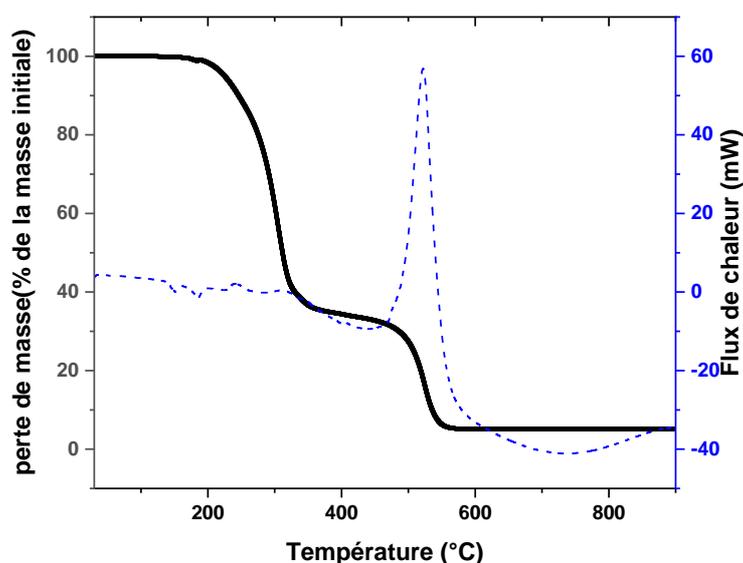


Figure 10 : courbe ATG (en noir) et ATD (en pointillés bleus) du ligand [Quino-Triaz]. Ces analyses ont été réalisées sous flux d'air avec une rampe de chauffage de 5 °C/min.

Le profil de décomposition présente deux évènements successifs. Un premier accompagné de deux pics endothermiques successifs est observé vers 190 °C. Un second associé à un signal exothermique est observé vers 500 °C et mène à la décomposition complète du ligand. Le ligand [Quino-Triaz] est donc stable jusqu'à environ 190 °C.

5°. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand [Quino-Triaz] est présenté sur la figure 11. Il montre la présence vers 3200 cm^{-1} de bandes de vibrations caractéristiques des liaisons C-H aromatiques. On retrouve également vers 1700 cm^{-1} , les bandes de vibration des liaisons C=N. On observe aussi les bandes de vibrations d'élongation des liaisons C=C et des liaisons C-N vers 1500 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} , respectivement.

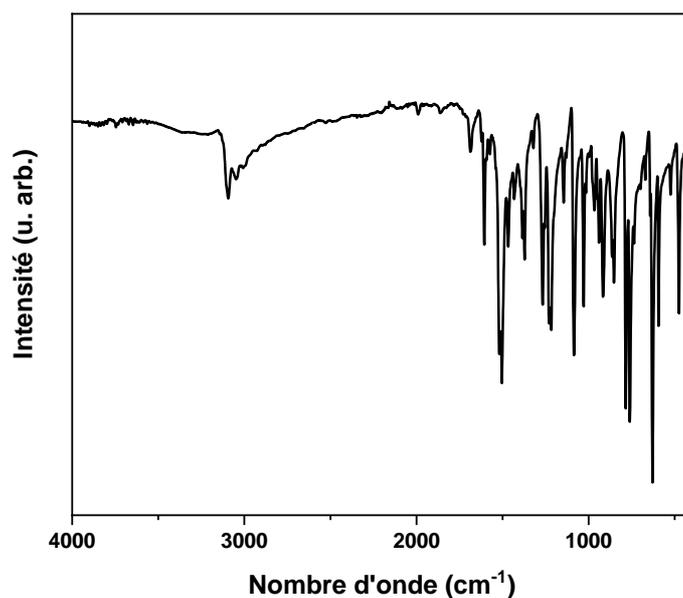


Figure 11 : spectre FT-IR du ligand [Quino-Triaz].

IV. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole originaux nommés [Dipy-Triaz] et [Quino-Triaz]. Ces deux ligands ont été synthétisés en s'inspirant de protocoles reportés

dans la littérature. Le ligand [Dipy-Triaz] a ainsi été obtenu en deux étapes en faisant réagir à chaud l'hydrazine, le triéthylorthoformate et la di(pyridyl)méthylamine. Le ligand [Quino-Triaz] a quant à lui été obtenu en une seule étape par réaction à chaud entre l'hydrazine, le triéthylorthoformate et l'aminquinoléine.

La caractérisation de ces ligands selon un ensemble de techniques incluant spectroscopie RMN, analyses élémentaires, analyses thermiques et spectroscopie infrarouge montre que les deux ligands visés ont été obtenus de manière pure ou très majoritaire, permettant leur utilisation dans des réactions de coordination avec des ions métalliques.

Références :

- (1) Marino, J. P.; Fisher, P. W.; Hofmann, G. A.; Kirkpatrick, R. B.; Janson, C. A.; Johnson, R. K.; Ma, C.; Mattern, M.; Meek, T. D.; Ryan, M. D.; Schulz, C.; Smith, W. W.; Tew, D. G.; Tomazek, T. A.; Veber, D. F.; Xiong, W. C.; Yamamoto, Y.; Yamashita, K.; Yang, G.; Thompson, S. K. Highly Potent Inhibitors of Methionine Aminopeptidase-2 Based on a 1,2,4-Triazole Pharmacophore †. *J. Med. Chem.* **2007**, *50* (16), 3777–3785. <https://doi.org/10.1021/jm061182w>.
- (2) Du, X.; Lizarzaburu, M.; Turcotte, S.; Lee, T.; Greenberg, J.; Shan, B.; Fan, P.; Ling, Y.; Medina, J. C.; Houze, J. Optimization of Triazoles as Novel and Potent Nonphlorizin SGLT2 Inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21* (12), 3774–3779. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2011.04.053>.
- (3) -H. Zhou, C.; Wang, Y. Recent Researches in Triazole Compounds as Medicinal Drugs. *Curr. Med. Chem.* **2012**, *19* (2), 239–280. <https://doi.org/10.2174/092986712803414213>.
- (4) Eswaran, S.; Adhikari, A. V.; Shetty, N. S. Synthesis and Antimicrobial Activities of Novel Quinoline Derivatives Carrying 1,2,4-Triazole Moiety. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44* (11), 4637–4647. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.06.031>.
- (5) Yang, L.; Bao, X.-P. Synthesis of Novel 1,2,4-Triazole Derivatives Containing the Quinazolinylpiperidinyl Moiety and N -(Substituted Phenyl)Acetamide Group as Efficient Bactericides against the Phytopathogenic Bacterium *Xanthomonas Oryzae* Pv. *Oryzae. RSC Adv.* **2017**, *7* (54), 34005–34011. <https://doi.org/10.1039/C7RA04819J>.

- (6) Olesiejuk, M.; Kudelko, A.; Swiatkowski, M.; Kruszynski, R. Synthesis of 4-Alkyl-4H-1,2,4-Triazole Derivatives by Suzuki Cross-Coupling Reactions and Their Luminescence Properties. *Molecules* **2019**, *24* (3), 652. <https://doi.org/10.3390/molecules24030652>.
- (7) Potts, K. T. The Chemistry of 1,2,4-Triazoles. *Chem. Rev.* **1961**, *61* (2), 87–127. <https://doi.org/10.1021/cr60210a001>.
- (8) Railliet, A. P.; Safin, D. A.; Robeyns, K.; Garcia, Y. Reaction of Aminobenzoate Esters with N,N'-Dimethylformamide Azine Dihydrochloride: Crucial Influence of Intramolecular Hydrogen Bonding for the Formation of 1,2,4-Triazoles. *CrystEngComm* **2012**, *14* (14), 4812. <https://doi.org/10.1039/c2ce25095k>.
- (9) Klingele, M. H.; Brooker, S. The Coordination Chemistry of 4-Substituted 3,5-Di(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazoles and Related Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241* (1), 119–132. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00049-3).
- (10) Bushuev, M. B.; Krivopalov, V. P.; Daletskii, V. A.; Varnek, V. A.; Sheludyakova, L. A.; Yushina, I. V.; Shkurko, O. P. High-Spin Complex [FeL₂(NCS)₂]·H₂O [L = 3,5-Di(Pyrimidin-2-Yl)-4H-1,2,4-Triazol-4-Amine]: Synthesis and Properties. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80* (8), 1703–1709. <https://doi.org/10.1134/S1070363210080220>.
- (11) Liu, Y.; Huo, J. Z.; Liu, Y. Y.; Su, X.; Guo, J. H.; Ding, B.; Wang, X. G.; Xia, J. Synthesis, Structure, and Magnetic Characterization of a Series of Iron(II) Coordination Frameworks with 2, 6-Bis(1, 2,4-Triazole-4-Yl)Pyridine. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641* (14), 2422–2428. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500605>.
- (12) Kitchen, J. A.; White, N. G.; Jameson, G. N. L.; Tallon, J. L.; Brooker, S. Effect of Counteranion X on the Spin Crossover Properties of a Family of Diiron(II) Triazole Complexes [Fe^{II}₂(PMAT)₂](X)₄. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (10), 4586–4597. <https://doi.org/10.1021/ic200308k>.
- (13) Lavrenova, L. G.; Kirillova, E. V.; Ikorskii, V. N.; Shvedenkov, Yu. G.; Varnek, V. A.; Sheludyakova, L. A.; Larionov, S. V. [No Title Found]. *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27* (1), 46–50. <https://doi.org/10.1023/A:1009540925335>.
- (14) Horváth, A. Michael Adducts in the Regioselective Synthesis of N-Substituted Azoles. *Synthesis* **1995**, *1995* (09), 1183–1189. <https://doi.org/10.1055/s-1995-4054>.

- (15) Lee, S.-W.; Lee, J.-W.; Jeong, S.-H.; Park, I.-W.; Kim, Y.-M.; Jin, J.-I. Processable Magnetic Plastics Composites—Spin Crossover of PMMA/Fe(II)-Complexes Composites. *Synth. Met.* **2004**, *142* (1–3), 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.09.011>.
- (16) Diez-Barra, E.; de la Hoz, A.; Rodríguez-Curiel, RenÉI.; Tejada, J. A Methylene Bridge as Protecting Group. 1. Selective Preparation of 4-Alkyl-1,2,4-Triazoles. *Tetrahedron* **1997**, *53* (6), 2253–2260. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(96\)01127-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(96)01127-1).
- (17) Holm, S. C.; Straub, B. F. Synthesis of *N*-Substituted 1,2,4-Triazoles. A Review. *Org. Prep. Proced. Int.* **2011**, *43* (4), 319–347. <https://doi.org/10.1080/00304948.2011.593999>.
- (18) Holm, S. C.; Straub, B. F. Synthesis of *N*-Substituted 1,2,4-Triazoles. A Review. *Org. Prep. Proced. Int.* **2011**, *43* (4), 319–347. <https://doi.org/10.1080/00304948.2011.593999>.
- (19) Kovalev, E. G.; Postovskii, I. Ya. Investigations in the 1,2,4-Triazole Series: IX. Synthesis of Some Substituted 1-Phenyl-1, 2, 4-Triazoles. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1971**, *4* (4), 544–545. <https://doi.org/10.1007/BF00486784>.
- (20) Benaïcha, B. Nouveaux matériaux commutables à base de ligands polyazotés : extension aux systèmes polyfonctionnels. phdthesis, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2017.
- (21) Vreugdenhil, W.; Haasnoot, J. G.; Schoondergang, M. F. J.; Reedijk, J. Spectroscopic and Magnetic Properties of Transition Metal(II) Trifluoromethanesulfonate Compounds with Bridging Asymmetric 3,4-Dialkyl Substituted 1,2,4-Triazole Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *130* (2), 235–242. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)90442-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)90442-0).
- (22) Naik, A.; Marchand-Brynaert, J.; Garcia, Y. A Simplified Approach to *N*- and *N,N'*-Linked 1,2,4-Triazoles by Transamination. *Synthesis* **2008**, *2008* (1), 149–154. <https://doi.org/10.1055/s-2007-983896>.
- (23) Aromí, G.; Barrios, L. A.; Roubeau, O.; Gamez, P. Triazoles and Tetrazoles: Prime Ligands to Generate Remarkable Coordination Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (5–6), 485–546. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.038>.
- (24) Forestier, T. Synthèse de nanoparticules à transition de spin en milieu confiné. phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008.

Chapitre V : Synthèse de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole

- (25) Krishnakumar, V.; Xavier, R. J. FT Raman and FT-IR Spectral Studies of 3-Mercapto-1,2,4-Triazole. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2004**, *60* (3), 709–714. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00281-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00281-6).
- (26) Pittala, N. Contribution to the Triazole-Based Fe(II) Spin-Crossover (SCO) Materials : Some Achievements and New Questions. phdthesis, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2016.

Chapitre VI

**Synthèse et caractérisation des composés à
base de ligands dérivés du motif 1,2,4-
triazole et les ions Fe^{2+} et Co^{2+}**

Synthèse des composés à base de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et d'ions Fe^{2+} ou Co^{2+} .

I. Introduction

L'élaboration de composés de coordination à base de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et de métaux de transition a attiré l'attention de la communauté scientifique ces dernières années en raison de leur intérêt potentiel notamment pour des applications en électronique moléculaire.¹⁻⁶ En effet, les ligands 1,2,4-triazole, de par la présence des atomes d'azote le constituant, peuvent adopter différents modes de coordination qui permettent de générer de nombreux composés de coordination aux topologies variables.⁷ Dans le cas particulier où ces ligands sont substitués en position 4, un contrôle de la nucléarité des composés est possible puisque ces ligands vont pouvoir adopter un mode de coordination soit terminal plus favorable à l'élaboration de composés mononucléaires, soit pontant et donc plus favorable à l'élaboration de composés trinucéaires ou polynucléaires (figure 1).^{1,2}

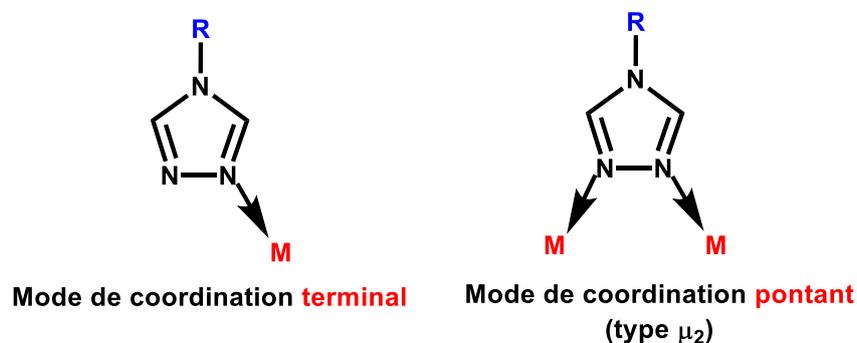


Figure 1 : représentation des modes de coordination terminaux et pontant pour les ligands du type 1,2,4-triazole et substitué en position 4.

De nombreux exemples de la littérature rapportent que l'association de ce type de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et d'ions Fe^{2+} permet d'obtenir des composés présentant des propriétés de transition de spin se produisant généralement à des températures proches de la température ambiante.⁸⁻¹³ L'intérêt de tels composés réside dans le fait qu'ils peuvent adopter deux configurations électroniques à savoir l'état paramagnétique dit état Haut Spin (HS, $S = 2$) ou l'état diamagnétique dit état Bas Spin (BS, $S = 0$) et qu'ils peuvent facilement basculer d'un état à un autre sous l'action de perturbations extérieures telles que la température, la pression

ou l'irradiation lumineuse.^{5,14,15} Ce changement de configuration électronique entraîne une modification des propriétés structurales et physiques (magnétique et optique notamment).¹⁶ Cette propriété de bistabilité confère donc la possibilité aux composés d'être utilisés en tant qu'éléments actifs dans d'éventuels dispositifs électroniques de stockage de l'information et d'affichage.¹⁰ Le phénomène de transition de spin est favorisé dans des environnements octaédriques^{13,17} ou pseudo-octaédriques¹⁸ de l'ion métallique de type $[\text{FeN}_6]$ ^{15,16} voire de type $[\text{FeN}_5\text{O}]$ ¹⁹ et $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$.²⁰⁻²⁴

Le présent chapitre est dédié aux composés de coordination obtenus par association des ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole [Dipy-Triaz] ou [Quino-Triaz], pour lesquels la synthèse et les caractérisations ont été présentées dans le chapitre précédent, et d'ions Fe^{2+} ou Co^{2+} . Ces composés ont été obtenus à température ambiante selon un procédé de cristallogenèse du type diffusion lente et en présence de coligands. Plusieurs conditions et combinaisons de synthèse ont ainsi été testées en faisant varier la nature du solvant, des ions métalliques et du contre ion qui leur sont associés, du coligand. Nous avons opté pour l'utilisation de coligands dans ces synthèses dans la mesure où ils possèdent différents modes de coordination qui peuvent apporter une certaine flexibilité dans la construction des édifices envisagés et donc générer des composés avec différentes topologies. Parmi les différents coligands testés, trois ont permis en particulier d'accéder à de nouveaux composés de coordination. Il s'agit du thiocyanate de potassium (KNCS),^{13,25} du dicyanamide de sodium (Nadca)^{11,26} et du tétracyanoplatinate de potassium ($\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$).^{5,18} Ils sont représentés sur la figure 2. L'utilisation de ces trois coligands en association avec les ligands [Dipy-Triaz] ou [Quino-Triaz] et les ions Fe^{2+} ou Co^{2+} , nous a permis d'obtenir cinq nouveaux composés. Nous présenterons successivement la synthèse et la caractérisation des trois composés obtenus soit avec les ions Fe^{2+} ou Co^{2+} et le ligand [Dipy-Triaz] en présence de KSCN, soit avec les ions Fe^{2+} et le ligand [Dipy-Triaz] en présence de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, puis des deux composés obtenus avec les ions Fe^{2+} ou Co^{2+} et le ligand [Quino-Triaz] en présence de Nadca. Il est important de mentionner que malgré la difficulté déjà rapportée dans la littérature pour obtenir des cristaux à base des ligands triazole exploitables par diffraction de rayons X sur monocristal,^{16,27-30} nous avons tout de même réussi à optimiser les conditions de synthèse et nous avons été en mesure d'obtenir des cristaux pour lesquelles il a été possible de déterminer la structure cristalline. Nous avons donc concentré notre attention sur l'étude structurale par diffraction de rayons X sur monocristal et poudre de ces cinq composés. Cependant, en raison des faibles rendements, nous avons choisi de mettre l'accent sur des caractérisations complémentaires ne nécessitant que de petites quantités de

produit telles que spectroscopie infrarouge ou microscopie électronique à balayage. L'étude des propriétés magnétiques a également été réalisée.

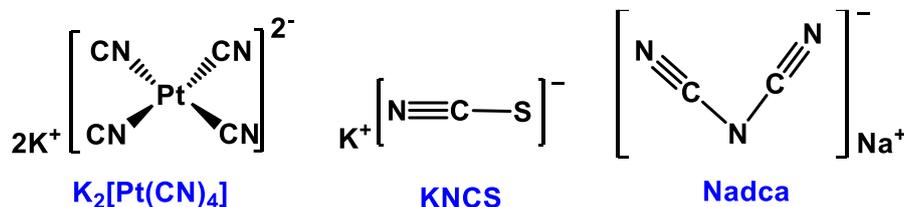


Figure 2 : schéma représentatif des différents coligands utilisés au cours ce travail.

II. Synthèse et caractérisation des composés à base du ligand [Dipy-Triaz]

1°. Cas du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**)

a. Synthèse

Le composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) a été obtenu par diffusion lente. Pour cela, une première solution méthanolique contenant trois équivalents du ligand [Dipy-Triaz] et un équivalent de tétrafluoroborate de fer(II) hexahydraté ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est préparée puis est insérée dans un tube à essai en verre. En parallèle, une solution aqueuse contenant deux équivalents de thiocyanate de potassium (KNCS) est préparée puis est additionnée délicatement sur la solution jaune précédente. Au bout de plusieurs semaines, des cristaux jaunes sont obtenus avec un rendement de 10 %. Ils sont lavés avec de l'éthanol puis laissés sécher à l'air avant d'être caractérisés. Les conditions de synthèse sont indiquées sur la figure 3 et le détail de celles-ci sont consultables dans les annexes (cf. annexe III).

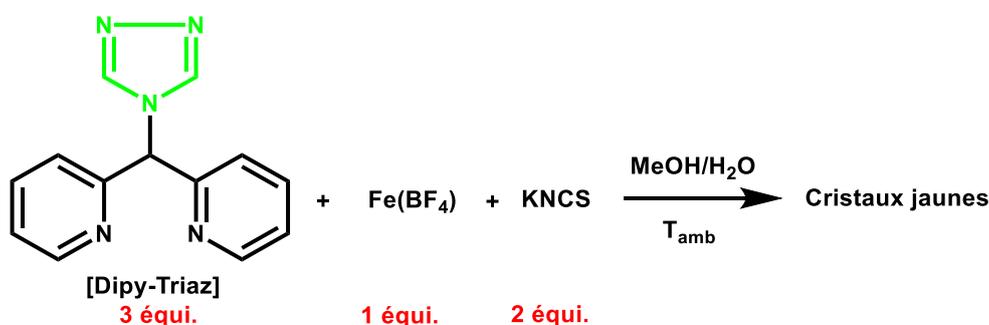


Figure 3 : schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**).

b. Caractérisation par diffraction de rayons X

Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 170 K. Les paramètres de maille et les résultats de l'affinement les plus pertinents sont présentés dans le tableau 1.

Le complexe $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) cristallise dans le système triclinique *P*-1. L'unité asymétrique de ce composé est représentée sur la figure 4. Elle est constituée de deux ions Fe^{2+} cristallographiquement indépendants, de trois ligands [Dipy-Triaz], de quatre anions thiocyanate $[\text{NCS}]^-$, de deux molécules d'eau coordonnées et de 3,94 molécules d'eau libres.

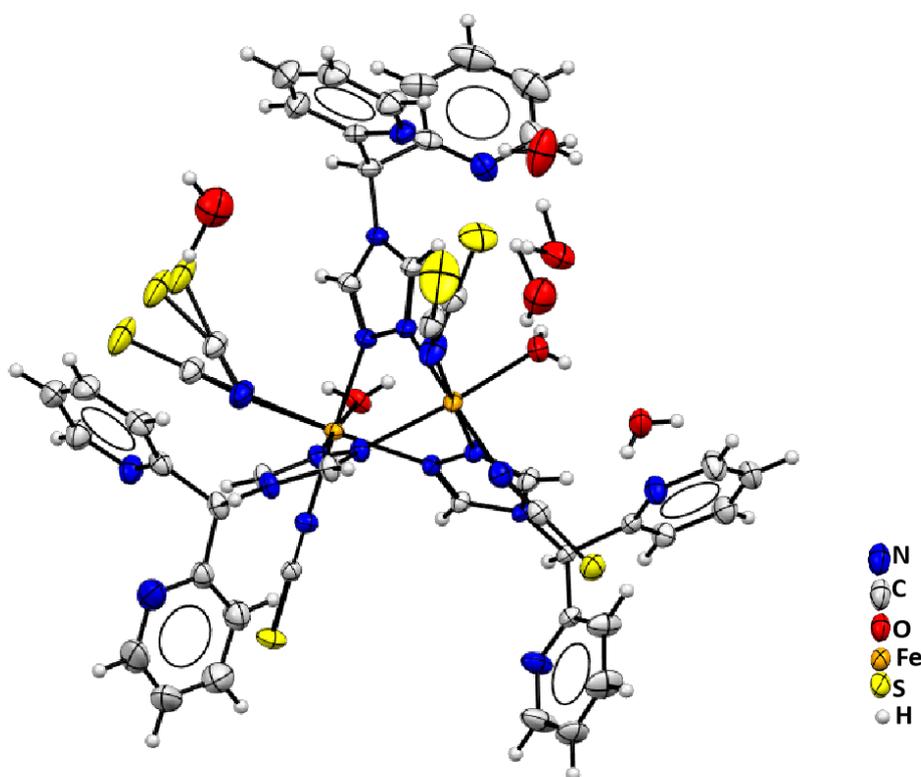


Figure 4 : représentation Ortep de l'unité asymétrique du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**).

Tableau 1 : données cristallographiques du composé (**1**).

Composé	[Fe ₂ (Dipy-Triaz) ₃ (NCS) ₄ (H ₂ O) ₂].3,94 H ₂ O
Formule	C ₄₃ H _{44,89} Fe ₂ N ₁₉ O _{5,95} S ₄
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1162,84
Couleur du cristal	Jaune
Température (K)	170(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
Paramètres de maille	
a (Å)	10,6022(5)
b (Å)	13,5073(7)
c (Å)	19,0405(10)
α (°)	78,390(2)
β (°)	84,530(2)
γ (°)	85,378(2)
V (Å ³)	2653,50(2)
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,455
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,768
F(000)	1199
Raies indexées	-15 < h < 15 -19 < k < 19 -27 < l < 27
Réflexions collectées	252109
Réflexions indépendantes (R _{int})	16147 (0,0387)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	14180
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0352; wR2 = 0,0860
Indices R finals [<i>all data</i>]	R1 = 0,0413 ; wR2 = 0,0896
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,952 ; 0,859

La figure 5 représente l'environnement autour des atomes de fer du complexe [Fe₂(Dipy-Triaz)₃(NCS)₄(H₂O)₂].3,94 H₂O (**1**). Chaque centre métallique Fe²⁺ présente une géométrie

octaédrique déformée mettant en jeu trois atomes d'azote provenant de trois ligands [Dipy-Triaz], deux atomes d'azote appartenant à deux anions [NCS]⁻ et un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau. Les anions [NCS]⁻ sont terminaux et presque linéaires. Ils présentent un désordre statique et sont situés en position *cis*. La longueur moyenne de la liaison Fe-N est de 2,156(9) Å. Cette valeur est comparable à celles observées dans des composés analogues et sont en accord avec un état HS des ions Fe²⁺.^{13,33-36} Les longueurs et angles de liaisons autour de chaque ion Fe²⁺ sont rassemblés dans le tableau 2.

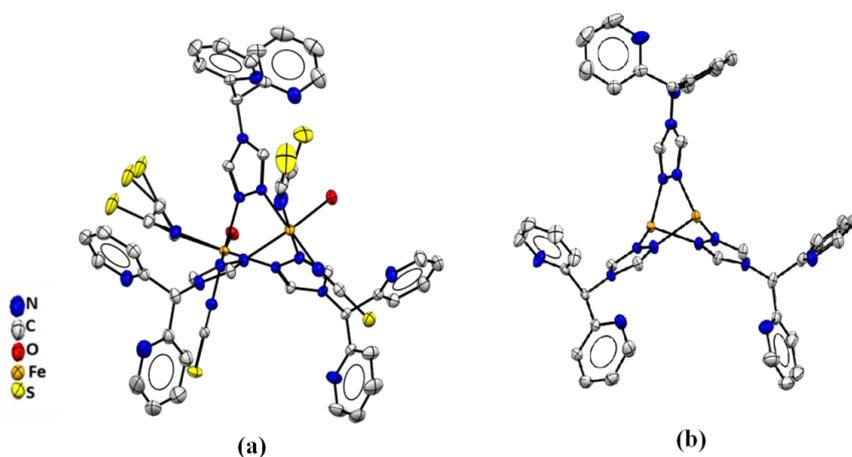


Figure 5 : représentation Ortep (a) de l'environnement autour des cations métalliques et (b) du mode de coordination des ligands triazole dans le composé [Fe₂(Dipy-Triaz)₃(NCS)₄(H₂O)₂].3,94 H₂O (1).

Tableau 2 : longueurs et angles de liaisons autour de l'ion Fe dans le composé [Fe₂(Dipy-Triaz)₃(NCS)₄(H₂O)₂].3,94 H₂O (1).

Longueurs de liaisons (Å)		Angles de liaisons (°)			
Fe-N16	2,1000(3)	N16-Fe1-N15	90,9(7)	N16-Fe1-N19	176,2(6)
Fe-N15	2,1349(12)	N15-Fe1-N19	88,71(4)	N16-Fe1-N6	92,20(7)
Fe-N19	2,1742(11)	N15-Fe1-N6	92,87(4)	N19-Fe1-N6	89,71(4)
Fe-N6	2,1777(12)	N16-Fe1-O1_2	91,0(7)	N15-Fe1-O1_2	91,31(4)
Fe-N1	2,1990(11)	N19-Fe1-O1_2	86,90(4)	N6-Fe1-O1_2	174,55(4)
Fe-O1_2	2,1783(10)	N16-Fe1-N1	87,7(5)	N15-Fe1-N1	177,86(5)
		N19-Fe1-N1	89,15(4)	N6-Fe1-N1	87,21(4)
		O1_2-Fe1-N1	98,48(4)		

Tableau 2 (suite) : longueurs et angles de liaisons autour de l'ion Fe2 dans le composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (1).

Longueurs de liaisons (Å)		Angles de liaisons (°)			
Fe2-N17	2,1106(14)	N17-Fe2-N18	93,18(6)	N17-Fe2-O1_1	93,23(5)
Fe2-N18	2,1212(12)	N18-Fe2-O1_1	90,81(6)	N17-Fe2-N11	88,95(5)
Fe2-N19	2,1742(11)	N18-Fe2-N11	177,21(6)	O11-Fe2-N11	87,27(5)
Fe2-N6	2,1777(12)	N17-Fe2-N7	93,18(5)	N18-Fe2-N7	91,40(6)
Fe2-N1	2,1990(11)	O1_1-Fe2-N7	173,09(5)	N11-Fe2-N7	90,28(4)
Fe2-O1_2	2,1783(10)	N17-Fe2-N2	176,33(5)	N18-Fe2-N2	90,28(6)
		O1_1-Fe2-N2	85,49(5)	N11-Fe2-N2	87,55(4)
		N7-Fe2-N2	87,95(4)		

Les ions Fe^{2+} sont liés entre eux au travers des groupements 1,2,4-triazole selon un mode de coordination bidentate. Ce mode de coordination génère des dimères d'ions Fe^{2+} . Ces unités dimériques s'empilent selon la direction [100] et sont connectées entre elles par des liaisons hydrogènes dans le plan (bc) comme le montre la figure 6. Ces mêmes chaînes sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes de type $\text{O-H}\cdots\text{N}$ et $\text{O-H}\cdots\text{O}$ qui assurent la cohésion de l'ensemble de la structure (figure 7). Les données concernant ces interactions H sont rassemblées dans le tableau 3.

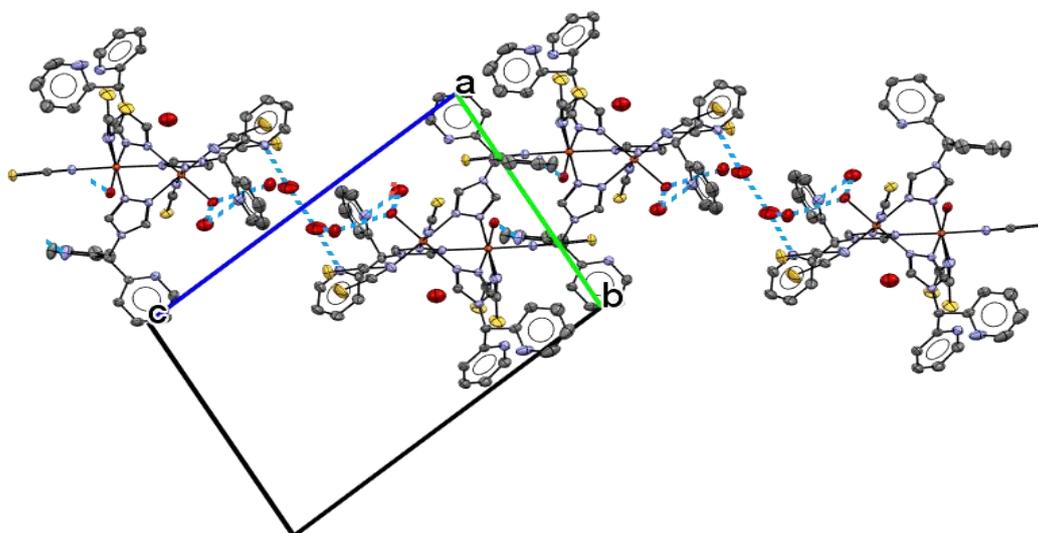


Figure 6 : représentation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de cristallisation et les atomes d'azote des cycles pyridines dans le composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (1).

3,94 H_2O (1).

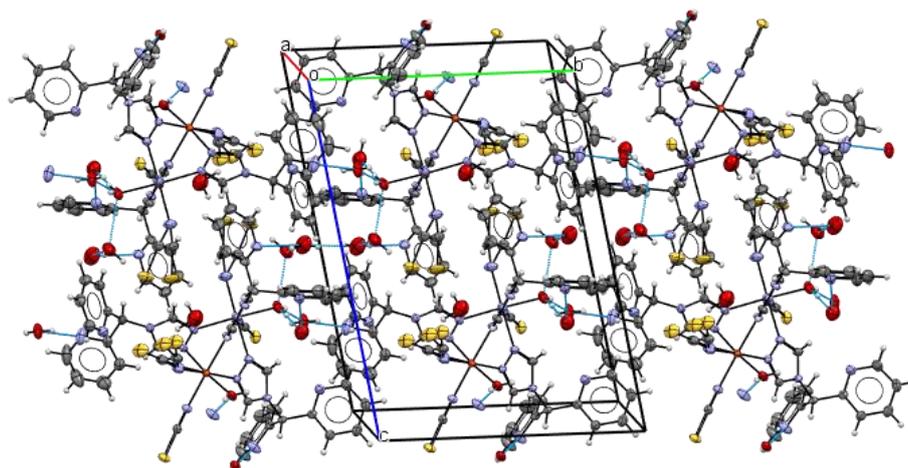

 Figure 7 : vue de la structure du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (1).

 Tableau 3 : caractéristiques des liaisons hydrogène D-H...A à 170 K dans le complexe $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (1).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O1_2—H2_2...N13 ^a	0,959(12)	1,822(14)	2,7733 (18)	171 (2)
O1_3—H2_3...N4	0,96(2)	2,01 (2)	2,968(2)	175(3)
O1_1—H2_1...O1_3	0,958(11)	1,833(11)	2,787(2)	174,4(16)
O1_1—H1_1...O1_4	0,958(15)	1,725(16)	2,676(3)	170,81(18)
O1_4—H1_4...N9 ^a	0,958(15)	1,98(2)	2,877(3)	156(3)
O1_5—H2_5...N5	0,959(17)	2,062(17)	2,970(3)	158(3)
O1_5—H1_5...O1_5 ^b	0,959(17)	1,628(18)	2,583(4)	174(4)

Opération de symétrie : (a) 1-x, 1-y, -z ; (b) 1-x, -y, 1-z

D'après T. Steiner,³⁵ les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories, en fonction des distances entre l'atome accepteur A et l'atome d'hydrogène [A...H] d'une part, entre le groupe donneur D et l'atome accepteur [D...A] d'autre part et enfin en fonction de l'angle formé entre l'atome donneur, l'atome d'hydrogène et l'atome accepteur (tableau 4). Par conséquent, il est clair dans le composé (1) que les liaisons hydrogène sont de force modérée puisque les distances D...A sont de l'ordre de 2,80 Å et les angles D-H...A sont supérieurs à 130°.

Tableau 4 : critères de classement des forces de liaisons hydrogène.

Force de la liaison hydrogène	faible	modérée	forte
D...A (Å)	> 3,2	2,5 - 3,2	2,2 - 2,5
Angles (°)	> 90	> 130	170 - 180

Afin de confirmer si la structure déterminée sur monocristal est bien représentative de l'ensemble de l'échantillon, le composé a été étudié par diffraction de rayons X sur poudre. Le diffractogramme expérimental obtenu sur la poudre du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ et celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal sont représentés sur la figure 8.

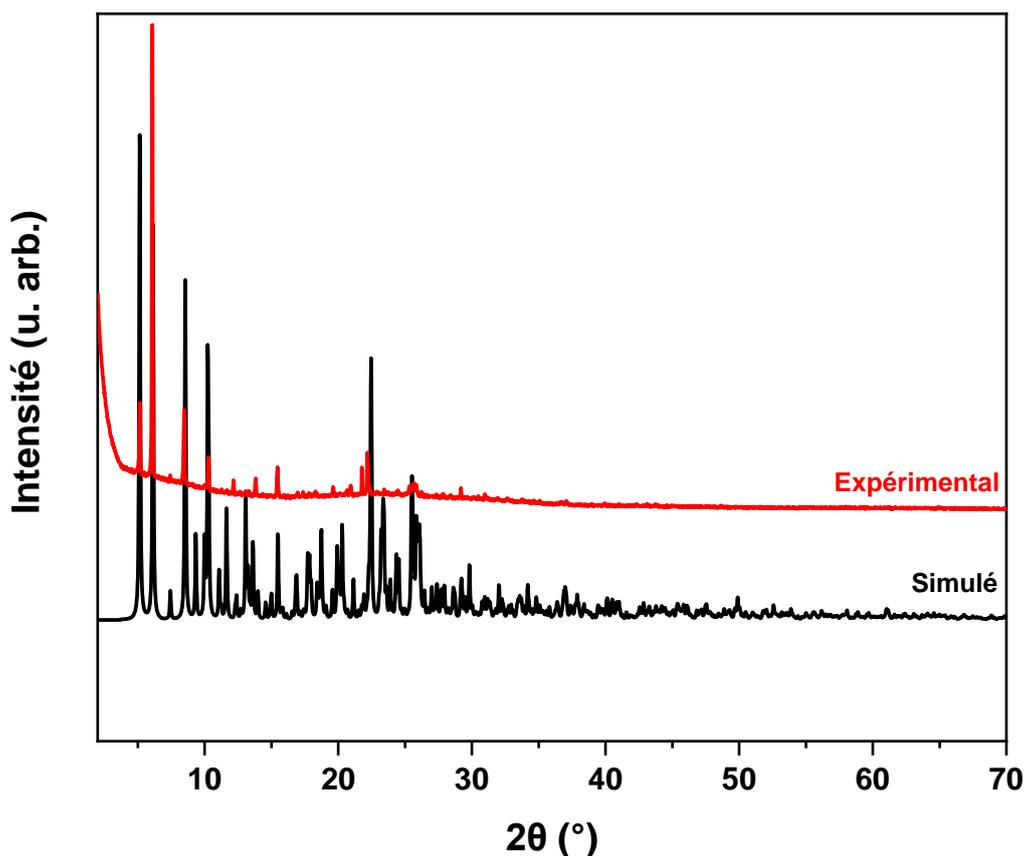


Figure 8 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme expérimental sur poudre (en rouge) du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$.

Bien que les pics de diffractions sont moins bien définis sur poudre, nous pouvons dire que notre phase est présente et que les pics de diffraction sont cohérents avec les données monocristal malgré la différence d'intensité avec les pics du diffractogramme simulé à partir de la structure. Ceci nous a conduit à conclure que la structure obtenue par DRX sur monocristal est représentative de l'échantillon. La différence observée peut être due soit à la faible quantité utilisée pour l'enregistrement du diffractogramme sur poudre (en raison du faible rendement) soit à une orientation préférentielle.

c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le composé $[\text{Fe}_2(\text{Dip-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et est comparé au spectre infrarouge du ligand [Dipy-Triaz] (figure 9).

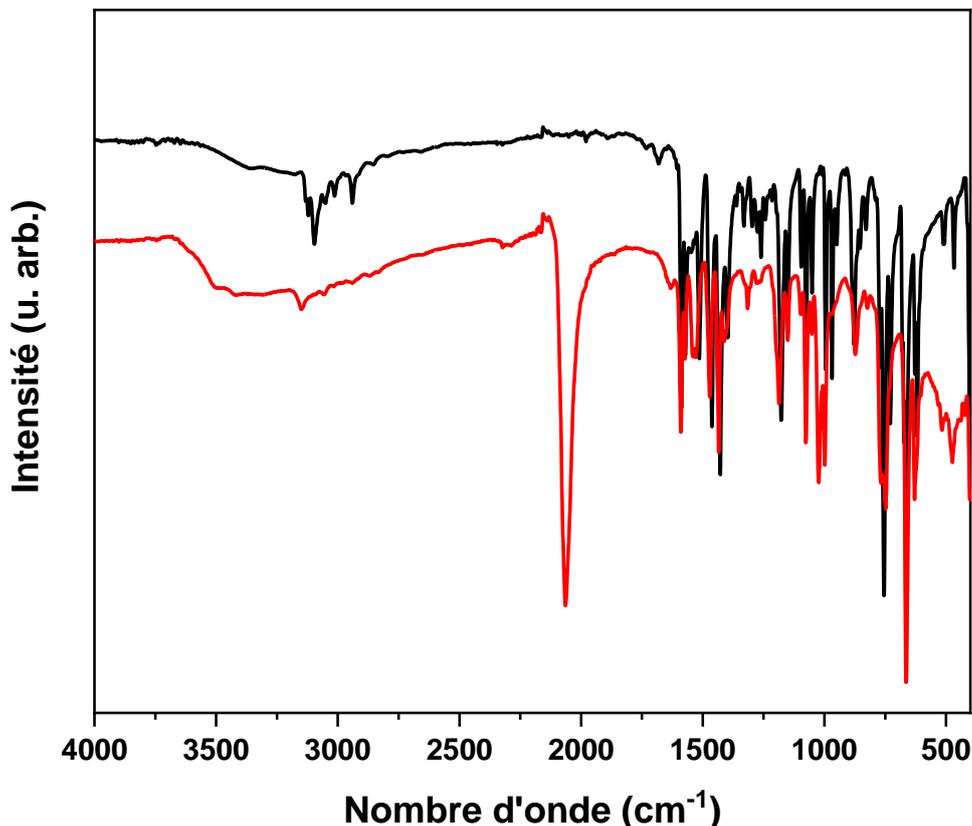


Figure 9 : spectres FT-IR du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dip-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (en rouge) et du ligand [Dipy-Triaz] (en noir).

Sur le spectre FT-IR du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dip-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$, on retrouve la signature du ligand caractérisé par la présence de bandes vers 2900 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aromatiques et aliphatiques. On retrouve aussi dans la région située entre 1700 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} les bandes de vibration caractéristiques des liaisons C=C et C=N. On trouve également entre 700 cm^{-1} et 600 cm^{-1} , les bandes caractéristiques de la vibration de torsion du cycle triazole. Leur position indique pour ce groupement un mode de coordination bidentate noté μ_2 (figure 1).^{36,37} On retrouve aussi vers 1026 cm^{-1} la bande caractéristique de la vibration d'élongation N-N de ce même groupement. Cette bande est un peu déplacée par rapport au ligand seul ce qui indique que l'ion Fe^{2+} est coordonné au ligand triazole. On observe également sur ce spectre une bande de forte intensité

vers 2065 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=N du groupement thiocyanate. Le léger déplacement de cette bande par rapport à la valeur de l'anion thiocyanate seul (2050 cm^{-1}) vers les plus grands nombre d'onde indique la présence de groupements NCS^- coordonnés selon un mode terminal *via* les atomes d'azotes (figure 10).^{13,38-40} De plus, l'analyse des fréquences du groupement CN peut nous renseigner sur l'état de spin de l'ion Fe^{2+} et dans le cas présent cette valeur indique bien que l'ion Fe^{2+} est dans un état HS.^{39,41,42} Il est à noter que la valeur attendue dans le cas d'un ion Fe^{2+} dans un état BS serait autour de 2100 cm^{-1} . On observe également une bande large vers $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ associée au vibration d'élongation des groupements OH ce qui est en accord avec la présence de molécules d'eau coordonnées et de cristallisation dans le composé (**1**). Ces résultats sont en bon accord avec la structure cristallographique.

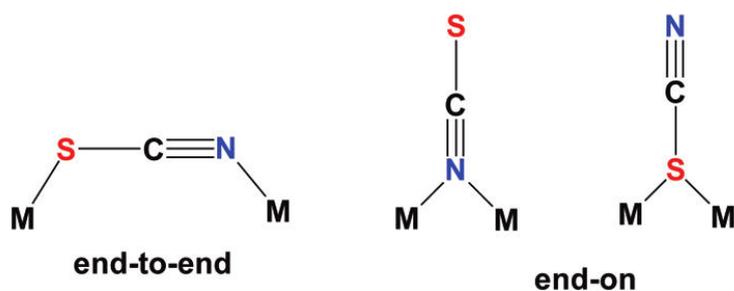


Figure 10 : représentation des modes de coordination possibles pour l'anion thiocyanate.

D'après référence 43.

d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

L'homogénéité du composé a été étudiée par microscopie électronique à balayage et une analyse EDX a été réalisée sur le composé (**1**). L'image en composition représentative de ce composé est donnée sur la figure 12. Celle-ci montre *a priori* que le composé est homogène puisqu'il présente un ton de gris uniforme. Le résultat de l'analyse EDX montre la présence du fer et de soufre avec un ratio de 1 pour 2 comme attendu. Il faut toutefois noter que d'autres éléments ont également été détectés lors de cette analyse. En effet, la présence de potassium et de fluor a été détectée (voir la zone encadrée en rouge sur la figure 11). Leur présence a été attribuée à la formation d'une impureté de type KBF_4 .

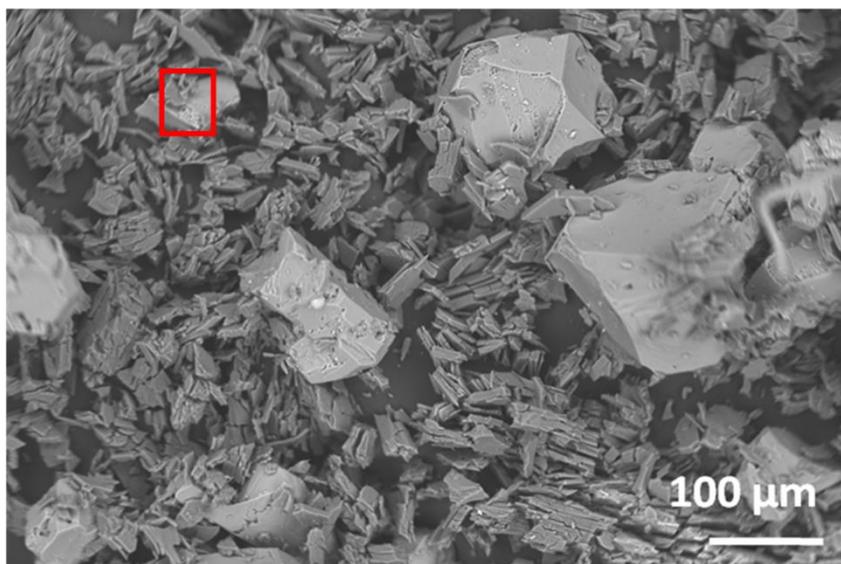


Figure 11 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**).

e. Mesures magnétiques

Le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94 \text{ H}_2\text{O}$ est représenté sur la figure 12 sous la forme de la variation de la susceptibilité magnétique χ et du produit χT en fonction de la température. A température ambiante, la valeur de produit χT est de $6,43 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ce qui est en accord avec celle attendue pour deux ions Fe^{2+} à l'état haut spin ($S = 2$) en environnement octaédrique.^{13,31,37,44} Le produit χT reste relativement constant sur la zone de température allant de 250 K à 50 K puis décroît rapidement pour atteindre une valeur de $0,75 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à une température égale à 1,7 K. Cette diminution à basse température est due à une combinaison de l'effet de ZFS et/ou à de faibles interactions antiferromagnétiques entre centres métalliques.³⁷ Compte tenu du fait que la distance entre centres métalliques $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ est de l'ordre de $3,94 \text{ \AA}$, le couplage d'échange entre les centres métalliques peut être pris en considération. Le comportement observé est ainsi caractéristique du comportement antiferromagnétique entre les deux porteurs de spin. Les ions métalliques Fe^{2+} dans le composé (**1**) sont dans un état haut spin et le composé ne présente pas de transition sous l'effet de la température. L'absence d'un tel phénomène peut s'expliquer par la sphère de coordination de type $[\text{N}_5\text{O}]$ et par la présence de molécules d'eau coordonnées aux ions Fe^{2+} . Il est en effet connu que la présence de molécules d'eau affaiblit en général la force du champ de ligand par rapport à un environnement azoté autour de l'ion Fe(II) de type $[\text{FeN}_6]$ qui favorise plus ce phénomène de transition magnétique entre les deux états électroniques.³²

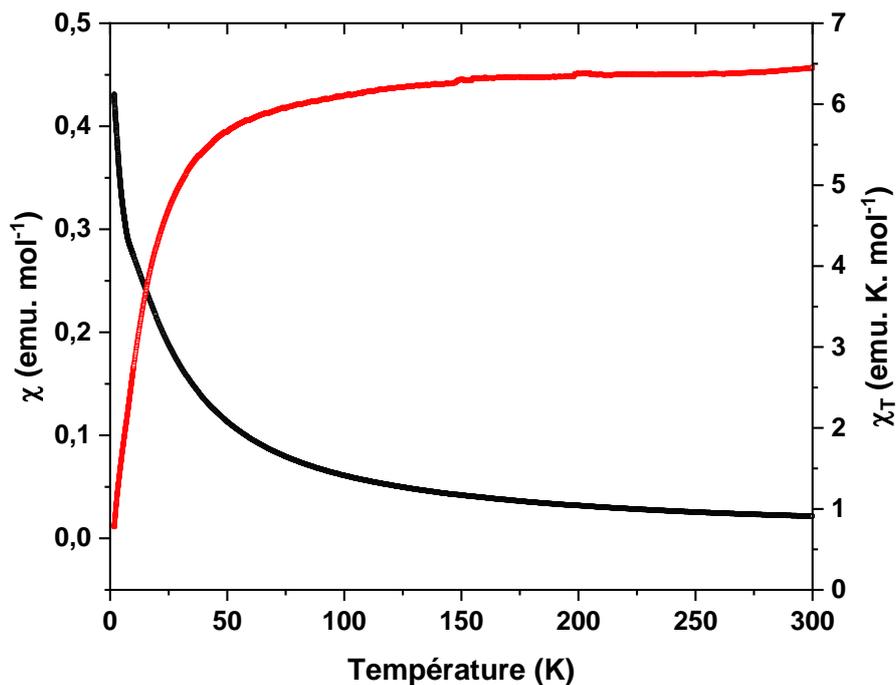


Figure 12 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (en noir) et du produit χT (en rouge) en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**).

2°. Cas du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**)

a. Synthèse

Le composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) a été obtenu par diffusion lente suivant le même protocole que celui décrit pour le composé $[\text{Fe}_2(\text{Dip-Triaz})_6(\text{NCS})_4].3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) excepté que le tétrafluoroborate de fer (II) hexahydraté est remplacé par du tétrafluoroborate de cobalt (II) hexahydraté ($\text{Co}(\text{BF}_4).6\text{H}_2\text{O}$). Après quelques semaines, des cristaux roses sont obtenus avec un rendement de 19 %. Ils sont collectés, lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air avant d'être caractérisés. Les conditions de synthèse du composé (**2**) sont résumées sur la figure 13 et le détail de celles-ci est reporté dans les annexes (cf. annexe III).

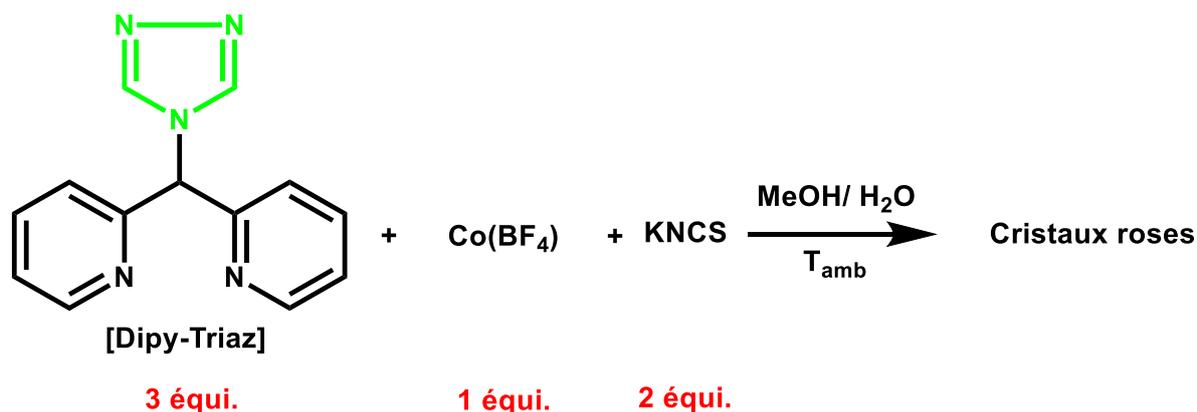


Figure 13 : schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**).

b. Caractérisation par diffraction de rayons X

La structure du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) est similaire à celle du composé (**1**) à base de fer décrit ci-dessus mais il contient moins de molécules d'eau de cristallisation. Les composés (**1**) et (**2**) cristallisent en effet dans le groupe d'espace *P*-1 du système triclinique et présentent des structures très proches avec une topologie qui en partie est due au mode de coordination bidentate imposé par le ligand triazole utilisé. Tout comme le composé (**1**), le composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) présente un désordre aux niveaux des anions $[\text{NCS}]^-$. Le composé (**2**) présente en plus un désordre statique aux niveaux des cycles pyridiniques du ligand [Dipy-Triaz] comme représenté sur la figure 14. Etant donné que le composé (**1**) a été largement décrit, nous allons dans cette partie nous focaliser sur la description de l'unité asymétrique et de l'environnement autour des ions Co^{2+} dans ce composé.

L'unité asymétrique du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) est présentée sur la figure 15. Les données cristallographiques ainsi que les résultats des affinements sont rassemblés dans le tableau 5.

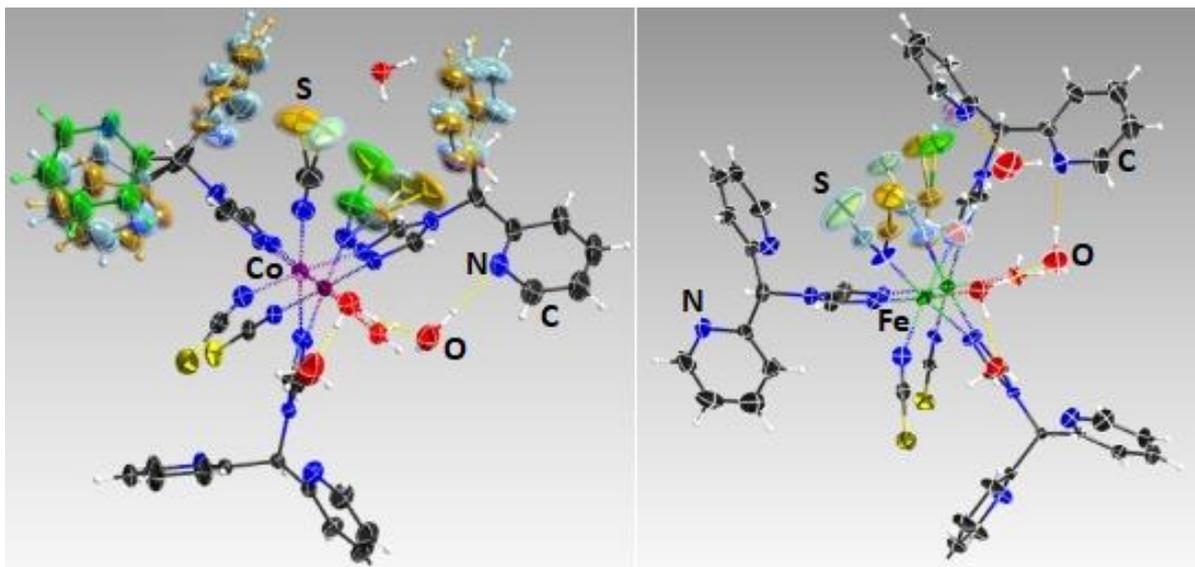


Figure 14 : représentation Ortep des deux composés $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) (à droite) et $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) (à gauche) soulignant le désordre sur le ligand thiocyanate et/ou cycles pyridiniques.

L'unité asymétrique du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) est constituée de deux ions Co^{2+} , de trois ligands [Dipy-Triaz], de quatre anions thiocyanate $[\text{NCS}]^-$ et de deux molécules d'eau coordonnées et de quatre molécules d'eau de cristallisation avec une occupation partielle des sites (figure 16a). Chaque ion Co^{2+} se trouve dans un environnement octaédrique déformé de type $[\text{CoN}_5\text{O}]$ et est entouré d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau, de trois atomes d'azote provenant de trois ligands [Dipy-Triaz] différents et de deux atomes d'azotes provenant de deux anions thiocyanate $[\text{NCS}]^-$ différents. Les ions Co^{2+} sont liés entre eux au travers des ligands triazoles qui adoptent un mode de coordination bidentate de type μ_2 pour former un composé binucléaire d'ions Co^{2+} (figure 16b). La moyenne des longueurs de liaison Co-N est de l'ordre de 2,13 Å ce qui est en accord avec un état haut spin pour les deux cations métalliques Co^{2+} . La distance minimale entre les centres métalliques $\text{Co}\cdots\text{Co}$ dans le complexe $[\text{Co}_2(\text{Dipy-triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ est de l'ordre de 3,89 Å.

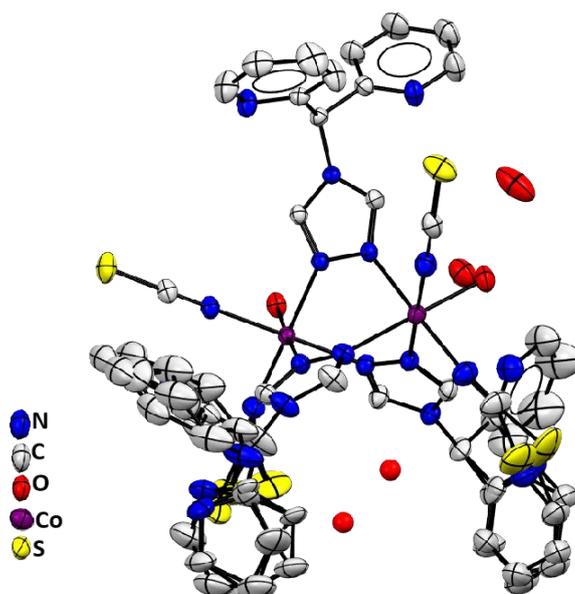


Figure 15 : représentation Ortep de l'unité asymétrique du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

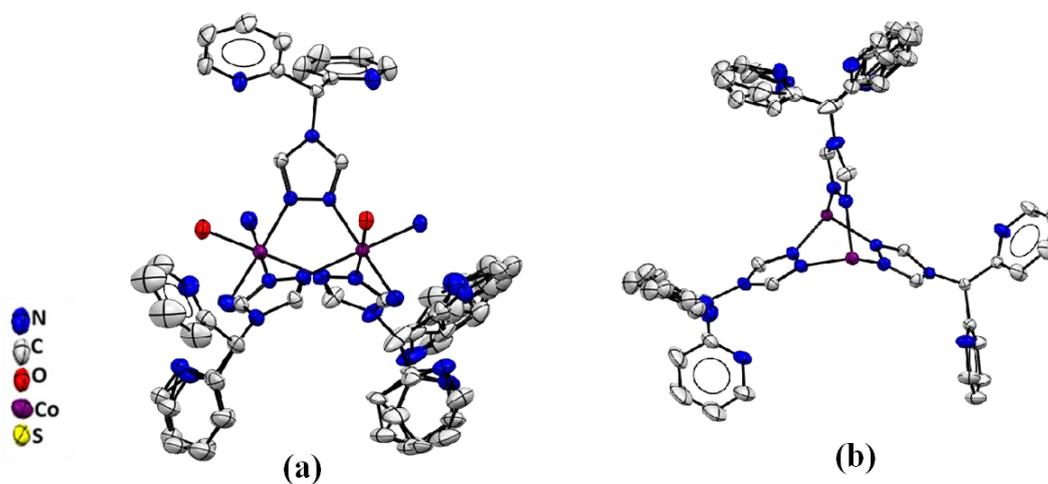


Figure 16 : représentation Ortep (a) de l'environnement autour des cations métalliques et (b) du mode de coordination des ligands triazole dans le composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**).

Comme dans le cas du composé (**1**), la cohésion de l'ensemble de la structure est assurée par un réseau de liaisons hydrogènes de type O-H \cdots O et O-H \cdots N.

Tableau 5 : données cristallographiques du composé [Co₂(Dipy-Triaz)₃(NCS)₄(H₂O)₂].2,4 H₂O (2).

Composé	[Co ₂ (Dipy-triaz) ₃ (NCS) ₄ (H ₂ O) ₂].2,4 H ₂ O
Formule	C ₄₃ H _{41,80} Co ₂ N ₁₉ S ₄ O _{4,4}
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1141,21
Couleur du cristal	Rose
Température (K)	170(2)
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
Paramètres de maille	
a (Å)	10,6347(5)
b (Å)	14,9860(7)
c (Å)	17,2423(8)
α (°)	82,122(2)
β (°)	87,622 (3)
γ (°)	75,911(2)
V (Å ³)	2460,0(2)
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,428
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,846
F(000)	1166
Raies indexées	-15 < h < 15 -21 < k < 21 -24 < l < 24
Réflexions collectées	192260
Réflexions indépendantes (R _{int})	16104 (0,0538)
Réflexions observées [I > 2σ(I)]	13552
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0585 ; wR2 = 0,1554
Indices R finals [all data]	R1 = 0,0697 ; wR2 = 0,1637
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,755 ; 1,474

Afin de confirmer si la structure déterminée sur monocristal est bien représentative de l'ensemble de l'échantillon, le composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) a été étudié par diffraction de rayons X sur poudre. Le diffractogramme expérimental obtenu sur la poudre pour ce composé et celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal sont représentés sur la figure 17. Cette comparaison montre un profil comparable indiquant que la structure obtenue par DRX sur monocristal est cohérente avec l'ensemble de l'échantillon.

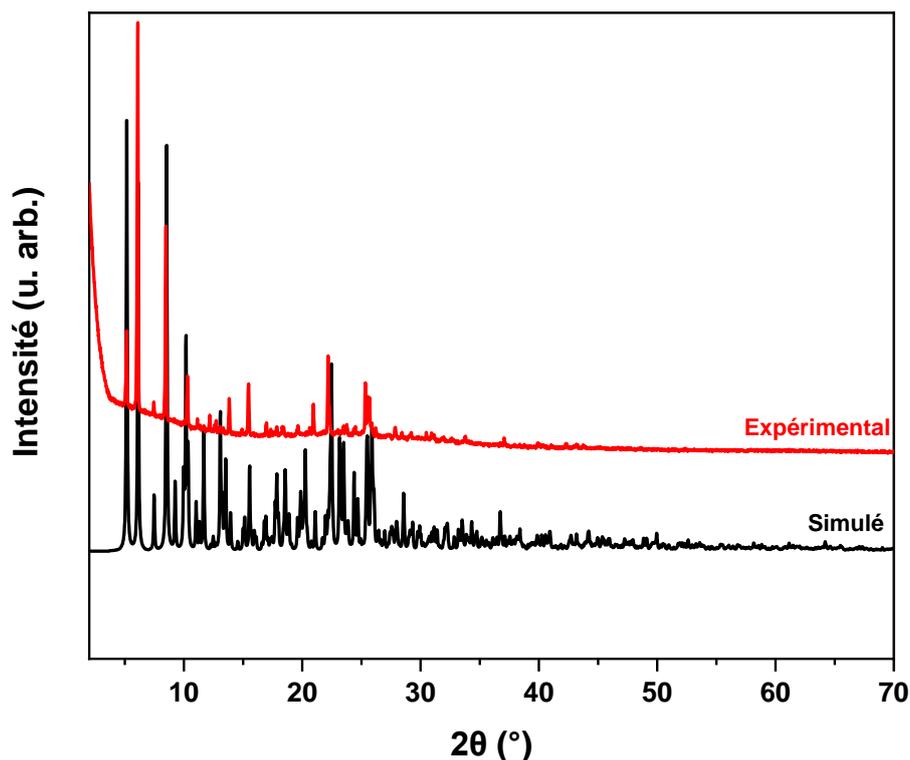


Figure 17 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme expérimental sur poudre du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) (en rouge).

c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et le résultat est représenté sur la figure 18. Le spectre infrarouge du ligand [Dipy-Triaz] y est également reporté pour comparaison.

Sur le spectre IR du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**), on observe la présence de bandes vers $2900\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations des liaisons aromatiques et aliphatiques C-H. On retrouve également dans la région qui se situe entre 1600 cm^{-1} et 1700

cm^{-1} , les bandes de vibration caractéristiques des liaisons C=C et C=N. On observe également les bandes caractéristiques de la vibration de torsion relatif au motif triazole à 620 cm^{-1} et à 670 cm^{-1} . La présence de ces deux bandes de torsion indique que le mode de coordination du groupement triazole est de type bidentate.⁴⁵ On retrouve également la bande caractéristique de la vibration d'élongation N-N vers 1026 cm^{-1} .⁴⁶ Cette bande est un peu déplacée par rapport au ligand seul, ce qui est en accord avec la coordination des ions Co^{2+} aux groupements triazole. On observe également sur le spectre une bande de forte intensité vers 2067 cm^{-1} qui provient du groupement $[\text{NCS}]^-$. Cette dernière est un peu déplacée par rapport à l'anion thiocyanate seul (celle-ci se situant vers 2050 cm^{-1} dans ce cas) ce qui indique que le groupement $[\text{NCS}]^-$ est coordonné selon un mode terminal via les atomes d'azote (figure 10).⁴⁶⁻⁴⁸ On retrouve également à haute fréquence dans la région qui se situe entre $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, une bande large qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH et que l'on peut associer à la présence de molécules d'eau dans la structure. Ces observations sont en bon accord avec la structure cristallographique du composé déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal.

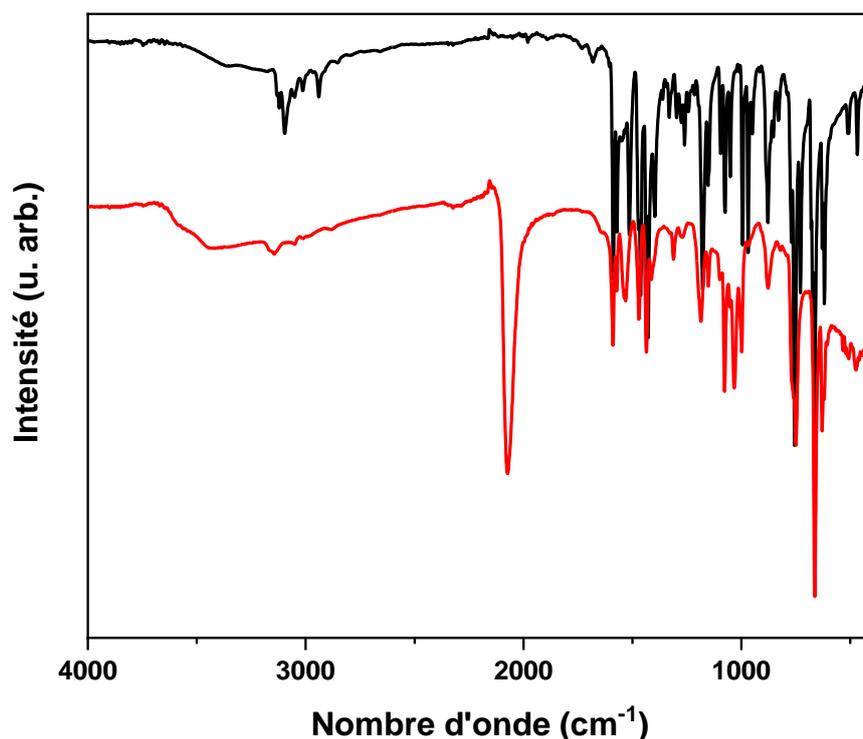


Figure 18 : spectres FT-IR du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) (en rouge) et du ligand [Dipy-Triaz] (en noir).

d. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible-NIR

Dans le but d'obtenir une information supplémentaire sur la géométrie de coordination autour des ions Co(II), une caractérisation par spectroscopie UV-Visible-NIR du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) a été effectuée entre 200 nm et 2000 nm. Le résultat est représenté sur la figure 19. Deux bandes significatives sont observées sur ce spectre : la première est observée vers 496 nm et est attribuée à la transition électronique ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ d'ion Co^{2+} en géométrie octaédrique et la seconde est observée vers 1086 nm et correspond à la transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow \text{T}_{2g}(\text{F})$ d'ion Co^{2+} en géométrie octaédrique.⁴⁹⁻⁵¹

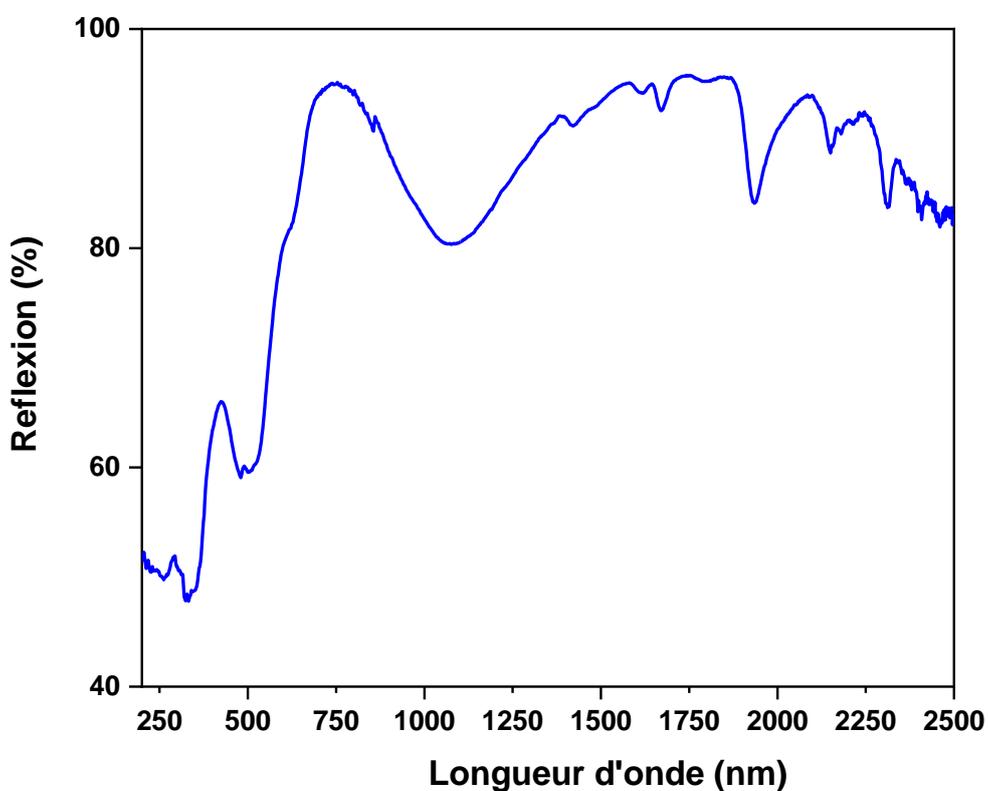


Figure 19 : spectre UV-Visible-NIR du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**).

e. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin de vérifier l'homogénéité et de confirmer la composition du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**), une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée. L'image en composition pour ce composé est représentée sur la figure 20. Celle-ci présente une homogénéité de ton de gris laissant penser que le composé est homogène et

monophasique. Cependant, le résultat de la quantification par analyse EDX permet de mettre en évidence la présence de Co et de S mais aussi de traces de K et de F notamment sur la zone encadrée en rouge sur la figure 20. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une faible quantité d'impureté de type KBF_4 formée au cours de la réaction, qu'il n'a pas été possible d'éliminer.

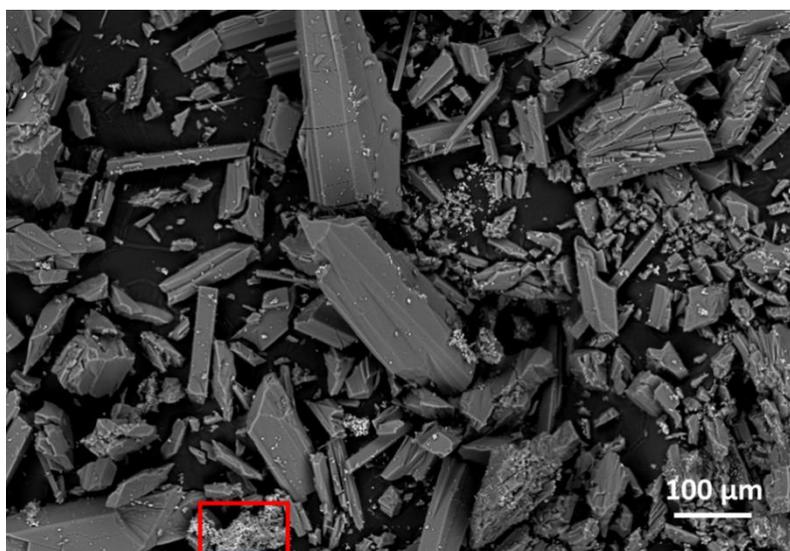


Figure 20 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**).

f. Mesures magnétiques

Le comportement magnétique du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**) est représenté sur la figure 21 sous la forme d'une variation de la susceptibilité et du produit χT en fonction de la température. A 300 K, la valeur de produit χT est de $6,39 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celle attendue pour deux ions Co^{2+} ($S=3/2$) dans un environnement octaédrique.^{37,52} Le produit χT reste relativement constant sur le domaine de température allant de 250 K à 100 K puis décroît rapidement pour atteindre une valeur de $0,074 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 1,8 K. Cette diminution à basse température est attribuée aux interactions antiferromagnétiques entre les ions Co^{2+} et à l'effet du couplage spin-orbite.^{37,53} En revanche, la courbe de la susceptibilité χ présente un maximum autour de 16 K. La présence de ce pic à basse température associé à la chute du produit χT jusqu'à une valeur très faible indique un couplage antiferromagnétique entre les ions Co^{2+} au sein de l'entité dinucléaire.^{52,54,55} Un comportement magnétique similaire a été observé dans d'autres composés dinucléaires de Co^{2+} .⁵⁶

Les ions Co^{2+} dans le composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ sont dans un état haut spin et ne présentent pas non plus de transition. Tout comme dans le cas du composé (1) à base de fer, ceci est probablement dû à la présence de molécule d'eau dans la sphère de coordination du métal qui conduit certainement à un affaiblissement du champ de ligand, ce qui ne favorise pas le phénomène de transition thermique de spin.

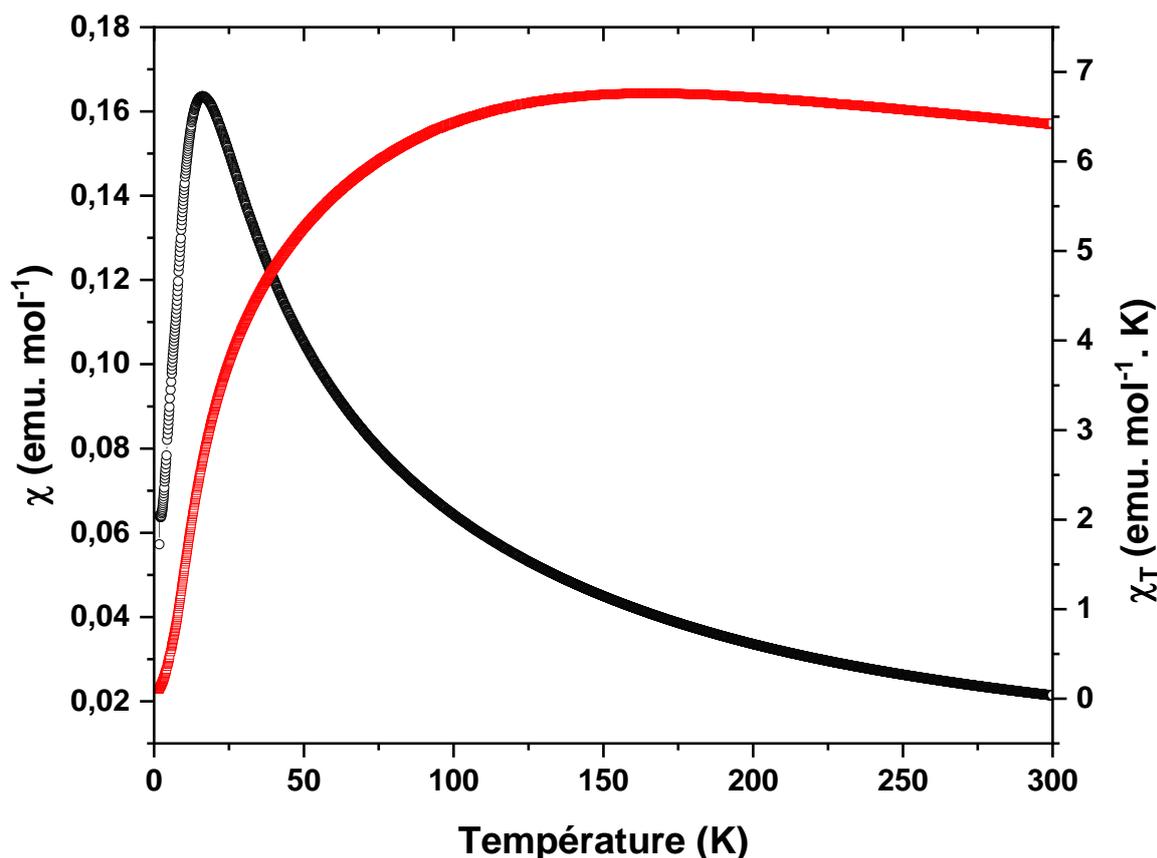


Figure 21 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (ronds noirs) et du produit χT (carrés rouges) en fonction de la température pour le composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (2).

3°. Cas du composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (3)

a. Synthèse

Le composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (3) a été obtenu par diffusion lente. Pour cela, nous avons préparé une solution aqueuse contenant un équivalent du tétrafluoroborate de fer(II) hexahydraté et un équivalent de tétracyanoplatinate de potassium

[K₂Pt(CN)₄]. Cette solution est insérée dans un tube. Ensuite, une deuxième solution éthanolique contenant un équivalent du ligand [Dipy-Triaz] est préparée puis est additionnée progressivement sur la solution précédente. Les conditions de réaction sont résumées sur la figure 22 et le détail de celles-ci sont dans les annexes (cf. annexe III). Au bout de plusieurs semaines, des cristaux jaunes sont obtenus avec un rendement de 17 %. Ils sont collectés puis lavés avec l'éthanol et laissés sécher à température ambiante avant d'être caractérisés.

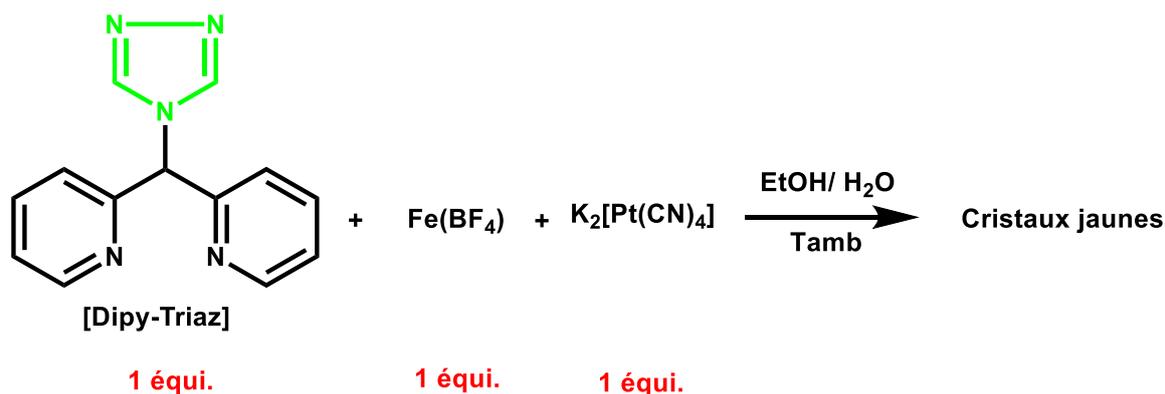


Figure 22 : schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation du composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (**3**).

b. Caractérisation par diffraction de rayons X

Les mesures cristallographiques ont été effectuées à 293 K. Les données cristallographiques les plus pertinentes et les résultats de l'affinement sont reportés dans le tableau 7.

Le composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (**3**) cristallise dans le groupe d'espace tétragonal *P*4₁2₁2. Son unité asymétrique est représentée sur la figure 23. Elle est constituée d'un ion Fe²⁺, d'un ligand [Dipy-Triaz], d'une entité [Pt(CN)₄]²⁻, de deux molécules d'eau coordonnées et d'une molécule d'eau non coordonnée. L'ion Fe²⁺ présente une géométrie octaédrique de type [FeN₄O₂] et est entouré de trois atomes d'azote provenant de trois cyanures différents, d'un atome d'azote provenant d'un ligand [Dipy-Triaz] et de deux atomes d'oxygène provenant de deux molécules d'eau coordonnées comme représenté sur la figure 24.

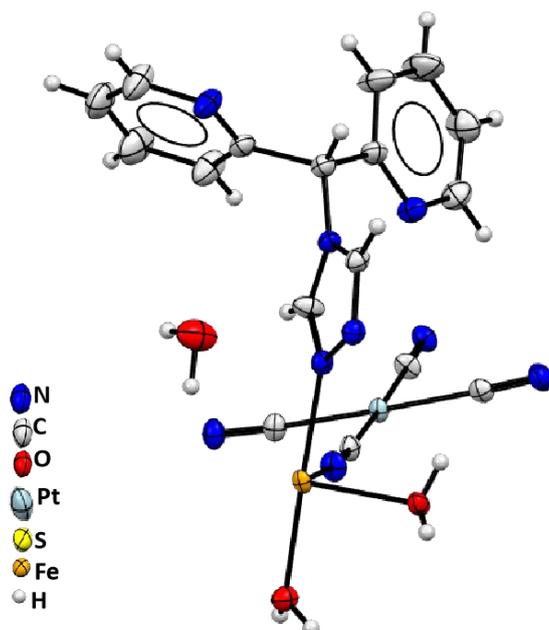


Figure 23 : représentation Ortep de l'unité asymétrique du composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (**3**).

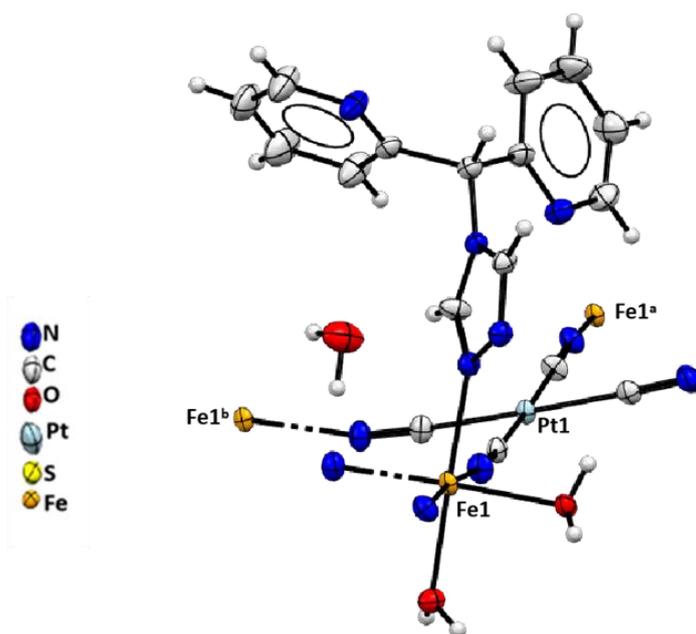


Figure 24 : Représentation de l'environnement du composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (**3**). Positions équivalentes : (a) $1/2-x, 1/2+y, 1/4-z$ et (b) $x, 1+y, z$.

Tableau 7 : données cristallographiques du composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (3).

Composé	[Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN) ₄)(H ₂ O) ₂].0,55 H ₂ O
Formule	C ₁₇ H _{16,11} Fe ₁ N ₉ O _{2,55} Pt ₁
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	638,29
Couleur du cristal	Jaune
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Tétragonal
Groupe d'espace	<i>P4</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i>
Paramètres de maille	
a (Å)	10,3994(3)
b (Å)	10,3994(3)
c (Å)	40,5727(12)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	4387,8(3)
Z	8
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,932
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	7,066
F(000)	2444
Raies indexées	-14 < h < 14 -14 < k < 14 -57 < l < 58
Réflexions collectées	88856
Réflexions indépendantes (R _{int})	6689 (0,0377)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	6467
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0155 ; wR2 = 0,0349
Indices R finals [all data]	R1 = 0,0168 ; wR2 = 0,0353
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,454 ; 1,072

Contrairement aux composés **(1)** et **(2)** dans lesquels le ligand [Dipy-Triaz] adopte un mode de coordination pontant, le ligand [Dipy-Triaz] intervient dans le composé **(3)** comme un ligand terminal via un atome d'azote du cycle triazole. L'entité $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ présente dans ce cas un mode de coordination pontant de type $[\text{Fe}-\text{NC}-\text{Pt}-\text{CN}-\text{Fe}]$ selon les deux directions **a** et **b**. Ce mode de coordination génère une chaîne unidimensionnelle le long de l'axe **b** comme représentée sur la figure 25. Ces chaînes se développent également en alternance et perpendiculairement l'une à l'autre dans le plan (**ab**) comme représenté sur la figure 26.

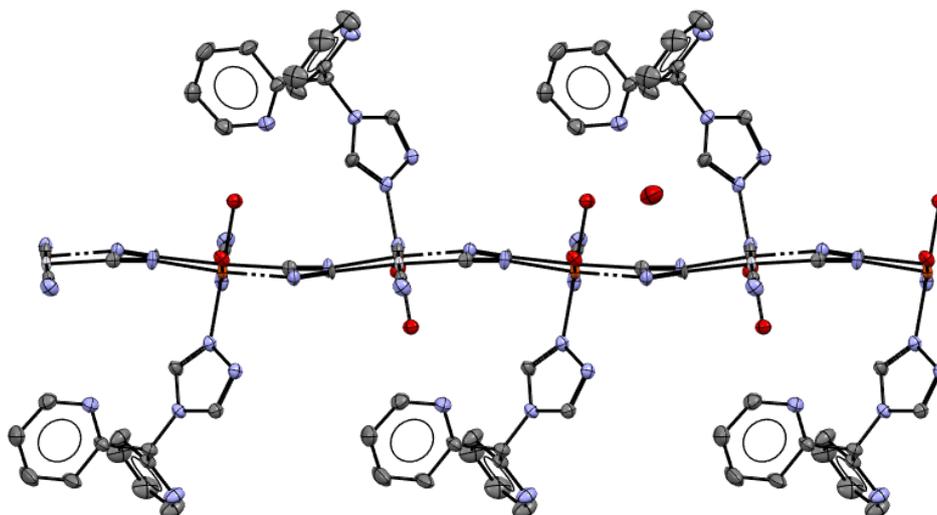


Figure 25 : Représentation de la chaîne unidimensionnelle composant le réseau $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) le long de l'axe **b**.

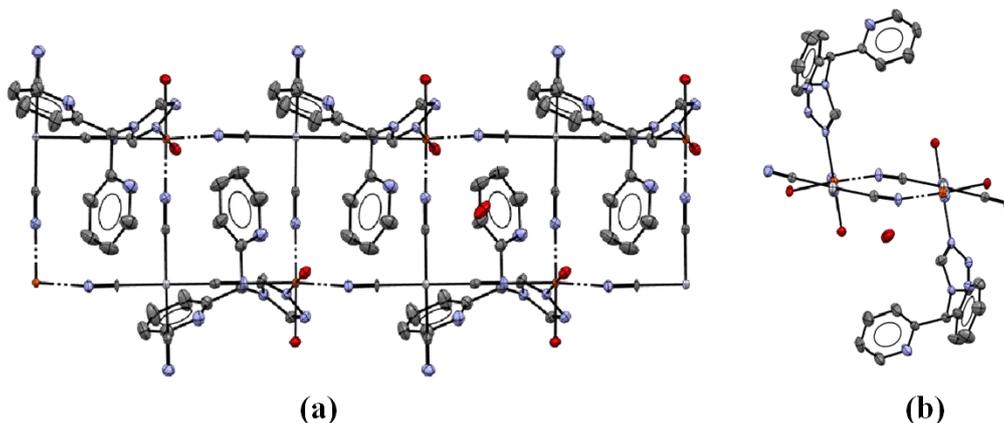


Figure 26 : Représentation des chaînes dans le composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) **(a)** le long de l'axe **a** et **(b)** le long de l'axe **b**.

La représentation des liaisons hydrogènes au sein de la structure du composé **(3)** est reportée sur la figure 27. Elle met en évidence que l'ensemble de ces chaînes est maintenue au moyen d'un réseau de liaisons hydrogènes générées entre les molécules d'eau et les atomes d'azote de l'entité $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Les données des longueurs et angles de liaisons autour de l'ion Fe^{2+} sont reportés dans le tableau 8.

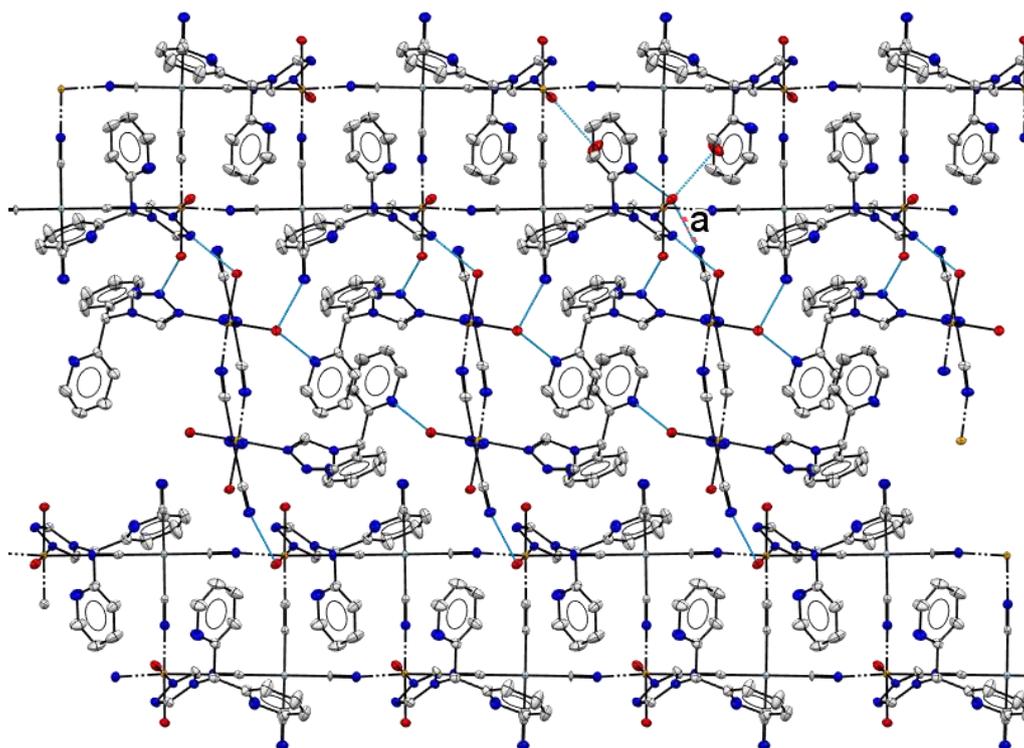


Figure 27 : représentation des liaisons hydrogènes dans le composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**).

Tableau 8 : longueurs et angles de liaisons autour de l'ion Fe^{2+} dans le composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**).

Longueurs de liaisons (Å)		Angles de liaisons (°)			
Fe1-N6 2,112(2)	Fe1-O2 2,156(2)	N6 -Fe1-N9^b 91,24(11)	N6-Fe1-O1 90,25(11)		
Fe1-N7^a 2,113(3)	Fe1-O1 2,157(2)	N6-Fe1-O2 87,01(10)	N6-Fe1-N1 89,35(11)		
Fe1-N9^b 2,131(3)	Fe1-N1 2,199(3)	N7^(a)-Fe1-N9^b 93,50(11)	O2-Fe1-O1 89,21(9)		
		N7^a-Fe1-O2 88,05(10)	N9^b-Fe1-N1 93,15(10)		
		N7-Fe1-O1 85,59(10)	O2-Fe1-N1 89,55(9)		
		N9^b-Fe1-O1 88,08(10)	N7-Fe1-N1 94,70(9)		

Positions équivalentes : (a) $x, y+1, z$; (b) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/4$.

Pour ce composé la moyenne des longueurs de liaison Fe-N est de 2,13(9) Å ce qui confirme un état haut spin pour le cation métallique Fe²⁺. L'examen des distances Fe...Fe dans ce composé montre que la distance minimale entre ces deux cations est de l'ordre de 5,73(5) Å.

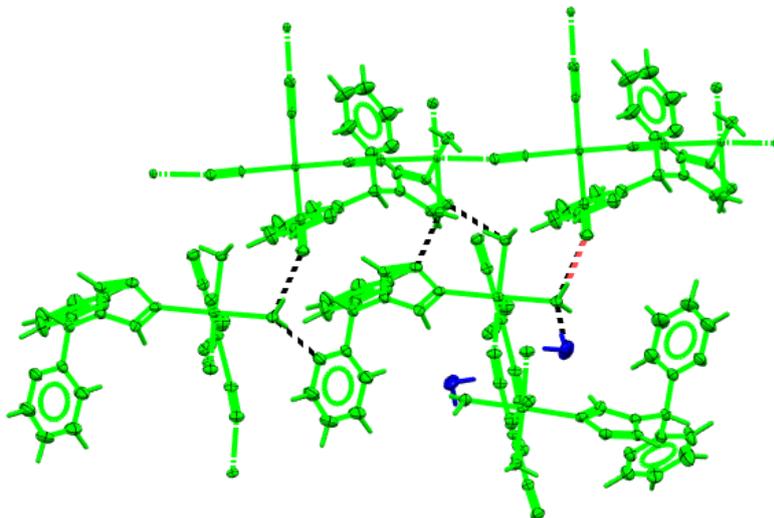


Figure 28 : représentation des liaisons hydrogène (en pointillés noir ou rouge) entre les molécules d'eau et l'entité [Pt(CN)₄]²⁻ dans le composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (**3**).

L'examen des interactions intermoléculaires révèle l'existence de liaisons hydrogènes de force modérée impliquant les molécules d'eau non coordonnées, les molécules d'eau coordonnées, le ligand [Dipy-Triaz] et l'entité anionique [PtCN₄]²⁻. Les chaînes infinies perpendiculaires l'une à l'autre sont reliées entre elles par un réseau de liaisons hydrogène comme représenté sur la figure 28. Le tableau 9 rassemble les données concernant ces interactions dans le composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (**3**).

Tableau 9 : caractéristiques des liaisons hydrogène à 170 K dans le composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (**3**).

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D—H...A (°)
O1—H1...O1^a	0,96(3)	1,96(3)	2,908(6)	174(4)
O1—H1A...N8^b	0,81(4)	2,004(4)	2,8(4)	167(4)
O1—H1B...N4^c	0,82(4)	1,99(4)	2,789(4)	138(3)
O1—H2...N9	0,96(3)	2,55(4)	3,328(7)	138(3)
O2—H2A...N2^d	0,86(4)	1,93(4)	2,757(4)	162(4)

Positions équivalentes : (a) 1/2-x, y-1/2, 1/4-z ; (b) 1-y, 1-x, 1/2-z ; (c) x-1, y, z et (d) -y, 1-x, 1/2

Une caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre a également été effectuée afin de comparer le diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal et le diffractogramme expérimental. Cette comparaison est représentée sur la figure 29. Les deux diffractogrammes sont en bon accord ce qui indique que la structure obtenue par DRX sur monocristal est cohérente avec l'ensemble de l'échantillon.

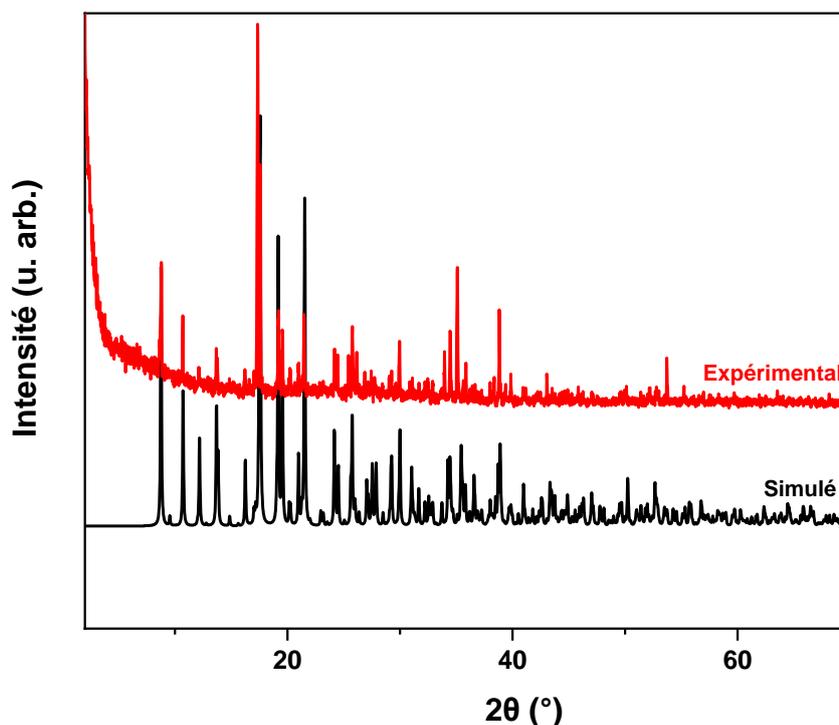


Figure 29 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme expérimental obtenu sur la poudre du complexe $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**).

c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) est représenté sur la figure 30 et celui du ligand [Dipy-Triaz] y est également reporté pour comparaison.

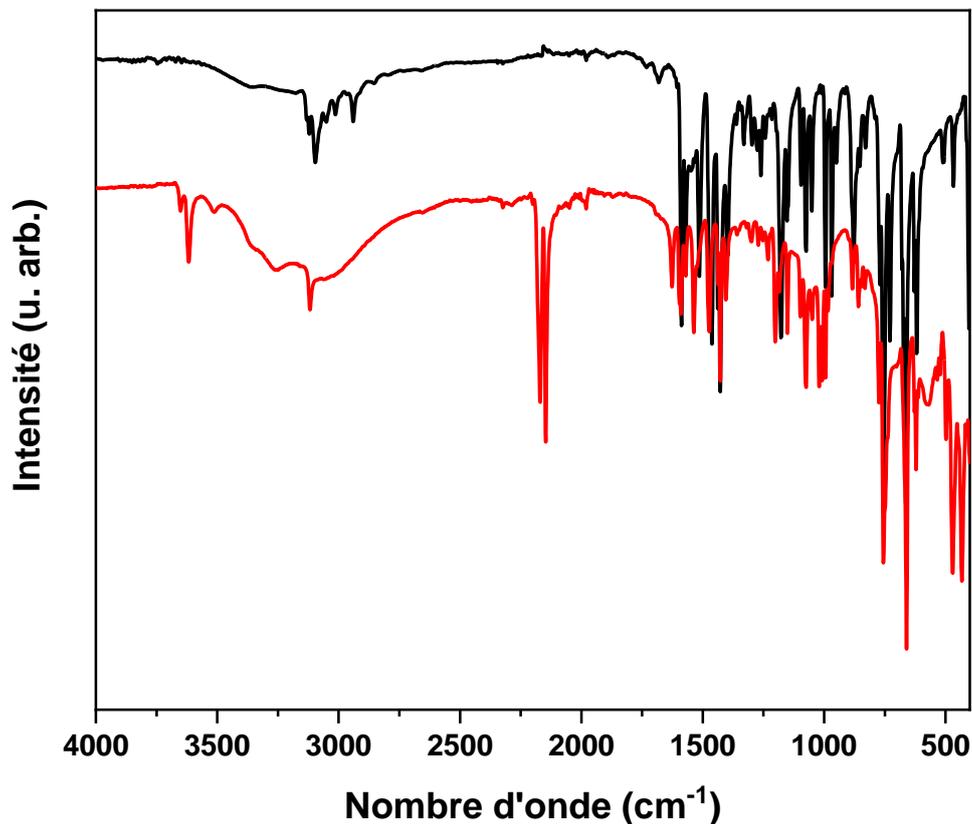


Figure 30 : spectres FT-IR du composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) (en rouge) et du ligand [Dipy-Triaz] (en noir).

Sur le spectre IR du composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**), on observe dans un premier temps la présence de la signature du ligand de départ [Dipy-Triaz] caractérisé par les bandes de vibration d'élongation C-H aromatiques et aliphatiques vers $3000\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$. On observe les bandes caractéristiques de vibration d'élongation de liaisons C=N, C=C et N-N vers 1700 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1026 cm^{-1} , respectivement. On retrouve également vers 644 cm^{-1} la bande caractéristique de la vibration de torsion du triazole.⁵⁷ Cette bande est un peu déplacée par rapport au ligand non coordonné indiquant que le ligand triazole est coordonné. On observe également sur ce spectre deux bandes vers 2140 cm^{-1} et 2164 cm^{-1} caractéristiques de la vibration d'élongation du groupement CN de l'entité $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.⁵⁸ Ces bandes sont caractéristiques de deux types de groupement cyano : l'un terminal et non coordonné (bande à 2140 cm^{-1}),⁵⁹ et l'autre pontant entre les ions Fe^{2+} et Pt^{2+} (bande à 2164 cm^{-1}).^{18,60} On retrouve également entre $3400\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$, des bandes fines pouvant être attribuées à la présence de liaisons O-H en forte interaction et une bande large centrée à 3300 cm^{-1} pouvant être attribuée à la vibration d'élongation des groupements OH des molécules d'eau. Ces résultats sont en bon

accord avec la structure cristallographique déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal.

d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Une analyse du composé a été réalisée par microscopie électronique à balayage afin de déterminer les éléments présents dans le composé (**3**). L'image en composition est représentée sur la figure 31. Celle-ci présente une uniformité de ton de gris ce qui confirme que le composé est homogène. Le résultat de la quantification par analyse EDX permet de mettre en évidence la présence des éléments lourds suivants : Fe et Pt avec un ratio de 1 pour 1. Il a été également possible de détecter les éléments légers tels que le carbone, l'azote et l'oxygène bien que leur quantification ne soit pas possible.

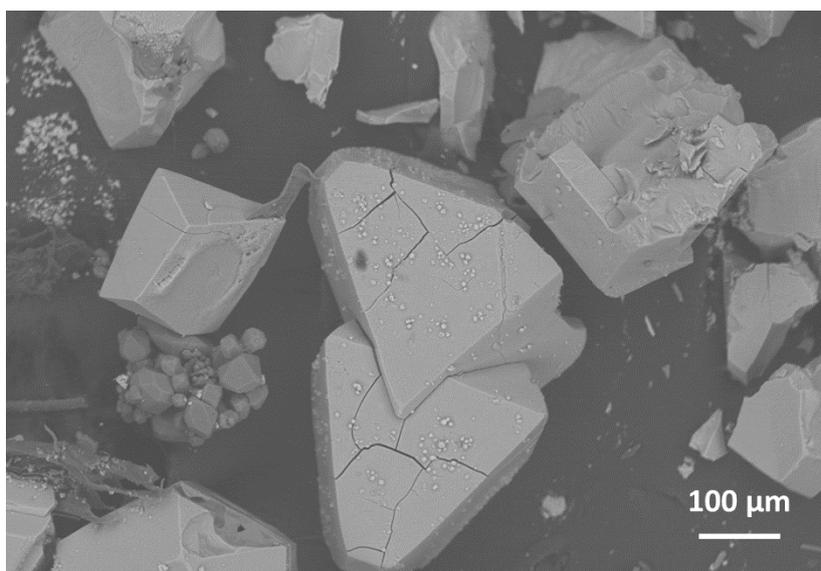


Figure 31 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**).

e. Mesures magnétiques

Le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) est représenté sur la figure 32. A 300 K, la valeur du produit χT est de $3,77 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle attendue pour un ion Fe^{2+} dans un état haut spin HS ($S = 2$). On constate que le produit χT diminue progressivement dans la gamme de température comprise entre 250 K et 50 K puis plus rapidement dans la gamme de température comprise

entre 50 K et 2 K. A 2,19 K, le produit χT atteint 1,05 emu.K.mol⁻¹. Cette diminution à basse température est due à une combinaison de l'effet ZFS et de faibles interactions antiferromagnétiques entre centres paramagnétiques Fe²⁺ dont la distance entre ions métalliques voisins est de l'ordre de 5,73(5) Å. Il est à noter que le composé ne présente pas de transition de spin. Comme observé dans le cas des deux complexes précédents qui possèdent un environnement de type [N₅O], l'absence de transition de spin dans ce cas est probablement due à la présence de deux molécules d'eau coordonnées ce qui confère à l'ion métallique une sphère de coordination de type [N₄O₂] qui affaiblit nécessairement la force du champ de ligand.

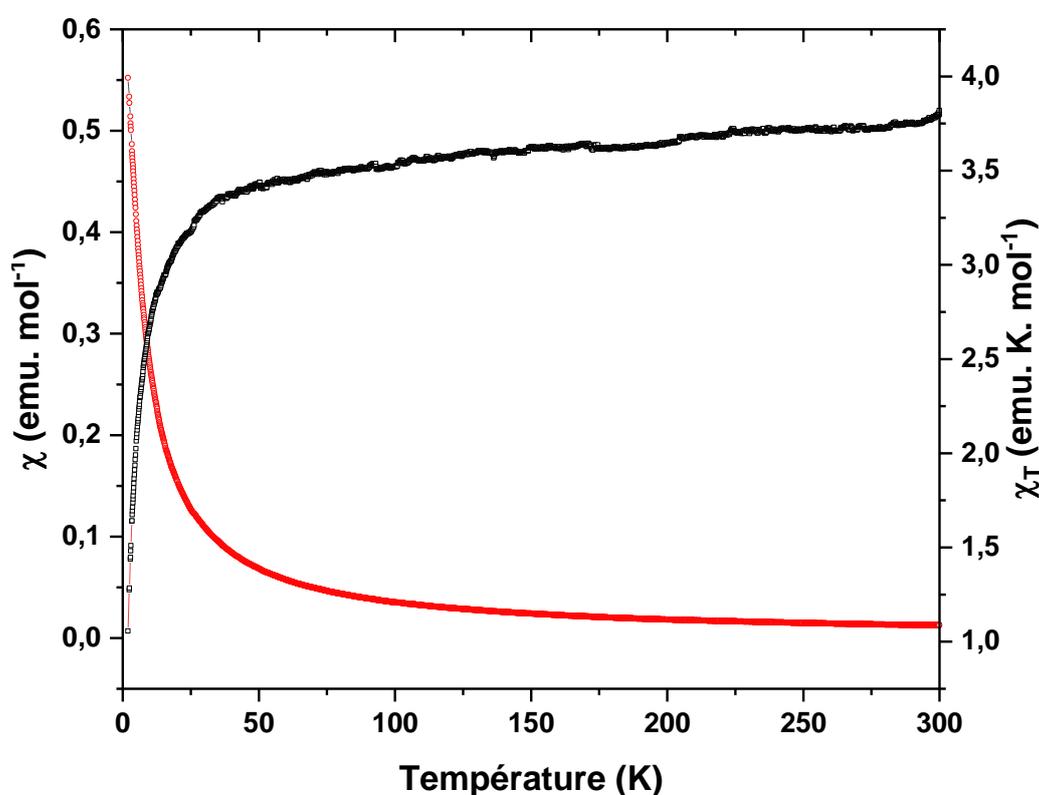


Figure 32 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (en noir) et du produit χT (en rouge) en fonction de la température pour le composé [Fe(Dipy-Triaz)(Pt(CN)₄)(H₂O)₂].0,55 H₂O (3).

III. Synthèse et caractérisation des composés à base du ligand [Quino-Triaz]

1°. Cas du composé [Fe(Quino-Triaz)₂(dca)₄] (4)

a. Synthèse

Le composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**) a été obtenu par diffusion lente selon un protocole similaire à ceux utilisés pour la synthèse des composés (**1**), (**2**) et (**3**). La réaction a été réalisée de la manière suivante : une solution d'acétonitrile contenant un équivalent du ligand [Quino-Triaz] et deux équivalents de tétrafluoroborate de Fe(II) hexahydraté est préparée puis est insérée dans un tube à essai. En parallèle, une solution aqueuse contenant deux équivalents de dicyanamide de sodium (Nadca) est additionnée soigneusement au-dessus de la solution précédente. Après quelques semaines, des cristaux jaunes sont obtenus avec un rendement de 6 %. Ils sont collectés, lavés avec de l'éthanol puis laissés sécher à l'air avant d'être caractérisés. Les conditions de réactions sont résumées sur la figure 33 (cf. annexe III).

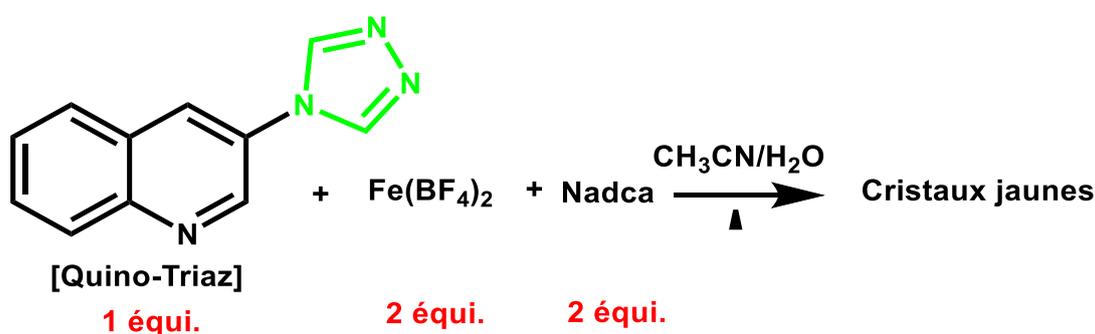


Figure 33 : schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**).

b. Caractérisation par diffraction de rayons X

Le composé (**4**) cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique. Son unité asymétrique est représentée sur la figure 34. Les données cristallographiques et les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau 10.

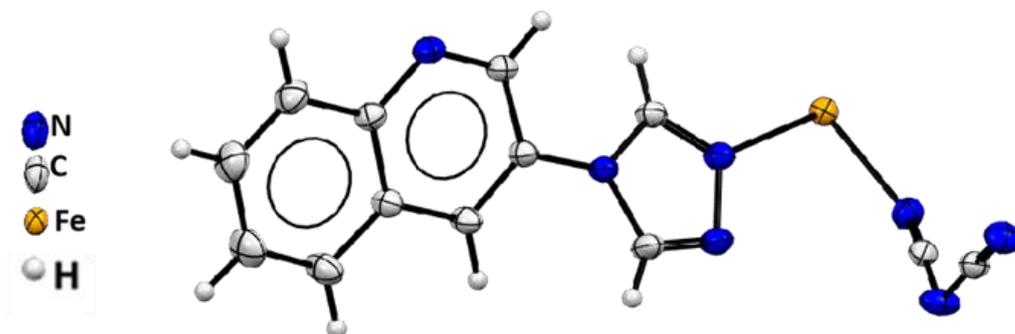


Figure 34 : représentation Ortep de l'unité asymétrique du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**).

L'unité asymétrique du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ est constituée d'un ion Fe^{2+} en position spéciale $(0, 0, \frac{1}{2})$, d'un ligand [Quino-Triaz] et d'un anion $[\text{dca}]^-$. Le centre métallique présente une géométrie pseudo-octaédrique de type $[\text{FeN}_6]$ mettant en jeu deux atomes d'azote (N1 , $\text{N1}^{(a)}$) provenant de deux ligands [Quino-Triaz] différents et quatre atomes d'azotes (N5 , $\text{N5}^{(a)}$ et N7 , $\text{N7}^{(a)}$) appartenant à quatre anions $[\text{dca}]^-$ différents. La figure 35 présente l'environnement de coordination autour de l'ion Fe^{2+} dans le composé (4).

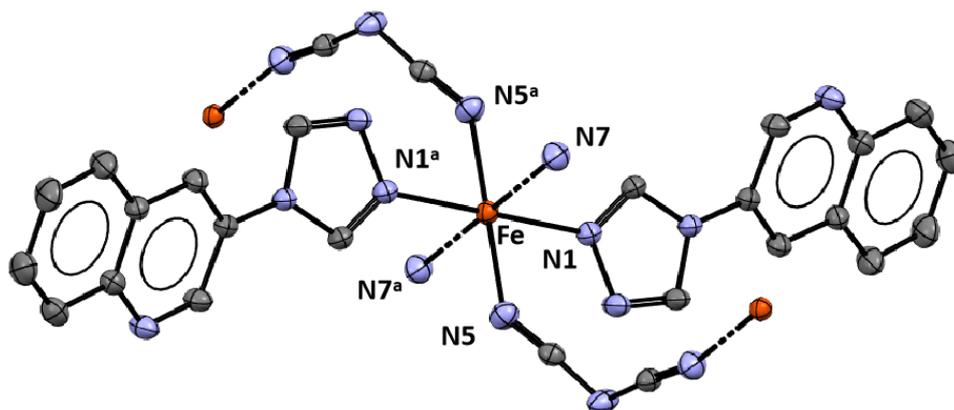


Figure 35 : représentation de l'environnement du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (4).

Position équivalente : (a) $-x, -y, 1-z$.

La structure du composé peut se décrire comme étant formée de chaînes infinies $[\text{Fe}(\text{NC-C-C-C-CN})\text{-Fe}]$ qui se propagent le long de l'axe b . Ces chaînes sont générées par la coordination des ions Fe^{2+} aux ligands $[\text{dca}]^-$ selon un mode pontant. Ce type d'enchaînement conduit à une structure monodimensionnelle (figure 36).

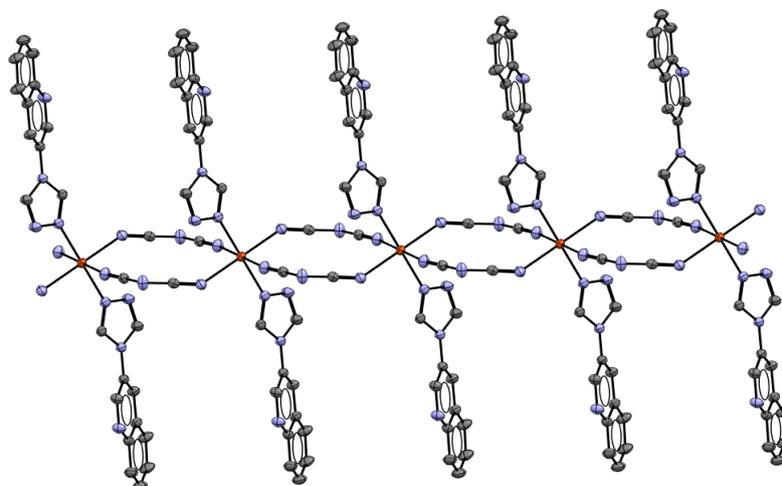


Figure 36 : représentation des chaînes générées le long de l'axe b par la coordination des ions Fe^{2+} aux ligands dca^- .

Tableau 10 : données cristallographiques du composé [Fe(Quino-Triaz)₂(dca)₄] (4).

Composé	[Fe(Quino-Triaz) ₂ (dca) ₄]
Formule	C ₂₆ H ₁₆ Fe ₁ N ₁₄
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	580,38
Couleur du cristal	Jaune
Température (K)	170(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Paramètres de maille	
a (Å)	12,2341(4)
b (Å)	7,2238(2)
c (Å)	14,0554(4)
α (°)	90
β (°)	91,6210(10)
γ (°)	90
V (Å ³)	1241,67(6)
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,552
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,656
F(000)	592
Raies indexées	-17 < h < 17 -10 < k < 10 -17 < l < 20
Réflexions collectées	60742
Réflexions indépendantes (R _{int})	4093 (0,0267)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3829
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0254 ; wR2 = 0,0745
Indices R finals [all data]	R1 = 0,0275 ; wR2 = 0,0763
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-0,224 ; 0,426

L'examen des interactions intermoléculaires révèle que ces mêmes chaînes se trouvent reliées entre elles via des interactions de type π-π impliquant les groupement pyridiniques du ligand

[Quino-Triaz]. Ces interactions assurent la cohésion de l'ensemble de la structure comme cela est représenté sur la figure 37.

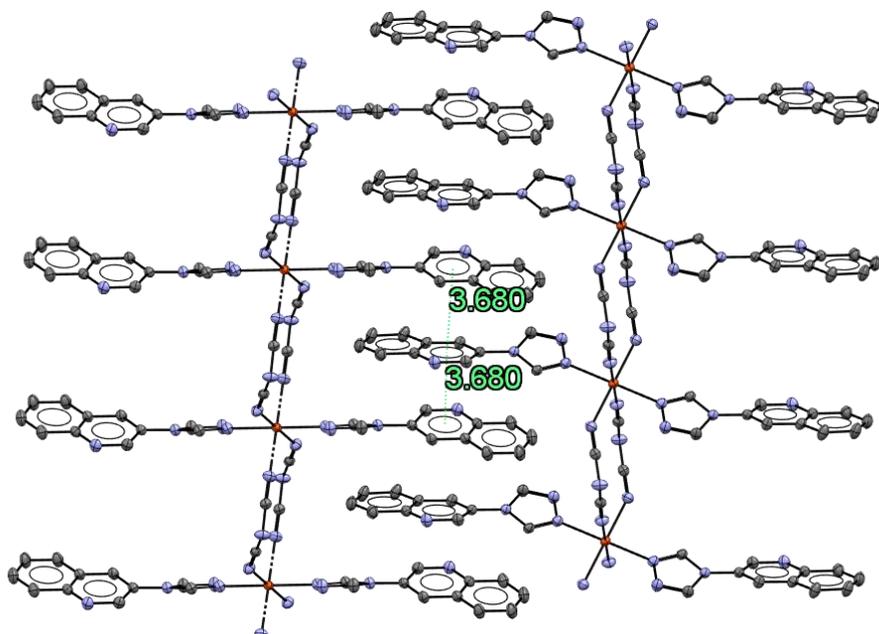


Figure 37 : représentation des interactions de type π - π qui assurent l'agencement de la structure.

Dans ce composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**), nous avons constaté que les ligands [Quino-Triaz] se recouvrent latéralement comme indiqué sur le schéma 1. Celui-ci peut être qualifié d'efficace puisqu'il engendre de courts contacts entre différents atomes appartenant aux cycles pyridiniques de deux [Quino-Triaz] appartenant à deux molécules adjacentes. Les différents contacts sont rapportés dans le tableau 11.

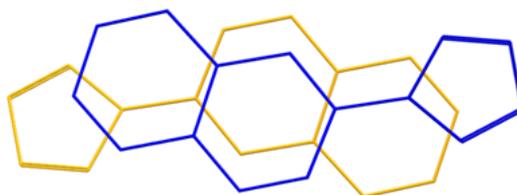


Schéma 1 : schéma représentatif du recouvrement entre deux ligands [Quino-Triaz] adjacents.

Tableau 11 : liaisons présentes dans le composé [Fe(Quino-Triaz)₂(dca)₄] (4).

A.....B	D (Å)
C7 ^(a)C2 ^(b)	3,421(2)
C6 ^(a)N3 ^(b)	3,696(3)
C5 ^(a)C3 ^(b)	3,697(3)
C10 ^(a)C4 ^(b)	3,471(2)
C11 ^(a)N4 ^(b)	3,458(3)
C3 ^(a)C10 ^(b)	3,782(4)
N3 ^(a)C6 ^(b)	3,691(3)
C1 ^(a)C7 ^(b)	3,382(2)

Positions équivalentes : (a) 1-x, 1-y, 1-z et (b) x,1/2-y, z-1/2.

L'étude minutieuse de la structure montre que le ligand [Quino-Triaz] n'est pas vraiment plan. En effet, le cycle quinoléine et le cycle triazole de ce ligand forment un angle dièdre entre eux d'environ 27,09°. L'examen des distances Fe...Fe dans ce composé montre que la distance minimale est imposée par le ligand [dca]⁻ et qu'elle est de l'ordre de 7,22(4) Å.

Les distances et angles de liaison au sein de la sphère de coordination du composé sont récapitulés dans le tableau 12. Les distances Fe-N sont comprises entre 2,147(1) Å et 2,198(7) Å avec une valeur moyenne de 2,16(5) Å. Ces valeurs sont en bon accord avec le caractère HS du cation métallique Fe²⁺.^{61,62} Les angles sont compris entre 88,57(3)° et 91,43(3)° avec un angle moyen de 90,00(2)°.

Tableau 12 : longueurs et angles de liaisons autour de l'ion Fe²⁺ dans le composé [Fe(Quino-Triaz)₂(dca)₄] (4).

Longueurs de liaisons (Å)		Angles de liaisons (°)	
Fe-N1	2,1987(8)	N7^(a)-Fe1-N5	90,35(3)
Fe-N5	2,1483(8)	N7^(a)-Fe1-N1	88,573(4)
Fe-N7	2,1471(8)	N5-Fe1-N1	90,04(3)
		N7^(a)-Fe1-N5	89,65(3)
		N5^(a)-Fe1-N1	89,96(3)
		N7^(a)-Fe1-N1	91,43(3)

Position équivalente : (a) -x, -y, 1-z.

Afin d'établir une comparaison entre le diffractogramme expérimental et celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal. Une étude par diffraction de rayons X sur poudre a été également effectuée et les diffractogrammes sont représentés sur la figure 38.

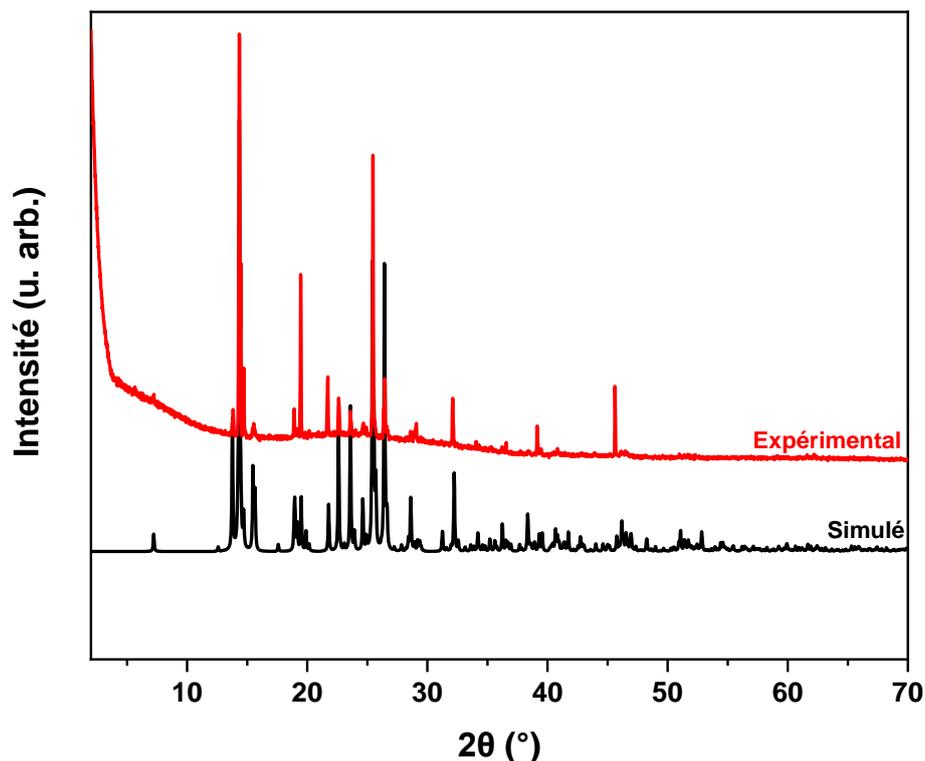


Figure 38 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme obtenu sur la poudre du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (en rouge).

Sur le diffractogramme expérimental du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$, on peut voir d'une manière générale que notre phase est présente et que la majorité des pics de diffractions sont comparable malgré la différence d'intensité avec les pics du diffractogramme simulé à partir de la structure. On peut donc conclure que la structure obtenue par DRX sur monocristal est représentative de l'échantillon.

c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ et du ligand [Quino-Triaz] sont représentés sur la figure 39.

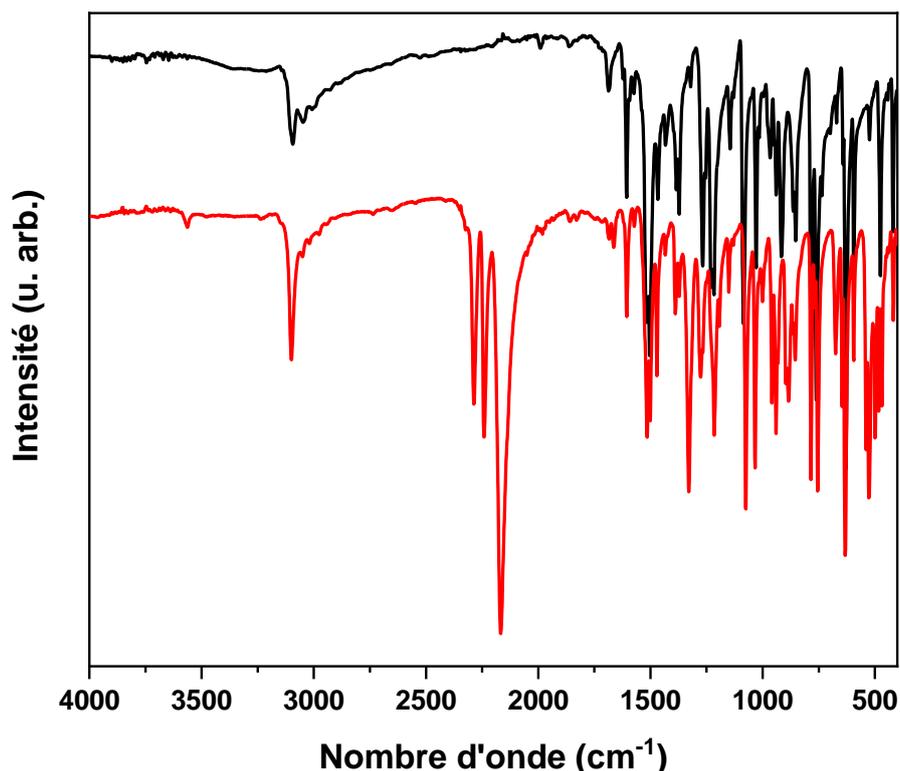


Figure 39 : spectres FT-IR du ligand [Quino-Triaz] (en noir) et du composé [Fe(Quino-Triaz)₂(dca)₄] (en rouge).

Sur le spectre infrarouge du composé [Fe(Quino-Triaz)₂(dca)₄] (**4**), on observe dans un premier temps la présence de bandes de vibrations d'élongation C-H aromatiques vers 3000 cm⁻¹ qui sont un peu déplacées par rapport au ligand seul. On retrouve dans la région qui se situe entre 1600 cm⁻¹ et 1500 cm⁻¹, les bandes caractéristiques de vibration C=C et C=N. On observe également vers 640 cm⁻¹ la bande caractéristique de la vibration de torsion du triazole. On retrouve également vers 1026 cm⁻¹ la bande caractéristique de la vibration d'élongation N-N.⁴⁶ Ces bandes sont un peu déplacées par rapport au ligand seul ce qui indique la coordination du ligand triazole aux ions Fe²⁺.

On retrouve également, dans la région qui se situe entre 2100-2300 cm⁻¹, trois bandes situées à 2166 cm⁻¹, 2241 cm⁻¹ et 2293 cm⁻¹. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation du groupement CN du ligand dicyanamide.⁶³⁻⁶⁵ Les positions de ces bandes sont décalées par rapport au ligand [dca]⁻ seul ce qui confirme à nouveau la coordination du ligand aux ions Fe²⁺.^{62,64,66} L'ensemble de ces observations est en bon accord avec la structure du composé.

d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

L'étude de l'homogénéité ainsi que la quantification des éléments présents dans le composé (4) ont été effectuées par microscopie électronique à balayage MEB au moyen d'une analyse EDX. L'image en composition de ce composé est représentée sur la figure 40. Cette image montre une grande uniformité de ton de gris sans aucun dégradé, ce qui signifie que le composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ est homogène. Le résultat de la quantification par analyse EDX a permis de mettre en évidence la présence de fer et d'éléments plus légers tels que le carbone et l'azote.

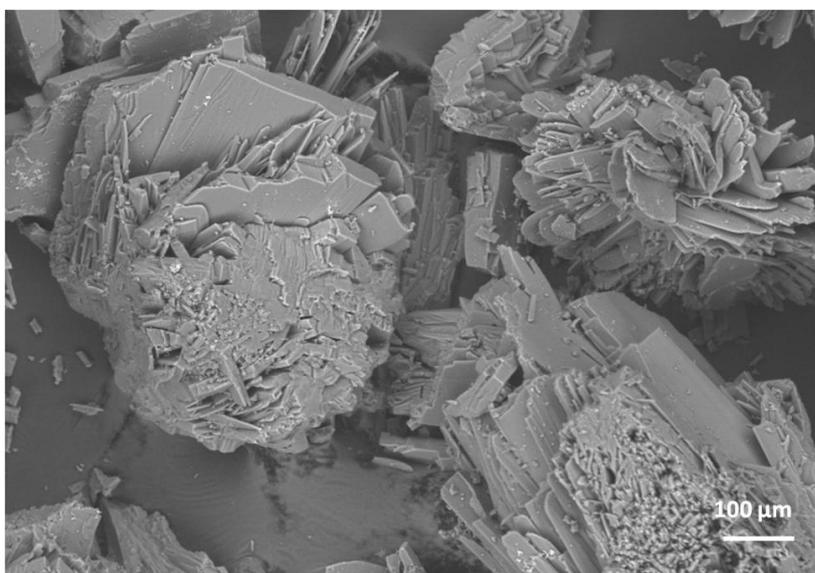


Figure 40 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$.

e. Mesures magnétiques

Le comportement magnétique du composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ est représenté sur la figure 41. A 300 K, le produit χT vaut $3,68 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ce qui est en accord avec la valeur attendue pour un ion $\text{Fe}(\text{II})$ de spin $S = 2$ en environnement octaédrique. Le produit χT reste constant sur la plage de température allant de 300 K à 100 K puis diminue plus rapidement en dessous de 50 K. A 1,8 K, le produit χT atteint une valeur de $0,54 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Ceci est le résultat de la levée de dégénérescence à champ nul des ions Fe^{2+} . Les interactions entre centres métalliques voisins au sein de la chaîne sont très faibles ou même négligeables en raison de la longue distance $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ de l'ordre $7,22(4) \text{ \AA}$. L'ion Fe^{2+} présent dans ce composé se trouve dans son

état haut spin (HS) et ne présente pas de transition de spin même s'il se trouve dans un environnement octaédrique de type $[\text{FeN}_6]$ qui devrait favoriser l'observation de ce phénomène. Ceci est vraisemblablement dû à la faible force du champ cristallin induit par les ligands.

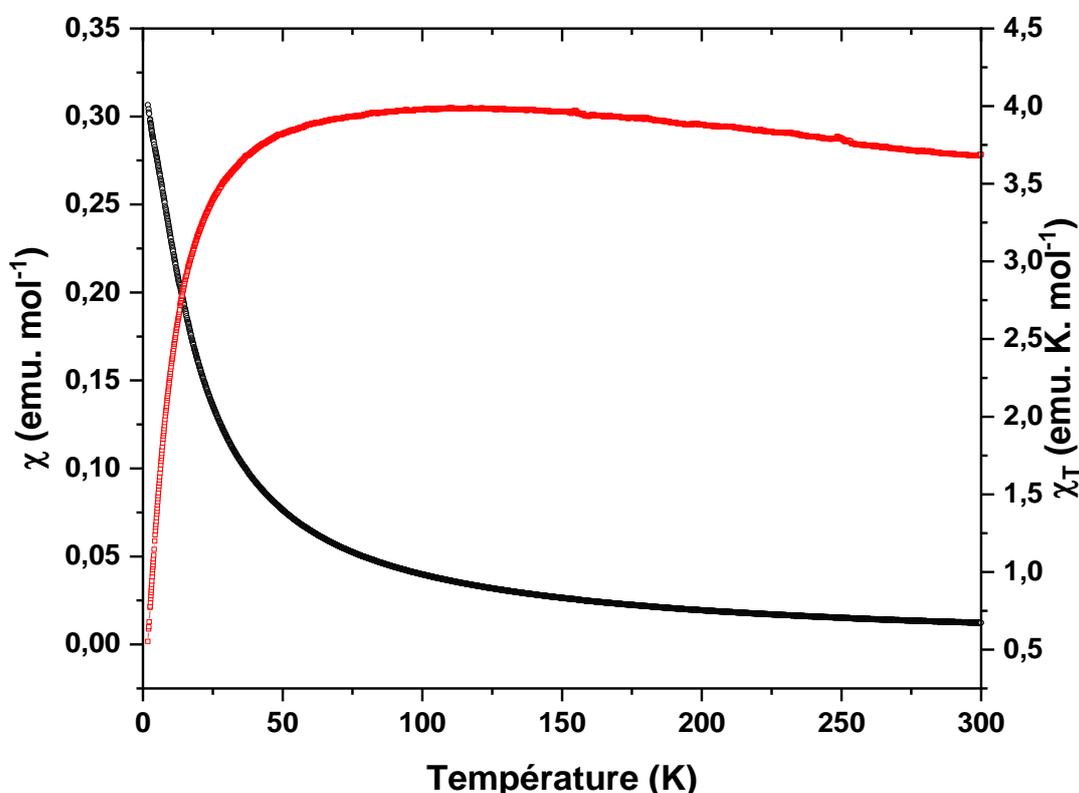


Figure 41 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (en noir) et du produit χT (en rouge) en fonction de la température pour le composé $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**).

2°. Cas du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**)

a. Synthèse

Le composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) a été obtenu par diffusion lente suivant le même protocole que celui reporté pour le composé (**4**) excepté que le $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été remplacé par du $\text{Co}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Après plusieurs semaines, des cristaux roses sont obtenus avec un rendement de 7 %. Ils sont collectés, lavés à l'éthanol puis laissés séchés à l'air avant d'être caractérisés. Les conditions de réaction sont résumées sur la figure 42 et sont détaillées dans les annexes (cf. annexe III).

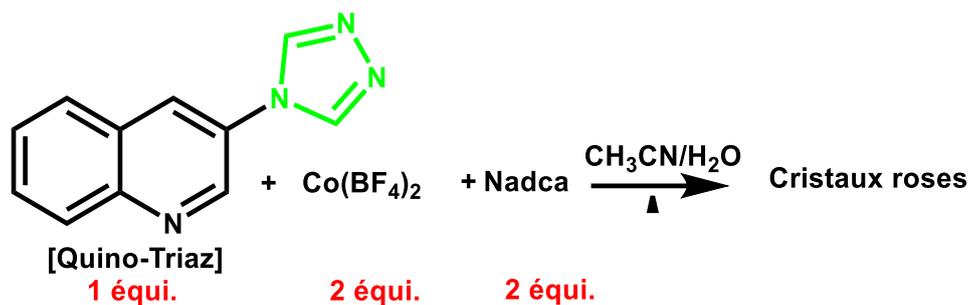


Figure 42 : schéma indiquant les conditions de réaction pour la formation du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**).

b. Caractérisation par diffraction de rayons X

Le composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) a une structure de topologie similaire à celle du composé (**4**). Elles cristallisent toutes deux dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. Cependant, celle-ci contient des molécules d'eau de cristallisation que n'a pas la précédente (figure 43). Par conséquent, nous allons nous contenter de décrire dans cette partie uniquement l'unité asymétrique ainsi que l'environnement autour de l'ion Co^{2+} .

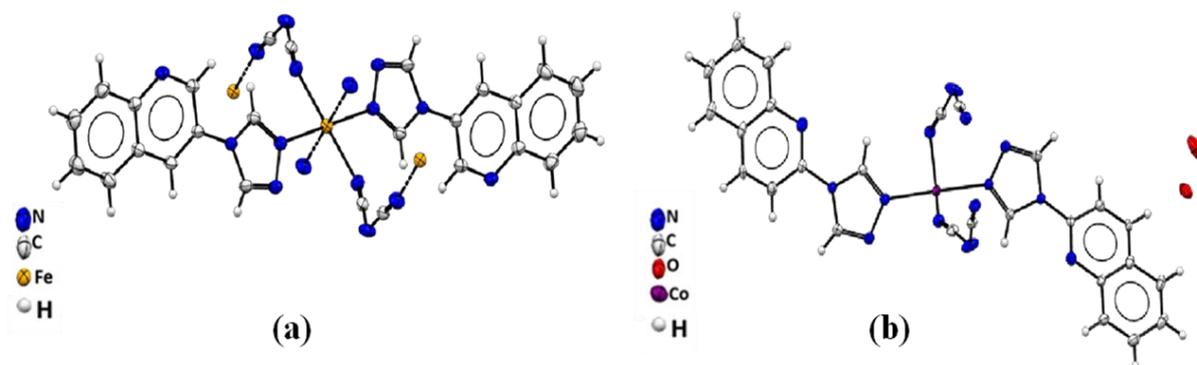


Figure 43 : représentation Ortep des deux composés (a) $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**) et (b) $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**).

L'unité asymétrique du composé (**5**) est représentée sur la figure 44. Elle est composée d'un ion Co^{2+} , de deux ligands [Quino-Triaz] et de deux anions $[\text{dca}]^-$ et de deux molécules d'eau non coordonnés. Les ligands $(\text{dca})^-$ sont en positions *trans*. Les données de la structure et les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le tableau 13.

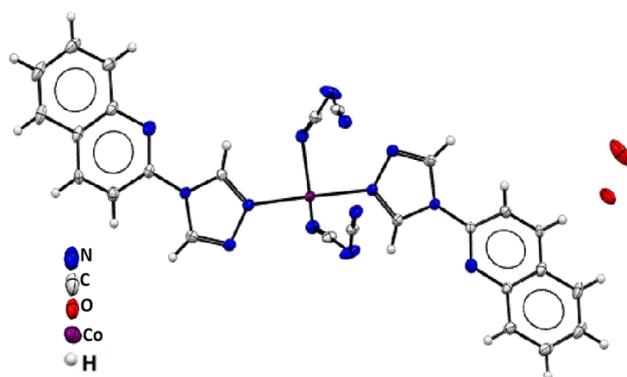


Figure 44 : représentation Ortep de l'unité asymétrique du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**).

L'ion Co^{2+} présente une géométrie pseudo-octaédrique de type $[\text{CoN}_6]$ mettant en jeu deux atomes d'azote provenant de deux ligands [Quino-Triaz] différents et de quatre atomes d'azote appartenant à quatre anions $[\text{dca}]^-$ différents comme représenté sur la figure 45. L'examen des distances $\text{Co} \cdots \text{Co}$ dans ce composé montre que la distance la plus courte entre cations métalliques se fait via les ligands $[\text{dca}]^-$ et qu'elle est de l'ordre de $7,16(4) \text{ \AA}$. Il est à noter que les ligands dicyanamide sont coordonnés par leurs atomes d'azote selon le mode de coordination pontant de type $\mu_{1,5}$ (end-to-end).⁶⁷

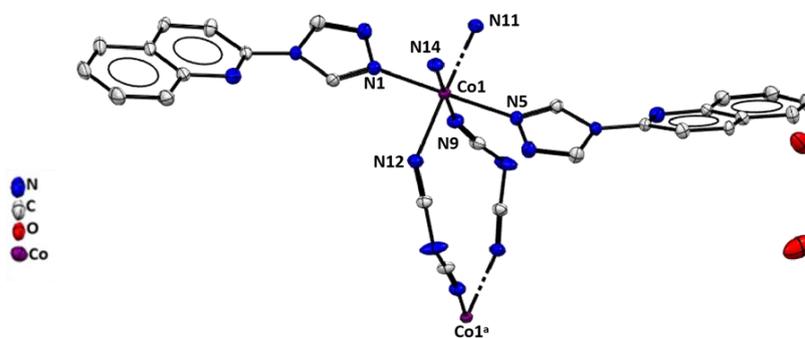


Figure 45 : représentation Ortep de l'environnement autour de l'ion Co^{2+} dans le composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**). Position équivalente : (a) $x-1, y, z$.

Tableau 13 : données cristallographiques du composé [Co(Quino-Triaz)₂(dca)₄].2 H₂O (5).

Complexes	[Co(Quin-Triaz) ₂ (dca) ₄].2 H ₂ O
Formule	C ₂₆ H ₁₈ Co ₁ N ₁₄ O ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	617,46
Couleur du cristal	rose
Température (K)	273(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
Paramètres de maille	
a (Å)	7,1638(4)
b (Å)	17,0494(10)
c (Å)	22,2220(12)
α (°)	90
β (°)	92,124(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	2712,3(3)
Z	4
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1,546
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0,692
F(000)	1284
Raies indexées	-12 < h < 12 -30 < k < 30 -39 < l < 35
Réflexions collectées	160738
Réflexions indépendantes (R _{int})	16034 (0,2042)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9442
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R finals [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0985 ; wR2 = 0,2216
Indices R finals [all data]	R1 = 0,1793 ; wR2 = 0,2559
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-1,7222 ; 1,440

La figure 46 reporte la comparaison entre le diffractogramme de rayons X obtenu sur poudre pour le composé $[\text{Co}(\text{Quino-triaz})_2(\text{dca})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) et celui simulé à partir de la structure obtenue par DRX sur monocristal. Le diffractogramme expérimental de ce composé montre *a priori* un profil proche du diffractogramme simulé ce qui indique que la structure obtenue par diffraction de rayons X sur monocristal est majoritairement présente dans la poudre.

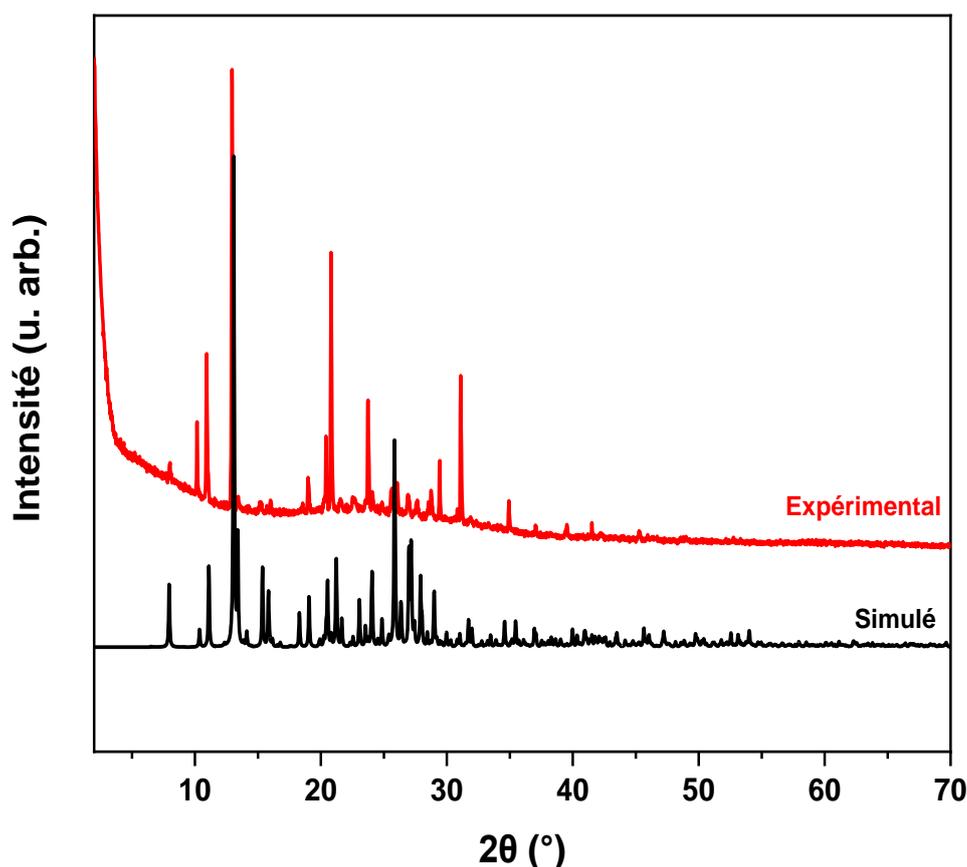


Figure 46 : comparaison du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue sur monocristal (en noir) et du diffractogramme sur poudre du composé $[\text{Co}(\text{Quino-triaz})_2(\text{dca})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) (en rouge).

c. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du composé $[\text{Co}(\text{Quino-triaz})_2(\text{dca})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et du ligand [Quino-Triaz] sont représentés sur la figure 47.

Sur le spectre infrarouge du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, on observe la présence de bandes de vibrations d'élongation C-H aromatiques vers $3100\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$. On observe également dans la région qui se situe entre 1600 et 1500 cm^{-1} , les bandes caractéristiques de vibration C=C et C=N et vers 1026 cm^{-1} la bande caractéristique de la vibration d'élongation

N-N. Nous avons également une bande vers 640 cm^{-1} caractéristique de la vibration de torsion du triazole. Les valeurs des bandes caractéristiques sont un peu déplacées par rapport au ligand seul [Quino-Triaz] indiquant la coordination du ligand triazole aux ions Co^{2+} . On observe aussi sur le spectre du composé (**5**) trois bandes situées à 2283 cm^{-1} , 2235 cm^{-1} et 2172 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements CN du ligand dicyanamide. Les positions de ces bandes sont décalées par rapport à celles du ligand $[\text{dca}]^-$ seul ce qui est en accord avec la coordination du ligand $(\text{dca})^-$ aux ions Co^{2+} .^{62,64} On distingue dans la région à haute fréquence entre 3500 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} des bandes associés à la vibration des groupements OH provenant des molécules d'eau.

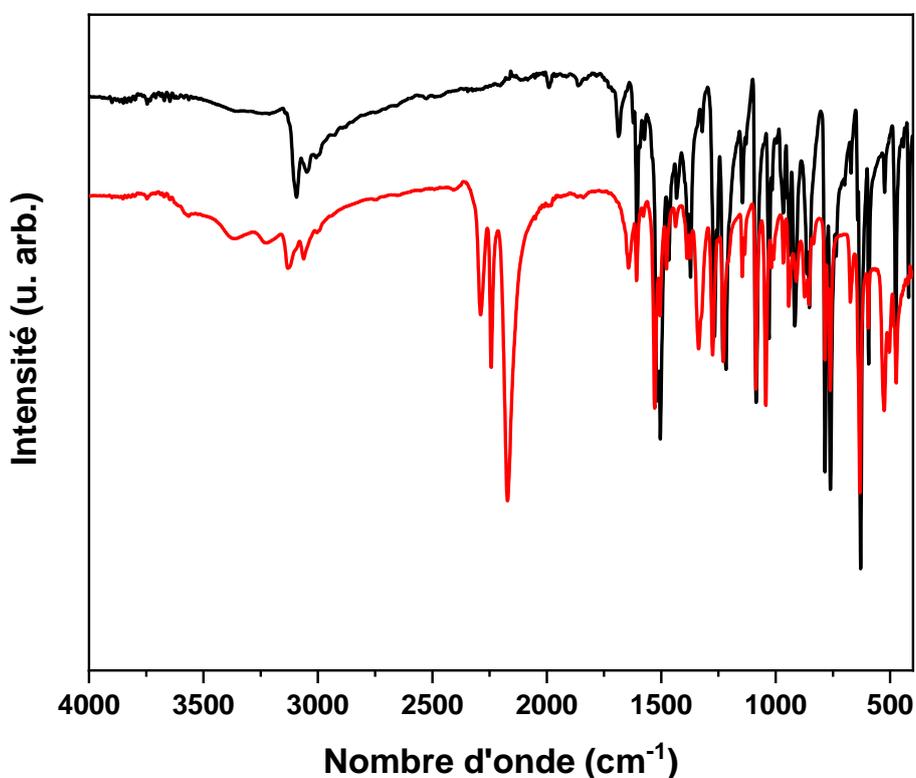


Figure 47 : spectres FT-IR du ligand [Quino-Triaz] (en noir) et du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4].2\text{ H}_2\text{O}$ (**5**) (en rouge).

d. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Afin de vérifier l'homogénéité et de confirmer la composition du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4].2\text{ H}_2\text{O}$ (**5**), une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée. L'image en composition obtenue pour ce composé est représentée sur la figure 48. Elle montre que le composé semble homogène puisque les tons de gris sont uniformes. Le résultat de la

quantification par analyse EDX montre la présence du Co. Il a été également observé la présence de sodium en faible quantité (voir zone encadrée en rouge sur la figure 45). Ceci peut être expliqué par la présence de trace de Nadca.

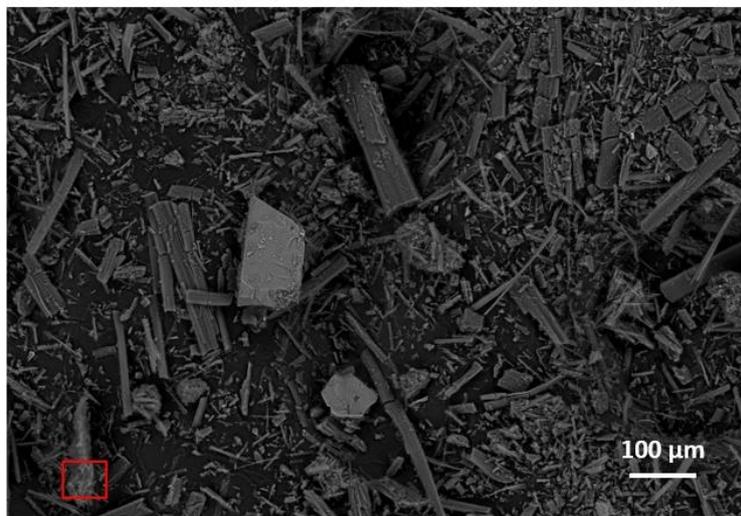


Figure 48 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (5).

e. Mesures magnétiques

Le comportement magnétique du composé $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a été étudié. La variation de la susceptibilité magnétique et du produit χT en fonction de la température est représentée sur la figure 49. A 300 K, le produit χT est égal à $2,90 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celle attendue pour un ion Co^{2+} dans un état haut spin ($S = 3/2$) et dans un environnement octaédrique ($2,75 - 3,4 \text{ emu.K.mol}^{-1}$).⁶⁸ Le produit χT est relativement constant jusqu'à 150 K puis diminue progressivement pour atteindre une valeur minimale de $2,03 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 14,24 K. Cette diminution peut être due à la fois à l'effet de couplage spin-orbite⁶⁹ et aux faibles interactions intrachaînes antiferromagnétiques.⁵¹ Le produit χT augmente ensuite pour atteindre un maximum de $2,12 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 8 K puis diminue rapidement pour atteindre une valeur de $1,74 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 2 K. Etant donné que ce comportement à basse température a été observé dans d'autres composés contenant une impureté ferromagnétique du type $\alpha\text{-}[\text{Co}(\text{dca})_2]$, il est important avant d'aller plus en avant dans l'analyse des propriétés magnétiques de ce composé, de vérifier avec des analyses complémentaires si cette impureté est présente ou non.^{52,70-72}

Le composé (**5**) est stabilisé dans un état haut spin et ne semble pas présenter non plus de transition. Ceci est probablement due à la faible force du champ de ligand créé par l'anion [dca]⁻ et le ligand [Quino-Triaz]. Comme mentionné précédemment dans le cas du composé au fer (**4**), en l'absence d'un champ de ligand intermédiaire, l'environnement azoté autour du centre métallique de type [N6] ne favorise pas la transition de spin. Nous supposons que le champ de ligand faible est due à l'anion dicyanamide [dca]⁻.⁷³

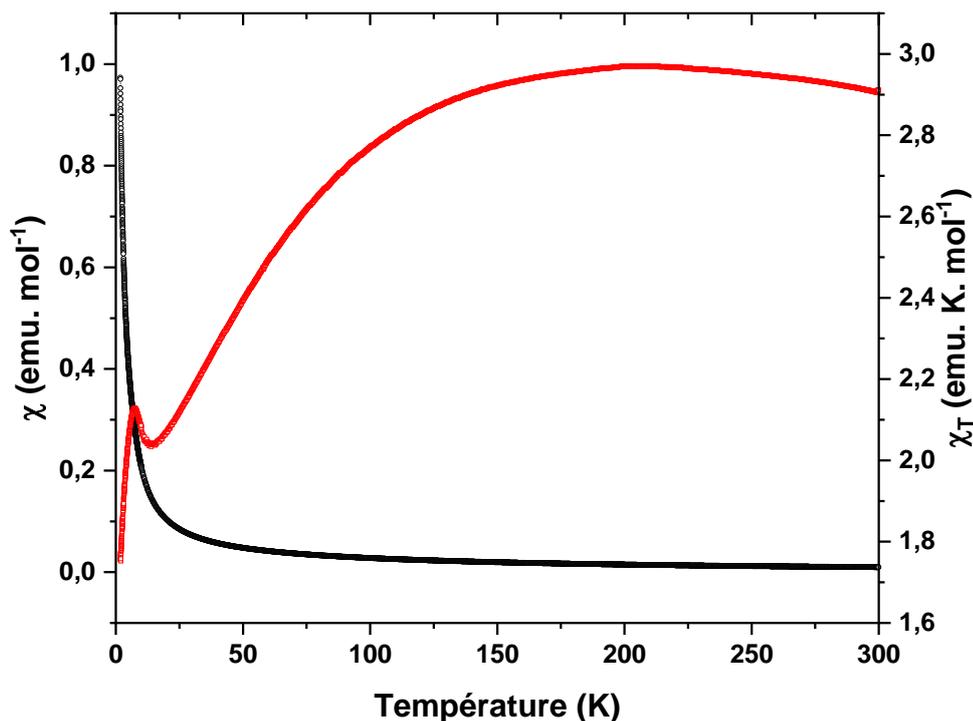


Figure 49 : représentation de la courbe de susceptibilité magnétique χ (en noir) et du produit χT (en rouge) en fonction de la température pour le composé $[\text{Co}(\text{Quino-triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**).

IV. Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de cinq nouveaux composés de coordination obtenus par diffusion lente à partir de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et nommés [Dipy-Triaz] et [Quino-Triaz] avec les ions Fe^{2+} et Co^{2+} en présence de différents coligands tels que le dicyanamide [dca]⁻, le thiocyanate [NCS]⁻ ou en présence d'entités $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Dans la première partie, nous avons observé que la variation du sel métallique avec l'utilisation du ligand [Dipy-Triaz] a conduit à deux complexes dinucléaires avec l'anion [NCS]⁻ qui sont

isostructuraux à savoir $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) et $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**). L'utilisation d'entité $[\text{PtCN}_4]^{2-}$ en présence de ce même ligand a permis d'obtenir un nouveau composé de formule $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**).

Dans la seconde partie, l'utilisation du ligand [Quino-Triaz] avec les ions Fe^{2+} et Co^{2+} a également conduit à deux nouveaux composés formés de chaînes unidimensionnelles. Les deux composés de formule $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**) et $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**) ne sont pas isostructuraux mais présentent des structures très proches avec une même topologie structurale.

L'utilisation de différents coligands a permis d'accéder à différentes structures aux topologies variées. Dans ces composés, les sphères de coordination des ions métalliques sont octaédriques ou pseudo-octaédriques avec des environnements de type $[\text{N}_5\text{O}]$ pour les composés (**1**) et (**2**), de type $[\text{N}_4\text{O}_2]$ pour le composé (**3**) et de type $[\text{N}_6]$ pour les composés (**4**) et (**5**).

L'étude des propriétés magnétiques montre que les métaux présents dans ces composés sont dans leurs états haut spin et qu'ils ne présentent pas de phénomène de transition de spin en fonction de la température même si certains possèdent un environnement octaédrique adapté (cas de l'environnement de type $[\text{N}_6]$ pour les composés (**4**) et (**5**)). Ceci est probablement dû à deux raisons : (i) la force du champ cristallin créé qui n'est probablement pas favorable et cela même si l'environnement octaédrique est de type $[\text{N}_6]$, sans doute lié à un effet des ligands et co-ligands, (ii) la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination dans le cas des composés (**1**), (**2**), (**3**) affaiblit probablement le champ de ligand ce qui ne favorise pas non plus le phénomène recherché. Les ligands triazole utilisés dans ce travail ainsi que les coligands ont donc imposé un champ faible qui n'est pas adapté pour l'observation de la propriété recherchée. Afin de renforcer la force du champ de ligand, il est possible d'envisager de remplacer les anions $[\text{NCS}]^-$ et le $[\text{dca}]^-$ par d'autres anions pouvant moduler le champ de ligand tels que l'anion tricyanométhanure ($[\text{tcm}]^-$). L'utilisation de ce type de coligands devrait permettre d'éviter la coordination des molécules d'eau et devrait permettre de moduler le champ de ligand pour générer un champ intermédiaire favorable à la transition de spin.

Il est également envisagé d'utiliser ces ligands avec les ions Dy^{3+} pour obtenir d'éventuels composés présentant des propriétés de relaxation lente de l'aimantation.⁷⁴

Références :

- (1) Klingele, M. The Coordination Chemistry of 4-Substituted 3,5-Di(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazoles and Related Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241* (1–2), 119–132. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00049-3).
- (2) Haasnoot, J. G. Mononuclear, Oligonuclear and Polynuclear Metal Coordination Compounds with 1,2,4-Triazole Derivatives as Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 131–185. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6).
- (3) Vreugdenhil, W.; Haasnoot, J. G.; Schoondergang, M. F. J.; Reedijk, J. Spectroscopic and Magnetic Properties of Transition Metal(II) Trifluoromethanesulfonate Compounds with Bridging Asymmetric 3,4-Dialkyl Substituted 1,2,4-Triazole Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **1987**, *130* (2), 235–242. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)90442-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)90442-0).
- (4) Naik, A.; Marchand-Brynaert, J.; Garcia, Y. A Simplified Approach to N- and N,N'-Linked 1,2,4-Triazoles by Transamination. *Synthesis* **2008**, *2008* (1), 149–154. <https://doi.org/10.1055/s-2007-983896>.
- (5) Pham, C. H.; Paesani, F. Spin Crossover in the {Fe(Pz)[Pt(CN)₄]} Metal–Organic Framework upon Pyrazine Adsorption. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (19), 4022–4026. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01788>.
- (6) Garcia, Y.; Adarsh, N. N.; Naik, A. D. Crystal Engineering of Fe^{II} Spin Crossover Coordination Polymers Derived from Triazole or Tetrazole Ligands. *Chim. Int. J. Chem.* **2013**, *67* (6), 411–418. <https://doi.org/10.2533/chimia.2013.411>.
- (7) Gorter, S.; Engelfriet, D. W. 1,2,4-Triazole Complexes. XV. The Structure of Tetraaquasulphato(1,2,4-Triazole)Manganese(II). *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37* (6), 1214–1218. <https://doi.org/10.1107/S0567740881005530>.
- (8) Garcia, Y.; Moscovici, J.; Michalowicz, A.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Gütllich, P. A Spin Transition Molecular Material with a Wide Bistability Domain. *Chem. – Eur. J.* **2002**, *8* (21), 4992–5000. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20021104\)8:21<4992::AID-CHEM4992>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20021104)8:21<4992::AID-CHEM4992>3.0.CO;2-8).
- (9) Aromí, G.; Barrios, L. A.; Roubeau, O.; Gamez, P. Triazoles and Tetrazoles: Prime Ligands to Generate Remarkable Coordination Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (5–6), 485–546. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.038>.

- (10) Garcia, Y.; Robert, F.; Naik, A. D.; Zhou, G.; Tinant, B.; Robeyns, K.; Michotte, S.; Piraux, L. Spin Transition Charted in a Fluorophore-Tagged Thermochromic Dinuclear Iron(II) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15850–15853. <https://doi.org/10.1021/ja205974q>.
- (11) Liu, Y.; Huo, J. Z.; Liu, Y. Y.; Su, X.; Guo, J. H.; Ding, B.; Wang, X. G.; Xia, J. Synthesis, Structure, and Magnetic Characterization of a Series of Iron(II) Coordination Frameworks with 2, 6-Bis(1, 2,4-Triazole-4-Yl)Pyridine. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641* (14), 2422–2428. <https://doi.org/10.1002/zaac.201500605>.
- (12) Garcia, Y.; Niel, V.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Spin Crossover in 1D, 2D and 3D Polymeric Fe(II) Networks. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gülich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Vol. 233, pp 229–257. <https://doi.org/10.1007/b95408>.
- (13) Li, A.-M.; Hochdörffer, T.; Wolny, J.; Schünemann, V.; Rentschler, E. Abrupt Spin Crossover Behavior in a Linear N1,N2-Triazole Bridged Trinuclear Fe(II) Complex. *Magnetochemistry* **2018**, *4* (3), 34. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry4030034>.
- (14) Milin, E.; Benaicha, B.; El Hajj, F.; Patinec, V.; Triki, S.; Marchivie, M.; Gómez-García, C. J.; Pilet, S. Magnetic Bistability in Macrocyclic-Based Fe^{II} Spin-Crossover Complexes: Counter Ion and Solvent Effects: Magnetic Bistability in Macrocyclic-Based Fe^{II} Spin-Crossover Complexes: Counter Ion and Solvent Effects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (34), 5305–5314. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600660>.
- (15) Nebbali, K.; Mekuimemba, C. D.; Charles, C.; Yefsah, S.; Chastanet, G.; Mota, A. J.; Colacio, E.; Triki, S. One-Dimensional Thiocyanato-Bridged Fe(II) Spin Crossover Cooperative Polymer With Unusual FeN5S Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (19), 12338–12346. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02061>.
- (16) Liu, W.-T.; Li, J.-Y.; Ni, Z.-P.; Bao, X.; Ou, Y.-C.; Leng, J.-D.; Liu, J.-L.; Tong, M.-L. Incomplete Spin Crossover versus Antiferromagnetic Behavior Exhibited in Three-Dimensional Porous Fe(II)-Bis(Tetrazolate) Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (3), 1482–1488. <https://doi.org/10.1021/cg201569m>.
- (17) Zhang, S.-L.; Zhao, X.-H.; Wang, Y.-M.; Shao, D.; Wang, X.-Y. Spin Crossover Behaviour in One-Dimensional Fe^{II} Compounds Based on the [M(CN)₄]²⁻ (M = Pd, Pt) Units. *Dalton Trans* **2015**, *44* (20), 9682–9690. <https://doi.org/10.1039/C5DT00836K>.
- (18) Setifi, F.; Charles, C.; Houille, S.; Thétiot, F.; Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Pilet, S. Spin Crossover (SCO) Iron(II) Coordination Polymer Chain: Synthesis, Structural and Magnetic Characterizations of [Fe(Abpt)₂(μ-M(CN)₄)] (M=PtII and NiII). *Polyhedron* **2013**, *61*, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.06.008>.

- (19) Quesada, M.; de Hoog, P.; Gamez, P.; Roubeau, O.; Aromí, G.; Donnadieu, B.; Massera, C.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Reedijk, J. Coordination Dependence of Magnetic Properties within a Family of Related [FeII2] Complexes of a Triazine-Based Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006 (7), 1353–1361. <https://doi.org/10.1002/ejic.200501022>.
- (20) Boinnard, D.; Bousseksou, A.; Dworkin, A.; Savariault, J. M.; Varret, F.; Tuchagues, J. P. Two-Step Spin Conversion of [FeII(5-NO₂-Sal-N(1,4,7,10))]: 292, 153, and 103 K x-Ray Crystal and Molecular Structure, Infrared, Magnetic, Moessbauer, Calorimetric, and Theoretical Studies. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (2), 271–281. <https://doi.org/10.1021/ic00080a015>.
- (21) Salmon, L.; Bousseksou, A.; Donnadieu, B.; Tuchagues, J.-P. Two Novel Iron(II) Materials Based on Dianionic N₄O₂ Schiff Bases: Structural Properties and Spin-Crossover Characteristics in the Series [Fe(3-X,5-NO₂-Sal-N(1,4,7,10))] (X = H, 3-MeO, 3-EtO). *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (6), 1763–1773. <https://doi.org/10.1021/ic048387k>.
- (22) Weber, B.; Kaps, E.; Weigand, J.; Carbonera, C.; Létard, J.-F.; Achterhold, K.; Parak, F. G. Cooperative Iron(II) Spin Crossover Complexes with N₄O₂ Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (2), 487–496. <https://doi.org/10.1021/ic070067o>.
- (23) Psomas, G.; Bréfuel, N.; Dahan, F.; Tuchagues, J.-P. An Unprecedented Trinuclear Structure Involving Two High-Spin and One Spin-Crossover Iron(II) Centers. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (15), 4590–4594. <https://doi.org/10.1021/ic049877f>.
- (24) Zhang, L.; Xu, G.-C.; Xu, H.-B.; Zhang, T.; Wang, Z.-M.; Yuan, M.; Gao, S. Abrupt Spin Transition around Room Temperature and Light Induced Properties in FeII Complexes with N₄O₂ Coordination Sphere. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (15), 2554. <https://doi.org/10.1039/b925917a>.
- (25) 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>.
- (26) Genre, C.; Jeanneau, E.; Bousseksou, A.; Luneau, D.; Borshch, S. A.; Matouzenko, G. S. First Dicyanamide-Bridged Spin-Crossover Coordination Polymer: Synthesis, Structural, Magnetic, and Spectroscopic Studies. *Chem. – Eur. J.* **2008**, 14 (2), 697–705. <https://doi.org/10.1002/chem.200700998>.
- (27) Michalowicz, A.; Moscovici, J.; Ducourant, B.; Cracco, D.; Kahn, O. EXAFS and X-Ray Powder Diffraction Studies of the Spin Transition Molecular Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) and [Fe(Htrz)₃](BF₄)₂.H₂O (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole; Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1995**, 7 (10), 1833–1842. <https://doi.org/10.1021/cm00058a013>.

- (28) Verelst, M.; Sommier, L.; Lecante, P.; Mosset, A.; Kahn, O. Structural Study by Wide-Angle X-Ray Scattering of the Spin Transition Molecular Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](BF₄) and [Fe(NH₂trz)₃](NO₃)₂ (Htrz = 1,2,4-4H-Triazole, Trz = 1,2,4-Triazolato). *Chem. Mater.* **1998**, *10* (4), 980–985. <https://doi.org/10.1021/cm970375s>.
- (29) Forestier, T.; Kaiba, A.; Pechev, S.; Denux, D.; Guionneau, P.; Etrillard, C.; Daro, N.; Freysz, E.; Létard, J.-F. Nanoparticles of [Fe(NH₂-Trz)₃]Br₂·3 H₂O (NH₂-Trz=2-Amino-1,2,4-Triazole) Prepared by the Reverse Micelle Technique: Influence of Particle and Coherent Domain Sizes on Spin-Crossover Properties. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15* (25), 6122–6130. <https://doi.org/10.1002/chem.200900297>.
- (30) Dîrtu, M. M.; Neuhausen, C.; Naik, A. D.; Rotaru, A.; Spinu, L.; Garcia, Y. Insights into the Origin of Cooperative Effects in the Spin Transition of [Fe(NH₂ Trz)₃](NO₃)₂: The Role of Supramolecular Interactions Evidenced in the Crystal Structure of [Cu(NH₂ Trz)₃](NO₃)₂·H₂O. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (12), 5723–5736. <https://doi.org/10.1021/ic100667f>.
- (31) Ding, B.; Yi, L.; Gao, H.-L.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P.; Jiang, Z.-H. 4-[3-(1,2,4-Triazolyl)-1,2,4-Triazole Complexes of Four-Coordinated Cu(II) and Six-Coordinated Fe(II)]. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8* (1), 102–104. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.11.015>.
- (32) A. Kolnaar, J. J.; de Heer, M. I.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Schmitt, G.; Ksenofontov, V.; Gütlich, P.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Synthesis, Structure and Properties of a Mixed Mononuclear/Dinuclear Iron(II) Spin-Crossover Compound with the Ligand 4-(p-Tolyl)-1,2,4-Triazole. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999* (5), 881–886. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199905\)1999:5<881::AID-EJIC881>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199905)1999:5<881::AID-EJIC881>3.0.CO;2-Q).
- (33) Wang, L.; Jiang, J.-J.; Chen, L.; Shen, X.; Zhu, D.-R. Coexistence of Two Distinct Axial Ligands and Their Thermo-Induced Substitution in Trans-[FeL₂(NCS)₂][FeL₂(CH₃OH)₂](NCS)₂ (L=4-Amino-3-(p-Chlorophenyl)-5-(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazole). *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *28*, 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.11.022>.
- (34) Zhu, D.; Xu, Y.; Yu, Z.; Guo, Z.; Sang, H.; Liu, T.; You, X. A Novel Bis(*Trans* - Thiocyanate)Iron(II) Spin-Transition Molecular Material with Bidentate Triaryltriazole Ligands and Its Bis(*Cis*- Thiocyanate)Iron(II) High-Spin Isomer. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (2), 838–843. <https://doi.org/10.1021/cm010688u>.
- (35) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (1), 48–76. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U).

- (36) Haasnoot, J. G.; Vos, G.; Groeneveld, W. L. 1,2,4-Triazole Complexes, III Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates. *Z. Für Naturforschung B* **1977**, *32* (12), 1421–1430. <https://doi.org/10.1515/znb-1977-1212>.
- (37) Roubeau, O.; Gamez, P.; Teat, S. J. Dinuclear Complexes with a Triple *N* 1, *N* 2-Triazole Bridge That Exhibit Partial Spin Crossover and Weak Antiferromagnetic Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (5–6), 934–942. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201126>.
- (38) Ding, B.; Yi, L.; Gao, H.-L.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P.; Jiang, Z.-H. 4-[3-(1,2,4-Triazolyl)-1,2,4-Triazole Complexes of Four-Coordinated Cu(II) and Six-Coordinated Fe(II). *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8* (1), 102–104. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.11.015>.
- (39) Abibat Salaudeen, A.; Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. Mononuclear and Dinuclear Iron Thiocyanate and Selenocyanate Complexes of Tris-Pyrazolymethane Ligands. *Polyhedron* **2008**, *27* (12), 2569–2576. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.05.013>.
- (40) Haynes, J. S.; Kostikas, A.; Sams, J. R.; Simopoulos, A.; Thompson, R. C. Low-Dimensional Magnetic Exchange in the [Iron] Pyrazine-Bridged Complexes Fe(Pyz)₂(NCS)₂ and Fe(Pyz)(NCO)₂. *Inorg. Chem.* **1987**, *26* (16), 2630–2637. <https://doi.org/10.1021/ic00263a016>.
- (41) Nepotu Palamarciuc, T. Synthèse et Étude de Matériaux Moléculaires à Transition de Spin. thesis, Bordeaux 1, 2012.
- (42) Baker, W. A.; Long, G. J. Infrared Spectra of Some Magnetically Anomalous Iron(II) Complexes. *Chem. Commun. Lond.* **1965**, No. 15, 368–369. <https://doi.org/10.1039/C19650000368>.
- (43) Ghosh, T.; Chattopadhyay, T.; Das, S.; Mondal, S.; Suresh, E.; Zangrando, E.; Das, D. Thiocyanate and Dicyanamide Anion Controlled Nuclearity in Mn, Co, Ni, Cu, and Zn Metal Complexes with Hemilabile Ligand 2-Benzoylpyridine. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (7), 3198–3205. <https://doi.org/10.1021/cg2004485>.
- (44) Bauer, W.; Weber, B. X-Ray Structure and Magnetic Properties of Dinuclear and Polymer Iron(II) Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (7), 2341–2346. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.10.018>.
- (45) Roubeau, O.; Gamez, P.; Teat, S. J. Dinuclear Complexes with a Triple *N* 1, *N* 2-Triazole Bridge That Exhibit Partial Spin Crossover and Weak Antiferromagnetic Interactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (5–6), 934–942. <https://doi.org/10.1002/ejic.201201126>.
- (46) Huang, Y.-Q.; Ding, B.; Gao, H.-L.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P.; Jiang, Z.-H. Syntheses, Structures and Characterization of Novel Cobalt(II) Mono- and Bi-Triazole

Complexes. *J. Mol. Struct. - J MOL STRUCT* **2005**, *743*, 201–207.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.010>.

(47) Li, L.; Liu, E.; Xiong, H.; Chan, C.; Manke, D. R.; Golen, J. A.; Zhang, G. Mononuclear, Dinuclear and Polymeric Cobalt(II) Complexes Built on 4-Aryl-2,6-Bis(2'-Pyrazinyl)Pyridines. *Polyhedron* **2017**, *132*, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.05.002>.

(48) Lever, A. B. P.; Thompson, L. K.; Reiff, W. M. Antiferromagnetic Exchange Interactions and Delocalization in Some Tetrahedral Binuclear Cobalt(II) Complexes of Phthalazine and Pyrazine Ligands. *Inorg. Chem.* **1972**, *11* (1), 104–109. <https://doi.org/10.1021/ic50107a024>.

(49) Delahaye, É.; Eyele-Mezui, S.; Bardeau, J.-F.; Leuvre, C.; Mager, L.; Rabu, P.; Rogez, G. New Layered Organic-Inorganic Magnets Incorporating Azo Dyes. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (34), 6106. <https://doi.org/10.1039/b905557f>.

(50) Demessence, A.; Rogez, G.; Rabu, P. Grafting of Thiophenecarboxylates into Magnetic Transition Metal Hydroxide Layers. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (13), 3005–3015. <https://doi.org/10.1021/cm060366w>.

(51) Mautner, F. A.; Jantscher, P.; Fischer, R. C.; Torvisco, A.; Vicente, R.; Karsili, T. N. V.; Massoud, S. S. Synthesis and Characterization of 1D Coordination Polymers of Metal(II)-Dicyanamido Complexes. *Polyhedron* **2019**, *166*, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.038>.

(52) Sun, H.-L.; Wang, Z.-M.; Gao, S. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetism of Cobalt Coordination Polymers Based on Dicyanamide and Pyrazine-Dioxide Derivatives. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (7), 2169–2176. <https://doi.org/10.1021/ic048342j>.

(53) Yoneda, K.; Nakano, K.; Fujioka, J.; Yamada, K.; Suzuki, T.; Fuyuhiko, A.; Kawata, S.; Kaizaki, S. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Pyrazolate-Bridged Dinuclear Complexes [$\{M(NCS)(4-Phpy)\}_2(\mu-Bpypz)_2$] ($M=Co^{2+}$ and Fe^{2+}). *Polyhedron* **2005**, *24* (16), 2437–2442. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.047>.

(54) Vos, G.; Haasnoot, J. G.; Verschoor, G. C.; Reedijk, J. Transition-Metal(II) Thiocyanate Coordination Compounds Containing 4-Allyl-1,2,4-Triazole. Structure and Magnetic Properties. *Inorganica Chim. Acta* **1985**, *102* (2), 187–198. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86758-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86758-4).

(55) Hossain, Md. J.; Yamasaki, M.; Mikuriya, M.; Kuribayashi, A.; Sakiyama, H. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Dinuclear Cobalt(II) Complexes with a New Phenol-Based Dinucleating Ligand with Four Hydroxyethyl Chelating Arms. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (15), 4058–4062. <https://doi.org/10.1021/ic0255297>.

- (56) Martín-Ramos, P.; Silva, M. R.; de A. e Silva, J.; Martins, N. D.; Yuste-Vivas, C.; Pereira da Silva, P. S.; Sobral, A. J. F. N.; Pereira, L. C. J. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Mono-, Dinuclear and Polymeric Compounds of Transition Metals with 4-Amino-3,5-Di-2-Pyridyl-4H-1,2,4-Triazole. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1108*, 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.12.024>.
- (57) Pittala, N. Contribution to the Triazole-Based Fe(II) Spin-Crossover (SCO) Materials : Some Achievements and New Questions. phdthesis, Université de Bretagne occidentale - Brest, 2016.
- (58) Gural'skiy, I. A.; Shylin, S. I.; Golub, B. O.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I. O.; Tremel, W. High Temperature Spin Crossover in [Fe(Pyrazine){Ag(CN)₂}₂] and Its Solvate. *New J. Chem.* **2016**, *40* (11), 9012–9016. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01472K>.
- (59) Milin, E.; Patinec, V.; Triki, S.; Bendeif, E.-E.; Pillet, S.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K. Elastic Frustration Triggering Photoinduced Hidden Hysteresis and Multistability in a Two-Dimensional Photoswitchable Hofmann-Like Spin-Crossover Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (22), 11652–11661. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01081>.
- (60) 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>.
- (61) Genre, C.; Jeanneau, E.; Bousseksou, A.; Luneau, D.; Borshch, S. A.; Matouzenko, G. S. First Dicyanamide-Bridged Spin-Crossover Coordination Polymer: Synthesis, Structural, Magnetic, and Spectroscopic Studies. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14* (2), 697–705. <https://doi.org/10.1002/chem.200700998>.
- (62) Setifi, Z.; Geiger, D.; Jelsch, C.; Maris, T.; Glidewell, C.; Mirzaei, M.; Arefian, M.; Setifi, F. The First Fe(II) Complex Bearing End-to-End Dicyanamide as a Double Bridging Ligand: Crystallography Study and Hirshfeld Surface Analysis; Completed with a CSD Survey. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1173*, 697–706. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.049>.
- (63) 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>.
- (64) 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).

(65) 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>.

(66) Li, B.-L.; Wang, X.-Y.; Zhu, X.; Gao, S.; Zhang, Y. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Behavior of Two Cobalt Coordination Polymers with 1,2-Bis(1,2,4-Triazol-1-yl)ethane and Dicyanamide. *Polyhedron* **2007**, *26* (18), 5219–5224. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.07.044>.

(67) Mautner, F. A.; Jantscher, P.; Fischer, R. C.; Torvisco, A.; Vicente, R.; Karsili, T. N. V.; Massoud, S. S. Synthesis and Characterization of 1D Coordination Polymers of Metal(II)-Dicyanamido Complexes. *Polyhedron* **2019**, *166*, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.038>.

(68) Ghoshal, D.; Mostafa, G.; Kumar Maji, T.; Zangrando, E.; Lu, T.-H.; Ribas, J.; Ray Chaudhuri, N. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Behavior of Three Polynuclear Complexes: [Co(Pyo)₂(Dca)₂]_n, [Co₃(Ac)₄(Bpe)₃(Dca)₂]_n and [{Co(Male)(H₂O)₂}(H₂O)]_n [Pyo, Pyridine-N-Oxide; Dca, Dicyanamide; Ac, Acetate; Bpe, 1,2-Bis-(4-Pyridyl)Ethane and Male, Maleate]. *New J. Chem.* **2004**, *28* (10), 1204. <https://doi.org/10.1039/b401928h>.

(69) Colacio, E.; Lloret, F.; Maimoun, I. B.; Kivekäs, R.; Sillanpää, R.; Suárez-Varela, J. A New Type of Anionic Metal Dicyanamide Extended Networks through [Cu(N₄-Macrocycle)]²⁺ Cation Templation. Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (8), 2720–2724. <https://doi.org/10.1021/ic026234w>.

(70) van der Werff, P. M.; Batten, S. R.; Jensen, P.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Cashion, J. D. Structure and Magnetism of 3D Anionic Metal Dicyanamide (MePh₃P)[M(Dca)₃] (M = Fe, Co, Ni) and (EtPh₃P)[M(Dca)₃] (M = Mn, Co, Ni) Networks. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4* (3), 503–508. <https://doi.org/10.1021/cg034258n>.

(71) Kutasi, A. M.; Harris, A. R.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. Coordination Polymers of Dicyanamide and Methylpyrazine: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties. *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4* (3), 605–610. <https://doi.org/10.1021/cg049952x>.

(72) Luo, J.; Qiu, L.; Liu, B.; Zhang, X.; Yang, F.; Cui, L. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Two Cobalt(II) Dicyanamide (Dca) Complexes with Heterocyclic Nitrogen Donors Tetra(2-Pyridyl)Pyrazine (Tppz) and 2,4,6-Tri(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine (Tptz):

[Co₂(Tppz)(Dca)₄].CH₃CN and [Co(Tptz)(Dca)(H₂O)](d. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30* (3), 522–528. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201100553>.

(73) Batten, S. R.; Jensen, P.; Kepert, C. J.; Kurmoo, M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Price, D. J. Syntheses, Structures and Magnetism of α -Mn(Dca)₂, [Mn(Dca)₂(H₂O)₂].H₂O, [Mn(Dca)₂(C₂H₅OH)₂].(CH₃)₂CO, [Fe(Dca)₂(CH₃OH)₂] and [Mn(Dca)₂(L)₂], Where L = Pyridine, CH₃OH or DMF and Dca = Dicyanamide, N(CN)₂⁻. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 0 (17), 2987–2997. <https://doi.org/10.1039/A903487K>.

(74) Akhtar, M. N.; Liao, X.-F.; Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Tong, M.-L. Di- and Octa-Nuclear Dysprosium Clusters Derived from Pyridyl-Triazole Based Ligand: {Dy₂} Showing Single Molecule Magnetic Behaviour. *Dalton Trans.* **2017**, 46 (9), 2981–2987. <https://doi.org/10.1039/C7DT00047B>.

Chapitre VII

Conclusions et perspectives

Conclusions générales

Les études réalisées au cours de ce travail ont porté sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux réseaux de coordination possédant des propriétés magnétiques et/ou de luminescence en utilisant plusieurs stratégies de synthèse issues de la chimie de coordination.

L'un des objectifs principaux de ce travail était de synthétiser des réseaux ou des complexes de coordination fonctionnels par association d'ions métalliques tels que les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} et Dy^{3+} et de ligands organiques dérivés du motif 1,2,4-triazole et de sels d'imidazolium. Pour obtenir de tels composés, différentes approches ont été adoptées telle que voie solvothermale, diffusion lente ou modification post-synthèse par échange métallique. Une part importante de ce travail a donc concerné dans un premier temps la synthèse et la caractérisation des ligands organiques à savoir les dérivés du 1,2,4-triazole et les sels d'imidazolium puis dans un deuxième temps la synthèse et la caractérisation des composés de coordination à partir de ces ligands. Comme nous avons pu le constater, la chimie de coordination nous a permis d'accéder à un panel de composés de coordination fonctionnels possédant des architectures variées et des propriétés intéressantes. Cette variété au niveau des architectures est le résultat du choix de l'ion métallique, de l'entité organique et des différentes voies de synthèse adoptées.

Nous avons ainsi reporté la synthèse par voie solvothermale de quatre composés de coordination à base d'ions Fe^{3+} , Co^{2+} et Dy^{3+} et des sels d'imidazolium possédant des fonctions nitrile [MonoIm][Cl] et [BiIm] [Cl]. Nous avons pu déterminer leurs structures et caractériser leurs propriétés. Les mesures magnétiques concernant les composés [BiIm][FeCl_4], [BiIm]₂[CoCl_4] et [MonoIm]₂[CoCl_4] montrent que les ions Fe^{3+} ou Co^{2+} sont dans un état haut spin et qu'ils ne sont pas susceptibles de transiter en raison de la géométrie de coordination. Les comportements magnétiques observés indiquent *a priori* des interactions dipolaires entre centres magnétiques. Dans le cas du composé [BiIm]₃[DyCl_6], les mesures magnétiques montrent que ce dernier présente un phénomène de relaxation lente de l'aimantation entre 1,8 K et 3,6 K. Une étude approfondie de ces propriétés montre que le processus de relaxation est dominé par un mécanisme Raman. Les mesures de photoluminescence ont également été étudiées sur ce même composé et les résultats nous ont permis de mettre en évidence que la luminescence provenait de transitions entre les niveaux énergétiques de l'ion Dy^{3+} .

Au vu de la difficulté à obtenir des réseaux contenant des ligands imidazolium coordonnés aux ions du fer, nous avons étudié la problématique de l'insertion de ces ions au sein d'un réseau

préformé de formule $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})].(\text{H}_2\text{O})$. Pour cela, nous avons immergé le réseau à base de zinc dans une solution contenant un sel de fer sur une durée allant de 12 jours à 4 mois. Les résultats de cette étude ont montré qu'un état cristallin était maintenu tout le long du processus d'imprégnation. Cet état cristallin est initialement proche de celui du réseau de départ puis s'en éloigne lorsque la teneur en fer augmente. En revanche, il n'a pas été possible pour le moment de déterminer la structure de la nouvelle phase obtenue pour des temps d'imprégnation supérieurs ou égal à 1 mois. Le procédé d'échange se produit vraisemblablement de façon hétérogène en phase solide et mène à la formation d'une nouvelle phase partiellement échangée qui est différente de celle du réseau de départ. Une première raison pour expliquer la difficulté de cet échange provient vraisemblablement du problème d'oxydation des ions Fe^{2+} avec le temps. Une deuxième pourrait également provenir du fait que la sphère de coordination de l'ion Zn^{2+} dans le réseau de départ n'est pas parfaitement adaptée aux ions Fe^{2+} .

Nous avons également étendu cette étude à l'échange d'ions Zn^{2+} par les ions Co^{2+} au sein du même réseau de départ. Dans ce cas, le mécanisme d'échange s'avère différent de celui observé avec les ions Fe^{2+} puisque l'on remarque la dissolution totale du réseau de départ et cela même sur des temps d'imprégnation relativement court (quelques jours). Ceci conduit à la formation d'une nouvelle phase partiellement échangée de formule $[\text{M}_{1,5}(\text{L1})(\text{Cl})_2]$ où M désigne les ions Zn^{2+} et Co^{2+} .

Dans le cas des composés à base de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole, nous avons présenté la synthèse, les caractérisations structurales et magnétiques de cinq nouveaux composés obtenus à partir des ligands [Dipy-Triaz], [Quino-Triaz] et des ions Fe^{2+} et Co^{2+} en présence de différents coligands tels que le dicyanamide $[\text{dca}]^-$, le thiocyanate $[\text{NCS}]^-$ et l'entité $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Nous avons ainsi observé que la variation du sel métallique avec l'utilisation du ligand [Dipy-Triaz] en présence d'anion $[\text{NCS}]^-$ menait à deux complexes dinucléaires isostructuraux de formule $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94\text{H}_2\text{O}$ (**1**) et $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_6(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). L'utilisation d'entité $[\text{PtCN}_4]^{2-}$ en présence de ce même ligand a permis d'obtenir un nouveau composé de formule $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

L'utilisation du ligand [Quino-Triaz] avec les sels de Fe^{2+} ou Co^{2+} en présence de dicyanamide $[\text{dca}]^-$ a conduit à deux nouveaux composés de formules $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**) et $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4].2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) formés de chaînes unidimensionnelles. Ces deux composés ne sont pas isostructuraux mais présentent la même topologie structurale.

Les cinq composés obtenus présentent des sphères de coordination octaédriques ou pseudo-octaédriques de type $[\text{N}_5\text{O}]$ pour les composés $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].3,94\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

et $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**), de type $[\text{N}_4\text{O}_2]$ pour le composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (**3**) et de type $[\text{N}_6]$ pour les composés $[\text{Fe}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4]$ (**4**) et $[\text{Co}(\text{Quino-Triaz})_2(\text{dca})_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**5**).

L'étude des propriétés magnétiques de ces composés montrent que les métaux qui les constituent sont dans un état haut spin et qu'ils ne présentent pas de transition de spin et cela même si certains possèdent un environnement octaédrique de type $[\text{N}_6]$ adapté pour le phénomène de commutation moléculaire (cas des composés (**4**) et (**5**)). Cette absence de transition est probablement liée aux facteurs suivants : (i) dans le cas de l'environnement de type $[\text{N}_6]$, la force du champ de ligand n'est probablement pas favorable à l'établissement d'un champ intermédiaire et (ii) dans le cas des environnements de type $[\text{N}_5\text{O}]$ et $[\text{N}_4\text{O}_2]$, la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination affaiblit probablement le champ de ligand ce qui ne favorise pas non plus le phénomène recherché.

Perspectives

Les perspectives à ce travail sont nombreuses et s'articulent autour des différents points qui vont suivre.

Etant donné la difficulté rencontrée lors des essais de coordination des sels d'imidazolium $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$ et $[\text{BiIm}][\text{Cl}]$ fonctionnalisés par des groupements nitrile avec les ions métalliques, nous envisageons l'utilisation de sels de métaux plus acides pour faciliter la coordination des groupements nitrile au centre métallique, en les introduisant sous forme de sels d'hexafluoroacétylacétonate $[\text{M}(\text{hfac})_2]$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$.

Il pourrait être également envisager d'effectuer des métathèses pour échanger les anions $[\text{Cl}]^-$ par des anions $[\text{PF}_6]^-$ ou $[\text{BF}_4]^-$ dans les sels d'imidazolium et s'affranchir de la coordination des anions chlorures autour de l'ion.

Une autre possibilité pour favoriser la coordination des ions du fer ou du cobalt, que nous n'avons pas eu le temps de mettre en œuvre, consisterait à utiliser le ligand $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$ fonctionnalisé par des groupements terpyridine (figure 1). Comme reporté dans ce manuscrit, ce ligand a été synthétisé mais par manque de temps, il n'a pas été possible d'effectuer des essais de coordination par de diffusion lente ou par évaporation avec des sels de fer ou de cobalt. Ces essais de complexation sont donc envisagés pour parvenir à former des réseaux pouvant transiter et contenant de sel d'imidazolium.

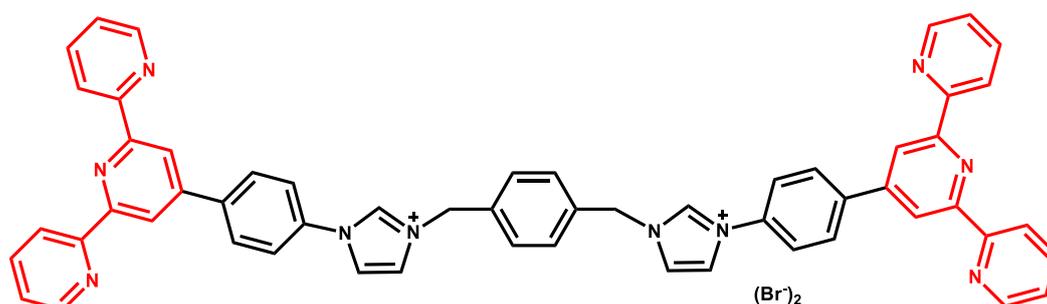


Figure 1 : schéma du sel d'imidazolium fonctionnalisé par des groupements terpyridine $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$.

Une autre possibilité pour obtenir des sels d'imidazolium possédant des groupements azotés plus propices à la coordination des ions du fer notamment, consisterait à partir des sels

d'imidazolium fonctionnalisés par des fonctions nitriles et à former *in situ* des groupements triazoles en se plaçant en présence de d'azoture de sodium ou d'ammoniaque.

Afin d'aller plus loin dans l'étude du comportement magnétique des composés [BiIm][FeCl₄], [BiIm]₂[CoCl₄] et [MonoIm]₂[CoCl₄], des mesures magnétiques complémentaires telles que mesures d'aimantation en fonction du champ à différentes températures voire mesures de susceptibilité sous champ alternatif sont actuellement en cours. Des mesures RPE voire de chaleurs spécifiques et de DSC pour le composé au fer pourraient également être envisagées.

Concernant l'élaboration de composés présentant des propriétés de relaxation lente de l'aimantation, nous avons récemment pu obtenir par voie solvothermale deux nouveaux composés de coordination à base d'ions Dy³⁺ et Tb³⁺ avec le sel d'imidazolium [MonoIm][Cl]. Dans le cas du composé à base d'ion Tb³⁺, la structure du composé vient d'être résolue par diffraction de rayons X sur monocristal. Celui-ci a pour formule [MonoIm]₃[TbCl₆] et cristallise dans le groupe d'espace *P1* du système triclinique. Il est composé de trois entités cationiques [MonoIm]⁺ et de deux entités anioniques de type [TbCl₆]³⁻ en position spéciale (*i.e.* taux d'occupation d'un demi). Les ions Tb³⁺ se trouve dans un environnement octaédrique légèrement déformé et sont entourés de six anions chlorure. La structure de ce composé est représentée sur la figure 2. Cependant, pour le moment nous n'avons pas pu réaliser l'étude des propriétés magnétiques et de luminescence et nous allons donc poursuivre ces différentes caractérisations pour ce composé.

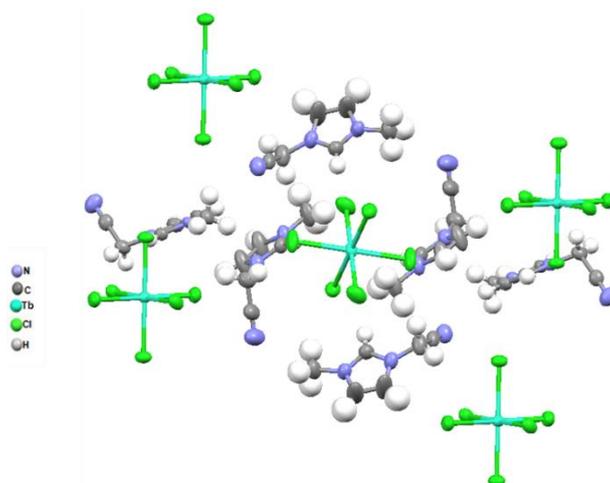


Figure 2 : représentation en mode ellipsoïde de la structure du composé [MonoIm]₃[TbCl₆].

Dans le cas du composé à base d'ion Dy^{3+} et du sel d'imidazolium $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$, les mesures magnétiques préliminaires sur ce composé montrent que celui-ci présente un phénomène de relaxation lente de l'aimantation (figure 3). La structure n'a pu pour le moment être résolue même si les premiers résultats de diffraction de rayons X sur poudre semblent indiquer que le composé est isostructural au composé $[\text{MonoIm}]_3[\text{TbCl}_6]$.

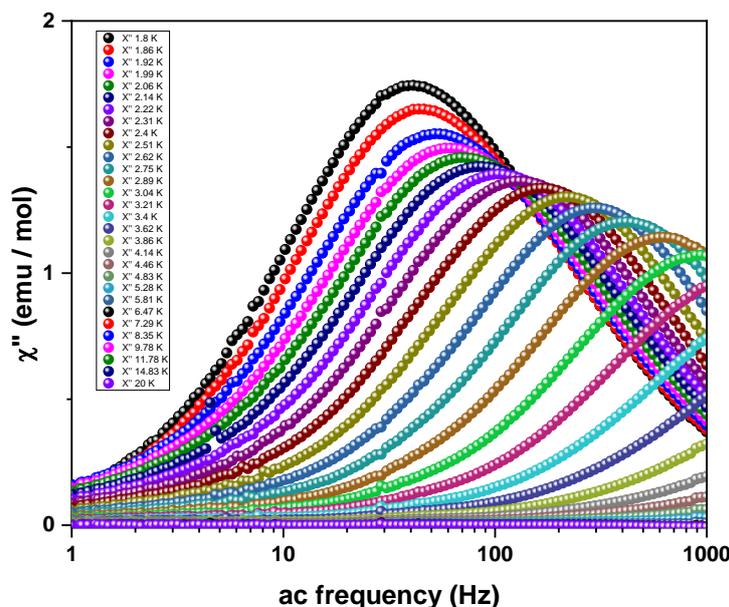


Figure 3 : variation de la susceptibilité magnétique imaginaire χ'' en fonction de la fréquence sous un champ ac optimisé de 500 Oe sur une gamme de température allant de 1,8 K à 20 K pour le composé à base d'ions Dy^{3+} et de sel d'imidazolium $[\text{MonoIm}][\text{Cl}]$.

Concernant la stratégie de modification post-synthèse, nous envisageons de modifier la cinétique de réaction en augmentant par exemple la concentration de la solution de fer ou en faisant varier la température lors de la réaction d'échange. Il est aussi possible d'utiliser un autre solvant qui permettrait une diffusion au sein du composé plus rapide (comme par exemple le DMF puisqu'il est couramment utilisé dans les réactions d'échange). Une autre possibilité pourrait reposer sur l'utilisation d'un réseau préformé à base d'ions Mn^{2+} se trouvant dans un environnement octaédrique afin de faciliter la substitution par des ions Fe^{2+} .

Pour cette partie du travail, il est également envisagé de poursuivre l'analyse de l'étude entreprise dans le réseau $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ pour échanger les ions Zn^{2+} par des ions Mn^{2+} ou Ni^{2+} . Dans le cas des échanges Mn/Zn , les premiers résultats ont montré la modification de la phase de départ et son évolution vers une nouvelle phase $[\text{M}(\text{L}1)(\text{Cl})]$ (figure

4). Il est donc prévu de poursuivre l'analyse de ce composé pour notamment déterminer la nature de M et le taux d'échange.

Dans le cas de l'échange Ni/Zn, nous avons été confrontés au même phénomène de dissolution qu'avec le cobalt et nous n'avons pas depuis observé la formation de nouveaux cristaux.

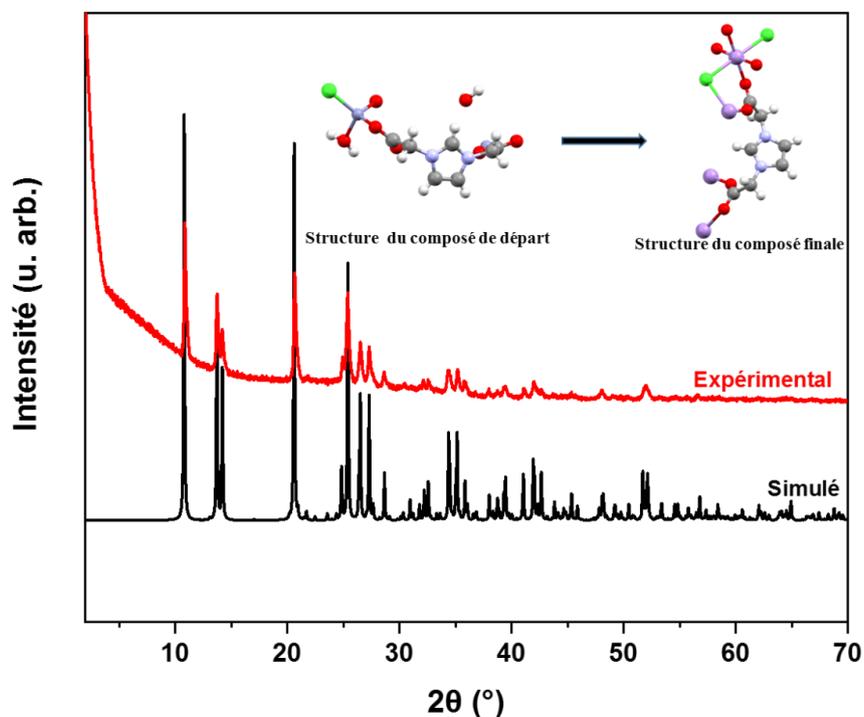


Figure 4 : comparaison du diffractogramme expérimental pour le composé résultant de l'échange (en rouge) au diffractogramme du composé simulé à partir de la structure déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal de formule $[Mn(L1)(Cl)]$.

Concernant l'élaboration de composés de coordination avec les ligands triazoles, bien que nous ayons pu obtenir avec le ligand [Quino-Triaz] un composé dans lequel l'environnement de type $[FeN_6]$ est adapté au phénomène de transition de spin, nous ne l'avons pas observée. Dans ce cas, les centres métalliques présents dans le composé sont stabilisés dans leurs états haut spin. Ceci est étroitement lié à la force du champ de ligand qui n'est probablement pas adéquat pour l'observation du phénomène de transition de spin.

Il est donc possible de jouer sur certains paramètres pour favoriser l'apparition de ce phénomène en renforçant le champ de ligand en modifiant notamment la nature des coligands utilisés précédemment et en les remplaçant par des d'autres coligands tels que le tricyanométhane $[tcm]^-$. En effet, celui-ci pourrait moduler le champ de ligands et pourrait permettre d'obtenir

ainsi un champ intermédiaire favorable pour le phénomène de transition de commutation moléculaire.

Au cours de notre travail, nous avons également réussi à obtenir un premier réseau polymérique à partir du ligand [Dipy-Triaz] et d'ion Fe^{2+} en présence de dicyanamide. L'unité asymétrique de ce dernier est contient notamment quatre ions Fe^{2+} cristallographiquement indépendants. L'un des ions Fe^{2+} adopte un environnement octaédrique du type $[\text{FeN}_6]$ tandis que les trois autres cations métalliques adoptent un environnement octaédrique du type $[\text{FeN}_5\text{O}]$ (figure 5). Ce composé, au faible pouvoir diffractant, présente un désordre important au niveau des groupements pyridiniques et des facteurs de reliabilité élevés. Cependant, nous envisageons de poursuivre les caractérisations structurales et magnétiques de ce composé étant donné que celui-ci pourrait présenter des interactions qui pourraient conduire à un système de forte coopérativité pouvant éventuellement transiter sous irradiation lumineuse comme rapporté par la littérature pour des composés similaires.¹

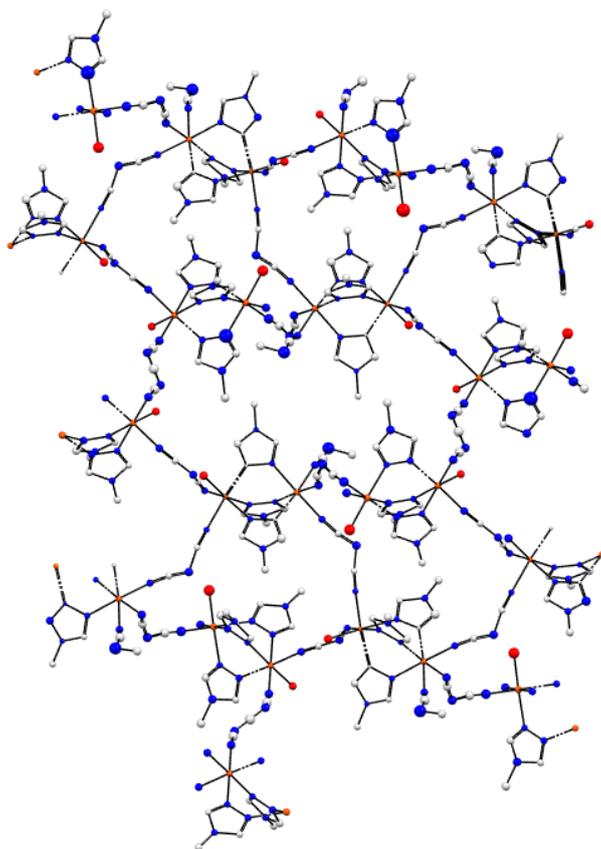


Figure 5 : représentation du réseau polymérique à base de ligand [Dipy-Triaz] et d'ions Fe^{2+} en présence de dicyanamide. Les groupements pyridiniques ont été omis pour plus de clarté.

Un second réseau a également pu être obtenu cette fois-ci en utilisant le ligand [Quino-Triaz] et des perchlorates de Fe(II). La structure de ce composé trimérique est représentée sur la figure 6. Les caractérisations structurales et magnétiques, qui n'ont pu être achevées par manque de temps, seront donc poursuivies.

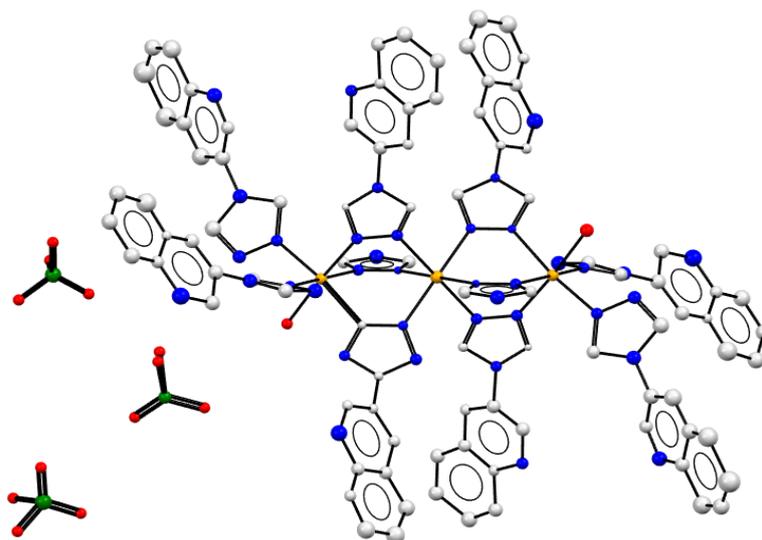


Figure 6 : représentation du trimère de fer à base de ligand [Quino-Triaz].

Référence:

- (1) Ndiaye, M. M.; Pillet, S.; Bendeif, E.-E.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Boukheddaden, K.; Triki, S. Hidden Hysteretic Behavior of a Paramagnetic Iron(II) Network Revealed by Light Irradiation: Hidden Hysteretic Behavior of a Paramagnetic Iron(II) Network Revealed by Light Irradiation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018 (3–4), 305–313. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701098>.

Annexes

Annexe I : Synthèse du réseau bimétallique par voie solvothermale.

I. Introduction

Les réseaux de coordination bimétalliques sont des composés particulièrement recherchés pour certaines applications telles que la catalyse,¹ le magnétisme,² l'adsorption³⁻⁴... Ils sont caractérisés par la présence de centres métalliques différents pouvant appartenir aux ions de transition ou aux ions lanthanides. Une possibilité pour obtenir de tels composés repose sur l'utilisation de ligands organiques possédant des fonctions de coordination de type carboxylate. En effet, ces fonctions sont particulièrement adaptées pour l'élaboration de tels réseaux car elles peuvent être liées par les atomes d'oxygène à un, deux et dans de rares cas à trois cations métalliques au travers des différents modes qu'elles peuvent adopter (figure 1).⁵⁻¹⁰

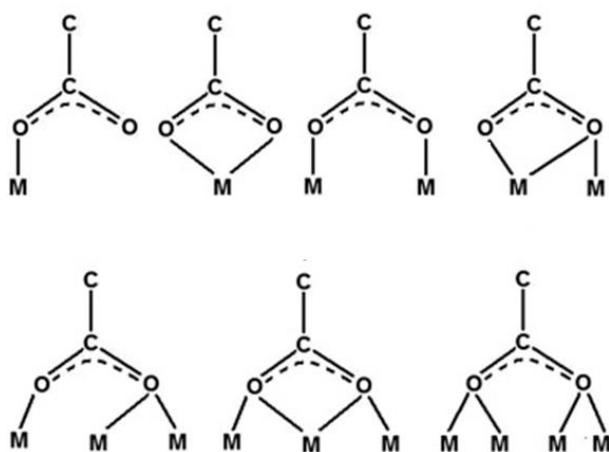


Figure 1 : représentation des modes de coordination que le groupement carboxylate peut adopter lors de sa coordination avec des cations métalliques tels que les ions de transition ou les ions lanthanide.⁹

Nous avons donc souhaité explorer cette possibilité avec le sel d'imidazolium dicarboxylate [H₂L1][Cl]. Au-delà de l'intérêt potentiel de ce type de réseaux, cette étude avait également pour objectif de servir de support lors de l'étude des réactions de trans-métallation. En effet, puisque ces réactions d'échange métallique peuvent se faire de manière incomplète et conduire

à la formation de réseaux hétérométalliques, il nous a paru utile d'étudier la réactivité du sel d'imidazolium $[H_2L1][Cl]$ en présence de différents cations de transition.

Nous présenterons donc dans un premier temps dans quelles conditions il a été possible à partir du sel d'imidazolium $[H_2L1][Cl]$ de synthétiser un réseau de coordination hétérométallique à base d'ions Co^{2+} et Zn^{2+} et dans un deuxième temps nous étudierons les propriétés structurales, physicochimiques et magnétique de ce réseau.

II. Synthèse du composé hétérométallique

La synthèse du composé hétérométallique a été effectuée par voie solvothermale en chauffant à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 72 h et en faisant réagir, dans de l'acétonitrile, 1 équivalent du ligand imidazolium $[H_2L1][Cl]$ avec 2 équivalents de chlorure de cobalt(II) tétrahydraté ($CoCl_2 \cdot 4H_2O$) et 0,5 équivalent d'acétate de zinc(II) ($Zn(OAc)_2$). A l'issue de cette réaction et après refroidissement à température ambiante, ces conditions conduisent à la formation des cristaux bleus. Ces cristaux sont récupérés par filtration puis lavés avec l'éthanol avant d'être séchés à l'air. Le schéma de synthèse du composé est représenté sur la figure 2 et le détail de celle-ci est reporté dans les annexes (cf. annexe 3).

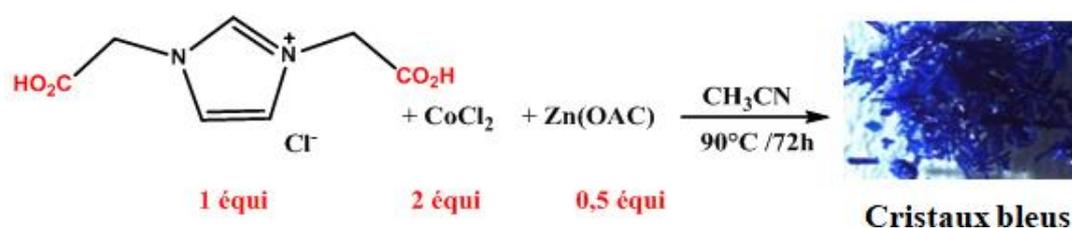


Figure 2 : principe de synthèse en condition solvothermale du composé hétérométalliques.

Les différents essais réalisés ont montré qu'il était nécessaire pour obtenir ce composé de travailler à la fois avec des sels de chlorure et des sels d'acétate puisque l'utilisation de sels de chlorure seuls, sous forme de $CoCl_2$ et $ZnCl_2$, ne permet pas la formation du composé. Il en est de même pour l'utilisation de sels d'acétate seuls (*i.e.* avec $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ et $Zn(OAc)_2$). Le fait de faire varier le ratio entre les sels métalliques n'a que peu d'influence sur la formation de cette phase (figure 3).

Il semble donc que la formation de ce composé soit contrôlée par la présence de ces anions acétates qui permettent en quelque sorte un apport régulé d'anions chlorures.

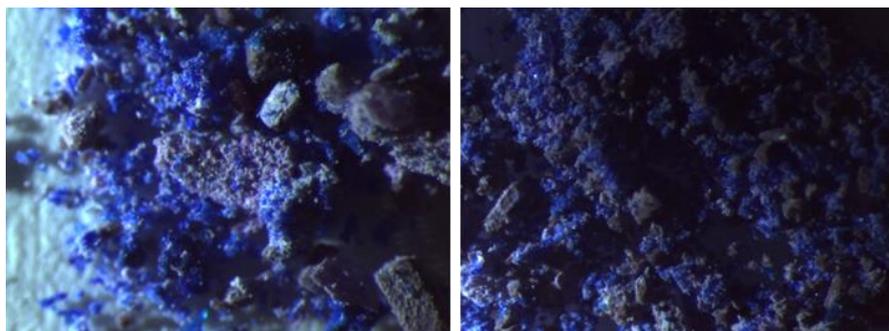


Figure 3 : clichés des composés obtenus par voie solvothermale enregistrés à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra dans le cas où le ratio est de 1 équivalent de ligand pour 0,5 équivalent de CoCl_2 et 1 équivalent de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (à gauche) et dans le cas où celui-ci est de 1 équivalent de ligand pour 1 équivalent de CoCl_2 et 1 équivalent de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (à droite).

III. Caractérisations du réseau hétérométallique

1. Caractérisation par diffraction de rayons X

Note : puisque nous avons pu déterminer que le composé était composé de cobalt et zinc mais que nous n'étions pas en mesure de différencier ces deux éléments par diffraction de rayons X sur monocristal, nous avons fait le choix de considérer lors de cette résolution une formule du type $[\text{Co}_2\text{Zn}_1(\text{L})_2(\text{Cl})_4]$ impliquant une répartition des ions Co^{2+} en site tétraédrique et des ions Zn^{2+} en site octaédrique et une stœchiométrie de 2 Co pour 1 Zn. Cependant comme nous le verrons par la suite, ceci ne reflète pas exactement la répartition des ions métalliques dans le composé.

Nous avons caractérisé les cristaux formés à l'issue de cette réaction solvothermale par diffraction de rayons X sur monocristal afin d'en déterminer la structure cristalline. Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec les paramètres de maille suivant : $a = 9,776(3) \text{ \AA}$, $b = 6,1552(18) \text{ \AA}$, $c = 19,019(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 98,150(18)^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. Les données cristallographiques relatives à l'affinement sont rassemblées dans le tableau 1. L'unité asymétrique, représentée sur la figure 4, est constituée d'un premier ion métallique Co^{2+} en position spéciale (*i. e.* taux d'occupation d'un demi), d'un deuxième ion métallique Zn^{2+} , d'une entité anionique $[\text{L}]^-$ et d'un ion chlorure pontant entre les deux métaux et d'un autre ion chlorure terminal.

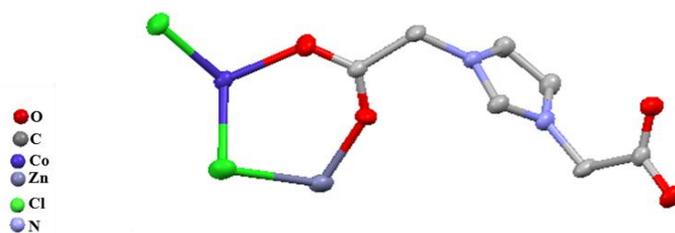


Figure 4 : représentation en mode ellipsoïde de l'unité asymétrique du composé hétérométallique.

L'extension de cette unité asymétrique conduit à la formation d'un réseau constitué d'un trimère métallique. Ce trimère est formé en périphérie de deux ions Co^{2+} et au centre d'un ion Zn^{2+} comme représenté sur la figure 5. Les ions métalliques Co^{2+} sont entourés de deux anions chlorure et de deux atomes d'oxygène provenant des fonctions carboxylate de deux ligands imidazolium différents et sont dans un environnement tétraédrique. L'ion Zn^{2+} est entouré par quatre atomes d'oxygène provenant des fonctions carboxylate de quatre ligands imidazolium différents et de deux anions chlorure et est dans un environnement octaédrique. L'ion central Zn^{2+} est lié aux ions périphériques Co^{2+} au travers de ponts chloro. Ces entités trimériques sont reliées les unes aux autres par les fonctions carboxylates des ligands imidazolium $[\text{L1}]^-$. Les fonctions carboxylate du ligand imidazolium sont toutes les deux impliquées dans un mode de coordination de type bidentate pontant selon un mode *trans*.

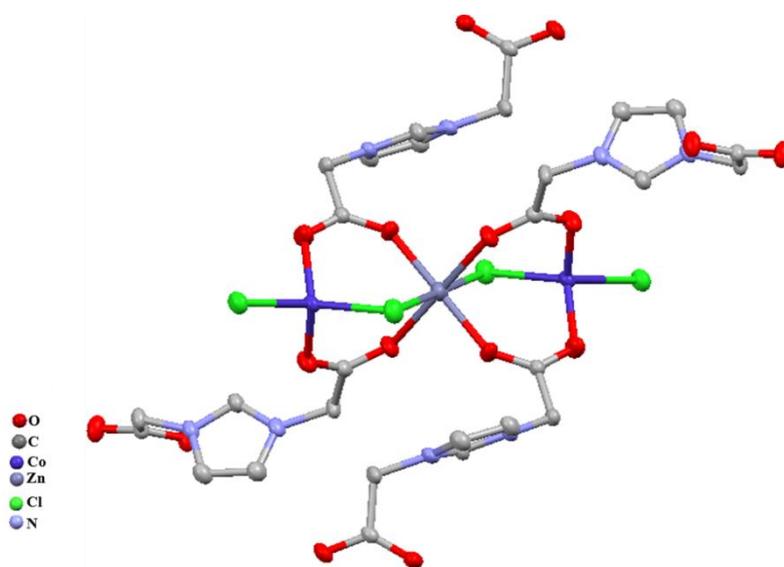


Figure 5 : représentation en mode ellipsoïde de l'unité trimérique présente dans le composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale.

Tableau 1 : données cristallographiques du composé hétérométallique.

Composé	[Co₂Zn₁(L1)₂(Cl)₄]
Formule	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₈ Cl ₄ Co ₂ Zn ₁
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	691,32
Couleur du cristal	bleu
Taille du cristal	0,14*0,18*0,40 mm ³
Température (K)	293(2)
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Paramètres de maille	
a (Å)	7,4404(8)
b (Å)	10,3089(10)
c (Å)	14,564(2)
α (°)	90
β (°)	91,009(10)
γ (°)	90
V(Å ³)	1116,9(2)
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	2,056
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	3,047
F(000)	684
Raies indexées	-10 < h < 10 -14 < k < 11 -20 < l < 12
Réflexions collectées	7291
Réflexions indépendantes (R _{int})	3226 (0,0190)
Réflexions observées [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2760
Méthode d'affinement	Méthode des moindres carrés
Indices R final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0448 ; wR2 = 0,1425
Indices R finals [<i>all data</i>]	R1 = 0,0544 ; wR2 = 0,1492
(Dr) _{min, max} [e.Å ⁻³]	-2,401 ; 1,146

La caractérisation par diffraction de rayons X sur poudre a été également réalisée sur ce composé afin de comparer le diffractogramme obtenu pour cette poudre à celui obtenu par simulation à partir de la structure résolue sur monocristal. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6. Les deux diffractogrammes sont en bon accord ce qui confirme que le composé cristallise comme reporté.

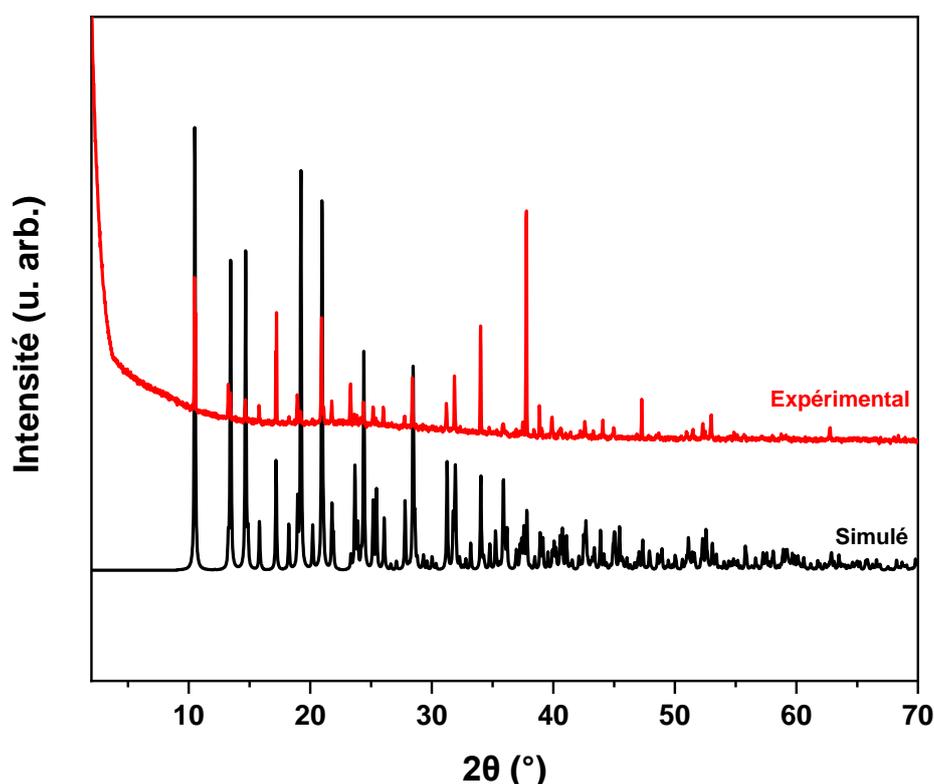


Figure 6 : comparaison du diffractogramme de poudre du composé hétérométallique (en rouge) et du diffractogramme simulé à partir de la structure obtenue par diffraction de rayons X sur monocristal (en noir).

2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Une analyse du composé a été réalisée par microscopie électronique à balayage afin de déterminer quels sont les éléments présents dans le composé. L'image en composition est représentée sur la figure 7. Celle-ci présente une homogénéité de ton de gris laissant penser que le composé est monophasique. Le résultat de la quantification par analyse EDX permet de mettre en évidence la présence des éléments lourds suivants : Co, Zn et Cl. On observe que la présence de cobalt est supérieure à celle du zinc dans toutes les zones analysées avec des ratios compris entre 1 pour 3 et 1 pour 4,7. Dans le cas du chlore, le ratio $[\text{Co}+\text{Zn}]/\text{Cl}$ est de 0,69 ce

qui est légèrement inférieur au ratio attendu de 0,75. Ceci pourrait indiquer la présence de traces de chlorure dans la poudre.

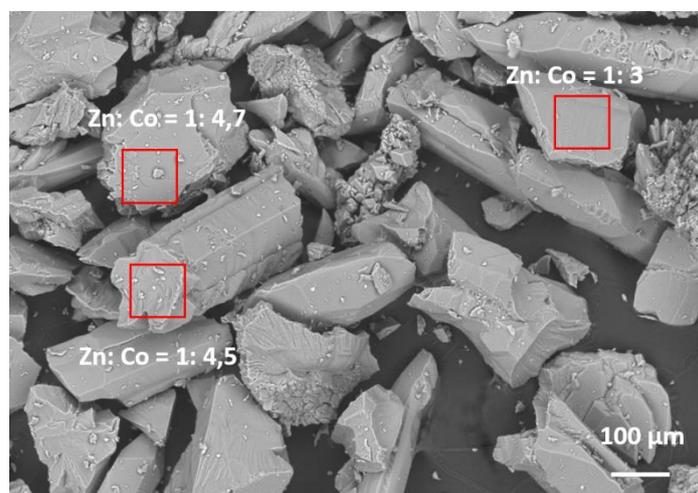


Figure 7 : image en composition obtenue par microscopie électronique à balayage du composé $[\text{Co}_2\text{Zn}_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$ et valeur du ratio Zn/Co sur les zones encadrées en rouge.

3. Caractérisation par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et analyses élémentaires

Le composé obtenu a été caractérisé par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit afin de déterminer la teneur en ions métalliques dans le composé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Des analyses élémentaires ont également été effectuées afin de déterminer la teneur en éléments C, H, N. Les valeurs expérimentales des pourcentages de carbone, d'hydrogène et d'azote sont rassemblées dans le tableau 3.

Tableau 2 : Valeurs des pourcentages massiques en zinc et cobalt obtenus lors de l'analyse par ICP-AES pour le composé $[(\text{Co})_2(\text{Zn})_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$.

	% Co	% Zn
Essai 1	21,36	5,61
Essai 2	22,03	5,79
Moyenne des essais	21,69	5,65
Calculée pour $[\text{Co}_2\text{Zn}_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$	17,05	9,46
Calculée pour $[\text{Co}_{2,45}\text{Zn}_{0,55}(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$	20,97	5,22

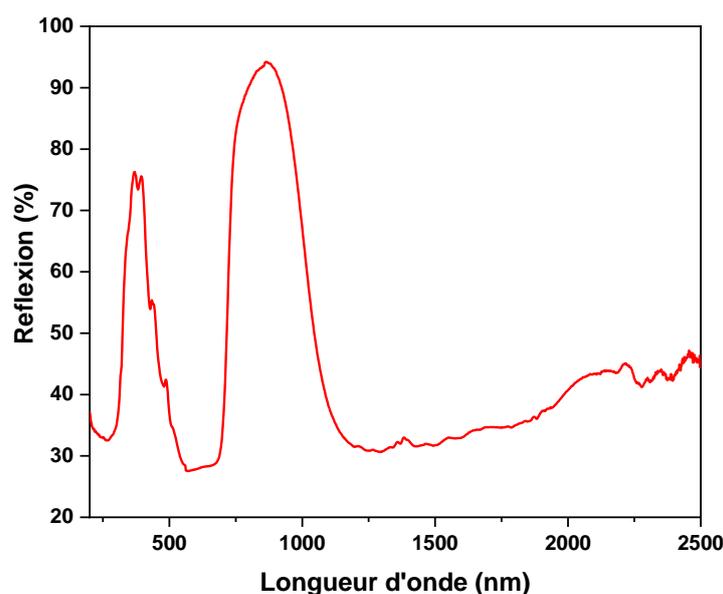
Tableau 3 : analyses élémentaires pour le composé $[\text{Co}_2\text{Zn}_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$.

Nom du composé	Formule		% C	% H	% N
$[\text{Co}_2\text{Zn}_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_4\text{Co}_{2,45}\text{Zn}_{0,55}$	Valeur calculée	24,41	2,03	8,13
		Valeur expérimentale	24,32	2,23	8,17

La confrontation de ces différentes analyses montre que la répartition des ions métalliques est différente de celle envisagée lors de la résolution structurale et que celle-ci correspond mieux à une formule du type $[\text{Co}_{2,45}\text{Zn}_{0,55}(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$ plutôt qu'à une formule du type $[\text{Co}_2\text{Zn}_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$ (tableaux 2 et 3). La prise en compte de cette nouvelle répartition entre ions Co^{2+} et Zn^{2+} mène à un rapport de 1 pour 4,4 qui est en accord avec ce qui est observé lors de l'analyse EDX (figure 7). De plus, cette formule amène à considérer une répartition statistique des deux métaux sur les trois sites.

4. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible-NIR

Le composé a été caractérisé par spectroscopie UV-Visible-NIR afin d'étudier la géométrie des ions Co^{2+} présents dans l'échantillon. Le spectre obtenu pour ce composé est représenté sur la figure 8. Un premier examen de ce spectre permet d'identifier deux bandes significatives : l'une vers 612 nm et l'autre vers 1315 nm. Ces deux transitions proviennent des transitions électroniques ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ et ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ d'ions Co^{2+} en géométrie tétraédrique.

Figure 8 : spectre UV-Visible-NIR du composé $[\text{Co}_2\text{Zn}_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$.

Un examen plus approfondi de ce spectre, notamment dans la zone entre 400 nm et 750 nm, pourrait également suggérer la présence d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique (figure 9). En effet, il est possible de voir un « épaulement » sur le spectre dans la zone se situant entre 470 nm et 560 nm qui pourrait être attribuer à la transition électronique ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique.¹¹ L'identification de cette bande s'avère d'autant plus difficile que l'intensité des transitions pour des ions Co^{2+} en site tétraédrique est connue pour être beaucoup plus intense que celle d'ions Co^{2+} en site octaédrique (règle de Laporte).¹²

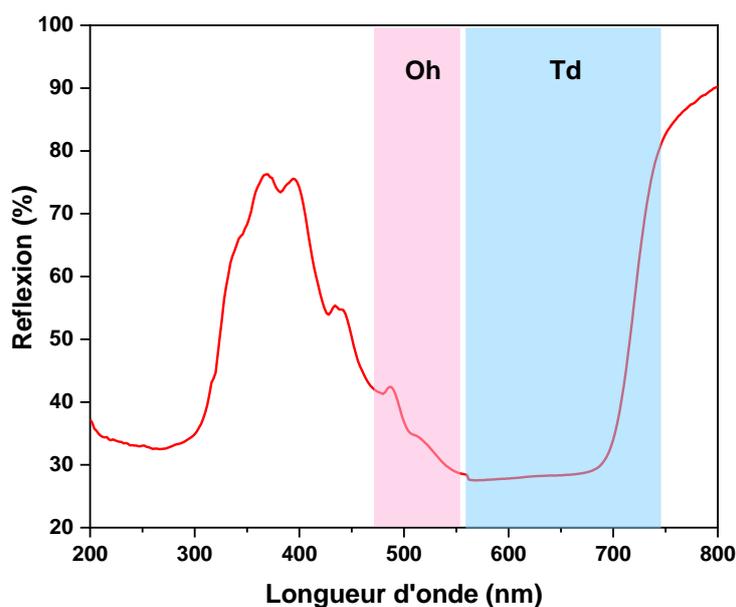


Figure 9 : spectre UV-Visible du composé hétérométallique dans la gamme comprise entre 200 nm et 800 nm. Le rectangle en rose indique la zone de prédominance de la transition électronique ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ d'ions Co^{2+} en géométrie octaédrique et celui en bleu de la transition ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ d'ions Co^{2+} en géométrie tétraédrique.

5. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le composé a été caractérisé par spectroscopie infrarouge et son spectre est représenté sur la figure 10. Sur le spectre du composé, on observe entre 3000 et 2900 cm^{-1} , la présence de bandes de vibration des liaisons C-H aliphatiques et aromatiques. On observe également la présence d'une bande de vibration d'élongation antisymétrique et symétrique des fonctions carboxylate à 1605 cm^{-1} et 1416 cm^{-1} , respectivement. Ces valeurs permettent de déterminer une valeur de $\Delta\nu$ qui est égale à 189 cm^{-1} ce qui est en accord avec un mode de coordination bidentate pontant.

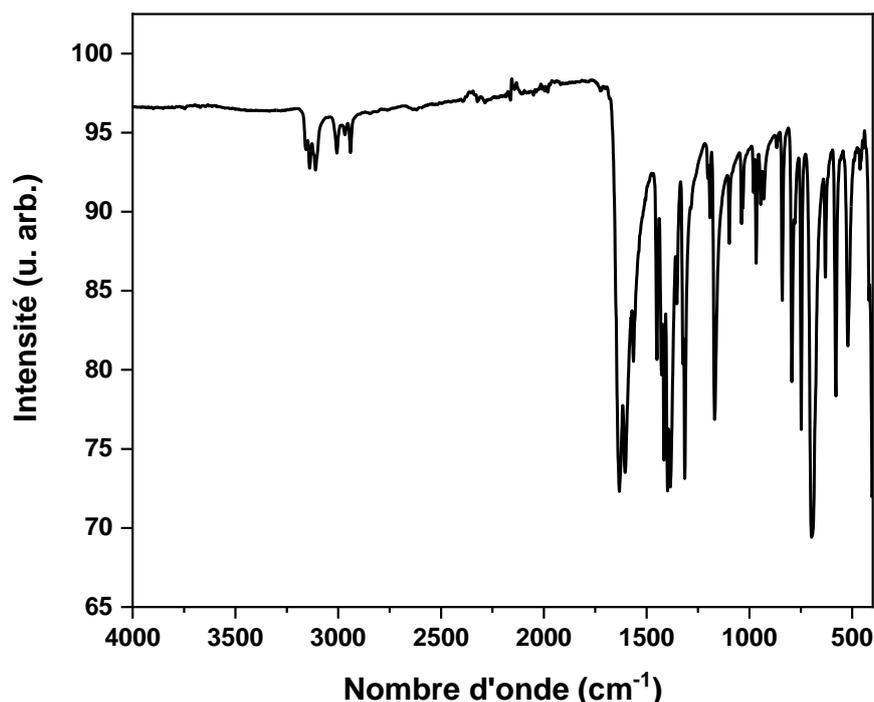


Figure 10 : spectre FT-IR du composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale.

6. Etudes des propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétique a été effectuée pour ce composé obtenu par voie solvothermale. La variation de la susceptibilité magnétique et du produit χT en fonction de la température en considérant la formule $[\text{Co}_{2,45}\text{Zn}_{0,55}(\text{L}1)_2(\text{Cl})_4]$ sont représentées sur la figure 11. A 300 K, la valeur de produit χT est de $8,20 \text{ emu.K.mol}^{-1}$. Cette valeur est proche de celle attendue et est du même ordre de grandeur que ce que l'on pourrait attendre pour deux ions Co^{2+} en environnement tétraédrique et un ion Co^{2+} en site octaédrique (de $4,4$ à $5,6 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ pour deux ions Co^{2+} en site tétraédrique et de $2,8$ à $3,4 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ pour un ion Co^{2+} en site octaédrique).^{13,14} Le produit χT reste relativement constant jusqu'à 150 K puis décroît fortement jusqu'à 50 K. Cette décroissance est due à l'effet du couplage spin-orbite (ion cobalt en site octaédrique) ou à la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein du composé. Le produit χT augmente ensuite jusqu'à environ 10 K pour y atteindre un maximum de $7,95 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ puis décroît rapidement pour atteindre $7,06 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ à 2 K. La remontée du produit χT autour de 10 K est due à la non compensation des sous réseau d'ions Co^{2+} repartis sur les trois sites du trimère. En revanche, la chute du produit χT à très basse température indique un comportement globalement antiferromagnétique.

Il est à noter qu'il est difficile d'aller plus loin dans le commentaire car nous ne connaissons pas la répartition exacte des ions Co^{2+} dans les trois sites.

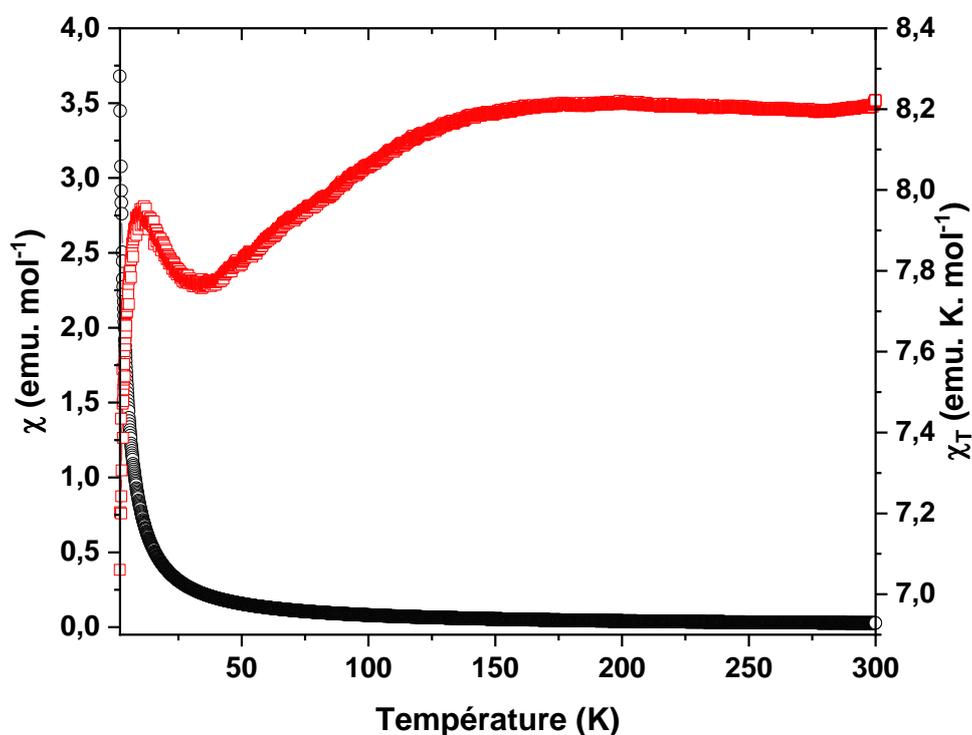


Figure 11 : représentation de la susceptibilité magnétique χ (carré en noir) et du produit χT (rond en rouge) en fonction de la température pour le composé hétérométallique obtenu par voie solvothermale en considérant la formule $[\text{Co}_{2,45}\text{Zn}_{0,55}(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$.

IV. Conclusions

Nous avons vu dans cette partie qu'il était possible de synthétiser par voie solvothermale un réseau de coordination hétérométallique en chauffant à 90 °C pendant 72 heures, le sel d'imidazolium $[\text{H}_2\text{L1}][\text{Cl}]$, le chlorure de cobalt(II) et l'acétate de Zn(II) dans de l'acétonitrile. Il a été démontré que la formation de ce composé nécessitait la présence d'anions acétates, ces derniers permettant de réguler la quantité d'anions chlorures disponibles lors de la formation du réseau. Ce réseau de formule générale $[\text{M}_2\text{M}'_1(\text{L1})_2(\text{Cl})_4]$ cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ et est constitué d'un trimère métallique contenant deux ions métalliques M et M' en site tétraédrique et octaédrique. Les différentes analyses réalisées sur ce réseau ont montré que la distribution Co/Zn ne correspond pas à une répartition sur des sites préférentiels

mais est vraisemblablement statistique et que la poudre pourrait présenter une distribution de composition en ions allant de 100 % à 0 % d'ion cobalt.

Références :

- (1) Lau, N.; Sano, Y.; Ziller, J. W.; Borovik, A. S. Modular Bimetallic Complexes with a Sulfonamido-Based Ligand. *Dalton Trans.* **2018**, 47 (35), 12362–12372.
<https://doi.org/10.1039/C8DT02455C>.
- (2) Kido, T.; Ikuta, Y.; Sunatsuki, Y.; Ogawa, Y.; Matsumoto, N.; Re, N. Nature of Copper(II)–Lanthanide(III) Magnetic Interactions and Generation of a Large Magnetic Moment with Magnetic Anisotropy of 3d–4f Cyclic Cylindrical Tetranuclear Complexes $[\text{Cu}^{\text{II}} \text{Ln}^{\text{III}} (\text{Hfac})_2]_2$, ($\text{H}_3 \text{L} = 1$ -(2-Hydroxybenzamido)-2-(2-Hydroxy-3-Methoxybenzylideneamino)Ethane and $\text{Hhfac} = \text{Hexafluoroacetylacetonone}$, $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$). *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (2), 398–408.
<https://doi.org/10.1021/ic026045d>.
- (3) Zhao, B.; Cheng, P.; Chen, X.; Cheng, C.; Shi, W.; Liao, D.; Yan, S.; Jiang, Z. Design and Synthesis of 3d–4f Metal-Based Zeolite-Type Materials with a 3D Nanotubular Structure Encapsulated “Water” Pipe. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (10), 3012–3013.
<https://doi.org/10.1021/ja038784e>.
- (4) Yue, Q.; Yang, J.; Li, G.-H.; Li, G.-D.; Xu, W.; Chen, J.-S.; Wang, S.-N. Three-Dimensional 3d–4f Heterometallic Coordination Polymers: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (15), 5241–5246.
<https://doi.org/10.1021/ic048266k>.
- (5) 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>.
- (6) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalton Trans.* **2003**, No. 14, 2781. <https://doi.org/10.1039/b305705b>.
- (7) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal–Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73 (1–2), 3–14.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.

- (8) Li, X.; Cao, R.; Bi, W.; Wang, Y.; Wang, Y.; Li, X.; Guo, Z. A New Family of Cadmium(II) Coordination Polymers from Coligands: Effect of the Coexistent Groups (R = H, -NO₂, -OH) on Crystal Structures and Properties. *Crystal Growth & Design* **2005**, *5* (4), 1651–1656. <https://doi.org/10.1021/cg050126d>.
- (9) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. Metal Carboxylates with Open Architectures. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (12), 1466–1496. <https://doi.org/10.1002/anie.200300588>.
- (10) Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (5), 1504–1518. <https://doi.org/10.1021/ja045123o>.
- (11) Oestreicher, V.; Hunt, D.; Torres-Cavanillas, R.; Abellán, G.; Scherlis, D. A.; Jobbágy, M. Halide-Mediated Modification of Magnetism and Electronic Structure of α -Co(II) Hydroxides: Synthesis, Characterization, and DFT+U Simulations. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9414–9424. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01252>.
- (12) Hunault, M. Rôle Des Éléments de Transition (Co, Cu) Dans La Coloration Des Verres : Application Aux Vitraux Du Moyen Âge Spectroscopic Properties of Five-Coordinated Co²⁺ in Phosphates Local Ordering Around Tetrahedral Co²⁺ in Silicate Glasses. These de doctorat, Paris 6, 2014.
- (13) Delahaye, É.; Eyele-Mezui, S.; Bardeau, J.-F.; Leuvre, C.; Mager, L.; Rabu, P.; Rogez, G. New Layered Organic-Inorganic Magnets Incorporating Azo Dyes. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (34), 6106. <https://doi.org/10.1039/b905557f>.
- (14) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1986. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-70733-9>.

Annexe II : principes et techniques de caractérisation

Diffraction de rayons X sur poudre

La diffraction de rayons X sur poudre est une technique de caractérisation permettant l'identification de phases cristallines. Elle permet notamment de confirmer que le monocristal utilisé pour la détermination structurale est bien représentatif de l'échantillon. Elle permet donc de donner une information sur la pureté de l'échantillon par comparaison du diffractogramme sur poudre expérimental avec celui simulé à partir de la structure déterminée sur monocristal. Le principe de la diffraction de rayons X porte sur l'interaction d'un faisceau de rayons X à une longueur d'onde donnée sur un échantillon. Les rayonnements diffractés provenant de cette interaction vont être enregistrés grâce au détecteur pour donner un diffractogramme. Cette méthode a été largement utilisée dans ce travail afin de comparer et d'identifier les composés synthétisés.

Les mesures de diffraction de rayons X sur poudre ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Bragg Brentano équipé d'un monochromateur germanium ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,15405 \text{ nm}$) et d'un détecteur 1D LYNXEYE résolue en énergie et permettant de s'affranchir de la fluorescence. Dans un premier temps, l'échantillon est légèrement broyé puis est étalé sur un support en verre. Quelques gouttes d'éthanol que l'on fait ensuite évaporer permettent de "fixer" l'échantillon sur le support. Les diffractogrammes de poudre présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés sur un domaine angulaire en 2θ s'étendant de 2° à 70° . Les acquisitions rapides (30 minutes) ont été réalisées avec un pas de $0,02^\circ$ à une vitesse de 78 secondes par pas (temps cumulé sur les différents canaux du détecteur) et les acquisitions longues (13 heures) avec un pas de $0,02^\circ$ à une vitesse de 2496 secondes par pas.

Diffraction de rayons X sur monocristal

La diffraction de rayons X sur monocristal a été réalisée sur deux diffractomètres différents. La collection des données pour les structures à base de ligands dérivés du triazole a été réalisée par Fatima Setifi (Laboratoire de Chimie, Ingénierie moléculaire et Nanostructure de l'université de Sétif en Algérie) à basse température sur un diffractomètre Bruker D8 Venture équipé d'un détecteur photon II. Les données ont été collectés avec une radiation Mo K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) en utilisant le logiciel APEX III et intégrées avec SAINT. L'absorption a été corrigée en utilisant l'approche multiscan (SADABS). Les paramètres de maille finaux ont été

déterminés à partir d'affinement par la méthode des moindres carrés de l'ensemble des réflexions observées. Les structures ont été résolues par SHELXS et affinées par SHELXL. Pour les dérivés à base de sels d'imidazolium, les intensités de diffraction ont été collectées avec un monochromateur graphite avec une radiation Mo K_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La collection des données et l'affinement de maille ont été réalisées à température ambiante avec un diffractomètre Bruker Kappa Nonius CCD. Les intensités de diffraction ont été corrigées des facteurs de Lorenz et d'absorption (SADABS). Les structures ont été résolues par Emilie Delahaye (LCC-Toulouse) par méthode directe avec SIR92 et affinées par la méthode des moindres carrés avec SHELXL-2013. Tous les calculs ont été faits avec l'utilisation de l'interface cristallographique WINGX. Les atomes d'hydrogène ont été placés par différence de Fourier et introduits dans le modèle avec des paramètres thermiques isotropes. Les structures ont été représentées à l'aide des logiciels Mercury et Ortep.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser les ligands organiques synthétisés et les composés obtenus à partir de ces ligands. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode réflexion sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two UATR-FTIR. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 4 balayages.

Spectroscopie UV-visible-proche infrarouge

Cette méthode de caractérisation permet de donner des informations sur la géométrie de coordination autour des ions métalliques. Les spectres UV-visibles-proche infrarouge ont été enregistrés entre 200 nm et 2500 nm à une vitesse de 221 nm/min et une résolution de 2 nm en mode réflexion sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 possédant une sphère d'intégration de 150 mm.

Microscopie électronique à balayage

Les clichés MEB ont été réalisés par Cédric Leuvre (IPCMS) sur un microscope JEOL 6700F équipé d'un système d'analyse élémentaire par EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy).

Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques et thermo différentielles ont été réalisées par Didier Burger (IPCMS) sur un appareil TA instrument Q600 SDT entre 25 °C et 900 °C sous flux d'air ou de N₂ avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

Analyses élémentaires

L'analyse des éléments C, H et N a été réalisée dans le service de microanalyse de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

Analyses ICP-AES

Cette méthode d'analyse chimique permet de doser de nombreux éléments et nécessite au préalable la réalisation d'une gamme d'étalon pour chaque élément à doser. Une préparation préalable de l'échantillon est nécessaire : environ 10 mg de l'échantillon est dissous dans 1 mL d'acide nitrique et 1 mL d'acide chlorhydrique pendant une nuit. Le volume de 50 mL est complété par de l'eau. Ces analyses ont été effectuées par Alain Moreau (LCC, Toulouse) sur un appareil ICP-OES ICAP 6300 Duo Thermo.

Analyses par XPS

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'utilisation de l'effet photoélectrique. La mesure par XPS repose sur l'étude de la distribution en énergie cinétique de photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue. Elle est utile pour la détermination de la structure électronique et l'environnement des atomes présents dans l'échantillon et également permet de quantifier les éléments métalliques mesurés. Cette technique de caractérisation est particulièrement adaptée à l'étude de la surface des échantillons car le parcours moyen des photoélectrons émis dans la matière est très faible, ainsi que la profondeur de l'analyse qui ne dépasse pas 10 nm. Les mesures XPS ont été réalisées par Dominique Foix (IPREM, Pau).

Analyse par résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker 300 MHz. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm et sont calibrés par rapport au solvant deutéré employé. Les spectres RMN ¹³C ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker 500MHz. Les échantillons sont dissous dans le solvant deutéré adapté puis mesurés. La multiplicité des

signaux est donnée par les abréviations suivantes : s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet et m pour multiplet.

Luminescence

Les mesures de photo-luminescence à température ambiante ont été réalisées à l'IPCMS avec l'aide de Mathieu Gallart. Pour faciliter la manipulation de l'échantillon sur le dispositif expérimental, celui-ci a été mis sous forme de pastille. Pour cela, l'échantillon est dans un premier temps broyé avec du KBr puis est transféré dans un moule IR d'un diamètre de 7 mm afin d'obtenir les pastilles. Deux sources lumineuses sont disponibles sur le montage de photoluminescence. Un laser continu solide à semi-conducteur dont la raie principale a une longueur d'onde de 320 nm et une lampe blanche à plasma de Xe (Energetiq® EQ-99FC) filtrée spectralement au travers d'un monochromateur. Cette dernière source est donc accordable depuis le proche infrarouge jusqu'au proche ultraviolet et est utilisée pour l'excitation de la photoluminescence (PLE). Dans les deux expériences, le signal émis par l'échantillon est dispersé dans un spectromètre et détecté par une caméra refroidie à transfert de charge (CCD).

Mesures magnétiques

Les études des propriétés magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID Quantum Design MPMS-3 (Squid-VSM). Sauf mention contraire, les mesures de susceptibilité en fonction de la température ont été effectuées entre 1,8 K et 300 K sous un champ statique de 0,5 T. Les mesures d'aimantation en fonction du champ ont été effectuées entre -7 T et +7 T. Les mesures de susceptibilité en champ alternatif ont été réalisées avec un champ de 2 G, à des fréquences comprises entre 1 et 1000 Hz. Les mesures ont été effectuées sous champ statique nul ou sous un champ statique déterminé de manière à minimiser la relaxation de l'aimantation par effet tunnel. Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudre polycristalline, dans des gélules en polycarbonate. Pour les composés très anisotropes, les poudres ont été bloquées dans l'eicosane. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte échantillon et de l'eicosane le cas échéant. Le diamagnétisme de l'échantillon a été estimé selon la formule $\chi(\text{dia}) = -M/2 * 10^{-6} \text{ emu.mol}^{-1}$.

Annexe III : partie expérimentale

Chapitre II: Synthèse des différents sels d'imidazolium utilisés pour l'élaboration des réseaux hybrides.

Synthèse du sel d'imidazolium [MonoIm][Cl]

Dans un ballon monocol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, on fait réagir 1 équivalent de 1-méthylimidazole (1,59 mL, 20 mmol) et 1,2 équivalents de chloroacétonitrile (1,51 mL, 24mmol). Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Le solide blanc résultant est filtré puis rincé avec l'éther diéthylique (3*10 mL) et séché sous vide. Rendement = 85 % (m = 3,21 g).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3176, 3126, 3032, 2978, 2909, 2838, 2260, 1768. **RMN ^1H , dms o - d_6 , δ en ppm :** 9,51 (s, 1H), 8,00 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 5,83 (s, 2H), 3,91 (s, 3H). **RMN ^{13}C , dms o - d_6 , δ en ppm :** 138,29 ; 123,07 ; 124,82 ; 115,37 ; 37,20 ; 36,64. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{Cl}$ (M = 157,45 g/mol) :** Calc. C 45,72 %, H 5,08 %, N 26,67 % ; Exp. C 45,52 %, H 5,11 %, N 26,60 %.

Synthèse du sel d'imidazolium [BiIm][Cl]

La réaction est faite sous atmosphère inerte (*i.e.* en présence d'argon) pour éviter l'hydrolyse du triméthylsilylimidazole. Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, on fait réagir sous atmosphère inerte 1 équivalent de N-(triméthylsilyl)imidazole (1,46mL, 10mmol) avec 2,2 équivalents de chloroacétonitrile (1,37 mL, 22 mmol). L'ensemble est maintenu sous agitation à 60 °C pendant 24 heures. Le solide blanc résultant est alors filtré puis lavé avec de l'éther diéthylique (3*10 mL) et séché sous vide. Rendement = 75 % (m = 2,97 g).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3176, 3126, 3032, 2978, 2909, 2838, 2262,1768. **RMN ^1H , D_2O , δ en ppm :** 7,74 (s, 1H), 5,46 (s,2H). **RMN ^{13}C , D_2O , δ en ppm :** 138,21 ; 123,55 ; 113,41 ; 37,54. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$ (M = 182,45 g/mol) :** Calc. C 44,92 %, H 4,01 %, N 29,95 % ; Exp. C 45,36 %, H 4,01 %, N 30,30 %.

Synthèse de l'intermédiaire [ImPhTerpy]

Dans un ballon de 250 mL, on introduit à température ambiante et sous vide agitation magnétique, l'hydroxyde de potassium (3,35 g, 60 mmol) dans 150 mL d'éthanol. Lorsque toutes les pastilles sont dissoutes, on ajoute 75 mL d'une solution d'ammoniaque à 28-30 %. Après 15 minutes, on ajoute un équivalent de 4-(1H-imidazol-1-yl)benzaldéhyde (5 g, 30 mmol) puis deux équivalents de 2-acétylpyridine (7,2 g, 60 mmol). Le milieu réactionnel se colore en vert kaki. Il est laissé sous agitation pendant 72 heures à température ambiante. Un solide fin se forme au cours de la réaction. Il est isolé par filtration sur Büchner puis sur fritté P4. Après lavage du solide avec une solution froide d'éthanol à 50 % dans l'eau (20 mL) puis avec de l'éther (V = 30 mL), on obtient une fine poudre de couleur beige. Celle-ci est ensuite recristallisée à chaud dans l'éthanol (V = 250 mL) et filtrés à chaud sur coton pour éliminer les éléments insolubles présents dans la solution). Un solide brillant et blanc est alors récupéré par filtration puis est séché sous vide. Rendement = 56 % (m = 7 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3123, 3047, 3015, 1613, 1590, 1254. **RMN ^1H , CDCl_3 , δ en ppm :** 8,72 (s, 2), 8,70 (m, 2), 8,65 (dt, 2), 7,97 (dt, 2), 7,93 (t,1), 7,87 (td, 2), 7,49 (dt, 2), 7,35 (m,2), 7,34 (t,1), 7,24 (t, 1). **RMN ^{13}C , CDCl_3 , δ en ppm :** 156,15 ; 156,00 ; 149,17 ; 148,72 ; 137,79 ; 137,67 ; 136,98 ; 135,50 ; 130,67 ; 128,87 ; 124,02 ; 122,12, 121,41 ; 118,60 ; 118,08.

Les figures 1 et 2 présentent les spectres RMN ^1H et ^{13}C du ligand intermédiaire [ImPhTerpy].

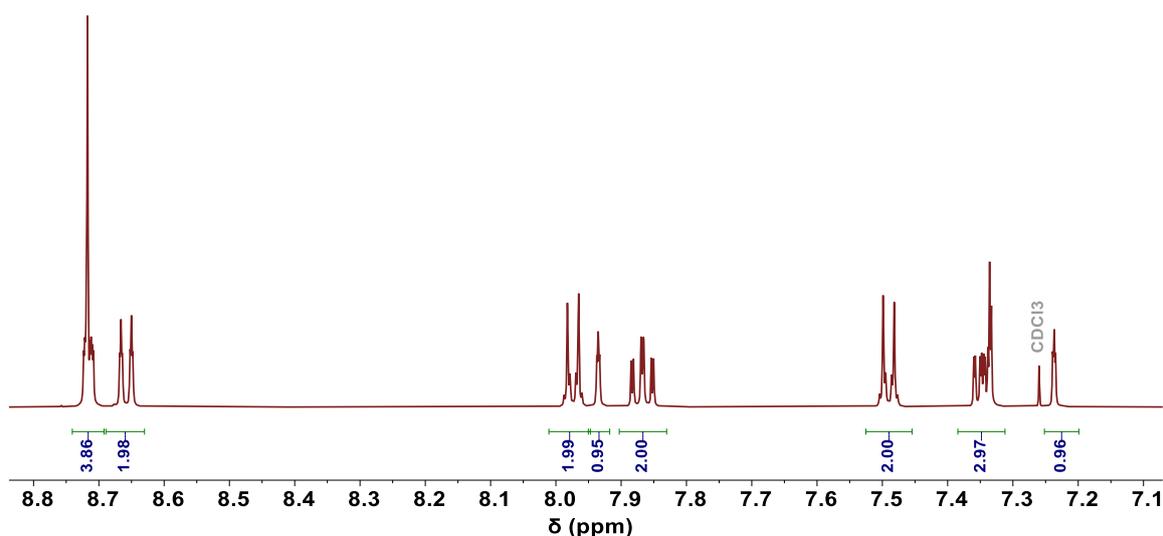


Figure 1 : Spectre RMN ^1H de l'intermédiaire [ImPhTerpy] réalisé dans le CDCl_3 sur un spectromètre 500 MHz.

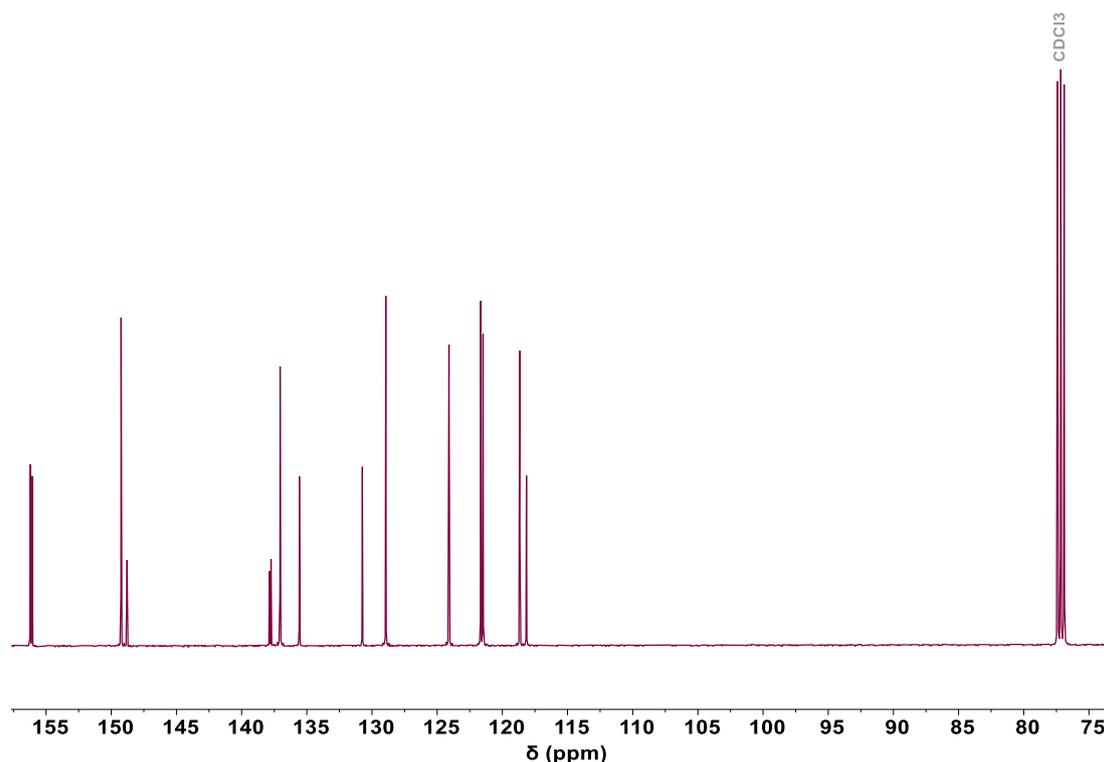


Figure 2 : Spectre RMN ^{13}C de l'intermédiaire [ImPhTerpy] réalisé dans le CDCl_3 sur un spectromètre 500 MHz.

Synthèse du sel d'imidazolium $[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}(\text{ImPhTerpy})_2][\text{Br}]_2$

Dans un schlenk, on introduit le composé [ImPhTerp] (300 mg, 0,8 mmol) et le 1,4-bis(bromométhyl)benzène (105 mg, 0,4 mmol) dans 10 mL d'acétonitrile. Le mélange est chauffé à reflux sous argon pendant 48 heures. Le solide insoluble est filtré à température ambiante puis lavé avec 15 mL de chloroforme puis 20 mL d'éther diéthylique. Le solide résiduel est purifié par recristallisation à chaud dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$. Après filtration et séchage sous vide, on obtient un solide blanc. Rendement = 66 % ($m = 270$ mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3135, 3060, 2979, 1609, 1581, 1222. **RMN ^1H , dms $\text{O}-d_6$, δ en ppm :** 10,20 (s, 2H), 8,78 (s, 8H), 8,77 (m, 8H), 8,69 (d, 2H), 8,49 (t, 2 H), 8,27 (d, 4H), 8,11 (t, 10H), 8,06 (t, 10H), 8,03 (d, 10H), 7,67 (d, 4H), 7,55 (d, 4H), 5,59 (s, 4H). **RMN ^{13}C , dms $\text{O}-d_6$, δ en ppm :** 155,89 ; 154,77 ; 149,36 ; 147,99 ; 138,81 ; 137,63 ; 135,86 ; 135,44 ; 135,13 ; 129,24 ; 128,87 ; 124,73 ; 123,35 ; 122,64 ; 121,63 ; 118,16 ; 52,03. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{Br}_2$ ($M = 1017,8$ g/mol) :** Calc. C 61,63 %, H 4,60 %, N 12,89 % ; Exp. C 61,83 %, H 4,51 %, N 12,84 %.

Chapitre III : Synthèse des composés à base de ligand imidazolium [MonoIm][Cl] et [BiIm][Cl] et les ions Co^{2+} , Fe^{3+} , Dy^{3+} .

Synthèse du composé [BiIm]₂[CoCl₄]

Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit le sel d'imidazolium [BiIm][Cl] (60 mg, 0,328 mmol) et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (39 mg, 0,164 mmol) dans 6 mL d'acétonitrile. Le mélange dans la chemise en téflon est ensuite agité pendant quelques minutes puis celle-ci est insérée dans le corps en acier afin d'être chauffé dans le four à 90 °C pendant 48 heures selon la rampe de chauffe reportée sur le schéma 1. Après refroidissement à température ambiante et ouverture de la bombe, un filtrat bleu est obtenu. Après évaporation à l'air et à température ambiante de ce filtrat, des cristaux bleus sont récupérés par filtration. Les cristaux sont lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air. Rendement = 66 % (m = 53,1 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3131, 3103, 3071, 2979, 2953, 2943, 2257, 1737. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{Co}_1$ (M = 494,73 g/mol) :** Calc. C 33,94 %, H 2,83 %, N 22,63 % ; Exp. C 33,69 %, H 3,01%, N 22,38 %.

Synthèse du composé [BiIm][FeCl₄]

Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit le sel d'imidazolium [BiIm][Cl] (60 mg, 0,328 mmol) et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (32,6 mg, 0,164 mmol) dans 6 mL d'acétonitrile. Le mélange dans la chemise en téflon est ensuite agité pendant quelques minutes puis celle-ci est insérée dans le corps en acier afin d'être chauffé à 90 °C pendant 48 heures dans le four selon la rampe de chauffe reportée sur le schéma 1. Après refroidissement à température ambiante et ouverture de la bombe, un filtrat jaune est obtenu. Après évaporation à l'air et à température ambiante de ce filtrat, des cristaux jaunes sont récupérés par filtration. Les cristaux sont lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air. Rendement = 52 % (m = 29 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3143, 3131, 3111, 2992, 2983, 2951, 1714. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Fe}_1$ (M = 344,64 g/mol) :** Calc. C 24,36 %, H 2,03 %, N 16,24 % ; Exp. C 24,43 %, H 1,95 %, N 16,09 %.

Synthèse du composé [BiIm]₃[DyCl₆]

Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit le sel d'imidazolium [BiIm][Cl] (90 mg, 0,492 mmol) et DyCl₃.6H₂O (94 mg, 0,246 mmol) dans 6 mL d'acétonitrile. Le mélange dans la chemise en téflon est ensuite agité pendant quelques minutes puis celle-ci est insérée dans le corps en acier afin d'être chauffé à 90 °C pendant 48 heures dans le four selon la rampe de chauffe reportée sur le schéma 1. Après refroidissement à température ambiante et ouverture de la bombe, des cristaux incolores sont récupérés par filtration. Les cristaux sont lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air et à température ambiante ensuite stockés sous atmosphère d'argon. Rendement = 8 % (m = 30,9 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3131, 3099, 3071, 2964, 2928, 2257, 1746. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_{12}\text{Cl}_6\text{Dy}_1$ ($M = 816,2 \text{ g/mol}$) :** Calc. C 33,94 %, H 2,83 %, N 22,63 % ; Exp. C 33,69 %, H 3,01 %, N 22,38 %.

Synthèse du composé [MonoIm]₂[CoCl₄]

Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit le sel d'imidazolium [MonoIm][Cl] (90 mg, 0,571 mmol) et CoCl₂.6H₂O (67 mg, 0,281 mmol) dans 6 mL d'acétonitrile. Le mélange dans la chemise en téflon est ensuite agité pendant quelques minutes puis celle-ci est insérée dans le corps en acier afin d'être chauffé dans le four à 90 °C pendant 48 heures selon la rampe de chauffe reportée sur le schéma 1. Après refroidissement à température ambiante et ouverture de la bombe, un filtrat bleu est obtenu. Après évaporation à l'air et à température ambiante de ce filtrat, des cristaux bleus sont récupérés. Les cristaux sont lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air. Rendement = 67 % (m = 84 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3148, 3116, 3075, 2972, 2936, 2268, 1729. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{Co}_1$ ($M = 445,73 \text{ g/mol}$) :** Calc. C 32,36 % H 3,60 % N 18,88 % ; Exp. C 32,20 % H 3,76 % N 18,67 %.

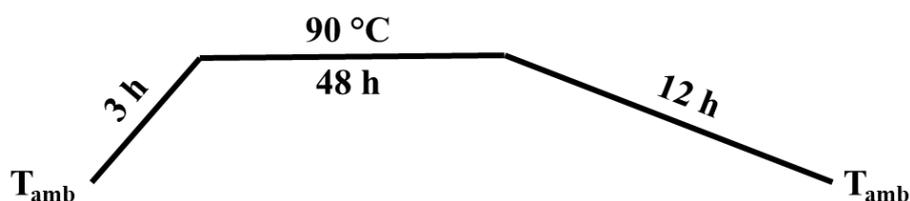


Schéma 1 : représentation de la rampe de chauffe utilisée pour les réactions solvothermales du chapitre 3.

Chapitre IV : Réactions de trans-métallation pour l'élaboration de réseaux fonctionnels.

Synthèse du réseau [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O)

Dans un ballon de 50 mL, on fait réagir à température ambiante un équivalent du sel d'imidazolium dicarboxylate [H₂L₁][Cl] (1,00 g, 4,53 mmol) avec un équivalent de Zn(OAc)₂.2H₂O (993 mg, 4,52 mmol) dans 10 mL d'un mélange EtOH/H₂O (1:1 en volume). Le milieu réactionnel est agité pendant 30 minutes. La poudre blanche résultante est filtrée sur papier filtre puis lavée avec de l'éthanol et séchée à l'air. Rendement = 83 % (m = 1,20 g).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3155, 3103, 3007, 2943, 1590, 1386.

Réactions de trans-métallation Fe/Zn

150 mg du réseau [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) sont immergés dans 10 mL d'une solution méthanolique à 0,1 mol/L de FeCl₂.4H₂O (198 mg). Par la suite, des prélèvements sont effectués à 12 jours, 1 mois, 2 mois et 4 mois. Les poudres issues de ces différents prélèvements sont récupérées par filtration sur papier filtre puis lavées avec du méthanol pendant 3 jours afin d'éliminer l'excès du sel métallique dans les échantillons. Les poudres sont séchées à l'air. La solution méthanolique contenant le chlorure de fer est renouvelée trois fois au cours de ce procédé d'échange.

Réaction de trans-métallation Co/Zn

150 mg du réseau [Zn(L1)(Cl)(H₂O)].(H₂O) sont immergés dans 10 mL d'une solution méthanolique à 0,3 mol/L de CoCl₂.4H₂O (713 mg). Rapidement, le réseau de départ est dissout conduisant à une solution homogène de couleur bleu/violette. Cette solution est laissée à température ambiante en milieu hermétique afin d'éviter l'évaporation du solvant. Au bout de plusieurs mois, la formation de cristaux bleus est observée. Les cristaux sont collectés par

filtration sur papier filtre puis lavés avec du méthanol pendant 3 jours afin d'éliminer toutes traces de sel métallique pouvant être présents dans l'échantillon. Ils sont ensuite séchés à l'air. Rendement = 6 % (m = 21,4 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3155, 3131, 3103, 2992, 2960, 2943, 1605, 1416. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{Zn}_1$ (M = 691,04 g/mol) :** Calc. C 24,30 % H 2,02 % N 8,10 % ; Exp. C 24,50 % H 2,27 % N 8,00 %.

Chapitre V : Synthèse des ligands dérivé du triazole.

Synthèse du di(pyridyl)méthylamine

Le di(2-pyridyl)cétone oxime (5,00 g, 25,0 mmol) et de l'acétate d'ammonium (3,30 g, 42,8 mmol) sont préalablement dissous dans un mélange éthanol (85 mL) et eau (50 mL) contenant 75 mL d'ammoniaque à 23 %. Le mélange est chauffé jusqu'à 80 °C et par la suite de la poudre de zinc (7,36 g, 113,0 mmol) est ajoutée au milieu réactionnel sur une période de 30 minutes. L'ensemble est maintenu sous reflux pendant 4,5 heures. Après refroidissement à température ambiante, le solide est éliminé par filtration et le filtrat est évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste que 10 mL de solution. La solution résultante est traitée avec une solution de NaOH (10 mL d'une solution à 10 mol/L) et par la suite extraite avec du dichlorométhane (5*15 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium (1*10 mL). Après évaporation du solvant, l'amine est obtenue sous forme d'une huile incolore. Rendement = 91 % (m = 4,21 g).

Synthèse du ligand [Dipy-Triaz]

Dans un ballon de 50 mL, 20 mL de méthanol contenant de l'hydrazide formique anhydre (348 mg, 5,79 mmol) et de l'orthoformate d'éthyle (15 mL, 1,02 mmol) sont portés à reflux pendant 2 heures. Par la suite, la di(2-pyridyl)méthylamine (1,07 g, 6,8 mmol) est additionnée lentement au mélange réactionnel et l'ensemble est porté à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous vide. L'huile jaune résultante est dissoute dans un minimum de méthanol et la solution ainsi obtenue est laissée à -18 °C pendant une nuit. Les aiguilles

blanches ainsi formées sont récupérées par filtration et lavées avec de l'acétone froid et séchées sous vide. Rendement = 30 % (m = 72,3 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3176, 3126, 3032, 2978, 2909, 2838, 1700, 1500, 1100. **RMN ^1H , CDCl_3 , δ en ppm :** 8,63 (d, 2H), 8,61 (s, 2H), 7,74 (s, 2H), 7,30 (m, 4H), 6,73 (s, 1H). **RMN ^{13}C , D_2O , δ en ppm :** 156,17 ; 150,08 ; 142,97 ; 137,50 ; 123,73 ; 122,81 ; 66,34. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$ (M = 237 g/mol) :** Calc. C 65,82 %, H 4,64 %, N 29,53 % ; Exp. C 65,18 %, H 4,65 %, N 29,55 %.

Synthèse du ligand [Quino-Triaz]

20 mL de méthanol contenant de l'hydrazide formique anhydre (0,829 g, 13,8 mmol) et de l'orthoformate d'éthyle (2,891 mL, 5,62 mmol) sont portés à reflux pendant 2 heures. Par la suite, la 3-aminoquinoline (2,00 g, 13,8 mmol) est additionnée lentement et l'ensemble est porté à reflux pendant 4 heures. Le solvant est évaporé sous vide pour donner une huile rose. Cette huile, dissoute dans un minimum de méthanol, est laissée à $-18\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit conduisant à la formation d'aiguilles blanches. Les aiguilles sont récupérées par filtration. Elles sont lavées avec de l'acétone froid puis laissées séchées sous vide. Rendement = 20 % (m = 540,8 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3176, 3126, 3032, 1700, 1500, 1100. **RMN ^1H , CDCl_3 , δ en ppm :** 9,00 (d, 1H), 8,63 (s, 2H), 8,25 (m, 2H), 7,96 (d, 1H), 7,83 (t, 1H), 7,74 (t, 1H). **RMN ^{13}C , D_2O , δ en ppm :** 147,97 ; 144,32 ; 141,59 ; 131,11 ; 129,84 ; 128,78 ; 128,60 ; 127,93 ; 127,39 ; 127,30. **Analyses élémentaires pour la formule $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4$ (M = 196 g/mol) :** Calc. C 66,73 %, H 4,14 %, N 28,31 % ; Exp. C 66,60 %, H 4,14 %, N 28,43 %.

Chapitre VI : Synthèse des composés dérivés du triazole [Dipy-Triaz] et [Quino-Triaz] et les ions Co^{2+} , Fe^{2+} par diffusion lente.

Synthèse du composé $[\text{Fe}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3,94 \text{ H}_2\text{O}$ (1)

Trois équivalents du ligand [Dipy-Triaz] (25 mg, 0,105 mmol) et un équivalent de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11 mg, 0,035 mmol) sont introduits dans 2 mL de méthanol. La solution est maintenue sous agitation pendant quelques minutes puis une goutte de pyridine est ajoutée au milieu réactionnel. La solution jaune résultante est insérée dans un tube à essai en verre.

Parallèlement, une solution aqueuse de 2 mL contenant deux équivalents de thiocyanate de potassium (6,83 mg, 0,07 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 jaunes sont formés. Ces cristaux sont récupérés par filtration sur papier filtre et ensuite lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air. Rendement = 10 % (m = 8 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3141, 3153, 2946, 2859, 2065, 1591, 1639, 1026.

Synthèse du composé $[\text{Co}_2(\text{Dipy-Triaz})_3(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2].2,4 \text{ H}_2\text{O}$ (2)

Trois équivalents du ligand [Dipy-Triaz] (25 mg, 0,105 mmol) et un équivalent de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (12 mg, 0,035 mmol) sont introduits dans 2 mL du méthanol. La solution est maintenue sous agitation pendant quelques minutes puis la solution jaune résultante est insérée dans un tube en verre de taille varie entre 5 à 8 millimètres. Parallèlement, une solution aqueuse de 2 mL contenant deux équivalents de thiocyanate de potassium (6,83 mg, 0,07 mmol) est préparée. Cette solution est additionnée soigneusement dans le tube sur le dessus de la solution précédente. Le tube est ensuite bouché avec du parafilm. Après plusieurs semaines à température ambiante, des cristaux roses sont formés. Ces cristaux sont récupérés par filtration sur papier filtre et ensuite ils sont lavés puis séchés à l'air. Rendement = 19 % (m = 15 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3139, 3047, 3007, 2876, 2069, 1590, 1570, 1026.

Synthèse du composé $[\text{Fe}(\text{Dipy-Triaz})(\text{Pt}(\text{CN})_4)(\text{H}_2\text{O})_2].0,55 \text{ H}_2\text{O}$ (3)

Un équivalent de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (35 mg, 0,103 mmol) et un équivalent de $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (39 mg, 0,103 mmol) sont introduits dans 2 mL d'eau. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 4 heures. Le mélange résultant est inséré dans un tube en verre de 5-8 millimètres. Parallèlement, une solution éthanolique (2 mL) contenant un équivalent du ligand [Dipy-Triaz] (25 mg, 0,105 mmol) est préparée. Cette solution est additionnée soigneusement dans le tube sur le dessus de la solution précédente. Le tube est ensuite bouché avec du parafilm afin d'éviter toute sorte d'évaporation du solvant au cours de la réaction de complexation. Après plusieurs semaines à température ambiante, des cristaux jaunes sont formés. Ces cristaux sont récupérés par filtration sur papier filtre, lavés avec de l'éthanol puis séchés à l'air. Rendement = 17 % (m = 11 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3247, 2995, 2169, 2145, 1618, 1574, 1026.

Synthèse du composé [Fe(Quino-triaz)₂(dca)₄] (4)

Un équivalent du ligand [Quino-Triaz] (25 mg, 0,127 mmol) et deux équivalents du $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (86 mg, 0,25 mmol) sont introduits dans 2 à 3 mL d'acétonitrile. Le mélange est chauffé sous agitation pendant quelques minutes. La solution jaune résultante est insérée dans un tube en verre. Parallèlement, une solution aqueuse (2 mL) contenant deux équivalents de dicyanamide de sodium (22 mg, 0,25 mmol) est préparée. Cette solution est additionnée soigneusement dans le tube sur le dessus de la solution précédente. Le tube est ensuite fermé avec du parafilm. Au bout de deux semaines, des cristaux jaunes sont formés. Ils sont collectés par filtration sur papier filtre puis lavés avec de l'éthanol et ensuite laissés sécher à l'air. Rendement = 6,20 % (m = 9 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3095, 2166, 2241, 2293, 1598, 1514, 1026.

Synthèse du composé [Co(Quino-triaz)₂(dca)₄].2 H₂O (5)

Un équivalent du ligand [Quino-Triaz] (25 mg, 0,127 mmol) et deux équivalents de $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (86 mg, 0,25 mmol) sont introduits dans 2 mL d'acétonitrile. Le mélange est chauffé sous agitation pendant quelques minutes. La solution rose résultante est insérée dans le tube en verre de taille varie entre 5-8 millimètre. Parallèlement, une solution aqueuse (2 mL) contenant deux équivalents de dicyanamide de sodium (22 mg, 0,25 mmol) est préparée. Cette solution est additionnée soigneusement dans le tube sur le dessus de la solution précédente. Le tube est bouché avec du parafilm. Au bout de plusieurs semaines, des cristaux roses sont formés. Ils ont été collectés puis lavés avec de l'éthanol et ensuite laissés sécher à l'air. Rendement = 7,14 % (m = 11 mg).

Infrarouge, ν en cm^{-1} : 3127, 3056, 2987, 2172, 2235, 2283, 1637, 1606, 1026.

Annexe I : Synthèse du réseau bimétallique par voie solvothermale.

Synthèse du composé hétérométallique par voie solvothermale

Dans une chemise en téflon de 23 mL, on introduit le sel d'imidazolium dicarboxylate [H₂L1][Cl] (60 mg, 0,27 mmol), CoCl₂.4H₂O (129 mg, 0,54 mmol) et Zn(OAc).2H₂O (30 mg, 0,136 mmol) dans 6 mL d'acétonitrile. Le mélange 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 90°C pendant 72 heures selon la rampe de chauffe reportée sur le schéma 2. A l'ouverture de la bombe, des cristaux bleus sont obtenus. Ils sont récupérés par filtration sur papier filtre et sont lavés avec de l'éthanol. Ils sont séchés à l'air libre. Rendement = 50 % (m = 46,8 mg).

Infrarouge, ν en cm⁻¹ : 3155, 3103, 3007, 2943, 1590, 1386. **Analyses élémentaires pour la formule C₁₄H₁₄N₄O₈Cl₄Co₂Zn₁ (M = 691,04 g/mol) :** Calc. C 24,30 %, H 2,02 %, N 8,10 % ; Exp. C 24,32 %, H 2,23 %, N 8,17 %.

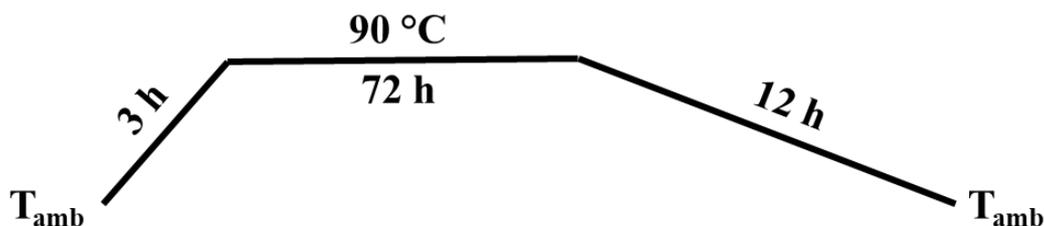


Schéma 2 : représentation de la rampe de chauffe utilisée pour la réaction solvothermale.

Conception de ligands fonctionnels pour l'élaboration de réseaux magnétiques à base d'ions du fer, du cobalt ou de terre rare.

Résumé

L'objectif de cette thèse porte sur la conception de nouveaux composés de coordination à partir de ligands imidazolium fonctionnalisés par différentes fonctions de coordination ou de ligands dérivés du motif 1,2,4-triazole et de cations de transition tels que les ions Fe^{2+} ou Co^{2+} ou d'ions lanthanides tels que les ions Dy^{3+} . Le but de ces associations est de générer des réseaux fonctionnels pouvant présenter des propriétés magnétiques voire de luminescence. Plusieurs méthodes de synthèse ont été utilisées pour obtenir ces composés : méthode solvothermale, méthode de diffusion ou encore modification post-synthèse lorsque les méthodes directes ne marchaient pas. La mise en œuvre de ces différentes méthodologies a permis d'obtenir plusieurs composés qui ont été caractérisés structuralement, spectroscopiquement et magnétiquement en exploitant différentes techniques telles que la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge et UV-Visible, la microscopie électronique à balayage, les analyses thermiques et élémentaires ou encore la spectroscopie de photoélectrons et la magnétométrie à SQUID.

Mots clés : chimie de coordination, composés de coordination, imidazolium, triazole, magnétisme, luminescence.

Résumé en anglais

The aim of this thesis is to progress in the design of new coordination networks using imidazolium ligands functionalized with different coordination functions or ligands based on 1,2,4-triazole and transition metals such as Fe^{2+} or Co^{2+} or lanthanide ions such as Dy^{3+} . The goal is to generate magnetic and even luminescent networks. Several synthesis strategies have been used to obtain these compounds: solvothermal and non-solvothermal reactions and post-synthesis modifications when direct reactions were not efficient. The use of these strategies has led to several compounds for which structural characterization have been performed using X ray diffraction. Analysis such as infrared and UV-Visible spectroscopies, scanning electronic microscope, thermal and elementary analysis end even X-ray photoelectron spectroscopy as well as SQUID magnetometry have been carried out to fully characterized all these compounds.

Keywords: coordination chemistry, coordination compounds, imidazolium, triazole, magnetism, luminescence.