

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE1**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :

Série :

**THESE**

En vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en sciences**

Dans la spécialité Chimie Inorganique

Présentée par

**Hasna BOUCHAREB**

---

*Synthèse, étude structurale et propriétés physiques des complexes à base de ligands soufrés et métaux de transition*

---

Soutenue publiquement le 22 Mai 2017 devant la commission d'examen composée de :

<b>Hocine MERAZIG</b>	Président
Professeur à Université des frères Mentouri Constantine	
<b>Mhamed BOUDRAA</b>	Directeur de thèse
Professeur à Université des frères Mentouri Constantine	
<b>Salem CHAGUETMI</b>	Examineur
Maitre de conférences A à Université 8 Mai 1945 Guelma	
<b>Sofiane BOUACIDA</b>	Examineur
Professeur à Université L.Ben M'hidi Oum El Bouaghi	
<b>Karim BOUCHOUIT</b>	Examineur
Professeur à l'E N S Université Constantine 3	

## *Remerciements*

---

Ce manuscrit est dédié à la mémoire de ma mère

À mon père

À ma tante

À mon frère

À mes sœurs

À ma nièce

*Je souhaite profiter de la publication de cette thèse et de ces premières lignes pour adresser quelques remerciements et témoigner mon affection envers les personnes qui m'ont accompagné, dans la vie, dans le travail, à tout moment*

*.Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été réalisé à L'unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale URCHEMS de l'Université des frères Mentouri de Constantine. Ce travail a été encadré par le professeur **Mhamed BOUDRAA**.*

*Je remercie mon directeur de thèse pour m'avoir dirigé pendant ces années depuis mon magister jusqu'à la réalisation de cette thèse, malgré ces autres obligations qui se sont faites de plus en plus pesantes. Merci de m'avoir encadré et soutenu pendant toutes ces longues années qui sont passées très vite. Merci pour votre gentillesse sans limite.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Hocine MERAZIG** Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et directeur de l'unité de recherche URCHEMS, d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. J'ai pu apprécier tout au long de mon magister et de mon doctorat ses grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles. Qu'il en soit vivement remercié.*

*Je souhaite témoigner de ma reconnaissance et faire part de mes sincères remerciements à Monsieur **Sofiane BOUACIDA**, Professeur à l'université L.Ben M'hidi Oum El Bouaghi, , d'avoir acceptée d'examiner cette thèse et de faire partie de ce jury et surtout pour son aide à la résolution structurale.*

*Toutes ma gratitude revient à Monsieur **Salem CHAGUETMI**, maître de conférence classe A à l'Université 8 Mai 1945 Guelma et Monsieur **Karim BOUCHOUI**, professeur à l'école normale supérieure de l'université de Constantine 3, qui ont accepté de faire partie de ce jury.*

*Je remercie ainsi chaleureusement Madame **Lamia BENDJEDDOU** Professeur à l'Université des frères Mentouri de Constantine, pour ces précieux conseils, pour l'aide qu'elle m'a apporté durant la rédaction de ce manuscrit.*

## Remerciements

---

Je suis également très reconnaissante à Monsieur **Carlos GOMEZ-GARCIA** Professeur à l'institut des sciences moléculaire de l'université de Valence (Espagne), pour sa collaboration très efficace dans la réalisation de cette thèse. Merci beaucoup pour votre accueil très chaleureux durant mon stage scientifique, et la connaissance acquise dans le domaine de magnétisme moléculaire, c'est grâce à vous que j'ai pu étudier les propriétés magnétiques de mes composés, je souhaite adresser un profond merci à Madame **Sam BENMANSOUR** ainsi qu'à tout votre groupe.

Je remercie également le Professeur **Clara GOMEZ -CLARI**, ainsi que Madame **Malva LIU-GONZALEZ** de l'université de Valence (Espagne) et à toute l'équipe pour les mesures physico-chimiques.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **Jamal ELHASKOURI** chercheur à l'institut des sciences des matériaux de l'université de Valence (Espagne). Pour l'aide qu'il m'a apporté durant mon stage, il m'a permis de bien mener mon travail en me faisant bénéficier de ses conseils et de sa disponibilité.

Toutes ces longues années de thèse ont été agrémentées par une forte camaraderie aux détours des couloirs, des paillasses et des bureaux. Mes remerciements s'adressent à l'ensemble des membres de l'URCHEMS. Il m'est impossible de dresser la liste exhaustive de tous mes collègues et ami(e)s, présents ou déjà partis sans risquer d'en oublier, qu'ils sachent simplement que je les associe à ce travail et que je n'oublierai pas ses années passées en leur compagnie. Mes remerciements s'étendent à l'ensemble du personnel du laboratoire : doctorants, et enseignants, que j'ai pu côtoyer durant ces années de thèse.

Je tiens à remercier affectueusement **Sabrina BENMEBAREK**, **Fatima GUENIFA**, **Chahrazed TRIFA** et **Soumeya MAZA** qui ont largement contribué à la bonne ambiance, et m'ont toujours réconfortée pendant les périodes moins facile.

Le temps et l'énergie consacrés aux études, et à la réalisation de ce travail de recherche, n'aurait été possible sans les efforts, les sacrifices, et l'affection consacrés par ma famille, j'ai eu la chance d'avoir leur soutien, leur aide, et leur confiance dans chaque décision concernant ma vie et mon travail. Un grand merci à la personne qui m'a toujours soutenu et encouragé, sans lui je n'aurais pas pu atteindre ce niveau, je ne

## *Remerciements*

---

*saurais jamais te remercier assez, grand merci mon cher papa. Je remercie également ma tante pour tous les efforts et les sacrifices qu'elle n'a jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être. Merci mille fois à mes chères sœurs et à mon cher frère ainsi qu'à mon adorable nièce. Merci également à toutes mes amies.*

*Enfin un grand merci à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail. A tout le monde un grand "*  
***MERCI*** "

# *Table des matières*

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I</b> .....	7
<b>Etudes bibliographiques et instrumentations</b>	
I.1. Rappels sur le magnétisme.....	8
I.1.1. Introduction.....	8
I.1.2. Susceptibilité magnétique .....	8
I.1.2.1. Susceptibilité diamagnétique .....	9
I.1.2.2. Susceptibilité paramagnétique .....	10
I.1.2.3. Ferromagnétisme .....	13
I.1.2.4. Antiferromagnétisme .....	14
I.1.2.5. Ferrimagnétisme .....	15
I.1.3. Interactions magnétique .....	17
I.1.3.1. Interaction d'échange .....	17
I.1.3.2. Interaction de superéchange.....	17
I.1.3.3. Double échange.....	18
I.1.4. Molécules aimants .....	19
I.2. Introduction aux composés Thiophéniques.....	21
I.3. Choix des co-ligands .....	23
I.4. Introduction à la chimie du cuivre .....	24
I.5. Introduction à la chimie du manganèse .....	26
I.6. Les interactions moléculaires.....	26
I.6.1. Les interactions électrostatiques .....	26
I.6.2. Les interactions non polaires .....	28
I.6.3. Les interactions de type $\pi$ - $\pi$ .....	28
I.7. Méthode de synthèse .....	29
I.7.1. Synthèse par voie de chimie douce (en solution) .....	29
I.7.2. Synthèse par voie hydrothermal .....	30
I.8. Méthodes de caractérisation.....	31

I.8.1. Diffraction des rayons X sur monocristal .....	31
I.8.1.1. Choix du monocristal .....	31
I.8.1.2. Diffractomètres utilisés .....	32
a- Diffractomètre automatique Bruker Apex II .....	32
b- Diffractomètre Nonius Kappa CCD .....	32
I.8.1.3. Résolution et affinement des structures.....	33
I.8.2. Spectroscopie infrarouge.....	34
I.8.3. Analyse thermogravimétrique.....	35
I.8.4. Mesures magnétiques sur SQUID .....	36
Références bibliographiques.....	37

<b>Chapitre II</b> .....	<b>42</b>
--------------------------	-----------

***Complexes à base d'acide thiophène 2-acétique et le cuivre (II)***

II.1. Introduction .....	43
II.2. Synthèses des complexes .....	44
II.3. Complexes mononucléaires .....	46
II.3.1. Spectroscopie infrarouge .....	46
II.3.2. Résolution et affinement des structures .....	48
II.3.3. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ <b>1</b> .....	49
II.3.3.1. Description de la structure 1 .....	49
II.3.3.2. Environnement de l'atome de cuivre .....	51
II.3.3.3. Liaisons hydrogènes.....	53
II.3.4. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$ <b>2</b> .....	57
II.3.4.1. Description de la structure 2 .....	57
II.3.4.2. Environnement de l'atome de cuivre .....	58
II.3.4.3. Liaisons hydrogène .....	61
II.3.5. Propriétés magnétiques .....	64
II.4. Complexes dinucléaire .....	65
II.4.1. Spectroscopie infrarouge .....	65
II.4.2. Résolution et affinement des structures .....	67

II.4.3. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ <b>3</b> .....	68
II.4.3.1. Description de la structure <b>3</b> .....	68
II.4.3.2. Environnement de l'atome de cuivre .....	70
II.4.3.3. Liaisons hydrogène .....	73
II.4.4. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]$ <b>4</b> <sup>[22]</sup> .....	76
II.4.4.1. Description de la structure <b>4</b> .....	76
II.4.4.2. Environnement de l'atome de cuivre .....	77
II.4.4.3. Liaisons hydrogène .....	80
II.4.5. Propriétés magnétiques .....	83
II.5. Complexe trinuéculaire $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . <b>5</b> .....	84
II.5.1. Spectroscopie infrarouge .....	85
II.5.2. Analyse thermogravimétrique .....	86
II.5.3. Résolution et affinement de la structure .....	87
II.5.4. Etude structurale .....	90
II.5.4.1. Description de la structure <b>5</b> .....	90
II.5.4.2. Environnement de l'atome de cuivre .....	91
II.5.4.3. Liaisons hydrogène .....	96
II.5.5. Propriétés magnétiques .....	99
Conclusion .....	101
Références bibliographique .....	103

**Chapitre III** .....

**Complexes à base d'acide thiophène 2-acétique et le manganèse (II)**

III.1. Introduction .....	106
III.2. Synthèse des complexes .....	106
III.2.1. Synthèse du complexe $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ <b>6</b> .....	106
III.2.2. Synthèse du complexe $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ <b>7</b> .....	107
III.3. Le complexe mononucléaire $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ <b>6</b> .....	108
III.3.1. Etude structurale .....	108
III.3.1.1. Résolution et affinement de la structure .....	108

III.3.1.2. Description de la structure <b>6</b> .....	109
III.1.3.3. Environnement de l'atome de manganèse.....	111
III.3.1.4. Liaisons hydrogène.....	114
III.4. Le complexe polynucléaire $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ <b>7</b> .....	117
III.4.1. Spectroscopie infrarouge.....	117
III.4.2. Analyse thermogravimétrique.....	118
III.4.3. Etude structurale.....	119
III.4.3.1. Résolution et affinement de la structure.....	119
III.4.3.2. Description de la structure <b>7</b> .....	120
III.4.3.3. Environnement des atomes de manganèse.....	123
III.4.3.4. Liaisons hydrogène.....	129
III.4.4. Propriétés magnétiques.....	132
Conclusion.....	134
Références bibliographique.....	135

**Chapitre IV**..... 136

*Synthèse et caractérisation structurale de deux nouveaux composés*

*2,2'-(Disulfanediyl)dianilinium dichloride dihydrate*

*Catena-[[trans-bis(1,3-benzothiazole  $_k$ N)manganese(II)]-di- $\mu$ -chlorido]*

IV.1. Introduction.....	137
IV.2. Synthèse des composés.....	137
IV.2.1. Synthèse du composé $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	137
IV.2.2. Synthèse du complexe $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$ .....	138
IV.3. Le composé $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>8</b> .....	139
IV.3.1. Etude structurale.....	139
IV.3.1.1. Résolution et affinement de la structure.....	139
IV.3.1.2. Description de la structure.....	140
IV.3.1.3. Liaisons hydrogène.....	142
IV.4. Le complexe polynucléaire $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$ <b>9</b> .....	145

IV.4.1. Etude structurale .....	145
IV.4.1.1. Résolution et affinement de la structure .....	145
IV.4.1.2. Description de la structure.....	146
IV.4.1.3. Environnement de l'atome de manganèse.....	147
IV.3.1.3. Interactions intermoléculaires .....	150
Conclusion .....	151
Références bibliographique .....	152
<b>Conclusion générale</b> .....	154
<b>Annexes</b> .....	158
<b>Résumé</b> .....	

# ***Introduction générale***

Au fil du temps, les chercheurs ont élaboré des complexes qui servent de matières premières pour la synthèse de matériaux utilisés dans différents domaines, médical, pharmaceutique, chimie, matériaux. Certains processus biologiques fondamentaux pour le maintien de la vie font intervenir les complexes de coordination <sup>[1]</sup>. En médecine, de nombreux complexes métalliques ont été envisagés comme nouveaux agents thérapeutiques dans le domaine des anticancéreux, <sup>[2,3]</sup> Des complexes de type métal–ligand–biomolécule <sup>[4]</sup> sont utilisés comme radio-traceurs en scintigraphie (méthode d'imagerie médicale).

Les complexes de coordination sont donc essentiels. La recherche est toujours très active pour leur trouver de nouvelles applications. La chimie de coordination est ainsi devenue l'une des voies les plus empruntées pour obtenir de nouveaux matériaux. Par ailleurs, les potentialités de synthèse de nouveaux composés de coordination semblent intarissables. En effet, la chimie de coordination est facile à mettre en œuvre et très flexible. De plus, elle a su profiter des progrès réalisés ces dernières décennies, en termes de compréhension de la réactivité à l'échelle atomique, de synthèse de nouveaux ligands multifonctionnels, de maîtrise de la conception d'édifices supramoléculaires, mais également au niveau des techniques de caractérisation modernes qui permettent une analyse plus fine et plus rapide. Toute cette ingénierie moléculaire mise au service de la synthèse de complexes de coordination a permis l'obtention d'architectures polymétalliques remarquables. Mais au-delà de la molécule, les chimistes sont actuellement capables de faire des réseaux de complexes de coordination, de dimension et de porosité contrôlées. Ces édifices poreux sont d'ores et déjà reconnus pour leurs propriétés d'adsorption de gaz très intéressantes pour faire du stockage d'hydrogène par exemple <sup>[5-11]</sup>. L'étude des propriétés physiques de ces nouveaux composés rendue alors possible par l'utilisation des méthodes physiques les plus performantes (telles que les mesures magnétiques à très basse température, à champ magnétique fort, la spectrométrie neutron, les différentes spectroscopies d'absorption, ...) a permis d'entrevoir toutes les applications potentielles de tels édifices moléculaires dans les domaines aussi variés que l'optique, le magnétisme, la supra- et semiconductivité. Alors, la compréhension détaillée des mécanismes physiques mis en jeu a permis aux chimistes de connaître les ingrédients essentiels à la synthèse de nouveaux composés de coordination encore plus performants.

La synthèse et l'étude de nouveaux composés de coordination avec des propriétés magnétiques est un sujet de recherche en développement constant, étant donné les nombreuses applications technologiques potentielles <sup>[12-15]</sup>. L'utilisation de ligands organiques multi-fonctionnels peut donner lieu à des composés de diverses dimensionnalités dans lesquels l'apparition d'interactions magnétiques est possible entre les centres métalliques. Ces interactions magnétiques peuvent être contrôlées en fonction de la géométrie des ligands, des conditions de synthèse, et de la nature chimique des groupements fonctionnels présents sur ces ligands <sup>[16,17]</sup>.

La nature de l'interaction magnétique dépend de plusieurs facteurs : disposition spatiale des centres paramagnétiques, distances inter-centres magnétiques, nature chimique des ligands utilisés, état électronique des diverses espèces de constitution. Il est ainsi fondamental de disposer d'informations structurales sur les composés étudiés. En effet, en possédant l'ensemble de ces données analytiques, il est possible de proposer un modèle théorique à même d'expliquer les données expérimentales. En ce sens, les données structurales obtenues au moyen de méthodes de diffraction sont fondamentales pour justifier les mécanismes de coopération magnétique et développer les modèles théoriques expliquant de façon satisfaisante les observations de laboratoire. A partir du travail publié par Bleaney et Bowers <sup>[18]</sup> dans lequel est reportée l'interaction magnétique entre des centres métalliques dans un dimère d'ions cuivriques, l'activité d'investigation dans le domaine du magnétisme de basse dimensionnalité est en permanente évolution : voies de synthèse douces, milieux de synthèse inorganiques et plus récemment milieux de synthèse hybrides inorganiques-organiques avec obtention d'un nombre considérable de phases nouvelles et originales.

La synthèse de nouveaux composés moléculaire a été explorée en utilisant des ligands non magnétiques. En relation avec le caractère non magnétique du ligand, il est important qu'ils soient alors d'encombrement spatial réduit afin de permettre des interactions entre les espèces magnétiques.

Ce manuscrit sera organisé en quatre chapitres, résume les travaux réalisés concernant la synthèse, la caractérisation structurale et la caractérisation magnétique de complexes de métaux de transition et de ligands soufrés. Les composés étudiés sont en majorité inédits.

Dans un premier chapitre introductif, nous présentons les éléments théoriques dans un aspect simple nécessaires à la compréhension du manuscrit, suivie de quelques rappels de spectroscopies que nous avons utilisé pour étudier certains de nos composés.

Le deuxième chapitre sera dédié à la synthèse de cinq composés de coordination à base de cuivre (II) et du ligand acide thiophène 2-acétique. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation de deux nouveaux complexes mononucléaire de formule  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  **1** et  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  **2**, des analyses par spectroscopie infrarouge IR ainsi l'étude des propriétés magnétiques du composé **2** seront détaillées. Dans la deuxième partie nous présenterons la caractérisation de deux composés dinucléaire  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  **3**,  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]$  **4**, le composé **4** fera l'objet d'une étude originale des propriétés magnétiques. Dans la troisième partie nous détaillerons la caractérisation structurale d'un nouveau complexe trinuéaire de formule  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  **5**, complétée par des analyses par spectroscopie infrarouge IR, des analyses thermiques (ATG) et une étude des propriétés magnétiques.

Le troisième chapitre sera focalisé sur la synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux composés à base de manganèse (II) et l'acide thiophène 2-acétique, de formule  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$  **6** et  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  **7**. Des analyses par spectroscopie infrarouge IR, des analyses thermiques (ATG) ainsi une étude des propriétés magnétiques du composé **7** seront détaillées.

Le quatrième chapitre concerne les composés obtenu avec d'autres types de ligands soufrés, le benzothiazole et aminothiophenol. Après avoir présenté les benzothiazoles, nous décrirons la synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux composés,  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **8** et  $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3)_2]_n$  **9**.

Enfin la conclusion sera l'occasion de faire un bilan de ce travail sur l'organisation des complexes de coordination, de rappeler les faits importants et marquants des différentes étapes de cette étude et de discuter les perspectives et la suite à donner à ce travail de doctorat.

## Références bibliographiques

1. Lippard, S. J., and Berg, J. M., *Principes de biochimie minérale*. De Boeck Supérieur: (1997),
2. Goitia, H., Nieto, Y., Villacampa, M. D., Kasper, C., Laguna, A., Gimeno, M. C. n., *Organometallics* (2013) **32** (20), 6069
3. Abebe, A., and Hailemariam, T., *Bioinorganic chemistry and applications* (2016) **2016**,
4. Banerjee, S. R., Maresca, K. P., Francesconi, L., Valliant, J., Babich, J. W., Zubieta, J., *Nuclear medicine and biology* (2005) **32** (1), 1
5. Ohmori, O., Kawano, M., Fujita, M., *Journal of the American Chemical Society* (2004) **126** (50), 16292
6. Pan, L., Sander, M. B., Huang, X., Li, J., Smith, M., Bittner, E., . . . Johnson, J. K., *Journal of the American Chemical Society* (2004) **126** (5), 1308
7. Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., Férey, G., *Journal of the American Chemical Society* (2005) **127** (39), 13519
8. Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolaki, I., *Science* (2005) **309** (5743), 2040
9. Rowsell, J. L., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A., Yaghi, O. M., *Science* (2005) **309** (5739), 1350
10. Rowsell, J. L., and Yaghi, O. M., *Journal of the American Chemical Society* (2006) **128** (4), 1304
11. Lu, W.-G., Su, C.-Y., Lu, T.-B., Jiang, L., Chen, J.-M., *Journal of the American Chemical Society* (2006) **128** (1), 34
12. Henninger, S. K., Habib, H. A., Janiak, C., *Journal of the American Chemical Society* (2009) **131** (8), 2776
13. Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J., Palacio, F., *Magnetic molecular materials*. Springer Science & Business Media: 2012,
14. Mroziński, J., *Coordination chemistry reviews* (2005) **249** (21), 2534
15. Coronado, E., Delhaès, P., Gatteschi, D., Miller, J., *Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices*. Springer Science & Business Media: (2013),
16. Adhikary, C., and Koner, S., *Coordination chemistry reviews* (2010) **254** (23), 2933
17. Kirillov, A. M., *Coordination chemistry reviews* (2011) **255** (15), 1603

18. Bleaney, B., and Bowers, K., Anomalous paramagnetism of copper acetate. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, (1952), Vol. 214, pp 451

***Chapitre I***  
***Etude bibliographique et***  
***instrumentations***

## I.1. Rappels sur le magnétisme

### I.1.1. Introduction

Le magnétisme moléculaire est un domaine de recherche principalement issu de la chimie de coordination, où les composés mis en jeu possèdent des électrons célibataires, leur conférant ainsi des propriétés magnétiques. La nature des interactions s'instaurant entre ces électrons gouverne directement les propriétés magnétiques des matériaux finaux. Il est donc crucial de choisir les centres magnétiques de façon adéquate, ainsi que les ligands servant à les assembler : il s'agit d'ingénierie moléculaire. A cet égard, les complexes issus des ions de métaux de transition ou de lanthanides, coordonnés à des ligands organiques, constituent des « briques moléculaires » de premier choix dans le but de synthétiser des édifices moléculaires magnétiques.

### I.1.2. Susceptibilité magnétique

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique homogène  $\vec{H}$ , il acquiert une aimantation  $\vec{M}$ . Dépendant du champ magnétique et de la température. L'aimantation est reliée au champ magnétique par la relation suivante qui définit la susceptibilité magnétique <sup>[1]</sup> :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad \text{Eq1}$$

Où  $\chi$  la susceptibilité magnétique est de manière générale un tenseur d'ordre 2,  $\vec{H}$  et  $\vec{M}$  étant des vecteurs.

Si le champ est assez faible, alors  $\chi$  devient indépendant de H et peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\bar{m}}{H} N_A \quad \text{Eq2}$$

Où  $\bar{m}$  est le moment magnétique moyen par molécule et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Nous utiliserons la susceptibilité molaire définie par :  $\chi_m$

$$\chi_m = \frac{M}{m} \chi \quad \text{Eq3}$$

Où  $m$  et  $M$  sont respectivement la masse et la masse molaire de l'échantillon.

En pratique, il est préférable de travailler avec le produit de la susceptibilité molaire par la température  $\chi_m T$ . En effet, lorsque ce produit est représenté en fonction de la température, il permet d'avoir une évaluation qualitative des interactions présentes au sein d'un composé polynucléaire. Lorsque  $\chi_m T$  est constant, il n'y a pas d'interaction au sein du composé. Lorsque  $\chi_m T$  augmente au refroidissement, des interactions ferromagnétiques sont présentes au sein du composé, tandis qu'une diminution de  $\chi_m T$  au refroidissement indique des interactions antiferromagnétiques. Ces types d'interactions seront discutés plus loin dans ce chapitre.

Bien que le système légal d'unités soit le système SI<sup>[2]</sup>, le système utilisé dans le domaine du magnétisme est le système cgs-emu dans lequel le champ magnétique  $\vec{H}$  est exprimé en Oersted (Oe) et le champ d'induction magnétique  $\vec{B}$  en Gauss (G). Dans le vide, ces deux valeurs sont liées par l'équation :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad \text{Eq4}$$

Dans le système cgs-emu, la perméabilité  $\mu_0$  vaut 1 et  $H$  peut donc aussi s'exprimer en Oersted, en Tesla ou en Gauss. L'unité cgs-emu de la susceptibilité magnétique molaire  $\chi_0$  est le  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  et celle de l'aimantation est le  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{G}^{-1}$ .  $M$  et  $H$  sont indiqués en  $\text{J/T/mol}$  ( $\text{Am}^2/\text{mol}$ ) et  $\text{A m}^{-1}$  respectivement et  $\chi$  sans unité dans le système SI.

La susceptibilité magnétique molaire  $\chi_m$  résulte toutefois de deux phénomènes bien distincts, issus de la parité des électrons. Les électrons appariés contribuent à la susceptibilité diamagnétique tandis que les électrons célibataires contribuent à la susceptibilité paramagnétique.

$$\chi_m = \chi_m^{\text{dia}} + \chi_m^{\text{para}} \quad \text{Eq5}$$

Où  $\chi_m^{\text{dia}}$  est la susceptibilité diamagnétique molaire, et  $\chi_m^{\text{para}}$  est la susceptibilité paramagnétique molaire.

### I.1.2.1. Susceptibilité diamagnétique

Les composés n'ayant que de couches électroniques complètes (c'est-à-dire où tous les électrons sont appariés), n'ont ni moment de spin total ( $S = 0$ ), ni moment orbital total ( $L = 0$ ). La seule

action d'un champ magnétique sur ces composés est de déformer le cortège électronique. Ceci induit un petit champ magnétique qui va s'opposer au champ magnétique externe. Ces composés sont donc repoussés par le champ magnétique, et ils sont qualifiés de « diamagnétiques ». La contribution des noyaux atomiques, chargés positivement, est aussi diamagnétique. Ces composés acquièrent donc une très faible aimantation  $M$  s'opposant au champ magnétique  $H$  dans lequel ils sont soumis.

La susceptibilité diamagnétique  $\chi^{dia}$ , qui est négative et indépendante de la température, est la conséquence de l'interaction du mouvement orbitaire des électrons avec le champ magnétique. C'est donc une propriété générale de la matière.<sup>[3]</sup> De ce fait, une composante diamagnétique est présente dans tout composé. Il est possible d'estimer des valeurs suffisamment précises de  $\chi^{dia}$  pour chaque composé, grâce à des tables établies par Pascal<sup>[4,5]</sup> à partir de mesures faites sur un très grand nombre de familles de composés.

### I.1.2.2. Susceptibilité paramagnétique

Pour les composés possédant un moment magnétique, il existe une contribution positive dépendante de la température (généralement inversement proportionnelle à la température) ; c'est le paramagnétisme. Plaçons un échantillon composé d'un ensemble de molécules identiques portant chacune un moment magnétique  $\mu$  libre isotrope, dans un champ magnétique. Tous ces moments vont s'aligner selon le sens du champ, ce phénomène sera limité par l'agitation thermique qui aura pour effet de les redistribuer uniformément. Dans le cas d'un champ faible  $H$ , Langevin a démontré la relation suivante quand le moment magnétique moyen par molécule  $\bar{m}$  est plus petit que  $\mu$ <sup>[6]</sup>.

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3k_B T} \quad \text{Eq6}$$

$k_B$  étant la constante de Boltzmann. En combinant cette équation avec l'équation Eq2, nous pouvons en déduire la loi de Curie :

$$\chi = \frac{\mu^2 N_A}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{Eq7}$$

La susceptibilité magnétique molaire est donc inversement proportionnelle à la température. Les systèmes paramagnétiques qui répondent à la loi de Curie se reconnaissent facilement en représentant le produit  $\chi T$  en fonction de  $T$  qui doit être constant. Ces composés sont constitués de sites paramagnétiques isolés (sans interaction) possédant un spin  $S$  avec un facteur de Landé  $g$ , tel que :

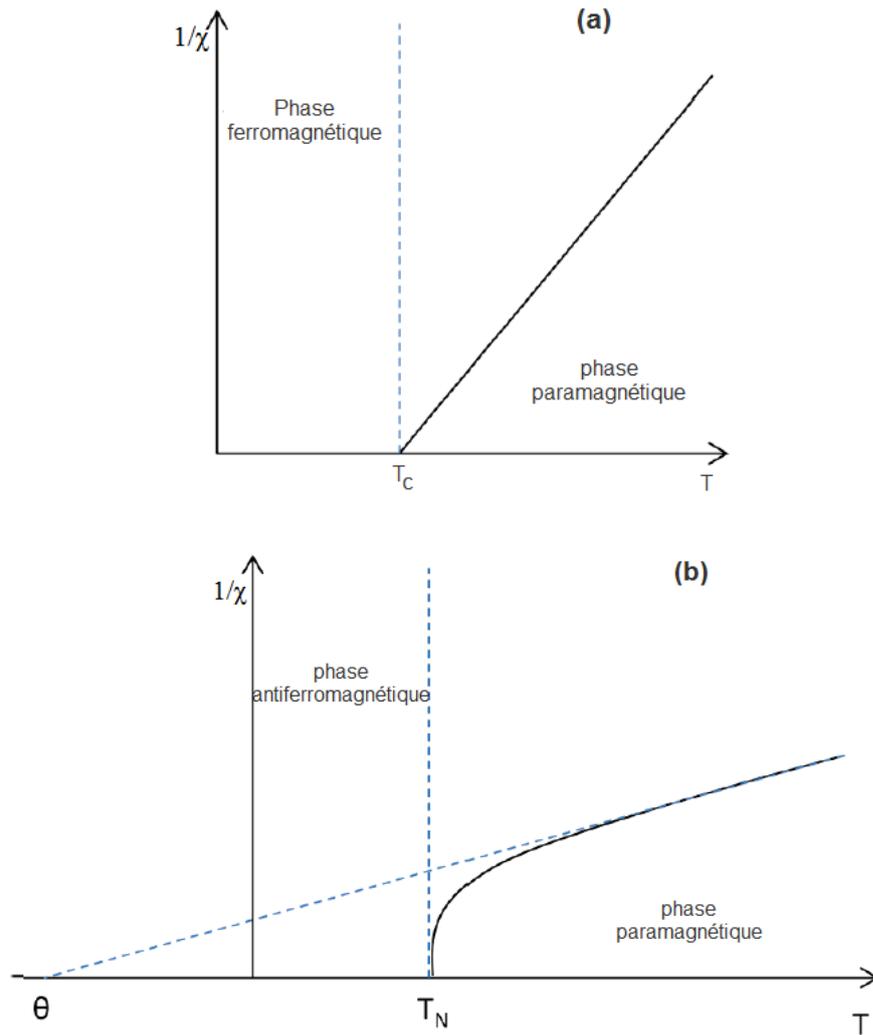
$$C = \frac{N_A S(S+1) g^2 \mu_B^2}{3k_B T} \quad \text{Eq8}$$

Où  $C$  est la constante de Curie intrinsèque au matériau considéré,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Si dans le système cristallin, des faibles interactions sont présentes entre spins voisins alors on peut considérer ces interactions comme une perturbation dans l'équation **Eq6**. Ainsi, la dépendance de cette interaction peut être décrite en remplaçant le paramètre  $T$  par le terme  $(T - \theta)$  dans la relation **Eq7** donnant ainsi la loi de **Curie-Weiss** :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Eq9}$$

Où  $\theta$  est la constante de *Weiss* dont l'unité est le Kelvin.



**Figure I.1 :** (a) Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau ferromagnétique  
 (b) Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans un matériau antiferromagnétique

En représentant graphiquement l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, une droite doit être obtenue pour un composé obéissant à la loi de Curie-Weiss. La pente de la droite permet de déterminer  $C$ , à partir de laquelle  $g$  peut être obtenu. L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses donne le signe et la valeur de la constante  $\theta$ . Lorsque  $\theta$  est positif, les interactions entre spins sont ferromagnétiques (F), et si  $\theta$  est négatif, les interactions entre spins sont antiferromagnétiques (AF) entre spins (Figure I.1a et I.1b). Quand ces interactions magnétiques deviennent assez fortes devant le domaine de températures exploré, des ordres magnétiques à longues distances apparaissent avec des comportements<sup>[7]</sup>:

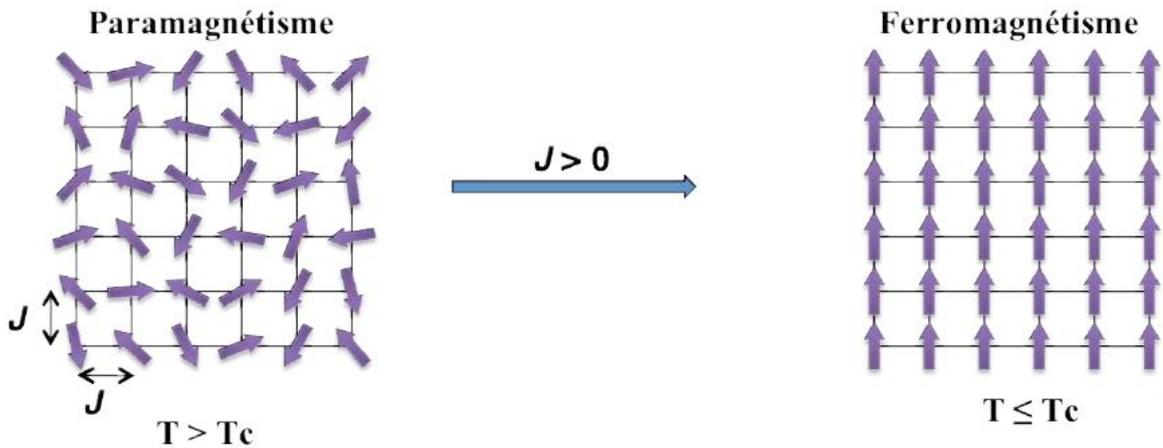
- ferromagnétique.
- antiferromagnétique.
- ferrimagnétique.
- antiferromagnétique canté, aussi appelé ferromagnétique faible <sup>[8]</sup>.

### I.1.2.3. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme implique l'alignement parallèle des moments magnétiques de spins entre eux, les corps ferromagnétiques se comportent comme des systèmes paramagnétiques au-dessus de la température d'ordre  $T_c$  aussi appelée température de transition ou de Curie. Cette température peut être calculée suivant la formule :

$$T_c = \frac{2|zJ|S(S+1)}{3k_B} \quad \text{Eq10}$$

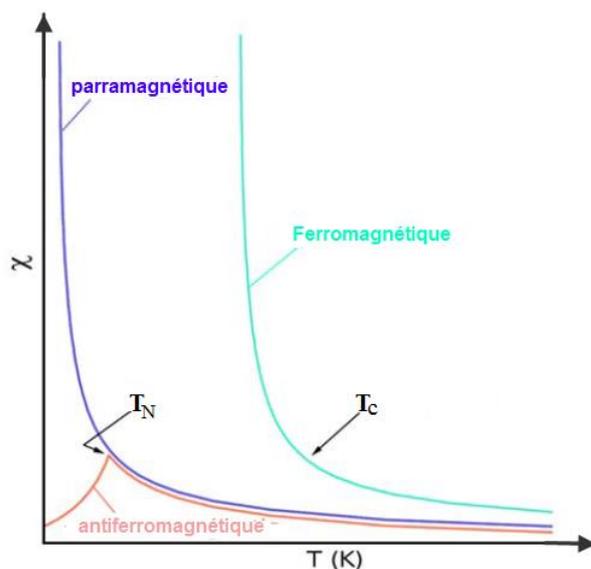
Où  $J$  est la valeur de l'interaction entre moments magnétiques de spin



**Figure I.2 :** Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'un passage de l'état paramagnétique à un état ferromagnétique.

Dans un composé ferromagnétique en dessous de  $T_c$ , les moments magnétiques s'alignent parallèlement entre eux (Figure I.2). Un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques implique que l'interaction  $J$  est positive avec l'Hamiltonien suivant :

$$H = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Eq11}$$



**Figure I.3 :** Représentation de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un composé, ferromagnétique, antiferromagnétique et paramagnétique.

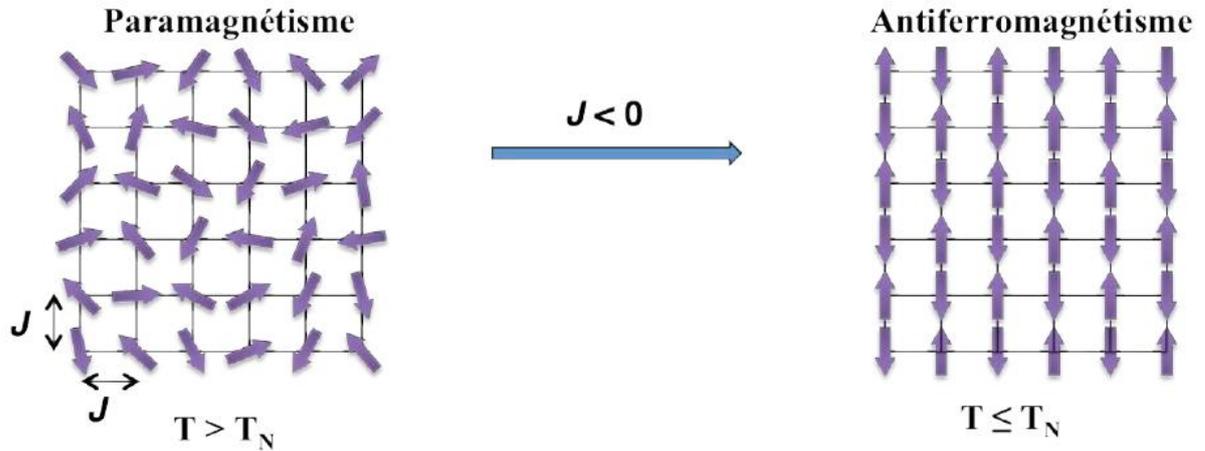
#### I.1.2.4. Antiferromagnétisme

Cependant, les composés ne présentent pas tous des interactions ferromagnétiques. Ces interactions étant guidées par de nombreux paramètres, telles que la nature des centres métalliques, la sphère de coordination du centre métallique, la nature des ligands, etc. elles ne garantissent pas l'alignement parallèles des spins.

Lorsqu'un composé présente des interactions antiferromagnétiques, les moments de spins de ce composé s'alignent de manière antiparallèle (figure I.4), en dessous d'une certaine température dite température de Néel, noté  $T_N$  (analogue à la température de Curie  $T_c$  pour les matériaux ferromagnétique) le cas où tous les moments de spins sont égaux, le moment de spin total du matériau sera nul, faisant ainsi disparaître toute propriété magnétique au sein du composé en dessous de  $T_N$ .

$T_N$  se calcule comme  $T_c$  à l'aide de l'Eq10, où la valeur de  $J$  est négative. Au-dessus de  $T_N$ , le composé suit une loi de Curie-Weiss, où  $\theta$  est également négatif. Les interactions antiferromagnétiques, peu intéressantes d'un point de vue magnétique, sont majoritaires dans la nature, et la plupart des composés synthétisés en magnétisme moléculaire présentent ce type

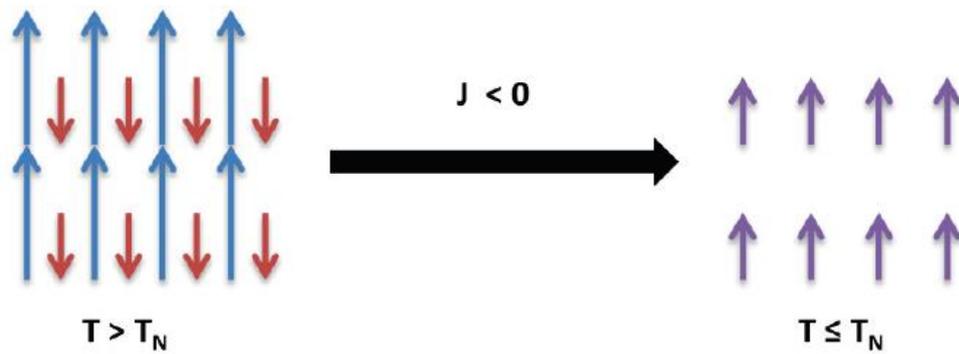
d'interactions. Il existe toutefois un moyen de « contourner » ce problème en combinant des composés dont les moments magnétiques de spin ne sont pas égaux. On parlera alors de ferrimagnétisme.



**Figure I.4:** Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'un passage de l'état paramagnétique à un état antiferromagnétique.

### I.1.2.5. Ferrimagnétisme

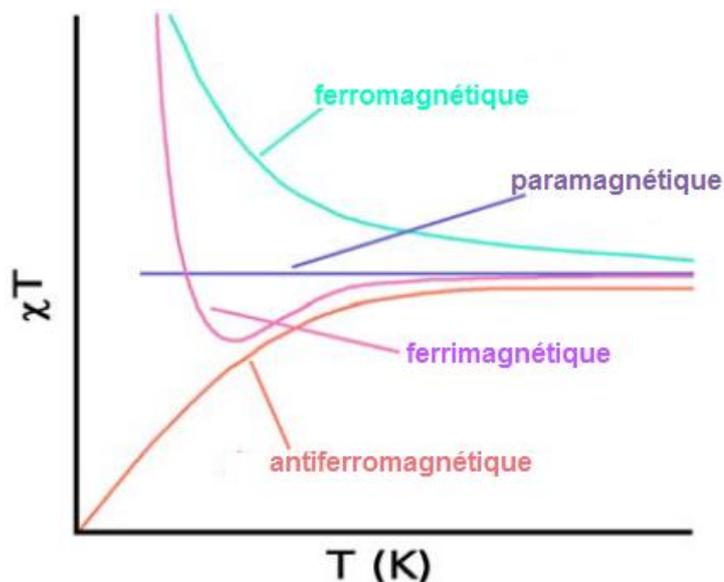
Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétisme. Le phénomène d'interaction est le même, à savoir que les spins vont s'orienter antiparallèlement au sein du matériau. Mais dans le cas du ferrimagnétisme, les moments magnétiques de spin ne se compensent pas. La résultante des deux moments de spin antiparallèles n'est pas nulle (Figure I.5). Toutes les résultantes étant alignées parallèlement, une aimantation spontanée apparaît en dessous de la température de Néel, et perdure en l'absence de champ magnétique externe. L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique sera la même que sur la Figure 1b. Ce type d'interaction est très rencontré dans la recherche actuelle, notamment dans la synthèse d'aimants à base moléculaire par l'approche métal-radical.



**Figure 1.5** : Représentation schématique de l'orientation des moments de spin lors d'un passage de l'état paramagnétique à un état ferrimagnétique.

Un exemple bien connu d'un composé ferrimagnétique est la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), qui était classée comme étant un composé ferromagnétique avant que L. Néel découvre le phénomène du ferrimagnétique<sup>[9]</sup>.

Cependant, il existe d'autres possibilités d'alignement des moments magnétiques de spins entre eux, par exemple, spin frustration<sup>[10]</sup>, spin canting<sup>[11]</sup>, spin hélicoïdal<sup>[12]</sup> et le spin canting aussi appelé ferromagnétique faible<sup>[13]</sup>.



**Figure 1.6** : Représentation de la variation du produit susceptibilité magnétique  $\chi_m T$  en fonction de la température  $T$  pour un composé, ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique et paramagnétique.

### I.1.3. Interactions magnétique

Les mécanismes les plus utilisés pour décrire les interactions magnétiques sont de l'ordre de trois : l'échange direct, le superéchange et le double échange

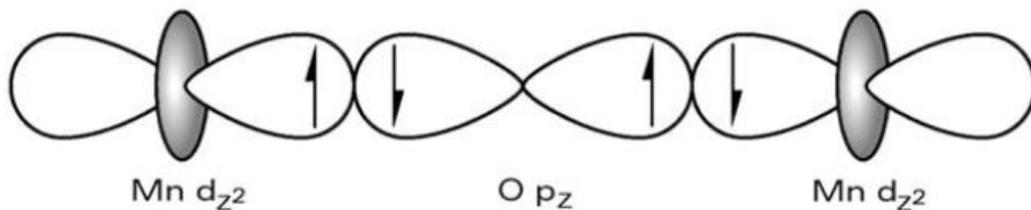
#### I.1.3.1. Interaction d'échange

L'interaction d'échange entre atomes voisins et la compétition de celle-ci avec l'agitation thermique sont à l'origine des différentes propriétés magnétiques présentées dans le paragraphe précédent. L'interaction d'échange est d'origine électrostatique et provient de l'interaction coulombienne entre les électrons situés sur des atomes voisins.

Cette interaction est directe. Or, dans des matériaux comme les oxydes, les halogénures et les sulfures, les ions magnétiques sont éloignés les uns des autres, et souvent séparés par des ions diamagnétiques. L'échange direct est alors extrêmement petit et le couplage magnétique est indirect : l'interaction entre les ions magnétiques se fait par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. Plusieurs mécanismes d'interaction indirecte existent

#### I.1.3.2. Interaction de superéchange

Elle existe dans les composés magnétiques isolants dans lesquels les ions magnétiques sont séparés par des ions non magnétiques. Considérons le cas d'oxydes magnétiques, dans lesquels les deux ions magnétiques sont séparés par un atome non magnétique, par exemple l'oxygène. Les ions magnétiques sont situés à une distance telle que les fonctions d'onde des électrons d des atomes ne se recouvrent pas. Dans ce cas, l'interaction d'échange a lieu via l'orbitale 2p de l'oxygène (Figure I.7)



**Figure I.7:** Interaction de superéchange entre deux orbitales d des ions Mn(II) via l'orbitale p de l'oxygène.

Les deux ions magnétiques Mn1 et Mn2 perturbent les orbitales de l'oxygène (O) : le couplage entre les ions provient de la déformation des orbitales p de l'oxygène. L'énergie liée à la délocalisation des électrons p sur les ions Mn1 et Mn2 dépend fortement de l'orientation respective des spins des électrons d. Deux configurations sont possibles : si les spins de M1 et M2 sont parallèles, seul l'électron p de l'ion O qui a un spin opposé peut se délocaliser. Par contre, si les spins de M1 et M2 sont opposés (Figure I.7), les deux électrons p de l'oxygène peuvent se délocaliser l'un sur M1 et l'autre sur M2. Cette configuration nécessite un minimum d'énergie et on aura gagné de l'énergie en écartant les orbitales de l'oxygène de spins opposés. Pour cela, l'interaction de superéchange est négative. La valeur du superéchange dépend de l'angle entre les ions. Elle est d'autant plus grande que celui-ci est proche d'un angle plat.

### I.1.3.3. Double échange

Le mécanisme de double échange est basé sur l'interaction indirecte entre les ions magnétiques de même nature chimique avec des valences différentes. Elle s'explique par un transfert électronique entre les ions magnétiques via l'orbitale de l'ion diamagnétique. Ce transfert se fait à spin constant, tous les ions ayant des spins parallèles. Cette interaction de double échange est alors ferromagnétique<sup>[14]</sup>. On trouve cette interaction dans des oxydes de valence mixte tels que les manganites  $[\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+x}\text{O}^3]$ <sup>[15]</sup>.

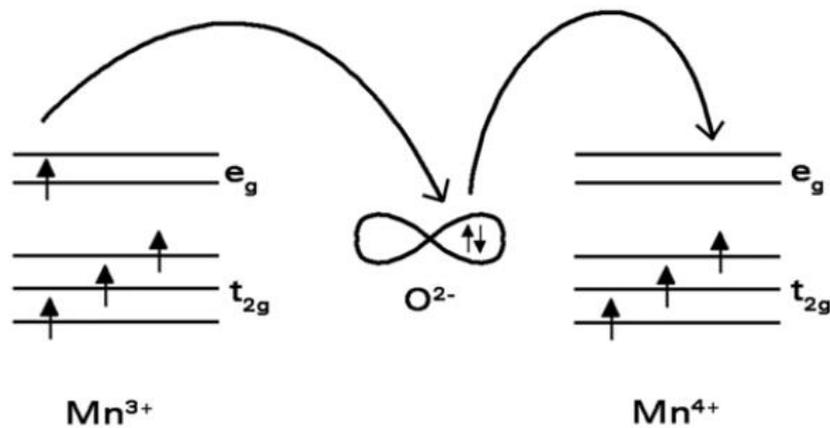


Figure I.8 : Double échange dans électrons d dans l'ion Mn(III) et M(IV).

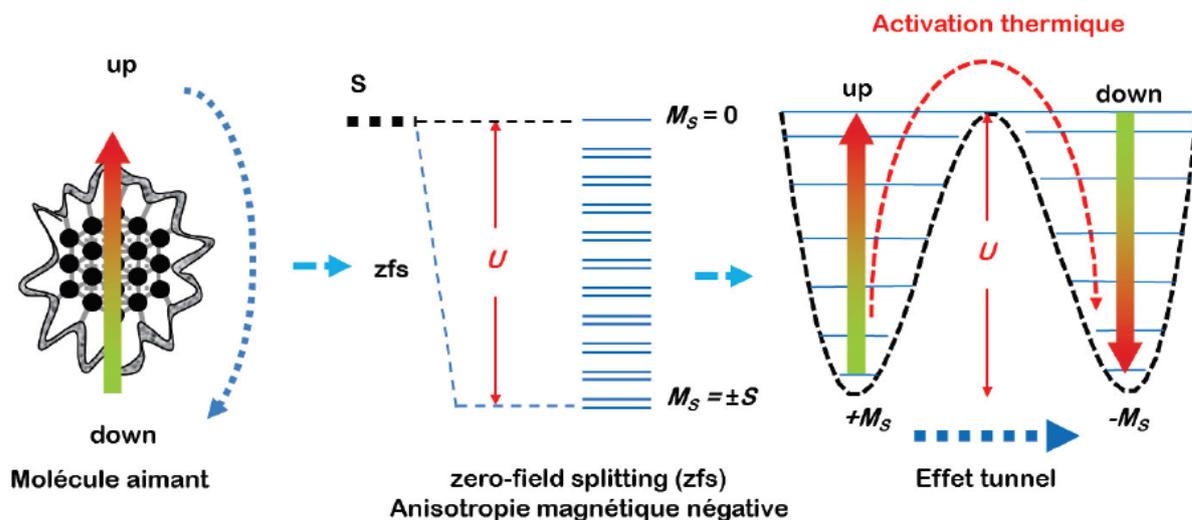
Pour résumer, l'interaction magnétique peut avoir lieu de trois manières différentes dans ces composés hybrides à base de carboxylate et de métal.

- Superéchange, entre cations via les atomes d'oxygène des fonctions carboxylate pour des distances M-M de l'ordre de 3,0-4,0 Å. Cette interaction a donc lieu dans les motifs polyédriques modélisant la dimensionnalité de la structure des composés.
- Echange direct, par l'intermédiaire des liaisons covalentes simples C-O et C-C quand les distances entre les centres magnétiques sont courtes, ou par le biais des électrons  $\pi$  des liaisons doubles C = C ou conjuguées, quand les distances dépassent deviennent plus importantes.
- Double échange, pour des métaux de même nature chimique et de valences différentes.

Il peut, bien sûr, y avoir compétition entre ces différents modes de transmission de l'interaction magnétique.

#### I.1.4. Molécules aimants

Les molécules contenant des centres magnétiques, généralement des ions métalliques, qui interagissent sont l'objet d'une intense activité de recherche fondamentale qui vise les applications potentielles en particulier dans le domaine du traitement de l'information. Les molécules-aimants (en anglais : Single-MoleculeMagnet - SMM), dont l'archétype est un complexe polymétallique de manganèse avec l'acétate de formule  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (dit "Mn<sub>12</sub>")<sup>[16,17]</sup>, possèdent la propriété remarquable de se comporter individuellement comme des aimants en dessous d'une certaine température dite de blocage<sup>[18]</sup>. A la différence des aimants classiques ce n'est pas une propriété collective de l'état solide mais la propriété de la molécule unique. L'existence d'une aimantation spontanée au niveau d'une molécule de spin S ne peut exister que s'il y a une levée de dégénérescence à champ nul (ZFS) (zero-fieldsplitting) qui sépare les états de spin  $\pm m_S$ <sup>[19]</sup>. D'un point de vue énergétique le système peut être vu comme une barrière énergétique (U) séparant les états spin-up ( $+m_S$ ) et spin-down ( $-m_S$ ). L'aimantation spontanée est alors due à la relaxation extrêmement lente de leur aimantation « up and down »:



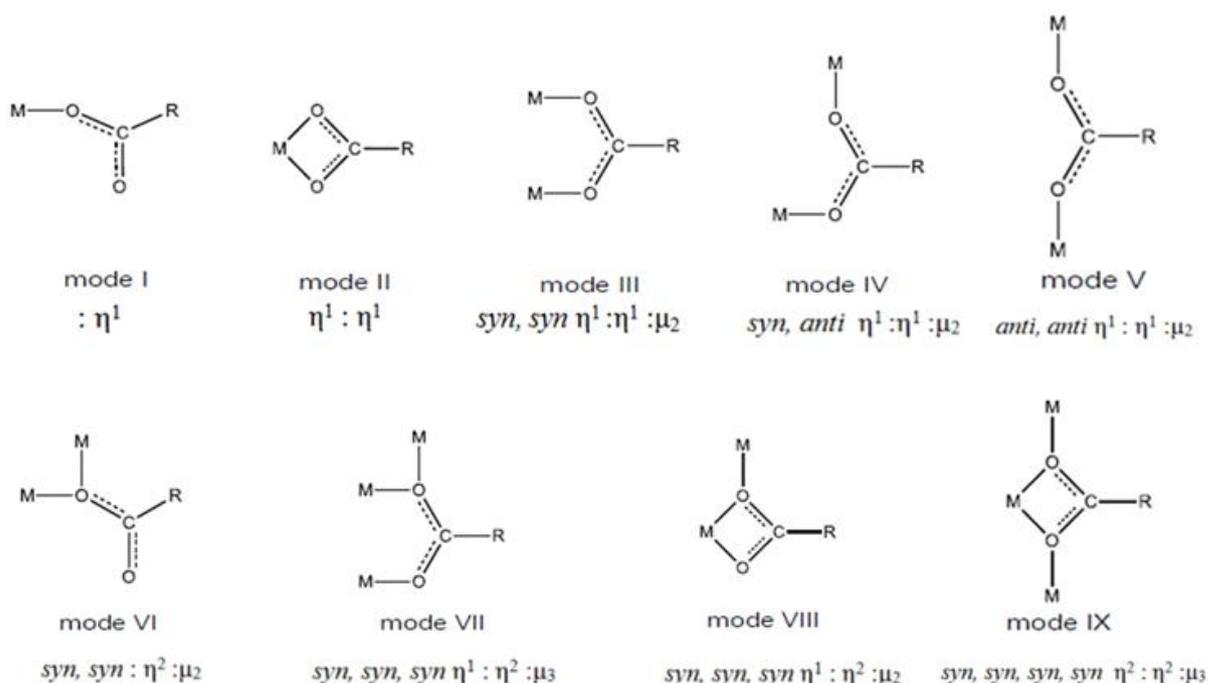
**Figure I.9** : Représentation schématique montrant la levée de dégénérescence en champ nul et la description sous la forme de deux puits de potentiel.

Par ailleurs, le mécanisme de retournement de l'aimantation par activation thermique (phénomène classique) peut-être concurrencé, voir court-circuité, par l'effet tunnel (phénomène quantique) souvent observé sur ce type de molécules<sup>[20]</sup>. Les deux phénomènes ouvrent la voie à des applications différentes utilisant des molécules uniques; stockage d'information pour le premier ; calcul quantique pour le second. On pourra donc selon l'application recherchée favoriser l'un ou l'autre phénomène. Deux des défis cruciaux à relever pour permettre l'utilisation de ces molécules dans un futur "ordinateur quantique" restent l'organisation et l'adressage des molécules. En comparaison avec des aimants classiques où l'ordre magnétique vient d'effets coopératifs entre les moments de spin électroniques de millions d'atomes individuels à l'état solide dans le matériau, le comportement d'aimant de la molécule-aimant individuelle est dû à quelques atomes uniquement. Les dispositifs magnétiques formés de tels complexes où chaque bit d'information serait réduit à une molécule permettraient d'augmenter le volume de stockage de l'information de façon drastique. Par ailleurs la possibilité d'utiliser, au lieu des états 0 et 1, les différents états de spin dans des calculs quantiques permet d'envisager des puissances et rapidités de calcul considérables. En plus de leur petite taille, les molécules-aimants présentent de nombreux autres avantages par rapport aux aimants classiques. Ainsi, elles sont généralement solubles dans des solvants organiques alors que les particules magnétiques classiques comme les oxydes métalliques ne le sont pas.

## I.2. Introduction aux composés Thiophéniques

Les ligands carboxylates occupent une place majeure dans la chimie de coordination. Parmi ces molécules celles à base d'un ou plusieurs cycles thiophéniques, ces ligands ont suscité un engouement particulier pour deux raisons principales.

La première raison est géométrique et structurale. La disponibilité et la variété des structures ouvrent pour les ligands à base d'acides thiophène carboxylates de grandes possibilités dans la synthèse de composés polyfonctionnels, ce sont des ligands de choix pouvant conduire à des arrangements d'une grande variété<sup>[21,22]</sup>, ces ions ont la capacité de lier plusieurs centres métalliques. Le groupe carboxylate peut présenter une grande variété de mode de coordination avec les métaux ; il peut être monodente, bidente .... Une illustration de ces modes de coordination est donnée sur la figure ci-dessous (figure I.10).



**Figure I.10 :** Les différents modes de coordination de la fonction carboxylate.

Bien qu'éloignée de l'étude développée ici, il est bon de mentionner une seconde raison à la large diffusion des composés Thiophéniques. L'aromaticité des mono-, oligo- et polythiophènes leur confère des propriétés électroniques particulières dont nous pouvons citer deux conséquences importantes. Premièrement, ces molécules ont des propriétés optiques

remarquables liées à leur capacité à absorber des photons à différentes énergies selon le nombre de cycle thiophène conjugués et selon leur fonctionnalisation chimique. Cette première propriété a notamment été utilisée dans différents types de complexes de coordinations au sens large (polymères<sup>[23]</sup>, complexes<sup>[24-26]</sup>, solides hybrides<sup>[27,28]</sup>) afin d'améliorer le rendement quantique de fluorescence de cations de métaux de transition et d'éléments 4f grâce à la capacité des composés Thiophéniques à transférer efficacement l'énergie de leurs états excités  $\pi$ ,  $\pi^*$  à ces cations. Deuxièmement, les oligomères et polymères à base de cycles Thiophéniques ont la capacité de conduire des courants électroniques lorsqu'ils sont oxydés et stabilisent un radical cation platonique. Ils sont ainsi devenus des constituants majeurs dans les domaines de l'électronique organique et de l'électronique moléculaire. Une démarche récente visant à utiliser des oligo thiophènes monocarboxylates et dicarboxylates comme connecteur entre des molécules aimants (Single Molecule Magnets) a été menée de manière à combiner des propriétés magnétiques et conductrices<sup>[29]</sup>.

Avec la découverte de la première molécule-aimant en 1991 les magnétochimistes ont tiré pleinement avantage des propriétés spécifiques associées aux composés moléculaires. Les complexes à base d'acide thiophène carboxylates n'y font pas exception. En 2003 Kuroda-Sowa et ses collaborateurs<sup>[30]</sup>, ont publié pour la première fois un complexe à base de ligand acide 2-thiophène carboxylique et  $Mn_{12}$  de formule  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4]$  se comporte comme une molécule aimant (figure I.11).

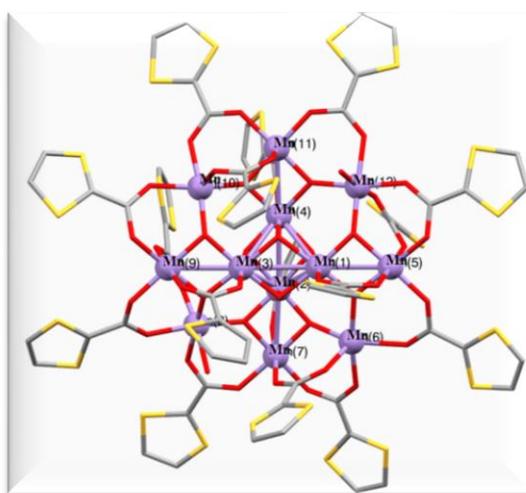


Figure I.11 : Représentation du complexe  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4]$ .

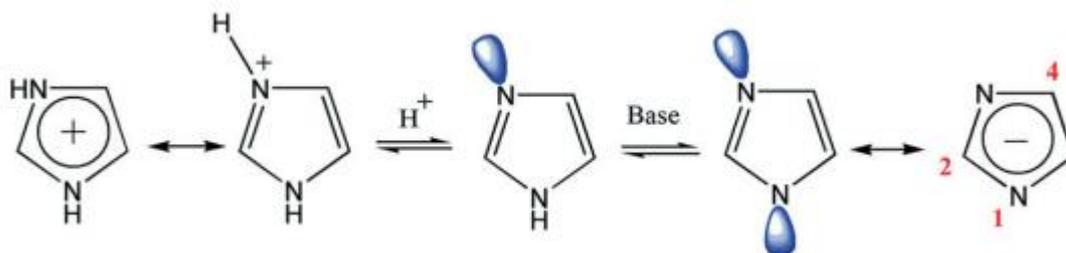
Nous pouvant aussi citer les travaux menés par P. Rabu concernant le greffage covalent de molécules thiophéniques monocarboxylates<sup>[31]</sup> et dicarboxylates<sup>[32]</sup> entre des feuillets d'hydroxyde de métaux de transition préformes (échange anionique). Ces mêmes auteurs sont également à l'origine de deux solides hybrides basés sur le ligand acide 2,5-thiophène dicarboxylique,  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]$  et  $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ <sup>[33]</sup> dont la structure a été résolu ab-initio par diffraction des rayons X synchrotron sur poudre.

Plusieurs complexes de cuivre, zinc, cobalt et manganèse sont signalés dans la littérature, ces complexes sont obtenus suivant une approche très employée pour la synthèse des composés de coordination, elle combine l'utilisation de ligands thiophène carboxylates et des co-ligands N-donneurs<sup>[34,35]</sup>.

### I.3. Choix des co-ligands

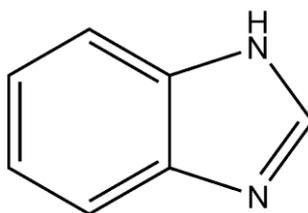
Pour mieux utiliser les ligands thiophène carboxylates et atteindre l'objectif d'obtenir des matériaux moléculaires se caractérisant par des propriétés magnétiques plus intéressantes, nous avons envisagé l'utilisation de co-ligands neutres, de type imidazole et ces dérivés<sup>[36]</sup>.

Le motif imidazole est défini comme un composé aromatique hétérocyclique, étant formé de trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions 1 et 3 (schéma1). Ses propriétés physico-chimiques particulières en font un composé chimique de prédilection pour plusieurs utilisations. Tout d'abord, il est largement utilisé en chimie organométallique et en chimie de coordination, en tant que précurseur de différents ligands. Dans sa forme déprotonée, l'imidazole peut former une liaison de coordination avec un ion métallique. À ce jour, les études ont démontré que les composés de type imidazole peuvent se coordonner à une panoplie d'éléments incluant des métaux alcalins, métaux de transition, éléments des blocs s et p, actinides et lanthanides<sup>[37-39]</sup>. Une deuxième forme protonée qui servira comme groupement donneur de liaisons hydrogène<sup>[40-42]</sup>. L'imidazole peut aussi établir une liaison métal-carbone par le biais de son atome de carbone, un grand nombre de complexes contenant cette liaison a été synthétisé<sup>[43]</sup>.



*Schéma I.1* : Schéma montrant la protonation et déprotonation de l'imidazole.

Le motif benzimidazole (figure I.12) est une extension de l'imidazole, soit la combinaison de ce dernier et d'un cycle de benzène.



*Figure I.12* : Structure du motif benzimidazole.

Ce composé est également utilisé dans la composition d'antifongiques et de ligands pour des métaux de transition. Le groupement phényle ajouté au motif imidazole permet un meilleur empilement des molécules par interactions  $\pi$ .

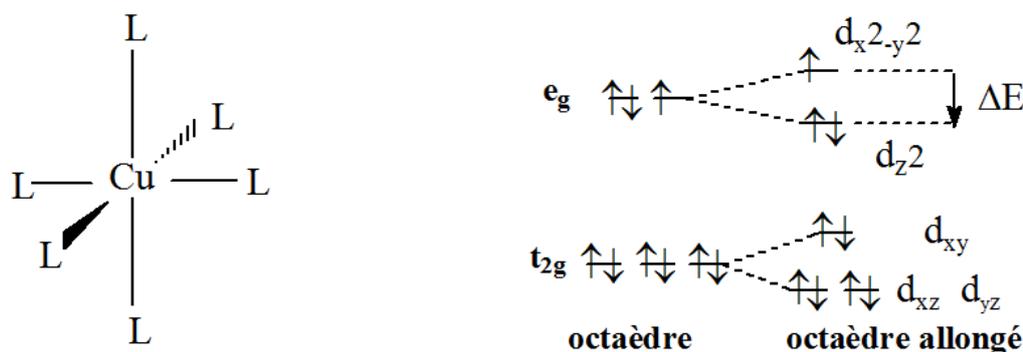
#### I.4. Introduction à la chimie du cuivre

Parmi les métaux de la première série de transition, le cuivre est un élément essentiel pour la plupart des formes de vie. Il existe dans les plantes et les animaux et joue un rôle important dans le métabolisme humain <sup>[44,45]</sup>. Il constitue notamment le cofacteur des enzymes impliquées dans plusieurs processus tels que la respiration ou la suppression des espèces réactives de l'oxygène <sup>[46]</sup>.

Le cuivre ( $Z=29$ ) est un élément de transition appartient au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. Il fait partie de la première série des métaux de transition. Ses composés sont caractérisés par la présence de niveaux électroniques 3d incomplets. Ce métal a quatre états d'oxydation : Cu(0), Cu(I), Cu(II) et Cu(III) (plus rare)<sup>[47]</sup>. En solution, le cuivre se trouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2.

Le Cu(II) est paramagnétique il a une configuration électronique ( $d^9$ ,  $S=1/2$ ), à l'état coordonné il adopte généralement une géométrie carrée-plane. Cependant, on découvre de plus en plus des complexes de Cu(II) ayant une coordinence cinq. Cette dernière correspond plus à une pyramide à base carrée. Le Cu(II) forme aussi des complexes octaédrique et tétraédrique.

Cependant, il a été démontré théoriquement que la géométrie octaédrique n'est pas la plus stable pour le Cu(II) et que la distorsion de cet octaèdre conduit à un gain énergétique considérable. cette distorsion se traduit par une levée de dégénérescence, c'est l'effet Jahn-teller : le Cu(II) a neuf électrons dans sa sous-couche d et la configuration électronique du complexe qu'il forme est  $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ . Si l'octaèdre est régulier les orbitales  $e_g$  sont dégénérées (schéma 2), pour stabiliser le complexe l'octaèdre va se déformer avec une levée de dégénérescence entrainant ainsi la formation d'une configuration plus stable. On observe, de ce fait, un allongement des liaisons Cu-L et le gain énergétique  $\Delta E$  est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique)<sup>[48]</sup>. la stabilité relative de cuivre(II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant<sup>[49,50]</sup>.



**Schéma I.2** : Levée de dégénérescence des orbitales d lors de la déformation tétragonale d'élongation suivant z dans un complexe de Cu<sup>II</sup> de configuration électronique ( $d^9$ )<sup>[51]</sup>

## I.5. Introduction à la chimie du manganèse

La masse de manganèse présente dans l'écorce terrestre est de 0,1%. Il est le 12<sup>ème</sup> élément le plus abondant et le 4<sup>ème</sup> le plus utilisé (après le fer, l'aluminium et le cuivre). Il peut être obtenu sous onze degrés d'oxydation différents, allant de -III ( $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{3-}$ ) à +VII ( $\text{MnO}_4^-$ ) et est couramment utilisé dans ces degrés d'oxydation II, III et IV pour obtenir des agrégats polymétalliques magnétiques à haut spin se comportant comme des aimants monomoléculaires (molécules – aimants)<sup>[52-54]</sup>.

Le Mn(II) est paramagnétique il a une configuration électronique ( $d^5$ ,  $S=5/2$ ): Le manganèse peut adopter de nombreuses géométries dans ce degré d'oxydation, en fonction du nombre de ses ligands (de 2 à 8)<sup>[55]</sup>, la plus fréquente étant l'octaèdre. Les règles de Pauli sont satisfaites lorsque le Mn(II) est haut spin: 5 électrons de valence peuplent la couche 1d à moitié. Cette configuration électronique se traduit par les caractéristiques spectroscopiques suivantes: absence de transition d-d et faible intensité des transferts de charge de type métal-ligand (MLCT) ou ligand-métal (LMCT) en UV-Visible.

## I.6. Les interactions moléculaires

La détermination d'une structure à l'état cristallin par diffraction des rayons X donne accès non seulement à une conformation moléculaire mais également aux interactions que cette molécule forme au sein du cristal. Une étude détaillée de celles-ci est souvent utile, car elle permet de pointer des interactions qui pourront se reproduire dans un autre environnement.

Cette partie est consacrée à une description rapide des différentes interactions intermoléculaires que l'on peut retrouver dans un milieu cristallin. Notons que la classification présentée ici n'est pas absolue et que les interactions entre molécules résultent souvent d'une combinaison de différentes contributions.

### I.6.1. Les interactions électrostatiques

Sont des forces d'attraction relativement fortes à longue distance entre deux charges opposées. On retrouve ainsi les interactions ioniques entre deux charges nettes, les interactions entre une charge et un dipôle, et les interactions entre dipôles (ou multipôles). Le pont hydrogène<sup>[56]</sup> est

une interaction électrostatique directionnelle entre un donneur D et un accepteur A de proton, le proton portant une charge partielle positive et l'accepteur une charge partielle négative.

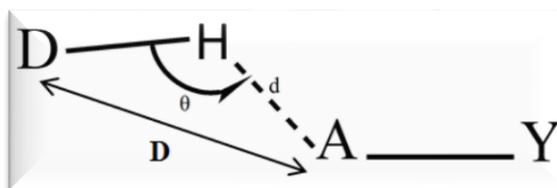


Figure I.13 : Paramètres géométriques d'un pont H.

Les ponts H sont généralement caractérisés par trois paramètres géométriques : D, d et  $\theta$  représentant respectivement la distance entre le donneur et l'accepteur, la distance entre le proton et l'accepteur et l'angle formé par les trois partenaires (figure I.13). En fonction de ces critères et de la nature chimique des partenaires, on peut évaluer la valeur énergétique et donc la force de cette interaction<sup>[57]</sup> (Tableau I.1).

Tableau I.1: Caractéristiques des ponts H suivant leur force

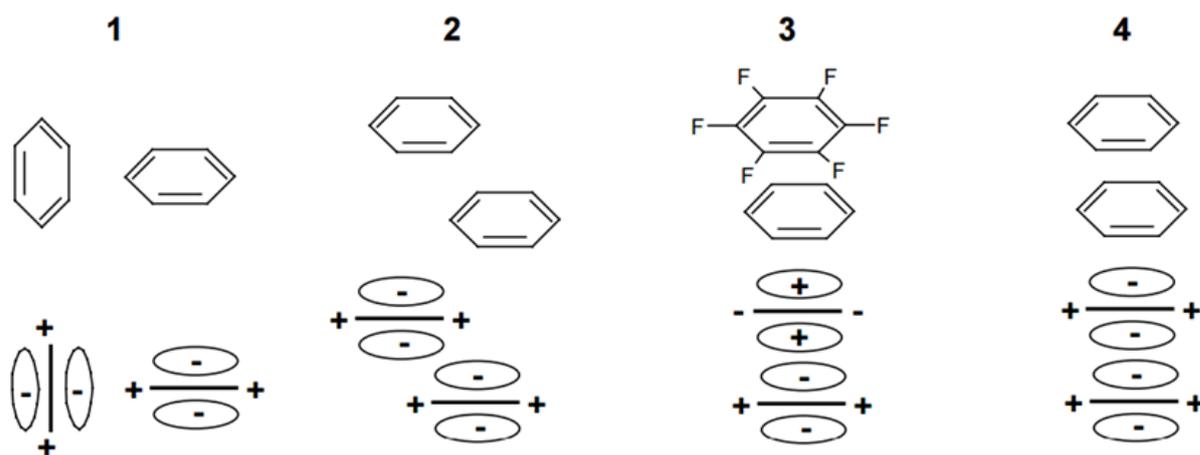
	Liaisons fortes	Liaisons moyennes	Liaisons faibles
<b>Energie de liaison</b> [-kcal/mol]	15-40	4-15	<4
<b>Nature des partenaires</b> (exemples)	P-OH...O=	OH...O=	CH...O=
<b>d (Å)</b>	~1.2-1.5	~1.5-2.2	2.2-3.2
<b>D (Å)</b>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4
<b><math>\theta</math>(°)</b>	170-180	130-180	90-150

## I.6.2. Les interactions non polaires

Regroupent les interactions hydrophobes et les interactions de van der Waals. En effet, les groupes apolaires ont tendance à se regrouper entre eux pour exclure les molécules d'eau, donnant naissance aux interactions hydrophobes qui sont essentiellement de nature entropique. Les interactions de van der Waals sont des forces d'attraction agissant à courte portée. Ces interactions faibles mais additives sont représentées par le terme attractif du potentiel de Lennard-Jones.

## I.6.3. Les interactions de type $\pi$ - $\pi$ <sup>[58-63]</sup>

Sont particulièrement importantes dans la reconnaissance moléculaire d'un édifice cristallin. Elles concernent spécialement les interactions entre cycles aromatiques dues principalement aux contributions des forces de van der Waals et des forces hydrophobes. C'est cependant la contribution électrostatique qui détermine la géométrie de l'interaction. Le système  $\pi$  est en effet caractérisé par un moment quadripolaire que l'on peut représenter, dans le cas du benzène, comme une charge positive localisée au niveau du plan du cycle aromatique et entourée de deux nuages électroniques chargés négativement. Lorsque deux quadripôles entrent en interaction, plusieurs géométries sont envisageables (Figure. 14)



**Figure I.14** : Interactions  $\pi$ - $\pi$  entre cycles aromatiques. Les configurations géométriques perpendiculaires en (1),  $\pi$ ... $\pi$  parallèle décalée en (2) et  $\pi$ ... $\pi$  parallèle en (3) sont favorables. La configuration parallèle en (4) est défavorable.

Certaines configurations géométriques favorisent les interactions électrostatiques (Figure 14, géométries 1, 2 et 3) tandis que d'autres provoquent une répulsion entre les nuages électroniques (Figure I.14, géométrie 4)<sup>[64]</sup>. Le type de configuration dépend, de plus, des substituants portés par les cycles aromatiques en interaction, comme on peut le voir lorsque l'on compare l'interaction (2) benzène/benzène et l'interaction (3) benzène/hexafluorobenzène. Dans le cas d'une interaction entre cycles benzéniques, on observe des contacts  $\pi$ - $\pi$  parallèles décalés ou perpendiculaires. Dans la géométrie  $\pi$ - $\pi$  décalée, la distance entre les plans est comprise entre 3.3 et 3.6 Å, le décalage latéral entre le centre des cycles varie entre 3 et 4 Å tandis que la distance entre ces centroïdes est optimale entre 3.5 et 4.5 Å. Dans la géométrie  $\pi$ - $\pi$  perpendiculaire, on estime que la distance la plus stable entre centroïdes vaut 5-6 Å<sup>[65]</sup>.

## I.7. Méthode de synthèse

Les méthodes de synthèse décrites dans cette partie concernent des composés de coordination. De manière générale, les paramètres qui gouvernent ces synthèses sont le pH, la température, la pression, la concentration et la durée de la synthèse. Ces méthodes de synthèses ont été employées pour le but d'obtenir des monocristaux pour des études par diffraction des rayons X sur monocristal.

La synthèse des produits a été réalisée par voie de chimie douce en solution, et par voie hydrothermal. Des paramètres de synthèse plus précis sont donnés par la suite pour chaque nouvelle phase. Ici nous décrivons les méthodes générales de synthèse utilisées pour ces travaux.

### I.7.1. Synthèse par voie de chimie douce (en solution)

Cette méthode est classique et consiste à agiter le milieu réactionnel à température ambiante ou à chaud. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est évaporé dans le but d'isoler un produit cristallisé. Souvent, le solvant est échangé pour obtenir de bonnes conditions de cristallisation.

Un tel protocole a permis d'obtenir des cristaux qui apparaissaient à la surface de la solution. Les cristaux ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

### I.7.2. Synthèse par voie hydrothermal

Cette méthode de synthèse est bien connue et souvent utilisée pour la synthèse des complexes de coordination, des cristaux microporeux ou des matériaux hybrides de type ‘MOFs’ [66].

Elle consiste à faire réagir les sels ou les hydroxydes en milieu aqueux à une température supérieure à 100°C et à une pression supérieure à la pression atmosphérique. La solution obtenue est donc placée dans une bombe hydrothermale schématisée sur la Figure I.15. Les bombes utilisées (fabrication locale) permettent de travailler jusqu’à 200°C et sous pression autogène qui atteint environ 10 atmosphères à cette température. Comparée à la méthode précédente, la méthode hydrothermale permet d’obtenir des phases mieux structurées. Les béciers en téflon utilisés ont un volume de 23 mL.

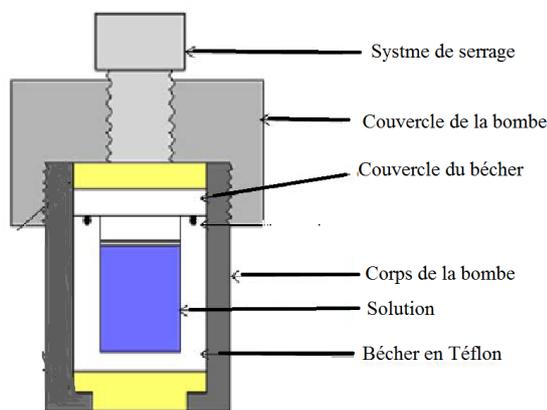


Figure I.15 : Schéma d'un autoclave utilisé lors des synthèses.

Cette méthode a été employée pour la synthèse des carboxylates des métaux de transition. Le sel métallique précisément pesé est dissous dans l'eau puis ajouté à une solution constituée d'un mélange de deux solutions, de carboxylate de sodium et du co-ligand. Le rapport molaire sel métallique/carboxylates/co-ligand est 1/1/1. Le volume total de la solution est de 15 mL. La solution est ajustée à pH neutre (entre 7-8) par ajout de NaOH (2M). La bombe est placée dans une étuve portée à la température de 180°C pendant 3 à 5 jours. Les produits sont obtenus sous forme de poudre ou de monocristaux de différentes couleurs suivant les sels de métaux utilisés. Ils sont ensuite lavés, et séchés à l'air libre.

## **I.8. Méthodes de caractérisation**

Les techniques de caractérisation et les appareils utilisés pour l'étude des propriétés structurales et physiques des produits synthétisés sont brièvement décrits ci-dessous.

### **I.8.1. Diffraction des rayons X sur monocristal**

La diffraction des rayons X reste la plus puissante des techniques de caractérisation structurale à l'heure de l'avènement des nanosciences, donc de l'étude de systèmes à des échelles de l'ordre du nanomètre, ces rayonnements subissent, en particulier, le phénomène de diffraction. L'interprétation de ce phénomène permet de déduire deux types d'informations :

- Analyse de la symétrie : caractéristique de la maille, réseau, groupe ponctuel et groupe spatial.
- L'architecture des molécules d'une part, et l'agencement des molécules entre elles d'autre part, autrement dit la détermination de l'arrangement atomique dans l'espace tridimensionnel.

L'étude de la structure cristalline fait intervenir :

- Choix du monocristal
- Etude sur un diffractomètre
- Résolution et affinement de la structure

#### **I.8.1.1. Choix du monocristal**

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Au préalable, les cristaux sont triés à l'aide d'un microscope optique est testé pour vérifier leur cristallinité et l'absence de macles, une taille suffisante nécessaire pour obtenir des bonnes intensités de diffraction et leur forme géométrique simple permet d'indexer leur faces et obtenir une bonne correction d'absorption.

Les structures cristallographiques présentées dans cette thèse proviennent tous des mesures réalisées sur monocristal.

### I.8.1.2. Diffractomètres utilisés

#### a- Diffractomètre automatique Bruker Apex II

Le diffractomètre Bruker Apex II <sup>[67]</sup> (Unité de Recherche URCHEMS , Constantine .Algérie) a été utilisé pour la caractérisation par diffraction des Rayons X sur monocristal de la plus part des structures dans cette thèse, . Il est constitué d'une anticathode en molybdène. Ces dispositifs offrent un flux intéressant et très ponctuel (de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ) permettant l'étude de cristaux de très petite taille (jusqu'à environ 10  $\mu\text{m}$  selon la composition chimique). Le goniomètre à 4 cercles de géométrie 'kappa' permet une grande liberté dans le positionnement de l'échantillon au cours d'une même collecte. Le détecteur est un capteur CCD de haute sensibilité mesurant sur une zone active de 62  $\text{mm}^2$  et avec des distances cristal – détecteur pouvant être réduites jusqu'à 38 mm.

Lors des collectes utilisées pour la résolution structurale, des images ont été enregistrées grâce au détecteur CCD en faisant tourner le cristal autour de l'axe  $\omega$  du goniomètre. La collecte, l'intégration et la mise à l'échelle sont réalisées par le logiciel APEX 2<sup>[67]</sup>, de même que les corrections d'absorption calculées empiriquement à partir d'images de la collecte ou d'une vidéo permettant d'évaluer les dimensions du cristal selon différentes directions cristallographiques.

#### b- Diffractomètre Nonius Kappa CCD

Ce diffractomètre <sup>[68]</sup>(Université de Valence, Espagne) est constitué d'un Générateur FR 590 à tube scellé (3 kW en foyer fin avec une anticathode en Mo,  $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ), d'un goniomètre à quatre cercles Nonius Kappa CCD, d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur bidimensionnel de type CCD. Un système de refroidissement sous flux d'azote (Cryostream) permet de mesurer de l'ambiante à 100 K. Le diffractomètre est piloté par un PC fonctionnant sous le système d'exploitation Linux. La collecte des données a été enregistrée grâce au logiciel COLLECT<sup>[69]</sup>, L'indexation des réflexions et l'évaluation du fond continu sont réalisées à l'aide du programme DENZO<sup>[70]</sup>. Les paramètres de maille sont affinés à l'aide du programme SCALEPACK<sup>[70]</sup>.

### I.8.1.3. Résolution et affinement des structures

Dans une première étape, les intensités diffractées sont corrigées des effets de Lorentz polarisation et d'extinction, puis la majorité des corrections d'absorption sont réalisées à l'aide d'une méthode semi-empirique par la technique "Multi-scan"<sup>[71]</sup>. Toutes les structures cristallines des composés étudiés ont été résolues par les méthodes directes couplées aux synthèses de Fourier différences à l'aide du programme SIR2002<sup>[72]</sup>. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , paramètres de déplacement isotropes ( $U_{iso}$ ) ou anisotropes ( $U_{aniso}$ ) et occupation statique des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée sur le carré des modules des facteurs de structure  $F^2$ , à l'aide du programme SHELXL-97<sup>[73]</sup>. Les positions des atomes d'hydrogène ont été déterminées par analyse des cartes de fourrier différence ou ont été calculées géométriquement par l'intermédiaire du programme CALC-OH<sup>[74]</sup>. Tous ces programmes ont été utilisés via l'interface WinGX<sup>[75]</sup>.

Les représentations graphiques et les études cristallographiques ont été réalisées à l'aide des logiciels *ORTEP*<sup>[75]</sup>, *Mercury*<sup>[76]</sup>, et *CrystalMaker*<sup>[77]</sup>.

La cohérence des données est contrôlée par la valeur du facteur  $R_{int}$

$$R_{int} = \frac{\sum(I_n - \bar{I})}{\sum(I_n)}$$

Avec  $n$ , le nombre de réflexions d'intensité  $I$  et  $\bar{I}$  est l'intensité moyenne calculée pour les réflexions équivalentes.

La validité du modèle est estimée à l'aide de différents facteurs d'accord  $\mathbf{R}$ . Ces facteurs doivent converger vers un minimum et doivent être fournis lorsque la structure est publiée. Les trois facteurs les plus couramment utilisés sont :

- Le deuxième facteur non pondéré :  $\mathbf{R}$  (ou  $\mathbf{R1}$  dans SHELXL).
- Le facteur pondéré basé sur les  $F^2$ :  $w\mathbf{R}$  (ou  $w\mathbf{R2}$  dans SHELXL), qui est plus spécifiquement relié à un affinement sur les  $F^2$ .

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR = \left[ \frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w F_o^2} \right]^{1/2}$$

- Le dernier facteur est connu sous le nom de « goodness of fit » : **Goof**, **Gof**, ou simplement **S**.

$$S = \left[ \frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_R - N_P)} \right]^{1/2}$$

Pour ces trois formules,  $N_R$  est le nombre de réflexions indépendantes,  $N_P$  le nombre de paramètres affinés,  $F_o$  et  $F_c$ , les facteurs de structure observés et calculés. Le facteur de pondération  $w$  est défini par

$w^{-1} = \sigma^2 F_o + g F_o^2$  où  $\sigma$  est la déviation standard de  $F_o$  et  $g$  une fonction empirique.

### I.8.2. Spectroscopie infrarouge

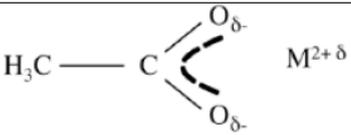
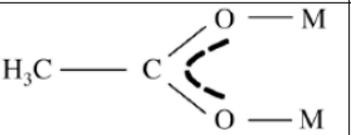
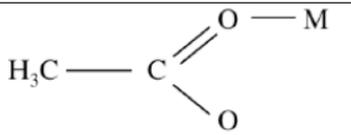
Les spectres infrarouges des produits obtenus ont été réalisés au laboratoire ICMUV (Université de Valence, Espagne) sur un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 1600 FT/IR les spectres sont enregistrés en transmittance. Le produit est réduit en poudre dans un mortier d'agate et est mélangé avec KBr spécifique pour spectroscopie infrarouge à concurrence de 1%. Ce mélange est pastillé et est soumis à l'analyse dans la plage  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Cette méthode spectroscopique s'avère particulièrement utile dans nos travaux puisqu'elle permet de disposer très rapidement et très facilement d'informations de premier choix. L'identification de bandes de vibrations caractéristiques dans le solide synthétisé permet en effet de confirmer la présence de la molécule utilisée dans le solide obtenu, d'évaluer la présence de molécules d'eau ou de groupements hydroxydes avec une nette distinction entre les deux, ou encore de caractériser le mode de connexion des ligands carboxylates.

Ce dernier point est très intéressant pour l'étude de nos composés et il a été montré dans la littérature que la différence  $\Delta\nu_{\text{as-s}}$  observée entre les fréquences de vibration des modes

d'élongation symétrique  $\nu_s$  et antisymétrique  $\nu_{as}$  d'une fonction carboxylate dépend de son mode de connexion<sup>[78]</sup>. Cette valeur dépend de la force et du nombre de liaison entre la fonction carboxylate et le ou les cations liés. Les valeurs connues pour les ions acétates sont utilisées comme référence (Tableau I.2). D'une façon générale l'éclatement entre ces deux modes de vibration est d'autant plus marqué que l'un des deux atomes d'oxygène possède un environnement chimique différent du premier.

**Tableau I.2** : Valeurs de  $\Delta\nu_{as-s}$  pour les différents modes de coordination des ions acétates<sup>[78]</sup>.

Ionique	Pontant	Monodentate
$120 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu_{as-s} < 200 \text{ cm}^{-1}$		$200 \text{ cm}^{-1} < \Delta\nu_{as-s} < 500 \text{ cm}^{-1}$
		

### I.8.3. Analyse thermogravimétrique

Le principe de cette mesure repose sur l'enregistrement, lors d'une montée en température, de la perte de masse subie par un échantillon (ATG, Analyse Thermogravimétrique) ainsi que des quantités de chaleur liées aux réactions de l'échantillon de manière relative à une référence chimiquement stable telle que l'alumine (ATD, Analyse Thermique Différentielle). L'échantillon est placé dans une nacelle en l'alumine ou en platine montée sur une canne(ATD) reliée à une microbalance (ATG). Lors de la montée en température, les pertes de masses dues à la déshydratation, à la déshydroxylation et à la décomposition des produits organiques sont mesurées et exploitées de manière quantitative. Les pics endothermiques ou exothermiques mesurés par la canne ATD permettent de déterminer avec précision les températures où ont lieu les réactions et ainsi de calculer au mieux les pertes de masse dues à chacune sur le signal ATG. L'appareil utilisé, de type Mettler Toledo TGA/SDTA 851e de l'Institut des Sciences Moléculaires, Université de Valence, Espagne fonctionne dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Nos échantillons sont chauffés jusqu'à 800°C avec une précision de 0.1µg sous flux d'air.

Ces mesures sont d'une grande importance car elles apportent des informations essentielles pour la résolution structurale (présence de molécules d'eau avec distinction possible entre eau d'inclusion et eau structurale, hypothèses sur les rapports entre ions métalliques, groupements hydroxyde et molécule carboxylate).

#### **I.8.4. Mesures magnétiques sur SQUID**

Les mesures magnétiques ont été menées sur des échantillons polycristallins en utilisant un magnétomètre SQUID MPMS-XL-5 de Quantum Design Corporation (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device). Ces mesures ont été réalisées par Carlos Gomez-Garcia (Institut des Sciences Moléculaires, Université de Valence, Espagne).

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées dans le domaine de température 2-400 K sous un champ de 0,1 Tesla (après refroidissement de l'échantillon à champ nul). Le composé cristallin à analyser est placé dans une capsule médicale ou un sachet en plastique. L'échantillon est ensuite placé dans une cavité entourée d'un réservoir d'hélium liquide, lui-même entouré d'un réservoir d'azote liquide. Un système de régulation de la température permet d'effectuer des mesures dans l'intervalle 2-300K. Le même système de régulation permet de monter en température jusqu'à 400 K. Cependant, l'échantillon est placé dans des gélules au lieu de sachets en plastique, les sachets ne résistant pas à de telles températures

Les données magnétiques présentées dans le manuscrit sont corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du composé considéré. La contribution du porte échantillon est évaluée par une mesure 'à vide' et celle du composé est déterminée grâce aux incréments structuraux (constantes de Pascal) tirés de la référence<sup>[79]</sup>.

## Références bibliographiques

- [1] Kahn, O., *VCH Publishers, Inc.(USA)*, 1993 (1993), 393
- [2] Quickenden, T. I., and Marshall, R. C., *J. Chem. Educ* (1972) **49** (2), 114
- [3] Smart, L. E., and Moore, E. A., *Solid state chemistry: an introduction*. CRC press: 2012,
- [4] Pascal, B., *Thoughts*. PF Collier & son: (1910),
- [5] Pascal, P., *Ann. Chim. Phys* (1913) **28**, 218
- [6] Kittel, C., McEuen, P., Dion, J., *Physique de l'état solide: cours et problèmes*. Dunod: (2007),
- [7] Gutium Ababei, R., Synthèses et études de nouveaux matériaux magnétiques et photomagnétiques. Bordeaux 1, (2011)
- [8] Carlin, R. L., Kopinga, K., Kahn, O., Verdaguer, M., *Inorganic Chemistry* (1986) **25** (11), 1786
- [9] Néel, L., *Journal de Physique et le Radium* (1948) **9** (6), 193
- [10] Manson, J. L., Ressouche, E., Miller, J. S., *Inorganic Chemistry* (2000) **39** (6), 1135
- [11] Morales, M., Serna, C., Bødker, F., Mørup, S., *Journal of Physics: Condensed Matter* (1997) **9** (25), 5461
- [12] Uchida, M., Onose, Y., Matsui, Y., Tokura, Y., *Science* (2006) **311** (5759), 359
- [13] Cheng, X.-N., Zhang, W.-X., Chen, X.-M., *Journal of the American Chemical Society* (2007) **129** (51), 15738
- [14] Castaneda, E. V., Contribution à l'étude de l'ordre de spins, de charge et effets structuraux dans le modèle de double-échange. (2006)
- [15] Zener, C., *Physical Review* (1951) **82** (3), 403
- [16] Lis, T., *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* (1980) **36** (9), 2042
- [17] Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R., Barra, A. L., Brunel, L. C., Guillot, M., *Journal of the American Chemical Society* (1991) **113** (15), 5873
- [18] Gatteschi, D., and Sessoli, R., *Angewandte Chemie International Edition* (2003) **42** (3), 268
- [19] Haken, H., *Information and self-organization: A macroscopic approach to complex systems*. Springer Science & Business Media: (2006),

- [20] Tang, J., Hewitt, I., Madhu, N., Chastanet, G., Wernsdorfer, W., Anson, C. E., . . . Powell, A. K., Dysprosium Triangles Showing Single-Molecule Magnet Behavior of Thermally Excited Spin States. (2006)
- [21] Huang, W., Wu, D., Zhou, P., Yan, W., Guo, D., Duan, C., Meng, Q., *Crystal Growth and Design* (2009) **9** (3), 1361
- [22] Vrdoljak, V., Prugovečki, B., Matković-Čalogović, D., Novak, P., Cindrić, M., *Inorganica Chimica Acta* (2010) **363** (13), 3516
- [23] Yuan, L., Li, Z., Sun, J., Zhang, K., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2003) **59** (13), 2949
- [24] Cai, L.-Z., Chen, W.-T., Wang, M.-S., Guo, G.-C., Huang, J.-S., *Inorganic Chemistry Communications* (2004) **7** (5), 611
- [25] Yin, M.-C., Yuan, L.-J., Ai, C.-C., Wang, C.-W., Yuan, E.-T., Sun, J.-T., *Polyhedron* (2004) **23** (4), 529
- [26] Teotonio, E. E., Felinto, M. C. F., Brito, H. F., Malta, O. L., Trindade, A. C., Najjar, R., Streck, W., *Inorganica Chimica Acta* (2004) **357** (2), 451
- [27] Wang, J.-G., Huang, C.-C., Huang, X.-H., Liu, D.-S., *Crystal Growth and Design* (2008) **8** (3), 795
- [28] Wang, M.-X., Long, L.-S., Huang, R.-B., Zheng, L.-S., *Chemical Communications* (2011) **47** (35), 9834
- [29] Haryono, M., Kalisz, M., Sibille, R., Lescouëzec, R., Fave, C., Trippe-Allard, G., . . . Balkhy, A. M., *Dalton Transactions* (2010) **39** (20), 4751
- [30] Kuroda-Sowa, T., Nogami, T., Konaka, H., Maekawa, M., Munakata, M., Miyasaka, H., Yamashita, M., *Polyhedron* (2003) **22** (14-17), 1795
- [31] Demessence, A., Rogez, G., Rabu, P., *Chemistry of materials* (2006) **18** (13), 3005
- [32] Demessence, A., Yassar, A., Rogez, G., Miozzo, L., De Brion, S., Rabu, P., *Journal of Materials Chemistry* (2010) **20** (42), 9401
- [33] Demessence, A., Rogez, G., Welter, R., Rabu, P., *Inorganic Chemistry* (2007) **46** (9), 3423
- [34] Boulsourani, Z., Tangoulis, V., Raptopoulou, C. P., Psycharis, V., Dendrinou-Samara, C., *Dalton Trans* (2011) **40** (31), 7946
- [35] Raphael, S., Reddy, M. L. P., Cowley, A. H., Findlater, M., *European Journal of Inorganic Chemistry* (2008) **2008** (28), 4387

- [36] Chen, B.-L., Mok, K.-F., Ng, S.-C., Drew, M. G., *Polyhedron* (1999) **18** (8), 1211
- [37] Furenlid, L., Van Derveer, D., Felton, R., *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* (1986) **42** (7), 806
- [38] Zhang, Z.-H., Song, Y., Okamura, T.-a., Hasegawa, Y., Sun, W.-Y., Ueyama, N., *Inorganic Chemistry* (2006) **45** (7), 2896
- [39] Tigyer, B. R., Zeller, M., Zaleski, C. M., *Acta Crystallographica Section E* (2012) **68** (12), m1521
- [40] Trifa, C., Bouhali, A., Bouacida, S., Boudaren, C., Bataille, T., *Acta Crystallographica Section E* (2013) **69** (6), m303
- [41] Butcher, R. J., George, C., Purdy, A. P., *Acta Crystallographica Section E* (2004) **60** (1), m102
- [42] Williams, T. J., Bray, J. T., Lake, B. R., Willans, C. E., Rajabi, N. A., Ariaifard, A., . . . Fairlamb, I. J., *Organometallics* (2015) **34** (14), 3497
- [43] Sundberg, R. J., Mente, D. C., Yilmaz, I., Gupta, G., *Journal of Heterocyclic Chemistry* (1977) **14** (7), 1279
- [44] Phipps, D., *Metals and metabolism*. Oxford University Press, USA: (1976),
- [45] Rigo, A., Corazza, A., di Paolo, M. L., Rossetto, M., Ugolini, R., Scarpa, M., *Journal of inorganic biochemistry* (2004) **98** (9), 1495
- [46] Rigo, A., Corazza, A., di Paolo, M. L., Rossetto, M., Ugolini, R., Scarpa, M., *Journal of inorganic biochemistry* (2004) **98** (9), 1495
- [47] Huffman, L. M., and Stahl, S. S., *Journal of the American Chemical Society* (2008) **130** (29), 9196
- [48] Veidis, M., Schreiber, G., Gough, T., Palenik, G. J., *Journal of the American Chemical Society* (1969) **91** (7), 1859
- [49] Horváth, O., *Coordination chemistry reviews* (1994) **135**, 303
- [50] Sýkora, J., *Coordination chemistry reviews* (1997) **159**, 95
- [51] Persson, I., Persson, P., Sandström, M., Ullström, A.-S., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2002) (7), 1256
- [52] Arom, G., Aubin, S. M., Bolcar, M. A., Christou, G., Eppley, H. J., Folting, K., . . . Tsai, H.-L., *Polyhedron* (1998) **17** (17), 3005
- [53] Yoo, J., Brechin, E. K., Yamaguchi, A., Nakano, M., Huffman, J. C., Maniero, A., . . . Christou, G., *Inorganic Chemistry* (2000) **39** (16), 3615

- [54] Lü, Z., Yuan, M., Pan, F., Gao, S., Zhang, D., Zhu, D., *Inorganic Chemistry* (2006) **45** (9), 3538
- [55] Ako, A. M., Hewitt, I. J., Mereacre, V., Clérac, R., Wernsdorfer, W., Anson, C. E., Powell, A. K., *Angewandte Chemie* (2006) **118** (30), 4995
- [56] Desiraju, G., and Steiner, T., *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* (2000) **56** (3), 318
- [57] Steiner, T., *Angewandte Chemie International Edition* (2002) **41** (1), 48
- [58] Hunter, C. A., *Angewandte Chemie International Edition in English* (1993) **32** (11), 1584
- [59] Hunter, C. A., and Sanders, J. K., *Journal of the American Chemical Society* (1990) **112** (14), 5525
- [60] Williams, J. H., *Accounts of Chemical Research* (1993) **26** (11), 593
- [61] Luhmer, M., Bartik, K., Dejaegere, A., Bovy, P., Reisse, J., *Bulletin de la Société chimique de France* (1994) **131** (5), 603
- [62] Meyer, E. A., Castellano, R. K., Diederich, F., *Angewandte Chemie International Edition* (2003) **42** (11), 1210
- [63] Waters, M. L., *Current Opinion in Chemical Biology* (2002) **6** (6), 736
- [64] Martinez, C. R., and Iverson, B. L., *Chemical Science* (2012) **3** (7), 2191
- [65] McGaughey, G. B., Gagné, M., Rappé, A. K., *Journal of Biological Chemistry* (1998) **273** (25), 15458
- [66] Feng, S., and Xu, R., *Accounts of Chemical Research* (2001) **34** (3), 239
- [67] Bruker APEX 2 and SAINT, B., AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, SAINT, Bruker, AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2011
- [68] <http://www.Bruker-axs.com/>,
- [69] Collect, Enraf-Nonius, BV, N., (1997-2000),
- [70] Otwinowski, Z., and Minor, W., *Methods in enzymology* (1997) **276**, 307
- [71] Blessing, R. H., *Journal of Applied Crystallography* (1997) **30** (4), 421
- [72] Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R., *Journal of Applied Crystallography* (2003) **36** (4), 1103
- [73] Sheldrick, G., *SHELX-97: Programs for crystal structure analysis Göttingen, Germany* (1997),
- [74] Nardelli, M., *Journal of Applied Crystallography* (1999) **32** (3), 563
- [75] Farrugia, L. J., *Journal of Applied Crystallography* (2012) **45** (4), 849

- [76] Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., . . . Wood, P. A., *Journal of Applied Crystallography* (2008) **41** (2), 466
- [77] Palmer, D., CrystalMaker Software. CrystalMaker Software Ltd, Oxford, England, (2009),
- [78] Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley Online Library: (1986),
- [79] Bain, G. A., and Berry, J. F., *J. Chem. Educ* (2008) **85** (4), 532

***Chapitre II***  
***Complexes à base d'acide thiophène 2-***  
***acétique et le Cuivre (II)***

## II.1. Introduction

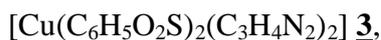
La synthèse de composés de coordination impliquant un ou plusieurs centres magnétiques inorganiques avec des ligands organiques est un des domaines de recherche dans le champ des solides magnétiques. Ces ligands organiques sont à l'origine de topologies structurales originales en relation étroite avec leur nature chimique, leur configuration électronique et peuvent conduire à des mécanismes de magnétisme coopératif de dimensionnalité variable entre les centres magnétiques<sup>[1]</sup>.

Divers modèles théoriques ont été développés, fondés sur l'existence d'interactions d'échange entre les espèces magnétiques (ions métalliques) en relation avec leur disposition spatiale<sup>[2]</sup> dans les composés de coordination étudiés. Les ligands organiques polydentates sont une des briques de constitution des composés hybrides inorganiques-organiques. Les différents modes de coordination de ces ligands avec l'espèce inorganique permettent d'envisager l'obtention de solides de topologie variable (solides 1D, solides 2D, *solides 3D*) à l'origine de phénomènes physiques de basse dimensionnalité<sup>[3]</sup>.

Parmi ces composés de coordination, ceux à base de carboxylates sont actuellement attrayants pour plusieurs raisons : ils peuvent être synthétisés facilement en conditions moyennes de température et de pression. Ils jouissent d'un grand nombre de modes de coordination<sup>[4]</sup>, confèrent à ces ligands organiques un attrait soutenu dans différents domaines<sup>[5-7]</sup>. Cependant, l'objectif primordial de notre travail est la réalisation des systèmes mono et polydentes inédits. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur les ligands carboxylates à base d'un cycle thiophénique. Ces complexes ont connu développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques, mais également en raison de leurs propriétés biologiques ou thérapeutiques<sup>[8,9]</sup>. En plus de leur comportement magnétique relativement complexes et diversifiés<sup>[10]</sup>.

Dans le but d'obtenir des systèmes de dimensions plus variées qui engendreraient des interactions plus fortes, nous avons envisagé l'introduction en plus de ces ligands carboxylates des co-ligands neutres. Ainsi, notre choix s'est porté sur l'acide thiophène 2-acétique comme ligand pontant et le co-ligand neutre l'imidazole et le benzimidazole.

Dans ce contexte, la combinaison du ligand 2-thiophène acide acétique avec les co-ligands imidazole et le benzimidazole en présence de l'ion cuivre(II), nous a conduit à l'obtention de cinq nouveaux complexes :  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  **1**,  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  **2**,

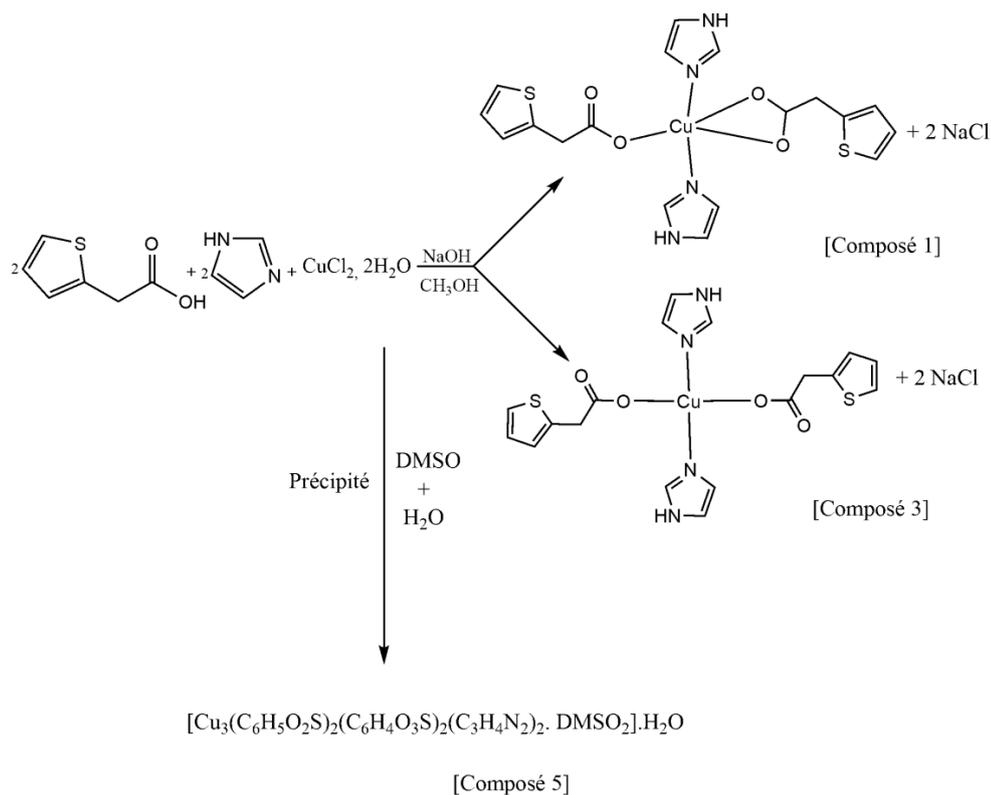


$[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  **5**, dont l'étude sera développée dans ce chapitre, afin de mettre en exergue le rôle de ces deux ligands sur les propriétés structurales et physiques.

## II.2. Synthèses des complexes

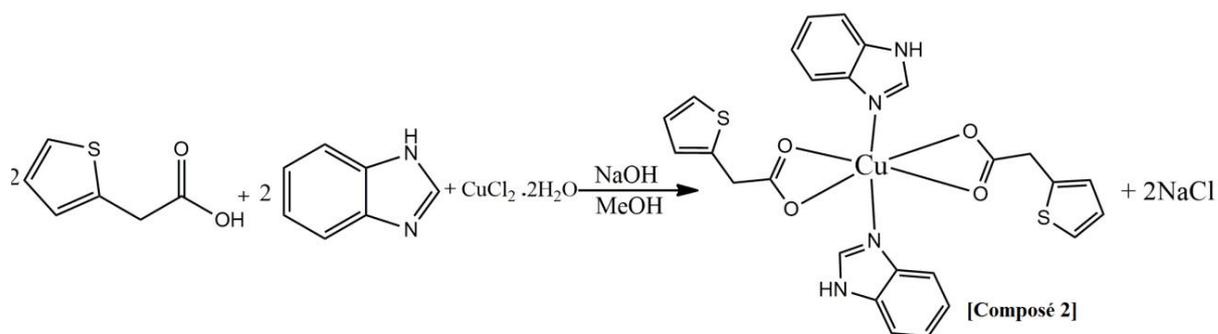
Les composés  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  **1** et  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S})_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]$  **3** ont été obtenus simultanément suivant la procédure : on ajoutant progressivement une solution aqueuse de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1mmol, 0,134g) à une solution méthanolique constituée d'un mélange de trois solutions  $\text{NaOH}$  (2 mmol, 0.08), Imidazole (2 mmol, 0.136g) et l'acide thiophène 2-acétique (2 mmol, 0.284g) la solution résultante est maintenue sous agitation pendant une heure à température ambiante, un précipité vert se forme, l'évaporation de la solution obtenue après filtration du mélange a conduit à la formation de deux types de cristaux qui correspondent aux composés **1** et **3**.

Le composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  **5** a été obtenu par recristallisation du précipité vert dans un mélange de 75% DMSO et 25% d'eau distillée, après plusieurs jours, des monocristaux verts ont été obtenus par évaporation lente du solvant.



**Schéma II.1** : Schéma réactionnel pour la synthèse des composés 1, 3 et 5

Le composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  a été synthétisé suivant la procédure : on ajoutant progressivement une solution aqueuse de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 0,134g) à une solution méthanolique constituée d'un mélange de trois solutions  $\text{NaOH}$  (2 mmol, 0,08), benzimidazole (2mmol, 0,236g) et le thiophène 2-acide acétique (2mmol, 0,284g) la solution résultante est maintenue sous agitation pendant une heure à température ambiante, après évaporation du solvant des monocristaux bleu-violet ont été obtenus.



**Schéma II.2** : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé 2

Le composé  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]$  **4** a été synthétisé suivant la procédure : on ajoutant progressivement une solution aqueuse de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1mmol, 0,241g) à une solution méthanolique constituée d'un mélange de deux solution  $\text{NaOH}$  (2 mmol, 0.08), et l'acide thiophène 2-acétique (2 mmol, 0.284g) un précipité se forme immédiatement dès l'addition du métal, le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant trois heures, la solution résultante est alors filtrée , le précipité est recristallisé dans le DMF, après quelques jours des monocristaux vert foncé ont été obtenus.

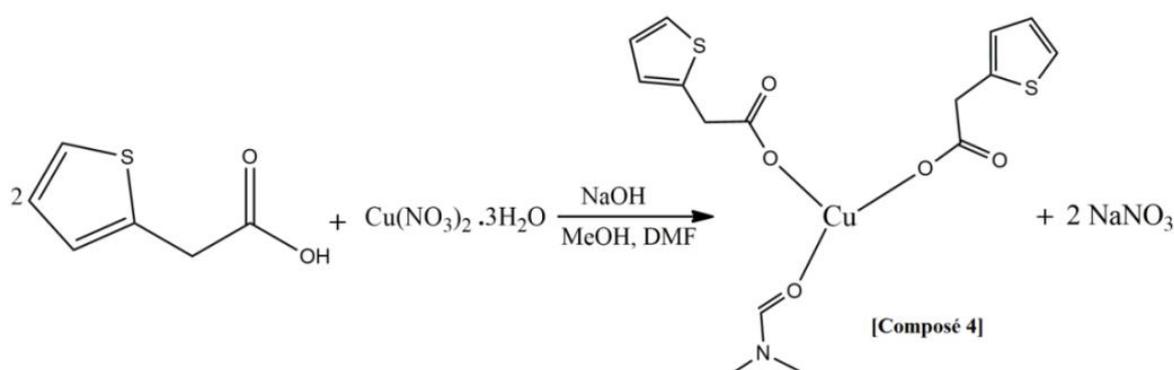


Schéma II.3 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé **4**

### II.3. Complexes mononucléaires

Deux complexes originaux de ce type ont été préparés, les deux ont pu être étudiés structuralement. Pour cause du faible rendement obtenu lors de la synthèse du composé **1**, l'analyse par spectroscopie infrarouge et l'étude du comportement magnétique seront décrits uniquement pour le complexe **2**.

#### II.3.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  **2** est représenté sur la figure II.1. L'attribution des modes internes et externes est basée sur les composés relevés de la littérature [11,12]. On peut relever certain bandes caractéristiques ; des bandes très larges qui apparaissent entre  $3135\text{ cm}^{-1}$  et  $2851\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation de groupement N-H et C-H aromatiques, une bande intense à  $1567\text{ cm}^{-1}$  assigné à la vibration antisymétrique d'élongation des liaisons C – O de la fonction carboxylate  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  et la bande d'élongation

symétrique correspondante  $\nu_s(\text{COO})$  à  $1433\text{cm}^{-1}$ . Le faible écart entre les modes de vibration  $\nu_{as}(\text{COO})$  et  $\nu_s(\text{COO})$  ( $\Delta(\nu_{as}-\nu_s)=134\text{ cm}^{-1}$ ) est en accord avec le caractère chélate des fonctions carboxylates dans cette structure .

Nous observons également la présence des bandes caractéristique vers  $447\text{ Cm}^{-1}$  correspond à la déformation  $\delta(\text{Cu-O-C-O-Cu})$  et vers  $422\text{ Cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation  $\nu(\text{Cu-O})$ <sup>[13]</sup>.

**Tableau II.1** : Quelques bandes caractéristiques du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  2

Complexe	$\nu\text{COO}_{asym}(\text{cm}^{-1})$	$\nu\text{COO}_{sym}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu$
Acide thiophène 2-acétique <sup>[14]</sup>	1701vs	1422m	279
$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$	1567	1433	134

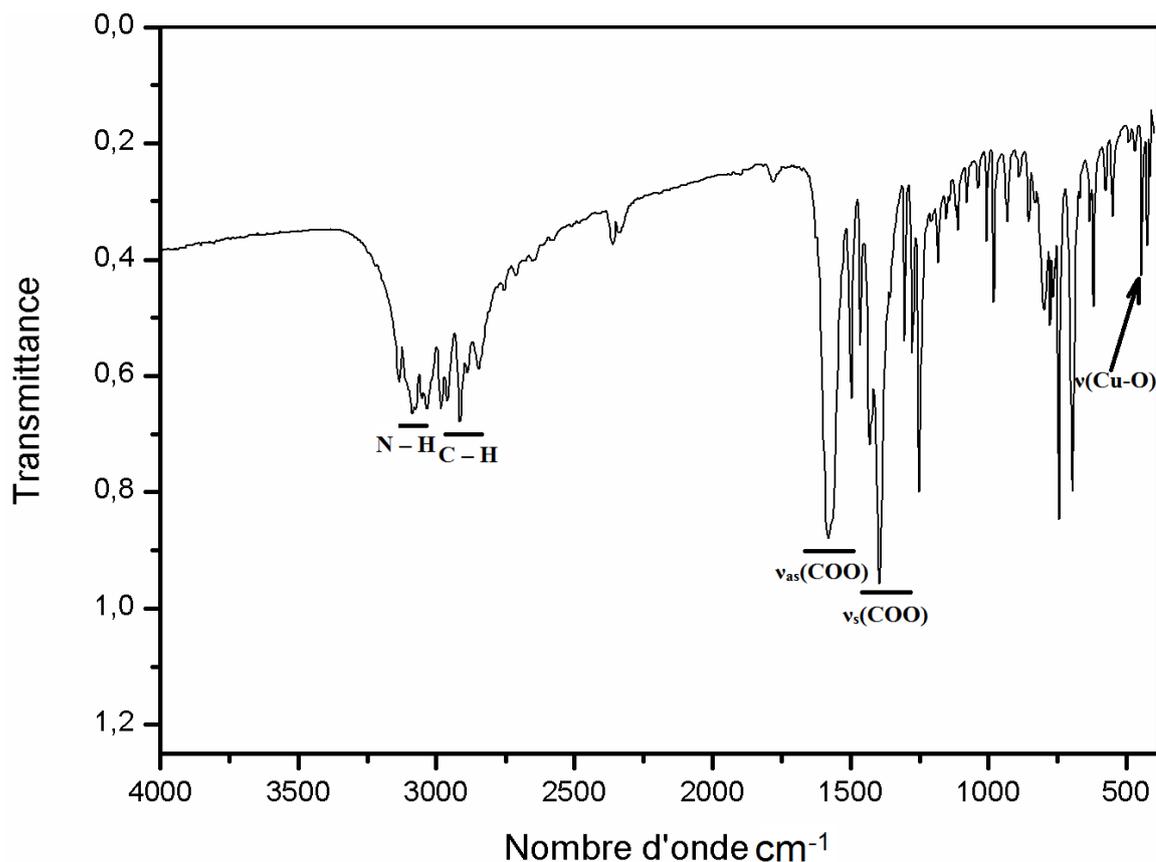


Figure II.1 : Spectre d'absorption infrarouge du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  **2**.

### II.3.2. Résolution et affinement des structures

L'étude structurale et la représentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans la suite de logiciels WINGX<sup>[15]</sup>. Nous avons utilisé le programme Sir 2002<sup>[16]</sup> pour déterminer le model structural. Les deux composés cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P 2_1/c$  (N° 14). Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone et d'azote des cycles aromatiques ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur : C-H = 0.93 Å, N-H = 0.89 Å, tel que  $U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{eq}(\text{C})$  et  $U_{iso}(\text{H}) = 1.5U_{eq}(\text{N})$ . Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriés dans le tableau II.2.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans les annexes 1 et 2.

**Tableau II.2** : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement des complexes **1** et **2**.

Formule chimique	[Cu (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Cu (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
M (g.mol <sup>-1</sup> )	482.02	582.17
Couleur	Bleu foncé	Bleu foncé
T(K)	296 (2) K	150 K
Système. (Z)	Monoclinique. (4)	Monoclinique. (4)
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
a(Å)	8.9028(7)	7.6207(1)
b(Å)	20.2258(15)	17.9473(3)
c(Å)	11.3800(9)	19.6265(3)
β(°)	97.929(5)	100.470(1)
V(Å <sup>3</sup> )	2029.6(3)	2639.64(7)
Diffractomètre	Bruker APEXII	Nonius Kappa-CCD
Type de scan	ω/2θ	ω/2θ
Radiation	Kα du Mo.	Kα du Mo.
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.315	1.025
Domaine angulaire θ (°)	2.71 / 31.28	1.55 / 27.48
h min/max	-13 / 12	-9 / 9
k min/max	-28 / 29	-23 / 23
l min/max	-15 / 16	-24 / 25
Réflexions collectées	11342	21416
Réflexions indépendantes. (R <sub>int</sub> )	6489 (0.049)	6028 (0.0911)
Réflexions observées ( :I>2σ(I))	4414	2792
Nombre de paramètres	269	341
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.042	0.06
wR(F <sup>2</sup> )	0.096	0.25
S	1.01	0.94
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.001	0.001
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.584 / -0.455	1.303 / -0.815

### II.3.3. Etude structurale du complexe [Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **1**

#### II.3.3.1. Description de la structure **1**

C'est le bis(1H-imidazole)-(2-thiopheneacetato-O,O<sup>i</sup>)(thiopheneaceato-O)-copper(II) dont la figure est représentée ci-dessous (figure II.2). L'unité asymétrique de ce complexe est constituée d'un centre métallique Cu(II) lié à deux molécules d'imidazole via les atomes d'azote (N1 et N2) et deux ligands thiophène 2-acétate par le biais des atomes d'oxygène (O1, O2 et O3) tous situés sur des positions générales. La figure II.2 qui représente l'unité asymétrique, montre le désordre présent sur l'un des cycles thiophénique.

La molécule  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  présente un désordre statique de position qui affecte le cycle thiophénique. Ce désordre est lié à la dissymétrie du cycle lui-même qui peut prendre plusieurs positions non équivalentes. Ce désordre est statique, la seule règle fixant la position apparente du cycle est la probabilité qu'il adopte l'une ou l'autre des positions équivalentes. Ici, comme la montre la figure ci-dessous, l'affinement montre l'existence de deux positions équiprobables au niveau des sites C16 et S2 avec un taux d'occupation de 0.866 pour les atomes S2A, C16A, H16A contre 0.134 pour les atomes S2B, C16B, H16B. Ce type de désordre, fréquent et déjà observé sur d'autres composés thiophéniques<sup>[17,18]</sup>

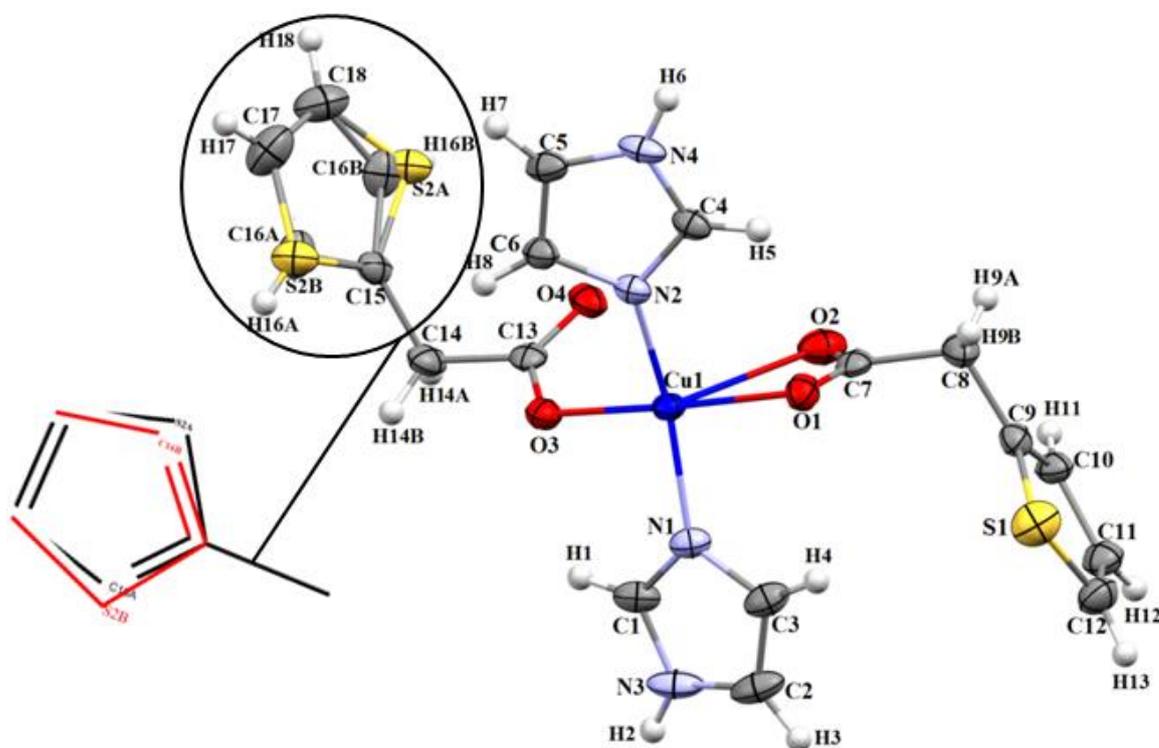


Figure II.2 : Représentation ORTEP du complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$

Le ligand thiophène 2-acétate présente deux modes de coordination dans le complexe étudié. Les deux atomes d'oxygène O1 et O2 de la fonction carboxylate lient le même centre métallique donnant ainsi au ligand le mode de coordination «bidentate chélate ». Le deuxième ligand est

coordoné au métal par le biais d'un seul atome d'oxygène O3 de la fonction carboxylate en mode de coordination «monodentate ».

### II.3.3.2. Environnement de l'atome de cuivre

La coordination cinq du cuivre correspond à des liaisons avec trois oxygène provenant des fonctions carboxylate des deux ligands thiophène 2-acétate et deux atomes d'azotes des deux cycles imidazole (figure II.3). Les distorsions des polyèdres de coordination entre la pyramide à base carrée et la pyramide trigonale a été calculés à l'aide de paramètre d'Addison  $\tau$  comme indicateur du degré de trigonalité<sup>[19]</sup>. La valeur de  $\tau$  est définie comme la différence entre les deux plus grands angles entre les atomes donneurs – métal – donneurs divisés par 60. Une valeur égale à 0 correspond à une pyramide à base carrée et lorsque cette valeur est égale à 1 cela correspond à une bipyramide trigonal. Dans notre composé La valeur de  $\tau$  est de **0.15**, l'ion métallique présente une géométrie pyramide à base carrée légèrement déformée définie par les atomes N1, N2, O1 et O3 en position équatorial et O2 en position axial. La déformation de ce polyèdre est principalement due à la faible valeur de l'angle O1 - Cu1 - O2 (52.67(6)° imposé par la coordination chélate du ligand thiophène acétate et à la liaison axial Cu – O2 (2.7721(17)Å) nettement plus longue que les quatre liaisons équatoriales comprises entre 1.9394(16) et 1.9798(17) Å. Les distances équatoriales Cu – N sont un peu plus longues que les distances Cu – O du même plan. En effet, étant donnée la taille plus grande de l'atome d'azote en comparaison avec celle de l'atome d'oxygène, ce fait était prévisible. Ces distances sont proches à celles déjà observées dans ce genre de complexe<sup>[20]</sup>. L'atome de cuivre se trouve légèrement en dehors du plan O1N1N2O3 à une distance de 0.082 Å et l'angle de torsion de ce plan égal à 20.18°, cette grande valeur confirme la distorsion du polyèdre. Le tableau II.3 rassemble les valeurs des angles et des longueurs de liaison pertinents de la sphère de coordination de l'ion de Cu(II).

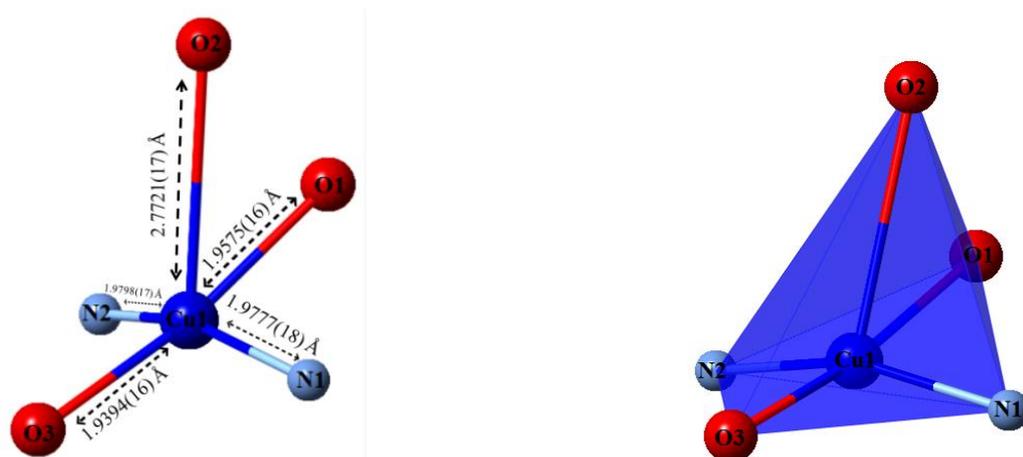
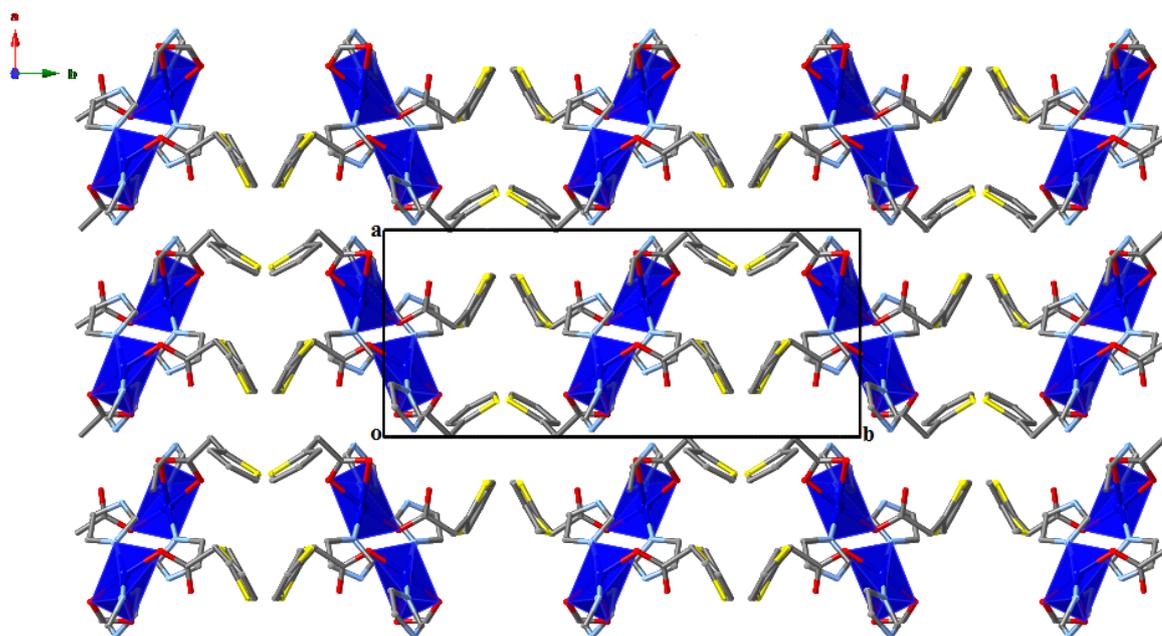


Figure II.3 : Environnement de l'atome de cuivre II.

Tableau II.3 : Angles et longueurs de liaison du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2] \mathbf{1}$

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1-O1	1.9575(16)	O2 - Cu1 - O3	117.53(6)
Cu1-O2	2.7721(17)	O2 - Cu1 - N1	93.01(6)
Cu1-O3	1.9394(16)	O2 - Cu1 - N2	103.13(6)
Cu1-N1	1.9777(18)	O3 - Cu1 - N1	89.48(7)
Cu1-N2	1.9798(17)	O3 - Cu1 - N2	91.98(7)
Angles (°)		N1 - Cu1 - N2	160.90(7)
O1 - Cu1 - O2	52.67(6)	O1 - Cu1 - N2	90.82(7)
O1 - Cu1 - O3	170.20(7)	$\tau = 0.15$	

L'empilement cristallin de cette structure se présente sous forme de doubles chaînes qui se déploient parallèlement au plan (001) (figure II.4).



**Figure II.4 :** Empilement de la structure selon le plan (a,b)

(Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)

### II.3.3.3. Liaisons hydrogènes

Au sein de la structure, la cohésion entre les molécules est essentiellement assurée par deux types d'interactions :

- Interactions inter et intramoléculaires à caractère hydrogène. Les données concernant ces interactions sont regroupées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 :** liaisons hydrogène inter et intramoléculaire dans le complexe **1**

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
N3-H2...O2 <sup>i</sup>	0.8600	1.9600	2.796(3)	163.00
N4-H6...O4 <sup>ii</sup>	0.8600	1.9100	2.768(2)	171.00
C1-H1...O3	0.9300	2.4700	2.896(3)	108.00
C4-H5...O1	0.9300	2.5400	2.964(3)	108.00

Codes de symétrie : (i) 1-x, -y, 2-z ; (ii) -x, -y, 1-z

Deux liaisons hydrogène intramoléculaire faibles qui interviennent entre les atomes de carbone (C1 et C4) de l'imidazole d'une part et les atomes d'oxygène (O3 et O1) d'autre part de la fonction carboxylate du ligand thiophène acétate (figure II.5).

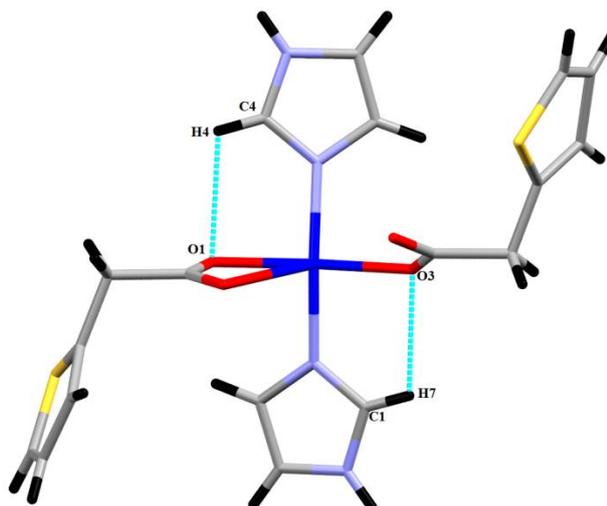


Figure II 5 : Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaire

Par ailleurs la cohésion du cristal est assurée par la présence de deux liaisons hydrogène intermoléculaires moyennement fortes entre les atomes d'azote (N3 et N4) du cycle imidazole d'une part et les atomes d'oxygène (O2 et O4) de la fonction carboxylate du ligand thiophène acétate d'autre part (figure II.5). Ces différentes interactions génèrent un réseau monodimensionnel de liaisons hydrogène assurant la jonction entre les doubles chaînes monomériques qui se déploient le long de l'axe c (Figure II.7). Les données concernant ces interactions sont regroupées dans le tableau II.4.

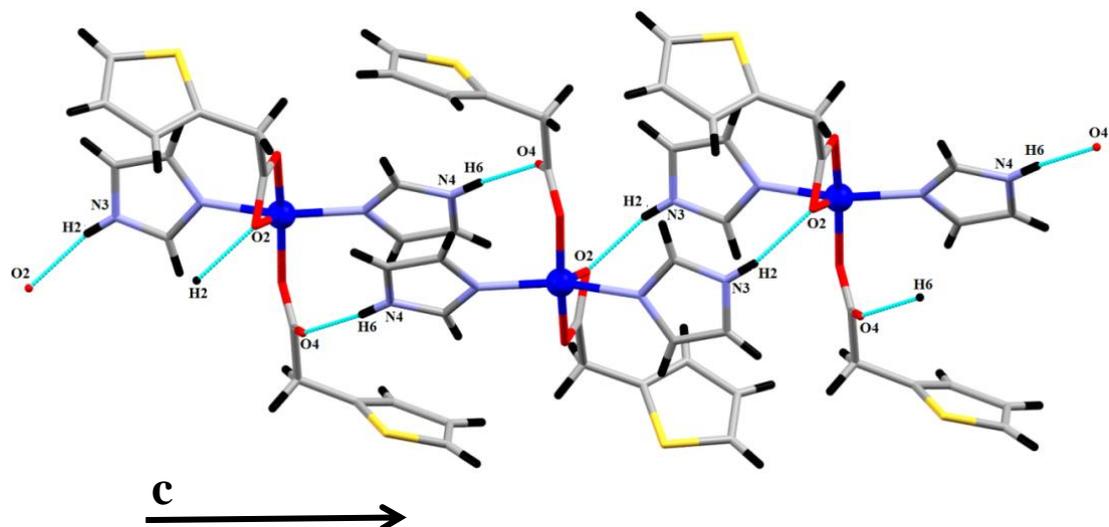


Figure II.6 : Jonction entre les couches monomériques via les liaisons hydrogène

La jonction entre deux doubles files monomères et entre couches est assurée via des liaisons de type Vander Waals.

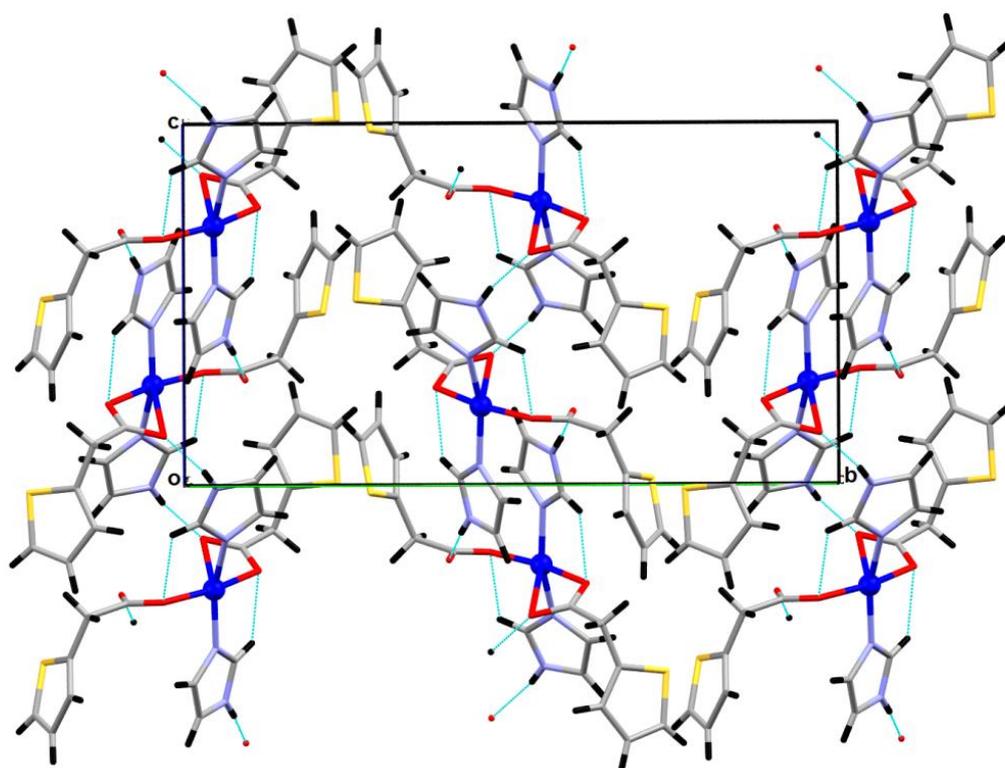
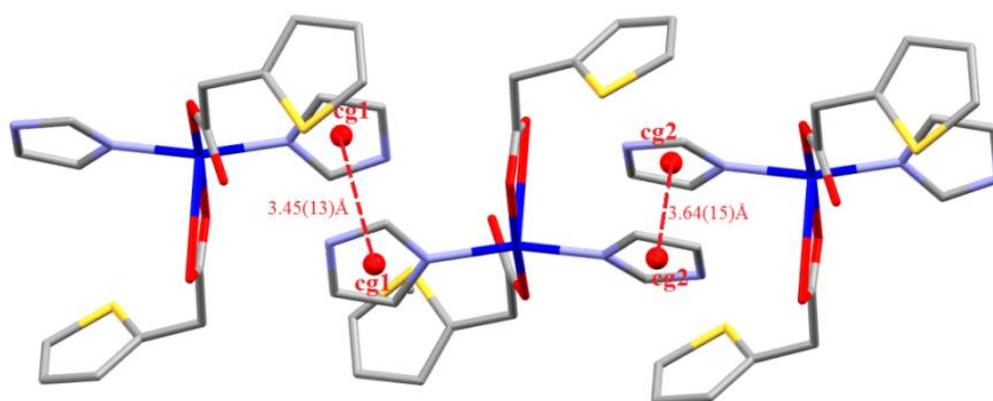


Figure II.7 : Représentations des interactions inter et intramoléculaires de type hydrogène dans le complexe 1.

➤ Interactions intermoléculaires issus du recouvrement de type «  $\pi - \pi$  » assurent la jonction entre les monomères. Ces interactions sont observées entre les cycles imidazole des molécules adjacentes avec des distances  $cg1 - cg1 = 3.45(13)\text{\AA}$  et  $cg2 - cg2 = 3.64(15)\text{\AA}$ . Où  $cg1$  est le centre de gravité du cycle imidazole (N2/C4/N4/C5/C6) et  $cg2$  est le centre de gravité du deuxième cycle imidazole (N1/C1/N3/C2/C3). (figure II.8)



**Figure II.8** : Interactions intermoléculaires de  $\pi - \pi$  dans le composé étudié.

[Code de symétrie :  $1-x, 1-y, 1-z$  ;  $-x, 1-y, -z$ ]

D'après la figure II.9, nous constatons que les cycles imidazole se recouvrent complètement avec ceux des molécules avoisinantes, ce recouvrement est appelé «parallèle décalé». Celui-ci peut être qualifié d'efficace puisqu'il engendre plus d'une dizaine de courts contacts entre différents atomes des molécules d'imidazole en interaction.

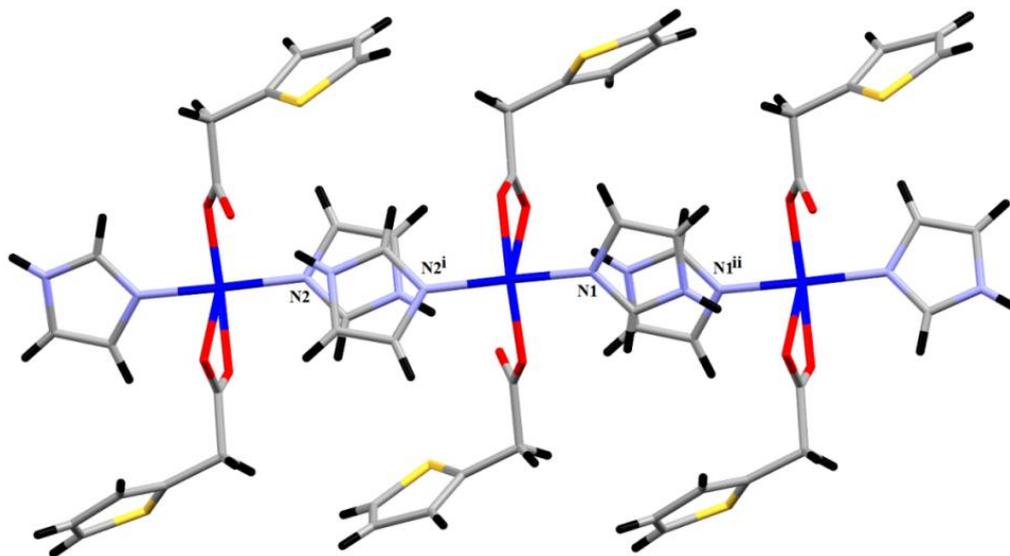


Figure II.9 : Schéma du recouvrement de type parallèle décalé entre les cycles imidazole.

### II.3.4. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2] \underline{2}$

#### II.3.4.1. Description de la structure 2

C'est le bis(1*H*-benzimidazole-*kN*<sup>3</sup>)bis(2-thiopheneacetato-*O,O*<sup>1</sup>)copper(II), dont la figure est représentée ci-dessous (figure II.10). Le composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  est un complexe mononucléaire. L'unité asymétrique est constituée d'un atome central Cu(II) lié à deux molécules de benzimidazole via les atomes d'azote (N1 et N3) et deux ligands acide thiophène 2-acétique, chaque ligand chélate l'ion métallique au moyen des atomes d'oxygène (O1, O2, O3 et O4) des groupements carboxylates. Tous les atomes sont situés sur des positions générales. La structure est caractérisée par un désordre statique de position au niveau du cycle thiophénique avec un taux d'occupation de 0.507 pour les atomes S1A, C4A, H4A contre 0.493 pour les atomes S1B, C4B, H4B.

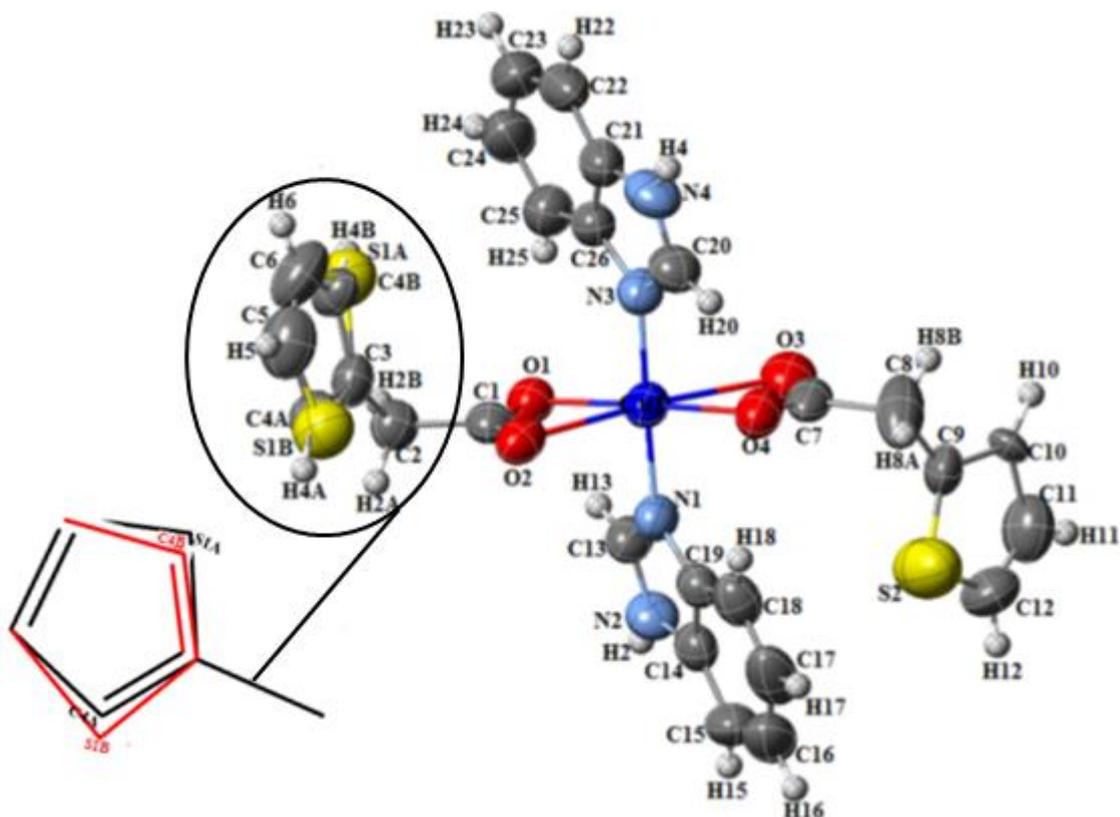


Figure II.10 : Représentation ORTEP du complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$

### II.3.4.2. Environnement de l'atome de cuivre

L'atome de cuivre(II) est hexa-coordiné, il adopte un environnement  $[\text{CuO}_4\text{N}_2]$  formant un octaèdre très étiré selon un axe. Dans le plan équatorial, Cu(II) est entouré par deux atomes d'oxygène de la fonction carboxylate avec des distances moyennes  $\text{Cu} - \text{O} = 1.983 \text{ \AA}$  et deux atomes d'azote du benzimidazole avec des distances  $\text{Cu} - \text{N} = 1.974 \text{ \AA}$ , deux autres atomes d'oxygène de la fonction carboxylate viennent compléter la sphère de coordination en position axiale ( $\text{Cu} - \text{O}_3 = 2.710(5) \text{ \AA}$  et  $\text{Cu} - \text{O}_2 = 2.547(4) \text{ \AA}$ ). l'angle entre le plan équatorial  $[\text{CuO}_2\text{N}_2]$  et le plan axial  $\text{O}_2 - \text{Cu}_1 - \text{O}_3$  est égal à  $76.4(5)^\circ$ . L'environnement du Cu(II) est distordu (figure II.11), avec toutefois une forte déformation supplémentaire du site octaédrique autour de

Cu(II) due à l'effet Jahn-Teller<sup>1</sup>. L'atome de cuivre se trouve légèrement en dehors du plan N1O1N3O4 à une distance de 0.003 en direction de O3, l'angle de torsion ce plan égale à 2.33°. Ces distances sont proches à ceux déjà observées dans des complexes mononucléaires à base de cuivre(II) et de ligands carboxylates<sup>[21]</sup>.

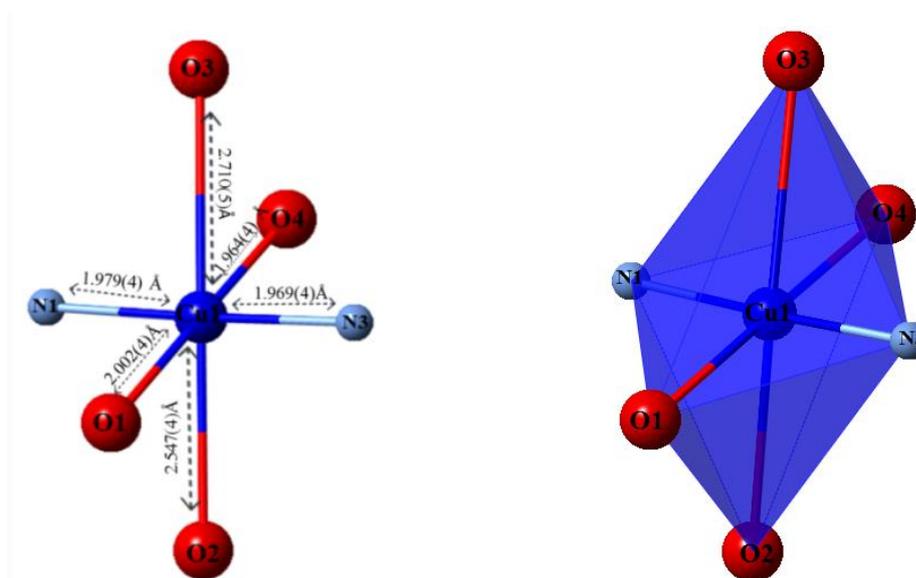
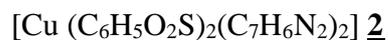


Figure II.11 : Environnement de l'atome de cuivre(II).

Le tableau II.5 rassemble les valeurs des angles et des longueurs de liaison principaux de la sphère de coordination de l'ion de Cu(II).

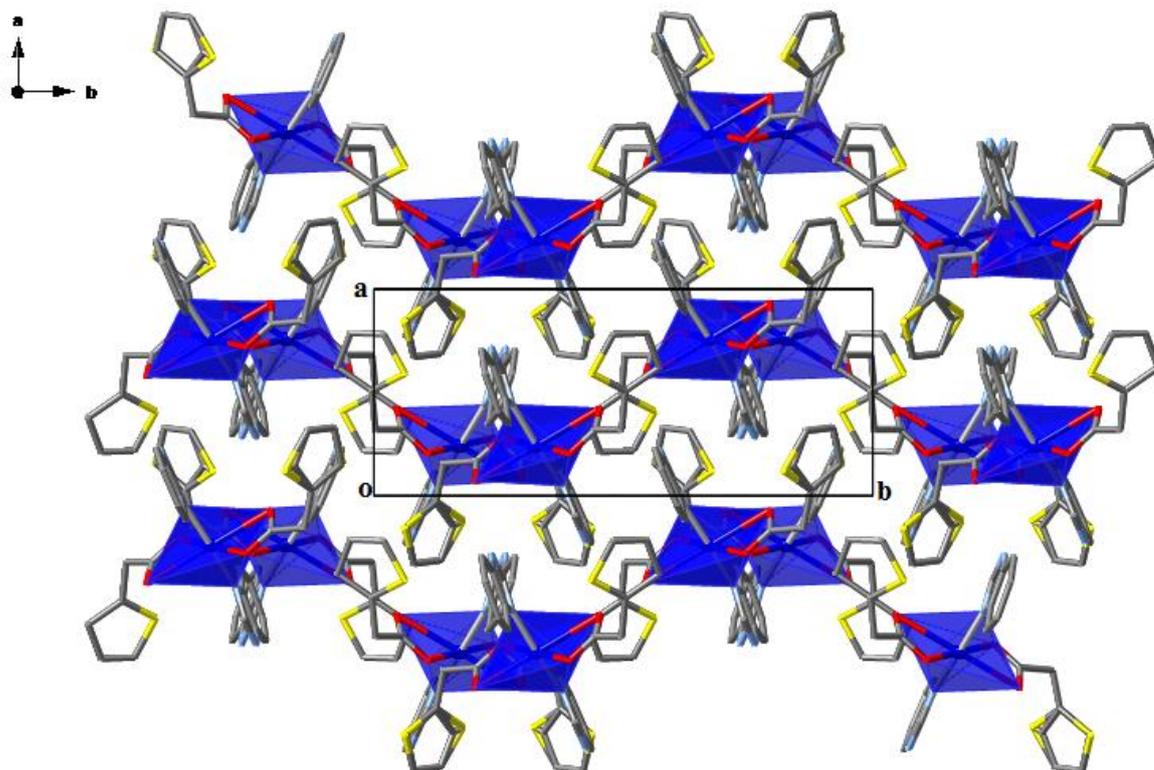
<sup>1</sup> L'effet Jahn-Teller peut être décrit par la phrase suivante : "Pour toute molécule non linéaire, il ne peut y avoir dégénérescence de l'état électronique dans un état stable." Ainsi une structure polyatomique, dont les noyaux atomiques ne sont pas tous alignés sur une même droite, va évoluer vers une configuration stable dans laquelle l'état électronique ne sera plus dégénéré. Pour cela, une déformation se produit, entraînant une augmentation de l'énergie élastique et une variation du champ cristallin. Ainsi la déformation structurale tend à abaisser la symétrie locale de chaque atome afin de minimiser l'énergie du système. D'une manière générale, cette déformation se fait par l'intermédiaire d'une variation anisotrope des différentes liaisons.

**Tableau II.5** : Longueurs et angles de liaisons principaux dans le composé



Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1 - O1	2.002(4)	O1 - Cu1 - O2	56.76(13)
Cu1 - O2	2.547(4)	O1 - Cu1 - O4	177.69(15)
Cu1 - O3	2.710(5)	N1 - Cu1 - N3	178.21(16)
Cu1 - O4	1.964(4)	O3 - Cu1 - O4	53.97(14)
Cu1 - N1	1.979(4)	O1 - Cu1 - N1	88.69(16)
Cu1 - N3	1.969(4)	O1 - Cu1 - N3	92.33(16)

La structure du composé peut être décrite comme une succession de couches parallèles au plan (0 0 1) formée par des chaînes monomériques imbriquées les unes dans les autres comme le montre la figure II.12.



**Figure II.12** : Projection de la structure selon le plan (*a, b*)  
(Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)

### II.3.4.3. Liaisons hydrogène

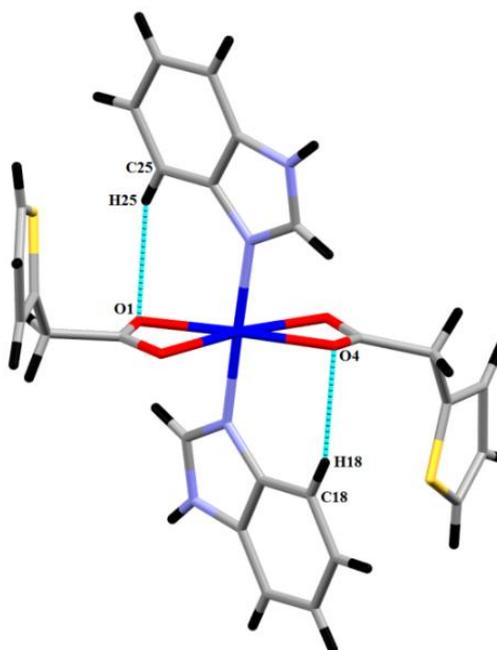
La cohésion du cristal sont assurés par la présence de liaisons hydrogène inter et intramoléculeaires dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.6.

**Tableau II.6** : Liaisons hydrogène dans les composé **2**

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
N2 - H2 ... O2 <sup>i</sup>	0.8600	1.8700	2.707(6)	164.00
N4 - H4... O3 <sup>ii</sup>	0.8600	1.9100	2.732(7)	160.00
C18 - H18 ... O4	0.9300	2.5800	3.077(7)	114.00
C25 - H25 ... O1	0.9300	2.5800	3.113(8)	117.00

Code de symetrie : (i)  $-1+x,y,z$  ; (ii)  $1+x,y,z$

Deux liaisons intramoléculaires de type C – H ... O, de force faible, interviennent entre les atomes de carbone C18 et C25 des groupements benzimidazole et les atomes d'oxygène O4 et O1 des fonctions carboxylates de deux ligands thiophène acétate (figure II.13).



**Figure II.13** : Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaire

Deux liaisons hydrogène intermoléculaires de force modéré associent les unités asymétriques adjacentes en chaînes infinies suivant l'axe a; ces liaisons font intervenir les atomes d'azote N2 et N4 de deux molécules Benzimidazole d'une part et les atomes d'oxygène O2 et O3 de la fonction carboxylate de deux ligands thiophène acétate de la molécule adjacente d'autre part (figure II.14).

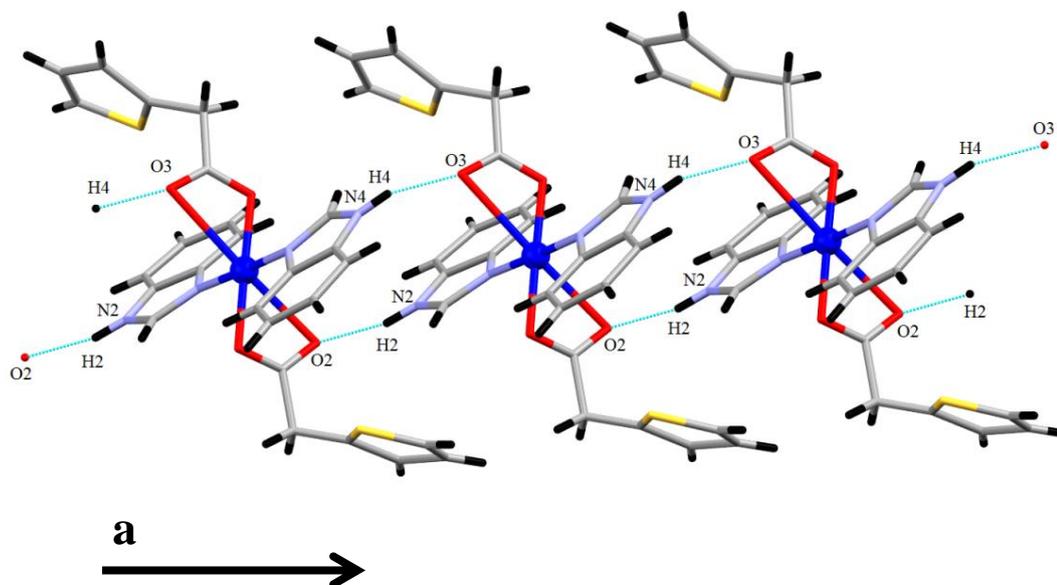


Figure II.14 : Jonction des monomères  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2] \underline{2}$ .

Des interactions intermoléculaires issues du recouvrement de type  $\pi - \pi$  renforcent l'empilement de l'édifice cristallin. Ces interactions sont observées entre les cycles benzène des molécules adjacentes avec des distances  $\text{cg1} - \text{cg1} = 3.697(4)\text{\AA}$ , et entre les cycles imidazole avoisinants avec des distances  $\text{cg2} - \text{cg3} = 4.018(3)$  (figure II.15), où  $\text{cg1}$  est le centre de gravité du cycle benzène (C21/C22/C23/C24/C25/C26),  $\text{cg2}$  est le centre de gravité du cycle imidazole (N1/C13/N2/C14/C19) et  $\text{cg3}$  est le centre de gravité du deuxième cycle imidazole (N3/C20/N4/C21/C26). Les cycles impliqués dans les contacts  $\pi - \pi$  se trouvent typiquement dans une géométrie « parallèle décalé » permettant une interaction attractive favorable.

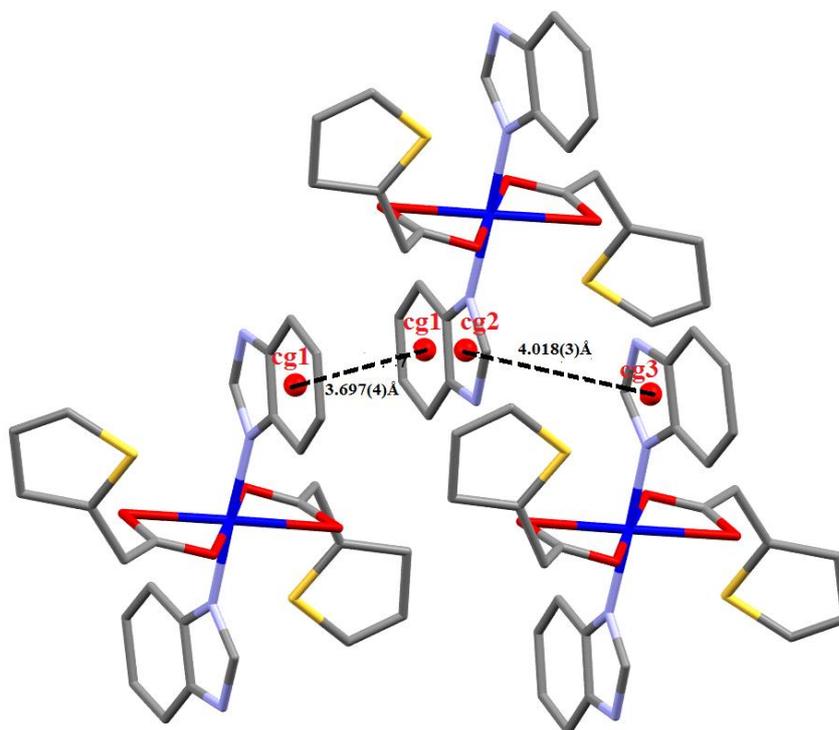


Figure II.15 : Interactions intermoléculaires de  $\pi - \pi$  dans le composé étudié.

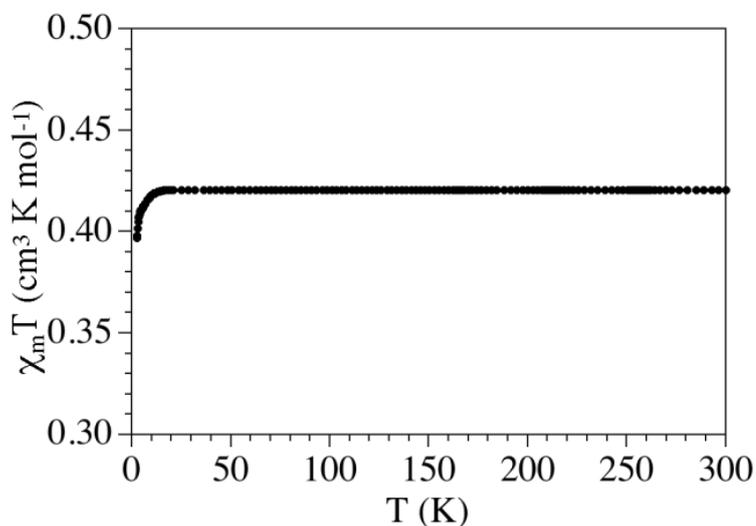
[Code de symétrie : 1+x,y,z]

### II.3.5. Propriétés magnétiques

La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 2 – 300 K et sous un champ appliqué de 0.1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit. Les mesures de susceptibilité magnétique du composé mononucléaire sont représentées sur la figure II.16 sous la forme d'une courbe de  $\chi_M T$  en fonction de la température T ( $\chi_M T = f(T)$ ).  $\chi_M T$  étant la susceptibilité magnétique molaire.

A 300K,  $\chi_M T$  a une valeur de  $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  elle est en bon accord avec la valeur attendu pour un cuivre (II) ( $S=1/2$ ) magnétiquement indépendants ( $0.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $g=2.12$ ). Lorsqu'on abaisse la température, le produit  $\chi_M T$  reste constant jusqu'à une température voisine de 15K. En dessous de cette température le produit  $\chi_M T$  diminue pour atteindre la valeur de  $0.39 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ . Ceci nous permet de conclure qu'aucune interaction magnétique n'existe dans entre le centre métalliques. Ce comportement est attendu puisque nous avons des monomères isolés et

que la distance minimal entre de centre métalliques voisins est relativement longue (Cu ... Cu = 10.192 Å)



**Figure II.16** : Variation avec la température du produit  $\chi_m T$  pour le composé **2** dans le domaine 300 – 2 K

## II.4. Complexes dinucléaire

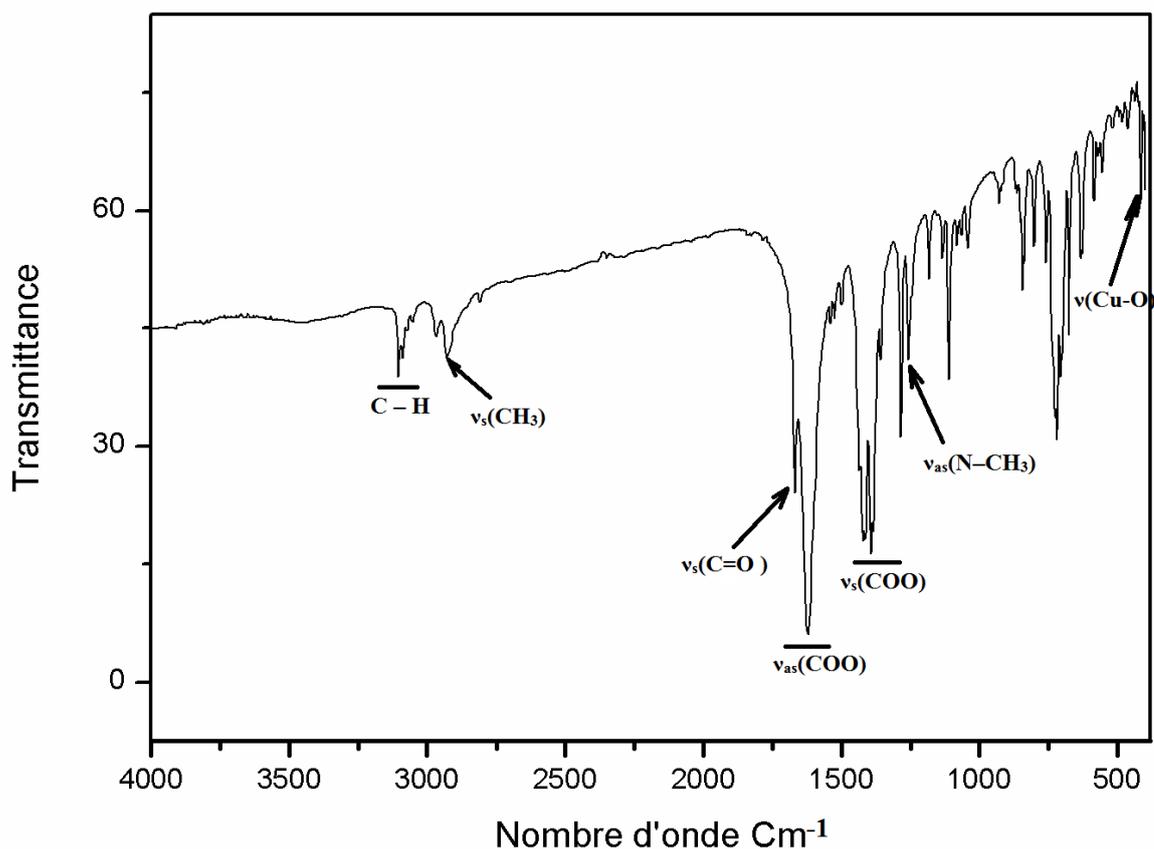
Deux complexes de ce type ont été préparés. Le composé **3** est original, mais à cause du faible rendement lors de la synthèse, il sera étudié structuralement uniquement. Le complexe **4** est déjà connu<sup>[22]</sup>, mais il n'a jamais fait l'objet d'une étude magnétique, dans cette partie, une étude structurale, suivie d'une analyse par spectroscopie infrarouge et l'étude du comportement magnétique de ce dernier seront détaillés.

### II.4.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR du composé **4** est représenté dans la figure II.17, il présente toutes les bandes caractéristiques attendues, les bandes d'élongations des liaisons C – H aromatiques vers 3100 cm<sup>-1</sup>. Deux bandes autour de 2950 cm<sup>-1</sup> attribuables aux vibrations d'élongations symétriques des groupements méthyl vs(CH<sub>3</sub>). Une bande fine à 1664 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=O du DMF. Deux bandes intenses à 1626 et 1418 cm<sup>-1</sup>

respectivement assignées aux modes antisymétrique  $\nu_{as}(\text{COO})$  et symétrique  $\nu_s(\text{COO})$  de vibration d'élongation des liaisons C – O de la fonction carboxylate, la valeur  $\Delta(\nu_{as}-\nu_s) = 208\text{cm}^{-1}$ , est plus petite que celle déjà observée pour Le ligand thiophène acétate ( $279\text{cm}^{-1}$ ). Cette valeur de  $\Delta\nu$  est caractéristique de mode de coordination bidentate pontant des carboxylates. En accord avec la description structurale qui sera présentée au paragraphe suivant.

Nous observons également une bande moyenne à  $1257\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison  $\nu_{as}(\text{N}-\text{CH}_3)$  du DMF, on note aussi la présence des bandes caractéristique vers  $462\text{cm}^{-1}$  correspond à la déformation  $\delta(\text{Cu}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Cu})$  et vers  $414\text{cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ .



**Figure II.17** : Spectre d'absorption infrarouge du composé du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]$  **4**.

### II.4.2. Résolution et affinement des structures

L'étude structurale et la représentation des résultats numériques et graphiques ont été réalisées à l'aide de l'ensemble des programmes disponibles dans la suite de logiciel WINGX<sup>[15]</sup>. Nous avons utilisé le programme Sir 2002<sup>[16]</sup> pour déterminer le modèle structural. Les deux composés cristallisent dans le système monoclinique, avec le groupe d'espace  $P2_1/c$  (N° 14) pour le complexe **3**, et  $P 2_1/n$  (N° 14) pour le complexe **4**. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone et d'azote des cycles aromatiques ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur : C-H = 0.93 Å, N-H = 0.89 Å, tel que  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$  et  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(N)$ . Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriés dans le tableau II.7.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans les annexes 3 et 4.

**Tableau II.7** : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement Des deux composés **3** et **4**.

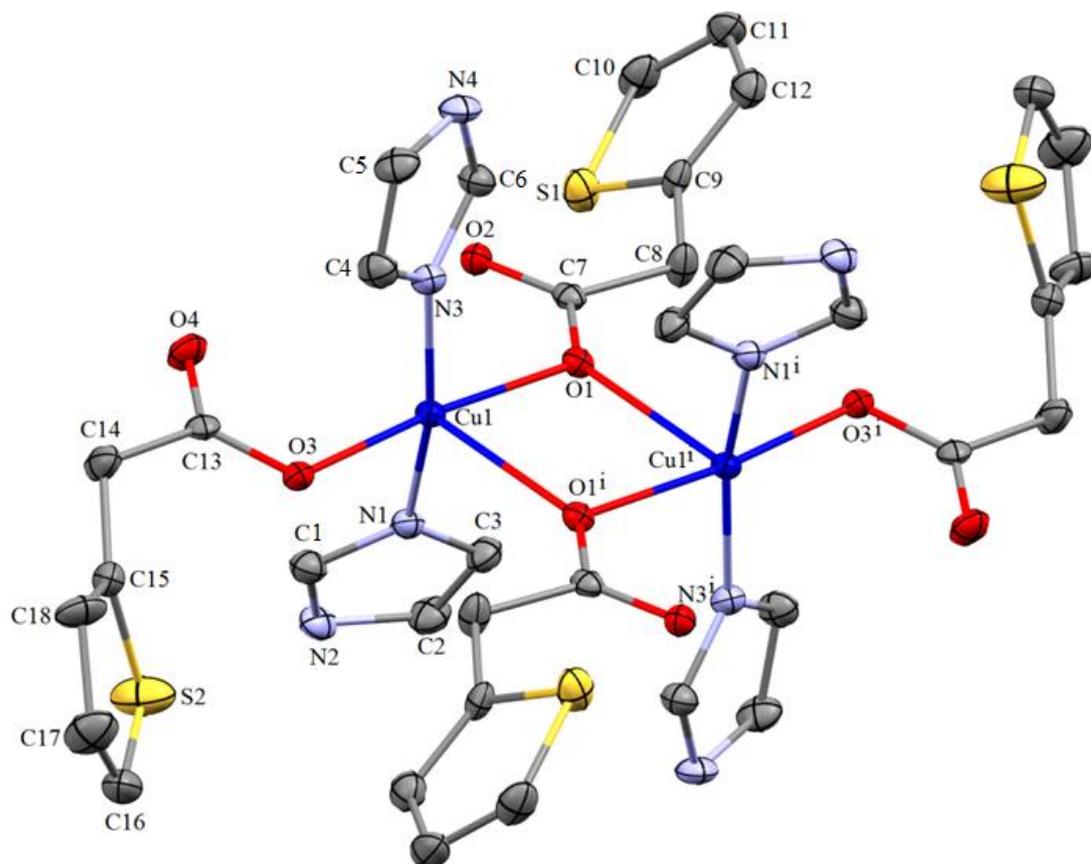
Formule chimique	[Cu(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	[Cu(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO)]
M (g.mol <sup>-1</sup> )	482.02	418.96
Couleur	Bleu clair	Vert
T(K)	296 (2)	296 (2)
Système. (Z)	Monoclinique. (4)	Monoclinique. (4)
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /n
a(Å)	11.288(2)	10.208(5)
b(Å)	9.7702(16)	17.129(5)
c(Å)	19.225(3)	10.677(5)
β(°)	111.353(12)	102.443(5)
V(Å <sup>3</sup> )	1974.6(6)	1823.1(13)
Diffractomètre	Bruker APEXII	Bruker APEXII
Type de scan	ω/2θ	ω/2θ
Radiation	Kα du Mo.	Kα du Mo.
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.351	1.450
Domaine angulaire θ (°)	2.37 / 25.12	3.5 / 31.0
h min/max	-13 / 13	-14 / 14
k min/max	-11 / 11	-21 / 24
l min/max	-20 / 21	-15 / 12
Réflexions collectées	11342	22817
Réflexions indépendantes. (R <sub>int</sub> )	3501 (0.0288)	5807 (0.024)
Réflexions observées (I>2σ(I))	3014	4384
Nb. Paramètres	262	221
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.029	0.039
wR(F <sup>2</sup> )	0.073	0.119
S	1.034	1.038
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.001	0.002
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.463 / -0.477	0.522 / -0.722

### II.4.3. Etude structurale du complexe [Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **3**

#### II.4.3.1. Description de la structure **3**

Il s'agit du :Bis-(μ<sub>2</sub>-thiopheneacetato)-Tetrakis(imidazole-*k*N)-bis(thiopheneacetato)-di-copper(II) dont la figure est représentée ci-dessous(figure II.18). L'unité asymétrique du complexe [Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] comporte un centre métallique Cu(II) lié à deux ligands acide thiophène 2- acétique via les deux atomes d'oxygène (O1 et O3) et deux atomes d'azote du ligand imidazole (N1 et N3) tous situé sur des positions générales. La structure moléculaire de l'entité dinucléaire est définie par deux unités asymétriques, où les deux cuivres (Cu1 et Cu1<sup>1</sup>)

sont reliés par deux ponts monoatomiques constitués par deux oxygènes (O1 et O1<sup>i</sup>) de deux ions thiophène acétate. Les atomes Cu1, Cu1<sup>i</sup>, O1 et O1<sup>i</sup> de l'entité dinucléaire résultante sont coplanaires par raison de symétrie : le centre de symétrie est situé à mi-chemin entre les deux atomes de cuivre.



**Figure II.18** : Représentation ORTEP du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés par soucis de simplification

[Code de symétrie (i) :  $-x, -y, -z$ ]

Le ligand thiophène acétate prend deux différents modes de coordination, l'oxygène O1 du groupement carboxylate pontent deux atomes de cuivre (Cu1 et Cu1<sup>i</sup>) donnant ainsi au ligand le mode de coordination monodentate (monoatomique) pontant *syn, syn*,  $\eta^2 : \mu_2$ , tandis que le second ligand coordine le centre métallique via l'atome d'oxygène O3 avec le mode de coordination monodentate *syn*

### II.4.3.2. Environnement de l'atome de cuivre

L'ion métallique présente un environnement  $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$  de type pyramide à base carrée légèrement déformée avec une valeur de  $\tau$  égale à 0.10, généré à partir d'un plan équatorial comprenant deux atomes d'azotes en position *trans* appartenant au ligand Imidazole (N1 et N3), et deux atomes d'oxygènes appartenant à la fonction carboxylate (O1 et O3) ; la position axiale implique l'atome d'oxygène  $\text{O1}^i$  provenant du ligand thiophène acétate de l'unité associée (opération de symétrie :  $-x, -y, -z$ ) (figure II.19).

Les valeurs des angles et longueurs de liaisons de la sphère de coordination de l'ion de Cu(II) rassemblées dans le tableau II.8 indiquent une élongation axiale importante de la géométrie pyramidale suivant  $\text{Cu} - \text{O1}^i$  égal à  $2.4623(17)\text{\AA}$ , est supérieure à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec N1, O1, N3 et O3 comprises entre  $1.996(2)$  et  $1.94(19)\text{\AA}$ . Les valeurs des angles  $\text{O3Cu1N1}$ ,  $\text{O1Cu1N1}$ ,  $\text{O3Cu1N3}$  et  $\text{O1Cu1N3}$  s'approchent toutes de  $90^\circ$  confirmant une géométrie de type pyramide à base carrée. De même, les angles  $\text{O3Cu1O1}^i$ ,  $\text{N1Cu1O1}^i$  et  $\text{N3Cu1O1}^i$  sont proches de  $90^\circ$ , tandis que la valeur largement différente de  $90^\circ$  de l'angle  $\text{O1Cu1O1}^i$ ,  $75.30(6)$ , témoigne de la distorsion de cette géométrie en accord avec la valeur de  $\tau$  (0.10).

La distance  $\text{Cu1} \dots \text{Cu1}$  dans le dimère est de  $3.534(7)\text{\AA}$ , avec un angle  $\text{Cu1} - \text{O1} - \text{Cu1}^i$  de  $104.0(7)^\circ$ . Ces valeurs sont proches à ceux déjà observées dans les complexes suivants :  $[\text{Cu}_2(\text{Him})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (Him= Imidazole et  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2$ = acide phenyl acétique) avec des distances de  $3.563(1)\text{\AA}$  et  $3.567(1)\text{\AA}$ <sup>[23]</sup>,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)]$  ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ = acide fumarique)  $3.369(1)\text{\AA}$ <sup>[24]</sup> ;  $[\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{C-Im})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$   $3.4495(4)\text{\AA}$ <sup>[25]</sup>

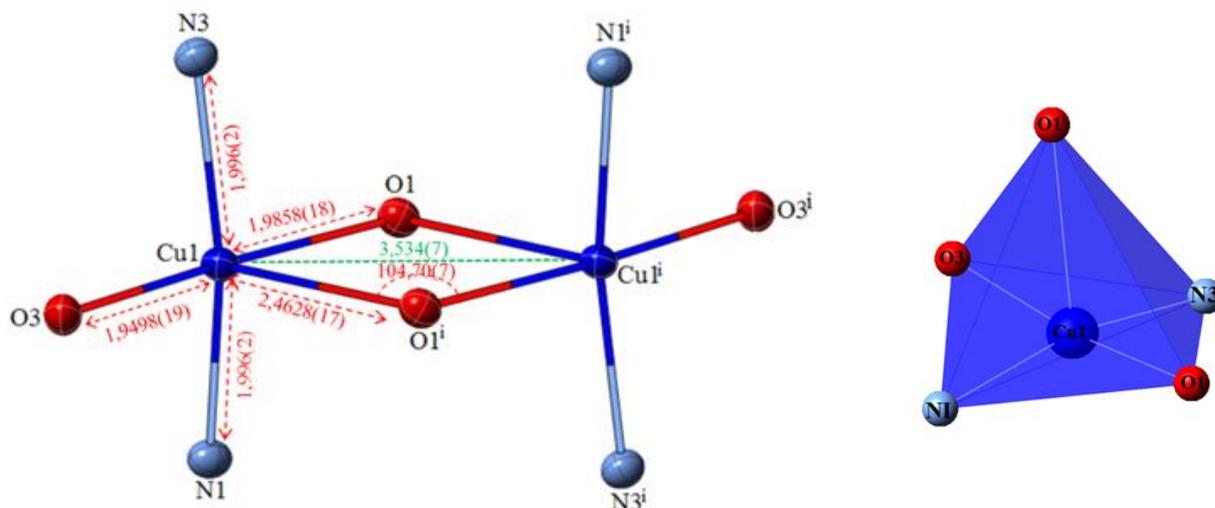
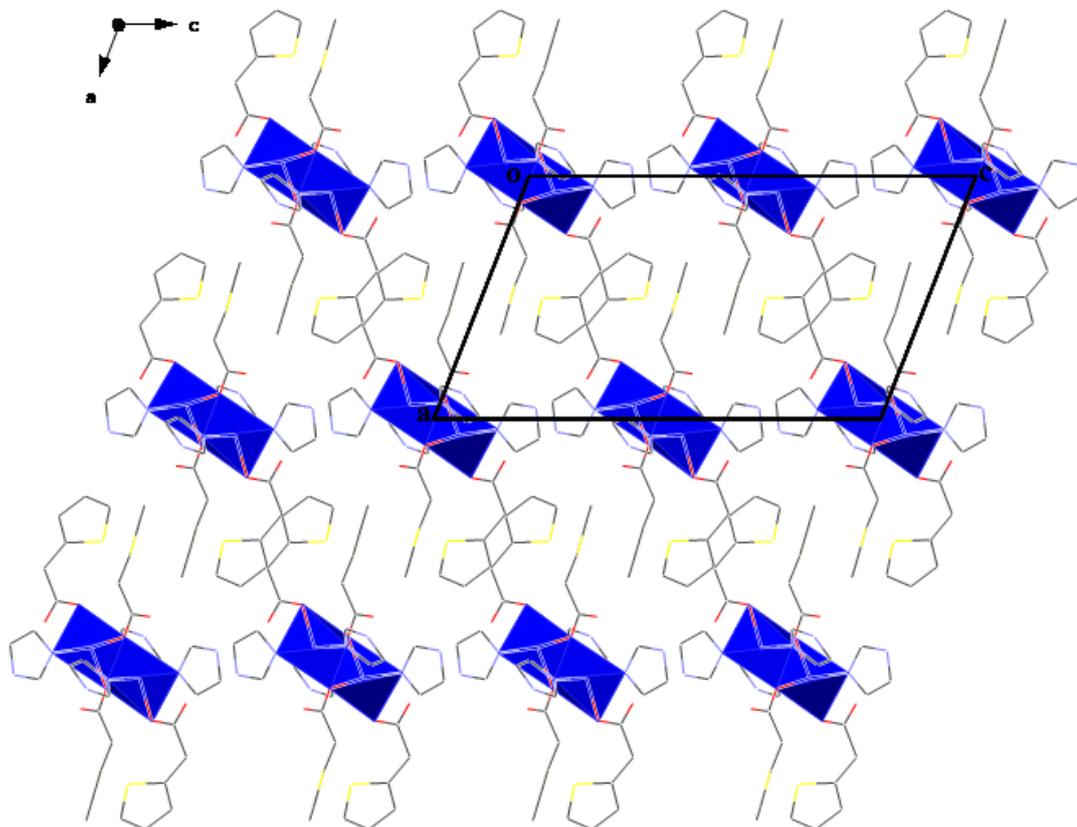


Figure II.19: Environnement de l'atome de cuivre (II).

Tableau II.8 : Angles et longueurs de liaison du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2] \mathbf{3}$

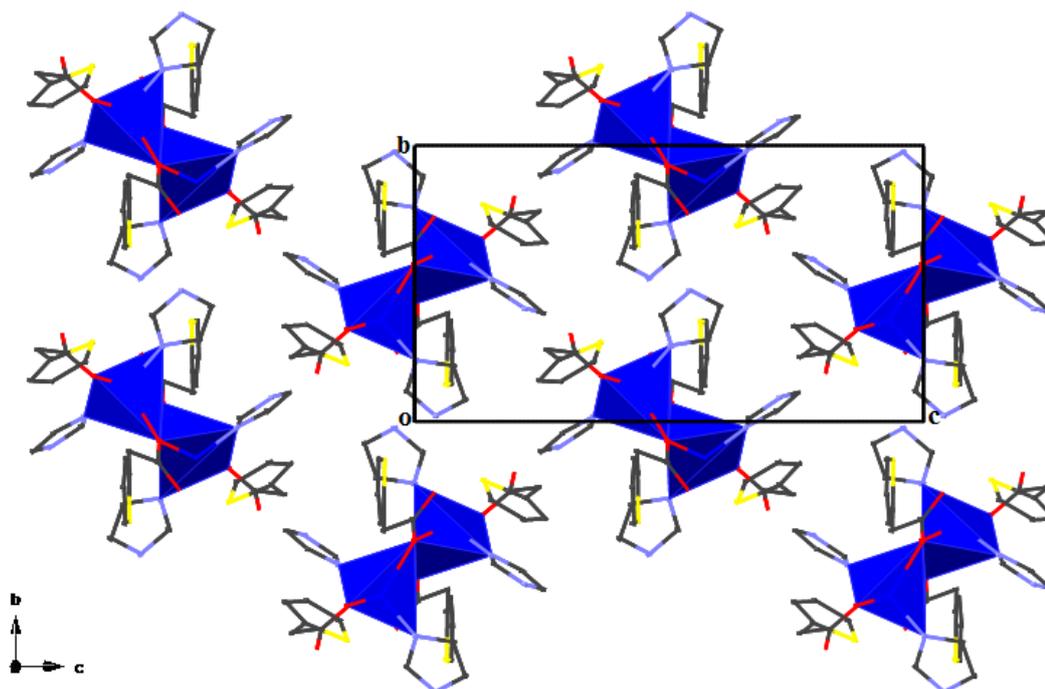
Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1-O1	1.9858(18)	O3-Cu1-O1	172.00(7)
Cu1-O3	1.9498(19)	O3-Cu1-N1	90.80(8)
Cu1-N1	1.996(2)	O1-Cu1-N1	90.97(8)
Cu1-N3	1.996(2)	O3-Cu1-N3	89.40(8)
Cu1-O1 <sup>i</sup>	2.4628(17)	O1-Cu1-N3	90.77(8)
Angles (°)		N1-Cu1-N3	166.02(8)
O3-Cu1-O1 <sup>i</sup>	96.71(7)	O1-Cu1-O1 <sup>i</sup>	75.30(6)
N1-Cu1-O1 <sup>i</sup>	99.24(7)	$\tau=0.10$	
N3-Cu1-O1 <sup>i</sup>	94.62(7)		

La structure cristalline de  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_4(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]$  peut être décrite comme des chaînes de dimères qui se déploient le long de l'axe  $c$  à  $a = 1/2$  (figure II.20).



**Figure II.20** : Présentation des chaîne  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  dans le plan (a,c) (Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)

Les dimères qui sont situés au centre de la maille et au milieu des arêtes, sont construits à partir de l'arrangement des dimères centrocymétriques  $[\text{Cu}_2\text{O}_8]$  formées par la mise en commun de l'arête ( $\text{O}1 - \text{O}1^i$ ) des deux polyèdres adjacents  $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$  (figure II.21).



**Figure II.21** : Présentation des chaîne  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  dans le plan (b,c) (Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)

### II.4.3.3. Liaisons hydrogène

La structure présente trois liaisons hydrogène intermoléculaires moyennes et faibles de type N – H ... O et C – H ... O, donnant un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène (tableau II.9).

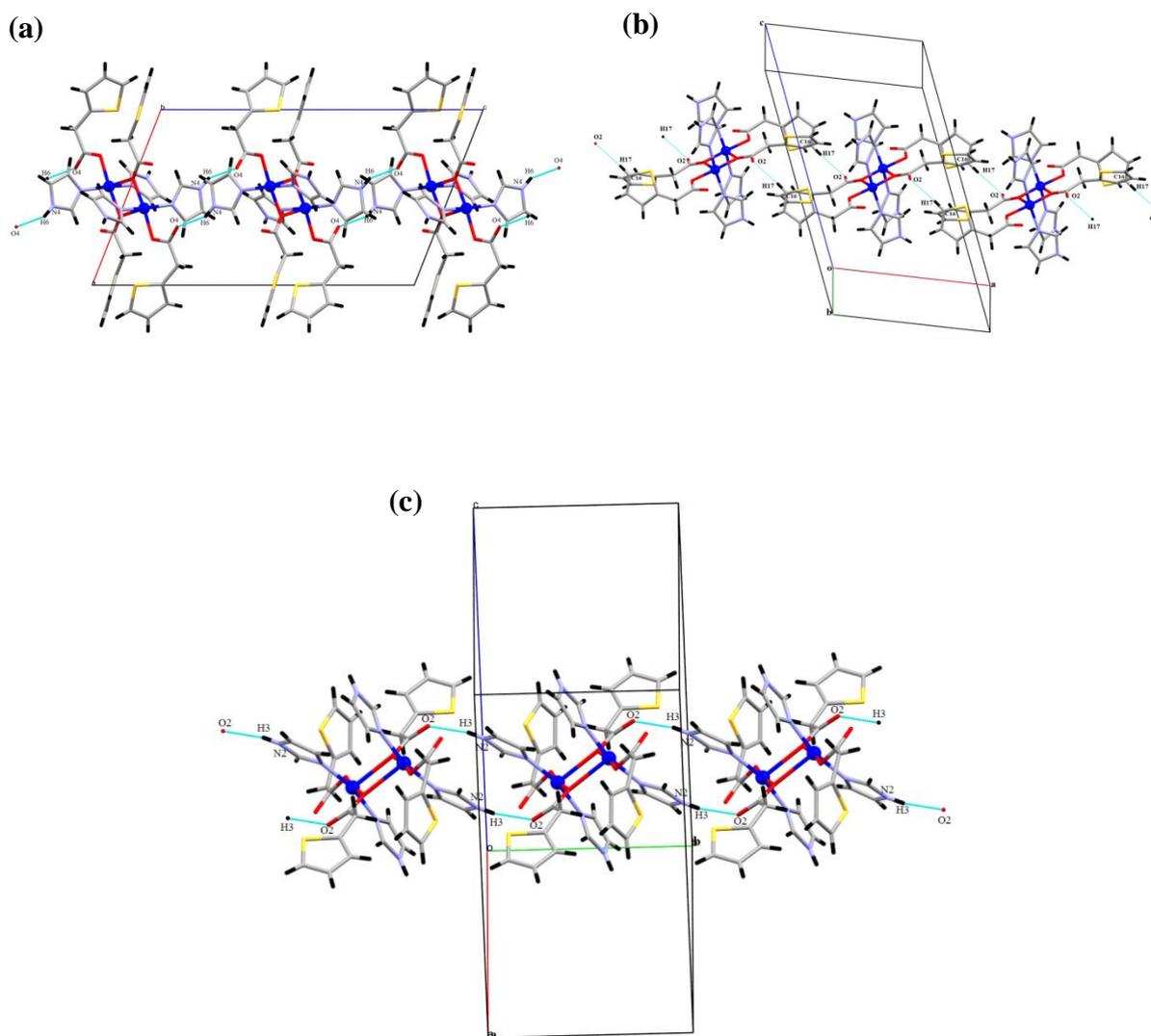
**Tableau II.9** : Liaisons hydrogène dans les composé **3**

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
N2-H3...O2 <sup>i</sup>	0.8600	1.9900	2.840(3)	168.00
N4-H6...O4 <sup>ii</sup>	0.8600	1.8900	2.686(3)	152.00
C16-H17...O2 <sup>iii</sup>	0.9300	2.4400	3.368(4)	177.00

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

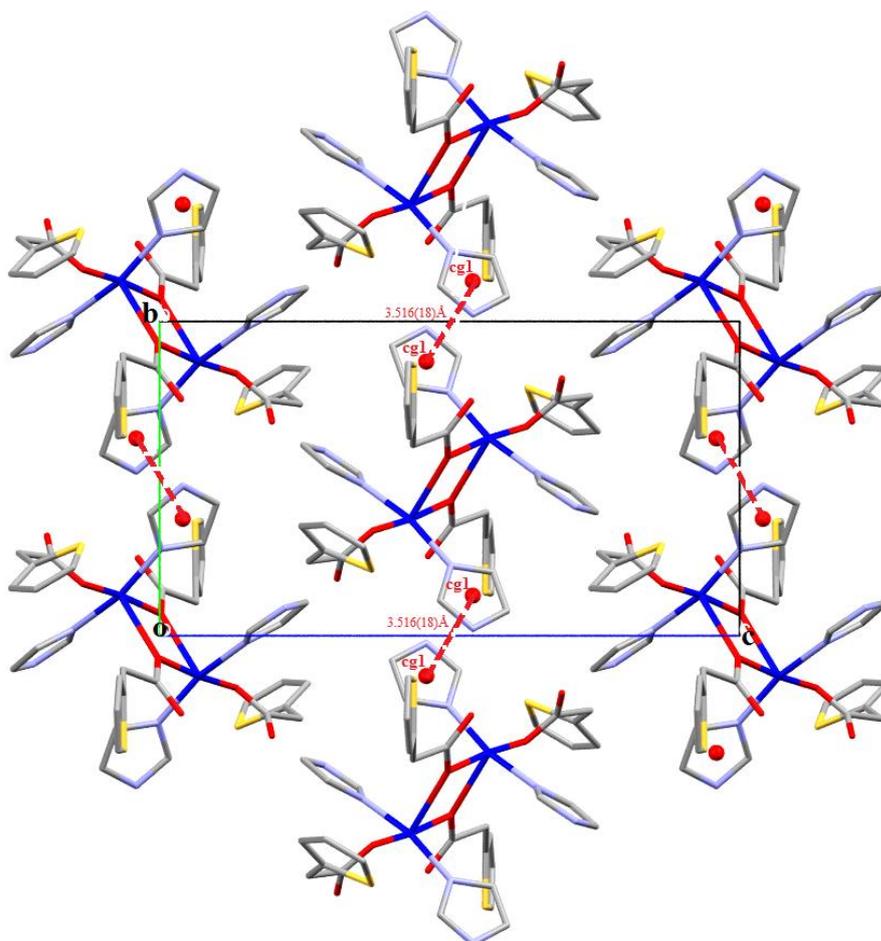
Au sein de la même chaîne la connexion entre les dimères est assurée par l'interaction entre l'azote N4 du cycle imidazole et l'oxygène O4 du groupement carboxylate du ligand thiophène

acétate de la molécule adjacente (figure II.22a). Cette chaîne est connectée à une autre chaîne par l'interaction entre l'atome C16 du cycle thiophénique et l'oxygène libre O2 de la fonction carboxylate de la molécule adjacente (figure II. 22b). Cet ensemble de deux chaînes forme une couche parallèle au plan (010). Une troisième interaction intervient entre l'azote N2 du cycle imidazole et l'oxygène libre O2 de la fonction carboxylate de la molécule voisine assurant la jonction entre les couches le long de l'axe b (figure II.22c).



**Figure II.22** : Représentation des interactions hydrogène. (a) de type N – H ... O suivant l'axe c. (b) de type C – H ... O et suivant l'axe a. (c) de type N – H ... O suivant l'axe b.

Des interactions intermoléculaires issues du recouvrement de type  $\pi - \pi$  parallèle décalé renforcent l'empilement de l'édifice cristallin. Ces interactions sont observées entre les cycles imidazoles avec des distances  $\text{cg1} \dots \text{cg1} = 3.516(18) \text{ \AA}$ , où  $\text{cg1}$  est le centre de gravité du cycle imidazole (N1/C1/N2/C2/C3) (figure II.23).



**Figure II.23** : Interactions intermoléculaires de  $\pi - \pi$  dans le composé **3**.

[Code de symétrie :-x,-y,-2-z]

#### II.4.4. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})] \mathbf{4}$ <sup>[22]</sup>

##### II.4.4.1. Description de la structure $\mathbf{4}$

C'est le bis(*N,N*-diméthylformamide)tetra( $\mu_2$ -thiophèneacétato- $\text{O},\text{O}'$ )-dicuivre(II), dont la figure est représentée ci-dessous (figure II.24). L'unité asymétrique du complexe  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]$  comporte un centre métallique Cu(II) lié à deux ligands acide thiophène 2-acétique via les deux atomes d'oxygène (O1 et O3) et une molécule de DMF à travers l'atome d'oxygène O5, tous situés sur des positions générales. La structure moléculaire de l'entité dinucléaire est définie par deux unités asymétriques reliées entre elles par le centre d'inversion situé à mi-chemin des deux centres métalliques. Le dimère est donc constitué de deux ions métalliques Cu(II), quatre ligands thiophène acétate et deux molécules de DMF.

La fonction carboxylate pontre les deux ions métalliques (Cu1 et Cu1<sup>i</sup>) en modes de coordination « bidentate pontant » *syn, syn*  $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$ . Les deux paires de ligands partagent les atomes centraux et forment deux dimères croisés.

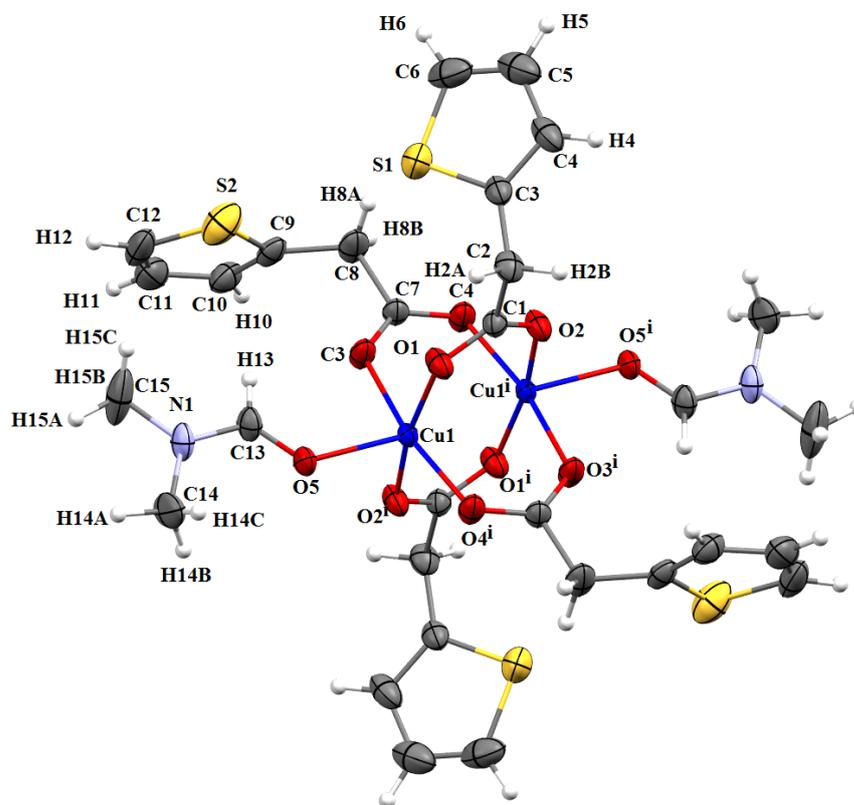


Figure II.24 : Représentation ORTEP du composé  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]$

[Code de symétrie (i) :  $-x+1, -y+1, -z+1$ ].

### II.4.4.2. Environnement de l'atome de cuivre

Le polyèdre de coordination de l'ion métallique Cu(II) de type  $[\text{CuO}_5]$ , présente une géométrie pyramidale à base carrée légèrement distordue avec un indice de trigonométrie  $\tau$  de 0.0015, ce polyèdre est généré à partir d'un plan équatorial ( $\text{CuO}_4$ ), comprenant quatre atomes d'oxygène ( $\text{O1}$ ,  $\text{O2}^i$ ,  $\text{O3}^i$  et  $\text{O4}$ ) appartenant aux fonctions carboxylates des quatre ligands pontant thiophène 2-acétate, la position axial implique l'atome d'oxygène  $\text{O5}$  provenant de la molécule DMF (figure II.25).

Les valeurs des angles et longueurs de liaisons de la sphère de coordination de l'ion de Cu(II) rassemblées dans le tableau II.10, indiquent une élongation axiale de la géométrie pyramidale suivant  $\text{Cu} - \text{O5}$  égal à 2.155(19) Å, est légèrement supérieure à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec  $\text{O1}$ ,  $\text{O2}^i$ ,  $\text{O3}^i$  et  $\text{O4}$  comprises entre 1.959(2) et 1.977(18) Å. Les valeurs des angles  $\text{O4}^i\text{Cu1O1}$ ,  $\text{O4}^i\text{Cu1O1}$ ,  $\text{O1-Cu1-O3}$  et  $\text{O2}^i\text{-Cu1-O4}^i$  (tableau 11) s'approchent toutes de  $90^\circ$  confirmant une géométrie de type pyramide à base carrée. De même, les angles  $\text{O1Cu1O5}$ ,  $\text{O3Cu1O5}$  et  $\text{O2}^i\text{Cu1O5}$  sont proches de  $90^\circ$ , tandis que la valeur largement différente de  $90^\circ$  de l'angle  $\text{O4}^i\text{Cu1O5}$ ,  $100.00(6)^\circ$ , témoigne de la distorsion cette géométrie en accord avec la valeur de  $\tau$  (0.0015).

Les distances  $\text{Cu} \dots \text{Cu}$  dans le dimère sont 2.639(11) Å sont de même ordre de grandeur que celles observées dans les composés de dimère de cuivre(II) tetracarboxylate<sup>[26]</sup>.

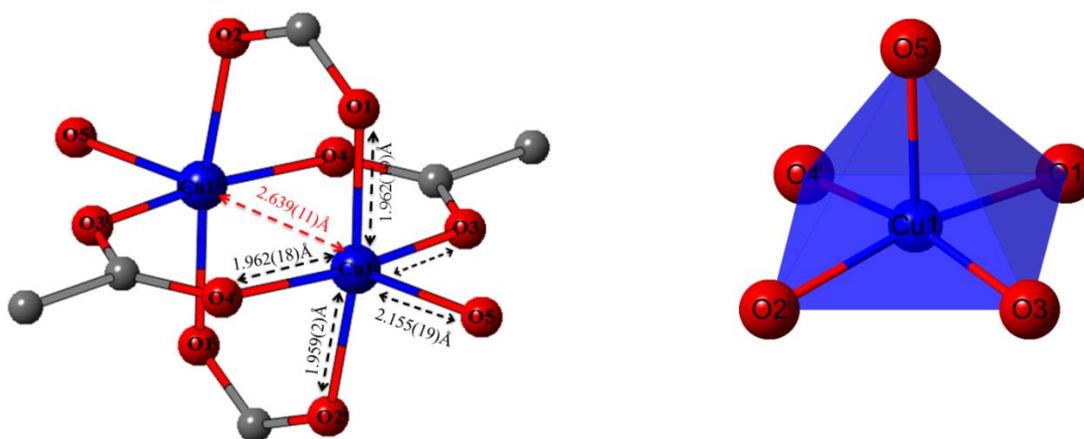
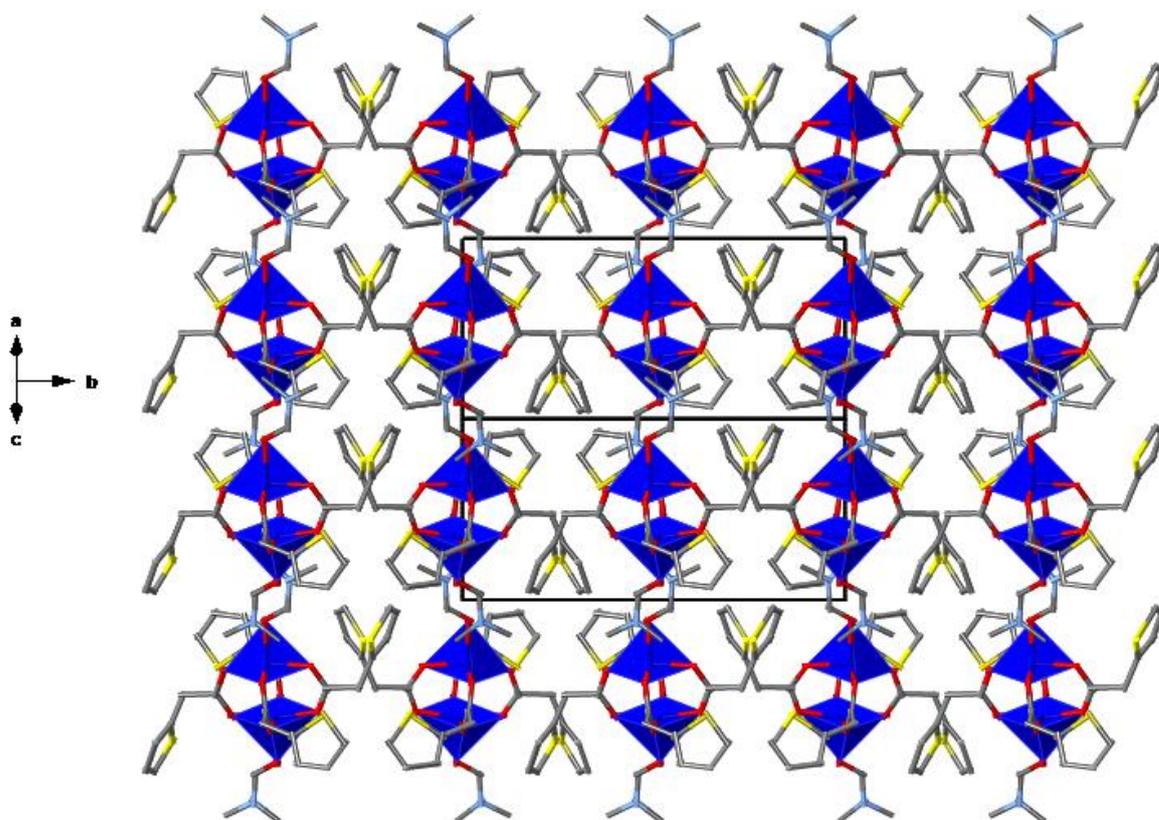


Figure II.25 : Environnement de l'atome de cuivre.

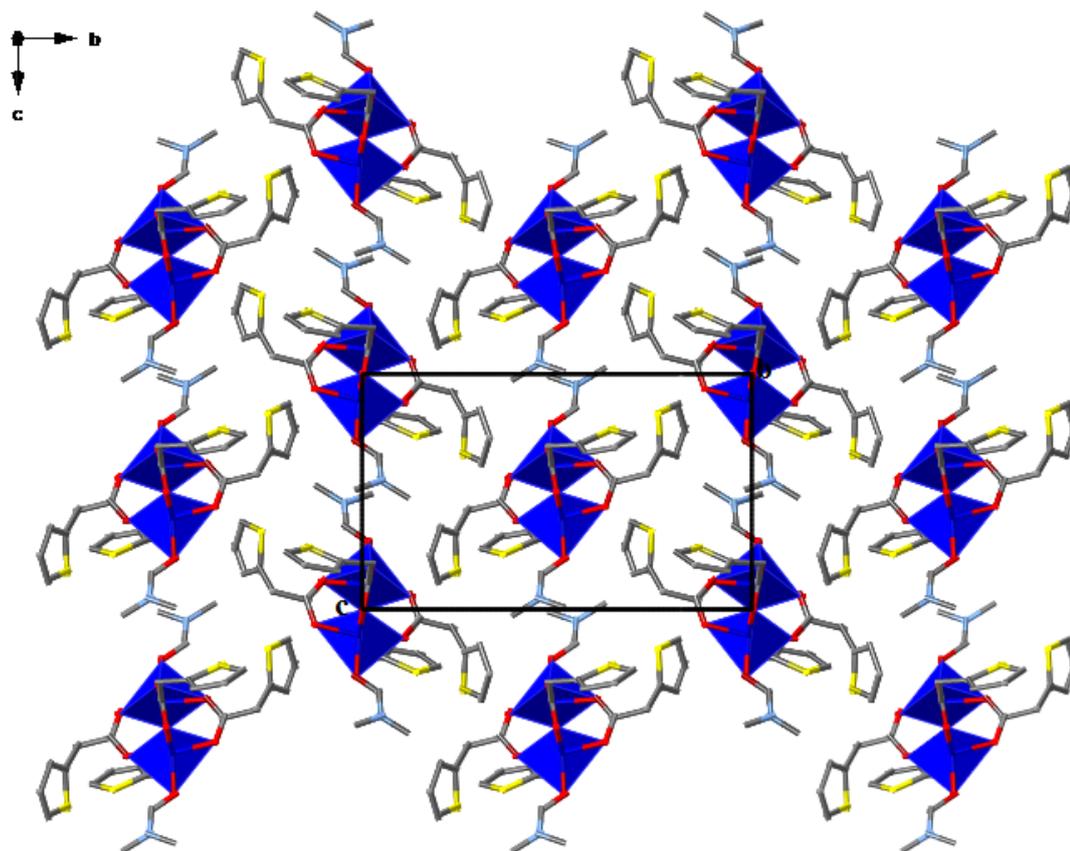
**Tableau II.10** : Angles et longueurs de liaison du composé [Cu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)] **4**

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1 - O1	1.962(19)	O2 <sup>i</sup> -Cu1-O4 <sup>i</sup>	88.45(8)
Cu1 - O3	1.977(18)	O2 <sup>i</sup> -Cu1-O1	167.98(7)
Cu1 - O5	2.155(19)	O4 <sup>i</sup> -Cu1-O1	90.18(8)
Cu1 - O2i	1.959(2)	O2 <sup>i</sup> -Cu1-O3	90.49(8)
Cu1 - O4 <sup>i</sup>	1.962(18)	O4 <sup>i</sup> -Cu1-O3	168.07(6)
Angles (°)		O2 <sup>i</sup> -Cu1-O5	96.53(8)
O1-Cu1-O5	95.47(7)	O4 <sup>i</sup> -Cu1-O5	100.00(6)
O3-Cu1-O5	91.93(6)	<b>τ=0.0015</b>	
O1-Cu1-O3	88.39(8)		

Dans le réseau, les molécules du composé [Cu (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)] s'empilent, sous forme de couches parallèles au plan (101) (figure.II.26). Les dimères se situent au centre et au milieu de la maille (figure.II.27).



**Figure II.26** : Projection de la structure selon le plan (101)  
(Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)



**Figure II.27** : Projection de la structure selon le plan (100) (Les atomes d'hydrogène ont été omis pour raison de clarté)

#### II.4.4.3. Liaisons hydrogène

La cohésion entre les dimères est assurée par des interactions intra et intermoléculaires de type hydrogène, ces ponts impliquent des contacts de type C – H ... O qui génèrent un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène de force faibles. Les longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène sont rassemblés dans le tableau II.11.

Tableau II.11 : Liaisons hydrogène dans les composé **4**

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
C13 – H13 ... O3	0.91(2)	2.52(3)	3.010(3)	114(2)
C4 – H4 ... O2 <sup>i</sup>	0.9300	2.4600	3.283(4)	148.00
C11 – H11 ... O5 <sup>ii</sup>	0.9300	2.70(2)	3.521(2)	148(3)
C14 – H14A ... O1 <sup>iii</sup>	0.9600	2.73(3)	3.467(2)	134(2)
C15 – H15A ... O1 <sup>iii</sup>	0.9600	2.74(2)	3.471(3)	134(2)

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

Une liaison hydrogène intramoléculaire faible intervient entre l'atome C13 du DMF d'une part et l'atome d'oxygène O3 de la fonction carboxylate du ligand thiophène acétate d'autre part (figure II.28).

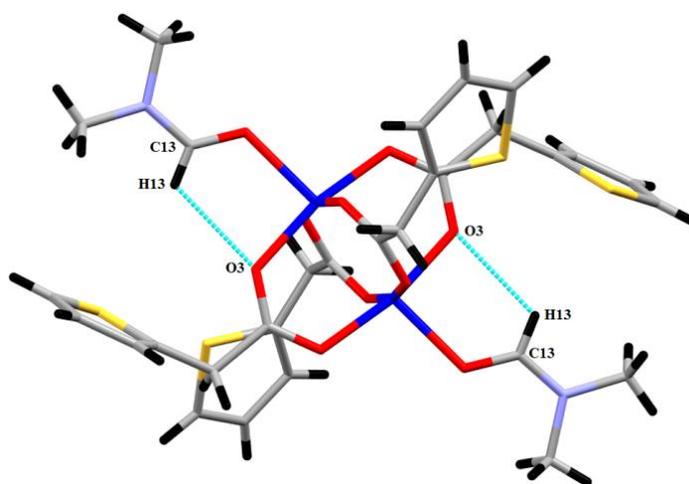


Figure II.28 : Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaire

La jonction tridimensionnelle est assurée par trois liaisons hydrogène intramoléculaires. Selon l'axe a et b, la connexion est assurée par les atomes de carbone (C4 et C11) du cycle thiophène et les atomes d'oxygène O2 de la fonction carboxylate et l'oxygène O5 du DMF (figure II.29, II.30). Suivant l'axe c, la connexion est assurée par les atomes de carbone C14 et C15 du DMF et l'oxygène O1 de la fonction carboxylate de la molécule adjacente (figure II.29).

Les distances issues des recouvrements entre les cycles thiophéniques sont de 4.949(3) et 5.658(3) Å. Ces valeurs sont plus grandes que celles attribuées habituellement à des interactions de type « $\pi$ - $\pi$ ».

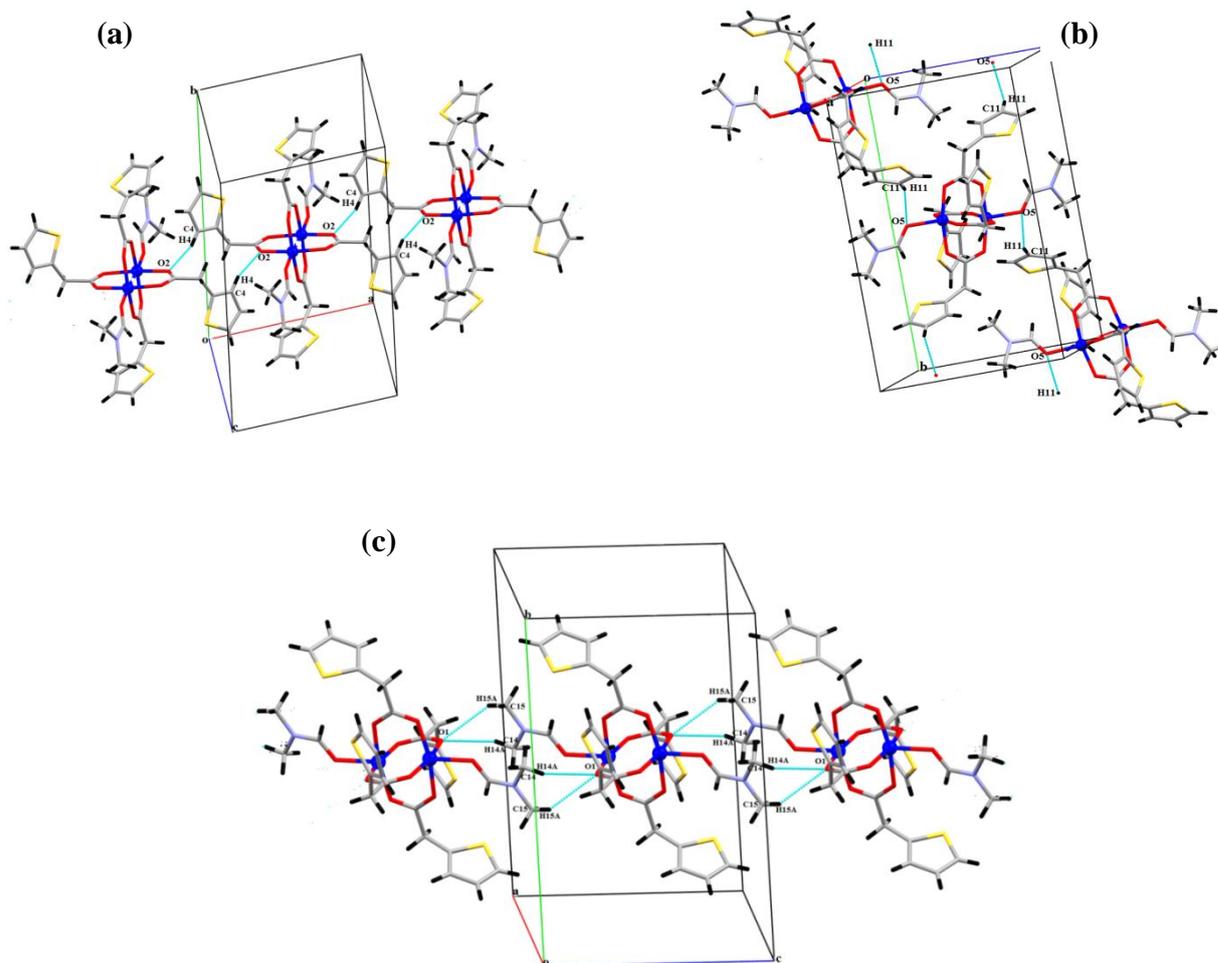
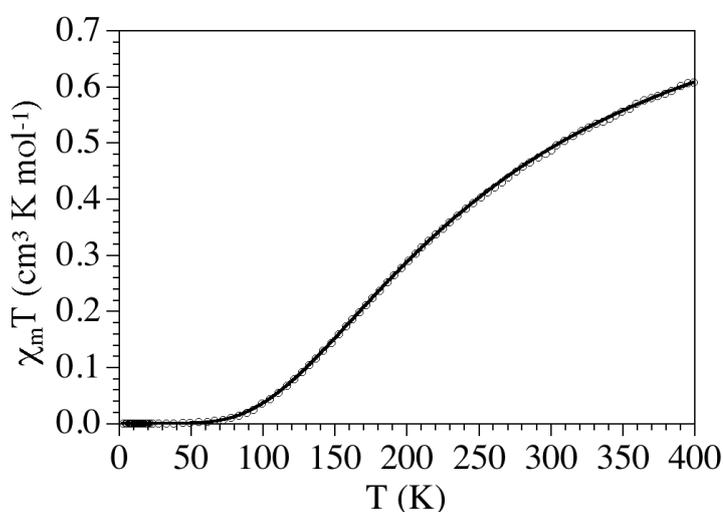


Figure II.29 : Représentation des interactions hydrogène de type C – H ...O (a) suivant l'axe a. (b) suivant l'axe b. (c) suivant l'axe c.

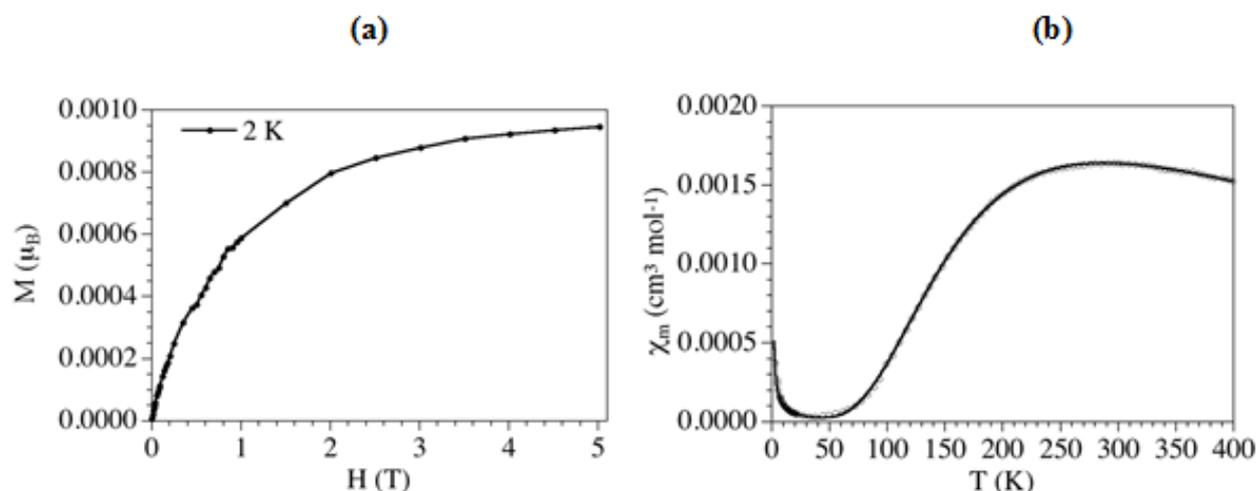
### II.4.5. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique molaire  $\chi_M$  du complexe **4** a été mesurée entre 2 et 400 K dans un champ magnétique 0.1 Tesla. La variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température  $\chi_M T$  en fonction de la température est représentée sur la figure II.30. Compte tenu de la séparation entre entités dinucléaire, il est légitime de considérer qu'elles sont magnétiquement isolées les unes des autres ; en d'autres termes, seuls les ions cuivriques appartenant à un même cation dinucléaire interagissent magnétiquement.



**Figure II.30** : Variation avec la température du produit  $\chi_M T$  pour le composé **4** dans le domaine 2 – 400 K

A 400 K, la valeur du produit  $\chi_M T$ , égale à  $0.61 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , est proche de celle attendue pour deux spins n'interagissant pas entre eux ( $2 \times 0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ). La valeur de  $\chi_M T$  diminue lentement jusqu'à 68 K (figure II.30). Le profil de cette courbe indique l'existence de fortes interactions antiferromagnétique. Les deux ions de cuivre sont couplés par superéchange via les quatre ligands carboxylates, avec un état fondamental singulet à basse température ( $S=0$ ).



**Figure II.31 :**(a) L'aimantation à 2 K ;  $M = f(H)$   
 (b) Variation avec la température de la susceptibilité magnétique  $\chi_m(T)$  du composé **4** dans le domaine 400 – 2 K.

La susceptibilité magnétique représentée dans la figure II.31b, présente un maximum entre 250 et 300 K puis tombe à zéro à basse température, l'augmentation de  $\chi_M$  en baissant la température, indique l'existence d'une très petite impureté paramagnétique. L'aimantation à 2K confirme l'état fondamental  $S=0$ , ainsi que l'impureté paramagnétique (figure II.31a).

L'ajustement des paramètres d'une loi théorique établie par des équations de type Bleaney – Bowers<sup>[27]</sup> en utilisant l'Hamiltonien de Van Vleck et le formalisme  $H = -J\vec{S}_A\vec{S}_B$ <sup>[28]</sup>. Les meilleurs valeurs ont été obtenues avec  $g=2.40$ ,  $J = -321\text{cm}^{-1}$  et une impureté paramagnétique de  $\rho=0.2\%$ .

## II.5. Complexe trinuéaire

### **[Cu<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·DMSO<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O. **5****

Dans cette partie sera présentée l'étude structurale, l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'analyse thermique et l'étude du comportement magnétique d'un nouveau complexe trinuéaire linéaire. Il est à noter que durant la synthèse de ce composé il y a eu la formation d'une liaison C – O dans le groupement méthylène du ligand thiophène acétate qui nous donne

le ligand hydroxy 2-thiophene acétate, ce qui peut être expliqué par une impureté dans le produit du départ,

### II.5.1. Spectroscopie infrarouge

On retrouve dans le spectre IR toutes les bandes caractéristiques des vibrations des différentes molécules qui constituent le composé **5** (figure II.32), ainsi le spectre représente des bandes larges à  $3547\text{ cm}^{-1}$  et  $3473\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de valence de groupement N – H de l'imidazole et aux vibrations d'élongation  $\nu(\text{O-H})$  des molécules d'eau, une série de bandes observées entre  $3123\text{ cm}^{-1}$  et  $2837\text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation des groupement C – H des cycles aromatiques. Les bandes d'absorptions associées à la vibration d'élongation asymétriques  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  de  $1570\text{ cm}^{-1}$  et symétrique de  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  de  $1377\text{ cm}^{-1}$  des fonctions carboxylique du ligand sont observées, la valeur de  $\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}) = 193\text{ cm}^{-1[29]}$ , est plus petite que celui déjà observée pour l'acide ( $279\text{ cm}^{-1}$ ). Cette valeur de  $\Delta\nu$  est en accord avec le mode de coordination bidentate des carboxylates.

Nous observons une bande intense à  $1012\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison  $\nu(\text{S=O})$  du DMSO cette fréquence est typique pour la coordination avec l'atome d'oxygène<sup>[30]</sup>, on note aussi la présence des bandes caractéristique vers  $425\text{ cm}^{-1}$  correspond à la déformation  $\delta(\text{Cu-O-C-O-Cu})$  et vers  $415\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration d'élongation  $\nu(\text{Cu-O})$ .

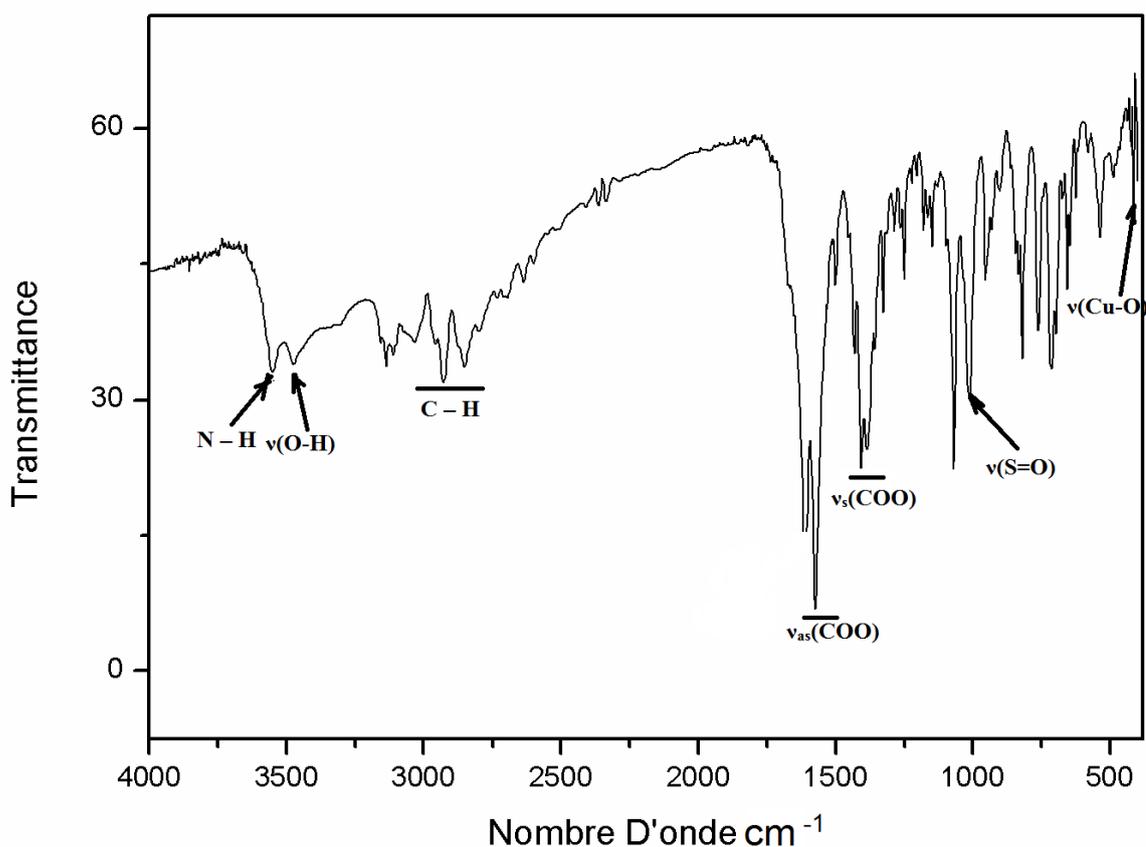


Figure II.32: Spectre d'absorption infrarouge du composé du composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  5

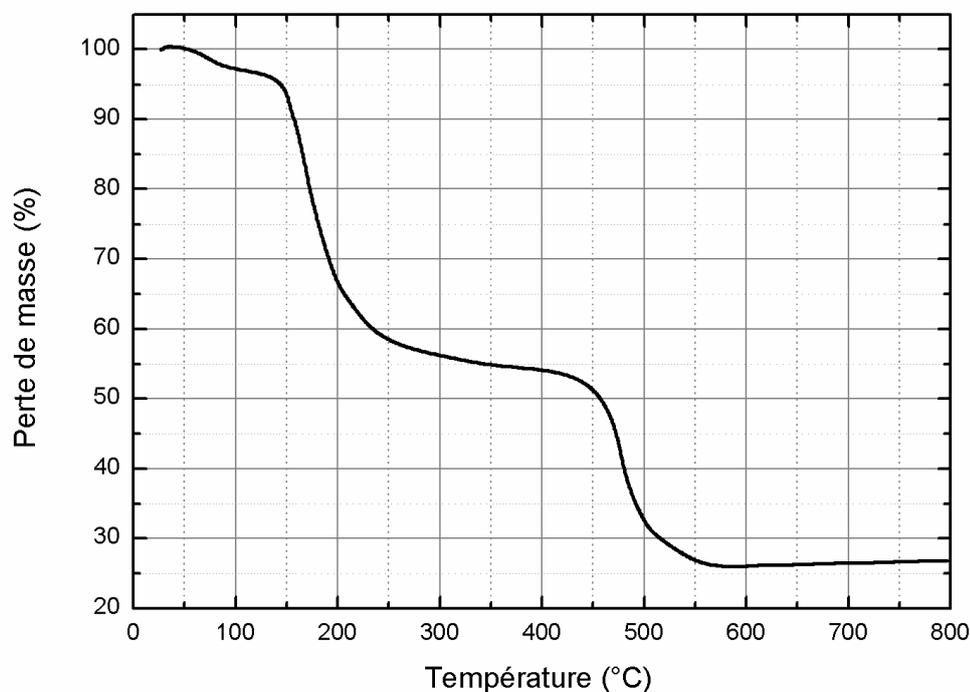
### II.5.2. Analyse thermogravimétrique

La figure II.33 présente la mesure expérimentale de la perte de masse en fonction de la température pour le composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La courbe ATG du composé 5 montre que la première décomposition débute vers 135°C, avec une perte de masse observée de 4,2% lié à la perte de deux molécules d'eau. La troisième étape correspond à la décomposition de la phase anhydre, elle s'effectue entre 148 °C et 284 °C avec une perte de 32.72% de la masse, suivie d'une troisième perte de 25.88%, ces deux pertes sont liées à la décomposition de la partie organique

La décomposition du produit s'achève vers 573 °C, ce qui conduit probablement à la formation de l'oxyde de cuivre CuO. Le calcul de la perte de masse théorique pour l'étape de dégradation

$[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CuO}$  donne 78.21% cette valeur est en bon accord avec la perte de masse expérimentale -73.98%.



**Figure II.33** : Analyse thermogravimétrique (TG) du composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

### II.5.3. Résolution et affinement de la structure

La structure du composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été déterminé dans le groupe d'espace  $\text{C2/c}$  ( $\text{N}^\circ 15$ ), les méthodes directes et les cartes de Fourier ont permis de localiser l'unité asymétrique qui correspond à la moitié du complexe métallique final. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone et les atomes d'azote des ligands ont été localisés par contraintes géométriques avec la commande HFIX de SHELXL<sup>[31]</sup>. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier différences et affinés initialement en utilisant des contraintes sur les distances ( $\text{O} - \text{H} = 0.82(2) \text{ \AA}$  et  $\text{H} \dots \text{H} = 1.40(2) \text{ \AA}$ ) avec  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.5 \text{ Ueq}(\text{O})$ . Les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont répertoriés dans le tableau II.12.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles de liaisons sont consignés dans les annexes 5.

Il est à noter que la résolution structurale de ce système c'est heurtée à diverses difficultés.

- le désordre important du groupement DMSO qui génère des facteurs de déplacement atomiques élevés. Ce désordre était résolu avec un taux d'occupation 0.663 pour les atomes S3A, C16A, H1A1, H1A2 et H1A3 contre 0.337 pour les atomes S3B, C16B, H1B1, H1B2 et H1B3
- un pouvoir de diffraction faible des cristaux donc un nombre faible de taches de diffraction collectées : sur la base de 23647 réflexions, seulement 2712 réflexions ont été considérées comme observable.

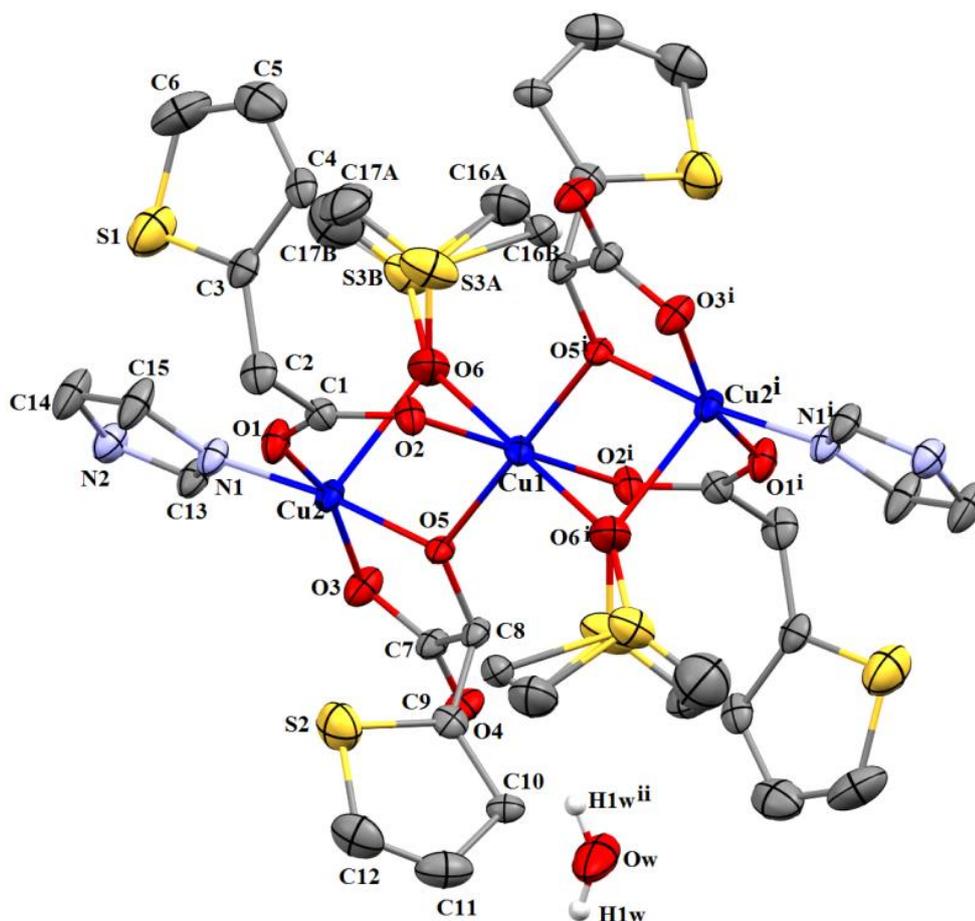
**Tableau II.12:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Formule chimique	$[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1095.7
Couleur	Vert
T(K)	293(2) K
Système. (Z)	Monoclinique. (4)
Groupe d'espace	C2/c
a(Å)	18.186(5)
b(Å)	20.219(5)
c(Å)	14.234(5)
β(°)	121.185(5)
V(Å <sup>3</sup> )	4478(2)
Diffractomètre	Bruker APEXII
Type de scan	ω/2θ
Radiation	Kα du Mo.
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.755
Domaine angulaire θ (°)	1.65 / 29.01
h min/max	-19 / 24
k min/max	-27 / 24
l min/max	-19 / 19
Réflexions collectées	23647
Réflexions indépendantes. (R <sub>int</sub> )	5970(0.1130)
Réflexions observées (I>2σ(I))	2712
Nb. Paramètres	304
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.065
wR(F <sup>2</sup> )	0.229
S	0.98
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.001
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	1.013/ -0.704

## II.5.4. Etude structurale

### II.5.4.1. Description de la structure 5

C'est le bis-( $\mu_2$ -thiopheneacetato-O,O')-( $\mu_2$ -hydroxy thiopheneacetato)-bis(imidazole- $\kappa N$ )-( $\mu_2$ -dimethylsulfoxide-O,O')-tri-copper(II)monohydrate. L'unité asymétrique correspond à deux atomes de cuivre(II), un ligand imidazole, un ligand acide 2-thiophène acétique, un ligand acide hydroxy thiophène 2-acétique une molécule de DMSO et une molécule d'eau. Nous observons bien la symétrisation de la structure. en appliquant les éléments de symétrie, l'unité asymétrique permet de générer un complexe trimétallique linéaire Centrosymétrique dont la formule est la suivante  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2. \text{DMSO}_2].\text{H}_2\text{O}$ . Ce dernier est formé d'un atome de cuivre central Cu1 qui se trouve en position spéciale, il est triplement ponté aux deux atomes de cuivre adjacents (Cu2 et Cu2<sup>i</sup>) à travers les atomes d'oxygène (O5 et O5<sup>i</sup>) du ligand hydroxy thiophène 2-acetate( appartenant au groupement hydroxy), et les atomes (O6 et O6<sup>i</sup>) du DMSO, et par le biais des atomes d'oxygène (O1 et O2) et (O1<sup>i</sup> et O2<sup>i</sup>) de la fonction carboxylate avec le mode de coordination « bidentate pontant» *syn, syn*  $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$  du ligand déprotoné l'acide thiophène 2- acétique (figure II.34).



**Figure II.34:** Représentation *ORTEP* du  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2.\text{DMSO}_2].\text{H}_2\text{O}$ .  
 (Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté).  
 [code de symétrie (i) :  $1/2-x, 1/2-y, -z$  ; (ii) :  $-x, y, 1/2-z$ ]

#### II.5.4.2. Environnement de l'atome de cuivre

L'atome Cu2 est penta coordonné présente un environnement  $[\text{CuO}_4\text{N}]$ , il est entouré en position équatorial par trois oxygène (O1, O3 et O5) des deux ligands thiophène acétate et un azote (N1) provenant du ligand imidazole, la position apicale est occupé par l'oxygène (O6) du DMSO. L'analyse des distances interatomiques et des angles de liaison indique que la géométrie de l'environnement de ligands Cu2 est de type pyramidal à base carrée avec une valeur de  $\tau$  égal à 0.18 ; L'examen des différentes distances métal – ligand révèle que l'origine de la déformation du polyèdre de coordination réside essentiellement dans la longueur de la liaison apical Cu2 - O6=2.290(5)Å nettement supérieure aux quatre longueurs de liaisons du plan équatorial qui sont

comprises entre 1.958(6) et 1.977(6)Å , Cu2 est à 0.20 Å du plan moyen O1O3O5N1, l'angle de torsion de ce plan étant égal à 8.99° (figure II.35).

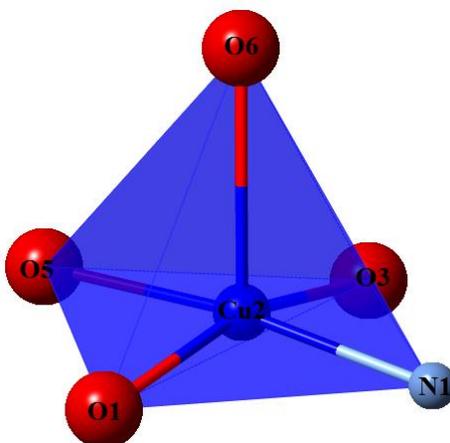


Figure II.35 : Polyèdre de coordination Cu2

L'atome central Cu1 a une coordination de plus que Cu2, il se trouve dans une géométrie octaédrique. Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons de la sphère de coordination de l'atome de cuivre reflètent une elongation axiale importante de la géométrie octaédrique suivant l'axe O6 ... O6<sup>i</sup> indiquant une distorsion due à l'effet Jahn-Teller. En effet, les distances Cu1 – O6 et Cu1 – O6<sup>i</sup> égales à 2.748(6) Å, sont supérieures à celles des liaisons équatoriales autour du centre métallique, qui sont égales à 1.946(5) et 1.951(6) Å, les quatre atomes O2O5O2<sup>i</sup>O5<sup>i</sup> du plan équatorial sont coplanaires, l'ion de cuivre se trouve quasiment dans le plan de ces quatre donneurs (figure II.36).

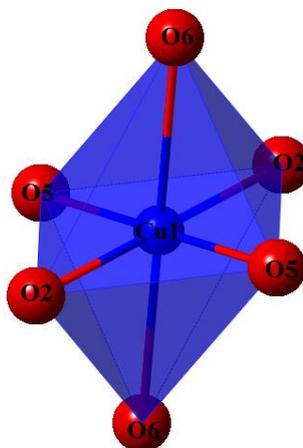


Figure II.36 : Polyèdre de coordination de Cu1

Au sein d'une même entité trinuécléaire, La distance Cu...Cu est de 3.211(14)Å est de même ordre de grandeur que celles observées dans les composés trinuécléaire linéaire faisons intervenir le même type de coordination<sup>[32]</sup>. l'angle Cu1-O5-Cu2 imposé par l'oxygène O5 du groupement hydroxy est de 111.8(2)°, et celui imposé par l'oxygène O6 du DMSO l'angle Cu1-O6-Cu2 est de 78.60(15)° (figure II.37).

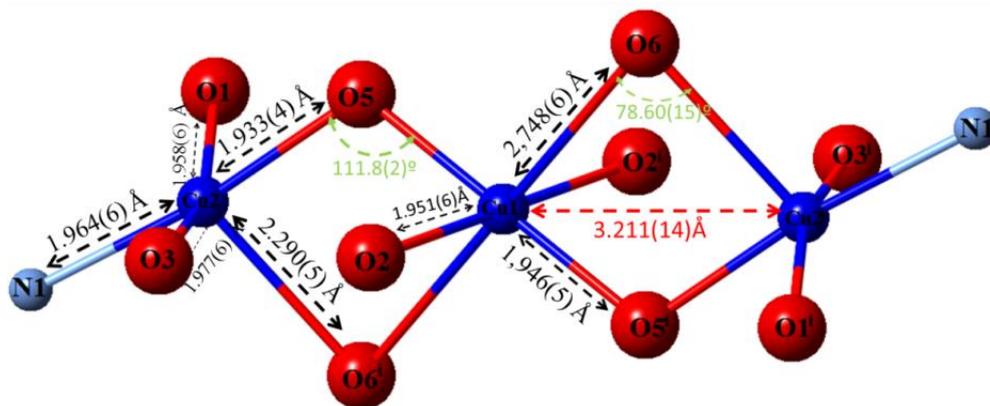


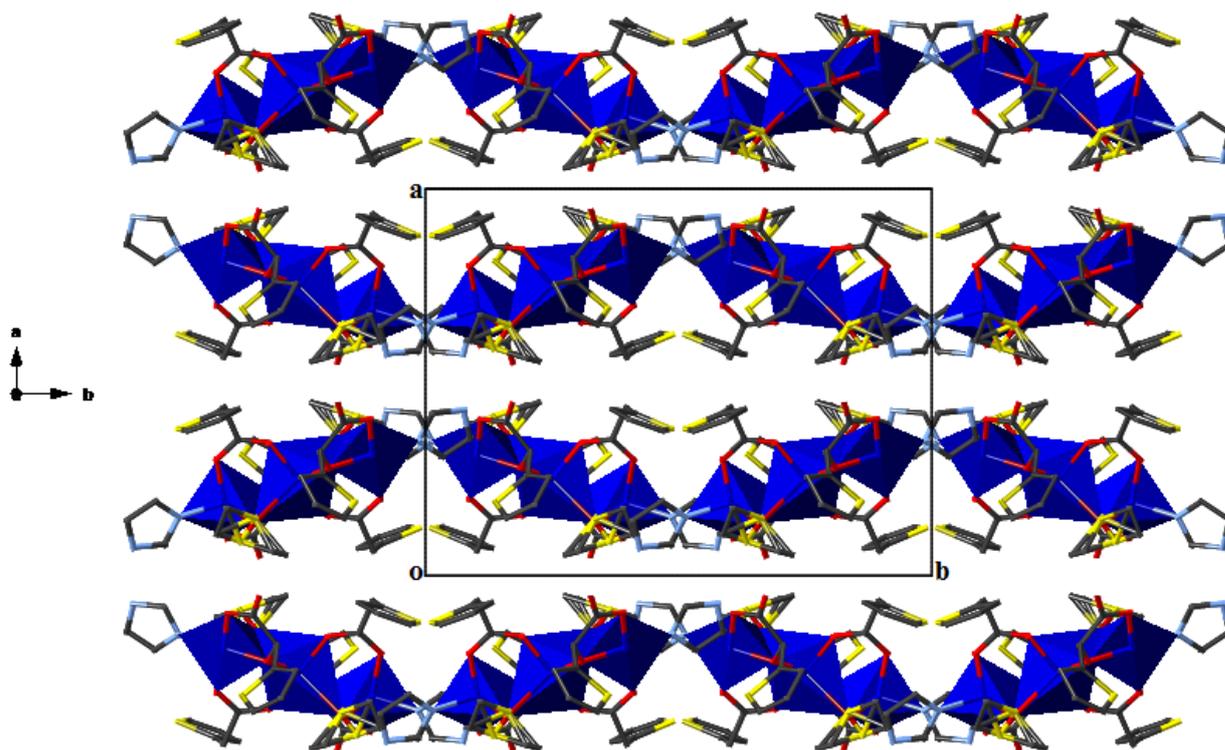
Figure II.37 : Environnement des atomes de cuivre Cu1 et Cu2.

Les valeurs des angles et longueurs de liaisons de la sphère de coordination des ions cuivrique rassemblées dans le tableau II.13.

Tableau II.13 : Principales distances et angles dans le complexe 5

Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1 – O2	1.951(6)	O2 Cu1 O5	89.5(2)
Cu1 - O5	1.946(5)	O4 Cu1 O2 <sup>i</sup>	180.00
Cu1 - O6	2.748(6)	O5 Cu1 O6	73.21(17)
Cu2 - O3	1.958(6)	O5 Cu1 O6	90.5(2)
Cu2 – O1	1.977(6)	O1 Cu2 O3	161.7(2)
Cu2 - O5	1.933(4)	O3 Cu2 O5	84.7(2)
Cu2 - O6	2.290(5)	O1 Cu2 O5	92.4(2)
Cu2 - N1	1.964(6)	O5 Cu2 N1	173.0(2)
<b><math>\tau=0.18</math></b>		O3 Cu2 N1	90.5(2)

Dans la structure cristalline du composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  les molécules s'empilent en zigzag le long de l'axe b à  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de a (figure II.38), ces chaînes sont construites à partir de l'arrangement des trimères centrosymtriques, le motif est constitué d'un octaèdre central (Cu1) partageant une arête en commun avec les deux polyèdres voisins.



**Figure II.38** : Vue de l'empilement cristallin selon le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  (les atomes d'hydrogene sont omis pour plus de clarté)

La projection suivant le plan (010), montre que les molécules d'eau se trouvent en sandwich entre les chaînes des molécules du complexe le long de l'axe c à 0 et  $\frac{1}{2}$  de a (figure II.39). Ces molécules jouent un rôle important dans les interactions intermoléculaires assurant la connexion entre les chaînes.

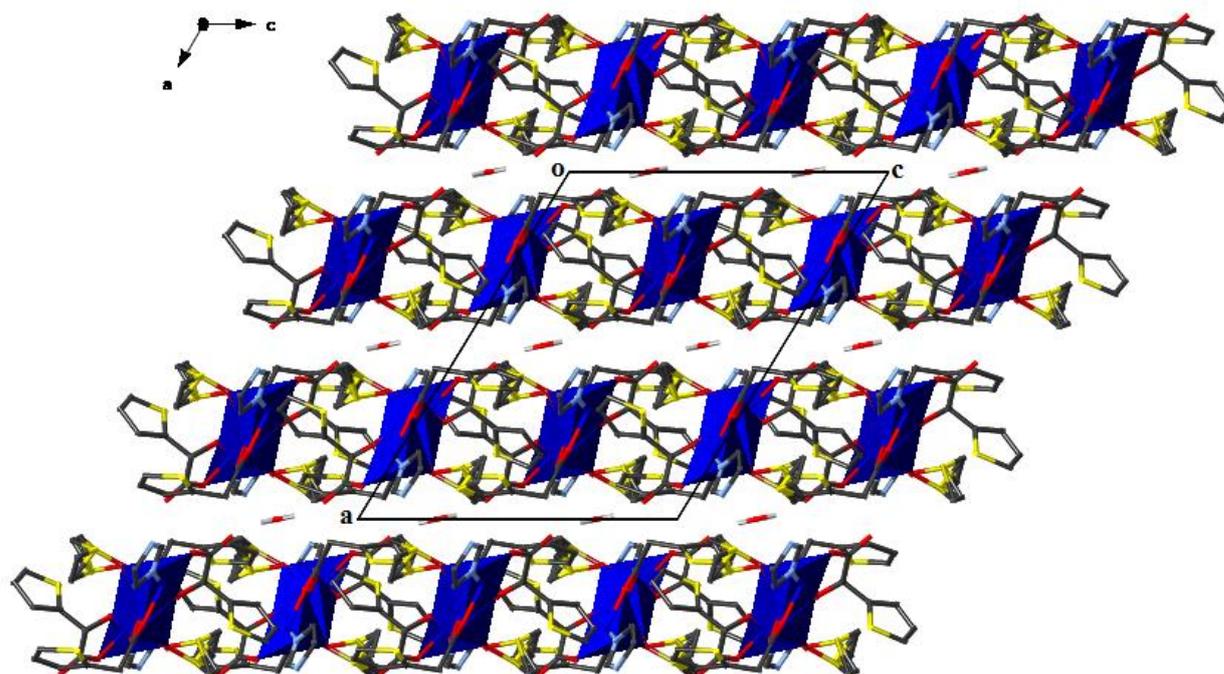


Figure II.39 : Projection de la structure selon le plan(  $\vec{a}$ ,  $\vec{c}$  )(les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté)

### II.5.4.3. Liaisons hydrogène

La cohésion du cristal est assurée par la présence de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires. Les caractéristiques des liaisons hydrogène sont rassemblées dans le tableau le tableau II.14.

Tableau II.14 : Liaisons hydrogène dans les composé étudié :

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
Ow-H1w...O4 <sup>i</sup>	0.8000	2.1000	2.839(8)	153.00
N2 - H2 ...O4 <sup>ii</sup>	0.8600	1.9800	2.829 (9)	171.00
C8-H8 ...O2 <sup>i</sup>	0.9800	2.3100	2.935(8)	122.00
C13-H13 ...O3	0.9300	2.4500	2.904(8)	110.00

Code de symétrie : (i)  $1/2-x, 1/2-y, -z$ ; (ii)  $1-x, -y, -z$

Deux liaisons hydrogène intramoléculaires faibles de type C – H ... O sont observées, la première liaison intervient entre le carbone C8 du ligand hydroxy thiophène acétate et l'oxygène O2 du groupement carboxylate du ligand thiophène acétate, et la seconde entre le carbone C13 du cycle imidazole et l'oxygène O3 du groupement carboxylate du ligand hydroxy thiophène acétate (figure II.40).

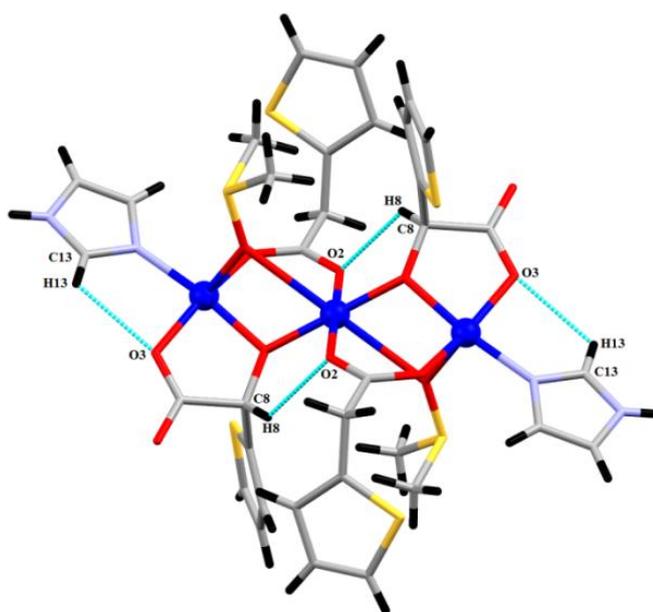


Figure II.40 : Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaire

La jonction bidimensionnelle du composé  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  est assurée par deux interactions intermoléculaires modérées de type N – H...O et O<sub>w</sub> – H ... O. La première liaison hydrogène s'établit entre l'azote N2 du cycle imidazole et l'oxygène libre O4 de la fonction carboxylate du ligand hydroxy thiophène acétate (figure II.41), formant ainsi des chaînes parallèles à l'axe b ; le second type fait appel aux molécules d'eau, qui assure la connexion des différentes chaînes ; chaque molécule d'eau échange deux liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O4 et O4<sup>i</sup> de la fonction carboxylate du ligand thiophène acétate des molécules adjacentes (figure II.42).

Les distances issues des recouvrements entre les cycles thiophène sont de 4.769(5) et 5.900(5) Å. Ces valeurs sont plus grandes que celles attribuées habituellement à des interactions de type « $\pi$ - $\pi$ »

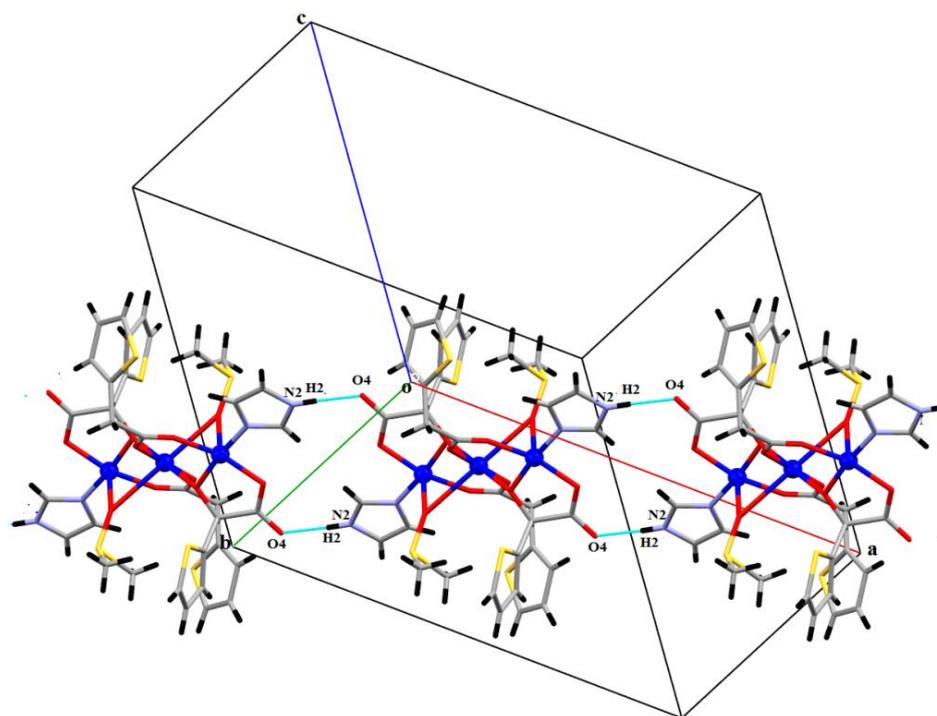


Figure II.41 : Représentation des liaisons hydrogène de type N – H ... O.

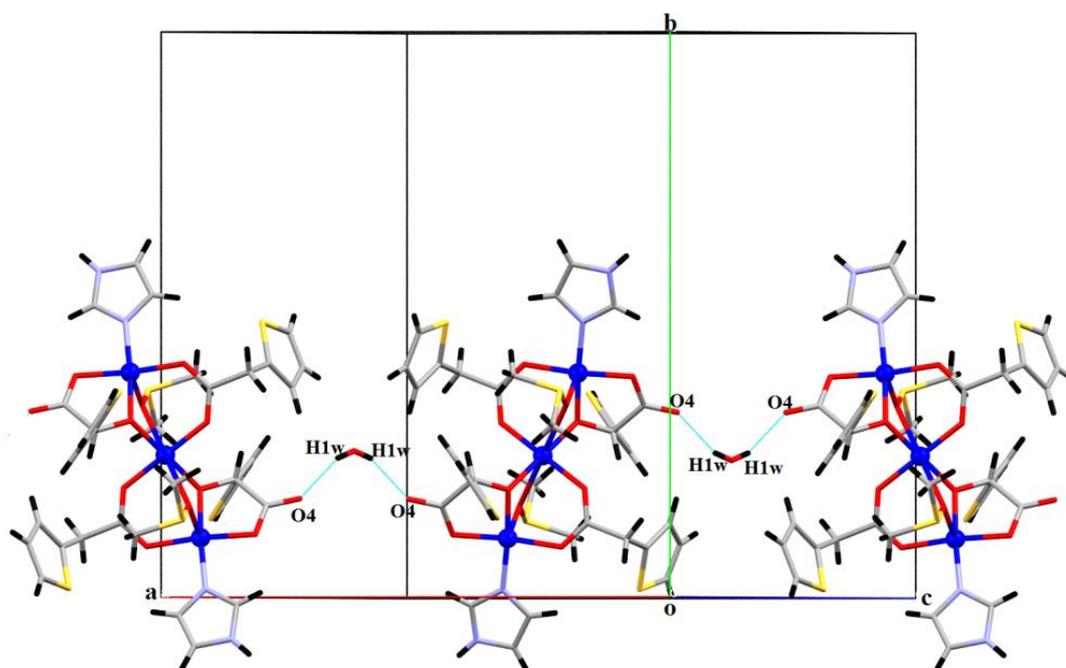
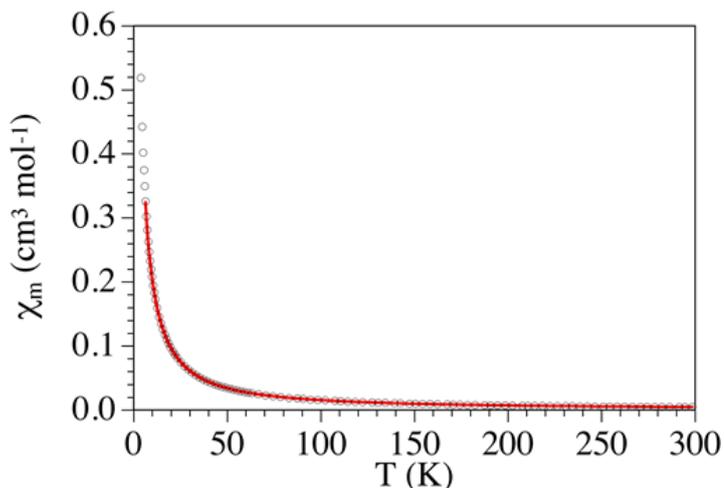


Figure II.42 : Représentation des liaisons hydrogène de type Ow – H ... O .

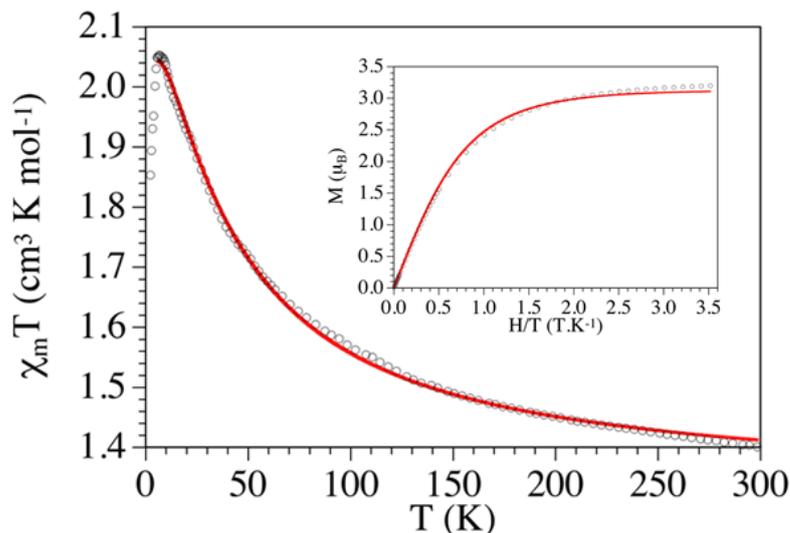
### II.5.5. Propriétés magnétiques

La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 2 à 300 K et sous un champ appliqué de 0.1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.



**Figure II. 43:** Variation avec la température de la susceptibilité magnétique  $\chi_m(T)$  du composé 5 dans le domaine 300 – 2K.

Les mesures de la susceptibilité magnétique du composé 5 à température variable dans le domaine (300 – 2 K) montrent que la susceptibilité croît avec l'abaissement de la température (figure, II.43). Elle croît de façon plus nette à partir de 50 K, avant de tendre de façon asymptotique vers l'axe des ordonnées. Ce comportement ressemble à celui d'un centre paramagnétique obéissant à la loi de Curie.



**Figure II. 44** : Variation avec la température du produit  $\chi_M T$  pour le composé **5** dans le domaine 300 – 2 K

La courbe du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température ( $\chi_M T = f(T)$ ) est représentée sur la (figure II.44), à 300K,  $\chi_M T$  a une valeur de  $1.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  elle est supérieure à la valeur attendu pour trois cuivre (II) ( $S=1/2$ ) magnétiquement indépendants ( $3 \times 0.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $g=2$ ). Lorsqu'on abaisse la température,  $\chi_M T$  augmente de façon continue jusqu'à atteindre le maximum de  $1.823 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2K. Ce comportement est le signe d'interactions ferromagnétiques entre les ions Cu(II). Les données expérimentales ont été modélisées en utilisant l'Hamiltonien de van Vleck et le formalisme  $H = -J(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_3)$ . La valeur de la constante de couplage correspondant au meilleur accord théorie /expérience est  $J = +50.3 \text{ cm}^{-1}$  avec  $g$  fixé à 2.081, et une impureté paramagnétique  $\rho = 6.4 \%$ .

La figure en écart reflétant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à température constante confirme le couplage ferromagnétique. La fonction de Brillouin <sup>[33]</sup> pour un spin  $S=3/2$ , modélise bien les valeurs expérimentale.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse par voie aqueuse de cinq composés à base de cuivre(II) avec le ligand acide thiophène 2-acétique et les co-ligands imidazole et benzimidazole, ce chapitre est divisé en trois parties.

La première partie concerne l'étude de deux complexes mononucléaires **1** et **2**. Le premier composé étudié est le bis(1H-imidazole)-(2-thiopheneacetatoO,O<sup>i</sup>)(thiopheneaceato-O)-copper(II)**1** formé par un atome de cuivre(II), deux ligands thiophène acétate et deux ligands imidazole, où l'atome de cuivre se trouve au centre d'une pyramide à base carrée. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des interactions inter et intramoléculaires à caractère hydrogène de type N – H ... O et C – H ... O et des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$  entre les cycles imidazole. Le deuxième composé est bis(1H-benzimidazole-*kN*<sup>3</sup>)bis(2-thiopheneacetato-O,O<sup>i</sup>)copper(II) **2** dont l'unité asymétrique est constituée d'un atome central Cu(II) deux molécules de benzimidazole et deux ligands acide thiophène 2-acétique. La connexion entre les monomères est assurée par des liaisons hydrogène de type N – H ... O et C – H ... O. Les études magnétiques, ont montré, comme attendu, que le composé **2** est paramagnétique puisque nous avons des monomères cuivriques qui sont bien isolés.

Dans la deuxième partie nous avons décrit la synthèse de deux composés dinucléaire **3** et **4**. Le premier est le Bis-( $\mu_2$ -thiopheneacetato)-Tetrakis(imidazole-*kN*)-bis(thiopheneacetato)-dicopper(II)**3**. Il est formé par deux atomes centraux Cu<sup>+2</sup>, quatre ligands thiophène 2-acétate et quatre ligands imidazole. L'ion métallique présente un environnement [CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] de type pyramide à base carrée. La jonction entre les entités dinucléaire est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N – H ... O et C – H ... O, plus des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$  qui font intervenir les cycles imidazole. Le second est le bis(*N,N*-dimethylformamide)tetra( $\mu_2$ -thiopheneacetato-O,O<sup>i</sup>)-dicopper(II) **4**, il comporte un centre métallique Cu(II) lié à deux ligands acide thiophène 2-acétique et une molécule de DMF. La structure moléculaire de l'entité dinucléaire est définie par deux unités asymétriques reliées entre elles par le centre d'inversion. Les études des propriétés magnétiques du composé **4**, indique la présence de fortes interactions antiferromagnétiques entre les cations métalliques Cu(II) à travers les ponts carboxylates.

la troisième partie concerne la synthèse d'un complexe trinucéaire linéaire le bis-( $\mu_2$ -thiopheneacetato)-( $\mu_2$ -hydroxythiopheneacetato)-bis(imidazole- $\kappa N$ )-( $\mu_2$ -DMSO)-tri-copper(II) **5**. L'unité asymétrique est constituée de deux centres métalliques, un ligand hydroxy thiophène 2-acide acétique, un ligand thiophène 2-cide acétique, une molécule de DMSO et une molécule d'eau, le trimère est formé par l'assemblage de deux unités asymétriques. La stabilité des édifices cristallin dans le complexe est assurée par des interactions inter et intramoléculaires à caractère hydrogène de type O – H ... O et C – H ... O et N – H ... O. les méthodes d'analyse thermique (ATG) ont permis de décrire le mécanisme de décomposition thermique du composé. L'examen des propriétés magnétiques du composé étudié a révélé l'existence d'interactions ferromagnétiques entre les ions métalliques.

## Références bibliographique

- [1] Hinchey, L. L., and Mills, D., *Physical Review B* (1986) **33** (5), 3329
- [2] Heinrich, B., Celinski, Z., Cochran, J., Muir, W., Rudd, J., Zhong, Q., . . . Kirschner, J., *Physical review letters* (1990) **64** (6), 673
- [3] Demessence, A., Rogez, G., Welter, R., Rabu, P., *Inorganic Chemistry* (2007) **46** (9), 3423
- [4] Gao, J., Ye, K., He, M., Xiong, W.-W., Cao, W., Lee, Z. Y., . . . Liu, X., *Journal of Solid State Chemistry* (2013) **206**, 27
- [5] Lis, T., *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* (1980) **36** (9), 2042
- [6] Hegg, E. L., *European journal of Biochemistry* (1997) **250** (3), 625
- [7] Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., . . . Férey, G., *Chemical Communications* (2007) (27), 2820
- [8] Shroot, B., Eustache, J., Bernardon, J.-M., Benzo (b) thiophene carboxylate derivatives and pharmaceutical compositions. Google Patents, (1988),
- [9] Mohamed, G. G., Omar, M., Hindy, A. M., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2005) **62** (4), 1140
- [10] Svorec, J., Polakovičová, P., Moncol, J., Kuchtanin, V., Breza, M., Šoralová, S., . . . Segľa, P., *Polyhedron* (2014) **81**, 216
- [11] Cordes, M., and Walter, J., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* (1968) **24** (9), 1421
- [12] Flakus, H. T., Rezik, N., Jarczyk, A., *The Journal of Physical Chemistry A* (2012) **116** (9), 2117
- [13] Brisdon, A., *Applied Organometallic Chemistry* (2010) **24** (6), 489
- [14] Drożdżewski, P., Brożyna, A., Kubiak, M., *Polyhedron* (2004) **23** (10), 1785
- [15] Farrugia, L. J., *Journal of Applied Crystallography* (1999) **32** (4), 837
- [16] Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M., Polidori, G. t., Camalli, M., *Journal of Applied Crystallography* (1994) **27** (3), 435
- [17] Panagoulis, D., Pontiki, E., Skeva, E., Raptopoulou, C., Girousi, S., Hadjipavlou-Litina, D., Dendrinou-Samara, C., *J Inorg Biochem* (2007) **101** (4), 623

- [18] Ettouhami, A., Yahyi, A., El Mejdoubi, A., El Bali, B., Siddiq, S., Noureen, S., . . . Choudhary, M. I., *Medicinal Chemistry Research* (2011) **21** (11), 3607
- [19] Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., Verschoor, G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) (7), 1349
- [20] Lah, N., Koller, J., Giester, G., Segedin, P., Leban, I., *New journal of chemistry* (2002) **26** (7), 933
- [21] Su, J.-R., Gu, J.-M., Xu, D.-J., *Acta Crystallographica Section E* (2005) **61** (2), m244
- [22] Drożdżewski, P., Brożyna, A., Kubiak, M., *Journal of Molecular Structure* (2004) **707** (1-3), 131
- [23] Zhu, H.-L., Xu, W., Lin, J.-L., Zhang, C., Zheng, Y.-Q., *Journal of Coordination Chemistry* (2012) **65** (22), 3983
- [24] Zheng, Y.-Q., and Xie, H.-Z., *Journal of Coordination Chemistry* (2005) **58** (6), 539
- [25] Boukari, Y., Busnot, A., Busnot, F., Leclaire, A., Bernard, M. A., *Acta Crystallographica Section B* (1982) **38** (9), 2458
- [26] Chisholm, M. H., Epstein, A. J., Gallucci, J. C., Feil, F., Pirkle, W., *Angewandte Chemie International Edition* (2005) **44** (40), 6537
- [27] Bleaney, B., and Bowers, K., Anomalous paramagnetism of copper acetate. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, (1952), Vol. 214, pp 451
- [28] Rodríguez-Forteza, A., Alemany, P., Alvarez, S., Ruiz, E., *Chemistry—A European Journal* (2001) **7** (3), 627
- [29] Marinho, M. V., Yoshida, M. I., Guedes, K. J., Krambrock, K., Bortoluzzi, A. J., Hörner, M., . . . Teles, W. M., *Inorganic Chemistry* (2004) **43** (4), 1539
- [30] Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley Online Library: (1986),
- [31] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* (2008) **64** (1), 112
- [32] Boulsourani, Z., Tangoulis, V., Raptopoulou, C. P., Psycharis, V., Dendrinou-Samara, C., *Dalton Trans* (2011) **40** (31), 7946
- [33] Darby, M., *British Journal of Applied Physics* (1967) **18** (10), 1415

***Chapitre III***  
***Complexes à base d'acide thiophène 2-***  
***acétique et le manganèse (II)***

### III.1. Introduction

En relation avec la partie précédente qui concerne la synthèse de complexes de coordination à partir du ligand acide thiophène 2-acétique. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés pour le choix du métal sur le manganèse qui rentre dans la constitution de nombreux complexes polynucléaire présentant des propriétés magnétiques intéressantes. L'analyse bibliographique ne fait en effet mention d'aucun complexe du ligand acide thiophène 2-acétique et de manganèse II.

La réaction de l'acide thiophène 2-acétique et le manganèse II (sous forme de chlorure pour le composé **6** et acétate pour le composé **7**) en présence de l'imidazole nous a permis d'isoler deux nouveaux complexes  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$  **6** et  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2.\text{H}_2\text{O}]_n$  **7**. Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse des complexes avec une étude cristallographique détaillée sur les monocristaux obtenus de chacun des composés. Pour cause de manque de rendement pour le complexe **6**, l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'analyse thermique et l'étude du comportement magnétique seront décrits uniquement pour le complexe **7**.

### III.2. Synthèse des complexes

#### III.2.1. Synthèse du complexe $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ **6**

Le complexe mononucléaire Hexakis(1H-imidazole- $k$ - $N^3$ )manganèse(II)bis(2-thiophèneacétate) de formule  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$  a été synthétisé en conditions hydrothermales. Il a été obtenu en ajoutant progressivement une solution aqueuse de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1mmol, 0.24g) à une solution méthanolique constituée d'un mélange de trois solutions NaOH (1 mmol, 0.04), Imidazole (1mmol, 0.068g) et l'acide thiophène 2-acétique (1mmol, 0.142g), le mélange a été homogénéisé et introduit dans une autoclave de 23ml, porté à 180°C pendant 72 heures. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux roses sous forme de prisme qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau puis séchés à l'air.

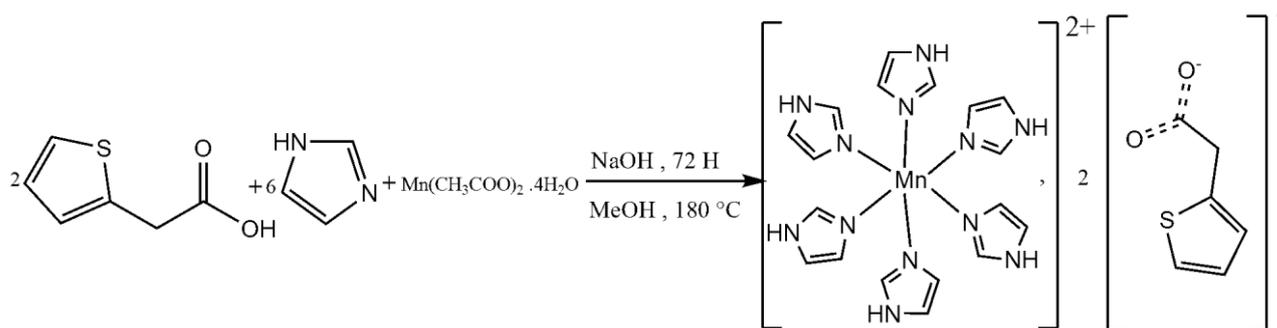


Schéma III.1 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé **6**

### III.2.2. Synthèse du complexe $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ **7**

Les composés  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  a été obtenu suivant la procédure : on ajoutant progressivement une solution aqueuse de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1mmol, 0197g) à une solution méthanolique constituée d'un mélange de trois solution  $\text{NaOH}$  (1 mmol, 0.04), Imidazole (1mmol, 0.068g) et le acide thiophène 2-acétique (1mmol, 0.142g) la solution résultante est maintenu sous agitation pendant une heure à température ambiante. L'évaporation lente conduit, quelques jours après, a la formation des cristaux prismatiques marron, le produit récupéré est filtré puis lavé à l'eau distillé.

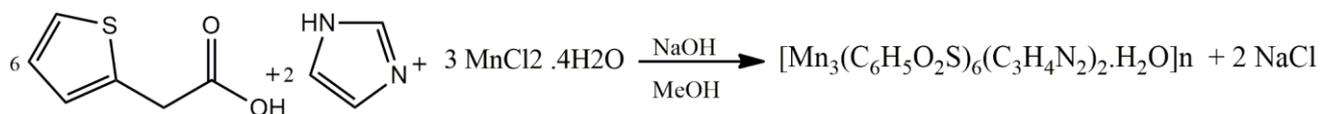


Schéma III.2 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé **7**

### III.3. Le complexe mononucléaire {[Mn(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)} 6

#### III.3.1. Etude structurale

##### III.3.1.1. Résolution et affinement de la structure

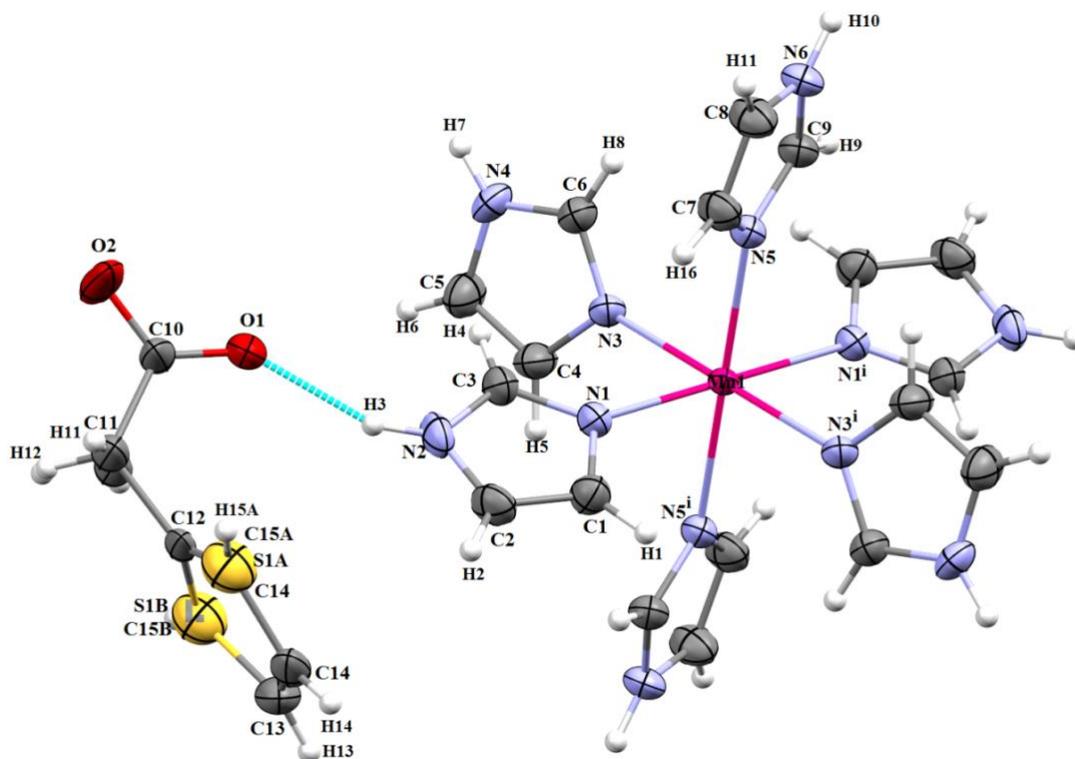
La structure du composé {[Mn(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S)} a été déterminé dans le groupe d'espace Centrosymétrique C 2/c (N° 15) du système monoclinique. les positions des atomes de carbone , d'oxygène, de soufre et d'azote du corps des ligand ont été déterminées par les méthodes directes avec le programme Sir 2002<sup>[1]</sup> . Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone et les atomes d'azote des ligands ont été localisés par contraintes géométriques avec la commande HFIX de SHELXL<sup>[2]</sup> . Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau III.1. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotopiques et anisotropies, les distances et les angles de liaisons sont consignés en annexe 6.

**Tableau III.1** : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ 

Formule chimique	$\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$
M (g.mol <sup>-1</sup> )	745.75
Couleur	Rose
T(K)	293 (2) K
Système. (Z)	Monoclinique. (4)
Groupe d'espace	C2/c
a(Å)	11.3492(6)
b(Å)	13.9186(7)
c(Å)	22.2101(13)
$\beta$ (°)	94.963(4)
V(Å <sup>3</sup> )	3495.3(3)Å
Diffractomètre	Bruker APEXII
Type de scan	$\omega/2\theta$
Radiation	K $\alpha$ du Mo.
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.551
Domaine angulaire $\theta$ (°)	2.86/25.4
h min/max	-13/13
k min/max	-16/16
l min/max	-26/24
Réflexions collectées	10080
Réflexions indépendantes. (R <sub>int</sub> )	3092 (0.031)
Réflexions observées (I > 2 $\sigma$ (I))	2445
Nombre de paramètres	222
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.043
wR(F <sup>2</sup> )	0.103
S	1.02
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.599/ -0.683

### III.3.1.2. Description de la structure 6

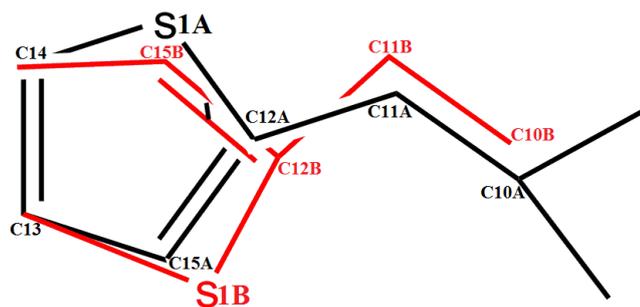
La structure du composé Hexakis(1H-imidazole-*k*N<sup>3</sup>)manganese(II)bis(2-thiopheneaceticacetate) est représentée sur la figure III.1, ce dernier est constitué d'une entité cationique à savoir le  $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]^{2+}$  et deux entités anioniques  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})^-$ . L'unité asymétrique correspond à la moitié du complexe métallique final  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ , la jonction entre les différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène.



**Figure III. 1:** structure du composé  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ .

[code de symétrie : (i) 1-x,1-y,-z ]

Le ligand thiophène acétate présente un désordre statique de position au niveau des atomes C10, C11 et C12, ils partagent deux sites cristallographiques C10A :C10B, C11A :C11B, C12A : C12B avec un taux d'occupation 0.670(8) : 0.330(8) pour chaque atome. Les atomes S1 et C15 du cycle thiophénique présentent eux aussi un désordre sur deux positions S1A : S1B et C15A : C15B avec un taux d'occupation 0.651(2) : 0.349(2) pour chaque atome comme le montre la figure III.2.



**Figure III.2 :** Les deux positions du ligand thiophène 2-acétate montrant le désordre statique dans le ligand.

### III.1.3.3. Environnement de l'atome de manganèse

L'ion complexe  $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]^{2+}$  est formé par un cation Mn(II) localisé en position spéciale sur un centre de symétrie, il est coordiné à six molécules imidazole par des liaisons Mn – N, il adopte ainsi un environnement octaédrique Centrosymétrique légèrement déformé de type  $[\text{MnN}_6]$ , (figure III.3). les longueurs de liaisons Mn – N sont comprises entre  $2.261(2)\text{Å}$  et  $2.275(2)\text{Å}$ . En plus, les angles Mn – N – Mn ont des valeurs comprises entre  $88.53(5)^\circ$  et  $91.47(8)^\circ$ , les quatre atomes N3N3<sup>I</sup>N5N5<sup>I</sup> du plan équatorial sont coplanaires, l'ion de manganèse se trouve quasiment dans le plan de ces quatre donneurs. Ces valeurs sont très proches à ceux déjà observés dans le hexakis(imidazole)manganèse(II) dichlorure tétrahydrate( $2.273\text{Å}$ )<sup>[3]</sup>, et dans le hexakis(imidazole)manganèse(II) bisindole-2-carboxylato bisneocuproïne bisdiméthyl sulfoxyde solvates ( $2.275(2)\text{Å}$ )<sup>[4]</sup>. Les principales distances et angles de liaisons relatives à l'environnement du cation métallique sont reportés dans le tableau III.2.

Chaque cycle imidazole [R1 : N1/C1/N2/C2/C3 ; R2 : N3/C4/N4/C5/C6 ; R3 : N5/C7/N6/C8/C9] est parallèle au cycle *trans* engendré par symétrie de l'unité asymétrique associée (Code de symétrie :  $-x+1, -y+1, -z$ ), Les angles dièdres entre les cycles R1/R2, R1/R3 et R2/R3 sont  $67.46(17)$ ,  $82.44(17)$ ,  $82.91(17)$  respectivement. Les angles correspondants dans le dans hexakis(imidazole)manganèse(II) dichlorure tétrahydrate sont entre  $(82.8^\circ - 89.9(2)^\circ)$ <sup>[3]</sup>, cette légère différence peut être expliquée par l'encombrement stérique observé dans notre composé.

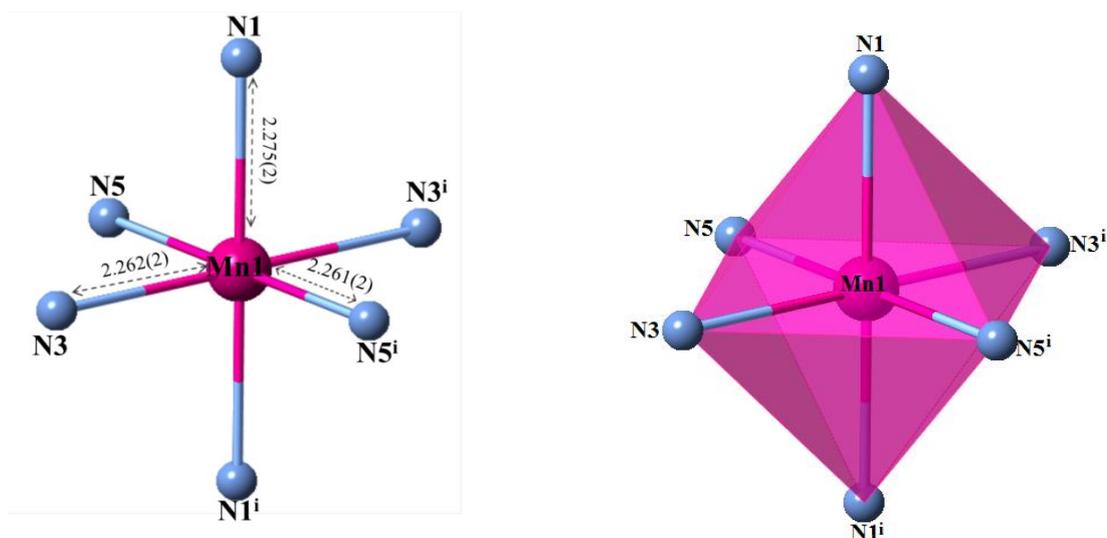
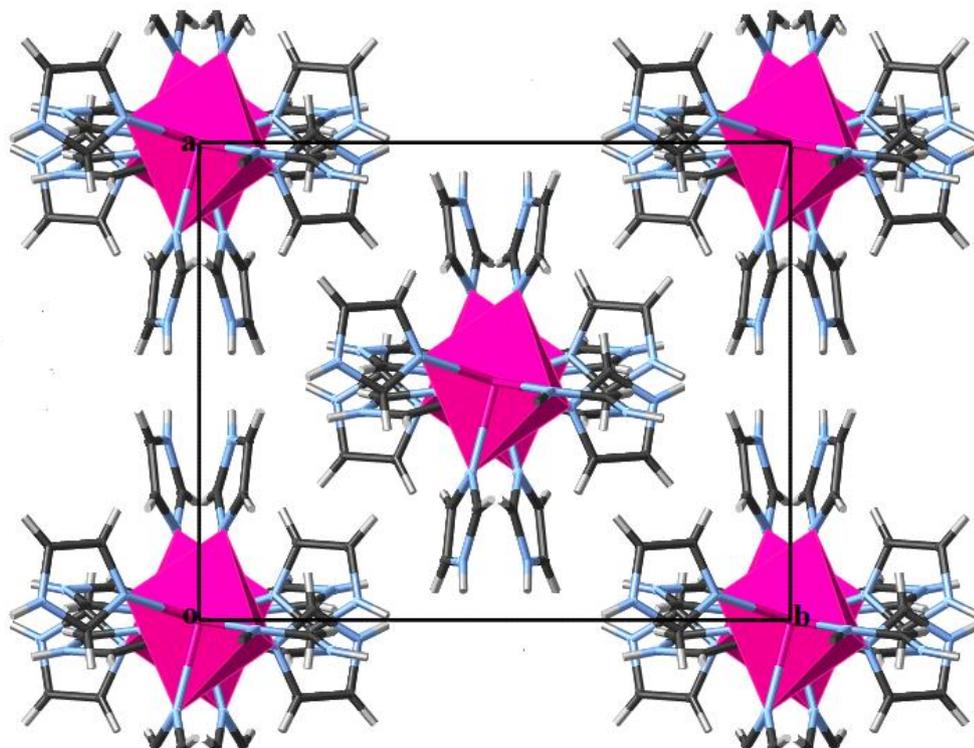


Figure III.3 : Environnement de l'atome de Manganèse(II)

Tableau III.2 : longueurs et angles de liaisons principaux dans le composé  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ .

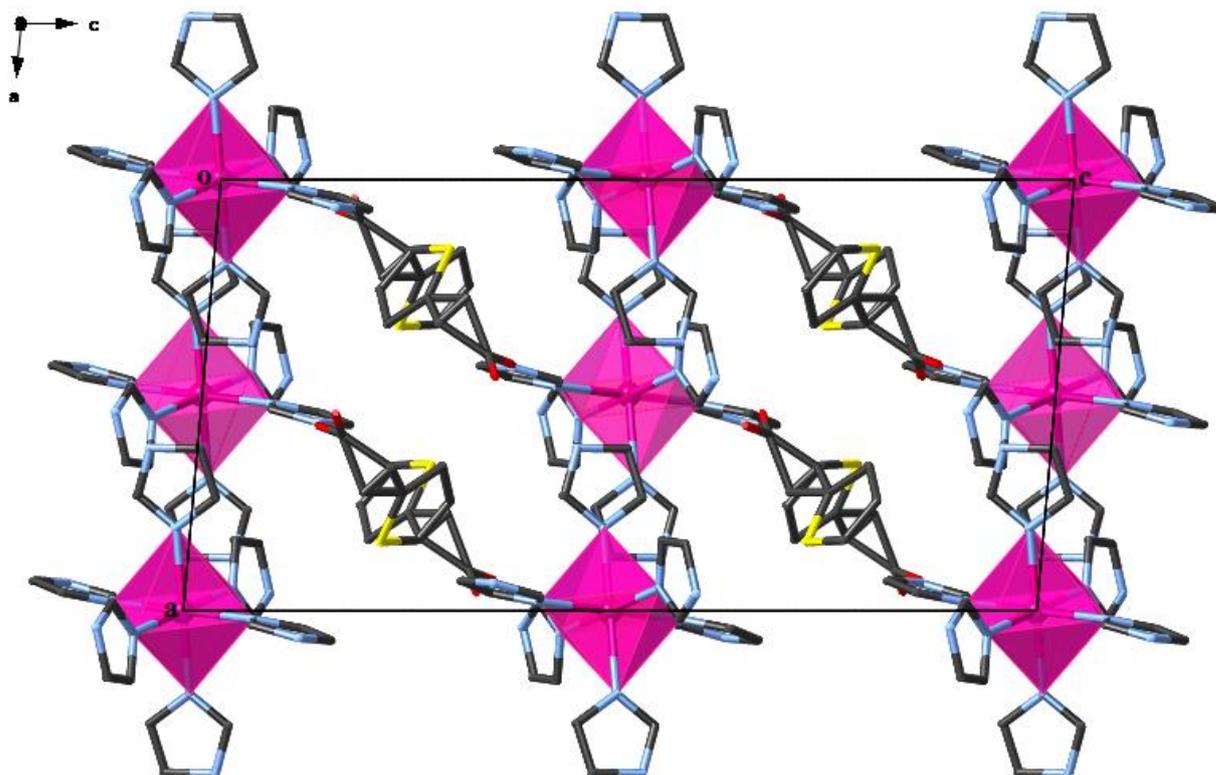
Distances (Å)		Angles (°)	
Cu1-N1	2.275(2)	N5 <sup>1</sup> - Mn1 - N1	89.43(8)
Cu1-N3	2.262(2)	N5 - Mn1 - N1	90.57(8)
Cu1-N5	2.261(2)	N3 - Mn1 - N1	88.53(8)
Angles (°)		N3 - Mn1 - N1 <sup>1</sup>	91.47(8)
N5 <sup>1</sup> - Mn1 - N3	89.09(8)	N5 - Mn1 - N5 <sup>1</sup>	180.00(10)
N5 - Mn1 - N3	90.91(8)	N1 <sup>1</sup> - Mn1 - N1	180.00(11)
N3 <sup>1</sup> - Mn1 - N1	91.47(8)	N3 <sup>1</sup> - Mn1 - N3	180.00(9)

Les entités cationiques  $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]^{2+}$  occupent les sommets et le centre de la maille, elles se déploient en couches parallèles au plan (001) (figure III.4).



**Figure III.4 :** Enchaînement des entités cationique  $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]^{2+}$  suivant le plan (001).

La structure de  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6].2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$  peut être décrite à partir de polyèdres  $[\text{MnN}_6]$  isolés orientés suivant l'axe  $\vec{a}$  à 0 et  $\frac{1}{2}$  de  $\vec{c}$ , entre les quelles s'insèrent les anions organiques  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})^-$  comme le montre la figure III.5.



*Figure III.5* : Enchaînement des entités cationiques et anioniques suivant le plan (010) (les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté)

#### III.3.1.4. Liaisons hydrogène

Dans la structure du composé  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$ , la cohésion entre les entités cationiques et anioniques est assurée par des interactions intermoléculaires de type hydrogène, ces pont impliquent des contacts  $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$  et  $\text{C} - \text{H} \dots \text{O}$  qui génèrent un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène de force faible et modérée. Les longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène sont reportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Liaisons hydrogène dans les composé étudié.

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
N2 - H3 ... O2 <sup>i</sup>	0.8600	1.9200	2.737(3)	157
N4 - H7 ... O1 <sup>ii</sup>	0.8600	1.8300	2.685(3)	175
N6 - H10 ... O2 <sup>iii</sup>	0.8600	1.9200	2.766(3)	169
C13 - H13 ... O1 <sup>iiii</sup>	0.9300	2.5600	3.284(4)	135
C15A - H15A ... O2 <sup>i</sup>	0.9300	2.4400	3.367(3)	174

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

Chaque cation complexe  $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]^{2+}$  connecte six entités anioniques  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})^-$  à travers des liaisons hydrogène légèrement fortes de type N – H ...O, ces liaisons font intervenir les atomes d'azote N2, N4, N6 des cycles imidazole d'une part, et les oxygène O1 et O2 des fonctions carboxylate du ligand thiophène acétate d'une autre part (figure III.6, III.7).

Les interactions anions - anions sont de type C – H ...O de force faibles, elles sont observées entre les carbones C13 et C15A des cycles Thiophéniques d'une part et les oxygènes O1 et O2 des fonctions carboxylates des molécules adjacentes d'autre part, cet ensemble de liaisons hydrogène génère un réseau bidimensionnel avec des cavités où les parties cationiques sont insérées (figure III.8).

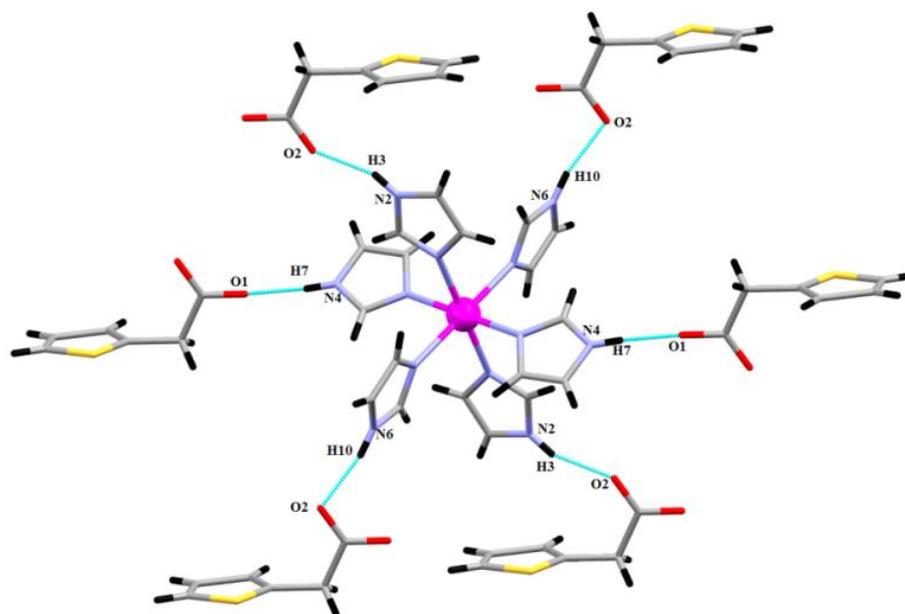


Figure III.6 : Représentation d'un fragment du cristal montrant les interactions cations – anions.

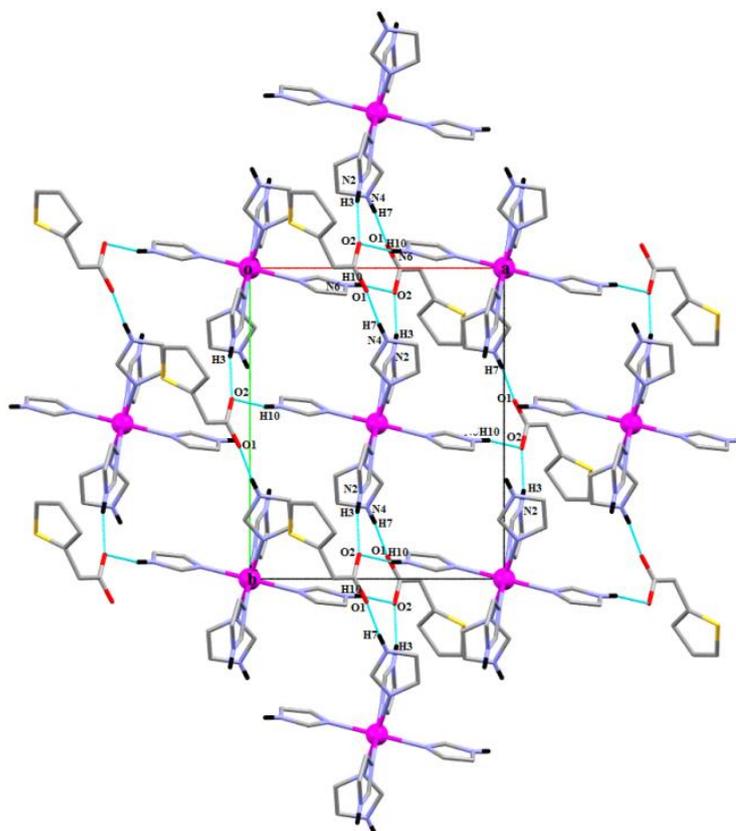


Figure III.7 : Représentation des interactions cations – anions dans le cristal

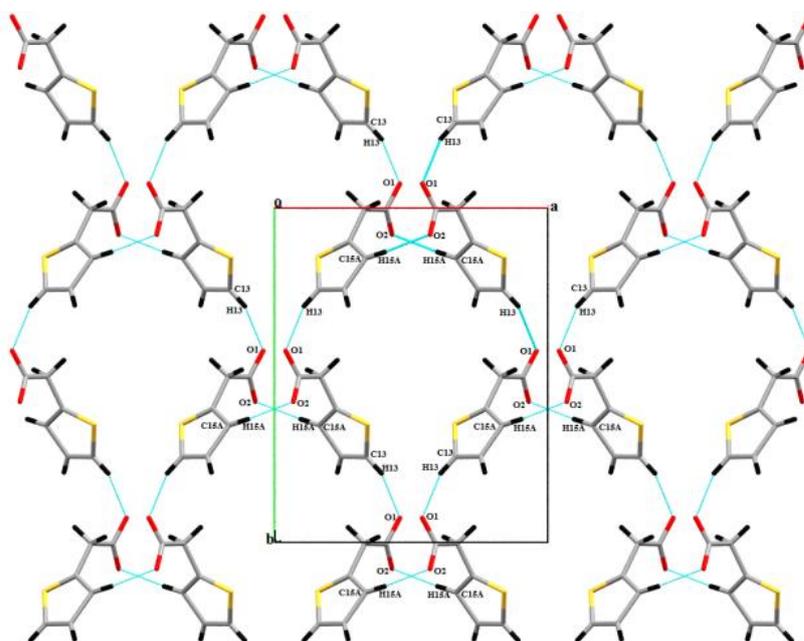


Figure III. 8 : Représentation des interactions anions – anions.

### III.4. Le complexe polynucléaire $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n \mathbf{7}$

#### III.4.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge est représenté sur la figure III.9, il a été enregistré sur le produit dispersé en pastille de KBr . Les informations données par ce spectre sont en accord avec les données structurales obtenu par diffraction des rayons X.

La présence d'une large bande dans l'intervalle  $3124 - 3433 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence de groupement N – H de l'imidazole et vibrations d'élongation des liaisons O-H de la molécule d'eau liée au métal. La région  $1700 - 1200$  correspond essentiellement aux vibrations des ligands organiques. Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation antisymétriques  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  et symétriques  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  sont détectées vers  $1574$  et  $1398 \text{ cm}^{-1}$  respectivement sous forme d'une large bande qui se divise en trois pics ce qui est expliqué par les différents modes de coordination des groupements carboxylates présents dans le composé.

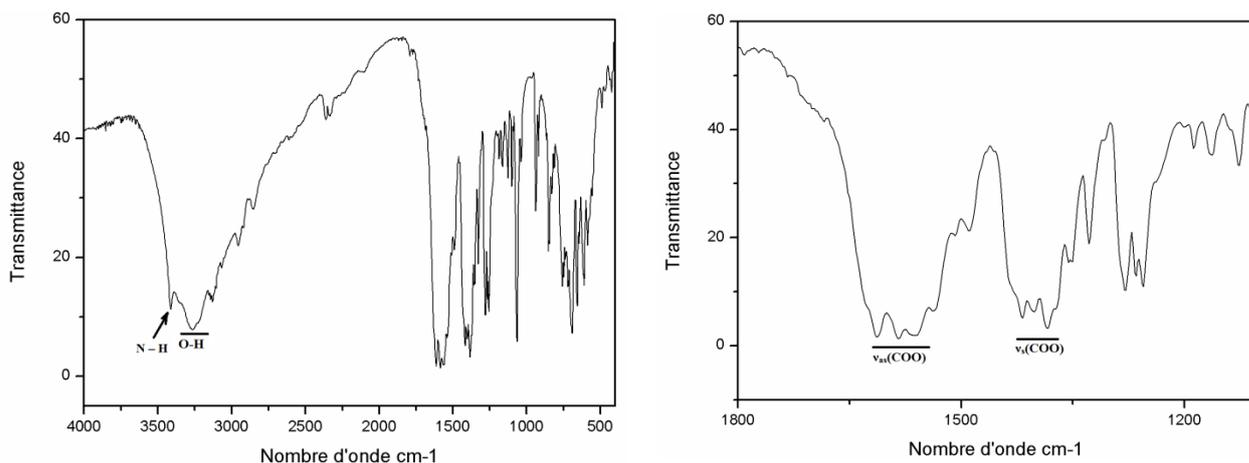
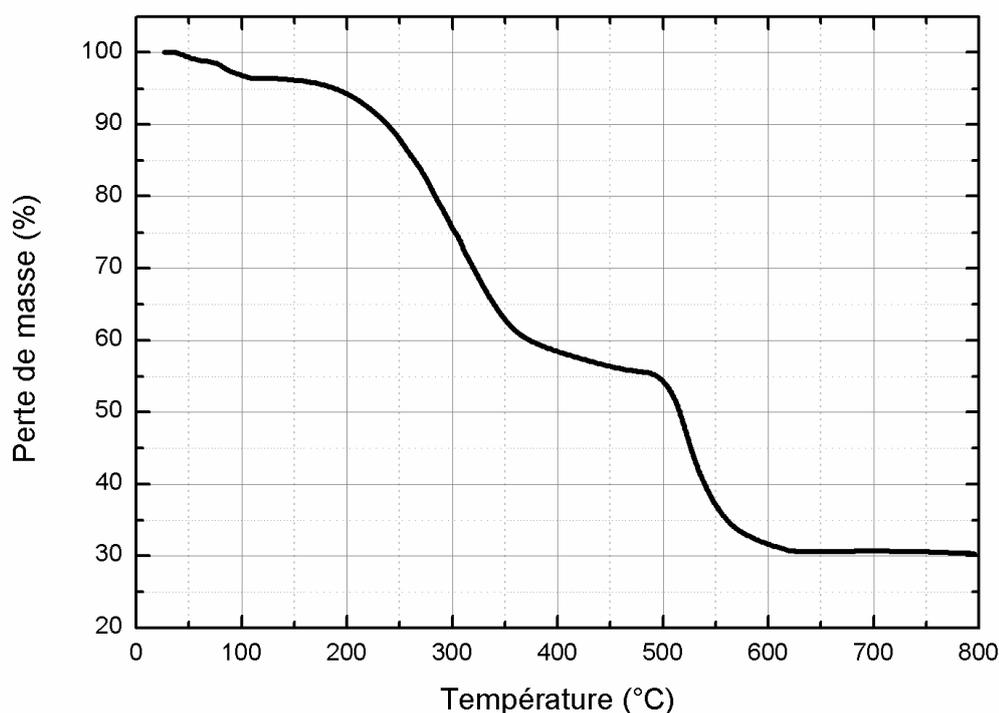


Figure III.9 : Spectre d'absorption infrarouge du composé  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

### III.4.2. Analyse thermogravimétrique

La courbe ATG du composé  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  présenté sur la figure III.10 indique les différentes températures de décomposition du produit.

La décomposition débute par une faible perte vers 111°C de 3.6% de la masse initiale, qui pourrait correspondre à une perte des molécules d'eau non structurale. Une seconde étape de décomposition intervient de façon lente et progressive entre 177 et 380°C avec une perte de 36%. Enfin, ce composé se transforme, entre 480 et 648°C, en oxyde de manganèse avec une perte de masse totale de 69.36%.



**Figure III.10 :** Analyse thermogravimétrique (TG) du composé  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ .

### III.4.3. Etude structurale

#### III.4.3.1. Résolution et affinement de la structure

La structure du composé  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  a été déterminée dans le groupe d'espace Centro symétrique  $P 2_1/n$  (N° 14) du système monoclinique. Les positions des atomes non hydrogène ont été déterminées par les méthodes directes avec le programme Sir 2002<sup>[1]</sup>. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone et les atomes d'azote des ligands ont été localisés par contraintes géométriques avec la commande HFIX de SHELXL<sup>[2]</sup>. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier différences et affinés initialement en utilisant des contraintes sur les distances ( $\text{O} - \text{H} = 0.82(2) \text{ \AA}$  et  $\text{H} \dots \text{H} = 1.40(2) \text{ \AA}$ ) avec  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.5 \text{ Ueq}(\text{O})$ . Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau III.4. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotopiques et anisotropies, les distances et les angles de liaisons sont consignés en annexe 7.

**Tableau III.4:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ .

Formule chimique	$[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$
M (g.mol <sup>-1</sup> )	1165.96
Couleur	Marron
T(K)	293 (2)
Système. (Z)	Monoclinique. (4)
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub> /n
a(Å)	13.2794(19)
b(Å)	28.180(4)
c(Å)	14.435(2)
β(°)	116.726(9)
V(Å <sup>3</sup> )	4824.7(12)Å <sup>3</sup>
Diffractomètre	Bruker APEXII
Type de scan	ω/2θ
Radiation	Kα du Mo.
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.099
Domaine angulaire θ (°)	1.5 / 25.1
h min/max	-15 / 15
k min/max	-33 / 31
l min/max	-17 / 16
Réflexions collectées	24794
Réflexions indépendantes. (R <sub>int</sub> )	8500 (0.056)
Réflexions observées (Seuil : I > 2σ(I))	6373
Nombre de Paramètres	625
R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.062
wR(F <sup>2</sup> )	0.176
S	1.16
(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.001
Δρ <sub>max</sub> / Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.706 / -1.236

### III.4.3.2. Description de la structure 7

Il s'agit du : *Catena*-[tris(μ<sub>3</sub>-thiopheneacetato-O,O,O')-bis(μ<sub>2</sub>-thiopheneacetato-O,O')-aqua-(μ<sub>2</sub>-thiopheneacetato-O,O)-bis(1H-imidazole-κN)trimanganèse(II)] dont la représentation *ORTEP* est donnée sur la figure III.10. La structure du composé peut être décrite comme un polymère de coordination monodimensionnel, l'unité asymétrique comporte trois ions manganèse(II) cristallographiquement indépendants (Mn1, Mn2 et Mn3), six ligands acide thiophène 2-acétique, deux ligands imidazole et une molécule d'eau lié directement à un centre métallique,

tous les atomes sont en position générale. Chaque métal est lié à deux proches voisins via des ponts carboxylates (figure III.12).

La molécule  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$  présente un désordre statique de position qui affecte deux cycles thiophénique appartiennent à deux sites cristallographiquement indépendants. Le cycle (C27A/S6A/C28A/C29A/C30A) et (C27B/S6B/C28B/C29B/C30B) avec un taux d'occupation 0.8107 et 0.189(7) et le cycle (C33A/S6A/C34A/C35A/C36A) et (C33B/S6B/C34B/C35B/C36B) avec un taux d'occupation 0.677 et 0.323(5).

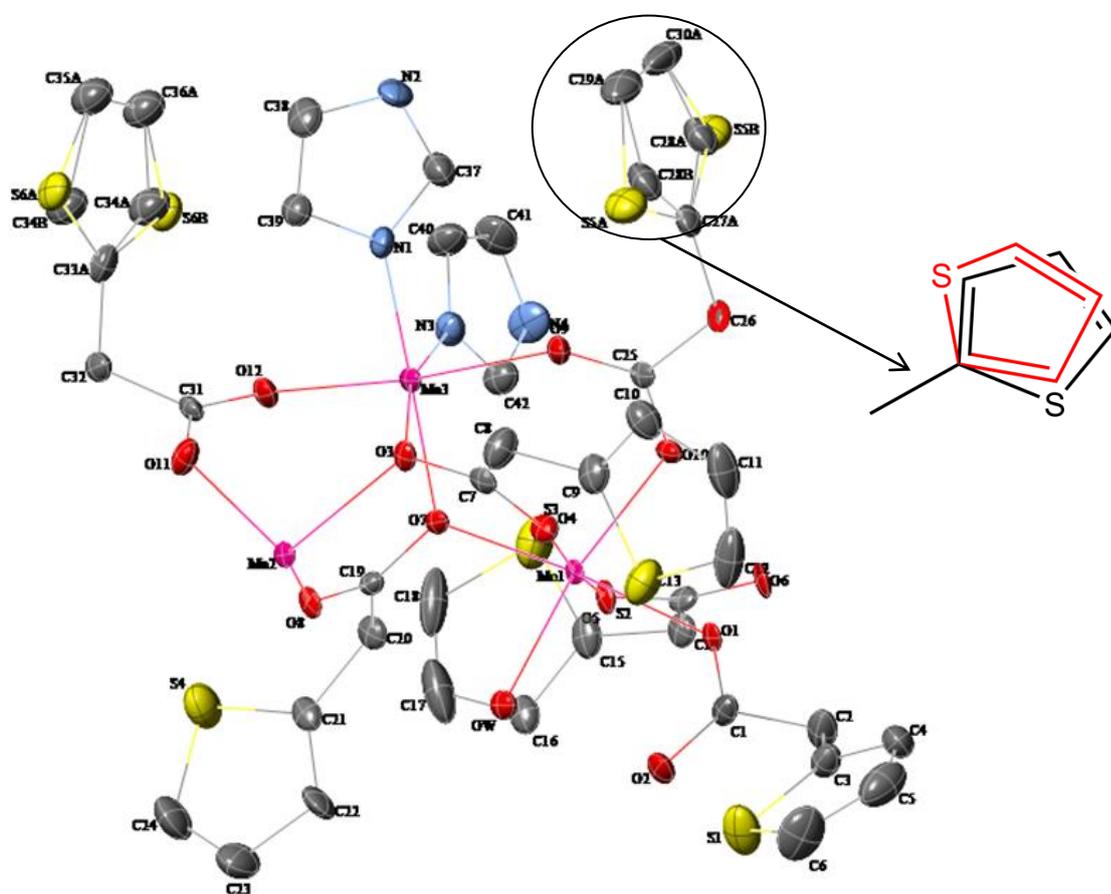


Figure III.11 : Représentation ORTEP de  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ .

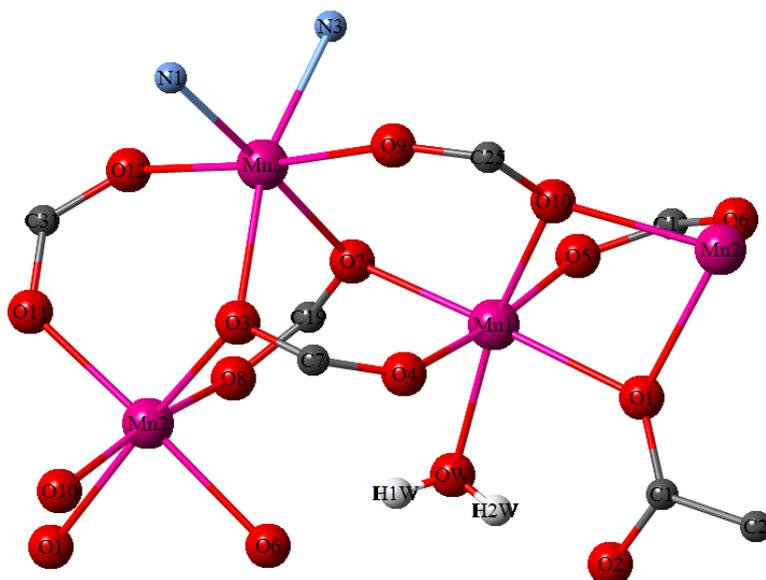
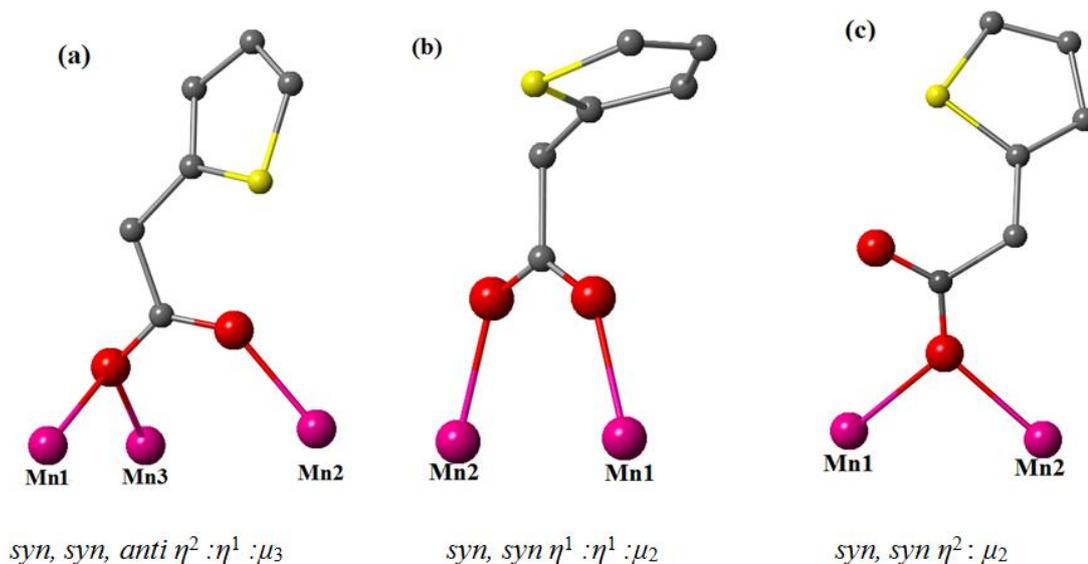


Figure 12 : Vue simplifiée de l'entité métallique.

Trois modes de coordination de la fonction carboxylate du ligand thiophène acétate sont effectivement observés (figure III.13).

- **(a)** Les fonctions carboxylates de trois ligands thiophène acétate à travers les atomes (O3/O4 ; O7/O8 ; O9/O10) connecte trois centres métalliques différents (Mn1, Mn2 et Mn3). ceci nous donne un mode de coordination bidentate pontant *syn, syn, anti*  $\eta^2 : \eta^1 : \mu_3$ . on le trouve dans le  $[\text{Mn}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6.(\text{bpy})_2]^{[5]}$  et  $[\text{Mn}_3(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (OAc = acétate, py = pyridine)<sup>[6]</sup>.
- **(b)** les atomes d'oxygène (O5/O6 ; O11/O12) des fonctions carboxylates connecte deux centres métalliques différents, donnant ainsi le mode de coordination bidentate pontant *syn, syn*  $\eta^1 : \eta^1 : \mu_2$ . C'est le mode de coordination le plus observé dans les composés similaires<sup>[7]</sup>.
- **(c)** la fonction carboxylate par le biais d'un seul atome d'oxygène O1 de la fonction carboxylate, ponté deux centres métalliques différents (Mn1 et Mn2) avec le mode de coordination monodentate (monoatomique) pontant *syn, syn*  $\eta^2 : \mu_2$ . on le trouve  $[\text{Mn}_3(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_4].2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[8,9]</sup>



**Figure III.13** : Représentations et nomenclatures des modes de coordination des fonctions carboxylates pour la structure de  $[Mn_3(C_6H_5O_2S)_6(C_3H_4N_2)_2.H_2O]_n$ .

### III.4.3.3. Environnement des atomes de manganèse

Les atomes de manganèse sont tous hexa-coordinés, ils sont entourés par des environnements de coordination bien distincts (figure III.14).

- L'ion de manganèse Mn(1) présente un environnement  $[MnO_6]$ , sa sphère de coordination peut être décrite comme un octaèdre allongé, le plan équatorial est définie par quatre atomes d'oxygène appartenant aux fonctions carboxylates. En position axial du Mn(1), on trouve un atome d'oxygène de la fonction carboxylate et un atome d'oxygène provenant de la molécule d'eau. Les valeurs de longueurs des liaisons équatoriales Mn – O sont comprises entre 2.128(4) et 2.244(4)Å. Suivant l'axe d'élongation, les distances Mn – O sont 2.199(5) et 2.184(4)Å.
- L'ion de manganèse Mn(2) est au centre d'un octaèdre  $[MnO_6]$  distordu dont les sommets sont occupés par six atomes d'oxygène provenant des fonctions carboxylates les distances Mn – O varient entre 2.110(4) et 2.230(4) Å.
- Le troisième manganèse Mn(3) présente également un environnement octaédrique de type  $[MnO_4N_2]$ , quatre atomes d'oxygène présents dans sa sphère de coordination appartiennent à quatre fonctions carboxylates pontant, et deux atomes d'azote étant apporté par deux ligands imidazole qui complètent la sphère de coordination, les longueurs de liaisons

équatoriales autour de l'ion Mn(II) sont comprises entre 2.122(4) et 2.206(4)Å alors que les distances axiale Mn3 – O3 et Mn3 – N3 ont des valeurs égales à 2.274(4) et 2.228(5) Å respectivement.

Les distances moyennes sont en accord avec les résultats rapportées dans la littérature <sup>[10-13]</sup> pour les polymères de coordination à base de manganèse et de ligands carboxylates (figure III.15).

Les distances Mn1 ... Mn2, M1 ... Mn3 et Mn2 ... Mn3 sont 4,563(13) Å, 3,594(13) Å et 3,621(13) Å respectivement. Ces distances sont de même ordre de grandeur que celles déjà observées dans les complexes à base de manganèse faisant intervenir les mêmes modes de coordination <sup>[14,15]</sup>.

Les principales distances et angles de liaisons entre les cations métalliques et la sphère de coordination sont reportées dans le tableau 5.

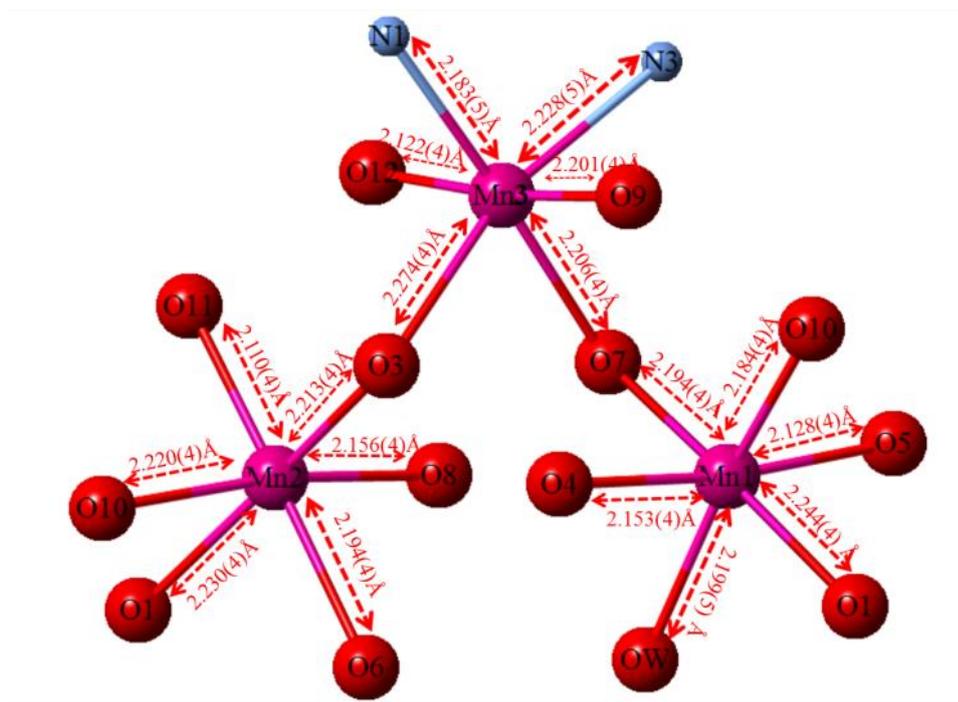
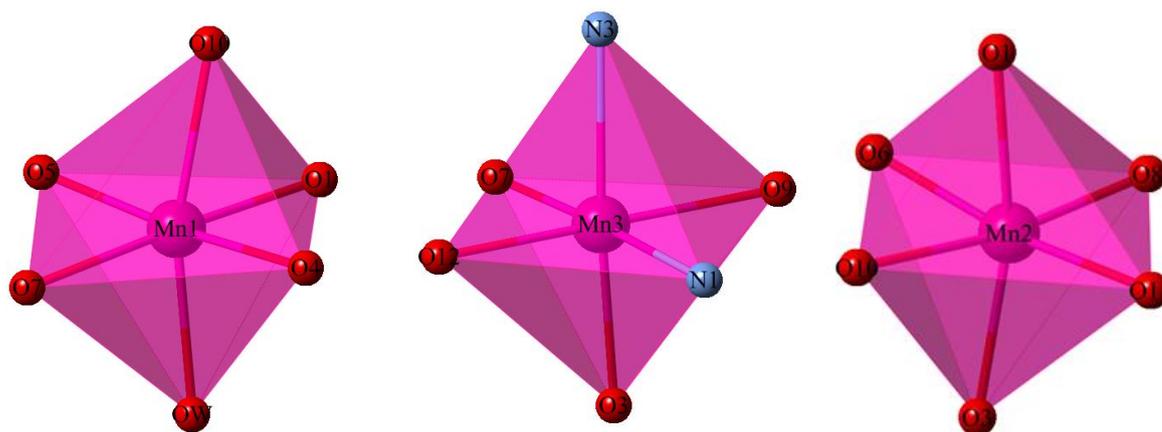


Figure III.14 : Distances dans les octaèdres de manganèse(II) dans le composé 7.



**Figure III.15** : Représentations de la géométrie octaédrique distordu autour des atomes Mn1, Mn3 et Mn2.

**Tableau III.5 :** Angles et longueurs de liaison du composé  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ .

Distances (Å)		Angles (°)	
Mn1 - O1	2.244(4)	O1 - Mn1 - Ow	88.95(16)
Mn1 - OW	2.199(5)	O1 - Mn1 - O7	174.10(16)
Mn1 - O4	2.153(4)	O1 - Mn1 - O4	91.72(14)
Mn1 - O5	2.128(4)	Ow - Mn1 - O5	98.74(16)
Mn1 - O7	2.194(4)	O7 - Mn1 - O10	106.49(16)
Mn1 - O10	2.184(4)	O4 - Mn1 - O10	84.84(16)
Mn2 - O3	2.213(4)	O3 - Mn2 - O8	96.00(15)
Mn2 - O8	2.156(4)	O3 - Mn2 - O1 <sup>i</sup>	166.99(14)
Mn2 - O11	2.110(4)	O3 - Mn2 - O6 <sup>i</sup>	89.76(15)
Mn2 - O1 <sup>i</sup>	2.230(4)	O8 - Mn2 - O11	90.07(15)
Mn2 - O6 <sup>i</sup>	2.194(4)	O11 - Mn2 - O6 <sup>i</sup>	173.07(17)
Mn2 - O10 <sup>i</sup>	2.220(4)	O1 <sup>i</sup> - Mn2 - O10 <sup>i</sup>	77.80(15)
Mn3 - O3	2.274(4)	O3 - Mn3 - O7	82.92(15)
Mn3 - O7	2.206(4)	O7 - Mn3 - O12	90.17(15)
Mn3 - O9	2.201(4)	O9 - Mn3 - O12	173.77(17)
Mn3 - O12	2.122(4)	O12 - Mn3 - N1	89.54(17)
Mn3 - N1	2.183(5)	O12 - Mn3 - N3	93.26(17)
Mn3 - N3	2.228(5)	N1 - Mn3 - N3	96.52(19)

Code de symétrie : (i)  $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$

L'assemblage polymérique est formé à base de polyèdres  $[Mn1O_6]$ ,  $[Mn2O_6]$  et  $[Mn3O_4N_2]$  interconnecté via les fonctions carboxylates des ligands thiophène acétate. Ainsi le motif est constitué d'un octaèdre central (Mn3) lié par un sommet commun avec deux octaèdres voisins (Mn1 et Mn2), de leurs tour les atomes Mn1 et Mn2 partagent une arête en commun de leurs octaèdres pour former des chaînes infinies en zig-zag le long de l'axe c comme le montre les figures III.16 et III.17.

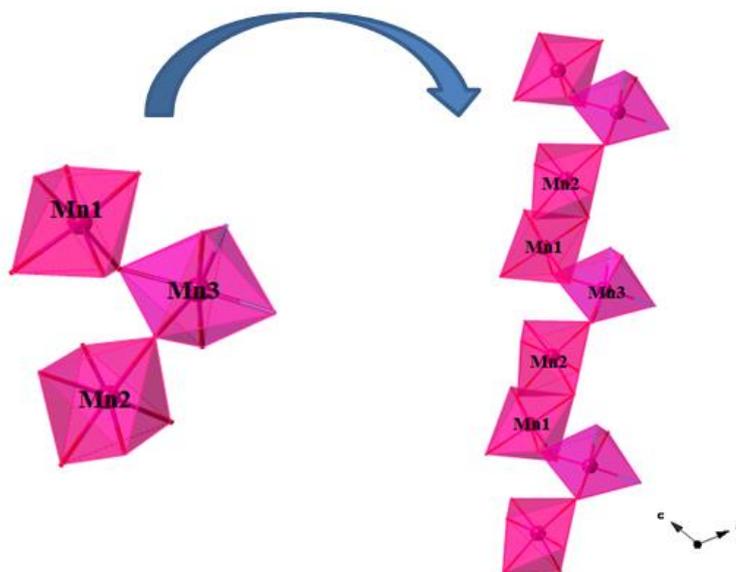
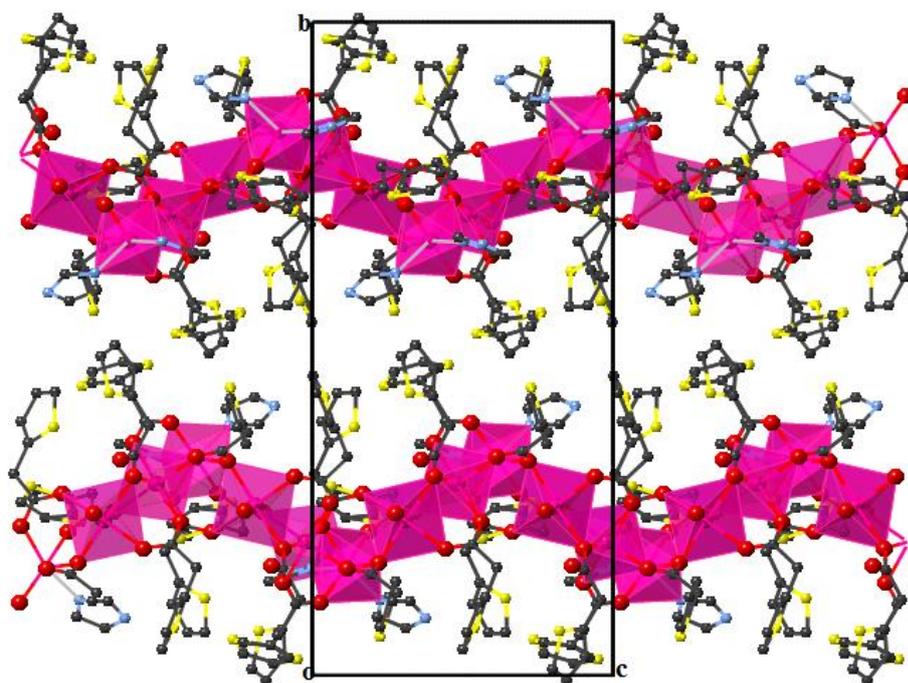
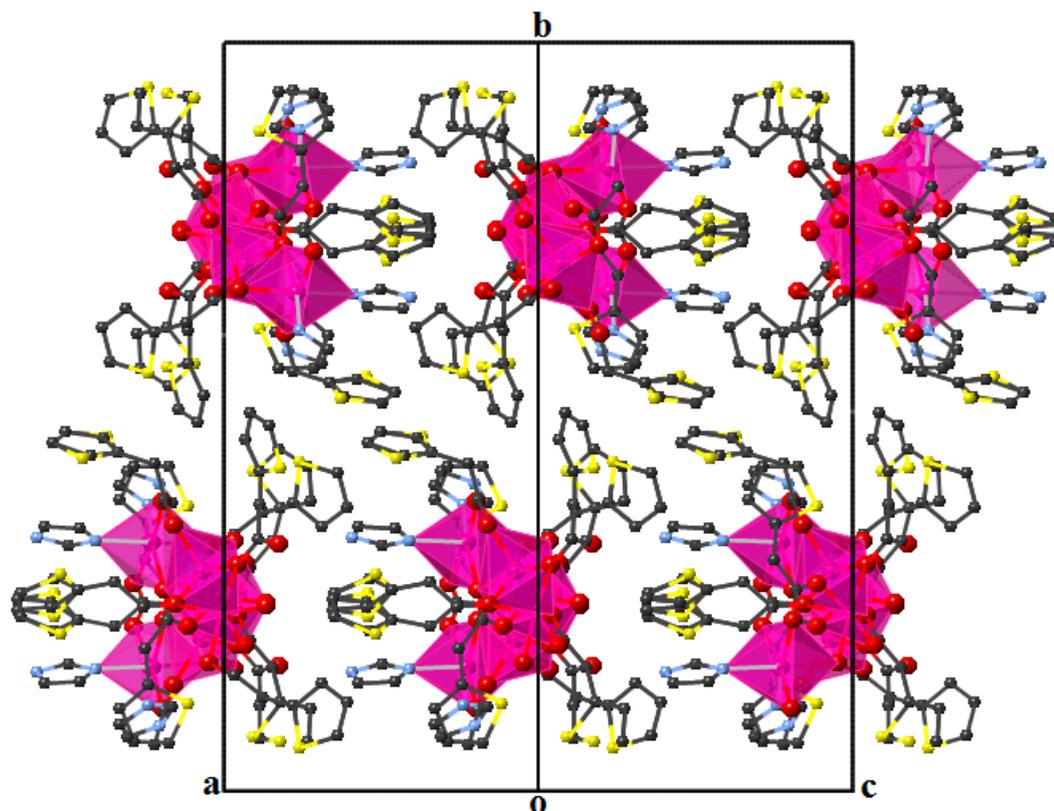


Figure III.16 : Développement des polyèdres au sein d'une chaîne polymérique.



**Figure III.17** : Projection de la structure selon le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ . (les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.)

Selon le plan (101) nous pouvons voir que les chaînes polymériques sont isolées la connexion entre ces différentes chaînes est assurées par des liaisons hydrogène intermoléculaires qui seront détaillées dans le paragraphe suivant (figure III.18).



**Figure III.18** : Projection de la structure selon le plan (101). (les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.)

#### III.4.3.4. Liaisons hydrogène

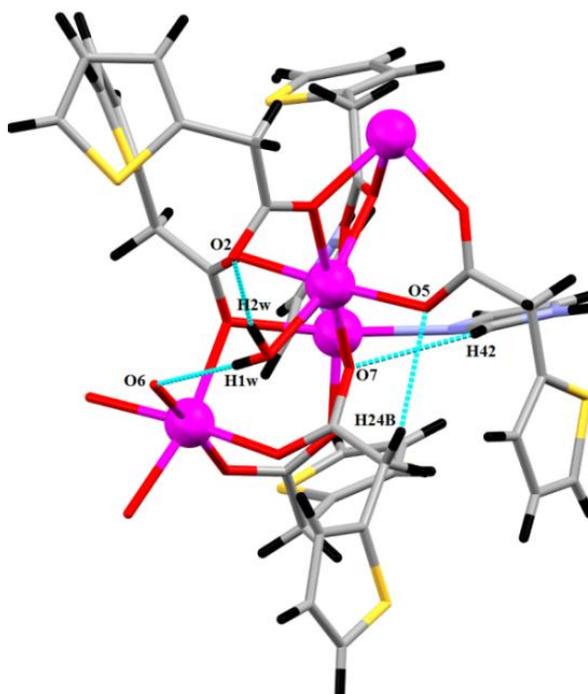
Dans la structure du composé  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ , la cohésion entre les entités polymériques est assurée par des interactions inter et intramoléculaires de type hydrogène, ces pont impliquent des contacts  $\text{O}_w - \text{H} \dots \text{O}$ ,  $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$  et  $\text{C} - \text{H} \dots \text{O}$  qui génèrent un réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène de force faible et modérée parallèles. Les longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène sont reportés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Liaisons hydrogène dans les composé étudié

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
Ow - H1w ... O6 <sup>i</sup>	0.83(9)	1.98(9)	2.807(5)	175(12)
Ow - H2w ... O2 <sup>iii</sup>	0.82(9)	1.84(8)	2.639(5)	167(6)
C20 - H24B ... O5 <sup>iii</sup>	0.99	2.54	3.344(7)	138
C42 - H42 ... O7 <sup>iii</sup>	0.95	2.58	3.087(8)	114
N2 - H35 ... O2 <sup>iii</sup>	0.85(10)	2.00(10)	2.777(7)	152(7)
C2 - H4A ... O8 <sup>ii</sup>	0.99	2.56	3.209(8)	123
C2 - H4A ... O11 <sup>ii</sup>	0.99	2.58	3.422(9)	143
C26 - H44A ... O11 <sup>ii</sup>	0.99	2.55	3.178(7)	121
C26 - H44B ... O3 <sup>ii</sup>	0.99	2.59	3.425(6)	142

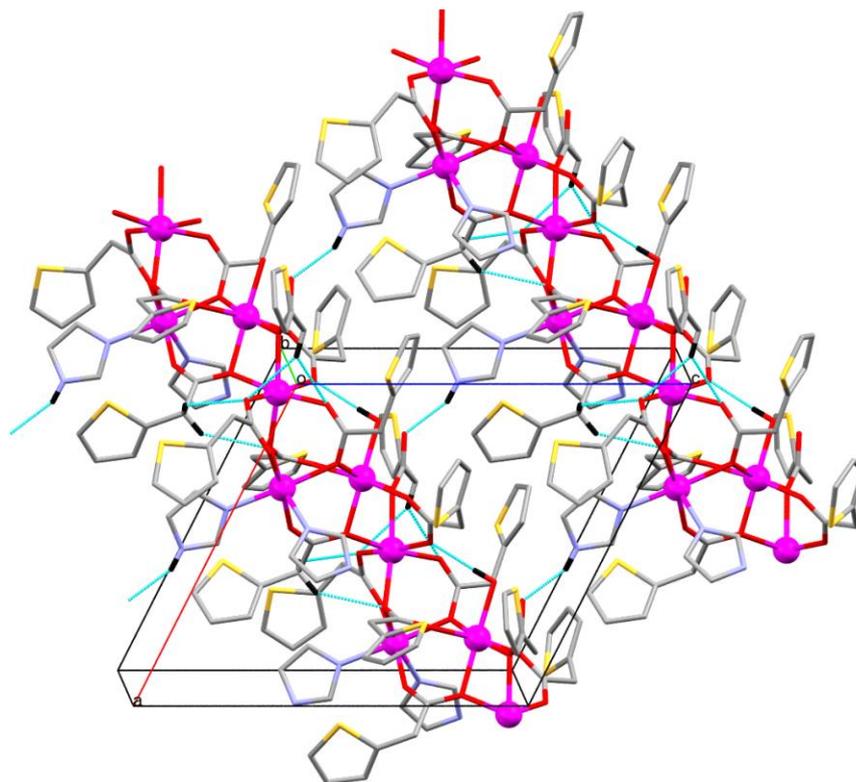
Codes de symétrie : (i)  $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$  ; (ii)  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$  ; (iii)  $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$  ; (iii)  $x, y, z$

Quatre liaisons hydrogène intramoléculaires sont observées : deux liaisons de type  $O_w - H \dots O$  moyennes interviennent entre l'atome d'oxygène  $O_w$  de la molécule d'eau d'une part et les atomes d'oxygène  $O_6$  et  $O_2$  des fonctions carboxylates des ligands thiophène acétate d'autre part. En plus de deux liaisons de type  $C - H \dots O$  faibles, la première liaison s'établit entre l'atome  $C_{20}$  du groupement méthylène du ligand thiophène acétate et l'oxygène  $O_5$  de la fonction carboxylate, la deuxième intervient entre l'atome  $C_{42}$  du cycle imidazole et l'oxygène  $O_7$  de la fonction carboxylate du ligand (figure III.19).



**Figure III. 19** : Représentation des liaisons hydrogène intramoléculaire

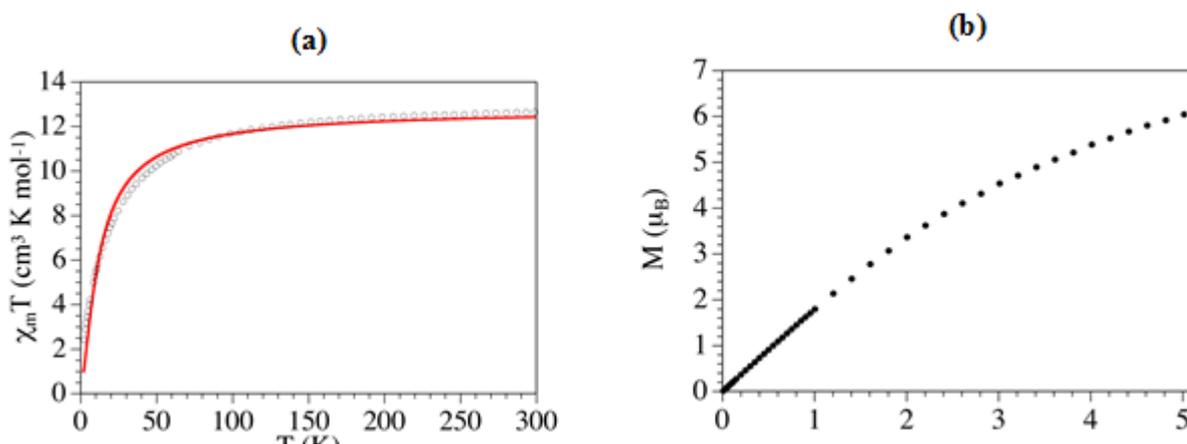
La jonction bidimensionnelle est assurée par des interactions intermoléculaires de type C – H ... O et N – H ... O. Au sein de la même chaîne la connexion est assurée par quatre liaisons hydrogène faibles de type C – H ... O , le carbone C2 du groupement méthylène du ligand thiophène acétate établit deux liaisons avec les atomes d'oxygène O8 et O11 des fonctions carboxylates , en plus de deux liaisons qui interviennent entre le carbone C26 du groupement méthylène du ligand thiophène acétate d'une part et les oxygène O11 et O3 d'autre part. Les chaînes sont interconnectées suivant l'axe a par l'interaction entre l'azote N2 du cycle imidazole et l'oxygène O2 de la fonction carboxylate de la molécule adjacente (figure III.20).



**Figure III.20** : Représentation des interactions intermoléculaires de type hydrogène dans le composé **7**. Les atomes d'hydrogène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène n'ont pas été représentés.

#### III.4.4. Propriétés magnétiques

La variation de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) a été mesurée dans une gamme de température de 2 – 300 K et sous un champ appliqué de 0. 1 Tesla. Les données ont été corrigées du diamagnétisme du porte-échantillon et du produit.



**Figure II.21:** (a) Variation avec la température du produit  $\chi_M T$  pour le composé **7** dans le domaine 300 – 2 K  
 (a) L'aimantation à 2 K ;  $M = f(H)$

La figure II.21a représente la variation de  $\chi_M T$  en fonction de T pour le composé **7**. À température ambiante la valeur de  $\chi_M T$  égale à  $12.657 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , est proche de la valeur  $\chi_M T$  attendu lorsque trois spins n'ont pas d'interactions entre eux, la valeur calculée pour trois spin ( $S=5/2$ ) magnétiquement indépendants étant de  $13.125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $g=2$ . Lorsque la température diminue, la valeur du produit  $\chi_M T$  diminue progressivement jusqu'à atteindre  $1.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 2K. Une telle évolution suggère la présence d'interactions antiferromagnétique au sein de ce complexe.

La courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique est typique d'un couplage antiferromagnétique parce qu'on n'arrive pas à saturation à 5T (figure II.21b). La valeur de l'aimantation ( $6.04 \mu_B$  à 5T) est petite comparé à celle prévu pour trois Mn(II) avec  $g=2$  ( $15 \mu_B$ ).

Dans ce système, le meilleur accord a été obtenu pour une valeur de  $g$  égale à 1.976 et une interaction d'échange  $J = -1.1 \text{ cm}^{-1}$ .

## Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse de deux nouveaux composés à base de manganèse(II) avec l'acide thiophène acétique et le co-ligand imidazole.

Le premier composé étudié est monomérique le Hexakis(1H-imidazole- $kN^3$ )manganèse(II)bis(2-thiophèneacétate) formé d'une entité cationique  $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]^{2+}$ , et deux entités anioniques  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})^-$ , l'entité cationique est construite à partir d'un ion de manganèse(II) coordonné à six atomes d'azote provenant des ligands imidazole, formant un octaèdre légèrement déformé, la jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène

Le deuxième composé est un polymère de coordination monodimensionnel le *Catena*-[tris( $\mu_3$ -thiophèneacétato-O,O,O')-bis( $\mu_2$ -thiophèneacétato-O,O')-aqua-( $\mu_2$ -thiophèneacétato-O,O')-bis(1H-imidazole- $kN$ )trimanganèse(II)]. L'unité asymétrique comporte trois ions manganèse(II) cristallographiquement indépendants (Mn1, Mn2 et Mn3), six ligands acide thiophène 2-acétique, deux ligands imidazole et une molécule d'eau liée directement à un centre métallique. Chaque métal est lié à deux proches voisins via des ponts carboxylates. La stabilité des édifices cristallin dans le complexe est assurée par des interactions inter et intramoléculaires à caractère hydrogène de type  $\text{O}_w - \text{H} \dots \text{O}$ ,  $\text{N} - \text{H} \dots \text{O}$  et  $\text{C} - \text{H} \dots \text{O}$ . Les méthodes d'analyse thermique (ATG) ont permis de décrire le mécanisme de décomposition thermique du composé. L'examen des propriétés magnétiques du composé étudié a révélé l'existence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions métalliques.

## Références bibliographique

- [1] Altomare, A., Cascarano, G., Giacobazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M., Polidori, G. t., Camalli, M., *Journal of Applied Crystallography* (1994) **27** (3), 435
- [2] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* (2008) **64** (1), 112
- [3] Garrett, T. P. J., Guss, J. M., Freeman, H. C., *Acta Crystallographica Section C* (1983) **39** (8), 1027
- [4] Lemoine, P., Viossat, V., Dayan, E., Dung, N.-H., Viossat, B., *Inorganica Chimica Acta* (2006) **359** (13), 4274
- [5] Menage, S., Vitols, S., Bergerat, P., Codjovi, E., Kahn, O., Girerd, J., . . . Calvet, T., *Inorganic Chemistry* (1991) **30** (12), 2666
- [6] Caballero-Jimenez, J., Reyes Ortega, Y., Bernes, S., Escudero, R., *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry* (2014) **70** (Pt 8), 754
- [7] Li, X., Li, J., Li, M.-K., Fei, Z., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* (2014) **640** (7), 1479
- [8] Ye, B.-H., Chen, X.-M., Xue, F., Ji, L.-N., Mak, T. C. W., *Inorganica Chimica Acta* (2000) **299** (1), 1
- [9] Li, J. T., Tao, J., Huang, R. B., Zheng, L. S., Yuen, T., Lin, C. L., . . . Li, J., *Inorg Chem* (2005) **44** (13), 4448
- [10] Colacio, E., Dominguez-Vera, J. M., Ghazi, M., Kivekäs, R., Klinga, M., Moreno, J. M., *European Journal of Inorganic Chemistry* (1999), 441
- [11] Malaestean, I. L., Kravtsov, V. C., Speldrich, M., Dulcevscaia, G., Simonov, Y. A., Lipkowski, J., . . . Kögerler, P., *Inorganic Chemistry* (2010) **49** (17), 7764
- [12] Milios, C. J., Kyritsis, P., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Vicente, R., Escuer, A., Perlepes, S. P., *Dalton Transactions* (2005) (3), 501
- [13] Wang, R., Gao, E., Hong, M., Gao, S., Luo, J., Lin, Z., . . . Cao, R., *Inorganic Chemistry* (2003) **42** (18), 5486
- [14] Baca, S. G., Malaestean, I. L., Keene, T. D., Adams, H., Ward, M. D., Hauser, J. r., . . . Decurtins, S., *Inorganic Chemistry* (2008) **47** (23), 11108
- [15] Chen, H.-J., Mao, Z.-W., Gao, S., Chen, X.-M., *Chemical Communications* (2001) (22), 2320

## ***Chapitre IV***

### ***Synthèse et caractérisation structurale de deux nouveaux composés***

#### ***2,2'-(Disulfanediyl)dianilinium dichloride dihydrate***

#### ***Catena-[[trans-bis(1,3-benzothiazole $\kappa$ N)manganese(II)]-di- $\mu$ -chlorido]***

## IV.1. Introduction

Les benzothiazoles appartiennent à la famille des 1,3-azoles. Ils comportent plus spécifiquement un noyau aryle auquel est accolé un motif thiazole, hétérocycle aromatique à cinq chaînons contenant dans le cycle un atome d'azote et un atome de soufre.

Ils comportent 10 électrons  $\pi$  délocalisés sur l'ensemble du système cyclique ; celui-ci est donc plan et les benzothiazoles aromatiques adoptent donc une géométrie plane. Le benzothiazole qui est le premier composé de cette famille, est un liquide visqueux, incolore, de point de fusion relativement bas (2 °C), de point d'ébullition 227 °C, et de densité 1.238g/mL à 25 °C. 1 Comme pour tous les 1,3 azoles, la présence des deux hétéroatomes (un impliqué dans une double liaison et l'autre non) confère aux benzothiazoles une réactivité particulièrement riche.

Les benzothiazoles constituent une famille de composés ayant de diverses applications dans le domaine médical. Ils présentent des propriétés biologiques importantes telles que l'antitumoral<sup>[1]</sup>, l'antimicrobien<sup>[2]</sup>, antiparkinson<sup>[3]</sup>.

Ces dernières années beaucoup de travaux ont été menés sur les complexes de métaux de transition et de benzothiazole et ces dérivées<sup>[4]</sup>, pour leur propriété luminescente<sup>[5,6]</sup>, propriétés magnétiques<sup>[7-9]</sup>, et pour la possibilité de donner des réseaux avec un arrangement supramoléculaire<sup>[10]</sup>.

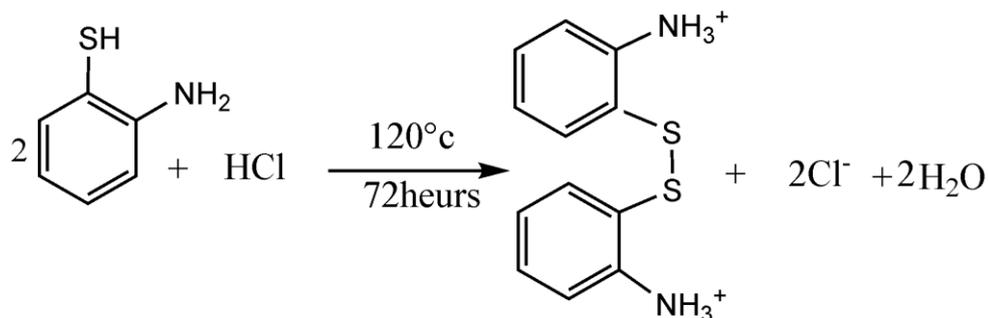
Dans ce contexte nous avons pu isoler un complexe de benzothiazole et de manganese(II), et un composé organique à base d'aminothiophenol. Les synthèses et l'étude structurale de chaque composé seront détaillées dans ce chapitre

## IV.2. Synthèse des composés

### IV.2.1. Synthèse du composé $[C_{12}H_{14}N_2S_2]^{2+} \cdot 2Cl^- \cdot 2H_2O$

Le composé  $[C_{12}H_{14}N_2S_2]^{2+} \cdot 2Cl^- \cdot 2H_2O$  a été synthétisé en condition hydrothermale à partir d'une solution aqueuse de 2-Aminobenzenethiol (0.1mmol) et de d'acide chlorhydrique concentré (2ml). Le mélange total (17mL) a été transféré dans un bécher en téflon puis introduit

dans une bombe hermétique. La bombe a été placée dans une étuve à 120°C pendant 3 jours. Le produit obtenu a été lavé avec un mélange eau\éthanol puis séché à l'air libre.



**Schéma IV.1** : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé **8**

#### IV.2.2. Synthèse du complexe $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$

Le composé appelé  $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$ , a été synthétisé en condition hydrothermale à partir d'une solution aqueuse de chlorure de manganèse  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (39.5 mg, 0.2 mmol) et une solution éthanolique de Benzthiazole (2ml). Le mélange total a été transféré dans un bécher en téflon puis introduit dans une bombe hermétique. La bombe a été placée dans une étuve à 120°C pendant 3 jours. Le produit obtenu a été lavé avec un mélange eau\éthanol puis séché à l'air libre.

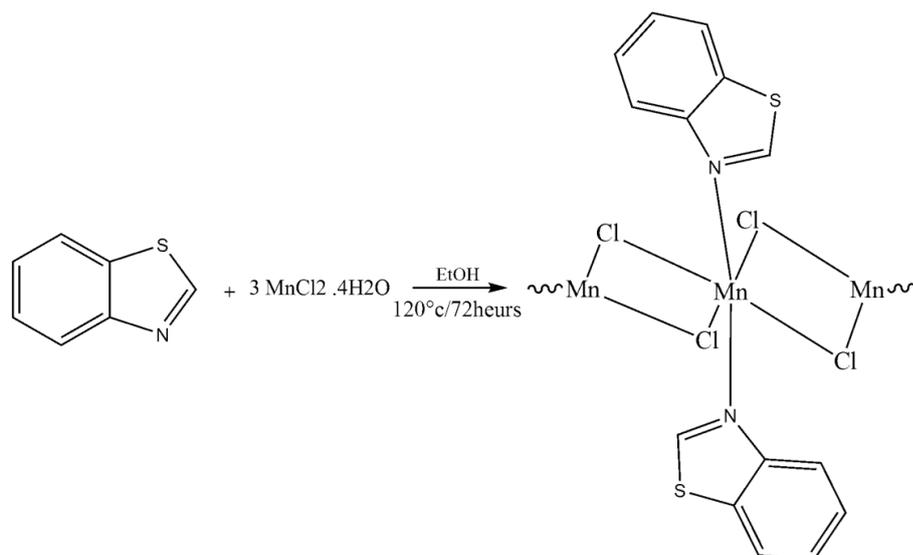


Schéma IV.2 : Schéma réactionnel pour la synthèse du composé **9**

### IV.3. Le composé $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **8**

#### IV.3.1. Etude structurale

##### IV.3.1.1. Résolution et affinement de la structure

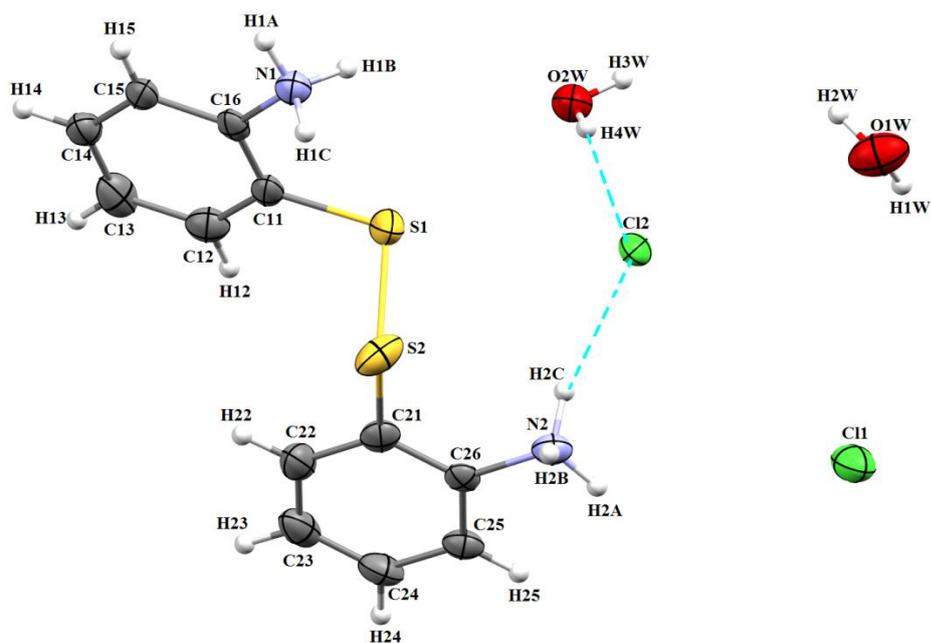
La structure du composé  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a été déterminée dans le groupe d'espace  $\text{Pna}2_1$  ( $N^\circ 33$ ) du système Orthorhombique. Les positions des atomes non hydrogène ont été déterminées par les méthodes directes avec le programme Sir 2002<sup>[11]</sup>. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone et les atomes d'azote des ligands ont été localisés par contraintes géométriques avec la commande HFIX de SHELXL<sup>[12]</sup>. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par Fourier différences et affinés initialement en utilisant des contraintes sur les distances ( $\text{O} - \text{H} = 0.82(2) \text{ \AA}$  et  $\text{H} \dots \text{H} = 1.40(2) \text{ \AA}$ ) avec  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.5 \text{ Ueq}(\text{O})$ . Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau IV.1. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropiques et anisotropiques, les distances et les angles de liaisons sont consignés en annexe 8.

**Tableau IV.1** : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup>.2H<sub>2</sub>O]

Formule chimique	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>2+</sup> .2Cl <sup>-</sup> .2H <sub>2</sub> O
M (g.mol <sup>-1</sup> )	357.32
Couleur	Jaune
T(K)	293(2) K
Système. (Z)	Orthorhombique. (4)
Groupe d'espace	Pna2 <sub>1</sub>
a(Å)	17.826 (7)
b(Å)	13.358 (5)
c(Å)	7.120 (3)
V(Å <sup>3</sup> )	1695.4 (12)
Diffractomètre	Bruker APEXII
Type de scan	$\omega/2\theta$
Radiation	K $\alpha$ du Mo.
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.63
Domaine angulaire $\theta$ (°)	2.8° / 28.8°
h min/max	-24 / 23
k min/max	-18 / 18
l min/max	-9 / 8
Réflexions collectées	10760
Réflexions indépendantes. (R <sub>int</sub> )	3584 (0.097)
Réflexions observées (Seuil : I > 2 $\sigma$ (I))	2409
Nombre de paramètres	195
R[F <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ (F <sup>2</sup> )]	0.063
wR(F <sup>2</sup> )	0.134
S	1.05
( $\Delta/\sigma$ ) <sub>max</sub>	0.001
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.58 / -0.47

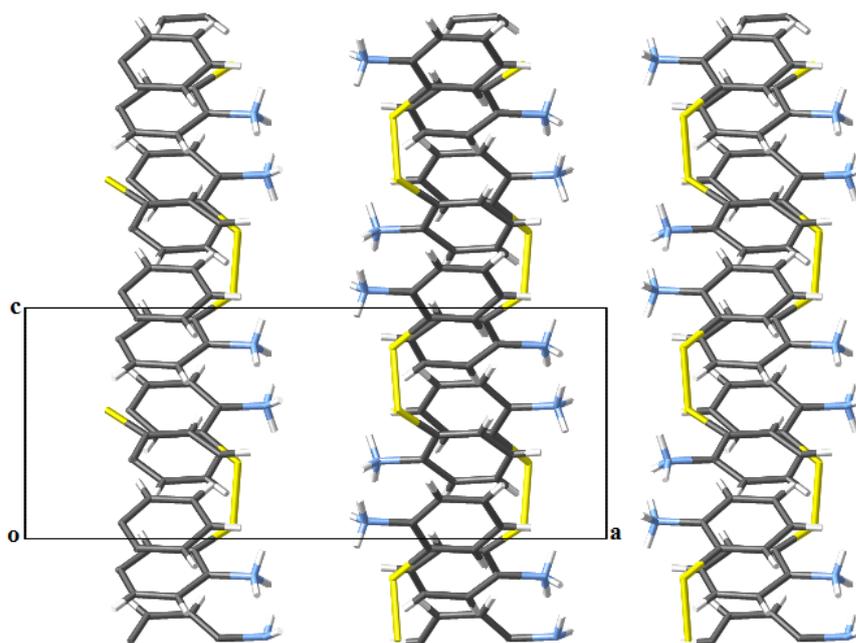
#### IV.3.1.2. Description de la structure

C'est le 2,2'-(Disulfanediyl)dianilinium dichloride dihydrate, dont l'unité asymétrique est constituée d'une entité cationique à savoir le disulfanediyl)dianilinium, deux anions chlorure et deux molécules d'eau, la jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène, comme le montre la figure IV.1.



**Figure IV.15** : Représentation ORTEP du composé  $[C_{12}H_{14}N_2S_2]^{2+} \cdot 2Cl^- \cdot 2H_2O$

Dans l'entité cationique ( $C_{12}H_{14}N_2S_2^{2+}$ ) la distance de liaison S – S est égale à 2.061 (2)Å, elle est proche à celle déjà observée dans le 4,4'-diaminophényldisulfide <sup>[13,14]</sup>, et dans le composé déprotoné 2,2'-dithiodianiline <sup>[15]</sup>. l'angle dièdre entre les deux cycle benzéniques est de 9.03 (17)° différent 1,2-Bis(2-nitrophenyl)disulfane [67.82 (9)°]<sup>[16]</sup> et 4,4'- diaminophényldisulfide [39.9 (2)°]<sup>[17]</sup>. Les entités cationiques se déploient en chaînes parallèles à l'axe c comme le montre la figure VI.2.



**Figure IV.2:** Enchainement du  $(C_{12}H_{14}N_2S_2)^{2+}$  suivant le plan (010) (les atomes de chlore et les molécules d'eau sont omis pour plus de clarté.)

### IV.3.1.3. Liaisons hydrogène

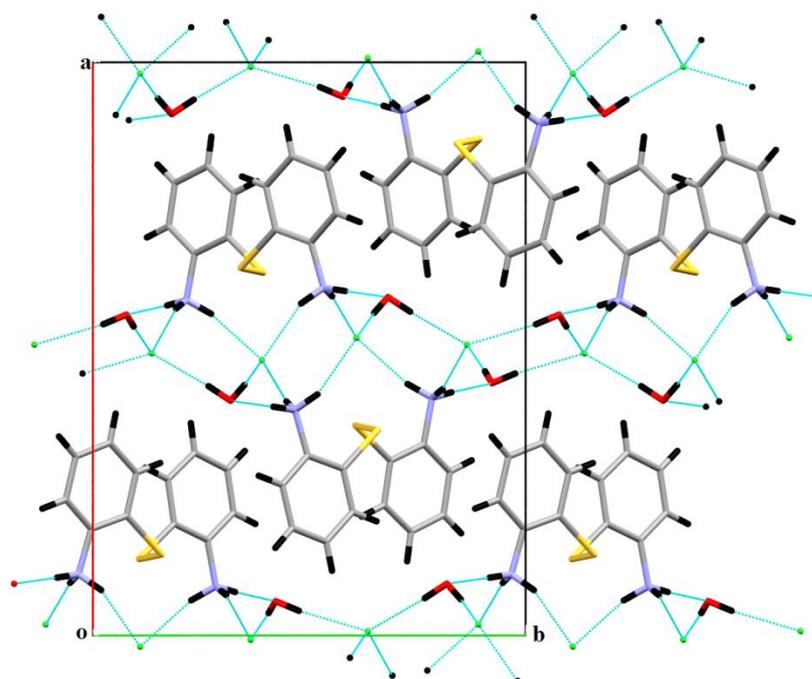
Dans la structure du composé  $[C_{12}H_{14}N_2S_2]^{2+} \cdot 2Cl^- \cdot 2H_2O$ , la cohésion entre les différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires de type hydrogène, ces pont impliquent des contacts  $N-H \dots O$ ,  $N-H \dots Cl$ ,  $O-H \dots Cl$ , qui génèrent un réseau bidimensionnels de liaisons hydrogène de forces faibles et modérées parallèles au plan (001). Impliquant les molécules d'eau, les ions chlorure et les atomes d'azote. Les longueurs et angles de liaison des liaisons hydrogène sont reportés dans le tableau IV. 2.

**Tableau IV.2** : liaisons hydrogène intramolécule dans le composé [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2+</sup>.2Cl<sup>-</sup>.2H<sub>2</sub>O],

D-H...A	D-H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D-H...A (°)
N1—H1A ... O1w <sup>i</sup>	0.89	1.83	2.723 (6)	178
N1—H1B ... Cl2 <sup>i</sup>	0.89	2.24	3.108 (4)	166
N1—H1C ... Cl1 <sup>i</sup>	0.89	2.25	3.103 (4)	160
N2—H2A ... O2w <sup>ii</sup>	0.89	1.84	2.727 (6)	177
N2—H2B ... Cl2 <sup>iii</sup>	0.89	2.26	3.111 (4)	160
N2—H2C ... Cl2	0.89	2.30	3.157 (4)	163
O2w—H4w ... Cl2	0.86 (5)	2.36 (5)	3.157 (5)	155 (5)
O2w—H3w ... Cl1 <sup>iv</sup>	0.85 (5)	2.23 (5)	3.078 (4)	171 (6)
O1w—H1w ... Cl1 <sup>v</sup>	0.85 (5)	2.27 (5)	3.096 (5)	167 (5)
O1w—H2w ... Cl1 <sup>iv</sup>	0.86 (5)	2.27 (5)	3.127 (5)	176 (7)

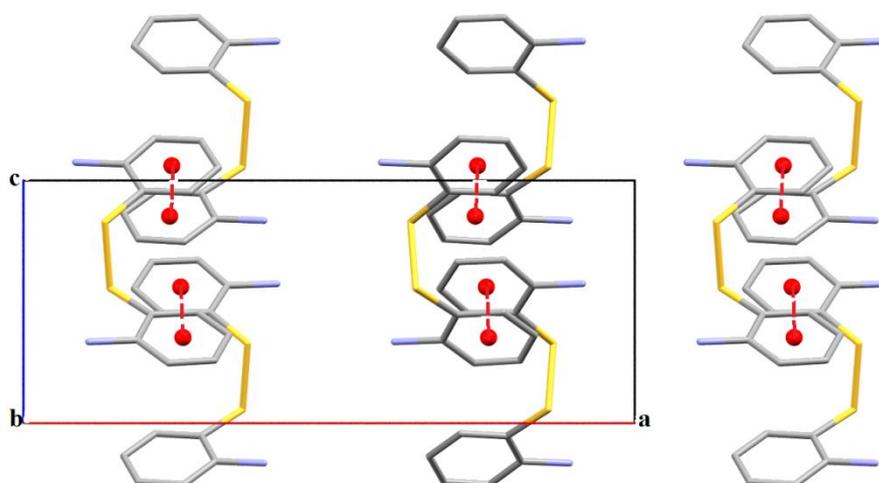
**Codes de symétrie :** (i)  $-x+2; -y; z+1/2$ ; (ii)  $x; y; z-1$ ; (iii)  $-x+2; -y; z-1/2$ ; (iv)  $x; y; z+1$ ; (v)  $-x+2; -y+1; z+1/2$ .

Les molécules d'eau et les ions chlorures jouent un rôle important dans la cohésion du cristal grâce aux liaisons hydrogène qu'ils forment entre les différentes entités. Les molécules d'eau sont au centre de quatre liaisons hydrogène, dans lesquelles jouent le rôle de donneur vis-à-vis des atomes chlore, et deux liaisons hydrogène en tant qu'accepteur avec les atomes d'azotes de l'entité cationique. Ces liaisons sont observées entre l'oxygène O1w et le chlore Cl1 via les atomes d'hydrogène H1w et H2w, et entre l'oxygène O2w et les atomes de chlore Cl1 et Cl2 à travers les atomes d'hydrogène H3w et H4w, ainsi entre l'azote N1 et l'oxygène O1w via l'hydrogène H1A et entre l'azote N2 et l'oxygène O2w à travers l'hydrogène H2A. En plus de quatre liaisons hydrogène faibles de type N – H ... Cl, elles sont observées entre l'azote N1 et les atomes de chlore Cl1 et Cl2 à travers les atomes d'hydrogène H1B et H1C, et entre l'azote N2 et le chlore Cl2 via les atomes H2B et H2C (figure IV.3).



**Figure IV. 3** : Représentation des liaisons hydrogène de type assurant la jonction entre les chaînes infinies dans le plan (001).

Des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$  sont observées, elle font intervenir les cycles benzène avec des distances  $cg1...cg2 = 3.730 (3) \text{ \AA}$ , où cg1 est le centroïde du cycle (C11/C12/C13/C14/C15/C16) et cg2 est le centroïde du cycle (C21/C22/C23/C24/C25/C26) (figure IV.4).



**Figure VI.4** : Interactions intermoléculaires de  $\pi - \pi$  dans le composé  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## **IV.4. Le complexe polynucléaire $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$ 9.**

### **IV.4.1. Etude structurale**

#### **IV.4.1.1. Résolution et affinement de la structure**

La structure du composé  $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$  a été déterminée dans le groupe d'espace  $P4_2/mbc$  (N° 135) du système quadratique. Les positions des atomes non hydrogène ont été déterminées par les méthodes directes avec le programme Sir 2002<sup>[11]</sup>. Les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone et les atomes d'azote des ligands ont été localisés par contraintes géométriques avec la commande HFIX de SHELXL<sup>[12]</sup>. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblés dans le tableau IV.3. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances et les angles sont consignés dans l'annexe 9.

**Tableau IV.3** : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du composé  $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$

Formule chimique	$[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$
M (g.mol <sup>-1</sup> )	396.22
Couleur	Rose
T(K)	293(2) K
Système. (Z)	Quadratique. (4)
Groupe d'espace	P4 <sub>2</sub> /mbc
a(Å)	14.761 (6)
b(Å)	7.170 (3)
V(Å <sup>3</sup> )	1562.3 (14)
Diffractomètre	Bruker APEXII
Type de scan	$\omega/2\theta$
Radiation	K $\alpha$ du Mo.
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.45
Domaine angulaire $\theta$ (°)	2.8° / 27.0°
h min/max	-18 / 18
k min/max	-18 / 18
l min/max	-9 / 9
Réflexions collectées	15714
Réflexions indépendantes. ( $R_{\text{int}}$ )	918 (0.117)
Réflexions observées ( $I > 2\sigma(I)$ )	685
Nombre de paramètres	64
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.042
$wR(F^2)$	0.092
S	1.14
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.007
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.55 / -0.46

#### IV.4.1.2. Description de la structure

Il s'agit du Catena-[trans-bis(1,3-benzothiazole  $\kappa$ N)manganese(II)]-di- $\mu$ -chlorido] dont la représentation *ORTEP* est donnée sur la figure IV.5. La structure du composé peut être décrite comme un polymère de coordination monodimensionnel. L'unité asymétrique est constituée d'un ion manganèse qui occupe une position spéciale, lié au ligand benzothiazole via l'atome d'azote N1 et à un atome de chlore.

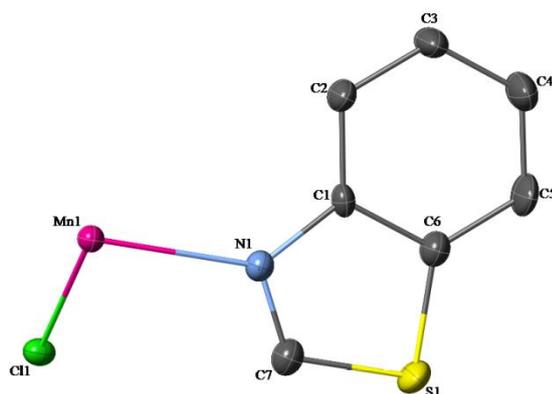


Figure IV.5 : Représentation ORTEP de l'unité asymétrique du composé  $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$

Chaque métal est connecté à deux voisins via des ponts  $\mu$ -chlorido les distances Mn – Mn sont égales à 3.585Å, les angles Mn1 – Cl1 – Mn1 égale à 90.54 (4)°. Ces distances sont de même ordre de grandeur que celles déjà observées dans les complexes à base de manganèse faisant intervenir les mêmes modes de coordination<sup>[18]</sup> (figure IV.6).

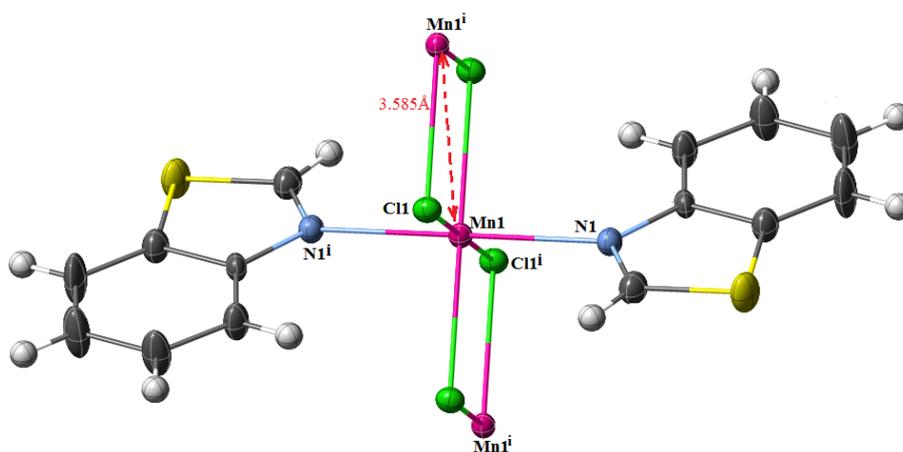


Figure IV.6 : Représentation du composé  $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2]_n$

#### IV.4.1.3. Environnement de l'atome de manganèse

Chaque atome de manganèse (II) est hexa-coordiné il présente un environnement  $[\text{MnN}_2\text{Cl}_4]$  formant un octaèdre presque régulier (figure IV.7). Les atomes d'azote sont situés en position *trans* par rapport au plan équatorial défini par les quatre atomes de chlore. Le manganèse occupe un centre de symétrie, le quadrilatère Cl1, Cl1<sup>i</sup>, Cl1<sup>ii</sup>, Cl1<sup>iii</sup> est plan, sa géométrie est

approximativement celle d'un carré, car les longueurs des quatre liaisons Mn – Cl sont identiques est égale à 2.5232(10) Å, et les longueurs des cotés Cl1- Cl1<sup>i</sup>, Cl1- Cl1<sup>iii</sup>, Cl1<sup>ii</sup> – Cl1<sup>iii</sup>, Cl1<sup>ii</sup> – Cl1<sup>i</sup> sont 2.585, 2.551, 2.585, 2.551Å respectivement. Les deux liaisons axial Mn – N1 et Mn – N1<sup>ii</sup> sont quasiment orthogonale à ce plan, elles forment des angles N1<sup>ii</sup>—Mn1—Cl1<sup>iii</sup> et N1—Mn1—Cl1<sup>iii</sup> égales à 89.40 (7) et 90.60 (7)° respectivement .. Ces valeurs sont très proches à ceux déjà observées dans des composés similaires [19-22].

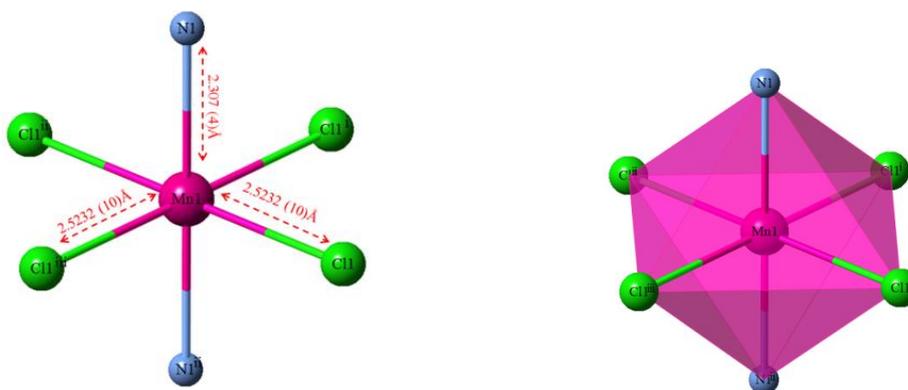


Figure IV.7 : Environnement de l'atome de manganèse (II).

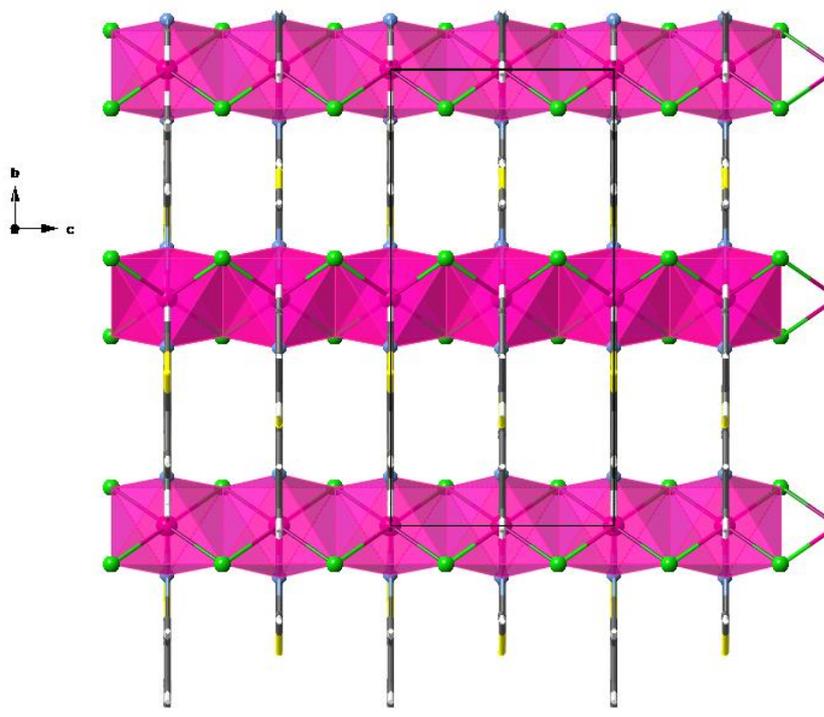
Les principales distances et angles de liaisons relatives à l'environnement du cation métallique sont reportés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4** : longueurs et angles de liaisons principaux dans le composé  $[\text{MnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_2]_n$

Distances (Å)		Angles (°)	
Mn1 – N1	2.307 (4)	N1 <sup>ii</sup> —Mn1—N1	180
Mn1 – Cl1	2.5232 (10)	N1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1 <sup>iii</sup>	89.40 (7)
Mn1 – Cl1 <sup>ii</sup>	2.5232 (10)	N1—Mn1—Cl1 <sup>iii</sup>	90.60 (7)
Mn1—N1 <sup>ii</sup>	2.307 (4)	N1—Mn1—Cl1 <sup>ii</sup>	90.60 (7)
Mn1—Cl1 <sup>iii</sup>	2.5232 (10)	Cl1 <sup>iii</sup> —Mn1—Cl1	89.46 (4)
Mn1—Cl1 <sup>i</sup>	2.5232 (10)	Cl1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1	180

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

Les polyèdres  $[\text{MnN}_2\text{Cl}_4]$ , construisent des chaînes infinies d'octaèdres par la mise en commun des arêtes. Les chaînes se développent le long de l'axe c comme le montre la figure IV.8.



**Figure IV.8**: Projection de la structure selon le plan (100).

### IV.3.1.3. Interactions intermoléculaires

Dans ce complexe, en l'absence de liaisons hydrogène l'empilement cristallin est assuré par des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$  entre cycles aromatiques de molécules adjacentes. Ces interactions sont observées entre les cycles thiazole et les cycles benzène des unités voisines avec des distances  $cg1 - cg1 = 3.6029 (15) \text{ \AA}$  et  $cg1 - cg2 = 4.048 (2) \text{ \AA}$ . Où Cg1 est le centre de gravité du cycle thiazole (N1/C7/S1/C6/C1) et cg2 est le centre de gravité du cycle benzène (C1/C2/C3/C4/C5/C6). Les cycles benzothiazole se recouvrent complètement en recouvrement parallèle décalé avec ceux des molécules avoisinantes (figure IV.9),

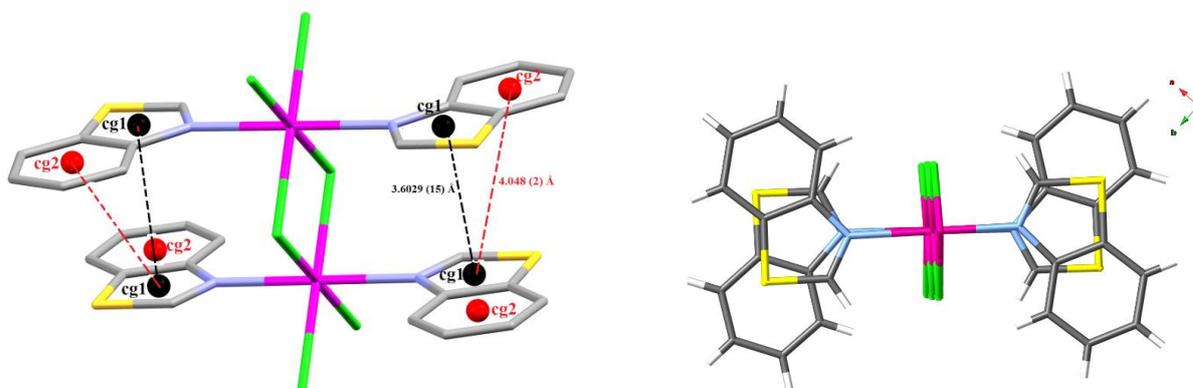


Figure IV.9 : Interactions intermoléculaires de  $\pi - \pi$  dans le composé étudié.

## Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit la synthèse et la caractérisation structurale de deux nouveaux composés

Le premier composé 2,2'-(Disulfanediyl)dianilinium dichloride dihydrate **8** formé à partir d'une entité cationique le disulfanediyl)dianilinium, deux anions chlorure et deux molécules d'eau. , la jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène de type N – H ...O , N – H ... Cl, O – H ...Cl des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$  entre les cycles benzène sont observées.

Le deuxième composé est décrit comme un polymère de coordination 1D le Catena-[[trans-bis(1,3-benzothiazole  $\kappa$ N)manganèse(II)]-di- $\mu$ -chlorido] **9**. Il est formé à partir d'un atome de manganese(II) situé au centre d'un octaèdre quasi régulier, entouré par deux ligands benzothiazole en position *trans* et quatre anions chlorure. Chaque centre métallique est connecté à deux voisins via des ponts  $\mu$ -chlorido. Des interactions intermoléculaires issues des recouvrements  $\pi - \pi$  sont observées entre les cycles aromatiques.

## Références bibliographique

- [1] Hutchinson, I., Jennings, S. A., Vishnuvajjala, B. R., Westwell, A. D., Stevens, M. F., *Journal of medicinal chemistry* (2002) **45** (3), 744
- [2] Grandolini, G., Ambrogi, V., Rossi, C., Tiralti, M., Tuttobello, L., *European journal of medicinal chemistry* (1986) **21** (6), 455
- [3] Lester, J., Gonzalez-Aleman, G., Zuniga-Ramirez, C., Diaz-Pascuali, S., Raina-Castellino, G., Micheli-Gould, F., *Revista de neurologia* (2006) **43** (5), 316
- [4] Chohan, Z. H., Scozzafava, A., Supuran, C. T., *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry* (2003) **18** (3), 259
- [5] Bünzli, J.-C. G., Chauvin, A.-S., Kim, H. K., Deiters, E., Eliseeva, S. V., *Coordination chemistry reviews* (2010) **254** (21), 2623
- [6] Wang, X., Liu, Q., Yan, H., Liu, Z., Yao, M., Zhang, Q., . . . He, W., *Chemical Communications* (2015) **51** (35), 7497
- [7] González-Álvarez, M., Alzuet, G., Borrás, J. n., García-Granda, S., Montejo-Bernardo, J. M., *Journal of inorganic biochemistry* (2003) **96** (4), 443
- [8] CHEN, Z., Sheng-Chun, Q. H. M.-Y., Qian, H. H.-X. Y., *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (2008) **9**, 014
- [9] Singh, N., Prasad, A., Sinha, R. K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (2009) **82** (1), 81
- [10] Hannah, K. C., and Armitage, B. A., *Accounts of Chemical Research* (2004) **37** (11), 845
- [11] Burla, M. C., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Polidori, G., Spagna, R., *Journal of Applied Crystallography* (2003) **36** (4), 1103
- [12] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* (2008) **64** (1), 112
- [13] Goh, J. H., Fun, H.-K., Babu, M., Kalluraya, B., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* (2010) **66** (2), o292
- [14] Leino, R., and Lönnqvist, J.-E., *Tetrahedron Letters* (2004) **45** (46), 8489
- [15] Tang, J.-M., Feng, Z.-Q., Cheng, W., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* (2011) **67** (5), o1197
- [16] Song, M., and Fan, C., *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* (2009) **65** (11), o2835

- [17] Satoh, N., and Yamamoto, K., *Organic letters* (2009) **11** (8), 1729
- [18] Sobota, P., Utko, J., Szafert, S., Janas, Z., Głowiak, T., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1996) (16), 3469
- [19] Kumar, S., Dhar, D. N., Saxena, P., *Journal of scientific and industrial research* (2009) **68** (3), 181
- [20] Wang, X., Chen, X., Wu, X., Tao, J., Cheng, L., *Synthetic Communications®* (2009) **39** (19), 3453
- [21] Patil, S. S., and Bobade, V. D., *Synthetic communications* (2009) **40** (2), 206
- [22] El-Tabl, H. M., El-Saied, F. A., Ayad, M. I., *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry* (2002) **32** (7), 1189

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale et perspectives

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont pour objectif la synthèse de nouveaux composés de coordination avec des propriétés magnétiques à base de différents types de ligands soufrés et suivant différentes stratégies. Les voies explorées se sont révélées plus au moins fructueuses et ont conduit à des résultats pour le moins intéressants et porteurs de perspectives variées.

Dans les deux premiers chapitres de la partie expérimental, notre objectif était d'associer des ligands soufrés à des co-ligands neutres afin d'obtenir des complexes possédant des propriétés magnétiques originales. Pour ce faire, nous avons utilisé comme ligands l'acide thiophène 2-acétique associés à des co-ligands neutres, nous avons obtenu plusieurs complexes originaux mono et polynucléaires

Nous avons donc synthétisé et caractérisé sept nouveaux composés mono, di, tri, et polynucléaire, faisant intervenir le ligand acide thiophène 2-acétique et les co-ligands imidazole et benzimidazole, en présence de l'ion cuivre (II) et le manganèse (II).

Avec le cuivre (II) cinq composés ont été synthétisés. La première série était consacrée à l'étude de deux complexes mononucléaires de formule  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  **1** et  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2)_2]$  **2**. La sphère de coordination du cation Cu(II) dans le composé **1** est pyramide à base carré déformée est composée de deux ligands acide thiophène 2-acétique et deux ligands imidazole La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des interactions inter et intramoléculaires à caractère hydrogène de type N – H ... O et C – H ... O et des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$  entre les cycles imidazole. Pour le complexe **2**, la sphère de coordination du cation Cu(II) est pseudo – octaédrique formée par deux ligands chélates acide thiophène 2-acétique et deux ligands benzimidazole. La connexion entre les monomères est assurée par des liaisons hydrogène de type N – H ... O et C – H ... O des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$ .

Les études magnétiques ont montré que le composé **2** est essentiellement paramagnétique, puisque nous avons une structure monomérique où les ions cuivriques sont isolée ne transmet pas des interactions fortes entre les porteurs de spin.

La deuxième série était consacrée à la caractérisation de deux composés dinucléaire de formule  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  **3**,  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})]$  **4**. Le complexe **3** est Centrosymétrique formé par l'assemblage de deux unités asymétriques, le lien entre les deux centres métalliques

est assuré par des ponts carboxylates. La sphère de coordination de l'ion Cu(II) est pyramidale à base carrée déformée générée à partir de deux ligand acide thiophène 2-acétique et deux ligands imidazole. La jonction entre les entités dinucléaire est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires de type N – H ... O et C – H ... O, en plus des interactions intermoléculaire de type  $\pi - \pi$  qui font intervenir les cycles imidazole. L'étude structurale du complexe **4** montre qu'il présente une structure dinucléaire à pont tetracaboxylates. La sphère de coordination de l'ion métallique présente un environnement de type pyramide à base carrée incluant quatre atomes d'oxygène des fonctions carboxylates des ligands pontant acide thiophène 2-acétique en position équatorial et un atome d'oxygène de la molécule DMF en position axiale. La cohésion entre les dimères est assurée par des interactions intra et intermoléculaires de type hydrogène, ces ponts impliquent des contacts de type C – H ... O.

Les études des propriétés magnétiques du composé **4**, indique la présence de fortes interactions antiferromagnétiques entre les cations métalliques Cu(II) à travers les ponts carboxylates avec une conformation *syn – syn*.

Le composé **5** est un complexe trinucéaire linéaire de formule  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{DMSO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'unité asymétrique est constituée de deux centres métalliques, un ligand hydroxy thiophène 2-acide acétique, un ligand thiophène 2-cide acétique, une molécule de DMSO et une molécule d'eau, le trimère est formé par l'assemblage de deux unités asymétriques. La stabilité des édifices cristallin dans le complexe est assuré par des interactions inter et intramoléculaires à caractère hydrogène de type O – H ... O et C – H ... O et N – H ... O.

Les études des propriétés magnétiques du composé **5** a permis de mette en évidence un comportement ferromagnétique, avec une constante de couplage  $J = +50.3 \text{ cm}^{-1}$

Avec manganèse(II) Deux nouveaux complexest étaient obtenus de formule  $\{[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6] \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})\}$  **6** et  $[\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  **7**. Le composé **6** est mononucléaire formé d'une entité cationique  $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]^{2+}$ , et deux entités anioniques  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{S})^-$ , l'ion de manganèse(II) est hexa-coordiné, lié à six atomes d'azote provenant des ligands imidazole, formant un octaèdre légèrement déformé, la jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène.

Le composé **7** est un polymère de coordination monodimensionnel, la structure de ce composé est formée à partir de polyèdres  $[\text{Mn}1\text{O}_6]$ ,  $[\text{Mn}2\text{O}_6]$  et  $[\text{Mn}3\text{O}_4\text{N}_2]$  interconnecté via les

fonctions carboxylates des ligands acide thiophène 2-acétique, formant des chaînes infinies en zig-zag le long de l'axe c. la cohésion entre les entités polymériques est assurée par des interactions inter et intramoléculaires de type hydrogène, ces pont impliquent des contacts  $O_w - H \dots O$ ,  $N - H \dots O$ ,  $C - H \dots O$

Les mesures magnétiques réalisées sur le composé **7**, ont montrées que la nature de l'interaction entre les différents ions manganèse(II) est antiferromagnétique.

Dans le quatrième chapitre nous avons utilisé une autre famille de ligands soufrés, à savoir le benzothiazole et aminothiophenol, nous avons pu isoler deux nouveaux composés de formule  $[C_{12}H_{14}N_2S_2]^{2+} \cdot 2Cl^- \cdot 2H_2O$  **8** et  $[MnCl_2(C_7H_5NS)_2]_n$  **9**. Le composé **8** est formé à partir d'une entité cationique, deux anions chlorure et deux molécules d'eau. , la jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène de type  $N - H \dots O$ ,  $N - H \dots Cl$ ,  $O - H \dots Cl$  des interactions intermoléculaires de type  $\pi - \pi$  entre les cycles benzène sont observées. Le composé **9** est un polymère de coordination monodimensionnel formé à partir de polyèdre  $[MnN_2Cl_4]$  interconnecté via des ponts  $\mu$ -chlorido, formant des chaînes parallèle à l'axe c. Des interactions intermoléculaires issues des recouvrements de type  $\pi - \pi$  sont observées entre les cycles aromatiques.

Les perspectives de ce travail s'articulent autour des points suivants:

- Continuer à étudier les composés de ce mémoire. D'après la littérature sur des complexes similaires, ces composés pourraient présenter des propriétés antibactériennes et anti-inflammatoires que nous n'avons pas explorées. à cet effet, nous prévoyons d'effectuer des études des propriétés biologiques des composés obtenus.
- synthétiser de nouveaux complexes associant un élément 3d et un élément 4f, en utilisant des ligands dérivés thiophéniques et explorer leurs propriétés magnétiques.

# **Annexes**

## Annexe 1



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	x	Y	Z	U(éq)
Cu1	3367(1)	4538(1)	2183(1)	20(1)
S1	1764(1)	2639(1)	5142(1)	39(1)
S2A	2220(1)	7142(1)	184(1)	34(1)
C16A	4495(6)	6745(2)	-777(4)	32(1)
S2B	4599(3)	6552(2)	-1013(3)	34(1)
C16B	2556(15)	7158(7)	-32(12)	32(1)
O1	2054(2)	3852(1)	2704(1)	27(1)
O2	1098(2)	4698(1)	3601(2)	35(1)
O3	4480(2)	5319(1)	1822(1)	27(1)
O4	2472(2)	5950(1)	2046(1)	29(1)
N1	4932(2)	4359(1)	3555(2)	25(1)
N3	6834(2)	4501(1)	4974(2)	35(1)
C11	1433(3)	3231(1)	7060(2)	31(1)
N2	2232(2)	4511(1)	560(2)	22(1)
C4	897(2)	4223(1)	225(2)	24(1)
N4	385(2)	4369(1)	-905(2)	28(1)
C5	1432(3)	4765(1)	-1326(2)	29(1)
C6	2570(2)	4853(1)	-423(2)	25(1)
C1	6039(2)	4763(1)	4000(2)	29(1)
C2	6225(3)	3900(1)	5172(2)	36(1)
C3	5043(3)	3813(1)	4294(2)	31(1)
C7	1136(2)	4103(1)	3351(2)	24(1)
C8	58(3)	3621(1)	3834(2)	32(1)
C9	726(2)	3358(1)	5023(2)	25(1)
C12	2079(3)	2687(1)	6651(2)	33(1)
C10	655(2)	3636(1)	6122(2)	26(1)
C13	3774(2)	5870(1)	1803(2)	24(1)
C14	4656(3)	6467(1)	1436(2)	30(1)
C15	3924(2)	6749(1)	278(2)	25(1)
C18	2217(3)	7282(1)	-1278(2)	41(1)
C17	3367(4)	7020(1)	-1758(3)	46(1)

Annexes

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{\AA}^2 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu1	19(1)	22(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
S1	49(1)	32(1)	36(1)	-5(1)	4(1)	5(1)
S2A	28(1)	37(1)	34(1)	-2(1)	-3(1)	6(1)
C16A	44(2)	17(2)	36(2)	-5(2)	11(2)	-3(2)
S2B	28(1)	37(1)	34(1)	-2(1)	-3(1)	6(1)
C16B	44(2)	17(2)	36(2)	-5(2)	11(2)	-3(2)
O1	30(1)	27(1)	25(1)	1(1)	2(1)	-7(1)
O2	37(1)	29(1)	36(1)	-3(1)	-8(1)	2(1)
O3	22(1)	28(1)	29(1)	3(1)	-3(1)	-3(1)
O4	21(1)	40(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	-4(1)
N1	26(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	-3(1)	4(1)
N3	32(1)	41(1)	28(1)	-15(1)	-14(1)	12(1)
C11	34(1)	35(1)	24(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
N2	18(1)	25(1)	21(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
C4	19(1)	27(1)	24(1)	-7(1)	1(1)	1(1)
N4	19(1)	37(1)	26(1)	-11(1)	-6(1)	5(1)
C5	26(1)	40(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	8(1)
C6	20(1)	32(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C1	25(1)	29(1)	29(1)	-7(1)	-5(1)	7(1)
C2	46(2)	39(2)	21(1)	-3(1)	-7(1)	16(1)
C3	39(1)	28(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	6(1)
C7	24(1)	29(1)	17(1)	2(1)	-7(1)	-2(1)
C8	26(1)	44(2)	25(1)	3(1)	-1(1)	-7(1)
C9	23(1)	25(1)	25(1)	0(1)	1(1)	-6(1)
C12	38(1)	28(1)	33(1)	7(1)	-1(1)	1(1)
C10	24(1)	31(1)	22(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C13	24(1)	30(1)	16(1)	0(1)	-8(1)	-5(1)
C14	22(1)	29(1)	37(1)	2(1)	-7(1)	-7(1)
C15	21(1)	18(1)	33(1)	1(1)	-2(1)	-4(1)
C18	48(2)	31(1)	39(1)	-2(1)	-13(1)	7(1)
C17	65(2)	37(2)	37(2)	7(1)	8(1)	6(1)

Annexes

Paramètres géométriques (distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°))

Cu1-O3	1.9394(15)	Cu1-O1	1.9574(16)
Cu1-N1	1.9777(17)	Cu1-N2	1.9797(16)
S1-C12	1.705(3)	S1-C9	1.719(2)
S2A-C18	1.686(3)	S2A-C15	1.703(3)
C16A-C15	1.367(6)	C16A-C17	1.502(5)
C16A-H16A	0.9300	S2B-C17	1.601(4)
S2B-C1	1.709(4)	C16B-C18	1.430(14)
C16B-C15	1.474(14)	C16B-H16B	0.9300
O1-C7	1.278(3)	O2-C7	1.239(3)
O3-C13	1.277(3)	O4-C13	1.239(3)
N1-C1	1.325(3)	N1-C3	1.384(3)
N3-C1	1.339(3)	N3-C2	1.362(3)
N3-H3	0.8600	C11-C12	1.353(4)
C11-C10	1.445(3)	C11-H12	0.9300
N2-C4	1.331(3)	N2-C6	1.383(3)
C4-N4	1.337(3)	C4-H5	0.9300
N4-C5	1.365(3)	N4-H6	0.8600
C5-C6	1.351(3)	C5-H7	0.9300
C6-H8	0.9300	C1-H1	0.9300
C2-C3	1.359(3)	C2-H3	0.9300
C3-H4	0.9300	C7-C8	1.522(3)
C8-C9	1.499(3)	C8-H9A	0.9700
C8-H9B	0.9700	C9-C10	1.380(3)
C12-H13	0.9300	C10-H11	0.9300
C13-C14	1.529(3)	C14-C15	1.500(3)
C14-H14A	0.9700	C14-H14B	0.9700
C18-C17	1.335(4)	C18-H18	0.9300
C17-H17	0.9300		

O3-Cu1-O1	170.20(7)	O3-Cu1-N1	89.48(7)
O1-Cu1-N1	90.94(7)	O3-Cu1-N2	91.98(7)
O1-Cu1-N2	90.82(7)	N1-Cu1-N2	160.90(8)
C12-S1-C9	92.44(12)	C18-S2A-C15	91.18(14)
C15-C16A-C17	111.1(4)	C15-C16A-H16A	124.5
C17-C16A-H16A	124.5	C17-S2B-C15	91.21(19)
C18-C16B-C15	113.0(9)	C18-C16B-H16B	123.5
C15-C16B-H16B	123.5	C7-O1-Cu1	110.46(14)
C13-O3-Cu1	116.74(14)	C1-N1-C3	105.83(18)
C1-N1-Cu1	126.52(16)	C3-N1-Cu1	127.52(15)
C1-N3-C2	108.22(19)	C1-N3-H3	125.9
C2-N3-H3	125.9	C12-C11-C10	113.0(2)
C12-C11-H12	123.5	C10-C11-H12	123.5
C4-N2-C6	105.78(17)	C4-N2-Cu1	126.85(16)
C6-N2-Cu1	126.96(14)	N2-C4-N4	110.5(2)
N2-C4-H5	124.7	N4-C4-H5	124.7
C4-N4-C5	108.00(18)	C4-N4-H6	126.0
C5-N4-H6	126.0	C6-C5-N4	106.6(2)
C6-C5-H7	126.7	N4-C5-H7	126.7

Annexes

C5-C6-N2	109.0(2)	C5-C6-H8	125.5
N2-C6-H8	125.5	N1-C1-N3	110.7(2)
N1-C1-H1	124.7	N3-C1-H1	124.7
C3-C2-N3	106.3(2)	C3-C2-H3	126.9
N3-C2-H3	126.9	C2-C3-N1	109.0(2)
C2-C3-H4	125.5	N1-C3-H4	125.5
O2-C7-O1	123.9(2)	O2-C7-C8	120.0(2)
O1-C7-C8	116.1(2)	C9-C8-C7	111.1917
C9-C8-H9A	109.4	C7-C8-H9A	109.4
C9-C8-H9B	109.4	C7-C8-H9B	109.4
H9A-C8-H9B	108.0	C10-C9-C8	127.7(2)
C10-C9-S1	111.40(16)	C8-C9-S1	120.90(18)
C11-C12-S1	111.98(18)	C11-C12-H13	124.0
S1-C12-H13	124.0	C9-C10-C11	111.2(2)
C9-C10-H11	124.4	C11-C10-H11	124.4
O4-C13-O3	125.6(2)	O4-C13-C14	119.3(2)
O3-C13-C14	115.0(2)	C15-C14-C13	111.28(17)
C15-C14-H14A	109.4	C13-C14-H14A	109.4
C15-C14-H14B	109.4	C13-C14-H14B	109.4
H14A-C14-H14B	108.0	C16A-C15-C16B	100.8(6)
C16A-C15-C14	126.9(3)	C16B-C15-C14	132.0(6)
C16A-C15-S2A	112.5(2)	C16B-C15-S2A	12.5(5)
C14-C15-S2A	120.56(19)	C16A-C15-S2B	13.1(2)
C16B-C15-S2B	107.6(6)	C14-C15-S2B	120.29(19)
S2A-C15-S2B	118.08(15)	C17-C18-C16B	105.5(6)
C17-C18-S2A	116.2(2)	C16B-C18-S2A	12.0(5)
C17-C18-H18	121.9	C16B-C18-H18	132.2
S2A-C18-H18	121.9	C18-C17-C16A	108.3(3)
C18-C17-S2B	121.7(3)	C16A-C17-S2B	17.78(18)
C18-C17-H17	125.9	C16A-C17-H17	125.9
S2B-C17-H17	111.4		

## Annexe 2



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	X	y	z	U(eq)
Cu01	2422(1)	1733(1)	3675(1)	55(1)
S2	5909(4)	628(2)	1783(2)	130(1)
O2	696(5)	2946(2)	3690(2)	60(1)
O1	2805(5)	2438(2)	4479(2)	56(1)
C10	6218(6)	-726(2)	2280(2)	42(1)
O4	2036(5)	1076(2)	2861(2)	68(1)
O3	4233(6)	461(3)	3528(2)	77(1)
S1A	-1194(10)	3217(4)	5386(4)	92(2)
C4A	-1540(20)	4351(12)	4497(10)	61(4)
S1B	-1557(10)	4377(5)	4322(4)	92(2)
C4B	-1450(30)	3402(11)	5276(12)	61(4)
C23	-1236(14)	780(4)	5851(5)	106(3)
N2	7160(6)	2647(3)	3368(3)	63(1)
N1	4410(6)	2226(2)	3328(2)	55(1)
C1	1684(7)	2953(3)	4268(3)	56(1)
N3	482(6)	1212(2)	4019(2)	57(1)
N4	-2206(6)	733(3)	3944(3)	75(1)
C14	6401(8)	2626(3)	2686(3)	61(1)
C26	102(8)	1121(3)	4682(3)	60(1)
C3	-304(8)	3754(3)	4838(3)	62(2)
C9	5077(9)	-41(3)	2182(3)	73(2)
C19	4654(7)	2367(3)	2659(3)	53(1)
C7	3204(9)	556(4)	2972(4)	70(2)
C13	5950(7)	2409(3)	3735(3)	60(1)
C2	1555(7)	3607(3)	4762(3)	63(2)
C21	-1567(9)	814(3)	4634(4)	72(2)
C22	-2280(11)	637(4)	5209(5)	96(3)
C25	1140(9)	1239(4)	5315(3)	77(2)
C24	428(13)	1080(4)	5899(4)	99(2)
C20	-964(8)	965(3)	3602(3)	67(2)
C15	7036(10)	2837(4)	2085(4)	82(2)
C8	3199(9)	33(5)	2355(4)	110(3)
C11	7874(10)	-466(4)	2006(4)	94(2)
C18	3484(9)	2301(3)	2016(3)	68(2)
C12	7824(10)	198(4)	1755(4)	90(2)
C16	5881(14)	2769(4)	1461(4)	100(3)
C17	4099(13)	2505(4)	1430(3)	95(2)
C5	-3288(10)	4199(5)	4696(4)	100(2)
C6	-3133(10)	3669(6)	5163(4)	100(3)

Annexes

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{\AA}^2 10^3$ ).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu01	44(1)	63(1)	59(1)	-10(1)	12(1)	-8(1)
S2	140(2)	105(2)	161(2)	21(2)	66(2)	13(2)
O2	47(2)	79(3)	54(2)	-7(2)	9(2)	-9(2)
O1	45(2)	65(2)	60(2)	-5(2)	11(2)	-4(2)
C10	54(3)	23(2)	50(3)	9(2)	12(2)	1(2)
O4	58(2)	79(3)	69(3)	-19(2)	19(2)	-14(2)
O3	55(3)	87(3)	89(3)	-7(2)	16(2)	-16(2)
S1A	85(3)	100(3)	92(3)	8(2)	18(2)	10(2)
C4A	57(8)	69(8)	60(8)	6(6)	21(6)	18(6)
S1B	85(3)	100(3)	92(3)	8(2)	18(2)	10(2)
C4B	57(8)	69(8)	60(8)	6(6)	21(6)	18(6)
C23	161(9)	74(5)	104(6)	-7(5)	78(7)	-15(5)
N2	39(2)	71(3)	78(3)	-2(3)	7(2)	-8(2)
N1	48(3)	59(3)	59(3)	-10(2)	12(2)	-8(2)
C1	46(3)	60(3)	65(4)	-5(3)	20(3)	-10(3)
N3	46(3)	62(3)	63(3)	-9(2)	12(2)	-9(2)
N4	52(3)	65(3)	110(4)	2(3)	19(3)	-12(2)
C14	62(4)	49(3)	74(4)	-5(3)	19(3)	7(3)
C26	65(4)	51(3)	67(4)	-4(3)	24(3)	-3(3)
C3	64(4)	65(4)	57(3)	-16(3)	13(3)	0(3)
C9	86(4)	67(4)	74(4)	-26(3)	37(3)	-11(3)
C19	50(3)	44(3)	67(4)	-4(2)	15(3)	1(2)
C7	60(4)	80(5)	81(4)	-27(4)	38(4)	-32(3)
C13	52(3)	67(4)	60(3)	-9(3)	11(3)	-11(3)
C2	61(4)	64(4)	62(3)	-8(3)	10(3)	-2(3)
C21	79(4)	58(4)	87(5)	-14(3)	38(4)	-9(3)
C22	110(6)	62(4)	137(7)	-6(4)	78(6)	-14(4)
C25	89(5)	74(4)	71(4)	-8(3)	23(4)	-8(4)
C24	149(8)	76(5)	78(5)	-3(4)	38(5)	-12(5)
C20	57(4)	66(4)	77(4)	-2(3)	13(3)	-11(3)
C15	98(5)	65(4)	98(6)	6(4)	54(5)	-7(4)
C8	75(5)	107(6)	154(7)	-79(6)	39(5)	-29(4)
C11	89(5)	90(5)	104(5)	-19(4)	17(4)	22(4)
C18	79(4)	54(4)	66(4)	2(3)	-1(3)	3(3)
C12	89(5)	98(5)	95(5)	7(4)	51(4)	2(4)
C16	168(9)	67(5)	75(5)	3(4)	45(6)	-14(5)
C17	158(8)	59(4)	61(4)	6(3)	6(5)	3(5)
C5	84(5)	114(7)	101(6)	-22(5)	7(4)	24(5)
C6	80(5)	146(8)	78(5)	-32(5)	29(4)	-4(5)

Annexes

Paramètres géométriques (distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°))

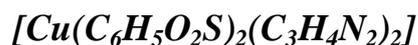
Cu01-O4	1.964(4)	Cu01-N3	1.970(4)
Cu01-N1	1.979(4)	Cu01-O1	2.003(4)
S2-C9	1.623(7)	S2-C12	1.661(7)
O2-C1	1.241(6)	O1-C1	1.276(7)
C10-C9	1.499(8)	C10-C11	1.531(9)
C10-H10	0.9300	O4-C7	1.281(8)
O3-C7	1.234(8)	S1A-C6	1.673(11)
S1A-C3	1.677(10)	C4A-C5	1.478(16)
C4A-C3	1.501(18)	C4A-H4A	0.9300
S1B-C5	1.653(11)	S1B-C3	1.684(11)
C4B-C6	1.348(19)	C4B-C3	1.48(2)
C4B-H4B	0.9300	C23-C24	1.365(11)
C23-C22	1.387(12)	C23-H23	0.9300
N2-C13	1.339(7)	N2-C14	1.359(7)
N2-H2	0.8600	N1-C13	1.335(7)
N1-C19	1.383(7)	C1-C2	1.537(8)
N3-C20	1.324(7)	N3-C26	1.393(7)
N4-C20	1.323(7)	N4-C21	1.361(8)
N4-H4	0.8600	C14-C19	1.403(7)
C14-C15	1.405(8)	C26-C25	1.362(8)
C26-C21	1.374(8)	C3-C2	1.475(8)
C9-C8	1.535(9)	C19-C18	1.412(8)
C7-C8	1.532(8)	C13-H13	0.9300
C2-H2A	0.9700	C2-H2B	0.9700
C21-C22	1.375(9)	C22-H22	0.9300
C25-C24	1.384(10)	C25-H25	0.9300
C24-H24	0.9300	C20-H20	0.9300
C15-C16	1.378(11)	C15-H15	0.9300
C8-H8A	0.9700	C8-H8B	0.9700
C11-C12	1.289(10)	C11-H11	0.9300
C18-C17	1.368(10)	C18-H18	0.9300
C12-H12	0.9300	C16-C17	1.429(11)
C16-H16	0.9300	C17-H17	0.9300
C5-C6	1.312(12)	C5-H5	0.9300
C6-H6	0.9300		

O4-Cu01-N3	89.06(17)	O4-Cu01-N1	89.99(17)
N3-Cu01-N1	178.21(19)	O4-Cu01-O1	177.68(17)
N3-Cu01-O1	92.33(16)	N1-Cu01-O1	88.66(16)
C9-S2-C12	95.5(4)	C1-O1-Cu01	102.1(3)
C9-C10-C11	101.6(5)	C9-C10-H10	129.2
C11-C10-H10	129.2	C7-O4-Cu01	107.6(4)
C6-S1A-C3	89.7(5)	C5-C4A-C3	105.9(13)
C5-C4A-H4A	127.1	C3-C4A-H4A	127.1
C5-S1B-C3	90.9(5)	C6-C4B-C3	113.5(15)
C6-C4B-H4B	123.2	C3-C4B-H4B	123.2
C24-C23-C22	120.5(7)	C24-C23-H23	119.8
C22-C23-H23	119.8	C13-N2-C14	108.1(5)
C13-N2-H2	126.0	C14-N2-H2	126.0
C13-N1-C19	105.5(4)	C13-N1-Cu01	123.3(4)
C19-N1-Cu01	130.7(4)	O2-C1-O1	123.2(5)
O2-C1-C2	119.1(5)	O1-C1-C2	117.7(5)
C20-N3-C26	104.3(5)	C20-N3-Cu01	122.6(4)

Annexes

C26-N3-Cu01	132.3(4)	C20-N4-C21	108.1(5)
C20-N4-H4	125.9	C21-N4-H4	125.9
N2-C14-C19	106.1(5)	N2-C14-C15	132.0(6)
C19-C14-C15	121.8(6)	C25-C26-C21	120.1(6)
C25-C26-N3	130.4(5)	C21-C26-N3	109.3(5)
C4B-C3-C2	131.7(9)	C4B-C3-C4A	100.0(10)
C2-C3-C4A	128.3(8)	C4B-C3-S1A	13.7(8)
C2-C3-S1A	118.0(5)	C4A-C3-S1A	113.6(8)
C4B-C3-S1B	107.6(9)	C2-C(3)-S1B	120.5(5)
C4A-C3-S1B	10.6(8)	S1A-C3-S1B	121.1(5)
C10-C9-C8	125.8(6)	C10-C9-S2	113.6(4)
C8-C9-S2	120.3(6)	N1-C19-C14	108.4(5)
N1-C19-C18	131.4(5)	C14-C19-C18	120.1(5)
O3-C7-O4	124.1(6)	O3-C7-C8	121.7(7)
O4-C7-C8	114.2(7)	N1-C13-N2	111.9(5)
N1-C13-H13	124.0	N2-C13-H13	124.0
C3-C2-C1	111.9(4)	C3-C2-H2A	109.2
C1-C2-H2A	109.2	C3-C2-H2B	109.2
C1-C2-H2B	109.2	H2A-C2-H2B	107.9
N4-C21-C26	105.7(5)	N4-C21-C22	131.9(7)
C26-C21-C22	122.3(7)	C21-C22-C23	117.2(7)
C21-C22-H22	121.4	C23-C22-H22	121.4
C26-C25-C24	118.3(7)	C26-C25-H25	120.9
C24-C25-H25	120.9	C23-C24-C25	121.6(8)
C23-C24-H24	119.2	C25-C24-H24	119.2
N4-C20-N3	112.6(6)	N4-C20-H20	123.7
N3-C20-H20	123.7	C16-C15-C14	117.4(7)
C16-C15-H15	121.3	C14-C15-H15	121.3
C7-C8-C9	111.1(5)	C7-C8-H8A	109.4
C9-C8-H8A	109.4	C7-C8-H8B	109.4
C9-C8-H8B	109.4	H8A-C8-H8B	108.0
C12-C11-C10	116.6(6)	C12-C11-H11	121.7
C10-C11-H11	121.7	C17-C18-C19	118.2(7)
C17-C18-H18	120.9	C19-C18-H18	120.9
C11-C12-S2	112.4(6)	C11-C12-H12	123.8
S2-C12-H12	123.8	C15-C16-C17	121.1(7)
C15-C16-H16	119.5	C17-C16-H16	119.5
C18-C17-C16	121.4(7)	C18-C17-H17	119.3
C16-C17-H17	119.3	C6-C5-C4A	110.4(10)
C6-C5-S1B	118.3(7)	C4A-C5-S1B	10.9(10)
C6-C5-H5	124.8	C4A-C5-H5	124.8
S1B-C5-H5	116.4	C5-C6-C4B	109.5(12)
C5-C6-S1A	119.8(7)	C4B-C6-S1A	10.5(12)
C5-C6-H6	120.1	C4B-C6-H6	130.4
S1A-C6-H6	120.1		

## Annexe 3



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	X	y	z	U(eq)
C1	6406(2)	8882(3)	5160(2)	19(1)
C2	5128(3)	9208(3)	4013(2)	23(1)
C3	4895(3)	7972(3)	4251(1)	20(1)
C4	6327(2)	4606(3)	7105(1)	20(1)
C5	5776(3)	3940(3)	7521(2)	22(1)
C6	4315(2)	4861(3)	6558(1)	18(1)
C7	3002(2)	6467(2)	4953(1)	14(1)
C8	1723(2)	6071(3)	4369(2)	21(1)
C9	590(2)	6848(3)	4377(1)	16(1)
C10	-1002(3)	8648(3)	4288(2)	25(1)
C11	-1474(2)	7368(3)	4267(2)	25(1)
C12	-569(2)	6335(3)	4312(1)	22(1)
C13	7544(2)	7493(2)	6855(1)	15(1)
C14	8884(2)	7628(3)	7424(1)	22(1)
C15	9942(2)	7271(3)	7168(1)	19(1)
C16	11422(3)	7168(3)	6493(2)	27(1)
C17	11857(3)	6470(3)	7136(2)	33(1)
C18	11036(3)	6513(3)	7554(2)	26(1)
N1	5700(2)	7767(2)	4977(1)	15(1)
N2	6093(2)	9773(2)	4596(1)	20(1)
N3	5403(2)	5188(2)	6496(1)	15(1)
N4	4501(2)	4107(2)	7170(1)	20(1)
O1	3930(2)	5699(2)	4973(1)	14(1)
O2	3105(2)	7464(2)	5371(1)	16(1)
O3	7383(2)	6654(2)	6321(1)	16(1)
O4	6681(2)	8178(2)	6938(1)	22(1)
S1	560(1)	8616(1)	4387(1)	23(1)
S2	9994(1)	7889(1)	6346(1)	37(1)
Cu1	5625(1)	6293(1)	5678(1)	12(1)

Annexes

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{\AA}^2 10^{-3}$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	19(1)	19(1)	21(1)	1(1)	10(1)	-1(1)
C2	30(2)	22(1)	8(1)	3(1)	11(1)	0(1)
C3	27(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
C4	16(1)	25(1)	20(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C5	24(1)	27(1)	16(1)	6(1)	8(1)	5(1)
C6	18(1)	20(1)	19(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
C7	14(1)	15(1)	13(1)	3(1)	6(1)	-2(1)
C8	16(1)	22(1)	22(1)	-8(1)	1(1)	3(1)
C9	17(1)	17(1)	12(1)	-4(1)	1(1)	2(1)
C10	19(1)	31(2)	23(2)	-6(1)	5(1)	9(1)
C11	14(1)	40(2)	22(2)	-7(1)	7(1)	0(1)
C12	22(1)	24(1)	18(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C13	17(1)	18(1)	12(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
C14	16(1)	37(2)	14(1)	-5(1)	4(1)	0(1)
C15	18(1)	22(1)	16(1)	-4(1)	7(1)	-4(1)
C16	25(2)	32(2)	31(2)	-9(1)	17(1)	-8(1)
C17	26(2)	43(2)	31(2)	-1(1)	12(1)	12(1)
C18	32(2)	25(1)	30(2)	1(1)	22(1)	8(1)
N1	16(1)	14(1)	16(1)	0(1)	8(1)	0(1)
N2	25(1)	13(1)	26(1)	0(1)	14(1)	-4(1)
N3	16(1)	16(1)	15(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N4	22(1)	22(1)	21(1)	4(1)	14(1)	-1(1)
O1	13(1)	15(1)	15(1)	0(1)	6(1)	0(1)
O2	16(1)	17(1)	19(1)	-5(1)	8(1)	-2(1)
O3	15(1)	19(1)	15(1)	-4(1)	7(1)	-2(1)
O4	19(1)	29(1)	21(1)	-7(1)	9(1)	5(1)
S1	20(1)	18(1)	30(1)	-5(1)	8(1)	1(1)
S2	33(1)	51(1)	32(1)	15(1)	18(1)	13(1)
Cu1	11(1)	13(1)	13(1)	0(1)	6(1)	-1(1)

Paramètres géométriques (distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ), angles de liaisons ( $^\circ$ ))

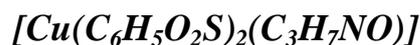
C1-N1	1.319(3)	C1-N2	1.335(3)
C1-H4	0.9300	C2-C3	1.350(4)
C2-N2	1.364(3)	C2-H2	0.9300
C3-N1	1.375(3)	C3-H1	0.9300
C4-C5	1.345(4)	C4-N3	1.376(3)
C4-H8	0.9300	C5-N4	1.358(3)
C5-H7	0.9300	C6-N3	1.315(3)
C6-N4	1.339(3)	C6-H5	0.9300
C7-O2	1.242(3)	C7-O1	1.278(3)
C7-C8	1.520(3)	C8-C9	1.492(3)
C8-H9	0.9700	C8-H10	0.9700
C9-C12	1.363(4)	C9-S1	1.728(3)

Annexes

C10-C11	1.354(4)	C10-S1	1.703(3)
C10-H11	0.9300	C11-C12	1.416(4)
C11-H12	0.9300	C12-H13	0.9300
C13-O4	1.239(3)	C13-O3	1.274(3)
C13-C14	1.516(3)	C14-C15	1.489(4)
C14-H14	0.9700	C14-H18	0.9700
C15-C18	1.398(4)	C15-S2	1.714(3)
C16-C17	1.339(4)	C16-S2	1.686(3)
C16-H17	0.9300	C17-C18	1.430(4)
C17-H16	0.9300	C18-H15	0.9300
N1-Cu1	1.996(2)	N2-H3	0.8600
N3-Cu1	1.997(2)	N4-H6	0.8600
O1-Cu1	1.9865(16)	O3-Cu1	1.9499(17)

N1-C1-N2	111.5(2)	N1-C1-H4	124.3
N2-C1-H4	124.3	C3-C2-N2	106.2(2)
C3-C2-H2	126.9	N2-C2-H2	126.9
C2-C3-N1	109.6(2)	C2-C3-H1	125.2
N1-C3-H1	125.2	C5-C4-N3	109.5(2)
C5-C4-H8	125.2	N3-C4-H8	125.2
C4-C5-N4	106.4(2)	C4-C5-H7	126.8
N4-C5-H7	126.8	N3-C6-N4	111.1(2)
N3-C6-H5	124.4	N4-C6-H5	124.4
O2-C7-O1	123.9(2)	O2-C7-C8	121.2(2)
O1-C7-C8	114.9(2)	C9-C8-C7	116.7(2)
C9-C8-H9	108.1	C7-C8-H9	108.1
C9-C8-H10	108.1	C7-C8-H10	108.1
H9-C8-H10	107.3	C12-C9-C8	127.5(2)
C12-C9-S1	110.23(19)	C8-C9-S1	122.00(19)
C11-C10-S1	111.5(2)	C11-C10-H11	124.3
S1-C10-H11	124.3	C10-C11-C12	112.9(2)
C10-C11-H12	123.6	C12-C11-H12	123.6
C9-C12-C11	113.0(2)	C9-C12-H13	123.5
C11-C12-H13	123.5	O4-C13-O3	124.3(2)
O4-C13-C14	119.0(2)	O3-C13-C14	116.7(2)
C15-C14-C13	116.8(2)	C15-C14-H14	108.1
C13-C14-H14	108.1	C15-C14-H18	108.1
C13-C14-H18	108.1	H14-C14-H18	107.3
C18-C15-C14	127.5(2)	C18-C15-S2	110.8(2)
C14-C15-S2	121.6(2)	C17-C16-S2	112.0(2)
C17-C16-H17	124.0	S2-C16-H17	124.0
C16-C17-C18	114.1(3)	C16-C17-H16	123.0
C18-C17-H16	123.0	C15-C18-C17	110.3(3)
C15-C18-H15	124.9	C17-C18-H15	124.9
C1-N1-C3	105.2(2)	C1-N1-Cu1	125.80(18)
C3-N1-Cu1	128.04(17)	C1-N2-C2	107.4(2)
C1-N2-H3	126.3	C2-N2-H3	126.3
C6-N3-C4	105.4(2)	C6-N3-Cu1	126.27(18)
C4-N3-Cu1	128.30(17)	C6-N4-C5	107.5(2)
C6-N4-H6	126.2	C5-N4-H6	126.2
C7-O1-Cu1	115.16(15)	C13-O3-Cu1	116.17(15)
C10-S1-C9	92.36(13)	C16-S2-C15	92.83(14)
O3-Cu1-O1	172.00(7)	O3-Cu1-N1	90.80(8)
O1-Cu1-N1	90.97(8)	O3-Cu1-N3	89.40(8)
O1-Cu1-N3	90.77(8)	N1-Cu1-N3	166.02(8)

## Annexe 4



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	X	y	z	U(eq)
Cu1	5419(1)	4885(1)	3928(1)	33(1)
S2	4437(1)	7584(1)	1651(1)	90(1)
O1	3504(2)	4765(1)	3152(2)	52(1)
O3	5168(2)	6029(1)	3796(2)	53(1)
C7	4735(2)	6447(1)	4575(2)	43(1)
C9	5131(3)	7634(1)	3245(2)	51(1)
C10	6339(3)	8018(2)	3446(3)	64(1)
C8	4438(3)	7301(1)	4222(3)	65(1)
C12	5779(4)	8072(2)	1278(4)	86(1)
C11	6664(4)	8259(2)	2311(4)	80(1)
S1	1014(1)	6378(1)	2356(1)	80(1)
C1	2611(2)	4845(1)	3787(2)	41(1)
C2	1165(2)	4794(2)	3036(3)	54(1)
C3	446(2)	5551(2)	2973(2)	50(1)
C6	-353(4)	6915(2)	2592(3)	90(1)
C4	-728(2)	5698(2)	3332(3)	70(1)
C5	-1169(4)	6468(3)	3103(4)	89(1)
O5	6078(2)	4839(1)	2143(2)	47(1)
C13	6083(3)	5423(2)	1481(2)	51(1)
N1	6635(2)	5466(1)	473(2)	56(1)
C15	6636(5)	6178(2)	-249(3)	106(2)
C14	7333(5)	4804(3)	95(4)	99(1)
O2	2802(2)	4972(1)	4962(2)	52(1)
O4	4469(2)	6225(1)	5611(2)	53(1)

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{Å}^2 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu1	39(1)	35(1)	29(1)	2(1)	16(1)	3(1)
S2	124(1)	71(1)	64(1)	3(1)	-4(1)	-10(1)
O1	41(1)	81(1)	37(1)	-4(1)	13(1)	-1(1)
O3	86(1)	34(1)	49(1)	5(1)	35(1)	11(1)
C7	54(1)	33(1)	44(1)	-1(1)	19(1)	2(1)
C9	77(2)	29(1)	46(1)	3(1)	13(1)	7(1)
C10	70(2)	47(1)	73(2)	15(1)	9(1)	0(1)
C8	102(2)	34(1)	69(2)	2(1)	42(2)	9(1)
C12	148(3)	53(2)	71(2)	20(2)	55(2)	24(2)
C11	81(2)	58(2)	109(3)	16(2)	35(2)	7(2)

Annexes

S1	87(1)	76(1)	84(1)	28(1)	34(1)	9(1)
C1	39(1)	43(1)	41(1)	4(1)	11(1)	-4(1)
C2	39(1)	67(2)	53(1)	1(1)	6(1)	-10(1)
C3	38(1)	71(2)	39(1)	6(1)	6(1)	-1(1)
C6	108(3)	84(2)	69(2)	6(2)	1(2)	41(2)
C4	41(1)	113(3)	58(2)	-6(2)	15(1)	1(1)
C5	69(2)	124(3)	73(2)	-12(2)	10(2)	32(2)
O	56(1)	54(1)	35(1)	4(1)	22(1)	6(1)
C13	68(1)	52(1)	38(1)	-6(1)	23(1)	-7(1)
N1	73(1)	65(1)	35(1)	-2(1)	24(1)	-14(1)
C15	206(5)	67(2)	61(2)	-8(2)	67(3)	-48(2)
C14	120(3)	132(3)	63(2)	28(2)	59(2)	53(3)
O2	39(1)	81(1)	41(1)	-1(1)	15(1)	-4(1)
O4	80(1)	36(1)	52(1)	2(1)	33(1)	7(1)

Paramètres géométriques (distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°))

Cu1-O2 <sup>1</sup>	1.9586(18)	Cu1-O4 <sup>1</sup>	1.9621(17)
Cu1-O1	1.9625(18)	Cu1-O3	1.9772(17)
Cu1-O5	2.1555(18)	Cu1-Cu1 <sup>1</sup>	2.6392(11)
S2-C9	1.699(3)	S2-C12	1.723(4)
O1-C1	1.254(3)	O3-C7	1.248(2)
C7-O4	1.253(3)	C7-C8	1.524(3)
C9-C10	1.372(4)	C9-C8	1.494(4)
C10-C11	1.388(5)	C10-H10	0.9300
C8-H8A	0.9700	C8-H8B	0.9700
C12-C11	1.306(5)	C12-H12	0.9300
C11-H11	0.9300	S1-C3	1.715(3)
S1-C6	1.734(4)	C1-O2	1.247(3)
C1-C2	1.524(3)	C2-C3	1.485(4)
C2-H2A	0.9700	C2-H2B	0.9700
C3-C4	1.358(3)	C6-C5	1.332(5)
C6-H6	0.9300	C4-C5	1.397(5)
C4-H4	0.9300	C5-H5	0.9300
O5-C13	1.225(3)	C13-N1	1.321(3)
C13-H13	0.911(17)	N1-C14	1.441(4)
N1-C15	1.442(4)	C15-H15A	0.9600
C15-H15B	0.9600	C15-H15C	0.9600
C14-H14A	0.9600	C14-H14B	0.9600
C14-H14C	0.9600	O2-Cu1 <sup>1</sup>	1.9586(18)
O4-Cu1 <sup>1</sup>	1.9621(17)		

O2 <sup>1</sup> -Cu1-O4 <sup>1</sup>	88.45(8)	O2 <sup>1</sup> -Cu1-O1	167.98(7)
O4 <sup>1</sup> -Cu1-O1	90.18(8)	O2 <sup>1</sup> -Cu1-O3	90.49(8)
O4 <sup>1</sup> -Cu1-O3	168.07(6)	O1-Cu1-O3	88.39(8)
O2 <sup>1</sup> -Cu1-O5	96.53(8)	O4 <sup>1</sup> -Cu1-O5	100.00(6)
O1-Cu1-O5	95.47(7)	O3-Cu1-O5	91.93(6)
O2 <sup>1</sup> -Cu1-Cu1 <sup>1</sup>	83.59(6)	O4 <sup>1</sup> -Cu1-Cu1 <sup>1</sup>	86.51(5)

Annexes

O1-Cu1-Cu1 <sup>1</sup>	84.41(5)	O3-Cu1-Cu1 <sup>1</sup>	81.57(4)
O5-Cu1-Cu1 <sup>1</sup>	173.50(5)	C9-S2-C12	91.46(17)
C1-O1-Cu1	122.25(15)	C7-O3-Cu1	125.42(14)
O3-C7-O4	126.1(2)	O3-C7-C8	117.7(2)
O4-C7-C8	116.13(19)	C10-C9-C8	128.2(3)
C10-C9-S2	110.4(2)	C8-C9-S2	121.4(2)
C9-C10-C11	112.4(3)	C9-C10-H10	123.8
C11-C10-H10	123.8	C9-C8-C7	116.2(2)
C9-C8-H8A	108.2	C7-C8-H8A	108.2
C9-C8-H8B	108.2	C7-C8-H8B	108.2
H8A-C8-H8B	107.4	C11-C12-S2	111.4(3)
C11-C12-H12	124.3	S2-C12-H12	124.3
C12-C11-C10	114.4(3)	C12-C11-H11	122.8
C10-C11-H11	122.8	C3-S1-C6	91.90(18)
O2-C1-O1	126.1(2)	O2-C1-C2	117.6(2)
O1-C1-C2	116.3(2)	C3-C2-C1	112.8(2)
C3-C2-H2A	109.0	C1-C2-H2A	109.0
C3-C2-H2B	109.0	C1-C2-H2B	109.0
H2A-C2-H2B	107.8	C4-C3-C2	127.4(3)
C4-C3-S1	110.3(2)	C2-C3-S1	122.30(18)
C5-C6-S1	110.3(3)	C5-C6-H6	124.8
S1-C6-H6	124.8	C3-C4-C5	113.3(3)
C3-C4-H4	123.3	C5-C4-H4	123.3
C6-C5-C4	114.1(3)	C6-C5-H5	122.9
C4-C5-H5	122.9	C13-O5-Cu1	121.41(15)
O5-C13-N1	124.9(2)	O5-C13-H13	124.1(17)
N1-C13-H13	110.9(17)	C13-N1-C14	120.5(2)
C13-N1-C15	122.1(3)	C14-N1-C15	117.3(3)
N1-C15-H15A	109.5	N1-C15-H15B	109.5
H15A-C15-H15B	109.5	N1-C15-H15C	109.5
H15A-C15-H15C	109.5	H15B-C15-H15C	109.5
N1-C14-H14A	109.5	N1-C14-H14B	109.5
H14A-C14-H14B	109.5	N1-C14-H14C	109.5
H14A-C14- H14C	109.5	H14B-C14-H14C	109.5
C1-O2-Cu1 <sup>1</sup>	123.62(14)	C7-O4-Cu1 <sup>1</sup>	120.22(14)

Code de symétrie (i)  $-x+l, -y+l, -z+l$

## Annexe 5

 $[Cu_3(C_6H_5O_2S)_2(C_6H_4O_3S)_2(C_3H_4N_2)_2 \cdot DMSO_2] \cdot H_2O$ 

Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 10^3$ ).

	X	Y	z	U(eq)
Cu1	2500	2500	0	30(1)
Cu2	1878(1)	3963(1)	143(1)	33(1)
S2	3105(2)	3611(1)	3115(2)	75(1)
S3A	886(2)	3649(2)	-2635(3)	59(1)
C16A	621(11)	3018(9)	-3500(13)	75(5)
C17A	1737(11)	3914(8)	-2797(14)	88(5)
S3B	1483(5)	3372(4)	-2350(6)	74(3)
C16B	542(18)	2778(13)	-3310(20)	34(6)
C17B	1080(30)	4110(20)	-3030(30)	116(12)
O3	969(3)	3901(2)	489(4)	43(1)
O2	3440(3)	3081(2)	246(4)	39(1)
O6	1331(4)	3392(3)	-1473(4)	70(2)
O5	2223(3)	3105(2)	836(3)	31(1)
N2	729(4)	5759(3)	-967(5)	45(2)
O4	521(3)	3271(2)	1363(4)	45(1)
C10	2464(4)	2558(3)	3485(5)	33(1)
O1	3006(3)	4116(2)	289(4)	44(1)
C7	1025(4)	3394(3)	1059(5)	33(2)
C8	1801(4)	2927(3)	1391(5)	32(1)
C9	2400(4)	2973(3)	2618(6)	36(2)
N1	1518(3)	4868(3)	-405(5)	39(1)
C1	3519(4)	3694(3)	309(5)	34(2)
C13	802(4)	5149(3)	-612(6)	44(2)
C2	4342(4)	3971(4)	408(6)	45(2)
C3	4191(4)	4124(3)	-702(6)	42(2)
C4	4287(4)	3704(4)	-1451(6)	39(2)
C5	4025(6)	4057(5)	-2430(8)	76(3)
C6	3745(6)	4675(6)	-2456(8)	84(3)
S1	3787(2)	4860(1)	-1267(2)	86(1)
C14	1441(5)	5888(4)	-1017(8)	64(3)
C15	1918(5)	5336(4)	-665(8)	60(2)
OW	0	2421(5)	2500	129(5)
C11	3160(5)	2842(5)	4511(7)	70(2)
C12	3510(5)	3384(5)	4417(7)	69(2)

Annexes

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{\AA}^2 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu1	33(1)	28(1)	42(1)	-3(1)	28(1)	0(1)
Cu2	38(1)	27(1)	49(1)	3(1)	32(1)	2(1)
S2	66(1)	78(2)	72(2)	-16(1)	29(1)	-18(1)
S3A	54(2)	67(3)	49(2)	-3(2)	22(2)	16(2)
C16A	84(11)	81(13)	53(10)	-3(8)	30(8)	-2(10)
C17A	111(13)	93(12)	98(12)	14(9)	82(11)	-3(10)
S3B	58(5)	102(7)	47(4)	-4(4)	17(4)	30(4)
C16B	34(6)	34(6)	34(6)	-1(2)	17(4)	0(2)
C17B	117(12)	116(12)	116(12)	0(2)	60(6)	0(2)
O3	36(3)	42(3)	64(3)	18(3)	35(3)	13(2)
O2	34(2)	32(3)	61(3)	-11(2)	33(2)	-4(2)
O6	96(4)	65(4)	49(4)	-5(3)	38(3)	-19(3)
O5	41(2)	26(2)	42(3)	2(2)	33(2)	4(2)
N2	48(3)	36(3)	61(4)	11(3)	35(3)	12(3)
O4	40(3)	52(3)	59(3)	14(3)	36(3)	9(2)
C10	25(3)	47(4)	30(3)	2(3)	16(3)	4(3)
O1	40(3)	26(3)	76(4)	4(2)	38(3)	3(2)
C7	33(3)	36(4)	41(4)	4(3)	25(3)	2(3)
C8	39(3)	26(3)	45(4)	4(3)	31(3)	2(3)
C9	32(3)	38(4)	45(4)	-1(3)	26(3)	10(3)
N1	41(3)	31(3)	60(4)	6(3)	37(3)	3(3)
C1	30(3)	36(4)	37(4)	-4(3)	18(3)	-2(3)
C13	45(4)	36(4)	67(5)	11(4)	40(4)	3(3)
C2	30(4)	47(4)	67(5)	-4(3)	31(4)	-4(3)
C3	32(3)	42(4)	57(4)	4(3)	26(3)	-9(3)
C4	28(3)	37(4)	60(5)	-8(3)	28(3)	-6(3)
C5	64(6)	104(7)	75(6)	-19(5)	48(5)	-19(5)
C6	74(6)	113(8)	73(6)	43(6)	42(5)	12(6)
S1	100(2)	67(2)	108(2)	26(2)	67(2)	16(2)
C14	68(5)	40(5)	112(8)	29(5)	65(6)	11(4)
C15	54(5)	40(5)	111(7)	27(5)	62(5)	12(4)
OW	257(15)	60(7)	194(12)	0	204(13)	0
C11	62(5)	103(7)	51(5)	10(5)	33(4)	22(5)
C12	40(4)	100(7)	53(5)	-15(5)	13(4)	-4(4)

Paramètres géométriques (distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ), angles de liaisons ( $^\circ$ ))

Cu1-O5	1.946(4)	Cu1-O5 <sup>i</sup>	1.946(4)
Cu1-O2	1.951(4)	Cu1-O2 <sup>i</sup>	1.951(4)
Cu1-O6	2.748(6)	Cu1-O6 <sup>i</sup>	2.748(6)
Cu2-O5	1.932(4)	Cu2-O3	1.957(4)
Cu2-N1	1.964(5)	Cu2-O1	1.976(4)
Cu2-O6	2.290(6)	S2-C12	1.666(9)
S2-C9	1.695(7)	S3A-O6	1.508(6)

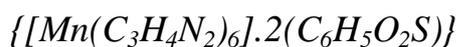
Annexes

S3A-C16A	1.661(16)	S3A-C17A	1.763(15)
S3B-O6	1.412(9)	S3B-C17B	1.73(4)
S3B-C16B	1.95(3)	O3-C7	1.278(7)
O2-C1	1.245(8)	O5-C8	1.404(7)
N2-C13	1.313(8)	N2-C14	1.357(9)
O4-C7	1.224(7)	C10-C9	1.446(9)
C10-C11	1.466(11)	O1-C1	1.255(8)
C7-C8	1.553(8)	C8-C9	1.508(9)
N1-C13	1.306(8)	N1-C15	1.357(8)
C1-C2	1.533(8)	C2-C3	1.489(10)
C3-C4	1.442(10)	C3-S1	1.670(7)
C4-C5	1.411(12)	C5-C6	1.341(13)
C6-S1	1.695(10)	C14-C15	1.342(10)
C11-C12	1.309(13)		

O5-Cu1-O5 <sup>1</sup>	180.0(3)	O5-Cu1-O2	89.53(17)
O5 <sup>1</sup> -Cu1-O2	90.47(17)	O5-Cu1-O2 <sup>1</sup>	90.47(17)
O5 <sup>1</sup> -Cu1-O2 <sup>1</sup>	89.53(17)	O2-Cu1-O2 <sup>1</sup>	180.0
O5-Cu1-O6	73.21(17)	O2-Cu1-O6	90.1(2)
O5-Cu2-O3	84.68(17)	O5-Cu2-N1	173.0(2)
O3-Cu2-N1	90.49(19)	O5-Cu2-O1	92.42(17)
O3-Cu2-O1	161.7(2)	N1-Cu2-O1	90.6(2)
O5-Cu2-O6	85.26(19)	O3-Cu2-O6	103.6(2)
N1-Cu2-O6	100.9(2)	O1-Cu2-O6	94.1(2)
C12-S2-C9	93.3(4)	O6-S3A-C16A	109.5(7)
O6-S3A-C17A	103.8(6)	C16A-S3A-C17A	94.2(8)
O6-S3B-C17B	104.3(15)	O6-S3B-C16B	97.7(9)
C17B-S3B-C16B	100.1(16)	C7-O3-Cu2	114.3(4)
C1-O2-Cu1	132.1(4)	S3B-O6-S3A	43.9(3)
S3B-O6-Cu2	136.1(5)	S3A-O6-Cu2	129.5(4)
C8-O5-Cu2	112.9(3)	C8-O5-Cu1	125.0(4)
Cu2-O5-Cu1	111.8(2)	C13-N2-C14	107.0(6)
C9-C10-C11	105.7(7)	C1-O1-Cu2	128.0(4)
O4-C7-O3	124.0(6)	O4-C7-C8	119.8(6)
O3-C7-C8	116.2(5)	O5-C8-C9	111.0(5)
O5-C8-C7	110.4(5)	C9-C8-C7	108.2(5)
C10-C9-C8	130.0(6)	C10-C9-S2	112.1(5)
C8-C9-S2	117.8(5)	C13-N1-C15	104.3(6)
C13-N1-Cu2	125.7(4)	C15-N1-Cu2	130.0(5)
O2-C1-O1	128.2(6)	O2-C1-C2	116.1(6)
O1-C1-C2	115.7(6)	N1-C13-N2	112.7(6)
C3-C2-C1	110.1(6)	C4-C3-C2	129.5(6)
C4-C3-S1	111.0(6)	C2-C3-S1	119.4(5)
C5-C4-C3	108.9(7)	C6-C5-C4	115.3(9)
C5-C6-S1	111.0(7)	C3-S1-C6	93.8(5)
C15-C14-N2	105.7(6)	C14-C15-N1	110.3(6)
C12-C11-C10	116.1(8)	C11-C12-S2	112.8(7)

Code de symétrie (i)  $-x+1/2, -y+1/2, -z$

## Annexe 6



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	X	Y	z	U(eq)
Mn1	5000	5000	0	20(1)
S1A	8407(1)	1467(1)	2238(1)	52(1)
C15A	6653(2)	1495(1)	2895(1)	52(1)
S1B	6653(2)	1495(1)	2895(1)	52(1)
C15B	8407(1)	1467(1)	2238(1)	52(1)
O2	5697(2)	791(1)	1388(1)	35(1)
N5	3068(2)	4599(2)	-163(1)	25(1)
N3	5521(2)	3731(2)	-555(1)	26(1)
N1	5195(2)	4042(2)	833(1)	26(1)
N2	5635(2)	2757(2)	1383(1)	32(1)
N4	5393(2)	2319(2)	-998(1)	31(1)
N6	1224(2)	4451(2)	-547(1)	30(1)
O1	5411(3)	-727(2)	1581(1)	76(1)
C6	4807(3)	3094(2)	-835(1)	30(1)
C3	5330(2)	3102(2)	832(1)	30(1)
C9	2323(2)	4706(2)	-648(1)	27(1)
C7	2385(3)	4266(2)	270(1)	34(1)
C14	7451(3)	2431(2)	3020(1)	41(1)
C1	5422(3)	4302(2)	1429(1)	31(1)
C4	6624(3)	3326(2)	-547(1)	35(1)
C5	6548(3)	2458(2)	-816(2)	38(1)
C2	5695(3)	3516(2)	1770(1)	35(1)
C13	8369(3)	2441(2)	2671(2)	46(1)
C8	1245(3)	4174(2)	39(1)	37(1)
C10A	5913(3)	47(2)	1681(2)	48(1)
C11A	6686(6)	32(4)	2293(3)	49(2)
C12A	7258(3)	1003(2)	2456(2)	54(1)
C10B	5913(3)	47(2)	1681(2)	48(1)
C11B	7257(13)	124(8)	2000(7)	49(2)
C12B	7258(3)	1003(2)	2456(2)	54(1)

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{Å}^2 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn1	23(1)	16(1)	20(1)	-1(1)	-7(1)	-1(1)
S1A	46(1)	60(1)	51(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C15A	46(1)	60(1)	51(1)	3(1)	6(1)	1(1)
S1B	46(1)	60(1)	51(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C15B	46(1)	60(1)	51(1)	3(1)	6(1)	1(1)
O2	32(1)	30(1)	41(1)	0(1)	-12(1)	0(1)
N5	24(1)	24(1)	25(1)	1(1)	-5(1)	-1(1)

Annexes

N3	29(1)	23(1)	24(1)	-3(1)	-5(1)	0(1)
N1	28(1)	23(1)	26(1)	2(1)	-5(1)	0(1)
N2	32(1)	28(1)	36(1)	15(1)	-1(1)	3(1)
N4	39(1)	21(1)	32(1)	-7(1)	4(1)	-6(1)
N6	22(1)	34(1)	31(1)	-1(1)	-8(1)	-1(1)
O1	122(3)	24(1)	71(2)	-7(1)	-56(2)	-8(1)
C6	30(2)	26(1)	33(2)	-5(1)	-3(1)	-1(1)
C3	33(2)	25(1)	29(2)	3(1)	-3(1)	-1(1)
C9	26(2)	28(1)	26(2)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C7	35(2)	40(2)	26(2)	7(1)	-5(1)	-3(1)
C14	52(2)	31(2)	35(2)	-7(1)	-21(2)	8(1)
C1	39(2)	29(2)	26(2)	0(1)	0(1)	-2(1)
C4	28(2)	32(2)	44(2)	-9(1)	-4(1)	-1(1)
C5	33(2)	30(2)	51(2)	-9(1)	6(1)	4(1)
C2	39(2)	42(2)	23(2)	6(1)	-4(1)	-2(1)
C13	39(2)	35(2)	61(2)	-1(2)	-17(2)	-5(1)
C8	29(2)	44(2)	37(2)	9(1)	1(1)	-6(1)
C10A	57(2)	23(2)	56(2)	-12(2)	-32(2)	9(2)
C11A	63(4)	26(2)	52(4)	1(3)	-33(3)	0(3)
C12A	69(2)	20(2)	63(2)	-4(2)	-51(2)	8(2)
C10B	57(2)	23(2)	56(2)	-12(2)	-32(2)	9(2)
C11B	63(4)	26(2)	52(4)	1(3)	-33(3)	0(3)
C12B	69(2)	20(2)	63(2)	-4(2)	-51(2)	8(2)

Paramètres géométriques (distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°))

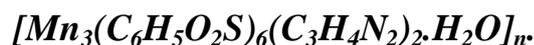
Mn1-N5	2.261(2)	Mn1-N5 <sup>1</sup>	2.261(2)
Mn1-N3 <sup>1</sup>	2.262(2)	Mn1-N3	2.262(2)
Mn1-N1 <sup>1</sup>	2.275(2)	Mn1-N1	2.275(2)
S1A-C12A	1.569(4)	S1A-C13	1.665(4)
C15A-C12A	1.416(4)	C15A-C14	1.597(4)
C15A-H15A	0.9300	O2-C10A	1.236(4)
N5-C9	1.319(3)	N5-C7	1.367(4)
N3-C6	1.321(3)	N3-C4	1.371(4)
N1-C3	1.318(3)	N1-C1	1.375(3)
N2-C3	1.333(3)	N2-C2	1.360(4)
N2-H3	0.8600	N4-C6	1.334(4)
N4-C5	1.351(4)	N4-H7	0.8600
N6-C9	1.334(3)	N6-C8	1.356(4)
N6-H10	0.8600	O1-C10A	1.230(4)
C6-H8	0.9300	C3-H4	0.9300
C9-H9	0.9300	C7-C8	1.356(4)
C7-H16	0.9300	C14-C13	1.352(5)
C14-H14	0.9300	C1-C2	1.351(4)
C1-H1	0.9300	C4-C5	1.349(4)
C4-H5	0.9300	C5-H6	0.9300
C2-H2	0.9300	C13-H13	0.9300
C8-H11	0.9300	C10A-C11A	1.553(6)
C11A-C12A	1.529(6)	C11A-H12A	0.9700
C11A-H12B	0.9700	C11B-H12C	0.9700
C11B-H12D	0.9700		

Annexes

N5-Mn1-N5 <sup>1</sup>	180.00(10)	N5-Mn1-N3 <sup>1</sup>	89.09(8)
N5 <sup>1</sup> -Mn1-N3 <sup>1</sup>	90.91(8)	N5-Mn1-N3	90.91(8)
N5 <sup>1</sup> -Mn1-N3	89.09(8)	N3 <sup>1</sup> -Mn1-N3	180.00(9)
N5-Mn1-N1 <sup>1</sup>	89.43(8)	N5 <sup>1</sup> -Mn1-N1 <sup>1</sup>	90.57(8)
N3 <sup>1</sup> -Mn1-N1 <sup>1</sup>	88.53(8)	N3-Mn1-N1 <sup>1</sup>	91.47(8)
N5-Mn1-N1	90.57(8)	N5 <sup>1</sup> -Mn1-N1	89.43(8)
N3 <sup>1</sup> -Mn1-N1	91.47(8)	N3-Mn1-N1	88.53(8)
N1 <sup>1</sup> -Mn1-N1	180.00(11)	C12A-S1A-C13	95.30(19)
C12A-C15A-C14	102.3(2)	C12A-C15A-H15A	128.9
C14-C15A-H15A	128.9	C9-N5-C7	104.5(2)
C9-N5-Mn1	130.30(18)	C7-N5-Mn1	124.92(18)
C6-N3-C4	104.6(2)	C6-N3-Mn1	127.07(19)
C4-N3-Mn1	126.50(18)	C3-N1-C1	104.5(2)
C3-N1-Mn1	125.68(19)	C1-N1-Mn1	128.75(17)
C3-N2-C2	107.2(2)	C3-N2-H3	126.4
C2-N2-H3	126.4	C6-N4-C5	107.2(2)
C6-N4-H7	126.4	C5-N4-H7	126.4
C9-N6-C8	107.3(2)	C9-N6-H10	126.3
C8-N6-H10	126.3	N3-C6-N4	111.8(2)
N3-C6-H8	124.1	N4-C6-H8	124.1
N1-C3-N2	112.1(3)	N1-C3-H4	123.9
N2-C3-H4	123.9	N5-C9-N6	112.1(2)
N5-C9-H9	124.0	N6-C9-H9	124.0
C8-C7-N5	110.3(3)	C8-C7-H16	124.9
N5-C7-H16	124.9	C13-C14-C15A	111.2(3)
C13-C14-H14	124.4	C15A-C14-H14	124.4
C2-C1-N1	110.0(3)	C2-C1-H1	125.0
N1-C1-H1	125.0	C5-C4-N3	109.8(3)
C5-C4-H5	125.1	N3-C4-H5	125.1
C4-C5-N4	106.5(3)	C4-C5-H6	126.7
N4-C5-H6	126.7	C1-C2-N2	106.2(2)
C1-C2-H2	126.9	N2-C2-H2	126.9
C14-C13-S1A	112.5(2)	C14-C13-H13	123.7
S1A-C13-H13	123.7	N6-C8-C7	105.8(3)
N6-C8-H11	127.1	C7-C8-H11	127.1
O1-C10A-O2	124.8(3)	O1-C10A-C11A	111.4(3)
O2-C10A-C11A	122.9(3)	C12A-C11A-C10A	113.1(4)
C12A-C11A-H12A	109.0	C10A-C11A-H12A	109.0
C12A-C11A-H12B	109.0	C10A-C11A-H12B	109.0
H12A-C11A-H12B	107.8	C15A-C12A-C11A	111.7(4)
C15A-C12A-S1A	118.7(2)	C11A-C12A-S1A	129.6(4)
H12C-C11B-H12D	108.7		

Code de symétrie (i)  $-x+I, -y+I, -z$

## Annexe 7



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
Mn1	3192(1)	2387(1)	3066(1)	10(1)
Mn2	492(1)	2050(1)	-206(1)	11(1)
Mn3	3406(1)	1669(1)	1103(1)	12(1)
O1	3626(3)	3046(1)	4040(3)	14(1)
C1	2966(5)	3371(2)	4048(4)	15(1)
O2	1921(3)	3319(1)	3648(3)	19(1)
C2	3459(5)	3834(2)	4586(5)	27(1)
C3	2879(5)	4280(2)	4004(4)	21(1)
C4	3398(5)	4706(2)	4055(5)	27(1)
C5	2617(7)	5061(2)	3454(6)	40(2)
C6	1542(7)	4901(2)	2971(6)	44(2)
S1	1455(1)	4320(1)	3238(1)	36(1)
O5	3746(3)	1953(1)	4412(3)	16(1)
C13	4510(4)	2012(2)	5327(4)	14(1)
O6	5183(3)	2357(1)	5618(3)	15(1)
C14	4609(5)	1653(2)	6148(4)	18(1)
C15	3943(5)	1208(2)	5756(4)	23(1)
C16	2809(5)	1123(2)	5559(4)	21(1)
C17	2466(7)	662(3)	5144(5)	46(2)
C18	3253(7)	413(3)	5004(5)	45(2)
S3	4467(2)	728(1)	5400(1)	41(1)
O8	809(3)	1639(1)	1158(3)	15(1)
C19	1673(4)	1563(2)	1987(4)	12(1)
O7	2661(3)	1720(1)	2192(3)	12(1)
C20	1607(5)	1268(2)	2826(4)	19(1)
C21	445(5)	1147(2)	2669(4)	19(1)
C22	-318(5)	1453(2)	2785(5)	28(2)
C23	-1361(6)	1201(3)	2536(6)	38(2)
C24	-1356(6)	749(3)	2260(5)	36(2)
S4	-118(2)	593(1)	2269(1)	36(1)
O11	654(3)	1432(1)	-954(3)	20(1)
C31	1357(4)	1101(2)	-556(4)	14(1)
O12	2249(3)	1122(1)	280(3)	18(1)
C32	1080(5)	623(2)	-1137(4)	20(1)
S6A	1880(3)	555(1)	-2625(2)	28(1)
C33A	1991(5)	468(2)	-1397(4)	22(1)
C34A	3052(12)	274(5)	-783(11)	32(1)
C36A	3739(6)	200(2)	-1293(5)	32(1)
C35A	3139(6)	338(2)	-2296(5)	32(1)
S6B	3217(6)	245(3)	-486(4)	28(1)
C33B	1991(5)	468(2)	-1397(4)	22(1)
C34B	1950(30)	512(12)	-2300(20)	32(1)
C36B	3739(6)	200(2)	-1293(5)	32(1)
C35B	3139(6)	338(2)	-2296(5)	32(1)

Annexes

O9	4716(3)	2210(1)	1874(3)	18(1)
C25	5208(4)	2473(2)	2635(4)	13(1)
O10	4946(3)	2500(1)	3389(3)	14(1)
C26	6141(5)	2797(2)	2692(4)	20(1)
C27A	6566(5)	2700(2)	1916(4)	20(1)
S5A	5818(2)	2900(1)	642(2)	31(1)
C28A	7492(8)	2467(4)	2002(9)	27(2)
C30A	7653(6)	2430(2)	1105(6)	35(2)
C29A	6801(7)	2662(3)	320(6)	38(2)
C27B	6566(5)	2700(2)	1916(4)	20(1)
S5B	7730(12)	2348(5)	2328(9)	31(1)
C28B	6230(40)	2850(20)	840(40)	27(2)
C30B	7653(6)	2430(2)	1105(6)	35(2)
C29B	6801(7)	2662(3)	320(6)	38(2)
O3	2250(3)	2295(1)	334(3)	14(1)
C7	2553(4)	2700(2)	757(4)	14(1)
O4	2800(3)	2792(1)	1680(3)	15(1)
C8	2610(6)	3093(2)	82(4)	25(1)
C9	3000(5)	3576(2)	571(4)	22(1)
C10	3629(5)	3893(2)	328(5)	25(1)
C11	3729(6)	4338(2)	847(5)	35(2)
C12	3184(6)	4343(2)	1432(5)	39(2)
S2	2571(2)	3813(1)	1422(1)	33(1)
N3	4639(4)	1165(2)	2237(4)	20(1)
C42	4870(5)	1144(2)	3226(4)	24(1)
N4	5798(4)	878(2)	3760(4)	31(1)
C41	6181(5)	727(2)	3089(5)	33(2)
C40	5462(5)	903(2)	2156(5)	29(2)
N1	4077(4)	1641(2)	-26(3)	19(1)
C39	3526(5)	1480(2)	-1038(4)	20(1)
C38	4277(5)	1452(2)	-1428(4)	26(1)
N2	5289(4)	1600(2)	-657(4)	26(1)
C37	5133(5)	1709(2)	164(5)	26(1)
OW	1423(3)	2477(1)	2755(3)	16(1)

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{\AA}^2 10^3$ )

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn1	6(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
Mn2	7(1)	18(1)	3(1)	1(1)	-3(1)	1(1)
Mn3	7(1)	20(1)	6(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
O1	7(2)	20(2)	7(2)	-2(1)	-3(1)	-2(2)
C1	13(3)	17(3)	8(3)	-3(2)	-1(2)	1(2)
O2	8(2)	24(2)	18(2)	-3(2)	1(2)	0(2)
C2	14(3)	26(3)	27(3)	-7(3)	-3(3)	4(3)
C3	17(3)	23(3)	17(3)	-6(2)	2(2)	1(2)
C4	17(3)	32(4)	30(3)	-8(3)	10(3)	-4(3)
C5	66(6)	29(4)	38(4)	-3(3)	34(4)	-5(4)
C6	55(5)	25(4)	37(4)	4(3)	9(4)	14(4)
S1	22(1)	30(1)	37(1)	3(1)	-3(1)	5(1)

Annexes

O5	11(2)	24(2)	5(2)	1(2)	-3(2)	-3(2)
C13	15(3)	23(3)	3(3)	1(2)	3(2)	4(2)
O6	8(2)	23(2)	7(2)	1(2)	-4(2)	-6(2)
C14	16(3)	25(3)	6(3)	2(2)	-2(2)	-2(2)
C15	25(3)	24(3)	9(3)	6(2)	-2(2)	-3(3)
C16	24(3)	25(3)	8(3)	5(2)	3(2)	-5(3)
C17	33(4)	58(5)	23(4)	13(3)	-7(3)	-24(4)
C18	68(6)	32(4)	14(3)	2(3)	0(3)	-28(4)
S3	51(1)	32(1)	32(1)	-5(1)	12(1)	-4(1)
O8	9(2)	24(2)	4(2)	4(2)	-3(2)	0(2)
C19	9(3)	16(3)	8(3)	-2(2)	2(2)	1(2)
O7	7(2)	19(2)	7(2)	-2(1)	0(1)	1(2)
C20	15(3)	27(3)	7(3)	3(2)	-1(2)	-3(2)
C21	19(3)	29(3)	6(3)	4(2)	3(2)	-6(3)
C22	15(3)	45(4)	27(3)	-5(3)	12(3)	-13(3)
C23	31(4)	46(4)	49(5)	-5(3)	28(4)	-6(3)
C24	25(4)	40(4)	41(4)	0(3)	13(3)	-13(3)
S4	29(1)	32(1)	42(1)	-2(1)	12(1)	-7(1)
O11	23(2)	19(2)	10(2)	-3(2)	1(2)	4(2)
C31	8(3)	22(3)	9(3)	0(2)	2(2)	-2(2)
O12	9(2)	25(2)	15(2)	-3(2)	1(2)	-3(2)
C32	12(3)	29(3)	14(3)	-8(2)	1(2)	-2(2)
S6A	30(1)	35(1)	12(1)	-4(1)	5(1)	3(1)
C33A	26(3)	20(3)	14(3)	-4(2)	4(3)	2(3)
C34A	34(3)	40(3)	22(2)	-2(2)	13(2)	5(2)
C36A	34(3)	40(3)	22(2)	-2(2)	13(2)	5(2)
C35A	34(3)	40(3)	22(2)	-2(2)	13(2)	5(2)
S6B	30(1)	35(1)	12(1)	-4(1)	5(1)	3(1)
C33B	26(3)	20(3)	14(3)	-4(2)	4(3)	2(3)
C34B	34(3)	40(3)	22(2)	-2(2)	13(2)	5(2)
C36B	34(3)	40(3)	22(2)	-2(2)	13(2)	5(2)
C35B	34(3)	40(3)	22(2)	-2(2)	13(2)	5(2)
O9	14(2)	25(2)	14(2)	-9(2)	5(2)	-7(2)
C25	7(3)	22(3)	5(3)	0(2)	-2(2)	1(2)
O10	8(2)	26(2)	8(2)	-2(2)	3(2)	-1(2)
C26	16(3)	32(3)	10(3)	-7(2)	4(2)	-7(3)
C27A	17(3)	26(3)	18(3)	-5(2)	9(2)	-10(2)
S5A	35(2)	43(1)	20(1)	2(1)	16(1)	1(1)
C28A	18(5)	40(6)	21(5)	1(4)	7(4)	-9(4)
C30A	37(4)	39(4)	47(5)	-20(3)	35(4)	-13(3)
C29A	51(5)	44(4)	36(4)	-12(3)	35(4)	-16(4)
C27B	17(3)	26(3)	18(3)	-5(2)	9(2)	-10(2)
S5B	35(2)	43(1)	20(1)	2(1)	16(1)	1(1)
C28B	18(5)	40(6)	21(5)	1(4)	7(4)	-9(4)
C30B	37(4)	39(4)	47(5)	-20(3)	35(4)	-13(3)
C29B	51(5)	44(4)	36(4)	-12(3)	35(4)	-16(4)
O3	10(2)	16(2)	7(2)	0(2)	-2(2)	0(2)
C7	6(3)	25(3)	7(3)	2(2)	-1(2)	2(2)
O4	15(2)	22(2)	6(2)	2(2)	3(2)	-1(2)
C8	36(4)	20(3)	16(3)	1(2)	9(3)	-1(3)
C9	25(3)	25(3)	9(3)	3(2)	1(2)	-1(3)
C10	21(3)	25(3)	25(3)	8(3)	7(3)	1(3)
C11	28(4)	20(3)	35(4)	6(3)	-4(3)	-6(3)
C12	37(4)	28(4)	24(4)	1(3)	-13(3)	5(3)
S2	43(1)	30(1)	20(1)	-2(1)	9(1)	2(1)
N3	16(3)	22(3)	16(3)	-1(2)	2(2)	1(2)
C42	25(3)	29(3)	13(3)	0(2)	4(3)	7(3)

Annexes

N4	23(3)	43(3)	15(3)	5(2)	-2(2)	12(3)
C41	19(3)	38(4)	34(4)	3(3)	4(3)	11(3)
C40	24(4)	37(4)	22(3)	-2(3)	8(3)	12(3)
N1	16(3)	25(3)	12(2)	-5(2)	4(2)	-1(2)
C39	18(3)	26(3)	11(3)	0(2)	4(2)	-1(2)
C38	31(4)	34(4)	10(3)	2(2)	7(3)	-4(3)
N2	20(3)	39(3)	26(3)	-5(2)	17(2)	-6(2)
C37	19(3)	40(4)	20(3)	-5(3)	9(3)	-8(3)
OW	11(2)	25(2)	7(2)	-2(2)	0(2)	0(2)

Paramètres géométriques (distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°))

Mn1-O5	2.128(4)	Mn1-O4	2.153(4)
Mn1-O10	2.184(4)	Mn1-O7	2.194(4)
Mn1-OW	2.199(4)	Mn1-O1	2.244(4)
Mn2-O11	2.110(4)	Mn2-O8	2.156(3)
Mn2-O6 <sup>i</sup>	2.194(4)	Mn2-O3	2.213(4)
Mn2-O10 <sup>i</sup>	2.219(4)	Mn2-O1 <sup>i</sup>	2.230(4)
Mn3-O12	2.122(4)	Mn3-N1	2.183(5)
Mn3-O9	2.201(4)	Mn3-O7	2.206(3)
Mn3-N3	2.229(5)	Mn3-O3	2.274(4)
O1-C1	1.270(6)	O1-Mn2 <sup>ii</sup>	2.230(4)
C1-O2	1.249(6)	C1-C2	1.510(8)
C2-C3	1.515(8)	C2-H4A	0.9900
C2-H4B	0.9900	C3-C4	1.370(9)
C3-S1	1.711(6)	C4-C5	1.421(10)
C4-H6	0.9500	C5-C6	1.352(11)
C5-H7	0.9500	C6-S1	1.698(7)
C6-H8	0.9500	O5-C13	1.263(6)
C13-O6	1.258(6)	C13-C14	1.520(7)
O6-Mn2 <sup>ii</sup>	2.194(4)	C14-C15	1.492(8)
C14-H14A	0.9900	C14-H14B	0.9900
C15-C16	1.422(8)	C15-S3	1.703(6)
C16-C17	1.416(10)	C16-H16	0.9500
C17-C18	1.346(11)	C17-H17	0.9500
C18-S3	1.699(8)	C18-H18	0.9500
O8-C19	1.248(6)	C19-O7	1.288(6)
C19-C20	1.504(7)	C20-C21	1.494(8)
C20-H24A	0.9900	C20-H24B	0.9900
C21-C22	1.397(9)	C21-S4	1.716(6)
C22-C23	1.450(9)	C22-H26	0.9500
C23-C24	1.337(10)	C23-H27	0.9500
C24-S4	1.696(7)	C24-H28	0.9500
O11-C31	1.259(6)	C31-O12	1.256(6)
C31-C32	1.540(7)	C32-C33A	1.484(8)
C32-H34A	0.9900	C32-H34B	0.9900
S6A-C35A	1.638(7)	S6A-C33A	1.730(6)
C33A-C34A	1.395(15)	C34A-C36A	1.421(15)
C34A-H36A	0.9500	C36A-C35A	1.358(9)
C36A-H37A	0.9500	C35A-H38A	0.9500
C34B-H36B	0.9500	O9-C25	1.241(6)
C25-O10	1.285(6)	C25-C26	1.512(8)
O10-Mn2 <sup>ii</sup>	2.219(4)	C26-C27A	1.488(8)

Annexes

C26-H44A	0.9900	C26-H44B	0.9900
C27A-C28A	1.349(12)	C27A-S5A	1.745(6)
S5A-C29A	1.709(7)	C28A-C30A	1.409(12)
C28A-H46A	0.9500	C30A-C29A	1.356(11)
C30A-H47A	0.9500	C8-C9	1.514(8)
C29A-H48A	0.9500	C28B-H46B	0.9500
O3-C7	1.271(6)	C7-O4	1.248(6)
C7-C8	1.498(8)	C8-H8A	0.9900
C8-H8B	0.9900	C9-C10	1.370(8)
C9-S2	1.706(6)	C10-C11	1.437(9)
C10-H10	0.9500	C11-C12	1.337(10)
C11-H11	0.9500	C12-S2	1.698(7)
C12-H12	0.9500	N3-C42	1.319(7)
N3-C40	1.366(8)	C42-N4	1.349(8)
C42-H42	0.9500	N4-C41	1.349(8)
N4-H4	0.8800	C41-C40	1.348(9)
C41-H41	0.9500	C40-H40	0.9500
N1-C37	1.316(8)	N1-C39	1.384(7)
C39-C38	1.350(8)	C39-H39	0.9500
C38-N2	1.368(8)	C38-H38	0.9500
N2-C37	1.328(8)	N2-H35	0.85(8)
OW-H2W	0.81(8)	OW-H1W	0.83(9)
C37-H37	0.9500		

O5-Mn1-O4	173.07(14)	O5-Mn1-O10	89.47(14)
O4-Mn1-O10	84.86(14)	O5-Mn1-O7	85.57(13)
O4-Mn1-O7	92.22(13)	O10-Mn1-O7	106.49(13)
O5-Mn1-OW	98.75(14)	O4-Mn1-OW	87.67(14)
O10-Mn1-OW	164.93(15)	O7-Mn1-OW	86.83(14)
O5-Mn1-O1	91.03(13)	O4-Mn1-O1	91.70(13)
O10-Mn1-O1	78.22(13)	O7-Mn1-O1	174.12(13)
OW-Mn1-O1	88.96(14)	O11-Mn2-O8	90.05(14)
O11-Mn2-O6 <sup>i</sup>	173.07(15)	O8-Mn2-O6 <sup>i</sup>	85.48(14)
O11-Mn2-O3	95.98(14)	O8-Mn2-O3	95.98(13)
O6 <sup>i</sup> -Mn2-O3	89.76(14)	O11-Mn2-O10 <sup>i</sup>	94.09(14)
O8-Mn2-O10 <sup>i</sup>	172.21(14)	O6 <sup>i</sup> -Mn2-O10 <sup>i</sup>	89.77(14)
O3-Mn2-O10 <sup>i</sup>	90.15(13)	O11-Mn2-O1 <sup>i</sup>	89.81(14)
O8-Mn2-O1 <sup>i</sup>	95.65(13)	O6 <sup>i</sup> -Mn2-O1 <sup>i</sup>	85.38(13)
O3-Mn2-O1 <sup>i</sup>	166.99(13)	O10 <sup>i</sup> -Mn2-O1 <sup>i</sup>	77.79(13)
O12-Mn3-N1	89.54(16)	O12-Mn3-O9	173.77(14)
N1-Mn3-O9	84.64(15)	O12-Mn3-O7	90.17(14)
N1-Mn3-O7	177.20(16)	O9-Mn3-O7	95.76(13)
O12-Mn3-N3	93.27(16)	N1-Mn3-N3	96.53(18)
O9-Mn3-N3	85.21(16)	O7-Mn3-N3	86.26(15)
O12-Mn3-O3	97.50(14)	N1-Mn3-O3	94.36(16)
O9-Mn3-O3	85.18(14)	O7-Mn3-O3	82.92(13)
N3-Mn3-O3	164.73(15)	C1-O1-Mn2 <sup>ii</sup>	134.6(3)
C1-O1-Mn1	128.2(3)	Mn2 <sup>ii</sup> -O1-Mn1	96.98(14)
O2-C1-O1	122.7(5)	O2-C1-C2	118.2(5)
O1-C1-C2	119.1(5)	C1-C2-C3	115.9(5)
C1-C2-H4A	108.3	C3-C2-H4A	108.3
C1-C2-H4B	108.3	C3-C2-H4B	108.3

Annexes

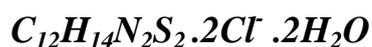
H4A-C2-H4B	107.4	C4-C3-C2	125.4(5)
C4-C3-S1	111.1(5)	C2-C3-S1	123.5(4)
C3-C4-C5	111.8(6)	C3-C4-H6	124.1
C5-C4-H6	124.1	C6-C5-C4	113.1(6)
C6-C5-H7	123.4	C4-C5-H7	123.4
C5-C6-S1	111.5(6)	C5-C6-H8	124.2
S1-C6-H8	124.2	C6-S1-C3	92.4(3)
C13-O5-Mn1	131.5(3)	O6-C13-O5	124.6(5)
O6-C13-C14	117.1(4)	O5-C13-C14	118.3(5)
C13-O6-Mn2 <sup>ii</sup>	133.2(3)	C15-C14-C13	115.9(4)
C15-C14-H14A	108.3	C13-C14-H14A	108.3
C15-C14-H14B	108.3	C13-C14-H14B	108.3
H14A-C14-H14B	107.4	C16-C15-C14	127.7(6)
C16-C15-S3	110.3(4)	C14-C15-S3	121.9(5)
C17-C16-C15	110.4(6)	C17-C16-H16	124.8
C15-C16-H16	124.8	C18-C17-C16	114.7(7)
C18-C17-H17	122.7	C16-C17-H17	122.7
C17-C18-S3	111.2(6)	C17-C18-H18	124.4
S3-C18-H18	124.4	C18-S3-C15	93.5(4)
C19-O8-Mn2	133.3(3)	O8-C19-O7	124.2(5)
O8-C19-C20	120.4(5)	O7-C19-C20	115.3(4)
C19-O7-Mn1	117.2(3)	C19-O7-Mn3	123.4(3)
Mn1-O7-Mn3	109.55(15)	C21-C20-C19	115.6(4)
C21-C20-H24A	108.4	C19-C20-H24A	108.4
C21-C20-H24B	108.4	C19-C20-H24B	108.4
H24A-C20-H24B	107.4	C22-C21-C20	126.7(5)
C22-C21-S4	111.8(4)	C20-C21-S4	121.5(4)
C21-C22-C23	109.4(6)	C21-C22-H26	125.3
C23-C22-H26	125.3	C24-C23-C22	114.1(6)
C24-C23-H27	122.9	C22-C23-H27	122.9
C23-C24-S4	112.2(5)	C23-C24-H28	123.9
S4-C24-H28	123.9	C24-S4-C21	92.4(3)
C31-O11-Mn2	127.1(3)	O12-C31-O11	126.0(5)
O12-C31-C32	117.1(5)	O11-C31-C32	116.9(5)
C31-O12-Mn3	134.8(4)	C33A-C32-C31	111.9(5)
C33A-C32-H34A	109.2	C31-C32-H34A	109.2
C33A-C32-H34B	109.2	C31-C32-H34B	109.2
H34A-C32-H34B	107.9	C35A-S6A-C33A	92.6(3)
C34A-C33A-C32	131.3(7)	C34A-C33A-S6A	107.6(7)
C32-C33A-S6A	120.9(4)	C33A-C34A-C36A	115.4(10)
C33A-C34A-S6A	122.3	C36A-C34A-H36A	122.3
C35A-C36A-C34A	107.7(8)	C35A-C36A-H37A	126.1
C34A-C36A-H37A	126.1	C36A-C35A-S6A	116.6(5)
C36A-C35A-H38A	121.7	S6A-C35A-H38A	121.7
C25-O9-Mn3	147.5(4)	O9-C25-O10	123.4(5)
O9-C25-C26	120.1(5)	O10-C25-C26	116.5(4)
C25-O10-Mn1	118.6(3)	C25-O10-Mn2 <sup>ii</sup>	134.9(3)
Mn1-O10-Mn2 <sup>ii</sup>	99.09(14)	C27A-C26-C25	115.3(5)
C27A-C26-H44A	108.4	C25-C26-H44A	108.4
C27A-C26-H44B	108.4	C25-C26-H44B	108.4
H44A-C26-H44B	107.5	C28A-C27A-C26	131.2(7)
C28A-C27A-S5A	108.5(6)	C26-C27A-S5A	120.3(4)
C29A-S5A-C27A	91.0(3)	C27A-C28A-C30A	117.4(10)
C27A-C28A-H46A	121.3	C30A-C28A-H46A	121.3
C29A-C30A-C28A	108.5(7)	C29A-C30A-H47A	125.7
C28A-C30A-H47A	125.7	C30A-C29A-S5A	114.5(5)
C30A-C29A-H48A	122.8	S5A-C29A-H48A	122.8

Annexes

C7-O3-Mn2	120.4(3)	C7-O3-Mn3	117.7(3)
Mn2-O3-Mn3	107.62(15)	O4-C7-O3	124.9(5)
O4-C7-C8	118.5(5)	O3-C7-C8	116.6(5)
C7-O4-Mn1	136.1(4)	C7-C8-C9	117.9(5)
C7-C8-H8A	107.8	C9-C8-H8A	107.8
C7-C8-H8B	107.8	C9-C8-H8B	107.8
H8A-C8-H8B	107.2	C10-C9-C8	125.9(6)
C10-C9-S2	111.6(5)	C8-C9-S2	122.2(4)
C9-C10-C11	111.1(6)	C9-C10-H10	124.4
C11-C10-H10	124.4	C12-C11-C10	112.7(6)
C12-C11-H11	123.6	C10-C11-H11	123.6
C11-C12-S2	112.4(5)	C11-C12-H12	123.8
S2-C12-H12	123.8	C12-S2-C9	92.0(4)
C42-N3-C40	105.2(5)	C42-N3-Mn3	124.1(4)
C40-N3-Mn3	129.2(4)	N3-C42-N4	110.6(5)
N3-C42-H42	124.7	N4-C42-H42	124.7
C41-N4-C42	107.9(5)	C41-N4-H4	126.1
C42-N4-H4	126.1	C40-C41-N4	105.9(6)
C40-C41-H41	127.0	N4-C41-H41	127.0
C41-C40-N3	110.4(6)	C41-C40-H40	124.8
N3-C40-H40	124.8	C37-N1-C39	106.1(5)
C37-N1-Mn3	126.4(4)	C39-N1-Mn3	126.9(4)
C38-C39-N1	108.6(5)	C38-C39-H39	125.7
N1-C39-H39	125.7	C39-C38-N2	106.5(5)
C39-C38-H38	126.8	N2-C38-H38	126.8
C37-N2-C38	107.9(5)	C37-N2-H35	126(6)
C38-N2-H35	126(5)	N1-C37-N2	111.0(5)
N1-C37-H37	124.5	N2-C37-H37	124.5
Mn1-OW-H2W	97(6)	Mn1-OW-H1W	105(6)
H2W-OW-H1W	102(8)		

*Codes de symétrie (i)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$  ; (ii) :  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$*

## Annexe 8



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	x	y	z	Ueq
Cl2	9806(6)	1091 (8)	11939 (2)	30 (3)
S1	8667 (9)	-1067 (1)	13286 (2)	41 (4)
Cl1	9924 (8)	3645 (1)	0.7389 (2)	41 (4)
S2	8586(8)	-1584(11)	10567 (2)	40 (4)
O2W	9096 (2)	1819 (3)	15764 (6)	38 (1)
N2	8933 (2)	0331 (3)	8354 (6)	27 (1)
C21	7911 (3)	-781 (4)	9473 (8)	29(1)
O1W	10599 (3)	4223 (3)	13483 (6)	53 (1)
N1	9146 (2)	-2839 (3)	15749 (6)	28 (1)
C26	8140 (2)	39 (3)	8427 (7)	22 (1)
C14	7102 (3)	-3103 (4)	16647 (8)	32 (1)
C12	7275 (3)	-1730 (4)	14523 (8)	33 (1)
C25	7627 (3)	625 (3)	7478 (8)	27 (1)
C15	7858 (3)	-3249 (3)	16726 (7)	27 (1)
C11	8050 (3)	-1876 (3)	14566 (7)	26 (1)
C23	6638 (3)	-391 (4)	8641 (8)	40 (1)
C24	6876 (3)	396 (4)	7590 (8)	35 (1)

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{Å}^2 10^3$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cl2	198 (5)	33 (6)	28 (7)	-3 (5)	-3 (6)	3 (5)
S1	44 (9)	43 (7)	36 (8)	-19 (7)	-12 (8)	13 (6)
Cl1	42 (8)	42 (7)	39 (9)	-2 (5)	-12 (7)	3 (6)
S2	43 (8)	44 (7)	31 (8)	13 (6)	11 (8)	11 (6)
O2W	40 (2)	43 (2)	31 (3)	-8 (2)	-2 (2)	0 (2)
N2	29 (2)	30 (2)	21 (2)	5 (2)	-1 (2)	-3 (17)
C21	34 (3)	32 (3)	19 (3)	1 (2)	4 (3)	-7 (2)
O1W	72 (3)	51 (3)	38 (3)	2 (2)	3 (3)	-3 (2)
N1	30 (2)	30 (2)	25 (3)	-3 (2)	0 (2)	-2 (18)
C26	22 (2)	28 (2)	15 (3)	0 (2)	3 (2)	-9 (19)
C14	28 (3)	44 (3)	23 (3)	-7 (2)	2 (3)	-4 (2)

Annexes

C12	38 (3)	35 (3)	27 (3)	4 (2)	-2 (3)	-6 (2)
C25	30 (3)	30 (2)	21 (3)	5 (2)	-3 (3)	-6 (2)
C15	33 (3)	26 (2)	21 (3)	-8 (2)	(3)	-4 (2)
C11	30 (3)	28 (2)	19 (3)	-8 (2)	2 (2)	-6 (2)
C23	26 (3)	62 (4)	30 (4)	-6 (3)	2 (3)	-15 (3)
C24	27 (3)	46 (3)	30 (3)	5 (2)	-8 (3)	-8 (2)
C16	24 (2)	27 (2)	20 (3)	-5 (18)	1 (2)	-10 (2)
C13	24 (3)	52 (3)	38 (4)	0 (2)	9 (3)	-17 (3)
C22	30 (3)	49 (3)	28 (3)	-8 (3)	5 (3)	-3 (2)

Paramètres géométriques (distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°))

S1—C11	1.792 (5)	C14—C15	1.364 (6)
S1—S2	2.061 (2)	C14—C13	1.380 (8)
S2—C21	1.791 (5)	C14—H14	0.93
O2W—H3W	0.86 (2)	C12—C13	1.375 (8)
O2W—H4W	0.86 (2)	C12—C11	1.396 (7)
N2—C26	1.468 (6)	C12—H12	0.93
N2—H2A	0.89	C25—C24	1.375 (7)
N2—H2B	0.89	C25—H25	0.93
N2—H2C	0.89	C15—C16	1.391 (7)
C21—C22	1.380 (7)	C15—H15	0.93
C21—C26	1.386 (7)	C11—C16	1.391 (7)
O1W—H1W	0.852(19)	C23—C24	1.358 (8)
O1W—H2W	0.858 (19)	C23—C22	1.399 (8)
N1—C16	1.469 (6)	C23—H23	0.93
N1—H1A	0.89	C24—H24	0.93
N1—H1B	0.89	C13—H13	0.93
N1—H1C	0.89	C22—H22	0.93
C26—C25	1.380 (7)		

C11—S1—S2	103.43 (17)	C13—C12—H12	120
C21—S2—S1	104.74 (18)	C11—C12—H12	120
H3W—O2W—H4W	106 (6)	C24—C25—C26	119.4 (5)
C26—N2—H2A	109.5	C24—C25—H25	120.3
C26—N2—H2B	109.5	C26—C25—H25	120.3
H2A—N2—H2B	109.5	C14—C15—C16	119.9 (5)
C26—N2—H2C	109.5	C14—C15—H15	120
H2A—N2—H2C	109.5	C16—C15—H15	120
H2B—N2—H2C	109.5	C16—C11—C12	118.5 (4)
C22—C21—C26	118.9 (5)	C16—C11—S1	120.7 (4)
C22—C21—S2	120.3 (4)	C12—C11—S1	120.8 (4)
C26—C21—S2	120.6 (4)	C24—C23—C22	120.4 (5)
H1W—O1W—H2W	114 (3)	C24—C23—H23	119.8
C16—N1—H1A	109.5	C22—C23—H23	119.8
C16—N1—H1B	109.5	C23—C24—C25	120.5 (5)

Annexes

H1A—N1—H1B	109.5	C23—C24—H24	119.7
C16—N1—H1C	109.5	C25—C24—H24	119.7
H1A—N1—H1C	109.5	C15—C16—C11	120.7 (4)
H1B—N1—H1C	109.5	C15—C16—N1	118.7 (4)
C25—C26—C21	121.0 (4)	C11—C16—N1	120.6 (4)
C25—C26—N2	118.1 (4)	C12—C13—C14	120.9 (5)
C21—C26—N2	120.8 (4)	C12—C13—H13	119.5
C15—C14—C13	120.0 (5)	C14—C13—H13	119.5
C15—C14—H14	120	C21—C22—C23	119.6 (5)
C13—C14—H14	120	C21—C22—H22	120.2
C13—C12—C11	120.0 (5)	C23—C22—H22	120.2

Annexe 9



Coordonnées atomiques de l'unité asymétrique ( $10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents ( $\text{Å}^2 10^3$ ).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
C1	8908 (3)	2962 (3)	10000	16 (1)
C2	9693 (3)	2427 (3)	10000	24 (1)
C3	9597 (3)	1501 (3)	10000	34(1)
C4	8742 (3)	1096 (3)	10000	42(2)
C5	7963 (3)	1612 (3)	10000	40 (2)
C6	8050 (3)	2547 (3)	10000	23 (1)
C7	8052 (3)	4183 (3)	10000	23 (1)
N1	8879 (2)	3912 (2)	10000	17 (1)
S1	7218 (1)	3365 (1)	10000	28 (3)
Cl1	91494 (1)	5851 (1)	7500	16 (1)
Mn1	10000	5000	10000	14 (1)

Paramètres d'agitations thermiques des atomes ( $\text{Å}^2 10^3$ )

	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>
C1	18 (2)	12 (2)	18 (2)	-5(2)	0	0
C2	14 (2)	18 (2)	41 (3)	-3(2)	0	0
C3	18 (2)	16 (2)	67 (4)	2 (2)	0	0
C4	26 (3)	16 (3)	84 (5)	-4 (2)	0	0
C5	20 (3)	23 (3)	77 (4)	-12 (2)	0	0
C6	18 (2)	20 (2)	30 (3)	-4 (2)	0	0
C7	19 (2)	23 (3)	26 (3)	-4 (2)	0	0
N1	15 (2)	16 (2)	19 (2)	-2 (1)	0	0
S1	12 (1)	24 (1)	48 (1)	-2 (1)	0	0

Annexes

Cl1	16 (1)	16 (1)	17 (1)	3 (1)	0 (1)	0 (1)
Mn1	13 (1)	13 (1)	15 (4)	-4 (2)	0	0

Paramètres géométriques (distances interatomiques (Å), angles de liaisons (°))

C1—C2	1.402 (6)	C6—S1	1.723 (5)
C1—N1	1.402 (5)	C7—N1	1.284 (6)
C1—C6	1.406 (6)	C7—S1	1.724 (5)
C2—C3	1.374 (6)	C7—H7	0.93
C2—H2	0.93	N1—Mn1	2.307 (4)
C3—C4	1.397 (7)	Cl1—Mn1 <sup>i</sup>	2.5232 (10)
C3—H3	0.93	Cl1—Mn1	2.5232 (10)
C4—C5	1.379 (7)	Mn1—N1 <sup>ii</sup>	2.307 (4)
C4—H4	0.93	Mn1—Cl1 <sup>iii</sup>	2.5232 (10)
C5—C6	1.386 (7)	Mn1—Cl1 <sup>ii</sup>	2.5232 (10)
C5—H5	0.93	Mn1—Cl1 <sup>iv</sup>	2.5232 (10)

C2—C1—N1	126.1 (4)	C7—N1—C1	109.9 (4)
C2—C1—C6	119.9 (4)	C7—N1—Mn1	117.7 (3)
N1—C1—C6	114.1 (4)	C1—N1—Mn1	132.4 (3)
C3—C2—C1	118.4 (4)	C6—S1—C7	88.9 (2)
C3—C2—H2	120.8	Mn1 <sup>i</sup> —Cl1—Mn	90.54 (4)
C1—C2—H2	120.8	N1 <sup>ii</sup> —Mn1—N1	180
C2—C3—C4	121.2 (5)	N1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1 <sup>iii</sup>	89.40 (7)
C2—C3—H3	119.4	N1—Mn1—Cl1 <sup>iii</sup>	90.60 (7)
C4—C3—H3	119.4	N1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1 <sup>ii</sup>	89.40 (7)
C5—C4—C3	121.1 (5)	N1—Mn1—Cl1 <sup>ii</sup>	90.60 (7)
C5—C4—H4	119.4	Cl1 <sup>iii</sup> —Mn1—Cl1 <sup>ii</sup>	90.54 (4)
C3—C4—H4	119.4	N1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1	90.60 (7)
C4—C5—C6	118.2 (5)	N1—Mn1—Cl1	89.40 (7)
C4—C5—H5	120.9	Cl1 <sup>iii</sup> —Mn1—Cl1	89.46 (4)
C6—C5—H5	120.9	Cl1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1	180
C5—C6—C1	121.1 (4)	N1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1 <sup>iv</sup>	90.60 (7)
C5—C6—S1	129.2 (4)	N1—Mn1—Cl1 <sup>iv</sup>	89.40 (7)
C1—C6—S1	109.7 (3)	Cl1 <sup>iii</sup> —Mn1—Cl1 <sup>iv</sup>	180
N1—C7—S1	117.4 (4)	Cl1 <sup>ii</sup> —Mn1—Cl1 <sup>iv</sup>	89.46 (4)
N1—C7—H7	121.3	Cl1—Mn1—Cl1 <sup>iv</sup>	90.54 (4)
S1—C7—H7	121.3		

Codes de symétrie : (i)  $y+1/2, x-1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, z$ ; (iv)

$x, y, -z+2$

## ملخص

هذه الدراسة تخص تحضير والتصميم الهيكلي عن طريق إنحراف الأشعة X لمركبات معقدة أحادية ومتعددة النوى للعناصر الإنتقالية ، النحاس و المنغنيز. الدراسة البنوية والخواص الفيزيائية الكيميائية لهذه المركبات حضرت بإستعمال عدة تقنيات ؛ مطياف الأشعة تحت الحمراء ، جهاز الأشعة السينية، الدراسة الحرارية و الدراسة المغناطيسية للمركبات المحصل عليها.

تحضير و دراسة الخصائص الهيكلية و المغناطيسية لسلسلة جديدة من المركبات أحادية , ثنائية و متعددة النوى و الناتجة عن تجمع بين ساند-2-thiophene-acetic acid و imidazole و benzimidazole في وجود معدن النحاس، تشكل الجزء الثنائي من هذا البحث ، دراسة الخصائص المغناطيسية لهذه المركبات تساعد على معرفة أدق العوامل المسؤولة على طبيعة و شدة تفاعل المغناطيسي. مركبين اثنين آخرين تم تحضيريهما ، فهي تعتبر المركبات الأولى الناتجة عن الجمع بين 2- thiopheneacetic acid مع المنغنيز.

أخيرا نعرض كيفية تحضير و الخصائص الهيكلية لمركبين ل benzothiazole و aminothiophenol .

**كلمات جوهرية:** ساند كبريتي – ساند مضاف- مركبات معقدات- الدراسة الهيكلية – حيود الأشعة السينية – تفاعل مغناطيسي.

## Abstract

This thesis work presents the synthesis and structural determination by single crystal X-ray diffraction of mono and polynuclear coordination compounds of transition elements from the first period  $3d^n$  divalent, copper and manganese. The structural studies and physicochemical of these compounds were realized using several techniques: infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis and magnetic properties of obtained complexes.

The synthesis and study of the structural and magnetic properties of new series of mon-, di, and polymeric compounds resulting from the association of 2-thiopheneacetic acid ligand with the neutral co-ligand, imidazole and benzimidazole, in the presence of the copper (II) ion, is the topic of the second part. The study of their magnetic proprieties contributes to a better understanding of the factors responsible for the nature and intensity of magnetic interactions. Two other mono and polymeric complexes obtained, they are considered as the first compounds resulting from the combination of the 2-thiophene acetic acid ligand with the manganese (II) cation. In the last part, we describe the preparation of two new compounds based on benzothiazole and aminothiophenol.

**Keywords:** Sulfur ligands, Co-ligand, Coordination compound, Structural determination, X-ray diffraction, Magnetism interactions.

## Résumé

Ce travail concerne la synthèse et la détermination structurale par diffraction des rayons X de composés de coordination mono et polynucléaires de métaux de transition de la première période  $3d^n$  divalents : cuivre et manganèse. La caractérisation physico-chimique de ces composés a été réalisée en utilisant plusieurs techniques telles que la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique et l'étude des propriétés magnétiques des complexes obtenus.

La synthèse et l'étude des propriétés structurale et magnétique d'une nouvelle série de complexes mono-, di- trinuéaire provenant de l'association du ligand acide thiophène 2-acétique à des co-ligands neutre imidazole et le benzimidazole en présence de l'ion cuivre(II), constitue la deuxième partie. L'étude de leurs propriétés magnétiques concourt à une meilleure connaissance des facteurs responsables de la nature et de l'intensité de l'interaction magnétique. Deux autres complexes mono et polyatomique sont obtenus, ils sont considérés comme les premiers composés résultants de la combinaison du ligand acide thiophène 2-acétique au cation manganèse (II). Dans la dernière partie, nous décrivons la préparation et la caractérisation structurale de deux nouveaux composés à base de ligands benzothiazole et aminothiophenol,

**Mots clefs :** Ligands soufrés, Co-ligand, Composés de coordination, Etude structurale, Diffraction des rayons X, Interactions magnétiques.