



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :

Série :

Mémoire de Magistère

Présentée par

Mme : Chahra BOUCHAMENI ép MENHANE

Pour obtenir le grade de

Magistère en Chimie

Option : Cristallochimie

Intitulé

« Synthèse et Caractérisation Structurales de Nouveaux
Complexes de Coordination à base de Métaux de Transition »

Soutenu le : 08 / 04 / 2010 Devant le jury composé de :

| | |
|--|--------------|
| Mr. ROUAG Djamil.Azzedine | Président |
| Professeur. Université Mentouri-Constantine | |
| Mr. BEGHIDJA Adel | Rapporteur |
| Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine | |
| Mr. MOUSSER Abdelhamid | Examineur |
| Professeur. Université Mentouri-Constantine | |
| Melle. SETIFI Fatima | Examinatrice |
| Maître de Conférences A. Université Ferhat Abbas Sétif | |
| Mme. BEGHIDJA-RIHANE Chahrazed | Examinatrice |
| Maître de Conférences A, Université Mentouri-Constantine | |

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie,

Mon frère et mes sœurs : Younes, Rima, Djihad, Djouhayna,

Toute ma famille, et ma belle famille,

A tous mes amis

Tous ceux qui me sont chers,

Qui m'ont toujours soutenu,

Et enfin, mille mots ne seraient suffisants pour exprimer à

Abdelouhab ma gratitude pour son soutien, son aide, sa joie de

vivre et son amour ...

... mes MÉRCI énormément !!!

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire, du Contrôle de l'Environnement et des Mesures Physico-Chimiques (**LACMOM**) de la Faculté des Sciences Exactes à l'Université Mentouri Constantine.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury, Professeur ROUAG Djamil.Azzedine, Professeur MOUSSER Abdelhamid, Docteur. SETIFI Fatima, Docteur BEGHIDJA-RIHANE Chahrazed de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier infiniment Mr. BEGHIDJA Adel pour sa présence, sa patience, sa disponibilité, sa méticulosité, et pour m'avoir accompagné avec une grande attention tout au long de ce travail, merci pour les nombreuses discussions scientifiques.

J'exprime toute ma gratitude à : Mme. BEGHIDJA-RIHANE Chahrazed de m'avoir tant aidée pour la compréhension de mes structures et d'avoir répondu à toutes mes questions, merci de m'avoir poussée à toujours donner le meilleur de moi-même.

Ce travail c'est aussi encadrer mes chers amis : Sara, Asma, Insaf, Nessrine, Zahra, Hanane, Meriem, Meriem Hamlaoui et son mari Maamer, Souheila, Hasna, Fatiha, Nabila et tous les membres du Laboratoire LACMOM.

Merci à toutes ces personnes, et je remercie vivement mes parents et bien sur Mon Ange ABDOU qui à été présent dans tous les moments difficiles.

Merci à tous

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
| Références | 4 |

Chapitre I : Généralités

| | |
|--|----|
| I. Introduction : | 6 |
| II. Le magnétisme moléculaire..... | 6 |
| III. Du dimère aux molécules géantes..... | 7 |
| III. 1. Propriétés magnétique | 9 |
| III. 1. 1. Un état fondamental de spin élevé | 9 |
| III. 1. 2. Une anisotropie magnétique très forte | 9 |
| III. 1. 3. Un comportement super paramagnétique..... | 10 |
| IV. Les méthodes de synthèse..... | 14 |
| V. Complexes à base de manganèse..... | 16 |
| VI. Complexes à base de fer : | 21 |
| Reference: | 29 |

Chapitre II : Synthèse et étude structurale

de deux complexes de formule générale :



| | |
|--|----|
| I. Introduction..... | 33 |
| II. Synthèses et caractérisation par Infrarouge..... | 33 |
| II. 1. Synthèse du ligand 2-salicyloylhydrazono-1,3-dithiolane (acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque) [H ₂ L] | 33 |
| II. 2. Synthèse des complexes | 35 |
| III. Étude structurale des complexes $M(HL)_2(MeOH)_2 \cdot 2(MeOH)$ (M(II) = Co, Ni)..... | 37 |
| IV. Étude comparative entre les deux monomères : | 45 |
| V. Conclusion:..... | 46 |
| Références | 47 |

Chapitre III : Synthèse et étude structurale de deux complexes à base de Mn(II) et Mn(III)

| | |
|---|-----------|
| I. Introduction : | 49 |
| II. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2]_n$ | 50 |
| II. 1. Synthèse..... | 50 |
| II. 2. Étude structurale | 52 |
| II. 2. Quelques rappels..... | 59 |
| III. Synthèse et étude structurale du complexe $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})$ | 63 |
| III. 1. Synthèse | 63 |
| III. 2. Étude structurale du complexe $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})$ | 65 |
| VII. Conclusion : | 70 |
| Références | 72 |
| Conclusion générale & perspectives | 73 |
| Annexe | 76 |

Introduction générale

Dans notre vie de tous les jours nous utilisons très souvent des aimants sans nous en rendre compte : nous les retrouvons comme éléments constitutifs des moteurs électriques, des transformateurs, des mémoires d'ordinateurs, etc.

Lorsque nous passons à des aimants magnétiques de dimensions nanométriques, les comportements sont profondément modifiés car la taille des aimants se rapproche de celles des atomes qui sont gouvernés par les lois de la physique quantique.

Depuis la découverte des propriétés structurales^[1] particulières induisant des propriétés magnétiques intéressantes^[2] d'un composé se comportant comme une particule magnétique monodomaine.^[3] L'intérêt du chimiste moléculaire à synthétiser de nouvelles molécules contenant des centres paramagnétiques n'a pas cessé de croître.^[4] Nous avons choisi de nous orienter vers de nouveaux objets moléculaires magnétiques à base de métaux de transitions avec l'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque (**H₂L**) déjà utilisé dans la synthèse de complexes à base de manganèse et de fer présentant des propriétés magnétiques très intéressantes^[5,6].

La synthèse de ce ligand avec des sels des métaux de transitions tels que l'acétate de Ni (II) tétrahydraté, l'acétate de Co(II) tétrahydraté, l'acétate de Mn(II), et le Mn(III) en présence de l'azoture de sodium (NaN₃) dans le méthanol, a abouti à des complexes mononucléaires avec le Ni(II) et le Co(II) isostructuraux et deux complexes avec le manganèse, un monomère à base de Mn(III) et un polymère de coordination à base de Mn(II).

Le travail réalisé au laboratoire de chimie moléculaire, du contrôle de l'environnement et des mesures physico-chimiques (LACMOM), et présenté dans ce mémoire de la façon suivante :

➤ **Chapitre I :** Ce chapitre résume la partie recherche bibliographique qui donne les caractéristiques et l'usage des molécules aimant avec leurs propriétés magnétiques, ensuite un résumé des travaux réalisés précédemment avec l'acide-2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque à base de Manganèse et de fer.

➤ **Chapitre II :** Présentation du ligand organique l'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque (**H₂L**) avec la synthèse et étude structurale des deux complexes mononucléaires isostructuraux de type **[M(HL)₂(MeOH)₂].2(MeOH)** ou le **M** : Co(II), Ni(II).

Les deux complexes ont été obtenus sous leur forme monocristalline. Différentes techniques d'analyses comme l'analyse élémentaire, la spectroscopie Infrarouge et la diffraction des R.X. sur monocristal, ont été utilisées pour identifier ces molécules.

L'étude structurale a montré que les deux composés sont iso structuraux et cristallisent dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace P 2₁/c. Cette étude a mis en évidence les différentes interactions intramoléculaires du type O-H...N et intermoléculaires du type, O-H...O et C-H...π assurant la connexion dans le cristal.

➤ **Chapitre III :** La synthèse et l'étude structurale de deux nouveaux complexes à base manganèse(II) pour le **[Mn^{II}(HL)₂]_n** et manganèse(III) pour le **Mn^{III}(HL)₂(acac)**.

Les deux complexes ont été obtenus sous leur forme monocristalline. Différentes techniques d'analyses comme l'analyse élémentaire, la spectroscopie Infrarouge et la diffraction des R.X. sur monocristal, ont été utilisées pour identifier ces molécules.

Le polymère de coordination **[Mn^{II}(HL)₂]_n** cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le groupe d'espace P_{bcn}. Cette étude a mis en évidence deux types d'interactions intramoléculaires : le premier type c'est des liaisons hydrogène O-H...N et le deuxième type c'est des interactions faibles C-H...π (centroïde du phénol). Une troisième interaction intermoléculaire est observée du type C-H...O.

Le complexe mononucléaire **Mn^{III}(HL)₂(acac)** cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le group d'espace P2₁/c. Quatre types d'interactions sont observés dans le cristal. Les trois premiers types sont des liaisons hydrogène forte du type O-H...N et faible du type C-H...O et C-H...N ; le quatrième type c'est des interactions faibles du type C-H...π stacking.

La conclusion générale reprend les principaux résultats obtenus au cours de ce travail et montre quelques perspectives prometteuses.

Références :

- [1] T.Lis, Acta Crystallogr. Sect. B, 36, 2042. (1980).
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novaca, Nature, 365, 141. (1993).
- [3] W. Wernsdorfer, Adv. Chem. Phys, 118, 99. (2001).
- [4] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. (2005).
- [5] C. Beghidja, et al, J. Amer. Chem. Soc, 128, 3140. (2006).
- [6] N.Boulimani, S.Dagorne, R.Welter, Inorg, Chem, 47, 7623. (2008).

Chapitre I : Généralités

I. Introduction :

Ce chapitre est tout d'abord consacré aux molécules aimant et leurs propriétés magnétiques qui rendent leur utilisation incontournable pour le stockage de l'information. Nous présenterons par la suite un résumé des travaux réalisés précédemment avec le ligand (acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque) **H₂L** et leurs complexes de métaux de transition ainsi que l'étude de leurs propriétés physiques et donner quelques exemples d'applications.

II. Le magnétisme moléculaire

Le terme "magnétisme moléculaire" recouvre non seulement une large gamme de composés chimiques mais aussi une grande variété de phénomènes physiques qui se traduisent à la fois par des études de physique fondamentale ^[1,2] et par de nombreuses tentatives d'applications technologiques ^[3]. C'est la combinaison entre théoriciens, physiciens expérimentateurs et chimistes motivés par le développement de nouveaux matériaux qui donne à ce domaine de recherche sa richesse et sa variété.

La définition que donne Olivier Kahn dans son introduction du Magnétisme Moléculaire est particulièrement simple et éclairante.^[1] : *Le magnétisme moléculaire se rapporte aux propriétés magnétiques de molécules isolées et d'assemblées identiques de molécules. Ces molécules contiennent un ou plusieurs centres magnétiques.* Les aimants moléculaires sont donc, en général, des matériaux cristallins composés d'ions magnétiques pouvant former un système 3D, 2D, 1D ou 0D (molécule isolée)^[4]. Dans ce dernier cas, les interactions magnétiques entre les molécules sont supposées très faibles. Dans le cas d'interactions intermoléculaires non négligeables, on peut retrouver une physique à 1D, 2D ou 3D, soit la possibilité d'avoir des états magnétiques étendus ou collectifs présentant un ordre à longue distance.^[1,5-7]

Le contrôle, par la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse chimique, des propriétés magnéto-chimiques a permis de mettre à l'épreuve ces nouveaux concepts liés à l'abaissement de la dimensionnalité de réseau. Deux choses ont clairement propulsé les

recherches sur les systèmes de basse dimensionnalité : Tout d'abord le besoin de simplifier en limitant la connectivité des interactions d'échanges, en recherchant des systèmes modèles "simples" rendant possible un développement plus poussé des techniques de calculs; mais aussi la découverte de phénomènes nouveaux justement liés à cet abaissement de la dimensionnalité magnétique. Le passage de 3D vers 2D et 1D répondait donc à la fois au souci de mieux maîtriser l'aspect théorique mais aussi à celui de comprendre des phénomènes inexistant à 3D.

Enfin, dans la limite 0D (molécule isolée), la création au cours des 20 dernières années de très nombreuses formes de molécules en forme complexes ^[8-12], caractérisées par un coeur organométallique, a permis non seulement de tester les concepts physiques les plus fondamentaux de physique statistique et quantique, mais aussi de laisser entrevoir la production en masse d'objets nanométriques parfaitement contrôlés, tant du point de vue des propriétés que de la structure et leur fonctionnalisation.^[13]

La physique des complexes magnétiques moléculaires doit donc beaucoup aux récents progrès des chimistes pour créer des molécules organo-métalliques dont les principaux paramètres sont contrôlés par les méthodes de synthèse. Le contrôle de la nucléarité (les nombre d'ions magnétiques présents dans la molécule), le contrôle des liaisons chimiques assurant les couplages d'échanges, le contrôle de la cristallinité et des interactions intermoléculaires assurant que la réponse mesurée lors d'une expérience est bien celle d'une seule molécule ; tous ces éléments ont été déterminants pour mieux comprendre à la fois les propriétés uniques de ces molécules mais aussi de permettre la construction de concepts en donnant un statut de "système modèle" aux complexes.

III. Du dimère aux molécules géantes

La physique des complexes magnétiques est véritablement née au début des années 1990 lorsque Dante Gatteschi et son équipe ont publié les premiers résultats concernant la barrière d'énergie magnéto-cristalline $\Delta \cong |D| S^2$ de Mn₁₂-acétate, un composé ayant un spin $S = 10$ dans son état fondamental et une forte anisotropie uni axiale $D < 0$.^[14]

Ce composé de formule $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}]$ ^[15] a été décrit pour la première fois en 1980 par T. Lis. La conception de cette molécule a permis en 1996 de découvrir pour la première fois un nouveau phénomène à savoir l'effet tunnel magnétique.^[16] Ce qui a ouvert la voie permettant l'exploitation d'un nouveau domaine du magnétisme moléculaire.

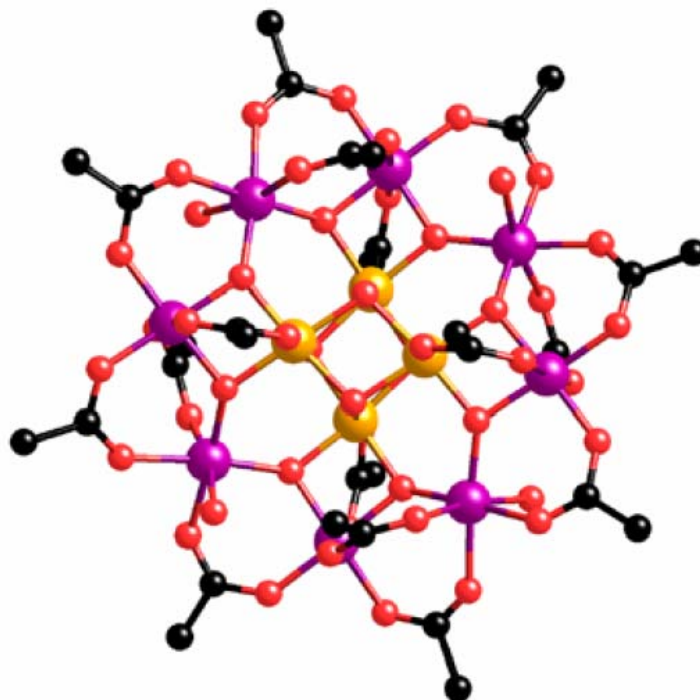


Fig. 1. Structure du composé $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]$

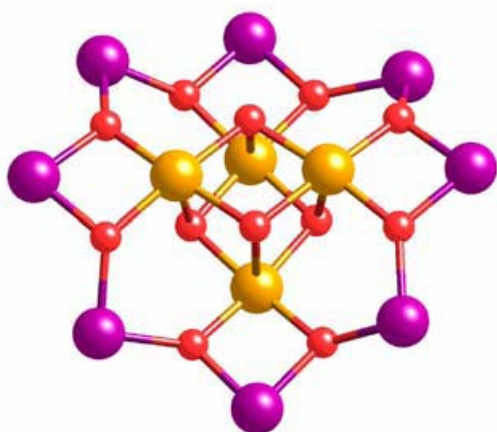


Fig. 2. Vue simplifiée du cœur Mn_{12}

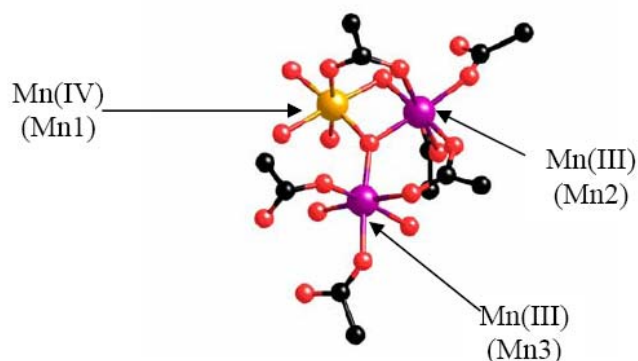


Fig. 3. Environnement de trois ions manganèse dans Mn_{12} -ac

L'analyse de cette structure cristalline montre que la molécule contient un cube central dont les sommets sont occupés par quatre ions manganèse (IV) et quatre atomes d'oxygène, formant ainsi une structure cubane $[Mn_4O_4]$. Ce cube est entouré par huit ions manganèse(III) formant un anneau (Figure. 2,3). Ces huit ions manganèse périphériques sont liés entre eux par huit ligands acétate et ces ions périphériques sont liés à la structure cubane par huit ligands μ_3 -oxo et par quatre ligands acétate.

III. 1. Propriétés magnétique

III. 1. 1. Un état fondamental de spin élevé

En 1991, D. Gatteschi et coll. ont réalisé des mesures d'aimantation en fonction de la température, d'aimantation en fonction du champ jusqu'à très haut champ (200 kG), de susceptibilité magnétique sous un faible champ magnétique oscillant et sous champ magnétique statique nul et de R. P. E à haut champ et à haute fréquence. Ces mesures ont conduit à la détermination du spin de l'état fondamentale : $S = 10$.^[16] Cet état fondamental peut être vu comme résultant de l'alignement de tous les moments magnétiques de spin des huit ions.

Mn(III) périphériques ($S = 2$) de manière antiparallèle aux moments magnétiques de spin des quatre Mn(IV) centraux ($S = 3/2$).

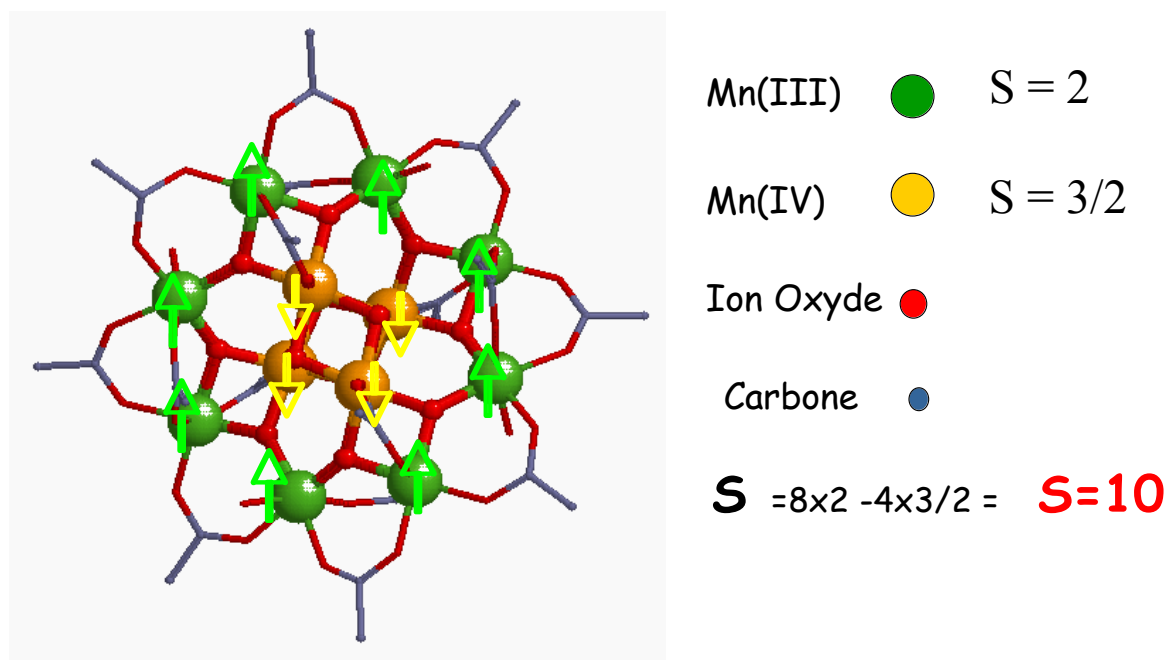


Fig. 4. L'alignement des moments magnétiques de spin des huit ions.

III. 1. 2. Une anisotropie magnétique très forte

La molécule Mn_{12} -ac possède un axe de facile aimantation : des mesures sur monocristal orienté ont montré que lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe c du cristal, un champ inférieur à 20 kG suffit pour que l'aimantation atteigne sa valeur à saturation. Par contre, même à 2 K, un champ de 100 KG est nécessaire pour aligner le

moment magnétique des molécules perpendiculairement à l'axe c (Figure. 4).^[17] Il s'agit donc d'anisotropie axiale ou type Ising.

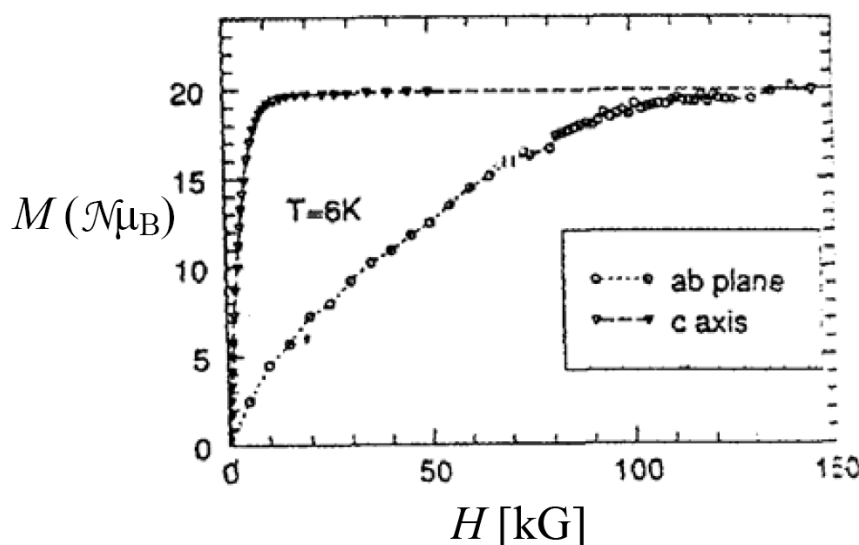


Fig. 5. Aimantation en fonction du champ magnétique à $T = 6$ K mesurée sur monocristal orienté, avec le champ parallèle à l'axe c (triangles) et perpendiculaire à l'axe c (cercles).

Cette anisotropie axiale importante est due notamment au fait que tous les axes d'anisotropie locale des ions Mn(III) sont parallèles, et parallèles à l'axe cristallographique de la molécule dans le cristal.

III. 1. 3. Un comportement super paramagnétique

Dès les premières études magnétiques sur le Mn12, le comportement dynamique de l'aimantation dans un champ magnétique oscillant a soulevé de nombreuses questions.^[16] Les mesures d'aimantation en champ magnétique oscillant effectuées sous champ magnétique statique nul ont montré la présence d'une susceptibilité 'imaginaire' χ'' présentant un maximum à une température qui augmente avec la fréquence du champ oscillant appliqué (5,7 K à 100 Hz et 6,8 K à 500 Hz). Un tel comportement n'était connu que pour des particules dites super paramagnétiques, et pas encore pour des molécules isolées magnétiquement les unes des autres.

L'apparition d'une susceptibilité χ'' traduit une relaxation lente de l'aimantation en dessous d'une certaine température, dite température de blocage, où le moment magnétique de

la molécule ne parvient plus à suivre les variations du champ magnétique appliqué : il y a donc blocage de l'aimantation.

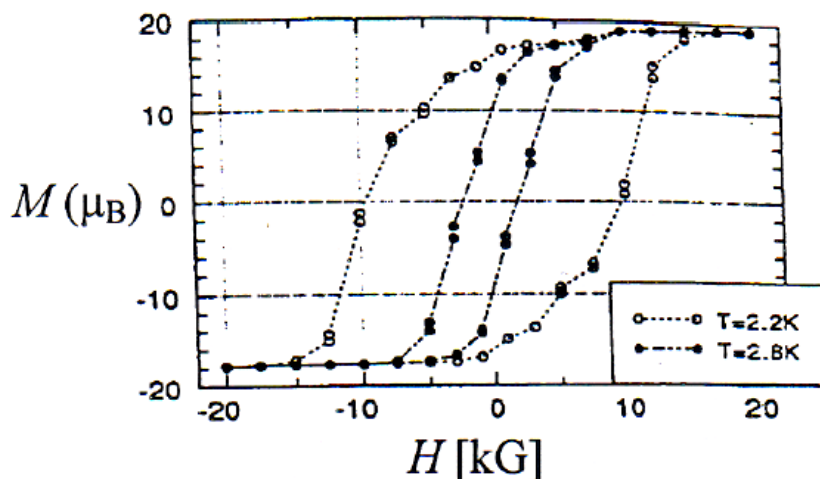


Fig. 6. Courbes d'hystérésis mesurées sur un monocristal orienté avec l'axe *c* parallèle au champ extérieur

En dessous de cette température, il est ainsi possible d'aligner les moments magnétiques des molécules dans la direction du champ extérieur, puis couper le champ magnétique en conservant l'aimantation du système (aimantation rémanente). La molécule Mn12 présente donc un phénomène de bi stabilité magnétique, ainsi que le montrent les courbes d'hystérésis (Figure. 6).^[17] Cette bi stabilité n'est pas due, comme pour les aimants classiques, au déplacement des parois de Bloch des domaines magnétiques, mais a bien pour origine un phénomène purement moléculaire, un phénomène de relaxation. De ce point de vue, ce système magnétique Mn12 représente un modèle pour la compréhension du super paramagnétisme, avec en plus aucune distribution de taille de particules, puisque toutes les molécules possèdent bien évidemment le même volume (aux écarts-types près).

La molécule Mn12 est donc bien une molécule-aimant. À température suffisamment basse, elle conserve l'aimantation acquise (à 2 K, deux mois après avoir atteint son aimantation saturante, un échantillon conserve encore environ 40% de l'aimantation initiale. À 1,5 K, le même résultat est atteint au bout de 40 ans environ).

La mise en évidence des phénomènes nouveaux ou inattendus, connus jusqu'alors dans des domaines qui étaient traditionnellement ceux de la physique de l'état solide, a motivé beaucoup de chercheurs à synthétiser des complexes polynucléaires comprenant plusieurs

centres paramagnétiques pontés par des ligands organiques, qui permettent l'interaction entre ces différents centres.

La nucléarité du système est un élément clé de la problématique. Construire une molécule la plus grande possible, c'est se donner la possibilité d'avoir un spin total fondamental S très grand. Evidemment, ce n'est pas souvent le cas car les interactions antiferromagnétiques peuvent contribuer à abaisser le spin S . D'autre part, l'anisotropie magnéto-cristalline totale de la molécule dépend non seulement de la symétrie moléculaire mais aussi des axes locaux d'anisotropie. En d'autres termes, construire une molécule "géante" n'est pas du tout la garantie de construire un système ayant une barrière d'énergie élevée.

Récemment une nouvelle vague de molécules magnétiques est apparue avec pour objectif principal le contrôle de la nucléarité la plus élevée possible tout en gardant une anisotropie uniaxiale importante. C'est le cas notamment du composé Mn₃₀ (valence mixte $3 \text{ Mn}^{2+} + 26 \text{ Mn}^{3+} + 1 \text{ Mn}^{4+}$) qui a un spin de l'état fondamental $S = 5$, une forte anisotropie uniaxiale ($D = -0,72\text{K}$) et qui donne lieu à une barrière d'énergie de l'ordre de 15K ^[18]. Dans le même ordre d'idée on trouve le composé Mn₂₅ (valence mixte $6 \text{ Mn}^{2+} + 18 \text{ Mn}^{3+} + 1 \text{ Mn}^{4+}$) qui a un spin de l'état fondamental $S = 51/2$ très élevé mais une barrière d'énergie de seulement 20K .^[19]

En 2006, le record de l'état fondamental le plus élevé a été atteint par A.M. Ako et A. Powell ^[20] : Le composé Mn₁₉ comprenant 7 Mn^{2+} et 12 Mn^{3+} possède un état fondamental $S = 83/2$ (Figure. 8) mais une anisotropie bien trop faible.

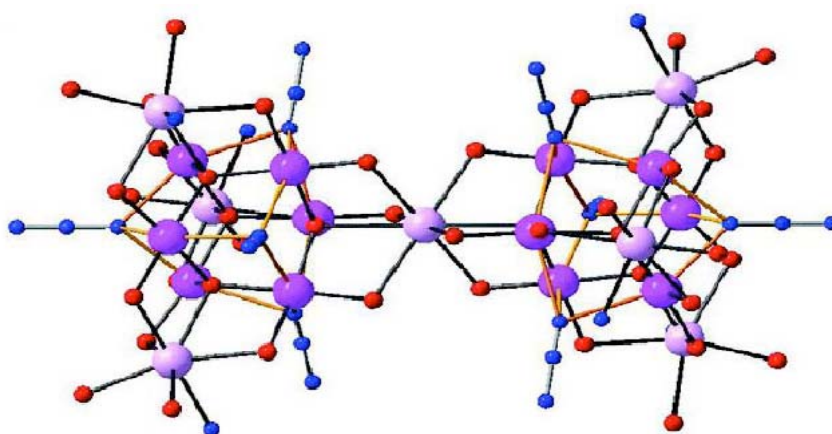


Fig. 8. Structure moléculaire de Mn₁₉ comprenant 7 Mn^{2+} (rose clair) et 12 Mn^{3+} (Rose foncé) ^[20]

Récemment le record de barrière d'énergie a été atteint par C.J. Milios et al ^[21, 22] sur un composé de type Mn₆ comprenant 6 Mn³⁺ (Figure. 9). Le spin de l'état fondamental est S = 12 et il y a une forte anisotropie uniaxiale (D = -0,62K), ce qui donne lieu à une barrière d'énergie de l'ordre de 86K, surpassant ainsi Mn₁₂-acétate. C'est grâce à une distorsion structurale, imposée par un ligand choisi à cet effet, que ce résultat a pu être obtenu.

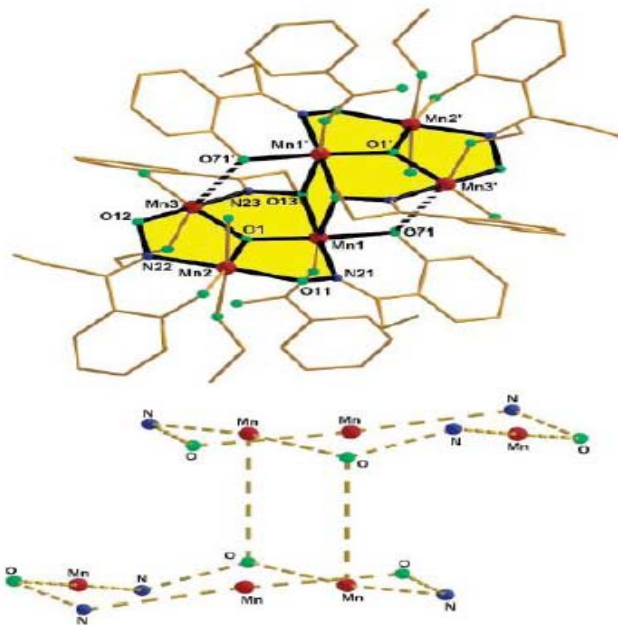


Fig. 9. Structure moléculaire de $[Mn(III)_6 O_2(Et - sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4(H_2O)_2]_2$ avec, notamment, la distorsion de l'axe Mn - N - O - Mn à l'origine de la barrière d'énergie élevée. ^[21, 22]

L'une des plus grandes molécules magnétiques a été obtenue dans le groupe de G. Christou par Tassiopoulos et al ^[23, 13]. Il s'agit d'un tore quasi-parfait de 84 Mn³⁺ (état fondamental S = 7), de composition $[Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6]$, et composé d'une alternance d'unités $[Mn_3O_4]$ et $[Mn_4]$ (Figure. 10). Le diamètre est de l'ordre de 4.3 nm et d'épaisseur 1.2 nm.

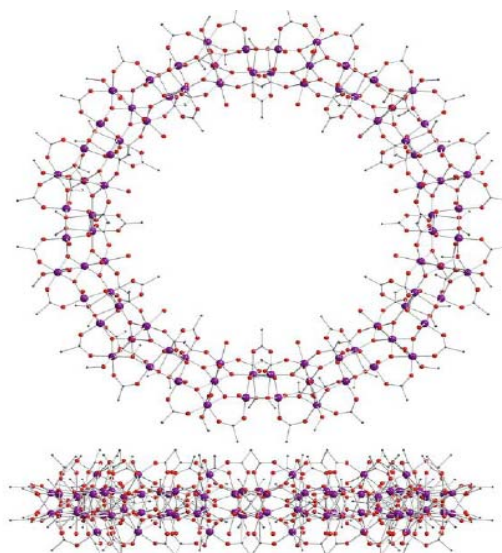


Fig. 10. Structure du composé Mn₈₄. Vue de dessus et de côté. ^[23, 13].

IV. Les méthodes de synthèse

L'ingéniosité et la persévérance des chimistes est une des raisons majeures pour laquelle les aimants moléculaires ont connu un tel essor au cours de ces 10 - 15 dernières années.

C'est dans les laboratoires que se matérialisa la possibilité de varier, quasiment à l'infini, l'agencement et les liaisons entre les métaux dans les complexes moléculaires magnétiques ^[13, 24-27]. Les méthodes de synthèse des complexes à base de métaux de transitions sont en général basées sur un subtil mélange entre stratégie rationnelle et ce que certains - anglophones - appellent "serendipity" (fortuité) ce qu'on pourrait traduire en "laissons agir et voyons voir ce que cela donne...". Cette approche a donné lieu à de nombreuses nouvelles structures. Une de ces stratégies de synthèse consiste à fournir des degrés de liberté de coordination mais aussi des éléments limitateurs qui vont "borner" les possibilités de réaction dans des limites raisonnables et souhaitées. Le choix du ligand (et ses liaisons possibles avec les métaux), du sel métallique, du pH, de la température ^[28] et du solvant, des conditions d'oxydo-réduction ; tout cela va contribuer au résultat final ^[29-36]. L'effort de synthèse s'oriente vers l'utilisation de structures modestes (de faible nucléarité) qui sont ensuite assemblées ("self-assembly") dans le processus de réaction chimique a fin de former des structures de complexes plus importants ou des structures à dimensionnalité réduite. Cette stratégie de construction par "briques élémentaires" est une des plus prometteuses, de part la variété des matériaux de départ et de part les nombreuses possibilités de coordination.

La recherche, intense et aux succès inégaux, de la barrière d'énergie Δ la plus grande possible semble faire émerger un concept de "conservation" par lequel l'optimisation d'un des ingrédients permettant d'augmenter Δ se traduit par la dégradation des autres ingrédients. Par exemple, le composé $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ a une anisotropie uniaxiale de l'ordre de $D = -6,48 \text{ K}$ soit plus de dix fois celle de Mn^{12} -acétate mais, évidemment, un spin S beaucoup moins élevé. Les nouvelles molécules de type Mn_6 réalisées par Milios et *al* [20, 21] montrent qu'une molécule peut passer d'un état $S = 4$ avec $D = -2,0 \text{ K}$ (soit une barrière $\Delta \approx 31 \text{ K}$) à un état $S = 12$ mais avec $D = -0,62 \text{ K}$ soit $\Delta \approx 89 \text{ K}$ par simple inclinaison de l'axe d'un des octaèdres MnO_6 de la structure. La combinaison optimum aurait permis d'envisager une barrière d'énergie de l'ordre 290 K , mais la réalité expérimentale est différente

Ces explorations nouvelles se sont naturellement traduites par la volonté d'insérer d'autres types d'ions magnétiques, notamment la série de $4f$ qui présente un potentiel important pour obtenir des matériaux fortement anisotropes. Le développement de nouveaux aimants moléculaires mixtes $3d=4f$, à base de métaux $3d$ et lanthanides $4f$, de la forme M_2L_2 où $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$, $\text{L} = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Yb}$ a été reporté par Murusegu et *al*. [37]

Dans le domaine de la magnétochimie, nous avons commencé avec l'objectif de mettre au point de nouveaux systèmes magnétiques aptes à se déposer sur des surfaces adéquates. Pour cela, on s'est fixé comme but de synthétiser des complexes polynucléaires constitués de plusieurs centres paramagnétiques pontés entre eux par des ligands organiques, et plus aptes à se déposer sur des surfaces d'or. La famille de ligands choisit résulte de la combinaison d'une fonction salicylhydrazide permettant la connexion entre les métaux [38, 39] et une fonction disulfure, permettant ainsi leur dépôt éventuel sur des surfaces d'or. [40-45]

La combinaison de ces deux fonctions conduit aux dérivés de Dithiocarbazates $\text{NH}_2\text{NHCS}_2^-$ (DTC) qui présentent des propriétés biologiques très intéressantes comme l'activité antibactérienne et antifongique. [46-51]

Ces dernières années, les Dithiocarbazates ont été utilisés comme une alternative très prometteuse dans le domaine de l'auto assemblage de monocouches (self-assembled monolayers « SAMs ») sur des surfaces d'Or. Plusieurs travaux ont démontrés que les monocouches DTC présentent des propriétés physiques, chimiques, optiques et électroniques importantes conduisant ainsi des molécules électroniques. [52-55]

La structure bidentate de la partie (N-C-S₂) avec une conjugaison- π favorise le couplage électronique avec la surface métallique assurant ainsi le transfert de charge à travers la molécule.^[56, 57]

L'interaction de cette famille de ligands avec les ions métalliques conduit à une chimie de coordination très riche et les complexes formés subissent fréquemment à une réaction d'oxydoréduction à un électron facile et réversible ce qui permet leurs applications dans le domaine des cellules solaires photo-electrochimiques.^[58, 59] Ces composés présentent aussi des propriétés de conductivités électrique et sont utilisés donc comme des conducteurs moléculaires.^[60, 61] Quelques complexes à base de dérivés dithiocarbazates^[62, 63] comme les S-alkyldithiocarbazates^[64], et leurs bases de Schiff^[65-69] ont fait l'objet de quelques études biologiques qui ont montré leurs activités anticancérogène, antibactérienne et anti-fongique.

Dans cette partie, nous allons aborder les travaux réalisés précédemment avec le ligand organique **H₂L (acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque)**, utilisé par la suite dans les travaux réalisés au cours de ce mémoire. Ce ligand a été synthétisé la première fois dans le cadre d'une étude de leurs activités biologiques.^[70] Vu les propriétés intéressantes que présente la structure de ce ligand, il a été choisi pour la préparation de nouveaux complexes de coordination à base de métaux de transition qui seront étudiés par la suite dans le cadre de la magnétochimie.

Ces travaux sont répartis, selon le métal de transition utilisé, en deux parties :

La première partie résume les complexes à base de manganèse obtenus avec ce ligand avec l'étude de leurs propriétés magnétiques, réalisée au cours de thèse de doctorat de Mme. C. BEGHIDJA-RIHANE.^[71]

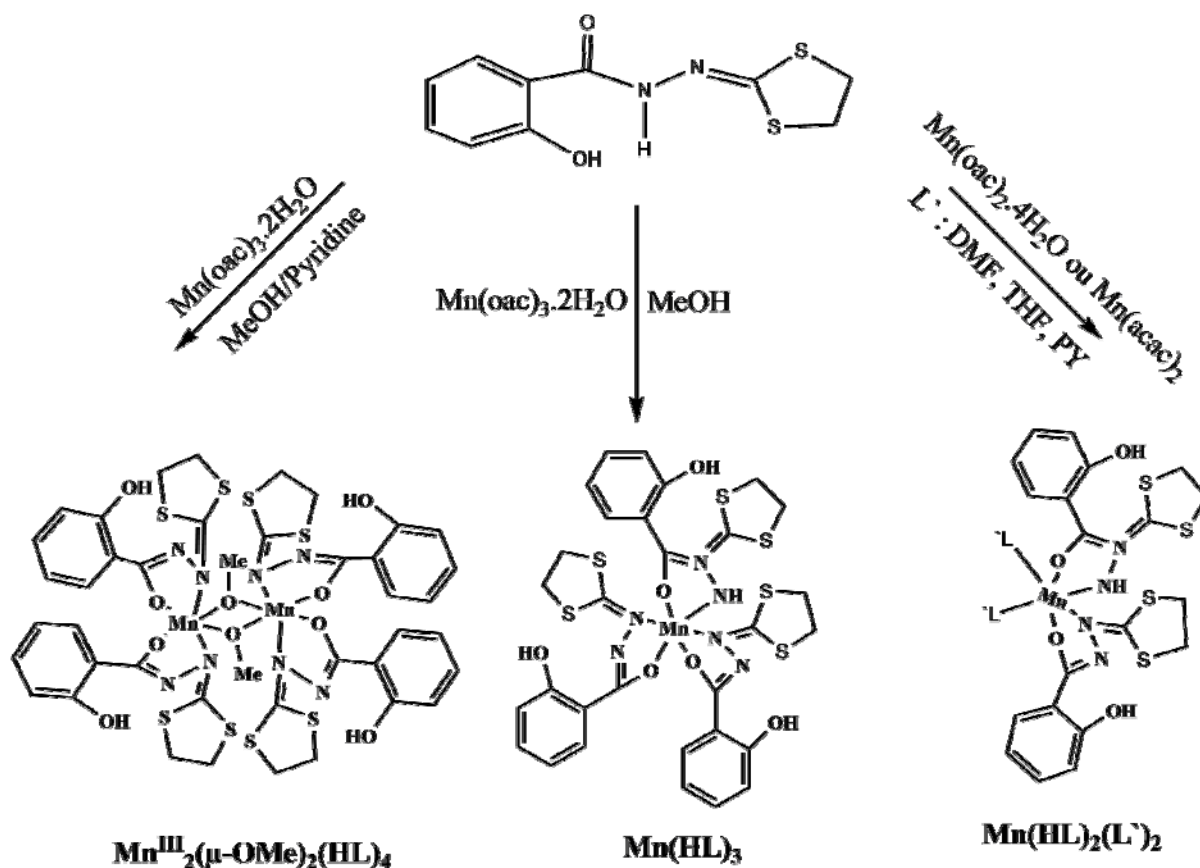
La deuxième partie résume les complexes à base de fer avec l'étude de leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, réalisée par Mr. N. BOUSLIMANI au cours de son travail de thèse.^[72]

V. complexes à base de manganèse

L'un des intérêts principaux du manganèse pour le chimiste est qu'il possède de nombreux degrés d'oxydation stables (II, III, IV et VII). Il était donc utile de profiter de ces

nombreux degrés d'oxydation ainsi que de l'utilisation des ligands organiques pour préparer des molécules magnétiques.

Quelques synthèses qui ont été effectuées avec ce ligand, en utilisant différents solvants organiques et avec différents sels de manganèse, ont abouties à des complexes mononucléaires et binucléaire de manganèse (II) et (III).^[73,74]



Sch. 1: Synthèses des complexes à base de manganèse à partir du ligand (H_2L).

Les premiers essais de synthèses ont conduit à une série de complexes mononucléaires a été effectuée par réaction entre le ligand H_2L et le sel de manganèse tels l'acétate de Mn (II) tetrahydrate, l'acétylacétonate de Mn (II), dans différents solvants organiques aboutissant à quatre structures différentes montrées ci-dessous.^[73]

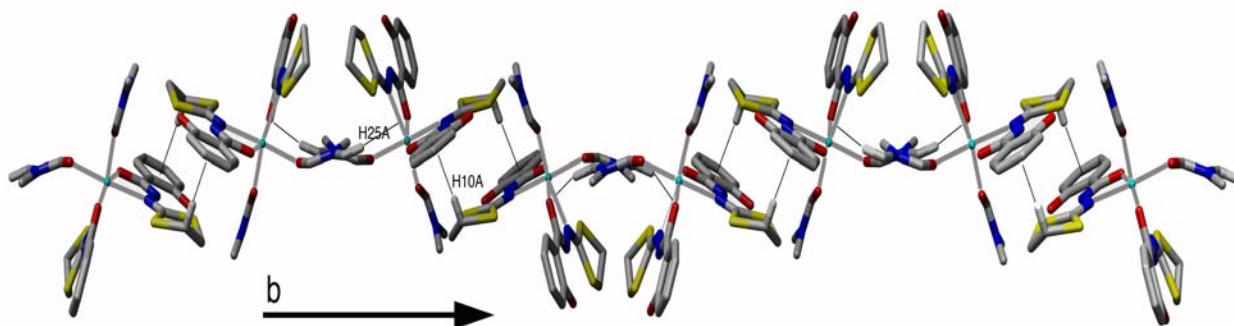


Fig. 11. Une vue supramoléculaire du complexe $Mn(HL)_2(DMF)_2$ (le long de l'axe b) montrant les faibles liaisons hydrogène ($C25-H25A...O3$ et $C10$ - centre du $(C2-C7)$) entre molécules adjacentes.

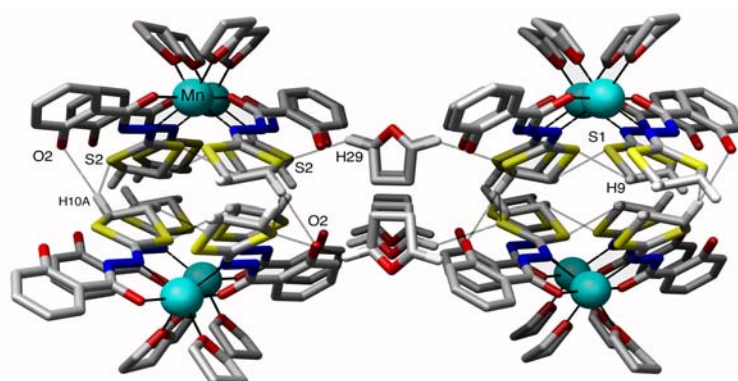


Fig.12. Une vue 3D de pseudo chaînes dimériques de $[Mn(HL)_2(THF)_2].THF$ connectées via de faibles liaisons hydrogène du type $(C-H...S$ et $C-H...O)$ avec deux molécules de solvant.

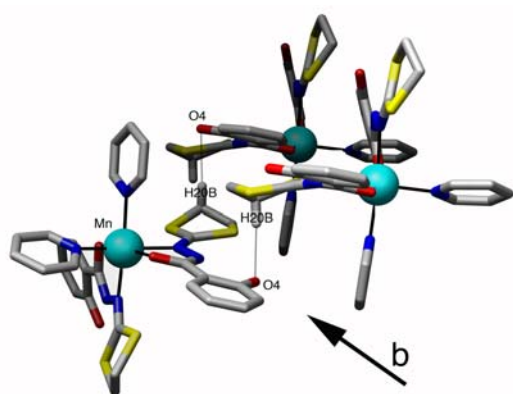


Fig. 13. une vue 3D montrant la connexion supramoléculaire dans la structure du complexe $[Mn(HL)_2(Py)_2].MeOH$ (cis) via des faibles liaisons hydrogène $(C-H...O)$.

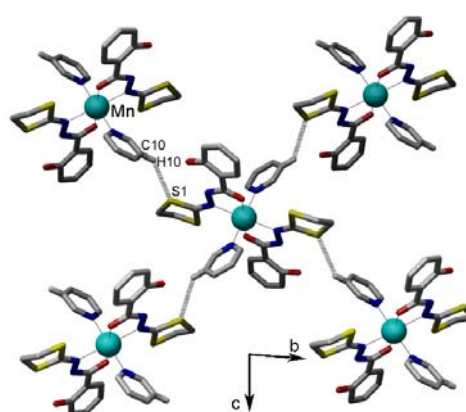


Fig. 14. une vue 3D du complexe $Mn(HL)_2(Py)_2(trans)$ montrant la connexion supramoléculaire via de faibles liaisons hydrogène du type $C-H...S$.

L'étude structurale des différents composés a mis en évidence les différentes interactions qui existent dans les différents cristaux. Des mesures magnétiques réalisées sur le composé $\text{Mn}(\text{HL})_2(\text{DMF})_2$ ont montré l'absence d'interactions magnétiques entre molécules au sein du cristal.

Après ces résultats, la synthèse a été dirigée vers la préparation de complexes à base de Mn(III) en utilisant l'acétate de manganèse (III) dihydrate cette fois avec le ligand H_2L dans le Méthanol. Deux complexes ont été obtenus le premier un complexe mononucléaire de formule $[\text{Mn}(\text{HL})_3] \cdot 2\text{CHCl}_3$ avec un rendement de 86%. La même réaction dans le mélange méthanol/pyridine (10/1) conduit à un deuxième complexe binucléaire de formule $\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$ avec un rendement de 78%.

Ces deux composés ont fait l'objet d'une étude structurale qui nous a permis de décrire la structure ainsi que les différentes interactions qui existent dans le cristal.

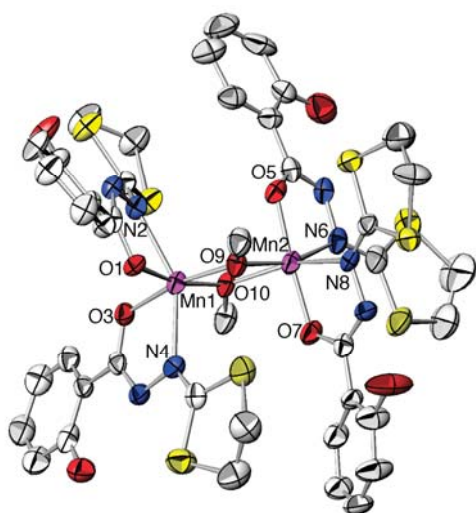


Fig. 15. ORTEP du complexe $\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus de clarté.

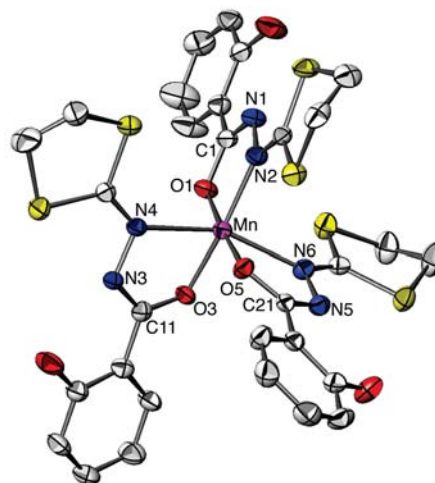


Fig. 16 ORTEP du complexe $[\text{Mn}(\text{HL})_3] \cdot 2\text{CHCl}_3$. Les atomes d'hydrogène et les deux molécules de solvant de cristallisation (CHCl_3 désordonnée) sont enlevés pour plus de clarté.

Une étude magnétique réalisée sur le complexe $\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$ a révélé la présence d'une très forte interaction magnétique, entre les deux ions Mn(III), de nature ferromagnétique avec la plus grande valeur de constante de couplage, citée dans la littérature, $J = +19,7 \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons confirmé l'existence du couplage ferromagnétique par des calculs DFT, qui ont abouti à une constante de couplage $J = +18,2 \text{ cm}^{-1}$, en très bon accord avec la valeur obtenue expérimentalement.^[74]

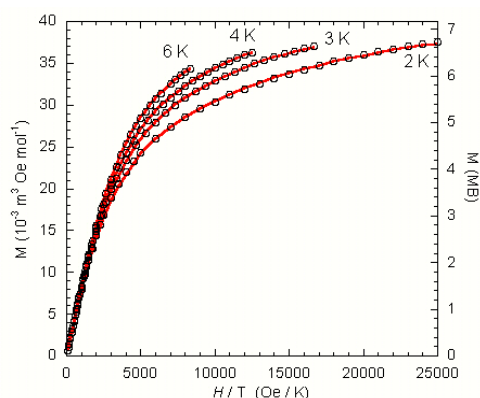


Fig. 17. Courbe de $M = f(H/T)$ du complexe $Mn_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$. Les cercles (μ) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (—) correspond à l'ajustement de la loi théorique.

Cette forte interaction ferromagnétique est justifiée par l'efficacité du chemin d'échange ferromagnétique mettant en jeu une interaction croisée entre une orbitale demi-pleine sur un ion Mn(III) et une orbitale vide sur l'autre.

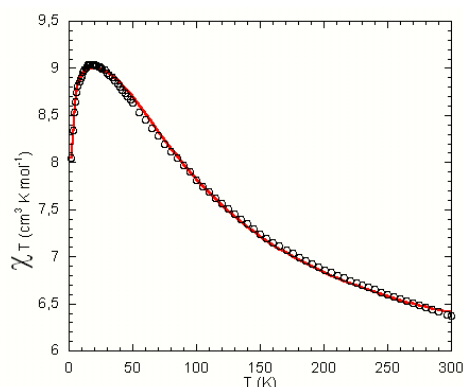


Fig. 18. Courbe de $\chi T = f(T)$ du complexe $Mn_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$. Les cercles (μ) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (—) correspond à l'ajustement de la loi théorique.

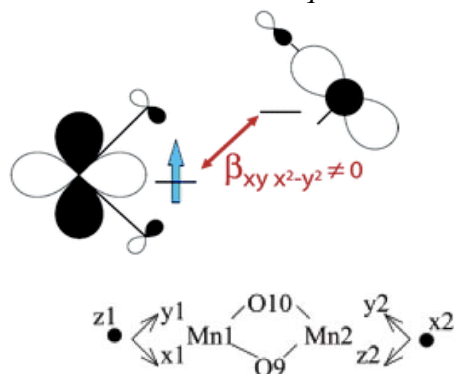


Fig. 19. Orbitales magnétiques du complexe $Mn_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$.

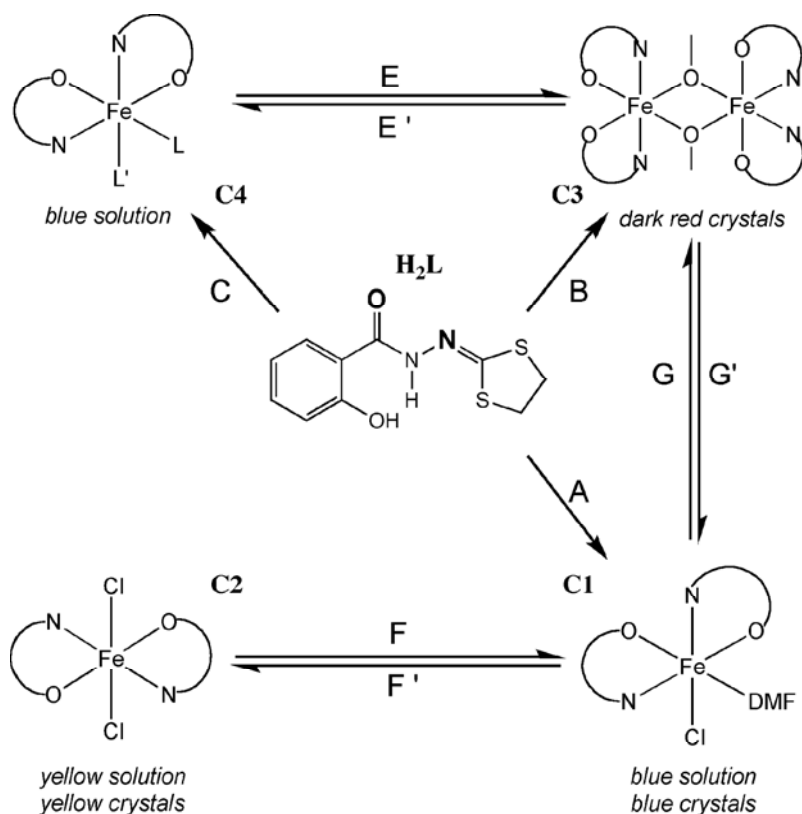
Cette situation exceptionnelle provient de l'arrangement asymétrique du ligand, dû à une interaction du type C-H... π intramoléculaire, entre l'hydrogène de l'hétérocycle et le centroïde du cycle aromatique.

Après les résultats très intéressants obtenus avec ce ligand, une suite de ces travaux a été réalisée avec un autre métal de transition tel que le fer dans le but d'étudier le changement du comportement magnétique. La chimie de coordination de ce ligand n'arrête pas de nous surprendre, après les propriétés magnétiques très intéressantes du dimère $Mn_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$, une nouvelle série de complexes, mono et binucléaires à base de Fe(II) et Fe(III) a été préparée avec ce ligand, présentent un phénomène de réduction spontanée ouvrant la voie vers une nouvelle chimie voir la photo-électrochimie.^[75] Une des applications envisagée pour ce type de molécules est le domaine des cellules solaires photoélectriques.

VI. Complexes à base de fer :

La réaction du ligand H_2L avec le chlorure de fer(III) dans la DMF conduit, par une lente diffusion de l'éther diéthylique à l'air, à un complexe mononucléaire à base de Fe(III) de formule $Fe(HL)_2(DMF)(Cl)$. La même réaction sous argon conduit à un deuxième complexe mononucléaire à base de Fe(II) de formule $Fe(H_2L)_2(Cl)_2$. La dissolution de ce dernier dans la DMF à l'air donne instantanément le premier complexe à base de Fe(III).

Le complexe binucléaire à base de Fe(III) peut être préparé suivant deux méthodes de synthèse selon le sel de départ utilisé : la réaction directe du ligand H_2L avec le chlorure de fer(III) dans le MeOH en présence d'acétate de sodium (chemin B) conduit à une poudre cristalline recristallisée par la suite dans THF/MeOH. La réaction de l'acétylacétonate de fer(III) avec le ligand H_2L dans la DMF ou THF (chemin C) donne un complexe mononucléaire (non isolé) mais identifié par spectroscopie RPE. Une lente diffusion du MeOH dans la solution de THF de ce composé conduit au même complexe binucléaire $Fe_2(HL)_4(\mu-OCH_3)_2$. Ce composé peut être obtenu par addition d'acétate de sodium à une solution de méthanol du complexe mononucléaire $Fe(HL)_2(DMF)(Cl)$ (chemin G).



Sch. 2: Synthèses des complexes à base de fer à partir du ligand (H_2L).

antiferromagnétique avec une valeur de constante de couplage $J = -27,4 \text{ cm}^{-1}$. Cette interaction est en accord avec le modèle orbitalaire décrit dans le cas du complexe $\text{Mn}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{HL})_4$ sauf que dans ce cas toutes les orbitales sont demi-pleines.

Une étude RPE a été réalisée sur ce composé. Le spectre RPE du composé à l'état solide à différentes températures montre que la forme et l'intensité du signal RPE dépend de la température (Figure 24). A 4 K ce spectre correspond à un ion Fe(III) à haut spin hexacoordiné.

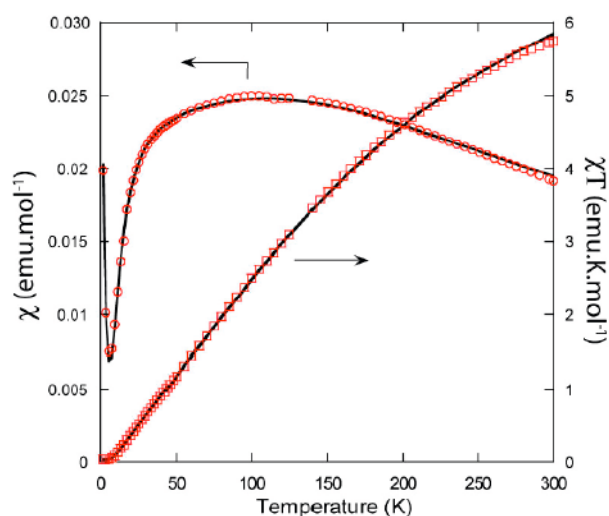


Fig. 23. Courbe de $\chi = f(T)$ et du produit χT du $\text{Fe}_2(\text{HL})_4(\mu\text{-OCH}_3)_2$. χ (cercle) et χT (carrée) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (—) correspond à l'ajustement de la loi théorique.

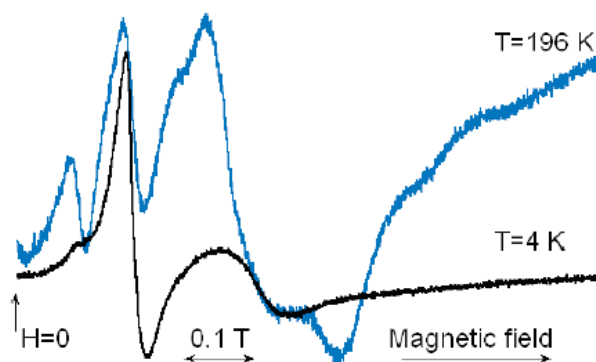


Fig. 24. Spectre RPE de la poudre du $\text{Fe}_2(\text{HL})_4(\mu\text{-OCH}_3)_2$ à 4 et 196 K.

Une étude électrochimique réalisée sur les deux composés mononucléaires $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{DMF})(\text{Cl})$ et $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2$ confirme que le changement de couleur correspond bien à la réduction en solution du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{DMF})(\text{Cl})$ en $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{Cl})_2$.

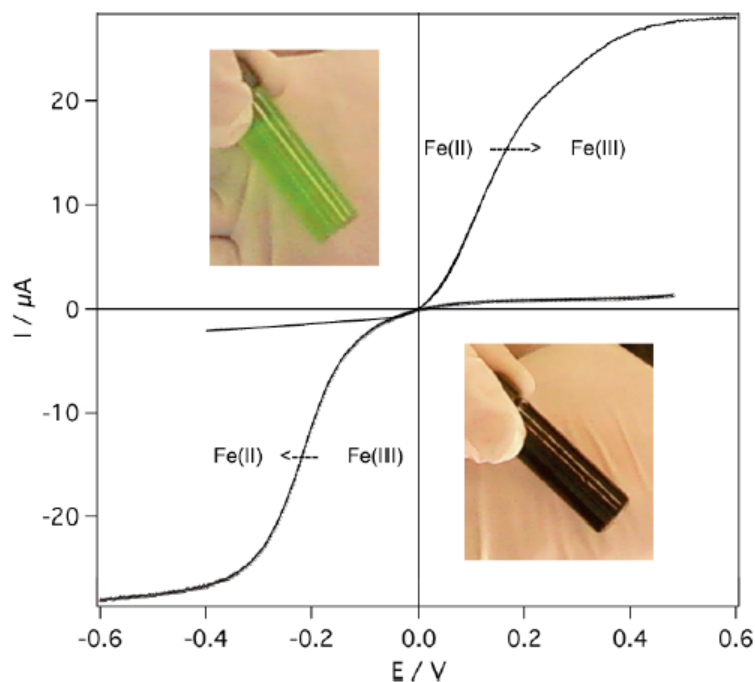
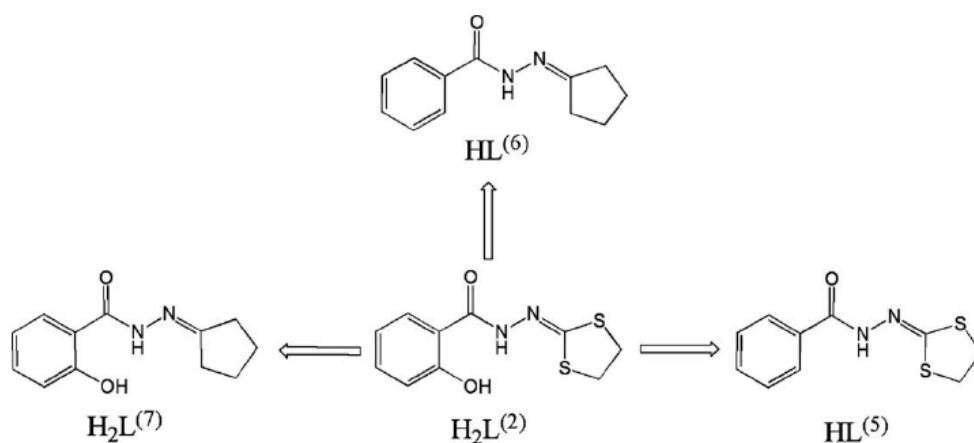


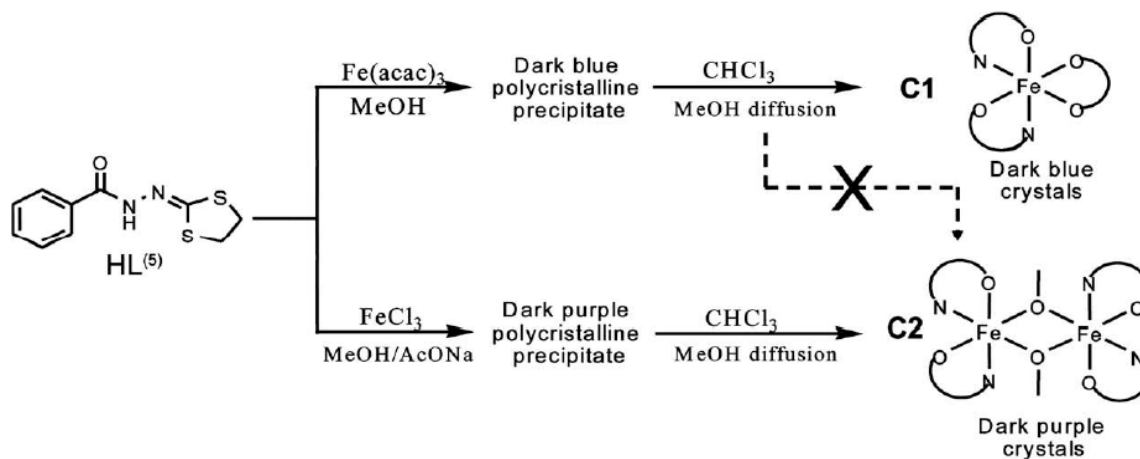
Fig. 25. Etats quasi-stationnaires des courbes du potentiel mesuré sur les composés $F^{III}(HL)_2(DMF)(Cl)$ et $F^{II}(H_2L)_2(Cl)_2$ dans DMF avec des électrodes de carbone vitreux

Pour mieux comprendre l'influence de la structure du ligand sur les propriétés de leurs complexes de coordination, quelques positions spécifiques du ligand original H_2L ont été modifiées.

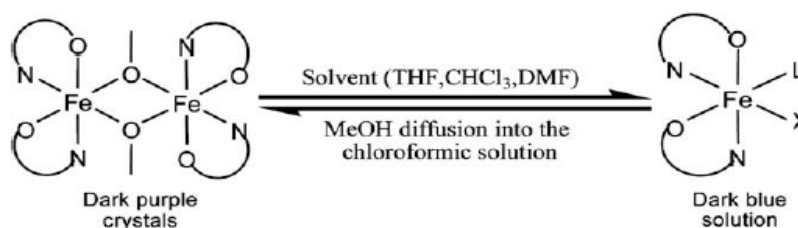


Sch. 3. Modifications structurales du ligand original du ligand H_2L

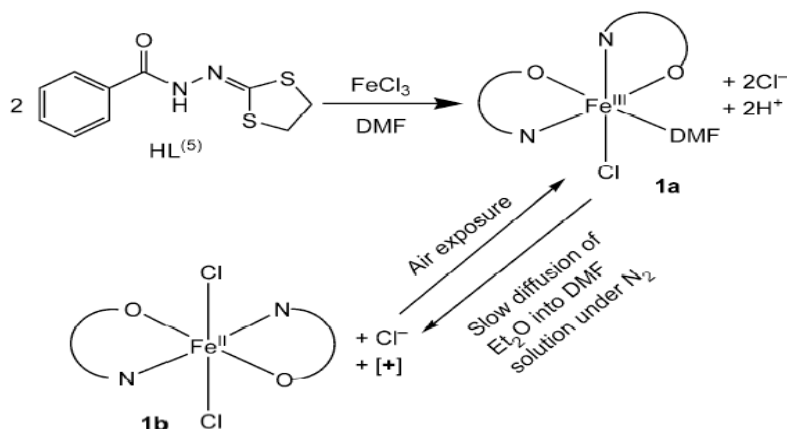
Ces nouveaux ligands ont été utilisés pour la préparation d'une nouvelle série de complexes mono et binucléaires.^[76,77]



Sch. 4. Synthèse des complexes mono- et binucléaires à base de Fe(III) à partir du HL⁽⁵⁾.



Sch. 5. Dissociation du complexe binucléaire à base de Fe(III) en solution. L est une molécule de solvant et X est le groupement méthoxy.



Sch. 6. Les transformations observées pour les complexes obtenus Avec le ligand HL⁽⁵⁾.

Ces différents complexes ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction des RX sur monocristal qui confirme la présence de l'interaction C-H... π dans le cas des complexes binucléaires (Figure. 26).

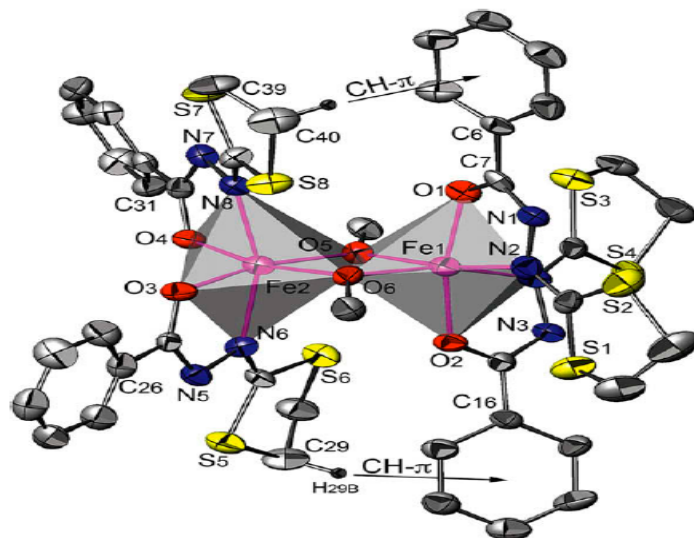


Fig. 26. ORTEP du complexe $Fe_2(HL^{(5)})_4(\mu-OCH_3)_2$

L'étude magnétique de cette nouvelle famille de complexes montre que les complexes binucléaires présentent des propriétés magnétiques, semblables à celles observées dans le cas du complexe $Fe_2(HL)_4(\mu-OCH_3)_2$.

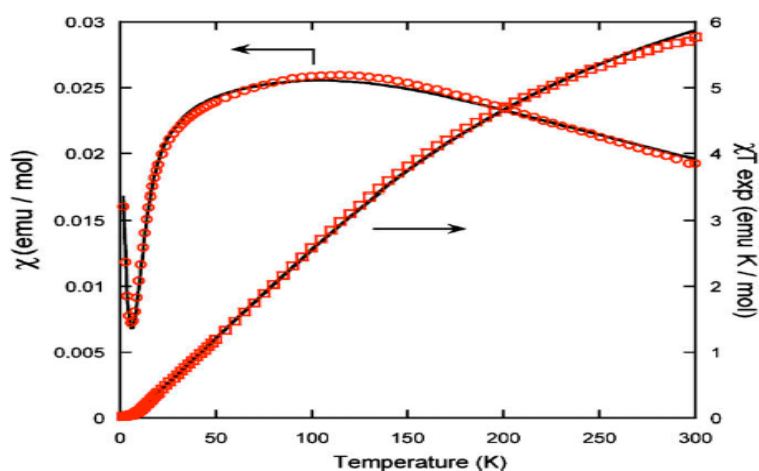


Fig. 27. Courbe de $\chi = f(T)$ et du produit χT du $Fe_2(HL^{(5)})_4(\mu-OCH_3)_2$. χ (cercle) et χT (carrée) correspondent aux points expérimentaux et le trait plein (—) correspond à l'ajustement de la loi théorique.

L'étude électrochimique réalisée sur les complexes mononucléaires confirme la réduction spontanée du complexe à base Fe(III) en complexe à base Fe(II) en solution. Cette étude est confirmée par des mesures RPE.

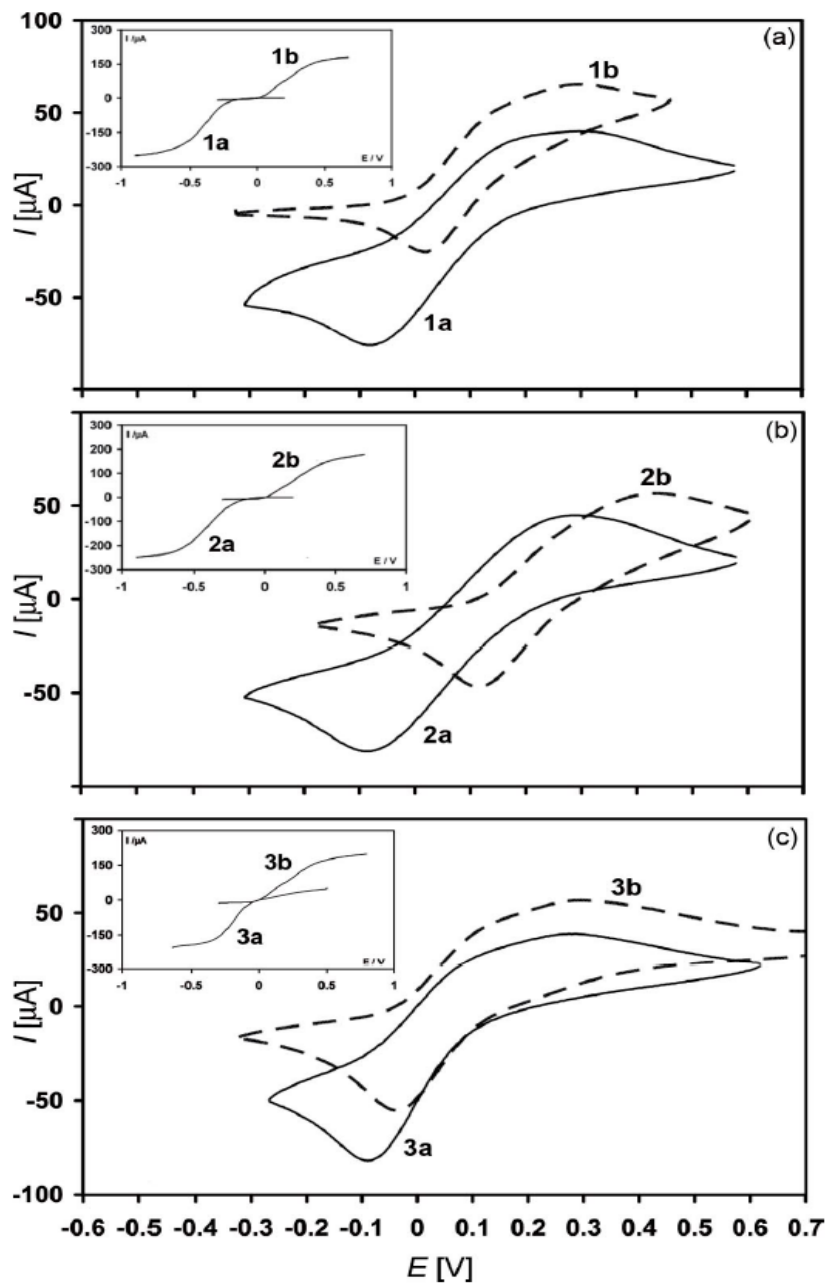


Fig. 28. Voltammogramme cyclique des complexes avec $HL^{(5)}$

(a), $HL^{(6)}$ (b), and $HL^{(7)}$ (c) dans une solution de DMF. Courbe en pointillé obtenue par le complexe à base de Fe(II) et la courbe en trait plein obtenue par le complexe à base de Fe(III). Etats quasi-stationnaires des courbes du potentiel mesuré sur chaque composé dans DMF avec des électrodes de carbone vitreux, sont insérés.

Les résultats prometteurs obtenus avec le ligand $\mathbf{H_2L}$, doivent permettre d'ouvrir la voie à une chimie très intéressante vers la synthèse d'une nouvelle famille de complexes et si possible de former des chaînes ou des réseaux supramoléculaires, en particulier.

Pour y parvenir, nous avons choisi de continuer de travailler avec le ligand $\mathbf{H_2L}$, mais quelques modifications sur la technique de synthèse ont été effectuées, en faisant intervenir un co-ligand, pontant et favorisant le couplage ferromagnétique entre les centres métalliques, tel que l'azoture de sodium.

Les premiers essais de synthèse suivant cette nouvelle technique nous ont conduit à des nouveaux complexes de coordination à base de métaux de transition qui seront présentés dans les deux chapitres qui suivent.

Reference:

- [1] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers, New York. (1993).
- [2] R.L. Carlin, Magnetochemistry. (1986).
- [3] L. Bogani, W. Wernsdorfer, Nature Mat. 7, 179. (2008).
- [4] O. Kahn, Acc. Chem. Res. 33, 647. (2000).
- [5] L.J de Jongh et A.R. Miedema, Adv. Phys. 23, 1. (1974).
- [6] R.L. Carlin, Magnetochemistry. (1986).
- [7] S.J. Blundell et F.L. Pratt, J. Phys. Condens. Matter 16, 771. (2004).
- [8] A. Caneschi, Gatteschi D, Sessoli R, et al, Acc. of Chem. Res. 22, 392. (1989).
- [9] J.S. Miller, A.J. Epstein, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 33, 385. (1994).
- [10] D. Gatteschi, Caneschi A, Pardi L, et al, Science 265, 1054. (1994).
- [11] D. Gatteschi, Sessoli R, Angewandte Chem. Int. Ed 42, 268. (2003).
- [12] D. Gatteschi, Sessoli R, Angewandte Chem. Int. Ed 42, 268. (2003).
- [13] G. Christou, Polyhedron 24, 2065. (2005).
- [14] L. Tomas, et al, Nature, 383, 145. (1996).
- [15] T. Lis, Acta.Cryst.Sec B, 36, 2042. (1980).
- [16] A. Caneschi, et al, J.Am. Chem. Soc, 113, 5873. (1991).
- [17] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, Nature, 365, 141. (1993).
- [18] M. Soler, et al, J. Am. Chem. Soc. 126 2156. (2004).
- [19] M. Murugesu, et al, J. Am. Chem. Soc. 126, 4766. (2004).
- [20] A.M. Ako, et al, Angew. Chem. Int. Ed. 45, 4926. (2006).
- [21] C.J. Milios et al, J. Am. Chem. Soc. 129, 8. (2007).
- [22] C.J. Milios et al, J. Am. Chem. Soc. 129, 2754. (2007).
- [23] A.J. Tassiopoulos, et al, Angew. Chem.Int. Ed. Engl. 43, 2117. (2004).
- [24] A. Muller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, Chem. Rev. 98, 239. (1998).
- [25] R. Basler, et al, Chem. Phys. Chem. 4, 910. (2003).
- [26] E.J.L. McInnes et al, Coord. Chem. Rev. 49 2577. (2005).
- [27] R. Bircher, et al, Adv. Funct. Mater. 16, 209. (2006).
- [28] M. Murrie et al, Chem. Comm, 230 .(2003).
- [29] C. Boskovic, et al, J. Am. Chem. Soc. 123, 9914. (2001).
- [30] C. Boskovic, et al, J. Am. Chem. Soc. 124, 3725. (2002).
- [31] C. Boskovic et al, Inorg. Chem 43, 5053. (2004).
- [32] C. Boskovic et al, Inorg. Chem. 44, 3181. (2005).

- [33] E.K. Brechin, Chem. Comm. 783. (1999).
- [34] E.K. Brechin, et al, J. Am. Chem. Soc. 124, 9710. (2002).
- [35] E.K. Brechin, Chem. Comm. 1860. (2002).
- [36] E.K. Brechin, Chem. Comm. 5141. (2005).
- [37] M. Murugesu et al, Polyhedron 25, 613. (2006).
- [38] S. X. Liou, et al, Angew. Chem. Int. Ed.40, 1084. (2001).
- [39] B. Kwak, H. Rhee, M. S. Lah, Polyhedron 19, 1985. (2000).
- [40] J. A. Mielczarski, R. H. Yoon, Langmuir.7, 101. (1991).
- [41] T. Tomi, et al, J. Am. Chem. Soc.106, 1233. (1984).
- [42] T. Tomi, T. Li, M. J. Weaver, J. Am. Chem. Soc.106, 6107. (1984).
- [43] Y.Zhoo, W.P.Segarra, Q.Shi, A.Wer, J. Am. Chem. Soc, 127,7328. (2005).
- [44] P.David, A.Troisi, J. Am. Chem. Soc, 127,7328. (2007).
- [45] P.Morf et al, Langmuir, 22, 658. (2005).
- [46] K. C.Ragenovic et al, Molecules, 7, 815. (2001).
- [47] R. E. Strube, et al, Chem. Abst, 52, 8208. (1958).
- [48] G. F. Duffin, D. J. Fry, H. Waddington, A. Morgan, Chem. Abst, 57, 12005. (1962).
- [49] G. Shaohua, C. Hongchao, Nongyao, 47, 521. (2008).
- [50] C. Hongchao,et al, Nongyao, 43, 455. (2004).
- [51] G. Shao-Hua,et al, Youji Huaxue, 24, 234. (2004).
- [52] Y.Zhao,W.P. Segarra, Q.Shi, A.Wei, A. J. Am. Chem. Soc, 127, 7328. (2005).
- [53] P.Morf, et al, T. A. Langmuir, 22, 658. (2006).
- [54] J.O.Hill, R.J. Magee, Inorg. Chem, 3, 141. (1981).
- [55] J.M.Wessels, et al, .J. Am. Chem. Soc, 126, 3349. (2004).
- [56] L.Z, Kosov, D. S. J. Phys. Chem. B, 110, 9893. (2006).
- [57] D. P. Long, A. Troisi, J. AM. CHEM. SOC, 129, 15303. (2007).
- [58] L. Bahadur, J.P. Pandey, J. Electrochem. Soc, 137 3755. (1990).
- [59] N. Singh, N.K. Singh, P. Agrawal, Transition Met. Chem, 15, 325. (1990).
- [60] N. Singh, S. Gupta, Synth. React. Inorg. Met.-Org Nano-metal Chem, 30, 1429. (2000).
- [61] N. Singh, S. Gupta, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-metal Chem, 32, 189. (2002).
- [62] M.A. Ali, S.E. Livingstone, Coord. Chem. Rev, 13, 101. (1974).
- [63] M. Das, S.E. Livingstone, Inorg. Chim. Acta, 5, 19. (1976).
- [64] M. Das, S.E. Livingstone, Br. J. Cancer, 37, 463. (1978).
- [65] D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, J.F. Bartosevich, J. Bruce, J. Med. Chem, 26, 35. (1983).
- [66] D.L. Kalaymann, J.P. Scovill, C.F. Franchino, J. Med. Chem, 25,1261. (1982).

- [67] D.L. Kalaymann, et al, J. Med. Chem, 22 ,855. **(1979)**.
- [68] D.L. Kalaymann, et al, J. Med. Chem, 27,87. **(1984)**.
- [69] S. Gou, Z. Yu, K. Xu, Z. Zou, Polyhedron, 9, 2981. **(1990)**.
- [70] H.C. Chen, et al, Chin. J. Org. Chem, 20, 833. **(2000)**.
- [71] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. **(2005)**.
- [72] N. Bouslimani, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. **(2008)**.
- [73] C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, Inorganica Chimica Acta, 358, 3881. **(2005)**.
- [74] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, et al, J. AM. CHEM. SOC. 128, 3140 . **(2006)**.
- [75] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, et al, Inorg. Chem. 47, 7623. **(2008)**.
- [76] N. Bouslimani, N. Clément, C. Toussaint, et al, Eur. J. Inorg. Chem., 3734. **(2009)**.
- [77] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, et al, Inorg. Chim. Acta , 363, 213-220. **(2009)**.

Chapitre II :

Synthèse et étude structurale de deux

complexes de formule générale :



I. Introduction

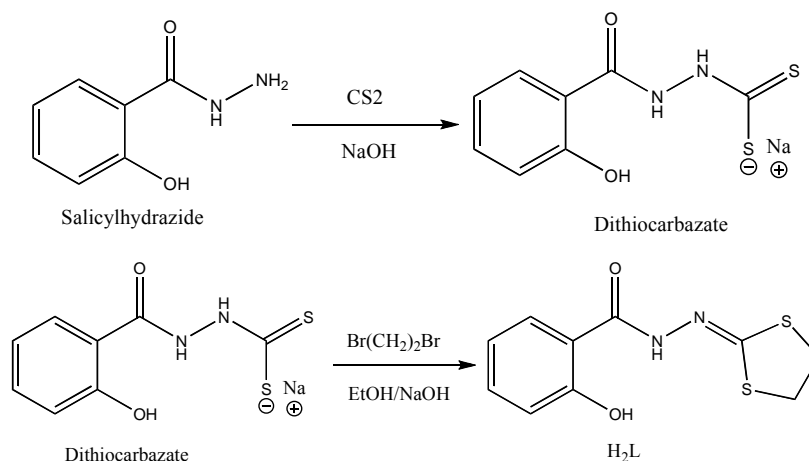
Les résultats prometteurs obtenus avec l'acide-2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque **H₂L**, doivent permettre d'ouvrir la voie à une chimie très riche vers la synthèse d'une chaîne ou un réseau supramoléculaire, en particulier. Pour y parvenir, nous avons choisi d'utiliser la technique des ligands mixtes qui nous permet de garder le ligand H₂L avec les différentes propriétés intéressantes que présentent ses complexes et rajouter un co-ligand pontant, tel que l'azoture de sodium, pour passer à une chaîne ou un réseau supramoléculaire et favorisant le couplage magnétique entre les centres métalliques. Une série de synthèses nous a conduits dans un premier temps, à l'obtention de quelques nouveaux complexes mononucléaires à base de Nickel (II) et Cobalt (II) qui seront présentés dans ce chapitre.

Nous allons tout d'abord présenter la préparation du ligand organique utilisé, ensuite la synthèse et l'étude cristallographique détaillée sur les monocristaux des complexes obtenu à partir de ce ligand et de deux métaux de transitions (Nickel et Cobalt).

II. Synthèses et caractérisation par Infrarouge

II. 1. Synthèse du ligand 2-salicyloylhydrazono-1,3-dithiolane (acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque) [H₂L]

Ce ligand a été synthétisé selon la méthode décrite en littérature.^[1,2] Le 2-salicylhydrazono-1,3-dithiolane est obtenu par réaction du salicylhydrazide avec le disulfure de carbone dans l'éthanol absolu en présence d'hydroxyde de sodium, suivi par une S-alkylation du dithiocarbazate [acide (2-hydroxy-2-dithiocarboxy) hydrazidebenzoïque] obtenu avec un équivalent de 1,2-dibromoéthane. Le ligand final **H₂L** est précipité avec de l'eau froide et recristallisé ensuite dans DMF/eau (R = 71%). (**Sch 1**).

Sch 1 : Synthèse du ligand H₂L.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 11,81 ; 10,99 (br s, br s, 2H, du NH amide et OH phénolique), 7,95-7,93 (m, 1H, H aromatique), 7,44-7,38 (m, 1H, H aromatique), 7,01-6,94 (m, 2H, Hs aromatiques), 3,77-3,73, 3,62-3,58 (m, m, 4H, Hs at SCH₂CH₂S).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 36,09 ; 39,16 (2 CH₂); 117,28 ; 117,33 ; 120,12 ; 130,77 ; 133,84 (C_{arom}) ; 156,96 ; 161,47 ; 163,32 (CO, C-OH, S-C-S).

Analyse élémentaire H₂L pour C₁₀H₁₀N₂O₂.

Calc. : C. 47, 24; H. 3,96; N. 11,02%.

Exp : C. 47,4; H. 4,1; N. 11,2%.

Le spectre IR du ligand présente des bandes à 3199, 1637 et 1539 cm⁻¹ qui peuvent être attribuées aux ν(N-H), ν(C=O) et ν(N=C), respectivement.^[3,4] La présence d'une bande de faible intensité ν(OH) dans la région 2853-3068 cm⁻¹ peut être expliquée par l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire (O-H...O) (figure. 1 et 2).^[5]

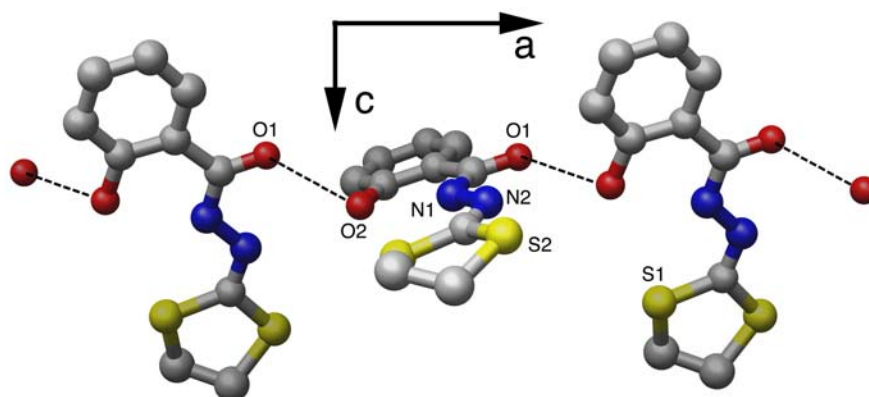


Fig. 1. Vue partielle du H₂L montrant la liaison hydrogène entre les deux oxygènes O1 et O2, les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté

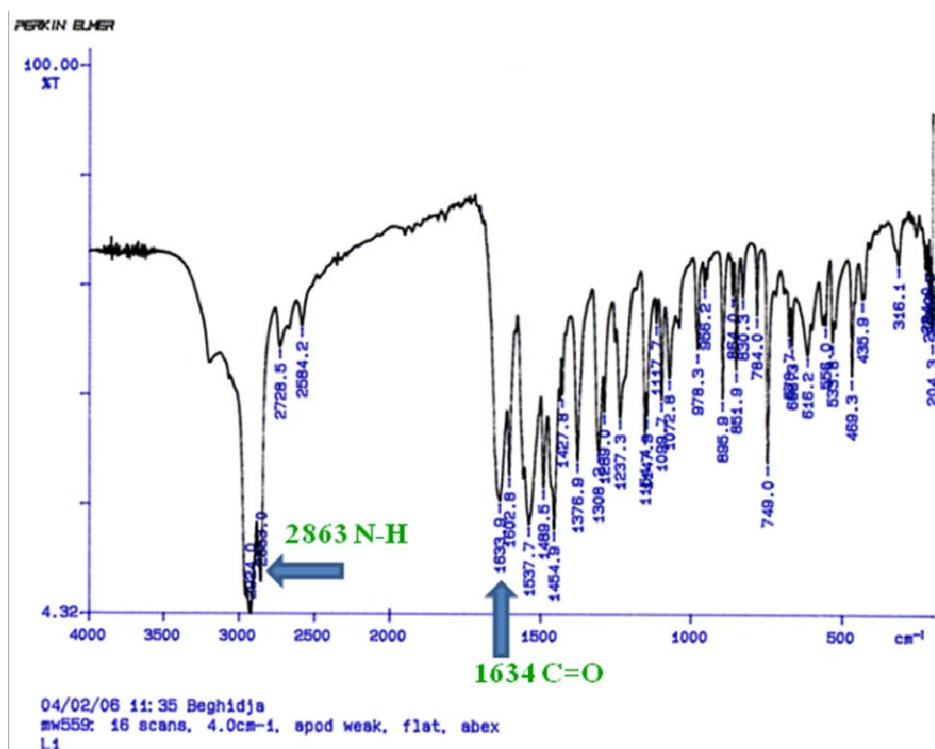
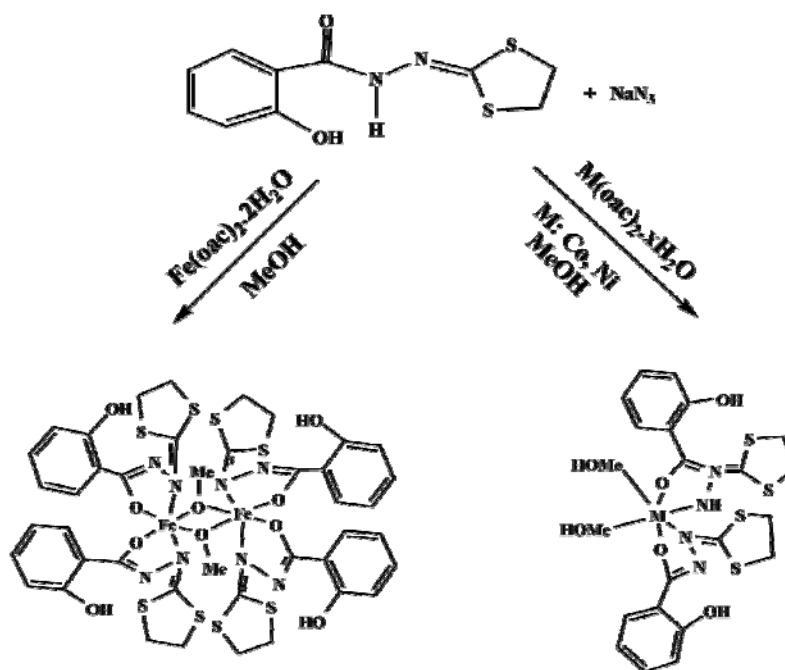


Fig. 2. Spectre infra rouge du ligand (H_2L)

II. 2. Synthèse des complexes

Une série de synthèses en présence d'azoture de sodium a été réalisée, en faisant réagir le ligand H_2L avec des sels de métaux de transition $\text{M}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M : Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II)) dans le MeOH. Cette procédure nous a permis d'obtenir une série de produits ; seuls qui sont obtenus sous forme de monocristaux de qualité permettant une résolution structurale par diffraction des rayons X ont été exploités.



Sch 2 : Synthèses des complexes $[M(HL)_2(MeOH)_2] \cdot 2(MeOH)$ ($M=Ni, Co$)
et $Fe_2(\mu-OMe)_2(HL)_4$.

La synthèse réalisée avec l'acétate de fer a conduit au complexe binucléaire $[Fe_2(\mu-OMe)_2(HL)_4]$ cité en littérature.^[6]

Deux nouveaux complexes sont obtenus par réaction du ligand H_2L avec le sel de métal de transition $M(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (M : Nickel (II) et Cobalt (II)) en présence d'azoture de sodium dans le méthanol. Après une lente évaporation, on obtient des cristaux verts avec le Nickel (II) et roses avec le Cobalt (II). L'analyse élémentaire de ces deux composés conduit aux deux formules suivantes : $[Ni(HL)_2(MeOH)_2] \cdot 2(MeOH)$, et $[Co(HL)_2(MeOH)_2] \cdot 2(MeOH)$

Pour $C_{24}H_{36}N_4O_8S_4Ni$:

Calc : C :41,44% ; N :8,07% ; H :5,22%

Exp : C:41,00% ; N:8,71% ; H:4,20%

Pour $C_{24}H_{36}N_4O_8S_4Co$:

Calc: : C:41,43% ; N:8,05% ; H:5,21%

Exp: C: 40,89% ; N:9,15% ; H:3,60%

Le spectre infrarouge a été enregistré sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier Shimadzu FTIR 800 SERIES du département de chimie de l'université Mentouri Constantine.

Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes ν (en cm^{-1}), le spectre a été réalisé sur pastille de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante.

Le spectre infrarouge montre les bandes caractéristiques du complexe $[\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 2(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ (Figure. 3). On observe la disparition des deux bandes caractéristiques aux vibrations $\nu(\text{N-H})$ à 2863 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ à 1634 cm^{-1} du ligand (Figure. 2).

Le complexe présente des bandes correspondant aux vibrations de valence de (OH) à $3398,3 \text{ cm}^{-1}$, dans la région $3250\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ peut être expliquée par l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire (O-H...O), (C-H aromatiques) à $3062,7 \text{ cm}^{-1}$, (C-H Sp^3) à $2927,7 \text{ cm}^{-1}$ (C=C) à $1678,0 \text{ cm}^{-1}$ et des (C=C aromatiques) à 1600 et 1475 cm^{-1} ; de déformation de (C-H) à $1365,5 \text{ cm}^{-1}$; de valence de (C=C-O) à $1296,1 \text{ cm}^{-1}$, (C-O alcool) à $1249,8 \text{ cm}^{-1}$ et de (C-N) à $1157,2 \text{ cm}^{-1}$.

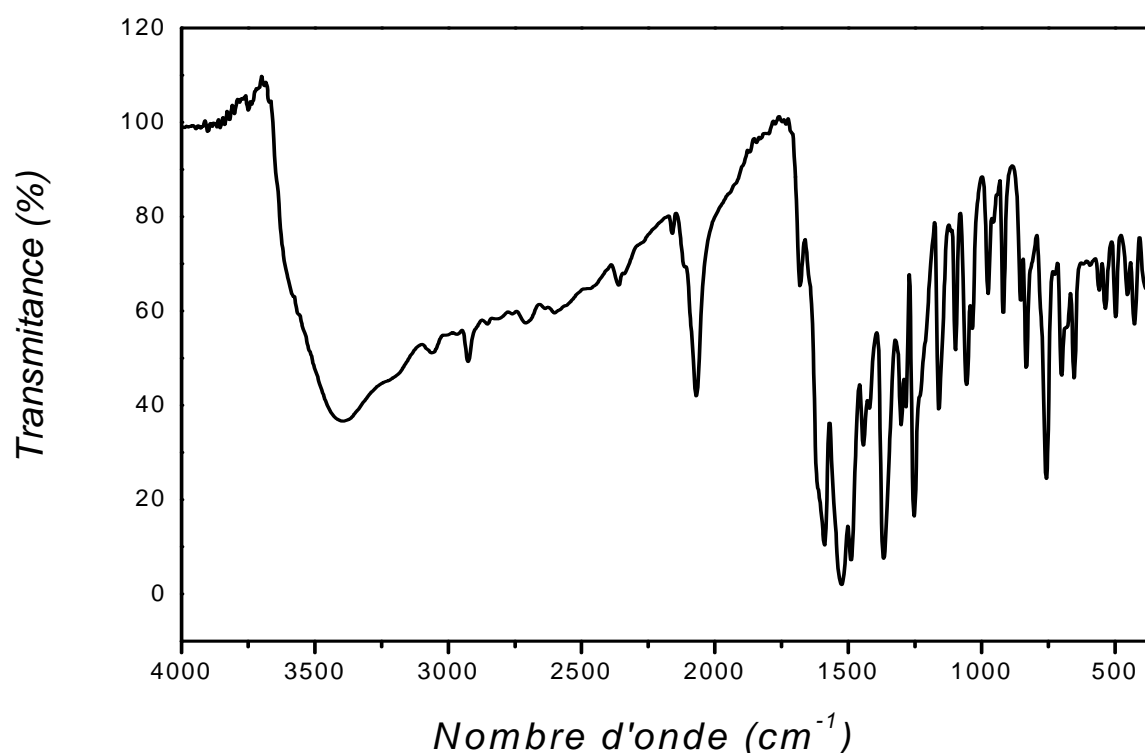


Fig. 3. Spectre infra rouge du complexe $[\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 2(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$

III. Étude structurale des complexes $[\text{M}(\text{HL})_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2(\text{MeOH})$ (M(II) : Co, Ni)

Les monocristaux des deux complexes ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $\text{K}\alpha$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont

été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[7] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées, les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide de logiciel SHELXL97^[8] l'absorption a été corrigée pour le composé au cobalt de façon empirique au moyen du programme SORTAV^[9]. Tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97.

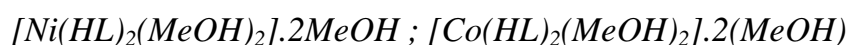
Les deux complexes sont iso structuraux et cristallisent dans le système cristallin monoclinique avec le group d'espace $P 2_1/c$ et les paramètres de maille suivants :

$a = 7.81430(20)\text{Å}$; $b = 9.41340(40)\text{Å}$; $c = 21.40610(110)\text{Å}$; $\beta = 94.1596(27)^\circ$;
 $V=1570.466(112)\text{Å}^3$ pour le composé au nickel.

$a = 7,76020(40)\text{Å}$; $b = 9,36320(70)\text{Å}$; $c = 21,41880(130)\text{Å}$; $\beta = 93,3294(36)^\circ$;
 $V=1553.670(169)\text{Å}^3$ pour le composé au cobalt.

Le tableau 1 résume les résultats des analyses radio cristallographiques pour les deux complexes.

Tab.1. *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement des complexes :*



| <i>Données cristallographiques</i> | | |
|------------------------------------|--|--|
| Formule chimique | $C_{24} H_{36} N_4 O_8 S_4 Ni$ | $C_{24} H_{36} N_4 O_8 S_4 Co$ |
| Masse moléculaire | 693,52 g/mole | 693,76 g/mole |
| Système cristallin | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace (N°) | $P2_1/c$ (14) | $P2_1/c$ (14) |
| Paramètres de maille | $a = 7.81430(20)\text{Å}$ $b = 9.41340(40)\text{Å}$ $c = 21.40610(110)\text{Å}$ $\beta = 94.1596(27)^\circ$ | $a = 7,76020(40)\text{Å}$ $b = 9,36320(70)\text{Å}$ $c = 21,41880(130)\text{Å}$ $\beta = 93,3294(36)^\circ$ |
| Volume | $1570.466(112)\text{Å}^3$ | $1553.670(169)\text{Å}^3$ |
| Z | 2 | 2 |
| d_c | 1.467 g.cm^{-1} | $1,483\text{ g.cm}^{-1}$ |
| Coefficient d'absorption | 0,934 | 0,872 |
| F(000) | 724 | 722 |

| <i>Condition d'enregistrement</i> | | |
|--|--------------------------|-------------------------|
| Diffractomètre | Nonius Kappa-CCD | Nonius Kappa-CCD |
| Température (K) | 173 | 293 |
| Réflexions mesurées | 14548 | 3830 |
| Réflexions indépendantes | 4570 | 3830 |
| réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int} | 2274 ; 0,0666 | 2310 ; 0,073 |
| $\theta_{min} - \theta_{max}$ | 2.61 ; 30.02° | 1,90 ; 28,28° |
| h ; k ; l | -11/10 ; -13/11 ; -30/27 | -10/10 ; -12/12 ; -1/28 |
| <i>Affinement</i> | | |
| R_1 (all data) ; wR_2 (all data) | 0,1358 ; 0,1571 | 0,1276 ; 0,1872 |
| R_1 (obs data) ; wR_2 (obs) | 0,0537 ; 0,1265 | 0,0678 ; 0,1546 |
| S (GooF) | 1,008 | 1,041 |
| Réflexions | 4570 | 2830 |
| Paramètres | 191 | 193 |
| Min, max. resd. dens. [$e/\text{Å}^3$] | 0,446 ; - 0,687 | 0,592 ; -0,644 |

La diffraction des RX sur monocristal détermine la structure moléculaire des complexes $[M(HL)_2(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ / ($M=Ni(II)$ et $Co(II)$) et montre que l'ion métallique est dans un environnement octaédrique *trans*-coordonné avec deux molécules de Méthanol *via* les deux atomes d'oxygènes (O3 et O3a) [$Ni-O_3 = 2,139 \text{ \AA}$] et [$Co-O_3 = 2,130 \text{ \AA}$] et chélaté par deux anions bidentates (**HL**) liés par les atomes d'oxygène (O1 et O1a) du groupement carbonyle [$Ni-O_1 = 2,007 \text{ \AA}$] et [$Co-O_1 = 2,033 \text{ \AA}$] et les atomes d'azote (N2 et N2a) du groupement hydrazide [$Ni-N_2 = 2,062 \text{ \AA}$] et [$Co-N_2 = 2,117 \text{ \AA}$]. (Figure. 4).

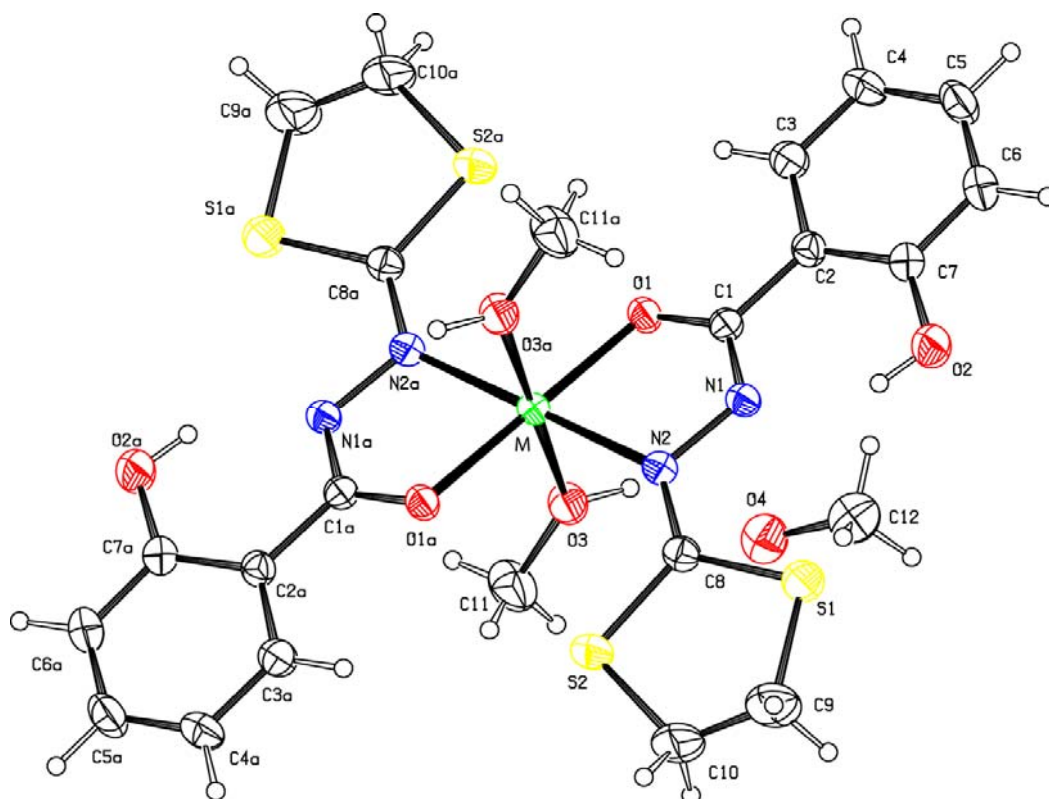


Fig.4. Représentation ORTEP du composé $[M(HL)_2(MeOH)_2].2(MeOH)$ / $M = Ni(II)$ et $Co(II)$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique. Code de symétrie : $a \equiv 1-x, 1-y, -z$

Dans la sphère de coordination des deux complexes, nous remarquons une légère différence dans les distances et angles présentée sur la figure 5.

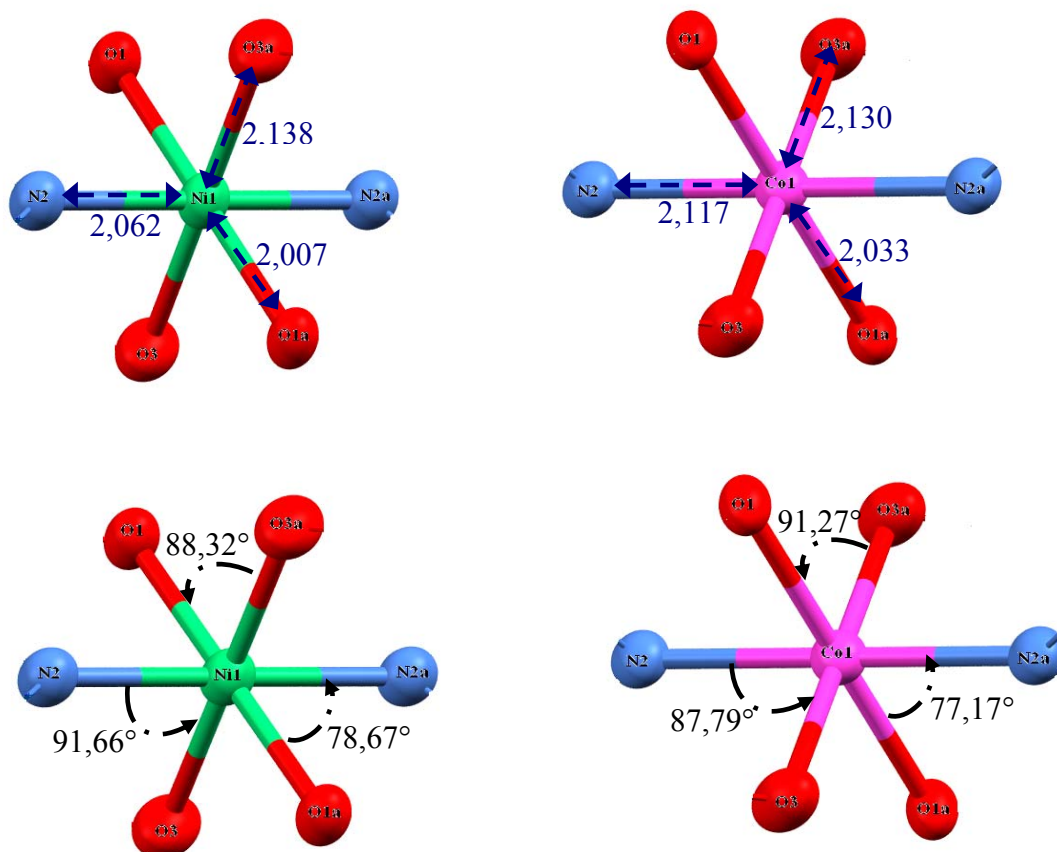


Fig. 5. Angles et distances dans la sphère de coordination de l'ion métallique dans les deux complexes

Les atomes O3, O3a, O1 et O1a forment le plan équatorial de l'octaèdre, et les atomes d'azote N2, N2a forment l'axe de l'octaèdre.

Le groupe $P2_1/c$ admet un axe hélicoïdal 2_1 suivant l'axe $[010]$ à $(0,0,1/4)$; $(0,0,3/4)$ $(1/4,0,1/4)$; $(1/4,0,3/4)$ et un plan de glissement du type « C » parallèle au plan (010) à $(0,1/4,0)$; $(0,3/4,0)$ et un centre d'inversion « i » à $(0,0,0)$; $(1/2,0,0)$; $(0,1/2,0)$; $(0,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$ et $(1/2,1/2,1/2)$, le métal centrale est en positions spéciales à $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$ (Figure.6).

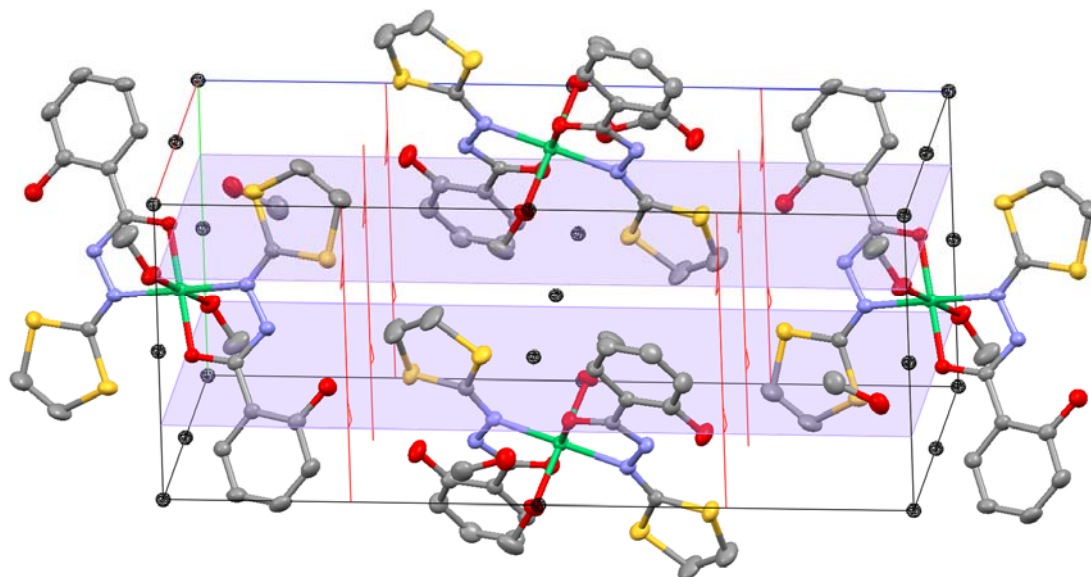


Fig. 6. Les éléments de symétrie dans la maille des complexes $[M(HL)_2(MeOH)_2]$. $2(MeOH) / (M = Ni(II) \text{ et } Co(II))$. Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de clarté.

La connexion des molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène observées du type O-H...O et des interactions du type C-H... π .

Pour décrire ces liaisons hydrogènes, nous nous sommes basés sur la définition suivante : La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur.

On définit la liaison hydrogène par trois variables :

La distance donneur-hydrogène : D-H.

L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.

L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A ; plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

L'interaction C-H... π est la plus faible des liaisons hydrogène, mais il a été constaté qu'elle joue un rôle important dans les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'une grande variété de substances.^[10, 11]

Les deux complexes ont été analysés à l'aide du logiciel PLATON.^[11] Trois liaisons hydrogène sont observées : une intramoléculaire et deux intermoléculaires :

La liaison hydrogène intramoléculaire est formée entre l'azote N1 du groupement hydrazide et l'oxygène du groupement phénol du ligand (HL⁻) O2-H2...N1 [d (H2-N1) 1,82Å] avec un angle [(O2-H2...N1) 147°]. Les deux liaisons hydrogène intermoléculaires sont observées, pour la première liaison, entre l'oxygène du méthanol de coordination et l'autre oxygène du méthanol de solvation : O3-H3...O4 [d (H3-O4) 1,92Å] avec un angle [(O3-H3...O4) 143°], et pour la deuxième liaison, entre l'oxygène du méthanol de solvation et l'oxygène O1 du groupement carbonyle du ligand (HL⁻) O4-H4...O1 [d (H4-O1) 2,06 Å] avec un angle [(O4-H4...O1) 170°] (Fig.7).

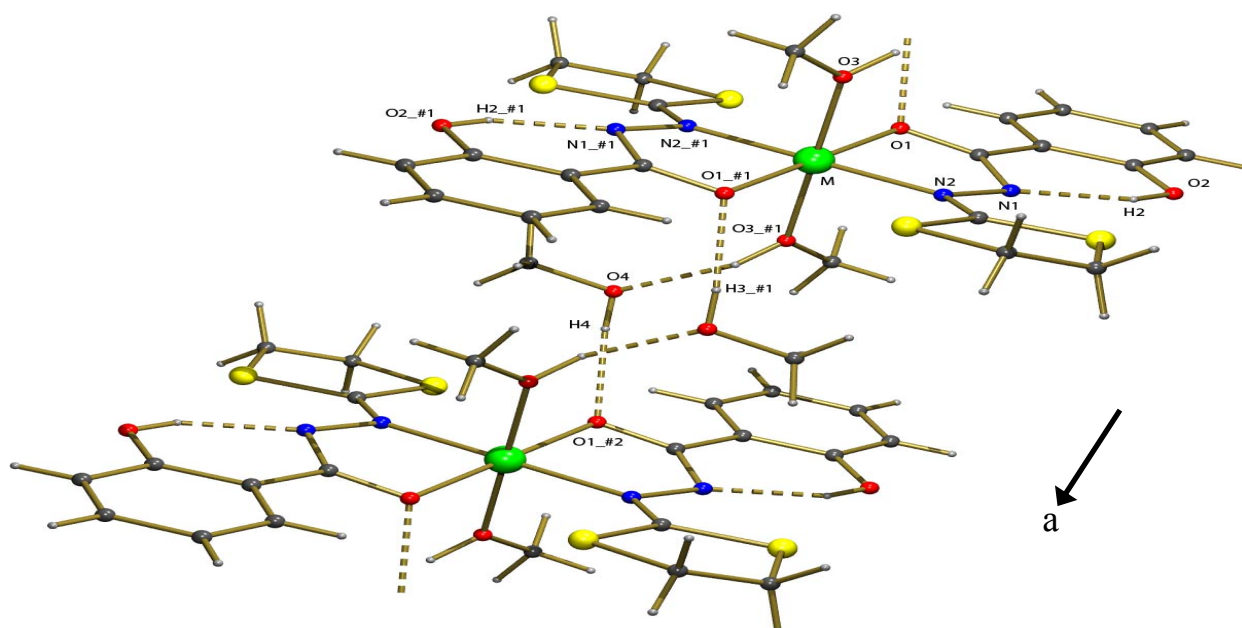


Fig.7. Liaisons hydrogène dans la structure des complexes $[M(HL)_2(MeOH)_2].2(MeOH)$
/ ($M=Ni$ et Co) Code de symétrie : #1 $\equiv 1-x, -y, 1-z$; #2 $\equiv -x, -y, 1-z$

L'ensemble des liaisons hydrogène est résumé dans le tableau.2

Tab. 2. Liaisons hydrogène observées dans les deux composés générées par PLATON

| Type | Donner-H...Acceptor | D-H[Å] | H...A[Å] | D...A[Å] | D-H...A[°] |
|-------|----------------------------|--------|----------|----------|------------|
| Intra | O2-H2...N1 | 0,84 | 1,82 | 2,57 | 147 |
| Inter | O3-H3...O4 ⁽ⁱ⁾ | 0,95 | 1,92 | 2,740 | 143 |
| Inter | O4-H4...O1 ⁽ⁱⁱ⁾ | 0,84 | 2,06 | 2,495 | 170 |

$$(i) = 1655,02 = 1-x, 1-y, -z ; (ii) = 3665,01 = 1+x, y, z$$

Du point de vue supramoléculaire, cette structure peut être décrite comme une chaîne de complexes le long de l'axe [010] où les molécules sont connectées entre elles *via* les liaisons hydrogène intermoléculaires O₃—H₃...O₄ et O₄—H₄...O₁.(Figure.8)

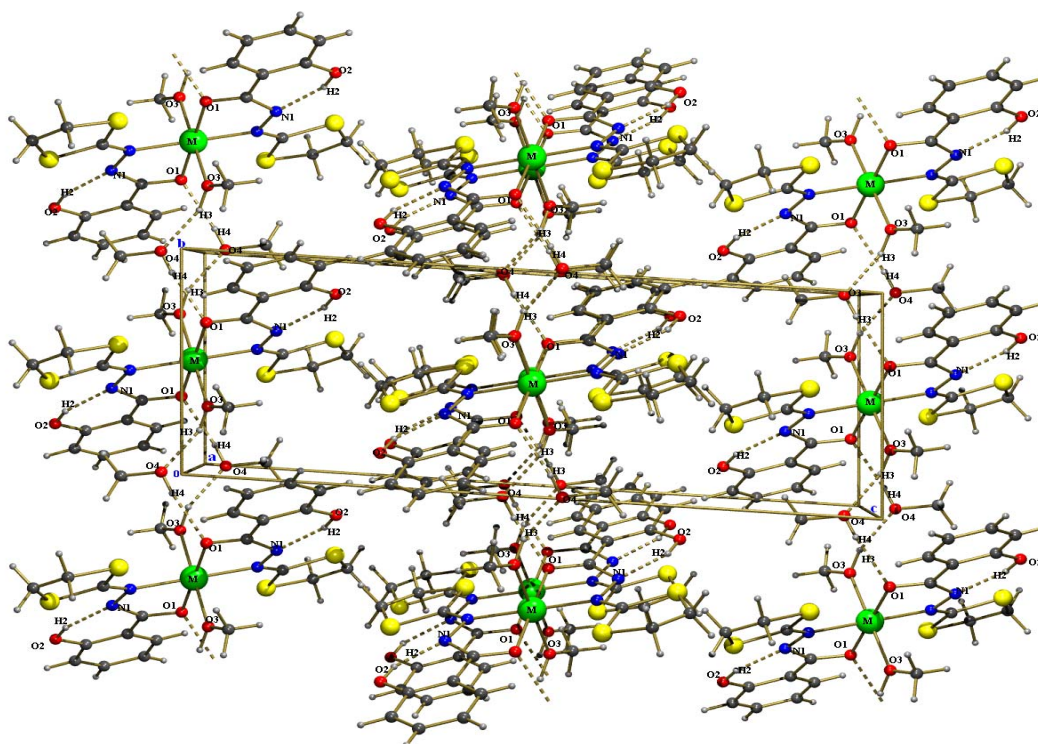


Fig. 8. Enchaînement des entités dans les complexes $[M(HL)_2(MeOH)_2].2MeOH$
Selon le plan (b,c)

Une autre interaction du type C-H... π intermoléculaire a été observé entre le C-H de l'hétéro-cycle et le centroïde du cycle aromatique (C2 - C7) avec une distance [H19B...centroïde = 2,796(3) Å] et un angle [(C10-H19B... centroïde = 157,10(1)°] (Figure. 9).

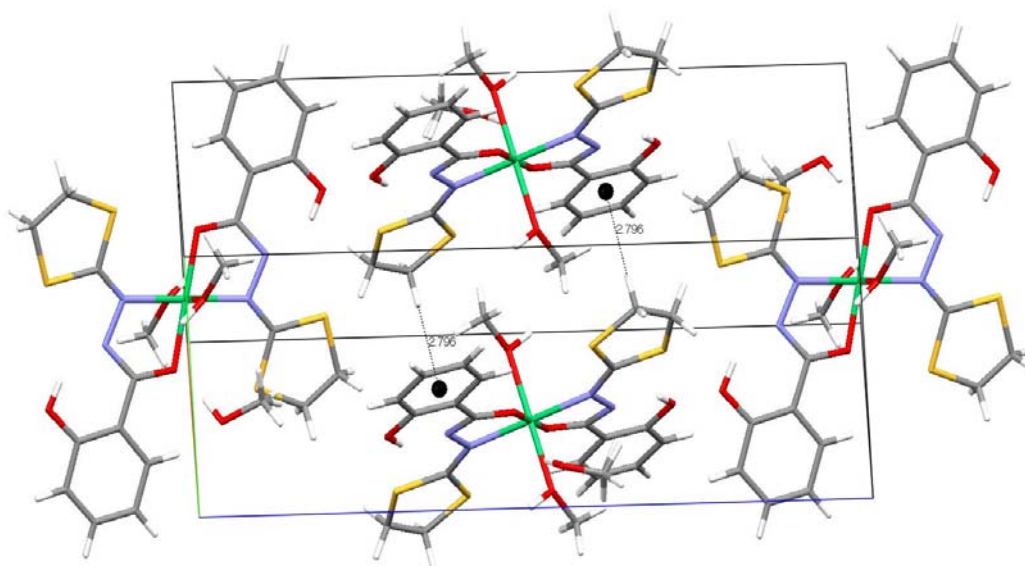
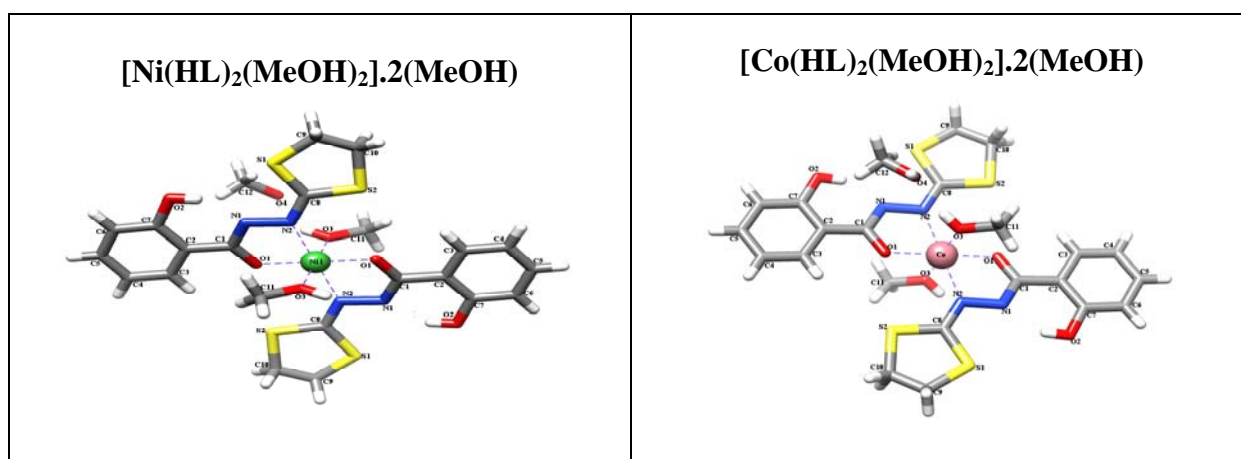


Fig. 9. Interaction de type C-H... π stacking intermoléculaire dans la structure des deux complexes $[M(HL)_2(MeOH)_2].2MeOH$

cette interaction a été déjà mise en évidence dans le complexe dinucléaire $Mn^{(III)}_2(\mu-Ome)_2(HL)_4$ ^[12], $Fe^{(III)}_2(\mu-Ome)_2(HL)_4$ ^[6], et les mononucléaires cités en littérature.^[13, 14]

IV. Étude comparative entre les deux monomères :



Cette étude comparative a montré une légère différence observée dans la sphère de coordination du complexe. Dans ce type de complexes, l'interaction magnétique entre les centres paramagnétiques est négligée en nous basant sur la distance assez longue entre deux ions métalliques appartenant à deux molécules différentes (7,760 Å). Des mesures magnétiques

effectuées sur un complexe de la même famille $[\text{Mn}(\text{HL})_2].\text{DMF}_2$ ^[1,2] confirment clairement l'absence d'interactions magnétiques. Cependant ces composés peuvent avoir des propriétés biologiques intéressantes semblables à celles observées dans la famille de ligands ainsi que leurs complexes de métaux de transition (antibactérienne^[15,16], anti-cancérigène et présentent un effet cytotoxique.^[17,18])

V. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons montré que la réaction de complexation du ligand **H₂L (2-salicyloylhydrazono-1,3-dithiolane)** avec quelques sels de métaux de transitions (Ni et Co) avec ou sans présence d'azoture de sodium, conduit dans ces conditions à des complexes mononucléaires iso structuraux du type **M(HL)₂(MeOH)₂(MeOH)**, **M** : Co(II), Ni(II).

Les deux complexes ont été obtenus sous forme de monocristaux. Différentes techniques d'analyses comme l'analyse élémentaire, la spectroscopie Infrarouge et la diffraction des R.X. sur monocristal, ont été utilisées pour identifier ces molécules.

L'étude structurale a montré que les deux composés sont iso structuraux et cristallisent dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P 2_1/c$. Cette étude a montré aussi que l'ion métallique est dans un environnement octaédrique *trans*-chélaté par deux anions bidentates (HL⁻), la sphère de coordination est complétée par deux molécules de méthanol.

Cette étude a mis en évidence les différentes interactions intramoléculaires du type O2-H2...N1 et intermoléculaires du type O3-H3...O4, O4—H4...O1 et C-H... π assurant la connexion dans le cristal.

L'étude comparative entre les deux composés a montré la faible influence du changement de l'ion de transition sur la structure.

Références

- [1] C. Beghidja, thèse de doctorat, université Louis Pasteur.France. (2005).
- [2] C. Beghidja, M. Wesolk, R. Welter, Inorg. Chim. Acta. 358, 3881. (2005).
- [3] G.M. Abu El-Rached, K.M. Ibrahim, M.M. Bekheit, Bull. Soc.Chim. Fr. 128, 149. (1991).
- [4] A. Shrivastav, N.K. Singh, S.M. Singh, Bioorgan. Med. Chem. 10, 887. (2002).
- [5] R. M. Silverstein, F.X. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compounds. (1998).
- [6] N. Bouslimani, S. Dagorne, R. Welter, Inorg. Chem.. 47, 7623. (2008).
- [7] Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, the Netherlands. (1997).
- [8] SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany. (1997).
- [9] Sortav, Blessing RH j.Appl, Crystallogr. 22, 396-7. (1989).
- [10] S.Goswami, V.K.Gupta, I.Brahmbhatt, R.Pandya, Chem Crystallography. 37, 213. (2005).
- [11] A. L. Spek, J. Appl, Crystallogr. 36, 7. (2003).
- [12] C. Beghidja ; G. Roges ;J. Kortus ;M. Wesolek, R.Welter. J. Am. Chem. Soc.128, 3140. (2006).
- [13] N. Bouslimani, N. Clément, C. Toussaint, et al, Eur. J. Inorg. Chem., 3734.(2009).
- [14] N. Bouslimani, N. Clément, G. Rogez, et al, Inorg. Chim. Acta, 363, 213. (2010).
- [15] T. Ravoof, A. Crouse, M. Ibrahim M. Tahir, R. Cowley, M. Akbar Ali, Polyhedron 23, 2491. (2004).
- [16] A. Beshir, S. Guchhait, A. Gascón, G. Fenteany, Bio. Med. Chem. Let. 18, 498. (2008).
- [17] European Journal of Medicinal Chemistry. 42, 1403. (2007).
- [18] M.P. Sathisha , U. Shetti , V.K. Revankar, K.S.R. Pai, Eur. J. Med. Chem. 43, 2338. (2008)

Chapitre III :

Synthèse et étude structurale de deux
nouveaux complexes à base de
Mn(II) et Mn(III)

I. Introduction :

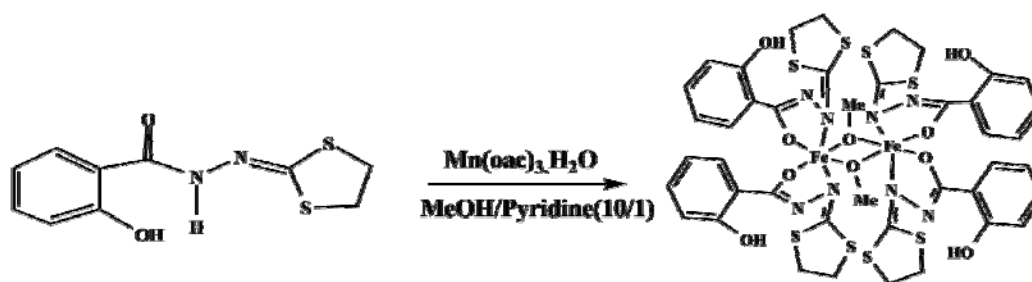
Dans le chapitre précédent, nous avons montré que dans ces conditions l'addition de l'azoture de sodium n'apporte pas de changement dans la synthèse des deux complexes mononucléaires à base de Nickel (II) et Cobalt (II) avec le ligand H_2L .

La même technique a été suivie avec différents sels de manganèse et le ligand H_2L , mais qui nous a conduit cette fois (en présence d'azoture de sodium) à un polymère de coordination à base de Manganèse (II) où le ligand H_2L adopte un nouveau mode de coordination (tridentate) et (sans azoture de sodium) à un complexe mononucléaire à base de Manganèse (III). La synthèse et la caractérisation structurale de ces deux composés seront présentées dans ce chapitre.

II. Synthèse et étude structurale du complexe $[Mn^{II}(HL)_2]_n$

II. 1. Synthèse

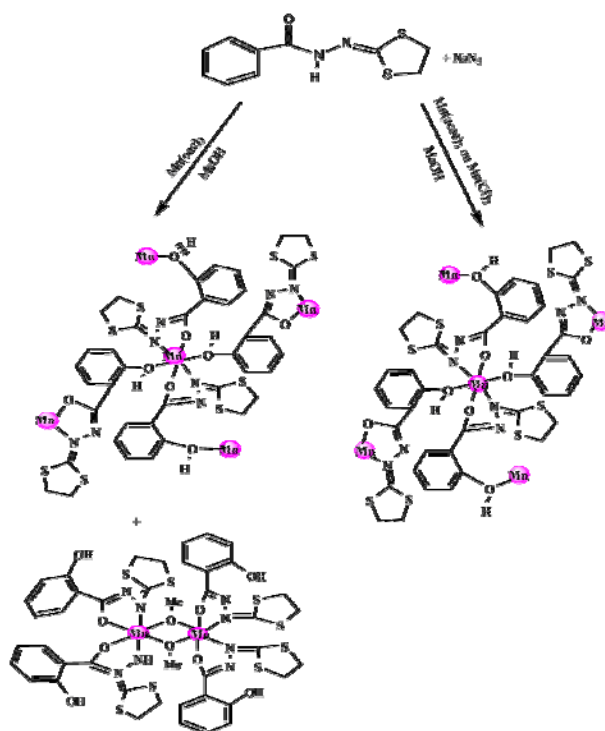
La réaction du ligand H_2L avec l'acétate de manganèse (III) dihydrate conduit au complexe $Mn_2(\mu-OMe)_2(HL)_4$.^[1]



Sch. 1. Synthèse du complexe binucléaire $[Mn_2(\mu-OMe)_2(HL)_4]$.

Cette réaction en présence d'azoture de sodium (10^{-4} mol) conduit à un mélange de deux types de cristaux : des cristaux marron clair (minoritaires) et marron foncé (majoritaires). Le produit majoritaire présente le complexe $[Mn_2(\mu-OMe)_2(HL)_4]$.

Pour obtenir le deuxième produit minoritaire pur, nous avons choisi d'utiliser d'autres sels de Manganèse comme l'acétylacétonate de manganèse (III) ou le chlorure de manganèse (II). Ce qui nous a conduit en présence d'azoture de sodium à un seul type de cristaux (marron clair) qui présente le même produit obtenu dans la réaction précédente.



Sch 2 : Synthèses des complexes $[Mn^{II}(HL)_2]_n$ et $Mn_2(\mu-OMe)_2(HL)_4$

L'analyse élémentaire du produit obtenu pur conduit à la formule suivante

$[Mn^{II}(HL)_2]_n$ pour : $C_{20} H_{16} N_4 O_4 S_4 Mn$

Calc : C : 41,50 ; H : 3,47 ; N : 9,61 %.

Exp : C : 41,70 ; H : 3,26 ; N : 9,82 %.

Le spectre infra rouge à été enregistré sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 800 SERIES du département de chimie de l'université Mentouri Constantine. Les bandes d'absorption sont données en nombres d'ondes ν (en cm^{-1}) le spectre à été réalisé sur pastille de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante.

Le spectre infra rouge du complexe $[Mn^{II}(HL)_2]_n$, représenté sur la figure 1, caractérise une bande large à 3400 cm^{-1} (OH), 2924 cm^{-1} (C-H valence : Aromatique), 1608 et 1466 cm^{-1} (C=C valence Aromatique), 1510 cm^{-1} (C=N valence), 1281 cm^{-1} (C=C-O valence), 1249 cm^{-1} (C-O valence Alcool), 1151 cm^{-1} (C-N valence), 765 cm^{-1} (C-H déformation aromatique Ortho).

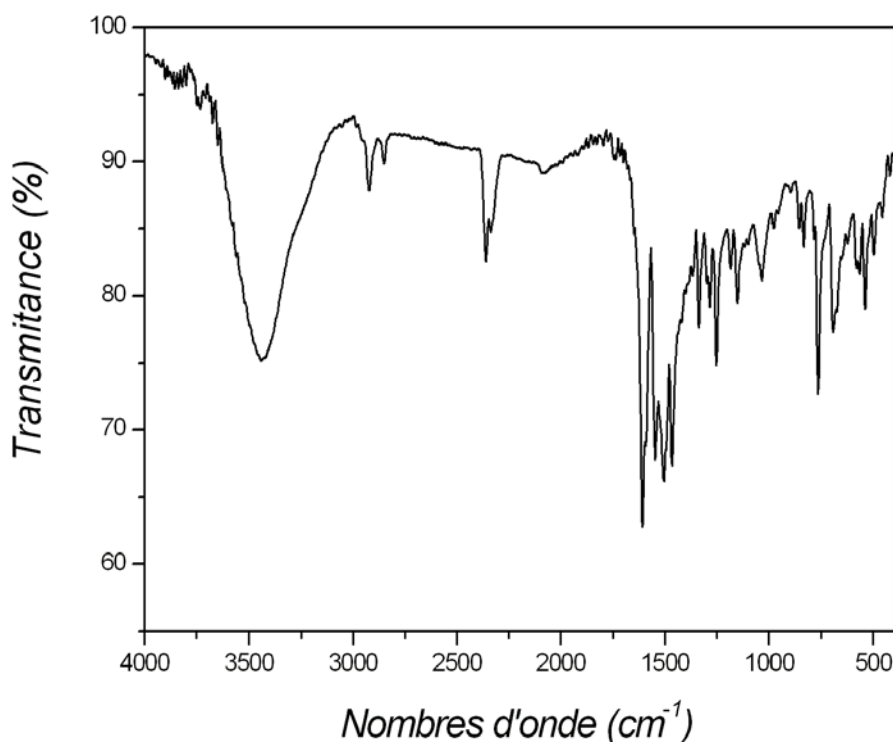


Fig. 1. Spectre infra rouge du complexe $[Mn^{II}(HL)_2]_n$

II. 2. Étude structurale

Les monocristaux de ce composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha$ $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[2] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées, les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide de logiciel SHELXL97,^[3] l'absorption a été corrigé de façon empirique au moyen du programme SORTAV,^[4] tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97.

Le complexe cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le group d'espace P_{bcn} avec les paramètres de maille :

$a = 10,19060(40)\text{Å}$; $b = 10,79120(40)\text{Å}$; $c = 20,14360(90)\text{Å}$; $V=2215,168(155)\text{Å}^3$. Le tableau 1 résume les résultats de l'analyse radio cristallographiques.

Tab.1. *Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe $[Mn^{II}(HL)_2]_n$*

| Données cristallographiques | |
|---|--|
| Formule chimique | $C_{20} H_{16} N_4 O_4 S_4 Mn$ |
| Masse moléculaire | 561,60 g/mole |
| Système cristallin | Orthorhombique |
| Groupe d'espace (N°) | $P b c n(57)$ |
| Paramètres de maille | $a = 10,19060(40)\text{Å}$ $b = 10,79120(40)\text{Å}$ $c = 20,14360(90)\text{Å}$ |
| Volume | $2215,168(155)\text{Å}^3$ |
| Z | 2 |
| d_c | $1,684 \text{ g.cm}^{-1}$ |
| Coefficient d'absorption | 1,011 |
| F(000) | 1148 |
| Condition d'enregistrement | |
| Diffractomètre | Nonius Kappa-CCD |
| Température (K) | 173 |
| Réflexions mesurées | 3252 |
| Réflexions indépendantes | 3244 |
| réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int} | 1394 ; 0,066 |
| $\theta_{min} - \theta_{max}$ | 2,84 ; $30,04^\circ$ |
| h ; k ; l | 0/14 ; 0/15 ; 0/28 |

| <i>Affinement</i> | |
|--|-----------------|
| R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data) | 0,1455 ; 0,1268 |
| R ₁ (obs data) ; wR ₂ (obs) | 0,0556 ; 0,1133 |
| S (GooF) | 0,986 |
| Réflexions | 3244 |
| Paramètres | 154 |
| Min, max. resd. dens. [e/Å ³] | -0,509 ; 0,921 |

La structure de ce complexe $[Mn^{II}(L)_2]_n$ montre que l'ion Mn(II) est dans un environnement octaédrique, chélaté par deux anions (HL⁻), *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide avec des distances (Mn-O1= 2,0664Å),(Mn-N2= 2,2515Å). La sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène O2 du groupement phénol du ligand HL⁻ en position apicale avec une distance (Mn-O2= 2,280Å), comme le montre la Figure 2.

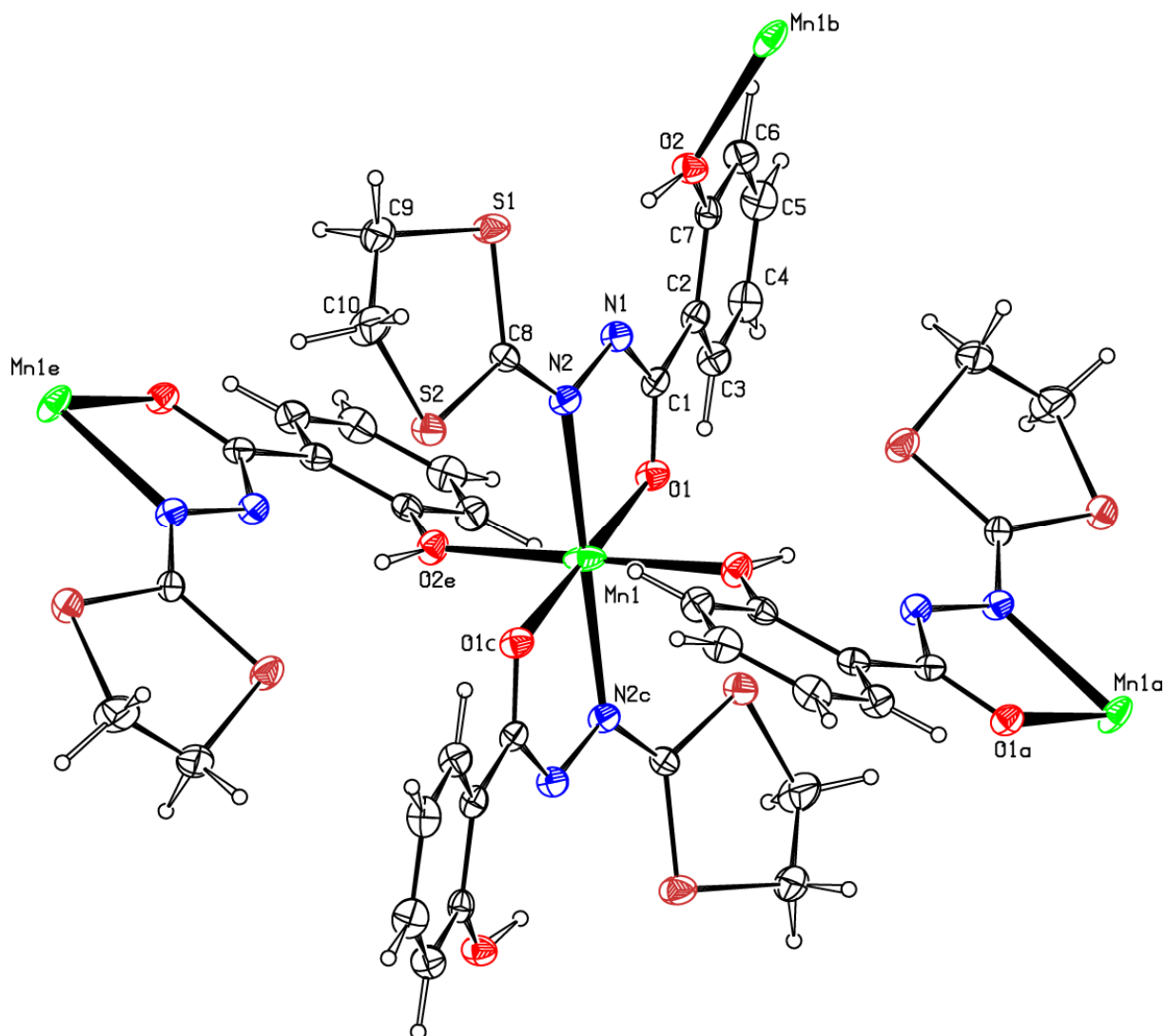


Fig.2. Représentation ORTEP du composé $\{Mn^{(II)}(HL)_2\}_n$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique.

$$a = -1/2+x, 1/2-y, -z ; b = 1/2+x, 1/2-y, -z ; c = -x, 1-y, -z ; d = 1/2-x, -1/2+y, z ; e = 1/2-x, 1/2+y, z$$

Cette structure a montré que le ligand (HL⁻) joue le rôle d'un ligand pontant pour la première fois dans la chimie de coordination de ce ligand formant ainsi un polymère de coordination bidimensionnel.

Dans le plan (a, b), Chaque ion Mn(II) est ponté avec quatre voisins Mn(II) via le pont (Mn1-O1-C1-C2-C7-O2-Mn1) avec une distance ($d_{Mn-Mn} = 7,421(3)\text{\AA}$) (Figure.3).

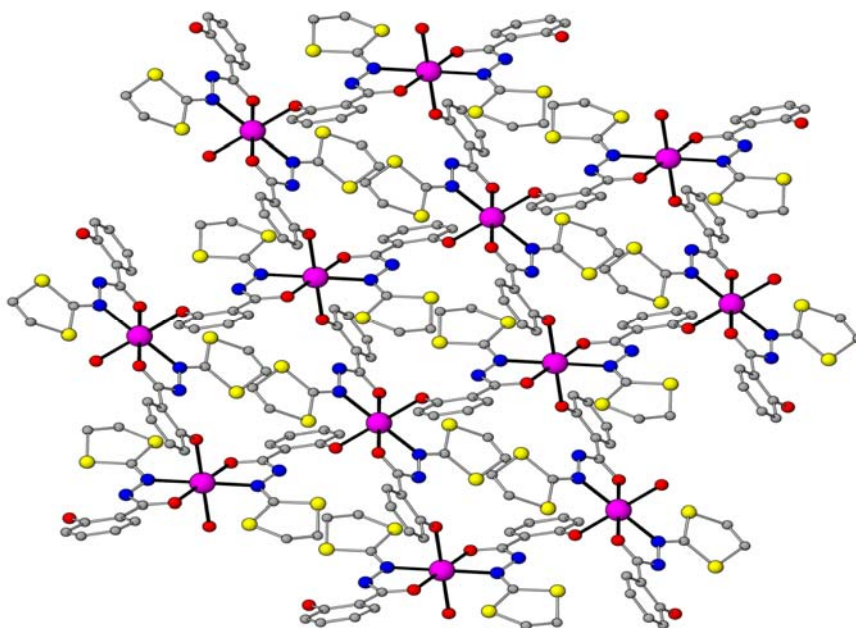


Fig.3. *Vue partielle de la maille suivant le plan (a,b) du composé $[Mn^{II}(HL)_2]_n$.
Les atomes d'hydrogène ont été volontairement omis par soucis de clarté.*

Ce composé a une structure lamellaire où les couches ne sont pas liées entre elles formant ainsi un système bidimensionnel (2D) avec une distance interlamellaire Mn-Mn = 10,072 Å (Figure 4).

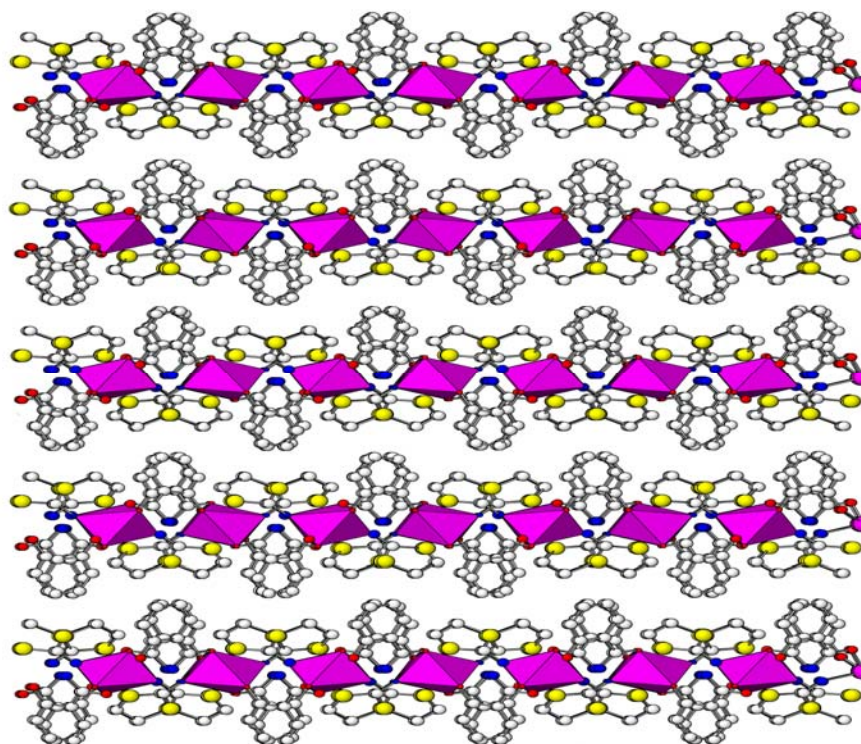


Fig. 4. Représentation ATOMS de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline du $[Mn^{II}(HL)_2]_n$ selon le plan (a, c). Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.

Le groupe d'espace Pbcn admet un plan de glissement de type b parallèle au plan (100) à $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ et un plan de glissement de type c parallèle au plan (010) à $(0, \frac{1}{4}, 0)$; $(0, \frac{3}{4}, 0)$ et un troisième plan de glissement de type n parallèle au plan (001) à $(0, 0, \frac{1}{4})$; $(0, 0, \frac{3}{4})$ et un centre d'inversion « i » à $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ le métal centrale est en positions spéciales à $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$ (Figure 5).

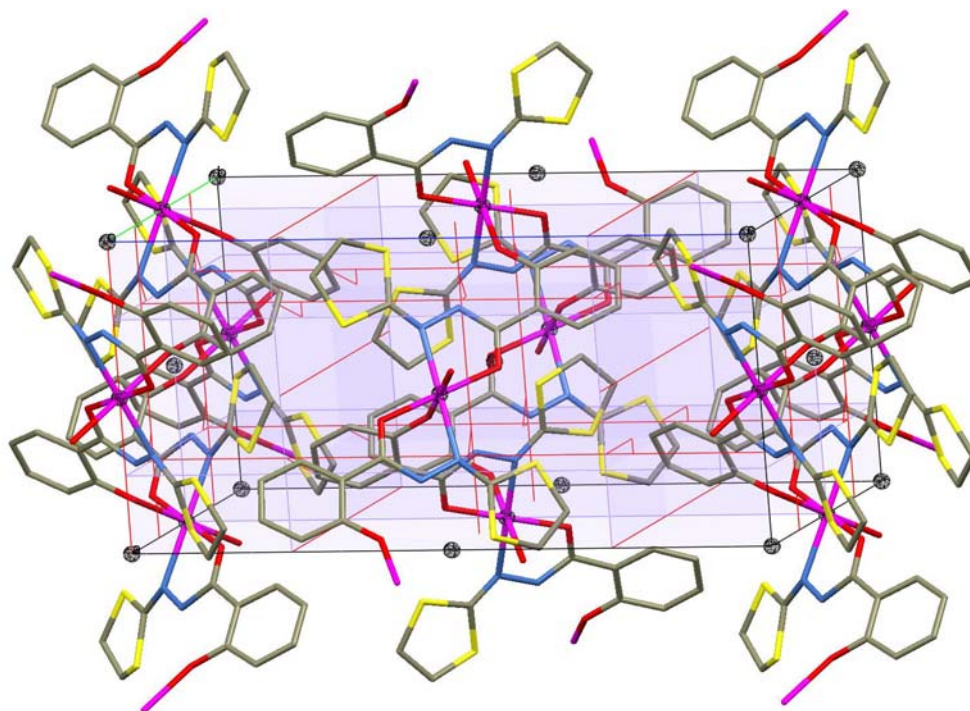


Fig. 5. Les éléments de symétrie du $[Mn^{II}(HL)_2]_n$. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.

Trois types d'interactions sont observés dans le cristal. Les deux premiers types sont des liaisons hydrogène, montrée sur la figure 6, sont détectées et analysées à l'aide du logiciel PLATON.^[5] le tableau 2 résume le type, la distance et l'angle de ces interactions.

Tab. 2. Les liaisons hydrogène

| D-H...A | D-H [Å] | H...A [Å] | D...A [Å] | D-H...A [°] |
|---------------------------|---------|-----------|-----------|-------------|
| C6-H2...O1 ^(a) | 0,95 | 2,52 | 3,063(5) | 117 |
| O2-H1...N1 | 0,95 | 1,85 | 2,585(5) | 133 |

(a) = 1/2-x, -1/2+y, z

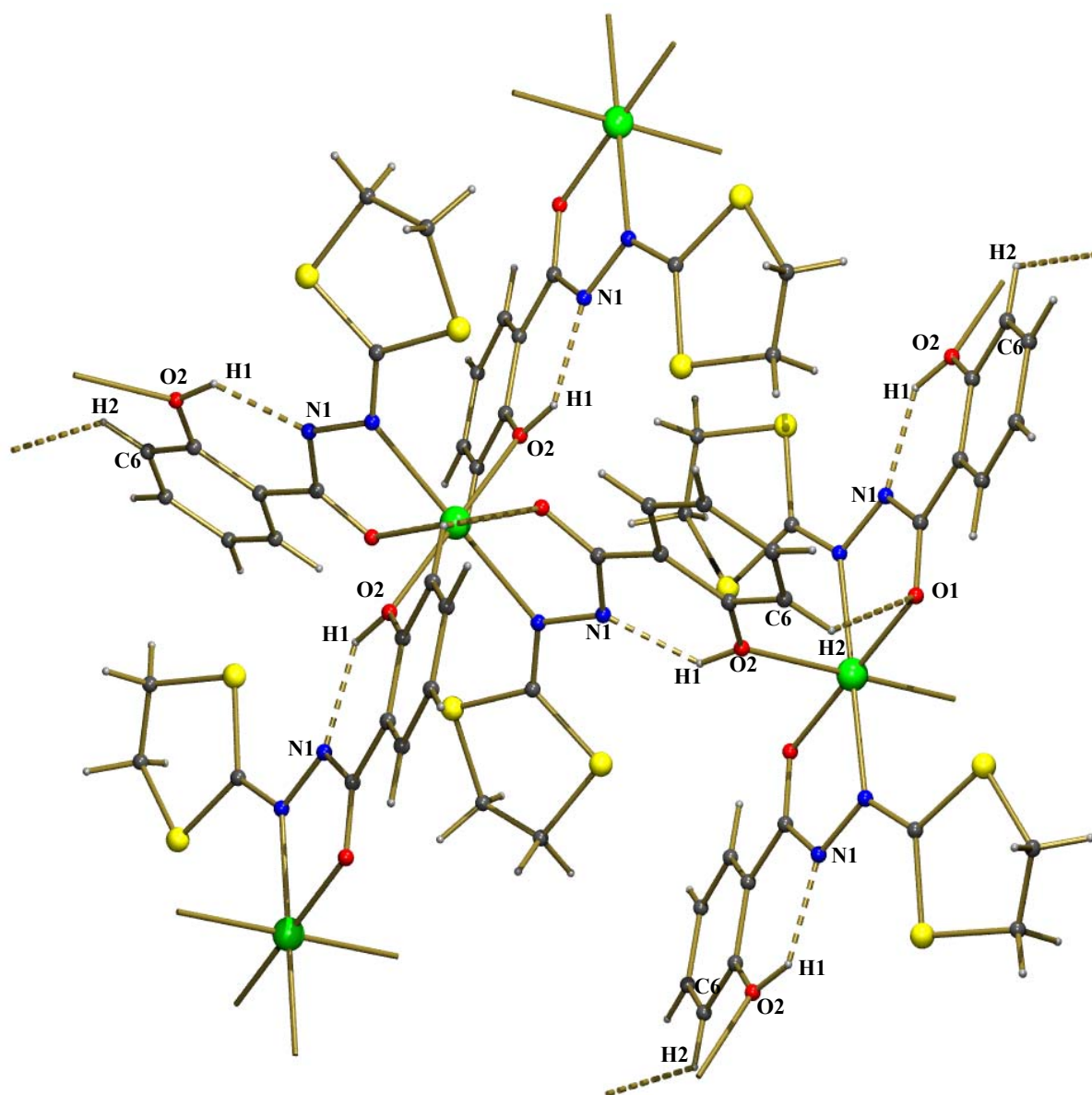


Fig.6. Représentation PLUTON qui montre liaisons hydrogène présente dans la structure du composé $[Mn^{II}(HL)_2]_n$

Le troisième type est une interaction intramoléculaire du type C-H... π , entre le carbone C10-H19 et le centroïde du phénol avec une distance = 2,858(2)Å] et un angle [(C10-H19B... centroïde de phénol = 140,54(1)°] (Figure 7).

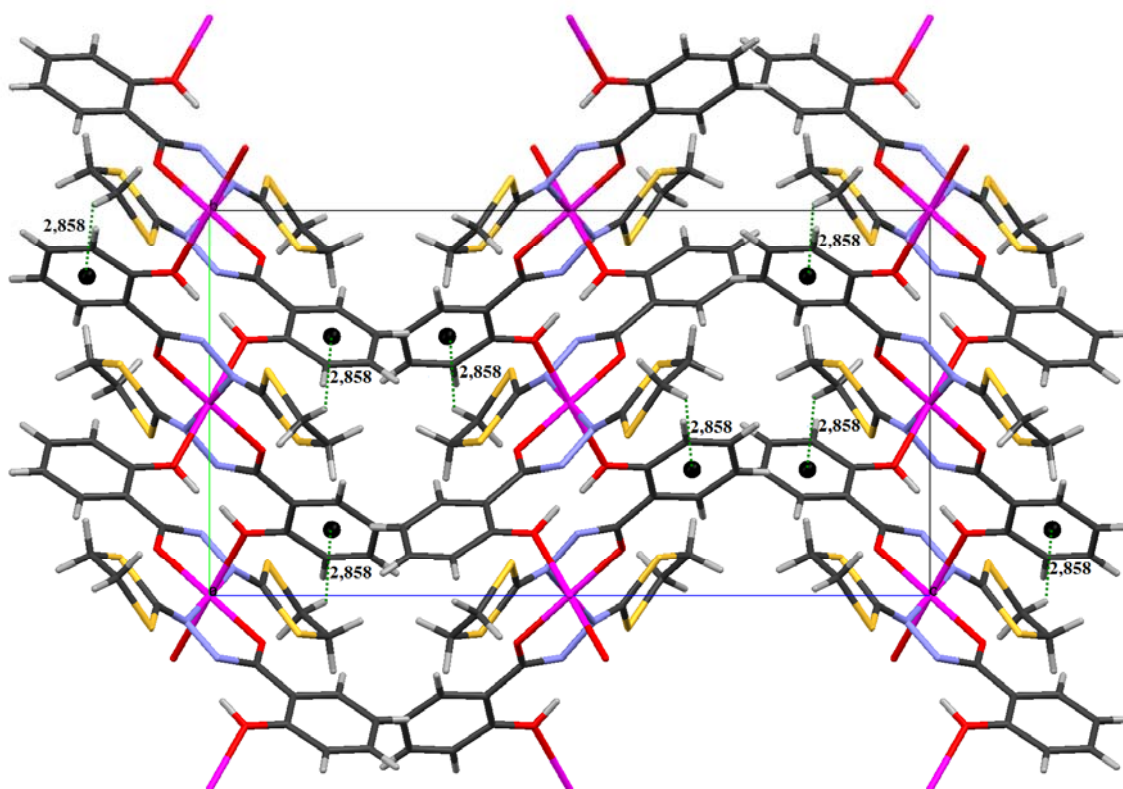


Fig. 7. Une vue supramoléculaire du complexe $[Mn^{II}(HL)_2]_n$ montrant les faibles interactions (C-H... π stacking) entre molécules.

Le mode de coordination tridentate du ligand peut avoir deux formes de déprotonation : la forme mono déprotonée, dans le cas où le ligand ne perd que le proton de la fonction hydrazide et la forme bis déprotonée, dans le cas où le ligand perd les deux protons de la fonction hydrazide et du phénol. Pour l'équilibre de charge dans le complexe, l'ion manganèse aura un degré d'oxydation (+II) dans le premier cas et (+IV) dans le deuxième cas.

Pour confirmer le degré d'oxydation de l'ion manganèse une mesure RPE a été réalisée sur ce composé.

II. 2. Quelques rappels

La **résonance paramagnétique électronique (RPE)** est une technique de mesure physique locale, permettant d'obtenir des informations concernant la nature des espèces

magnétiques, ainsi que des informations sur leurs concentrations et les interactions magnétiques entre elles.

Son principe est analogue à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE, ce sont les spins des électrons qui sont excités plutôt que les spins des noyaux atomiques.

La RPE est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe des espèces magnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un électron non apparié sur la couche de valence.

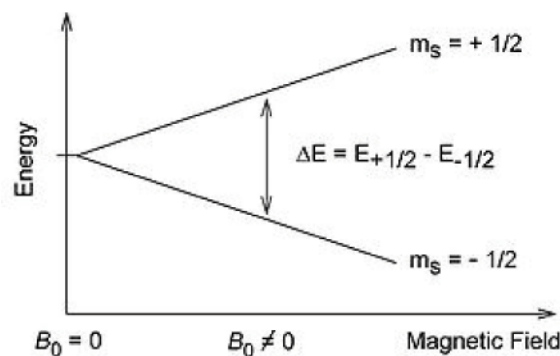


Fig.8. Séparation des niveaux d'énergie (pour le cas d'un spin $S = 1/2$) en présence d'un champ magnétique externe.

Le principe de RPE repose sur l'effet Zeeman : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S g \mu_B H$, où g est le facteur de Landé lorsqu'il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par le facteur g , et μ_B (qui est parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action d'un second champ magnétique (champ hyperfréquence ou micro-onde) perpendiculaire au premier et d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν , un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les 2 niveaux concernés, c'est-à-dire $g \mu_B H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H \dots (\text{Éq. 1})$$

Avec :

- g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou facteur g en général.
- μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$).
- H = valeur du champ magnétique à la condition de résonance.
- h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$).
- ν = fréquence du champ micro-onde.
- E_f = énergie de l'état final.
- E_i = énergie de l'état initial.

D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_s = \pm 1$. Les autres transitions sont généralement interdites, sauf s'il y a un mélange entre les niveaux. La condition de résonance exprimée ci-dessus (Éq. 1) peut également s'écrire :

$$\nu = (g \mu_B / h) H = \gamma H \dots (\text{Éq. 2})$$

Où γ désigne le rapport gyromagnétique.

L'équation (Éq. 2) montre qu'il existe une multitude de combinaisons possibles des valeurs de ν et H pour que la résonance ait lieu. En fait, un spectre de résonance de spin électronique peut théoriquement s'obtenir, soit en fixant le champ magnétique statique H et en faisant varier la fréquence ν du champ micro-onde, soit en faisant l'inverse. Cependant, en pratique, la plupart des spectromètres fonctionnent en permettant la variation du champ magnétique H alors que la fréquence ν est fixée.

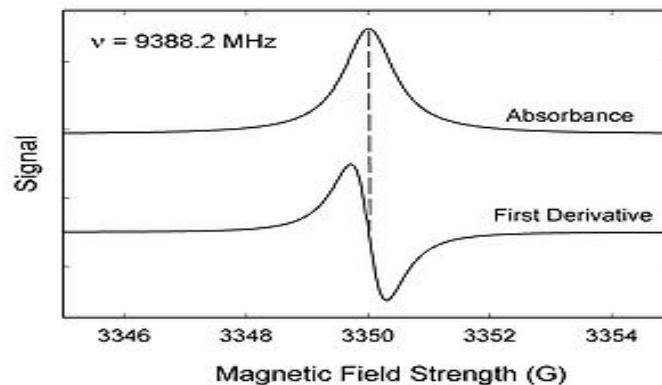


Fig.9. Spectres typiques d'absorption (courbe du haut) et de la dérivée première de l'absorption (courbe du bas) obtenus à fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique statique externe.

La figure 9 montre, dans sa partie supérieure, la variation de l'absorption, A , en fonction du champ magnétique statique H , lorsque la fréquence fixe utilisée est de 9388,2 MHz. La courbe inférieure représente la dérivée première de l'absorption par rapport au champ magnétique, dA/dH . En fait, dans la plupart des spectromètres de RSE, c'est dA/dH qui est d'abord enregistrée (pour des raisons de sensibilité), et puis la courbe représentant l'absorption est obtenue en intégrant la courbe dérivée.

Chaque signal ainsi enregistré est caractéristique de l'élément magnétique en présence et des interactions que cet élément ressent. Ces informations s'obtiennent à partir de la valeur du champ de résonance (qui informe sur le facteur g de l'ion magnétique en question), l'aire en dessous de la courbe d'absorption (qui informe, entre autres, sur le nombre de spins présents) et la mi-largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption (qui informe sur les interactions ressenties par les spins).

La RPE est utile pour l'étude de la structure locale de l'ensemble des matériaux pouvant présenter en leur sein un élément paramagnétique.

L'exploitation des spectres RPE passe souvent par une étape de simulation afin de pouvoir en déduire les différentes informations concernant les éléments magnétiques présents et de suivre leur évolution en fonction des conditions expérimentales et de mesure.

La mesure RPE sur le composé $[Mn^{II}(HL)_2]_n$ conduit à un facteur de Landé $g \approx 2,07$, ce qui correspond à un ion manganèse (II) octaédrique à haut spin, et qui est en accord avec un mode de coordination tridentate monodeprotoné du ligand (HL⁻).

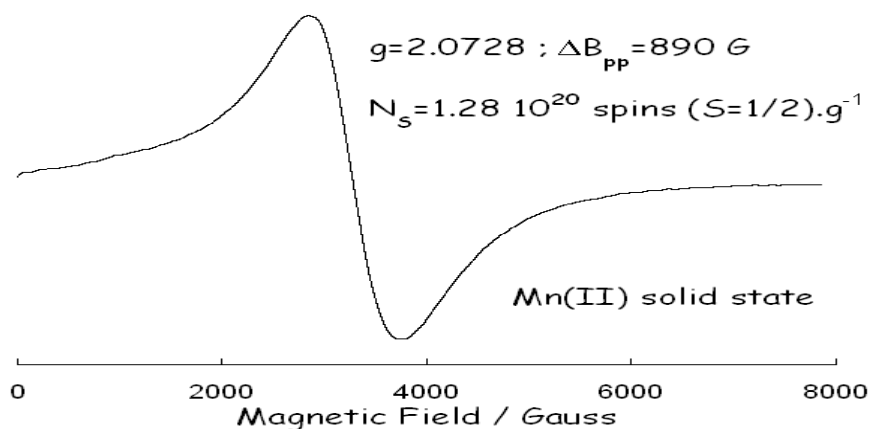


Fig.10. Spectres de la variation d'absorption en fonction du champ magnétique statique.

III. Synthèse et étude structurale du complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$

III. 1. Synthèse

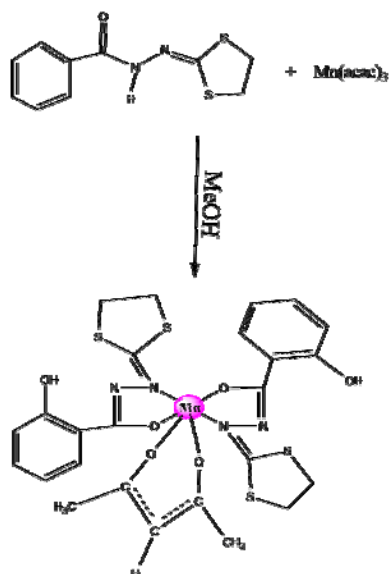
L'absence de l'azoture de sodium dans les deux réactions de l'acétylacétonate de Manganèse(III) ou le chlorure de manganèse avec le ligand H_2L conduit à un résultat différent de celui obtenu en présence d'azoture de sodium. Dans le cas de l'acétylacétonate de manganèse(III) on obtient des cristaux de couleur foncée et dans le cas du chlorure de manganèse(II) on obtient des cristaux jaunes (non analysés). Seuls les cristaux (foncés) obtenus par la première réaction ont fait l'objet d'une étude structurale.

L'analyse élémentaire de ce produit conduit à la formule suivante :

$Mn^{III}(HL)_2(acac)$ pour : $C_{25} H_{25} N_4 O_6 S_4 Mn$

Calc : C : 44,59 ; H : 3,741 ; N : 8,60 %.

Exp : C : 45,45 ; H : 3,814 ; N : 8,480 %.



Sch 3 : Synthèse du complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$.

Le spectre infra rouge du complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$, présenté sur la figure 11, caractérise une bande large à 3061 cm^{-1} (OH), 3000 cm^{-1} (C-H valence : Aromatique), 2927 cm^{-1} (C-H Sp^3 valence), 1610 et 1480 cm^{-1} (C=C valence Aromatique), 1516 cm^{-1} (C=N valence), 1356 cm^{-1} (C-H₃ déformation), 1292 cm^{-1} (C=C-O valence), 1249 cm^{-1} (C-O valence), 1158 cm^{-1} (C-N valence), 750 cm^{-1} (C-H déformation Aromatique Ortho).

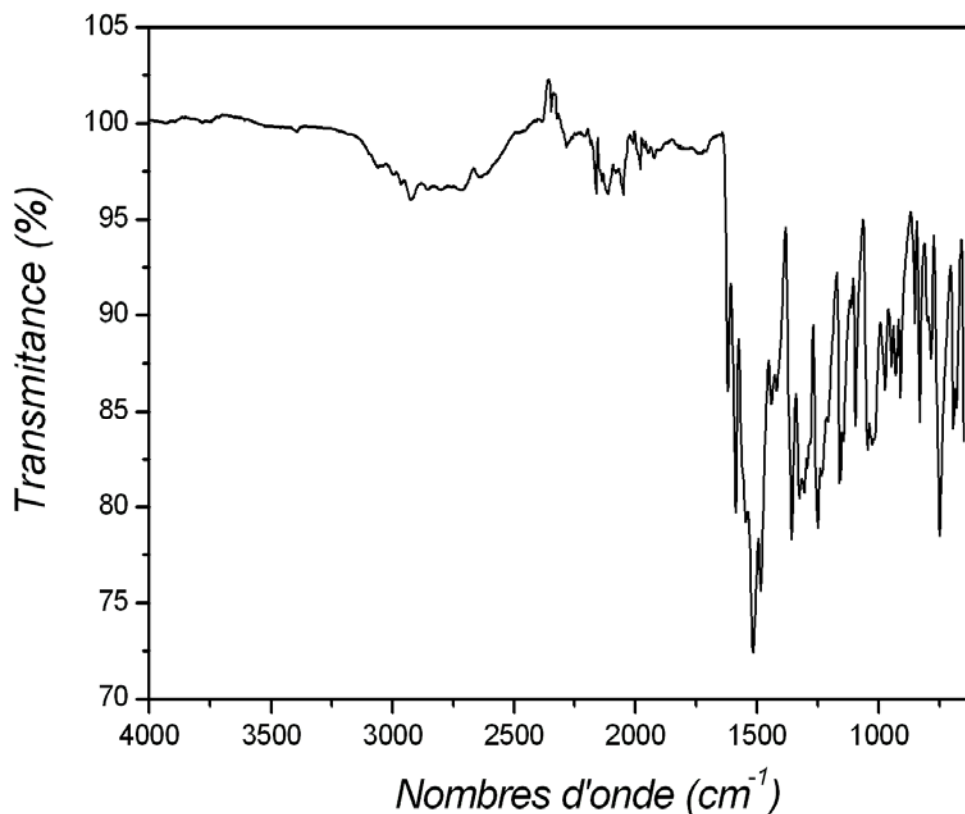


Fig. 11. Spectre infra rouge du complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$.

III. 2. Étude structurale du complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$

Les monocristaux de ce composé ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[2] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées, les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (SHELXS 97), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide de logiciel SHELLXL97,^[3] l'absorption a été corrigé de façon empirique au moyen du programme Sortav,^[4] tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL 97.

Le complexe cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P 2_1/c$ avec les paramètres de maille suivants :

$a = 11,15010(29)\text{\AA}$; $b = 12,26450(59)\text{\AA}$; $c = 21,44910(100)\text{\AA}$; $\beta = 98,0558(25)$; $V=2904,229(212)\text{\AA}^3$. Le tableau 3 résume les résultats de l'analyses radio-cristallographiques.

Tab.3. Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du complexe

| Données cristallographiques | |
|--|--|
| Formule chimique | C ₂₅ H ₂₅ N ₄ O ₆ S ₄ Mn |
| Masse moléculaire | 660,71 g/mole |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace (N°) | P 2 ₁ /c (14) |
| Paramètres de maille | a = 11,15010(29) Å b = 12,26450(59) Å c = 21,44910(100) Å β = 98,0558(25) ° |
| Volume | 2904,229(212) Å ³ |
| Z | 4 |
| d _c | 1,511 g.cm ⁻¹ |
| Coefficient d'absorption | 0,788 |
| F(000) | 1360 |
| Condition d'enregistrement | |
| Diffractomètre | Nonius Kappa-CCD |
| Température (K) | 173 |
| Réflexions mesurées | 6908 |
| Réflexions indépendantes | 6907 |
| réflexions I > 2σ(I) ; R _{int} | 3309 ; 0,072 |
| θ _{min} - θ _{max} | 2,47 ; 27,88° |
| h ; k ; l | -14/14 ; 0/16; 0/28 |
| Affinement | |
| R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data) | 0,1314 ; 0,1443 |
| R ₁ (obs data) ; wR ₂ (obs) | 0,0542 ; 0,1244 |
| S (GooF) | 1,008 |
| Réflexions | 6907 |
| Paramètres | 361 |
| Min, max. resd. dens. [e/Å ³] | -0,584 ; 0,516 |

La structure de ce complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$ montre que l'ion $Mn(III)$ est dans un environnement octaédrique, chélaté par deux anions (HL^-), *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide avec des distances ($Mn-O1 = 1.917(3)\text{\AA}$), ($Mn-N2 = 2.266(4)\text{\AA}$), la sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène O5 et O6 du groupement acétylacétionate avec des distances ($Mn-O5 = 1.905(3)\text{\AA}$; $Mn-O6 = 1.903(3)\text{\AA}$) (Figure 12).

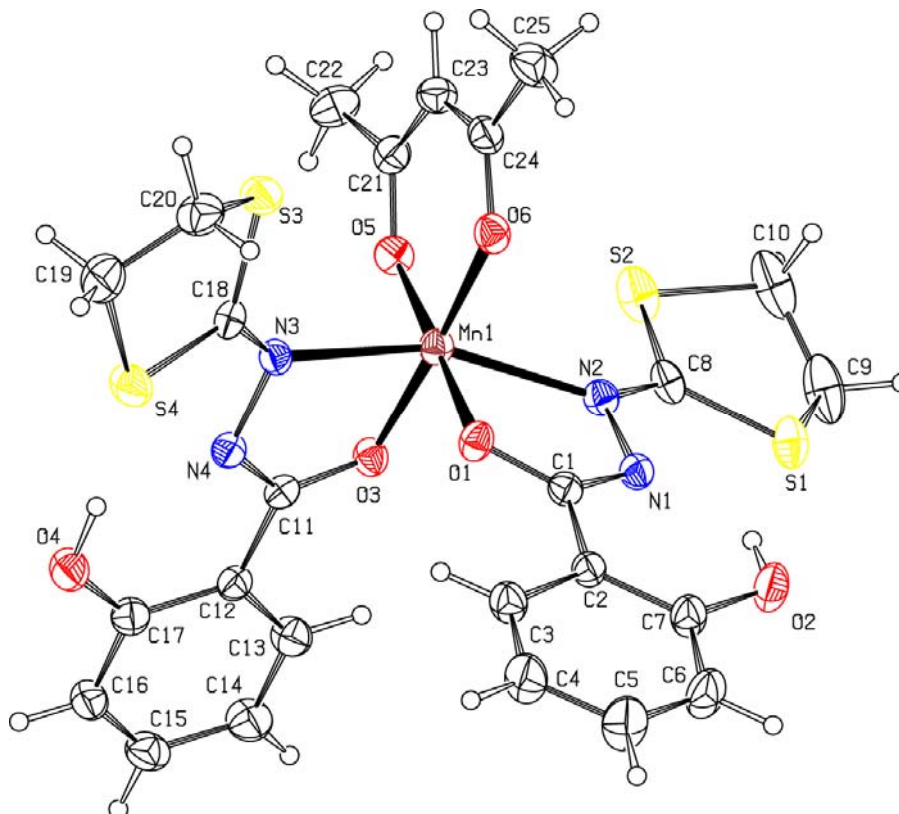


Fig.12. Représentation ORTEP du $Mn^{III}(HL)_2(acac)$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 30% de la densité électronique

Le groupe $P2_1/c$ admet un axe hélicoïdal 2_1 suivant l'axe $[010]$ à $(0,0,\frac{1}{4})$; $(0,0,\frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4},0,\frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4},0,\frac{3}{4})$ et un plan de glissement de type « c » parallèle au plan (010) à $(0,\frac{1}{4},0)$; $(0,\frac{3}{4},0)$ et un centre d'inversion « i » à $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2},0,0)$; $(0,\frac{1}{2},0)$; $(0,0,\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, le métal centrale est ont positions central à $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, Figure 13.

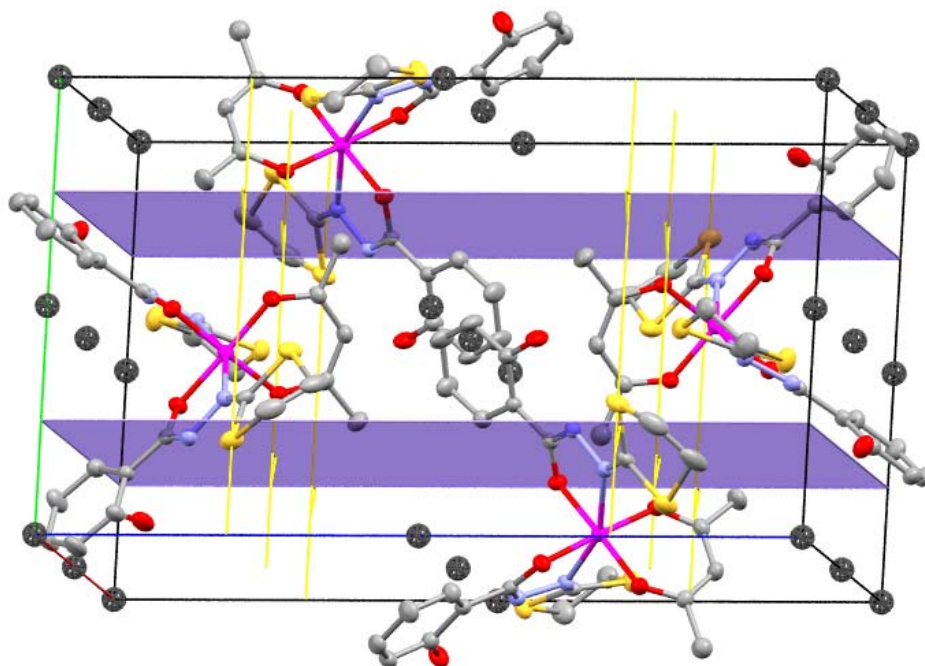


Fig. 13. *Les éléments de symétrie dans la structure du complexe $Mn^{III}(HL)_2(acac)$.
Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté.*

Quatre types d'interactions sont observés dans le cristal. Les trois premiers types sont des liaisons hydrogène du type O-H...N ; C-H...O et C-H...N, montrées sur la figure 14. Ces interactions sont détectées et analysées à l'aide du programme PLATON.^[5]

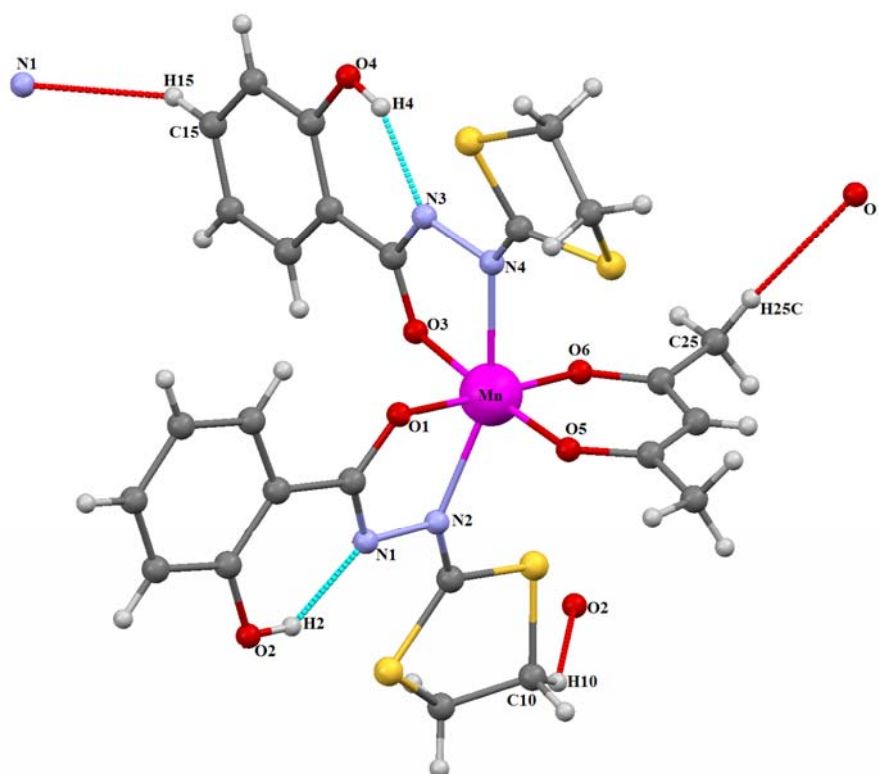


Fig. 14. Les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires observées dans le composé $[Mn^{III}(HL)_2(acac)]$.

Le tableau 4 résume le type, la distance et l'angle des ces interactions.

Tab. 4. Les liaisons hydrogène dans le composé $Mn^{III}(HL)_2(acac)$.

| D-H...A | D-H[Å] | H...A[Å] | D...A[Å] | D-H...A[°] |
|-------------------------------|--------|----------|----------|------------|
| O2-H2...N1 | 0,82 | 1,86 | 2,586(5) | 147 |
| O4-H4...N3 | 0,82 | 1,88 | 2,598(5) | 145 |
| C10-H10...O2 ^(a) | 0,97 | 2,35 | 3,169(5) | 141 |
| C15-H15...N1 ^(b) | 0,93 | 2,60 | 3,60(5) | 150 |
| C25-H25...O1 ^(c) | 0,96 | 2,54 | 3,50(5) | 176 |
| C23-H23...centroïde du phénol | 0,81 | 2,96 | 3,733(5) | 158 |

(a)= -x, 1/2+y, 1/2-z, (b)= 1-x, 1/2+y, 1/2-z, (c) = -x, 1-y, -z

Le quatrième type d'interaction est une interaction faible du type C-H... π , entre le carbone C23-H23...centroïde du phénol = 3,733(5)Å] et un angle [(C23-H23... centroïde du phénol = 158°] montrée sur la figure 15.

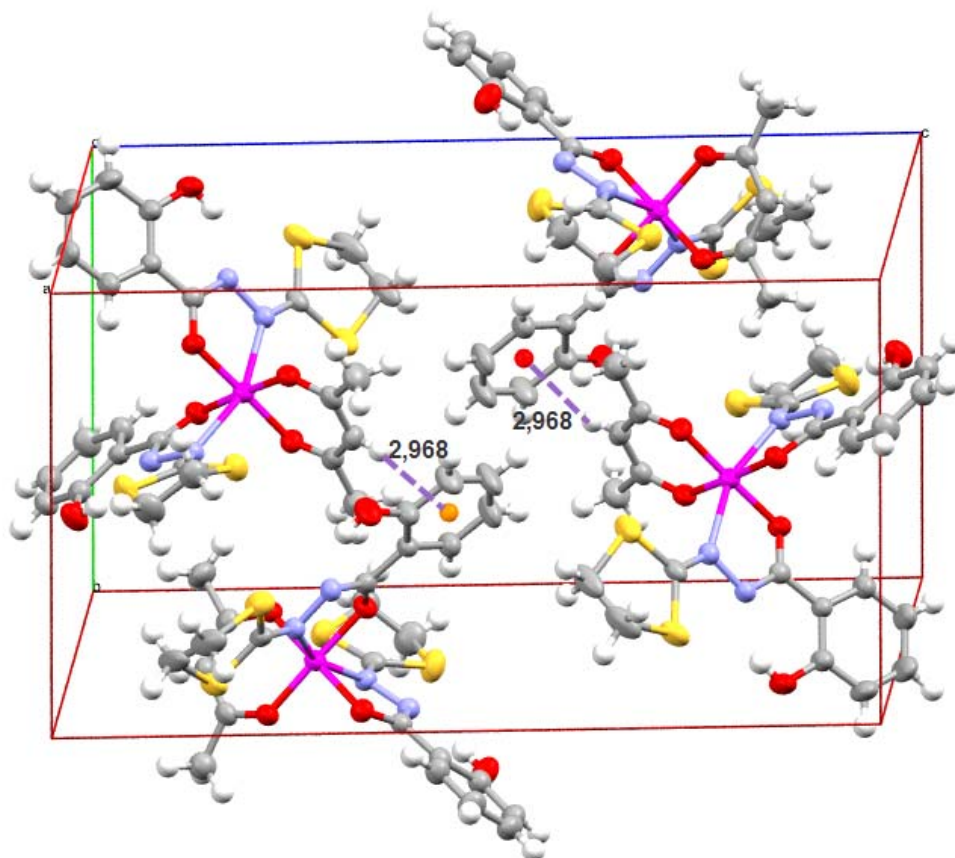


Fig. 15. Interaction de type C-H... π stacking entre les molécules

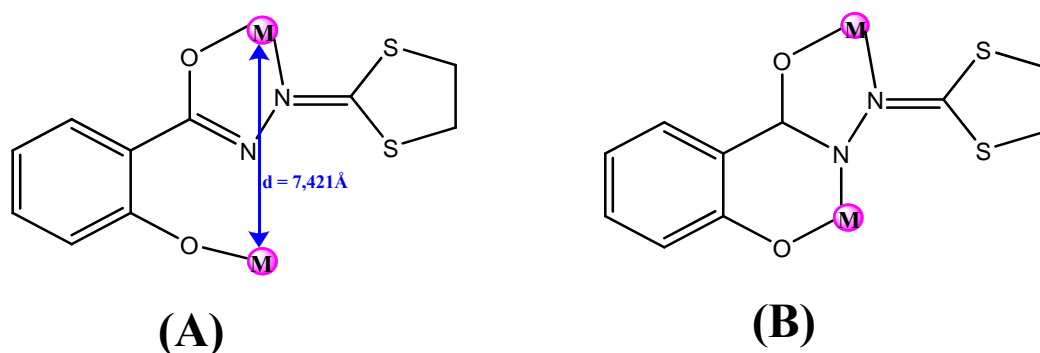
VII. Conclusion :

La même méthode de synthèse utilisée pour préparer les deux complexes mononucléaires conduit dans le cas du manganèse à un nouveau monomère et un polymère de coordination de formule $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{acac})]$ et $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2]_n$.

Ces composés ont été analysés par différentes méthodes d'analyses. L'étude radio cristallographique vient compléter l'analyse structurale de ces deux composés.

L'étude structurale a montré que le composé $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{HL})_2]_n$ cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le groupe d'espace P_{bcn} . Sa structure cristalline consiste en l'empilement de couches d'ions de manganèse(II) où chaque ion Mn(II) est dans un

environnement octaédrique entouré par quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote. Dans ce cas et pour la première fois le ligand H_2L joue le rôle d'un ligand pontant et non un ligand terminal. Ce nouveau mode de coordination permet de connecter deux ions Mn(II) avec les deux atomes d'oxygène et d'azote de la fonction hydrazide d'un côté et l'atome d'oxygène de la fonction phénol de l'autre côté, *via* le mode de coordination (A) montré sur le schéma 4. Cette étude a mis en évidence deux types d'interactions intramoléculaires : le premier type c'est des liaisons hydrogène O-H...N et le deuxième type c'est des interactions C-H... π (centroïde du phénol). Une troisième interaction intermoléculaire est observée du type C-H...O.



Sch. 4 : Mode de coordination du ligand H_2L

Du point de vue magnétique, nous pouvons conclure que le chemin d'échange entre deux ions métalliques est assez éloigné ($d_{MnII-MnII} : 7,421\text{\AA}$) pour qu'il y ait une interaction. Cependant, le chemin d'échange idéal pour ce ligand est le mode de coordination (B), montré sur le schéma 4, pouvant conduire à des interactions entre ions métalliques.^[6, 7]

Le deuxième complexe mononucléaire $[Mn^{III}(HL)_2(acac)]$ a été analysé par différentes méthodes spectroscopiques. Ce composé cristallise dans le système cristallin monoclinique avec Le groupe d'espace $P2_1/c$. La structure de ce complexe montre que l'ion Mn(III) est dans un environnement octaédrique, chélaté par deux anions (HL^-) *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide, la sphère de coordination est complétée par deux atomes d'oxygène O5 et O6 du groupement acétylacétionate. Quatre types d'interactions sont observés dans le cristal : Les trois premiers types sont des liaisons hydrogène dont une interaction forte de type O-H...N et deux interactions faibles de types C-H...O et C-H...N. Le quatrième type c'est des interactions C-H... π .

Références

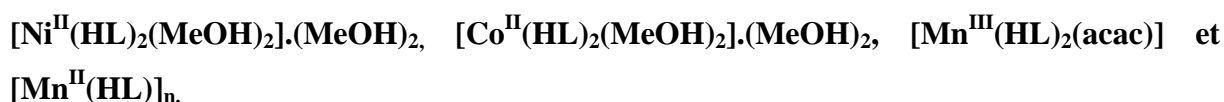
- [1] C. Beghidja , et al, J.AM.chem.soc, 128, 3140. **(2006)**.
- [2] Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, the Netherlands. **(1997)**.
- [3] SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany. **(1997)**.
- [4] Sortav, Blessing RH j.Appl, Crystallogr. 22, 396-7. **(1989)**.
- [5] A. L. Spek, J. Appl, Crystallogr, 36, 7. **(2003)**.
- [6] S. X. Liu, S. Lin, C. C. Lin, J. Q. Huang, Angew.Chem. Int. Ed, 40, 1084. **(2001)**.
- [7] S. Lin, S. X. Liu, J. Q.Huang, C. C.Lin, J. Chem. Soc. DaltonTrans, 1595. **(2002)**.

Conclusions générales et perspectives

Dans ce mémoire de magistère, nous avons présenté un travail de chimie de synthèse et de cristallographie dans le cadre d'une thématique qui ambitionne la mise au point de systèmes magnétiques à propriétés spécifiques.

Pour y parvenir, nous avons utilisé comme ligand (**acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque**) (H_2L) en présence d'un co-ligand ponteur tel que l'azoture de sodium favorisant le couplage magnétique entre les centres métalliques.

Cette technique nous a permis d'obtenir quatre nouveaux complexes, trois monomères et un polymère de coordination :



🌈 Dans la première partie des résultats, nous avons montré que la présence de l'azoture de sodium n'apporte pas de changement à la réaction de l'acétate de cobalt(II) ou de nickel(II) avec la ligand H_2L , conduisant dans les deux cas à deux complexes mononucléaires isostructuraux de formules $Ni^{II}(HL)_2(MeOH)_2 \cdot (MeOH)_2$ et $Co^{II}(HL)_2(MeOH)_2 \cdot (MeOH)_2$. Ces deux composés cristallisent dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ où l'ion métallique est dans un environnement octaédrique *trans*-chélaté par deux anions bidentates (HL^-), la sphère de coordination est complétée par deux molécules de méthanol. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaire du type O2-H2...N1 et intermoléculaires du type O3-H3...O4, O4-H4...O1 et de faibles interactions du type C-H... π stacking. L'étude comparative entre les deux composés a montré que le changement de l'ion métallique n'a pas une grande influence sur la structure.

🌈 Dans la deuxième partie, nous avons montré que la présence d'azoture de sodium apporte un changement à la réaction du chlorure de manganèse(II) ou l'acétylacétonate de manganèse(III) avec le ligand H_2L . La réaction directe entre le sel de manganèse et le ligand (sans azoture de sodium) conduit selon le sel utilisé, à deux produits. Seul le produit obtenu à partir de l'acétylacétonate de manganèse(III) sous forme de monocristaux a fait l'objet d'une étude structurale détaillée. Ce composé de formule $Mn^{III}(HL)_2(acac)$ cristallise dans le système cristallin monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ où l'ion métallique est dans un

environnement octaédrique, chélaté par deux anions (HL^-), *via* les atomes d'oxygène O1 et d'azote N2 du groupement hydrazide, la sphère de la coordination est complétée par deux atomes d'oxygène O5 et O6 du groupement acétylacétonate. La cohésion dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intramoléculaire du type O2-H2...N1, O4-H4...N3 et intermoléculaires du type C10-H10...O2, C15-H15...N1, C25-H25...O1 et C-H... π .

La même réaction en présence d'azoture de sodium conduit à un polymère de coordination à base de Mn(II) qui cristallise dans le système cristallin Orthorhombique avec le groupe d'espace P_{bcn} . la structure cristalline de ce composé consiste en l'empilement de couches d'ions du manganèse (II) entourés par quatre oxygènes et deux azote formant des plans d'octaèdres reliés entre eux par des ponts Mn1-O1-C1-C2-C7-O2-Mn1. Cet empilement forme une structure lamellaire où les couches ne sont pas liées entre elles formant ainsi un système bidimensionnel (2D). L'étude structurale a mis en évidence deux interactions intramoléculaires du type O-H...N et du type C-H... π (centroïde du phénol) assurant la connexion dans le cristal.

Dans les projets de recherches envisagés, nous espérons mettre au point des méthodes de synthèses offrant l'avantage de pouvoir contrôler les structures obtenues avec des propriétés qui permettent leurs applications dans différents domaines. Bien évidemment, la recherche n'en est pas encore arrivée à ce stade, mais nous espérons que notre modeste contribution a permis à cette thématique de progresser dans ce sens, et essayer d'améliorer le mode de coordination du ligand pour rapprocher les centres métalliques le plus possible.

Annexe : Données cristallographiques

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: Ni^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

Crystal Data

| | | | |
|------------------------------|--|-----------|-----------|
| Formula | C ₂₂ H ₂₆ N ₄ Ni O ₆ S ₄ , 2(C ₄ H ₄ O) | | |
| Formula Weight | 693.52 | | |
| Crystal System | Monoclinic | | |
| Space group | P2 ₁ /c | | (No. 14) |
| a, b, c [Angstrom] | 7.814(5) | 9.414(5) | 21.406(5) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90 | 94.159(5) | 90 |
| V [Ang ³] | 1570.5(14) | | |
| Z | 2 | | |
| D(calc) [g/cm ³] | 1.467 | | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 0.934 | | |
| F(000) | 724 | | |
| Crystal Size [mm] | 0.02 x | 0.50 x | 0.10 x |

Data Collection

| | | | |
|----------------------------------|--------------------------|---------|--------|
| Temperature (K) | 173 | | |
| Radiation [Angstrom] | MoKa | 0.71069 | |
| Theta Min-Max [Deg] | 1.9, 30.0 | | |
| Dataset | -11:10 ; -13:11 ; -30:27 | | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 14564, | 4574, | 0,0684 |
| Observed data [I > 0.0 sigma(I)] | 2277 | | |

Refinement

| | | | |
|---|---------|---------|--------|
| Nref, Npar | 4574, | | 191 |
| R, wR ₂ , S | 0,0545, | 0,1714, | 0,9520 |
| w = | | | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.004, | | 0.00 |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³] | 0.444, | | -0.783 |

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: Ni^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| Atom | x | y | z | U(eq) [Ang ²] |
|------|---------|---------|----------|---------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| Ni1 | 1/2 | 1/2 | 0 | 0.0353 |
| S1 | 0.63313 | 0.33146 | 0.20505 | 0.0586 |
| S2 | 0.44691 | 0.18562 | 0.09823 | 0.0573 |
| O1 | 0.67520 | 0.65017 | 0.02360 | 0.0393 |
| O2 | 0.84110 | 0.67888 | 0.21364 | 0.0638 |
| O3 | 0.70469 | 0.36583 | -0.02534 | 0.0508 |
| N1 | 0.65578 | 0.56204 | 0.12373 | 0.0386 |
| N2 | 0.56512 | 0.44977 | 0.09243 | 0.0384 |
| C1 | 0.70572 | 0.65802 | 0.08307 | 0.0365 |
| C2 | 0.80579 | 0.77979 | 0.10971 | 0.0381 |
| C3 | 0.83947 | 0.89412 | 0.07077 | 0.0461 |
| C4 | 0.93258 | 1.01026 | 0.09396 | 0.0550 |
| C5 | 0.99129 | 1.01231 | 0.15593 | 0.0605 |
| C6 | 0.96190 | 0.90330 | 0.19497 | 0.0592 |
| C7 | 0.86861 | 0.78580 | 0.17297 | 0.0462 |
| C8 | 0.54912 | 0.33945 | 0.12710 | 0.0385 |
| C9 | 0.56038 | 0.15729 | 0.22027 | 0.0910 |
| C10 | 0.49493 | 0.08233 | 0.16665 | 0.0911 |
| C11 | 0.69841 | 0.23748 | -0.05893 | 0.0788 |
| O4 | 0.01504 | 0.35391 | 0.04280 | 0.0641 |
| C12 | 0.04782 | 0.40601 | 0.10438 | 0.0712 |

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Annexe : Données cristallographiques

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement
Parameters for: Ni^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| Atom | x | y | z | U(iso) [Ang ²] |
|------|----------|---------|----------|----------------------------|
| H3 | 0.79807 | 0.89214 | 0.02794 | 0.0800 |
| H2 | 0.77799 | 0.61696 | 0.19552 | 0.0800 |
| H4 | 0.95549 | 1.08755 | 0.06729 | 0.0800 |
| H3 | 0.81665 | 0.39780 | -0.01186 | 0.0800 |
| H5 | 1.05427 | 1.09238 | 0.17187 | 0.0800 |
| H6 | 1.00525 | 0.90721 | 0.23757 | 0.0800 |
| H9A | 0.65691 | 0.10246 | 0.24078 | 0.0800 |
| H9B | 0.46964 | 0.16335 | 0.25013 | 0.0800 |
| H10A | 0.38896 | 0.03267 | 0.17702 | 0.0800 |
| H10B | 0.57949 | 0.00875 | 0.15689 | 0.0800 |
| H11A | 0.60953 | 0.17606 | -0.04343 | 0.0800 |
| H11B | 0.80992 | 0.18976 | -0.05329 | 0.0800 |
| H11C | 0.67139 | 0.25711 | -0.10352 | 0.0800 |
| H4 | 0.10829 | 0.34320 | 0.02616 | 0.0800 |
| H12A | 0.06319 | 0.50926 | 0.10313 | 0.0800 |
| H12B | 0.15226 | 0.36173 | 0.12360 | 0.0800 |
| H12C | -0.04924 | 0.38318 | 0.12913 | 0.0800 |

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: Ni^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| Atom | U(1,1) or U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Ni1 | 0.0360 | 0.0327 | 0.0366 | -0.0003 | -0.0014 | -0.0029 |
| S1 | 0.0800 | 0.0524 | 0.0426 | 0.0080 | -0.0025 | -0.0109 |
| S2 | 0.0727 | 0.0385 | 0.0591 | 0.0058 | -0.0055 | -0.0118 |
| O1 | 0.0438 | 0.0379 | 0.0356 | 0.0009 | -0.0017 | -0.0091 |
| O2 | 0.0851 | 0.0591 | 0.0445 | 0.0089 | -0.0128 | -0.0155 |
| O3 | 0.0411 | 0.0503 | 0.0601 | -0.0116 | -0.0016 | 0.0070 |
| N1 | 0.0436 | 0.0352 | 0.0367 | 0.0009 | 0 | -0.0053 |
| N2 | 0.0391 | 0.0334 | 0.0421 | 0.0012 | -0.0010 | -0.0030 |
| C1 | 0.0329 | 0.0334 | 0.0428 | -0.0028 | -0.0013 | 0.0030 |
| C2 | 0.0330 | 0.0386 | 0.0423 | -0.0029 | 0 | -0.0001 |
| C3 | 0.0511 | 0.0420 | 0.0452 | -0.0011 | 0.0027 | -0.0035 |
| C4 | 0.0600 | 0.0395 | 0.0653 | -0.0026 | 0.0025 | -0.0136 |
| C5 | 0.0542 | 0.0535 | 0.0720 | -0.0161 | -0.0084 | -0.0139 |
| C6 | 0.0651 | 0.0591 | 0.0505 | -0.0071 | -0.0150 | -0.0081 |
| C7 | 0.0455 | 0.0453 | 0.0464 | 0 | -0.0064 | -0.0024 |
| C8 | 0.0364 | 0.0377 | 0.0419 | 0.0001 | 0.0061 | -0.0022 |
| C9 | 0.1387 | 0.0607 | 0.0724 | 0.0204 | -0.0020 | -0.0244 |
| C10 | 0.1374 | 0.0520 | 0.0804 | 0.0309 | -0.0152 | -0.0301 |
| C11 | 0.0604 | 0.0698 | 0.1047 | -0.0380 | -0.0041 | 0.0132 |
| O4 | 0.0482 | 0.0765 | 0.0684 | 0.0064 | 0.0086 | -0.0052 |
| C12 | 0.0607 | 0.0778 | 0.0765 | 0.0007 | 0.0144 | 0.0090 |

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)
for: Ni^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| | | | | | |
|-----|-------|--------|----|------|--------|
| Ni1 | -O1 | 2.0069 | C2 | -C3 | 1.3980 |
| Ni1 | -O3 | 2.1386 | C2 | -C7 | 1.4076 |
| Ni1 | -N2 | 2.0618 | C3 | -C4 | 1.3852 |
| Ni1 | -O1_a | 2.0069 | C4 | -C5 | 1.3719 |
| Ni1 | -O3_a | 2.1386 | C5 | -C6 | 1.3535 |
| Ni1 | -N2_a | 2.0618 | C6 | -C7 | 1.3881 |
| S1 | -C8 | 1.7498 | C9 | -C10 | 1.4113 |
| S1 | -C9 | 1.7733 | C3 | -H3 | 0.9500 |
| S2 | -C8 | 1.7451 | C4 | -H4 | 0.9500 |

Annexe : Données cristallographiques

| | | | | | |
|----|------|--------|-----|-------|--------|
| S2 | -C10 | 1.7753 | C5 | -H5 | 0.9500 |
| O1 | -C1 | 1.2802 | C6 | -H6 | 0.9500 |
| O2 | -C7 | 1.3581 | C9 | -H9B | 0.9900 |
| O3 | -C11 | 1.4051 | C9 | -H9A | 0.9900 |
| O2 | -H2 | 0.8400 | C10 | -H10B | 0.9900 |
| O3 | -H3 | 0.9500 | C10 | -H10A | 0.9900 |
| O4 | -C12 | 1.4124 | C11 | -H11C | 0.9800 |
| O4 | -H4 | 0.8400 | C11 | -H11A | 0.9800 |
| N1 | -N2 | 1.4139 | C11 | -H11B | 0.9800 |
| N1 | -C1 | 1.3325 | C12 | -H12A | 0.9800 |
| N2 | -C8 | 1.2878 | C12 | -H12B | 0.9800 |
| C1 | -C2 | 1.4785 | C12 | -H12C | 0.9800 |

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: Ni^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| | | | | | | | |
|------|------|-------|--------|------|------|-------|--------|
| O1 | -Ni1 | -O3 | 88.33 | N1 | -C1 | -C2 | 116.46 |
| O1 | -Ni1 | -N2 | 78.68 | O1 | -C1 | -N1 | 124.62 |
| O1 | -Ni1 | -O1_a | 180.00 | C3 | -C2 | -C7 | 118.36 |
| O1 | -Ni1 | -O3_a | 91.67 | C1 | -C2 | -C3 | 118.95 |
| O1 | -Ni1 | -N2_a | 101.32 | C1 | -C2 | -C7 | 122.68 |
| O3 | -Ni1 | -N2 | 88.33 | C2 | -C3 | -C4 | 120.71 |
| O1_a | -Ni1 | -O3 | 91.67 | C3 | -C4 | -C5 | 119.19 |
| O3 | -Ni1 | -O3_a | 180.00 | C4 | -C5 | -C6 | 121.77 |
| O3 | -Ni1 | -N2_a | 91.67 | C5 | -C6 | -C7 | 120.21 |
| O1_a | -Ni1 | -N2 | 101.32 | O2 | -C7 | -C2 | 121.77 |
| O3_a | -Ni1 | -N2 | 91.67 | O2 | -C7 | -C6 | 118.47 |
| N2 | -Ni1 | -N2_a | 180.00 | C2 | -C7 | -C6 | 119.76 |
| O1_a | -Ni1 | -O3_a | 88.33 | S1 | -C8 | -S2 | 115.62 |
| O1_a | -Ni1 | -N2_a | 78.68 | S2 | -C8 | -N2 | 121.75 |
| O3_a | -Ni1 | -N2_a | 88.33 | S1 | -C8 | -N2 | 122.60 |
| C8 | -S1 | -C9 | 96.42 | S1 | -C9 | -C10 | 114.52 |
| C8 | -S2 | -C10 | 95.65 | S2 | -C10 | -C9 | 116.07 |
| Ni1 | -O1 | -C1 | 111.44 | C2 | -C3 | -H3 | 120.00 |
| Ni1 | -O3 | -C11 | 129.69 | C4 | -C3 | -H3 | 120.00 |
| C7 | -O2 | -H2 | 109.00 | C5 | -C4 | -H4 | 120.00 |
| Ni1 | -O3 | -H3 | 115.00 | C3 | -C4 | -H4 | 120.00 |
| C11 | -O3 | -H3 | 115.00 | C4 | -C5 | -H5 | 119.00 |
| C12 | -O4 | -H4 | 109.00 | C6 | -C5 | -H5 | 119.00 |
| N2 | -N1 | -C1 | 110.96 | C7 | -C6 | -H6 | 120.00 |
| Ni1 | -N2 | -N1 | 111.32 | C5 | -C6 | -H6 | 120.00 |
| Ni1 | -N2 | -C8 | 135.27 | S1 | -C9 | -H9A | 109.00 |
| N1 | -N2 | -C8 | 113.33 | C10 | -C9 | -H9A | 109.00 |
| O1 | -C1 | -C2 | 118.91 | C10 | -C9 | -H9B | 109.00 |
| H9A | -C9 | -H9B | 108.00 | H11A | -C11 | -H11C | 109.00 |
| S1 | -C9 | -H9B | 109.00 | H11B | -C11 | -H11C | 109.00 |
| S2 | -C10 | -H10A | 108.00 | H11A | -C11 | -H11B | 109.00 |
| C9 | -C10 | -H10A | 108.00 | O4 | -C12 | -H12A | 109.00 |
| C9 | -C10 | -H10B | 108.00 | O4 | -C12 | -H12B | 109.00 |
| S2 | -C10 | -H10B | 108.00 | O4 | -C12 | -H12C | 109.00 |
| H10A | -C10 | -H10B | 107.00 | H12A | -C12 | -H12B | 109.00 |
| O3 | -C11 | -H11B | 109.00 | H12A | -C12 | -H12C | 109.00 |
| O3 | -C11 | -H11C | 109.00 | H12B | -C12 | -H12C | 109.00 |
| O3 | -C11 | -H11A | 109.00 | | | | |

**Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: Ni^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| | | | | | | | |
|----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|
| O2 | -- H2 | .. N1 | 0.8400 | 1.8200 | 2.5704 | 147.00 | . |
| O3 | -- H3 | .. O4 | 0.9500 | 1.9200 | 2.7401 | 143.00 | 1_655 |
| O4 | -- H4 | .. O1 | 0.8400 | 2.0600 | 2.8947 | 170.00 | 3_665 |

Annexe : Données cristallographiques

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a =[3665.00] = 1-x,1-y,-z
c =[1655.00] = 1+x,y,z
d =[2745.00] = 2-x,-1/2+y,1/2-z
e =[2655.00] = 1-x,1/2+y,1/2-z
f =[1565.00] = x,1+y,z
g =[3765.00] = 2-x,1-y,-z
h =[2755.00] = 2-x,1/2+y,1/2-z
i =[1665.00] = 1+x,1+y,z
j =[2645.00] = 1-x,-1/2+y,1/2-z
k =[1545.00] = x,-1+y,z
l =[1455.00] = -1+x,y,z
m =[1445.00] = -1+x,-1+y,z

Annexe : Données cristallographiques

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: Co^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

Crystal Data

| | | | |
|------------------------------|---|-----------|-------------|
| Formula | C ₂₂ H ₂₆ Co N ₄ O ₆ S ₄ , 2(C H ₄ O) | | |
| Formula Weight | 693.76 | | |
| Crystal System | Monoclinic | | |
| Space group | P2 ₁ /c | | (No. 14) |
| a, b, c [Angstrom] | 7.7602(4) | 9.3632(7) | 21.4188(13) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90 | 93.329(4) | 90 |
| V [Ang ³] | 1553.67(17) | | |
| Z | 2 | | |
| D(calc) [g/cm ³] | 1.483 | | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 0.872 | | |
| F(000) | 722 | | |
| Crystal Size [mm] | 0.15 x 0.12 x 0.08 | | |

Data Collection

| | | | |
|----------------------------------|----------------------------|---------|-------|
| Temperature (K) | 173 | | |
| Radiation [Angstrom] | MoKa | 0.71073 | |
| Theta Min-Max [Deg] | 1.9, 28.3 | | |
| Dataset | -10: 10 ; -12: 12 ; -1: 28 | | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 3830, | 3830, | 0,073 |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 2310 | | |

Refinement

| | | | |
|---|--------------------------------|--|--|
| Nref, Npar | 3830, 193 | | |
| R, wR2, S | 0.0678, 0.1872, 1.04 | | |
| w = 1/[$s^2(F_o^2) + (0.0879P)^2$] | where P = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ | | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.003, 0.00 | | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³] | -0.64, 0.59 | | |

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms for: Co^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| Atom | x | y | z | U(eq) [Ang ²] |
|------|-------------|-------------|-------------|---------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| Co1 | 1 | 0 | 1/2 | 0.0223(3) |
| S1 | 0.86267(18) | 0.17202(14) | 0.29372(6) | 0.0372(4) |
| S2 | 1.05339(18) | 0.31438(13) | 0.40013(6) | 0.0372(4) |
| O1 | 0.8216(4) | -0.1519(3) | 0.47541(13) | 0.0240(9) |
| O2 | 0.6540(5) | -0.1813(4) | 0.28586(16) | 0.0442(14) |
| O3 | 0.7954(4) | 0.1367(4) | 0.52475(15) | 0.0337(11) |
| N1 | 0.8414(5) | -0.0628(4) | 0.37520(17) | 0.0251(12) |
| N2 | 0.9322(5) | 0.0498(4) | 0.40531(17) | 0.0244(11) |
| C1 | 0.7906(5) | -0.1592(5) | 0.4151(2) | 0.0236(12) |
| C2 | 0.6916(5) | -0.2826(5) | 0.3891(2) | 0.0247(12) |
| C3 | 0.6594(6) | -0.3977(5) | 0.4279(2) | 0.0283(14) |
| C4 | 0.5668(6) | -0.5155(5) | 0.4061(2) | 0.0342(17) |
| C5 | 0.5076(7) | -0.5192(6) | 0.3438(3) | 0.0424(17) |
| C6 | 0.5371(7) | -0.4085(6) | 0.3045(2) | 0.0392(17) |
| C7 | 0.6281(6) | -0.2879(5) | 0.3265(2) | 0.0302(17) |
| C8 | 0.9480(6) | 0.1624(5) | 0.3710(2) | 0.0253(14) |
| C9 | 0.9417(11) | 0.3463(6) | 0.2788(3) | 0.073(3) |
| C10 | 1.0052(10) | 0.4212(6) | 0.3330(3) | 0.064(3) |
| C11 | 0.8016(7) | 0.2620(6) | 0.5629(3) | 0.054(2) |
| O4 | 0.4862(4) | 0.1500(4) | 0.45936(15) | 0.0358(11) |
| C12 | 0.4540(7) | 0.0927(6) | 0.3977(2) | 0.0464(19) |

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Annexe : Données cristallographiques

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: Co^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH

| Atom | x | y | z | U(iso) [Ang ²] |
|------|----------|-----------|------------|----------------------------|
| H2 | 0.71450 | -0.11960 | 0.30320 | 0.0670 |
| H3 | 0.70100 | -0.39520 | 0.46950 | 0.0340 |
| H3A | 0.68620 | 0.11110 | 0.50840 | 0.0400 |
| H4 | 0.54480 | -0.59100 | 0.43270 | 0.0410 |
| H5 | 0.44670 | -0.59860 | 0.32860 | 0.0510 |
| H6 | 0.49650 | -0.41310 | 0.26290 | 0.0470 |
| H9A | 1.014(5) | 0.3402(7) | 0.2562(14) | 0.0880 |
| H9B | 0.869(5) | 0.390(3) | 0.2625(10) | 0.0880 |
| H10A | 0.92020 | 0.49200 | 0.34340 | 0.0770 |
| H10B | 1.10910 | 0.47190 | 0.32310 | 0.0770 |
| H11A | 0.88470 | 0.24890 | 0.59730 | 0.0810 |
| H11B | 0.68980 | 0.27890 | 0.57840 | 0.0810 |
| H11C | 0.83430 | 0.34250 | 0.53840 | 0.0810 |
| H4A | 0.39580 | 0.15220 | 0.47730 | 0.0540 |
| H12A | 0.34670 | 0.12960 | 0.37990 | 0.0700 |
| H12B | 0.44760 | -0.00960 | 0.40000 | 0.0700 |
| H12C | 0.54600 | 0.11960 | 0.37210 | 0.0700 |

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: Co^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH

| Atom | U(1,1) or U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| Co1 | 0.0234(4) | 0.0194(4) | 0.0239(5) | -0.0004(4) | 0.0009(3) | -0.0017(4) |
| S1 | 0.0547(8) | 0.0309(7) | 0.0259(7) | 0.0037(5) | 0.0005(6) | -0.0072(6) |
| S2 | 0.0499(8) | 0.0236(7) | 0.0373(7) | 0.0041(5) | -0.0053(6) | -0.0086(6) |
| O1 | 0.0294(15) | 0.0223(17) | 0.0203(16) | 0.0002(13) | 0.0012(13) | -0.0054(14) |
| O2 | 0.062(3) | 0.038(2) | 0.031(2) | 0.0098(17) | -0.0119(18) | -0.0128(19) |
| O3 | 0.0258(16) | 0.035(2) | 0.040(2) | -0.0126(16) | 0.0002(14) | 0.0002(15) |
| N1 | 0.029(2) | 0.021(2) | 0.025(2) | 0.0018(17) | -0.0011(16) | -0.0022(17) |
| N2 | 0.0262(19) | 0.0207(19) | 0.026(2) | -0.0017(16) | 0.0000(16) | -0.0024(16) |
| C1 | 0.022(2) | 0.023(2) | 0.026(2) | 0.0000(19) | 0.0033(18) | 0.0016(19) |
| C2 | 0.027(2) | 0.021(2) | 0.026(2) | -0.0014(19) | 0.0000(19) | 0.0025(19) |
| C3 | 0.029(2) | 0.028(3) | 0.028(2) | 0.000(2) | 0.002(2) | -0.002(2) |
| C4 | 0.037(3) | 0.022(3) | 0.044(3) | 0.001(2) | 0.006(2) | -0.008(2) |
| C5 | 0.047(3) | 0.034(3) | 0.045(3) | -0.005(2) | -0.007(2) | -0.011(3) |
| C6 | 0.046(3) | 0.034(3) | 0.036(3) | -0.006(2) | -0.010(2) | -0.006(3) |
| C7 | 0.037(3) | 0.025(3) | 0.028(3) | 0.001(2) | -0.003(2) | -0.001(2) |
| C8 | 0.027(2) | 0.026(3) | 0.023(2) | 0.000(2) | 0.0016(18) | 0.002(2) |
| C9 | 0.122(7) | 0.045(4) | 0.051(4) | 0.020(3) | -0.013(4) | -0.032(4) |
| C10 | 0.105(6) | 0.040(4) | 0.046(4) | 0.010(3) | -0.015(4) | -0.023(4) |
| C11 | 0.047(3) | 0.048(4) | 0.065(4) | -0.029(3) | -0.005(3) | 0.014(3) |
| O4 | 0.0281(17) | 0.042(2) | 0.038(2) | 0.0018(17) | 0.0075(15) | -0.0022(17) |
| C12 | 0.041(3) | 0.053(4) | 0.046(3) | 0.006(3) | 0.009(3) | 0.001(3) |

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: Co^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH

| | | | | | |
|-----|-------|----------|----|------|----------|
| Co1 | -O1 | 2.033(3) | C2 | -C3 | 1.392(6) |
| Co1 | -O3 | 2.130(3) | C2 | -C7 | 1.402(6) |
| Co1 | -N2 | 2.118(4) | C3 | -C4 | 1.383(7) |
| Co1 | -O1_a | 2.033(3) | C4 | -C5 | 1.386(8) |
| Co1 | -O3_a | 2.130(3) | C5 | -C6 | 1.363(8) |
| Co1 | -N2_a | 2.118(4) | C6 | -C7 | 1.399(7) |
| S1 | -C8 | 1.749(5) | C9 | -C10 | 1.420(9) |
| S1 | -C9 | 1.779(6) | C3 | -H3 | 0.9300 |
| S2 | -C8 | 1.739(5) | C4 | -H4 | 0.9300 |
| S2 | -C10 | 1.774(6) | C5 | -H5 | 0.9300 |

Annexe : Données cristallographiques

| | | | | | |
|----|------|----------|-----|-------|--------|
| O1 | -C1 | 1.302(5) | C6 | -H6 | 0.9300 |
| O2 | -C7 | 1.347(6) | C9 | -H9B | 0.7600 |
| O3 | -C11 | 1.429(7) | C9 | -H9A | 0.7600 |
| O2 | -H2 | 0.8200 | C10 | -H10B | 0.9700 |
| O3 | -H3A | 0.9300 | C10 | -H10A | 0.9700 |
| O4 | -C12 | 1.434(6) | C11 | -H11C | 0.9600 |
| O4 | -H4A | 0.8200 | C11 | -H11A | 0.9600 |
| N1 | -N2 | 1.404(5) | C11 | -H11B | 0.9600 |
| N1 | -C1 | 1.319(6) | C12 | -H12A | 0.9600 |
| N2 | -C8 | 1.295(6) | C12 | -H12B | 0.9600 |
| C1 | -C2 | 1.478(6) | C12 | -H12C | 0.9600 |

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: Co^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| | | | | | | | |
|------|------|-------|------------|-------|------|--------|----------|
| O1 | -Co1 | -O3 | 88.78(13) | N1 | -C1 | -C2 | 117.3(4) |
| O1 | -Co1 | -N2 | 77.19(13) | O1 | -C1 | -N1 | 124.2(4) |
| O1 | -Co1 | -O1_a | 180.00 | C3 | -C2 | -C7 | 118.6(4) |
| O1 | -Co1 | -O3_a | 91.22(13) | C1 | -C2 | -C3 | 119.2(4) |
| O1 | -Co1 | -N2_a | 102.81(13) | C1 | -C2 | -C7 | 122.3(4) |
| O3 | -Co1 | -N2 | 87.63(13) | C2 | -C3 | -C4 | 121.6(4) |
| O1_a | -Co1 | -O3 | 91.22(13) | C3 | -C4 | -C5 | 118.8(4) |
| O3 | -Co1 | -O3_a | 180.00 | C4 | -C5 | -C6 | 121.2(5) |
| O3 | -Co1 | -N2_a | 92.37(13) | C5 | -C6 | -C7 | 120.4(4) |
| O1_a | -Co1 | -N2 | 102.81(13) | O2 | -C7 | -C2 | 122.3(4) |
| O3_a | -Co1 | -N2 | 92.37(13) | O2 | -C7 | -C6 | 118.2(4) |
| N2 | -Co1 | -N2_a | 180.00 | C2 | -C7 | -C6 | 119.6(4) |
| O1_a | -Co1 | -O3_a | 88.78(13) | S1 | -C8 | -S2 | 116.2(3) |
| O1_a | -Co1 | -N2_a | 77.19(13) | S2 | -C8 | -N2 | 121.4(3) |
| O3_a | -Co1 | -N2_a | 87.63(13) | S1 | -C8 | -N2 | 122.4(4) |
| C8 | -S1 | -C9 | 95.8(3) | S1 | -C9 | -C10 | 114.4(5) |
| C8 | -S2 | -C10 | 95.6(3) | S2 | -C10 | -C9 | 115.5(4) |
| Co1 | -O1 | -C1 | 112.2(3) | C2 | -C3 | -H3 | 119.00 |
| Co1 | -O3 | -C11 | 129.4(3) | C4 | -C3 | -H3 | 119.00 |
| C7 | -O2 | -H2 | 109.00 | C5 | -C4 | -H4 | 121.00 |
| Co1 | -O3 | -H3A | 115.00 | C3 | -C4 | -H4 | 121.00 |
| C11 | -O3 | -H3A | 115.00 | C4 | -C5 | -H5 | 119.00 |
| C12 | -O4 | -H4A | 109.00 | C6 | -C5 | -H5 | 119.00 |
| N2 | -N1 | -C1 | 112.2(4) | C7 | -C6 | -H6 | 120.00 |
| Co1 | -N2 | -N1 | 111.4(3) | C5 | -C6 | -H6 | 120.00 |
| Co1 | -N2 | -C8 | 134.1(3) | S1 | -C9 | -H9A | 109.00 |
| N1 | -N2 | -C8 | 114.3(4) | C10 | -C9 | -H9A | 109.00 |
| O1 | -C1 | -C2 | 118.5(4) | C10 | -C9 | -H9B | 109.00 |
| H9A | -C9 | -H9B | 107.00 | H11A | -C11 | -H11C | 109.00 |
| S1 | -C9 | -H9B | 109.00 | H11B | -C11 | -H11C | 109.00 |
| S2 | -C10 | -H10A | 108.00 | H11A | -C11 | -H11B | 110.00 |
| C9 | -C10 | -H10A | 108.00 | O4 | -C12 | -H12A | 109.00 |
| C9 | -C10 | -H10B | 108.00 | O4 | -C12 | -H12B | 109.00 |
| S2 | -C10 | -H10B | 108.00 | O4 | -C12 | -H12C | 109.00 |
| H10A | -C10 | -H10B | 108.00 | H12A | -C12 | -H12B | 109.00 |
| O3 | -C11 | -H11B | 109.00 | H12A | -C12 | -H12C | 110.00 |
| O3 | -C11 | -H11C | 109.00 | H12B | -C12 | -H12C | 109.00 |
| | | O3 | -C11 | -H11A | | 109.00 | |

**Table S7- Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: Co^{II}(HL₂)(MeOH)₂.2MeOH**

| | | | | | | | |
|----|--------|-------|--------|--------|----------|--------|-------|
| O2 | -- H2 | .. N1 | 0.8200 | 1.8600 | 2.585(5) | 147.00 | . |
| O3 | -- H3A | .. O4 | 0.9300 | 1.8600 | 2.710(4) | 151.00 | . |
| O4 | -- H4A | .. O1 | 0.8200 | 2.0200 | 2.836(4) | 177.00 | 3_656 |
| C3 | -- H3 | .. O1 | 0.9300 | 2.4600 | 2.787(5) | 100.00 | . |
| C4 | -- H4 | .. O4 | 0.9300 | 2.5400 | 3.404(6) | 155.00 | 1_545 |

Annexe : Données cristallographiques

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a =[3756.00] = 2-x, -y, 1-z
b =[2655.00] = 1-x, 1/2+y, 1/2-z
c =[2745.00] = 2-x, -1/2+y, 1/2-z
d =[1655.00] = 1+x, y, z
e =[3656.00] = 1-x, -y, 1-z
f =[1545.00] = x, -1+y, z
g =[3656.00] = 1-x, -y, 1-z
h =[1545.00] = x, -1+y, z
i =[1445.00] = -1+x, -1+y, z
j =[2645.00] = 1-x, -1/2+y, 1/2-z
k =[2755.00] = 2-x, 1/2+y, 1/2-z
l =[1565.00] = x, 1+y, z
m =[1665.00] = 1+x, 1+y, z
n =[1455.00] = -1+x, y, z

Annexe : Données cristallographique

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: [Mn(II)(L)2]n**

Crystal Data

| | | | |
|------------------------------|---|------------|------------|
| Formula | C ₂₀ H ₁₆ Mn N ₄ O ₄ S ₄ | | |
| Formula Weight | 559.59 | | |
| Crystal System | Orthorhombic | | |
| Space group | Pbcn (No. 60) | | |
| a, b, c [Angstrom] | 10.1910(4) | 10.7910(4) | 20.1440(9) |
| V [Ang ³] | 2215.26(16) | | |
| Z | 4 | | |
| D(calc) [g/cm ³] | 1.678 | | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 1.011 | | |
| F(000) | 1140 | | |
| Crystal Size [mm] | 0.03 x | 0.02 x | 0.06 x |

Data Collection

| | | | |
|----------------------------------|-------------------|---------|-------|
| Temperature (K) | 173 | | |
| Radiation [Angstrom] | MoKa | 0.71073 | |
| Theta Min-Max [Deg] | -0,579, 0,9290 | | |
| Dataset | 0:14; 0:15 ; 0:28 | | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 3251, | 3250, | 0,066 |
| Observed data [I > 0.0 sigma(I)] | 1399 | | |

Refinement

| | | | |
|---|-----------------------|--|--|
| Nref, Npar | 3250, 154 | | |
| R, wR2, S | 0,145, 0,0576, 0,8800 | | |
| w = | | | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.00, 0.00 | | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³] | -0.579, 0.929 | | |

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: [Mn(II)(L)2]n**

| Atom | x | y | z | U(eq) [Ang ²] |
|------|-------------|-------------|--------------|---------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| Mn1 | 0 | 1/2 | 0 | 0.0531(4) |
| S1 | 0.44404(13) | 0.41665(12) | -0.08094(7) | 0.0546(4) |
| S2 | 0.24559(13) | 0.59952(11) | -0.12410(6) | 0.0463(4) |
| O1 | 0.0580(3) | 0.3774(3) | 0.07313(14) | 0.0428(10) |
| O2 | 0.3957(3) | 0.1633(3) | 0.04924(14) | 0.0455(11) |
| N1 | 0.2429(4) | 0.3384(3) | 0.01109(16) | 0.0390(11) |
| N2 | 0.1987(3) | 0.4318(3) | -0.03245(17) | 0.0384(11) |
| C1 | 0.1658(4) | 0.3215(4) | 0.0650(2) | 0.0377(12) |
| C2 | 0.2191(4) | 0.2399(4) | 0.11649(19) | 0.0373(14) |
| C3 | 0.1584(5) | 0.2434(4) | 0.1789(2) | 0.0467(16) |
| C4 | 0.2070(5) | 0.1762(5) | 0.2315(2) | 0.0530(18) |
| C5 | 0.3173(6) | 0.1048(5) | 0.2226(2) | 0.0563(17) |
| C6 | 0.3789(5) | 0.0995(4) | 0.1622(2) | 0.0473(17) |
| C7 | 0.3330(4) | 0.1667(4) | 0.1074(2) | 0.0373(12) |
| C8 | 0.2852(4) | 0.4741(4) | -0.07264(18) | 0.0347(12) |
| C9 | 0.5047(5) | 0.5460(5) | -0.1278(3) | 0.0623(19) |
| C10 | 0.4026(6) | 0.6052(6) | -0.1653(3) | 0.077(2) |

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Annexe : Données cristallographique

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: [Mn(II)(L)₂]_n

| Atom | x | y | z | U(iso) [Ang ²] |
|------|---------|---------|----------|----------------------------|
| H2 | 0.45460 | 0.04892 | 0.15741 | 0.0566 |
| H3 | 0.35127 | 0.05850 | 0.25878 | 0.0673 |
| H4 | 0.16473 | 0.17917 | 0.27352 | 0.0635 |
| H5 | 0.08238 | 0.29303 | 0.18499 | 0.0558 |
| H9A | 0.57403 | 0.51706 | -0.15849 | 0.0750 |
| H9B | 0.54442 | 0.60696 | -0.09707 | 0.0750 |
| H10A | 0.42693 | 0.69286 | -0.17293 | 0.0918 |
| H10B | 0.39513 | 0.56430 | -0.20908 | 0.0918 |

=====

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: [Mn(II)(L)₂]_n

| Atom | U(1,1) or U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| Mn1 | 0.0344(5) | 0.0737(8) | 0.0513(6) | 0.0342(6) | 0.0114(5) | 0.0198(5) |
| S1 | 0.0393(7) | 0.0601(8) | 0.0645(8) | 0.0217(7) | 0.0130(6) | 0.0081(6) |
| S2 | 0.0488(7) | 0.0469(7) | 0.0432(6) | 0.0152(5) | 0.0071(6) | 0.0046(6) |
| O1 | 0.0375(17) | 0.0527(18) | 0.0381(16) | 0.0090(14) | 0.0054(14) | 0.0018(16) |
| O2 | 0.0424(19) | 0.0511(19) | 0.0431(17) | 0.0058(14) | 0.0007(15) | 0.0067(16) |
| N1 | 0.040(2) | 0.044(2) | 0.0329(18) | 0.0127(16) | 0.0030(17) | 0.0006(17) |
| N2 | 0.0348(19) | 0.046(2) | 0.0343(19) | 0.0106(17) | -0.0012(16) | 0.0001(18) |
| C1 | 0.033(2) | 0.042(2) | 0.038(2) | 0.0033(19) | -0.0007(19) | -0.006(2) |
| C2 | 0.039(3) | 0.043(2) | 0.030(2) | 0.0066(18) | -0.0003(17) | -0.009(2) |
| C3 | 0.050(3) | 0.052(3) | 0.038(2) | 0.006(2) | 0.003(2) | -0.003(2) |
| C4 | 0.069(4) | 0.058(3) | 0.032(2) | 0.007(2) | 0.002(2) | -0.010(3) |
| C5 | 0.063(3) | 0.066(3) | 0.040(3) | 0.014(2) | -0.016(3) | -0.006(3) |
| C6 | 0.052(3) | 0.051(3) | 0.039(3) | 0.005(2) | -0.011(2) | 0.002(2) |
| C7 | 0.041(2) | 0.037(2) | 0.034(2) | 0.0047(18) | -0.005(2) | -0.008(2) |
| C8 | 0.040(2) | 0.035(2) | 0.029(2) | 0.0030(17) | -0.0010(17) | 0.0028(19) |
| C9 | 0.049(3) | 0.059(3) | 0.079(4) | 0.017(3) | 0.018(3) | -0.004(3) |
| C10 | 0.059(4) | 0.087(4) | 0.084(4) | 0.043(4) | 0.014(3) | -0.007(3) |

=====

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for [Mn(II)(L)₂]_n

| | | | | | |
|-----|-------|----------|-----|-------|----------|
| Mn1 | -O1 | 2.066(3) | C2 | -C3 | 1.402(6) |
| Mn1 | -N2 | 2.252(3) | C2 | -C7 | 1.416(6) |
| Mn1 | -O2_a | 2.285(3) | C3 | -C4 | 1.376(6) |
| Mn1 | -O1_c | 2.066(3) | C4 | -C5 | 1.375(8) |
| Mn1 | -N2_c | 2.252(3) | C5 | -C6 | 1.370(6) |
| Mn1 | -O2_e | 2.285(3) | C6 | -C7 | 1.401(6) |
| S1 | -C8 | 1.741(4) | C9 | -C10 | 1.436(8) |
| S1 | -C9 | 1.795(6) | C3 | -H5 | 0.9500 |
| S2 | -C8 | 1.752(4) | C4 | -H4 | 0.9500 |
| S2 | -C10 | 1.804(6) | C5 | -H3 | 0.9500 |
| O1 | -C1 | 1.264(5) | C6 | -H2 | 0.9500 |
| O2 | -C7 | 1.335(5) | C9 | -H9A | 0.9900 |
| N1 | -N2 | 1.410(5) | C9 | -H9B | 0.9900 |
| N1 | -C1 | 1.353(5) | C10 | -H10A | 0.9900 |
| N2 | -C8 | 1.281(5) | C10 | -H10B | 0.9900 |
| C1 | -C2 | 1.465(6) | | | |

Annexe : Données cristallographique

**Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: [Mn(II)(L)2]n**

| | | | | | | | |
|-------|------|-------|------------|------|------|-------|----------|
| O1 | -Mn1 | -N2 | 74.96(12) | C3 | -C2 | -C7 | 119.5(4) |
| O1 | -Mn1 | -O2_a | 87.06(11) | C2 | -C3 | -C4 | 121.2(4) |
| O1 | -Mn1 | -O1_c | 180.00 | C3 | -C4 | -C5 | 119.3(4) |
| O1 | -Mn1 | -N2_c | 105.04(12) | C4 | -C5 | -C6 | 120.9(4) |
| O1 | -Mn1 | -O2_e | 92.94(11) | C5 | -C6 | -C7 | 121.7(5) |
| O2_a | -Mn1 | -N2 | 92.31(11) | O2 | -C7 | -C2 | 121.4(4) |
| O1_c | -Mn1 | -N2 | 105.04(12) | O2 | -C7 | -C6 | 121.2(4) |
| N2 | -Mn1 | -N2_c | 180.00 | C2 | -C7 | -C6 | 117.4(4) |
| O2_e | -Mn1 | -N2 | 87.69(11) | S1 | -C8 | -S2 | 115.6(2) |
| O1_c | -Mn1 | -O2_a | 92.94(11) | S1 | -C8 | -N2 | 125.0(3) |
| O2_a | -Mn1 | -N2_c | 87.69(11) | S2 | -C8 | -N2 | 119.4(3) |
| O2_a | -Mn1 | -O2_e | 180.00 | S1 | -C9 | -C10 | 111.9(4) |
| O1_c | -Mn1 | -N2_c | 74.96(12) | S2 | -C10 | -C9 | 112.7(4) |
| O1_c | -Mn1 | -O2_e | 87.06(11) | C2 | -C3 | -H5 | 119.00 |
| O2_e | -Mn1 | -N2_c | 92.31(11) | C4 | -C3 | -H5 | 119.00 |
| C8 | -S1 | -C9 | 95.4(2) | C3 | -C4 | -H4 | 120.00 |
| C8 | -S2 | -C10 | 95.4(2) | C5 | -C4 | -H4 | 120.00 |
| Mn1 | -O1 | -C1 | 117.5(3) | C4 | -C5 | -H3 | 120.00 |
| Mn1_b | -O2 | -C7 | 128.7(3) | C6 | -C5 | -H3 | 120.00 |
| N2 | -N1 | -C1 | 114.2(3) | C5 | -C6 | -H2 | 119.00 |
| Mn1 | -N2 | -N1 | 109.9(2) | C7 | -C6 | -H2 | 119.00 |
| Mn1 | -N2 | -C8 | 133.3(3) | S1 | -C9 | -H9A | 109.00 |
| N1 | -N2 | -C8 | 115.3(3) | S1 | -C9 | -H9B | 109.00 |
| O1 | -C1 | -N1 | 123.0(4) | C10 | -C9 | -H9A | 109.00 |
| O1 | -C1 | -C2 | 121.2(4) | C10 | -C9 | -H9B | 109.00 |
| N1 | -C1 | -C2 | 115.7(4) | H9A | -C9 | -H9B | 108.00 |
| C1 | -C2 | -C3 | 117.1(4) | S2 | -C10 | -H10A | 109.00 |
| C1 | -C2 | -C7 | 123.2(4) | S2 | -C10 | -H10B | 109.00 |
| C9 | -C10 | -H10A | 109.00 | H10A | -C10 | -H10B | 108.00 |
| C9 | -C10 | -H10B | 109.00 | | | | |

**Table S7 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: [Mn(II)(L)2]n**

| | | | | | | | |
|----|-------|-------|--------|--------|----------|--------|-------|
| C6 | -- H2 | .. O1 | 0.9500 | 2.5100 | 3.062(5) | 117.00 | 7_545 |
| C3 | -- H5 | .. O1 | 0.9500 | 2.4400 | 2.771(5) | 100.00 | . |

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

| | | |
|---|---------------|------------------------|
| a | = [3455.00] | = -1/2+x, 1/2-y, -z |
| b | = [3555.00] | = 1/2+x, 1/2-y, -z |
| c | = [5565.00] | = -x, 1-y, -z |
| d | = [7545.00] | = 1/2-x, -1/2+y, z |
| e | = [7555.00] | = 1/2-x, 1/2+y, z |
| f | = [2554.00] | = 1/2-x, 1/2-y, -1/2+z |
| g | = [5665.00] | = 1-x, 1-y, -z |
| h | = [2555.00] | = 1/2-x, 1/2-y, 1/2+z |

Annexe : Données cristallographiques

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: {Mn^{III}(HL)₂(acac)}**

Crystal Data

| | | | |
|--------------------------|---|------------|-------------|
| Formula | C ₂₅ H ₂₅ Mn N ₄ O ₆ S ₄ | | |
| Formula Weight | 660.71 | | |
| Crystal System | Monoclinic | | |
| Space group | P21/c | | (No. 14) |
| a, b, c [Angstrom] | 11.1501(3) | 12.2645(6) | 21.4491(10) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90 | 98.056(2) | 90 |
| V [Ang**3] | 2904.2(2) | | |
| Z | 4 | | |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.511 | | |
| Mu(MoKa) [/mm] | 0.788 | | |
| F(000) | 1360 | | |
| Crystal Size [mm] | 0.10 x | 0.40 x | 0.20 |

Data Collection

| | | | |
|----------------------------------|----------------------|---------|-------|
| Temperature (K) | 173 | | |
| Radiation [Angstrom] | MoKa | 0.71073 | |
| Theta Min-Max [Deg] | 1.8, 27.9 | | |
| Dataset | -14:14 ; 0:16 ; 0:28 | | |
| Tot., Uniq. Data, R(int) | 6911, | 6910, | 0.072 |
| Observed data [I > 0.0 sigma(I)] | 3309 | | |

Refinement

| | | | |
|-------------------------------------|---------------|--------|--------|
| Nref, Npar | 6910, 361 | | |
| R, wR2, S | 0.055, | 0.131, | 0.9090 |
| w = | | | |
| Max. and Av. Shift/Error | 0.001, 0.00 | | |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3] | 0.571, -0.834 | | |

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: {Mn^{III}(HL)₂(acac)}**

| Atom | x | y | z | U(eq) [Ang^2] |
|------|-------------|-------------|--------------|---------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| Mn01 | 0.33954(5) | 0.44654(5) | 0.19909(3) | 0.0346(2) |
| S1 | 0.00832(10) | 0.20858(10) | 0.24887(6) | 0.0532(4) |
| S2 | 0.09604(13) | 0.41691(11) | 0.30909(6) | 0.0602(5) |
| S3 | 0.64265(10) | 0.56299(12) | 0.07228(6) | 0.0559(5) |
| S4 | 0.68780(10) | 0.50065(11) | 0.20660(5) | 0.0474(4) |
| O1 | 0.3514(2) | 0.3323(2) | 0.13927(13) | 0.0380(9) |
| O2 | 0.1391(3) | 0.0484(3) | 0.12487(15) | 0.0581(12) |
| O3 | 0.2334(2) | 0.5264(2) | 0.13734(13) | 0.0375(9) |
| O4 | 0.3638(3) | 0.7121(3) | -0.00429(14) | 0.0531(11) |
| O5 | 0.4543(2) | 0.3732(2) | 0.25887(13) | 0.0408(10) |
| O6 | 0.3255(3) | 0.5627(2) | 0.25643(13) | 0.0396(9) |
| N1 | 0.1915(3) | 0.2400(3) | 0.17262(15) | 0.0360(11) |
| N2 | 0.1939(3) | 0.3259(3) | 0.21650(15) | 0.0357(11) |
| N3 | 0.3993(3) | 0.5785(3) | 0.08975(15) | 0.0350(11) |
| N4 | 0.4691(3) | 0.5351(3) | 0.14464(15) | 0.0342(11) |
| C1 | 0.2745(3) | 0.2534(3) | 0.13509(18) | 0.0342(12) |
| C2 | 0.2774(3) | 0.1735(3) | 0.08450(18) | 0.0347(12) |
| C3 | 0.3498(4) | 0.1949(4) | 0.0372(2) | 0.0465(17) |
| C4 | 0.3544(5) | 0.1236(5) | -0.0115(2) | 0.065(2) |
| C5 | 0.2869(6) | 0.0286(5) | -0.0144(3) | 0.076(2) |
| C6 | 0.2148(5) | 0.0042(4) | 0.0306(3) | 0.0656(19) |
| C7 | 0.2096(4) | 0.0766(4) | 0.0807(2) | 0.0472(17) |
| C8 | 0.1113(4) | 0.3167(3) | 0.25258(19) | 0.0406(12) |
| C9 | -0.0791(5) | 0.2646(5) | 0.3063(3) | 0.076(3) |
| C10 | 0.0034(5) | 0.3316(5) | 0.3525(3) | 0.075(2) |

Annexe : Données cristallographiques

| | | | | |
|-----|------------|-----------|--------------|------------|
| C11 | 0.2824(3) | 0.5726(3) | 0.09259(18) | 0.0331(12) |
| C12 | 0.2006(3) | 0.6266(3) | 0.04171(18) | 0.0364(12) |
| C13 | 0.0769(4) | 0.6136(4) | 0.0386(2) | 0.0464(16) |
| C14 | -0.0029(4) | 0.6657(4) | -0.0069(2) | 0.0543(18) |
| C15 | 0.0413(4) | 0.7317(4) | -0.0503(2) | 0.0511(17) |
| C16 | 0.1627(4) | 0.7469(4) | -0.0482(2) | 0.0456(16) |
| C17 | 0.2453(4) | 0.6947(4) | -0.00348(19) | 0.0416(14) |
| C18 | 0.5824(3) | 0.5324(3) | 0.14113(19) | 0.0361(14) |
| C19 | 0.8003(4) | 0.5527(5) | 0.1078(3) | 0.066(2) |
| C20 | 0.8089(4) | 0.4744(4) | 0.1620(2) | 0.0554(18) |
| C21 | 0.5035(4) | 0.4084(4) | 0.3133(2) | 0.0412(14) |
| C22 | 0.5950(4) | 0.3334(4) | 0.3483(2) | 0.0607(17) |
| C23 | 0.4768(4) | 0.5079(4) | 0.3379(2) | 0.0434(17) |
| C24 | 0.3924(3) | 0.5811(4) | 0.30925(19) | 0.0384(14) |
| C25 | 0.3737(4) | 0.6906(4) | 0.3371(2) | 0.0559(17) |

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S2 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: {Mn^{III}(HL)₂(acac)}

| Atom | x | y | z | U(iso) [Ang ²] |
|------|----------|----------|----------|----------------------------|
| ---- | --- | --- | --- | ----- |
| H4 | 0.40250 | 0.13890 | -0.04251 | 0.0780 |
| H2 | 0.14342 | 0.09585 | 0.15203 | 0.0865 |
| H3 | 0.39533 | 0.25863 | 0.03905 | 0.0556 |
| H4 | 0.40311 | 0.67721 | 0.02415 | 0.0796 |
| H5 | 0.29043 | -0.01977 | -0.04747 | 0.0907 |
| H6 | 0.16980 | -0.05991 | 0.02787 | 0.0786 |
| H9A | -0.11454 | 0.20613 | 0.32811 | 0.0907 |
| H9B | -0.14412 | 0.30972 | 0.28549 | 0.0907 |
| H10A | -0.04396 | 0.37678 | 0.37704 | 0.0900 |
| H10B | 0.05459 | 0.28431 | 0.38106 | 0.0900 |
| H13 | 0.04670 | 0.56889 | 0.06775 | 0.0555 |
| H14 | -0.08599 | 0.65620 | -0.00813 | 0.0653 |
| H15 | -0.01218 | 0.76623 | -0.08126 | 0.0612 |
| H16 | 0.19100 | 0.79313 | -0.07724 | 0.0546 |
| H19A | 0.83006 | 0.62380 | 0.12261 | 0.0791 |
| H19B | 0.84944 | 0.52710 | 0.07692 | 0.0791 |
| H20A | 0.80364 | 0.40010 | 0.14634 | 0.0665 |
| H20B | 0.88617 | 0.48317 | 0.18858 | 0.0665 |
| H22A | 0.60164 | 0.26870 | 0.32385 | 0.0910 |
| H22B | 0.67214 | 0.36930 | 0.35575 | 0.0910 |
| H22C | 0.56984 | 0.31398 | 0.38790 | 0.0910 |
| H23 | 0.513(4) | 0.525(4) | 0.372(2) | 0.037(13) |
| H25A | 0.31228 | 0.72951 | 0.31008 | 0.0842 |
| H25B | 0.34866 | 0.68144 | 0.37781 | 0.0842 |
| H25C | 0.44812 | 0.73097 | 0.34124 | 0.0842 |

=====

Table S3 - (An)isotropic Displacement Parameters for: {Mn^{III}(HL)₂(acac)}

| Atom | U(1,1) or U | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|------|-------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| ---- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- |
| Mn01 | 0.0370(4) | 0.0315(4) | 0.0361(4) | -0.0013(3) | 0.0080(3) | -0.0002(3) |
| S1 | 0.0480(7) | 0.0484(8) | 0.0679(8) | 0.0132(6) | 0.0246(6) | -0.0015(6) |
| S2 | 0.0867(9) | 0.0432(8) | 0.0596(8) | 0.0024(6) | 0.0414(7) | 0.0129(7) |
| S3 | 0.0411(6) | 0.0807(10) | 0.0469(7) | 0.0146(7) | 0.0099(5) | -0.0075(6) |
| S4 | 0.0373(6) | 0.0576(8) | 0.0460(7) | 0.0051(6) | 0.0017(5) | -0.0003(5) |
| O1 | 0.0388(15) | 0.0352(16) | 0.0428(16) | -0.0056(13) | 0.0151(12) | -0.0053(13) |
| O2 | 0.078(2) | 0.042(2) | 0.059(2) | -0.0083(16) | 0.0266(18) | -0.0221(16) |
| O3 | 0.0324(14) | 0.0408(18) | 0.0403(16) | 0.0050(14) | 0.0090(12) | -0.0009(12) |
| O4 | 0.0384(16) | 0.065(2) | 0.0553(19) | 0.0175(17) | 0.0049(13) | -0.0065(15) |
| O5 | 0.0478(16) | 0.0318(17) | 0.0431(17) | 0.0021(14) | 0.0076(13) | 0.0020(13) |

Annexe : Données cristallographiques

| | | | | | | |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| O6 | 0.0440(16) | 0.0363(17) | 0.0391(16) | -0.0027(14) | 0.0083(13) | 0.0059(13) |
| N1 | 0.0389(18) | 0.036(2) | 0.0338(18) | 0.0005(16) | 0.0078(14) | -0.0027(15) |
| N2 | 0.0390(18) | 0.035(2) | 0.0343(19) | 0.0002(16) | 0.0092(14) | 0.0013(15) |
| N3 | 0.0334(18) | 0.034(2) | 0.0377(19) | 0.0002(16) | 0.0049(14) | -0.0010(15) |
| N4 | 0.0345(19) | 0.0323(19) | 0.0357(19) | 0.0051(15) | 0.0041(14) | -0.0003(15) |
| C1 | 0.034(2) | 0.033(2) | 0.035(2) | 0.0026(18) | 0.0023(16) | 0.0022(18) |
| C2 | 0.041(2) | 0.031(2) | 0.033(2) | -0.0013(18) | 0.0081(17) | -0.0016(18) |
| C3 | 0.057(3) | 0.043(3) | 0.042(3) | 0.000(2) | 0.016(2) | -0.003(2) |
| C4 | 0.094(4) | 0.063(4) | 0.047(3) | -0.014(3) | 0.037(3) | -0.019(3) |
| C5 | 0.122(5) | 0.056(4) | 0.058(3) | -0.027(3) | 0.044(3) | -0.023(3) |
| C6 | 0.096(4) | 0.043(3) | 0.062(3) | -0.018(3) | 0.026(3) | -0.025(3) |
| C7 | 0.064(3) | 0.037(3) | 0.043(3) | -0.005(2) | 0.016(2) | -0.008(2) |
| C8 | 0.048(2) | 0.034(2) | 0.043(2) | 0.011(2) | 0.0171(19) | 0.008(2) |
| C9 | 0.071(4) | 0.065(4) | 0.105(5) | 0.032(4) | 0.059(3) | 0.022(3) |
| C10 | 0.102(4) | 0.054(3) | 0.084(4) | 0.026(3) | 0.065(4) | 0.036(3) |
| C11 | 0.032(2) | 0.031(2) | 0.036(2) | -0.0044(18) | 0.0036(16) | -0.0016(17) |
| C12 | 0.038(2) | 0.034(2) | 0.037(2) | -0.0032(19) | 0.0044(17) | -0.0045(18) |
| C13 | 0.041(2) | 0.055(3) | 0.044(3) | 0.003(2) | 0.0089(19) | 0.001(2) |
| C14 | 0.036(2) | 0.066(4) | 0.059(3) | 0.008(3) | 0.000(2) | 0.006(2) |
| C15 | 0.055(3) | 0.049(3) | 0.046(3) | 0.005(2) | -0.004(2) | 0.008(2) |
| C16 | 0.053(3) | 0.041(3) | 0.043(2) | 0.007(2) | 0.007(2) | 0.000(2) |
| C17 | 0.043(2) | 0.041(3) | 0.041(2) | -0.002(2) | 0.0066(18) | -0.001(2) |
| C18 | 0.035(2) | 0.028(2) | 0.046(3) | 0.0004(19) | 0.0079(18) | -0.0043(17) |
| C19 | 0.042(3) | 0.080(4) | 0.076(4) | 0.009(3) | 0.009(2) | -0.013(3) |
| C20 | 0.036(2) | 0.068(4) | 0.061(3) | -0.001(3) | 0.003(2) | -0.003(2) |
| C21 | 0.042(2) | 0.044(3) | 0.038(2) | 0.007(2) | 0.0073(18) | -0.002(2) |
| C22 | 0.069(3) | 0.055(3) | 0.055(3) | 0.012(3) | -0.002(2) | 0.014(3) |
| C23 | 0.047(3) | 0.046(3) | 0.036(3) | -0.004(2) | 0.002(2) | 0.000(2) |
| C24 | 0.037(2) | 0.041(3) | 0.039(2) | -0.005(2) | 0.0117(18) | -0.0034(19) |
| C25 | 0.057(3) | 0.053(3) | 0.057(3) | -0.016(3) | 0.006(2) | 0.002(2) |

=====

**Table S4 - Bond Distances (Angstrom)
for: {Mn^{III}(HL)₂(acac)}**

| | | | | | |
|------|------|----------|-----|-------|----------|
| Mn01 | -O1 | 1.917(3) | C1 | -C2 | 1.466(5) |
| Mn01 | -O3 | 1.917(3) | C2 | -C3 | 1.407(6) |
| Mn01 | -O5 | 1.905(3) | C2 | -C7 | 1.405(6) |
| Mn01 | -O6 | 1.903(3) | C3 | -C4 | 1.369(7) |
| Mn01 | -N2 | 2.266(4) | C4 | -C5 | 1.384(9) |
| Mn01 | -N4 | 2.259(3) | C5 | -C6 | 1.373(9) |
| S1 | -C8 | 1.749(4) | C6 | -C7 | 1.401(7) |
| S1 | -C9 | 1.810(6) | C9 | -C10 | 1.499(9) |
| S2 | -C8 | 1.751(4) | C11 | -C12 | 1.477(5) |
| S2 | -C10 | 1.816(6) | C12 | -C13 | 1.381(6) |
| S3 | -C18 | 1.747(4) | C12 | -C17 | 1.422(6) |
| S3 | -C19 | 1.820(5) | C13 | -C14 | 1.382(6) |
| S4 | -C18 | 1.744(4) | C14 | -C15 | 1.376(6) |
| S4 | -C20 | 1.790(5) | C15 | -C16 | 1.361(6) |
| O1 | -C1 | 1.288(4) | C16 | -C17 | 1.389(6) |
| O2 | -C7 | 1.358(6) | C19 | -C20 | 1.501(8) |
| O3 | -C11 | 1.299(4) | C21 | -C22 | 1.495(7) |
| O4 | -C17 | 1.341(6) | C21 | -C23 | 1.379(7) |
| O5 | -C21 | 1.293(5) | C23 | -C24 | 1.381(6) |
| O6 | -C24 | 1.286(5) | C24 | -C25 | 1.496(7) |
| O2 | -H2 | 0.8200 | C3 | -H3 | 0.9300 |
| O4 | -H4 | 0.8200 | C4 | -H4 | 0.9300 |
| N1 | -N2 | 1.411(5) | C5 | -H5 | 0.9300 |
| N1 | -C1 | 1.319(5) | C6 | -H6 | 0.9300 |
| N2 | -C8 | 1.288(5) | C9 | -H9A | 0.9700 |
| N3 | -N4 | 1.421(5) | C9 | -H9B | 0.9700 |
| N3 | -C11 | 1.315(5) | C10 | -H10A | 0.9700 |
| N4 | -C18 | 1.277(5) | C10 | -H10B | 0.9700 |
| C13 | -H13 | 0.9300 | C22 | -H22A | 0.960 |
| C14 | -H14 | 0.9300 | C22 | -H22B | 0.9600 |
| C15 | -H15 | 0.9300 | C22 | -H22C | 0.9600 |

Annexe : Données cristallographiques

| | | | | | |
|-----|-------|--------|-----|-------|---------|
| C16 | -H16 | 0.9300 | C23 | -H23 | 0.81(4) |
| C19 | -H19A | 0.9700 | C25 | -H25A | 0.9600 |
| C19 | -H19B | 0.9700 | C25 | -H25B | 0.9600 |
| C20 | -H20A | 0.9700 | C25 | -H25C | 0.9600 |
| C20 | -H20B | 0.9700 | | | |

**Table S5 - Bond Angles (Degrees)
for: {Mn^{III}(HL)₂(acac)}**

| | | | | | | | |
|------|-------|-------|------------|------|------|-------|----------|
| O1 | -Mn01 | -O3 | 90.28(11) | N1 | -N2 | -C8 | 112.8(3) |
| O1 | -Mn01 | -O5 | 90.15(11) | N4 | -N3 | -C11 | 111.9(3) |
| O1 | -Mn01 | -O6 | 178.25(12) | N3 | -N4 | -C18 | 113.1(3) |
| O1 | -Mn01 | -N2 | 75.60(11) | Mn01 | -N4 | -C18 | 136.7(3) |
| O1 | -Mn01 | -N4 | 84.05(12) | Mn01 | -N4 | -N3 | 107.0(2) |
| O3 | -Mn01 | -O5 | 175.93(11) | O1 | -C1 | -C2 | 118.1(3) |
| O3 | -Mn01 | -O6 | 88.01(12) | O1 | -C1 | -N1 | 124.6(3) |
| O3 | -Mn01 | -N2 | 93.45(11) | N1 | -C1 | -C2 | 117.3(3) |
| O3 | -Mn01 | -N4 | 76.98(11) | C1 | -C2 | -C7 | 122.8(3) |
| O5 | -Mn01 | -O6 | 91.54(12) | C1 | -C2 | -C3 | 118.9(3) |
| O5 | -Mn01 | -N2 | 90.58(11) | C3 | -C2 | -C7 | 118.3(4) |
| O5 | -Mn01 | -N4 | 99.04(11) | C2 | -C3 | -C4 | 121.2(4) |
| O6 | -Mn01 | -N2 | 104.87(13) | C3 | -C4 | -C5 | 119.6(5) |
| O6 | -Mn01 | -N4 | 95.20(13) | C4 | -C5 | -C6 | 121.4(5) |
| N2 | -Mn01 | -N4 | 157.52(12) | C5 | -C6 | -C7 | 119.5(5) |
| C8 | -S1 | -C9 | 95.4(2) | O2 | -C7 | -C6 | 117.6(4) |
| C8 | -S2 | -C10 | 93.9(2) | O2 | -C7 | -C2 | 122.3(4) |
| C18 | -S3 | -C19 | 95.4(2) | C2 | -C7 | -C6 | 120.1(4) |
| C18 | -S4 | -C20 | 94.79(19) | S2 | -C8 | -N2 | 120.1(3) |
| Mn01 | -O1 | -C1 | 119.2(2) | S1 | -C8 | -S2 | 115.9(2) |
| Mn01 | -O3 | -C11 | 116.8(2) | S1 | -C8 | -N2 | 124.0(3) |
| Mn01 | -O5 | -C21 | 127.6(3) | S1 | -C9 | -C10 | 108.6(4) |
| Mn01 | -O6 | -C24 | 127.6(3) | S2 | -C10 | -C9 | 108.5(4) |
| C7 | -O2 | -H2 | 109.00 | N3 | -C11 | -C12 | 117.0(3) |
| C17 | -O4 | -H4 | 109.00 | O3 | -C11 | -N3 | 125.5(3) |
| N2 | -N1 | -C1 | 111.4(3) | O3 | -C11 | -C12 | 117.5(3) |
| Mn01 | -N2 | -N1 | 109.0(2) | C13 | -C12 | -C17 | 118.6(4) |
| Mn01 | -N2 | -C8 | 138.2(3) | C11 | -C12 | -C13 | 119.5(3) |
| C11 | -C12 | -C17 | 121.9(3) | S1 | -C9 | -H9A | 110.00 |
| C12 | -C13 | -C14 | 121.4(4) | S1 | -C9 | -H9B | 110.00 |
| C13 | -C14 | -C15 | 119.6(4) | C10 | -C9 | -H9A | 110.00 |
| C14 | -C15 | -C16 | 120.5(4) | C10 | -C9 | -H9B | 110.00 |
| C15 | -C16 | -C17 | 121.3(4) | H9A | -C9 | -H9B | 108.00 |
| C12 | -C17 | -C16 | 118.7(4) | S2 | -C10 | -H10A | 110.00 |
| O4 | -C17 | -C16 | 118.5(4) | S2 | -C10 | -H10B | 110.00 |
| O4 | -C17 | -C12 | 122.9(4) | C9 | -C10 | -H10A | 110.00 |
| S3 | -C18 | -N4 | 123.1(3) | C9 | -C10 | -H10B | 110.00 |
| S3 | -C18 | -S4 | 115.7(2) | H10A | -C10 | -H10B | 108.00 |
| S4 | -C18 | -N4 | 121.3(3) | C12 | -C13 | -H13 | 119.00 |
| S3 | -C19 | -C20 | 108.8(3) | C14 | -C13 | -H13 | 119.00 |
| S4 | -C20 | -C19 | 109.1(3) | C13 | -C14 | -H14 | 120.00 |
| C22 | -C21 | -C23 | 121.4(4) | C15 | -C14 | -H14 | 120.00 |
| O5 | -C21 | -C22 | 114.9(4) | C14 | -C15 | -H15 | 120.00 |
| O5 | -C21 | -C23 | 123.7(4) | C16 | -C15 | -H15 | 120.00 |
| C21 | -C23 | -C24 | 125.1(4) | C15 | -C16 | -H16 | 119.00 |
| C23 | -C24 | -C25 | 122.0(4) | C17 | -C16 | -H16 | 119.00 |
| O6 | -C24 | -C23 | 123.6(4) | S3 | -C19 | -H19A | 110.00 |
| O6 | -C24 | -C25 | 114.4(4) | S3 | -C19 | -H19B | 110.00 |
| C2 | -C3 | -H3 | 119.00 | C20 | -C19 | -H19A | 110.00 |
| C4 | -C3 | -H3 | 119.00 | C20 | -C19 | -H19B | 110.00 |
| C3 | -C4 | -H4 | 120.00 | H19A | -C19 | -H19B | 108.00 |
| C5 | -C4 | -H4 | 120.00 | S4 | -C20 | -H20A | 110.00 |
| C4 | -C5 | -H5 | 119.00 | S4 | -C20 | -H20B | 110.00 |
| C6 | -C5 | -H5 | 119.00 | C19 | -C20 | -H20A | 110.00 |
| C5 | -C6 | -H6 | 120.00 | C19 | -C20 | -H20B | 110.00 |
| C7 | -C6 | -H6 | 120.00 | H20A | -C20 | -H20B | 108.00 |
| C21 | -C22 | -H22A | 109.00 | C24 | -C23 | -H23 | 117(3) |
| C21 | -C22 | -H22B | 110.00 | C24 | -C25 | -H25A | 109.00 |

Annexe : Données cristallographiques

| | | | | | | | |
|------|------|-------|--------|------|------|-------|--------|
| C21 | -C22 | -H22C | 109.00 | C24 | -C25 | -H25B | 109.00 |
| H22A | -C22 | -H22B | 110.00 | C24 | -C25 | -H25C | 109.00 |
| H22A | -C22 | -H22C | 109.00 | H25A | -C25 | -H25B | 109.00 |
| H22B | -C22 | -H22C | 109.00 | H25A | -C25 | -H25C | 110.00 |
| C21 | -C23 | -H23 | 118(3) | H25B | -C25 | -H25C | 110.00 |

**Table S6 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: {Mn^{III}(HL)₂(acac)}**

| | | | | | | | | | |
|-----|----|------|----|----|--------|--------|----------|--------|-------|
| O2 | -- | H2 | .. | N1 | 0.8200 | 1.8800 | 2.597(5) | 145.00 | . |
| O4 | -- | H4 | .. | N3 | 0.8200 | 1.8600 | 2.586(5) | 147.00 | . |
| C10 | -- | H10A | .. | O2 | 0.9700 | 2.3500 | 3.170(7) | 141.00 | 2_555 |
| C15 | -- | H15 | .. | N1 | 0.9300 | 2.6000 | 3.440(5) | 151.00 | 3_565 |
| C25 | -- | H25C | .. | O1 | 0.9600 | 2.5400 | 3.498(5) | 176.00 | 2_655 |

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

| | | | | |
|---|---|-------------|---|--------------------|
| a | = | [2645.00] | = | 1-x, -1/2+y, 1/2-z |
| b | = | [2545.00] | = | -x, -1/2+y, 1/2-z |
| c | = | [3565.00] | = | -x, 1-y, -z |
| d | = | [2555.00] | = | -x, 1/2+y, 1/2-z |
| e | = | [2655.00] | = | 1-x, 1/2+y, 1/2-z |
| f | = | [3665.00] | = | 1-x, 1-y, -z |
| g | = | [4564.00] | = | x, 3/2-y, -1/2+z |
| h | = | [1545.00] | = | x, -1+y, z |
| i | = | [1455.00] | = | -1+x, y, z |
| j | = | [1565.00] | = | x, 1+y, z |
| k | = | [1655.00] | = | 1+x, y, z |
| l | = | [4565.00] | = | x, 3/2-y, 1/2+z |

ملخص

يندرج العمل المنجز في هذا البحث في إطار الإشكالية العامة للاستكشاف إمكانية التحكم في التحضير و الخصائص المغناطيسية للمعقدات المتعددة الأنوية قبل و بعد التوضع على الأسطح الخاصة. بدأنا المذكرة ببحث ببيوغرافي الذي مكننا من معرفة استعمال و خصائص المركبات المتحصل عليها و يليه ملخص للأعمال المنجزة سابقا على **حمض 2-هيدروكسي-1.3-ديثيولان-2-اليدان هيدرازيد بنزويك**.

العمل المنجز في المخبر مقسم إلى قسمين :

في هذا الفصل قمنا بتحضير المركبات الأحادية النواة المتحصل عليها انطلاقا من طرق كلاسيكية بالإضافة إلى التحليل الطيفي بواسطة الأشعة تحت الحمراء لمختلف المعقدات المتحصل عليها. أجريت لهذه المركبات دراسة بنيوية بانكسار الأشعة السينية بينت أن هذان المعقدان متشابهة بنويويا. هذه الدراسة بينت بوضوح مختلف الروابط الهيدروجينية الداخلية و الخارجية من نوع **O-H...N** و **O-H...O**, و **C-H π** (حلقات عطرية) والتي تؤمن تماسك الشبكة البلورية.

في الفصل الثاني قمنا بالتحضير و الدراسة البنيوية لمركب أحادي النواة على أساس المنغنيز ذو درجة أكسدة (III) أجريت تحاليل طيفية بواسطة الأشعة تحت الحمراء و دراسة بنيوية بانكسار الأشعة السينية بينت مختلف الروابط الهيدروجينية الداخلية و الخارجية من نوع **O-H...N, C-H...N** و **C-H... π** لبوليمير تناسقي جديد على أساس المنغنيز ذو درجة أكسدة (II). الدراسة البنيوية بانكسار الأشعة السينية و التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بينت مختلف الترابطات من نوع **C-H...O, C-H...N** و **C-H-π** (حلقات عطرية) في الشبكة البلورية.

المصطلحات:

المعقدات أحادية النواة, بوليمر تناسقي, مشتقات الثيوكاربوزات, انكسار الأشعة السينية, مطياف الأشعة تحت الحمراء

Summary

The work described in this manuscript is part of the general problem of exploring the possibilities of controlling synthesis and magnetic properties of polynuclear complexes, before and after their deposition on specific surfaces. We started with a literature that gives the features and use of these compounds, then a summary of previous work with *2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoic acid*.

The experimental work realized in the laboratory is presented in two separate chapters:

1) Synthesis and structural study of two mononuclear complexes $M(HL)_2(MeOH)_2 \cdot 2MeOH$ ($M(II): Co, Ni$).

In this chapter, we discussed the synthesis of mononuclear complexes obtained following fairly conventional procedures. In addition to the IR spectroscopic analysis of the different complexes obtained, these compounds have undergone a structural study by X-ray diffraction which showed that these two complexes are isostructural. This study has highlighted the different intra- and intermolecular hydrogen bonds of type $OH \dots N$ and $O-H \dots O$, and $CH-\pi$ (aromatic) which ensures the cohesion of molecules in the crystal lattice.

In the second chapter we have achieved the synthesis and structural study of a new mononuclear and polymer coordination complexes. The structural study by X-ray diffraction revealed the existence of different interactions of the type $C-H \dots N$, $C-H \dots O$ and $CH-\pi$ (aromatic) in the crystal lattice of the mononuclear complex and the existence of different interactions of the type $C-H \dots N$, $C-H \dots O$ and $CH-\pi$ (aromatic) in the crystal lattice of coordination polymer.

Keywords :

Mononuclear complex, coordination polymer, dithiocarbazates derived, X-ray diffraction, IR spectroscopy.

Résumé

Le travail décrit dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la problématique générale de l'exploration des possibilités de contrôle de la synthèse et des propriétés magnétiques des complexes polynucléaires, avant et après leurs dépôts sur des surfaces spécifiques. Nous avons commencé par une recherche bibliographique qui donne les caractéristiques et l'usage de ces composés, ensuite un résumé des travaux réalisés précédemment avec l'acide-2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque.

Le travail expérimental réalisé au laboratoire est présenté en deux chapitres distincts :

Synthèse et étude structurale de deux complexes mononucléaires de formule $M(HL)_2(MeOH)_2 \cdot 2MeOH$, ($M(II)$: Co, Ni).

Dans le premier chapitre, nous avons abordé la synthèse des complexes mononucléaires à base de nickel et cobalt, obtenus suivant des procédures assez classiques. En plus de l'analyse spectroscopique par IR des différents complexes obtenus, ces composés ont fait l'objet d'une étude structurale par diffraction aux rayons X qui a montré que ces deux complexes sont isostructuraux. Cette étude a mis en évidence les différentes liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires du type $O-H \cdots N$, et $O-H \cdots O$, et $C-H-\pi$ (des cycles aromatiques) qui assurent la cohésion des molécules dans le réseau cristallin.

Dans le deuxième chapitre, nous avons réalisé la synthèse et l'étude structurale d'un nouveau monomère et un polymère de coordination à base de manganèse(III) et manganèse(II). L'étude structurale par diffraction des rayons X et l'analyse spectroscopique par IR révèlent l'existence des différentes interactions du type $C-H \cdots N$, $C-H \cdots O$ et $C-H-\pi$ (des cycles aromatiques) dans le réseau cristallin du monomère et des interactions du type $C-H \cdots N$, $C-H \cdots O$ et $C-H-\pi$ (des cycles aromatiques) dans le réseau cristallin du polymère.

Mots clés :

Complexes mononucléaires, polymère de coordination, dérivés de dithiocarbazates, diffraction des RX, spectroscopie IR.