

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi Tébessi - Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département Sciences de la Matière

THESE DE DOCTORAT

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des Matériaux Organiques

Thème :

*Synthèse et caractérisation de matériaux
moléculaires à multipropriétés ayant comme base les
tétrathiafulvalènes (TTF)*

Présentée par :

Mme. DOUIB Haiet

Président :

Merzoug BEN AHMED

Professeur

Université de Tébessa

Directeur de thèse :

Abdelkrim GOUASMIA

Professeur

Université de Tébessa

Examineurs :

Noureddine BENALI CHERIF

Professeur

Université de Bouira

Zahia KABOUCHE

Professeur

Université de Constantine

Fabrice POINTILLART

Maitre de recherche au CNRS

Université de Rennes 1

Sabrina BOUGUessa

M. C. A

Université de Tébessa

Soutenu le : 01 – 07 – 2018

Dédicace

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mon cher père,

Ma petite famille (mon mari Abdallah et mes deux perles : Aridj al qods et Nour al yaqine),

Ma chère mère, mes deux frères Hamza et Zoubir, mes deux sœurs Khayra et Hanene.,

Mes nièces : Ritej et Marame.

Ma belle-famille,

Mes chers : Mohamed, Meryem, Zineb, Haithem, Hanene et Amine

Remerciements

Les travaux de thèse ont été réalisés en collaboration entre le Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie (LMOH) à l'université de Tébessa dirigé par le professeur **Abdelkrim GOUASMIA** et le Laboratoire des Organométalliques et Catalyse (OMC) à l'université Rennes 1, dirigé par Monsieur **Lahcene OUAHAB**.

Tout d'abord, j'adresse ma gratitude à mon directeur de thèse Mr **Abdelkrim GOUASMIA**, professeur à l'université de Tébessa, pour ses orientations, ses conseils et son encouragement qui ont permis le bon déroulement de cette thèse. Je le remercie pour sa disponibilité et sa bonté.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant mon stage à l'université Rennes 1:

Monsieur **Lahcene OUAHAB**, directeur de recherche au CNRS, pour son accueil et la confiance qu'il m'a accordé dès mon arrivée dans son laboratoire.

Monsieur **Fabrice POINTILLART**, maître de recherche au CNRS, mon superviseur, pour m'avoir intégré rapidement au sein de l'équipe et m'avoir accordé toute sa confiance ; pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette période, sachant répondre à toutes mes interrogations ; sans oublier son aide énorme, ses nombreuses idées et toujours son encouragement.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr **Bertrand LEFEUVRE**, pour sa gentillesse, sa disponibilité, son aide au laboratoire pour réaliser plusieurs méthodes d'analyse (voltammétrie cyclique, IR, UV-Visible).

J'exprime ma reconnaissance à Mr **Marzoug BENHMED**, professeur à l'université de Tébessa, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr **Noureddine BENALI CHERIF**, professeur à l'université de Bouira, Mme **Zahia KABOUCHE**, professeur à l'université de Constantine, Mr **Lakhémici Kaboub**, professeur à l'université de Sétif, Mme **Sabrina BOUGUESSA**, maître de conférence « A » à l'université de Tébessa, Mr **Fabrice**

POINTILLART, maitre de recherche à l'université Rennes 1, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de prendre part à ce jury

Ce travail a nécessité tout au long de sa durée l'aide et le soutien de plusieurs personnes :

- ✓ Dr. **Olivier CADOR** pour les mesures magnétiques.
- ✓ Dr. **Stéphane GOLHEN** et Dr. **Vincent DORCET** pour la résolution des structures cristallines.
- ✓ Dr. **Boris Le GUENNIC** pour les calculs théoriques.
- ✓ Dr. **Olivier MAURY**, Dr. **François RIOBE** et Dr. **Saskia SPEED**, à l'université du Lyon pour les mesures de la luminescence.
- ✓ Le personnel du centre CRMPO (Formation RMN, Spectres RMN et analyse élémentaire).

Merci à mon mari qui m'a encouragé et soutenu surtout durant mon stage en France.

Je remercie, également, toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je dois signaler que l'aboutissement de cette thèse a été rendu possible grâce au financement via une bourse d'étude (P.N.E) octroyée par le gouvernement Algérien.

Résumé

Les matériaux moléculaires multifonctionnels est un domaine qui ne cesse d'évoluer et qui présentent aujourd'hui une grande importance vue leur utilisation comme composants actifs qui s'adaptent à leur environnement.

Dans ce cadre, notre contribution consiste à préparer de nouveaux édifices de coordination à propriétés variées à base de ligands mono et poly denté issus de la famille du tétrathiofulvalène (TTF) connu par ses bonnes propriétés redox.

Ce travail s'articule autour de la préparation et l'étude de trois nouvelles séries de complexes de coordination. La première série qui contient cinq composés de type nd a donné lieu à quatre complexes mononucléaires et un composé tétranucléaire cyclique. Ensuite, la complexation des différents ligands avec les métaux de transition et de lanthanides a permis la préparation de la deuxième et la troisième série contenant en tout une vingtaine de nouveaux complexes métalliques à propriétés multiples.

Les structures et les propriétés de nouveaux ligands ainsi que leurs complexes ont été déterminées en solution par diverses méthodes d'analyses (absorption UV-visible, électrochimie) ainsi qu'à l'état solide (diffraction des rayons X, luminescence).

L'étude électrochimique de ces complexes a montré la réversibilité du système redox, la détermination des potentiels d'oxydation et confirmation de la neutralité des systèmes obtenus.

La spectroscopie UV-visible ainsi que la méthode DFT ont permis d'identifier la nature des transitions mises en jeu dans les différents systèmes apportant des informations utiles dans l'interprétation des propriétés d'émission.

Enfin, l'étude des propriétés luminescentes des complexes à base d'ytterbium a montré qu'un ion de structure électronique d^{10} peut jouer le rôle d'un chromophore organométallique et qu'il existe un efficace transfert d'énergie Nd-Yb (ET).

Mots clés : tétrathiofulvalène, métaux de transition, lanthanides, coordination, luminescence, magnétisme.

Abstract

Multi-Functional Molecular Materials is a study field that evolves continuously. Nowadays, Multi-Functional Molecular Materials became of great importance for their utilisation as active components with a great capacity of adaptability to their environment.

In this context, our contribution is meant to equip new coordination structures with various properties that are based on mono and poly dentate ligands. These mono and poly dentate ligands are from the tetrathiafulvalene (TTF) family, known for their good redox properties.

This work revolves around the preparation and study of three new sets of coordination complexes. The first series, which contains five *nd* compounds, resulted in four mononuclear complexes and a cyclic tetranuclear compound. Subsequently, the complexation of the various ligands with the transition metals and lanthanides allowed the preparation of the second and third series. All in all these complexes contain about twenty new multi-property metal complexes.

The structure and properties of the new ligands and their complexes were determined in solution, by various methods of analysis (UV-visible absorption, electrochemistry), as well as in the solid state (X-ray diffraction, luminescence).

The electrochemical study of these complexes showed the reversibility of the redox system, the determination of the oxidation potentials and the confirmation of the neutrality of the obtained systems.

UV-Visible spectroscopy and the DFT method made it possible to identify the nature of the transitions involved in the various systems providing useful information in the interpretation of emission properties.

Finally, the study of the luminescent properties of ytterbium-based complexes has shown that an ion with electronic structure ion d^{10} can play of an organometallic chromophore and that there is an efficient Nd-Yb energy transfer (ET).

Key words: tetrathiafulvalene, transition metals, lanthanides, coordination, luminescence, magnetism.

ملخص

تعتبر المواد الجزيئية متعددة الوظائف ميدان دائم التطور تمثل اليوم أهمية كبيرة باعتبار استعمالها كمركبات فعالة تتكيف مع محيطها.

في هذا الإطار، تتمثل مساهمتنا في تحضير بناءات تنسيقية جديدة، ذات خصائص متنوعة، أساسها مخالب أحادية أو متعددة السن من عائلة رباعي الكبريت الفلفلان (TTF) المعروفة بخصائصها الجيدة المتمثلة في الأكسدة-ارجاعية.

ويتمحور هذا العمل حول تحضير ودراسة ثلاث سلاسل جديدة من المعقدات التنسيقية. السلسلة الأولى التي تحتوي على خمس مركبات من نوع nd ، أسفرت عن أربع معقدات أحادية النواة ومركب حلقي رباعي النواة. ثم تم ربط مختلف من الأنساق بالمعادن الانتقالية واللانثانيدات وهو ماسمح لنا بتحضير السلسلتين الثانية والثالثة، اللتان تحتويان معا تقريبا على عشرين معقدا معدنيا جديدا متعدد الخصائص.

حددت البنيات و الخصائص الأنساق الجديدة و معقداتها -في شكل محلول- إلى طرق تحليل متعددة (امتصاص فوق البنفسجية-مرئية، كهرو كيمياء) وكذلك في شكل صلب (انحراف الأشعة السينية، التوهج).

أظهرت الدراسة الكهروكيميائية لهذه المعقدات انعكاسية النظام مؤكسد-مرجع، تعيين كمونات الأكسدة وإثبات حيادية الأنظمة المتحصل عليها.

سمحت مطيافية الفوق بنفسجية-المرئية وطريقة DFT التعرف إلى طبيعة الانتقالات الإلكترونية التي تجري في مختلف الأنظمة و بذلك معلومات تستعمل لتحليل خصائص الانبعاث .

في الأخير، أظهرت دراسة خصائص التوهج لمعقدات الايتربيوم ان الايونات ذات بنية الكترونية d^{10} يمكن ان تلعب دور مجموعات لونية ذات طبيعة عضوية معدنية، كما انه يوجد انتقال فعال للطاقة Nd-Yb

الكلمات المفتاحية : رباعي الكبريت الفلفلان ،معادن انتقالية، لانثانيدات، تنسيق ، توهج، تمغظ.

Chapitre I : Généralités

Figure I.1 :	<i>les couleurs et les couleurs complémentaires</i>	04
Figure I.2 :	<i>Structure du motif TTF.</i>	05
Figure I.3 :	<i>Les trois états d'oxydation du TTF.</i>	05
Figure I.4 :	<i>Voltammogrammes du TTF (10^{-3} M dans CH_2Cl_2, TBAPF_6 (10^{-1} M)).</i>	05
Figure I.5 :	<i>Structure du complexe à transfert de charge TTF-TCNQ, empilement selon</i>	07
Figure I.6 :	<i>Analogues de TTF à base de Sélénium (gauche) et de Tellure (droite).</i>	08
Figure I.7 :	<i>Structure cristalline du κ-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ montrant les empilements donneurs-anions et les interactions quasi-bidimensionnelles entre les dimères de BEDT-TTF.</i>	08
Figure I.8 :	<i>Exemples de TTF étendu à gauche, de TTF fusionné en bas à droite et dimère de TTF en haut à droite.</i>	09
Figure I.9 :	<i>Présentation des orbitales d.</i>	10
Figure I.10 :	<i>Présentation des orbitales d de l'ion centrale dans un complexe octaédrique.</i>	10
Figure I.11 :	<i>Présentation des orbitales f.</i>	11
Figure I.12 :	<i>Exemple de la répulsion inter-électronique d'Er (III)</i>	14
Figure I. 13 :	<i>Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux.</i>	16
Figure I. 14 :	<i>Spectre d'émission des lanthanides luminescent dans une solution.</i>	17
Figure I.15 :	<i>Stratégie à travers l'espace à gauche et à travers les liaisons à droite.</i>	18
Figure I.16 :	<i>Structure du Mn12 où sont représentés en sphères les cations Mn^{IV} (pourpres), Mn^{III} (roses) et les seuls oxygènes (rouges) des ponts oxo, les autres atomes sont représentés par des cylindres sauf les hydrogènes qui sont masqués.</i>	22
Figure I.17 :	<i>Représentation de la chaîne $\text{CoII}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$ (Co - violet ; C - noir ; N - bleu ; O - rouge).</i>	23
Figure I.18 :	<i>Orientation des moments magnétiques pour un matériau paramagnétique.</i>	24
	<i>a) En absence d'un champ magnétique</i>	
	<i>b) Sous un champ magnétique</i>	
Figure I.19 :	<i>Orientation des moments magnétiques pour un matériau ferromagnétique.</i>	25
Figure I.20 :	<i>Orientation des moments magnétiques pour un matériau antiferromagnétique.</i>	25

Figure 1.21 :	<i>Orientation des moments magnétiques pour un matériau ferrimagnétique.</i>	25
Figure 1.22 :	<i>Diagramme de Jablonski.</i>	26
Figure 1.23 :	<i>Principe de l'effet antenne.</i>	27
Figure 1.24 :	<i>Sensibilisation des Ln(III) par le ligand.</i>	28

Chapitre II : Synthèses et caractérisations des ligands azotés

Figure II.1 :	<i>Représentation ORTEP du ligand L². Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.</i>	47
Figure II.2 :	<i>Empilement cristallin du ligand L².</i>	47
Figure II.3 :	<i>Les quatre plans caractérisant les ligands L³, L⁴.</i>	69
Figure II.4 :	<i>Structure cristalline du ligand L³.</i>	70
Figure II.5 :	<i>Structure cristalline du ligand L⁴.</i>	70
Figure II.6 :	<i>Empilement cristallin du ligand L⁴.</i>	71
Figure II.7 :	<i>Structure cristalline du ligand L⁵.</i>	72
Figure II.8 :	<i>Structure cristalline du ligand L⁶.</i>	74
Figure II.9 :	<i>Empilement cristallin du ligand L⁶.</i>	75
Figure II.10 :	<i>A gauche : Vue ORTEP du précurseur 14. A droite : Vue d'empilement cristallin du précurseur NIT dans les directions 010.</i>	76
Figure II.11 :	<i>Représentation ORTEP du ligand L⁷. Les ellipsoïdes thermiques sont tracées pour une probabilité de présence de 30% et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.</i>	79
Figure II.12 :	<i>Empilement cristallin du L⁷ : a) dans le plan (011), b) selon l'axe (a) les dimères A-A (en vert) et B-B (en bleu).</i>	80
Figure II.13 :	<i>les voltamogrammes des composés L³ (courbe rouge), NIT (courbe pourpre) et L⁷ (courbe verte) (TBAPF₆ (0.1M), CH₂Cl₂ E vs ECS).</i>	81
Figure II.14 :	<i>a) Distribution de densité de spin avec l'analyse de population de spin Mulliken. (b) Spectre RPE à température ambiante du L⁷ dans le toluène.</i>	83
Figure II.15 :	<i>Diagramme énergétiques des orbitales moléculaires du ligand L⁷.</i>	84

- Figure II.16 :** Spectre d'absorption expérimental UV/vis ($c = 4 \cdot 10^{-5} M$) de L^3 (triangles), NIT (carrés) et L^7 (cercles) dans CH_2Cl_2 . 85
- Figure II.17 :** a) Spectre d'absorption expérimental d'UV/vis en solution de L^7 dans CH_2Cl_2 (cercles gris), décompositions gaussiennes (tirées) et de l'ajustement normal respectifs (ligne noire). 86
b) Spectre d'absorption théorique (ligne noire), les barres représentent les contributions.
- Figure II.18 :** A gauche : Spectre d'excitation du ligand L^7 ($\lambda_{ex} = 14388 cm^{-1}$ (695 nm)) en solution de CH_2Cl_2 ($C = 1.9 \times 10^{-5} M$) à 77 K. 88
Adroite : Spectre d'excitation du ligand L^7 ($\lambda_{ex} = 14388 cm^{-1}$ (695 nm)) à l'état solide à 77K
- Figure II.19 :** (a) Luminescence du L^7 ($\lambda_{ex} = 27027 cm^{-1}$ (370 nm) en noire et ($\lambda_{ex} = 23810 cm^{-1}$ (420 nm) en rouge) dans CH_2Cl_2 ($C = 1.9 \times 10^{-5} M$) à 77 K. 88
(b) Luminescence du L^7 ($\lambda_{ex} = 27027 cm^{-1}$ (370 nm)) à l'état solide du L^7 entre 77-300 K.

Chapitre III : Complexes monométalliques 3d, 4d

- Figure III.1 :** Représentation ORTEP du complexe C_1 . Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%. Des atomes d'hydrogène et les molécules de chloroforme viennent de la cristallisation sont omis pour la clarté. 99
- Figure III.2 :** Empilement cristallin du complexe C_1 . 99
- Figure III.3 :** Représentation ORTEP du complexe C_2 . Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté. 100
- Figure III.4 :** Empilement cristallin du complexe C_2 . 100
- Figure III.5 :** Empilement cristallin du complexe C_2 . 101
- Figure III.6 :** Représentation ORTEP du complexe C_3 . Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène et les molécules de n-hexane sont omis pour la clarté. 101
- Figure III.7 :** Empilement cristallin du complexe C_3 . 102

Figure III.8 :	<i>Représentation ORTEP du complexe C₄. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.</i>	102
Figure III.9 :	<i>Empilement cristallin du complexe C₄.</i>	103
Figure III.10 :	<i>Représentation ORTEP du complexe C₅. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.</i>	105
Figure III.11 :	<i>Empilement cristallin du complexe C₅.</i>	105
Figure III.12 :	<i>L'orientation des groupements pyridyl contre les anions hfac⁻ dans les complexes : (a) [Cd(hfac)₂(L¹)₂].2CHCl₃, (b) [Cu(hfac)₂(L¹)₂], (c) [Co(hfac)₂(L¹)₂].2C₆H₁₄ et (d) [Mn(hfac)₂(L²)₂].2C₆H₁₄.</i>	106
Figure III.13 :	<i>Les voltammogrammes des ligands L¹ et L².</i>	107
Figure III.14 :	<i>Les voltammogrammes des complexes C₁₋₅.</i>	108
:		
Figure III.15 :	<i>Diagramme d'orbitales moléculaires des ligands L¹ et L².</i>	110
:		
Figure III.16 :	<i>(a), (c) Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux déconvolués de L¹, L² respectivement, en solution CH₂Cl₂ (cercles en gris). (b), (d) Spectres d'absorption théoriques de L¹, L² (ligne noire). Les bâtons représentent les transitions (rouges pour ILCT et orange pour ID).</i>	111
Figure III.17 :	<i>Spectre d'absorption UV-visible expérimental déconvolué des complexes C₂ (a) et C₅ (b) en solution CH₂Cl₂ (cercles en gris).</i>	113
Figure III.18 :	<i>$\chi_M.T$ en fonction de la température pour les complexes C₄ (cercles), C₂ (carrés) et C₃ (triangles). Les valeurs du composé C₄ sont réévaluées pour un seul centre métallique.</i>	115
Figure III.19 :	<i>Aimantation en fonction du champ magnétique à 2 K pour les complexes C₄ (cercles), C₂ (carrés) et C₃ (triangles). Les lignes rouges correspondent au meilleur ajustement utilisant les fonctions de Brillouin.</i>	115

Chapitre IV : Les complexes hétérobimétalliques $\text{Nd}4\text{f}$ et $4\text{f}4\text{f}'$

Figure IV.1 :	<i>Structure du ligand L^6</i>	119
Figure IV.2 :	<i>A gauche : Structure moléculaire représentative des composés 1-10. A droite : Empilement cristallin représentatif des composés 1-10.</i>	126
Figure IV.3 :	<i>Les sphères de coordination idéales possibles pour un ion lanthanide de coordination huit</i>	127
Figure IV.4 :	<i>Les sphères de coordination idéales possibles pour un ion lanthanide de coordination neuf</i>	128
Figure IV.5 :	<i>Représentation ORTEP du complexe 1. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.</i>	129
Figure IV.6 :	<i>A gauche : Représentation ORTEP du complexe 3. A droite : Empilement cristallin du complexe 3.</i>	130
Figure IV.7 :	<i>Représentation ORTEP du complexe 4. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.</i>	130
Figure IV.8 :	<i>A gauche : Représentation ORTEP du complexe 6. A droite : Empilement cristallin du complexe 6.</i>	130
Figure IV.9 :	<i>A gauche : Représentation ORTEP du complexe 8. A droite : Empilement cristallin du complexe 8.</i>	131
Figure IV.10 :	<i>A gauche : Représentation ORTEP du complexe 11. A droite : Empilement cristallin du complexe 11.</i>	131
Figure IV.11 :	<i>A gauche : Représentation ORTEP du complexe 12. A droite : Empilement cristallin du complexe 12.</i>	132
Figure IV.12 :	<i>A gauche : Représentation ORTEP du complexe 13. A droite : Empilement cristallin du complexe 13.</i>	133
Figure IV.13 :	<i>Représentation ORTEP du complexe 14.</i>	138
Figure IV.14 :	<i>Empilement cristallin du complexe 14.</i>	139
Figure IV.15 :	<i>Structure moléculaire représentative des composés 15 et 17-19.</i>	140
Figure IV.16 :	<i>Représentation ORTEP du complexe 15. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.</i>	141
Figure IV.17 :	<i>Représentation ORTEP du complexe 17. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.</i>	141

- Figure IV.18 :** Représentation ORTEP du complexe 18. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%. 142
- Figure IV.19 :** Représentation ORTEP du complexe 19. Les ellipsoïdes sont traces pour une probabilité de présence 30%. 142
- Figure IV.20 :** Empilement cristallin représentatif des complexes 15, 17-19. 144
- Figure IV.21 :** A gauche : Représentation ORTEP du complexe 16. 144
A droite : Empilement cristallin du complexe 16.
- Figure IV.22 :** Le voltammogramme du ligand L^6 . 145
- Figure IV.23 :** Les voltammogrammes des complexes $nd4f$ dans le dichlorométhane. 146
- Figure IV.24 :** Les voltammogrammes des complexes $4f4f'$ dans le dichlorométhane. 147
- Figure IV.25 :** Diagramme d'orbitales moléculaires du ligand L^6 . 149
- Figure IV.26 :** (a) Spectre d'absorption UV-visible expérimental déconvolué du L^6 en solution CH_2Cl_2 (cercles en gris). 150
(b) Spectre d'absorption théorique de L^6 (ligne noire). Les bâtons représentent les transitions (rouges pour ILCT, orange pour ID et bleu pour IA).
- Figure IV.27 :** À gauche : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 3, 5,8 et 10 en solution. 151
À droite : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 3, 5,8 et 10 en solide.
- Figure IV.28 :** À gauche : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 15-17 et 19 en solution. 152
À droite : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 15-17 et 19 en solide.
- Figure IV.29 :** Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 28570\text{ cm}^{-1}$ (350 nm)) du complexe 3 en phase solide 153
A gauche : à T_{amb} . A droite : à 77K.
- Figure IV.30 :** Spectre de la luminescence de la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667\text{ cm}^{-1}$ (600 nm)) du complexe 3 en phase solide à 77 K. 153



- Figure IV.31 :** Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 28570$ 154
 cm^{-1} (350 nm)) du complexe 5 en phase solide **A gauche :** à T_{amb} .
A droite : à 77K.
- Figure IV.32 :** Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667$ 154
 cm^{-1} (600 nm)) du complexe 5 en phase solide à 77 K.
- Figure IV.33 :** Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} =$ 156
 28570 cm^{-1} (350 nm)) du complexe 15 en phase solide **A gauche :**
à T_{amb} . **A droite :** à 77K.
- Figure IV.34 :** Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667$ 156
 cm^{-1} (600 nm)) du complexe 15 en phase solide à 77 K.
- Figure IV.35 :** Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} =$ 156
 28570 cm^{-1} (350 nm)) du complexe 17 en phase solide **A gauche :**
à T_{amb} . **A droite :** à 77K.
- Figure IV.36 :** Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667$ 157
 cm^{-1} (600 nm)) du complexe 17 en phase solide à 77 K.
- Figure IV.37 :** Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667$ 157
 cm^{-1} (600 nm)) du complexe 19 en phase solide à 77 K.



Chapitre I : Généralités

Schéma I. 1 :	<i>Représentation du remplissage des bandes d'énergie dans des composés (a) isolant, (b) semi-conducteur et (c) conducteur (E_F : niveau de Fermi, B_v : bande de valence, BC : bande de conduction).</i>	19
Schéma I. 2 :	<i>Empilement colonnaire alterné.</i>	19
Schéma I. 3 :	<i>Empilement colonnaire séparé.</i>	20
Schéma I. 4 :	<i>Structure régulière des S.I.R.</i>	20

Chapitre II : Synthèses et caractérisations des ligands azotés

Schéma II.1 :	<i>Séquence réactionnelle de l'obtention de précurseurs sélénié.</i>	39
Schéma II.2 :	<i>Séquence réactionnelle de l'obtention du complexe zincique soufré.</i>	41
Schéma II.3 :	<i>Synthèse de la thione soufrée <u>5</u>.</i>	41
Schéma II.4 :	<i>Synthèse de 1,3-dithiole-2-one <u>6</u></i>	41
Schéma II.5 :	<i>Les méthodes de synthèse de la thione pyridinée <u>7</u></i>	42
Schéma II.6 :	<i>Synthèse de ligands L^1 et L^2.</i>	44
Schéma II.7 :	<i>Conversion de l'o-diaminobenzène en dérivé du dithiocyanate.</i>	48
Schéma II.8 :	<i>Synthèse de 1,2-diaminobenzo[d] [1,3] dithiole-2-thione.</i>	48
Schéma II.9 :	<i>Synthèse de 4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-thione.</i>	48
Schéma II.10 :	<i>Conversion de la dithiolthione <u>10</u> en dithiolone <u>11</u>.</i>	49
Schéma II.11 :	<i>Couplage croisé des composés <u>9</u> et <u>11</u>.</i>	49
Schéma II.12 :	<i>Synthèse de benzimidazole.</i>	51
Schéma II.13 :	<i>Synthèse d'un dérivé du benzimidazole.</i>	52
Schéma II.14 :	<i>Synthèse de benzimidazole avec des conditions douces.</i>	52
Schéma II.15 :	<i>Résultat de la condensation.</i>	53
Schéma II.16 :	<i>Formation de la mono imine.</i>	53
Schéma II.17 :	<i>Equilibre tautomérique de mono-anil avec le dihydrobenzimidazole.</i>	54
Schéma II.18 :	<i>Résultat de la condensation en absence de la lumière.</i>	54
Schéma II.19 :	<i>Conversion de la monoanil en benzimidazole 2-substitué.</i>	54
Schéma II.20 :	<i>Conversion de la dianil en benzimidazole-1, 2-substitué.</i>	55
Schéma II.21 :	<i>Obtention des benzimidazoles mono, bi et tri substitués.</i>	55



Schéma II.22 :	<i>Attaque de l'électrophile.</i>	56
Schéma II.23 :	<i>Formation du benzimidazole mono substitué.</i>	56
Schéma II.24 :	<i>Formation du benzimidazole disubstitué.</i>	56
Schéma II.25 :	<i>Synthèse du ligand L³.</i>	57
Schéma II.26 :	<i>Produits issus de la réaction de condensation.</i>	58
Schéma II.27 :	<i>Proposition d'un mécanisme ionique.</i>	59
Schéma II. 28 :	<i>Echec du mécanisme ionique.</i>	60
Schéma II.29 :	<i>Diagramme des orbitales moléculaires de l'oxygène : Etat fondamental (triplet), Anion Superoxyde O₂[°] (doublet) et Etat excité (singulet).</i>	62
Schéma II.30 :	<i>Espèces réactives de l'oxygène.</i>	63
Schéma II.31 :	<i>Formation des radicaux libres.</i>	64
Schéma II.32 :	<i>Formation d'un cation radical.</i>	65
Schéma II.33 :	<i>Formation des radicaux.</i>	65
Schéma II.34 :	<i>Condensation des espèces radicalaires.</i>	65
Schéma II.35 :	<i>Formation du mono-iminal.</i>	65
Schéma II.36 :	<i>Formation du benzimidazoline.</i>	66
Schéma II.37 :	<i>Mécanisme proposé pour la synthèse du benzimidazole sous irradiation par la lumière visible et en présence du 1,4-dioxane.</i>	67
Schéma II.38 :	<i>Mécanisme proposé du L⁴ contenant benzimidazole 1,2-disubstitués.</i>	67
Schéma II. 39 :	<i>Synthèse du ligand L⁴.</i>	68
Schéma II. 40 :	<i>Equilibre entre le monoaminal et l'imidazoline.</i>	68
Schéma II.41 :	<i>Mécanisme proposé pour le ligand L⁵.</i>	69
Schéma II.42 :	<i>Séquence réactionnelle des précurseurs A, B, et C.</i>	72
Schéma II.43 :	<i>Séquence réactionnelle du précurseur D.</i>	73
Schéma II.44 :	<i>Séquence réactionnelle du précurseur dpp.</i>	73
Schéma II.45 :	<i>Schéma réactionnel du ligand L⁶</i>	74
Schéma II.46 :	<i>Schéma réactionnel du précurseur NIT</i>	76
Schéma II.47 :	<i>Synthèse du ligand L⁷</i>	77

Chapitre III : Complexes monométalliques 3d, 4d

Schéma III.1 :	<i>Synthèse des complexes Lⁿ₂M (hfac)₂.</i>	96
-----------------------	--	----



Chapitre IV : Les complexes hétérobimétalliques nd4f et 4f4f^{II}

Schéma IV.1 :	<i>Synthèse du précurseur $\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.</i>	120
Schéma IV.2 :	<i>Synthèse du précurseur $L(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.</i>	120
Schéma IV.3 :	<i>Synthèse des complexes nd 4f.</i>	121
Schéma IV.4 :	<i>Synthèse des complexes 4f 4f'</i>	135



Chapitre I : Généralités

Tableau I.1 :	<i>Les éléments de transition</i>	9
Tableau I.2 :	<i>Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.</i>	11
Tableau I.3 :	<i>Configuration électronique des ions Ln^{3+} (tous commencent par [Xe]), les niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$, les moments magnétiques effectifs μ_{eff} et les valeurs χ_T respectivement.</i>	14

Chapitre II : Synthèses et caractérisations des ligands azotés

Tableau II.1 :	<i>caractéristiques des adduits</i>	40
Tableau II.2 :	<i>Caractéristiques spectrales des précurseurs séléniés et soufrés 2, 3, 5-7</i>	43
Tableau II.3 :	<i>Caractéristiques spectroscopiques du ligand L^1.</i>	45
Tableau II.4 :	<i>Caractéristiques spectroscopiques du ligand L^2.</i>	45
Tableau II.5 :	<i>Données cristallographiques du ligand L^2.</i>	46
Tableau II.6 :	<i>Caractéristiques des précurseurs 8 -12.</i>	49
Tableau II.7 :	<i>Les impuretés contenues dans le 1,4-dioxane</i>	61
Tableau II.8 :	<i>Données cristallographiques du ligand L^5.</i>	71
Tableau II.9 :	<i>Données cristallographiques du précurseur NIT.</i>	77
Tableau II.10 :	<i>données cristallographiques du ligand L^7.</i>	78
Tableau II.11 :	<i>Potentils d'oxydation des composés L^3, L^7 et le radical NIT. (E vs SCE, nBu_4NPF_6, 0.1 M dans CH_2Cl_2 à 100 $mv \cdot S^{-1}$).</i>	82
Tableau II.12 :	<i>Principales énergies des transitions calculées par TD-DFT pour le ligand L^7, avec leurs attributions et les orbitales mises en jeu.</i>	87

Chapitre III : Complexes monométalliques 3d, 4d

Tableau III.1 :	<i>Formule chimique et masse molaire des réactifs.</i>	96
Tableau III.2 :	<i>Les caractéristiques des solvants.</i>	96
Tableau III.3 :	<i>Caractéristiques des complexes obtenus.</i>	97
Tableau III.4 :	<i>Résultats de l'analyse élémentaire.</i>	97
Tableau III.5 :	<i>Les données cristallographiques des complexes obtenus.</i>	98



Tableau III.6 :	<i>Potentiels d'oxydation (V vs ECS, nBu_4NPF_6, $0.1 M$ in CH_2Cl_2 à $100 mV.s^{-1}$) des ligands L^1-L^2 et les complexes C_1-5.</i>	108
Tableau III.7 :	<i>Principales énergies des transitions calculées par TD-DFT pour les ligands L^1 et L^2, avec leurs attributions et les orbitales mises en jeu. Les abréviations H et L correspondent à : HOMO et LUMO.</i>	112
Tableau III.8 :	<i>Données d'absorption pour les composés de coordination C_2 et C_5.</i>	114

Chapitre IV : Les complexes hétérobimétalliques $nd4f$ et $4f4f'$

Tableau IV.1 :	<i>Caractéristiques des complexes $nd 4f$ (1-13).</i>	122
Tableau IV.2 :	<i>Résultats de l'analyse élémentaire des complexes 1-13.</i>	123
Tableau IV.3 :	<i>Les données cristallographiques des complexes 1, 3, 4, 6.</i>	123
Tableau IV.4 :	<i>Les données cristallographiques des complexes 8, 11, 12, 13.</i>	124
Tableau IV.5 :	<i>Paramètres des mailles des composés 2, 5, 7, 9 et 10.</i>	125
Tableau IV.6 :	<i>Les longueurs des liaisons inter et intramoléculaire pour les complexes 1, 3, 4, 6, 8, 11 et 13.</i>	126
Tableau VI.7 :	<i>Analyses des polyèdres de coordination autour de l'ion de lanthanide dans les composés 1, 3, 4, 6, 8 et 11.</i>	128
Tableau IV.8 :	<i>Distances interatomiques (Å) et angles (°) sélectionnés pour les complexes 1, 3, 4, 6, 8, 11 et 13.</i>	129
Tableau IV.9 :	<i>Caractéristiques des complexes $4f 4f'$ (14-19).</i>	135
Tableau IV.10 :	<i>Résultats des analyses élémentaires des complexes 14-19</i>	136
Tableau IV.11 :	<i>Les données cristallographiques des complexes 14-16.</i>	136
Tableau IV.12 :	<i>Les données cristallographiques des complexes 17-19.</i>	137
Tableau IV.13 :	<i>les courts contacts (Å) et angles (°) sélectionnés pour les complexes 14-19</i>	139
Tableau IV.14 :	<i>Analyses des polyèdres de coordination autour de l'ion de lanthanide dans le composé 14.</i>	140
Tableau IV.15 :	<i>Les longueurs des liaisons inter et intramoléculaire pour les complexes 15, 17-19.</i>	142



Tableau IV.16 :	<i>Analyses des polyèdres de coordination autour de l'ion de lanthanide dans les composés 15-17.</i>	143
Tableau IV.17 :	<i>Potentiels d'oxydo-réduction du ligand L^6 et complexes nd 4f déterminés par voltammétrie cyclique versus ECS.</i>	148
Tableau IV.18 :	<i>Potentiels d'oxydo-réduction des complexes 4f 4f' déterminés par voltammétrie cyclique versus ECS.</i>	148
Tableau IV.19 :	<i>Principales énergies des transitions calculées par TD-DFT pour le ligand L^6, avec leurs attributions et les orbitales mises en jeu.</i>	150



<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>
TTF	tétrathiofulvalène	TCNQ	tétracyanoquinodiméthane
BEDT	bis éthylènedithio	TSF	tétrasélénofulvalène
TMTTF	tétraméthyl tétrathiofulvalène	HMTTeF	hexaméthylènetétratellurofulvalène
C.T.C	complexe de transfert de charge	S.I.R	sels d'ions radicaux
D	donneur	A	accepteur
SMM	Single- MoleculeMagnets (Les molécules-aimants)	SCM	Single- Chain Magnets (les chaînes-aimants)
ECS	électrode de calomel saturé	A E	analyse élémentaire
UV	ultraviolet	IR	infra-rouge
RMN	résonnance magnétique nucléaire	Pf	point de fusion
RPE	résonnance paramagnétique électronique	DFT	théorie de la fonctionnelle de densité
Z	numéro atomique	NC	nombres de coordination
s	singulet	d	doublet
t	triplet	dd	doublet dédoublé
m	multiplet	J	constante de couplage
THF	tetra hydro furane	DMF	N,N- diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde	ACN	acétonitrile
DCM	dichlorométhane	EtOH	éthanol
cm	centimètre	nm	nanomètre
L	litre	S	Siemens
λ_{em}	longueur d'onde émissive	δ	taux de transfert de charge
λ_{ex}	longueur d'onde d'excitation	Ka	constante d'acidité
eV	électronvolt	KJ	kilo joule
TN	température de Néel	TC	température de Curie
Tamb	température ambiante	χ_M	susceptibilité magnétique
s	seconde	°	degré
C	Celsius	Å	angström



Hz	hertz	Rdt	rendement
E	potentiel	μA	micro ampère
Ac	acétyl	Ar	aryl
Me :	méthyl	Ph	phényl
HOMO	HighestOccupiedMolecular Orbital	LUMO	LowestUnoccupiedMolecular Orbital
SOMO	Single-OccupiedMolecular Orbital		
BC	bande de conduction	BV	bande de valence
H	haute occupée	L	basse vacante
TBA	Tétrabutylammonium	IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
ADN	acide désoxyribonucléique	Fig	figure
hfac	hexafluoroacétylacétonate	tta	thénoltrifluoroacétonate
L	ligand	LDA	diisopropylamidure de lithium
CCM	chromatographie sur couche mince	ORTEP	OakRidge Thermal Ellipsoid Plot
IA	intra accepteur	ID	intra donneur
ILCT	transfert de charge intra ligand	MLCT	transfert de charge ligand-métal



Sommaire

Dédicaces

Remerciements

ملخص

Résumé

Abstract

Liste des figures

Liste des schémas

Liste des tableaux

Liste d'abréviations

Sommaire

Introduction générale 01

Chapitre I : Généralités

I. La chimie de coordination comme outil de préparation de matériaux multifonctionnels 03

I.1. Les matériaux moléculaires 03

I.2. Les ligands 04

I.2.1. Présentation du motif TTF 05

I.2.2. Un peu d'histoire sur les TTFs 06

A) Découverte 06

B) Développement 07

I.3. Les métaux de transition 09

I.4. Les lanthanides 10

I.4.1. Configurations électroniques des lanthanides 11

I.4.2. Coordination des ions lanthanides 12



I .4.3. Propriétés magnétiques des ions lanthanides	12
I .4.4. Propriétés spectroscopiques	15
II. Propriétés des matériaux multifonctionnels	17
II.1. La conductivité électronique	18
II .1.1. Notion de la conductivité (σ)	18
II.1.2. Facteur responsable de la conductivité (σ)	19
II.1.2.1. Facteur structural	19
a) Complexes de transfert de charge	19
b) Sels d'ions radicaux	20
III.1.2.2. Facteur électronique	20
a) Complexes de transfert de charge	20
b) Sels d'ions radicaux	21
II.2. Le magnétisme	21
II.2.1. Les molécules aimants (SMM)	21
II.2.2. Les chaînes aimants (SCM)	23
II.2. 3. Les différents comportements magnétiques	24
a) $\chi_M < 0$	24
b) $\chi_M > 0$	24
II.3. La luminescence	26
II.3.1. Définition	26
II.3.2. Rendement quantique	27
II.3.3. Les complexes de lanthanides (III) luminescents	27
IV. Présentation du travail	28
Références bibliographiques du chapitre I	31

Chapitre II : Synthèses et caractérisations des ligands azotés

I. Synthèse de ligands incorporant un motif dithioéthylène-pyridyle : L¹ et L²	38
I.1. Synthèse des précurseurs séléniés	38
I.1.1. Synthèse du complexe sélénié (1)	38
I.1.2. Synthèse de 4,5-bis (2-cyanoéthylsélénio)-1,3-dithiole-2-thione (2)	39
I.1.3. Synthèse des 4,5-bis (2-cyanoéthylsélénio)-1,3-dithiole-2-one (3)	40
I.2. Caractérisation des intermédiaires menant au complexe zincique sélénié	40
I.3. Synthèse des précurseurs soufrés	40
I.3.1. Synthèse du complexe zincique soufré (4)	40
I.3.2. Synthèse du 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione (5)	41
I.3.3. Synthèse de 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one (6)	41
I.3.4. Synthèse de 4,5-(4-pyridyl) éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione (7)	42
I.4. Etude spectrale des précurseurs soufrés et séléniés	43
I.5. Couplage croisé	44
I.5.1. Synthèse de 4,5 bis (2-cyano éthyl chalcogéno)-4',5'-(4- pyridyl éthylène dithio) tétrathiafulvalène : L¹ et L²	44
I.5.2. Caractérisation des ligands L¹ et L²	45
I.5.3. Structure cristalline du ligand L²	46
II. Synthèse de ligands incorporant un motif benzimidazole	47
II.1. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-bis (thiocyanate) benzène (8)	48
II.2. Synthèse du 1,2-diaminobenzo[d] [1,3] dithiole-2-thione (9)	48
II.3. Synthèse du 4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-thione (10)	48
II.4. Synthèse du 4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-one (11)	49
II.5. Synthèse du 5,6-diamino-2-(4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidène) benzo[d][1,3]-dithiole (12)	49



II.6. Synthèse et caractérisation d'un ligand contenant le motif benzimidazole	50
II.6.1. Travaux antérieurs	51
A) Réactions donnant lieu au motif benzimidazole	51
B) Intermédiaires et produits secondaires de la réaction de condensation	53
C) A propos du mécanisme ionique	55
II.6.2. Travaux actuels	57
II.6.2.1. Synthèse	57
A) Réaction sous atmosphère d'argon	57
B) Réaction sous atmosphère oxydante	58
II.6.2.2. Doit-on préconiser un mécanisme ionique ?	59
II.6.2.3. Doit on préconiser un mécanisme radicalaire ?	61
A) A propos du 1,4-dioxane	61
B) A propos de l'oxygène	61
C) L'oxygène Vs dioxane : autoxydation du dioxane	63
II.6.3. Formation du L³ par réarrangement monoaminé et cyclocondensation aminal	64
A) Formation du mono-aminal	64
B) Formation de l'imidazoline	66
C) Formation du benzimidazole	66
II.6.4. Formation du L⁴ par réarrangement bisiminé	67
II.6.5. Mécanisme de formation du ligand L⁵	68
II.7. Structures cristallographiques	69
II.7.1. Structure des ligands L³ et L⁴	69
II.7.2. Structure des ligands L⁵	71



III. Synthèse d'un ligand incorporant un motif pyrazole : L ⁶	72
III.1. Synthèse du précurseur 2,6-di (pyrazol-1-yl)-4-(bromométhyl) pyridine (13).....	72
III.2. Synthèse du 2-(1-(2,6-di (pyrazol-1-yl)-4-méthylpyridyl) 4, 5-(4,5-bis (propylthio tétrathiafulvalènyl)-1 <i>H</i> - benzimidazol-2-yl)-pyridine	73
III.3. Structure cristalline du ligand L ⁶	74
IV. Synthèse d'un ligand incorporant une triade donneur-accepteur-radical L ⁷	75
IV.1. Synthèse de 4-bromo méthyl benzo-(1-oxyl-3-oxyde-4, 4, 5, 5- tétraméthylimidazolin-2-yl) nitronylnitroxide (14)	75
IV.2. Structure cristalline du précurseur NIT(14)	76
IV.3. Synthèse de 2-{1-[méthyl benzo-(1-oxyl-3-oxyde-4, 4, 5, 5- tétraméthylimidazoline)]-4,5-[4,5-bis (propylthio)-tétrathiofulvalenyl]-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl} pyridine L ⁷	77
IV.4. Caractérisation du ligand L ⁷	78
IV.4.1. L'analyse élémentaire	78
IV.4.2. La diffraction par rayon X	78
IV.5. Etude des propriétés du ligand L ⁷	80
IV.5.1. Voltammétrie cyclique	81
IV.5.2. Etude magnétique	82
a) Principe de la RPE	82
b) Résultats et discussion	83
IV.5.3. Propriétés photo-physiques	83
a) Spectroscopie d'absorption	83
b) Spectroscopie d'émission	87
Références bibliographiques du chapitre II	90

Chapitre III : Complexes monométalliques 3d, 4d

I. Préparation des complexes	95
---	----



II. Caractérisation des complexes	97
II.1. Analyse élémentaire	97
II.2. Diffraction par rayons X	97
II.1.1. Etude de la structure cristalline du complexe C₁	98
II.1.2. Etude de la structure cristalline du complexe C₂	100
II.1.3. Etude de la structure cristalline du complexe C₃	101
II.1.4. Etude de la structure cristalline du complexe C₄	102
II.1.5. Etude de la structure cristalline du complexe C₅	104
III. Propriétés physico-chimiques	107
III.1. Etude électrochimique	107
III.2. Spectroscopie d'absorption	109
III.2.1. Diagramme d'orbitales moléculaires des ligands L¹ et L²	109
III.2.2. Spectres d'absorption des ligands L¹, L² théoriques et expérimentaux	111
III.2.3. Spectre d'absorption des complexes C₂ et C₅	113
III.3. Propriétés magnétiques	114
IV. Conclusion	116
Références bibliographiques du chapitre III	117

Chapitre IV : Les complexes hétérobimétalliques nd4f et 4f4f^{II}

I. Le choix du ligand	119
II. Synthèse des précurseurs à base de lanthanide	119
II.1. Synthèse de Ln(hfac)₃·2H₂O	120
II.2. Synthèse de Ln(tta)₃·2H₂O	120
III. Synthèse et caractérisation des complexes hétéro-bimétalliques 3d4f	121
III.1. Préparation des complexes hétéro-bimétalliques 3d4f	121



III.2. Caractérisation des complexes $3d4f$	122
III.2.1. Analyse élémentaire	122
III.2.2. Etudes des structures cristallines	123
III.2.3. Structure cristalline du complexe $[\text{ZnDy}(\text{tta})_2(\text{hfac})_3(\text{L}^6)] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (11).....	131
III.2.4. Structure cristalline du complexe $[\text{Cu}(\text{hfac})(\text{MeOH})(\text{L}^6)] \cdot 0,5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (12) et du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{Dy}(\text{hfac})_4(\text{L}^6)] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (13)	132
IV. Synthèse et caractérisation des complexes hétéro-bimétalliques $4f4f'$	134
IV.1. Préparation des complexes $4f4f'$	135
IV.2. Résultats obtenus	135
IV.3. Caractérisation des complexes $4f4f'$	136
IV.3.1. Analyse élémentaire	136
IV.3.2. Etudes des structures cristallines	138
IV.3.2.1. Structure cristalline du complexe $[\text{Pr}(\text{hfac})_3(\text{L}^6)]_2 \cdot 0,25(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_{14})$ (14)	138
IV.3.2.2. Structure cristalline des complexes $[\text{Ln}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}(\text{hfac})_6(\text{L})] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, x=0,21$ (15); $\text{Ln} = \text{Yb}, x = 0,04$ (17); $\text{Ln} = \text{Nd}, x=0$ (18)) et $[\text{YbPr}(\text{hfac})_6(\text{L})]$ (19).....	140
IV.3.2.3. Structure cristalline du complexe $[\text{Dy}_{1,11}\text{Nd}_{0,89}(\text{tta})_3(\text{hfac})_3(\text{L}^6)]$ (16)	144
V. Etude électrochimiques	145
VI. Etude des propriétés photo-physiques	148
VI.1. Spectroscopie d'absorption	148
VI.1.1. Diagramme d'orbitales moléculaires du ligand L^6	149
VI.1.2. Spectre d'absorption du ligand L^6 théorique et expérimental	150
VI.1.3. Spectres d'absorption des complexes sélectionnés expérimentaux en solution et en solide	151
VI.2. Spectroscopie d'émission	152
VI.2.1. Les complexes hétérobimétalliques nd $4f$ ($4f = \text{Yb}^{\text{III}}$)	152



VI.2.2. Les complexes hétérobimétalliques $4f4f'$	155
Références bibliographiques du chapitre IV.....	158
Conclusion générale.....	159
Partie expérimentale :	
I. Indication générale	163
II. Synthèse des précurseurs	165
III. Synthèse des ligands	177
VI. Synthèse des complexes de coordination	182
Annexe : Publications	

Introduction générale

La science et la technologie des matériaux ont contribuées fortement à la prospérité de l'être humain. Les matériaux dans leurs versatilités d'applications ont fortement façonné les modes de vie de nos sociétés depuis l'âge de la pierre et du fer, les supports de l'écriture, en passant par l'époque de la machine à vapeur jusqu'à notre siècle qui est celui des nanomatériaux. Désormais les nouveaux matériaux doivent satisfaire les besoins grandissants de l'humanité, en termes d'eau, d'énergie, de santé et d'environnement.

Les matériaux moléculaires hybrides inorganiques- organiques représentent une des classes de matériaux susceptibles de combiner plusieurs propriétés physiques au sein d'un seul et unique système moléculaire.

L'association entre un chromophore organique, un métal de transition et /ou un lanthanide à l'échelle nanométrique est bien adapté pour créer de nouveaux édifices multifonctionnels, chaque constituant par sa propre contribution génère de nouvelles propriétés couplées.

Les dérivés du tétrathiofulvalène (TTF) sont des candidats de choix pour l'obtention de tels matériaux. Ces molécules sont riches en électrons $-\pi$, connue par leur activité redox et leurs propriétés de conduction.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de nouveaux complexes de coordination mono et polynucléaires en combinant des dérivés du TTF fonctionnalisés mono et poly dentes avec quelques métaux de transition et /ou lanthanides.

Pour atteindre nos objectifs, nous avons orienté nos travaux de thèse en deux axes principaux : le premier concerne la synthèse et la caractérisation des différents ligands à base du TTF. Le deuxième axe est dédié à la préparation et détermination des structures cristallines de l'ensemble de nos complexes ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Au cours de cette thèse, nous avons abordé plusieurs domaines : synthèse, chimie de coordination, électrochimie, magnétisme, luminescence...

Les travaux de cette thèse ont été réalisés entre deux laboratoires, le laboratoire de matériaux organiques et hétérochimie (LMOH) à l'université de Tébessa- Algérie- et l'équipe de recherche Organométalliques : Matériaux et Catalyse de l'Institut des Sciences Chimique de Rennes à l'université Rennes 1- France-.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à un court rappel sur les matériaux moléculaires multifonctionnels, un aperçu sur le domaine des ligands de type TTF comme précurseur de matériaux conducteurs et comme unité électro-active dans des systèmes isolés et, enfin une description des propriétés fondamentales des centres métalliques de type métaux de transition *nd* et les lanthanides *4f*.
- ❖ Le deuxième chapitre s'intéresse à la synthèse et la caractérisation de nouveaux systèmes moléculaires azotés issus de la famille du TTF. Le choix des ligands cibles est basé sur une approche bien fondée : une dissymétrie structurale, une poly hétérogénéité atomique et une versatilité des sites de coordination, susceptibles de présenter de bons candidats à des matériaux à propriétés variées.
- ❖ Le chapitre trois discute la construction de nouveaux édifices moléculaires cibles, en utilisant les deux ligands (L^1 et L^2), avec plusieurs précurseurs métalliques de type $M(hfac)_2$ incorporant des métaux de transition les plus communément utilisés tels que $M^{II} = Mn^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, Cd^{II}$.
- ❖ Dans le dernier chapitre, deux nouvelles séries de complexes hétérobimétalliques *nd4f* et *4f4f'* ont été synthétisées. Le choix du ligand s'est porté sur le (L^6) pouvant conduire à une coordination sélective et différentielle des ions métalliques. En effet, ce ligand présente deux sites de coordination de denticité différente, un bis-chélatant, alors que le deuxième est tris-chélatant.

Les caractéristiques structurales et les propriétés physico-chimiques de ces arrangements cristallins sont également décrites.

Ce manuscrit est complété par la partie expérimentale qui contient le descriptif des modes opératoires des synthèses effectuées ainsi que la caractérisation des molécules obtenues.

Chapitre I : Généralités

Ce chapitre, de nature bibliographique, est une introduction consacrée aux matériaux moléculaires multifonctionnels. Nous présenterons leurs méthodes de préparation et leurs propriétés électroniques et structurales. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux édifices de coordination avec les propriétés de chaque constituant (ligands, métaux de transition et lanthanides) et les tendances actuelles dans le développement de ces édifices afin de justifier l'intérêt porté à ces complexes de coordination.

I. La chimie de coordination comme outil de préparation de matériaux multifonctionnels :

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique à la chimie organique, elle est un instrument pour élaborer les matériaux hybrides.

I.1. Les matériaux moléculaires :

Un **matériau** est un ensemble de composés, ou de composites, naturel ou artificiel entrant dans la construction des objets pour en servir à la promotion de toute innovation technologique. Il est qualifié de **multifonctionnel**, s'il présente deux à trois propriétés physiques. Ces propriétés englobent un large domaine de la physique, de l'optique au magnétisme en passant par la conductivité électrique. En plus de la coexistence de propriétés physiques, les matériaux multifonctionnels permettent dans certains cas d'obtenir, par synergie de nouvelles propriétés telles que : la magnéto-résistance, magnéto-chiralité, ou la combinaison entre le magnétisme et la conductivité électronique [1-3].

En chimie de coordination, on définit un **complexe** comme un édifice poly atomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métalliques) entouré(s) de plusieurs ligands formant ainsi des liaisons chimiques cation-ligand. Cette définition a été donnée pour la première fois par le chimiste A. Werner vers 1893^[4].

En générale les complexes sont colorés. Ils absorbent la lumière visible et apparaissent de la couleur complémentaire des radiations absorbées ^[5].

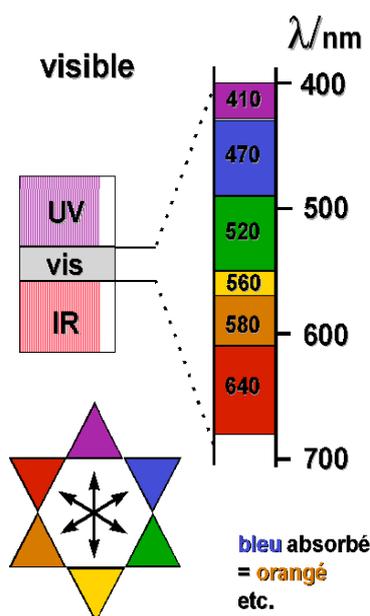


Figure I.1: les couleurs et les couleurs complémentaires.

La maîtrise de la réactivité chimique des entrants ainsi que les mécanismes réactionnels, *via* le contrôle des paramètres chimiques et physiques tels que la concentration des réactifs, la nature du solvant, la présence de complexant, la température, l'acidité, la force ionique, la charge de surface, va permettre au chimiste de sélectionner la nature des complexes cibles et d'en contrôler la taille, la structure et la forme. Ces derniers vont devenir une véritable pièce fonctionnalisée, et à partir de laquelle le chimiste peut construire de nouveaux édifices plus sophistiqués [6].

I.2. Les ligands :

Les ligands ou coordinats sont des molécules ou atomes qui entourent le centre métallique d'un édifice par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands sont classés selon leur structure, ils peuvent être des mono dentés, bidentés, tridentés ou poly dentés.

Une classe de composés qui joue aujourd'hui un rôle assez important dans la chimie de coordination dont leur structure particulière est la famille des tétrathiofulvalènes (TTF). Dans ce contexte, notre travail s'est orienté vers la synthèse et l'étude de systèmes utilisant les tétrathiofulvalènes fonctionnalisés comme ligands.

I.2.1. Présentation du motif TTF :

Le tétrathiofulvalène est un motif soufré, riche en électrons, constitué de deux hétérocycles 1,3-dithiole, de formule $C_6H_4S_4$ (fig.I.2).



Figure I.2 : Structure du motif TTF.

L'intérêt de ce motif est sa capacité à céder un ou deux électrons de manière réversible. Le radical cation ($TTF^{+\bullet}$) et le dication (TTF^{2+}) ainsi formés sont stables car les cycles 1,3-dithiolium sont aromatiques et plans contrairement au TTF neutre qui est anti-aromatique et courbé. De plus, les potentiels d'oxydation sont bas (0,37 V pour le radical cation et 0,67 V pour le dication) rendant ces deux états facilement accessibles (Fig.I.3)^[7], par voie électrochimique ou par action d'un bon nombre d'oxydants^[7] (Fig.I.4).

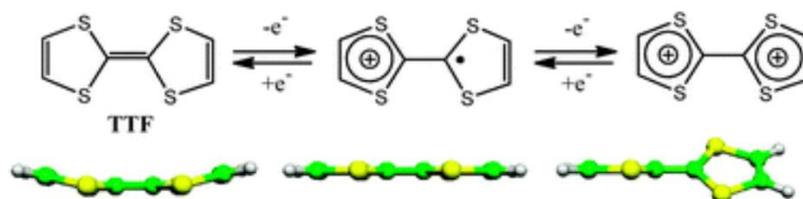


Figure I.3 : Les trois états d'oxydation du TTF.

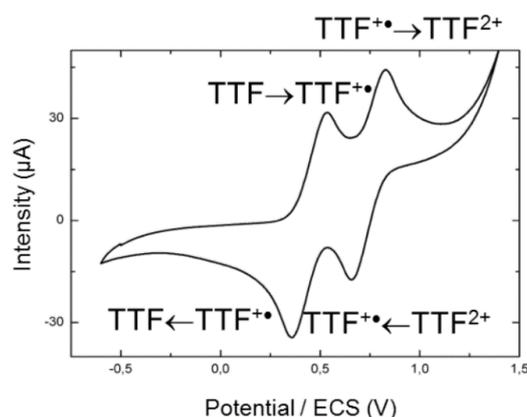


Figure I.4: Voltammogrammes du TTF (10^{-3} M dans CH_3CN , $TBAPF_6$ (10^{-1} M)).

En général à l'état solide, comme pour toute molécule plane aromatique, les dérivés du TTF forment des empilements par des interactions π - π . Ces arrangements sont stabilisés par des interactions soufre-soufre au sein des piles mais également entre piles voisines^[7].

Ces structures peuvent présenter des propriétés électriques remarquables puisque l'état de charge d'un donneur oxydé peut être transféré à son voisin. Ainsi de proche en proche, la migration des charges, principalement le long des empilements, est possible dans ces matériaux. Cette propriété est décrite sur un plan théorique par un modèle de recouvrement orbitalaire entre les entités de la pile^[8].

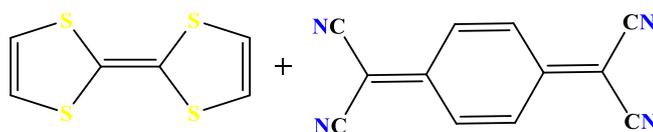
I.2.2. Un peu d'histoire sur les TTFs :

A) Découverte:

Le premier TTF a été synthétisé en 1926 par Hurley et Smiles^[9] mais ce n'est qu'à partir des années 70 qu'il commence à faire son apparition dans le domaine des matériaux. En effet, Hünig s'intéresse à ses propriétés redox, en 1969^[10]. Puis en 1970, Wudl obtient le premier radical cation stable de TTF^[11] qui conduit en 1972 à l'obtention du chlorure de TTF, premier semi-conducteur à base de TTF (TTF⁺. Cl⁻)^[12].

Finalement, en 1973, le premier complexe à transfert de charge conducteur est obtenu en associant le tétrathiofulvalène (TTF) au tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) formant ainsi le premier métal organique (TTF-TCNQ)^[13].

La structure cristalline du complexe TTF-TCNQ présente des empilements séparés de donneurs et d'accepteurs. Le recouvrement orbitalaire dans chaque empilement donne lieu à des bandes d'énergie qui sont responsables de la conductivité. Celle-ci ne s'exprime que selon l'axe de l'empilement, donnant ainsi un caractère unidimensionnel à la conductivité ce qui explique la transition abrupte métal - isolant à basse température, à cause d'une transition de Peierls incommensurable (fig.I.5)^[14].



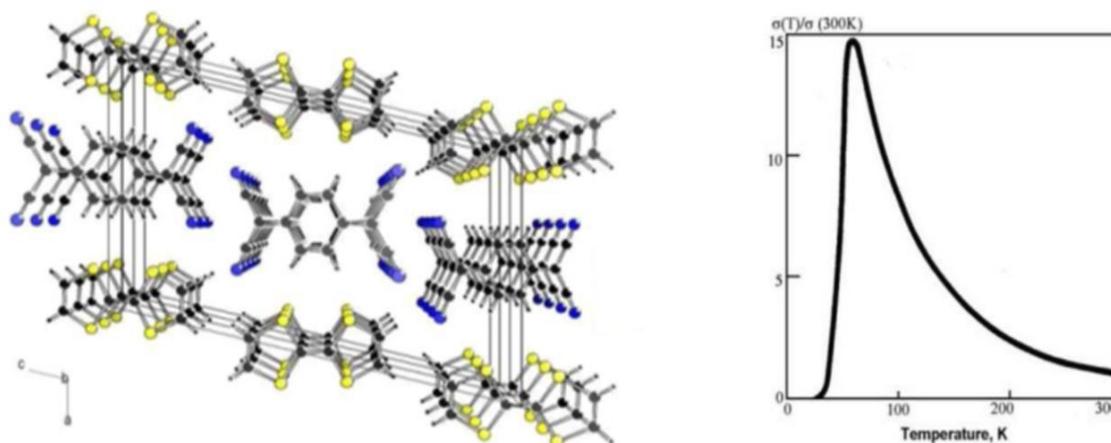


Figure 1.5: Structure du complexe à transfert de charge TTF-TCNQ, empilement selon l'axe b (gauche) et la conductivité du TTF-TCNQ en fonction de la température (droite).

B) Développement:

L'architecture moléculaire du motif TTF présente d'importantes possibilités de modifications structurales. Ces modifications peuvent conduire à des TTFs hautement fonctionnalisés pouvant ainsi donner des matériaux organiques pluridimensionnels présentant des applications diverses.

Une première piste qui vise à augmenter la dimensionnalité des matériaux obtenus, consiste à favoriser les interactions latérales entre les empilements de donneurs via l'augmentation de la taille des atomes créant des interactions de Van der Waals plus fortes. Dans cette optique de nouveaux dérivés à base de sélénium et de tellure^[15] à la place de soufre ont été synthétisés, comme c'est le cas du tétrasélénofulvalène (TSF) obtenu pour la première fois en 1974 par Engler^[16].

L'incorporation de quatre groupements méthyles sur ce dernier a donné lieu à des sels conducteurs et supraconducteurs tel que le tétraméthyltétrasélénofulvalène perchlorate $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$ ^[17] ou encore les $(\text{TMTSF})_2 \text{X}$ avec $\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , NO_3^- ^[18]. En ce qui concerne les dérivés du tellure, on trouve dans la littérature, le tétratellurofulvalène (TTeF), donnant lieu au sel de TTeF-TCNQ^[19], mais aussi d'autres molécules comme par exemple l'hexaméthylène-tétratellurofulvalène (HMTTeF)^[20] (fig. 1.6).

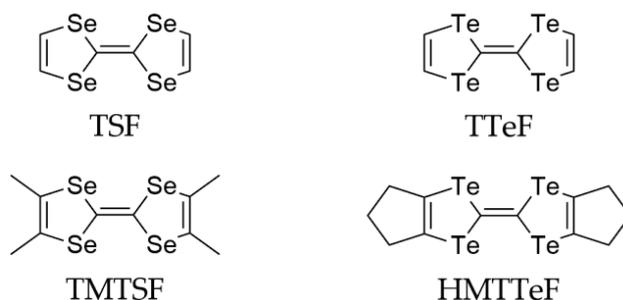


Figure I.6 : Analogues de TTF à base de Sélénium (gauche) et de Tellure (droite).

Une deuxième piste utilisée pour augmenter ces interactions, était l'ajout de fonctions latérales comme dans le cas le plus classique du bis(éthylènedithio)tétrathiofulvalène (BEDT-TTF). Ainsi ce dernier possède huit atomes de soufre qui participent à des interactions de Van der Waals latérales. Il a permis d'obtenir de nombreux sels supraconducteurs tels que le κ -(BEDT-TTF)₂I₃ qui présente une conductivité quasi bidimensionnelle^[21] (fig.I.7).

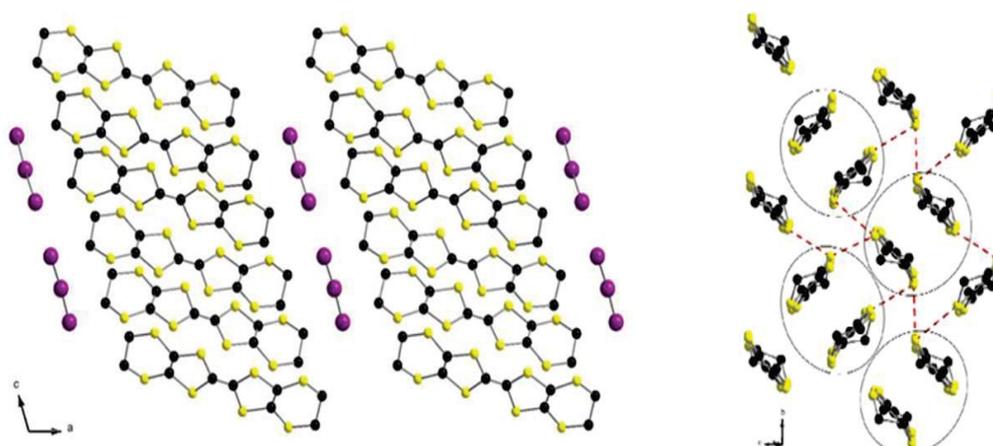


Figure I.7 : Structure cristalline du κ -(BEDT-TTF)₂I₃ montrant les empilements donneurs-anions et les interactions quasi-bidimensionnelles entre les dimères de BEDT-TTF.

Une autre méthode qui consiste à augmenter la taille du système π a été préconisée. Cela peut s'obtenir soit en étendant la conjugaison du cœur électro actif donnant à ce que l'on nomme TTF étendus tels que les molécules de type **A**, **B** et **C**^[22], soit en multipliant le nombre de TTF donnant lieu à des dimères **D**, ou des TTF fusionnés de type **E**^[23] (fig.I.8).

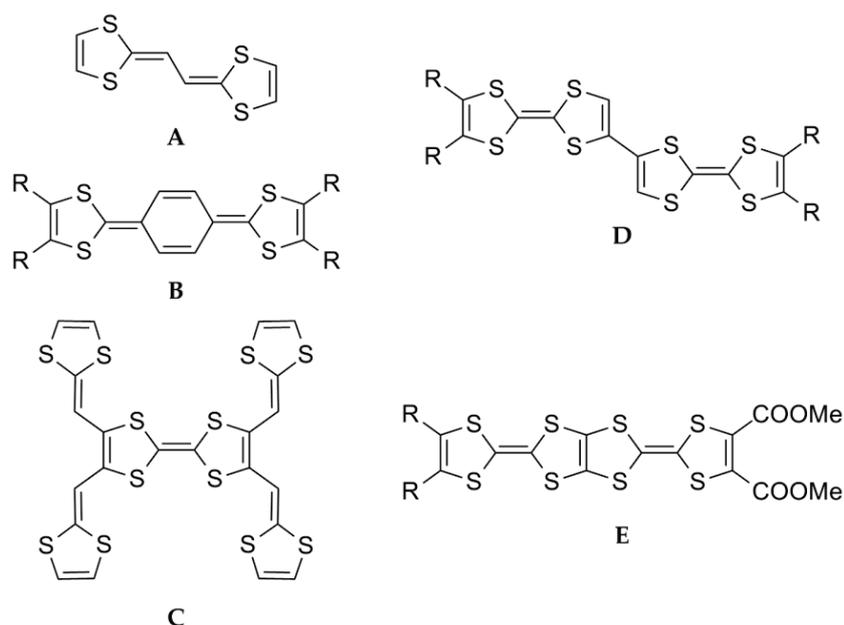


Figure I.8 : Exemples de TTF étendu à gauche, de TTF fusionné en bas à droite et dimère de TTF en haut à droite.

I.3. Les métaux de transition :

À l'heure actuelle, les nouveaux matériaux à base de métaux de transition issus de la chimie de coordination ou de la chimie supramoléculaire pour la conception des applications pour l'électronique moléculaire [27-29] font l'objet de nombreuses recherches.

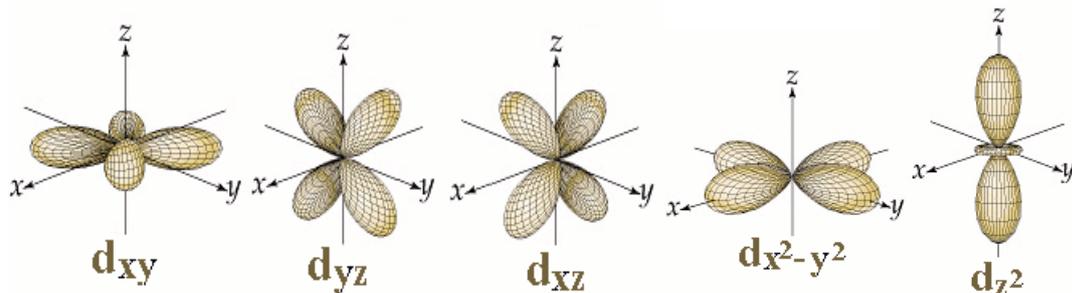
Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique en occupant essentiellement le bloc *d*. Cette définition englobe donc tous les atomes et les ions qui possèdent une sous-couche *d* incomplète : *3d* du scandium au cuivre, *4d* de l'yttrium à l'argent et *5d* du lanthane à l'or (tableau I.1).

Tableau I.1 : Les éléments de transition

<i>Z</i>	<i>Eléments</i>
Z = 21 à 30	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
Z = 39 à 48	Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd
Z = 57, 72 à 80	La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg

Ainsi, leurs métaux (fer, cuivre, zinc ...) et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables utilisés dans la vie de tous les jours par l'industrie : ferrites en informatique, grenats dopés pour l'émission laser par exemple.

Il faut signaler que ces éléments se caractérisent par une partie active des orbitales (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), donnant lieu à une chimie extrêmement riche : de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison formant ainsi des complexes moléculaires de structures très variables.



Niveau t Niveau e

Figure 1.9 : Présentation des orbitales d

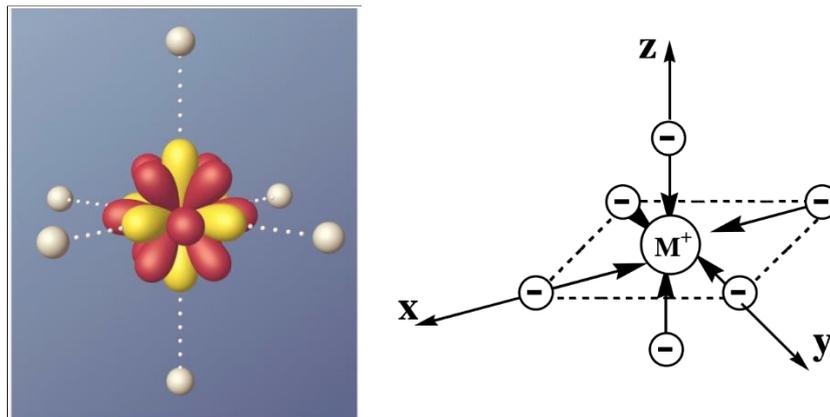


Figure 1.10 : Présentation des orbitales d de l'ion centrale dans un complexe octaédrique.

I.4. Les lanthanides :

Les lanthanides, aussi désignés par le nom impropre de « terres rares », extraits à l'état d'oxydes à partir de minéraux peu courants, sont les quinze éléments de la première période du bloc f, allant du Lanthane ($Z = 57$) au Lutécium ($Z = 71$).

I.4.1. Configurations électroniques des lanthanides :

En parcourant cette période, la configuration électronique varie du [Xe] 4f⁰5d¹6s² à [Xe] 4f¹⁴5d¹6s² (tableau I.2), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration [Xe] fⁿ⁺¹6s².

Tableau I.2 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
61	Prométhéum	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
63	Europium	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
69	Thulium	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

La perte d'un électron de la couche 4f et des deux électrons de la couche 6s conduit à l'ion lanthanidetrivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [30]. C'est à ces ions lanthanides (notés Ln(III) ou Ln³⁺) que nous nous intéresserons par la suite.

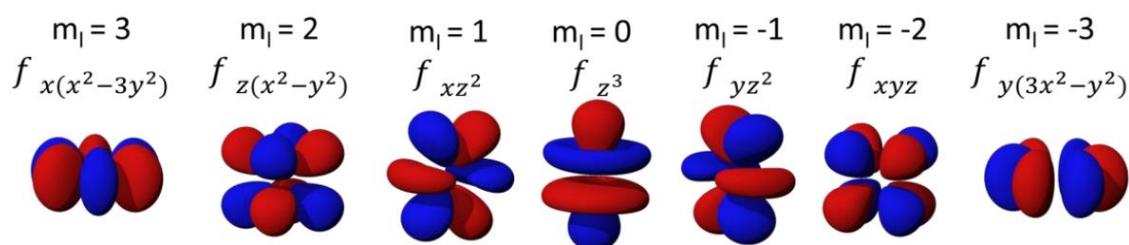


Figure I.11 : Présentation des orbitales f.

I .4.2.Coordination des ions lanthanides :

Dans un complexe contenant un lanthanide, le nombre de coordination ainsi que la géométrie associée sont conditionnés essentiellement par les interactions électrostatiques et stériques entre le cation métallique et les ligands multidentés^[31-33]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre allant de huit à neuf d'atomes de donneurs, de façon à minimiser l'énergie électrostatique.

Les nombres de coordination (NC) les plus fréquents des ions Ln(III), sont compris entre 8 à 10 mais des valeurs de 3 à 14 ont déjà été observées à l'état solide. Très souvent, une décroissance globale du nombre de coordination est observée le long de la série (NC ~ 10 pour La³⁺, NC ~ 8 pour Lu³⁺). Ceci est associé à une décroissance régulière du rayon ionique.

Les ions lanthanides s'adaptent à différents environnements. Par conséquent, le contrôle de leur polyèdre de coordination est difficile et l'étude de leur chimie de coordination a longtemps été délaissée. Cependant, depuis les vingt dernières années, elle connaît un véritable essor motivé par les nombreuses applications en imagerie médicale^[35,36] mais aussi en médecine (traitement antalgique par des isotopes radioactifs)^[37], biologie (catalyse de l'hydrolyse de l'ADN)^[38,39], chimie des matériaux (convertisseurs de lumière)^[40, 41] et dans le retraitement du combustible nucléaire (séparation actinide/lanthanide)^[42, 43].

I .4.3.Propriétés magnétiques des ions lanthanides :

D'un point de vue magnétique, la grande diffusion des orbitales 4*f* pourrait permettre des interactions magnétiques plus fortes qu'avec des ions de métaux de transition. Cependant les orbitales 4*f* subissent un écrantage par les orbitales 5*s*, 5*p* et 6*s*^[44,45]. Cela entraîne des interactions magnétiques plus faibles qu'attendues entre un ion 4*f* et ses voisins.

Tous les ions lanthanides, à l'exception du La(III) et du Lu(III) sont paramagnétiques. Parmi eux, l'ion Gd(III) est particulièrement intéressant par ses sept électrons non appariés ($S = 7/2$), qui lui confèrent un moment magnétique élevé et par son temps de relaxation électronique long ($T_{1e} > 10^{-9}$ s) en comparaison avec les autres ions Ln(III) paramagnétiques, comme pour Eu³⁺, Yb³⁺ et Dy³⁺ ($\sim 10^{-13}$ s), du fait de son état orbital *S* symétrique^[46].

Ces deux propriétés sont à l'origine d'un couplage dipolaire efficace entre le moment magnétique du Gd(III) et le moment magnétique des protons à proximité qui induit une augmentation de la vitesse de relaxation des protons. De ce fait, les complexes de Gd(III) sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

La répulsion inter-électronique permet de lever la dégénérescence de la configuration électronique $4f^n$ en termes spectroscopiques ^{2S+1}L . Ces derniers, sous l'action du couplage spin-orbite subissent une levée de dégénérescence en niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$. Enfin le champ cristallin permet de lever la dégénérescence des niveaux spectroscopiques en niveaux M_J . Ces derniers niveaux ne subissent qu'un faible éclatement énergétique de l'ordre kT [47]. Cela entraîne, lors du refroidissement de l'échantillon, une dépopulation de ces niveaux, se traduisant par une variation de la susceptibilité $\chi_M T$ avec la température en l'absence d'interaction magnétique.

En physique atomique, les **règles de Hund** se réfèrent à un ensemble de règles simples utilisées pour déterminer quel est le terme spectroscopique fondamental de l'atome considéré. Elles furent proposées par Friedrich Hund. En chimie, la première de ces règles est particulièrement importante, et l'on se réfère souvent à elle seule sous le terme de « règle de Hund ».

Les trois règles de Hund sont :

1. Pour une configuration électronique donnée, le terme de plus faible énergie est celui maximisant le spin total (S maximal), ainsi que la multiplicité qui égale $2S+1$.
2. Pour un spin total donné, le terme de plus faible énergie est celui de plus grande valeur de L (moment cinétique orbital total).
3. Pour un terme spectroscopique donné, dans un atome ayant sa couche externe à moitié pleine ou moins, le niveau de plus faible énergie est celui minimisant J (nombre quantique lié au couplage spin-orbite). Dans un atome ayant sa couche externe plus qu'à moitié pleine, le niveau de plus faible énergie est celui de J le plus élevé.

Tableau I.2 : Configuration électronique des ions Ln^{3+} , les niveaux spectroscopiques $^{2S+1}L_J$, les moments magnétiques effectifs μ_{eff} et les valeurs χT respectivement^[48].

Ln	Ln^{3+}	m_l des orbitales 4f							L_{max}	S_{max}	$J=L+S$	$^{2S+1}L_J$	μ_{eff} (eV)	χT (Kcm ³)
		3	2	1	0	-1	-2	-3						
La	$4f^0$								0	0	0		2.3-2.5	0
Ce	$4f^1$	↑							3	1/2	5/2	$^2F_{5/2}$	3.4-3.6	0.8
Pr	$4f^2$	↑	↑						5	1	4	3H_4	3.5-3.6	1.6
Nd	$4f^3$	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	$^4I_{9/2}$		1.64
Pm	$4f^4$	↑	↑	↑	↑				6	2	4	5I_4	1.4-1.7	0.9
Sm	$4f^5$	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	$^6H_{5/2}$	3.3-3.5	0.09
Eu	$4f^6$	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	7F_0	2.3-2.5	
Gd	$4f^7$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	$^8S_{7/2}$	7.9-8.0	7.88
Tb	$4f^8$	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	7F_6	9.5-9.8	11.82
Dy	$4f^9$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	$^6H_{15/2}$	10.4-10.6	14.17
Ho	$4f^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	5I_8	10.4-10.7	14.07
Er	$4f^{11}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	$^4I_{15/2}$	9.4-9.6	11.48
Tm	$4f^{12}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	3H_6	7.1-7.5	7.15
Yb	$4f^{13}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	5/2	$^2F_{7/2}$	4.3-4.9	2.57
Lu	$4f^{14}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	1S_0	0	0

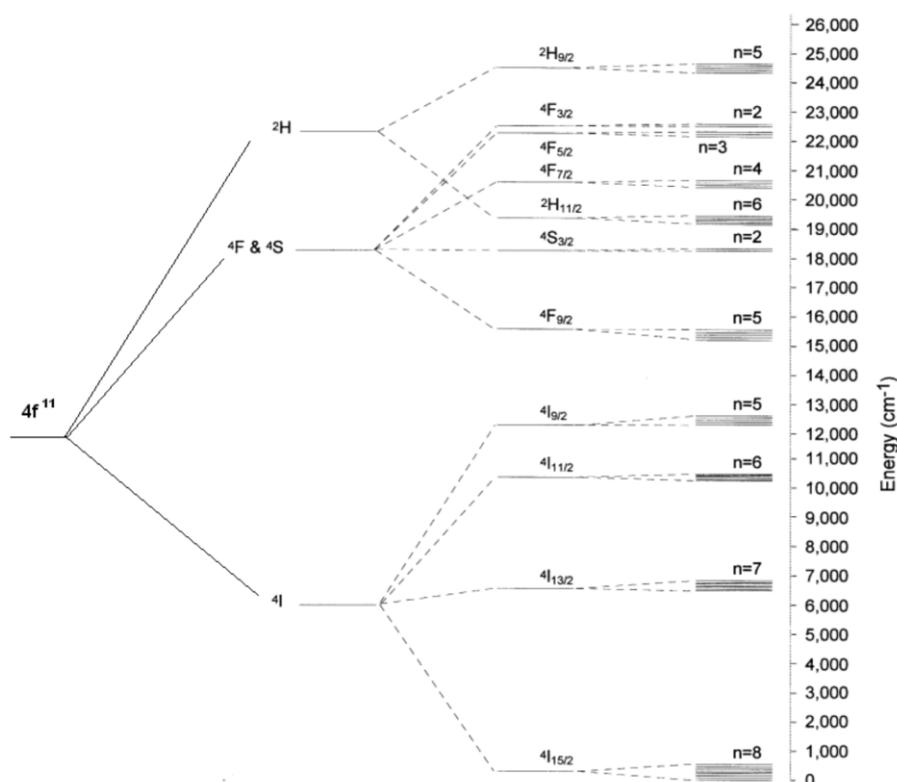


Figure I.12 : Exemple de la répulsion inter-électronique d'Er (III)^[49].

I.4.4. Propriétés spectroscopiques :

Tous les ions lanthanides, excepté le La(III) et le Lu(III) (de configurations respectives $4f^0$ et $4f^{14}$) sont luminescents. Les transitions $f-f$ sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin). En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction.

Il en résulte :

- Un coefficient d'extinction molaire faible (entre 1 et $10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Une durée de vie d'émission de luminescence longue pour certains lanthanides (de l'ordre de milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)).

Le champ cristallin a une faible influence sur les orbitales $4f$. Cela se traduit par une absence de variation de la longueur d'onde d'émission du métal en fonction du ligand. De plus, l'absorption et l'émission sont quasi-monochromatiques.

Au cours de cette série, différentes efficacités de luminescence des ions Ln(III) sont observées en fonction de la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental. Plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de désexcitation non radiatifs sont probables. Dans la figure I. 13, on présente le diagramme partiel d'énergies des ions Ln(III) aqueux.

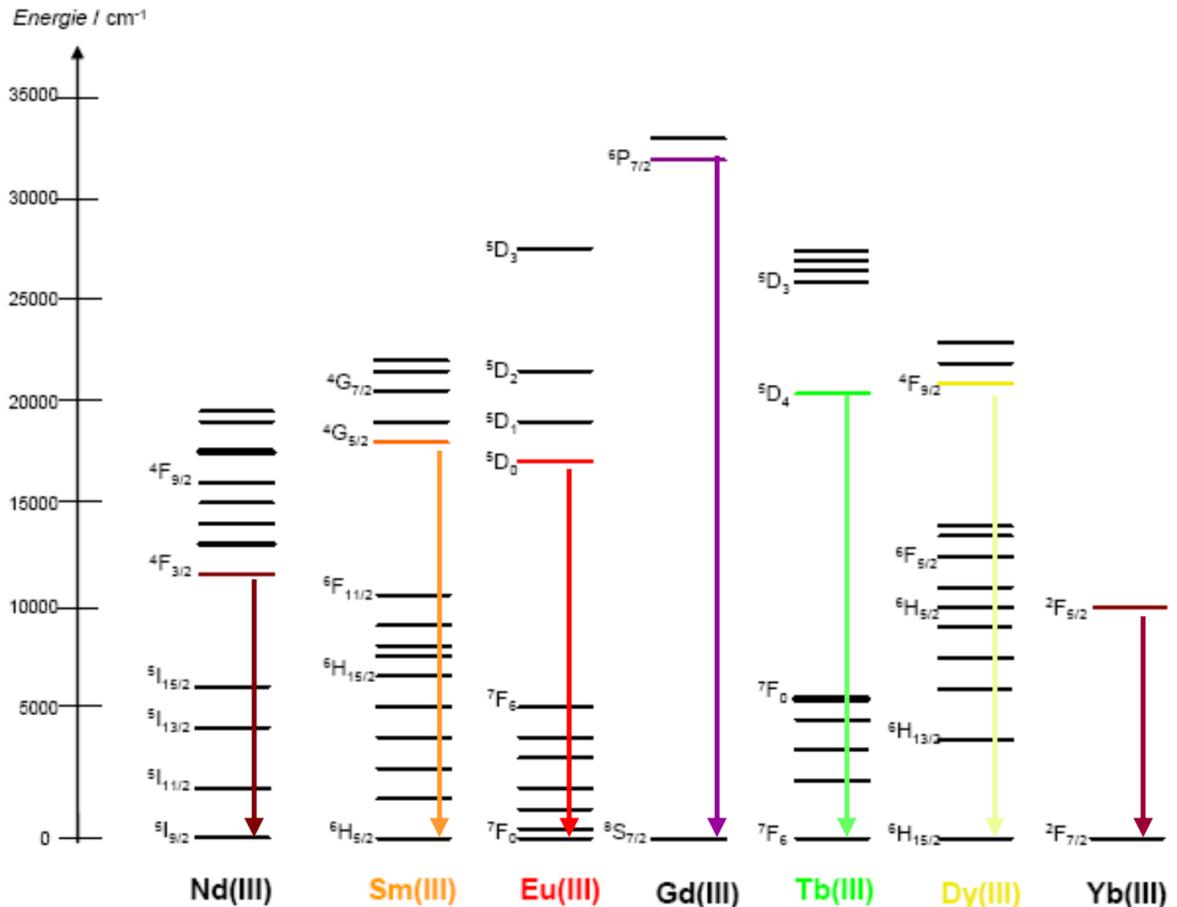


Figure I.13 : Diagramme partiel d'énergies pour les ions $Ln(III)$ aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux ^[51].

Le Tb(III) et l'Eu(III) ont des temps de vie raisonnables et émettent dans le visible (vert $\lambda_{em} = 550$ nm et rouge $\lambda_{em} = 620$ nm respectivement). Ce sont les ions les plus utilisés pour leur application comme sondes luminescentes pour l'analyse et le diagnostic biomédical. Dans une moindre mesure, le Sm(III) (orange $\lambda_{em} = 590$ nm) et le Dy(III) (jaune-orange $\lambda_{em} = 570$ nm) sont également employés. L'utilisation des ions émettant dans l'infrarouge (Nd(III) : $\lambda_{em} = 1065$ nm, Er(III) : $\lambda_{em} = 1509$ nm et Yb(III) : $\lambda_{em} = 978$ nm) sont en plein essor. Initialement utilisés dans le développement de fibres optiques, de lasers et d'amplificateurs pour les télécommunications ^[50, 51], ils suscitent aujourd'hui un intérêt remarquable pour le développement de sondes luminescentes pour l'analyse biomédicale. En effet, une émission déplacée vers le rouge permet de s'affranchir de l'absorption des molécules présentes dans le milieu biologique (comme l'hémoglobine par exemple) qui deviennent transparentes aux longueurs d'onde supérieures à 720 nm. Idéalement, des longueurs d'onde d'émission comprises dans la fenêtre spectrale 720 nm -

920 nm sont à rechercher puisqu'elles permettent également de s'affranchir de l'absorption de l'eau rendant ainsi possible l'exploration de tissus situés plus en profondeur (20 cm au lieu de quelques millimètres). L'ion Gd(III), en revanche, est peu utilisé car son émission, dans l'ultraviolet, interfère avec les processus d'absorption ou d'émission des composés organiques et biologiques.

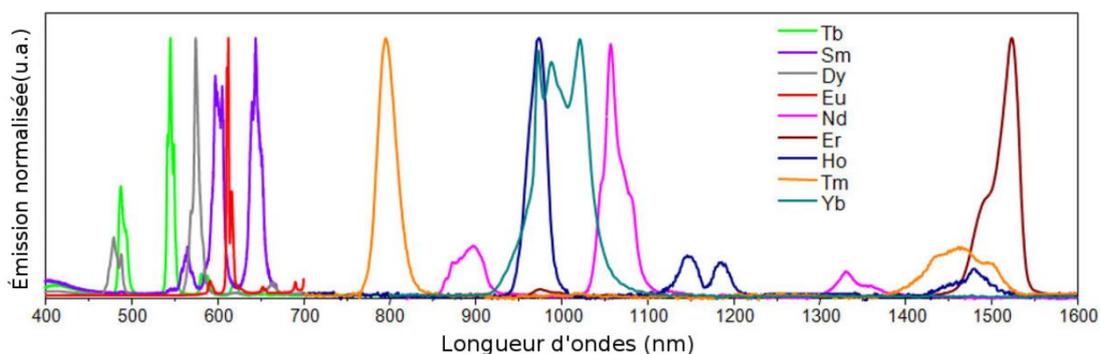


Figure 1.14 : Spectre d'émission des lanthanides luminescent dans une solution.

II. Propriétés des matériaux multifonctionnels :

Une nouvelle voie dans le domaine des matériaux moléculaires consiste à concevoir des matériaux hybrides combinant deux ou plusieurs propriétés physiques dans un même composé. Il s'agit d'associer des propriétés telles que la conductivité et le magnétisme [52-56], la conductivité électrique et l'activité optique [57-59], ou le magnétisme et la propriété optique non-linéaire [60].

Ces « matériaux multifonctionnels » sont intéressants du point de vue fondamental ainsi que pour des applications, puisqu'on peut obtenir « à volonté » des matériaux ayant des propriétés qui sont rarement co-existantes dans la nature.

Depuis plus d'une vingtaine d'années, deux stratégies différentes ont été suivies pour obtenir ces matériaux multifonctionnels : la première dite « à travers l'espace » et l'autre stratégie dite « à travers des liaisons ».

La première stratégie [61] consiste à associer dans un même composé deux briques distinctes. Une de ces briques est organique et constituée du cœur TTF, permis la conduction par délocalisation des électrons- π . La deuxième brique est inorganique, constituée des ions nd et/ou $4f$, ayant des propriétés physiques magnétiques et/ou luminescentes. Ces deux briques interagissent à travers des liaisons hydrogène ou des interactions de Van der Waals.

La seconde stratégie ^[62] consiste à synthétiser un composé formé d'un seul édifice moléculaire, en reliant par des liaisons covalentes le cœur TTF et les ions nd et/ou $4f$. Le suivi de cette stratégie est basé sur la fonctionnalisation des molécules TTF en remplaçant les atomes hydrogène par des groupes coordinants. L'association entre les deux sous réseaux organique-inorganique, par des liaisons covalentes, peut établir une communication électronique entre le cœur TTF et l'ion métallique, ce qui est favorisé par l'effet antenne ^[63] et les interactions entre électrons mobiles et électrons localisés.

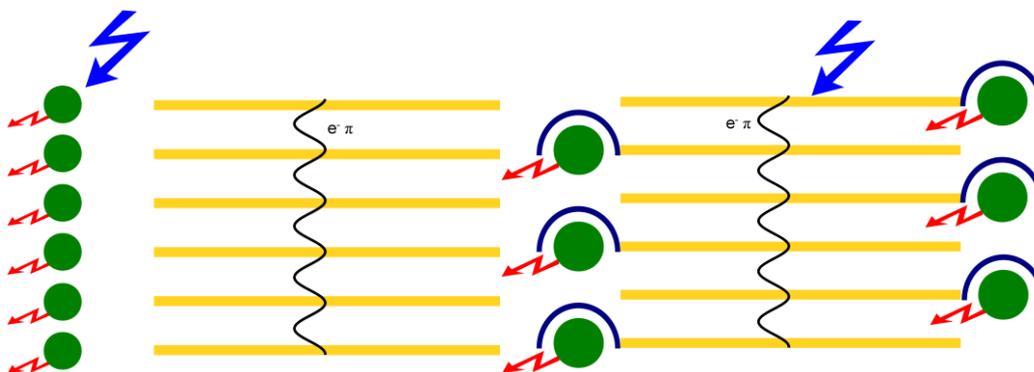


Figure I.15 : Stratégie à travers l'espace à gauche et à travers les liaisons à droite^[63].

II.1. La conductivité électronique :

La découverte en 1973 du premier "métal organique" TTF-TCNQ (empilement Tétrathiofulvalène/Tétracyanoquinodiméthane) a eut un important retentissement et ouvrit de nouvelles perspectives.

II .1.1. notion de la conductivité (σ):

La conductivité électrique est une propriété de la matière qui caractérise l'aptitude d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. Son unité est le Siemens par centimètre ($S \cdot cm^{-1}$). Sa gamme de valeurs est étonnamment étendue, elle peut être comprise entre $10^{-18} S \cdot cm^{-1}$ pour un isolant comme le polystyrène et $10^8 S \cdot cm^{-1}$ pour les meilleurs conducteurs à température ambiante tel que le cuivre ou l'argent.

La recherche de nouveaux matériaux conducteurs voire supraconducteurs à des températures les plus élevées possible est, depuis des années, l'objectif de plusieurs groupes de recherches dans le monde.

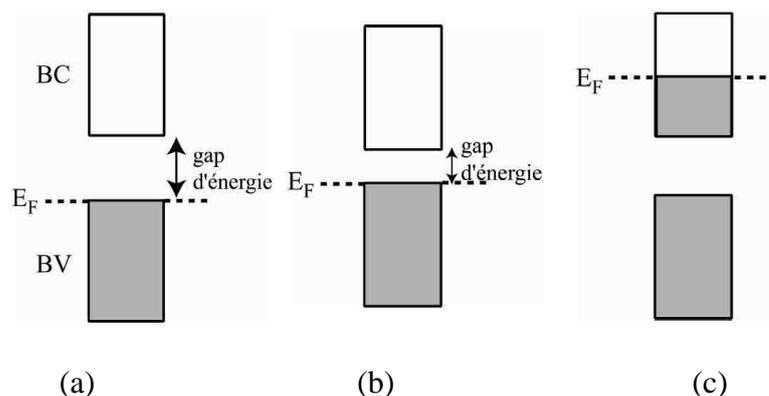


Schéma I.1: Représentation du remplissage des bandes d'énergie dans des composés
(a) isolant, (b) semi-conducteur et (c) conducteur

(E_F : niveau de Fermi, BV : bande de valence, BC : bande de conduction).

II.1.2. facteur responsable de la conductivité (σ):

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont mis en évidence que la conductivité de ces systèmes était essentiellement due à deux facteurs fondamentaux, l'un d'ordre structural et l'autre d'ordre électronique.

III.1.2.1. Facteur structural :

a) Complexes de transfert de charge :

L'étude structurale par diffraction des rayons X des C.T.C a montré qu'il peut exister deux sortes d'empilements des molécules pour les matériaux de type TTF-TCNQ^[64] :

-Le premier est un empilement colonnaire alterné entre le donneur D et l'accepteur A. Ce type d'arrangement défavorise la délocalisation des électrons libres ; ce qui conduit à des composés isolants.

D A D A D A
A D A D A D
D A D A D A

Schéma I.2: Empilement colonnaire alterné

-Le second est un empilement colonnaire séparé formé de colonnes juxtaposées de donneurs et d'accepteurs. Les molécules de donneurs et d'accepteurs doivent donc être plutôt planes avec un faible encombrement stérique pour favoriser un empilement régulier de type séparé. Cette caractéristique semble être essentielle à la conductivité de ces systèmes.

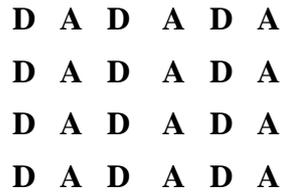


Schéma I.3: Empilement colonnaire séparé.

b) Sels d'ions radicaux :

Pour les S.I.R, les études structurales ont aussi montré que les matériaux conducteurs présentaient le plus souvent des structures homogènes de donneurs. Les anions (X), qui assurent uniquement la neutralité électrique du système, se placent entre les colonnes de donneurs. En fonction de son volume et de sa géométrie, le contre ion peut cependant influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs et de ce fait il peut modifier les propriétés de conduction^[65].

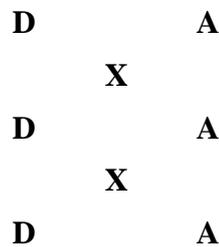


Schéma I.4: Structure régulière des S.I.R.

III.1.2.1. Facteur électronique:

a) Complexes de transfert de charge^[66] :

La conductivité électrique de toute substance est due à des mouvements plus ou moins ordonnés des électrons libres. Pour les matériaux conducteurs, ces mouvements sont liés au taux de transfert de charge (transfert d'électrons) entre le donneur et l'accepteur. Ce taux de transfert de charge (δ) peut être plus ou moins important, on distingue trois cas :

- $\delta = 0$: Complexe D^0A^0 isolant (aucun électron à délocaliser).
- $\delta = 1$: Complexe D^+A^- semi-conducteur ou isolant (la délocalisation électronique implique le passage par des états doublement chargés défavorables).
- $0 < \delta < 1$: Complexe $D^{\delta+}A^{\delta-}$ conducteur si la condition structurale est respectée (les répulsions coulombiennes se trouvent ainsi limitées et la délocalisation électronique se fait aisément).

b) Sels d'ions radicaux :

Pour les S.I.R, on retrouve dans la plupart des cas l'état de valence mixte des systèmes conducteurs. Ainsi pour les S.I.R de la famille des TTF représentés par la formule D_nX_m et ayant une structure favorable, si la stœchiométrie est telle que $n > m$ le matériau est conducteur. C'est le cas du sel à valence mixte $(TTF)Cl_{0,68}$ et de bien d'autres sels qui possèdent la stœchiométrie $(TTF)_2X$, comme le $(TMTTF)_2Br$.

Par contre en absence de valence mixte les sels de type $(TTF)_1Cl_1$ assimilables à un CTC ionique et dont le donneur est totalement oxydé sont des matériaux isolants [66].

II.2. Le magnétisme :

Le magnétisme d'un matériau moléculaire est essentiellement dû à ses électrons, la part résultante des noyaux étant comparativement négligeable.

La réponse du matériau se traduit alors par une grandeur caractéristique appelée la susceptibilité magnétique χ_M qui est donnée par la relation :

$$\chi_M = \partial M / \partial H$$

C'est-à-dire sa capacité à acquérir une aimantation sous l'influence d'un champ magnétique externe.

Le magnétisme moléculaire est une discipline récente qui conçoit, réalise, étudie et exploite des systèmes magnétiques moléculaires possédant des propriétés nouvelles mais prévisibles. De manière plus générale, il s'agit de la chimie, de la physique et (en partie) de la biologie des systèmes moléculaires à couches ouvertes, possédant des électrons « célibataires ». Les molécules-aimants SMM (Single- Molecule Magnets) ou les chaînes-aimants SCM (Single- Chain Magnets), découvertes récemment, présentent à la fois des propriétés d'aimants durs classiques et l'effet tunnel quantique magnétique [67].

II.2.1. Les molécules aimants (SMM):

Les molécules-aimants sont généralement des complexes de coordination polynucléaires d'ions de transition $3d$ ou/et de terres rares $4f$, hétéronucléaires ou homonucléaires. Elles sont préparées par des processus d'auto-assemblage pour lesquels les ions métalliques sont reliés par des ligands pontants monoatomiques ou polyatomiques formant un « cœur magnétique » entouré de ligands. Ces ions métalliques sont couplés par

des interactions d'échange et les ligands périphériques isolent magnétiquement les molécules les unes des autres. Les interactions d'échange entre les molécules-aimants sont le plus souvent négligeables par rapport aux interactions à l'intérieur de la molécule-aimant.

L'histoire de ces aimants unimoléculaires débuta par l'obtention en 1980, en toute discrétion par Tadeusz Lis, de l'Université de Wrocław en Pologne, d'un complexe possédant douze cations de manganèse, reliés par des ponts oxo et acétates, sa formule est $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, soit le Mn₁₂^[68].

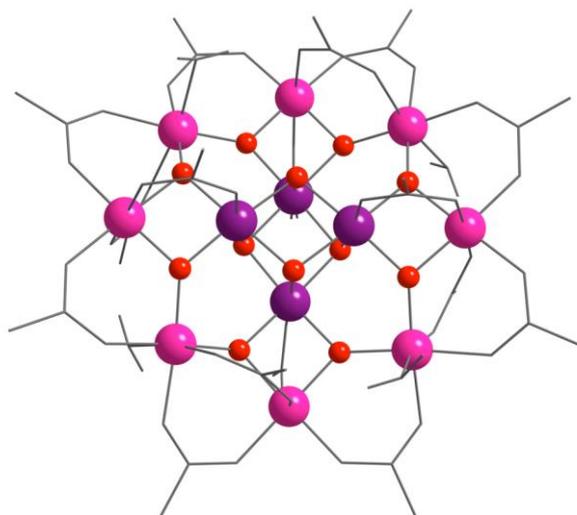


Figure I.16 : Structure du Mn₁₂ où sont représentés en sphères les cations Mn^{IV} (pourpres), Mn^{III} (roses) et les seuls oxygènes (rouges) des ponts oxo, les autres atomes sont représentés par des cylindres sauf les hydrogènes qui sont masqués.

Le Mn₁₂ devint célèbre une décennie après sa synthèse quand fut déterminé le spin $S = 10$ de l'état fondamental et l'existence d'une lente relaxation de son moment magnétique à basse température, par Roberta Sessoli et Dante Gatteschi de l'Université de Florence ^[69, 70].

Les chimistes ont utilisé des complexes contenant des ions réputés pour leur anisotropie, l'ion Mn^{III} , mais aussi d'autres ions de la série 3d, dont les ions Fe^{III} , Ni^{II} , Co^{II} ou même des ions de terres rares. Ainsi, les comportements de type molécules-aimants ^[11e, 17] ont été observés dans des complexes de manganèse de nucléarité variable (dimères de Mn^{III}_2 ^[71], des cubanes de type Mn_3XO_4 avec $\text{X} = \text{Re}$ ou Cl ^[72], Mn_4 ^[73], Mn_6 ^[74], Mn_7 - Mn_8 ^[75-76], Mn_9 - Mn_{10} ^[77-78], Mn_{18} - Mn_{19} ^[79-80], Mn_{22} ^[81], Mn_{25} - Mn_{26} ^[82-83], Mn_{30} ^[84], etc jusqu'à Mn_{84} ^[85]) mais également des composés à base de fer, de nickel et de cobalt, comme

Fe_4 ^[86], Fe_{10} ^[87], Fe_{19} ^[88], Ni_4 ^[89], Ni_8 ^[90], Co_4 ^[91], ou des complexes hétéronucléaires Mn_8Fe_4 ^[92], MnMo_6 ^[93], Mn_6Dy_6 ^[94], Fe_2M_2 (M = Ho, Dy)^[95], $\text{Mn}_{11}\text{Gd}_2$ ^[96]. Cette liste continue de s'allonger de jour en jour.

Aujourd'hui, il est aussi devenu important d'organiser ce type de molécules, ceci afin de faire un pas de plus vers de possibles applications.

III.2.2. Les chaînes aimants (SCM):

Les chaînes-aimants sont des matériaux constitués de chaînes magnétiquement isolées possédant chacune une aimantation finie qui peut être "piégée" en l'absence d'un champ magnétique appliqué.

À basse température, la relaxation de l'aimantation devient si lente que ces systèmes peuvent être considérés comme des aimants. Dans ces systèmes, la relaxation lente de l'aimantation est observée non pas sur des entités isolées comme les molécules-aimants, mais sur un enchaînement d'unités magnétiques élémentaires, portant chacune une macro spin anisotrope, en forte interaction entre eux dans la chaîne. La relaxation lente est favorisée par la combinaison d'une grande anisotropie uniaxiale et des interactions fortes entre macro spins de chaque unité le long de la chaîne^[97].

Un exemple est porté ci-dessous pour le matériau comportant du Cobalt (Co) et l'anion hexafluoroacétylacétonate (hfac^-) et de 4'-méthoxy-phényl-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxide)

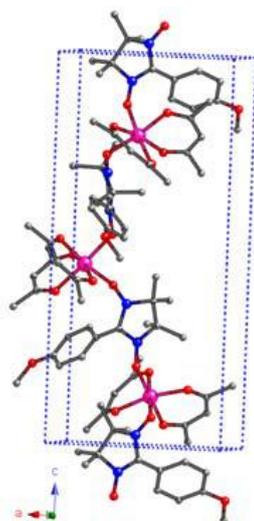


Figure I.17 : Représentation de la chaîne $\text{CoII}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$ (Co - violet; C - noir; N - bleu; O - rouge)^[97].

II.2. 3. Les différents comportements magnétiques ^[98]:

Les matériaux organiques sont classés en fonction de leur susceptibilité magnétique comme suit :

a) $\chi_M < 0$:

Le diamagnétisme est présent dans tous les matériaux, il provient du phénomène d'induction associé au mouvement des électrons dans un champ magnétique. A l'échelle macroscopique, cette contribution est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et indépendante de la température, notée χ_D ($\chi_D \approx -10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

b) $\chi_M > 0$:

- Si les interactions entre moments magnétiques sont faibles par rapport à l'agitation thermique dans le matériau ($\approx k_B T$), les moments magnétiques microscopiques s'orientent de façon aléatoire. Le matériau est alors dit **paramagnétique** (fig. I.18) et possède une aimantation nulle en champ nul, puisque statistiquement, tous les moments magnétiques microscopiques se compensent.

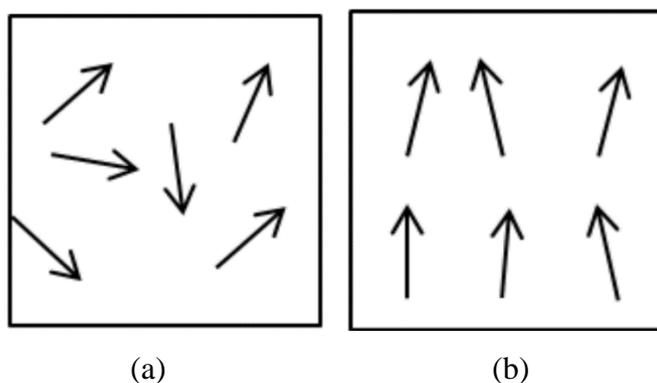


Figure 1.18: Orientation des moments magnétiques pour un matériau paramagnétique.

a) En absence d'un champ magnétique

b) Sous un champ magnétique

- Si les interactions entre moments magnétiques sont, par contre, plus fortes que l'agitation thermique ($\approx k_B T$), les moments magnétiques microscopiques ont plutôt tendance à s'organiser les uns par rapport aux autres :

- S'ils s'alignent parallèlement, le matériau est dit **ferromagnétique** (fig. I.19) et peut posséder alors une aimantation non nulle en champ nul, correspondant à la résultante des moments magnétiques microscopiques. La température qui caractérise le passage d'un

comportement ferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Curie (T_c).

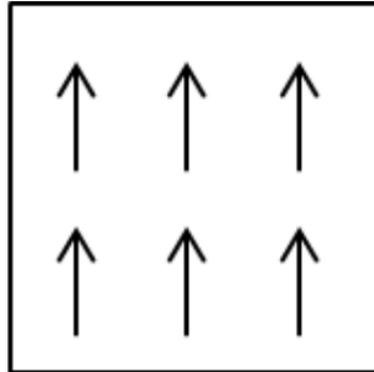


Figure 1.19: Orientation des moments magnétiques pour un matériau ferromagnétique.

- Si par contre les moments magnétiques s'alignent antiparallèlement, le matériau est dit **antiferromagnétique** (fig. I.20) (ou ferrimagnétique, si les moments ne se compensent pas (fig. I.21)), par analogie à la température de Curie, la température qui caractérise le passage d'un comportement antiferromagnétique à un comportement paramagnétique est appelée température de Néel (T_N).

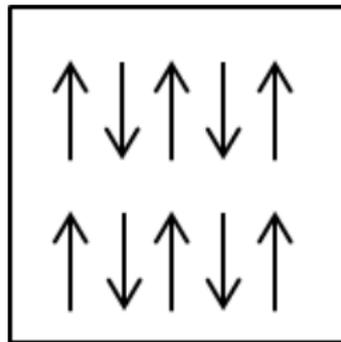


Figure 1.20: Orientation des moments magnétiques pour un matériau antiferromagnétique

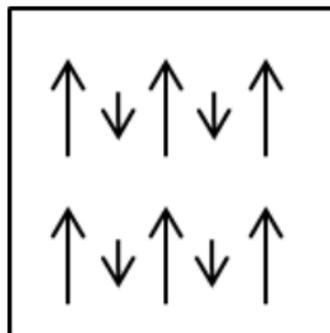


Figure 1.21: Orientation des moments magnétiques pour un matériau ferrimagnétique

II.3. La luminescence ^[99-100] :

II.3.1. Définition :

Lorsqu'une substance, initialement dans son état électronique singulet fondamental (S_0), absorbe un photon, il en résulte un état électronique d'énergie supérieure appelé « état excité ». Cet état est instable et sa désexcitation vers l'état S_0 peut se faire soit par des processus vibrationnels (10^{-12} - 10^{-14} s), soit par émission d'un photon. L'émission de photon associée à la relaxation d'un état électroniquement excité est appelée luminescence.

L'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre l'état excité et le niveau accepteur de l'état fondamental. Les différents mécanismes de retour à l'équilibre $S_1 \rightarrow S_0$ sont illustrés par le diagramme de Jablonski (fig. I. 22).

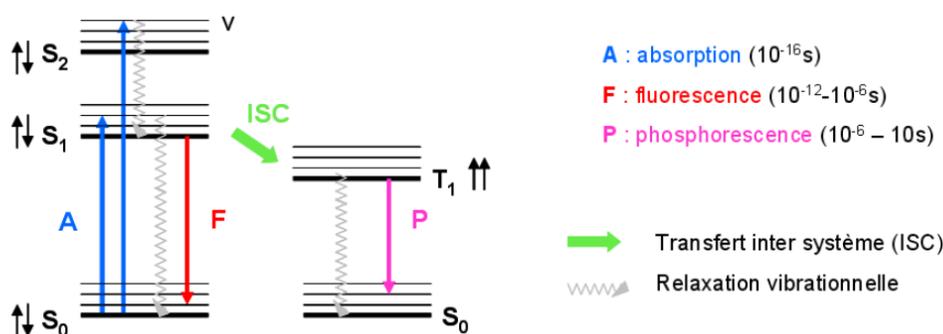


Figure 1.22 : Diagramme de Jablonski

Après absorption, l'état excité est relaxé de l'état singulet S_1 jusqu'au niveau fondamental. Les processus non radiatifs mis en jeu peuvent impliquer soit des collisions avec les molécules de solvant, soit des échanges vibrationnels avec les molécules environnantes à l'état solide. Ensuite, deux types de mécanisme de luminescence peuvent avoir lieu. Ils sont principalement différenciés par leurs temps caractéristiques :

- **La fluorescence** : résulte de l'émission d'un photon en association avec le transfert de spin de l'état singulet S_1 vers un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental (S_0^*). La durée de vie de l'état excité est comprise entre 10^{-12} et 10^{-6} s.

- **La phosphorescence** : implique une inversion de spin de l'un des électrons célibataires. Cette conversion, plus lente (10^{-8} s), est appelée transfert inter système. Elle est en théorie interdite mais favorisée par la présence d'atomes lourds comme les lanthanides. Ensuite, le

transfert $T_1 \rightarrow S_0$ implique des états de multiplicité différente et est également « interdit ». La durée de vie d'un état phosphorescent est donc relativement longue : de 10^{-6} à 10 s.

II.3.2. Rendement quantique :

L'efficacité d'un processus luminescent est donnée par son rendement quantique. Il est défini comme le rapport du nombre de photons émis au nombre de photons absorbés, pendant un temps donné. Il est fortement influencé par la position énergétique des niveaux excités et est d'autant plus fort que les désexcitations non radiatives sont minimisées.

II.3.3. Les complexes de lanthanides (III) luminescents :

Au sein de ces complexes, le ligand organique possède un (ou plusieurs) chromophores présentant une forte absorption, distincte de celle de l'ion Ln(III), et jouant le rôle d'antenne (fig.I.23).

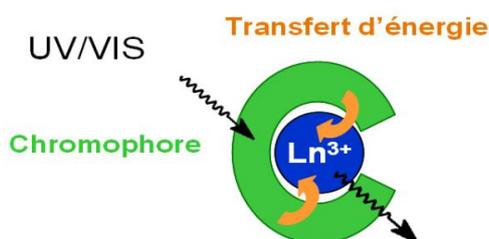


Figure I.23: Principe de l'effet antenne.

Le processus le plus souvent impliqué met en jeu l'état triplet du ligand. Il se déroule en quatre étapes illustrées à la Figure I.24. Le chromophore organique absorbe l'énergie lumineuse et peuple ses états excités singulets $^1\pi\pi^*$. Le ligand est adapté si d'une part, un transfert inter système permet le peuplement de son état excité triplet $^3\pi\pi^*$ et si, d'autre part, un transfert d'énergie efficace a lieu de cet état triplet vers les états excités du lanthanide.

Les états excités du lanthanide sont ensuite relaxés par un processus radiatif, conduisant à l'émission de lumière. Ce mécanisme est communément admis pour tous les complexes de lanthanides, à l'exception de l'ion Ytterbium(III). Le transfert inter système est efficace si le niveau de l'état triplet du ligand est en adéquation avec l'état excité du métal. Dans le cas d'une différence d'énergie trop faible, un transfert en retour («back transfert») vers l'état triplet a lieu.

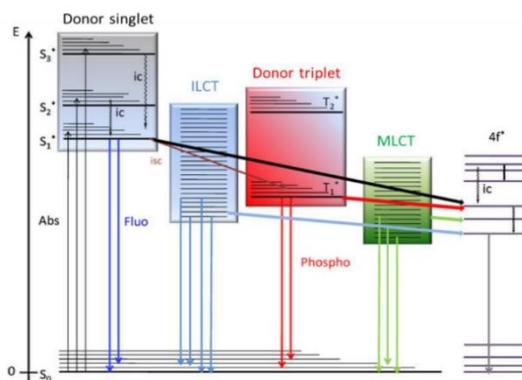
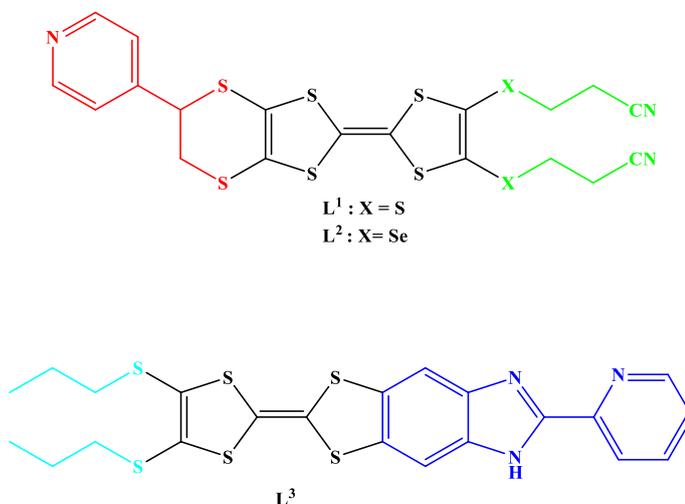


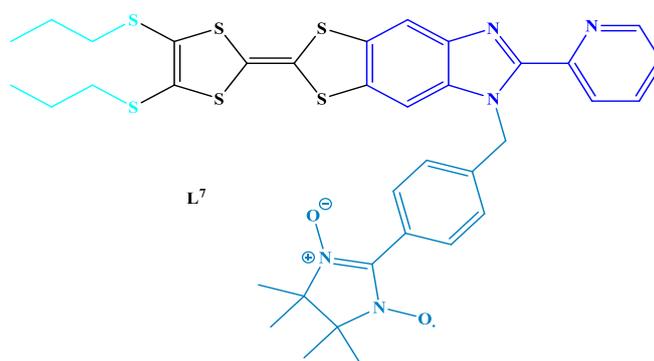
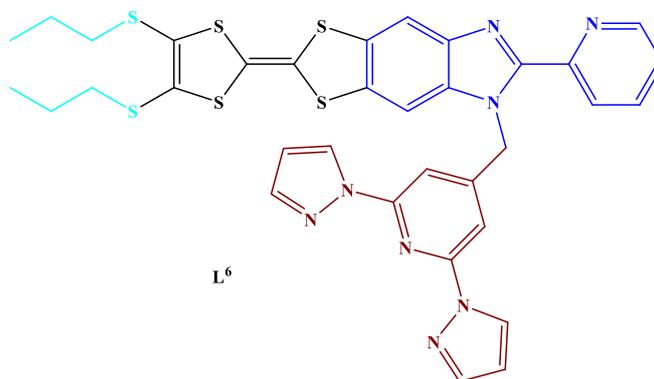
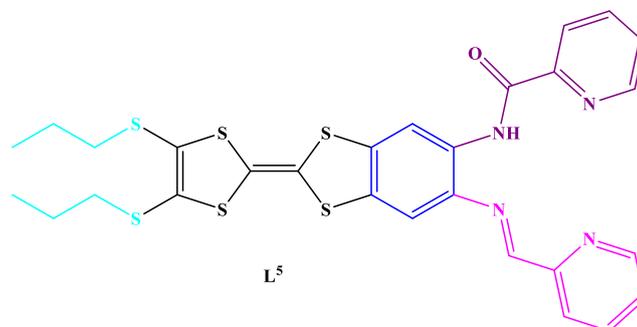
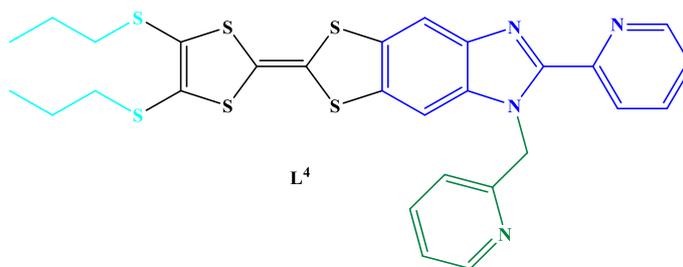
Figure I.24: Sensibilisation des Ln(III) par le ligand.

VI. Présentation du travail :

L'objectif de ce travail est de concevoir des matériaux moléculaires à multipropriétés, que l'on va obtenir par association de deux briques moléculaires. Une de ces briques organiques apporte la propriété électro-active (ligand dérivé du TTF) ou de conduction électrique (lorsque ce dérivé du TTF est partiellement oxydé), et l'autre brique inorganique soit un métal de transition ou un lanthanide apporte les propriétés magnétiques et /ou luminescentes.

De ce fait, une partie de notre travail de thèse a été dédiée à la synthèse de nouvelles molécules dérivées du tétrathiofulvalène incorporant des hétérocycles azotés (pyridine, benzimidazole).

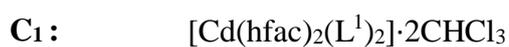




L'autre partie de notre travail est consacré à la préparation de complexes de coordination mono et binucléaire.

Les complexes préparés et étudiés, lors de ce travail de thèse, se subdivisent en trois grandes catégories :

1) Complexes mono nucléaires à base de métaux de transition :



- C₂** : [Cu(hfac)₂(L¹)₂]
C₃ : [Co(hfac)₂(L¹)₂] · 2C₆H₁₄
C₄ : [Mn₂(hfac)₄(L¹)₂]₂
C₅ : [Mn(hfac)₂(L²)₂] · 2C₆H₁₄

Complexes hétérobinucléaires *nd4f* :

- 1** : [Cd Dy (hfac)₅(L⁶)]₂ ·
2 : [Zn Dy (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) ·
3 : [Zn Yb (hfac)₅(L⁶)]₂ · (CH₂Cl₂) · 2(C₆H₁₄) · (H₂O)
4 : [MnDy (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) ·
5 : [MnYb (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) ·
6 : [Co Y (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) ·
7 : [Co Dy (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) ·
8 : [Co Yb (hfac)₅(L⁶)]
9 : [Ni DY (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) ·
10 : [Ni Yb (hfac)₅(L⁶)] ·
11 : [Zn Dy (tta)₂(hfac)₃(L⁶)] · (CH₂Cl₂) ·
12 : [Cu (hfac) (MeOH) (L⁶)] · 0,5 (CH₂Cl₂) ·
13 : [Cu(H₂O) Dy (hfac)₄(L⁶)] · (CH₂Cl₂) ·

2) Complexes hétérobinucléaires *4f 4f'* :

- 14** [Pr (hfac)₃(L⁶)]₂ · 0,25(CH₂Cl₂) · 0,5 (C₆H₁₄) ·
15 [Dy_{1,21}Nd_{0,79} (hfac)₆(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) ·
16 [Dy_{1,11}Nd_{0,89} (tta)₃(hfac)₃(L⁶)] ·
17 [Yb_{1,04}Nd_{0,96} (hfac)₆(L⁶)]
18 [Nd₂ (hfac)₆(L⁶)] · (C₆H₁₄) ·
19 [YbPr (hfac)₆(L⁶)] ·

Références bibliographiques du chapitre I:

- [1] N. A. Spaldin; M. Fiebig ; *Science***2005**; 309: 391-392.
- [2] W. Enstein;N.D. Mathur;J.F. Scott . *Nature***2006**; 442: 759-765.
- [3] C.R. Gheorghe ;V. Krstic;L.M. Chamoreau ;N. S. Ovanesyan;G.L.J.A. Rikken; M. Gruselle ;M. Verdaguer . *Nature Materials***2008**; 7: 729-734.
- [4] Cours chimie de coordination, Cyril Papamicael, *INSA de Rouen - CFI3* .01/09/**2012**.
- [5] a) H. Miyasaka; R. Clérac; T. Ishii; H.–C. Chang; S. Kitagawa; M. Yamashita.*J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 1528.
b)C.Kachi,Thèse ``Systematic Studies on Ferromagnetism and Magnetization RelaxationDynamics in DimericMn(III) Tetradentate Schiff-Base Complexes`` *Graduate School of Science Tokyo Metropolitan University*, **2006**.
- [6] F. Ribot ; L. Nicole et C. Sanchez,d'après : G. J. de A. A. Soler-Illia ; L. Rozès ; M. K. Boggiano ; C. Sanchez ; C.-O. Turrin ; A.-M. Caminade et J.-P. Majoral (**2000**).
- [7] C.MELAN, Thèse de Doctorat, Université d'Angers, *Angers***2015**.
- [8] F. RIOBE ,Thèse de Doctorat, Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA) UMR 6200-CNRS, Université d'Angers, *Angers***2009**.
- [9] W. R. Hurltley and S. Smiles..*J. Chem. Soc.* **1926**, 2263-2267.
- [10] S. Hünig; H. Schlaf; G. Kießlich; D. Scheutzow.*etrahedronLett.* **1969**, 2271-2274.
- [11] F. Wudl; G. M. Smith; E. J. Hufnagel.*Chem. Commun.* **1970**, 1453-1454.
- [12] F. Wudl; D. Wobschall; E. J. Hufnagel.*J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 670-672.
- [13] J. Ferraris; D. O. Cowan; V. Walatka; J. H. Perlstein.*J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 948-949.
- [14] F. Denoyer; F. Comès; A. F. Garito; A. J. Heeger.*Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 445-448.
- [15] R. D. Mc.Cullough; G. B. Kok; K. A. Lerstrup; D. O. Cowan.*J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4115-4116.
- [16] E. M. Engler; V. V. Patel.*J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 7376-7378.
- [17] K. Bechgaard; K. Carneiro; F. B. Rasmussen, M. Olsen.*J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440-2442.
- [18] K. Bechgaard.*Solid State Commun.* **1980**, 33, 1119-1125.
- [19] M. D. Mays; R. D. Mc. Cullough; D. O. Cowan.*Solid State Commun.* **1988**, 65, 1089-1092.
- [20] F. Wudl; E. Aharon-Shalom.*J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1154-1156.
- [21] H. Kobayashi; K. Kawano; T. Naito; A. Kobayashi. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1681-1687.

- [22] a) J. Roncali. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2307-2321.
b) P. Frère; P. J. Skabara. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 69-98.
c) F. G. Brunetti; J. L. López ; C. Atienza ; N. Martín. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4188-4205.
- [23] a) M. Iyoda; M. Hasegawa; Y. Miyake. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5085-5113.
b) T. Otsubo; Y. Aso; K. Takimiya. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 203-211.
- [24] a) Z.-I. Yoshida; T. Kawase; H. Awaji; I. Sugimoto; T. Sugimoto; S. Yoneda. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3469-3472.
b) T. Sugimoto; H. Awaji; I. Sugimoto; Y. Misaki; Z.-I. Yoshida. *Synth. Met.* **1987**, 19, 569-572.
c) M. R. Bryce; A. J. Moore. *Synth. Met.* **1988**, 25, 203-205.
d) M. Sallé; A. Gorgues ; M. Jubault ; Y. Gouriou. *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 2575-2578.
- [25] T. Terauchi; S. Sumi; Y. Kobayashi; Y. Matsushita; A. Sato. *Crystal Growth Des.* **2014**, 14, 1412-1418.
- [26] a) M. Iyoda; E. Ogura; K. Hara; Y. Kuwatani; H. Nishikawa; T. Sato; K. Kikuchi; I. Ikemoto; T. Mori. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 335-337.
b) M. Iyoda; K. Hara; E. Ogura; T. Takano; M. Hasegawa; M. Yoshida; Y. Kuwatani; H. Nishikawa; K. Kikuchi; I. Ikemoto; T. Mori. *Journal of Solid State Chemistry.* **2002**, 168, 597-607.
- [27] a) D. Gatteschi ; A. Caneschi ; L. Pardi ; R. Sessoli. *Science* **1994**, 265, 1054-1058 .
b) H. Miyasaka ; R. Clérac ; W. Wernsdorfer ; L. Lecren ; C. Bonhomme ; K. Sugiura ; M. Yamashita . *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2801.
- [28] M. N. Leuenberger; D. Loss. *Nature.* **2001**, 410, 789.
- [29] a) R. Clérac ; H. Miyasaka ; M. Yamashita ; C. J. Am. Coulon. *Chem. Soc.* **2002**, 124, 12837.
b) H. Miyasaka; R. Clérac; K. Mizushima; K. Sugiura; K. Yamashita; M. Wernsdorfer; W. Coulon; C. Inorg. *Chem.* **2003**, 42, 8203.
c) C. Coulon ; R. Clérac ; L. Lecren ; W. Wernsdorfer ; H. Miyasaka. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 132408.
d) W. Wernsdorfer ; R. Clérac ; C. Coulon ; L. Lecren ; H. Miyasaka. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, in press.
- [30] N. Kaltsoyannis et P. Scott, The f-elements. *Oxford University Press: New York*, **1999**.
- [31] G. R. Choppin. *Journal of the Less-Common Metals* **1984**, 100, 141.
- [32] J.C. Bünzli; G. R. Choppin. in *Chemical Properties of Rare Earths Elements*, **1989**, pp. 1.
- [33] T. Moeller. *Complexes of Lanthanide, Vol. 7*, Butterworths, University Park Press ed., K.W. Bagnall.

- [34] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr.* **1969**, *25*, 925.
- [35] V. W. W. Ya; K. K. W. Lo. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 157.
- [36] D. Parker; J. A. Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3613.
- [37] J. H. Turner; P. G. Claringbold; E. L. Hetherington; P. Sorby; A. A. Martindale. *J. Clin. Oncol.* **1989**, *7*, 1926.
- [38] E. L. Hegg; J. N. Burstyn. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *173*, 133.
- [39] H. J. Schneider; J. Rammo; R. Hettich. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1993**, *32*, 1716.
- [40] N. Sabbatini; M. Guardigli; J. M. Lehn. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201.
- [41] J. C. G. Bunzli; C. Piguet. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- [42] H. H. Dam; D. N. Reinhoudt; W. Verboom. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367.
- [43] R. Wietzke; M. Mazzanti; J.-M. Latour; J. Pecaut; P.-Y. Cordier; C. Madic. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6690.
- [44] G Mathis; H. Bazin; P. Hanninen HH, *Springer*, **2010**.
- [45] E. G. Moore; A. P. S. Samuel; K. N. Raymon., *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 542.
- [46] P. Caravan ; J. J. Ellison ; T. J. McMurry; R. B. Lauffer. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293.
- [47] D. S. Oxley; R. W. Walters; J. E. Copenhafer; T. Y. Meyer; S. Petoud; H. M. Edenborn. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 6332.
- [48] J. Luzon; R. Sessoli, *Dalton Trans.* **2012**, *41*(44), 13556-13567.
- [49] A. Kenyon; *Prog. Quantum Electron.* **2002**, *26* (4-5), 225-284.
- [50] K. Kuriki; Y. Koike; Y. Okamoto. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2347.
- [51] E. Coronado; P. Day. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419-5448.
- [52] E. Coronado; J. R. Galán-Mascaros; C. J. Gomez-Garcia; V. Laukhin; *Nature* **2000**; *408*, 447-449.
- [53] T. Hayashi; X. Xiao; H. Fujiwara; T. Sugimoto; H. Nakazumi; S. Noguchi; H. A. Katori; *Inorg. Chem.* **2007**; *46*, 8478-8480.
- [54] Y. Kosaka; H. M. Yamamoto; A. Nakao; M. Tamura; R. Kato; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**; *129*, 3054-3055.
- [55] B. M. Dooley; S. E. Bowles; T. Storr; N. L. Frank; *Organic Letters* **2007**; *9*, 4781-4783.
- [56] E. Coronado; J. R. Galán-Mascarós; C. J. Gómez-García; A. Murcia-Martínez; E. Canadell; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8072-8077.
- [57] M. Minguet; D. Luneau; E. Lhotel; V. Villar; C. Paulsen; D. B. Amabilino; J.

- Veciana; *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**; *41*, 586-589.
- [58] E. Chelebaeva ; J. Larionova, ; Y. Guari, R. A. Sa Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, A. Trifonov, C. Guerin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 775-777.
- [59] O. Margeat ; P. G. Lacroix ; J. P. Costes ; B. Donnadiou ; C. Lepetit ; K. Nakatani, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4743-4750.
- [60] J.-M. Lehn, *Science*, **2002**, *295*, 2400-2403.
- [61] a) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, *42*, 268.
b) C. M. Zaleski, S. Tricard, E. C. Depperman, W. Wernsdorfer, T. Mallah, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11348.
c) F. Pointillart, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7421.
d) F. Pointillart, A. Bourdolle, T. Cauchy, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 978.
e) C. Adamo, V. J. Barone, *Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158.
f) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 5029.
g) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chem. Acc.*, **1993**, *85*, 441.
- [62] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297.
b) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2999.
c) M. Cossi, V. J. Barone, *Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 4708.
d) R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 054103.
e) A. R. J. Allouche, *Comput. Chem.*, **2011**, *32*, 174.
- [63] a) C. Jia, S. Liu, C. Tanner, C. Leiggenger, A. Neels, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 3804.
b) T. Lazarides, M. A. H. Alamiry, H. Adams, S. J. A. Pope, S. Faulkner, J. A. Weinstein, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2007**, 1484.
c) N. M. Shavaleev, L. P. Moorcraft, S. J. A. Pope, Z. R. Bell, S. Faulkner, M. D. Ward, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5283.
d) C. Goulven ; thèse ; Université de RENNES I ; *Institut Sciences Chimiques*, **2012**.
- [64] C. Galaine, thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier II, *Sciences et techniques du Languedoc*, **1982**.
- [65] J. B. Torrance; J. J. Mayerle; K. Bechgaard; B. D. Silvennan; Y. I. Onikiewicz, *Phys. Rev. B*, **1980**, *22*, 4960.
- [66] B. A. Scott; S. J. Laplaca; J. H. Torrance; B. D. Silverman; B. Wolber; J. Amer. *Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6631.
- [67] C. Paulsen; B. Barbara; R. Sessoli ; A. Caneschi, *J. Magn. Mater.* **1995**, *140-144*, 1891-

- 1892.
- [68] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, 36, 2042.
- [69] R. Sessoli ; D. Gatteschi ; A. Caneschi ; M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141.
- [70] A. Caneschi ; D. Gatteschi ; R. Sessoli ; A. L. Barra ; L. C. Brunel ; M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.
- [71] H. Miyasaka; R. Clérac; W. Wernsdorfer; L. Lecren; C. Bonhomme; K. Sugiura; M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2801.
- [72] a) R. Inglis; L. F. Jones; G. Karotsis; A. Collins; S. Parsons; S. P. Perlepès; W. Wernsdorfer; E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2008**, 5924 .
b) R. Inglis; L. F. Jones; C. J. Milios; S. Datta; A. Collins; S. Parsons; W. Wernsdorfer; S. Hill; S. P. Perlepès; S. Piligkos; E. K. Brechin, *Dalton Trans.*, **2009**, 3403.
c) R. Inglis; A. D. Katsenis; A. Collins; F. White; C. J. Milios; G. S. Papaefsthiou; E. K. Brechin, *CrystEngComm.*, **2010**, 12, 2064.
- [73] a) S. M. J. Aubin; N. R. Dilley; M. W. Wemple; M. B. Maple; G. Christou; D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 839.
b) S. M. J. Aubin; N. R. Dilley; L. Pardi; J. Krzystek; M. W. Wemple; L.-C. Brunel; M. B. Maple; G. Christou; D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4991.
c) S. Wang; K. Folting; W. E. Streib; E. A. Schmitt; J. K. Mccusker; D. N. Hendrickson; G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 305.
d) O. Roubeau; R. Clérac, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4325.
e) E.-C. Yang; N. Harden; W. Wernsdorfer; L. Zakharov; E. K. Brechin; A. L. Rheingold; G. Christou; D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1857.
f) M. W. Wemple; D. M. Adams; C. J. Adams; K. Folting; D. N. Hendrickson; G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7275.
g) N. Aliaga-Alcalde; R. S. Edwards; S. O. Hill; W. Wernsdorfer; K. Folting; G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12503.
h) D. Li; H. Wang; S. Wang; Y. Pan; C. Li; J. Dou; Y. Song, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 3688.
- [74] a) C. J. Milios; A. Vinslava; A. Whittaker; S. Parsons; W. Wernsdorfer; G. Christou; S. P. Perlepes; E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 5272.
b) C. J. Milios; R. Inglis; R. Bagai; W. Wernsdorfer; A. Collins; S. Moggach; S. Parsons; S. P. Perlepes; G. Christou; E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, **2007**, 3476.
- [75] a) T. C. Stamatatos; K. M. Poole; D. Foguet-Albiol; K. A. Abboud; T. A. O'Brien; G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 6593.
b) T. C. Stamatatos; D. Foguet-Albiol; K. M. Poole; W. Wernsdorfer; K. A. Abboud; T. A. O'Brien ; G. Christou ; *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 9831.
c) T. Taguchi; W. Wernsdorfer; K. A. Abboud; G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 199.
- [76] W. Wernsdorfer; N. Aliaga – Alcade; D. N. Hendrickson; G. Christou, *Nature*, **2002**,

- 416, 406.
- [77] D. Procissi; B. J. Suh; A. Lascialfari; F. Borsa; A. Caneschi; A. Cornia; *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 7173.
- [78] T. C. Stamatatos; K. M. Poole; K. A. Abboud; W. Wernsdorfer; T. A. O'Brien; G. Christou; *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5006.
- [79] E. K. Brechin; C. Boskovic; W. Wernsdorfer; J. Yoo; A. Yamaguchi; E. C. Sañudo; T. R. Concolino; A.L. Rheingold; H. Ishimoto; D. N. Hendrickson; G. Christou; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9710.
- [80] A. M. Ako; I. J. Hewitt; V. Mereacre; R. Clérac; W. Wernsdorfer; C. E. Anson; A. K. Powell; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 30, 4926.
- [81] J. T. Brockman; T. C. Stamatatos; W. Wernsdorfer; K. A. Abboud; G. Christou; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 9160
- [82] a) M. Murugesu; M. Habrych; W. Wernsdorfer; K. A. Abboud; G. Christou; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4766 ;
b) T. C. Stamatatos; K. A. Abboud; W. Wernsdorfer; G. Christou; *Polyhedron*, **2007**, 26, 2095.
- [83] T. C. Stamatatos; V. Nastopoulos; A. J. Tasiopoulos; E. E. Moushi; W. Wernsdorfer; G. Christou; S. P. Perpeles; *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10081.
- [84] M. Soler; E. Rumberger; K. Folting; D. N. Hendrickson; G. Christou; *Polyhedron*, **2001**, 20, 1365.
- [85] A. J. Tasiopoulos; A. Vinslava; W. Wernsdorfer; K. A. Abboud; G. Christou; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2117.
- [86] A. L. Barra; A. Caneschi; A. Cornia; F. Fabrizi de Biani; D. Gatteschi; C. Sangregorio; R. Sessoli; L. Sorace; *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5302.
- [87] a) K. L. Taft; S. J. Lippard; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9629 ;
b) K. L. Taft; C. D. Delf; G. C. Papaefthymiou S. Foner; D. Gatteschi; S. J. Lippard; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 823.
- [88] H. J. Eppley; H. L. Tsai; N. de Vries; K. Folting; G. Christou; D. N. Hendrickson; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 301.
- [89] E. C. Yang; W. Wernsdorfer; S. Hill; R. S. Edwards; M. N. Hendrickson; *Polyhedron*, **2003**, 22, 1727.
- [90] C. Boskovic ; E. K. Brechin; W. E. Streib; K. Folting; J. C. Bollinger; D. N. Hendrickson; G. Christou; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3725.
- [91] M. Soler ; W. Wernsdorfer ; K. Folting ; M. Pink; G. Christou; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2156.
- [92] A. R. Schake; H.-L. Tsai; R. J. Webb; K. Folting; G. Christou; D. N.

- Hendrickson;*Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6020.
- [93] J. J. Sokol; A. G. Hee; J. R. Long;*J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7656.
- [94] C. M. Zaleski; E. C. Depperman; J. W. Kampf; M. L. Kirk; V. L. Pecoraro;*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3912.
- [95] M. Murugesu; A. Mishra; W. Wernsdorfer; K. A. Abboud; G. Christou;*Polyhedron*, **2006**, 25, 613.
- [96] V. M. Mereacre; A. M. Ako; R. Clérac; W. Wernsdorfer; G. Filoti; J. Bartolomé; C. E. Anson; A. K. Powell;*J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9248.
- [97] A. Caneschi ; D. Gatteschi; N. Lalioti ; C. Sangregorio ; R. Sessoli ; G. Venturi ; A. Vindigni ; A. Rettori ; M. G. Pini ; M. A. Novak ;*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760.
- [98] M.Feng ;thèse ; Université de RENNES I ; *Institut Sciences Chimiques*, **2015**.
- [99] C.Marchal ;thèse ; Université de Grenoble 1 ; *Institut Nanosciences et Cryogénie*, **2008**.
- [100] A.Nonat ;thèse ; Université de Grenoble 1 ; *Institut Nanosciences et Cryogénie*, **2007**.

Chapitre II :

Synthèses et caractérisations des ligands azotés

Ces dernières décennies, une grande attention a été accordée au développement des systèmes donneur-accepteur afin de contrôler l'interaction électronique entre les deux partenaires pour l'élaboration de nouveaux matériaux organiques multifonctionnels. En conséquence, beaucoup de travaux ont été consacrés à la synthèse d'assemblages moléculaires intégrant un donneur d'électrons comme le tétrathiofulvalène associé à un accepteur d'électrons de type pyridine, 2, 2'-bipyridine, 1, 10-phénantroline ou dipyridoquinoxaline, etc....^[1] La multifonctionnalité de ces composés repose sur l'association de plusieurs sites : complexation, redox, fluorophores, etc... leur conférant un intérêt vers la préparation de nouveaux édifices moléculaires à propriétés variées.

Dans cet optique, ce chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation des différentes molécules fonctionnalisées à base du squelette **TTF** afin d'obtenir des ligands mono, bi et polydentés qui serviront à la préparation de matériaux organiques moléculaires.

I. Synthèse de ligands incorporant un motif dithioéthylène-pyridyle : L¹ et L²

L'obtention de ces ligands nécessite la synthèse de plusieurs précurseurs de type soufrés et sélénisés schématisée comme suit :

I.1. Synthèse des précurseurs sélénisés ^[2-4] :

Dans un souci de cohérence et de clarté et pour ne pas perdre le fil de la synthèse on reprend à nouveau la méthodologie de la préparation du ligand L² (version sélénisé) qui a été déjà cité dans le mémoire de magister ^[5].

I.1.1. Synthèse du complexe sélénisé (1) :

La synthèse du complexe bis (tétrabutylammonium)-bis-(-sélénoxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc 1 comporte plusieurs étapes réactionnelles (schéma II.1).

La première étape consiste à faire réagir par substitution nucléophile le bromoacétaldéhyde de diméthyle acétal sur le N, N-pentaméthylènedithiocarbamate de pipéridinium A, formé au préalable par action du disulfure de carbone sur la pipéridine, dans l'éthanol à 70°C pour former le (2,2-diméthoxyéthyl)-N, N-penta méthylène dithiocarbamate B avec un bon rendement.

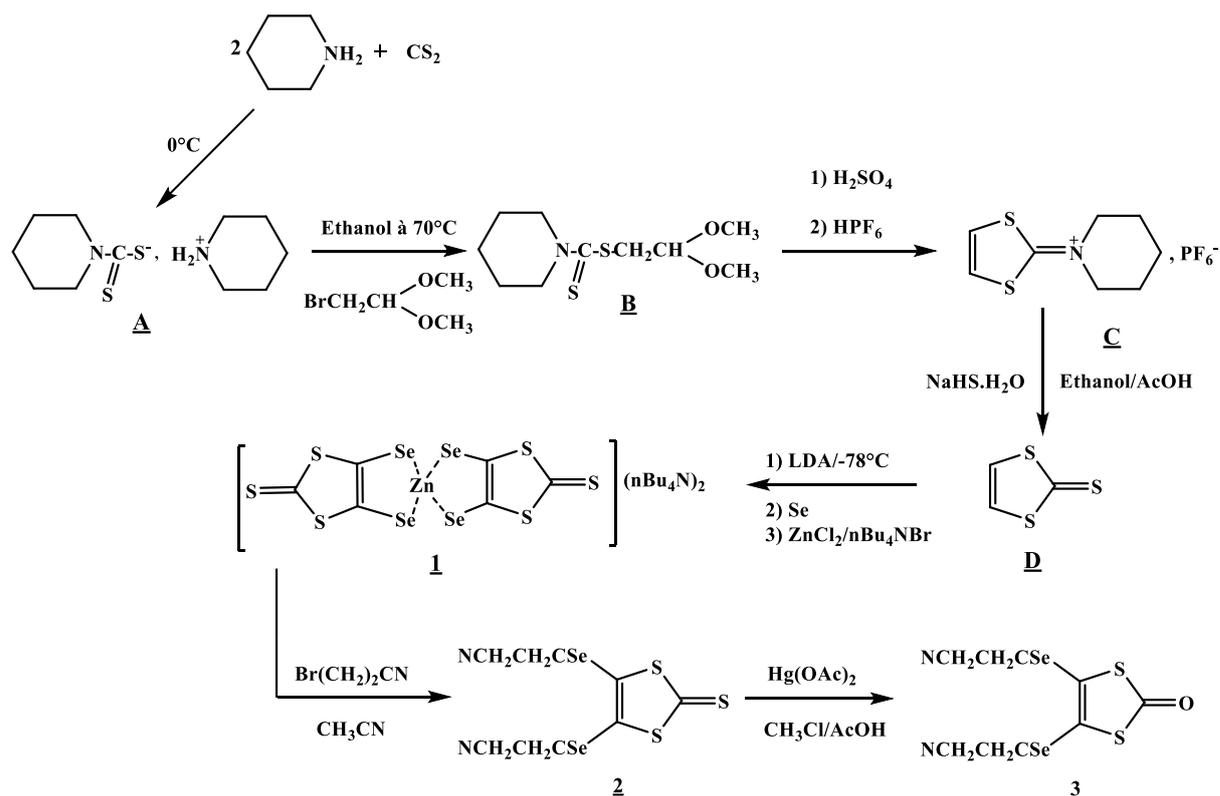


Schéma II.1 : Séquence réactionnelle de l'obtention de précurseurs sélénié.

Dans la deuxième étape le composé **B** est cyclisé puis déshydraté à 60°C en milieu acide sulfurique concentré. L'hydrogénosulfate obtenu est transformé en hexafluorophosphate par addition d'acide hexafluorophosphorique dilué à 65%.

Le produit obtenu **C** est alors agité, dans la troisième étape, en présence d'hydrogénosulfure de sodium hydraté NaSH, H₂O (analogue solide de H₂S) dans un mélange acide acétique/ éthanol (1:1) à température ambiante pendant 20 h pour donner la 1,3-dithiole-2-thione **D**.

Dans la quatrième et dernière étape, la thione est traitée par la diisopropylamidure de lithium (LDA) dans le THF anhydre à -78°C pour fournir le sel 4,5-dilithié qui est, ensuite, transformé en disélénolate par addition de sélénium en poudre. L'addition du chlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium, sur la disélénate conduit à la formation, avec un bon rendement de 70 %, au complexe zincique stable (**1**) (schéma II.1).

I.1.2. Synthèse de 4,5-bis (2-cyanoéthylséléno)-1,3-dithiole-2-thione (**2**) :

Le traitement du complexe zincique, préparé précédemment, par le 3-bromopropionitrile dans un solvant polaire comme l'acétonitrile conduit à la thione désirée **2**, avec un rendement de 86 % (schéma II.1).

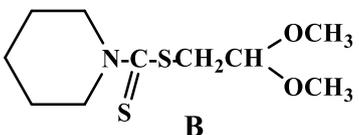
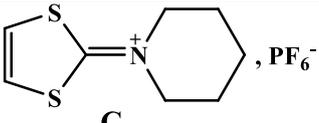
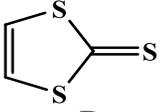
I.1.3. Synthèse des 4,5-bis (2-cyanoéthylséléno)-1,3-dithiole-2-one (3) :

La conversion de la dithiolthione **2** en dithiolone **3** s'effectue avec un bon rendement (95%) par action de l'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante (schéma II.1).

I.2. Caractérisation des intermédiaires menant au complexe zincique sélénié [2-4] :

Les caractéristiques de ces différents adduits sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques des adduits

Composé	Rdt (%)	Pf (°c)	RMN ¹ H (CDCl ₃) (δppm):
 B	75	58	1,65(m,6H,CH ₂ CH ₂ CH ₂); 3,35(s, 6H, OCH ₃); 3,5(d, 2H, CH ₂ S, J=7,0Hz); 4,5(t,1H,OCH, J=7,0Hz); 4, 05(m, 4H, CH ₂ N).
 C	77	168	1,60(m,6H, CH ₂ CH ₂ CH ₂) 3,80(m, 4H, NCH ₂); 7, 65(s, 2H, CH=CH).
 D	51	72	7, 17(s, 2H).

I.3. Synthèse des précurseurs soufrés [6-7] :**I.3.1. Synthèse du complexe zincique soufré (4) :**

La synthèse du bis-(tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5- dithiolate) de zinc passe par la formation de l'hétérocycle 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate communément appelé «dmit». L'acronyme dmit provient du nom dimercaptoisotrithione de l'ancien système de nomenclature réservé aux hétérocycles soufrés [8]. C'est en 1975 que Steimecke et al [9], reportent la première synthèse "efficace" et aisée du dmit. Elle consiste en la réduction du disulfure de carbone par le sodium métallique dans le diméthylformamide. Ceci conduit à un mélange équimolaire de dianions dimercaptoisotrithione et trithiocarbonate. La séparation de ces deux espèces ioniques est réalisée par le traitement successif du mélange réactionnel par une solution de Zn (II), qui complexe sélectivement le dmit, et de sel d'ammonium qui permet la précipitation du complexe dans le milieu (schéma II.2). On

constate ici que le rendement du complexe zincique soufré (90%) est plus meilleur que le rendement du complexe zincique sélénié obtenu auparavant.

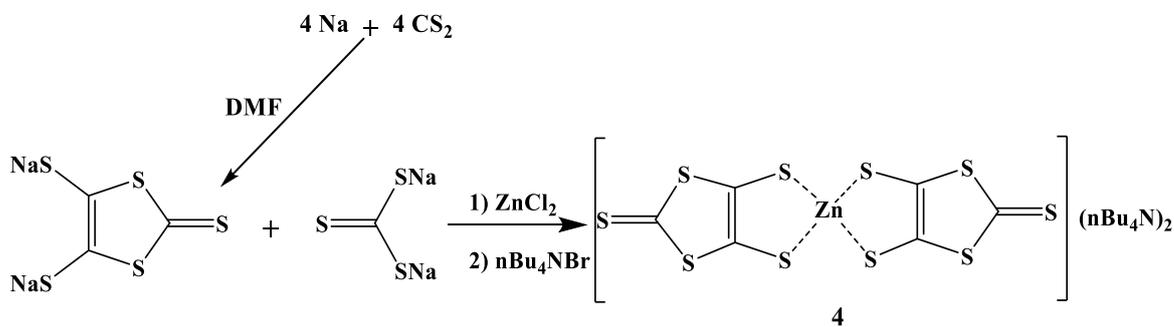


Schéma II.2 : Séquence réactionnelle de l'obtention du complexe zincique soufré.

I.3.2. Synthèse du 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione (5)^[10] :

Le traitement du complexe zincique, préparé précédemment, par le 3-bromopropio-nitrile dans l'acétonitrile conduit à la thione désirée 5 (schéma II.3).

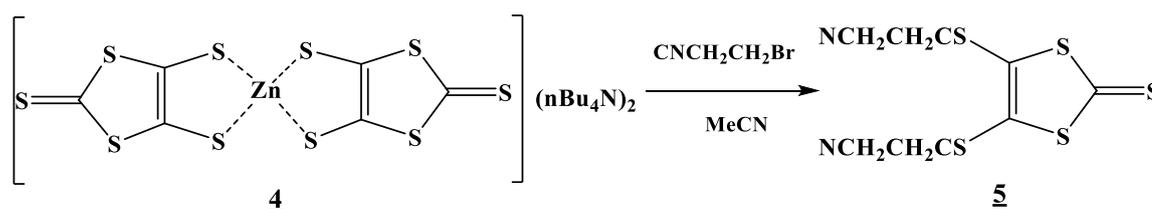


Schéma II.3 : Synthèse de la thione soufrée 5.

I.3.3. Synthèse de 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one (6)^[10] :

La conversion de la dithiolthione 5 en dithiolones 6 s'effectue avec un bon rendement (95%) par action de l'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante (schéma II.4).

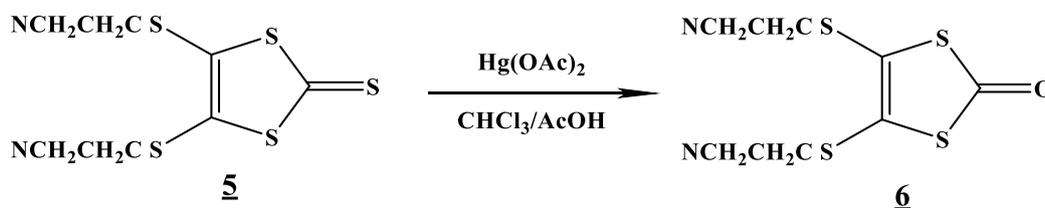


Schéma II.4 : Synthèse de 1,3-dithiole-2-one 6

I.3.4. Synthèse de 4,5-(4-pyridyl) éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione (**7**) :

Comme le montre le schéma suivant, la thione pyridinée est obtenue par deux méthodes convergentes.

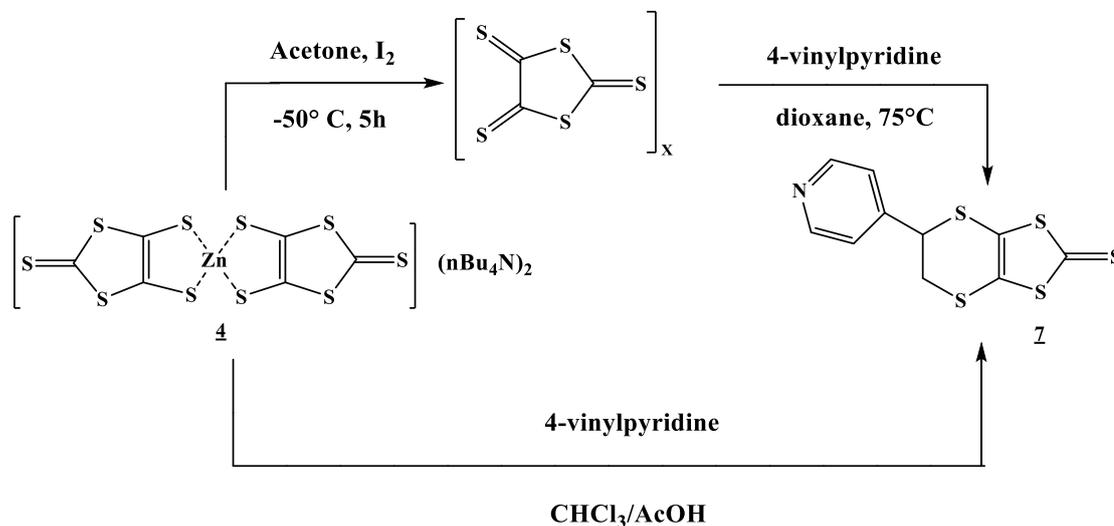


Schéma II.5 : Les méthodes de synthèse de la thione pyridinée **7**

1^e méthode :

La première méthode met en jeu tout d'abord, l'oxydation du complexe zincique par le diiode pour fournir l'oligomère trithioné $(C_3S_5)_x$. Dans une deuxième étape, l'oligomère est chauffée à $75^\circ C$ dans le dioxane ^[11], pour le convertir en monomère instable 4,5- dihydro-1,3-dithiole -2, 4, 5-trithioné. Ce dernier subit une addition diénophile de Diels - Alder par la 4-vinyl pyridine ^[12]. Cette réaction conduit à la formation immédiate de la thione **7** avec un rendement de 15% après recristallisation dans l'éthanol (schéma II.5).

2^e méthode :

Par contre la deuxième méthode consiste à faire réagir directement la 4-vinyle pyridine sur le complexe zincique soufré **2** dans un mélange d'acide acétique/chloroforme pour donner, après purification sur colonne de gel de silice en utilisant l'acétate d'éthyle comme éluant, la thione **7** avec un rendement de 58 %.

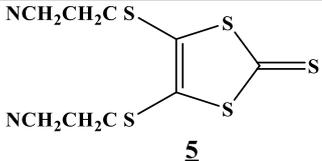
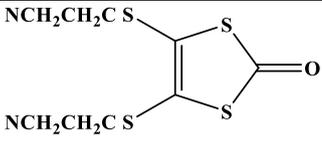
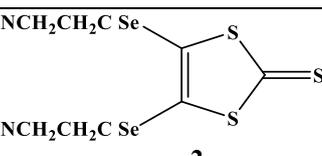
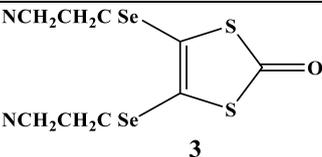
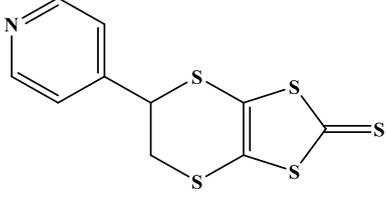
L'avantage de cette dernière méthode est l'obtention de la thione désirée en une seule étape et avec un rendement meilleur que la première méthode.

I.4. Etude spectrale des précurseurs soufrés et sélénés :

L'étude attentive des spectres RMN des différents intermédiaires sélénés et soufrés **2**, **3**, **5-7**, nous a permis de relever l'importance de l'influence des hétéroatomes sur le déplacement chimique des protons y afférents.

En effet, la décortication des données spectrales rapportées au tableau ci-dessous, nous permet de attribuer aux protons méthylénique (-CH₂-) lié à l'atome de soufre vicinal les valeurs les plus blindées (2,8 et 2,79 ppm) pour les deux composés **5** et **6** et (2,88 et 2,85 ppm) pour les deux composés **2** et **3** respectivement. Par contre, on octroie les valeurs les plus déblindées (3,16, 3,14, 3,11 et 3,09 ppm) aux (-CH₂-) liés au groupe nitrile pour les composés **5**, **6**, **2** et **3**. Cette attribution est corroborée par l'effet attracteur du groupe cyano suite à sa grande électronégativité ($\chi_{C\equiv N} = 3.84$) par rapport à l'atome du soufre ($\chi_S = 2.6$) et l'atome de sélénium ($\chi_{Se} = 2.55$) [13].

Tableau II.2 : Caractéristiques spectrales des précurseurs sélénés et soufrés **2**, **3**, **5-7**.

Composé	Rdt (%)	Pf (°c)	RMN ¹ H (CDCl ₃) (δ ppm)
 <p style="text-align: center;">5</p>	92	83	2,80 (t, 4H, CH ₂ S, J=6,8Hz) 3,16 (t, 4H, CH ₂ CN, J=6,8Hz).
 <p style="text-align: center;">6</p>	99	85	2,79 (t, 4H, CH ₂ S, J=6,8Hz) 3,14 (t, 4H, CH ₂ CN, J=6,8Hz).
 <p style="text-align: center;">2</p>	86	91	2,88 (t, 4H, CH ₂ Se, J=6,8Hz) ; 3,11 (t, 4H, CH ₂ CN, J=6,8Hz).
 <p style="text-align: center;">3</p>	95	90	2,85 (t, 4H, CH ₂ Se, J=6,8 Hz) 3,09 (t, 4H, CH ₂ CN, J=6,8 Hz).
 <p style="text-align: center;">7</p>	58	129-131	3.54 (2H, d, J = 3.3 Hz), 4.74 (1H, dd, J= 4.3 et 4.9 Hz), 7.34 (2H, d, J = 5.6 Hz), 8.67 (2H, d, J = 5.6 Hz);

D'un autre côté, le remplacement, de l'atome de soufre dans les composés **5** et **2** par l'atome d'oxygène pour les composés **6** et **3**, affecte les valeurs des déplacements chimiques desdits protons méthyléniques. En effet, on constate que l'atome d'oxygène déblindé les protons ($\text{CH}_2\text{-X}$) d'une valeur comprise entre 0.01 et 0.03 ppm, par contre les protons (CH_2CN) sont déblindés d'une valeur 0.02 ppm. Cela est dû principalement à l'électronégativité de l'oxygène ($\chi_{\text{O}} = 3.4$) qui est supérieur par rapport à l'atome du soufre.

L'incorporation du motif « radical pyridine » induit une chiralité de la molécule **7**. Cela se traduit par la non équivalence des deux protons méthylénique ($-\text{CH}_2-$) du fragment éthylènedithio. Cette asymétrie se traduit par l'apparition du proton du carbone tertiaire sous forme d'un doublet dédoublé avec deux constantes de couplage 4.4 et 4.5Hz.

On remarque aussi que ce « radical pyridine » déblindé davantage ce proton d'une valeur de 1.20 ppm par rapport aux deux protons du $-\text{CH}_2-$ qui sortent à 3.54 ppm suite à son effet attracteur d'électron.

I.5. Couplage croisé :

I.5.1. Synthèse des ligands L^1 et L^2 :

Les ligands L^1 et L^2 ont été synthétisés par couplage croisé de deux chalcogénones en présence du triéthyle phosphite dans le toluène à 80°C . Dans ce cas précis et pour augmenter le rendement de la condensation, on a utilisé deux équivalents des thiolones correspondantes 4, 5-(2-cyanoéthylséléno)-1, 3-dithiole-2-one ; 4, 5-(2-cyanoéthylthio)-1, 3-dithiole-2-one et seulement un équivalent de la thione 4, 5-(4-pyridylethylènedithio)-1, 3-dithiole-2-thione (schéma II. 6). L'élimination des espèces symétriques des mélanges réactionnels par séparation par chromatographie sur colonne de silice (éluant : AcOEt) donne les molécules cibles, avec des rendements qui varient de 56% pour L^1 obtenu sous forme d'une poudre orange et de 35% pour L^2 , obtenu sous forme d'aiguilles oranges.

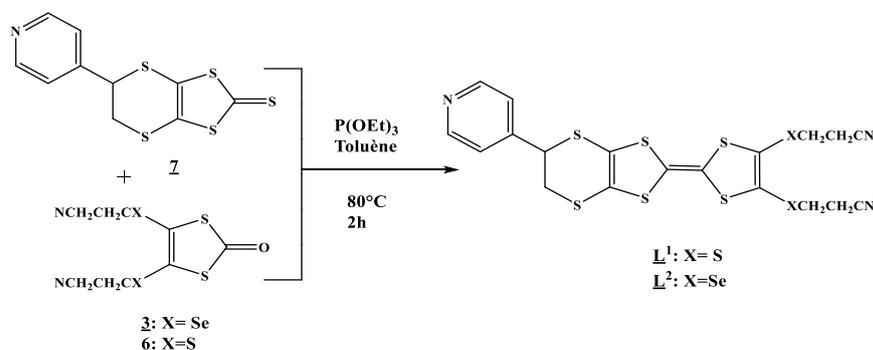


Schéma II.6 : Synthèse de ligands L^1 et L^2 .

I.5.2. Caractérisation des ligands L¹ et L² :

Les composés L¹ et L² sont caractérisés par plusieurs techniques d'analyse. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

 Tableau II.3 : Caractéristiques spectroscopiques du ligand L¹

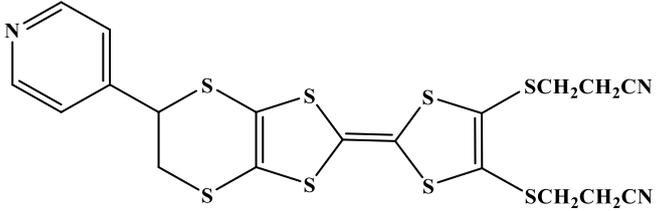
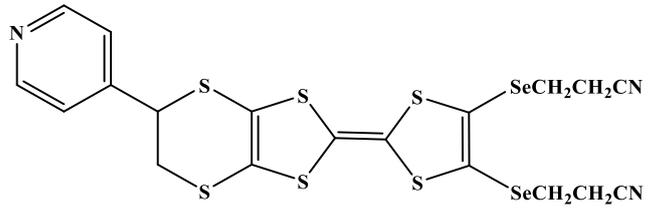
<p><i>Méthode d'analyse</i></p> <p><i>Pour L¹</i></p>	 <p style="text-align: center;">L¹(C₁₉H₁₅N₃S₈)</p>
<p><i>Pf (°c)</i></p>	<p>138</p>
<p><i>RMN¹H</i></p> <p><i>(DMSO)(δ ppm)</i></p>	<p>2.87 (t, 4H, CH₂S, J = 7.1 Hz) ;</p> <p>3.16 (t, 4H, CH₂CN, J = 7 Hz),</p> <p>3.72 (d, 2H, SCH₂CHS, J = 4.5 Hz),</p> <p>5.05 (dd, 1H, SCH₂CHS, J = 4.4 et 4.9 Hz),</p> <p>7.47 (d, 2H, Py, J = 6 Hz),</p> <p>8.63 (d, 2H, Py, J = 6 Hz),</p>
<p><i>Analyse</i></p> <p><i>élémentaire</i></p>	<p>Calculé% : C 42.14, H 2.77, N 7.76 ;</p> <p>Trouvé% : C 42.15, H 2.84, N 7.71</p>

 Tableau II.4 : Caractéristiques spectroscopiques du ligand L².

<p><i>Méthode d'analyse</i></p> <p><i>Pour L²</i></p>	 <p style="text-align: center;">L²(C₁₉H₁₅N₃S₆Se₂)</p>
<p><i>Pf (°c)</i></p>	<p>127</p>
<p><i>RMN¹H</i></p> <p><i>(CDCl₃)(δ ppm)</i></p>	<p>2,90 (t, 4H, CH₂Se, J = 7.1 Hz);</p> <p>3,11 (t, 4H, CH₂CN, J = 7 Hz) ;</p> <p>3,44 (d, 2H, SCH₂CHS, J = 4.9 Hz);</p> <p>4,65 (dd, 1H, SCH₂CHS, J = 4.4 et 4.9 Hz) ;</p> <p>7,31 (d, 2H, py, J = 6.2 Hz) ;</p> <p>8,65 (d, 2H, py, J = 6.2 Hz)</p>

<i>Spectrométrie de masse</i>	m/z (FAB+) 636.7 (M ⁺ +1)
<i>Analyse élémentaire</i>	Calculé % : C 35.86, H 2.36, N 6.61, S 30.23, Se 24.88; Trouvé% : C 35.78, H 2.42, N 6.60, S 30.18, Se 25.02

La comparaison des données du déplacement chimique des protons du motif éthylènedithio et pyridine dans **L**¹ et **L**², laisse suggérer que les deux groupements sélénoéthylcyano dans **L**² agissent comme un motif donneur d'électron, alors que les deux groupements thioéthylcyano dans **L**¹, qui par leur effet accepteur, déblindent les protons en questions.

I.5.3. Structure cristalline du ligand **L**² :

Les monocristaux de ce ligand ont été analysés par un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées. La structure cristalline a été résolue par la méthode directe (SHELXS97).

Ce ligand cristallise dans le groupe d'espace P2₁/a (N°14) du système cristallin monoclinique et les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Données cristallographiques du ligand **L².**

<i>Formule</i>	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ S ₆ Se ₂	<i>c</i> (Å)	23,6602 (5)
<i>M</i> (g/mol)	635,62	<i>α</i> (deg)	90,00
<i>T</i> (K)	293 (2)	<i>β</i> (deg)	98,269 (2)
<i>Système cristallin</i>	monoclinique	<i>γ</i> (deg)	90,00
<i>Groupe d'espace</i>	P2 ₁ /a (N°14)	<i>V</i> (Å ³)	2444,06 (13)
<i>a</i> (Å)	11,7537 (4)	<i>Z</i>	4
<i>b</i> (Å)	8,8809(3)	<i>d max</i> (g.cm ⁻³)	0,846

L'unité asymétrique se compose d'une molécule de **L**² (fig.II.1). L'anneau de pyridyl et le plan d'EDT-TTF sont presque perpendiculaires avec un angle de 87.3 (2)°. La neutralité du ligand **L**² a été confirmée par la longueur de la liaison centrale C3-C4 (1.346 (6) Å). Le noyau du TTF adopte une conformation de bateau. Cette conformation permet un empilement efficace des molécules dans le cristal. Les plus courts contacts S... S sont identifiés tels que S3... S5 = 3.449 Å. Deux noyaux voisins d'EDT-TTF forment un angle de 78.6 (1)°.

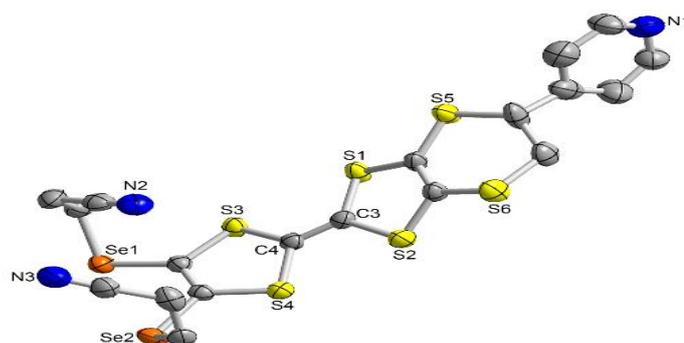


Figure II.1 : Représentation ORTEP du ligand L^2 . Des ellipsoïdes thermiques sont dessinés à la probabilité de 30%. Des atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

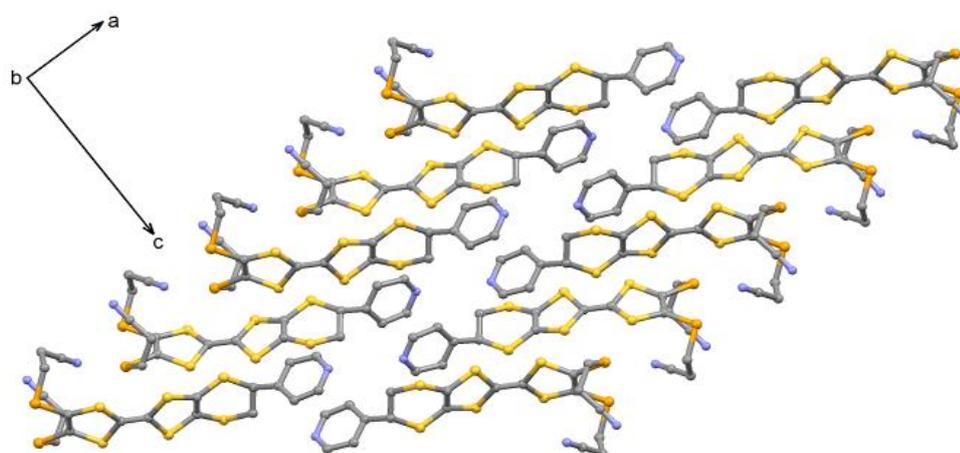


Figure II.2 : Empilement cristallin du ligand L^2 .

II. Synthèse de ligands incorporant un motif benzimidazole :

En s'appuyant sur les premiers résultats acquis avec les deux ligands L^1 et L^2 qui comportent des sites de coordination de type nitrile et pyridyle, nous nous sommes intéressés à d'autres types de ligands contenant, entre autre, un motif benzimidazole.

Pour accéder à ce type de ligand, notre choix doit s'orienter vers un TTF dont il dispose dans son squelette un o-phenylènediamine (deux groupements amine «-NH₂» greffés sur un noyau benzénique parfaitement plan) et de deux groupements thiopropyle, périphériques riches en électrons susceptibles de modeler ses caractéristiques électroniques et d'assurer une bonne solubilité dans les solvants organiques.

Pour cela nous avons envisagé, en premier lieu, la préparation des différents précurseurs devant mener au TTF cible.

II.1. Synthèse du 1,2-diamino-4,5-bis (thiocyanate) benzène (8**) [14] :**

Le 1,2-diamino -4,5-bis (thiocyanate) benzène- **8** est formé, avec un rendement de 48%, à partir du 1,2-diamino benzène par une réaction de substitution électrophile aromatique en présence de brome et de thiocyanate de potassium à basse température (schéma II.7).

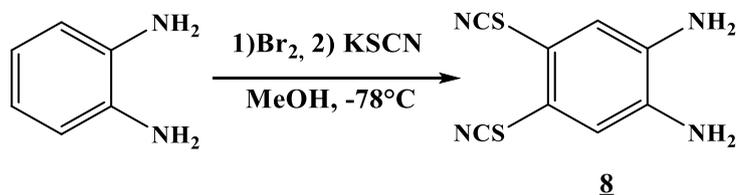


Schéma II.7 : Conversion de l'o-diaminobenzène en dérivé du dithiocyanate.

II.2. Synthèse du 1,2-diaminobenzo[d] [1,3] dithiole-2-thione (9**) [15] :**

L'accès à cette thione **9** s'effectue par cyclisation du composé **8** en présence d'un mélange de disulfure de carbone (CS₂) et sulfure de sodium (Na₂S) dans l'eau à différentes températures (schéma II.8).

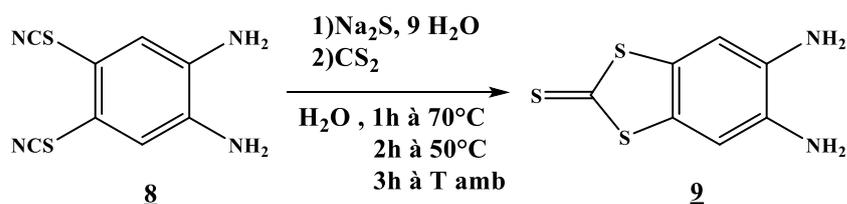


Schéma II.8 : Synthèse de 1,2-diaminobenzo[d] [1,3] dithiole-2-thione.

II.3. Synthèse du 4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-thione (10**) [16] :**

L'alkylation du complexe zincique soufré **4**, par le bromopropane dans l'acétonitrile à reflux, fournit la thione désirée **10** (schéma II.9).

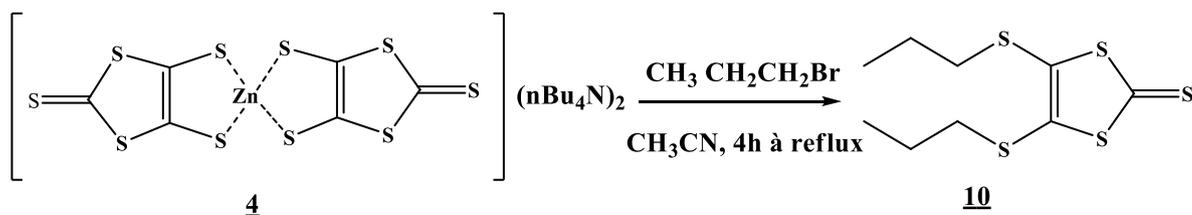


Schéma II.9 : Synthèse de 4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-thione.

II.4. Synthèse du 4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-one (11) ^[16] :

L'accès au dithiolone 11 se fait aisément par transformation du groupe thiocarbonyle en carbonyle par action de l'acétate mercurique dans le chloroforme à température ambiante (schéma II.10).

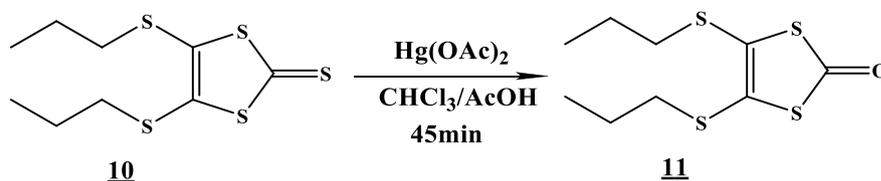


Schéma II.10 : Conversion de la dithiolthione 10 en dithiolone 11.

II.5. Synthèse du 5,6-diamino-2-(4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiol-2-ylidène) benzo[d][1,3]-dithiole (12) ^[15] :

La réaction de couplage croisé de la dithiolethione 9 et de la dithiolone 11 dans un mélange de triéthyle phosphite /toluène porté à reflux donne, après séparation par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : CH₂Cl₂/AcOEt 1/3), le composé désiré 12 sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 37% (schéma II.11).

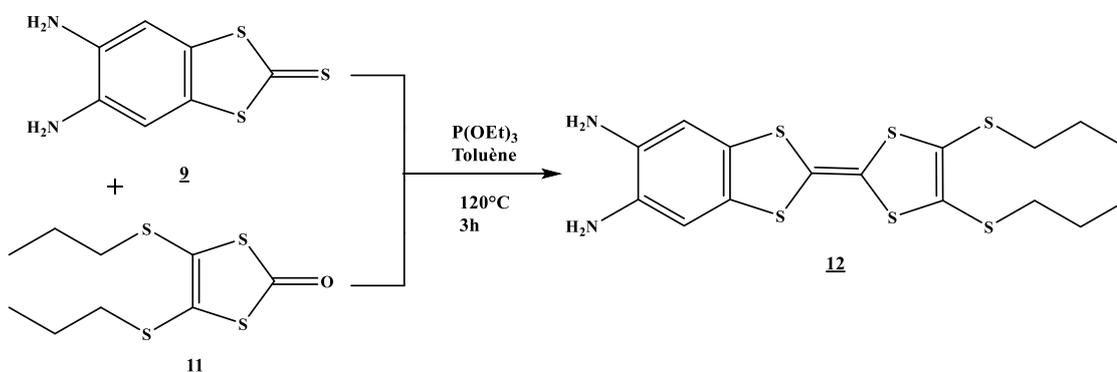
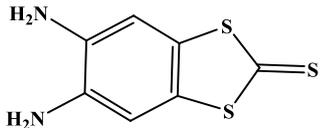
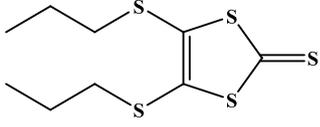
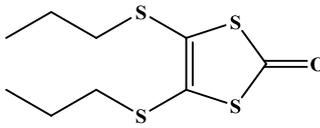
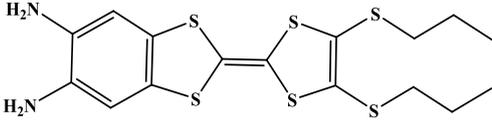


Schéma II.11 : Couplage croisé des composés 9 et 11.

Les rendements et les déplacements chimiques sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.6 : Caractéristiques des précurseurs 8 -12.

Composé	Rdt%	RMN ¹ H (DMSO) (δ ppm):
<p style="text-align: center;">8</p>	48	5,47 (s, 4H _{amine}) ; 6,90 (s, 2H _{arom}).

 <p style="text-align: center;">9</p>	52	5,07 (s, 4H _{amine}) ; 6,76 (s, 2H _{arom}).
 <p style="text-align: center;">10</p>	88	1,04 (t, 6H CH ₃ , J=7.2 Hz) ; 1,69 (m, 4H CH ₂ , J=7.2 Hz); 2,61 (t, 4H CH ₂ -S, J=7.2 Hz).
 <p style="text-align: center;">11</p>	72	1,05 (t, 6H CH ₃ , J=7.2 Hz) ; 1,81 (m, 4H CH ₂ , J=7.2 Hz); 2,79 (t, 4H CH ₂ -S, J=7.2 Hz).
 <p style="text-align: center;">12</p>	37	0,96 (t, 6H CH ₃ , J=7.2 Hz) ; 1,59 (m, 4H CH ₂ , J=7.2 Hz) ; 2,83 (t, 4H CH ₂ -S, J=7.2 Hz) ; 4,69 (s, 4H _{amine}) ; 6,54 (s, 2H _{arom}).

Là aussi, les données de déplacement chimique des différents protons peuvent nous renseigner sur le caractère donneur ou accepteur de l'ensemble des groupements chimiques incorporés successivement sur les composés 8-12.

Ainsi, les deux groupements thiocyanate sont plus accepteurs que le trithiocarbonate pour les composés 8 et 9. Par contre, le motif 5,6-diamino benzo[d][1,3]-dithiole -2-ylidène est plus donneur que les deux hétéroatomes oxygène et soufre.

II.6. Synthèse et caractérisation d'un ligand contenant le motif benzimidazole :

Le motif structurel du benzimidazole représente un grand intérêt pour de nombreuses applications, en particulier, dans le domaine pharmaceutique. Par exemple, les benzimidazoles sont largement répandus dans les médicaments antiulcéreux, antihypertenseurs, antiviraux, antifongiques, anticancéreux et antihistaminiques, etc ^[17], et récemment son annélation avec le tétrathiofulvalène^[18].

Un effort considérable a été dépensé pour développer des méthodes efficaces pour la préparation des dérivés du benzimidazole. Les méthodes connues impliquent la condensation

d'o-phénylènediamine avec des composés carbonyles, tels que les aldéhydes, les acides carboxylique et les halogénures d'acide, en présence de divers oxydants.

II.6.1. Travaux antérieurs :

A) Réactions donnant lieu au motif benzimidazole :

Le premier imidazole a été préparé par Hoebrecker en 1872 ^[19], et depuis la chimie du benzimidazole a connu un essor considérable suite aux travaux ^[20] d'O. Fischer initiés en 1892, T. Morgan en 1921, P. Eilis en 1974 et S.D. Pardeshi en 2015.

La réaction entre l'o-phénylènediamine et les aldéhydes en tant que méthode de synthèse des benzimidazoles a été étudiée indépendamment par Rao ^[21] et Ratnam, Smith et Ho ^[22] (schéma II.12).

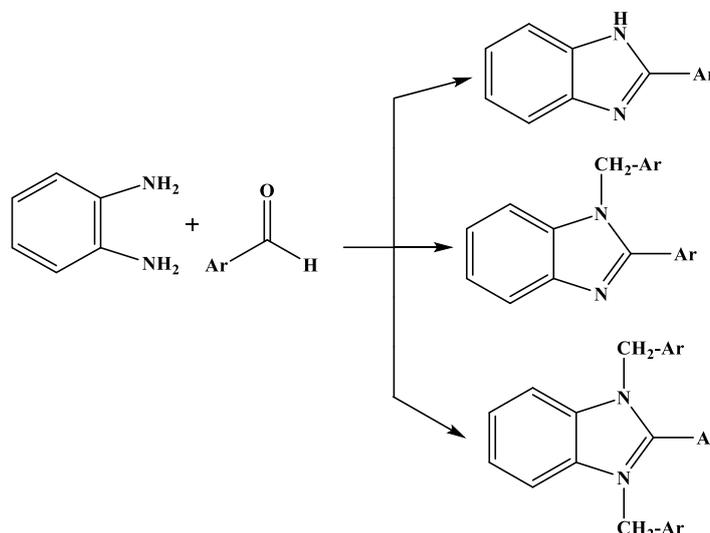


Schéma II.12 : Synthèse de benzimidazole.

Divers oxydants ont été utilisés, tels que l'acétate cuivrique, le chloranil^[23], l'oxyde mercurique^[24], le tétraacétate de plomb ^[25], le dioxyde de manganèse^[26], le peroxyde de nickel^[27], SiO₂/ZnCl₂^[28], l'acide perchlorique adsorbé sur silice(HClO₄-SiO₂) ^[29], le HSO₃Cl dans le 2-propanol^[30], le chlorure de triméthylsilyl (TMSCl) ^[31], le nitrobenzène, la benzoquinone, le méta bisulfite de sodium, l'iode, l'indium per fluoro octane sulfonates ^[32], l'hexafluoroaluminate de sodium^[33], l'ytterbium perfluorés sulfonâtes d'octane, le lanthane^[34], etc.

Il faut remarquer aussi que des réactifs plus doux, en particulier les acides de Lewis, des argiles inorganiques, ou des acides minéraux, ont permis d'améliorer à la fois le rendement et la pureté de cette réaction [35]. Le milieu aqueux en présence de dodécylsulfate de sodium a donné sélectivement un seul produit avec de bons rendements et haute pureté [36]. Enfin, Adapa et coll [37] ont montré que même avec l'utilisation des conditions douces (eau, proline, acide oxalique, température ambiante), la condensation donne un benzimidazole disubstitué (schéma II.13).

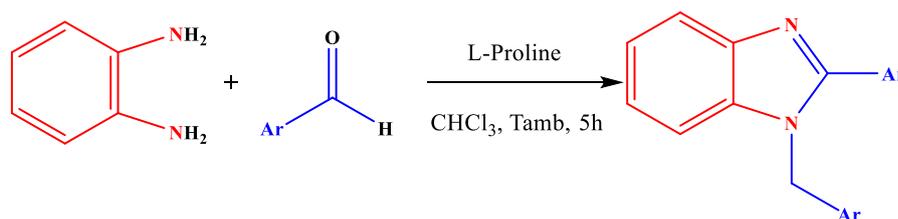


Schéma II.13 : Synthèse d'un dérivé du benzimidazole.

Il faut remarquer que ces nombreuses méthodes disponibles et utilisables, citées ci-dessus, et malgré leur efficacité, elles ont des limites, telles que l'utilisation des réactifs dangereux et coûteux et demande des conditions opératoires dures (haute température / pression ou l'utilisation de micro-ondes).

En parallèle, P. Sehyun [38], S. Lin [39], Y. Kawashita [40] et M. P. Singh [41] ont développé de nouvelles méthodes plus efficaces, pratiques et respectueuses de l'environnement. Ces procédés verts [42] utilisent l'irradiation par la lumière visible et l'oxygène de l'air dans des conditions douces [43] (schéma II.14). Ils ont remarqué que pratiquement, tous les solvants de laboratoire couramment utilisés (dichlorométhane, éther, méthanol, éthanol, 1,4-dioxane et DMF) peuvent être utilisés et donnent d'excellentes conversions. Mais, le 1,4-dioxane se distingue, clairement, comme le solvant de choix, avec sa conversion rapide, son rendement élevé et son élimination facile.

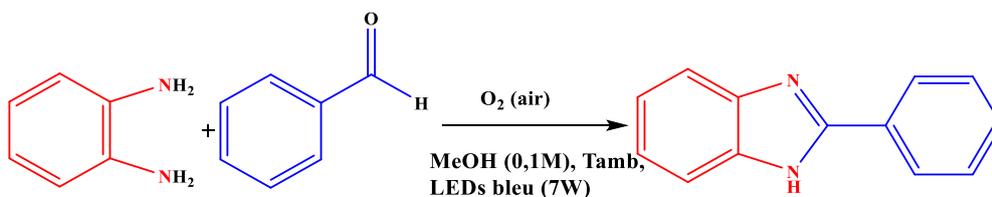


Schéma II.14 : Synthèse de benzimidazole avec des conditions douces.

B) Intermédiaires et produits secondaires de la réaction de condensation :

Rao et collaborateur [21] ont montré que la réaction de condensation entre l'o-phénylènediamine et le benzaldéhyde passe nécessairement par plusieurs intermédiaires réactionnels, surtout lorsque la réaction a lieu en milieu méthanolique (solvant polaire protique). Elle donne les Bases de Schiff : les iminals, (communément appelées monoanils dans la chimie du benzimidazole) et dans certains cas, les dianils, en fonction des proportions molaires de l'aldéhyde utilisé dans la réaction (schéma II.15).

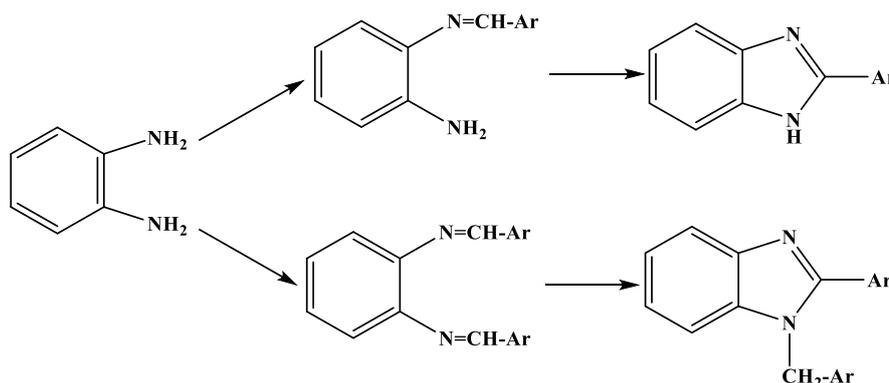


Schéma II.15 : Résultat de la condensation.

Cette affirmation est confirmée par les travaux de P. Sehyun et coll. [44] qui ont détecté la mono-imine (schéma II.16), par une expérience RMN ^1H réalisée en MeOH-d_4 et par chromatographie en phase gazeuse. Par contre dans les spectres RMN ^1H , aucune quantité de la benzimidazoline, autre intermédiaire possible, n'a été observée (schéma II.16). Cette dernière assertion est en totale contradiction avec les thèses de Reddy et coll. [45] qui affirment, via aussi des études en spectroscopie RMN, que les monoanils pouvaient exister en équilibre tautomérique avec les dihydrobenzimidazoles (schéma II.17).

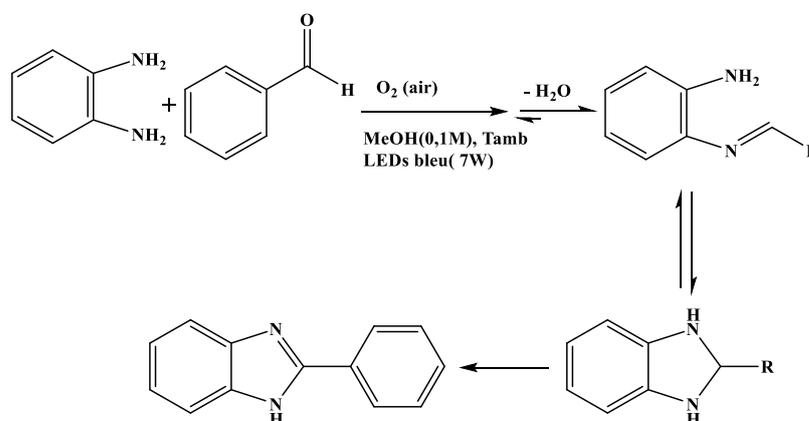


Schéma II.16 : Formation de la mono imine.

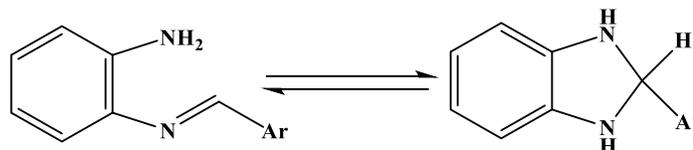


Schéma II.17 : Équilibre tautomérique de mono-anil avec le dihydrobenzimidazole.

Le même auteur (P. Sehyun) a remarqué qu'en absence de la lumière visible, une quantité significative de diimine (dianils) en tant que produit secondaire était générée avec le benzimidazole monosubstitué et l'o-phénylènediamine qui n'a pas réagi (schéma II.18).

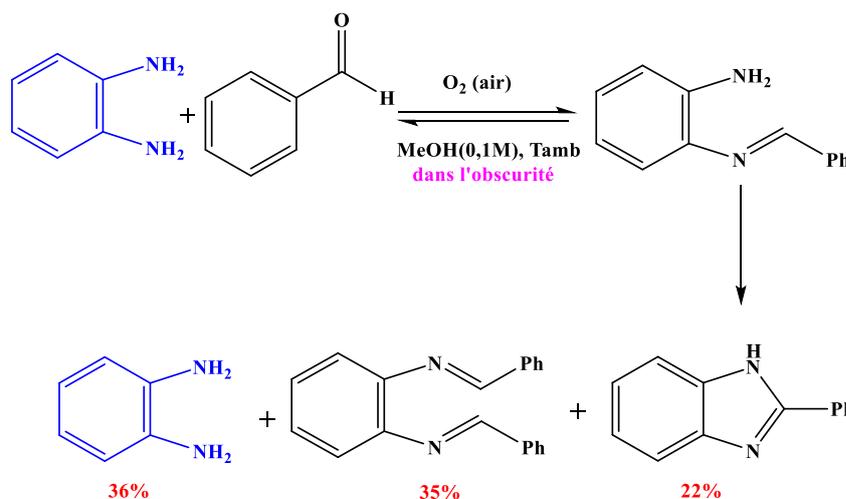


Schéma II.18 : Résultat de la condensation en absence de la lumière.

Il faut signaler que les monoanils préparés séparément pourront être convertis en benzimidazoles 2-substitués à l'aide d'agents de déshydrogénation (O_2 , V_2O_5)^[46] (schéma II.19).

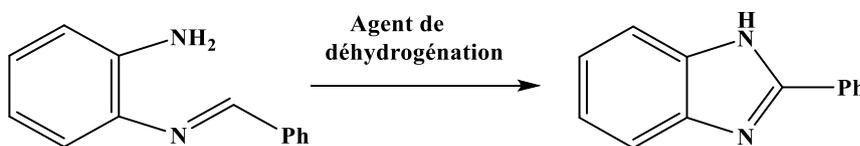


Schéma II.19 : Conversion de la monoanil en benzimidazole 2-substitué.

De même, les dianils obtenus à partir de diamines avec deux moles d'aldéhyde ont été cyclisés en benzimidazoles-1,2-disubstitués à la fois dans des conditions acides et thermiques^[47] (exemple : $Cu(OAc)_2$, HOAc) (schéma II.20).

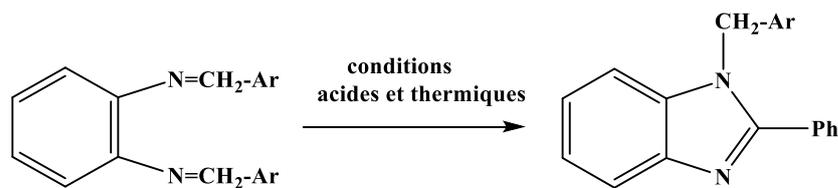


Schéma II.20 : Conversion de la dianil en benzimidazole-1, 2-substitué.

Rao et Co-auteurs ont signalé l'isolement, bien que dans des rendements faibles d'autres produits, comme le 1, 2, 3-trisubstitués benzimidazolines ^[48] (schéma II.21).

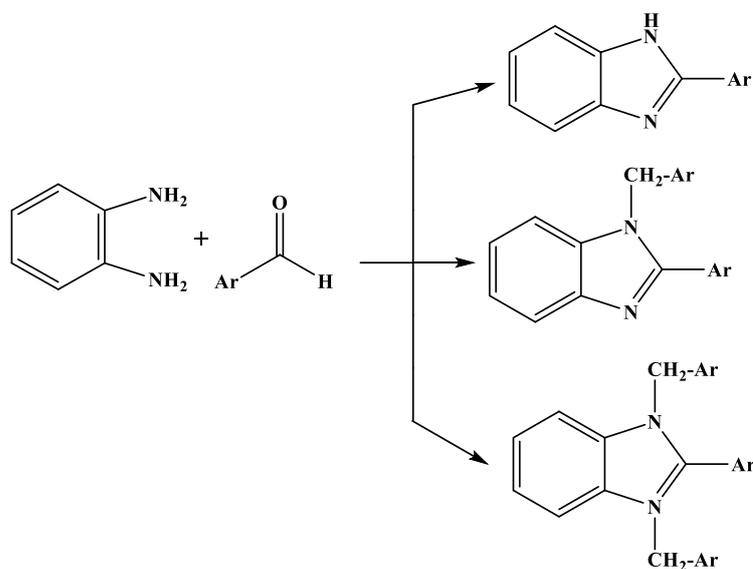


Schéma II.21 : Obtention des benzimidazoles mono, bi et tri substitués.

C) A propos du mécanisme ionique :

Pour expliquer la formation du benzimidazole et ses dérivés, une voie mécanistique a été proposée par plusieurs auteurs, mettant en valeur le rôle joué par les espèces ioniques ^[49]. En effet, l'entité électrophile (proton issu des acides minéraux, acides de Lewis,...) active le groupe carbonyle de l'aldéhyde qui devient très réactif vis-à-vis de l'attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'o-phénylènediamine.

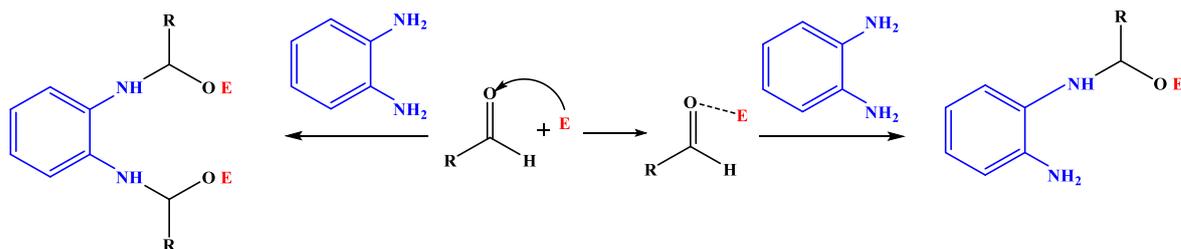


Schéma II.22 : Attaque de l'électrophile.

Cette opération génère un intermédiaire, qui subira, à son tour, un transfert de proton avec le départ du groupe partant (EOH), donnant ainsi le mono-imine. Ce dernier subit une attaque nucléophile intramoléculaire sur le fragment imine ($C=N$), conduisant à la formation de l'imidazoline. Cet intermédiaire donne finalement, par oxydation, le benzimidazole substitué en position-2 (schéma II.23).

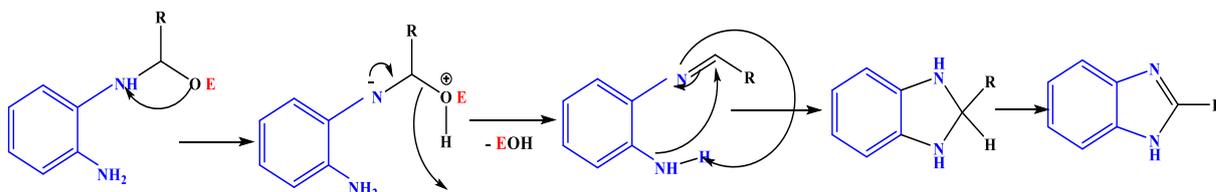


Schéma II.23 : Formation du benzimidazole mono substitué.

Par contre, le benzimidazole disubstitué en position 1,2, est obtenu via la formation du bisimine (bianil) sous l'action catalytique de l'électrophile (E). Ainsi, ce dernier récupère le doublet de la liaison ($C=N$), favorisant ainsi une attaque nucléophile intramoléculaire qui donne lieu à la formation d'un pentahétérocycle. Dans la dernière étape, la migration concomitante d'un hydruve vers le carbone secondaire et le départ de l'électrophile conduisent finalement à l'imidazole-1,2-disubstitué. (Schéma II.24).

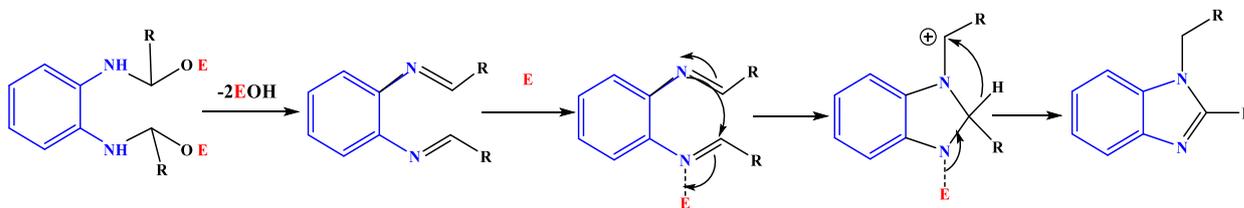


Schéma II.24 : Formation du benzimidazole disubstitué.

II.6.2. Travaux actuels :

Au vu de cette revue bibliographique succincte, notre objectif principal était le développement d'une méthode synthétique respectueuse de l'environnement, sans utilisation de catalyseurs à base de métaux nocifs, ni acides ou bases corrosives, avec le recours à des sources naturelles : oxygène moléculaire et la lumière visible et le 1,4-dioxane comme solvant apolaire aprotique ; permettant d'obtenir, par une réaction en un seul pot, un tétrathiofulvalène annelé avec un fragment benzimidazole.

Pour accéder à ce type de ligand, il nous a semblé intéressant d'utiliser la pyridine carboxaldéhyde (pycolinaldéhyde) comme un outil de cyclisation permettant une connection intramoléculaire des deux groupements amines du TTF **12**, et conduire ainsi à un nouveau TTF attaché au motif benzimidazole (schéma II. 25).

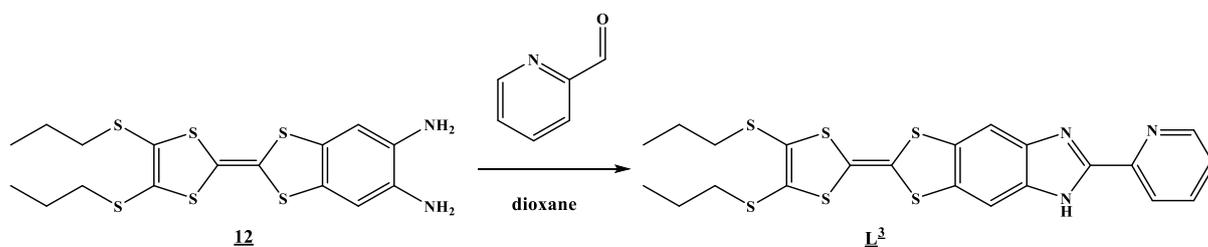


Schéma II.25 : Synthèse du ligand L^3 .

II.6.2.1. Synthèse :

Le protocole que nous avons adopté consiste au bannissement de toute sorte de catalyseurs ou oxydants solides au profit de l'oxygène moléculaire comme photocatalyseur. Pour évaluer clairement l'effet de ce dernier sur la cinétique réactionnelle, deux essais ont été menés avec présence et absence de l'oxygène de l'air.

A) Réaction sous atmosphère d'argon :

Dans une phase exploratoire, on a réalisé une réaction type en maintenant toutes les conditions requises, mais en travaillant sous atmosphère d'argon pour confirmer ou non l'activité oxydante de l'oxygène moléculaire dans ce type de condensation. Après traitement, l'essai s'est avéré non concluant, puisque tous les produits de départ ont été régénérés en leur état initial. Ce résultat semble confirmer l'utilité et l'importance de l'oxygène de l'air comme agent d'oxydation.

B) Réaction sous atmosphère oxydante :

Dans ce cas, la réaction de condensation entre les deux adduits : le TTF **12** et la pycolinaldéhyde, a été effectuée à l'air libre pendant un long séjour à température ambiante et dans le 1,4-dioxane comme solvant. Cet essai, a conduit certes au produit cible, mais le mélange réactionnel contient plusieurs espèces chimiques, comme l'atteste la présence de nombreuses taches sur la plaque de CCM (chromatographie sur couche mince).

En effet, la séparation du mélange réactionnel par chromatographie sur colonne de silice, en utilisant un mélange de CH₂Cl₂ et l'acétate d'éthyle en proportion (3 :1) comme éluant, a conduit principalement à l'obtention de trois produits, cela dénote que la réaction n'est pas totalement sélective [50].

L'analyse physico-chimique a montré que deux des trois produits obtenus contiennent le motif « imidazole », l'un, qui est le moins polaire, est monosubstitué en position 2, désigné par le sigle **L³**, le deuxième est disubstitué en position 1 et 2 portant l'abréviation **L⁴**. Enfin, un troisième composé, le plus polaire, dépourvu de la fonction « imidazole » **L⁵** est curieusement obtenu (schéma II.26).

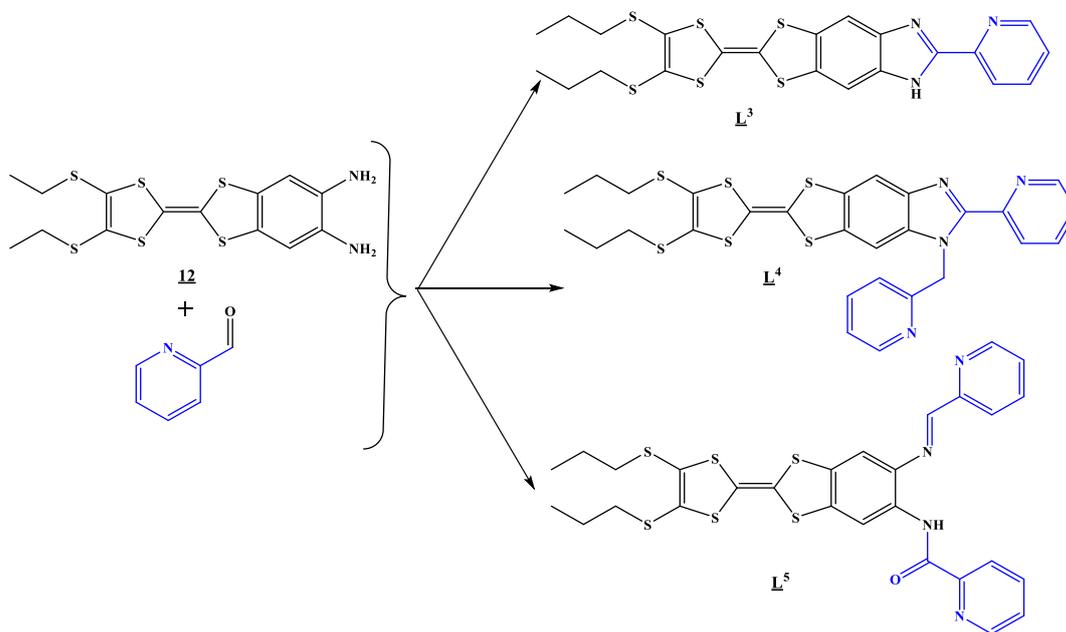


Schéma II.26 : Produits issus de la réaction de condensation.

Si l'on cherche une compréhension logique ayant conduit à la formation de ces différents ligands, il faut donc songer à proposer un mécanisme réaliste qui prend en compte les conditions opératoires requises.

II.6.2.2. Doit-on préconiser un mécanisme ionique ?

La voie ionique nécessite la présence d'espèces ioniques issues de substances à caractères acido-basiques prononcés.

L'inventaire des réactifs utilisés fait ressortir les caractéristiques suivantes : la diamine est une substance polaire et basique, elle peut accepter des électrophiles ; l'aldéhyde est une substance polaire qui peut subir des additions électrophiles ou nucléophiles suivant le site d'attaque et le 1,4-dioxane qui est un solvant apolaire et aprotique, peut être considéré comme une base de Lewis et de facto susceptible de recevoir des entités acides.

Pour faciliter la formation de l'aminoalcool puis l'hémiaminal par addition de l'amine primaire sur l'aldéhyde, et en absence de tout apport d'entités ioniques externes, on doit supposer que le dioxane va jouer le rôle d'une base de Lewis qui puisse enclencher un processus réactionnel qui commence, dans sa première étape, par un arrachement d'un proton de l'amine, jusqu'à la formation, dans sa dernière étape, du mono-anil (Schéma II.27).

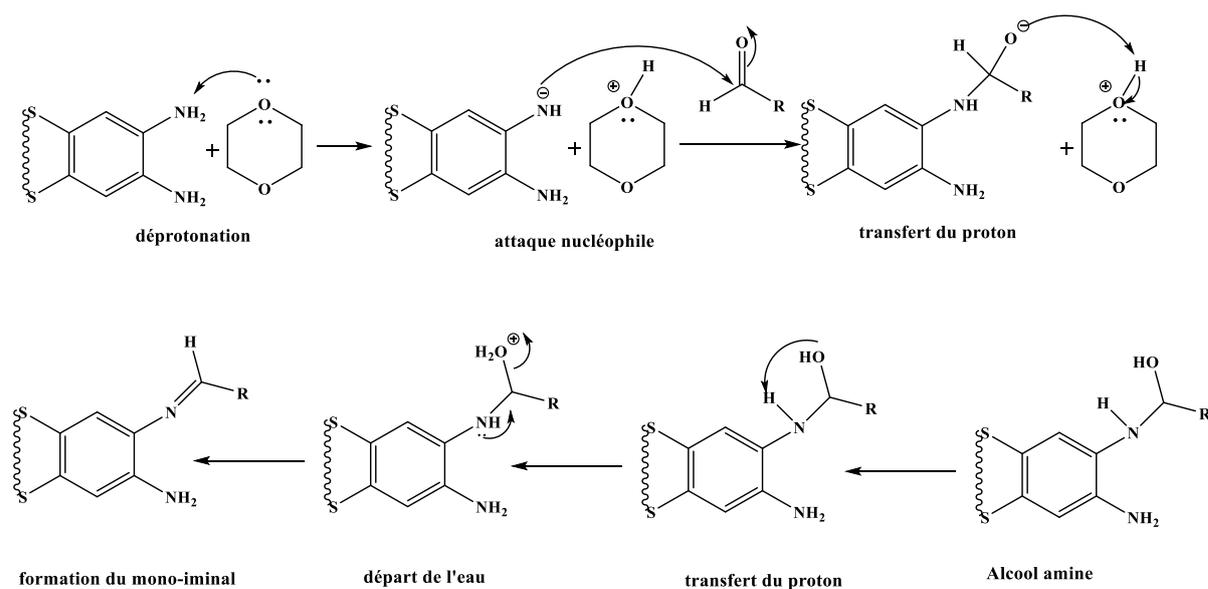
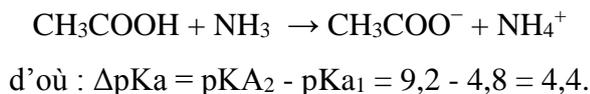


Schéma II.27 : Proposition d'un mécanisme ionique.

Mais, pour que cette réaction acido-basique ait lieu, il faut se rappeler la règle fondamentale, qui obéit davantage à des exigences mécanistiques : « l'acide conjugué d'une base doit avoir un pKa supérieur à celui de l'hydrogène que l'on souhaite arracher ». Le calcul montre que pour être dans les meilleures conditions pour déprotoner un composé à hydrogène mobile (AH) il faut un ΔpK_a de cinq unités entre AH et BH : $[A-H + B^- \rightarrow BH + A^-]$.

L'exemple le plus édifiant est celui de la réaction acido basique classique entre les couples : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_{\text{a}1} = 4,8$) le $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{pK}_{\text{a}2} = 9,2$),



D'après ces valeurs de pK_{a} , on peut dire aussi que l'acide CH_3COOH a plus tendance à se transformer en sa base conjuguée CH_3COO^- que l'acide NH_4^+ à se transformer en NH_3 . Inversement la base CH_3COO^- a moins tendance à se transformer en son acide conjugué CH_3COOH que NH_3 à se transformer en l'acide NH_4^+ . Aussi, on peut dire que le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ possède l'acide plus fort et la base la plus faible.

Malheureusement, si on fait une lecture attentive des valeurs des constantes de dissociations pour les deux protagonistes la diamine et le dioxane, on constate que le pK_{a} du dioxanium, supposé l'acide conjugué du dioxane, a une valeur ($\text{pK}_{\text{a}2} = -2.92$)^[51] inférieure à celle de l'amine ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2$)^[52], supposé l'acide conjugué de l'amidure.

D'un côté, un pK_{a} du couple dioxanium/dioxane inférieur à 0, ($\text{pK}_{\text{a}2} = -2.92$), indique que l'acide (dioxanium) est fort et la base (dioxane) est indifférente. Cela signifie deux choses : la forme acide n'existe pas en tant que telle dans le milieu réactionnel, et la forme basique ne réagit pas avec l'amine. Par ailleurs, cette valeur du pK_{a} est une indication quant à la concentration des différentes espèces. Si le pH est très inférieur au pK_{a} , la concentration en acide (dioxane protoné) sera très supérieure à celle du dioxane. A l'inverse, si $\text{pH} \gg \text{pK}_{\text{a}}$, et c'est le cas de notre milieu réactionnel qui est neutre ou à la rigueur basique, c'est la forme basique, le dioxane, qui prédominera.

D'un autre côté, l'extrême petitesse de la valeur de $\Delta\text{pK}_{\text{a}} = \text{pK}_{\text{a}2} - \text{pK}_{\text{a}1} = |-2,92| - |2| = 0.92$, suppose une impossibilité pour l'amine quelle cède son proton au dioxane et ce dernier qu'il puisse arracher le proton de la base (schéma II. 28).

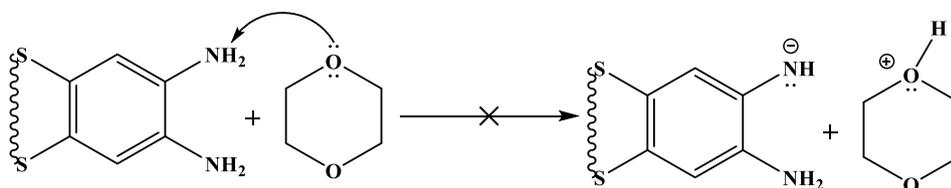


Schéma II. 28 : Echec du mécanisme ionique.

Cette étude nous amène à dire que la formation des différents ligands L^3 - L^5 , ne suit pas une voie ionique, mais passe probablement par un mécanisme radicalaire.

II.6.2.3. Doit-on préconiser un mécanisme radicalaire ?

Les conditions opératoires prédéterminées : éther cyclique, lumière, dioxygène, température et un long temps de séjour dans le réacteur, plaident pour la voie radicalaire. Ce mécanisme doit nécessairement passer par la formation d'entités radicalaires qui peuvent se régénérées, in situ, par l'interaction entre les différents constituants du mélange réactionnel.

A) A propos du 1,4-dioxane :

Le 1,4-dioxane disponible dans le commerce existe en plusieurs qualités, sa pureté et la nature des impuretés varient selon les différentes méthodes de production. Comme impureté on peut trouver l'eau, le peroxyde d'hydrogène (<0.001%), le plomb, le fer (<0.25ppm),... (Tableau II.7) [53].

Tableau II.7 : Les impuretés contenues dans le 1,4-dioxane.

<i>N°</i>	<i>Impureté</i>	<i>Concentration</i>
<i>01</i>	Bis (2-chloroéthyl) éther	<0.1 %
<i>02</i>	Eau	<0.1 %
<i>03</i>	2-Méthyl-1,3- dioxane	<0.1 %
<i>04</i>	2-Ethyl-1,3- dioxane	<0.03 %
<i>05</i>	Eau oxygéné	<0.001 %
<i>06</i>	conducteur	<0.25 ppm
<i>07</i>	Fer	<0.25 ppm
<i>08</i>	Autres impuretés : acétaldéhyde,.....	

B) A propos de l'oxygène :

La molécule d'oxygène est une molécule à enveloppe ouverte (Open Shell), elle possède deux électrons non appariés (un bi-radical) à spins parallèles. Son état de spin triplet lui confère une propriété intrinsèque remarquable : le paramagnétisme (schéma II.29).

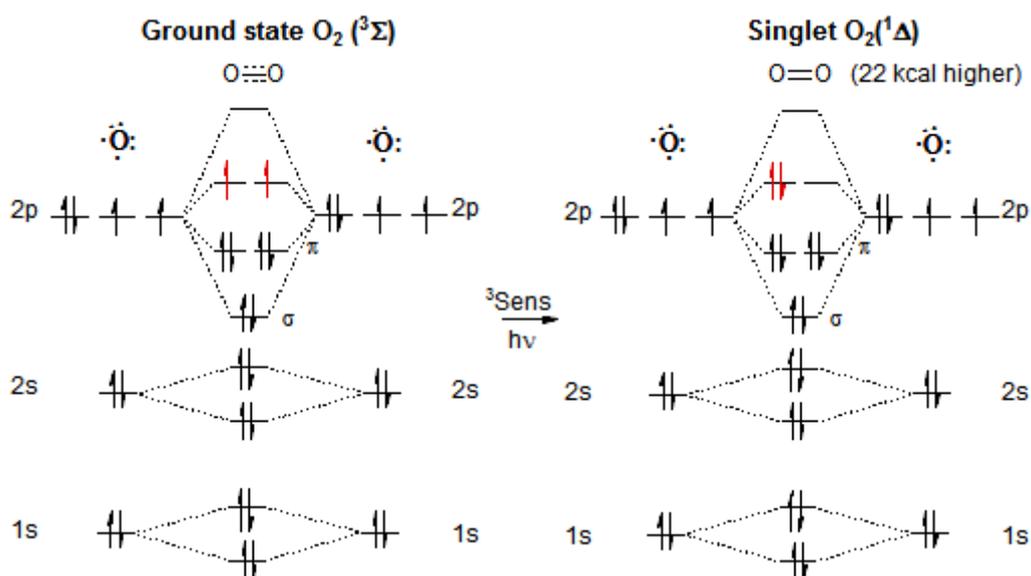
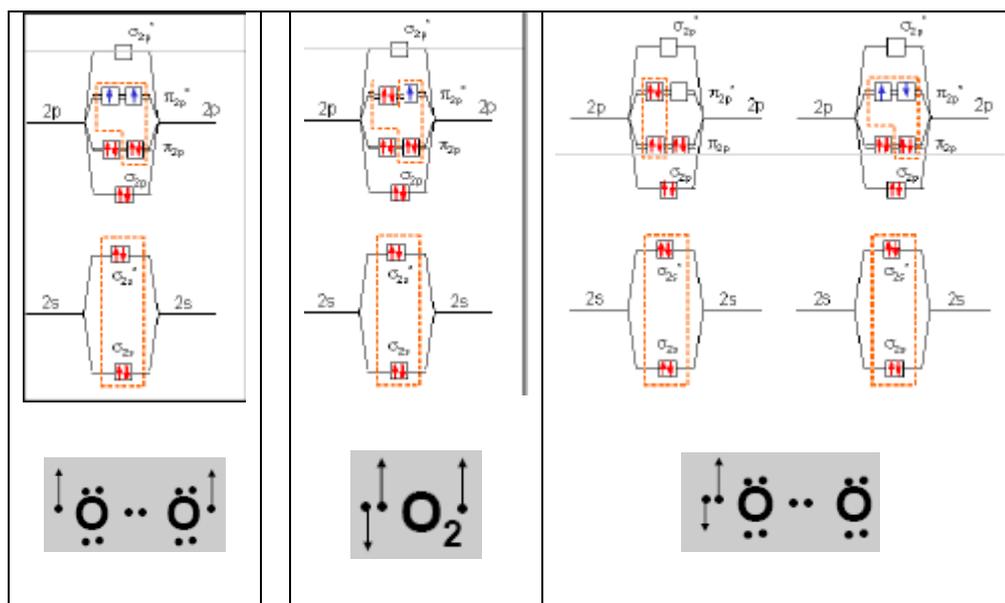


Schéma II.29 : Diagramme des orbitales moléculaires de l'oxygène : Etat fondamental (triplet), Anion Superoxyde O_2^- (doublet) et Etat excité (singlet).

La réduction de l'oxygène, a lieu in vitro et in vivo et peut être provoquée par les métaux de transition comme le fer, cuivre,... ou par les enzymes, conduit à plusieurs espèces réactives comme le radical superoxyde ($O_2^{\cdot-}$), le radical perhydroxyle (HO_2^{\cdot}), le radical hydroxyle ($\cdot OH$), l'oxygène singulet (1O_2),... (schéma II.30) [54].

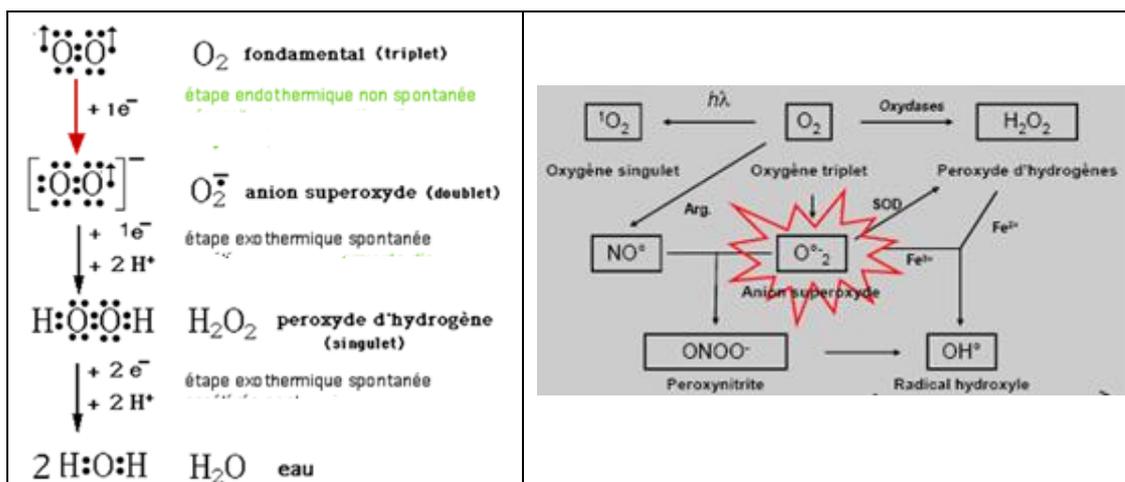
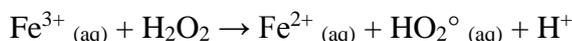
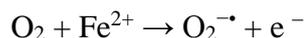


Schéma II.30 : Espèces réactives de l'oxygène.

Le solvant du mélange réactionnel, dans notre cas, est le dioxane, il contient, entre autres, du fer et du peroxyde d'hydrogène, ces derniers jouent un rôle important, même à l'état de trace, dans la production des espèces oxygénées réactives selon la réaction de Fenton découverte en 1894. Haber et Weiss proposèrent en 1932 un mécanisme qui reste valable jusqu'à aujourd'hui [55].



Enfin, il faut signaler que l'action du fer ferreux sur l'oxygène moléculaire conduit à la formation de l'anion superoxyde ($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$), selon les réactions suivantes :



C) L'oxygène Vs dioxane : autoxydation du dioxane :

L'autre voie de formation des radicaux libres est la scission homolytique des liaisons covalentes du dioxane [56]. Cette voie nécessite des radicaux comme les hydroxydes et les anions superoxyde.

On sait depuis longtemps que le 1,4-dioxane et les éthers en général laissés au contact de l'air en présence de lumière peuvent conduire, selon une réaction d'autoxydation, à la formation de 1,4-dioxanyl-2-hydroperoxyde [57] (schéma II. 31). Ces derniers sont thermodynamiquement instables du fait de la faible énergie de la liaison O-O ($140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), qui donnent à leur tour des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et des radicaux alcoyle ($\text{RO}\cdot$).

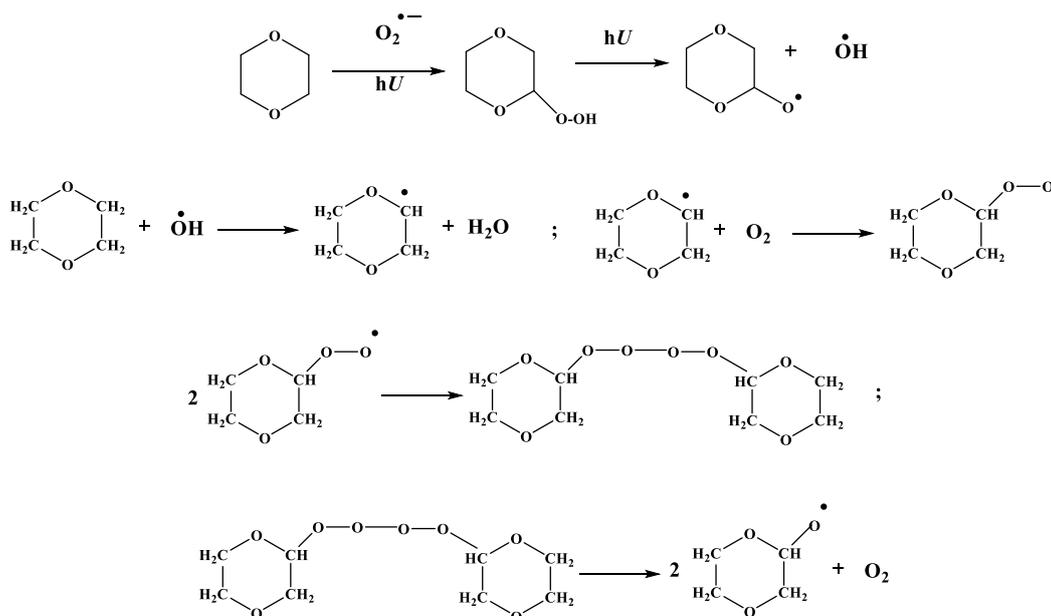
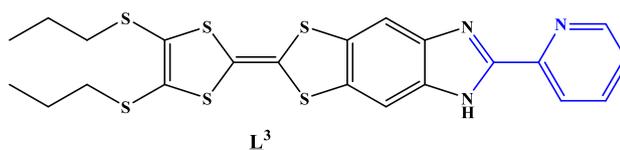


Schéma II.31 : Formation des radicaux libres.

On constate que l'oxygène de l'air en contact avec les impuretés contenues dans le dioxane joue un rôle primordial dans la formation des entités oxygénées très réactives qui peuvent influencer le cours de la réaction de formation du benzimidazole.

Après ce préambule, on peut admettre que le solvant (dioxane) et l'oxygène de l'air constituent la source principale de régénération des radicaux libres qui à leur tour vont influencer sur le cours de la formation des différents ligands.

II.6.3. Formation du L^3 par réarrangement monoaminé et cyclocondensation amina :



A notre humble avis, l'obtention du ligand : 4',5'-(4,5-bis (propylthio)-tétrathiofulvalényl)-1*H*-benzimidazol-2-yl)-pyridine) : L^3 , passe par trois étapes réactionnelles :

A) Formation du mono-aminal :

La réaction commence, dans une première étape, par l'arrachement d'un proton radical de la fonction amine par l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) ou le radical hydroxyle ($\cdot OH$), donnant lieu à un cation radical.

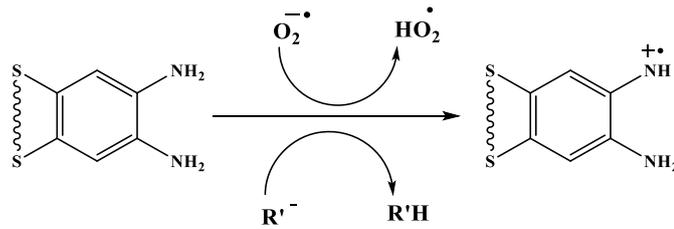


Schéma II.32 : Formation d'un cation radical.

Dans une deuxième étape, la molécule de l'aldéhyde sous l'action de la radiation de la lumière se trouve en état d'excitation, ce qui lui va permettre d'attraper un proton radical du solvant [58], en se transformant en radical cation.

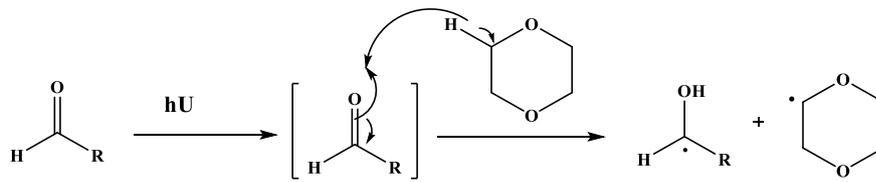


Schéma II.33 : Formation des radicaux.

La condensation entre les deux espèces radicalaires, dans la troisième étape, se fait aisément et cela se traduit par l'établissement de la liaison azote-carbone, formant ainsi un alcool-diamine.

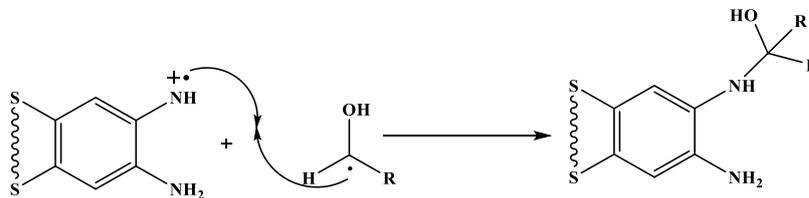


Schéma II.34 : Condensation des espèces radicalaires.

La dernière étape, se traduit par un transfert de protons intramoléculaire, qui conduit simultanément à la formation de l'entité OH_2^+ , qui est un bon groupe partant, et à la libération de la paire solitaire sur l'azote aminé pour former la fonction mono-iminal.

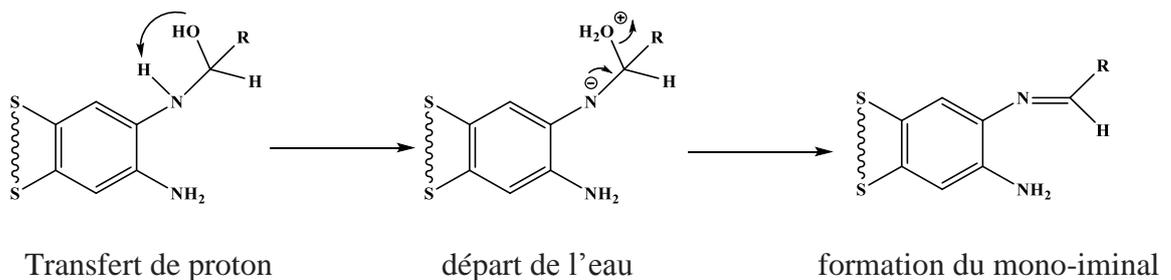


Schéma II.35 : Formation du mono-iminal.

B) Formation de l'imidazoline :

Reddy et coll. affirme que l'imidazoline ou le dihydrobenzimidazole existe bel et bien en équilibre tautomérique avec le monoanile ^[59]. Pour expliquer sa formation, nous proposons le mécanisme suivant qui se base sur un transfert d'électrons intramoléculaire ^[60] (Schéma II.36). Dans la première étape, le transfert d'électrons se fait de la fonction amine à la fonction imine, conduisant à la formation du cation radical ($-NH_2^{+\bullet}$) et de l'anion radical ($-NCHR^{\bullet-}$). Dans l'étape suivante, un transfert de proton se produit du cation radical à l'anion radical donnant lieu à une espèce biradical [$(-NH^{\bullet})$ et $(-NHCHR^{\bullet})$]. Ce dernier système instable se dimérise pour former le cycle imidazoline.

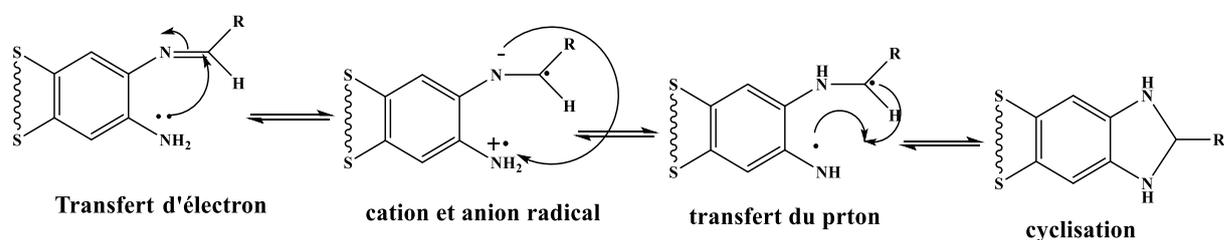


Schéma II.36 : Formation du benzimidazole.

C) Formation du benzimidazole :

Il faut signaler que plusieurs auteurs ont montré que la formation du benzimidazole à partir de l'o-benzodiamine en présence des dérivés carbonyles passe par un mécanisme radicalaire en présence de l'oxygène moléculaire (solution ouverte à l'air) ^[61] et sous irradiation de la lumière du jour ^[62].

Nous pensons alors, que la synthèse du benzimidazole (schéma II.37) passe, en premier lieu, par un transfert d'électron des espèces oxygénées actives telles que l'anion superoxyde ou le radical hydroxyle vers l'imidazoline qui devient un cation radical. Ensuite, dans une deuxième étape, ce dernier subi une déprotonation soit par l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) ou de l'anion ($R^{\bullet-}$). Le radical hydroperoxyde (HOO^{\bullet}) généré précédemment procède, dans la dernière étape, à l'abstraction de l'hydrogène radical en donnant le benzimidazole et l'eau oxygénée (H_2O_2) comme sous-produit ^[63].

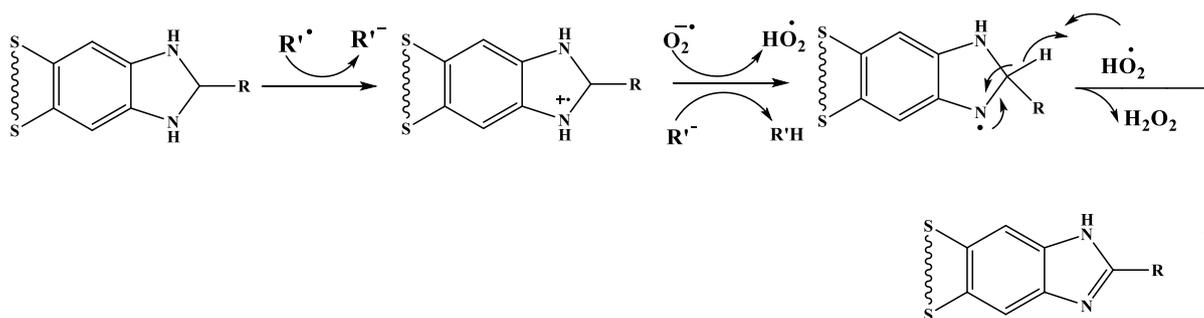
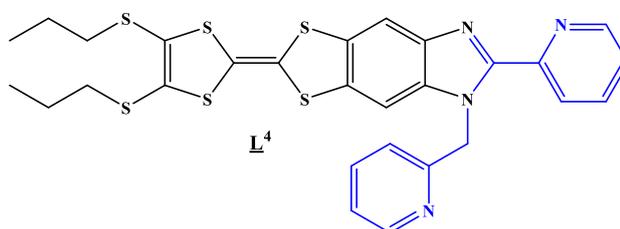


Schéma II.37 : Mécanisme proposé pour la synthèse du benzimidazole sous irradiation par la lumière visible et en présence du 1,4-dioxane.

II.6.4. Formation du L⁴ par réarrangement bisiminé :



Il semblerait que la première étape fait intervenir des radicaux libres (R \cdot) (schéma II.38), qui arrivent à arracher un électron de l'atome d'azote de la première fonction imine du composé bis-imines donnant un cation radical qui, comme électrophile, se lie au carbone de l'autre fonction imine pour donner un intermédiaire cation radical cyclique. Ce dernier libère ensuite un proton radical qui se fixe sur le carbone éthylénique en s'appropriant à nouveau la double liaison. L'imidazole cation radical se réduit, par gain d'un second un électron, fourni probablement par des impuretés métalliques du dioxane comme le fer ferreux ou les radicaux libres, pour conduire au benzimidazole 1,2-disubstitués.

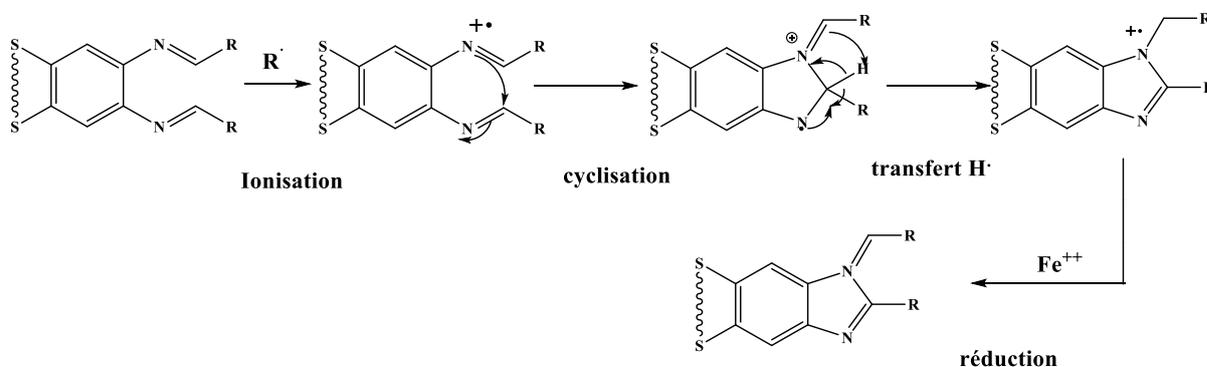


Schéma II.38 : Mécanisme proposé du L⁴ contenant benzimidazole 1,2-disubstitués.

II.6.5. Mécanisme de formation du ligand L⁵ :

A côté des deux dérivés (L³ et L⁴), la réaction a donné lieu à un troisième composé, confirmé par la suite par des mesures radio-cristallographiques qui seront discutées ultérieurement, contenant à la fois une fonction imine et amide, avec un rendement de 13%. (Schéma II.39). L'apparition de ce composé réarrangé était inattendue, ce qui montre le côté aléatoire de ces réactions de condensation.

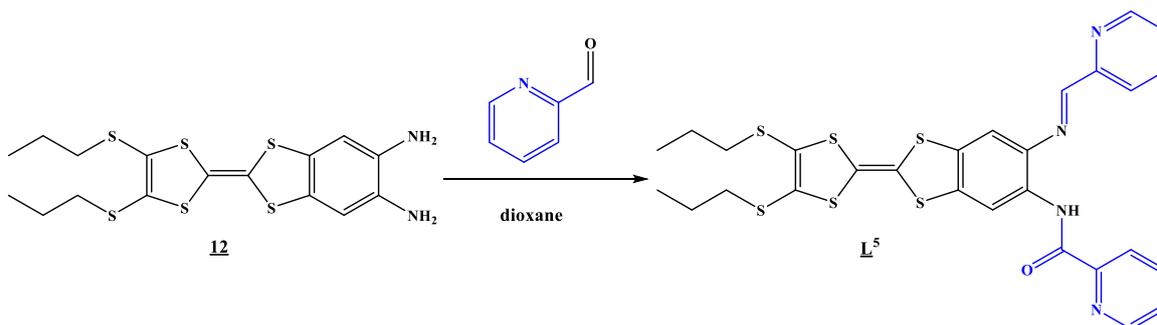


Schéma II. 39 : Synthèse du ligand L⁴.

Ce dernier ligand L⁵ est généré à partir de deux synthons, en équilibre, le monoaminal (monoanil) et l'imidazoline (dihydrobenzimidazole)^[64], et qui sont à l'origine du ligand L³.



Schéma II. 40 : Équilibre entre le monoaminal et l'imidazoline.

Dans notre cas, les réactions de la chimie du benzimidazole sont faites sous l'action de l'oxygène de l'air et de la lumière, ce qui peut favoriser les réactions photochimiques et cela conforte notre approche mécanistique.

Dans une première étape, le doublet libre de l'atome d'azote de la fonction amine attaque le carbone électrophile de l'aldéhyde pour donner un amino-alcool en équilibre avec le produit du départ. Dans une deuxième étape un radical (R·) issu du mélange réactionnel, intervient pour oxyder l'atome d'azote de la fonction aminoalcool en cation radical. Ensuite l'anion superoxyde (O₂⁻) récupère le proton radical (H·) de la fonction hydroxyle et génère un

hydroperoxyde (HO_2^\cdot). Finalement, ce dernier arrache un proton radical (H^\cdot) du carbone tertiaire pour donner lieu à la fonction amide et de l'eau oxygénée [65] (schéma II.41).

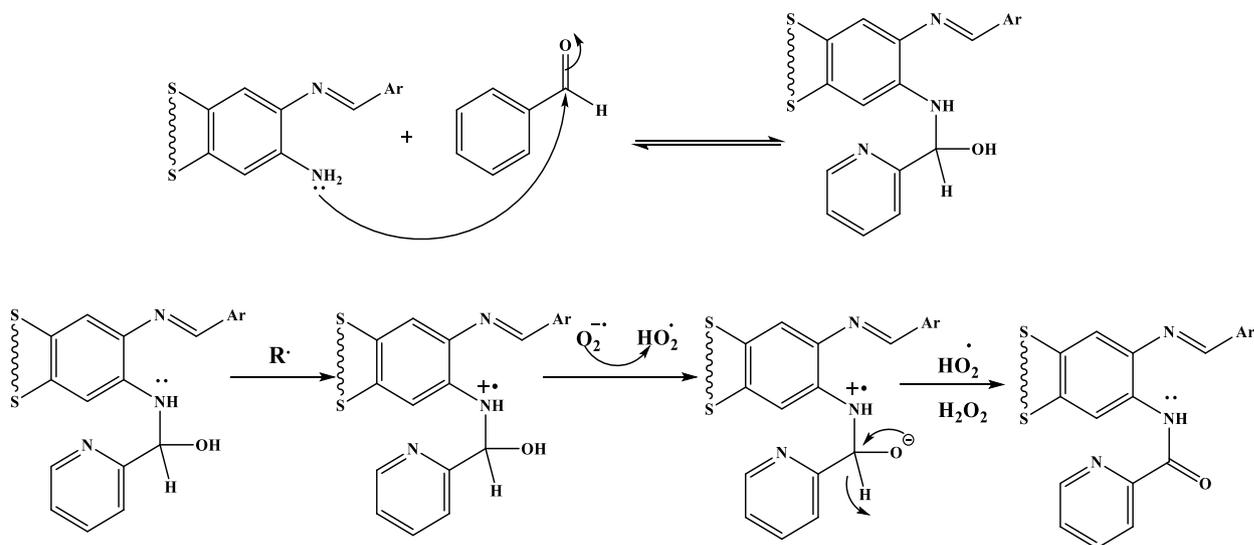


Schéma II.41 : Mécanisme proposé pour le ligand L^5 .

II.7. Structures cristallographiques :

II.7.1. Structure des ligands L^3 et L^4 [66] :

D'après les données cristallographiques, le cœur TTF est constitué de deux cycles soufrés, et un plan est défini pour chaque cycle en prenant les deux atomes de soufre et les deux atomes de carbone contiguës (fig. II.3 plan rouge). Les deux plans ainsi formés définissent l'angle ε caractéristique de la déformation du cœur TTF. Il est également possible de définir ζ comme l'angle entre les cycles imidazole et pyridine (fig. II.3 plan bleu).

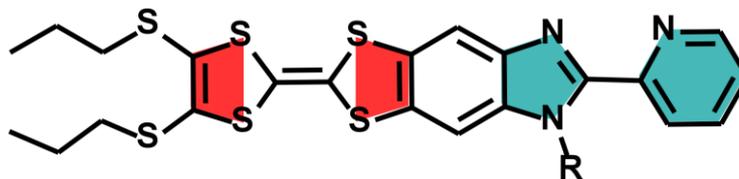


Figure II.3 : Les quatre plans caractérisant les ligands L^3 , L^4 .

Les structures cristallographiques de ces deux ligands ont donné les caractéristiques ci-après [67]. Le ligand **L³** cristallise dans une phase monoclinique avec le groupe d'espace $12/a$ avec une molécule par unité asymétrique dont les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 15,3972(17) \text{ \AA}, b = 7,5249(8) \text{ \AA}, c = 41,327(3) \text{ \AA},$$

$$\beta = 100,302(6) \text{ \AA}, V = 4711,05(17) \text{ \AA}^3.$$

Le ligand est très déformé, avec des angles ε et ζ de respectivement $46,6^\circ$ et $1,5^\circ$. Ce type d'empilement cristallin a permis la formation de liaisons hydrogènes entre les atomes d'azote N1 et N2 ($2,990(7) \text{ \AA}$), provoquant ainsi l'établissement d'une courte distance entre les atomes de soufre S1 et S2 ($3,587(2) \text{ \AA}$).

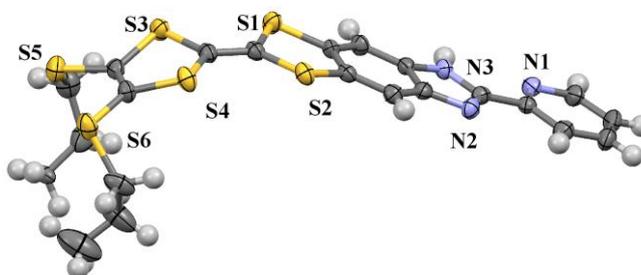


Figure II.4 : Structure cristalline du ligand **L³**.

Le ligand **L⁴** cristallise dans le groupe d'espace P T avec une molécule par unité asymétrique dont les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 5,2845(4) \text{ \AA}, b = 15,1248(12) \text{ \AA}, c = 17,8565(14) \text{ \AA},$$

$$\alpha = 104,618(4) \text{ \AA}, \beta = 94,021(4) \text{ \AA}, \gamma = 15,3972(17) \text{ \AA}, V = 1375,84(17) \text{ \AA}^3.$$

L'angle ε est de $4,8^\circ$, il est quasiment planaire en comparaison avec le ligand **L³** ; alors que l'angle ζ est passé de $1,5^\circ$ pour le ligand **L³** à $12,7^\circ$ pour le ligand **L⁴**. Cette augmentation de l'angle ζ est dû à une rotation du cycle pyridine pour former une liaison hydrogène faible entre le proton du groupement méthylène(CH₂) et l'atome d'azote N1 (fig.II.5).

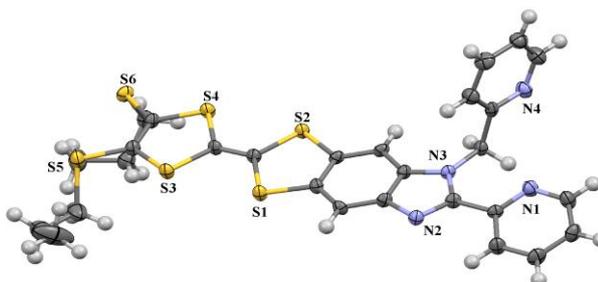


Figure II.5 : Structure cristalline du ligand **L⁴**.

Les groupements propyles et le fragment méthyle -2-pyridine sont en conformation *trans* par rapport au plan moyen du ligand. Ce ligand s'empile en formant des colonnes régulières suivant la direction (100), avec une distance courte d_1 entre S2 et S3 de 3,571(1) Å (fig.II.6).

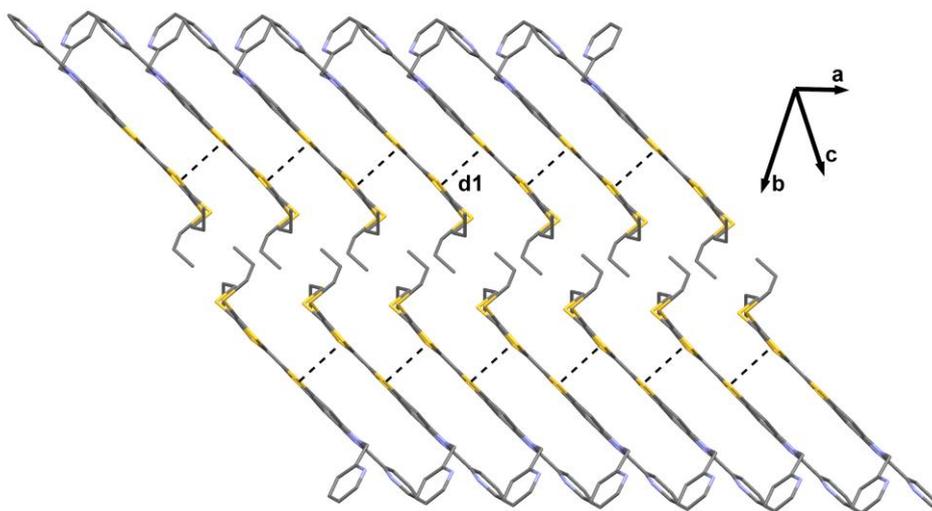


Figure II.6 : Empilement cristallin du ligand L^4 .

II.7.2. Structure des ligands L^5 :

La diffraction des rayons X de ce monocristal, dont les données sont rapportées dans le tableau II.8, montre que ce composé possède une structure qui cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n(14)$. L'affinement structural a été effectué par la méthode des moindres carrés avec le programme SHELXE-97, sous la plateforme WinGX. Les corrections d'absorption ont été effectuées par la méthode Gaussien.

Tableau II.8 : Données cristallographiques du ligand L^5 .

Formule	$C_{30} H_{30} N_4 O_4 S_6$
M (g/mol)	702
T(K)	150
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n(14)$
a(Å)	8.707(5)
b(Å)	9.260(5)
c(Å)	35.906(5)
α (deg)	90.000(5)
β (deg)	94.598(5)
γ (deg)	90.000(5)
V (Å³)	2885.67(200)
Z, Z'	4, 0

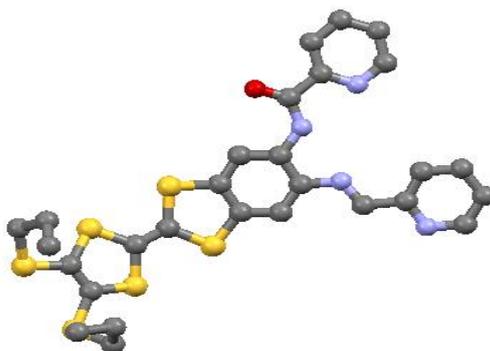


Figure II.7 : Structure cristalline du ligand L⁵.

III. Synthèse d'un ligand incorporant un motif pyrazole : L⁶

Les résultats prometteurs obtenus par le ligand L³, qui contient le motif benzimidazole, nous a poussés à songer à augmenter le nombre de site complexants sur nos ligands. Pour cela on a eu l'idée d'incorporer sur le TTF L³ une chaîne latérale englobant deux motifs pyrazoles greffés sur un noyau pyridine.

III.1. Synthèse du précurseur 2,6-di (pyrazol-1-yl)-4-(bromométhyl) pyridine (dpp) (**13**) [69-70] :

La séquence réactionnelle multi étapes menant au précurseur **13** est réalisée selon le schéma II.13 :

Dans une première étape on procède à la chloration de l'acide citrazinique par le trichlorure de phosphore qui donne l'acide 2,6-dichloroisonicotinique (A) avec un rendement élevé de 84%. Ce dernier est estérifié à reflux dans un mélange de méthanol et d'acide sulfurique concentré pour fournir le 2,6-dichloro pyridine -4- carboxylate de méthyle (B). Puis, dans une troisième étape, la réduction du produit (B) à l'aide de borohydrure de sodium conduit au composé (C) 2,6-dichloro-4-hydroxyméthyl pyridine avec un rendement élevé de 79%.

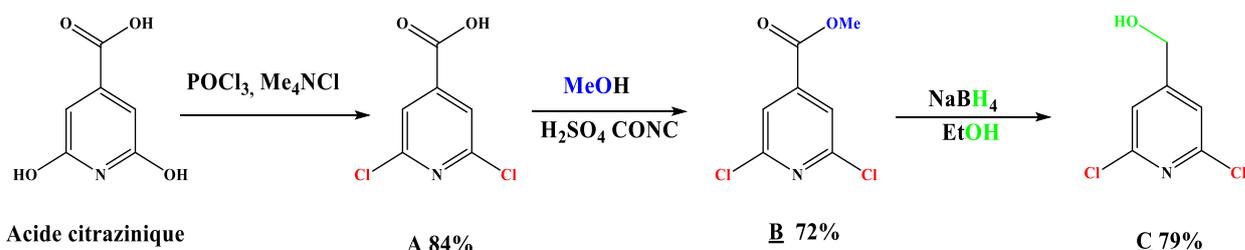


Schéma II.42 : Séquence réactionnelle des précurseurs A, B, et C.

Le groupement hydroxyle est ensuite protégé par l'ajout du 3,4-dihydropyrane afin d'obtenir le 2,6-dichloro-4-(tétrahydropyran-2-yl-oxyméthyl) pyridine (**D**).

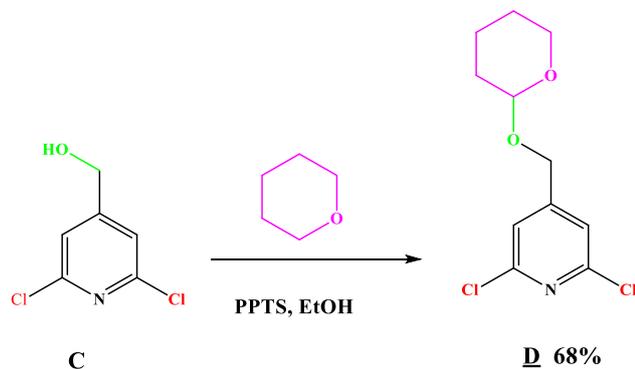


Schéma II.43 : Séquence réactionnelle du précurseur D.

La substitution nucléophile, dans la cinquième étape, permet de greffer deux groupes de pyrazole en présence de l'hydrure de sodium (**E**) suivie par une réaction de déprotection par le pyridinium de p-toluènesulfonate donnant le 2,6-di (pyrazol-1-yl)-4-hydroxyméthyl pyridine (**F**). Enfin, dans la dernière étape, le dpp (**13**) est obtenu par bromation à reflux avec de l'acide bromhydrique avec un rendement élevé de 73%.

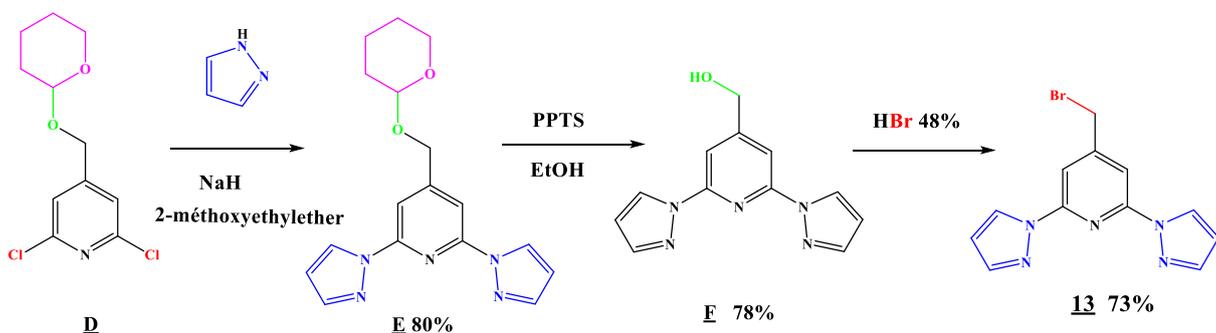
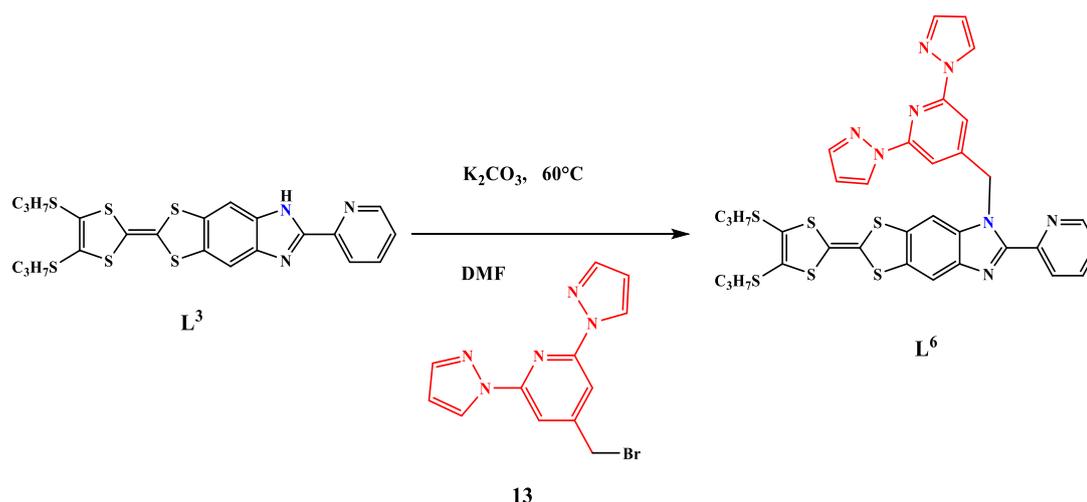


Schéma II.44 : Séquence réactionnelle du précurseur dpp.

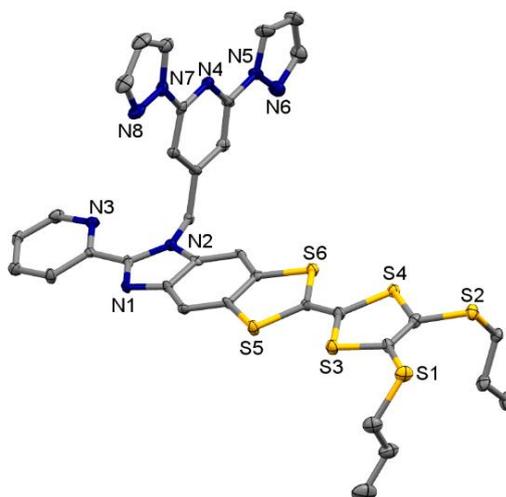
III.2. Synthèse du 2-(1-(2,6-di (pyrazol-1-yl)-4-méthylpyridyl) 4, 5-(4,5-bis (propylthio tétrathiofulvalènyl)-1H- benzimidazol-2-yl)-pyridine ^[71] :

La déprotonation, en premier lieu, du ligand **L**³ à l'aide d'une base faible comme le carbonate de potassium suivie d'une alkylation par le 2,6-(dipyrazol-1-yl)-4-(bromométhyle) pyridine (**13**) permet, dans une deuxième étape, l'obtention du ligand **L**⁶, avec un rendement élevé de 67% (Schéma II.45).

Schéma II.45 : Schéma réactionnel du ligand L^6

III.3. Structure cristalline du ligand L^6 :

D'après les données cristallographiques, ce composé cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace P-1 ($N^{\circ}2$) avec $Z=2$. L'unité asymétrique est composée d'une seule molécule de ce ligand (fig.II.8). La longueur de la liaison central C=C ($1,317\text{\AA}$) confirme la neutralité du ligand L^6 , cependant la partie TTF - benzimidazol-pyridine est presque plane.

Figure II.8 : Structure cristalline du ligand L^6 .

Le groupement dpp est presque perpendiculaire au plan moyen du TTF. Les interactions π - π entre le TTF et les fragments benzimidazol-pyridine favorisent la formation d'un arrangement bidimensionnel (2D) des chaînes organiques parallèles caractérisées par de courts contacts (C19...S5 ($3,452(9)\text{\AA}$)) (fig.II.9).

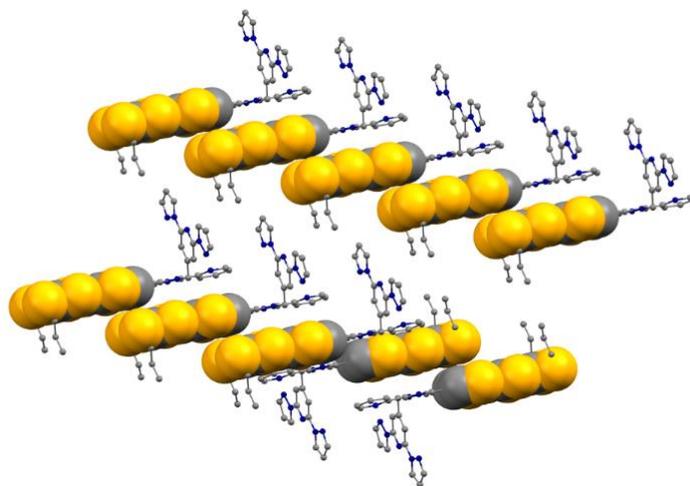


Figure II.9 : Empilement cristallin du ligand L^6

IV. Synthèse d'un ligand incorporant une triade donneur-accepteur-radical : L^7

Pour assurer la continuité des travaux réalisés par l'équipe Organométalliques : Matériaux et Catalyse de l'Université de Rennes 1 [72-76], qui ont donné lieu à une série de diades donneur-accepteur, basée sur les dérivés alkylés du 2- (4,5- (4,5-bis (propylthio) - tétrathiofulvalényl) -1*H*-benzimidazol-2-yl)-pyridine par divers groupements organiques tels que: le 2-pyridyl, diméthyl-2,2'-bipyridyl, di-(pyrazol-1-yl)- 4-pyridyl et pyridyl-N-oxyde, nous nous sommes intéressé, dans le présent travail, à préparer une nouvelle triade donneur-accepteur-radical L^7 .

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Dr. Kevin Bernot et Marin Puget, Université Européenne de Bretagne, INSA, ISCR UMR6226 (équipe CSM), 35708 Rennes (France).

Le nouveau ligand L^7 est obtenu de manière analogue au ligand L^6 , seulement le dérivé mono bromé radical doit être préparé d'une façon adéquate et minutieuse.

IV.1. Synthèse de 4-bromo méthyl benzo-(1-oxyl-3-oxyde-4, 4, 5, 5-tétraméthylimidazolin-2-yl) nitronylnitroxide (14) :

Dans un premier temps, il faut mentionner que le précurseur a été synthétisé à l'INSA par Dr. Kevin Bernot et Marin Puget. Le radical de nitronylnitroxide (*NIT*) substitué par le bromométhylphényl est obtenu selon la voie synthétique classique mentionnée au schéma II.46. Ce chemin réactionnel débute par la formation de la forme réduite du composé 14 par la condensation directe de la base 2,3-bis (hydroxyamino)-2,3-diméthylbutane avec le 4-(bromométhyl) benzaldéhyde.

Enfin, l'oxydation de la forme réduite avec le periodate de sodium conduit au précurseur 14 sous forme de cristaux bleu.

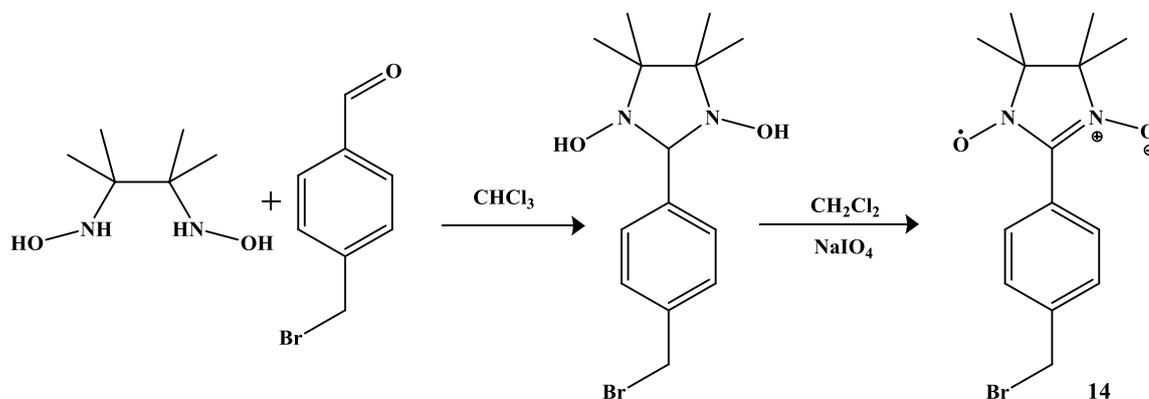


Schéma II.46 : Schéma réactionnel du précurseur NIT.

IV.2. Structure cristalline du précurseur NIT(14) :

Le composé 4-bromo méthyl benzo-(1-oxyl-3-oxyl-4,4,5,5-tétraméthylimidazol-2-yl) se cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$ (tableau 2-5) avec une unité asymétrique contenant une seule molécule. L'empilement cristallin montre l'existence des interactions principales entre les molécules via, d'une part, les atomes d'oxygène des deux groupes N-O ($\text{O2} \dots \text{O2} = 4.039 \text{ \AA}$ et $\text{O1} \dots \text{O1} = 4.403 \text{ \AA}$) et d'autre part, entre l'atome de brome et le cycle phénylique.

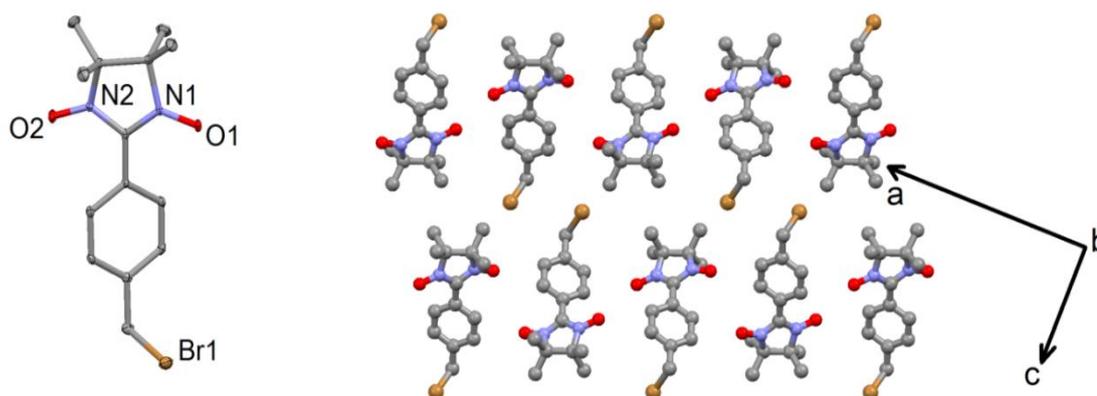


Figure II.10 : A gauche : Vue ORTEP du précurseur 14.

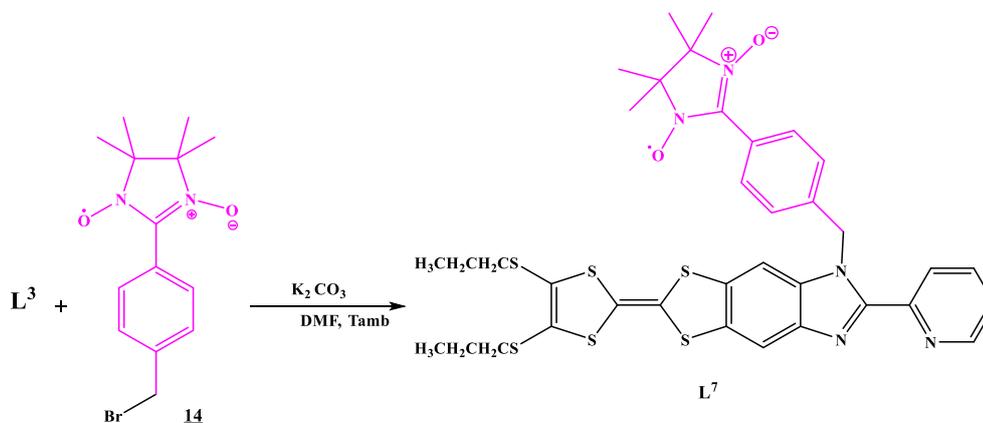
A droite : Vue d'empilement cristallin du précurseur NIT dans les directions 010.

Tableau II.9 : Données cristallographiques du précurseur NIT.

Composé	Précurseur 14	Z	8
Formule	C ₁₄ H ₁₈ BrN ₂ O ₂	T / K	150(2)
M / g.mol⁻¹	326.2	2θ range / °	5.34 ≤ 2θ ≤ 55.04
Système cristallin	monoclinique	ρ_{calc} / g.cm⁻³	1.454
Groupe d'espace	C2/c (N°15)	μ / mm⁻¹	2.758
paramètres de la cellule	a = 23.8847(12) Å	Nombre de reflections	3411
	b = 10.6482(6) Å	R_{int}	0.0523
	c = 11.7735(6) Å	Fo²>2σ(Fo)²	1336
	β = 95.459(2) °	Nombre des variables	172
Volume / Å³	2980.8(3)	R₁, wR₂	0.0387, 0.1043

IV.3. Synthèse de 2-{1-[méthyl benzo-(1-oxyl-3-oxyl-4, 4, 5, 5-tétraméthylimidazoline)]-4,5-[4,5-bis (propylthio)-tétrathiofulvalenyl]-1H-benzimidazol-2-yl} pyridine L⁷ :

La déprotonation à température ambiante de la fonction amine tertiaire du ligand **L³** avec le carbonate de potassium dans un solvant polaire conduit à la régénération d'une charge négative puissante localisée sur l'atome d'azote. Ce doublet libre, par un mécanisme de substitution nucléophile, agit et libère l'atome du brome du composé **14** conduisant ainsi à la formation du ligand **L⁷** avec un rendement 75%. La réaction d'alkylation est confirmée par la diffraction des rayons X sur un monocristal du ligand L⁷ (fig.II.11).

Schéma II.47 : Synthèse du ligand L⁷

IV.4. caractérisation du ligand L⁷ :

La structure du composé L⁷ a été confirmée par différentes techniques dont l'analyse élémentaire et la diffraction par rayon X.

IV.4.1. L'analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire de ce composé ayant comme formule brute C₃₆H₃₈N₅O₂S₆ a donné les résultats suivants :

	C : 56.47,		C : 56.55,
<i>Calculé (%) :</i>	H : 4.97,	<i>trouvé(%) :</i>	H : 5.01,
	N : 9.15 ;		N : 9.09

IV.4.2. La diffraction par rayon X :

Le ligand L⁷ cristallise dans le système cristallin triclinique, correspondant au groupe d'espace P-1 (N°1) (tableau II.6). L'unité asymétrique est composée de deux molécules indépendantes dans le même ligand. A l'aide des données cristallographiques, nous parvenons à les distinguer suite à plusieurs caractéristiques structurales différentes.

Tableau II.10 : données cristallographiques du ligand L⁷.

Composé	L ⁷	Formule brute	C ₇₂ H ₇₆ N ₁₀ O ₄ S ₁₂
M / g.mol ⁻¹	1530.14	Volume / Å ³	3609.6(7)
Système cristallin	Triclinique	Z	2
Groupe d'espace	P-1 (N°2)	T / K	150(2)
Paramètres de la maille	$a = 13.6015(14) \text{ \AA}$;	Nombre de variables	10449
	$b = 16.2250(20) \text{ \AA}$	$\rho_{\text{calc}} / \text{g.cm}^{-3}$	1.408
	$c = 17.6720(20) \text{ \AA}$;	μ / mm^{-1}	0.420
	$\alpha = 68.538(4)^\circ$	Nombre de reflections	77927
	$\beta = 84.066(4)^\circ$	Reflections indépendantes	16508
	$\gamma = 88.706(4)^\circ$	R _{int}	0.0757

La molécule qui comporte les atomes de soufre de S1 à S6 est définie comme molécule A, tandis que la molécule avec les atomes S7 à S12 est définie comme molécule B.

i) les angles entre le 1-oxyl-3-oxide-imidazoline et les cycles phényles sont égaux et calculés à $47.0(1)^\circ$ et $32.7(1)^\circ$ pour molécule A et B, respectivement ;

ii) La partie alkylée (le radical) et la partie TTF sont perpendiculaires ($88.0(1)^\circ$) pour la molécule B tandis que cet angle est $74.9(1)^\circ$ pour la molécule A ;

iii) L'angle de torsion entre l'anneau de pyridine et le fragment de benzimidazole est égal à $13.3(1)^\circ$ pour la molécule A, mais il est de deux fois plus grand ($28.6(1)^\circ$) pour la molécule B

iv) En conclusion, le noyau de TTF adopte une conformation de bateau dans la molécule A tandis qu'il est presque planaire dans la molécule B.

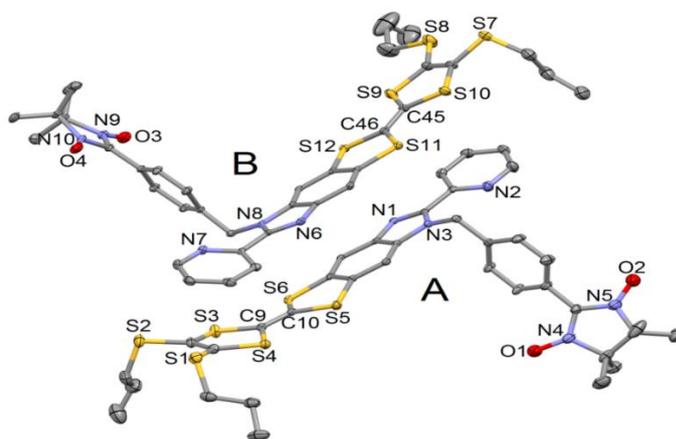


Figure II .11 : Représentation ORTEP du ligand L7. Les ellipsoïdes thermiques sont tracées pour une probabilité de présence de 30% et les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Cette dissemblance spatiale due à la formation de dimères avec des motifs tête –bêche entre le noyau TTF et l'entité imidazole-2-pyridine favorise des interactions π - π entre les molécules dans le même empilement cristallin (fig.II.12).

Afin de stabiliser ce type d'empilement, le TTF de conformation bateau est associée à la partie la plus tordue de l'imidazole-2-pyridine avec un angle de (28.6°) tandis que le TTF planaire est associé à la partie la moins tordue du même motif avec une inclinaison de l'ordre de (13.3°).

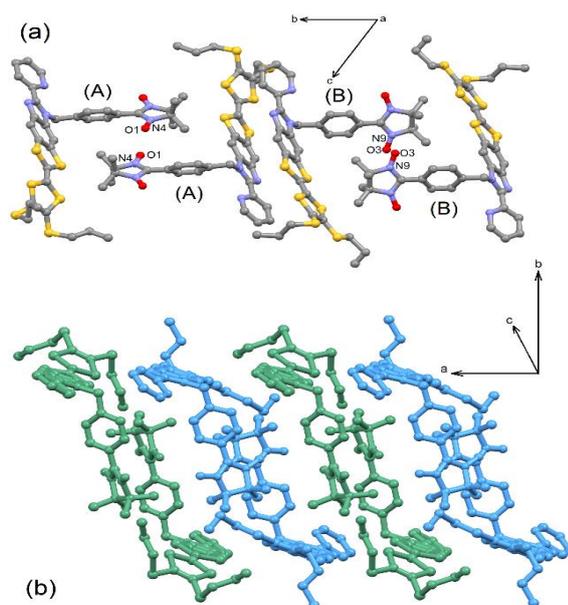


Figure II.12 : Empilement cristallin du L^7 : a) dans le plan (011),
b) selon l'axe (a) les dimères A-A (en vert) et B-B (en bleu).

Les dimères des molécules A-A et B-B sont presque perpendiculaires et agissent l'un sur l'autre par divers contacts relativement courts via les groupes N-O de chaque molécule (Figure II.12 a et b). A titre d'exemple, les distances, dans le dimère A-A, qui lient les atomes O1...O1, O1...N4 et N4...N4, sont 3.545 Å, 3.463 Å et 3.840 Å respectivement, sont inférieures à celles du dimère B-B qui sont de l'ordre de 3.392 Å pour O3...O3, 3.435 Å pour O3...N9 et 3.922 Å pour N9...N9.

Cet arrangement spatiale particulier sédimente le radical NIT par son O4 avec le cœur TTF par son S7, donnant une courte distance : S7...O4 de l'ordre de 3.312 Å.

Ces courts contacts, qui sont inférieurs au double rayon de Van-der-Waals peuvent avoir des conséquences significatives sur le comportement magnétique de L^7 .

IV.5. Etude des propriétés du ligand L^7 :

La triade donneur-accepteur-radical que nous avons synthétisé est un système très intéressant sur plusieurs plans dans le domaine des matériaux moléculaires :

-Tout d'abord, la stabilité de la triade est le résultat de l'association du radical stable (NIT) avec le précurseur donneur accepteur.

- De plus, ce radical apporte le caractère magnétique ($S = 1/2$) à la triade, contrairement aux diades, donneur-accepteur, synthétisées auparavant dans notre laboratoire et qui sont innocents de point de vue magnétisme ($S=0$).

IV.5.1. Voltammétrie cyclique :

Les propriétés redox des ligands L^3 , L^7 et le radical NIT sont étudiées par la voltammétrie cyclique (fig.II.13). Les valeurs des potentiels d'oxydation sont résumées dans le tableau II.7.

Le voltammogramme cyclique du précurseur NIT présente une seule oxydation mono-électronique à 0.96 V correspondant à l'oxydation du radical nitroxyde au cation d'oxoammonium [77].

Le voltammogramme cyclique du ligand L^3 montre deux oxydations mono-électroniques à 0.56 V pour la première oxydation et à 0.96 V pour la deuxième oxydation, correspondant à la formation d'un cation radical et d'un fragment dicationique du TTF, respectivement [74].

Le voltammogramme du ligand L^7 présente trois oxydations mono-électroniques à 0.58 V pour la première oxydation, à 0.91 V pour la deuxième oxydation et à 0.99 V pour la troisième oxydation correspondant à la formation d'une forme de cation radical du noyau TTF, au cation d'oxoammonium et à la forme dicationique du noyau TTF, respectivement.

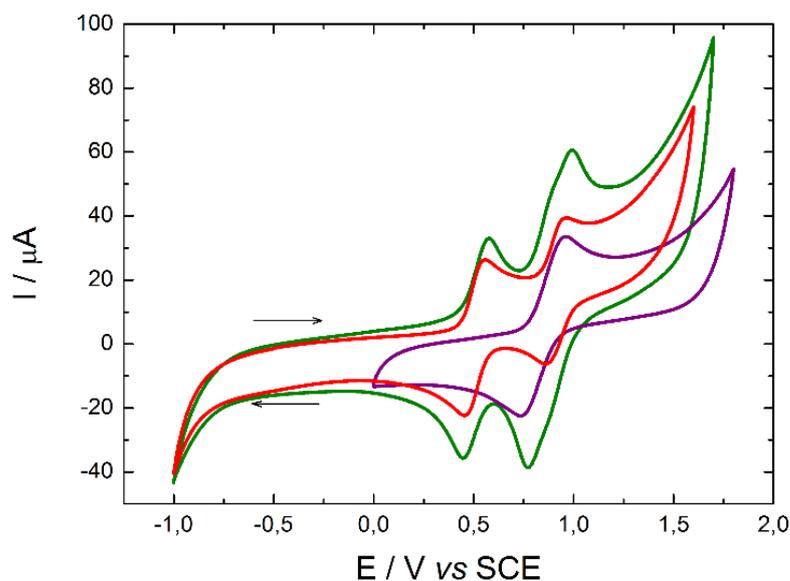


Figure II.13 : les voltammogrammes des composés L^3 (courbe rouge), NIT (courbe violette) et L^7 (courbe verte) ($TBAPF_6$ (0.1M), CH_2Cl_2 E vs ECS).

Les propriétés électrochimiques certifient la possibilité d'oxyder le noyau TTF sous la forme de cation radical ainsi l'intégrité du nitronylnitroxide radical et la réversibilité de toutes les oxydations.

Tableau II.11 : Potentiels d'oxydation des composés L^3 , L^7 et le radical NIT. (E vs SCE, nBu_4NPF_6 , 0.1 M dans CH_2Cl_2 à $100\text{ mv}\cdot\text{S}^{-1}$).

	E^1_{Ox} (V)	E^1_{Red}	E^2_{Ox}	E^2_{Red}	E^3_{Ox}	E^3_{Red}
L^3	0.56	0.45	/	/	0.96	0.86
NIT	/	/	0.96	0.73	/	/
L^7	0.58	0.45	0.91	0.77	0.99	0.86

Il faut signaler, que l'introduction du radical NIT, n'affecte presque pas les propriétés du motif TTF dans le ligand L^7 .

IV.5.2. Etude magnétique :

Pour confirmer le degré d'oxydation de notre molécule triade, une mesure RPE et des calculs théoriques de l'orbitale SOMO (Single-Occupied Molecular Orbital) ont été réalisés sur ce composé.

a) Principe de la RPE :

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 sondés 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 transitions, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un électron non apparié sur la couche de valence.

b) Résultats et discussion :

La figure II.14 montre, dans sa partie (a), l'orbitale SOMO calculée et la distribution de la densité de spin. La courbe (b) présente le signal enregistré de ce ligand avec un spectrophotomètre de BRUKER EMX à une fréquence d'excitation fixe à 9.468011 gigahertz(GHz), mesurés en toluène à température ambiante.

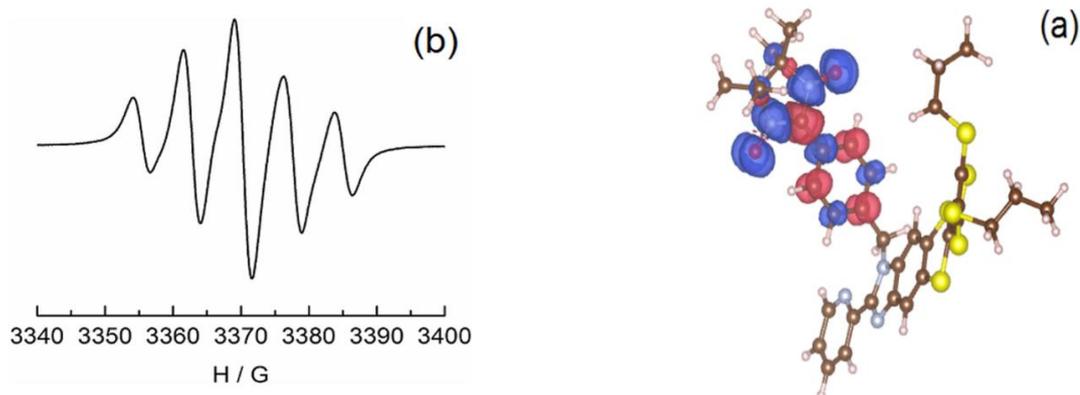


Figure II.14 : a) Distribution de densité de spin avec l'analyse de population de spin Mulliken. (b) Spectre RPE à température ambiante du L^7 dans le toluène.

L'orbitale moléculaire individuellement occupée SOMO ($HOMO-1\alpha$ dans la figure II.15) est essentiellement située sur l'unité 1-oxyl-3-oxide-imidazoline avec la densité de spin principalement localisée sur les liaisons chimiques O-N-C-N-O de la partie 1-oxyl-3-oxide-imidazoline avec la délocalisation partielle sur le cycle phényle.

Le spectre RPE mesuré à température ambiante en solution comporte le signal caractéristique du spin d'un électron célibataire ($g = 2.00716$) couplé à deux spins nucléaires équivalents ^{14}N ($a_N=7.44$ G). Ces valeurs sont en accord avec d'autres valeurs rapportées pour les dérivés radicaux de nitroxyde [78], et confirment que le radical est localisé sur la partie de nitronylnitroxyde.

IV.5.3. Propriétés photo-physiques :**a) Spectroscopie d'absorption :**

Les propriétés d'absorption UV-visible du composé L^7 ont été étudiées dans une solution de dichlorométhane CH_2Cl_2 (fig. II.16 et fig. II.17a).

Pour rationaliser l'attribution des bandes d'absorption expérimentales, des stratégies informatiques déjà utilisées avec succès sur d'autres systèmes de TTF [79-81], ont été employées. On peut citer entre autres, l'optimisation de la géométrie par une approche DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) et les calculs d'énergie des orbitales (diagramme orbitalaire) par TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps) ont été réalisés sur ce ligand.

Le diagramme d'orbitales moléculaires est consigné dans la figure II.15. Les orbitales représentées en orange concernent les orbitales centrées sur le cœur TTF, les orbitales en bleu concernent les orbitales centrées sur l'accepteur benzimidazole-2-pyridine et en violet concernent les orbitales centrées sur le fragment NIT.

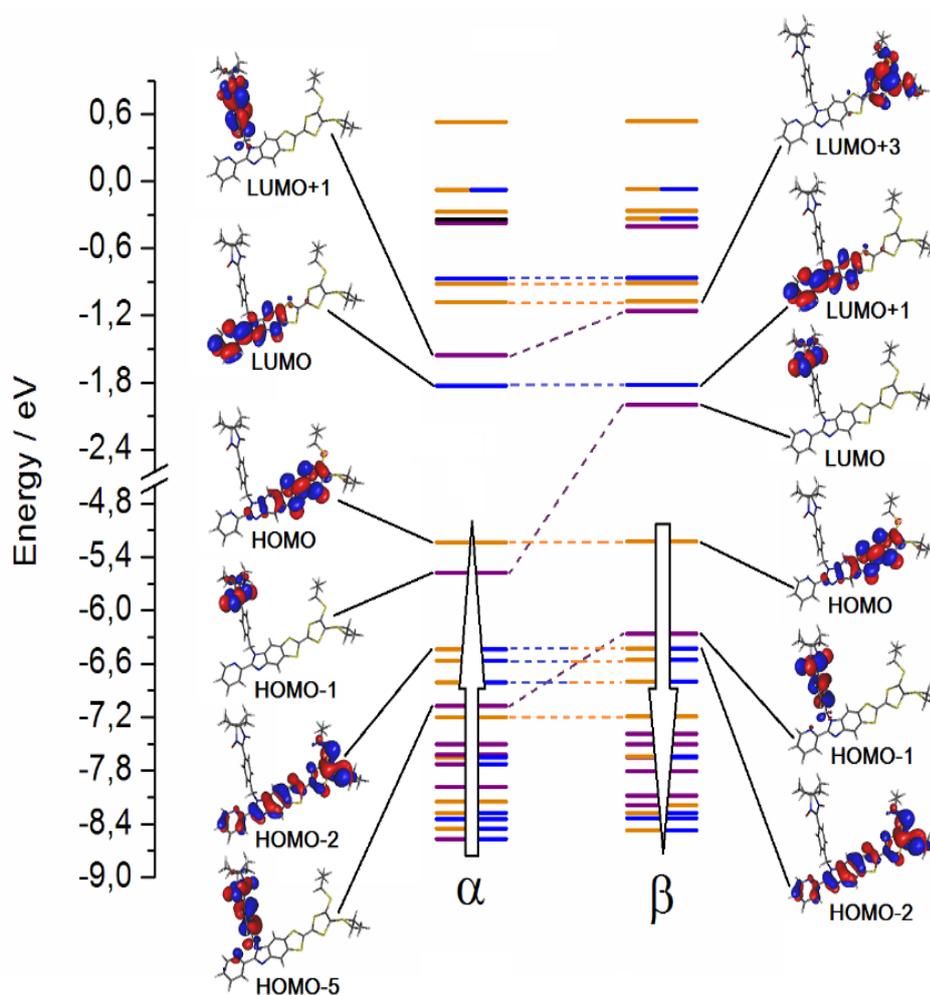


Figure II.15 : Diagramme énergétique des orbitales moléculaires du ligand L^7 .

Le spectre d'absorption du ligand L^7 peut être décrit comme la somme des spectres d'absorption du ligand L^3 et du précurseur NIT (fig. II.16).

Les deux bandes de la plus haute énergie du spectre d'absorption sont assignées à un mélange constitué d'une nouvelle excitation intra-NIT ($\text{HOMO-5}_\alpha \rightarrow \text{LUMO+1}_\alpha$) et des contributions additionnelles intra accepteur (IA) et intra donneur (ID) (tableau II.7). On peut noter que l'alkylation du squelette moléculaire du ligand L^3 avec le radicale organique mène à un changement crucial de la partie de basse énergie du spectre d'absorption comparé à ce qui est vu pour d'autres ligands issus des TTFs alkylés. En effet, on a rapporté que le groupe d'alkylation a un effet négligeable sur la partie de basse énergie du spectre d'absorption quand ce groupe est la 2-pyridine [74]. Par contre, quand le groupe d'alkylation possède une partie π -plus étendue telle que le diméthyl-2,2' - bipyridine, di (pyrazol-1-yl) ou 4-pyridyl, on observe un effet significatif sur la partie de haute-énergie du spectre ($35000\text{-}38000\text{ cm}^{-1}$) [75].

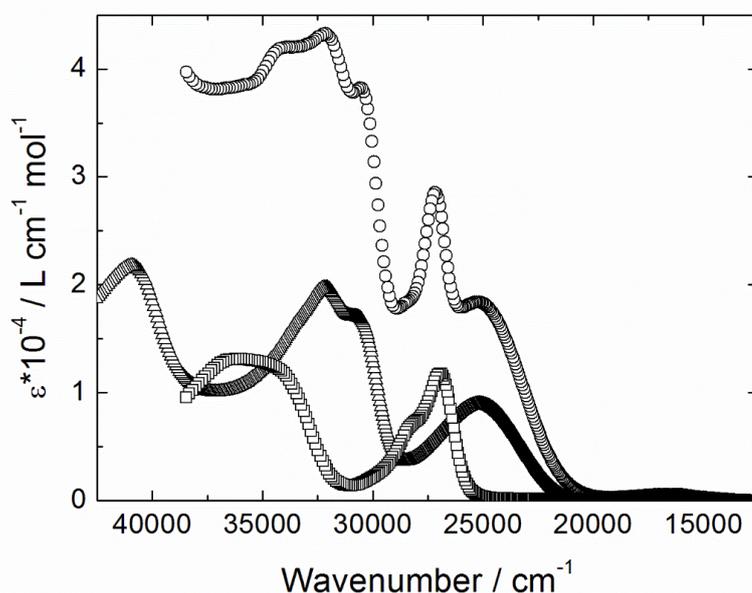


Figure II.16 : Spectre d'absorption expérimental UV/vis ($c = 4 \cdot 10^{-5} M$) de L^3 (triangles), NIT (carrés) et L^7 (cercles) dans CH_2Cl_2 .

La courbe d'absorption expérimentale du composé L^7 a été décomposée en huit bandes (fig. II.17a et tableau II.8). Le spectre d'absorption calculé de ce ligand reproduit correctement les données expérimentales (fig. II.17 a et b). La bande de plus basse énergie est calculée à 23177 cm^{-1} (expérimentale 25100 cm^{-1}) et attribuée à un transfert de charge intra-ligand (ILCT) $\pi - \pi^*$ de la HOMO_α centrée sur noyau de TTF vers la LUMO_α centrée sur l'accepteur de benzimidazole-2-pyridine (déconvolution rouge).

Les deux autres transitions ILCT $\text{HOMO}_\beta \rightarrow \text{LUMO}_\beta$ et $\text{HOMO}_\beta \rightarrow \text{LUMO}+1_\beta$ ont été attribuées aux transitions du cœur TTF vers le groupe nitroxyde de Nitronyl (NIT) (Fig. II.17a, le tableau II.8).

La quatrième bande d'absorption vient de la contribution de nitroxyde de nitronyl (fig. II.17) et elle a été identifiée comme une bande d'excitation pur $\pi\text{-}\pi^*$ intra NIT ($\text{HOMO}-1_\alpha \rightarrow \text{LUMO}_\alpha$ et $\text{HOMO}-1_\beta \rightarrow \text{LUMO}_\beta$) centrée à 27200 cm^{-1} (calculés à 28812 cm^{-1}) (déconvolution pourpre) (fig.II.17, tableau II.12). Les quatre suivantes bandes d'absorption déconvoluées ont été calculées à 32080 , 32740 , 34047 et à 36292 cm^{-1} sont principalement attribuées à des transitions intra-benzimidazole-2-pyridine (IA) suivie des intra-TTF (ID).

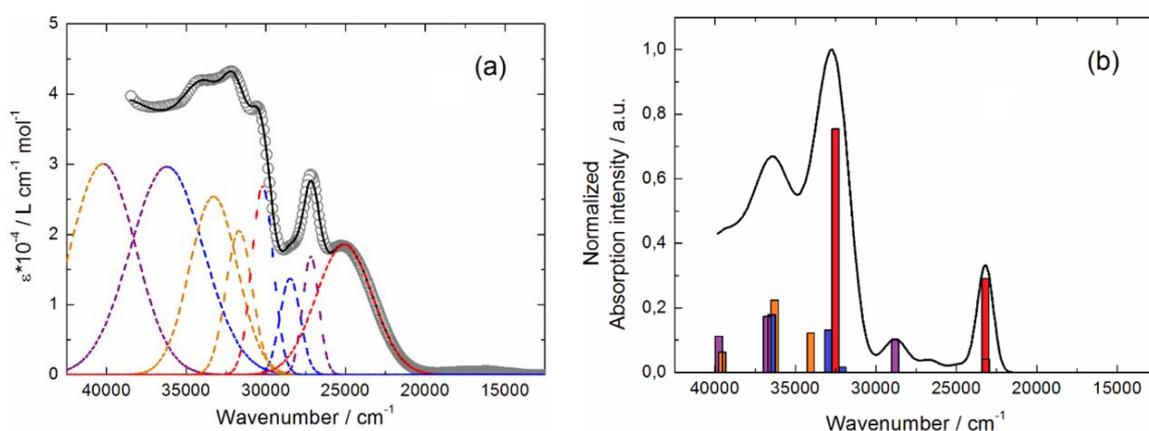


Figure II.17 : a) Spectre d'absorption expérimental d'UV/vis en solution de L^7 dans CH_2Cl_2 (cercles gris), décompositions gaussiennes (tirées) et de l'ajustement normal respectifs (ligne noire).

b) Spectre d'absorption théorique (ligne noire), les barres représentent les contributions.

Les énergies d'excitation calculées par TD-DFT et des contributions principales des transitions électroniques du ligand L^7 ainsi que le transfert de charge et les transitions intramoléculaires pures sont rapportées dans le tableau II.12.

Tableau II.12 : Principales énergies des transitions calculées par TD-DFT pour le ligand L^7 , avec leurs attributions et les orbitales mises en jeu.

$E_{exp}(cm^{-1})$	$E_{theo}(cm^{-1})$	Type de transfert	Attribution de la transition	Estimation de la transition
25100	23160 23194	ILCT	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{NIT}$ $\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	$H_{\beta} \rightarrow L_{\beta}$ (88%) $H_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha}$ (48%) $H_{\beta} \rightarrow L+1_{\beta}$ (42%)
27200	28812	INIT	$\pi_{NIT} \rightarrow \pi^*_{NIT}$	$H-1_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha}$ (40%) $H-1_{\beta} \rightarrow L_{\beta}$ (57%)
28500	32080	IA	$\pi_{NIT} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	$H-10_{\alpha} \rightarrow L+1_{\alpha}$ (20%) $H-10_{\beta} \rightarrow L+1_{\beta}$ (10%) $H-1_{\beta} \rightarrow L+1_{\beta}$ (34%)
30200	32525 32954	IA+ ILCT	$\pi_{bzipTTF} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	$H-3_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha}$ (32%) $H-2_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha}$ (37%) $H-3_{\beta} \rightarrow L+1_{\beta}$ (32%) $H-2_{\beta} \rightarrow L+1_{\beta}$ (38%)
31700	34047	ID	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{TTF}$	$H-2_{\alpha} \rightarrow L+3_{\alpha}$ (7%) $H_{\alpha} \rightarrow L+6/+7_{\alpha}$ (8/11%) $H-2_{\beta} \rightarrow L+4_{\beta}$ (7%) $H_{\beta} \rightarrow L+7/+8_{\beta}$ (10/13%)
33300	36292	ID	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{TTF}$	$H-2_{\alpha} \rightarrow L+3_{\alpha}$ (10%) $H_{\alpha} \rightarrow L+7/+9_{\alpha}$ (9/9%) $H-2_{\beta} \rightarrow L+4_{\beta}$ (10%) $H_{\beta} \rightarrow L+8/+10_{\beta}$ (9/9%)
36200	36475 36763	INIT + IA/ILCT	$\pi_{NIT} \rightarrow \pi^*_{NIT}$ + $\pi_{bzipTTF} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	$H-5_{\alpha} \rightarrow L+1_{\alpha}$ (46%) $H-4_{\alpha} \rightarrow L_{\alpha}$ (38%) $H-4_{\beta} \rightarrow L+1_{\beta}$ (29%)
40220	39549 39766	ID INIT	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{TTF}$ $\pi_{NIT} \rightarrow \pi^*_{NIT}$	$H-3_{\alpha} \rightarrow L+2_{\alpha}$ (15%) $H-2_{\alpha} \rightarrow L+2_{\alpha}$ (16%) $H-3_{\beta} \rightarrow L+3_{\beta}$ (15%) $H-2_{\beta} \rightarrow L+3_{\beta}$ (18%) $H-16_{\alpha} \rightarrow L+1_{\alpha}$ (12%) $H-5_{\alpha} \rightarrow L+1_{\alpha}$ (7%) $H-11_{\beta} \rightarrow L+2_{\beta}$ (7%)

b) Spectroscopie d'émission :

Les spectres d'émission et d'excitation du ligand L^7 sont représentés dans les figures II.18-19. À 77 K dans une solution congelée de dichlorométhane CH_2Cl_2 , sous une irradiation de 27027 cm^{-1} (370 nanomètre), correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ $HOMO-1_{\alpha} \rightarrow LUMO_{\alpha}$ et $HOMO-1_{\beta} \rightarrow LUMO_{\beta}$ l'excitation du ligand L^7 se manifeste dans le visible/proche infrarouge et son émission est structurée avec plusieurs maximum entre 18000 et 12000 cm^{-1} (fig. II.19a).

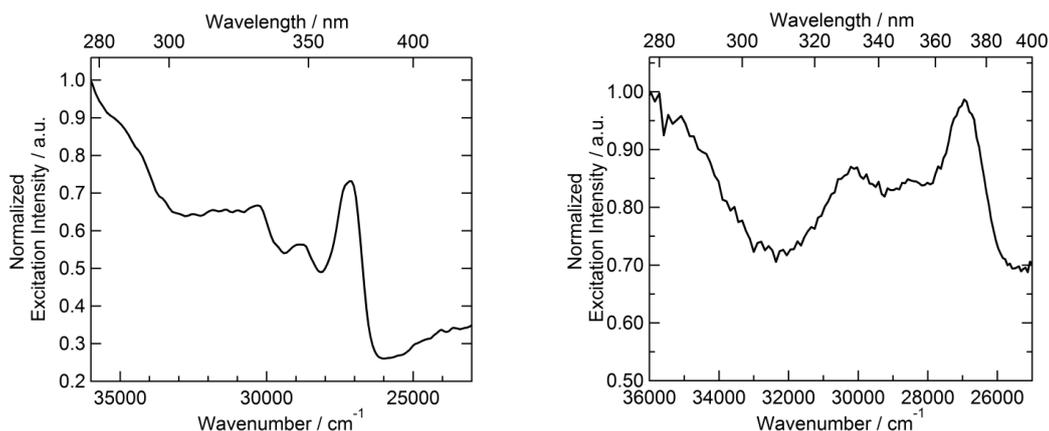


Figure II.18 : A gauche : Spectre d'excitation du ligand L^7 ($\lambda_{ex} = 14388 \text{ cm}^{-1}$ (695 nm)) en solution de CH_2Cl_2 ($C = 1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$) à 77 K.

A droite : Spectre d'excitation du ligand L^7 ($\lambda_{ex} = 14388 \text{ cm}^{-1}$ (695 nm)) à l'état solide à 77K.

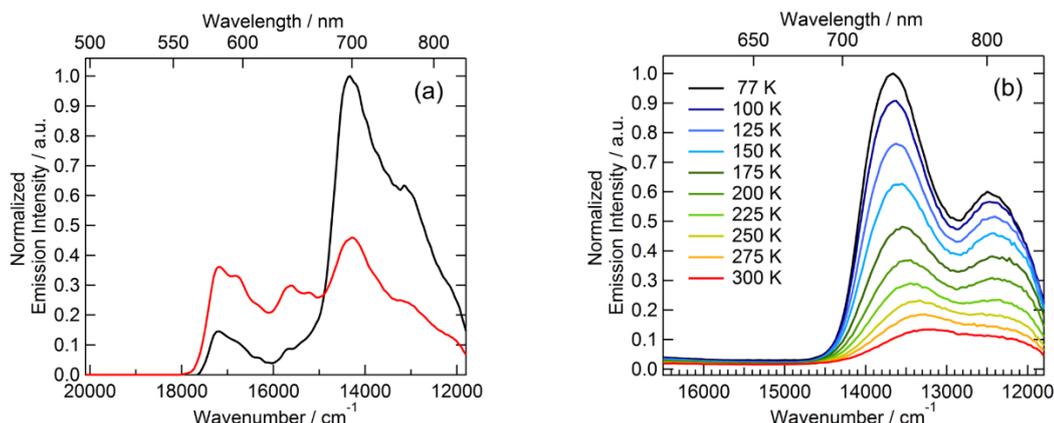


Figure II.19 : (a) Luminescence du L^7 ($\lambda_{ex} = 27027 \text{ cm}^{-1}$ (370 nm) en noire et ($\lambda_{ex} = 23810 \text{ cm}^{-1}$ (420 nm) en rouge) dans CH_2Cl_2 ($C = 1.9 \times 10^{-5} \text{ M}$) à 77 K.

(b) Luminescence du L^7 ($\lambda_{ex} = 27027 \text{ cm}^{-1}$ (370 nm)) à l'état solide du L^7 entre 77-300 K.

Par analogie avec d'autres résultats précédents, les maximums des énergies localisées dans la solution gelée à 17180, 16700 et 15700 cm^{-1} peuvent être attribués au squelette moléculaire L^3 (17035 et 15350 cm^{-1}) [78], associé probablement à un signal de phosphorescence. D'ailleurs, les signaux les plus intenses aux énergies inférieures à 14350, à 13750, à 13000 et à 12300 cm^{-1} sont attribués à l'émission du radical de nitroxyde de nitronyl.

Il faut noter que l'irradiation du TTF à basse-énergie à 23810 cm^{-1} provoquant une transition de type ILCT, (tableau II.12), change de manière significative le rapport entre les deux signaux d'émission (fig. II.19). En d'autres termes, le rapport d'intensité des émissions du

radical NIT et le squelette du TTF dépend de la composition de la bande d'absorption irradiée. Par conséquent, on peut décrire L^7 comme un ligand multi-émissif à basse température en solution de CH_2Cl_2 . Nous avons déjà observé ce comportement multi-émissif dans des autres ligands du TTF dû à la conversion interne faible entre les états de singulet excités du radical NIT et le squelette TTF [82].

Les propriétés d'émission de L^7 ont été également étudiées en phase solide entre 77 et 300 K. À basse température, seulement l'émission de la partie radicalaire est détectée avec un signal plus mince qu'en solution, néanmoins avec deux maximums observables à 13660 cm^{-1} ($E_{\text{max } 1}$) et à 12500 cm^{-1} ($E_{\text{max } 2}$). À 77 K, le maximum $E_{\text{max } 1}$ dans le spectre à l'état solide est décalée de -700 cm^{-1} en comparaison avec le maximum observé dans le spectre de solution congelée. Cette différence vient de la disparition des interactions entre les entités moléculaires menant aux molécules parfaitement indépendantes en solution.

A l'état solide, en abaissant la température, l'intensité de l'émission diminue par un facteur de 6 et un décalage des maximum approximativement $1.8\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ (-400 cm^{-1}) (-200 cm^{-1} et $-0.9\text{ cm}^{-1}/\text{K}$) pour $E_{\text{max } 1}$ et $E_{\text{max } 2}$, respectivement (fig. II.19b). Ces tendances sont en accord avec ce qui est observé sur le composé nitroxyde de nitronyl (NIT) non coordonné ou coordonné par les ions de lanthanide [83].

Références bibliographiques du chapitre II :

- [1] a) F. Pointillart; S. Golhen; O. Cador; L. Ouahab; *Dalton Trans.* **2013**; 42: 1946-1960 and references therein.
b) D.Lorcy; N. Bellec; F.Fourmigué; N.Avarvari; *Coord. Chem. Rev.* **2009**; 253, 1398-1438.
- [2] a) H. Mora; J. M. Fabre; L. Giral; C. Montginoul; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1992**,101, 134
b) H. Mora ; Thèse ; Université de Montpellier II ; *Sciences et Techniques du Languedoc*, **1989**.
- [3] L. Binet ; J. M. Fabre ; C. Montginoul ; K. B. Simonsen ; J. Becher ; *J. Chem ; Soc., Perkin Trans.* **1996**, 783.
- [4] L. Binet ; Thèse ; Université de Montpellier II ; *Sciences et Techniques du Languedoc*, **1997**.
- [5] H. Douib ; mémoire de magister ; Université de Tébessa ; *Chimie des matériaux organiques*, **2008**.
- [6] N. Svenstrup ; K. M. Rasmussen ; T. K. Hansen ; J.Becher ; *Synthesis*, **1994**, 809.
- [7] M. Kumasaki; H. Tanaka and A. Kobayashi; *J. Mater*; *Chem.*, **1998**, 8(2), 301–307.
- [8] a) B. Böttcher & A. Lüttringhaus; *Liebigs Ann. Chem.*, **1947**, 557, 89 ;
b) A. Lüttringhaus; H. B. König & B. Böttcher; *Liebigs Ann. Chem.*, **1948**, 560, 201.
- [9] M. Kumasaki; H. Tanaka and A. Kobayashi; *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(2), 301–307.
- [10] a) G. Steimecke; R. Kirmse & E. Hoyer; *Z. Chem.*, **1975**, 15, 28.
b) N. Svenstrup & J. Becher; *Synthesis*, **1995**, 215.
- [11] L.M. Goldenberg; J. Y. Becker; O. P. Levi; V. Y. Khodorkovsky; L. M. Shapiro; M. R.Bryce; J. P. Cresswell and M. C. Petty; *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 901.
- [12] N. Svenstrup and J. Becher; *Synthesis*, **1995**, 215.
- [13] J.E. Huheey ;*J. Phys. Chem.* 69 (**1965**) 3284-3291and *J. Phys. Chem.* 70 (**1966**) 2086-2092.
- [14] J. Brusso; O. Clements; R. Haddon; M. Itkis; A. Leitch; R. Oakley; R. Reed; J. Richardson; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8256.
- [15] C. Jia ; S. Liu ; C. Tanner ; C. Leiggenger ; A. Neels ; L. Sanguinet ; E. Levillain ; S. Leutwyler ; A.Hauser ; S. Decurtins ; *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3804.
- [16] J. A. Hansen; J. Becher ; J. O. Jeppesen ; E. Levillain ; M. B. Nielsen ; B. M. Petersen ; J. C.Petersen ; Y. Sahin ; *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 179.
- [17] a) M. Zieneb ; A. Nofal Elsayed ; S.S.Soliman ;I. Abdelkarim Magdy ; M. Elazhar Aladdin ; S.S. Srour ; *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Rsearch*, **2011**, 68, 512.
b) S. Bhattacharya. P. Chaudhuri; *Curr Med Chem*, **2008**, 15, 1762 ;
c) D. Davey; P.W. Erhad ; W.C Lumma; Jr. Wiggins J, Sullivan M, Pang D, Cantor E. *J Med Chem.* 1987;30:1337–1342 ;
d) B.E. Tomczuk ;C.R. Taylor ; Jr, Moses L M, Sutherland D B, Lo Y S, Johnson D N, Kinnier W B, Kilpatrick B F. *J Med Chem.* **1991**;34:2993–3006 .
e) Spasov A A, Yozhitsa I N, Bugaeva L I, Anisimova V A. *Pharm Chem*

- J. 1999;33:232–243.
- [18] T. Murata; Y. Yamamoto; Y. Yakiyama; K. Nakasuji and Y. Morita; *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2013**.
- [19] F. Hoebrecker; *Ber.* 5 (1872) 920–926.
- [20] a) O.Fischer; H. Wreszinski; *Chem. Ber.* **1892**. 25, 2711 .
 b) T. Morgan; W. A. P. Challenor; *J. Chem. Soc.* **1921**,119, 1537 .
 c) P.Eilis; R.T. Jones; *J. Chem. Soc. Perkin -I*, **1974**, 903.
 d) S.D. Pardeshi; S.N. Thore; *Int. J. Chem. Phys. Sci.* 4 (2015) 300–307.
- [21] N. V. S. Rao.; C. V. Rainam; *J. Chem. Soc.* **1961**, 38, 631.
- [22] J. G. Smith; I. Ho; *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3541.
- [23] R.Weidenhagen; *Chem. Ber.* **1936**, 69, 2263.
- [24] M. Rombi; P. R. Dick; *French Patent*, **1972**, 2, 178,385.
- [25] F. F. Stephens; G. D. Bower; *J. Chem. Soc.* **1949**, 2971.
- [26] K. S. Bhatnagar; M. V. George; *Tetrahedron*, **1968**. 24, 1293.
- [27] K. S. Balachandran; M. V. George; *Indian J. Chem.* **1973**,11, 1267.
- [28] R.G. Jacob; L.G. Dutra ; C.S Radatz ; S.R Mendes ; G. Perin ; E. Lenardão
 J. Tetrahedron; *Lett.* **2009**; 50:1495–1497.
- [29] D.Kumar; D.N. Kommi; R. Chebolu ; S.K. Garg ; R. Kumar ; A.K. Chakraborti; *RSC Adv.* **2013**;3:91–98.
- [30] N.V. Shitole; K. Niralwad; B.B. Shingate; M.S. Shingare. *Arabian J Chem.* **2012**; 10:225–229.
- [31] J.P. Wan; S.F. Gan ; J.M. Wu ; Y. Pan ; *Green Chem.* **2009**;11:1633–1637.
- [32] T. Rush; K. De Surya ; A.G. Richard ; *J. Mol Catal ; A: Chem.*245 (2006) 8–11.
- [33] P. Sehyun ; J. Jaehun ; J.C.E. Eun ; *J. Org. Chem.* (2014) 4148–4154
- [34] a)L.J. Zhang; J.Xia; Y.Q. Zhou; H.Wang; S.W Wang; *Synth Commun.* **2012**; 42:328–336.
 b)R.G. Jacob; L.G. Dutra; C.S. Radatz; S.R. Mendes; G. Perin; E.J. Lenardão ; *Tetrahedron Lett.* **2009**; 50:1495–1497.
 c) J.P Wan; S.F. Gan; J.M.Wu ; Y. Pan; *Green Chem.* **2009**;11:1633–1637.
 d) A. Hegedus; Z. Hell; A. Potor; *Synth. Commun.* ; **2006**, 36, 3625.
- [35] a) V.K. Tandon and M. Kumar; *Tetrahedron Lett.*; **2004**, 45, 4185.
 b) K. Bougrin; A. Loupy ; A. Petit ; B. Daou and M. Soufiaoui ; *Tetrahedron.* ; **2001**, 57, 163 .
 c) R. Rastogi and S. Sharma; *Synthesis.*, **1983**, 861.
 d) D.S. VanVliet; P. Gillespie and J.J. Scicinski; *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 6741.
- [36] a) P. Aniket; D.S. Shantanu; O.B. Anagha; P.S. Ajinkya; *Int. J. Chem Tech Res.* 8 (2) (2015) 496–500.
 b) S.D. Pardeshi; S.N. Thore; *Int. J. Chem. Phys. Sci.* 4 (2015) 300–307.
- [37] R. Varala, A. Nasreen, R. Enugala, S.R. Adapa. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 69-72

- [38] P. Sehyun; J. Jaehun ; J.C.E. Eun ; *J. Org. Chem.* (2014) 4148–4154.
- [39] S. Lin; L. Yang; *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 4315–4319.
- [40] Y.Kawashita; N. Nakamichi; H. Kawabata; M. Hayashi ; *Org. Lett.* 2003, 5, 3713–3715.
- [41] M.P.Singh ; S. Sasmal; W. Lu Chatterjee, *M. N.Synthesis* 2000, 10, 1380–1390.
- [42] a) P. T. Anastas; J. C. Warner; *Green Chemistry; Oxford University Press; New York, 1998.*
b) C.J. Li ; M. Trost ; *Proc. Natl.Acad. Sci. USA* 2008, 105, 13197.
- [43] a) G. Ciamician; *Science*; 1912, 36, 385.
b) A. Albin; M. Fagnoni; *Green Chem.* 2004, 6, 1.
c) O. Morton; *Nature*; 2006, 443, 19.
d) N. S. Lewis; *Science*; 2007, 315, 798.
- [44] P. Sehyun; J. Jaehun ; J.C.E. Eun ; *J. Org. Chem.* (2014) 4148–4154.
- [45] P. S. N. Reddy, V. Veernagaiah, C.V. Ratnam, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1975, 81A, 124.
- [46] a) O. Hinsberg; Fr.Funk; *Ber.* 1894. 27, 2187.
b) O. Hinsberg; P.Roller; *Ber.* 1896, 29, 1497.
c) G.B. Crippa; S. Maffei; *Gazz.Chim. Ital.* 1941, 71, 194.
- [47] a) N. V. S. Rao; C.V. Ratnam; *Current Science.* 1955. 24, 299.
b) N. V. S. Rao; C.V. Ratnam; *Proc. Indian Acad. Sci.* 1956, 43, 173. & 1957, 45, 253. & 1958, 48, 256. & 1959. 49, 193.
c) O. Fischer, H. Limmer; *J. Prakt. Chem.* 1906, 74, 58.
- [48] V. Veernagaiah; C.V.Ratnam; N. V. S. Rao; *Indian. J. Chem.*, 1970, 8, 790.
- [49] a) H. Green; A. R. Day; *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 1167.
b) G. Mecoy; A. R. Day; *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65, 2159.
c) M. A. Philips; *J. Chem. Soc.* 1930, 1409.
d) H. Roeder; A. R. Day; *J. Org. Chem.*, 1941, 6, 25.
- [50] Natividad Herrera Cano; G. Jorge Uranga; Mónica Nardi; Antonio Procopio ; Daniel A Wunderlin and Ana N Santiago; *Beilstein J Org Chem.* 2016; 12: 2410–2419.
- [51] a) 1,4-dioxane - *University of Hertfordshire*, PPDB : pesticide properties data base, 2015.
b) J.A. Dean; *Handbook of Organic Chemistry. New York, NY: McGraw-Hill Book Co., 1987*, p. 8-46.
- [52] K.G. Thomas Mohr; A. Julie Stickney; H.William DiGuisseppi, *CRC Press, Taylor & Francis group, International Standard Book Number : 13 :978-0-203-48937-6, 2010.*
- [53] N. J. Turro, *Oxygen in Organic Photochemistry, University of Columbia, 2014.*
- [54] a) Josiane et Pierre Cillard ; *Mécanismes de la peroxydation lipidique et des anti-oxydations ; Laboratoire de biologie cellulaire et végétale, Rennes, 2006.*
b) W.A. Pryor; *introduction to free radical chemistry, Louisiana State University, 1966.*

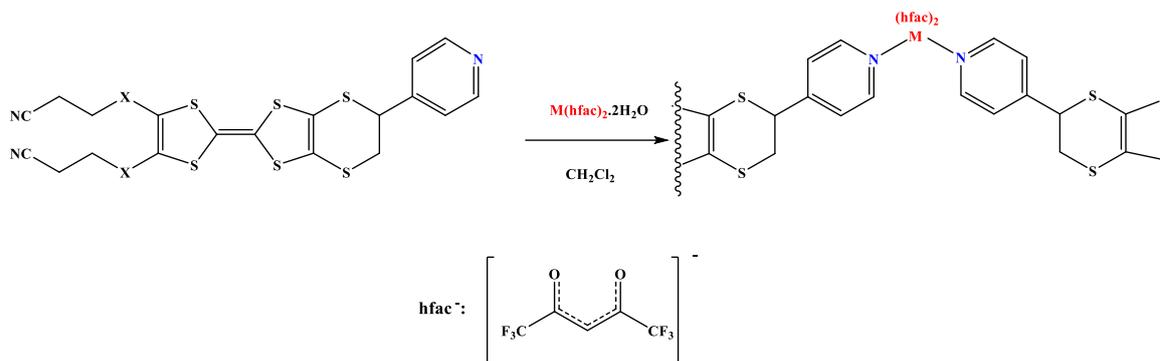
- [55] Josiane et Pierre Cillard ; Mécanismes de la peroxydation lipidique et des anti-oxydations, *Laboratoire de biologie cellulaire et végétale, Rennes*, **2006**.
- [56] A.B. Weinsteina and S. S. Stahl; *Catalysis Science and Technologie*, **12**, **2014**.
- [57] Adapted from Calvert, J.G. *Pitts Jr, J.N. Ref. 1*, P. 367.
- [58] H.R. Memarian; M. Ghazaie; and S. K. Mehneh. *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1187 – 1192.
- [59] a) C. Zhang; L. Zhang; N. Jiao. *Green Chem* **2012**, *14*, 3273.
b) G.F. Chen; H.D. Shen; H.M. Jia ; L.Y. Zhang; H.Y. Kang; Q.Q. Qi; B.H. Chen; J.L. Cao; J.T. Li. *Aust. J. Chem.* **2013**, *66*, 262.
- [60] P. Sehyun ; J. Jaehun ; J.C. Eun; *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4148–4154.
- [61] P.S.N. Reddy; V. Veernagaiah; C.V. Ratnam. *Proc. Indian. Acad. Sci.* **1975**, *81A*, 204.
- [62] K. Ekoue-Kovi and C. Wolf. *Org. Lett.*, **2007**, *9* (17), pp 3429–3432.
- [63] P. Sehyun; J. Jaehun ; J.C. Eun, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4148–4154.
- [64] P.S.N. Reddy; V. Veernagaiah ; C.V. Ratnam. *Proc. Indian. Acad. Sci.* **1975**, *81A*, 204.
- [65] W. Xu; D. Zhang; H. Li ; D. Zhu. *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1245.
- [66] C. Goulven ; thèse ; Université de Rennes I ; *Institut Sciences Chimiques*, **2012**.
- [67] J. Wu ; N. Dupont ; S. Liu ; A. Neels; A. Hauser; S. Decurtins, *Chem. Asian J.*, **2009**, *4*, 392.
- [68] K. Ekoue-Kovi and Christian Wolf, *Org. Lett.*, **2007**, *9* (17), pp 3429–3432.
- [69] J. Elhaik; C.M. Pask.; C.A. Kilner; M.A. Halcrow. *Tetrahedron*, **2007**, *63* (2), 291-298.
- [70] K.E. Heneger; S.W. Ashford; T.A. Baughman; J.C. Sih; R.L. Gu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (19), 6588-6597.
- [71] M. Feng; F. Pointillart; B. Lefeuvre; V. Dorcet; S. Golhen; O. Cador; L. Ouahab. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4021-4028.
- [72] C.Y. Jia ; S.X. Liu ; C. Tanner; C. Leiggenger ; L. Sanguinet ; E. Levillain ; S. Leutwyler; A. Hauser ; S.A. Decurtins, *Chem. Commun.* **2006**: 1878-1880.
- [73] C. Jia ; S.X. Liu ; C. Tanner; C. Leiggenger ; A. Neels; L. Sanguinet ; E. Levillain ; S. Leutwyler ; A. Hauser ; S. Decurtins . *Chem. Eur. J.* **2007**; *13*: 3804-3812.
- [74] G. Cosquer ; F. Pointillart ; J. Jung ; B. Le Guennic ; S. Golhen ; O. Cador ; Y. Guyot ; A. Brenier ; O. Maury ; L. Ouahab . *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**: 69-82.
- [75] S. Speed ; M. Feng ; G.F. Garcia ; F. Pointillart ; B. Lefeuvre ; F. Riobé ; S. Golhen ; B. Le Guennic ; F. Totti ; Y. Guyot ; O. Cador ; O. Maury ; L. Ouahab . *Inorg. Chem. Front.* DOI: 10.1039/c6qi00546b.
- [76] F. Pointillart ; T. Guizouarn ; B. Lefeuvre ; S. Golhen ; O. Cador ; L. Ouahab . *Chem. Eur. J.* **2015**; *21*: 16929-16934.
- [77] Y.G. Budnikova ; T.V. Gryaznova ; M.K. Kadirov ; E.V. Tret'yakov ; K.V. Kholin ; V.I. Ovcharenko ; R.Z. Sagdeev ; O.G. Sinyashin . *Electrochemistry of nitronyl and imino nitroxides.* *Russ. J. Phys. Chem.* **2009**; *83*: 1976-1980.
- [78] J.H. Osiecki ; E.F. Ullman . *Studies of free radicals. I. .alpha.-Nitronylnitroxides, a new*

- class of stable radicals. J. Am. Chem. Soc.* **1968**; 90: 1078-1079.
- [79] K. Soussi ; J. Jung ; F. Pointillart ; B. Le Guennic ; B. Lefevre ; S. Golhen ; O. Cador ; Y. Guyot ; O. Maury ; L. Ouahab . *Chem. Front.* **2015**; 2: 1105-1117.
- [80] F. Pointillart ; J. Jung ; R. Berraud-Pache ; B. Le Guennic ; V. Dorcet ; S. Golhen; O. Cador;O.Maury;Y.Guyot;S.Decurtins;S.X.Liu;L.Ouahab,*Inorg. Chem.***2015**;54: 5384-5397.
- [81] G. Cosquer ; F. Pointillart ; B. Le Guennic ; Y. Le Gal ; S. Golhen ; O. Cador ; L. Ouahab . *Inorg. Chem.***2012**;51: 8488-8501.
- [82] M. Feng ; F. Pointillart ; B. Le Guennic ; B.Lefevre ; S. Golhen ; O. Cador ; O. Maury; L. Ouahab . *Chem. Asian J.* **2014**; 9: 2814-2825.
- [83] A. Lannes ; K. Intissar ; Y.Suffren ; C.Reber ; D. Luneau . *Inorg. Chem.***2014**;53: 9548-9560.

Chapitre III :

Complexes monométalliques

3d, 4d

Schéma III.1 : Synthèse des complexes $L^2M(hfac)_2$

Les propriétés principales des réactifs utilisés dans la synthèse des complexes sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Formule chimique et masse molaire des réactifs.

<i>composés</i>	<i>formule</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>
L^1	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_8$	541
L^2	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_6\text{Se}_2$	635,5
$\text{Mn(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	504,94
$\text{Cu(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	513,55
$\text{Co(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	508,93
$\text{Cd(hfac)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_6\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	562,41

Les propriétés principales des solvants utilisés dans la synthèse des complexes sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Les caractéristiques des solvants.

<i>solvant</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Densité (g/cm³)</i>	<i>Point d'ébullition (°C)</i>
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	84,93	1,325	39,6
<i>n</i> -Hexane	C_6H_{14}	86,18	0,659	68
<i>n</i> -Heptane	C_7H_{16}	100,2	0,6823	98,42

Les résultats de la complexation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Caractéristiques des complexes obtenus.

<i>complexe</i>	<i>formule</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>aspect</i>
C₁	[Cd (hfac) ₂ (L ¹) ₂].2CHCl ₃	1848,9	Cristaux orange
C₂	[Cu(hfac) ₂ (L ¹) ₂]	1561,3	Cristaux marron
C₃	[Co(hfac) ₂ (L ¹) ₂].2C ₆ H ₁₄	1729,0	Cristaux orange
C₄	[Mn ₂ (hfac) ₄ (L ¹) ₂] ₂	2021,8	Cristaux orange
C₅	[Mn(hfac) ₂ (L ²) ₂].2C ₆ H ₁₄	1912,6	Cristaux orange

II. Caractérisation des complexes :

Après l'élaboration des complexes par la méthode de diffusion des liquides, nous avons cherché à bien les identifier et les caractériser par plusieurs méthodes physiques.

II.1. Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire nous a permis de déterminer les proportions d'atomes essentiels comme le carbone (C), l'hydrogène (H) et l'azote (N) contenues dans chaque composé. L'ensemble des résultats expérimentaux, qui sont consignés dans le tableau III.4, sont conformes aux calculs théoriques.

Tableau III.4 : Résultats de l'analyse élémentaire.

<i>complexe</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₃</i>	<i>C₄</i>	<i>C₅</i>
% calculé	C : 32.43 H : 1.84 N : 4.54	C : 36.89 H : 2.05 N : 5.38	C : 41.64 H : 3.47 N : 4.86	C : 34.42 H : 1.68 N : 4.15	C : 37.65 H : 3.14 N : 4.39
% trouvé	C : 32.39 H : 1.86 N : 4.49	C : 36.88 H : 2.11 N : 5.34.	C : 41.49 H : 3.36 N : 4.84	C : 34.69, H : 1.74 N : 4.14	C : 37.69, H : 3.19 N : 4.34

II.2. Diffraction par rayons X :

L'obtention de cristaux de qualité suffisante pour l'ensemble des complexes C₁₋₅, nous a permis de mener à bien une étude radiocristallographique, par diffraction des rayons X, aboutissant à deux familles de complexes L¹ M (C₁₋₄) et L² M(C₅).

Tableau III.5 : Les données cristallographiques des complexes obtenus.

Composé	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Formule brute	C ₅₀ H ₃₄ CdF ₁₂ N ₆ O ₄ S ₈ Cl ₆	C ₄₈ H ₃₂ CuF ₁₂ N ₆ O ₄ S ₁₆	C ₆₀ H ₆₀ CoF ₁₂ N ₆ O ₄ S ₁₆	C ₅₈ H ₃₄ F ₂₄ Mn ₂ N ₆ O ₈ S ₁₆	C ₆₀ H ₆₀ MnF ₁₂ N ₆ O ₄ S ₁₂ Se ₄
M /g.mol⁻¹	1848.9	1561.3	1729.0	2021.8	1912.6
Système cristallin	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)
Paramètres de maille a, b, c (Å) α, β, γ(°)	a= 7.8277(7) b=11.4282(9) c=20.2716(17) α = 103.396(2) β = 93.814(3) γ = 93.451(3)	a= 7.9949(7) b=10.3595(8) c=18.5137(16) α = 84.314(3) β = 85.246(3) γ = 83.783(3)	a=12.5582(7) b=14.9708(7) c=21.5702(12) α = 87.878(2) β = 82.523(2) γ = 67.028(2)	a = 11.144(6) b = 11.506(6) c = 34.951(19) α = 85.919(14) β = 88.668(15) γ = 80.007(17)	a = 6.0818(5) b=11.3108(10) c = 27.423(2) α = 78.924(3) β = 87.551(3) γ = 77.834(3)
Volume / Å³	1754.8(3)	1512.8(2)	3701.6(3)	4402.0(40)	1809.7(3)
Z	2	2	2	2	2
T / K	150(2)	150 (2)	150(2)	150(2)	150(2)
Angles de diffraction	6.16 ≤ 2θ ≤ 54.96	4.44 ≤ 2θ ≤ 55.14	1.90 ≤ 2θ ≤ 55.10	4.68 ≤ 2θ ≤ 55.28	6.06 ≤ 2θ ≤ 54.94
ρ_{calc}, (g.cm⁻³)	1.750	1.714	1.551	1.525	1.755
μ, (mm⁻¹)	1.095	1.000	0.763	0.766	2.621
Nombre de réflexions	45469	32494	89275	24485	38677
Nombre de variables	754	417	754	751	422
R_{int}, R₁, wR₂	0.0302, 0.1419, 0.4196	0.0497, 0.0608, 0.1556	0.0560, 0.1419, 0.4196	0.1171, 0.1675, 0.4098	0.0301, 0.0594, 0.1784

II.1.1. Etude de la structure cristalline du complexe C₁ :

Le composé C₁ cristallise dans le système cristallin groupe d'espace triclinique P-1 (N°2) (tableau III.5). L'unité asymétrique se compose d'une demi-partie de Cd(hfac)₂, un ligand L¹ et une molécule de chloroforme vient de la cristallisation (fig.III.1).

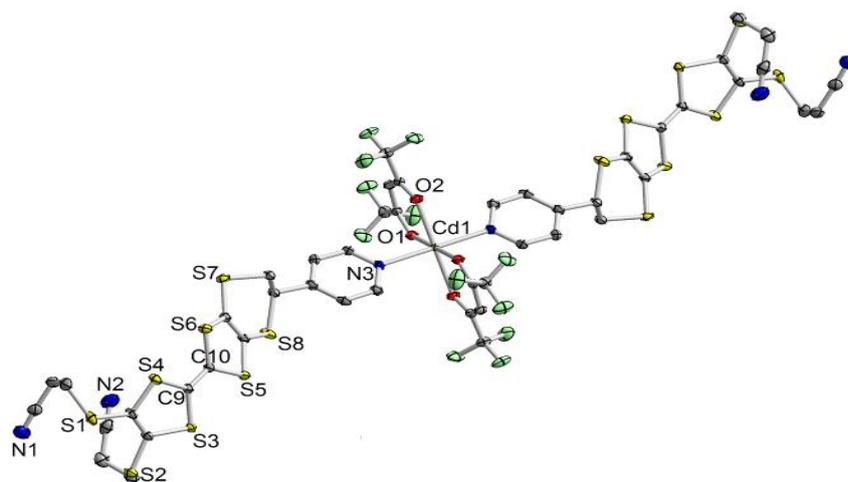


Figure III.1 : Représentation ORTEP du complexe C_1 . Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%. Des atomes d'hydrogène et les molécules de chloroforme viennent de la cristallisation sont omis pour la clarté.

L'ion Cd^{II} est hexa-coordonné par deux anions bischélaté de $hfac^-$ et deux ligands L^1 dans la trans-conformation. Les distances moyennes Cd-O et Cd-N sont de 2.284 (11) et 2.306 (13) Å, respectivement. Le complexe C_1 est un composé mononucléaire centrosymétrique qui est localisé sur l'ion métallique Cd^{II} . La longueur de la liaison centrale (C=C) certifie la forme neutre du ligand L^1 dans le complexe C_1 . L'angle entre le cycle de pyridine et le noyau d'EDT-TTF est réduit à 50.9° (1).

Les motifs en sphères, représentent la partie donneuse (corps EDT-TTF) par contre la partie acceptrice (pyridine et les groupes cyanoéthylthio), et les précurseurs métalliques sont désignés par des bâtonnets (fig.III.2).

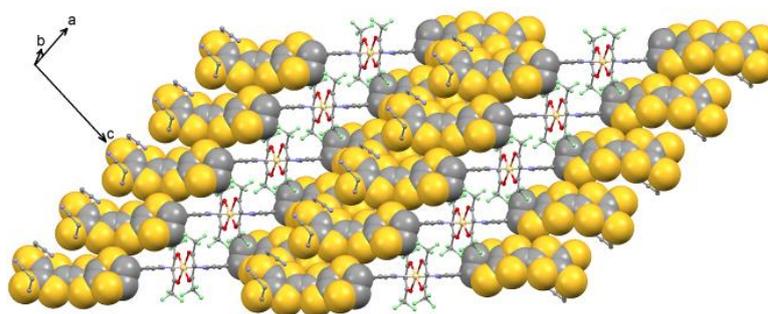


Figure III.2 : Empilement cristallin du complexe C_1 .

L'empilement cristallin de ce complexe indique la formation d'un réseau organique unidimensionnel le long de l'axe (a) (fig.III.2) à travers les contacts latéraux significatifs S...S (S5... S7 = 3.574 Å et S4... S7 = 3.668 Å).

II.1.2. Etude de la structure cristalline du complexe C₂ :

Le composé C₂ cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 (N°2) (tableau III.5). L'unité asymétrique se compose d'une demi- partie de Cu(hfac)₂ et un ligand L¹.

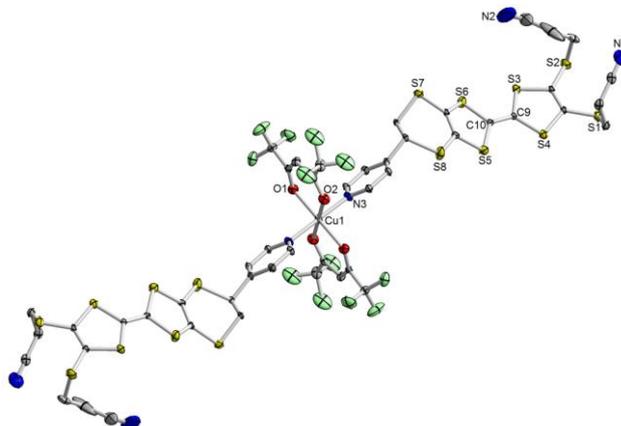


Figure III.3 : Représentation ORTEP du complexe C₂. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

Le complexe C₂ est un composé mononucléaire centro-symétrique qui est localisé sur le centre métallique Cu^{II}.

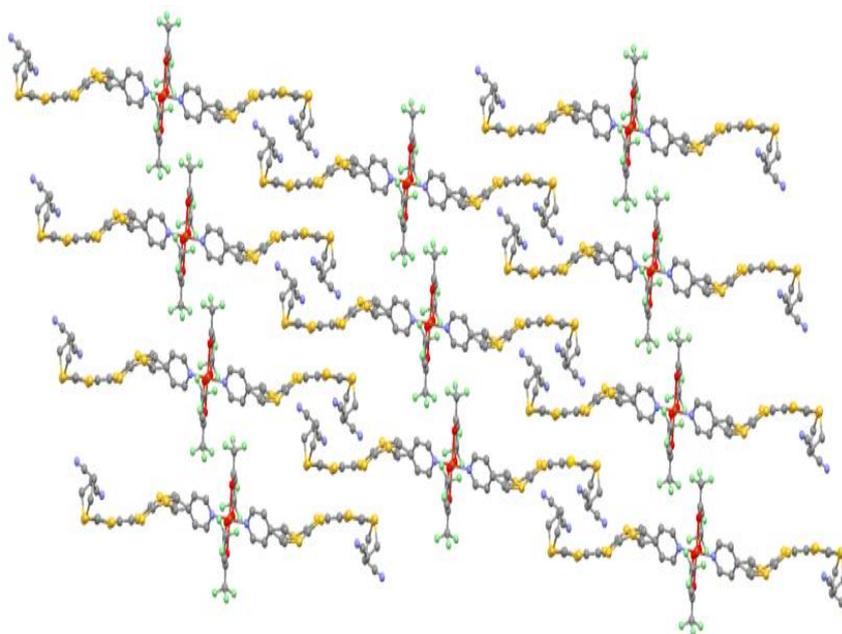


Figure III.4 : Empilement cristallin du complexe C₂.

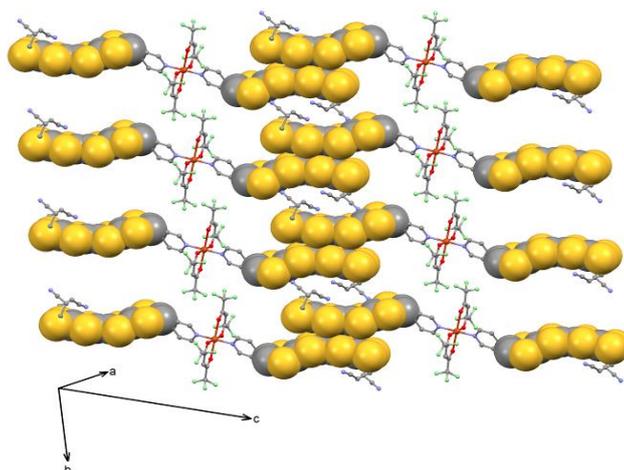


Figure III.5 : Empilement cristallin du complexe C_2 .

Les motifs en sphères, représentent la partie donneuse (corps EDT-TTF) par contre la partie acceptrice (pyridine et les groupes cyanoéthylthio), et les précurseurs métalliques sont désignés par des bâtonnets (fig.III.5).

II.1.3. Etude de la structure cristalline du complexe C_3 :

Le composé C_3 cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 ($N^{\circ}2$) (tableau III-5). L'unité asymétrique se compose de $Co(hfac)_2$, deux ligands L^1 et deux molécules de solvant *n*-hexane de cristallisation (fig.III.6). Dans ce cas de figure, les deux ligands L^1 sont cristallographiquement indépendant car ce composé mono nucléaire n'est pas centrosymétrique.

En outre, l'écart de l'angle formé entre le cycle pyridine et le noyau EDT dans chaque motif de part et autre de l'atome central Co, donne une valeur de $88.3(3)^\circ$ et $51.1(4)^\circ$ respectivement. Par contre, les deux noyaux EDT des deux motifs sont presque perpendiculaires et forment un angle de $85.6(1)^\circ$.

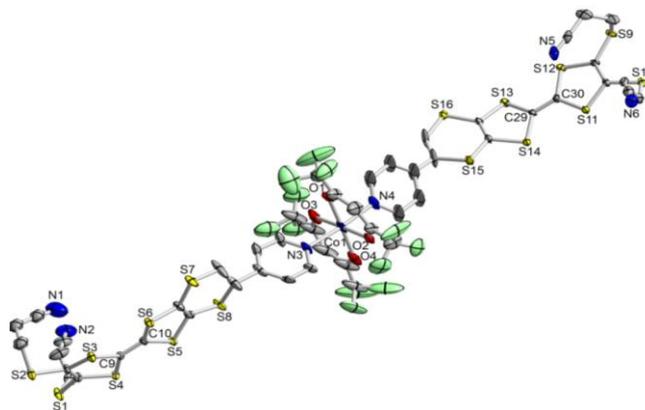


Figure III.6 : Représentation ORTEP du complexe C_3 . Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène et les molécules de *n*-hexane sont omis pour la clarté.

Cet agencement particulier va permettre aux ligands L^1 de s'empiler d'une manière perpendiculaire pour former un réseau organique le long de l'axe b (fig. III.7) avec de courts contacts S ... S ($S5... S7 = 3.574 \text{ \AA}$ et $S4 ...S7 = 3.668 \text{ \AA}$).

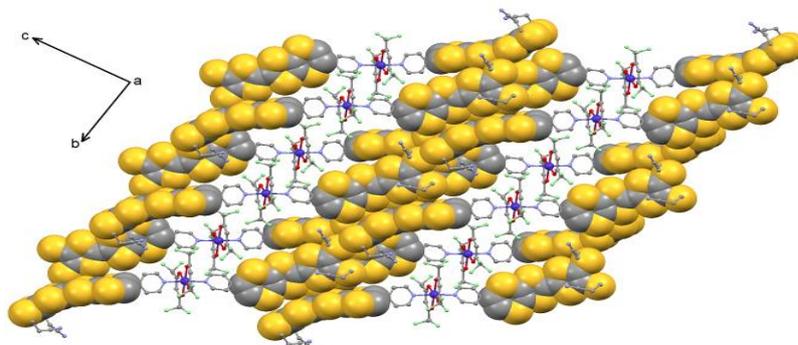


Figure III.7 : Empilement cristallin du complexe C_3 .

Les motifs en sphères, représentent la partie donneuse (corps EDT-TTF) par contre la partie acceptrice (pyridine et les groupes cyanoéthylthio), et les précurseurs métalliques sont désignés par des bâtonnets.

II.1.4. Etude de la structure cristalline du complexe C_4 :

Le composé C_4 cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 ($N^{\circ}2$) (tableau III.5). L'unité asymétrique se compose de deux unités $Mn(hfac)_2$ et deux ligands L^1 (fig.III.8).

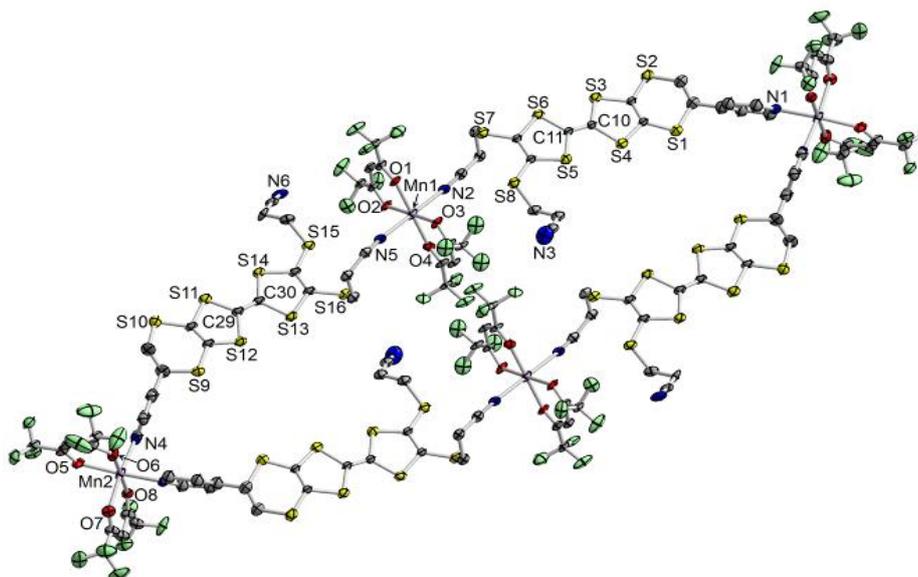


Figure III.8 : Représentation ORTEP du complexe C_4 . Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

La structure cristallographique indique la formation d'un composé tétranucléaire cyclique (fig. III.8) avec des jonctions $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ aux extrémités et au centre du cycle. Aux extrémités, le centre métallique Mn^{II} coordonne les deux anions hfac^- et les deux cycles de la pyridine par le doublet libre d'atome d'azote pour donner une conformation *cis*, comme observé dans plusieurs exemples publiés dans la littérature [4].

Le plus étonnant, dans ce nouveau édifice, est la présence de deux autres unités $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ au centre de la boucle qui font une coordination *trans* par l'intermédiaire des quatre groupes de nitrile, favorisant ainsi la fermeture de la boucle ovale. Par ailleurs, il faut signaler que la conformation *trans* provoquée par l'ion Mn^{II} [5] ainsi que la coordination faite par les groupes terminaux de nitrile [6] sont peu connues.

L'étude de l'empilement de cet édifice, montre que les distances moyennes de $\text{Mn1-O}/\text{Mn2-O}$ et de $\text{Mn1-N}/\text{Mn2-N}$ sont de l'ordre de 2.136 (13) / 2.165 (14) et 2.215 (15) / 2.276 (17) Å, respectivement. Mais, il s'avère que les longueurs Mn2-X (conformation de *cis*-coordination) sont légèrement plus longues que Mn1-X (conformation de *trans*-coordination). En ce qui concerne les angles dièdres, pour le ligand L^1 impliquant l'atome N4 , l'angle entre l'anneau de pyridyl et le noyau d'EDT demeure presque perpendiculaire avec une valeur de 89.5 (5) °. Tandis que ce même angle diminue jusqu'à 68.7 (5) ° dans le deuxième ligand L^1 . Enfin, Les longueurs des liaisons centrales $\text{C}=\text{C}$ certifient la neutralité des ligands dans le complexe C_4 .

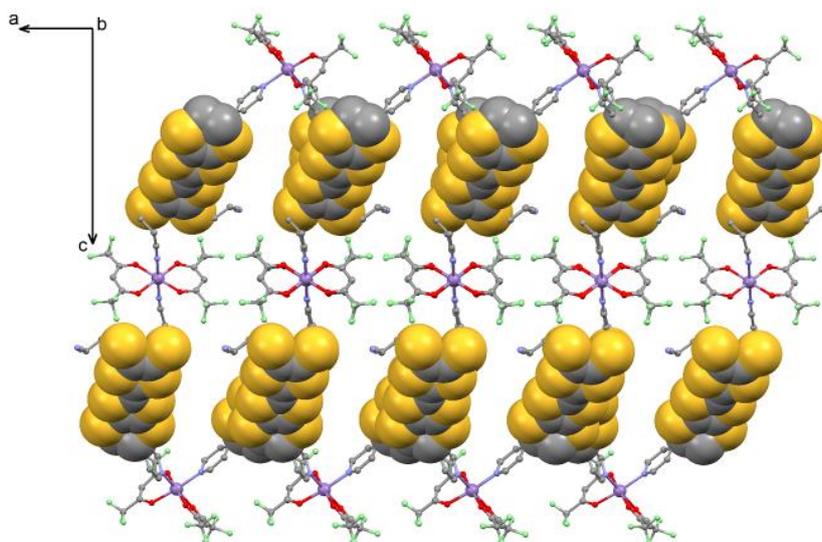


Figure III.9: Empilement cristallin du complexe C_4 .

Les motifs en sphères, représentent la partie donneuse (corps EDT-TTF)), par contre la partie acceptrice (pyridine et les groupes cyanoéthylthio) et les précurseurs métalliques sont désignés par des bâtonnets.

Une vue en perspective déterminée par le procédé de Squeeze de cet édifice, montre que dans le cristal (fig.III.9), les composés tétranucléaires sont empilés ensemble le long de l'axe b par les contacts soufre-soufre ($S5... S11 = 3.783 \text{ \AA}$, $S3... S13 = 3.829 \text{ \AA}$, $S3... S14 = 3.806 \text{ \AA}$), formant ainsi des canaux remplis de deux molécules de n-hexane par unité tétranucléaire.

Cette dissemblance de la structure du complexe C_4 par rapport aux autres complexes est due, probablement, à l'affinité de l'atome d'azote et /ou à la taille de l'ion métallique.

II.1.5. Etude de la structure cristalline du complexe C_5 :

Dans le complexe C_5 qui est préparé à partir du ligand L^2 , les deux groupements périphériques cyano-éthylthio ont été remplacés par deux groupements cyano-éthylsélénio. Cette modification a eu comme conséquence l'obtention d'un composé mononucléaire au lieu d'un composé tétranucléaire.

Ce composé C_5 se cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 ($N^{\circ}2$) (tableau III.5). L'unité asymétrique se compose d'un demi fragment de $Mn(hfac)_2$, un ligand L^2 et deux molécules de n-hexane solvant de cristallisation (fig. III.10).

Cette disparité entre les deux architectures tétranucléaires cycliques pour le complexe C_4 et mononucléaire pour C_5 est due probablement aux recouvrements orbitaux forts entre les atomes de sélénium par rapport aux atomes de soufre, ce qui empêche un rapprochement des ligands L^2 pour former le cycle.

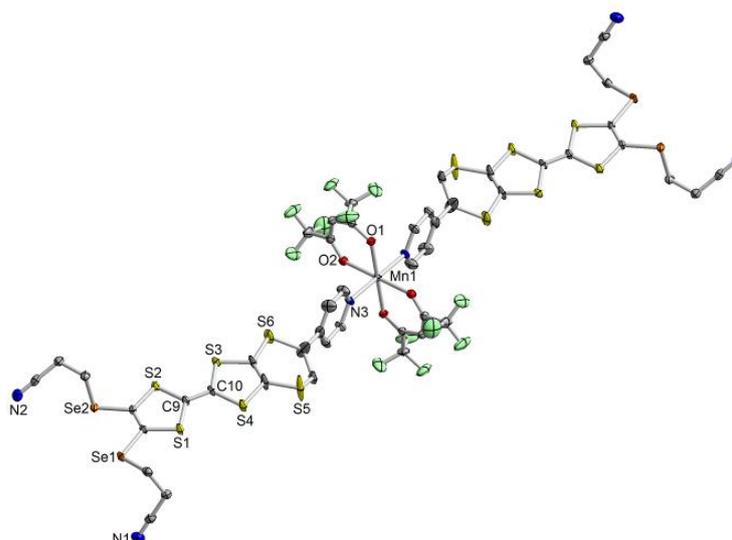


Figure III.10 : Représentation ORTEP du complexe C_5 . Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

En d'autres termes, le recouvrement optimal entre les atomes de sélénium empêche la coordination possible du Mn^{II} par les groupes de nitriles et impose la configuration de coordination trans pour les deux ligands L^2 . Les deux pyridines et le cœur EDT-TTF conservent leur orthogonalité avec une valeur d'angle de $87.5(1)^\circ$.

Les courts contacts du $Se3 \dots Se2$ (3.682 \AA) mènent à la formation d'une colonne le long de l'axe a avec des interactions $Se1 \dots Se1$ (3.325 \AA).

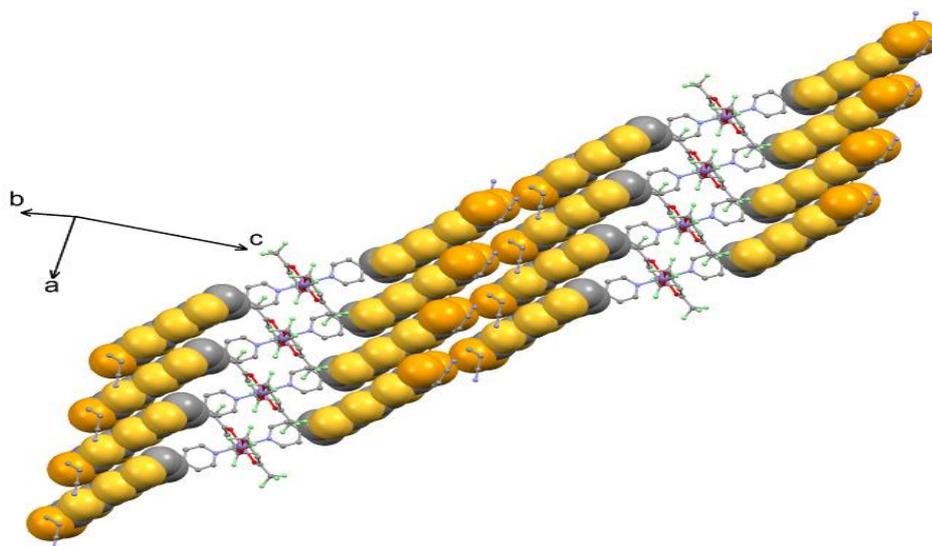


Figure III.11 : Empilement cristallin du complexe C_5 .

Les motifs en sphères, représentent la partie donneuse (corps EDT-TTF) par contre la partie acceptrice (pyridine et les groupes cyanoéthylthio), et les précurseurs métalliques sont désignés par des bâtonnets.

La figure III.12 représente la position des deux cycles pyridine par rapport aux anions hfac⁻ dans les complexes mononucléaires [Cd(hfac)₂(L¹)₂].2CHCl₃ (**C1**) (fig. a), [Cu(hfac)₂(L¹)₂] (**C2**) (fig. b), [Co(hfac)₂(L¹)₂].2C₆H₁₄ (**C3**) (fig. c) et [Mn(hfac)₂(L²)₂].2C₆H₁₄ (**C5**) (fig. d).

Dans le complexe **C1**, le plan formé par les deux cycles pyridine se trouve au milieu des deux atomes d'oxygène des mêmes anions de hfac⁻.

Les changements structuraux dans le complexe **C2** sont induits par la différence de la configuration électronique entre le Cd^{II} (d¹⁰) et Cu^{II} (d⁹). La configuration électronique d⁹ a imposé une elongation de Jahn-Teller le long de la direction Cu1-O2 (2.277 (3)) Å [7] et pourrait être la raison de la rotation du plan constitué par le cycle pyridine qui est localisé entre les deux anions de hfac⁻.

Dans le complexe **C3**, les deux plans formés par les deux cycles pyridine ne sont pas superposables entre les anions de hfac⁻, un angle de 33.4 (5)° est mesuré entre eux.

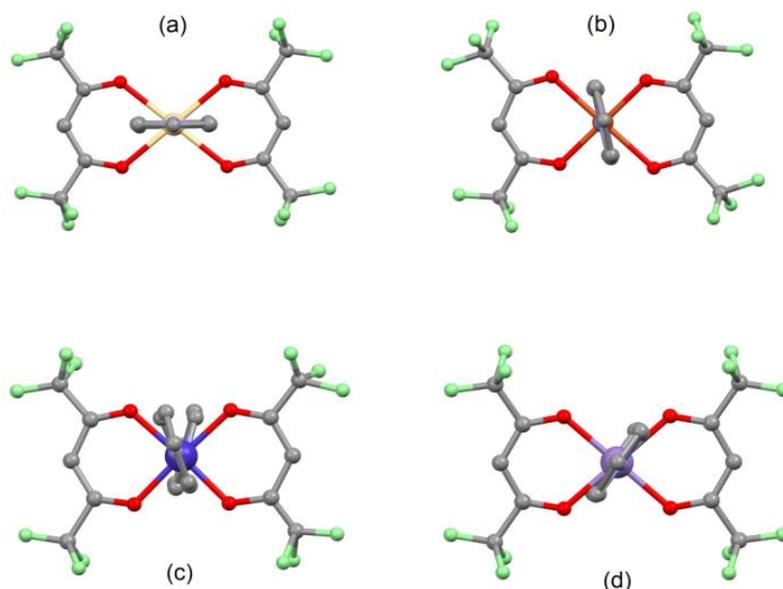


Figure III.12: L'orientation des groupements pyridyl contre les anions hfac⁻ dans les complexes : (a) [Cd(hfac)₂(L¹)₂].2CHCl₃, (b) [Cu(hfac)₂(L¹)₂], (c) [Co(hfac)₂(L¹)₂].2C₆H₁₄ et (d) [Mn(hfac)₂(L²)₂].2C₆H₁₄.

III. Propriétés physico-chimiques :

Après avoir caractérisé les différents complexes, nous nous sommes intéressés aux propriétés physicochimiques.

III.1. Etude électrochimique :

Les propriétés redox des ligands L^1 et L^2 et les composés C_{1-5} ont été étudiées par la Voltammétrie cyclique (fig. III.13-14), les valeurs des potentiels d'oxydation sont regroupées dans le tableau III.6.

Les potentiels redox de l'ensemble des composés, ont été enregistrés dans un solvant approprié (CH_2Cl_2) contenant un large excès d'électrolyte support (nBu_4NPF_6) 0,1 M permettant d'assurer la conductibilité de la solution. L'électrode de travail et la contre-électrode en platine sont nettoyées avant chaque enregistrement. L'électrode de référence est l'ECS, la vitesse de balayage est égale à 100 mV/S et la solution est désaérée par barbotage préalable d'argon.

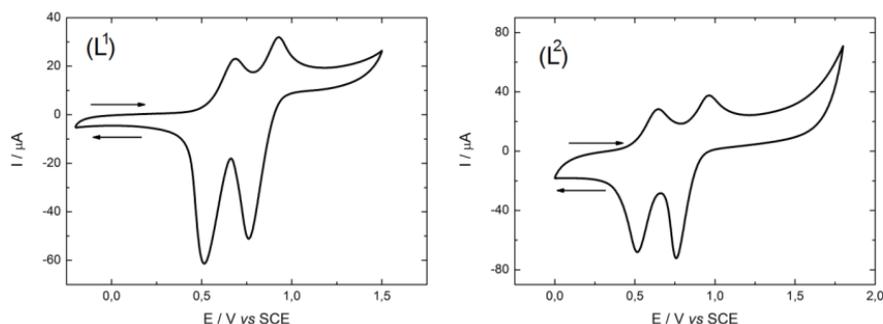
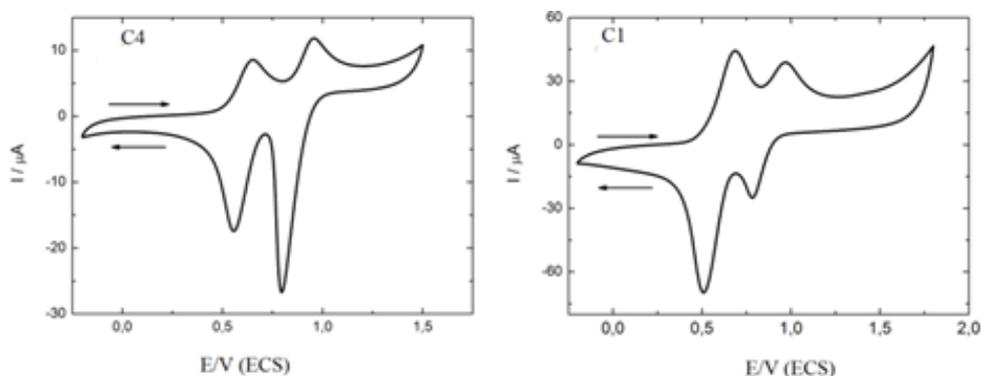


Figure III.13 : Les voltammogrammes des ligands L^1 et L^2 .



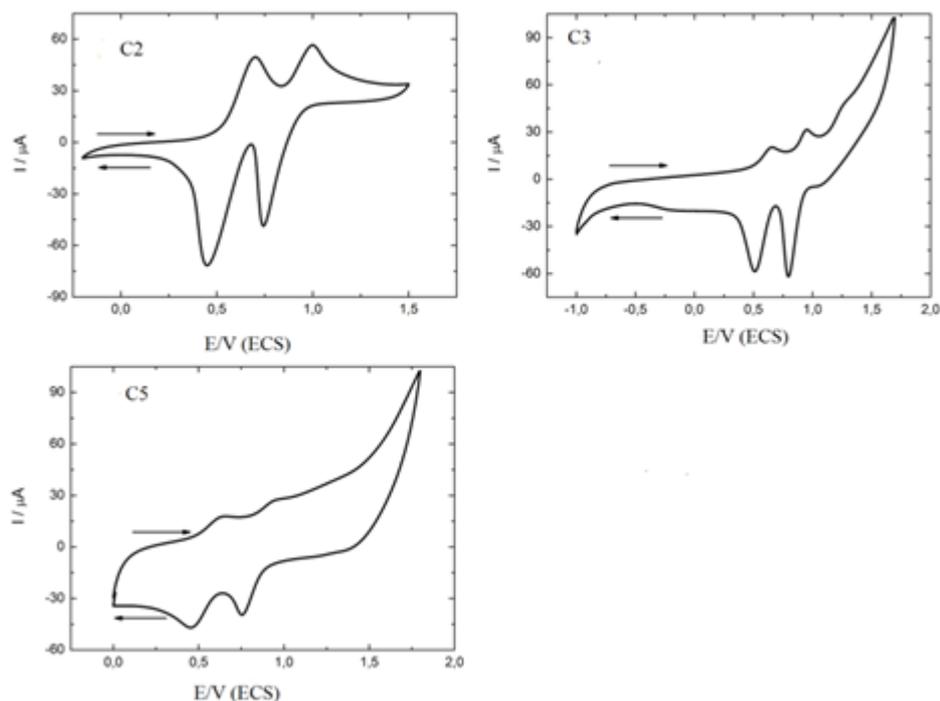


Figure III.14 : Les voltammogrammes des complexes C_{1-5} .

Tableau III.6 : Potentiels d'oxydation (V vs ECS, nBu_4NPF_6 , $0.1 M$ in CH_2Cl_2 à $100 mV.s^{-1}$) des ligands L^1 , L^2 et les complexes C_{1-5} .

	L^1	L^2	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
$E^1_{ox} (V)$	0.55	0.54	0.52	0.53	0.53	0.57	0.57
$E^2_{ox} (V)$	0.90	0.92	0.90	0.87	0.93	0.97	0.93

Les voltammogrammes cycliques des ligands libres L^1 et L^2 présentent deux oxydations mono-électroniques réversibles à 0.52-0.57 V et 0.87-0.97 V correspondant à la formation d'un cation radical et d'un fragment du dication du TTF, respectivement (fig. III.13). Ces valeurs indiquent qu'aucun effet significatif de la substitution du groupe cyano-éthylthio par le groupe cyano-éthylsélénio n'est observé pour les deux ligands.

Au niveau des complexes, les propriétés électrochimiques ne sont pas perturbées par la présence des fragments $M(hfac)_2$ puisque les valeurs E^1_{ox} et E^2_{ox} des complexes C_{1-5} sont proche ($\Delta = 0.1 V$) et similaire aux valeurs des ligands L^1 et L^2 . A noter que la réversibilité des potentiels d'oxydation est conservée pour tous les complexes.

III.2. Spectroscopie d'absorption :

Les mesures d'absorption spectroscopiques UV-visible ont été réalisées pour les deux ligands **L¹**, **L²** et leurs complexes de cadmium, cuivre, cobalt, et manganèse. Pour chaque composé, les mesures en solution de dichlorométhane ($4 \times 10^{-5} \text{M}$) et en solide avec des pastilles de KBr ont été réalisées. Seules les courbes en solution des deux ligands et les complexes **C₃** et **C₅** seront décrit ici. Les courbes expérimentales ont été déconvoluées par des courbes gaussiennes.

III.2.1. Diagramme d'orbitales moléculaires des ligands **L¹** et **L²** :

La méthode de calculs TD-DFT a été préconisée comme stratégie informatique pour nos produits, puisque elle a fait ces preuves avec succès sur les systèmes issus de la famille des TTF [8].

L'optimisation de la géométrie pour les ligands **L¹**, **L²** par DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) ainsi que le calcul de l'énergie d'excitation par TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps) ont été réalisés en utilisant le programme Gaussian 09 (révision A.02) [9] et la fonctionnelle hybride PBE0 [10]. Tous les atomes ont été décrits avec le jeu de paramètres SVP [11]. Les cinquante premières excitations mono-électroniques sont calculées. Dans toutes les étapes, une modélisation des effets du solvant (solvant = dichlorométhane) était incluse par le modèle de polarisation continu (PCM), [12] en utilisant une approche de réponse linéaire non-équilibrée pour la TD-DFT [13]. Les orbitales moléculaires ont été dessinées avec l'interface graphique de Gabedit [14].

Le diagramme d'orbitales moléculaires est montré dans la figure III.15. Les orbitales représentées en orange concernent le cœur donneur EDT-TTF et les orbitales en bleu concernent les accepteurs 4-pyridine et nitrile.

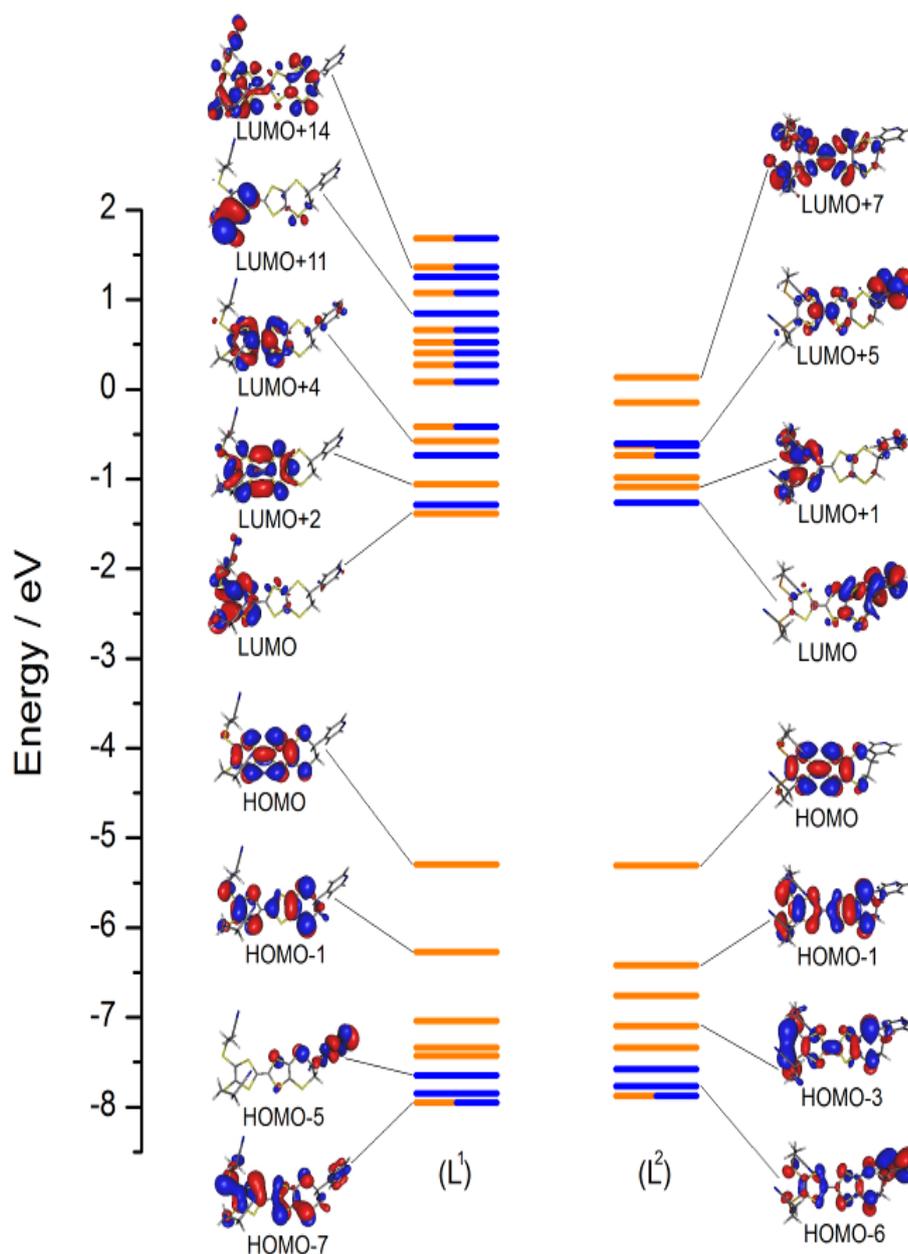


Figure III. 15 : Diagramme d'orbitales moléculaires des ligands L^1 et L^2 .

Ce diagramme montre un écart énergétique significatif séparant la HOMO et la LUMO pour les deux ligands de l'ordre de 4 eV.

La HOMO, soit du ligand L^1 soit du ligand L^2 est localisée sur le cœur donneur EDT-TTF alors que la LUMO du ligand L^1 est localisée sur le motif 4,5-cyanoéthylthio-1, 3-dithiol, par contre celle du ligand L^2 est centrée sur le groupement éthylènedithio -4-pyridine.

III.2.2. Spectres d'absorption des ligands L^1 , L^2 théoriques et expérimentales :

Le spectre d'absorption expérimentale du ligand L^1 a été déconvolué en huit bandes (fig. III.16 a et tableau III.7). Les bandes sont attribuées à des transferts de charge intra ligand ILCT (en rouge) et à des transitions intra donneur ID (en orange). Le spectre d'absorption UV-visible calculé (fig. III.16 b) de ce ligand L^1 reproduit correctement les données expérimentales.

Le spectre d'absorption expérimentale du ligand L^2 a été déconvolué en sept bandes (fig. III.16 c et tableau III.7). Le spectre d'absorption UV-visible calculé de ce ligand reproduit bien la courbe expérimentale (fig. III.16 d, tableau III.7).

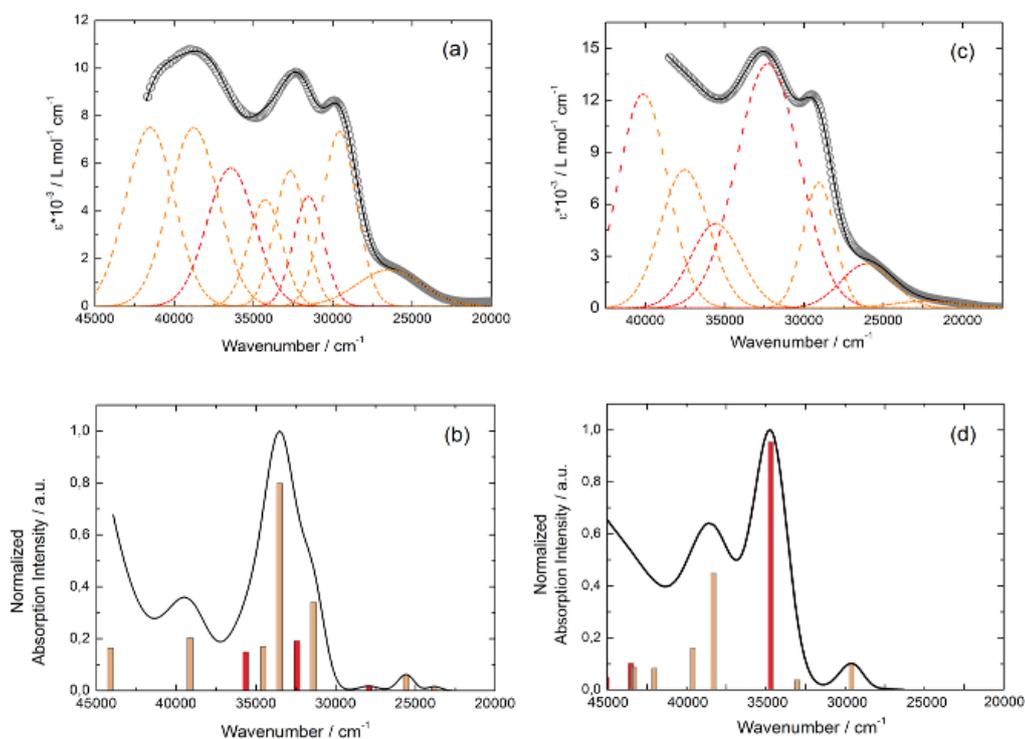


Figure III.16 : (a), (c) Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux déconvolués de L^1 , L^2 respectivement, en solution CH_2Cl_2 (cercles en gris).
(b), (d) Spectres d'absorption théoriques de L^1 , L^2 (ligne noire). Les bâtons représentent les transitions (rouges pour ILCT et orange pour ID).

Les bandes de plus basse énergie (déconvolution gaussienne orange) ont été attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ dû aux excitations HOMO \rightarrow LUMO et HOMO \rightarrow LUMO+2 du TTF (ID) (tableau III.7). Ce résultat est tout à fait étonnant car la transition n'est pas pure et elle n'a pas été identifiée auparavant pour un TTF mono- ou multi-fonctionnalisé (où la

fonctionnalisation est un emplacement potentiel de coordination)^[15]. Les bandes de transfert de charge ILCT ont été identifiées à 31500 cm⁻¹ et 36400 cm⁻¹, correspondent aux orbitales centrés sur le TTF et la pyridine (fig.III.15, tableau III.7).

Toutes les autres transitions sont principalement identifiées comme des excitations intra-TTF (ID) centrés sur les orbitales nitriles sont trouvées à une plus haute énergie (36400 cm⁻¹). Enfin, aucune transition intra-accepteur (IA) n'est trouvée dans cette gamme d'énergie.

Le remplacement des deux fragments cyano-éthylthio par les deux fragments cyano-éthylsélénio augmente le caractère donneur de la partie centrale du ligand (cœur du TTF) et induit les changements cruciaux des propriétés d'absorption. Ainsi l'orbitale LUMO+1 portée sur le motif éthylsélénio est déstabilisée si l'on compare avec l'orbitale LUMO portée sur l'éthylthio (fig.III.15) alors que l'énergie de l'orbitale portée sur la pyridine ne change pas. En conséquence, une transition significative ILCT (HOMO→LUMO) (32%) est identifiée dans la bande de plus basse énergie pour **L**². La bande d'absorption la plus intense centrée sur 32300 cm⁻¹ (HOMO→ LUMO+4/+5) est clairement attribué à des transferts de charge ILCT dans **L**² tandis qu'il a été attribué à l'excitation intra donneur ID pour **L**¹. Enfin la dernière différence est la non-participation des orbitales centrées sur les groupes nitriles dans le spectre d'absorption de **L**² dans la gamme d'énergie de 0-47500 cm⁻¹.

Le tableau suivant regroupe les énergies d'excitation calculées par TD-DFT pour les deux ligands **L**¹ et **L**² et corrélées à des énergies expérimentales.

Tableau III.7 : Principales énergies des transitions calculées par TD-DFT pour les ligands **L**¹ et **L**², avec leurs attributions et les orbitales mises en jeu. Les abréviations *H* et *L* correspondent à : HOMO et LUMO.

	E _{exp} (cm ⁻¹)	E _{théo} (cm ⁻¹)	Osc.	Type de transfert	Attribution de la transition	Estimation de la transition
L ¹	26400	25584	0.03	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H→L (50%) H→L+2 (46%)
	29600	31409	0.15	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H-1→L+2 (31%) H→L+4 (46%)
	31500	32426	0.09	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py}}$	H→L+3 (66%)
	32700	33524	0.36	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H-1→L (36%) H→L+4 (34%)
	34300	34528	0.08	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H-1→L/+2 (35/26%)
	36400	35656	0.07	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py}}$ $\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF/nitrile}}$	H-1→L+1 (49%) H→L+6 (25%)

	38800	39194	0.09	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H-2/-3/-4 \rightarrow L (10/13/23%) H-1 \rightarrow L+4 (33%)
	41500	44127 46130 46350	0.07 0.08 0.12	ID ID ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$ $\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF/nitrile}}$	H-3 \rightarrow L (35%) H-7 \rightarrow L (32%) H-1 \rightarrow L+8 (16%) H \rightarrow L+14/15 (18/11%)
	22300	/	/	/	/	/
L²	26000	27095	0.05	ILCT + ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py}}$ + $\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H \rightarrow L (32%) + H \rightarrow L+1 (54%)
	29100	30525	0.02	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H \rightarrow L+3 (86%)
	32300	32200	0.51	ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py}}$	H \rightarrow L+4/+5 (60/17%)
	35600	35805	0.24	ID + ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$ + $\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py}}$	H-2 \rightarrow L+1 (17%) H-1 \rightarrow L+2 (16%) H \rightarrow L+6 (29%) H-1 \rightarrow L (24%)
	37500	37102	0.09	ID	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$	H-1 \rightarrow L+1 (70%)
	40100	39537 40798 41014	0.04 0.05 0.05	ID ID ILCT	$\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$ $\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{TTF}}$ $\pi_{\text{TTF}} \rightarrow \pi^*_{\text{Py}}$	H-1 \rightarrow L+3 (65%) H-3 \rightarrow L+1 (14%) H-2/-3/-4 \rightarrow L (11/14/25%)

III.2.4. Spectre d'absorption des complexes C₂ et C₅ :

La figure III.17 représente les spectres d'absorption expérimentaux des deux complexes de coordination C₂ et C₅ (cercles gris) déconvolués par des courbes gaussiennes (lignes pointillées : ID en rouge, ILCT en orange, Intra hfac en vert).

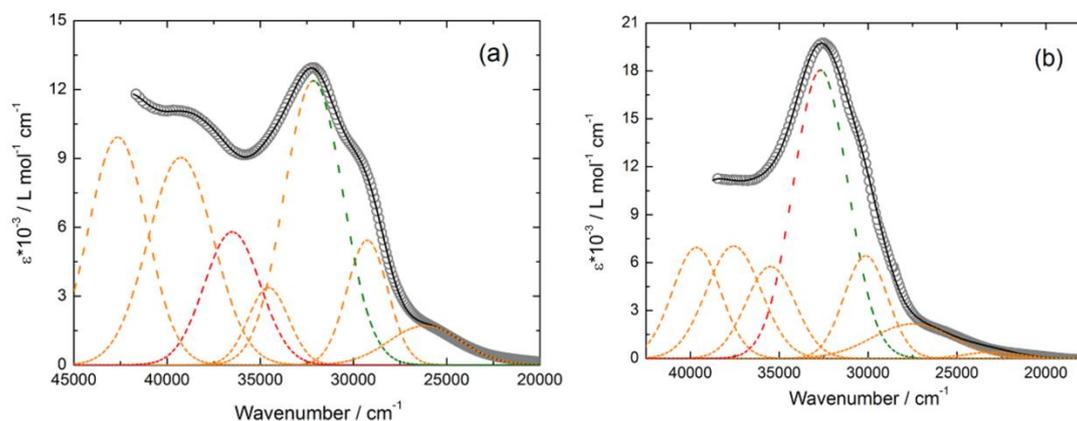


Figure III.17 : Spectre d'absorption UV-visible expérimental déconvolué des complexes C₂ (a) et C₅ (b) en solution CH₂Cl₂ (cercles en gris).

Les attributions des bandes d'absorption pour ces deux complexes ont été faites à partir des calculs réalisés sur les ligands libres L¹ et L² (tableau III.8).

Tableau III.8 : Données d'absorption pour les composés de coordination C_2 et C_5 .

	C_2	Type de transfert	C_5	Type de transfert
E_{exp} (cm^{-1})			23000	ID
	26100	ID	27500	ID+ILCT
	29300	ID	30100	ID
	32100	ID+Ihfac	32700	ILCT+Ihfac
	34600	ID	35500	ID+ILCT
	36500	ILCT	37600	ID
	39300	ID	39700	ID+ILCT
	42600	ID		

Les spectres d'absorption des deux complexes C_2 et C_5 ont été déconvolués en sept bandes (fig.III.17, tableau III.8). On a observé l'apparition de nouvelles déconvolutions à environ 32000 cm^{-1} qui correspondent à des transitions $\pi - \pi^*$ intra-hfac [16].

Sur la coordination, aucun décalage significatif pour les bandes d'absorption n'est observé dû à la communication électronique faible entre les parties accéptrices et parties donneuses des ligands, parce que ces deux parties ne sont pas connectées de façon covalente.

III.3. Propriétés magnétiques :

Les mesures de susceptibilité magnétique χ_M sont effectuées sur des échantillons polycristallins à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-XL.

Les courbes $\chi_M.T$ en fonction de la température T sont tracées pour les composés de coordination C_{2-4} . Les mesures ont été réalisées sur nos échantillons dans un intervalle de 2 à 300 K. Les trois courbes sont représentées sur la figure III.18.

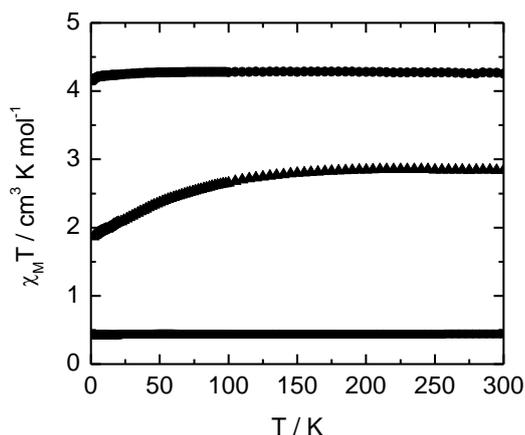


Figure III.18 : $\chi_M T$ en fonction de la température pour les complexes C_4 (cercles), C_2 (carrés) et C_3 (triangles). Les valeurs du composé C_4 sont réévaluées pour un seul centre métallique.

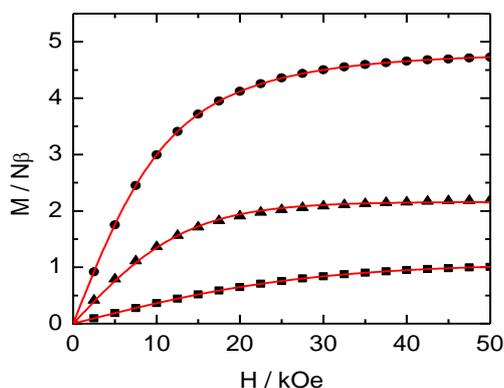


Figure III.19 : Aimantation en fonction du champ magnétique à 2 K pour les complexes C_4 (cercles), C_2 (carrés) et C_3 (triangles). Les lignes rouges correspondent au meilleur ajustement utilisant les fonctions de Brillouin.

Les valeurs du produit $\chi_M T$ en fonction de la température T pour le composé C_4 (réévalué à un site Mn^{II}) sont constantes ($\sim 4.26 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). La valeur de g avec $S=5/2$ est alors égale à 1.97 en accord avec la valeur 2.00 prévu pour un ion Mn^{II} isolé. Même si on observe une petite courbure sur le $\chi_M T$ en fonction de T à la basse température, elle n'est pas significative pour certifier que les interactions, se propagent entre les centres métalliques de Mn^{II} .

La distance la plus courte entre deux ions Mn^{II} est égale à 6.4 Å qui est encore longue pour atteindre des interactions significatives métal-métal. Ici encore, la courbe d'aimantation M en fonction de H à 2 K se conforme parfaitement à la loi de Brillouin pour une rotation $S=5/2$ avec $g=1.99$ (fig.III.19).

Les valeurs $\chi_M T$ pour le complexe **C**₂ est constantes ($\sim 0.433 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) dans cet intervalle de température. Elles correspondent à un coefficient g égal à 2.15 pour un ion libre Cu^{II} avec spin $\frac{1}{2}$. Une telle valeur est en accord avec ce qui est généralement observé sur les systèmes de Cu^{II} [17]. L'absence des interactions entre ions Cu^{II} est en accord avec la grande distance entre les centres métalliques (8 Å). L'aimantation M en fonction de H à 2 K peut être facilement reproduite avec une courbe de Brillouin (fig III.19, $g = 2.10$).

Finalement, le comportement magnétique du complexe **C**₃ est plus compliqué dû à l'état fondamental des orbitales dégénérées $^4T_{1g}$ dans la symétrie octaédrique. À température ambiante la valeur $\chi_M T$ est égal à $2.85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ et demeure quasi constante avec la diminution de la température jusqu'à 100 K (fig. III.18). Au-dessous de 100K, les valeurs de $\chi_M T$ diminuent vers le bas à $1.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K dû à la combinaison entre le couplage spin-orbite et la distorsion [17]. Aux températures très basses, le magnétisme efficace de Co^{II} est décrit par un spin $= \frac{1}{2}$. La courbe de l'aimantation M en fonction de H à 2 K est reproduite avec une fonction de Brillouin pour un spin $S = \frac{1}{2}$ et un coefficient g moyen de 4.35 (fig.III.19). Cette valeur est proche de 4.33 prévus en absence de la déformation du polyèdre de coordination.

IV. Conclusion :

Deux ligands à base de tétrathiofulvalène ont été synthétisés avec différentes fonctions capables de coordonner des métaux de transition. La réaction, entre le ligand 4.5-bis (2-cyanoéthylthio) - 4', 5' - (4-pyridyléthylènedithio) tétrathiofulvalène (**L**¹) et les précurseurs métalliques de type $M(\text{hfac})_2$ ($M = \text{Mn}^{\text{II}}$ (**C**₄), Co^{II} (**C**₃), Cu^{II} (**C**₂) et Cd^{II} (**C**₁)) mène à la formation de complexes mononucléaires cibles via la fonction 4-pyridine. Sauf l'ion Mn^{II} qui conduit à un composé tétranucléaire cyclique suite à la mise en jeu des groupes nitriles et pyridyne dans le processus de coordination.

Le ligand 4.5-bis (2-cyanoéthylsélénio) - 4', 5' -(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiofulvalène (**L**²) a été conçu afin d'évaluer l'effet de la substitution de deux atomes de soufre par deux atomes de sélénium. Cette substitution augmente le caractère de distributeur du fragment central changeant la nature des contributions dans le spectre d'absorption. En outre, l'affinité forte des atomes de sélénium à recouvrir mène à la formation d'un composé mononucléaire (**C**₅) de Mn^{II} avec **L**².

Références bibliographiques du chapitre III :

- [1] F. Pointillart ; S. Golhen ; O. Cador ; L. Ouahab * *C. R. Chimie* (2013).
- [2] a) E. Ojima ; H. Fujiwara ; K. Kato ; H. Kobayashi ; H. Tanaka ; A. Kobayashi ; M. Tokumoto ; P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5581.
 b) H. Fujiwara ; E. Ojima ; Y. Nakazawa ; B. Narymbetov ; K. Kato ; H. Kobayashi ; A. Kobayashi ; M. Tokumoto ; P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 306.
 c) T. Otsuka ; A. Kobayashi ; Y. Miyamoto ; J. Kiuchi ; N. Wada ; E. Ojima ; F. Fujiwara ; H. Kobayashi, *Chem. Lett.* 7 (2000) 732.
- [3] a) T. Otsuka ; A. Kobayashi ; Y. Miyamoto ; J. Kiuchi ; S. Nakamura ; N. Wada ; E. Fujiwara ; H. Fujiwara ; H. Kobayashi, *J. Solid State Chem.* 159 (2001) 407.
 b) H. Kobayashi ; A. Sato ; E. Arai ; H. Akutsu ; A. Kobayashi ; P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12392.
 c) A. Sato ; E. Ojima ; H. Akutsu ; Y. Nakazawa ; H. Kobayashi ; H. Tanaka ; A. Kobayashi ; P. Cassoux, *Chem. Lett.* 7 (1998) 673.
 d) H. Tanaka ; H. Kobayashi ; A. Kobayashi ; P. Cassoux, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1685.
 e) S. Uji ; H. Shinagawa ; T. Terashima ; C. Terakura ; T. Yakabe ; Y. Terai ; M. Tokumoto ; A. Kobayashi ; H. Tanaka ; H. Kobayashi, *Nature* 410 (2001) 908.
- [4] a) J. Qin ; C.-X. Qian ; N. Zhou ; R.-M. Zhu ; Y.-Z. Li ; J.-L. Zuo ; X.-Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2, 234-245.
 b) L. Ouahab ; F. Iwahori ; S. Golhen ; R. Carlier ; J.-P. Sutter, *Synthetic Metals* 2003, 133-134, 505-507.
 c) G. Cosquer ; F. Pointillart ; Y. Le Gal ; S. Golhen ; O. Cador ; L. Ouahab, *Dalton Trans.* 2009, 3495-3502.
 d) F. Pointillart ; T. Cauchy ; Y. Le Gal ; S. Golhen ; O. Cador ; L. Ouahab, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1947-1960.
- [5] A. Ota ; L. Ouahab ; S. Golhen ; O. Cador ; Y. Yoshida ; G. Saito, *New. J. Chem.* 2005, 29, 1135-1140.
- [6] a) J. Olivier ; S. Golhen ; R. Swietlik ; O. Cador ; F. Pointillart ; L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 3282-3290.
 b) Y. Ding ; Q. Chen ; J.-C. Zhong ; M. Munakata ; H. Konaka ; G.- L. Ning ; H.-Z. Wang, *Polyhedron* 2008, 27, 1393-1400.
- [7] a) F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 6541;
 b) X. Xiao, W. Pan, Z. Wang, L. Shen, J. Fang, H. Gao, X. Li, H. Fujiwara, *Synthetic Metals* 2014, 189, 42-46.
- [8] a) F. Pointillart ; J. Jung ; R. Berraud-Pache ; B. Le Guennic ; V. Dorcet ; S. Golhen ; O. Cador ; O. Maury ; Y. Guyot ; S. Decurtins ; S.-X. Liu ; L. Ouahab, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 5384-5397.
 b) K. Soussi ; J. Jung ; F. Pointillart ; B. Le Guennic ; B. Lefevre ; S. Golhen ; O. Cador ; Y. Guyot ; O. Maury ; L. Ouahab, *Inorg. Chem. Front.* 2015, 2, 1105-1117.
 c) G. Cosquer ; F. Pointillart ; B. Le Guennic ; Y. Le Gal ; S. Golhen ; O. Cador ; L. Ouahab, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 8488-8501.

- [9] Gaussian 09 ; Revision A.02 ; M. J. Frisch ; G. W. Trucks ; H. B. Schlegel ; G. E. Scuseria ; M. A. Robb ; J. R. Cheeseman ; G. Scalmani ; V. Barone ; B. Mennucci ; G. A. Petersson ; H. Nakatsuji ; M. Caricato ; X. Li ; H. P. Hratchian ; A. F. Izmaylov ; J. Bloino ; G. Zheng ; J. L. Sonnenberg ; M. Hada ; M. Ehara ; K. Toyota ; R. Fukuda ; J. Hasegawa ; M. Ishida ; T. Nakajima ; Y. Honda ; O. Kitao ; H. Nakai ; T. Vreven ; J. A., Jr. Montgomery ; J. E. Peralta ; F. Ogliaro ; M. Bearpark ; J. J. Heyd ; E. Brothers ; K.N.Kudin ; V.N. Staroverov ; R. Kobayashi ; J. Normand ; K. Raghavachari ; A. Rendell ; J. C. Burant ; S. S. Iyengar ; J. Tomasi ; M. Cossi ; N. Rega ; J. M. Millam ; M. Klene ; J. E. Knox ; J. B. Cross ; V. Bakken ; C. Adamo ; J. Jaramillo ; R. Gomperts ; R. E. Stratmann ; O. Yazyev ; A. J. Austin ; R. Cammi ; C. Pomelli ; J. W. Ochterski ; R. L. Martin ; K. Morokuma ; V. G. Zakrzewski ; G. A. Voth ; P. Salvador ; J. J. Dannenberg ; S. Dapprich ; A. D. Daniels ; O. Farkas ; J. B. Foresman ; J. V. Ortiz ; J. Cioslowski ; D. J. Fox . *Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2009.*
- [10] a) J. P. Perdew; K. Burke; M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
b) C. Adamo; V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [11] F. Weigend; R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [12] J. Tomasi; B. Mennucci; R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3093.
- [13] a) M. Cossi; V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708-4717.
b) R. Improta; V. Barone; G. Scalmani; M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054103-054109.
- [14] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174-182.
- [15] a) R. Andreu ; I. Malfant ; P. G. Lacroix ; P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 737-741.
b) C. Jia ; S.-X. Liu ; C. Tanner ; C. Leiggenger ; A. Neels ; L. Sanguinet ; E. Levillain ; S. Leutwyler ; A. Hauser ; S. Decurtins, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3804-3812.
c) F. Riobé ; P. Grosshans ; H. Sidorenkova ; M. Geoffroy ; N. Avarvari, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 380-387.
d) F. Pointillart ; V. Kuropatov ; A. Mitin ; O. Maury ; Y. Le Gal ; S. Golhen ; O. Cador ; V. Cherkasov ; L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4708-4718.
e) F. Pointillart; B. Le Guennic; S. Golhen; O. Cador; O. Maury; L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1610-1620.
f) G. Cosquer ; F. Pointillart ; J. Jung ; B. Le Guennic ; S. Golhen ; O. Cador ; Y. Guyot ; A. Brenier ; O. Maury ; L. Ouahab , *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 69-82.
g) M. Feng ; F. Pointillart ; B. Le Guennic ; B. Lefeuvre ; S. Golhen ; O. Cador ; O. Maury ; L. Ouahab, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 2814-2825.
h) M. Feng ; S. Speed; F. Pointillart; B. Lefeuvre; B. Le Guennic; S. Golhen; O. Cador; L. Ouahab; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2039-2050.
- [16] F. Pointillart; T. Cauchy; Y. Le Gal; S. Golhen; O. Cador; L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1947-1960.
- [17] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, **1993**.

Chapitre IV :

Les complexes hétérobimétalliques nd4f et 4f4f '

Les lanthanides sont de bons candidats pour l'obtention de matériaux multifonctionnels présentant des propriétés luminescentes et magnétiques [1-2], notamment pour l'obtention de molécule aimant par ajout d'un métal de transition, en particulier ceux de la quatrième période du tableau périodique. Dans ce chapitre, nous présentons deux nouvelles séries de complexes hétéro-biméalliques $nd4f$ et $4f4f'$ à base d'un ligand polydenté contenant un motif tétrathiofulvalène (L^6).

I. Le choix du ligand :

Le ligand doit être choisi afin de permettre une coordination sélective et différentielle. Le ligand retenu pour la construction de ces deux séries de composés hétéro biméalliques $nd4f$ et $4f4f'$ est le 4,5-(2-pyridyl)-1-(2,6-di (pyrazol-yl-1-yl)-4-méthylpyridyl)-benzimidazol-2-yl (4',5'-bis (propylthio) tétrathiafulvalène) benzimidazol-2-yl)-pyridine (L^6). Ce ligand se caractérise par la présence de deux sites de coordination à denticité différente. En effet, le premier fragment benzimidazole-2-yl-pyridine (bzip) est bis-chélatant, alors que le deuxième fragment 2,6-di (pyrazol-1-yl) - 4-méthylpyridine (dpp) est tris-chélatant.

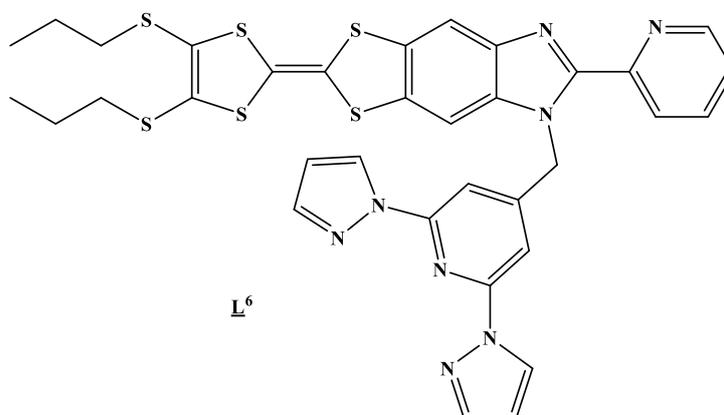


Figure IV.1 : Structure du ligand L^6 .

II. Synthèse des précurseurs à base de lanthanide :

En général, les sels des lanthanides se trouvent sous forme de nitrates, chlorures, fluorures, hydroxydes, etc... ; cependant, la sphère de coordination des ions $4f$ peut être substituée par des anions comme le 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoroacétylacétonate ($hfac^-$) et le 2-thényltrifluoroacétonate (tta^-). Le choix s'est porté sur ces deux ligands ancillaires pour les raisons suivantes. D'abord, les anions mentionnés sont très volumineux et empêchent les éventuelles interactions entre les atomes de lanthanides. Deuxièmement, ce sont des anions

attracteurs d'électrons, ceux qui renforcent le caractère acide de Lewis du centre lanthanide et qui par conséquent augmente sa réactivité vis-à-vis des bases de Lewis. Enfin, ils permettent la neutralité de l'édifice et facilitent la cristallisation.

II.1. Synthèse de $\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

La synthèse de ces précurseurs à base du lanthanide [3] s'est déroulée en trois étapes (schéma IV.1). Premièrement, la molécule d'hexafluoroacétylacétone (Hhfac) est déprotonée par l'ammoniac en formant l'hexafluoroacétylacétonate d'ammonium (NH_4hfac). Ensuite, une solution de nitrate de lanthanide ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est ajoutée pour former deux espèces, une neutre $\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'autre chargée $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^- \text{NH}_4^+$. Finalement, la molécule cible est récupérée par une opération d'extraction dans de l'hexane.

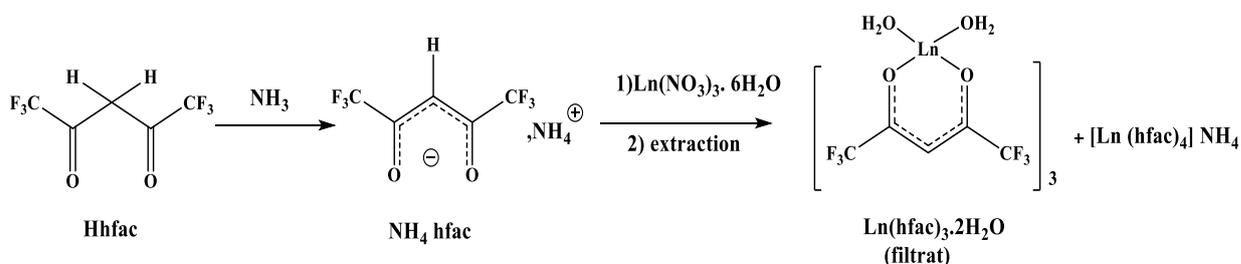


Schéma IV.1 : Synthèse du précurseur $\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

II.2. Synthèse de $\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

La synthèse des précurseurs [4] à base de 2-thényltrifluoroacétonate (tta^-), est décrite sur le schéma IV.2. La réaction s'effectue à un pH légèrement acide (pH=6-6.5) pour permettre une déprotonation aisée du composé Htta (2-thényltrifluoroacétone), favoriser sa coordination au lanthanide et enfin, assurer la précipitation du complexe $\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, car la reformation de l'acide Htta est possible à pH fortement acide.

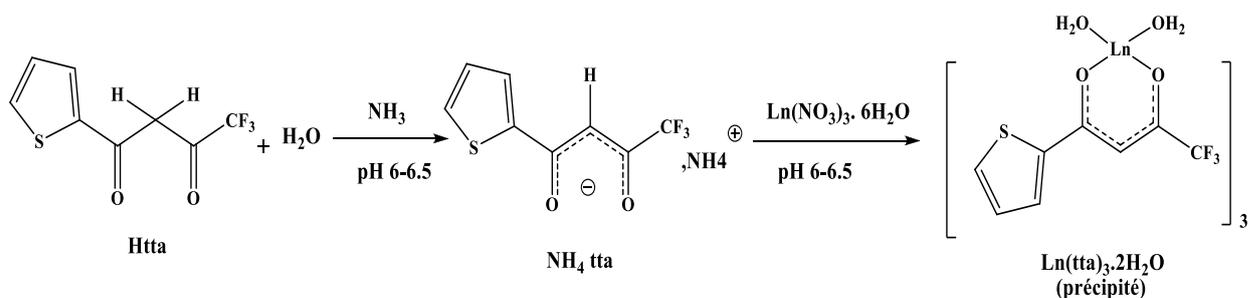


Schéma IV.2 : Synthèse du précurseur $\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III. Synthèse et caractérisation des complexes hétéro-bimétalliques 3d4f :

III.1. Préparation des complexes hétéro-bimétalliques 3d4f :

Généralement, un ligand polyfonctionnel est apte à former un complexe polynucléaire, suite à l'affinité du métal envers le ligand.

Il est clair que les composés hétéro bimétalliques 3d4f et 4f4f', avec leur structures particulières, pourraient être des outils efficaces pour augmenter les propriétés magnétiques et optiques, mais le défi reste à coordonner sélectivement deux ions métalliques différents au même ligand.

Pour former ce type de matériaux, nous avons utilisé le ligand L^6 qui présente deux sites de coordination, l'un est bis-chélatant (bzip) pour allier le métal de transition et l'autre est tris-chélatant (dpp) pour associer le lanthanide (schéma IV.3).

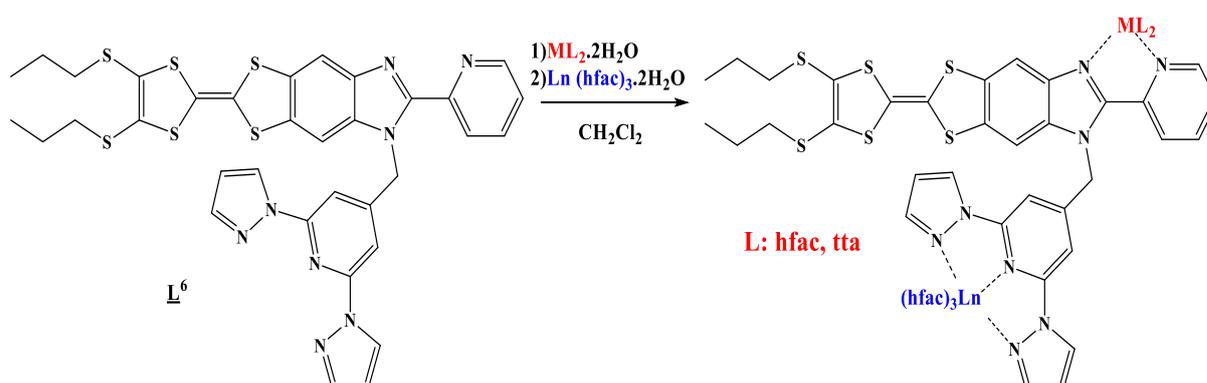


Schéma IV.3 : Synthèse des complexes nd 4f.

Pour atteindre, d'une part, cet objectif de synthèse et, d'autre part, obtenir des complexes sous forme de cristaux de qualité suffisante pour réaliser la diffraction par rayon X, nous avons utilisé deux procédés l'un repose sur la technique de la diffusion liquide-liquide et l'autre sur la méthode de l'évaporation lente.

Pour cela, nous avons mis en agitation un mélange équimolaire du ligand L^6 avec un sel contenant un métal de transition ($M(hfac)_2 \cdot 2H_2O$, avec $M = Cu, Ni, Co, Cd, Mn$), puis, après 20 min, une solution d'un deuxième sel contenant un métal de lanthanide ($Ln(hfac)_3 \cdot 2H_2O$, avec $Ln = Dy, Yb, Y$), dans le même solvant est ajoutée au mélange précédent. Le tout est laissé en évolution suivant les conditions opératoires requises pour chaque technique utilisée.

Nous avons commencé la synthèse de ce type de complexes par la coordination de l'ion nd car ce dernier peut se coordonner uniquement au site bischélatant. Après, nous avons

ajouté l'ion 4f qui va occuper le site trischélatant disponible. Par contre, si on commence par l'ajout de l'ion 4f qui est capable de se coordonner au deux sites bis et tris chélatant, ce qui mène à une coordination non sélective.

Après traitement, nous avons obtenu treize complexes cibles avec des rendements qui varient entre 44 et 78% (tableau IV.1). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des complexes nd 4f (1-13).

	Formule	Masse moléculaire (g/mol)	Rdt%
1	[Cd Dy(hfac) ₅ (L ⁶) ₂]	4106.42	71
2	[Zn Dy(hfac) ₅ (L ⁶)] · 2(CH ₂ Cl ₂) · (C ₆ H ₁₄) ·	2260.90	66
3	[Zn Yb(hfac) ₅ (L ⁶) ₂] · (CH ₂ Cl ₂) · 2(C ₆ H ₁₄) · (H ₂ O)	4134.36	63
4	[Mn Dy(hfac) ₅ (L ⁶)] · 2(CH ₂ Cl ₂) ·	2165.60	78
5	[Mn Yb(hfac) ₅ (L ⁶)] · 2(CH ₂ Cl ₂) ·	2166.38	76
6	[Co Y(hfac) ₅ (L ⁶)] · 2(CH ₂ Cl ₂) · (C ₆ H ₁₄) ·	2182.17	66
7	[Co Dy(hfac) ₅ (L ⁶)] · 2(CH ₂ Cl ₂) · (C ₆ H ₁₄) ·	2255.77	69
8	[Co Yb(hfac) ₅ (L ⁶)]	2010.28	65
9	[Ni DY(hfac) ₅ (L ⁶)] · 2(CH ₂ Cl ₂) · (C ₆ H ₁₄) ·	2255.57	70
10	[Ni Yb (hfac) ₅ (L ⁶)] ·	2010.08	71
11	[Zn Dy(tta) ₂ (hfac) ₃ (L ⁶)] · (CH ₂ Cl ₂) ·	1337.5	44
12	[Cu(hfac) (MeOH) (L ⁶)] · 0,5 (CH ₂ Cl ₂) ·	863.54	64
13	[Cu(H ₂ O) Dy(hfac) ₄ (L ⁶)] · (CH ₂ Cl ₂) ·	2888.95	66

III.2. Caractérisation des complexes 3d4f :

Pour tester la *véracité* de la synthèse, nos complexes préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyses dont les plus importants sont l'analyse élémentaire et la diffraction par rayons X.

III.2.1 Analyse élémentaire :

Les résultats de l'analyse élémentaire des différents complexes organométalliques élaborés (tableau IV.2) révèlent des valeurs expérimentales en parfait accord avec celles établies théoriquement.

Tableau IV.2 : Résultats de l'analyse élémentaire des complexes 1-13.

	<i>Formule brute</i>	<i>% calculé</i>	<i>% trouvé</i>
1	C ₁₁₈ H ₇₀ Cd ₂ Dy ₂ F ₆₀ N ₁₆ O ₂₀ S ₁₂	<u>C</u> 34.48, <u>H</u> 1.70, <u>N</u> 5.45	<u>C</u> 34.81, <u>H</u> 1.86, <u>N</u> 5.29.
2	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ ZnF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Dy	<u>C</u> 35.56, <u>H</u> 2.34, <u>N</u> 4.95	<u>C</u> 35.51, <u>H</u> 2.26, <u>N</u> 4.89.
3	C ₁₁₉ H ₇₂ Zn ₂ Yb ₂ F ₆₀ N ₁₆ O ₂₁ S ₁₂ Cl ₂	<u>C</u> 34.54, <u>H</u> 1.74, <u>N</u> 5.42	<u>C</u> 34.91, <u>H</u> 1.99, <u>N</u> 5.29.
4	C ₆₁ H ₃₉ MnDyF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Cl ₄	<u>C</u> 33.80, <u>H</u> 1.80, <u>N</u> 5.17	<u>C</u> 33.71, <u>H</u> 1.86, <u>N</u> 5.09
5	C ₆₁ H ₃₉ MnYbF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Cl ₄	<u>C</u> 33.64, <u>H</u> 1.79, <u>N</u> 5.15	<u>C</u> 33.61, <u>H</u> 1.86, <u>N</u> 5.19.
6	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ CoF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Y	<u>C</u> 36.84, <u>H</u> 2.43, <u>N</u> 5.13	<u>C</u> 36.71, <u>H</u> 2.36, <u>N</u> 5.05.
7	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ CoF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Dy	<u>C</u> 35.64, <u>H</u> 2.35, <u>N</u> 4.97	<u>C</u> 35.61, <u>H</u> 2.30, <u>N</u> 4.79.
8	C ₅₉ H ₃₅ CoF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Yb	<u>C</u> 35.22, <u>H</u> 1.74, <u>N</u> 5.57	<u>C</u> 35.61, <u>H</u> 1.99, <u>N</u> 5.29.
9	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ NiF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Dy	<u>C</u> 35.65, <u>H</u> 2.35, <u>N</u> 4.97	<u>C</u> 35.71, <u>H</u> 2.33, <u>N</u> 4.78.
10	C ₅₉ H ₃₅ NiF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆ Yb	<u>C</u> 35.22, <u>H</u> 1.74, <u>N</u> 5.57	<u>C</u> 35.52, <u>H</u> 1.96, <u>N</u> 5.37
11	C ₆₆ H ₄₃ Cl ₂ DyZnF ₂₄ N ₈ O ₁₀ S ₈	<u>C</u> 37.37, <u>H</u> 2.03, <u>N</u> 5.28	<u>C</u> 37.51, <u>H</u> 2.16, <u>N</u> 5.09.
12	C ₃₁ H ₃₁ CuF ₆ N ₁ O ₃ S ₆	<u>C</u> 43.08, <u>H</u> 3.59, <u>N</u> 1.62	<u>C</u> 43.01, <u>H</u> 3.66, <u>N</u> 1.59.
13	C ₇₅ H ₄₀ Cl ₂ CuDy ₂ F ₄₈ N ₈ O ₁₇ S ₆	<u>C</u> 31.15, <u>H</u> 1.38, <u>N</u> 3.88	<u>C</u> 31.11, <u>H</u> 1.36, <u>N</u> 3.93.

III.2.2. Etudes des structures cristallines :

Les structures cristallines de l'ensemble des complexes ont été résolues par une analyse par diffraction RX sur monocristaux. Les paramètres cristallographiques sont rapportés dans les tableaux IV.3, IV.4 et IV.5.

Tableau IV.3 : Les données cristallographiques des complexes 1, 3, 4, 6.

Composés	1	3	4	6
Formule	C ₁₁₈ H ₇₀ Cd ₂ Dy ₂ F ₆₀ N ₁₆ O ₂₀ S ₁₂	C ₁₁₉ H ₇₂ Cl ₂ Zn ₂ Yb ₂ F ₆₀ N ₁₆ O ₂₁ S ₁₂	C ₆₁ H ₃₉ Cl ₄ MnDy F ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ CoY F ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆
M / g.mol ⁻¹	4106.42	4134.36	2165.60	2182.17
Système cristallin	triclinique	triclinique	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P2 ₁ /n (N°14)
Paramètres de la maille A, b, c (Å) α, β, γ (°)	a = 12.700(3) b = 24.985(5) c = 26.286(5) α = 101.213(6) β = 99.668(5) γ = 98.737(6)	a = 12.640(4) b = 26.082(8) c = 26.380(8) α = 101.645(8) β = 90.606(9) γ = 100.406(9)	a = 12.813(2) b = 17.119(3) c = 19.788(4) α = 86.381(6) β = 89.219(6) γ = 76.672(6)	a = 13.189(2) b = 16.340(3) c = 40.379(7) β = 98.251(4)
Volume / Å ³	7917(3)	8368(5)	4215.0(14)	8612(2)
Z	2	2	2	4

T / K	150 (2)	150(2)	150(2)	150 (2)
Domaine angulaire	$5.83 \leq 2\theta \leq 54.97$	$4.16 \leq 2\theta \leq 55.52$	$4.12 \leq 2\theta \leq 55.49$	$2.28 \leq 2\theta \leq 55.10$
ρ_{calc} , g.cm ⁻³	1.723	1.641	1.706	1.683
μ , mm ⁻¹	1.490	1.701	1.427	1.256
Nombre de réflexion	193117	276977	78615	62407
réflexion indépendantes	36147	38578	19393	18545
$F_o^2 > 2\sigma(F_o)^2$	17178	18770	13489	5686
Nombre de variables	1522	1873	922	743
R_{int} , R_1 , wR_2	0.1754, 0.1609, 0.4180	0.2022, 0.1190, 0.2754	0.1006, 0.1441, 0.3569	0.2160, 0.2179, 0.5020

Tableau IV.4 : Les données cristallographiques des complexes 8, 11, 12, 13.

Composés	8	11	12	13
Formule	C ₅₉ H ₃₅ CoYbF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆	C ₄₄ H ₂₆ ErF ₉ N ₂ O ₆ S ₁₀	C ₃₁ H ₃₁ CuF ₆ N ₁ O ₃ S ₆	C ₇₅ H ₄₀ Cl ₂ CuDy ₂ F ₄₈ N ₈ O ₁₇ S ₆
M / g.mol ⁻¹	2010.28	1337.5	863.54	2888.95
Système cristallin	triclinique	triclinique	triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)	P-1 (N°2)
Paramètres de la maille a, b, c (Å) α , β , γ (°)	a = 12.664(3) b = 16.455(4) c = 21.398(5) α = 90.682(8) β = 102.892(8)	a = 13.226(3) b = 17.850(3) c = 21.031(4) α = 102.119(5) β = 93.735(5)	a = 9.7341(18) b = 13.820(3) c = 15.588(3) α = 113.594(6) β = 107.762(6) γ = 93.416(6)	a = 14.501(4) b = 19.225(6) c = 20.545(6) α = 91.777(10) β = 103.902(9) γ = 111.996(9)
Volume / Å ³	γ = 93.699(9)° 4335.9(17)	γ = 110.483(5)° 4495.3(15)	1790.0(6)	5108(3)
Z	2	2	2	2
T / K	150(2)	150(2)	150	150
Domaine angulaire	$1.95 \leq 2\theta \leq 55.12$	$5.83 \leq 2\theta \leq 54.97$	$4.43 \leq 2\theta \leq 54.89$	$5.83 \leq 2\theta \leq 54.97$
ρ_{calc} , g.cm ⁻³	1.540	1.566	1.602	1.878

μ , mm ⁻¹	1.524	1.440	1.029	1.981
Nombre de réflexion	88634	82862	36206	103507
réflexion indépendantes	18906	20454	8146	23325
$F_o^{2>} 2\sigma(F_o)^2$	6583	5657	5127	16423
Nombre de variables	952	721	442	928
R_{int} , R_1 , wR_2	0.2107, 0.1254, 0.2795	0.2256, 0.1498, 0.3694	0.0814, 0.0707, 0.1821	0.1656, 0.2417, 0.5480

Tableau IV.5 : données cristallographiques des composés 2, 5, 7, 9 et 10.

composé	2	5	7	9	10
Formule	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ ZnDy F ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆	C ₆₁ H ₃₉ Cl ₄ MnYb F ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ CoDy F ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆	C ₆₇ H ₅₃ Cl ₄ NiDy F ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆	C ₅₉ H ₃₅ NiYbF ₃₀ N ₈ O ₁₀ S ₆
M /g.mol ⁻¹	2260.90	2166.38	2255.77	2255.57	2010.08
Système cristallin	monoclinique	triclinique	monoclinique	monoclinique	triclinique
Paramètre de la maille a, b, c (Å) α , β , γ (°)	a=13.0349 (50) b=16.0719(67) c=40.5385(143) β =98.7432(113)	a=12.6744(19) b= 17.2322(26) c = 19.7161(29) α =93.2236(54) β = 91.3049(54) γ = 104.6066(61)	a=13.0886(24) b=16.1922(30) c=40.6329(76) β = 99.1885(46)	a=13.1928(18) b=16.1446(23) c=39.8516(59) β = 98.7085(46)	a=12.7539(3) b= 16.3134(45) c = 21.1691(56) α =90.6833(80) β =102.7846(76) γ = 94.2735(83)
Volume / Å ³	8393.94(912)	4157.34(170)	8500.95(457)	8390.22(357)	4281.48(325)
Z	4	2	4	4	2
T / K	150 (2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
2 θ range /°	4.74 ≤ 2 θ ≤ 38.96	4.68 ≤ 2 θ ≤ 37.92	4.72 ≤ 2 θ ≤ 37.22	4.72 ≤ 2 θ ≤ 37.22	4.54 ≤ 2 θ ≤ 29.22

La série des composés de **1** à **10** possède, en général, une structure moléculaire semblable. Les dissimilitudes qui subsistent viennent des groupes d'espaces qui découlent du nombre et nature des molécules de solvants de la cristallisation. Ces différences dépendent, aussi, de la taille des ions métalliques de type 3d et 4f. En conséquence une description générale de la structure est donnée pour la série entière et seulement les changements structurels cruciaux seront précisés. Les hydrogènes et les molécules de solvants sont omis pour plus de clarté.

Les motifs en sphères, représentent le fragment 4,5-[4,5-bis (propylthio)-tétrathiofulvalényl]-1*H*-benzimidazol-2-yl} pyridine par contre le fragment dpp, les précurseurs métalliques M(hfac)₂ et Ln(hfac)₃ sont désignés par des bâtonnets.

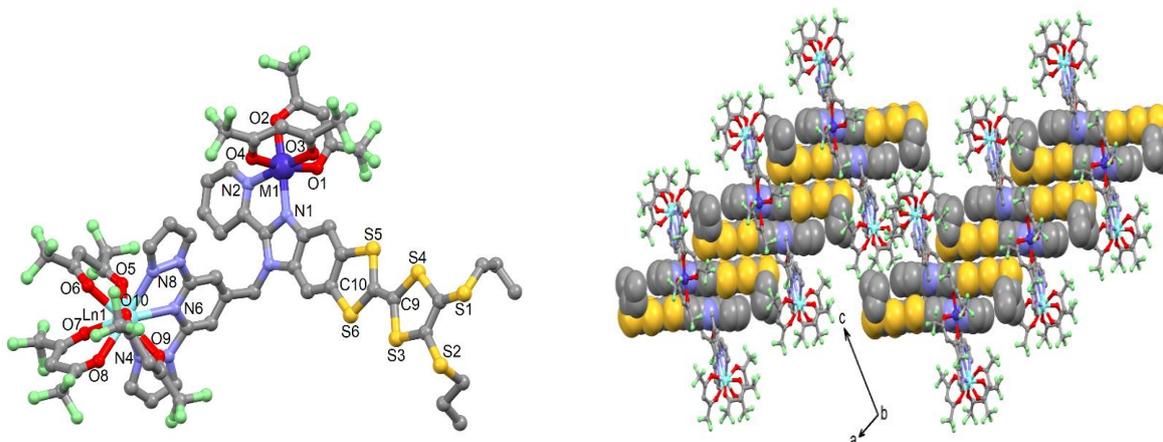


Figure IV.2 : A gauche : Structure moléculaire représentative des composés 1-10.

A droite : Empilement cristallin représentatif des composés 1-10.

L'ion Ln1 est entouré, d'une part, par six atomes d'oxygène qui appartiennent aux trois ligands de hfac⁻ et, d'autre part, par trois atomes d'azote qui viennent du site de coordination (dpp) du ligand L⁶. Par contre, l'ion M1 est entouré par quatre atomes d'oxygène qui appartiennent à deux ligands de hfac⁻ et deux atomes d'azote qui proviennent du site de coordination (bzip) du L⁶. Les distances moyennes de la liaison lanthanide-oxygène (Ln-O) qui varient du 2.319 au 2.388Å sont plus courtes que les distances moyennes de la liaison lanthanide-azote (Ln-N) qui s'étend du 2.487 au 2.568Å (tableau IV.6) cela est dû au caractère oxophilique du lanthanide. Au niveau des liaisons métal de transition-oxygène ou azote, la différence entre M-O et M-N n'est pas significative comme pour le cas des ions lanthanide parce que la nature de la liaison Ln-X est ionique alors que la liaison M-X est covalente (tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Les longueurs des liaisons inter et intramoléculaire pour les complexes 1, 3, 4, 6, 8, 11 et 13.

	d moy (M-O)/Å	d moy (M-N)/Å	d moy (Ln-O)/Å	d moy (Ln-N)/Å	Intra mol. d (Ln-M)/Å	Intermol. d (Ln-M)/Å	Intermol. d (Ln-Ln)/Å
1	2.272(13)	2.297(14)	2.379(12)	2.519(11)	10.224(3)	8.869(2)	8.130(2)
	2.268(15)	2.290(18)	2.340(14)	2.568(18)	10.767(3)	9.006(2)	8.421(2)
							8.915(2)
3	2.101(9)	2.100(11)	2.332(10)	2.487(10)	9.723(3)	9.273(3)	8.716(2)

	2.083(9)	2.103(11)	2.319(9)	2.499(11)	10.678(4)	10.393(3)	9.946(2) 10.256(2)
4	2.160(11)	2.228(12)	2.368(10)	2.533(10)	10.660(3)	9.073(3)	8.655(2)
6	2.040(13)	2.095(14)	2.346(13)	2.504(14)	10.109(3)	9.467(3)	10.288(3)
8	2.066(11)	2.069(13)	2.336(10)	2.487(13)	10.017(3)	10.631(3)	9.899(2)
11	2.112(13)	2.140(16)	2.388(11)	2.556(11)	10.001(3)	11.210(3)	8.990(2)
13	2.043(20)	1.985(25)	2.375(21) 2.328(21)	2.510(30) /	10.055(6)	6.001(4)	8.512(3)

La résolution cristalline nous permet la caractérisation de la géométrie de la sphère de coordination de l'ion lanthanide. En effet, ces lanthanides sont dotés le plus souvent d'une sphère de coordination comportant huit, ou neuf, atomes coordonnants, aboutissant finalement à plusieurs géométries possibles à disposition régulière.

Ainsi, les ions lanthanides avec huit atomes coordonnants peuvent engendrer trois géométries idéalisées courantes.

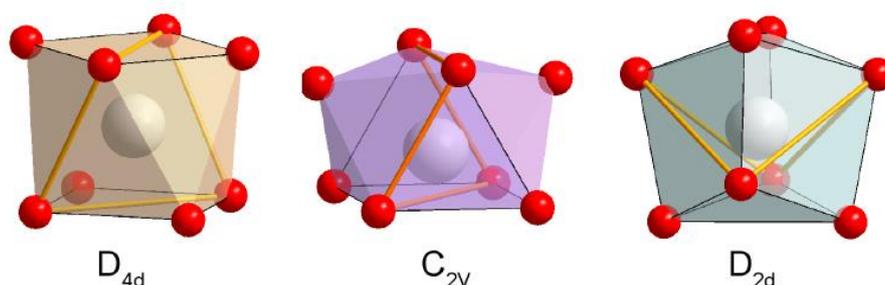


Figure IV.3 : Les sphères de coordination idéales possibles pour un ion lanthanide de coordination huit

En premier lieu, on a l'anti-prisme à base carrée, de symétrie D_{4d} ou l'ion lanthanide est placé entre deux carrés déphasés d'un angle de $\pi/2$; $\alpha_1 = \alpha_2 = 0^\circ$, $\alpha_3 = \alpha_4 = 52,4^\circ$. L'autre est un prisme trigonal bicappé, de symétrie C_{2v} , ou l'ion est au centre d'un prisme à base triangulaire dont deux des trois faces carrées sont coiffées d'un atome ; $\alpha_1 = 0^\circ$, $\alpha_2 = 21,8^\circ$, $\alpha_3 = 48,2^\circ$, $\alpha_4 = 48,2^\circ$. Enfin, la dernière géométrie est un dodécaèdre triangulaire, de symétrie D_{2d} , ou l'ion lanthanide se situe à l'intersection de deux trapèzes orthogonaux ; $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 29,5^\circ$.

Par contre, les ions lanthanides nona-coordinés se trouvent sous deux géométries idéales courantes. La première est un anti-prisme à base carrée dont l'une des faces carrée est coiffée d'un atome avec une symétrie C_{4v} ; La deuxième est un prisme trigonal tricappé, de symétrie

D_{3h} , ou l'ion lanthanide est au centre d'un prisme à base triangulaire dont les trois faces carrées sont coiffées d'un atome.

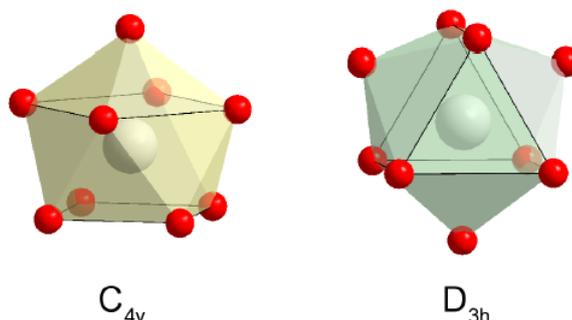


Figure IV.4 : Les sphères de coordination idéales possibles pour un ion lanthanide de coordination neuf.

Les caractéristiques des polyèdres de coordination sont consignées au tableau IV.7.

Tableau VI.7 : Analyses des polyèdres de coordination autour de l'ion de lanthanide dans les composés 1, 3, 4, 6, 8 et 11.

	Métal	$CShM_{TCTPR-9}$ (prisme triangulaire Tricappé D_{3h})	$CShM_{CSAPR-9}$ (anti prisme carré cappé D_{2d})	$CShM_{MFF-9}$ (Muffin C_s)
1	Dy1	0.942	0.936	1.402
	Dy2	1.313	0.553	0.931
3	Yb1	1.178	0.497	0.795
	Yb2	0.434	0.904	1.551
4	Dy1	1.512	0.708	0.995
6	Y1	0.901	0.854	1.040
8	Yb1	0.466	0.909	1.419
11	Dy1	0.790	1.081	1.474

La mesure des longueurs des liaisons doubles centrales C=C du noyau du TTF confirment la forme neutre du ligand L^6 dans tous les composés de **1** à **10**. Le fragment bzip fondu au noyau de TTF forme un squelette moléculaire planaire. L'angle entre le plan de ce dernier et celui constitué par le fragment dpp est désigné par la lettre (α), sa valeur est comprise entre 65 à 76° pour les composés **1-10** (tableau IV.8), excepté pour le complexe **1** qui est de l'ordre 54.8°.

Tableau IV.8 : Distances interatomiques(Å) et angles(°) sélectionnés pour les complexes 1, 3, 4, 6, 8, 11 et 13.

	1	3	4	6	8	11	13
$\alpha/^\circ$	74.4(4) 54.8(6)	76.2(3) 65.6(3)	69.7(4)	76.4(4)	69.8(4)	67.7(4)	84.6(4)
Å	S1...O2=3.044 S11...S3=3.372 S11...S4=3.681 S10...S5=3.780 S10...S6=3.679	S9...S5=3.68 S10...S6=3.743 S11...S3=3.594 S12...S4=3.654	S5...S3= 3.743 S6...S4= 3.761	S5...S3= 3.728 S6...S4= 3.737	S5...S3= 3.630 S6...S4= 3.569	S5...S3= 3.715 S6...S4= 3.685	S2...S= 3.969

L'empilement cristallin de tous les complexes montre que le ligand **L**⁶ constitué de deux motifs donneur –accepteur D-A se trouve sous forme de dimères tête-bêche. Ces dimères forment des colonnes le long de l'axe (a) avec des interactions donneur-donneur (D-D) par des courts contacts S... S. Chaque colonne D-A est séparée par les fragments Ln (hfac)₃ et M (hfac)₂ le long de l'axe b et de l'axe c, respectivement. Les distances Ln-Ln intermoléculaires les plus courtes aussi bien que les distances inter- et intramoléculaires de M-Ln ont été mentionnées dans le tableau IV.6.

Il faut noter que les différences structurales les plus importantes de cette série sont observées dans le cas du complexe **1** (fig.IV.5). En fait, le ligand **L**⁶ est clairement déformé avec une valeur de α la plus basse de tous les autres composés hétéro-bimétalliques 3d4f.

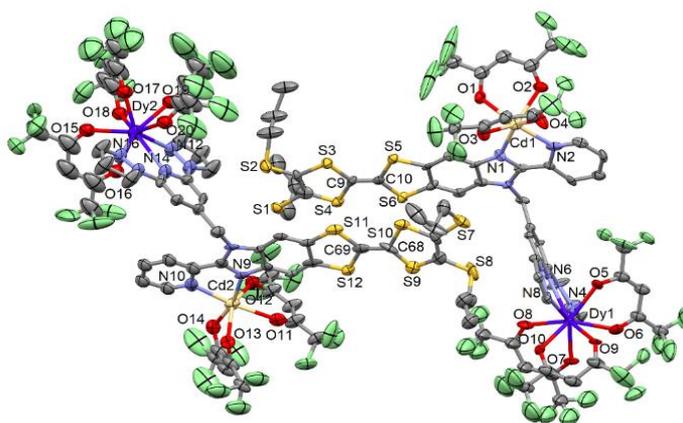


Figure IV.5 : Représentation ORTEP du complexe 1. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.

Dans les figures IV.6- IV.9, on présente successivement des représentations ORTEP et les empilements cristallins des complexes **3**, **4**, **6** et **8**.

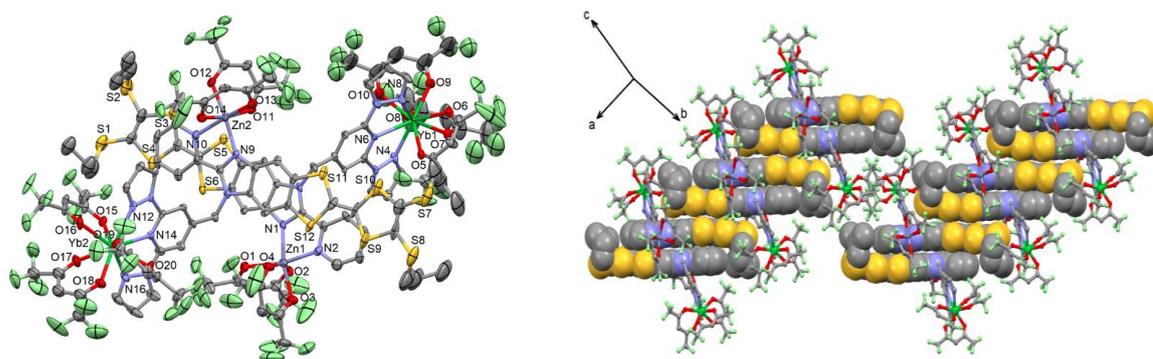


Figure IV.6 : A gauche : Représentation ORTEP du complexe 3.

A droite : Empilement cristallin du complexe 3.

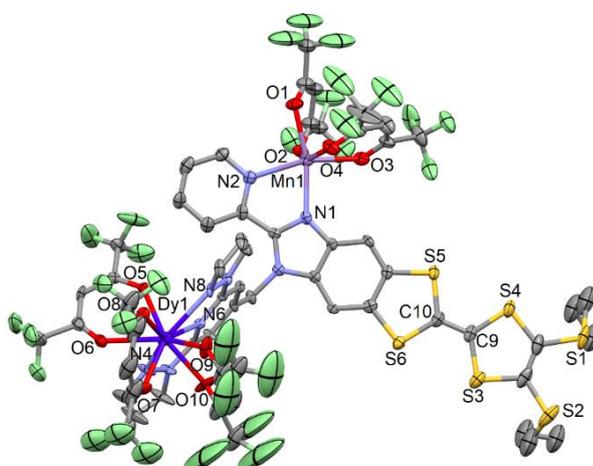


Figure IV.7 : Représentation ORTEP du complexe 4. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.

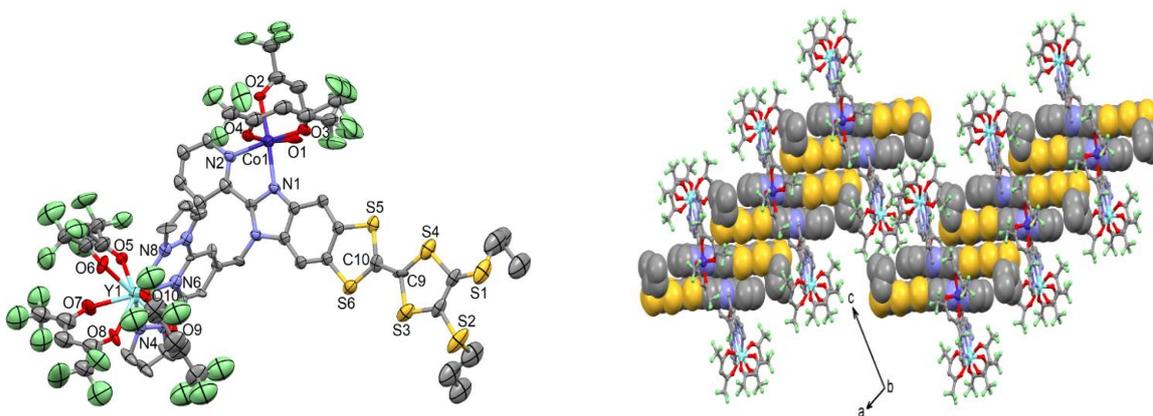


Figure IV.8 : A gauche : Représentation ORTEP du complexe 6.

A droite : Empilement cristallin du complexe 6.

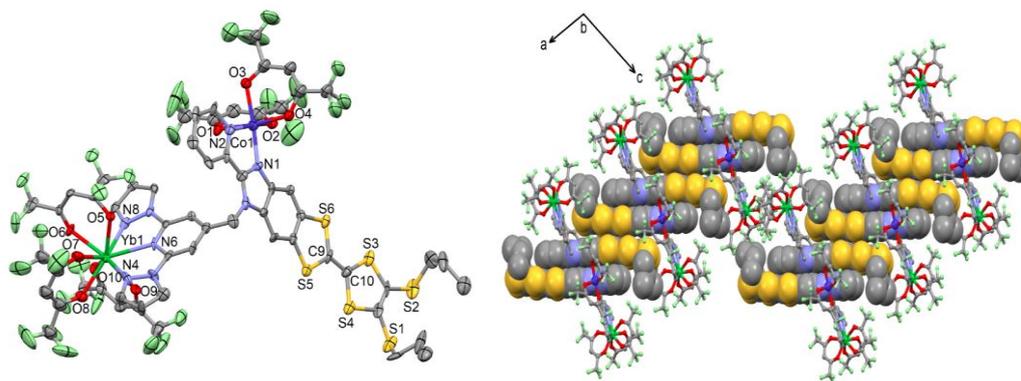


Figure IV.9 : A gauche : Représentation ORTEP du complexe 8.

A droite : Empilement cristallin du complexe 8.

III.2.3. Structure cristalline du complexe $[\text{Zn Dy} (\text{tta})_2(\text{hfac})_3(\text{L}^6)] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (11) :

Le composé binucléaire **11** cristallise dans le groupe d'espace P-1 (N°2) du système cristallin triclinique (tableau IV.4). L'unité asymétrique se compose d'une molécule $[\text{ZnDy} (\text{tta})_2(\text{hfac})_3(\text{L}^6)]$, et une molécule de dichlorométhane venant de la cristallisation (fig.IV.10).

La structure par rayon X de ce complexe montre qu'un échange des ligands ancillaires hfac^- et tta^- a lieu entre les précurseurs $\text{Zn}(\text{tta})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui permet la formation des précurseurs $\text{Zn}(\text{hfac})(\text{tta})$ et $\text{Dy}(\text{hfac})_2(\text{tta})$ qui sont de taille idéale pour les sites de coordination bzip et dpp .

Ce phénomène a été déjà observé dans les complexes homobimétalliques à partir de ce même ligand en utilisant comme précurseurs organométalliques $\text{Dy}(\text{hfac})_3$ et de $\text{Dy}(\text{tta})_3$ ^[5].

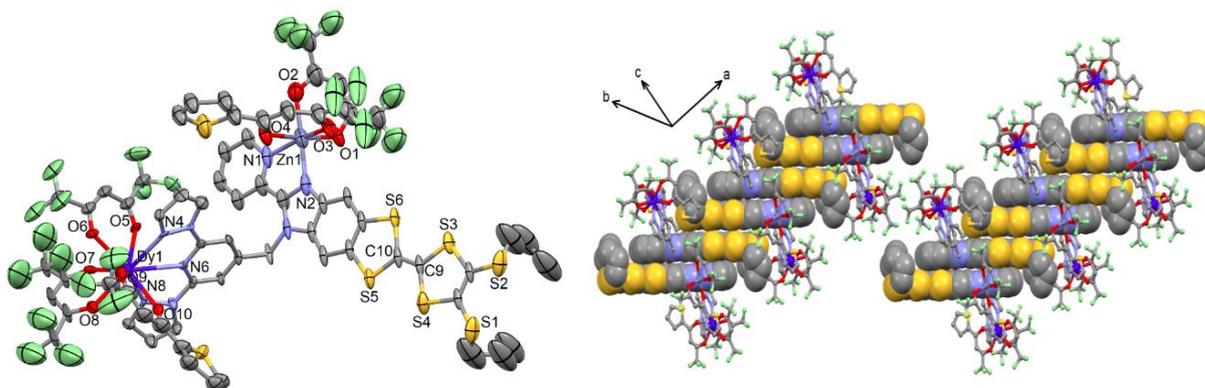


Figure IV.10 : A gauche : Représentation ORTEP du complexe 11.

A droite : Empilement cristallin du complexe 11.

Pour cette molécule, le polyèdre de coordination de l'ion Dysprosium est de type prisme trigonale tricappé de symétrie D_{3h} (tableau IV.7).

La réorganisation des ligands auxiliaires n'induit pas les changements cruciaux sur les longueurs des liaisons M-X et Ln-X (X= O et N) (tableau IV.6). L'empilement cristallin colonnaire de ce composé mène à la formation des dimères du D-D et du D-A (fig. IV.10).

III.2.4. Structure cristalline du complexe $[Cu(hfac)(MeOH)(L^6)] \cdot 0,5(CH_2Cl_2)$ (**12**) et du complexe $[Cu(H_2O)Dy(hfac)_4(L^6)] \cdot (CH_2Cl_2)$ (**13**) :

Les structures cristallines précédentes des complexes **1-10** ont montré que les ions métalliques de type Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} et Cd^{II} peuvent être insérés dans les composés hétéro-bimétalliques. Par contre, l'ion Cu^{II} avec Dy^{III} et en présence du méthanol (MeOH) mène à la formation d'un composé mononucléaire 3d pur de formule $[Cu(hfac)(MeOH)(L^6)] \cdot 0,5(CH_2Cl_2)$ (**12**), mais en absence de cet alcool, la formation d'un composé hétéro-bimétallique de formule $[Cu(H_2O)Dy(hfac)_4(L)] \cdot [Dy(hfac)_4] \cdot (CH_2Cl_2)$ (**13**) a été observée.

Le composé **12** cristallise dans groupe d'espace P-1(N°2) du système cristallin triclinique (tableau IV.4). Sa structure cristalline indique que la combinaison Cu^{II} /alcool a permis une réaction de N-désalkylation. Ce phénomène a conduit à la formation d'un seul site de coordination occupé par l'ion Cu^{II} bichélaté par N3 de l'amine déprotonée et N2 de l'atome de la pyridine (fig. IV. 11).

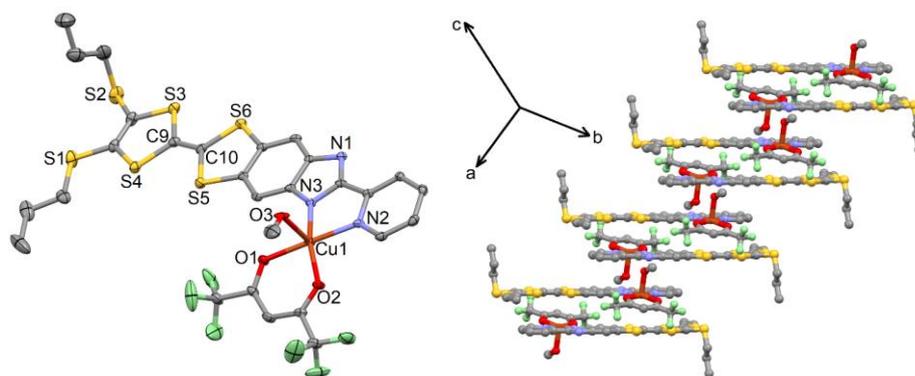


Figure IV.11 : A gauche : Représentation ORTEP du complexe 12.

A droite : Empilement cristallin du complexe 12.

Le départ d'un anion $hfac^-$ du précurseur $Cu(hfac)_2$, permet la coordination du centre métallique Cu^{II} avec une molécule du méthanol en position axiale.

On peut décrire la sphère de coordination du cuivre comme une pyramide à base carrée. Elle est formée de deux atomes d'oxygène (O1, O2) et deux atomes d'azote (N2, N3) en carré plan et d'un atome d'oxygène (O3) en position apicale avec une longue distance Cu1-O3 due à l'effet de Jahn-Teller.

L'empilement cristallin indique la formation des colonnes des dimères têtes-bêches donneur-accepteur D-A et des dimères accepteur-accepteur le long de l'axe a (où A est le fragment bzip) (fig. IV.11). Les dimères D-A sont favorisés en raison des interactions π - π et les contacts Cu1...S6 en position axiale. Les dimères A-A sont favorisés grâce à la liaison hydrogène entre le méthanol coordonné et l'imine du fragment d'imidazole (N3...O3 = 2.784 Å). Dans le cristal, les colonnes agissent l'une sur l'autre par les contacts S1...S (3.838 Å).

Le complexe 13 cristallise dans le groupe d'espace P-1 (N°2) du système cristallin triclinique et (tableau IV.4). l'unité asymétrique se compose d'un cation [Dy Cu(H₂O)(hfac)₄(L⁶)]⁺, un anion [Dy(hfac)₄]⁻ et d'une molécule de dichlorométhane venant de la cristallisation (fig.IV.12).

La structure de rayon X indique que le site de coordination dpp est occupé par le précurseur Dy(hfac)₃ comme prévu. Par contre, l'ion Cu^{II} occupe le site bzip et le polyèdre de coordination garde sa géométrie pyramidale carrée (fig.IV.11).

La position axiale dans ce composé est occupée par une molécule d'eau au lieu de la molécule du méthanol.

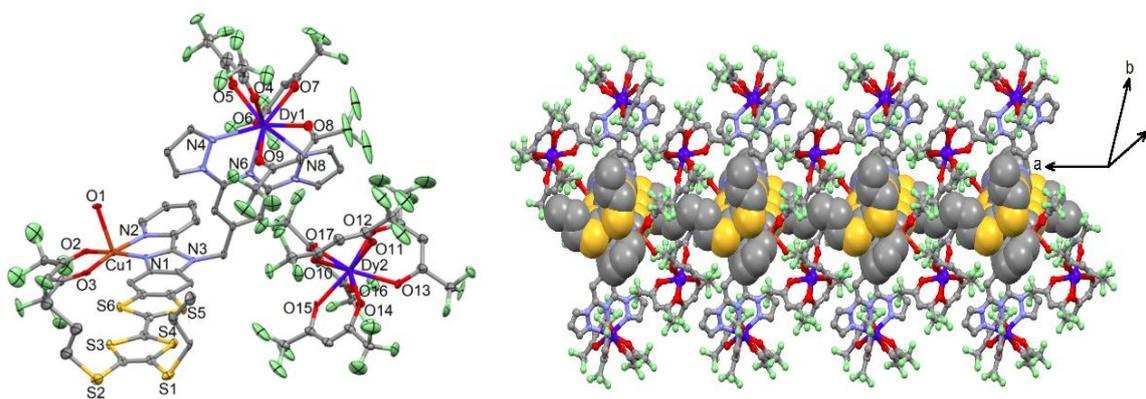


Figure IV.12 : A gauche : Représentation ORTEP du complexe 13.

A droite : Empilement cristallin du complexe 13.

La géométrie pyramidale à base carrée mène à la perte d'un anion de hfac⁻, pour permettre la coordination de l'ion Cu^{II} au site bis-chélatant bzip par les deux atomes d'azote

de la fonction imine (-N1=N2-) appartenant respectivement à l'imidazole (N1) et à la pyridine (N2). En conséquence, le fragment $[\text{Dy Cu} (\text{H}_2\text{O}) (\text{hfac})_4 (\text{L}^6)]^+$ est cationique, ce qui conduit à la formation de l'anion $[\text{Dy} (\text{hfac})_4]^-$ pour assurer la neutralité électrique du composé **13**. Les anions $[\text{Dy} (\text{hfac})_4]^-$ agissent fortement l'un sur l'autre avec la molécule d'eau axiale par des liaisons hydrogène ($\text{O1} \dots \text{O13} = 2.780 \text{ \AA}$ et $\text{O1} \dots \text{O16} = 3.007 \text{ \AA}$). Une telle proximité mène à une distance intermoléculaire courte entre Cu1 et Dy2 ($6.001 (4) \text{ \AA}$) en comparaison avec les distances intermoléculaires M-Ln observées dans les autres composés (tableau IV.6).

L'angle α est également affecté par la présence de l'anion $[\text{Dy} (\text{hfac})_4]^-$. Les deux fragments dpp et bzip sont presque orthogonaux ($\alpha = 84.6 (4)^\circ$) (tableau IV.7).

L'empilement cristallin montre aussi la formation des dimères isolés tête-bêche le long de l'axe (a) et aucun contact S...S a été observé (fig.IV.11). Les plus courts contacts intramoléculaire Cu-Dy et intermoléculaire Dy-Dy sont dans la même gamme des distances que pour les composés **1-11** (tableau IV.6).

IV. Synthèse et caractérisation des complexes hétéro-bimétalliques $4f4f'$:

Cette partie est concentrée sur la conception et la construction architecturale des composés hétéro-bimétallique $4f 4f'$. Pour atteindre notre objectif, nous avons suivi les orientations synthétiques suivantes :

- ✓ Le grand lanthanide préfère à se coordonner avec le site trischélatant (dpp), cette première orientation nous a été utile pour la coordination sélective à température ambiante de l'ion de Pr^{III} dans le composé **14**.
- ✓ Par contre, le chauffage du mélange de la réaction mène à la coordination des deux sites bischélatant (bzip) et trischélatant (dpp), cette attitude nous a conduit à la préparation du complexe $[\text{Nd}_2(\text{hfac})_6(\text{L}^6)] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14})$ (**18**).
- ✓ La coordination sélective du grand lanthanide Nd^{III} sur le site dpp et le petit lanthanide Dy^{III} sur le site bzip, nous a conduit à la formation du composé $[\text{Dy}_{1,21}\text{Nd}_{0,79} (\text{hfac})_6 (\text{L}^6)] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14})$ (**15**).
- ✓ Le remplacement du $\text{Dy} (\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par $\text{Dy} (\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nous a aidé à la préparation du complexe $[\text{Dy}_{1,11}\text{Nd}_{0,89} (\text{tta})_3(\text{hfac})_3(\text{L}^6)]$ (**16**)
- ✓ L'utilisation d'un lanthanide plus petit que Dy^{III} comme le Yb^{III} nous a permis la formation du complexe $[\text{Yb}_{1,04}\text{Nd}_{0,96} (\text{hfac})_6(\text{L}^6)]$ (**17**)

- ✓ L'utilisation simultanée d'un petit lanthanide (Yb^{III}) et d'un grand lanthanide (Pr^{III}) nous a conduits finalement à la formation du composé [YbPr(hfac)₆(L⁶)] (**19**).

IV.1. Préparation des complexes 4f4f' :

L'obtention de ce nouveau type de complexes dinucléaires est basée sur la même procédure synthétique des composés nd4f. La réaction débute par la condensation d'un équivalent du ligand L⁶ avec un équivalent du sel Ln(hfac)₃·2H₂O en solution de dichlorométhane. Puis, un équivalent du sel Ln'(hfac)₃·2H₂O est ajouté au mélange précédent. Afin d'obtenir nos complexes sous formes de cristaux, des tentatives de cristallisation (diffusion liq.-liq. et évaporation lente) ont été effectuées dans l'hexane.

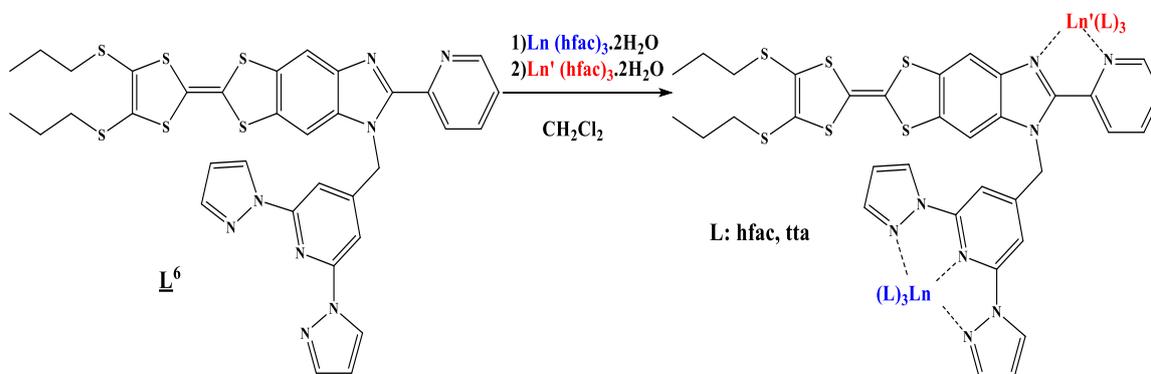


Schéma IV.4 : Synthèse des complexes 4f4f'.

IV.2. Résultats obtenus :

Les résultats de la complexation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.9 : Caractéristiques des complexes 4f4f' (14-19).

	<i>Formule du complexe</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>	<i>Rdt (%)</i>
14	[Pr(hfac) ₃ (L ⁶)] ₂ ·0,25(CH ₂ Cl ₂)·0,5(C ₆ H ₁₄) ·	3074,5	41
15	[Dy _{1,21} Nd _{0,79} (hfac) ₆ (L ⁶)]·2(CH ₂ Cl ₂)·(C ₆ H ₁₄)·	2550,57	61
16	[Dy _{1,11} Nd _{0,89} (tta) ₃ (hfac) ₃ (L ⁶)] ·	2336,46	61
17	[Yb _{1,04} Nd _{0,96} (hfac) ₆ (L ⁶)]	2303,80	61
18	[Nd ₂ (hfac) ₆ (L ⁶)]·(C ₆ H ₁₄)·	2360,02	68
19	[YbPr(hfac) ₆ (L ⁶)]	2299,32	71

IV.3. Caractérisation des complexes 4f4f' :

IV.3.1. Analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire nous a permis de déterminer les proportions d'atomes essentiels comme le carbone (C), l'hydrogène (H) et l'azote (N) présents dans chaque composé. Les résultats expérimentaux, qui sont consignés dans le tableau IV.10, sont conformes aux calculs théoriques.

Tableau IV.10 : Résultats des analyses élémentaires des complexes 14-19

<i>complexe</i>	<i>élément</i>	<i>% calculé</i>	<i>% trouvé</i>
14 $C_{101.25}H_{73.5}Cl_{0.5}Pr_2F_{36}N_{16}O_{12}S_{12}$	<u>C</u>	39.52,	39.49,
	<u>H</u>	2.39,	2.36
	<u>N</u>	7.29	7.24
15 $C_{72}H_{54}Cl_4Dy_{1.21}F_{36}N_8Nd_{0.79}O_{12}S_6$	<u>C</u>	33.87,	33.59,
	<u>H</u>	2.18,	2.16
	<u>N</u>	4.39	4.48.
16 $C_{73}H_{45}Dy_{1.11}F_{27}N_8Nd_{0.89}O_{12}S_9$	<u>C</u>	37.49,	37.01,
	<u>H</u>	1.93,	1.86,
	<u>N</u>	4.79	4.48.
17 $C_{64}H_{36}Yb_{1.04}F_{36}N_8Nd_{0.96}O_{12}S_6$	<u>C</u>	33.34,	33.50,
	<u>H</u>	1.56,	1.86,
	<u>N</u>	4.86.	4.52
18 $C_{70}H_{50}F_{36}N_8Nd_2O_{12}S_6$	<u>C</u>	35.59,	35.11,
	<u>H</u>	2.12,	2.00,
	<u>N</u>	4.75	4.80
19 $C_{64}H_{36}YbF_{36}N_8PrO_{12}S_6$	<u>C</u>	33.40,	34.00,
	<u>H</u>	1.57,	1.66,
	<u>N</u>	4.87	4.62.

IV.3.2. Etudes des structures cristallines :

Nos complexes préparés ont pu être cristallisés et étudiés structurellement.

Tableau IV.11 : Les données cristallographiques des complexes 14-16.

Composés	14	15	16
Formule	$C_{101.25}H_{73.5}Cl_{0.5}Pr_2F_{36}N_{16}O_{12}S_{12}$	$C_{72}H_{54}Cl_4Dy_{1.21}Nd_{0.79}F_{36}N_8O_{12}S_6$	$C_{73}H_{45}Dy_{1.11}Nd_{0.89}F_{27}N_8O_{12}S_9$
M / g.mol ⁻¹	3074.5	2550.57	2336.46
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	triclinique

Groupe d' espace	C2/c (N°15)	P2 ₁ /n (N°14)	P-1 (N°2)
Paramètres de la maille A, b, c (Å) α, β, γ (°)	a = 42.278(14) b = 11.697(4) c = 50.539(17) $\beta = 92.934(4)$	a = 22.440(2) b = 12.6945(12) c = 33.791(3) $\beta = 100.983(3)$	a = 10.170(2) b = 16.139(3) c = 30.871(6) $\alpha = 97.354(6)$ $\beta = 91.253(6)$ $\gamma = 99.875(6)$
Volume / Å ³	24960(14)	9449.7(16)	4946.0(17)
Z	2	4	2
T / K	150 (2)	150(2)	150(2)
Domaine angulaire	$5.45 \leq 2\theta \leq 55.35$	$5.86 \leq 2\theta \leq 54.97$	$5.83 \leq 2\theta \leq 54.96$
ρ_{calc} , g.cm ⁻³	1.636	1.794	1.569
μ , mm ⁻¹	1.099	1.765	1.590
Nombre de réflexion	72888	103333	83873
Réflexions indépendantes	29067	20831	21407
$F_o^2 > 2\sigma(F_o)^2$	10203	17401	12845
Nombre de variables	1540	1129	910
R _{int} , R ₁ , wR ₂	0.2119, 0.1259, 0.2758	0.0689, 0.1161, 0.2713	0.0985, 0.1417, 0.3555

Tableau IV.12 : Les données cristallographiques des complexes 17-19.

Composés	17	18	19
Formule	C ₆₄ H ₃₆ Yb _{1.04} Nd _{0.96} F ₃₆ N ₈ O ₁₂ S ₆	C ₇₀ H ₅₀ Nd ₂ F ₃₆ N ₈ O ₁₂ S ₆	C ₆₄ H ₃₆ YbPrF ₃₆ N ₈ O ₁₂ S ₆
M / g.mol ⁻¹	2303.80	2360.02	2299.32
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Groupe d' espace	P2 ₁ /n (N°14)	P2 ₁ /n (N°2)	P2 ₁ /n (N°2)
Paramètres de la maille a, b, c (Å) α, β, γ (°)	a = 22.2669(16) b = 12.6525(9) c = 33.194(2) $\beta = 99.920(2)$	a = 22.811(4) b = 12.634(2) c = 31.848(6) $\beta = 103.311(5)$	a = 22.487(5) b = 12.711(2) c = 33.458(7) $\beta = 100.768(7)$

Volume / Å ³	9212.0(11)	8932(3)	9395(3)
Z	4	4	4
T / K	150 (2)	150(2)	150(2)
Domaine angulaire	4.292 ≤ 2θ ≤ 55.16	5.94 ≤ 2θ ≤ 54.96	5.94 ≤ 2θ ≤ 54.96
ρ _{calc} , g.cm ⁻³	1.660	1.755	1.626
μ, mm ⁻¹	1.830	1.425	1.731
Nombre de réflexion	116477	113102	69279
Réflexions indépendantes	21085	20331	20218
Fo ² > 2σ(Fo) ²	11609	6634	12433
Nombre de variables	831	1099	566
R _{int} , R ₁ , wR ₂	0.0657, 0.1365, 0.4015	0.5182, 0.1399, 0.2268	0.1049, 0.2085, 0.5164

IV.3.2.1. Structure cristalline du complexe [Pr(hfac)₃(L⁶)] 2·0,25(CH₂Cl₂) · 0,5(C₆H₁₄) (14) :

Le composé **14** cristallise dans groupe d'espace C2/c (N°15) du système monoclinique (tableau IV .12).

L'unité asymétrique est composé de deux molécules [Pr(hfac)₃(L⁶)], un demi d'une molécule d'hexane et un quart d'une molécule de dichlorométhane (fig. IV.13).

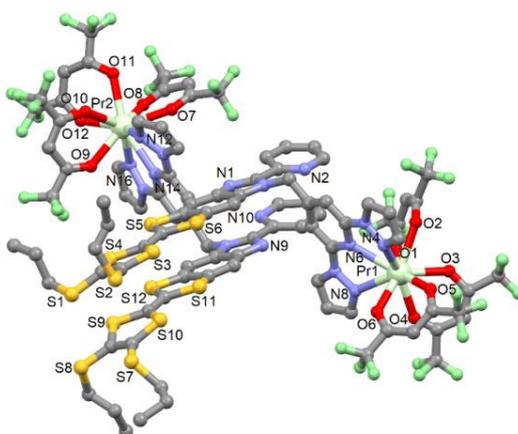


Figure IV.13 : Représentation ORTEP du complexe 14.

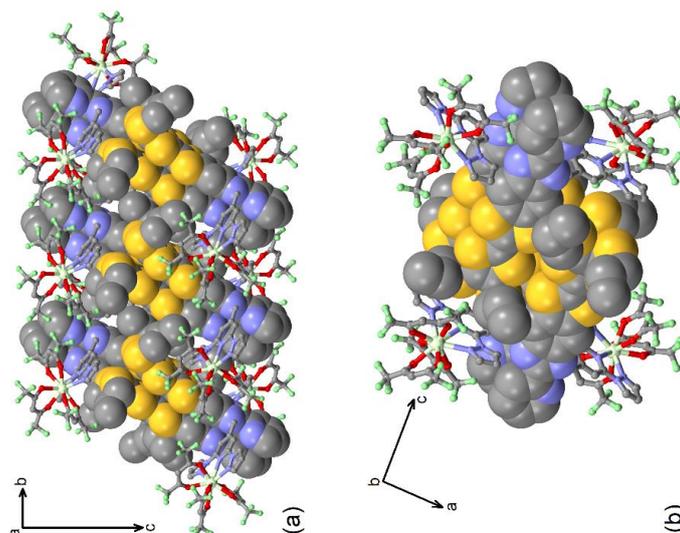


Figure IV.14 : Empilement cristallin du complexe 14.

Les deux molécules forment des dimères par de courts contacts S...S ($S4...S9 = 3.710 \text{ \AA}$, $S4...S10 = 3.718 \text{ \AA}$, $S5...S11 = 3.716 \text{ \AA}$ et $S5...S12 = 3.726 \text{ \AA}$) (tableau IV.13). La structure de rayon X indique que seulement le site de coordination tris-chélatant (dpp) est coordonné au précurseur Pr (hfac)₃. Cette sélectivité peut être expliquée par le rayon ionique de l'ion Pr^{III} qui est plus grand pour s'adapter à la coordination au site bis chélatant (bzip). Le composé **14** illustre bien la préférence des ions de lanthanide aux sites spécifiques de coordination.

Tableau IV.13 : les courts contacts (\AA) et angles ($^\circ$) sélectionnés pour les complexes 14-19.

composé	14	15	16	17	18	19
$a/\text{\AA}$	86.1(3) 86.2(4)	76.1(3)	73.5(3)	72.6(3)	77.9(5)	80.8(5)
courts contacts $/\text{\AA}$	$S4...S9 = 3.710$ $S4...S10 = 3.718$ $S5...S11 = 3.716$ $S5...S12 = 3.726$	$S3...S6 = 3.785$	$S4...S6 = 3.652$	$S3...S6 = 3.657$	$S4...S6 = 3.594$	$S4...S5 = 3.758$

L'ion Pr^{III} est entouré par six atomes d'oxygène issus des trois ligands bidentés hfac⁻ et de trois atomes d'azote venant du site tris-chélatant (dpp). Les distances moyennes Pr-O sont plus courtes ($2.475(10) \text{ \AA}$) que les distances moyennes Pr-N ($2.639(11) \text{ \AA}$) dû au caractère oxophilique du lanthanide.

La géométrie de la sphère de coordination des ions Pr1 et Pr2 est respectivement de type prisme trigonale tricappé de symétrie D_{3h} et de type muffin (Tableau IV.14).

La longueur de la liaison central C=C du noyau TTF est égal à 1.33 (2) Å, ce qui confirme la neutralité du ligand L^6 .

Tableau IV.14 : Analyses des polyèdres de coordination autour de l'ion de lanthanide dans le composé 14.

	Métal	$CShM_{TCTPR-9}$ (prisme trigonale tricappé D_{3h})	$CShM_{CSAPR-9}$ (anti prisme carré cappé D_{2d})	$CShM_{MFF-9}$ (Muffin C_s)
14	Pr1	1.117	1.828	1.920
	Pr2	2.467	1.884	1.319

Le composé 14 peut être utilisé comme intermédiaire pour former d'autres composés hétérobimétaboliques dans lesquels un autre lanthanide plus léger pourrait être associé.

IV.3.2.2. Structure cristalline des complexes $[Ln_{1+x}Nd_{1-x}(hfac)_6(L)] \cdot 2CH_2Cl_2 \cdot C_6H_{14}$ (Ln = Dy, x=0.21 (15); Ln = Yb, x = 0.04 (17); Ln = Nd, x=0 (18)) et $[YbPr(hfac)_6(L)]$ (19) :

Toutes les structures de ces complexes 15, 17-19 sont isostructurales aux complexes homobimétaboliques des ions Dy^{III} et Yb^{III} qui sont déjà publiés [5-6].

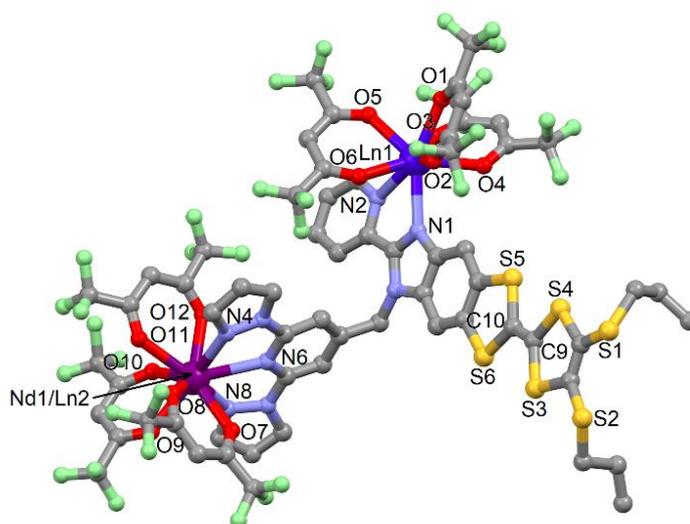


Figure IV .15 : Structure moléculaire représentative des composés 15 et 17-19.

Les composés cristallisent dans groupe d'espace P21/n (N°14) du système monoclinique (tableaux IV.11 et IV.12). L'unité asymétrique est composée de deux unités Ln(hfac)₃, un ligand L⁶, une molécule d'hexane et deux molécules de dichlorométhane venant de la cristallisation (fig.IV.16-19). L'ion Ln1 est entouré par six atomes d'oxygène qui appartiennent à trois ligands de hfac⁻ et deux atomes d'azote du site bis-chélatant (bzip) du ligand L⁶. Le deuxième centre métallique est entouré par six atomes d'oxygène qui appartiennent à trois ligands de hfac⁻ et à trois atomes d'azote du site de coordination tris-chélatant (dpp) du L⁶. Les deux sites de coordination sont occupés par une unité Ln (hfac)₃ et les distances moyennes de Ln-O et de Ln-N ne sont pas identiques, ce qui est peut être expliqué par le nombre de coordinence des ions lanthanides pour les deux sites de coordination : huit pour le site bis chélatant et neuf pour le site tris chélatant.

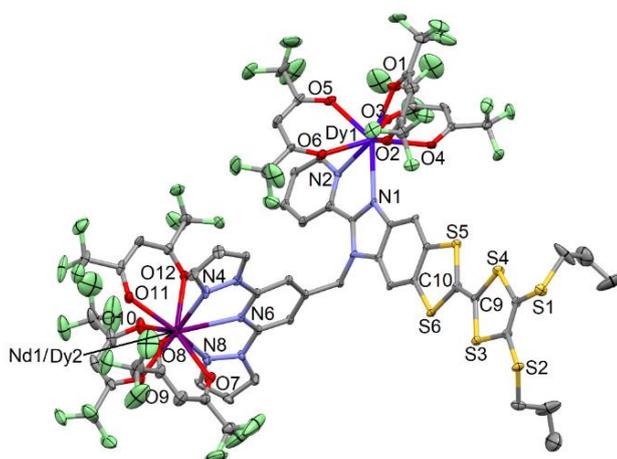


Figure IV.16 : Représentation ORTEP du complexe 15. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.

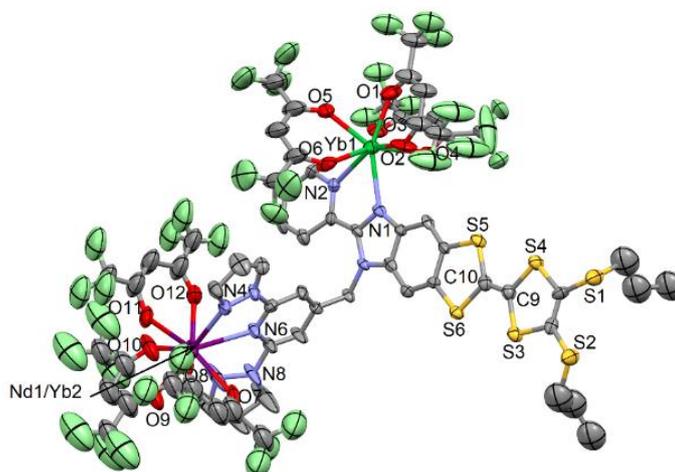


Figure IV.17 : Représentation ORTEP du complexe 17. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.

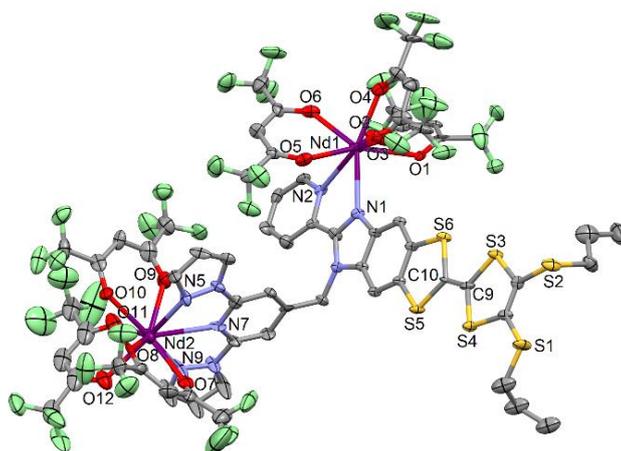


Figure IV.18 : Représentation ORTEP du complexe 18. Les ellipsoïdes sont tracés pour une probabilité de présence 30%.

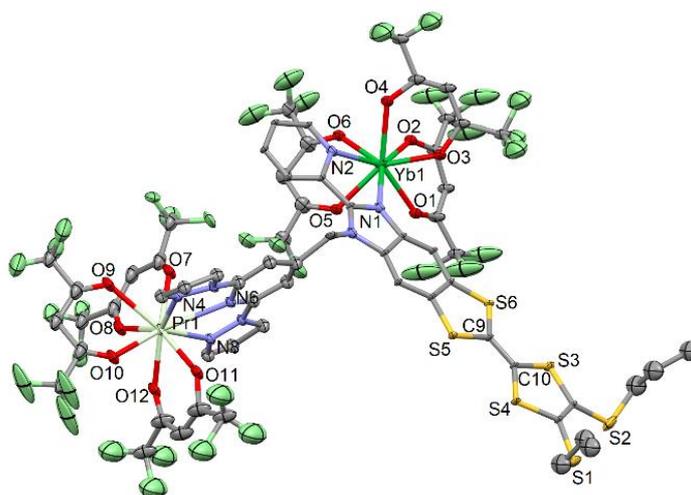


Figure IV.19 : Représentation ORTEP du complexe 19. Les ellipsoïdes sont traces pour une probabilité de présence 30%.

Les distances moyennes Ln1-O et Ln1-N dans les complexes **15**, **17-19** des ions Dy^{III} et Yb^{III} sont en accord avec les distances moyennes de Ln1-O et de Ln1-N dans les complexes homos bimétalliques [Dy₂(hfac)₆(L⁶)]·2CH₂Cl₂·C₆H₁₄ [5] et [Yb₂(hfac)₆(L⁶)]·2CH₂Cl₂·C₆H₁₄[6].

Tableau IV.15 : Les longueurs des liaisons inter et intramoléculaire pour les complexes 15, 17-19.

	d_{moy} (Ln*-O)/Å	d_{moy} (Ln*N)/Å	d_{moy} (Ln-O)/Å	d_{moy} (Ln-N)/Å	Intra molécule d (Ln-Ln)/Å	Inter molécule d (Ln-Ln)/Å
15	2.414(10)	2.574(11)	2.347(9)	2.548(10)	10.895(4)	9.690(3)
16	2.428(13)	2.591(14)	2.347(11)	2.517(12)	10.242(4)	8.612(2)

17	2.425(16)	2.557(11)	2.337(11)	2.554(10)	10.768(4)	9.095(3)
18	2.436(16)	2.615(16)	2.416(14)	2.622(13)	10.890(4)	8.259(3)
19	2.444(19)	2.605(19)	2.310(17)	2.507(19)	10.863(4)	9.539(2)

*L'ion Lanthanide dans le site de coordination N3O9.

Les pourcentages de disponibilité des ions Ln2 nona-coordonné sont déterminés par la microscopie électronique à balayage (SEM, Scanning Electron Microscopy) qui donne les valeurs suivantes : 21% pour le composé **15**, 4% pour **17** et de près de 0% dans **19**. Ces résultats prouvent que plus la différence entre les rayons ioniques des ions octa-coordonné (Ln1) et nona-coordonné (Ln2) est importante plus la sélectivité augmente.

La géométrie de la sphère de coordination des ions Ln 1 et Nd /Ln 2 est de type anti prisme carré cappé de symétrie D_{4d} et de type prisme trigonale tricappé de symétrie D_{3h} , respectivement (Tableau IV.16).

Tableau IV.16 : Analyses des polyèdres de coordination autour de l'ion de lanthanide dans les composés 15-17.

	Ln	antiprisme carré cappé (D_{4d})	dodécaèdre triangulaire (D_{2d})	biprisme trigonale (C_{2v})	prisme trigonale tricappé (D_{3h})	anti-prisme carré cappé (C_{4v})	Muffin (C_s)
15	Dy1	0.487	2.797	2.503	-	-	-
	Nd1/Dy2	-	-	-	0.663	1.111	1.435
16	Dy1	0.908	1.796	1.744	-	-	-
	Nd1/Dy2	-	-	-	0.577	0.981	1.486
17	Yb1	0.540	2.623	2.403	-	-	-
	Nd1/Yb2	-	-	-	0.911	1.097	1.308

L'empilement cristallin de ces composés montre le ligand L^6 en réseau organique unidimensionnel constitué de dimères tête- bêche le long de l'axe b (fig. IV.19). Chaque colonne de L^6 est séparée par le fragment $Ln(hfac)_3$ localisée dans les sites de neuf-coordination. Les distances intra- et intermoléculaires de Ln-Ln les plus courtes sont rassemblées dans le tableau IV. 15.

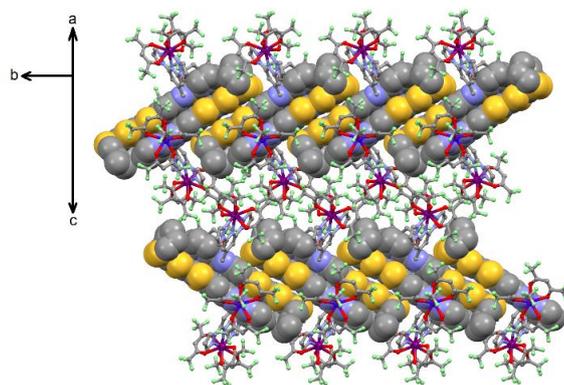


Figure IV.20 : Empilement cristallin représentatif des complexes 15, 17-19.

IV.3.2.3. Structure cristalline du complexe $[\text{Dy}_{1,11}\text{Nd}_{0,89}(\text{tta})_3(\text{hfac})_3(\text{L}^6)]$ (**16**) :

Le composé **16** est isostructural au composé homo-bimétabolique $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_3(\text{tta})_3(\text{L}^6)]$ dont les deux sites de coordination du ligand L^6 bis et tris-chélatant sont occupés par les unités $[\text{Dy}(\text{tta})_2(\text{hfac})]$ et $[\text{Dy}(\text{tta})(\text{hfac})_2]$ [6], respectivement.

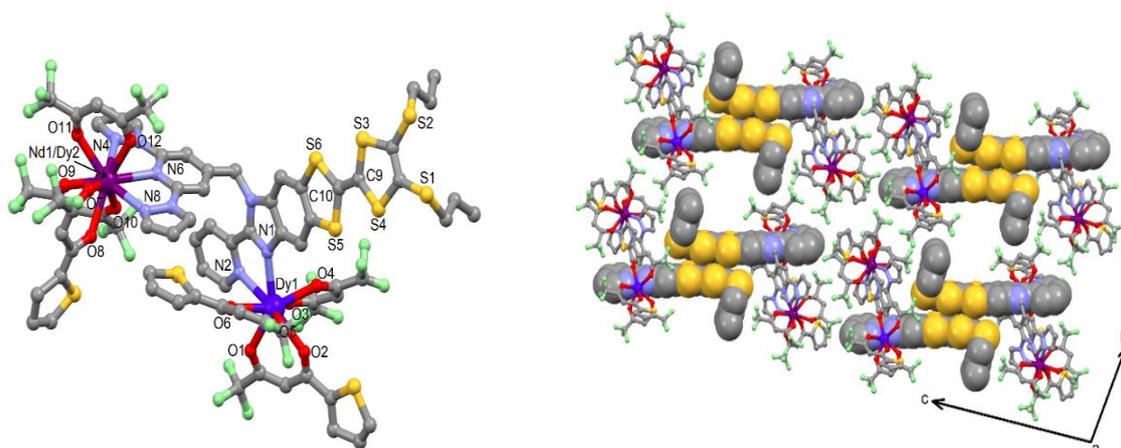


Figure IV.21 : A gauche : Représentation ORTEP du complexe 16.

A droite : Empilement cristallin du complexe 16.

On observe un échange d'un ligand tta^- et un ligand hfac^- comme dans l'exemple $[\text{Dy}_2(\text{hfac})_3(\text{tta})_3(\text{L}^6)]$, démontrant qu'une telle réorganisation est indépendante de la nature de l'ion lanthanide.

Le plus important dans ce cas, est l'occupation du site tris-chélatant par chaque ion en comparaison avec le complexe **15**. L'utilisation du ligand auxiliaire hfac^- pur mène à une occupation de 21% du Dy^{III} tandis que l'utilisation d'un mélange $\text{hfac}^-/\text{tta}^-$ mène à une occupation de 11 %. En d'autres termes, l'utilisation de l'anion tta^- augmente la discrimination parce qu'elle donne une correspondance parfaite entre la taille des deux ions de lanthanide et les sites de coordination pour un minimum d'encombrement stérique.

L'empilement cristallin de ce complexe a indiqué la formation des dimères tête –bêche isolés (fig.IV.20).

V. Etude électrochimiques :

Grace à la voltammétrie cyclique, nous avons pu déterminer les potentiels d'oxydo-réduction de notre ligand L^6 (fig. IV.22) et nos complexes de 1 à 19 (fig. IV.23 et fig. IV.24). Les voltammogrammes ont été enregistrés dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) à une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ du sel de fond (TBA PF_6) afin d'assurer la conductibilité de la solution. La vitesse de balayage est égale à 100 mV/S et à chaque mesure, la solution est désaérée par barbotage préalable.

Le voltammogramme du TTF L^6 (fig. IV.20) présente deux vagues d'oxydation réversibles mono électroniques $E^1_{1/2} = +0,51 \text{ V}$ et $E^2_{1/2} = +0,93 \text{ V}$ soit un $\Delta E = 0,42 \text{ V}$ par rapport à une électrode de calomel saturé. Ceci montre clairement une possible stabilité du cation et dication.

Tous les voltammogrammes de nos complexes hétérobimétalliques de 1 à 19 présentent deux vagues d'oxydation réversibles correspondant à la formation des fragments cations radicaux et dications du motif TTF.

Les valeurs de la première oxydation varient entre ($0,55\text{-}0,71$) V, tandis que les valeurs de la deuxième oxydation varient entre ($0,96\text{-}1,07$) V. Ces valeurs ne s'écartent que quelques millivolts ($\Delta = \pm 0,05 \text{ V}$) par rapport aux valeurs du ligand, ce qui indique qu'aucun effet significatif des fragments métalliques n'est observé. De plus, on peut dire que la réversibilité des potentiels d'oxydation est conservée pour l'ensemble de nos composés hétérobimétalliques des deux séries *nd4f* et *4f4f*.

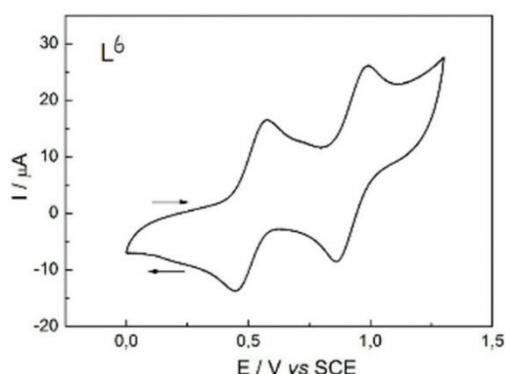


Figure IV.22 : Le voltammogramme du ligand L^6 .

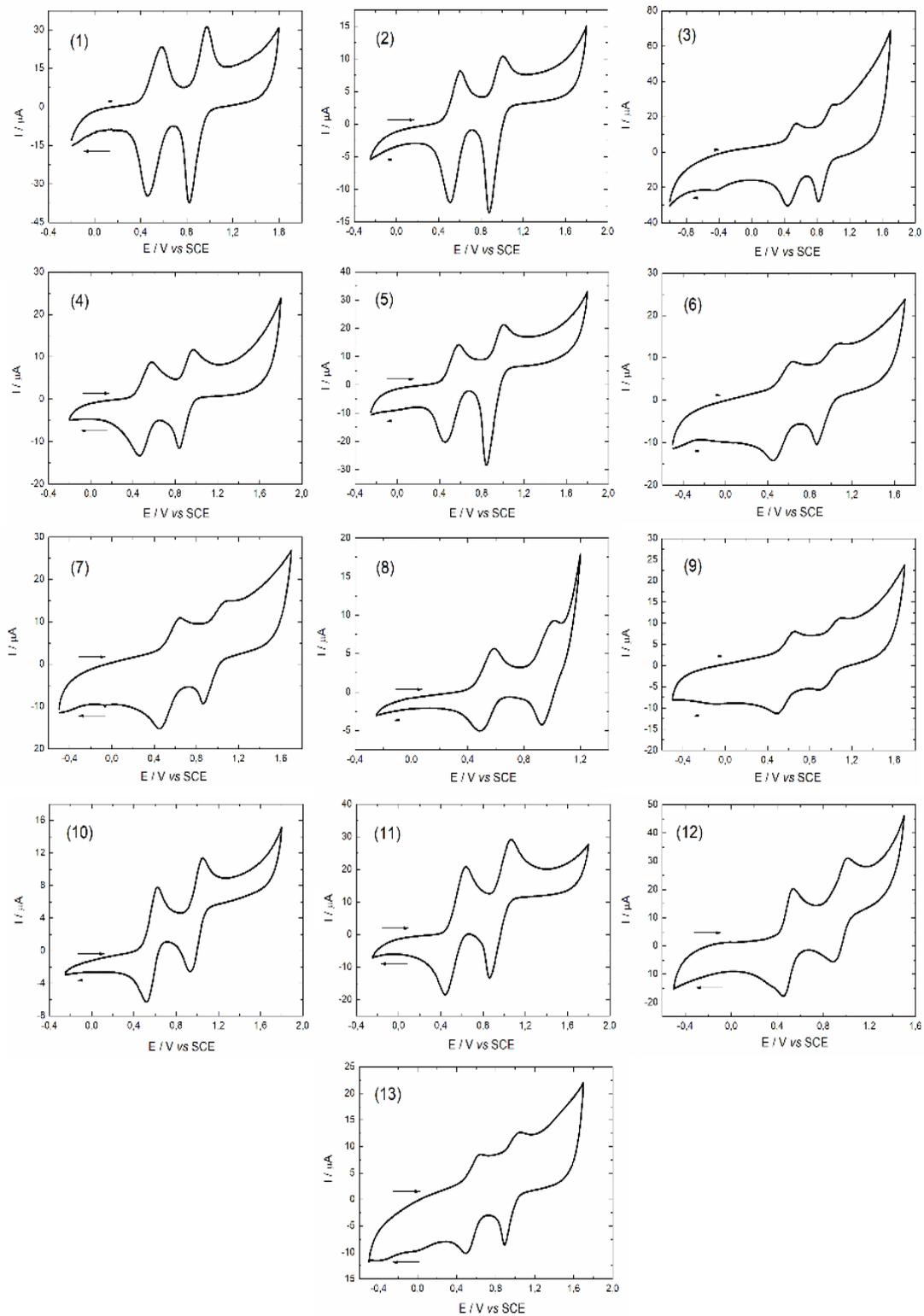


Figure IV.23 : Les voltammogrammes des complexes $nd4f$ dans le dichlorométhane.

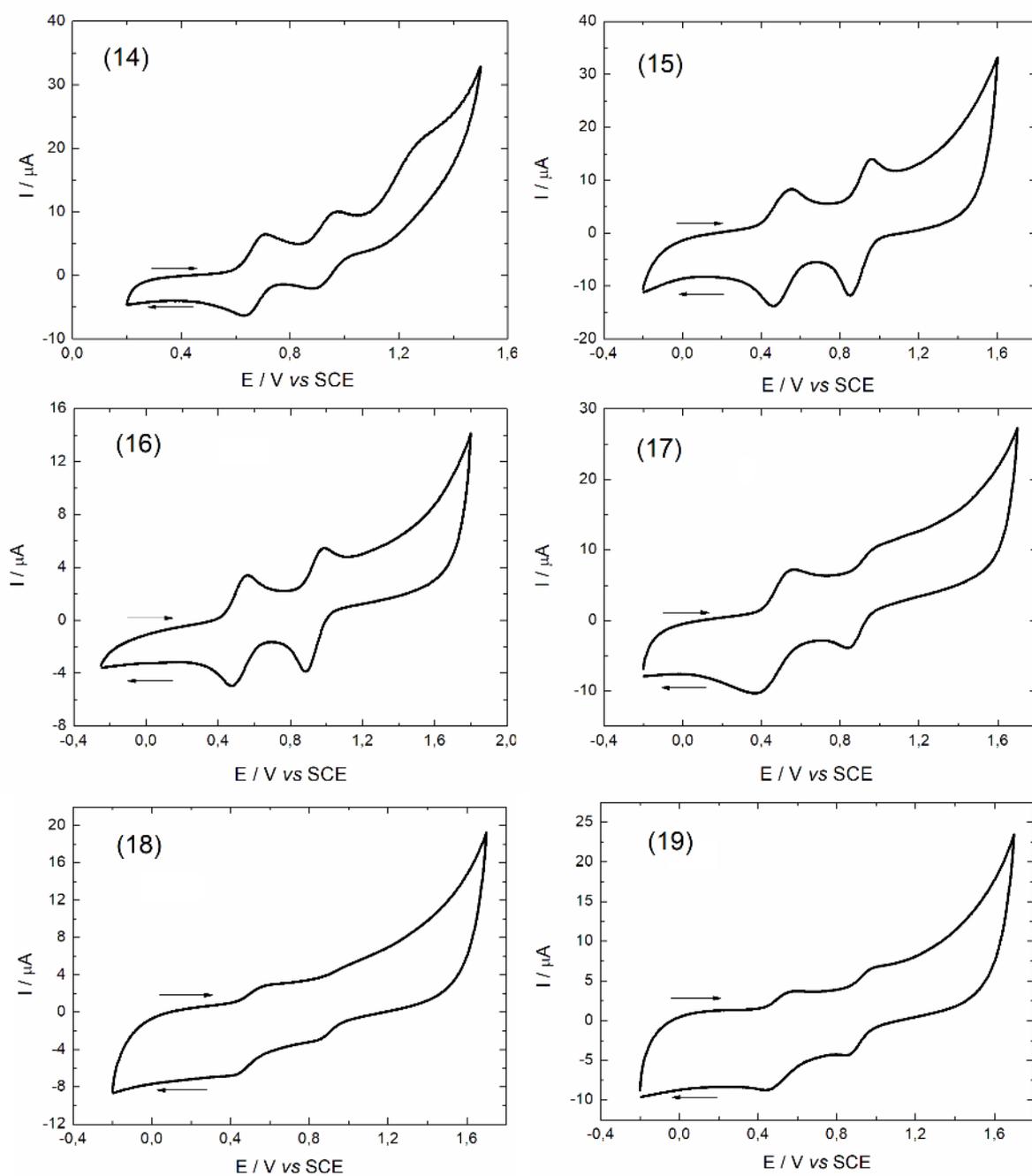


Figure IV.24 : Les voltammogrammes des complexes 4f4f' dans le dichlorométhane.

Les différents potentiels d'oxydo-réduction obtenus grâce à cette méthode sont résumés dans les tableaux IV.17 et IV.18.

Tableau IV.17 : Potentiels d'oxydo-réduction du ligand L^6 et complexes nd 4f déterminés par voltammétrie cyclique versus ECS.

	E^1_{Ox}/V	E^1_{Red}/V	$E^1_{1/2}/V$	E^2_{Ox}/V	E^2_{Red}/V	$E^2_{1/2}/V$
L^6	0.57	0.45	0.51	0.98	0.88	0.93
1	0.58	0.46	0.52	0.98	0.82	0.90
2	0.60	0.51	0.55	1.01	0.88	0.94
3	0.55	0.44	0.49	0.99	0.82	0.90
4	0.58	0.46	0.52	0.97	0.84	0.90
5	0.60	0.45	0.52	1.01	0.84	0.92
6	0.64	0.45	0.54	1.02	0.86	0.94
7	0.65	0.45	0.54	1.03	0.86	0.94
8	0.59	0.48	0.53	1.01	0.92	0.96
9	0.66	0.49	0.57	1.07	0.91	0.99
10	0.63	0.52	0.57	1.05	0.93	0.99
11	0.64	0.44	0.54	1.07	0.86	0.99
12	0.54	0.45	0.49	1.01	0.88	0.94
13	0.64	0.49	0.56	1.05	0.89	0.97

Tableau IV.18 : Potentiels d'oxydo-réduction des complexes 4f 4f' déterminés par voltammétrie cyclique versus ECS.

	14	15	16	17	18	19
$E^1_{Ox} (V)$	0.71	0.56	0.56	0.56	0.55	0.56
$E^1_{Red} (V)$	0.63	0.46	0.47	0.38	0.45	0.47
$E^1_{1/2} (V)$	0.67	0.51	0.51	0.47	0.50	0.51
$E^2_{Ox} (V)$	0.97	0.96	0.99	1.00	0.98	0.99
$E^2_{Red} (V)$	0.89	0.85	0.89	0.85	0.87	0.85
$E^2_{1/2} (V)$	0.93	0.90	0.94	0.92	0.92	0.92

VI. Etude des propriétés photo-physiques :

VI.1. Spectroscopie d'absorption :

Les mesures d'absorption spectroscopiques UV-visible ont été réalisées pour nos complexes hétérobimétalliques nd4f et 4f4f' en solution de dichlorométhane ($4 \times 10^{-5} M$) et en solide avec des pastilles de KBr. Par contre, ces mesures ont été déjà étudiées pour le ligand L^6 et les complexes homobimétalliques ^[6], ainsi les attributions des bandes d'absorption expérimentales ont été rationalisées par des calculs TD-DFT ^[6].

VI.1.1. Diagramme d'orbitales moléculaires du ligand L⁶ [6] :

L'optimisation de la géométrie pour ce ligands par DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) ainsi que le calcul de l'énergie d'excitation par TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps) ont été réalisés en utilisant le programme Gaussian 09(révision A.02) [7] et la fonctionnelle hybride PBE0 [8].

Le diagramme des orbitales moléculaires est représenté sur la figure IV.15. Les orbitales représentées en orange concernent le cœur donneur TTF et les orbitales en bleu concernent les accepteurs dpp.

Le gap énergétique représente la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO, donne une valeur de 3 eV. Cet écart énergétique significatif montre thermodynamiquement la stabilité de cette molécule. On remarque que la HOMO est séparée de la HOMO-1 de 1 eV, ce qui laisse dire que la HOMO a un caractère anti liant.

La HOMO est centrée sur le cœur donneur TTF alors que la LUMO est centrée sur le motif benzimidazol -2- pyridine.

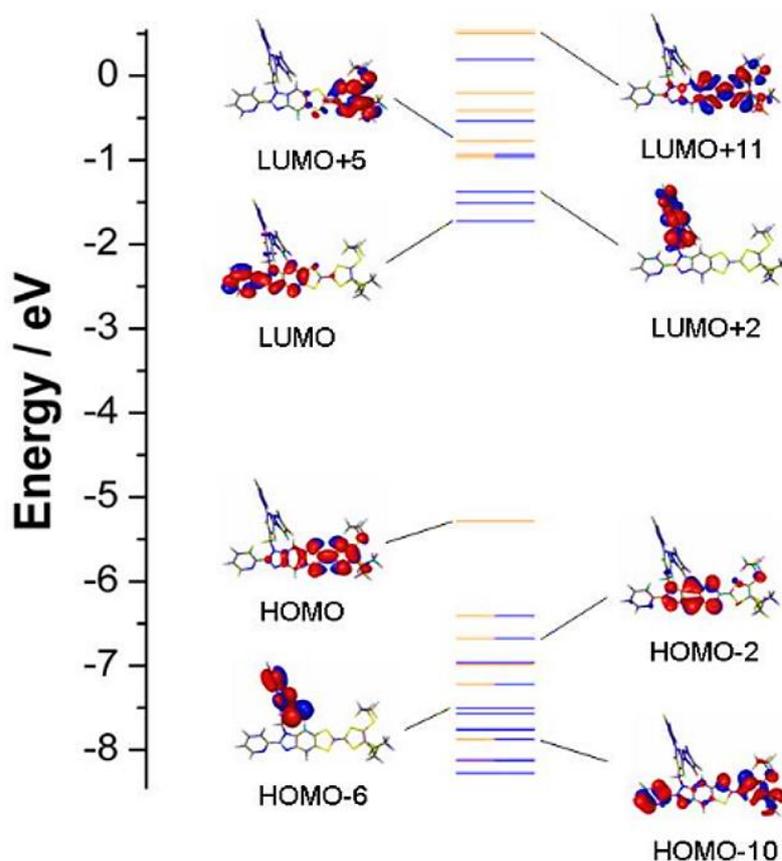


Figure IV.25 : Diagramme d'orbitales moléculaires du ligand L⁶.

VI.1.2. Spectre d'absorption du ligand L^6 théorique et expérimental ^[6] :

Le spectre d'absorption expérimental du ligand L^6 a été déconvolué en huit bandes (fig. IV. 26 a et tableau 3.7). Les bandes sont attribuées à des transferts de charge intra ligand ILCT (en rouge) et à des transitions intra donneur ID (en orange). Le spectre d'absorption UV-visible calculé (fig. IV.26 b) de ce ligand L^6 reproduit correctement les données expérimentales.

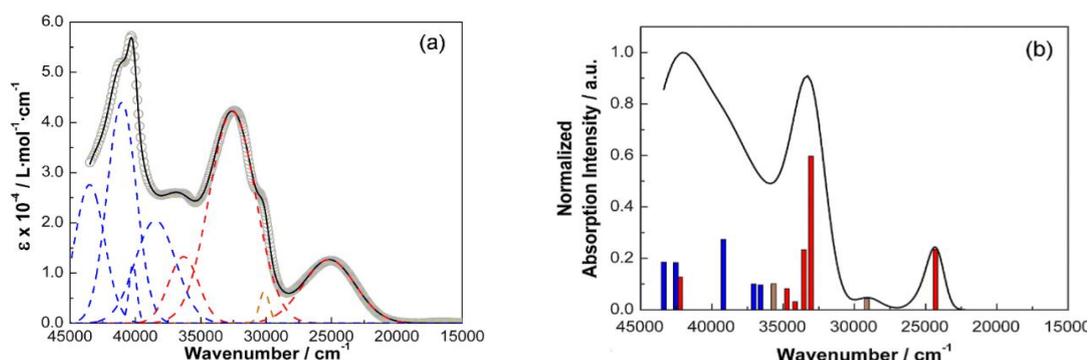


Figure IV. 26 : (a) Spectre d'absorption UV-visible expérimental déconvolué du L^6 en solution CH_2Cl_2 (cercles en gris).

(b) Spectre d'absorption théorique de L^6 (ligne noire). Les bâtons représentent les transitions (rouges pour ILCT, orange pour ID et bleu pour IA).

Tableau IV.19 : Principales énergies des transitions calculées par TD-DFT pour le ligand L^6 , avec leurs attributions et les orbitales mises en jeu.

E_{exp} (cm^{-1})	E_{theo} (cm^{-1})	Osc.	Type de transfert	Attribution de la transition	Estimation de la transition
25200	24310	0.28	ILCT	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	H \rightarrow L (82%)
30100	29132	0.05	ID	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{TTF}$	H \rightarrow L+5 (94%)
32600	33046	0.70	ILCT	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	H \rightarrow L+6 (36%)
	33542	0.27	ID	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{TTF}$	H \rightarrow L+7 (31%)
36300	34732	0.10	ILCT	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	H-2 \rightarrow L (74%)
	35670	0.12	ID	$\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{TTF}$	H-1 \rightarrow L+4 (26%) H \rightarrow L+7/10 (23/21%)
38500	36594	0.11	IA	$\pi_{bzip} \rightarrow \pi^*_{dpp}$	H-2 \rightarrow L+1 (80%)
	37070	0.12			H-3 \rightarrow L+1/2 (14/17%)
40200	39191	0.32	IA	$\pi_{bzip} \rightarrow \pi^*_{dpp}$	H-3 \rightarrow L+1/2 (34/45%)
41000	42237 42537	0.15 0.22	IA ILCT	$\pi_{bzip} \rightarrow \pi^*_{dpp}$ $\pi_{TTF} \rightarrow \pi^*_{bzip}$	H-13 \rightarrow L (16%)
					H-7 \rightarrow L+1 (44%)
					H-6 \rightarrow L (22%)
					H-2 \rightarrow L+5 (10%) H-1 \rightarrow L+6 (26%)
43500	43380	0.22	IA	$\pi_{dpp} \rightarrow \pi^*_{dpp}$	H-7 \rightarrow L+2 (16%)
					H-6 \rightarrow L/+2 (17/25%)

VI.1.3. Spectres d'absorption des complexes sélectionnés *expérimentaux* en solution et en solide :

Les attributions des bandes d'absorption se sont effectuées par rapport aux résultats obtenus du ligand et de complexes hétérobimétalliques [6].

Les bandes de plus basses énergies de valeurs entre 17500-27500 cm^{-1} sont attribuées aux transferts de charge intra ligand (ILCT) de la HOMO du cœur TTF vers la LUMO du fragment benzimidazol-2-pyridine. Ces transitions ILCT sont localisées aux énergies inférieures après complexation. Ce déplacement observé sur les spectres d'absorption en solide, peut être attribué à l'effet électro-donneur des précurseurs métalliques sur le ligand.

Les bandes suivantes centrées entre 27500-35000 cm^{-1} sont toutes attribuées à des transitions intra-TTF à l'exception de la bande centrée à 33000 cm^{-1} qui est une transition intra-hfac dans tous les complexes étudiés sauf le composé **16** qui est différent par la présence de la transition intra-tta (environ 29500 cm^{-1}).

Finalement, les transitions de plus hautes énergies (35000 cm^{-1}) sont attribuées principalement à des transitions $\pi-\pi^*$ intra-dpp

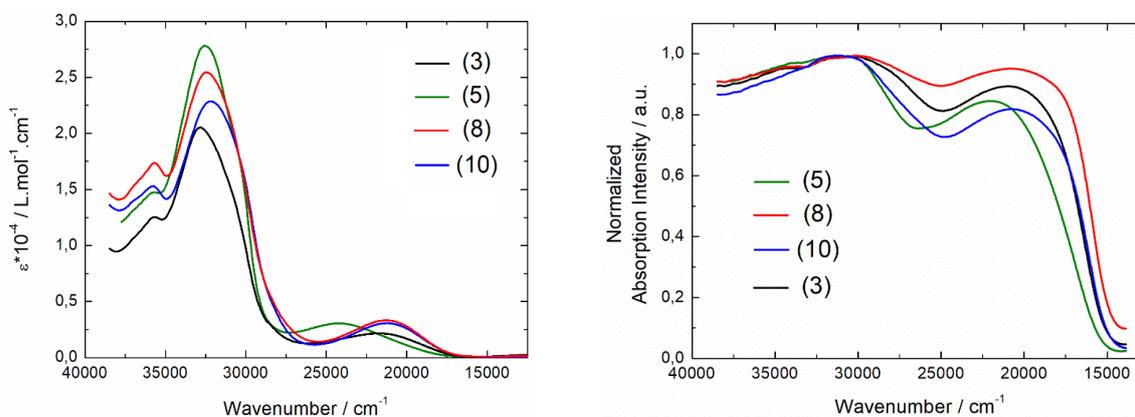


Figure IV.27 : À gauche : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 3, 5, 8 et 10 en solution.

À droite : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 3, 5, 8 et 10 en solide.

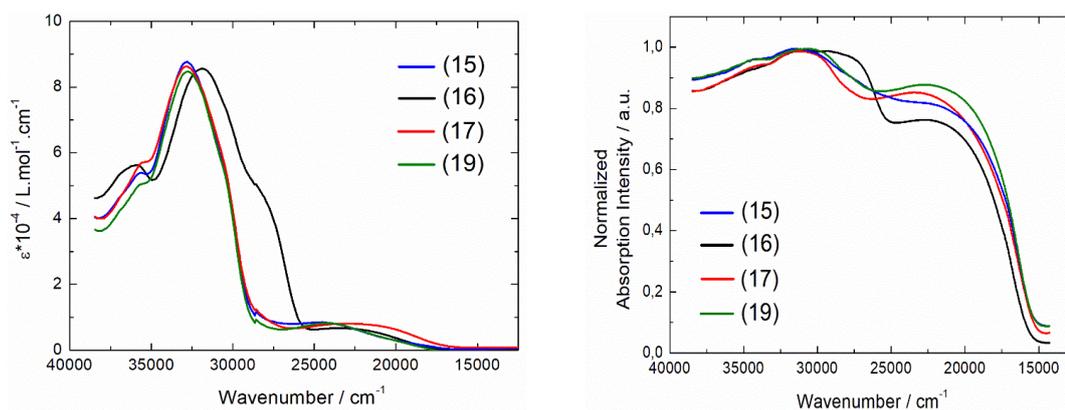


Figure IV.28 : À gauche : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 15-17 et 19 en solution.

À droite : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des complexes 15-17 et 19 en solide.

VI.2. Spectroscopie d'émission :

Des mesures de luminescence ont été menées sur des échantillons de deux séries de complexes nd 4f et 4f4f'.

VI.2.1. Les complexes hétérobimétalliques nd4f (4f = Yb^{III}) :

Les propriétés d'émission des composés à base d'ytterbium 3, 5, 8 et 10 ont été étudiées à température ambiante et aussi à 77 K en phase solide.

Les quatre échantillons sont irradiés à 28570 cm⁻¹ (350 nm) et à 16667 cm⁻¹ (600 nm). A température ambiante, ces composés présentent une très faible fluorescence dans le visible sous l'irradiation d'excitation 28570 cm⁻¹(fig. IV. 30,31), par contre la même irradiation à basse température (77 K) mène à une phosphorescence du ligand (fig. IV.29-31). Ce genre d'émission a été observé pour les ligands incorporant le fragment 4,5-bis (propylthio)-tetrathiofulvalenyl]-1H-benzimidazol-2-yl} pyridine [6,9].

L'émission la plus importante est celle de la région proche infra-rouge, dont le complexe 3 présente une luminescence caractéristique de l'ion Yb^{III} qui est due aux transitions $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (fig.IV.29).

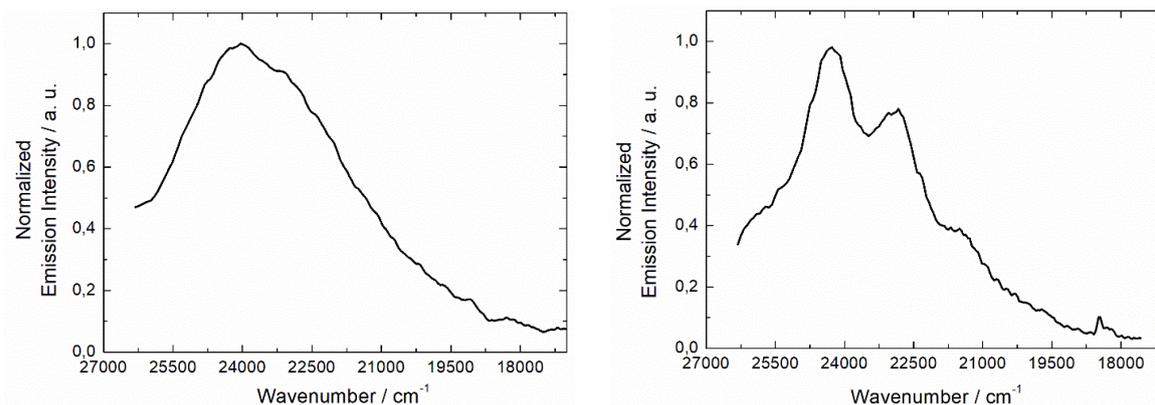


Figure IV.29 : Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 28570 \text{ cm}^{-1}$ (350 nm)) du complexe 3 en phase solide **A gauche :** à T_{amb} . **A droite :** à 77K.

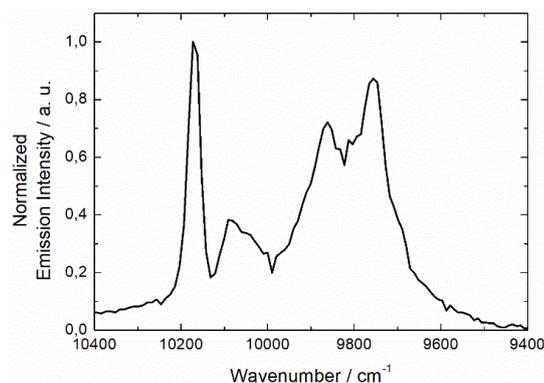


Figure IV.30 : Spectre de la luminescence de la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667 \text{ cm}^{-1}$ (600 nm)) du complexe 3 en phase solide à 77 K.

L'irradiation du complexe 3 en phase solide et à 77 K (fig.IV.30) donne huit bandes d'émission à 9747 cm^{-1} , 9794 cm^{-1} , 9804 cm^{-1} , 9852 cm^{-1} , 9901 cm^{-1} , 10050 cm^{-1} , 10132 cm^{-1} et 10204 cm^{-1} . Le nombre maximum de la contribution prévue pour l'ion Yb^{III} est quatre en tenant compte la dégénérescence à l'état fondamental du niveau spectroscopique $^2\text{F}_{7/2}$. Le nombre élevé des bandes d'émission qui a été observé, peut être expliqué par deux facteurs :

La première explication est la coexistence de plusieurs centres ytterbium (Yb^{III}) cristallographiquement indépendants avec des polyédres de coordination de symétrie distinctes menant à deux différents champs cristallins. La deuxième explication implique des transitions additionnelles venant du multiplet excité $^2\text{F}_{5/2}$ comme fréquemment observé dans des travaux antérieurs [6, 10-11].

Les mêmes mesures ont été réalisées en phase solide pour le complexe **5** et mènent à une semblable luminescence dans la région proche infra-rouge de l'ion ytterbium Yb^{III} .

En effet, le complexe **5** présente huit bandes d'émission à 9699 cm^{-1} , 9766 cm^{-1} , 9804 cm^{-1} , 9852 cm^{-1} , 9921 cm^{-1} , 10000 cm^{-1} , 10070 cm^{-1} et 10183 cm^{-1} (fig. IV.32).

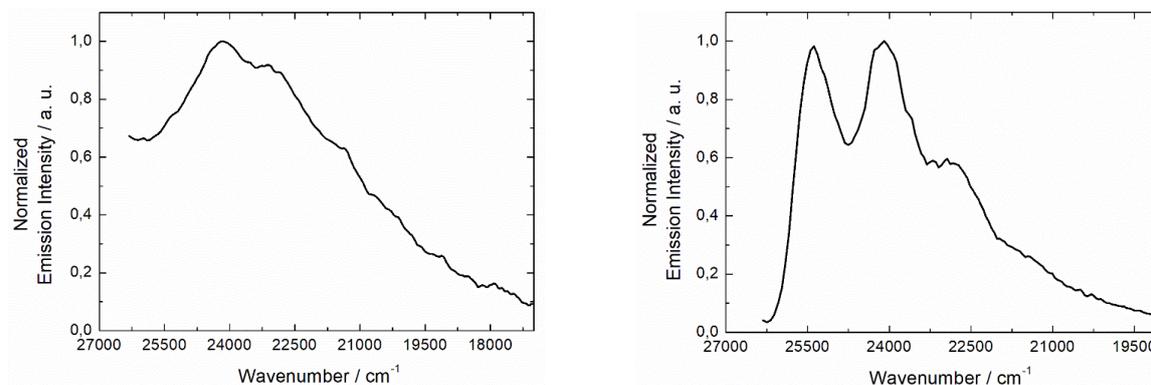


Figure IV.31 : Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 28570\text{ cm}^{-1}$ (350 nm)) du complexe **5** en phase solide **A gauche :** à T_{amb} . **A droite :** à 77 K .

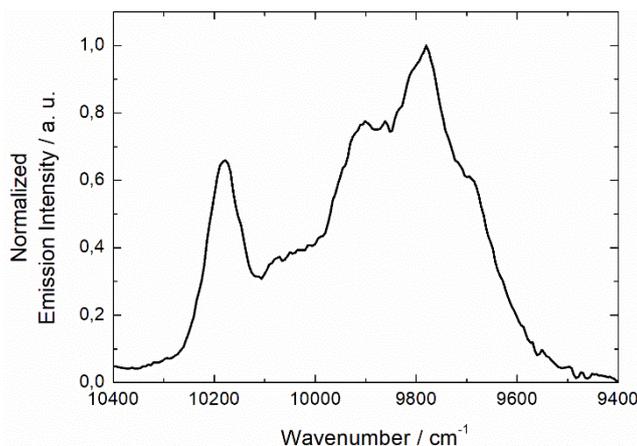


Figure IV.32 : Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667\text{ cm}^{-1}$ (600 nm)) du complexe **5** en phase solide à 77 K .

On remarque que l'intensité d'émission est plus forte pour le complexe **3** que pour le complexe **5**. Enfin, la luminescence des composés **8** et **10** dans la région proche infra-rouge est totalement éteinte.

Dans les composés hétérobimétalliques de la série $nd4f$, trois comportements peuvent être identifiés :

- 1) Une émission intense dans la région proche IR quand l'ion Yb^{III} est associé à une structure électronique d^{10} qui ne peut pas agir comme accepteur d'électron (l'orbitale d est saturée) et possède des faibles interactions spin-orbite [12]. L'ion Zn^{II} peut jouer le rôle d'un chromophore organométallique pour la sensibilisation de la luminescence de lanthanide c'est le cas de l'ion Yb^{III} [13,14].
- 2) Une extinction de la luminescence dans la région proche IR quand l'ion Yb^{III} est associé à des ions paramagnétiques Co^{II} et Ni^{II} . Quelques métaux de transition possèdent des interactions spin-orbite fortes et pourraient influencer le caractère donneur en raison des transitions $d-d$ et/ ou des transferts de charge Métal-Ligand (LMCT) entre un état singlet $^1\pi-\pi^*$ et un état triplet $^3\pi-\pi^*$ de plus basse énergie [15,16].
- 3) Une émission modérée dans la région proche IR quand l'ion Yb^{III} est associé à un ion paramagnétique Mn^{II} parce que certain ion possède des interactions spin-orbite modérées, des transitions $d-d$ faibles et des transferts de charge Métal-Ligand (LMCT) qui ont des niveaux énergétiques plus haut que l'état singlet $^1\pi-\pi^*$. En plus, il ne peut pas jouer le rôle d'une antenne organométallique pour la sensibilisation de la luminescence de l'ion Yb^{III} . Le complexe **5** est un exemple rare des émetteurs dans la région proche IR en présence d'un métal de transition paramagnétique.

VI.2.2. Les complexes hétérobimétalliques $4f4f'$:

Les mêmes irradiations sont utilisées pour les complexes **15**, **17** et **19** de la série $4f4f'$. De nouveau, l'irradiation à 28570cm^{-1} et à température ambiante mènent à des faibles fluorescences dans le visible pour tous les composés (fig.IV.33 et 35) par contre, la même irradiation à basse température (77K) montrent la phosphorescence du ligand (fig.IV.33, 35-36).

L'excitation du complexe **15** à une énergie réduite (16667 cm^{-1}), conduit à l'émission de l'ion Nd^{III} dans la région proche IR. Ces émissions sont localisées à 7479 cm^{-1} ($^4F_{3/2}\rightarrow^4I_{13/2}$), 9398 cm^{-1} ($^4F_{3/2}\rightarrow^4I_{11/2}$) and 11099 cm^{-1} ($^4F_{3/2}\rightarrow^4I_{9/2}$) (fig.IV.34). Par contre, aucune émission de l'ion Dy^{III} est détectée à cause de la non correspondance entre les niveaux émissifs des ions Dy^{III} et les transferts de charge intra-ligand.

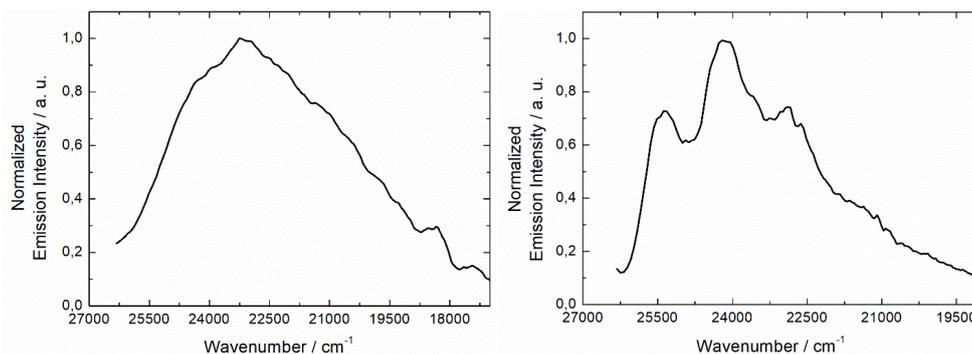


Figure IV.33 : Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 28570 \text{ cm}^{-1}$ (350 nm)) du complexe 15 en phase solide **A gauche** : à T_{amb} . **A droite** : à 77K.

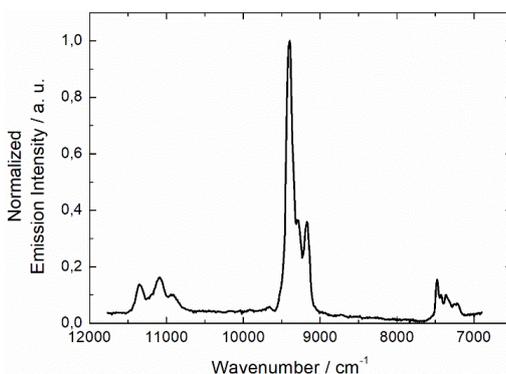


Figure IV.34 : Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667 \text{ cm}^{-1}$ (600 nm)) du complexe 15 en phase solide à 77 K.

Le complexe 17 est composé de deux lanthanides, un ion octa-coordonné Yb^{III} et l'autre nona-coordonné Nd^{III}. L'excitation de ce complexe à une énergie réduite (16667 cm^{-1}), conduit à une simple émission à 9690 cm^{-1} , 9930 cm^{-1} et 10193 cm^{-1} qui est caractéristique de la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de l'ion Yb^{III} (fig.IV.35).

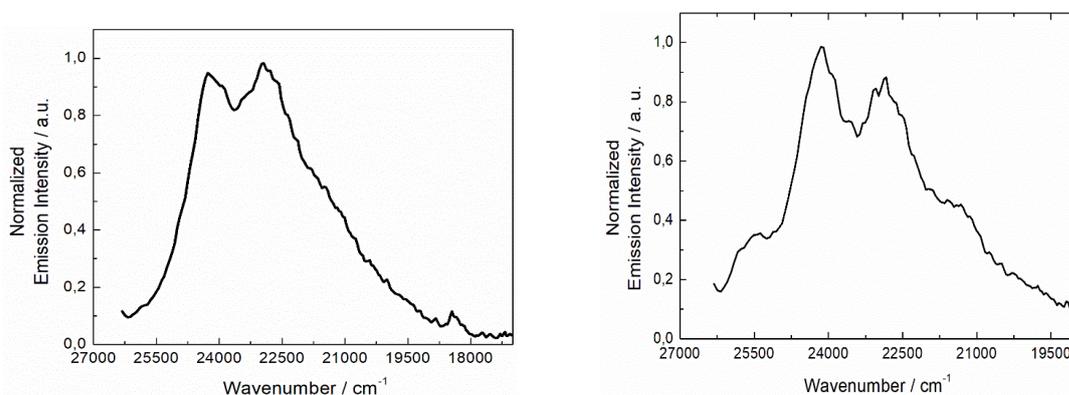


Figure IV.35 : Spectres de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 28570 \text{ cm}^{-1}$ (350 nm)) du complexe 17 en phase solide **A gauche** : à T_{amb} . **A droite** : à 77K.

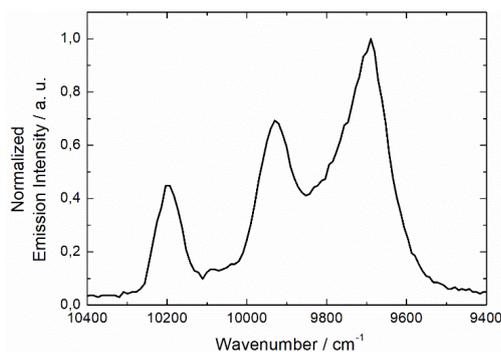


Figure IV.36 : Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667 \text{ cm}^{-1}$ (600 nm)) du complexe 17 en phase solide à 77 K.

L'absence de l'émission de l'ion Nd^{III} peut être une indication d'un efficace transfert d'énergie Nd-Yb (ET). Le chevauchement entre la bande d'émission du donneur et la bande d'absorption de l'accepteur conduit à des transferts d'énergie métal-métal efficaces dans les systèmes hétérobimétalliques [17].

L'élargissement des bandes conduit à l'augmentation de chevauchement entre les bandes d'émission de l'ion Nd^{III} et les bandes d'absorption de l'ion Yb^{III} mais certain élargissement est une conséquence de l'élimination partielle de la dégénérescence des niveaux énergétiques des ions lanthanides dans les complexes moléculaires avec des ligands organiques [18].

Par analogie avec des travaux précédents, la longue durée de vie de l'ion Yb^{III} par rapport à l'ion Nd^{III} fait que le retour de transfert d'énergie Yb-Nd est peu probable [19]. L'observation des émissions simples ou duo dans la région infra-rouge est très sensible pour les complexes de coordination [20].

Dans le cas du complexe 19, l'ion Nd^{III} est remplacé par l'ion Pr^{III} , ainsi une irradiation à 16667 cm^{-1} et à 77 K a été utilisée, ce qui conduit à une luminescence plus résolue de l'ion Yb^{III} (fig.IV.36).

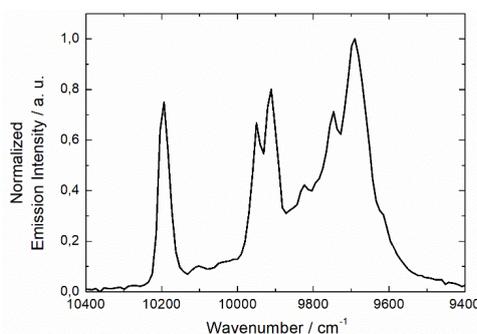


Figure IV.37 : Spectre de la luminescence dans la région proche IR ($\lambda_{ex} = 16667 \text{ cm}^{-1}$ (600 nm)) du complexe 19 en phase solide à 77 K.

Références bibliographiques du chapitre IV :

- [1] C. Piguet ; J.C.G. Bünzli; *Chem. Soc. Rev.***1999**, 28, 347.
- [2] S. Comby; J.C.G. Bünzli; *Elsevier BV: Amsterdam, The Netherland*, **2007**; Chapter 235, Vol. 37.
- [3] M.F. Richardson; W.F. Wagner; D.E. Sands; *J. Inorg. Nucl. Chem.***1968**, 30, 1275-1289.
- [4] A.I. Vooshin ; N.M. Shavaleev; V.P. Kazakov; *J. Lumin.* **2000**, 91, 49-58.
- [5] M. Feng ; F. Pointillart; B. Lefeuvre; V. Dorcet; S. Golhen; O. Cador; L.Ouahab ; *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4021-4028.
- [6] S. Speed ; M. Feng.; G. Fernandez-Garcia; F. Pointillart; B. Lefeuvre; F. Riobé; S. Golhen; B. Le Guennic; F. Totti; Y. Guyot; O. Cador; O. Maury ; L. Ouahab ; *Inorg. Chem. Front.***2017**, 4, 604-617
- [7] K. Kuriki; Y. Koike; Y. Okamoto. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2347-2356.
- [8] E.G. Moore; A.P.S. Samuel; K.N. Raymond. *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 542-552.
- [9] G. Cosquer.; F. Pointillart; J. Jung; B. Le Guennic; S. Golhen; O. Cador; Y. Guyot; A. Brenier; O. Maury; L. Ouahab; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 69-82.
- [10] P. Goldner; F. Pell; D. Meichenin; F. Auzel; *J. Lumin.* **1997**, 71, 137-150.
- [11] X. Yi; K. Bernot; V. Le Corre; G. Calvez; F. Pointillart; O.Cador; B. Le Guennic; J.Jung; O. Maury;V. Placide; Y. Guyot; T. Roisnel; C. Daiguebonne; O. Guillou. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1569-1576.
- [12] L. Tian; M. Zhang; P. Lu, P ; W. Zhang; B. Yang; Y. Ma. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, 49, 246-248.
- [13] J. Long; R. Vallat; R.A.S Ferreira; L.D. Carlos; F.A. Almeida Paz; Y. Guari; J. Larionova. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9974-9976.
- [14] T.D. Pasatoiu; C. Tiseanu; A.M. Madalan; B. Jurca; C. Duhayon; J.P. Sutter; M. Andruh. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5879-5889.
- [15] J. Song; C.R. Li; Q. Xu; X.T. Xu; L.X. Sun; Y.Xing, Y.-H. *Spectrochim. Acta A* **2015**, 150, 308-315.
- [16] M. Maity; M.C.Majee; S. Kundu; S.K. Samanta.; E.C. Sanudo; S. Ghosh; M. Chaudhury. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 9715-9726.
- [17] T. Förster. 10th Spiers Memorial Lecture. *Faraday Soc.* **1959**, 27, 7-17.
- [18] F. Artizzu; A. Serpe; L. Marchio; M. Saba; A. Mura; M.L. Mercuri ; Bongiovanni, G. ; Deplano, P. ; Quochi, F. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 11524-11530.
- [19] A.D. Sontakke; K. Biswas; R. Sen; K. Annapurna. *Opt. Mater.* **2010**, 32, 1333-1336.
- [20] R.X. Chen; T. Gao; W.B. Sun; H.F. Li; Y.H. Wu; M.M. Xu; X.Y. Zou ; P.F. Yan. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 56, 79-82.

Conclusion générale

Ces dernières années, la science des matériaux moléculaires multifonctionnels est devenue un des domaines les plus attractifs pour les chercheurs chimistes et physiciens.

Au terme de ce manuscrit, nous rappellerons les principaux résultats obtenus au cours des travaux de cette thèse. Les objectifs tracés dès le début de ce travail, sont la synthèse, la caractérisation et l'étude des différentes propriétés présentées par des matériaux organiques préparés.

Ces matériaux sont formés par l'association de plusieurs précurseurs moléculaires, connus soit par leurs propriétés électro-donneurs comme nos ligands choisis et issus de la famille du tétrathiofulvalène, soit par leurs propriétés magnétiques et luminescentes originales comme les métaux de transitions et/ou lanthanides.

Au cours de cette thèse, la première partie de notre travail s'est portée sur la synthèse d'un ligand monodenté **L¹**. La combinaison entre ce ligand avec plusieurs précurseurs métalliques de type M (hfac)₂ (hfac⁻ = 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoroacétylacétonate) incorporant des métaux de transition tels que M^{II} = Mn^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, Cd^{II}), nous a permis d'obtenir quatre complexes.

L'étude de la structure cristalline de ces édifices a montré que **C₁**, **C₂**, **C₃** sont des entités mononucléaires à l'exception du complexe **C₄** qui est tétranucléaire cyclique dont les centres métallique Mn^{II} se coordonnent avec les cycles de la pyridine pour donner une conformation *cis*, et aussi avec les groupements nitrile pour donner une conformation *trans*, favorisant ainsi la fermeture de la boucle.

L'obtention de ce rare composé, nous a encouragés à synthétiser un autre ligand **L²**, version sélénié du ligand **L¹**, afin de tester sa coordination avec le même centre métallique. Le complexe **C₅** obtenu n'a pas donné lieu à une structure tétranucléaire espérée mais un complexe mononucléaire, cela est probablement dû aux recouvrements orbitaux forts engendrés par les atomes de sélénium.

La deuxième partie de notre travail a été consacrée à la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands polydentés. Le processus réactionnel débute par une réaction de condensation entre un TTF, intermédiaire, diaminé et la pyridine carboxaldéhyde donnant lieu à un mélange réactionnel dont la séparation par chromatographie sur colonne de silice conduit étrangement à trois produits **L³**, **L⁴**, **L⁵**, différemment substitués.

L'alkylation du ligand **L**³ par le motif 2,6-(dipyrazol-1-yl)-4-(bromométhyle) pyridine permet, l'obtention du ligand **L**⁶. A partir de ce dernier, nous avons obtenus une vingtaine de complexes hétérobimétalliques de type *nd4f* et *4f4f'*.

L'analyse des structures cristallographiques des composés *nd4f* nous a montré que le métal occupe le site bischélatant et le lanthanide occupe le site trischélatant. De même, cette résolution cristalline nous a permis de caractériser la géométrie de la sphère de coordination de l'ion lanthanide qui est le plus souvent de coordination huit à neuf.

L'irradiation des complexes 3,5 en phase solide à 77°K donne huit bandes d'émission au lieu de quatre, ce qui est expliqué par, soit la dégénérescence du niveau fondamental ²F_{7/2}, soit la coexistence de plusieurs centres Yb^{III} cristallographiquement différents. Par contre, la luminescence des composés 8, 10 dans les mêmes conditions citées précédemment, est totalement éteinte.

A partir de ces résultats, on peut distinguer trois comportements dans la région proche IR comme suit :

- Une émission intense quand l'ion Yb^{III} est associé à l'ion Zn^{II} (une structure électronique d¹⁰) qui peut jouer le rôle d'un chromophore organométallique.
- Une extinction de la luminescence quand l'ion Yb^{III} est associé à des ions paramagnétiques Co^{II} et Ni^{II}.
- Une émission modérée quand l'ion Yb^{III} est associé à un ion paramagnétique Mn^{II}, il ne peut pas jouer le rôle d'une antenne organométallique pour la sensibilisation de la luminescence de l'ion Yb^{III}. Le complexe **5** est un exemple rare des émetteurs dans la région proche IR en présence d'un métal de transition paramagnétique.

Au sein de la deuxième série *4f4f'*, nous avons montré que l'occupation du site bis ou trischélatant dépend de la taille du lanthanide et des conditions opératoires lors de la complexation.

Les mesures de la luminescence de l'ensemble des complexes font ressortir que l'irradiation des complexes à base d'ytterbium et/ou néodyme à 28570 cm⁻¹ mène à une très faible fluorescence dans le visible à température ambiante, par contre à basse température (77 K), elle donne une phosphorescence. Dans le cas du complexe 17, l'absence de l'émission de l'ion Nd^{III} peut être une indication d'un efficace transfert d'énergie Nd-Yb (ET).

Le ligand **L⁷** est un exemple rare d'une triade donneur-accepteur-radical. Ce nouveau ligand stable présente un comportement paramagnétique apporté par le radical NIT. L'étude de ce ligand par spectroscopie UV-visible a montré la forte communication électronique entre le cœur TTF et l'unité radicalaire qui consiste à des transferts de charge intra-ligand (ILCT). L'irradiation du ligand **L⁷** a montré son caractère multi-émissif en solution de dichlorométhane congelée correspond à une phosphorescence dans la région visible- proche infra-rouge.

Le ligand **L⁷** peut être un bon candidat pour avoir des complexes de coordination conducteurs ayant un caractère SMM/SCM.

Parallèlement, des calculs théoriques fiables par des approches DFT et la TD-DFT ont été réalisés pour les ligands **L¹**, **L²**, **L⁶** et **L⁷**. Ces calculs montrent que, pour chaque ligand, la HOMO est localisée sur le cœur TTF alors que la LUMO est circonscrite sur les motifs accepteurs.

Il faut signaler que l'ensemble de ligands et complexes de coordination ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse telles que : la résolution cristalline par les RX, l'analyse élémentaire, la spectroscopie vibrationnelle (IR) et électronique (UV-Vis) ainsi que l'étude électrochimique. Cette dernière méthode a permis de déterminer les potentiels d'oxydation de tous les échantillons et confirme la neutralité des systèmes obtenus après la complexation.

A l'issue de ce travail, nous pouvons envisager quelques perspectives à ce projet telles que:

- ✓ L'étude des propriétés magnétiques de dix-neuf nouveaux complexes nd4f, 4f4f⁷.
- ✓ La complexation du ligand **L⁵** avec de nouveaux métaux de transition et lanthanide.
- ✓ L'utilisation du ligand **L⁷** pour construire des SMM et des SCM.
- ✓ L'obtention des cristaux oxydés des complexes nd, nd4f et 4f4f⁷ pour pouvoir étudier les propriétés de conduction, magnétique et luminescente.
- ✓ La préparation des complexes à transition de spin.

Partie expérimentale

I. Indication générale :

I. 1. Les réactifs et les solvants :

Les réactifs et solvants commerciaux sont utilisés sans purification.

I. 2. Méthode de séparation :

- Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été réalisées sur plaque de silice.
- Le solvant d'élution varie en fonction des composés et est indiqué pour chaque cas. Les taches sont révélées sous lumière ultraviolette à 254 nm.
- La chromatographie séparative sur colonne a été réalisée avec de la silice chromagel 60 A.C.C 60-200 μm .

I. 3. Spectroscopie infra rouge :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Perkin Elmer 1600 Series FT (résolution 4 cm^{-1}). Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit.

I. 4. Spectroscopie UV-Visible :

L'absorption dans le domaine UV-Visible est réalisée grâce à un spectromètre Varian Cary 5000.

I. 5. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils Bruker 400 Ascend (400 MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et sont exprimés en ppm : partie par million.

Les abréviations utilisées sont les suivantes :

s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, dd : doublet dédoublé, m : multiplet,

J : constante de couplage (en Hertz).

I. 6. Analyse élémentaires :

Les analyses élémentaires des complexes 15-17 sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Toutes les observations et mesures ont été effectuées avec un microscope JEOL JSM 6400 (JEOL Ltd, Tokyo, Japon) avec un système d'analyse EDS (Spectrométrie d'énergie dispersive) (OXFORD Lien INCA). La tension est maintenue à 9 kV, et les échantillons ont été montés sur les talons de carbone et recouverts pendant 5 minutes avec un alliage d'or / palladium en utilisant une machine à enduire par pulvérisation cathodique (Jeol JFC1100). Cette analyse a été réalisée par le centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse (CMEBA) de l'université de Rennes (France).

I. 7. Spectroscopie de masse :

Le spectre de masse a été réalisé par le service commun de masse, sur un spectromètre JOEL JMS-DX 300 équipé d'une source d'ionisation FAB (bombardement rapide d'atomes de xénon).

I. 8. Diffraction des rayons X :

Les mesures ont été réalisées au centre de diffractométrie (CDIFX), université de Rennes 1, France. Deux diffractomètres ont été utilisés :

-Un diffractomètre de type APEXII Bruker-AXS en utilisant un monochromateur au graphite centré sur la radiation $K\alpha$ du molybdène pour les composés C₁₋₅.

-Un diffractomètre APEXIII D8 VENTURE Bruker-AXS diffractometer (MoK α source de radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), pour les complexes de 1 à 19.

Les données sont collectées à 293° K et à 150 °K. Les structures sont résolues par la méthode directe grâce au programme SIR-97 affiné avec le programme SHELXL-97 et SHELXL-14/7.

Les données sont collectées à 293° K et à 150 °K. Les structures sont résolues par la méthode directe grâce au programme SIR-97 affinées avec le programme SHELXL-97 et SHELXL-14/7.

La méthode « SQUEEZE » a été utilisée pour les complexes 1, 3, 8, 10, 11, 16 et 17 qui contiennent un excès de solvant.

Les dessins des molécules ont été obtenus en utilisant les programmes DIAMOND et MERCURY.

I. 9. Mesures magnétiques :

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été réalisées sur des échantillons polycristallins solides avec un magnétomètre Quantum Design MPMS-XL SQUID entre 2 et 300 K dans un champ magnétique appliqué de 0,2 T pour des températures de 2-20 K et 1T pour des températures de 20-300 K. Toutes les mesures ont été corrigées pour la contribution diamagnétique et calculée avec les constantes de Pascal.

I. 10. La RPE:

Le spectre de la RPE pour le ligand L^7 a été enregistré à température ambiante en solution dans le toluène avec un spectromètre BRUKER EMX X-bande ESR équipé d'un cryostat OXFORD.

I. 11. La voltammétrie cyclique:

La voltammétrie cyclique est réalisée dans une solution de dichlorométhane contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $(C_4H_9)_4NPF_6$ comme électrolyte support. Les voltammogrammes sont enregistrés avec une pointe d'électrode en platine et une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Les potentiels sont mesurés par rapport au potentiel d'une électrode au calomel saturée.

I. 12. Les mesures de la luminescence :

Les spectres de luminescence ont été mesurés à l'aide d'un spectrofluorimètre Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3®, équipé d'un monochromateur d'excitation et d'émission à double réseau à trois fentes avec des dispersions de $2,1 \text{ nm / mm}$ ($1200 \text{ rainures / mm}$). La luminescence à l'état stationnaire a été excitée par la lumière non polarisée d'une lampe au xénon CW de 450 W et détectée à 90° pour les mesures de solution diluée et pour la mesure à l'état solide par un tube photomultiplicateur Hamamatsu R928 sensible au rouge. Les spectres ont été corrigés à la fois pour la variation de l'intensité lumineuse de la source d'excitation (lampe et réseau) et pour la réponse spectrale d'émission (détecteur et réseau). Les spectres infrarouges proches ont été enregistrés à un angle de 90° en utilisant un

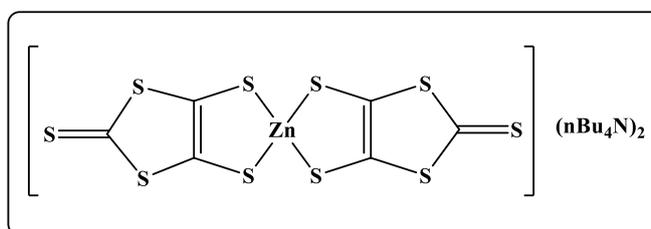
détecteur d'indium / gallium / arsenic solide refroidi à l'azote liquide (850-1600 nm). La désintégration de la luminescence des complexes d'ytterbium a été déterminée en utilisant un montage fait maison. L'excitation des désintégrations de luminescence de Yb^{III} a été réalisée avec un oscillateur paramétrique optique de EKSPLA NT342, pompé avec un laser YAG: Nd triplé en fréquence pulsée. La durée de l'impulsion était de 6 ns à un taux de répétition de 10 Hz. La détection a été réalisée par un photomultiplicateur Hamamatsu R1767 à travers un monochromateur Jobin-Yvon équipé d'un réseau blazé de 1 μm . Le signal a été visualisé avec un oscilloscope numérique Lecroy LT342

I. 13. Détails computationnels :

L'optimisation de géométrie par DFT (théorie de la fonctionnelle de densité) ainsi que le calcul de l'énergie d'excitation par TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de densité dépendante du temps) pour les ligands et les complexes ont été réalisés en utilisant le programme gaussian 09 (révision A.02), et la fonctionnelle hybride PBE0. Le jeu de paramètres "Stuttgart/Dresden" et le potentiel effectif de cœur sont utilisés pour décrire l'atome d'yttrium, tandis que tous les autres atomes sont décrits avec le jeu de paramètres SVP. Les cinquante premières excitations mono-électroniques sont calculées. A chaque étape l'effet du solvant (dichlorométhane) est introduit en utilisant le modèle de polarisation continu (PCM), en utilisant une approche de réponse linéaire non-équilibrée pour la TD-DFT. Les orbitales moléculaires ont été dessinées avec l'interface graphique Gabedit.

II. Synthèse des précurseurs :

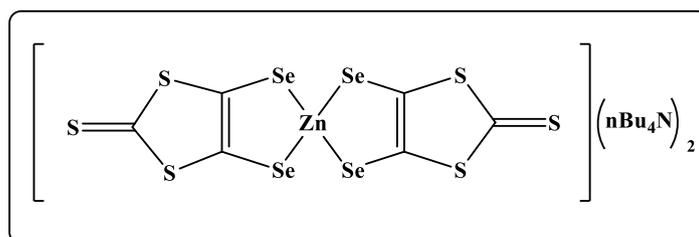
II.1. Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc 1 :



Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on dégaze 200 mL de disulfure de carbone (CS_2) puis on place le montage dans un bain de glace. 23g de sodium coupé en petits

morceaux sont ajoutés avec précaution sous argon. On ajoute ensuite lentement 300 mL de diméthylformamide (DMF) au goutte à goutte lent à température ambiante pendant deux jours puis porté à 40-50°C pendant 6 heures. Après refroidissement par un bain de glace, le sodium n'ayant pas réagi est ensuite détruite par addition de méthanol (100 à 150 mL). L'huile épaisse est filtrée puis concentrée à l'évaporateur rotatif. On ajoute alors successivement une solution de 20g de chlorure de zinc dissout dans 200 mL de solution ammoniacale à 25% puis une solution de 53g de bromure de tétrabutylammonium dans 300 mL de méthanol. Un précipité rouge apparaît immédiatement et la solution est abandonnée une nuit à -18°C. Le précipité est ensuite filtré puis lavé à l'eau distillée, à l'isopropanol et à l'éther. La purification s'effectue en dissolvant le précipité dans 2 L d'acétone puis en le filtrant sur fritté pour éliminer le soufre résiduel. Le complexe de zinc est ensuite recueilli sous forme de poudre pourpre par évaporation du filtrat.

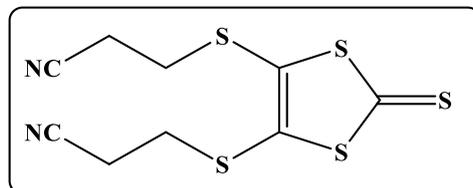
II.2. Bis (tétrabutylammonium)-bis (2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-disélenolate) de zinc 2 :



A une solution de diisopropylamine 1,5g (15mmol) dans 15 ml de THF (tétrahydrofurane) anhydre sous atmosphère d'azote et refroidit à -78° C est ajouté goutte à goutte 6,4 ml (16mmol) d'une solution 2,5 M de n-butyllithium dans l'hexane. Après une heure d'agitation à -78°C, une solution d'1 g (7,5 mmol) de la thione H, H dans 10 ml de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte en une heure. L'agitation est maintenue 3h à -78°C au desquelles 1,2 g (15mmol) de sélénium en poudre sont ajoutés d'un trait. Après 1h encore à -78°C, on laisse remonter lentement à température ambiante et on maintient l'agitation pendant 16h. Successivement sont additionnés au mélange 2,6 g (8mmol) de nBu₄NBr et 1,2 g (9mmol) de ZnCl₂ en solution dans 4ml de méthanol. Après 15 min, la solution brune est versée dans 120 ml d'eau. Le précipité formé est filtré et lavé à l'eau. Le solide obtenu est alors repris dans l'acétone (200 ml) et de nouveau filtré pour éliminer le sélénium résiduel n'ayant pas réagi. Après concentration du filtrat à environ 30 ml, il n'est ajouté goutte à goutte à un litre d'isopropanol froid entraînant la précipitation du complexe

du zinc. La filtration permet d'isoler 70% (3g) du complexe sous forme de poudre bordeaux.

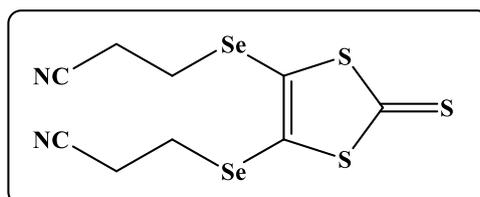
II.3. 4, 5-bis (2'-cyanoéthylthio)-1, 3-dithiole-2-thione 3:



A une solution de complexe de zinc 1 18,8g (0.02 mol) dans 240 mL d'acétonitrile est ajouté 13,4g (0,1 mol) de 3-bromopropionitrile. Le mélange est porté à reflux pendant une heure puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur frité. Le filtrat brun-jaune est concentré sous vide, extrait avec le dichlorométhane et séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/hexane comme éluant, le composé 3 est obtenu sous forme d'aiguilles jaunes. **Rdt** : 10,6g, 87%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm) : 2.80 (4H, t, SCH₂, ³J = 6,8Hz), 3,16 (4H, t, CH₂CN, ³J = 6,8Hz).

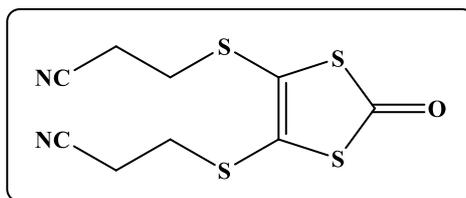
II. 4. 4, 5-bis (2'-cyanoéthylséléno)-1, 3-dithiole-2-thione 4:



Une solution de 2,1g (1,86mmol) de complexe zincique sélénié 2 et de 0,78mL (9,3mmol) 3-bromopropionitrile dans 20 mL d'Acétonitrile est portée à reflux sous azote pendant 1.5h. Après retour à température ambiante, le solvant est éliminé sous vide et le produit obtenu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂). On obtient le composé 4 sous forme de cristaux jaunes après la recristallisation dans l'hexane.

RMN¹ H (CDCl₃) (δ ppm): 2,80(t, 4H, CH₂Se, J=7,0Hz) ; 3,10(t, 4H, CH₂CN, J=7,0Hz).

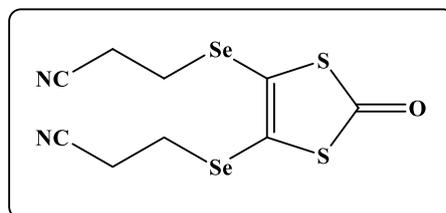
II. 5. 4,5-bis (2'-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 5:



Un mélange de 9.2 g (0.03 mol) de thione 3 et 25 g (0.08 mol) d'acétate mercurique dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (3:1) est agité sous azote à température ambiante pendant une nuit. Le précipité blanc est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est extrait à l'eau deux fois, puis 4 fois par une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 et à nouveau 2 fois à l'eau. Après séchage sur MgSO_4 , la dithiolone 5 est recristallisée dans un mélange CH_2Cl_2 /hexane, on obtient 8 g des aiguilles blancs (95%).

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm) : 2.97 (4H, t, SCH_2 , $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$), 3.14 (4H, t, CH_2CN , $^3\text{J} = 6.8\text{Hz}$).

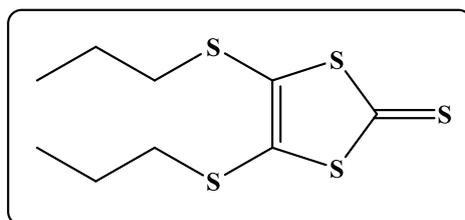
II. 6. 4,5-bis (2'-cyanoéthylséléno)-1,3-dithiole-2-one 6 :



Un mélange de thione 4 (2.5 g, 6.28 mmol) et d'acétate mercurique (5.32 g, 16.32 mmol) dans un mélange chloroforme/acide acétique 3/1 (60 ml) est agité sous azote à température ambiante pendant 16h. Le précipité blanc formé est ensuite filtré sur célite et lavé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est alors lavé à l'eau (2×100mL), puis par une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 (2×100mL), et à nouveau à l'eau (2×100mL). Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre et concentration sous vide, on obtient 2.26g (95%) du dithiolone 6 attendu sous forme de solide jaune pâle.

RMN 1 H (CDCl_3) (δ ppm) : 2,88(t, 4H, CH_2CN , $\text{J}=7,0\text{Hz}$) ; 3,11(t, 4H, CH_2Se , $\text{J}=7,0\text{Hz}$).

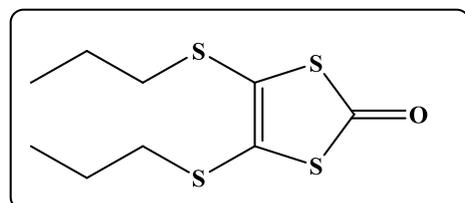
II. 7. 4, 5-bis (propylthio)-1, 3-dithiole-2-thione **7**:



11,5g (16 mmol) de complexe de zinc **1** et 12 mL (132 mmol) de 1-bromopropane sont chauffés à reflux 4 heures dans 250 mL d'acétonitrile. La solution est refroidie, filtrer et le filtrat est concentré sous vide. L'huile obtenu est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂/ cyclohexane (1 : 1)) **Rdt** : 7,82 g (88%).

RMN ¹H (DMSO) (δ ppm): 1.04 (t, *J*=7.2 Hz, 6 H), 1.69 (sextet, *J*=7.2 Hz, 4 H), 2.86 (t, *J*=7.2 Hz, 4 H).

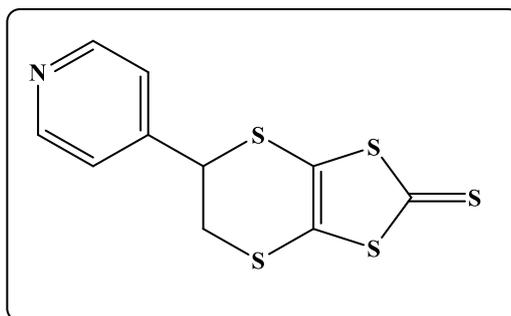
II. 8. 4, 5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-one **8** :



1 g (4,4 mmol) de composé **7** est dilué dans 100 mL de chloroforme avant l'ajout de 4,08 g (12,8 mmol) d'acétate de mercure. Après 45 minutes d'agitation, la solution est filtrée rincée au chloroforme. Le filtrat est lavé avec 2 x 100 mL d'eau, 2 x 100 mL de NH₃ (2M) et 2 x 100 mL d'eau. Enfin la solution est séchée avec du sulfate de magnésium, filtré et évaporée pour donner un liquide orange. Le produit se dégrade en quelques jours à quelque semaine, en donnant un précipité noir. **Rdt**: 0,84 g (72%).

RMN ¹H (DMSO) : (δ ppm) : 1,05 (t, 6H), 1,81 (sextet, 4H), 2,79 (t, 4H).

II. 9. 4, 5-bis (4'-pyridyléthylthio)-1,3-dithiole-2-thione **9** :



1^e méthode :

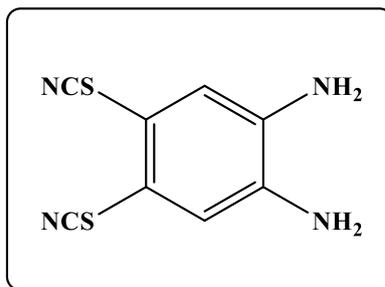
On ajoute 2,1 ml de 4-vinylpyridine à une suspension de 3,4 g de $(C_3S_5)_x$ dans 30 ml de Dioxane. Puis on chauffe à 75°C pendant une heure et demie. Après filtration à chaud, on lave le précipité récupéré avec du dichlorométhane (3*20 ml). Puis on traite le filtrat obtenu avec du charbon actif. Après filtration on évapore la solution résultante. On obtient alors un précipité jaune. La recristallisation effectuée dans un mélange de CH_2Cl_2 et CH_3CN (3 : 1) donne des cristaux jaunes de pureté suffisante pour la prochaine étape.

2^e méthode :

A une solution de complexe zincique **8** (10.60g, 11.26 mmol) dans un mélange $CHCl_3/AcOH$ (3:1, 200 ml) on ajoute (7.35ml, 68.25mmol) de 4-vinyl pyridine. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur papier filtre. Le filtrat marron est alors lavé à l'eau (2×150ml), puis par une solution aqueuse à 10% de $NaHCO_3$ (2×150ml), et à nouveau à l'eau (2×150ml). Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre et concentration sous vide on obtient un solide marron. Le solide obtenu est lavé par l'acétone et ensuite chromatographié sur colonne de silice avec l'acétate d'éthyle comme éluant, le composé désiré est obtenu sous forme des cristaux jaunes avec un rendement de 58%.

$RMN^1 H$ ($CDCl_3$) (δ ppm) : 3,54(d, 2H, J=3,3Hz) ; 4,74(dd, 1H, J=4, 9Hz) ; 7,34(d, 2H, J=5,6Hz) ; 8,67(d, 2H, J=5,6Hz).

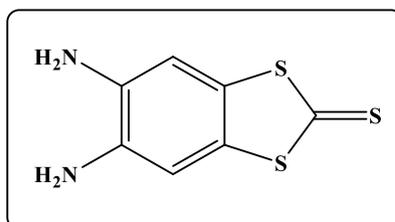
II. 10. 1, 2-Diaminobenzene-4, 5-bis (thiocyanate) 10 :



36,1 g (0,37 mol) de thiocyanate de potassium et 10 g (0,093 mol) d'orthophenylenediamine sont dissous dans 500 mL méthanol, et refroidit à -78°C . 29,8 g (0,19 mol) de Br_2 sont dilués dans 100 mL méthanol et ajoutés très lentement à la solution. Le mélange est remonté lentement à température ambiante et versé dans un 1 L d'eau puis filtré. Le filtrat est basifié par ajout d'ammoniac aqueux à 30 %. Le précipité jaune ainsi formé est filtré, lavé à l'eau et séché à l'air. Le produit brut est purifié par dissolution dans 'acétate d'éthyle et passage au travers d'un lit de silice. Après évaporation du solvant un solide jaune est récupéré. **Rdt**: 9, g (48%).

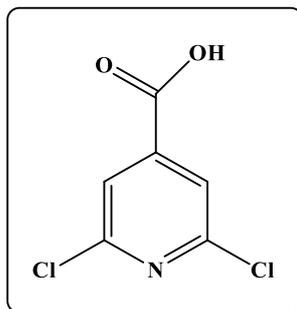
RMN ^1H (DMSO) (δ ppm): 5,47 (s, br, 4H), 6,90 (s, 2H).

II. 11. 5, 6-Diaminobenzene-1, 3-dithiole-2-thione 11 :



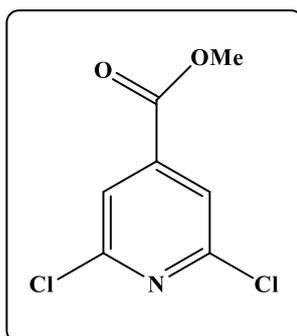
2,44 g (11 mmol) de 1,2-diamino-benzène-4,5 sont ajoutés à une solution dégazée de 8,71 g (36 mmol) de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 135 mL d'eau. La solution est chauffée 1 h à 70°C pour donner une solution marron claire. Une fois refroidit à 50°C , 1,4 mL (23,2 mmol) de CS_2 est ajouté goutte à goutte. Après une agitation de 2 h à 50°C puis de 3 h à température ambiante, le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché à l'air. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (CH_2Cl_2 / EtOAc (1 :3)) pour donner un solide jaune pâle. **Rdt**: 1,23 g (52%).

RMN ^1H (DMSO) (δ ppm): 5,07 (s, 4H), 6,76 (s, 2H).

II. 12. Acide 2,6-Dichloro-4-pyridinecarboxylique 12 :

Acide citrazinique (152 g, 0.98 mol) et Me_4NCl (107.71 g, 1.02 mol) ont été suspendu dans POCl_3 (450g, 273 ml, 2.9 mol) et chauffé dans bain à $130\text{ }^\circ\text{C}$ et une solution basique (NaOH) et utilisée pour absorber le gaz provenant la réaction, lorsque la température interne $75\text{ }^\circ\text{C}$, le solide dissous avec une légère exotherme pour obtenir une solution brun clair. Le mélange réactionnel est chauffé à $130\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 18h puis chauffé à $145\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h. Après refroidissement à température ambiante le mélange est versé sur 2Kg de glace et agité pendant 2h. Les solides résultants ont été filtré et séché et ensuite agité avec 1,5 L de EtOAc et filtré, enlever la matière insoluble (principalement acide citrazinique). La solution organique est séchée sur Na_2SO_4 et évaporée pour obtenir un solide brun clair d'une masse 146.9 g, **Rdt** : (78%)

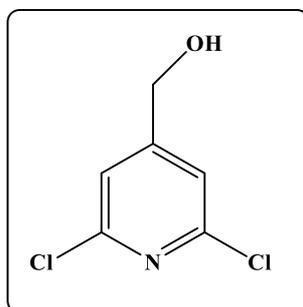
RMN ^1H (300 MHz, DMSO- D_6) (δ ppm): 7.80 (s, 2 H)

II. 13. 2,6-Dichloro-4-pyridinecarbxylate de méthyle 13 :

Une solution de 2,6-dichloroisonicotinique acide (16.5 g, 86 mmol) dans MeOH (135ml) a été traitée avec H_2SO_4 (1.2ml) à reflux pendant 15 h. après le mélange est refroidi à température ambiante, un solide brun précipite et a été recueillies un rendement 14.9 g. **Rdt:** 84%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm): 7.77 (s, 2H, Py H), 3.95 (s, 3H, CH₃).

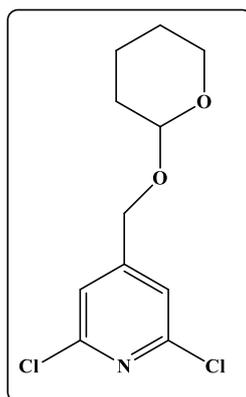
II. 14. 2,6-Dichloro-4-hydroxyméthylpyridine 14 :



NaBH₄ (5.70 g, 0.15 mmol) a été ajouté à certaines parties d'une solution de 2,6-dichloro-4-éthoxycarbonylpyridine (6.25 g, 30 mmol) dans EtOH sec (570 ml) à 0 C°. Le mélange a ensuite été chauffé à reflux pendant 3h sous Ar atmosphère. La solution résultant est ensuite refroidie à température ambiante et évaporée à sec. Le résidu a été pris en H₂O et l'excès de NaBH₄ a été détruit par l'ajout de 1M HCl (110ml). Le mélange a été neutralisé par Na₂CO₃ et extrait par CH₂Cl₂. la phase organique est séchée par MgSO₄, et le solvant a été retiré, offrant un solide brun pâle. **Rdt:** 4.5 g, 85%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm): 7.21 (s, 2H, Py H), 4.68 (s, 2H, CH₂).

II. 15. 2, 6-Dichloro-4-(tétrahydropyran -2-yloxyméthyl)-pyridine 15:

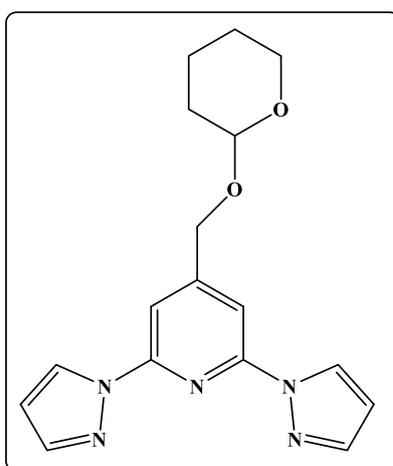


Une solution de pyridinium para-toluènesulfonate (1.05 g, 4.4 mmol) Dans CH₂Cl₂ à été ajoutée goutte à goutte avec agitation à température ambiante sur une solution de 2,6-dichloro-4-hydroxyméthylpyridine 14 (3.75 g, 21 mmol) et 3,4-dihydropyran (3.69 g, 44mmol) dans CH₂Cl₂ (600 ml). Le mélange est agité à température ambiante pendant une

nuit, le solvant a ensuite été retiré par le vide. La solution est extraite avec l'eau, séparée et séchée sur MgSO_4 et concentrée sous vide le brut est chromatographié sur colonne de silice dans (pentane / Et_2O) (85 :15) pour donner un produit pur sous forme d'un solide blanc.
Rdt : 4.4g, 80%.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm): 7.18 (s, 2H, Py H), 4.41 et 4.70 (d, 15.1 Hz, 1H, py CH_2O), 4.64 (t, 3.2 Hz, 1H, pyran CH), 3.49 et 3.76 (m, 1H, pyran CH_2 ⁶), 1.42-1.93(m, 6H, pyran CH_2).

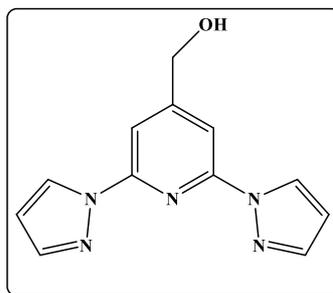
II. 16. 2, 6-Di (pyrazol-1-yl)-4-(tétrahydropyran -2-yloxyméthyl)-pyridine 16:



Une solution de pyrazol (3.19 g, 47 mmol) dans 2-méthoxyéthylether (170 ml) est ajoutée à NaH (1.12 g, 47 mmol) sous argon, et la suspension résultant est agitée à température ambiante pendant 1h. 2,6-Dichloro-4-(tétrahydropyran-2-yloxyméthyl)-pyridine (4.20 g, 16mmol) ont ensuite été ajoutées à la réaction dans une partie, et le mélange est agité à 130 C° pendant 5 jours. Après refroidissement, un large excès d'eau froid est ajouté dans le mélange donnant une huile brune qui a été recueillie par décantation, lavé par l'eau et séché par le vide. Tout 2-méthoxyéthylether restant dans le produit selon RMN, sont enlevés avec des lavages aqueuses supplémentaires. **Rdt** : 4.2 g, 81%.

RMN ^1H (CDCl_3) (δ ppm): 8.48 (d, 3.3 Hz, 2H, Pz $\text{H}^{3/5}$), 7.68 (d, 14.0 Hz, 1H, py CH_2O), 4.70 (t, 3.4 Hz, 1H, pyran CH), 3.48 et 3.82 (m, 1H, pyran CH_2), 1.45-1.96 (m, 6H, pyran CH_2 3-5).

II. 17. 2, 6-Di (pyrazol-1-yl)-4-(hydroxyméthyl)-pyridine 17 :

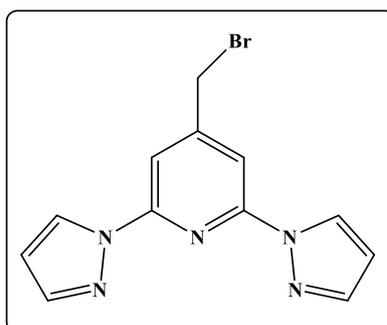


Méthode A : NaBH₄ solide (1.75g, 46 mmol), est ajouté à certaines parties d'une solution de 2,6-di (pyrazol-1-yl) iso nicotinique acide éthyl ester (2.63g, 9.3mmol) dans EtOH anhydre (190 ml) à 0C° Après l'addition était complet, le mélange est chauffé jusqu'à le reflux sous argon pendant 3h. La solution est refroidie à température ambiante et évaporé à sec. L'eau (140ml) a été ajoutée au résidu et l'excès de NaBH₄ est détruit par l'ajout de 1M HCl (35 ml). Le mélange est ensuite neutralisé avec NaCO₃ et extrait avec CH₂Cl₂. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec, offrant un produit solide brun clair d'une masse 1.74 g, 78%.

Méthode B: une solution de 2,6-Di (pyrazol-1-yl)-4-(tétrahydropyran-2-yloxyméthyl)-pyridine (3.85 g, 12mmol) et PPTS (0.29 g, 1.2 mmol) dans EtOH (100 ml) est agitée à 55C° pendant 3h. Le solvant est éliminé sous vide et le résidu redissous dans Et₂O (80 ml). La solution est extraite avec l'eau, séparée, séchée sur MgSO₄ et concentrée sous vide pour donner un solde blanc qui est utilisé directement sans une autre purification. **Rdt :** 2.3 g, 80%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm): 8.50 (d, 2.6 Hz, 2H, Pz H⁵), 7.82 (s, 2H, Py H^{3/5}), 7.72 (1.7 Hz, 2H, PzH³), 6.45 (dd, 1.7 et 2.6 Hz, 2H, PzH⁴), 4.81 (s, 2H, CH²).

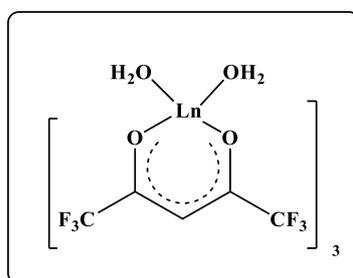
II. 18. 2,6-Di (pyrazol-1-yl)-4-(bromométhyl)-pyridine 18 :



Le composé **17** (2.75 g, 11mmol) est refluxé dans 48% HBr(70 ml) pendant 4h, le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, versé dans 40g de glace, rendu basique par une solution de NaCO₃ et extrait avec CH₂Cl₂ (4x50 ml). Les extraits organiques combinés ont été séchés sur MgSO₄ et le solvant est éliminé sous vide donnant un solide brun clair. Le produit pur est isolé par flash chromatographie sur colonne (pentane/éther) (4 : 1). **Rdt** : 2.54 g, 73%.

RMN ¹H (CDCl₃) (δ ppm): 8.51 (d, 2.4 Hz, 2H, Pz H⁵), 7.86 (s, 2H, Py H^{3/5}), 7.74 (d, 1.6 Hz, 2H, Pz H³), 6.46 (dd, 1.6 et 2.5 Hz, 2H, Pz H⁴), 4.45 (s, 2H, CH₂).

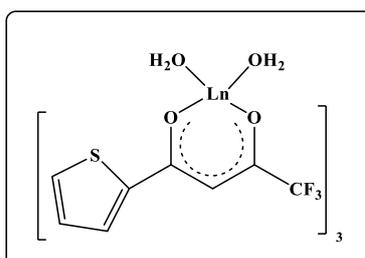
II. 19. Lanthanide hexafluoroacetylacetonate (Ln (hfac)₃.2H₂O) **19** :



Dans un flacon, l'hexafluoroacétylacétone (1.3mL, 9.3mmol) a été ajouté au diéthyl éther distillé (50 ml), puis 28% de NH₄ H₂O a également été ajouté goutte à goutte sous agitation à 0°C pour ajuster le pH à 5. Dysprosium nitrate hexa-hydraté (1.4178 g, 3.1 mmol) solution dans l'eau distillé (10mL) a été ajouté au ballon.

La solution a été agitée à température ambiante pendant 1 heure. Le mélange a été séparées par un entonnoir, et de la phase organique a été laver avec l'eau distillée, tandis que la phase aqueuse est extraite avec diéthyl éther. La phase organique est séchée avec MgSO₄, filtrée et évaporée. Le résidu a été extraire avec chaude hexane (4 x10mL, 60-70° C). Cristaux Jaune claire (0 .6244g) ont été obtenue après 3 jours, la solution de repos a été évaporée pour obtenir produit huileux (1.6258g, 87%).

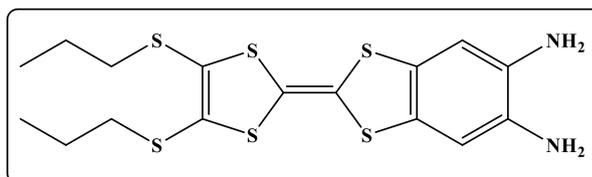
II. 20. Lanthanide 2-thenoyltrifluoroacetonate (Ln (tta)₃.2H₂O)) **20** :



Dans une fiole, 2-thényltrifluoroacétone (400 mg, 1.80 mmol) a été ajoutée à l'eau distillée (325mL), puis le mélange a été agité à 60°C. Après 2 heures, le solide a été dissous. Le PH a été ajusté à 6-6.5 avec 28% de NH₄ H₂O. Puis le nitrate de dysprosium une solution hexahydratée (0.205g, 0.450mmol) dans l'eau distillée (2ml) a été ajoutée. Une floculation blanche a été obtenue, et après agitation pendant 20 min, elle s'est transformée en précipité. Le mélange a été filtré et lavé avec de l'eau chaude, en donnant une poudre blanche (68%).

Les autres complexes de lanthanide (Ln (tta)₃.2H₂O) ont été synthétisé de manière similaire à partir de nitrate de lanthanide ou de sel de chlorure et 2-thényltrifluoroacétonate.

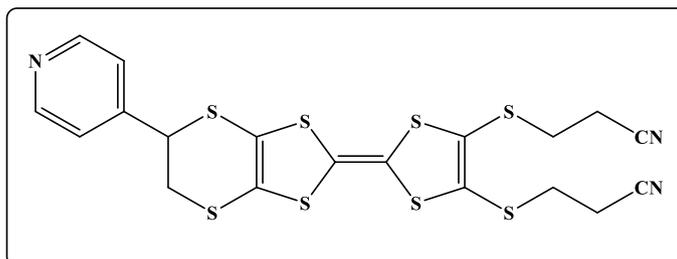
II. 21. Synthèse du 5,6-diamino-2-(4,5-bis (propylthio)-1,3-dithio-2-ylidene) benzo[d]-1,3-dithiole 21 :



1,24 g (4,68 mmol) de 4,5-bis (propylthio)-1,3-dithiole-2-one et 0,5 g (2,34 mmol) de 5,6-diamino-benzène-1,3-dithiole-2-thione sont dissous dans 20 mL de toluène et 30 mL de triéthylphosphite. Après trois heures à 120 °C les solvants sont évaporés pour donner une huile rouge. Le produit est purifié par chromatographie (CH₂Cl₂ / acetate d'éthyle (1 : 3)) et le deuxième produit est récupéré pour donner un solide orange. **Rdt:** 0,37 g (37 %). **RMN ¹H (DMSO) (δ ppm):** 0,96 (t, 6H), 1,59 (m, 4H), 2,83 (t, 4H), 4,69 (s, 4H), 6,54 (s, 2H).

III. Synthèse des ligands:

III. 1. Synthèse du (L¹): 4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène :



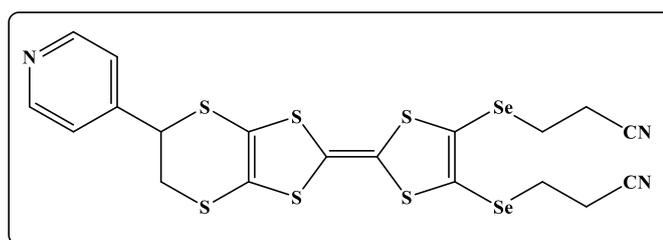
Une suspension de 4,5-bis (4'-pyridyléthylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione (0,5 g, 1,22 mmol) et de 4,5-bis (2'cyanoéthylthio) -1,3-dithiole-2 -one) (0,52 g, 1,83 mmol) dans un mélange de triéthylphosphite P(OEt)₃/toluène (1: 1 en volume) (20 mL) est agité et chauffé à 80 °C pendant 2 heures sous atmosphère d'argon. Ensuite, les solvants sont éliminés sous vide pour donner une poudre brune. Le résidu marron est purifié par Chromatographie sur gel de silice avec de l'acétate d'éthyle / n-hexane 4: 1 en volume comme éluant, conduisant au ligand **L**¹ pur sous la forme d'une poudre orange. **Rdt**: 330 mg (50%).

Analyse élémentaire : calculé (%) pour C₁₉H₁₅N₃S₈: C 42,14, H 2,77, N 7,76;

trouvé (%): C 42,15, H 2,84, N 7,71.

RMN¹H (DMSO) (δ ppm): 8,63 (d, 6 Hz, 2H, Py), 7,47 (d, 6Hz, 2H, Py), 5,05 (dd, 1H, CH), 3,72 (dd, 4H, CH₂), 3,16. (t, 4H, CH₂CN), 2,87 (t, 4H, CH₂S).

III. 2. Synthèse du (**L**²):4,5-bis (2-cyanoéthylséléno)-4',5'-(4-pyridyléthylènedithio) tétrathiafulvalène :



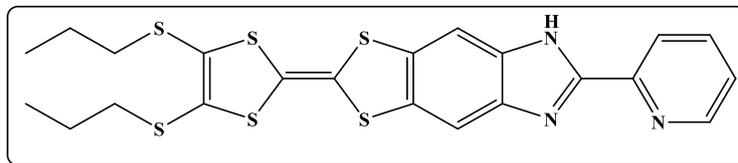
Une suspension de 4,5-bis (4'-pyridyléthylènedithio)-1,3-dithiole-2-thione (0,5 g, 1,22 mmol) et de 4,5-bis (2'cyanoéthylséléno)-1,3-dithiole-2 -one) (1,9 g, 4,97 mmol) dans un mélange de triéthylphosphite P (OEt)₃/toluène (1: 1 en volume) (20 ml) est agitée et chauffée à 80 °C pendant 2 heures sous atmosphère d'argon. Les dérivés de TTF symétriques qui précipitent sont filtrés et 50 ml de MeOH sont ajoutés au filtrat. Ce dernier a été mis à 0 °C pendant quelques jours conduisant à une poudre orange de **L**² qui est filtrée, lavée au MeOH et séchée à l'air. **Rdt**: 250 mg (32%).

Analyse élémentaire : calculé (%) pour C₁₉H₁₅N₃S₆Se₂: C 35,86, H 2,36, N 6,61, S 30,23, Se 24,88; **trouvé (%)**: C 35,78, H 2,42, N 6,60, S 30,18, Se 25,02.

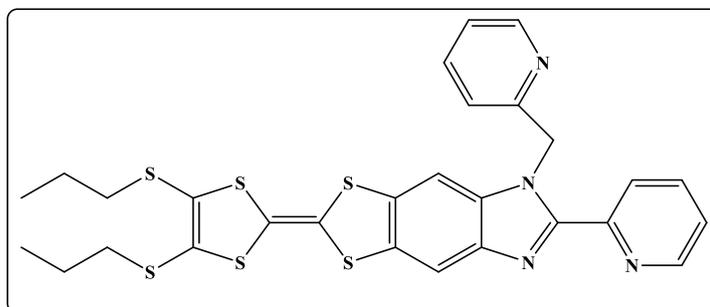
RMN¹H (CDC13) (δ ppm): 8,65 (d, 6.2 Hz, 2H, Py), 7,31 (d, 6.2 Hz, 2H, Py), 4,65 (dd, 1H, CH), 4,65 (d, 1H, CH), 3,44 (dd, 2H, CH₂), 3,11 (t, 4H, CH₂CN), 2,90 (t, 4H, CH₂Se).

III. 3. Synthèse de L³, L⁴, L⁵ :

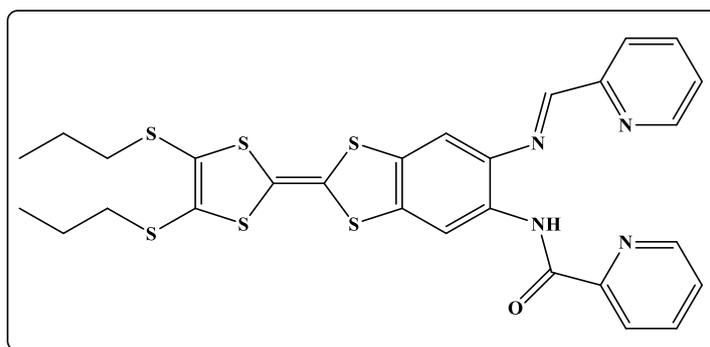
(L³): 2-(1-(2,6-Di (propylthio)-4-méthylpyridyl)-4, 5-(4, 5 bis (propylthio) tétrathiafulvalène) -1H-benzimidazol-2-yl)-pyridine :



(L⁴): 4,5-(propylthio) tétrathiafulvalène-2-(2-pyridyl) benzimidazole-méthyl-2 pyridine :



(L⁵): N-(2-(4,5- bis (propylthio)-1,3-dithiol)-1,3-dithiol-2-ylidène)-5-picolinamido) benzo[d] [1,3]dithiol-6-yl)picolinimine :



430 mg (1 mmol) de 5,6-diamino-2-(4,5-bis (propylthio)-1,3-dithio-2-ylidène)-benzo[d]-1,3-dithiole sont dissous dans 50 mL de 1,4-dioxane. 0,1 mL (1 mmol) de pyridine-carboxaldehyde est ajouté à la solution, et le mélange est agité 24 h à l'air. Le solvant est évaporé et le résidu est purifié par chromatographie flash sur silice (CH₂Cl₂ / acétate d'éthyle (3 : 1)). Le ligand L³ est collecté en premier pour donner un solide orange,

Le ligand **L⁴** est collecté ensuite et donne également un solide orange. A noter que lors d'une chromatographie sur couche mince, le ligand **L⁴** migre plus vite que le ligand **L³**.

L³: Rdt: 0.145 g, 28%

RMN¹H (DMSO) (δ ppm): 0.96 (t, 6H), 1.59(m, 4H), 2.86 (t, 4H), 7.53 (m, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 8.00 (m, 1H), 8.29 (m, 1H), 8.73 (m, 1H), 13.24 ppm (s, 1H).

Analyse élémentaire: calculé (%) pour C₂₂H₂₁N₃S₆: C 50,83, H 4,07, N 8,08;

trouvé (%): C 51.12, H 4,16, N 7,42.

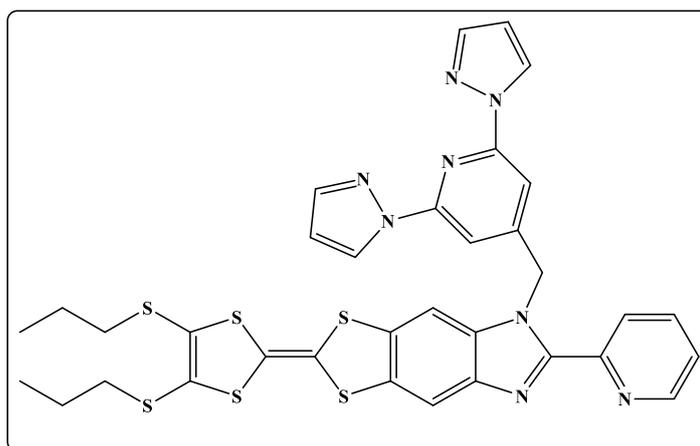
L⁴: Rdt: 0,116 g (19 %).

RMN¹H (DMSO) δ ppm: 0.95(t, 6H), 1.60(m, 4H), 2.73(m, 4H), 6.16(s, 2H), 6.91(d, 2H), 7.10(t, 1H), 7.25(t, 1H), 7.46(t, 1H), 7.62(s, 1H), 7.77(t, 1H), 8.34(d, 1H), 8.52ppm (d, 2H).

L⁵: Rdt: 0,080 g (13 %).

RMN¹H (DMSO) δ ppm: 0.99(t, 6H), 1.68(m, 4H), 3.24 (m, 4H), 7.38 et 8.41(s, 2H, benz), 7.85 -8.77(m, 8H, deux pyridines), 8.78ppm (s, 1H, CH imine), 10.81(s, 1H, NH amide)

III. 4. Synthèse de (**L⁶**): 2-(1-(2,6-di (pyrazol-yl-1-yl)-4-méthylpyridyl) 4, 5-(4,5-bis (propylthio) tétrathiofulvalènyl)-1H- benzimidazol-2-yl)-pyridine :



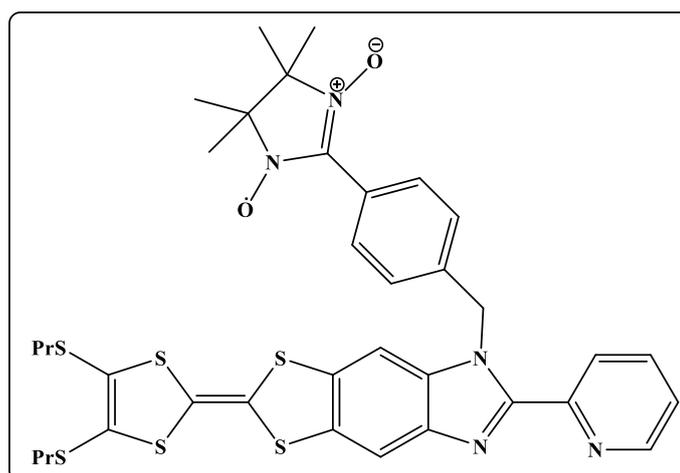
Un total de 288mg du **L³** (0.555 mmol) et 116 mg de K₂CO₃ (0.841 mmol, 1.5 eq) ont été ajoutés à 5ml de DMF, puis le mélange a été agité pendant 30 min en vertu de l'argon. Et **7** (210 mg, 0.692 mmol, 1.25 éq) dans DMF (2ml) a été ajouté. Et le mélange résultant a été chauffé à 70 C°. Après le mélange a été chauffé pendant 2h, supplémentaires K₂CO₃

(116 mg, 0.841 mmol, 0.6 éq) et 7 (100 mg, 0.329 mmol, 0.6 eq) ont été ajoutés. On agite le mélange et chauffé pendant une nuit. Le précipité orange vif a été filtré, lavé avec de l'eau (3 X 50 ml), et enfin séché dans l'air. Pour donne une masse de 275 mg (67 %).

Analyse élémentaire: calculé (%) pour $C_{34}H_{30}N_8S_6$: C, 54.99; H, 4.04; N, 15.09
trouvé (%): C, 54.74; H, 4.16; N, 15.01.

RMN^1H ($CDCl_3$) (δ ppm): 8.55 (d, 4.5 Hz, 1H,), 8.52 (d, 2.3 Hz, 2H,), 8.46 (d, 8.0 Hz, 1H), 7.83 (td, 1.4 Hz, 7.9 et 7.9 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.69 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.29 (dd, 5.3 et 6.9 Hz, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.46 (s, 2H), 6.26 (s, 2H), 2.79 (dt, 7.3 Hz, 7.3 et 11.9 Hz, 4H), 1.66 (tt, 7.3 Hz, 7.3 Hz, 14.8 et 14.8 Hz, 4H), 1.00 (dd, 7.5 et 15.9 Hz, 6H).

III. 5. (L^7): 2-{1-[methyl-benzo-(1-oxyl-3-oxide-4, 4, 5, 5-tétraméthylimidazoline)]-4,5-[4,5- bis (propylthio)-tétrathiofulvalènyl]-1H-benzimidazol-2-yl} pyridine :



Dans un bicol, 33,26mg (1èq) du ligand L^3 dissous dans 3mL de DMF anhydre (séché sur tamis moléculaire) sont ajouté à 13,26 mg de K_2CO_3 , sous agitation 30min et sous argon à Tamb. Après l'ajout du 15 mg de NITPhCH₂Br dissous dans 2 ml de DMF, on agite le mélange pendant 2h à Tamb, puis, on rajoute 13,26 mg de K_2CO_3 et 10 mg de NITPhCH₂Br successivement et on laisse le mélange sous agitation toute la nuit sous argon à Tamb. Le solvant est éliminé puis le résidu réactionnel est redissous dans CH_2Cl_2 ; la solution est filtrée sur papier filtre. Le solvant est concentré puis on ajoute même volume d'hexane, après évaporation lente. On obtient le ligand L^7 sous forme de cristaux verts avec un rendement 75% (37 mg)

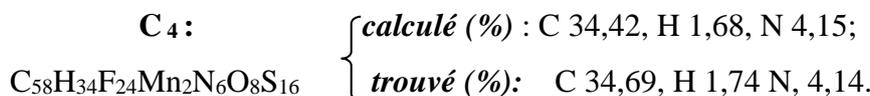
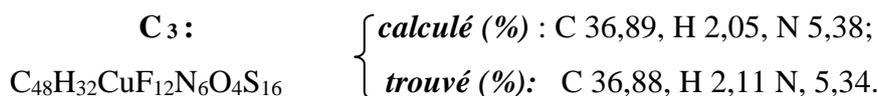
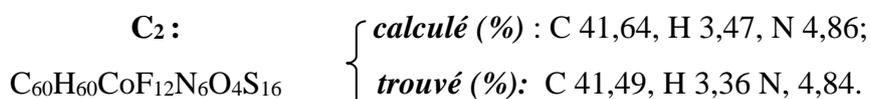
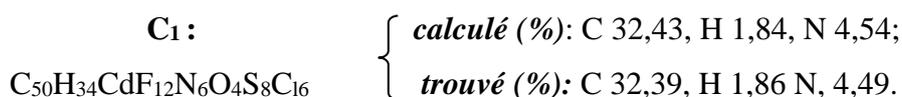
IV. Synthèse des complexes de coordination:

IV.1. Préparation de la 1^{er} Série nd :

IV.1.1. Synthèse des complexes $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (C₁); $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$ (C₂); $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^1)_2]$ (C₃) ; $[\text{Mn}_2(\text{hfac})_4(\text{L}^1)_2]_2$ (C₄):

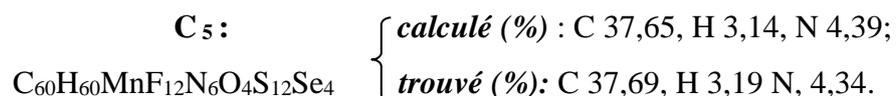
0,027 mmol de M (hfac)₂. 2H₂O (M = Cd (C₁), 13,0 mg; M = Co (C₂), 13,6 mg; M = Cu (C₃), 13,9 mg; M = Mn (C₄), 15,8 mg) ont été dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH₂Cl₂ contenant 15 mg de L¹ (0,028 mmol). Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 35 ml de n-hexane ont été étalés à température ambiante. Une diffusion lente conduit à des monocristaux orange qui conviennent aux études de rayons X pour les composés C₁₋₃. Une recristallisation par diffusion de n-heptane dans CHCl₃ est nécessaire pour C₄ afin d'obtenir des monocristaux adaptés à l'étude aux rayons X. **Rdt** : 47 mg (77%).

Analyse élémentaire:



IV.1.2. Synthèse du complexe $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{L}^2)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$ (C₅):

0,016 mmol de Mn (hfac)₂.2H₂O (8,1 mg) ont été dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH₂Cl₂ contenant 10 mg de L² (0,016 mmol). Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 35 ml de n-hexane ont été ajoutés à température ambiante. Une diffusion lente conduit à des monocristaux orange de bonne qualité. **Rdt**: 47 mg (77%).

Analyse élémentaire:**IV.1. Préparation de la 2^e Série (nd4f) :****IV.1. 1. Synthèse des complexes 1-10 :**

0.02 mmol de M (hfac)₂·2H₂O ont été dissous dans 5 ml de CH₂Cl₂ et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH₂Cl₂ contenant 14.8 mg du L⁶ (0.02 mmol). Après 20 min d'agitation, 0.02 mmol de Ln (hfac)₃·2H₂O préalablement dissous dans 5 ml de CH₂Cl₂ ont été ajoutés au mélange rouge foncé. 40 ml de *n*-hexane ont été ajoutés à température ambiante. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouge foncé qui conviennent aux études par rayons X.

Rendements:

[Cd Dy (hfac)₅(L⁶)]₂ (1): 29 mg (71 %);

[Zn Dy (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) (2) 30 mg (66 %);

[Zn Yb (hfac)₅(L⁶)]₂ · (CH₂Cl₂) · 2(C₆H₁₄) · (H₂O) (3) 26 mg (63 %);

[Mn Dy (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) (4) 34 mg (78 %);

[Mn Yb (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) (5) 33 mg (76 %);

[Co Y (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) (6) 29 mg (66 %);

[Co Dy (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) (7) 31 mg (69 %);

[Co Yb (hfac)₅(L⁶)] (8) 26 mg (65 %);

[Ni DY (hfac)₅(L⁶)] · 2(CH₂Cl₂) · (C₆H₁₄) (9) 32 mg (70 %);

[Ni Yb (hfac)₅(L⁶)] (10) 29 mg (71 %).

Analyse élémentaire:

(1) $C_{118}H_{70}Cd_2Dy_2F_{60}N_{16}O_{20}S_{12}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé (\%)} : C 34.48, H 1.70, N 5.45 \\ \text{trouvé (\%)} : C 34.81, H 1.86 N, 5.29. \end{array} \right.$

(2) $C_{67}H_{53}Cl_4ZnF_{30}N_8O_{10}S_6Dy$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{calculé (\%)} : C 35.56, H 2.34, N 4.95; \\ \text{trouvé (\%)} : C 35.51, H 2.26 N, 4.89. \end{array} \right.$

(3) $C_{119}H_{72}Zn_2Yb_2F_{60}N_{16}O_{21}S_{12}Cl_2$	<i>calculé (%)</i> : C 34.54, H 1.74, N 5.42; <i>trouvé (%)</i> : C 34.91, H 1.99 N, 5.29.
(4) $C_{61}H_{39}MnDyF_{30}N_8O_{10}S_6Cl_4$	<i>calculé (%)</i> : C 33.80, H 1.80, N 5.17; <i>trouvé (%)</i> : C 33.71, H 1.86 N, 5.09.
(5) $C_{61}H_{39}MnYbF_{30}N_8O_{10}S_6Cl_4$	<i>calculé (%)</i> : C 33.64, H 1.79, N 5.15; <i>trouvé (%)</i> : C 33.61, H 1.86 N, 5.19.
(6) $C_{67}H_{53}Cl_4CoF_{30}N_8O_{10}S_6Y$	<i>calculé (%)</i> : C 36.84, H 2.43, N 5.13; <i>trouvé (%)</i> : C 36.71, H 2.36 N, 5.05.
(7) $C_{67}H_{53}Cl_4CoF_{30}N_8O_{10}S_6Dy$	<i>calculé (%)</i> : C 35.64, H 2.35, N 4.97; <i>trouvé (%)</i> : C 35.61, H 2.30 N, 4.79.
(8) $C_{59}H_{35}CoF_{30}N_8O_{10}S_6Yb$	<i>calculé (%)</i> : C 35.22, H 1.74, N 5.57; <i>trouvé (%)</i> : C 35.61, H 1.99 N, 5.29.
(9) $C_{67}H_{53}Cl_4NiF_{30}N_8O_{10}S_6Dy$	<i>calculé (%)</i> : C 35.65, H 2.35, N 4.97; <i>trouvé (%)</i> : C 35.71, H 2.33 N, 4.78.
(10) $C_{59}H_{35}NiF_{30}N_8O_{10}S_6Yb$	<i>calculé (%)</i> : C 35.22, H 1.74, N 5.57; <i>trouvé (%)</i> : C 35.52, H 1.96 N, 5.37

IV.1. 2. Synthèse du complexe $[ZnDy(tta)_2(hfac)_3(L^6)] \cdot (CH_2Cl_2)$ (11).

10.4 mg de $Zn(hfac)_2 \cdot 2H_2O$ (0.02 mmol) ont été dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH_2Cl_2 contenant 14.8 mg du L^6 (0.02 mmol). Après 20 min d'agitation, 17.2 mg de $Dy(tta)_3 \cdot 2H_2O$ (0.02 mmol) préalablement dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 ont été ajoutés au mélange rouge foncé. 40 ml de *n*-hexane ont été étalés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouge foncé. **Rdt**: 19 mg (44 %).

Analyse élémentaire: pour $C_{66}H_{43}Cl_2DyZnF_{24}N_8O_{10}S_8$:

calculé (%): C 37.37, H 2.03, N 5.28; *trouvé (%)*: C 37.51, H 2.16 N, 5.09.

IV.1. 3. Synthèse du complexe $[Cu(hfac)(CH_3OH)(L^6)] \cdot 0.5(C_6H_{14})$ (12).

10.4 mg de $Cu(hfac)_2 \cdot 2H_2O$ (0.02 mmol) ont été dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH_2Cl_2 contenant 14.8 mg du L^6 (0.02 mmol). Après 20 min d'agitation, de 16.4 mg de $Dy(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ (0.02 mmol) préalablement dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 ont été ajoutés au mélange rouge foncé. Quelques gouttes de MeOH ont finalement été ajoutées conduisant à la formation d'une solution orange. 40 ml de *n*-hexane

ont été étalés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouge foncé. **Rdt:** 11 mg (64 %).

Analyse élémentaire: pour $C_{31}H_{31}CuF_6N_1O_3S_6$:

calculé (%): C 43.08, H 3.59, N 1.62; **trouvé (%)**: C 43.01, H 3.66 N, 1.59.

IV.1. 4. Synthèse du complexe $[Cu(H_2O)Dy(hfac)_4(L^6)] \cdot [Dy(hfac)_4] \cdot (CH_2Cl_2)$ (13).

Ce composé a été obtenu en utilisant le même protocole expérimental que pour **12** sauf qu'on n'a pas utilisé de méthanol. La diffusion lente de *n*-hexane conduit à des monocristaux violets. **Rdt:** 38 mg (66 %).

Analyse élémentaire: pour $C_{75}H_{40}Cl_2CuDy_2F_{48}N_8O_{17}S_6$:

calculé (%): C 31.15, H 1.38, N 3.88; **trouvé (%)**: C 31.11, H 1.36 N, 3.93.

IV. 3. Préparation de la 3^e Série (4f4f⁷) :

IV. 3. 1. synthèse de $[Pr(hfac)_3(L^6)]_2 \cdot 0.25(CH_2Cl_2) \cdot 0.5(C_6H_{14})$ (14).

32.7 mg of $Pr(hfac)_3 \cdot 3H_2O$ (0.04 mmol) ont été dissous dans 10 mL de CH_2Cl_2 et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH_2Cl_2 contenant 14.8 mg du L^6 (0.02 mmol). Après 1 h d'agitation, 40 ml de *n*-hexane ont été étalés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux orange qui conviennent aux études par rayons X. **Rdt:** 25 mg (41 %).

Analyse élémentaire: calculé (%) pour $C_{101.25}H_{73.5}Cl_{0.5}Pr_2F_{36}N_{16}O_{12}S_{12}$: C 39.52, H 2.39, N 7.29; **trouvé (%)**: C 39.49, H 2.36 N, 7.24.

IV. 3. 2. Synthèse de $[Dy_{1.21}Nd_{0.79}(hfac)_6(L^6)] \cdot 2(CH_2Cl_2) \cdot (C_6H_{14})$ (15).

16.4 mg de $Nd(hfac)_3 \cdot 3H_2O$ (0.02 mmol) ont été dissous dans 5 mL de CH_2Cl_2 et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH_2Cl_2 contenant 14.8 mg du L^6 (0.02 mmol). Après 15 min d'agitation à température ambiante, 16.4 mg de $Dy(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ (0.02 mmol) dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 ont été ajoutés au mélange orange conduisant à une solution rouge foncé. Après 15 min supplémentaires d'agitation, 40 ml de *n*-hexane ont été étalés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouges. **Rdt:** 31 mg (61 %).

Analyse élémentaire: calculé (%) pour $C_{72}H_{54}Cl_4Dy_{1.21}F_{36}N_8Nd_{0.79}O_{12}S_6$: C 33.87, H 2.18, N 4.39; **trouvé (%)**: C 33.59, H 2.16 N, 4.48.

IV. 3. 3. Synthèse de $[\text{Dy}_{1.11}\text{Nd}_{0.89}(\text{tta})_3(\text{hfac})_3(\text{L}^6)]$ (16).

16.4 mg de $\text{Nd}(\text{hfac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mmol) ont été dissous dans 5 mL de CH_2Cl_2 et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH_2Cl_2 contenant 14.8 mg du L^6 (0.02 mmol). Après 15 min d'agitation à température ambiante, 17.2 mg de $\text{Dy}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mmol) dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 ont été ajoutés au mélange orange conduisant à une solution rouge foncé. Après 15 min supplémentaires d'agitation, 40 ml de n-hexane ont été ajoutés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouges. **Rdt:** 31 mg (61 %).

Analyse élémentaire: calculé (%) pour $\text{C}_{73}\text{H}_{45}\text{Dy}_{1.11}\text{F}_{27}\text{N}_8\text{Nd}_{0.89}\text{O}_{12}\text{S}_9$: C 37.49, H 1.93, N 4.79; **trouvé (%)**: C 37.01, H 1.86 N, 4.48.

IV. 3. 4. Synthèse de $[\text{Yb}_{1.04}\text{Nd}_{0.96}(\text{hfac})_6(\text{L}^6)]$ (17) :

16.4 mg de $\text{Nd}(\text{hfac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mmol) ont été dissous dans 5 mL de CH_2Cl_2 et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH_2Cl_2 contenant 14.8 mg du L^6 (0.02 mmol). Après 15 min d'agitation à température ambiante, 16.6 mg de $\text{Yb}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mmol) dissous dans 5 ml de CH_2Cl_2 ont été ajoutés au mélange orange conduisant à une solution rouge foncé. Après 15 min supplémentaires d'agitation, 40 ml de n-hexane ont été ajoutés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouges. **Rdt:** 30 mg (64 %).

Analyse élémentaire: calculé (%) pour $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{F}_{36}\text{N}_8\text{Yb}_{1.04}\text{Nd}_{0.96}\text{O}_{12}\text{S}_9$: C 35.17, H 2.09, N 4.69; **trouvé (%)**: C 35.01, H 1.96 N, 4.78.

IV. 3. 4. Synthèse de $[\text{Nd}_2(\text{hfac})_6(\text{L}^6)]$ (18) :

32.8 mg de $\text{Nd}(\text{hfac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mmol) ont été dissous dans 10 mL de CH_2Cl_2 et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH_2Cl_2 contenant 14.8 mg du L^6 (0.02 mmol). Après 15 min d'agitation à température ambiante, la solution orange a été chauffée pendant 1h conduisant à la solution rouge foncé. Après 15 min supplémentaires d'agitation, 40 ml de n-hexane ont été étalés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouges. **Rdt:** 32 mg (68 %).

Analyse élémentaire: calculé (%) pour $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{F}_{36}\text{N}_8\text{Nd}_2\text{O}_{12}\text{S}_6$: C 35.59, H 2.12, N 4.75; **trouvé (%)**: C 35.11, H 2.00 N, 4.80.

IV. 3. 5. Synthèse de [YbPr(hfac)₆(L⁶)] (19).

Méthode A. 16.4 mg de Pr(hfac)₃·3H₂O (0.02 mmol) ont été dissous dans 5 mL de CH₂Cl₂ et ensuite ajoutés à une solution de 10 ml de CH₂Cl₂ contenant 14.8 mg du L⁶ (0.02 mmol). Après 15 min d'agitation à température ambiante, 16.6 mg de Yb(hfac)₃·2H₂O (0.02 mmol) dissous dans 5 ml de CH₂Cl₂ ont été ajoutés au mélange orange conduisant à une solution rouge. Après 15 min supplémentaires d'agitation, 40 ml de n-hexane ont été étalés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouges. **Rdt:** 33 mg (71 %).

Méthode B. 15.4 mg du monocristal de **14** (0.005 mmol) ont été dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂ et ensuite ajoutés à une solution de 5 ml of CH₂Cl₂ contenant 8.3 mg de Yb(hfac)₃·2H₂O (0.01 mmol) a été ajoutée au mélange orange conduisant à une solution rouge. Après 15 min supplémentaires d'agitation, 40 ml de n-hexane ont été étalés à température ambiante dans l'obscurité. Une diffusion lente conduit à des monocristaux rouges profonds qui conviennent aux études par rayons X. **Rdt:** 18 mg (80 %).

Analyse élémentaire: Calculé (%) pour C₆₄H₃₆YbF₃₆N₈PrO₁₂S₆: C 33.40, H 1.57, N 4.87; **trouvé (%)**: C 34.00, H 1.66 N, 4.62.