



Thèse présentée pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Louis Pasteur
Strasbourg I

Discipline: sciences chimiques

par Domingo SALAZAR MENDOZA

**Tectonique moléculaire:
Dipyrrines fonctionnalisées comme ligands pour
la construction d'assemblages hétérométalliques**

Soutenue publiquement le 30 Novembre 2007 devant la commission d'examen :

Dr. J.-P. COLLIN (ULP, Strasbourg)	Rapporteur interne
Prof. J.-B. REGNOUF DE VAINS (Université de Nancy)	Rapporteur externe
Dr. J.-M. BARBE (Université de Bourgogne)	Rapporteur externe
Prof. M. W. HOSSEINI, (IUF, ULP, Strasbourg)	Directeur de thèse
Dr. S. BAUDRON Co-encadrant de thèse (ULP, Strasbourg)	Membre invité

À ma famille Toyka et Emiliano

À ma mère M. Isabel

Cette thèse a été dirigée par le Pr. Mir Wais Hosseini au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique. Je tiens par conséquent à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordé et pour m'avoir ainsi permis de réaliser ce travail.

Ensuite, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements au Dr. Stéphane Baudron. Je suis venu en France, et plus particulièrement à Strasbourg pour parfaire ma formation scientifique et j'ai eu la chance d'avoir un encadrement de qualité en travaillant à tes côtés. Je n'oublierai jamais ton aide et ton soutien. Stéphane, Muchas Gracias.

Mes remerciements s'adressent aussi au Pr. Jean-Bernard Regnouf de Vains, au Dr. Jean-Michel Barbe et au Dr. Jean-Paul Collin qui ont accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier le Dr. Mohamedally Kurmoo, notamment pour son travail concernant sur le magnétisme, la spectroscopie, et sur tout pour sa contribution à ma formation scientifique et son amitié.

Merci aussi au Dr. Abdelaziz Jouaiti pour tous ses conseils scientifiques, sa motivation, sa reconnaissance... Un bon travail ne pouvant se faire seul, Gracias!

Je tiens à remercier le Conseil National de la Science et de la Technologie du Mexique (CONACyT) et le Ministère de l'Education Publique du Mexique (SEP) qui sont les deux organismes qui ont assuré le financement de mes travaux de recherche grâce au programme Sfere-Conacyt.

Merci aussi à tous les autres membres permanents du laboratoire : les Drs. Ernest Graf et Sylvie Ferlay, les Prs. Véronique Bulach et Jean-Marc Planeix, et plus particulièrement Nathalie Kyritsakas pour ses conseils, sa gentillesse et son hospitalité, j'en profite d'ailleurs pour te transmettre les remerciements d'Emiliano, mon fils, pour les journées passées ensemble.

Je souhaite ensuite remercier mes collègues du labo, le récent Dr. Julien Bourlier, le critique incorrigible, Aurélie Guenet pour sa gentillesse et son hospitalité.

Merci à tous les anciens : Kevin, José, Philippe, David, Fadi, Gaby et à tous les plus jeunes : Pierre, Jérôme, Marina, Fabrice, Dmitry, Cristina, Elizabeth, Mei-Jin, Catherine, Yosuke Yoshida... Gracias a todos !

J'adresse un petit mot à toute l'équipe du service de RMN, de véritables professionnels et en particulier à Jean-Daniel Sauer et Maurice Coppe ainsi qu'au personnel du magasin de chimie: Lucie, Virginie, Lydia, Humberto et Gilles dont je salue la disponibilité.

Merci aussi à tous mes amis que j'ai eu le plaisir de rencontrer en Europe, Pili Lopez, Niels Reichardt, Mihail Stadler, Lise Brethous, Lorenzo Mejias, Dominique Laliberté, Luis Martinez, Elvia Macias, Michel Rouster, Nasser Tallaj, Daniel Moser, Markus Becker, Radovan Bast...

A la banda de El Machete Antonio, Xavi, Esther, Bea, Carlos, Aurélia, Thierry, Ana María, José, Tanja, Ignacio, Arabella, à l'association Anahuacalli, à Ricardo, à l'école R.S., au Collège de l'Esplanade, à tous les Latinoamericanos que je connais... Muchas Gracias!!!

A mon ami de toujours: Juan Ramon Ramirez!

Table des matières

Introduction générale	1
1.1 L'auto-assemblage et l'auto-organisation	2
1.2 La tectonique moléculaire	3
1.2.1 Les facteurs énergétiques	4
1.2.2 Les facteurs géométriques	4
1.2.3 Le rôle du centre métallique.	7
1.3 Polymères de coordination	8
1.4 Les dipyrrines	9
1.4.1 Structure	9
1.4.2 Synthèses de dipyrrines par condensation de pyrrole	10
1.4.3 Complexes métalliques	11
1.4.4 Complexes de bore	12
1.4.5 Chimie supramoléculaire des complexes de dipyrrines	13
1.4.6 Complexes hétéroleptiques	14
1.5 Objectifs et moyens	15
1.6 Références bibliographiques	17
Chapitre I	19
I. Dipyrrine Radicalaire du type nitronyle-nitroxyde	20
1. 1. Objectif et stratégie	20
1. 2. Synthèse d'une dipyrrine radicalaire	25

I. 3. Synthèse de complexes	27
I. 4. Spectroscopie UV-Visible	28
I. 5. Structure cristalline des complexes 5a, 6a et 7a	31
I. 6. Propriétés magnétiques	38
I. 7. Conclusion et perspectives	40
1.8 Références bibliographiques	44
Chapitre II	47
II. Dipyrriane fonctionnalisée avec la fonction acide carboxylique	48
II. 1. Synthèse d'une dipyrriane fonctionnalisée par un acide carboxylique	52
II. 2. Synthèse de complexes	52
II.3 Références bibliographiques	55
Chapitre III	57
III. L'amide primaire comme pôle de coordination secondaire et donneur/accepteur de liaison hydrogène	58
III. 1. Ferrocène amide comme ligand pour l'élaboration de systèmes hétérobimétalliques	60
III. 1. a. Synthèse de FcCONH ₂	61
III. 1. b. Synthèse de complexes polyferrocényles	62

III. 1. c. Etudes en solution	67
III. 2. Complexes incorporant une dipyrriine fonctionnalisée par une amide primaire comme métallatectons	68
III. 2. a Synthèse d'une dipyrriine fonctionnalisée par une amide	68
III. 2. b. Synthèse de complexes homo- et hétéro-leptiques	68
III. 2. c. Spectroscopies UV-Visible et Infra-Rouge	69
III. 2. d. Propriétés électrochimiques du composé 14c	72
III. 2. e. Structures cristallines des complexes 13c et 14c	72
III. 3. Conclusion et perspectives	76
III.4 Références bibliographiques	78
Chapitre IV	81
IV. Le groupement nitrile comme pôle secondaire de coordination: de la difficulté à préparer des systèmes hétérométalliques à la révélation de nouvelles interactions	82
IV. 1 Synthèse de dipyrriines fonctionnalisées par un ou deux groupements nitrile	85
IV. 2. Synthèse de complexes homoleptiques de type bis et tris(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrriinato) et bis(5-(4-cyanophenyl)dipyrriinato)	86
IV. 3. Spectroscopies UV-Visible et Infra-Rouge	88
IV. 4. Propriétés électrochimiques	94
IV. 5. Structure cristalline des complexes homoleptiques	95

IV. 5. a. Complexes de Zn(II) 5d et 5e	96
IV. 5. b. Complexes de Ni(II) 6d et 6e	98
IV. 5. c. Complexes de Cu(II), 7d et 7e	101
IV. 5. d. Complexe de Fe(III) et Co(III), 8d et 9d	103
IV. 6. Propriétés magnétiques	109
IV. 7. La transmétallation, source de nouveaux complexes hétéroleptiques	110
IV. 8. Synthèse de complexes hétéroleptiques de Cu(II) et Co(III)	112
IV. 8. a. Complexes incorporant le ligand 3d	112
IV. 8. b. Synthèse de complexes hétéroleptiques de Cu(II) et Co(III) avec le ligand 3e	113
IV. 8. c. Spectroscopie UV-Visible	115
IV. 8. d. Propriétés électrochimiques	117
IV. 9. Structure cristalline des complexes hétéroleptiques	120
IV. 9. a. Complexes de Cu(II) 10d et 8e	120
IV. 9. b. Complexes de Co(III) 11d et 9e	122
IV. 9. c. Complexes de Co(III) 12d et 10e	125
IV. 10. Propriétés magnétiques du complexe 10d	130
IV. 11. Architectures hétérométalliques incorporant l'argent(I)	130
IV. 11. a. Une interaction supplémentaire: Ag- π	132
IV. 11. b. Rôle du centre métallique	135
IV. 11. c. Rôle du ligand	136
IV. 11. d. Et avec un complexe octaédrique?	140
IV.11.e. Conclusions et perspectives	143

IV.12 Références bibliographiques	145
Conclusion et perspectives	149
Solvants et appareillages	153
Partie Expérimentale	159
Annexe Cristallographique	199

Abréviations

AgOTf	Triflate d'argent
AcOEt	Acétate d'éthyle
Co(salen)	<i>N,N</i> -Bis(salicylidene)ethylenediamino cobalt(II) hydrate
hfac	Hexafluoroacetylacetonate
acac	Acétylacetonate
OTf	Triflate
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMF	Diméthylformamide
HOTf	Acide triflique
MeOH	Méthanol
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyanoquinone
TFA	Acide trifluoroacétique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
THF	Tétrahydrofurane
p-chloranil	Tétrachloro-1,4-benzoquinone

Introduction générale

Introduction générale

1.1 L'auto-assemblage et l'auto-organisation.^{1,2}

La recherche de nouveaux matériaux est un souci constant pour l'Homme. Aujourd'hui, le besoin de miniaturisation atteint l'échelle moléculaire. Pour atteindre cet objectif, il est indispensable de maîtriser les méthodes d'organisation moléculaire permettant de contrôler les positions relatives des molécules et des atomes à l'échelle moléculaire, *i.e.* à l'échelle nanométrique. Cette maîtrise doit permettre de concevoir et de confectionner des systèmes moléculaires fonctionnels, composés d'entités moléculaires dotées de fonctions particulières et organisés de façon précise dans une architecture spécifique. Cette approche est précisément celle des chimistes.

La chimie supramoléculaire traite des interactions intermoléculaires. Le départ extraordinaire qu'a connu cette branche de la chimie permet aujourd'hui d'étendre les concepts de reconnaissance moléculaire à la conception et à la confection d'architectures moléculaires engageant un nombre de plus en plus grand de composants moléculaires. La chimie supramoléculaire est fondée sur une dualité entre la solidité et la faiblesse d'interactions. La robustesse des interactions inter-atomiques conduit, par un processus irréversible ou quasi irréversible, à la formation de molécules qui, en principe, ne subissent pas de transformation au cours de processus de reconnaissance moléculaire ultérieurs. Cette invariance permet de conserver au niveau de cette entité moléculaire le codage d'information régissant les phénomènes d'association intermoléculaire. Quant à la reconnaissance, elle résulte d'interactions réversibles de plus faibles énergies et conduit à une situation d'équilibre.

Un cristal moléculaire est, par définition, un système périodique et compact composé de molécules en contacts étroits. A cause de la périodicité, un cristal est par essence un réseau tridimensionnel (3D). Cependant, on peut considérer un cristal comme une architecture supramoléculaire. Cette approche permet de concevoir des interactions spécifiques entre les entités composant le cristal. Ces interactions, en partie présentes en solution, apparaissent au cours du processus de cristallisation et sont à l'origine de la formation du cristal. Ainsi, en considérant ces interactions conduisant aux motifs de reconnaissance comme des noeuds de structure, il est possible de décrire les cristaux moléculaires en termes de réseaux. La dimensionnalité de ces réseaux dépend du nombre de translations de ces noeuds de structure dans une (1D), deux (2D) ou trois directions (3D) de l'espace (Figure 1).

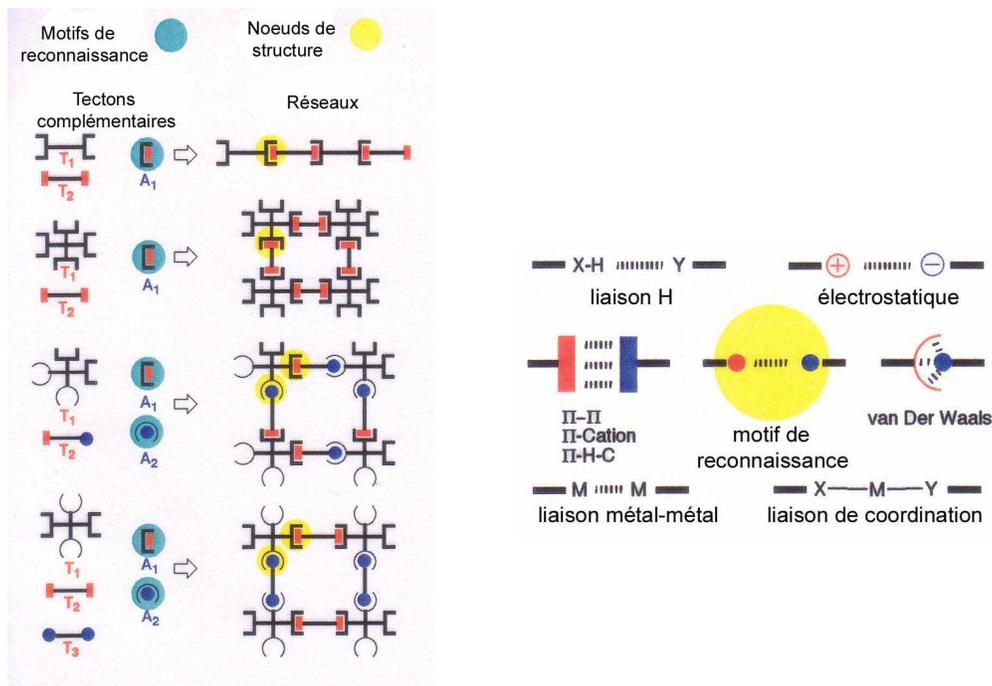


Figure 1. Représentation schématique de l'auto-assemblage de tectons par des motifs de reconnaissance (à gauche). A droite, les divers types d'interaction réversibles pouvant être employées comme motifs de reconnaissance.

1.2 La tectonique moléculaire

Elle représente une branche de la chimie supramoléculaire qui traite de la conception et de la formation de réseaux moléculaires. Cette stratégie est fondée sur l'utilisation de tectons^{3,4} qui sont des éléments de construction actifs portant dans leur structure des informations de reconnaissance, c'est-à-dire des sites d'interaction (Figure 1) et des caractéristiques géométriques permettant l'itération des processus de reconnaissance. Ceci repose sur la réversibilité d'interactions comme par exemple les interactions de van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène et certains types de liaisons de coordination, etc.

Elle est fondée sur deux concepts :

La reconnaissance moléculaire qui repose sur les interactions attractives et répulsives entre les briques de construction complémentaires.

L'itération du processus de reconnaissance qui aboutit à une translation du motif d'interaction, encore appelé noeud d'assemblage, selon une, deux ou trois directions de l'espace.

Plusieurs facteurs sont alors en jeu, énergétiques et géométriques.

1.2.1 Les facteurs énergétiques

Outre les facteurs géométriques, le facteur énergétique est important dans la formation de réseaux moléculaires. Plusieurs types d'interaction sont possibles, par ordre d'énergie croissante : les interactions de van der Waals (<8 KJ/mol), les interactions π - π de l'ordre de 10 KJ/mol, les liaisons hydrogène (entre 10 et 50 KJ/mol), les interactions électrostatiques (>200 kJ/mol), les interactions aurophiliques (> 200 kJ/mol) et la liaison de coordination (60 à 350 kJ/mol). Dans ce travail, nous nous intéresserons à la liaison de coordination et aux liaisons hydrogène.

1.2.2 Les facteurs géométriques

La conception géométrique de tecton repose sur la localisation et l'orientation des sites d'interactions. En fonction de ces deux paramètres, deux possibilités sont envisageables, les endo-récepteurs et les exo-récepteurs.

Les endo-récepteurs présentent par construction une orientation convergente de sites d'interaction. Nous observerons en présence d'un substrat adéquat la formation d'un complexe substrat-récepteur discret, ou complexe d'inclusion (Figure 2).

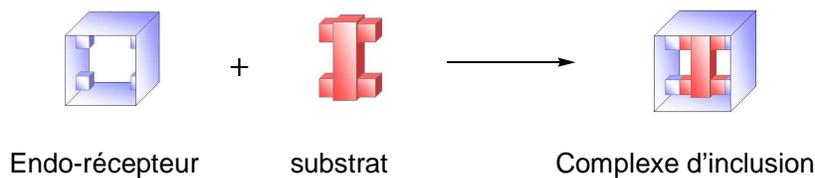


Figure 2. Représentation schématique d'un complexe d'inclusion formé par l'association d'un endo-récepteur avec un substrat adéquat.

Les exo-récepteurs présentent des sites d'interaction orientés de façon divergente. Suivant le type de substrat auquel il sera associé, il peut former deux types d'édifices auto-assemblés. Si le substrat, par l'orientation spatiale de ses sites d'interactions, ne permet pas l'itération de processus de reconnaissance, il conduira à une entité discrète appelée complexe bouchon (Figure 3).

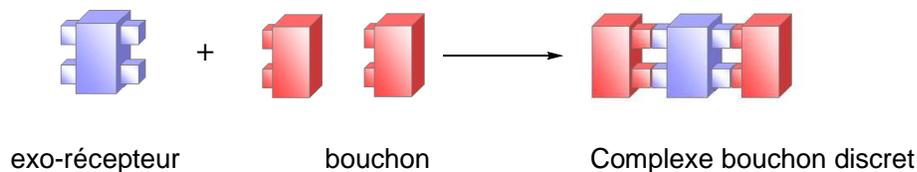


Figure 3. Représentation schématique d'un complexe bouchon.

Par contre, si le substrat possède des sites d'interactions dirigés de façon divergente, il agira comme connecteur et conduira à la formation d'entités infinies (Figure 4).

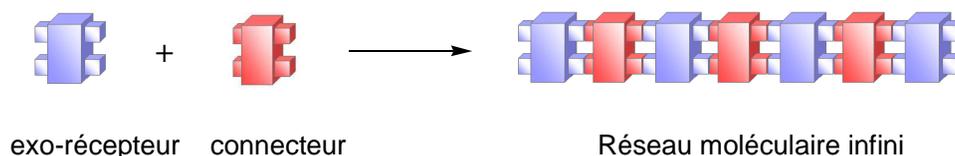


Figure 4. Représentation schématique d'un réseau monodimensionnel.

En fonction du nombre de sites d'interaction et de leurs dispositions et orientations, on peut obtenir des réseaux mono-, bi- ou tri-dimensionnels. A titre d'exemple, un tecton qui possède des sites d'interaction divergents orientés à 180° formera un réseau monodimensionnel. L'orientation à 90° coplanaire résultera en un réseau bidimensionnel. Enfin, une orientation divergente dans les trois directions de l'espace donnera un réseau tridimensionnel.

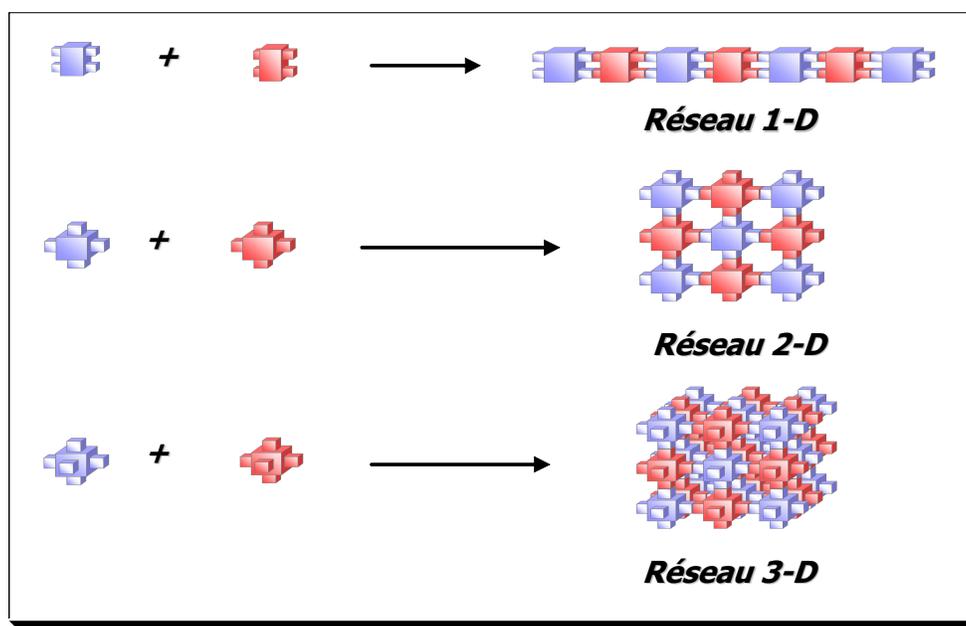


Figure 5. Représentation schématique de réseaux 1D, 2D et 3D.

Notons ici que ces interactions spécifiques contrôlent la dimensionnalité du réseau. Cependant, un cristal est formé par l'agencement des réseaux dans l'espace tridimensionnel. Cet agencement ou compactage se fait également par des interactions faibles, souvent des contacts de van der Waals et des interactions dipolaires. Ainsi, le nombre de possibilités d'arrangements dépend de la dimensionnalité du réseau (1-, 2- ou 3-D). Pour ce qui est de réseaux 1-D, des tectons (Figure 6.a) s'autoassemblent en réseaux (Figure 6.b), les réseaux s'organisent en plans (Figure 6.c) et les plans sont compactés pour donner le cristal. Il est à remarquer qu'au sein d'un plan, le décalage relatif des réseaux 1-D représente un premier degré de liberté. La disposition relative de plans constitue un deuxième degré de liberté (Figure 6. d et e). Ainsi, on constate que pour un cristal composé de réseaux moléculaires 1-D, seule une direction de l'espace est contrôlée par des processus itératifs de reconnaissance moléculaire. Le système est déterministe dans une direction et non-déterministe dans les deux autres directions. De la même façon, pour un cristal composé de réseaux 2-D, deux directions sont régies par des processus spécifiques de reconnaissance et par conséquent le système est non-déterministe dans une seule direction de l'espace. Ceci correspond aux diverses possibilités d'arrangement de plans, en particulier en termes de différence d'angle entre les plans directeurs consécutifs. Enfin, seul pour les réseaux 3-D (de type cubique ou adamantane), le système est totalement déterministe. La translation des nœuds d'assemblage dans les trois directions de l'espace se fait par des phénomènes de reconnaissance moléculaire.

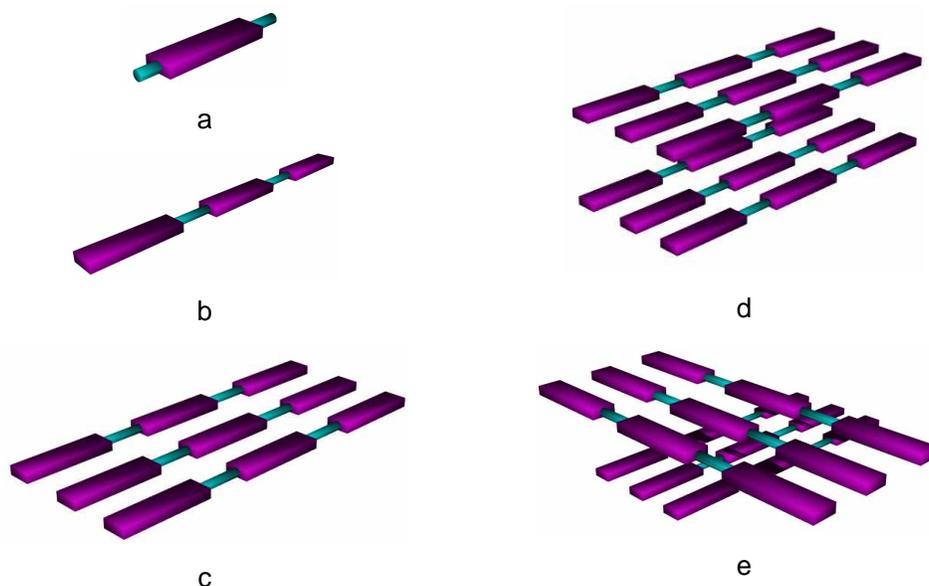


Figure 6. Empilement tridimensionnel de réseaux 1-D construits à partir d'un motif auto-complémentaire.

Les architectures ordonnées (mono-, bi- ou tri-dimensionnelles) ne peuvent être réalisées par autoassemblage que si les interactions entre tectons sont réversibles. Cette particularité est à l'origine de phénomènes d'auto-réparation, essentiels en tectonique moléculaire. Ces processus dynamiques d'association et de dissociation permettent l'élimination des défauts structuraux intervenant lors de l'assemblage.

1.2.3 Le rôle du centre métallique.

En ce qui concerne les réseaux de coordination ou polymères de coordination, le métal est partie constituante du noeud d'assemblage au même titre que le tecton organique. L'attrait pour cette catégorie de réseaux moléculaires résulte des diverses opportunités que seuls les métaux offrent. En effet, les centres métalliques disposent intrinsèquement d'une grande diversité de géométries de coordination lorsqu'ils sont utilisés seuls. Par ailleurs, associés à des ligands, leurs complexes permettent un contrôle sur la géométrie de ces espèces utilisées en tant que tectons (métallatectons). Il faut noter que cette association métal-ligand permet d'obtenir plusieurs métallatectons à partir d'un même ligand.

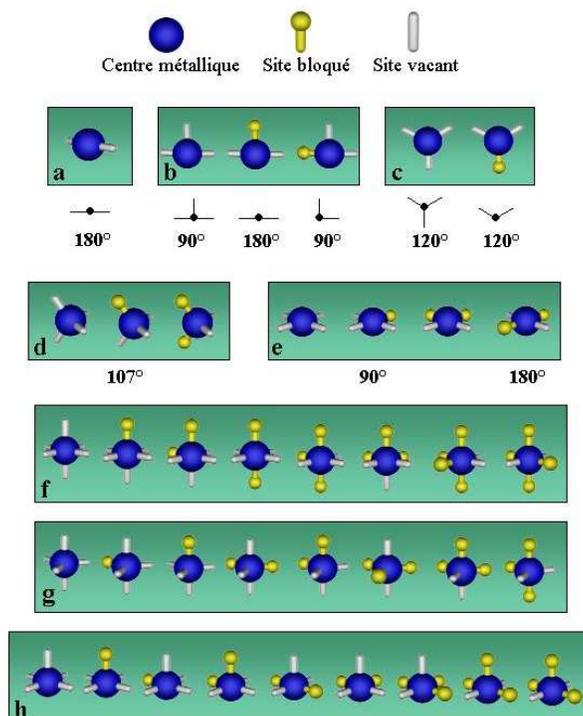


Figure 7. Représentation schématique de différentes géométries accessibles par la présence de ligands fortement liants dans la sphère de coordination de l'espèce métallique.

Le contrôle géométrique au niveau du métallatecton peut offrir des possibilités additionnelles (Figure 7), en particulier, il permet de jouer sur la topologie des réseaux hétérométalliques et leur dimensionnalité. Un autre avantage est la possibilité de bloquer certains sites de coordination du centre métallique, ce qui permet d'obtenir plusieurs géométries avec un seul métal et plusieurs métallatectons avec le même ligand et le même métal.

1.3 Polymères de coordination

Les polymères de coordination^{5,6}, également connus sous le nom anglais de "metal-organic coordination networks" (MOCNs) ou "metal-organic frameworks" (MOFs), sont composés de tectons métalliques et organiques. Comme nous venons de le voir, ce type de système exploite la diversité structurale offerte à la fois par le centre métallique et le tecton organique. Au-delà de cet aspect structural, les centres métalliques offrent également une variété de propriétés physiques (magnétiques, optiques, électroniques) pouvant s'exprimer au sein du réseau de coordination. Cette particularité fait de la chimie de polymères de coordination une chimie très riche suscitant un très vif intérêt dans la littérature.⁷ De nombreux matériaux poreux, magnétiques ou présentant des propriétés catalytiques ont ainsi été préparés.

On peut concevoir assez aisément la formation d'un réseau homométallique par l'association d'un centre métallique et d'un tecton organique. Cependant, lorsqu'il s'agit de réseaux hétérométalliques, l'association entre un tecton non-différenciés et deux ou plusieurs métaux conduit à une répartition statistique des centres métalliques. Ce problème est complexe et représente un véritable défi synthétique. Pour résoudre ce problème, il convient d'établir des modes de reconnaissance particuliers entre les différents centres métalliques et le ou les tectons organiques. Une approche consiste à utiliser des ligands bifonctionnels ($L_{P1, P2}$) présentant deux types de pôle de coordination, P1 et P2.⁸ Ces deux pôles de coordination sont différenciés par la nature des différents sites de coordination, leur charge ainsi que leur denticité. Cette hiérarchie entre P1 et P2 implique que par association avec un premier centre M1, au lieu d'un polymère de coordination, un métallatecton portant à sa périphérie les pôles secondaires P2 est obtenu. Ainsi, ce métallatecton peut être associé par coordination des pôles secondaires P2 à un deuxième centre M2 menant ainsi à la formation séquentielle d'un réseau hétérobimétallique (Figure 8).

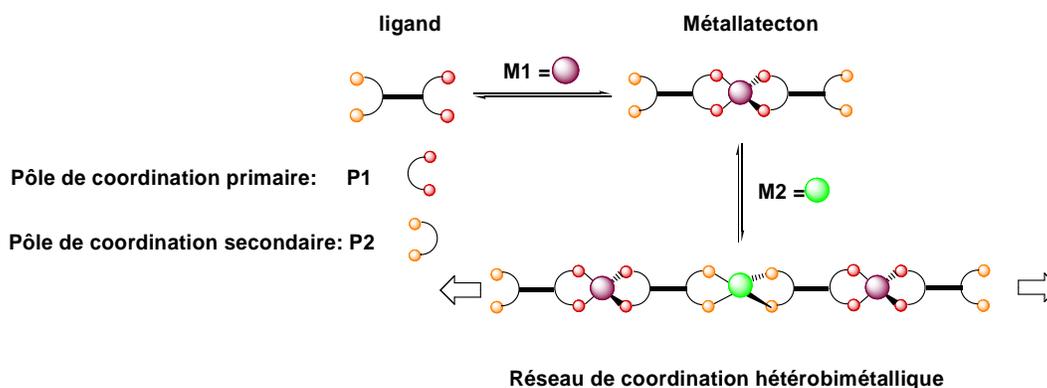


Figure 8. Représentation schématique de la stratégie de synthèse séquentielle de réseaux de coordination hétérobimétalliques.

L'objet de ce travail est le développement et l'utilisation de cette approche pour l'élaboration de systèmes hétérométalliques. L'accent sera mis sur les processus de construction de ces assemblages ainsi que sur les propriétés structurales et physiques de ces architectures, en particulier la présence de pores ainsi que le comportement magnétique (ordre à longue distance). Cependant, afin d'appliquer cette stratégie, il convient de choisir tout d'abord un pôle primaire de coordination qui sera suffisamment fort mais aussi permettant une fonctionnalisation pour permettre de décorer le tecton par un second, voire un troisième, pôle de coordination. Notre intérêt s'est porté sur les dérivés de dipyrines qui sont des ligands bis-pyrroliques.

1.4 Les dipyrines⁹

Les dipyrines, popularisées par Hans Fischer,¹⁰ ont été largement utilisées comme précurseurs dans la synthèse de porphyrines. Au-delà de leur emploi comme intermédiaires de synthèse, ces molécules présentent plusieurs particularités les rendant fort intéressantes. En milieu basique, elles forment des chélates anioniques menant à des complexes métalliques neutres avec une grande diversité de cations. L'étendue synthétique ainsi que les forts coefficients d'absorption molaires de ces composés constituent un attrait supplémentaire. Enfin, les composés incorporant ces ligands sont généralement cristallins à l'état solide.

1.4.1 Structure

Les dipyrines sont composées formellement d'un cycle pyrrolique et d'un azafulvène liés aux positions 2 des cycles. Il s'agit donc d'un dipyrrométhane avec un degré d'insaturation supplémentaire. L'insaturation permet la délocalisation de la

densité électronique à travers la dipyrriine. Cette délocalisation est apparente à l'état solide pour lequel les données structurales montrent que les deux unités pyrroliques sont équivalentes quand elles sont identiquement substituées (Figure 9).



Figure 9. Représentation schématique d'une dipyrriine et numérotation de ses atomes.

1.4.2 Synthèses de dipyrriines par condensation de pyrrole

Historiquement, la synthèse de dipyrriines a été effectuée par le couplage de MacDonald¹¹ qui consiste en une condensation en catalyse acide de 2-formyle pyrrole et de pyrrole non substitué en position 2. La dipyrriine obtenue est un sel (Figure 10). Ceci est particulièrement intéressant car, en général, les dipyrriines non substituées en position 5 sont moins stables que leurs sels.

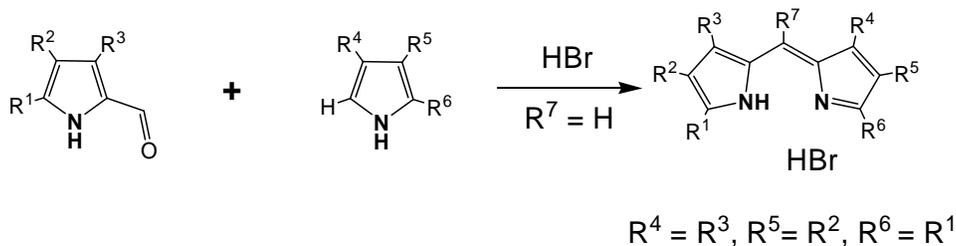


Figure 9. La méthode de MacDonald

Le développement de la méthode de synthèse par oxydation des dipyrrométhanes a été la plus importante avancée dans la chimie des dipyrriines. La préparation de 5-aryledipyrrométhanes comme précurseur du 5-aryledipyrriines¹² s'effectue par réaction d'un aldéhyde aromatique avec 100 équivalents de pyrrole et un acide, comme l'acide trifluoroacétique (TFA), en quantité catalytique à l'abri de l'air et à température ambiante. Les rendements de cette réaction sont généralement supérieurs à 50% et le dipyrrométhane est obtenu avec une grande pureté. La dipyrriine est ensuite obtenue par oxydation du dipyrrométhane par un oxydant chimique comme la DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyanoquinone) ou le *p*-chloranil (tétrachloro-1,4-benzoquinone).

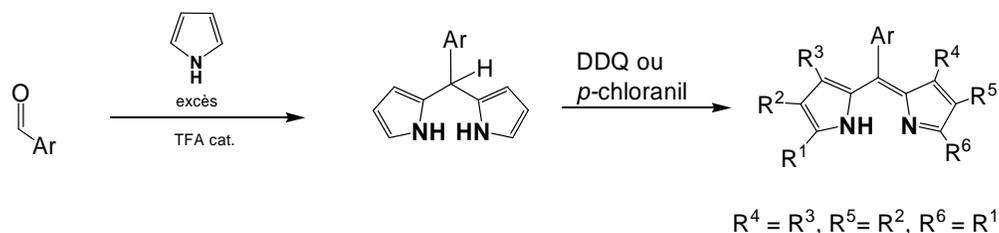


Figure 10. Synthèse de dipyrines par oxydation de dipyrrométhane substitués en position 5.

1.4.3 Complexes métalliques

Dans la plupart des complexes métalliques de dipyrines, le ligand agit comme un chélate κ^2 . Cependant, certaines exceptions ont été observées récemment. L'anion pyrrole est connu pour pouvoir se comporter comme ligand η^5 dans des complexes de coordination tels que l'azaferrocène.¹³ De façon analogue, les dipyrrométhane peuvent adopter ce mode de coordination avec des centres métalliques¹⁴ tels que Fe^{II} , Sm^{III} , Co^{II} , K^{I} et, plus récemment, la coordination η^5 a été observée dans un complexe polynucléaire de ruthénium-dipyrrole.¹⁵

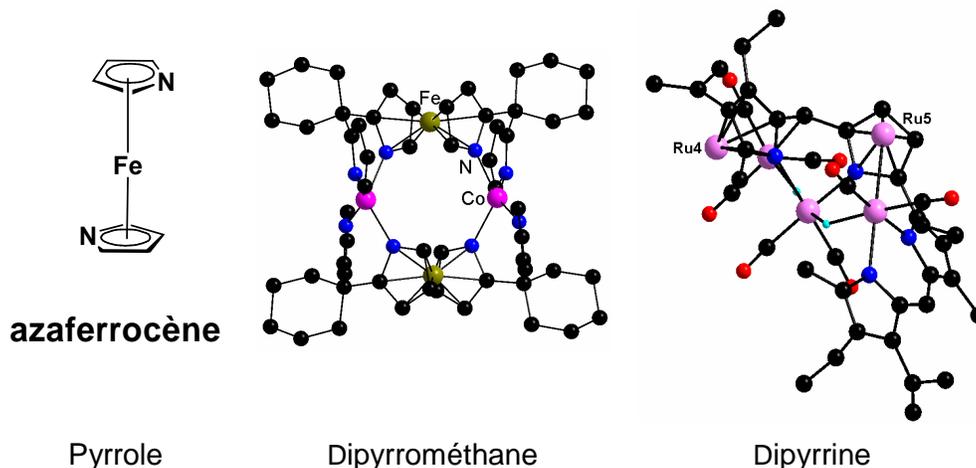


Figure 11. Le dipyrrométhane, la dipyrrole et le pyrrole adoptant un mode η^5 de coordination.¹⁵

La géométrie de coordination des complexes métalliques est influencée par l'interaction stérique entre les substituents en positions 1,9 des ligands qui se retrouvent proches de par la complexation.¹⁶ Cet effet est présent même dans le cas où le substituent est un atome d'hydrogène. Ainsi, une géométrie préférentielle non plan carré est observée pour les complexes de $[(5\text{-phényldipyrinato})_2]\text{Ni}(\text{II})$ et $[(5\text{-phényldipyrinato})_2]\text{Cu}(\text{II})$ qui adoptent une géométrie tétraédrique déformée. Cette

géométrie de coordination n'est pas habituellement adoptée pour les complexes de Cu(II) et, dans le cas des complexes de Ni(II), le centre métallique se trouve dans un état bas spin, diamagnétique, permettant l'analyse par RMN.

Le complexe de Co(II) de la 5-phényldipyrriine n'est pas stable et mène à la formation du complexe tris(dipyrriinato) de Co(III) (Figure 12). A partir de cette observation, les complexes octaédriques de Fe(III) et Co(III) ont été préparés. Comme le complexe de Co(III) est diamagnétique, il a été étudié par RMN ^1H montrant un blindage des protons en position 1 et 9. Par contre, le complexe paramagnétique de Fe(III) a été étudié par électrochimie.¹⁷ Il présente une réduction quasi-réversible à des potentiels négatifs importants qui explique pourquoi les complexes de dipyrriines de Fe(II) ne sont pas stables et en général pas isolés.

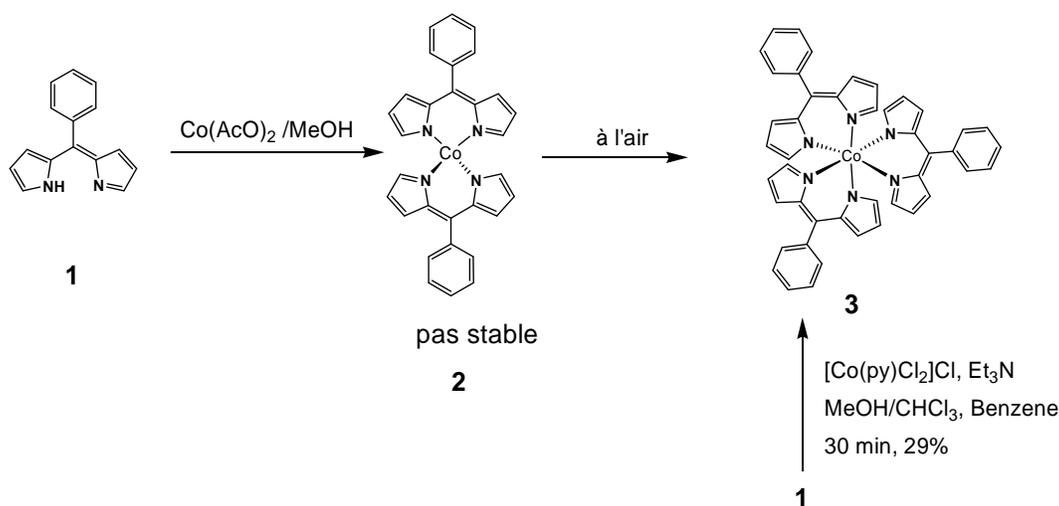


Figure 12. Synthèse de complexes octaédriques de Co(III).

1.4.4 Complexes de bore

Les complexes de dipyrriine du bore ont été rapportés dans la littérature depuis 1968.¹⁸ Ces composés, nommés BODIPY quand ils incorporent BF_2 , possèdent une intense fluorescence. Cette propriété a été exploitée pour l'élaboration commerciale de complexes dipyrriinato borondifluorure en biologie comme marqueur fluorescent et pour des applications laser.

Les propriétés optiques des complexes de borondifluorure dipyrriinato permettent leur emploi pour des systèmes multi-chromophores au sein desquels le transfert d'énergie peut être étudié. La figure 13 présente un exemple de systèmes multichromophore incorporant des unités BODIPY liées à un complexe de Ru(II) tris(bipyridyle) dans une seule structure. Ce système associe un centre métallique

riche en électrons, des complexes de dipyrines avec un fort pouvoir d'absorption et des ligands bipyridyles accepteur d'électrons (Figure 13).¹⁹

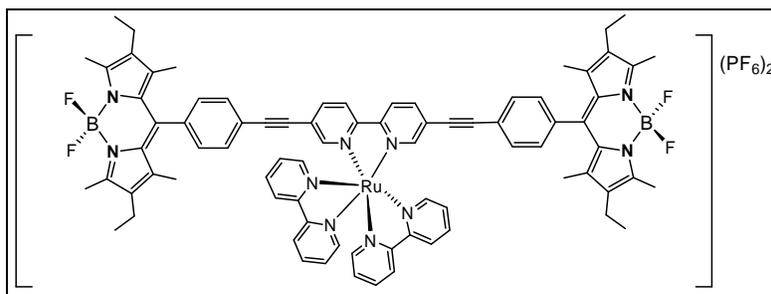


Figure 13. Représentation schématique du système multichromophore du type borondifluorure dipyrinato- Ru(II) tris(bipyridyle)- borondifluorure dipyrinato.¹⁹

1.4.5 Chimie supramoléculaire des complexes de dipyrines.

La possibilité offerte par la fonctionnalisation en position 5 des dipyrines a été mise à profit pour l'élaboration d'assemblages supramoléculaires. On peut citer comme exemple le travail du groupe de Lindsey qui décrit une triade du type porphyrine/Zn(dpm)₂/porphyrine (Figure 14).²⁰ L'intérêt de ce composé repose sur ses propriétés optiques. Les porphyrines présentent une très forte absorption dans le bleu mais une faible absorption dans le reste du spectre. L'incorporation d'un pigment auxiliaire qui absorbe dans le reste du spectre comme un complexe du type Zn(dpm)₂ permet de considérer cette espèce en tant que centre pour la collecte d'énergie lumineuse (light-harvesting).

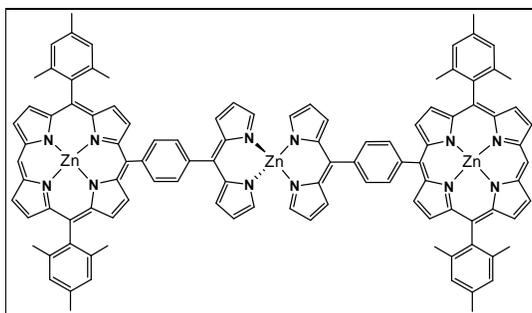


Figure 14. Triade porphyrine-Zn(II)-dipyrinato-porphyrine.

En ce qui concerne la chimie des solides cristallins des complexes de dipyrines, les principaux travaux ont été menés par le groupe de Seth Cohen à UC San Diego.²¹ Ainsi, des dipyrines fonctionnalisées en position 5 par un groupement 4-cyanophényl ou une pyridine ont été employées pour la formation de complexes octaédriques de Fe(III) et de Co(III). Ces composés ont été ensuite associés à des sels

d'argent pour la formation de réseaux tridimensionnels poreux. Les complexes octaédriques de type tris-chélates étant chiraux, il est ainsi envisageable de préparer des solides homochiraux poreux. Un exemple de cette approche utilisant le ligand 5-(4-cyanophényl)dipyrriine est présenté sur la Figure 15.

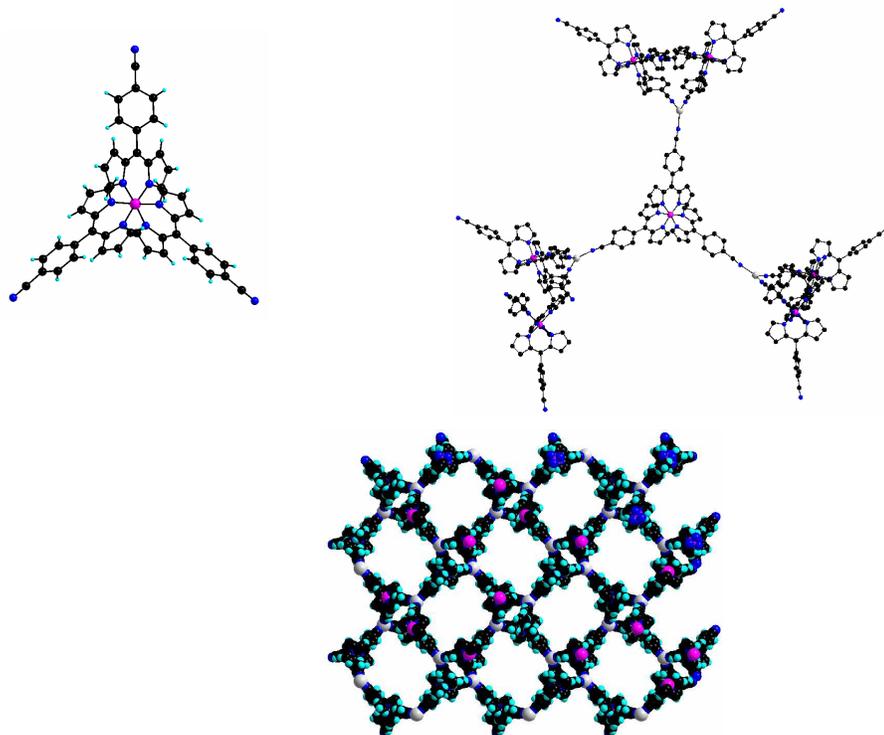


Figure 15. Réseau tridimensionnel formé par association d'un complexe de cobalt (fuschia) et d'un sel d'argent (gris).

1.4.6 Complexes hétéroleptiques

La gêne stérique entre ligand rencontrée au sein des complexes homoleptiques forçant une coordination tétraédrique ou octaédrique peut être levée et mener à des complexes plan carré dans le cas d'espèces hétéroleptiques (incorporant deux ou plus ligands différents). Une grande variété de métaux a été utilisée pour l'élaboration de systèmes hétéroleptiques; Pd(II),²² Hg(II),²² Rh(I),²³ Cr(III),²⁴ Co(III),²⁵ Cu(II).^{26,27,28} L'exemple des complexes de cuivre est particulièrement intéressant. En effet, au sein des complexes (hfac)Cu(dpm) (hfac = hexafluoroacétylacétonate), le centre métallique est susceptible d'atteindre un nombre de coordination supérieur à quatre par utilisation des deux positions axiales. Citons ainsi, l'exemple d'un tel complexe incorporant la 5-(4-pyridil)dipyrriine.²⁸ Au sein de la structure (Figure 16), deux types d'organisation sont

observés. Le premier correspond à un assemblage hexagonal de six complexes par coordination de la pyridine à un atome de Cu(II). Le deuxième est une double hélice.

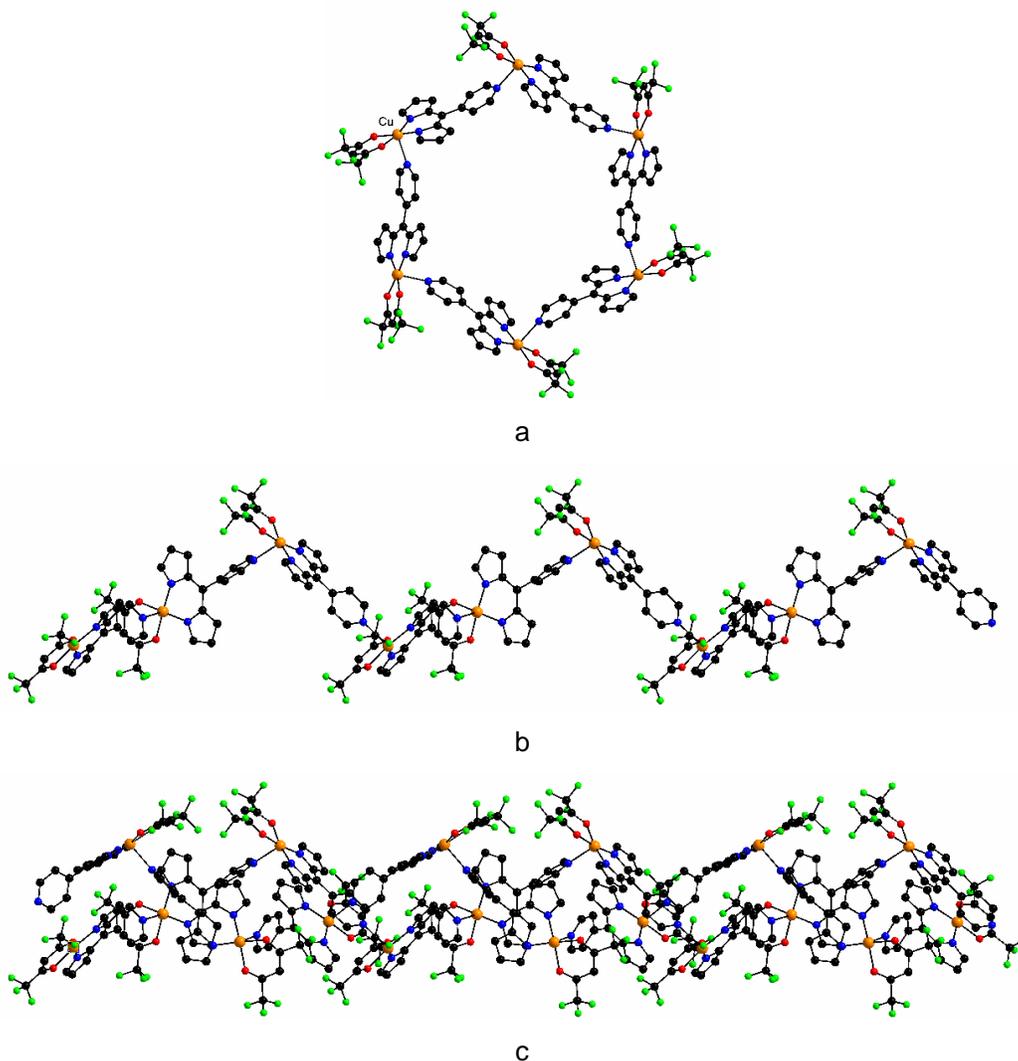


Figure 16. Deux types d'arrangements au sein de la structure cristalline d'un complexe hétéroleptique de cuivre. (a) Hexagone, (b) un brin hélicoïdal, (c) double hélice.²⁸

1.5 Objectifs et moyens

Le travail présenté ici regroupe les résultats obtenus dans l'application de la stratégie présentée Figure 8 pour l'élaboration de systèmes hétérométalliques infinis. Comme pôle primaire, nous avons choisi la dipyrriine. Ce choix s'avère judicieux au regard des résultats du groupe de Seth Cohen publiés parallèlement à la préparation de cette thèse. Les dipyrriines peuvent être fonctionnalisées en position 5. C'est à ce niveau que se joue l'introduction du pôle secondaire de coordination. Nous présenterons dans un premier chapitre les résultats obtenus en utilisant le groupement

nitronyle nitroxyde comme un tel pôle. Cette fonction présente la particularité d'être un radical organique coordinant pouvant mener à la construction de réseaux hétérobimétalliques magnétiques. Dans un deuxième chapitre, nous nous sommes attachés à l'emploi de la fonction acide carboxylique et de sa base conjuguée carboxylate comme pôle secondaire d'interaction. Par la suite, nous avons utilisé la fonction amide primaire pour son pouvoir donneur/accepteur de liaison hydrogène et son pouvoir coordinant. Ceci fera l'objet du troisième chapitre. Enfin, la fonction nitrile a été employée. Nous verrons que, dans ce cas, l'application de la stratégie proposée ne s'avère pas aussi directe et aboutit à la formation de nouvelles espèces ainsi qu'à l'observation d'interaction particulière avec les cations Ag(I).

1.6 Références bibliographiques

- ¹ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- ² Hosseini M. W., *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 313-323.
- ³ Simard M., Su D., Wuest J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4696-4698.
- ⁴ Mann, S., *Nature*, **1993**, *365*, 499-505.
- ⁵ La première utilisation du concept de "polymère de coordination" est attribuée à Bailar J. C., Jr., *Preparative Inorganic Reactions*, ed. W. L. Jolly, Interscience, New York, 1964, vol. 1, pp. 1-25.
- ⁶ Janiak C., *Dalton Trans.*, **2003**, 2871-2804.
- ⁷ (a) Batten S. R. Robson R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1460-1494; (b) Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P., Li W.S., Withersby M.A., Schröder M., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 117-138; (c) Hosseini M.W., NATO ASI Series, D. Braga, F. Grepioni, G. Orpen (eds), *Serie C*, Kluwer, Dordrecht, Pays-Bas, **1999**, 538, p. 181; (d) Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319-330 ; (e) Moulton B., Zaworotko M.J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1629-1658.
- ⁸ (a) Baron V., Gillon B., Cousson A., Mathonière C., Kahn O., Grand A., Ohrström L., Delley B., Bonnet M., Boucherle J.-X., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3500-3506. (b) Baudron S. A., Hosseini, M. W., Kyritsakas N., Kurmoo, M. *Dalton Trans.* **2007**, 1129-1139.
- ⁹ Wood T. E., Thompson A., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831-1861.
- ¹⁰ Fischer, H.; Orth, H. *Die Chemie des Pyrrols*; Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1937.
- ¹¹ Arsenault G. P.; Bullock E.; MacDonald S. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4384-4389.
- ¹² (a) Rao P. D., Dhanalekshmi S., Littler B. J., Lindsey, J. S., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7323-7344. (b) Lee C.-H., Lindsey J. S., *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 11427-11440. (c) Littler B. J., Miller M. A., Hung C.-H., Wagner R. W., O'Shea D. F., Boyle P. D., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1391-1396. (d) Clausen C., Gryko D. T., Yasserli A. A., Diers J. R., Bocian D. F., Kuhr W. G., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7371-7378. (e) Laha J. K., Dhanalekshmi S., Taniguchi M., Ambroise A., Lindsey J. S., *Org. Process Res. DeV.* **2003**, *7*, 799. (f) Gryko D., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2249-2252. (g) Boyle R. W., Brückner C., Posakony J., James B. R., Dolphin D., *Org. Synth.*, **1999**, *76*, 287-291.

-
- ¹³ Chadwick, D. J. In *Pyrroles*; Jones, R. A., Ed.; John Wiley & Sons: Toronto, 1990; Vol. 1.
- ¹⁴ (a) Dubé T., Conoci S., Gambarotta S., Yap G. P. A., Vasapollo G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3657-3659; (b) Dubé T., Conoci S., Gambarotta S., Yap G. P. A., *Oganometallics* **2000**, *19*, 1182-1185; (c) Ganesan M., Lalonde M. P., Gambarotta S., Yap G. P. A., *Oganometallics* **2001**, *20*, 2443-2445 (d) Scott J., Gambarotta S., Yap G., Rancourt D. G., *Oganometallics* **2003**, *22*, 2325-2330 (e) Love J. B., Salyer P. A., Bailey A. S., Wilson C., Blake A. J., Davies S. E., Evans D. J., *Chem. Commun.*, **2003**, 1390–1391.
- ¹⁵ Bröring M., Pfister A., Ilg, K., *Chem. Commun.* **2000**, 1407-1408.
- ¹⁶ Brunings K. J., Corwin A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 337-342.
- ¹⁷ Cohen, S.; Halper S. R., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *341*, 12-16.
- ¹⁸ Treibs A., Kreuzer F. H., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, *718*, 208.
- ¹⁹ Galletta M., Puntoriero F., Campagna S., Chiorboli C., Quesada M., Goeb S., Ziesel R., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4348-4358.
- ²⁰ Yu L., Muthukumar K., Sazanovich I. V., Kirmaier C., Hindin E., Diers J. R., Boyle P. D., Bocian D. F., Holten D., Lindsey J. S., *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6629-6647.
- ²¹ (a) Halper S. R., Cohen S. M., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 486-488; (b) Murphy D. L., Malachowski M. R., Campana, C. F., Cohen S. R. *Chem. Commun.* **2005**, 5506-5508; (c) Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15255-15268.
- ²² Porter, C. R. *J. Chem. Soc.* **1938**, 368-372.
- ²³ Roomi, M. W. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1131-1132.
- ²⁴ Murakami, Y.; Matsuda, Y.; Iiyama, K. *Chem. Lett.* **1972**, 1069-1072.
- ²⁵ Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J., Dolphin D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *263*, 279-286.
- ²⁶ Do. L., Halper, S. R., Cohen, S. M., *Chem. Commun.*, **2004**, 2662-2663.
- ²⁷ Halper S. R., Malachowski, M. R., Delaney, H. M., Cohen S. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1242-1249.
- ²⁸ Halper S. R., Cohen S. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2385-2388.

Chapitre I
Dipyrrine Radicalaire du type nitronyle-nitroxyde

I. Dipyrriine Radicalaire du type nitronyle-nitroxyde

I. 1. Objectif et stratégie

En accord avec la stratégie présentée en introduction, nous avons souhaité développer la synthèse de ligands bifonctionnels de type $L_{P1, P2}$ avec comme pôle primaire, P1, une unité dipyrriine^{1,2} (chélate monoanionique sous conditions alcalines) et, comme pôle secondaire de coordination, P2, le nitronyle-nitroxyde (NN) (Schéma I.1).

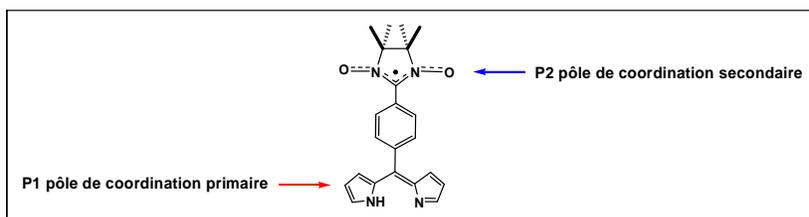


Schéma I.1. Représentation schématique d'une dipyrriine radicalaire de type nitronyle-nitroxyde.

Depuis les années 60 et la synthèse du premier radical organique stable de type nitronyle-nitroxyde par Ullman,^{3,4} l'intérêt pour cette famille de composés n'a cessé d'aller en croissant. Ces molécules ont ainsi permis la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques tels que des aimants moléculaires,⁵ des interrupteurs, ou des fils moléculaires, par exemple. Notons néanmoins que le groupement N—O présente un pouvoir coordinant faible. Cependant, Lim et Drago⁶ ont démontré qu'il pouvait se coordiner à des centres métalliques fortement acides en associant le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxy (TEMPO) et le complexe $(\text{hfac})_2\text{Cu}(\text{II})$ (hfac = hexafluoroacétylacétonate). Cet exemple est à la base de la chimie de coordination du nitroxyde⁷ et a été suivi^{8,9,10,11,12,13,14} par la préparation de nombreux composés incorporant des entités $\text{Cu}(\text{L})_2$ et $\text{Mn}(\text{L})_2$ où L est un trihaloacétate (O_2CCX_3) et des radicaux tels que le TEMPO ou le 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidinyl-1-oxy (PROXYL) (Schéma I.2).

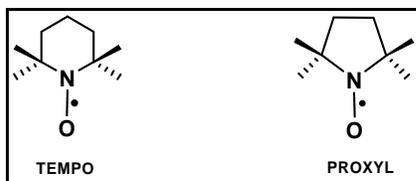


Schéma I.2. Exemples de ligands incorporant la fonction N—O.

Gatteschi et Rey^{15,16} ont ensuite été les premiers à utiliser les ligands de type nitronyle-nitroxyde comme briques pontantes. Cette stratégie synthétique permet, en effet, l'élaboration de structures magnétiques. Ainsi, les dérivés nitronyle-nitroxydes de formule générale (NN)R = 2-R 4,4,5,5-tétraméthylimidazole-1-oxyl 3-oxyde ont été employés (Schéma I.3).

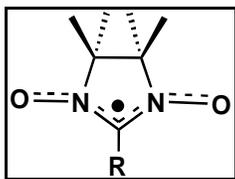


Schéma I.3. Formule générale d'un nitronyle-nitroxyde pontant.

Avant de poursuivre dans la description de la chimie de coordination de ce type de ligands radicalaires, il apparaît intéressant de fournir quelques éléments relatifs au magnétisme moléculaire qui caractérise ces matériaux.

Les différents comportements magnétiques que nous aborderons se répartissent en deux classes (phénomènes coopératifs et non coopératifs), liées à l'ordre des moments magnétiques atomiques au niveau microscopique (ordre à longue distance ou non). Dans le cas du magnétisme non coopératif, aucun ordre à longue distance entre les moments magnétiques n'est observé.

La classe basée sur des phénomènes non coopératifs constitue le diamagnétisme et le paramagnétisme. Le diamagnétisme est présent pour tous les composés, même en l'absence d'un électron célibataire. Il résulte alors de l'apparition de moments atomiques faibles, qui sont induits par la perturbation du mouvement des électrons sur leurs orbitales suite à l'application d'un champ magnétique externe. Lorsque, en revanche, des électrons célibataires s'orientent indépendamment les uns par rapport aux autres à l'échelle microscopique, on parle alors de paramagnétisme. L'observation du comportement paramagnétique à l'échelle macroscopique nécessite l'existence de moments magnétiques microscopiques permanents. Il apparaît dans des systèmes pouvant s'ordonner magnétiquement en dessous d'une certaine température appelée température d'ordre. Au delà de cette limite, on retrouve des moments dont l'orientation est aléatoire, l'énergie d'interaction magnétique qui ordonne ces moments à basse température étant alors moindre que l'énergie thermique du système.

Le second type de comportement est appelé magnétisme coopératif. Cette fois, l'orientation d'un moment magnétique atomique est dépendante de celles adoptées par ses proches voisins, la distance de corrélation pouvant même être importante (ordre à longue distance). Pour des températures inférieures à la température d'ordre, deux

grands phénomènes sont observés, le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Dans le premier cas, tous les moments magnétiques microscopiques vont adopter la même orientation, en dessous de la température d'ordre qui porte alors le nom de température de Curie (T_C). Dans le second cas, les moments magnétiques voisins, de même amplitude, vont s'ordonner de façon antiparallèle, la température d'ordre étant, dans ce cas, appelée température de Néel (T_N). Enfin, dans le cas d'antiferromagnétisme mettant en jeu des moments magnétiques voisins de valeurs différentes, on parle alors de ferrimagnétisme

Cet ordre à longue distance peut s'établir dans une, deux ou trois directions de l'espace. C'est seulement dans ce dernier cas de figure que l'on parlera de ferro- ou d'antiferromagnétisme et que l'on pourra observer un moment macroscopique dans le cas de matériaux ferro ou ferrimagnétiques. Néanmoins, les systèmes de plus basse dimensionnalité sont très utiles en tant que systèmes modèles. La compréhension et la modélisation des phénomènes y sont plus aisées que dans des systèmes ordonnés tridimensionnellement. Afin de bien représenter les différentes situations, le schéma I.4 résume les principaux cas et l'évolution de la susceptibilité magnétique qui les caractérise.

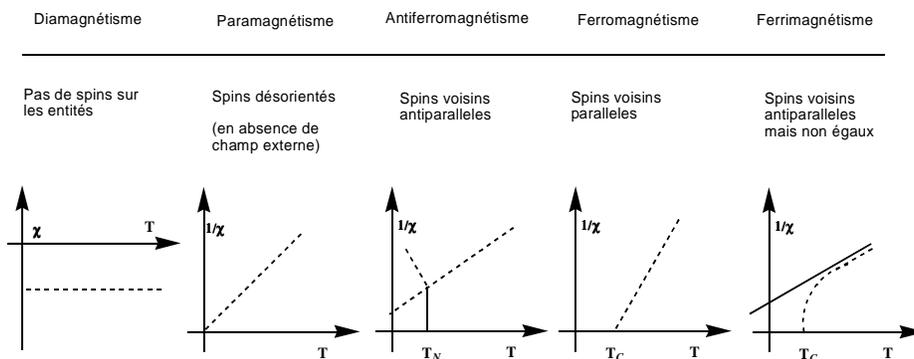


Schéma I.4. Comportements magnétiques possibles et évolution en température (T) de la susceptibilité magnétique associée (χ).

Au sein du groupement (NN), la densité de spin se trouve délocalisée sur les deux fonctions N—O équivalentes, comme cela a été démontré par mesures de diffraction de neutrons polarisés.¹⁷ Par conséquent, l'interaction d'échange opérant entre un oxygène et un ion métallique doit être transmise sans aucune atténuation à l'autre atome d'oxygène. Si les deux atomes d'oxygène des fonctions N—O sont engagés dans le pont entre ions métalliques, une structure polymérique peut être formée pour laquelle les interactions magnétiques entre les ions métalliques peuvent être transmises efficacement. De façon idéale, des structures en trois dimensions

peuvent être construites par connexion d'ions métalliques nus par des radicaux pontants. Un autre avantage de cette famille de ligands repose sur la flexibilité synthétique offerte par le groupement R. Ainsi, les caractéristiques stériques et électroniques du ligand peuvent être modulées, permettant un véritable "design" de matériaux magnétiques. Récemment, la synthèse d'un composé bifonctionnel constitué par un groupement BODIPY fonctionnalisé par un nitronyle-nitroxy a été rapportée dans la littérature (Schéma I.5).¹⁸ Ce composé présente deux propriétés qui pourraient être couplées, le magnétisme et la fluorescence.

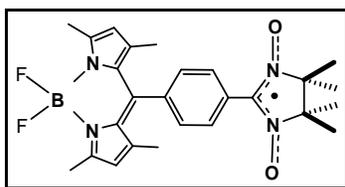


Schéma I.5. BODIPY fonctionnalisé par un groupement nitronyle-nitroxy¹⁸

En ce qui concerne la coordination des ligands de type NN, plusieurs modes de liaison avec l'ion métallique peuvent être envisagés (Schéma I.6).

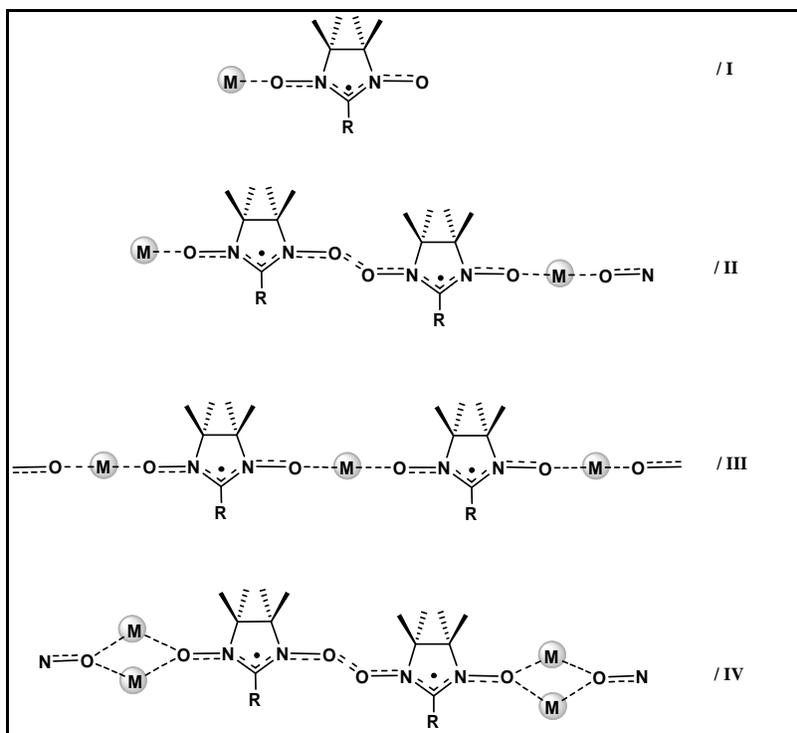


Schéma I.6. Différents types de coordination entre le NN et l'ion métallique.

Dans le cas **I**, le nitronyle-nitroxyde est lié par un atome d'oxygène à un ion métallique, produisant un complexe mononucléaire discret.^{19,20,21,22,23} Ces composés apportent une information utile sur le type et l'énergie de l'interaction magnétique entre le NN et l'ion métallique. Dans le cas **II**, un atome d'oxygène est coordiné à un métal tandis que l'autre atome d'oxygène interagit avec un autre radical de façon faible formant des chaînes magnétiques.²⁴ L'interaction entre $\text{NO}\cdots\text{NO}$ est faible et de nature dipolaire. Dans le modèle **III**, les deux atomes d'oxygène sont coordonnés à deux ions métalliques différents. Dans ce cas, les chaînes obtenues peuvent être ferro-²⁵ ou ferrimagnétiques²⁶ en fonction de la configuration électronique de l'ion métallique. Enfin, pour le cas **IV**, un atome d'oxygène est coordiné à deux différents ions métalliques et chaque ion métallique est lié à deux radicaux, un arrangement de quatre spins est obtenu. Le deuxième atome d'oxygène du radical interagit avec un autre radical comme dans le cas **II** pour obtenir des chaînes antiferromagnétiques.²⁷

Au regard de ces données bibliographiques, nous avons envisagé la préparation du ligand cible (Schéma I.1) qui consiste en un radical NN pour lequel le groupement R est la fonction dipyrriane et son utilisation comme tecton. La stratégie de synthèse repose tout d'abord sur la préparation du ligand $L_{P1, P2}$, puis sur la coordination du pôle primaire P1 et enfin la formation de réseaux hétérobimétalliques magnétiques avec le deuxième site de coordination P2 (Schéma I.7). Cette hiérarchie de coordination semble tout à fait raisonnable au regard, d'une part, du caractère chélatant et monoanionique des dipyrriines et, d'autre part, du pouvoir coordinant faible des fonctions NN. Cette approche pourrait mener à des échelles de spins impliquant le NN. Ce type de structure n'est, à notre connaissance, pas connu. Seules des chaînes et couches 2D ont été décrites.

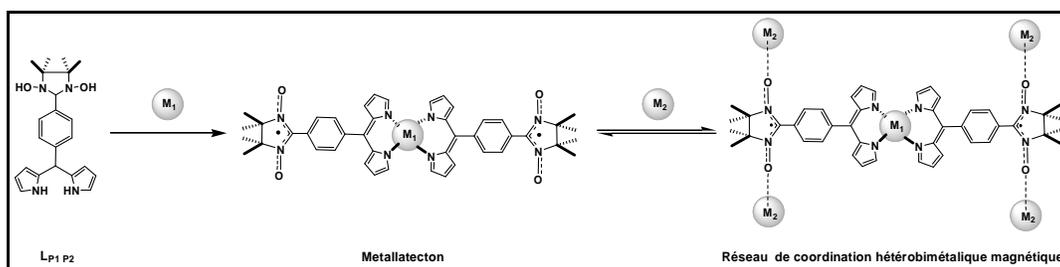


Schéma I.7. Stratégie de synthèse pour la formation de réseaux de coordination hétérobimétalliques magnétiques.

I. 2. Synthèse d'une dipyrrine radicalaire

La synthèse de dipyrrine radicalaire a été menée selon deux méthodes.

La première voie de synthèse multi-étape (voie **A**) est décrite sur le Schéma I.8. La première étape est une condensation entre le 4-cyanobenzaldéhyde et un excès de pyrrole catalysée par l'acide trifluoroacétique (TFA), le composé **2e** est obtenu avec un rendement de 72%. La deuxième étape consiste en une réduction de la fonction nitrile par le DIBAL-H, pour obtenir le composé **1a** avec un rendement de 53%.²⁸ La troisième étape correspond à la synthèse³⁰ du 2,3-bis(hydroxylamine)-2,3-diméthylbutane (**2a**) par réduction par un excès de Zn du 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane dans un mélange de THF et d'une solution aqueuse concentrée de NH₄Cl avec un rendement de 37% après purification par extraction.

L'obtention de cette bis(hydroxylamine) avec un bon rendement et une grande pureté est fondamentale, parce qu'elle est l'intermédiaire clé pour la préparation des composés dérivés de nitronyle-nitroxyde. Cependant, la préparation de cet intermédiaire est limitée par sa faible reproductibilité. Cette difficulté synthétique avait déjà été mise en avant, il y a trente ans, par Lamchen et Mittag²⁹ dans leur première synthèse de **2a** avec un rendement inférieur à 50%. De plus, Rey³⁰ a démontré que l'alcool utilisé comme solvant peut être oxydé en aldéhyde correspondant par le bis(hydroxylamine) qui par condensation *in situ* et oxydation à l'air forme le nitroxyde correspondant, affectant ainsi le rendement et la pureté. Afin de pallier ces problèmes, une nouvelle méthode a été proposée par Rey et collaborateurs³⁰ avec des rendements autour de 60%.

Le composé **2a**, obtenu par la méthode de Rey, a été utilisé dans la dernière étape. Cette réaction consiste en un couplage entre le dérivé **2a** et le composé **1a** dans le MeOH, pendant trois semaines. Le composé **3a**, nouveau précurseur de nitronyle-nitroxyde, est obtenu avec un rendement de 50% (Schéma I.8). Cette procédure correspond à la méthode classique de synthèse mise au point par Ullman⁴ dans les années 70, et largement employée depuis, malgré des rendements faibles et des temps prolongés de réaction. Les inconvénients de cette méthode sont principalement liés au réactif **2a**; d'une part, la difficulté de synthèse mentionnée ci-dessus et, d'autre part, les dérivés de la bis(hydroxylamine) sont instables en solution et susceptibles de se décomposer au cours de la réaction.³¹

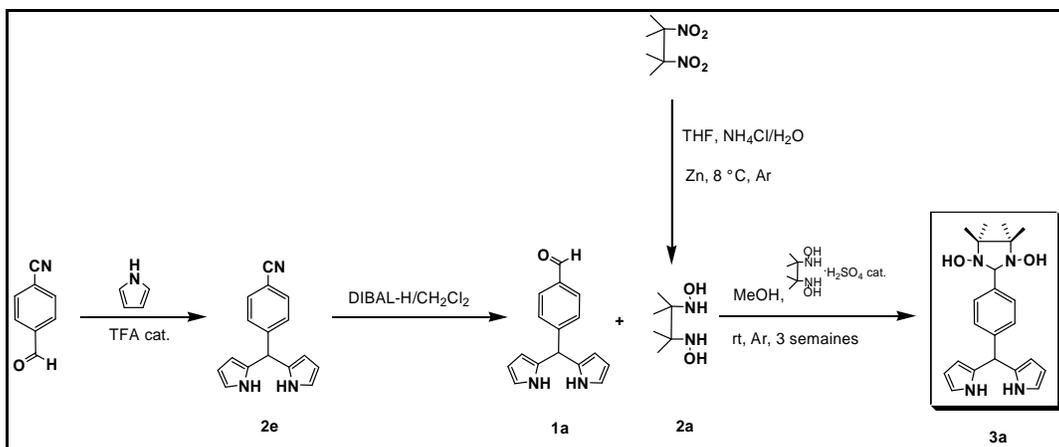


Schéma I.8. Représentation schématique de la synthèse de **3a** précurseur de la dipyrriine radicalaire par la voie **A**.

Une autre voie (voie **B**) a alors été envisagée à partir d'une nouvelle procédure décrite dans la littérature.³¹ Cette méthode consiste, tout d'abord, en une condensation sans solvant entre le 4-(diéthoxyméthyl)benzaldéhyde, lequel est liquide à température ambiante, avec le composé **2a** et l'acide *para*-toluènesulfonique, *p*-TsOH, (5 mol %) comme catalyseur pendant 12 h avec un rendement de 60%. La deuxième et dernière étape est une condensation du composé **4a** avec un excès de pyrrole catalysée par le TFA. Le précurseur de dipyrriine radicalaire **3a** a été obtenu avec un rendement de 72% (Schéma I.9). De cette façon, à la fois le nombre d'étapes, le temps de réaction et le rendement ont pu être optimisés.

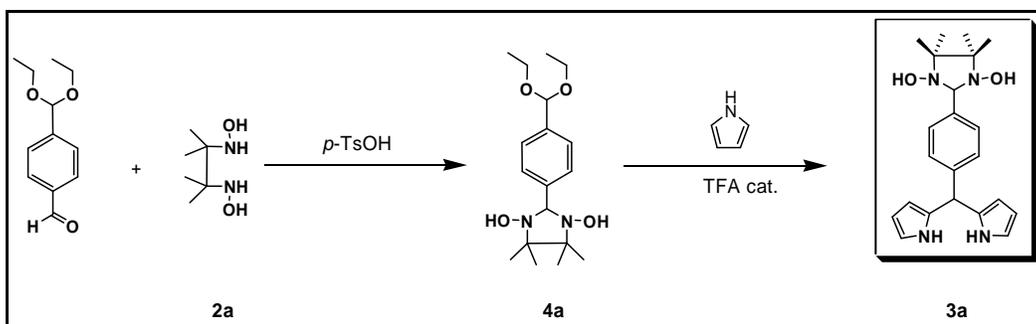


Schéma I.9. Représentation schématique de la voie de synthèse **B**

I. 3. Synthèse de complexes

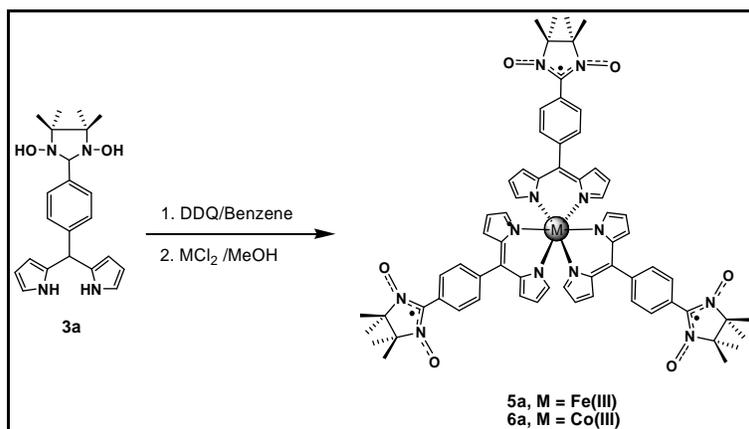


Schéma I.10. Procédure de synthèse des complexes de Fe(III) et Co(III).

Dolphin¹ et collaborateurs ont préparé des complexes tris(5-phényl)dipyrrinato de Fe(III) et Co(III). Le complexe de Fe(III) (**5a**) a été préparé de façon analogue, à partir du précurseur **3a**, oxydé par la 2,3-dichloro-5,6-dicyanoquinone (DDQ) dans le benzène, porté à reflux avec une solution méthanolique de chlorure de Fe(II) en présence de triéthylamine comme base, puis purification par chromatographie sur colonne avec un rendement de 1% (Schéma I.10). Le complexe tris[(5-(4-nitronyl-nitroxyde)phényl)dipyrrinato]Fe(III) **5a** a été caractérisé par spectroscopies UV-Visible, Infra-Rouge et diffraction des rayons X sur monocristal.

La même procédure a été utilisée pour la préparation du complexe de Co(III) avec un rendement de 1% (Schéma I.10). Le complexe tris[(5-(4-nitronyl-nitroxyde)phényl)dipyrrinato]Co(III) **6a** a été caractérisé par spectroscopies UV-Visible, Infra-Rouge et diffraction des rayons X sur monocristal.

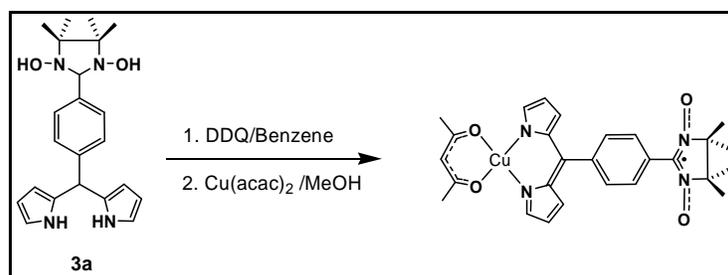


Schéma I.11. Procédure de synthèse du complexe métallique **7a**.

De façon similaire, (Schéma I.11), un complexe hétéroleptique de Cu(II), [Cu(acac)(5-(4-nitronyl-nitroxyde)phenyl)dipyrrinato], **7a** a été obtenu avec un rendement de 1% et caractérisé par spectroscopies UV-Visible, Infra-Rouge et diffraction des rayons X sur monocristal.

De nombreux essais ont été effectués pour améliorer le rendement de la complexation, sans succès. Pour cela, plusieurs paramètres ont été modifiés:

- Les solvants.
- Le temps de réaction.
- La nature de l'oxydant (NaIO₄, *p*-chloranil).
- La nature du sel métallique.
- Isoler d'abord le radical NN avant de faire réagir ce dérivé avec le sel métallique.
- Enfin, d'autres cations de métaux de transition ont été également étudiés (Zn(II), Mn(II) et Cr(III)).

I. 4. Spectroscopie UV-Visible

Le ligand **3a** ainsi que les complexes **5a**, **6a** et **7a** ont été analysés par spectroscopie UV-Visible dans le CH₂Cl₂ entre 250 et 800 nm. Les données sont regroupées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane.

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ) [mol ⁻¹ L cm ⁻¹]					
3a	272 (4600)	301 (2700)	409 (600)			
5a	273 (72000)	332 (22700)	349 (23500)	442 (21500)	498 (16100)	
6a	270 (33100)	290 (25600)	348 (34100)	469 (37700)	504 (32900)	
7a	273 (100100)	295 (91600)	328 (38900)	348 (30300)	477 (52100)	494 (68100)

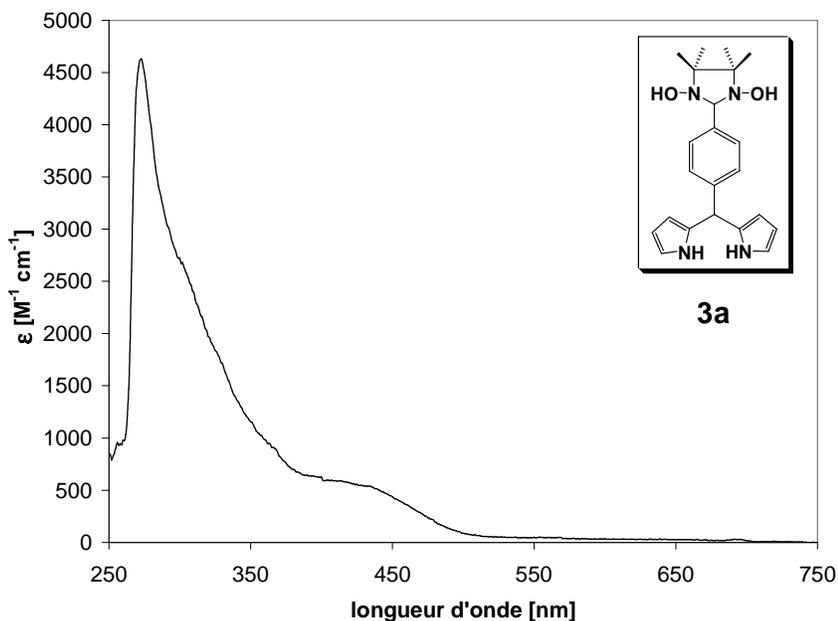


Figure I.1. Spectre UV-Vis du précurseur **3a** dans CH_2Cl_2 .

Dans le spectre de **3a**, une bande très intense à 272 nm correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la fonction dipyrinato^{1,37} est observée. Cette bande caractéristique est également présente dans le spectre des complexes obtenus.

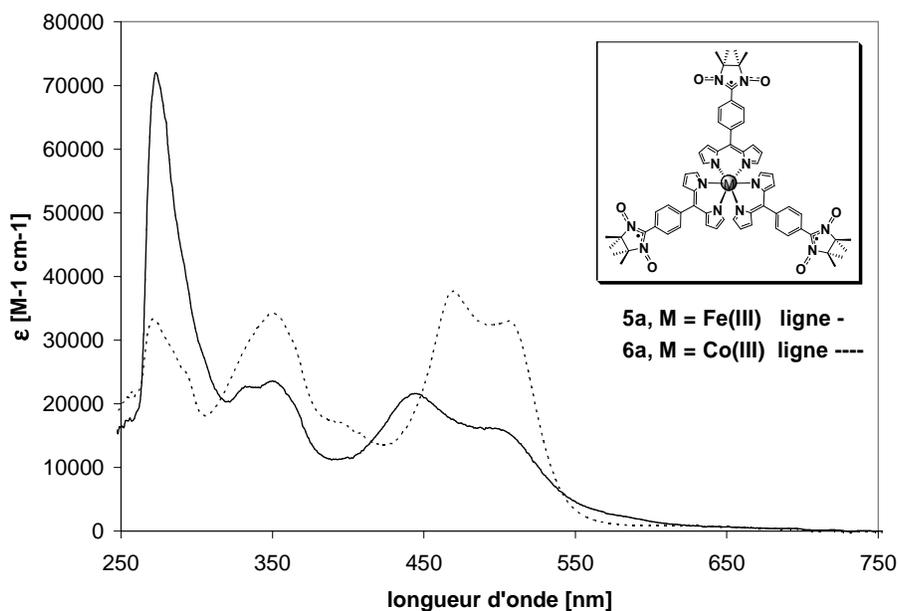


Figure I.2. Spectre UV-Vis (CH_2Cl_2) de **5a** et **6a**.

Les spectres des complexes **5a** et **6a** sont très similaires, l'absorption autour de 270 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la moitié dipyrriane.^{1,37} Les bandes intenses vers 350 nm correspondent à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la moitié ONCNO.^{4,32,33,34,35} Les bandes de transition entre 400-530 nm et la valeur du coefficient d'extinction molaire correspondent au processus de transfert de charge ligand→métal (LMCT) entre le chélate dipyrriane et le centre métallique.¹ Les coefficients d'extinction molaire du complexe de cobalt sont plus importants que ceux de l'analogue au fer. Une telle observation est aussi réalisée pour les complexes tris[5-(4-nitrophenyl)dipyrriinato]Co(III) et tris[5-(4-nitrophenyl)dipyrriinato]Fe(III) décrits par Dolphin.¹ Notons que dans cet exemple comme dans notre cas, les substituents se trouvent en position *para* du cycle aromatique en position *méso* de la dipyrriane.

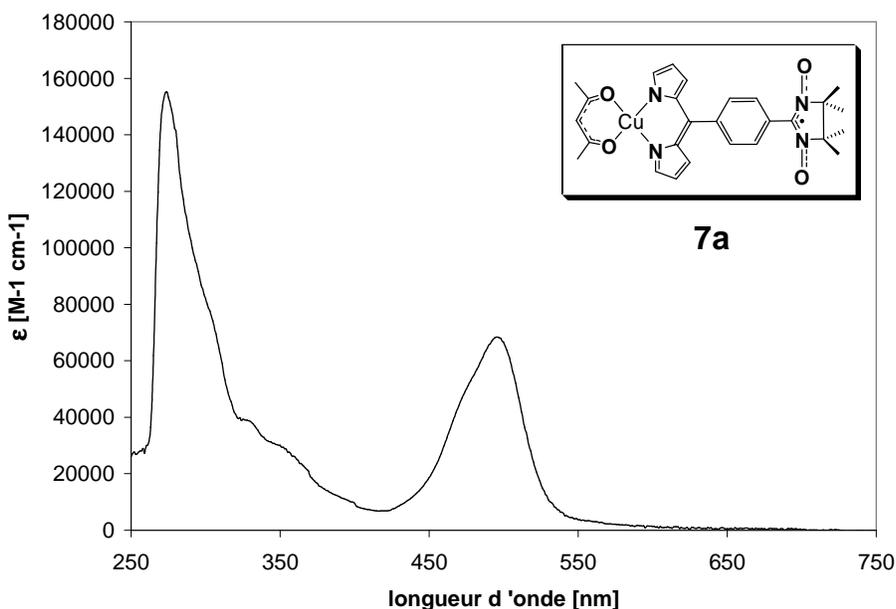


Figure I.3. Spectre UV-Vis (CH_2Cl_2) de **7a**.

Le spectre du complexe de Cu(II) **7a** présente des bandes d'absorption très intenses. A nouveau, une bande à 273 nm pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la dipyrriane^{1,37} est observée. Les absorptions moins intenses entre 328 et 348 nm correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de la moitié nitronyle-nitroxyde ONCNO.^{4,33,34,36} L'absorption entre 477-494 nm et la valeur du coefficient d'extinction molaire correspondent au processus de transfert de charge ligand→métal (LMCT) entre le chélate dipyrriane et le centre métallique.¹ En général, les caractéristiques spectrales des complexes décrits ici sont

similaires à celles de complexes de dipyrines analogues décrits dans la littérature.^{37,38,39,40}

Le spectre infra-rouge des complexes **5a**, **6a** et **7a** présente une bande caractéristique entre 1378-1382 cm^{-1} qui correspond à la fréquence d'élongation de la liaison N—O.^{4,32}

I. 5. Structure cristalline des complexes **5a**, **6a** et **7a**

Les trois complexes métalliques ont pu être cristallisés et leurs structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal.

Des monocristaux rouges hexagonaux du complexe **5a** ont été obtenus par diffusion lente de diéthyl éther dans une solution du complexe dans le chloroforme. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace trigonal $R\bar{3}c$ avec trois ligands nitronyle-nitroxyde dipyrinate, un ion Fe(III) et une molécule d'eau. Le complexe se trouve sur l'axe de symétrie -3 .

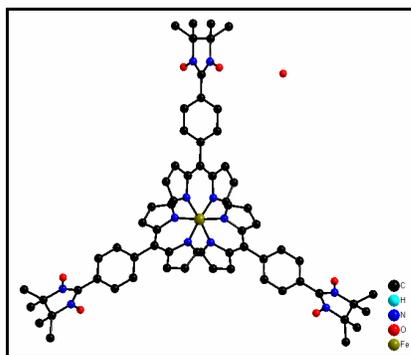


Figure I.4. Structure cristalline du complexe **5a** (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par souci de clarté). Une seule des deux positions du groupement NN est représentée.

Les six atomes d'azote coordonnés au Fe(III) forment une sphère de coordination octaédrique très peu déformée autour du centre métallique (Figure I.4). Les angles correspondant: N(1)#1-Fe(1)-N(1) de 91,79(13)°; N(1)#3-Fe(1)-N(1) de 91,60(9)°; N(1)#2-Fe(1)-N(1)#3 de 85,19(13)° ainsi que la distance $d_{\text{Fe-N}}$ de 1,962(2) Å sont similaires à ceux observés pour d'autres complexes de Fe(III) dipyrines rapportés dans la littérature.^{1,41,42,49} De plus, au regard des données de la littérature, cette distance correspond à un état bas spin du Fe(III).^{43,44,45,46,47} Les unités dipyrines sont très peu déformées comme le montre l'angle dièdre de 3,1° entre les deux cycles pyrroliques au sein du ligand.

Comme le montre la figure I.5, les complexes s'organisent en plan de symétrie 3, la molécule d'eau se trouve dans une position particulière sur les axes de symétrie 3 entre les plans. La distance entre deux centres métalliques au sein d'un plan est de 18,535(3) Å. La distance entre deux atomes de Fer de deux plans successifs est de 12,158(3) Å.

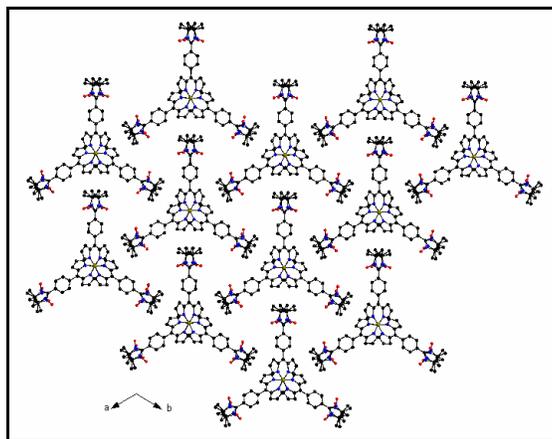


Figure I.5. Disposition des molécules de complexe de Fe(III) dans le plan *ab*. La molécule d'eau a été supprimée par souci de clarté.

Les distances entre les groupes N-O de 4,579(10) Å et de 5,759(11) Å entre l'ion Fe(III) et le groupement N-O appartenant à deux plans successifs sont trop longues pour suggérer une quelconque interaction entre les NN et NN-Fe(III) (Figure I.6). Sur la Figure I.7 est présentée l'orientation des couches successives de complexes.

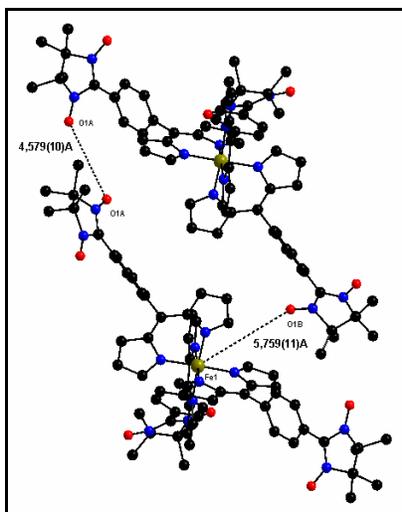


Figure I.6. Distances entre les portions paramagnétiques de deux complexes de Fe(III)

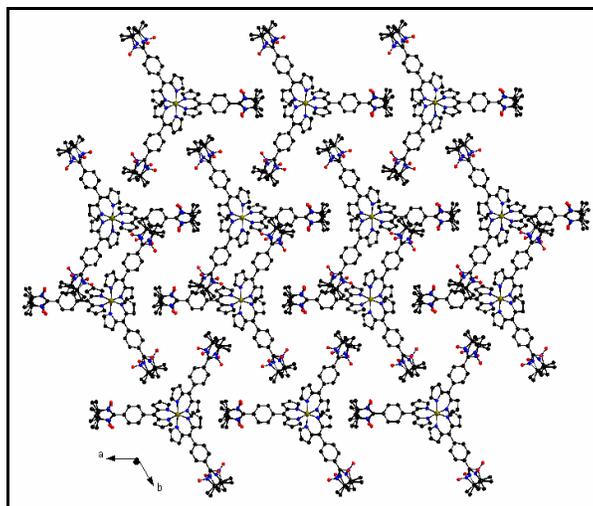


Figure I.7. Organisation des couches de complexes **5a** selon l'axe *c*.

La molécule du complexe tris-chélate de Fe(III) est chirale, les deux énantiomères Λ et Δ sont présents dans le cristal (figure I.8). Chaque plan *ab* est constitué d'un seul énantiomère et les plans contenant les énantiomères Λ ou Δ alternent selon l'axe *c*.

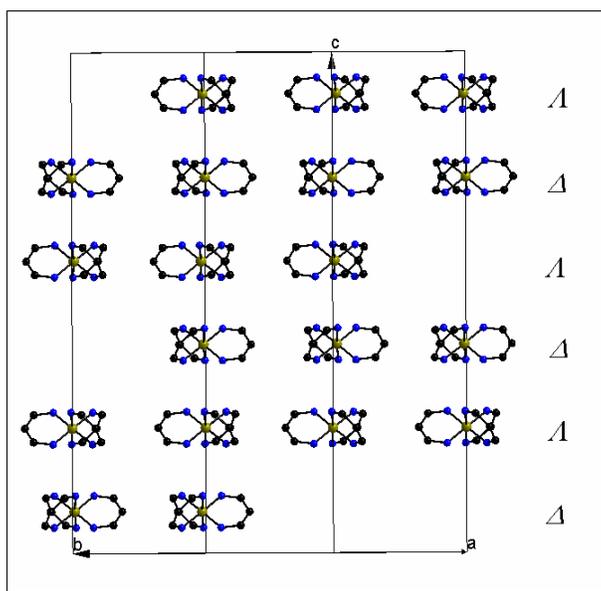


Figure I.8. Arrangement selon l'axe *c* des plans d'énantiomères de complexes de Fe(III).

Des monocristaux rouges hexagonaux du complexe **6a** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le chloroforme. L'étude par diffraction des rayons X a montré la présence d'entités discrètes de type ML_3 . Le complexe cristallise dans le groupe d'espace trigonal $R-3c$, avec trois ligands nitronyle-

nitroxyde dipyrinate et un ion Co(III). A la différence du complexe de Fe(III), six molécules de CHCl_3 de cristallisation désordonnées sont présentes dans la maille.

La sphère de coordination octaédrique du Co(III) est formée par six atomes d'azote (Figure I.9), la distance $d_{\text{Co-N}} = 1,932(3) \text{ \AA}$ et les angles $\text{N1A-Co1-N1} = 90,91(11)$, $\text{N1C-Co1-N1} = 92,89(15)$, $\text{N1B-Co1-N1C} = 85,50(15)^\circ$ sont légèrement différents de ceux observés pour le complexe de Fe(III). Cependant, la distance Co-N est similaire à celle rapportée dans la littérature^{1,2,48,49} ($d_{\text{Co-N}} = 1,945(2) \text{ \AA}$) pour le tris[(5-phenyl)dipyrinate]Co(III). Les unités dipyrines sont pratiquement planes avec un angle dièdre de $3,73^\circ$ entre les pyrroles.

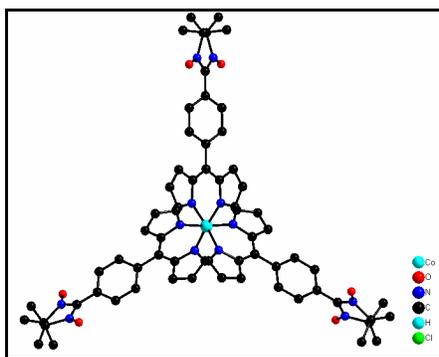


Figure I.9. Complexe **6a** (les atomes d'hydrogène et les molécules de CHCl_3 ne sont pas représentés par souci de clarté). Une seule position du groupement NN désordonné est présentée.

De façon similaire au complexe de Fe(III), le complexe de Co(III) se trouve sur un axe de symétrie -3 , de même que les molécules de CHCl_3 , lesquelles se trouvent entre les plans. Ces dernières ne sont pas représentées par souci de clarté. La disposition des molécules entre plans ab montre que l'organisation est très compacte et similaire à celle décrite précédemment pour **5a**.

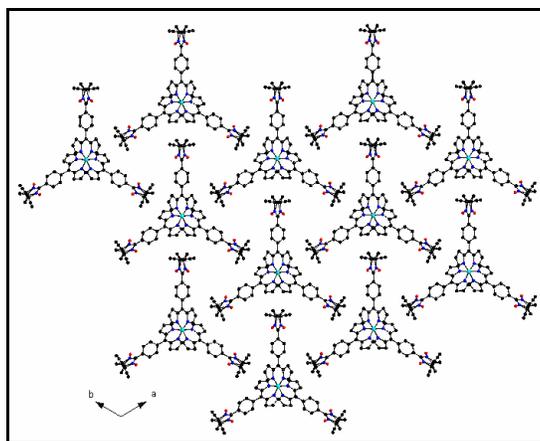


Figure I.10. Disposition des molécules de complexe de Co(III) dans le plan ab .

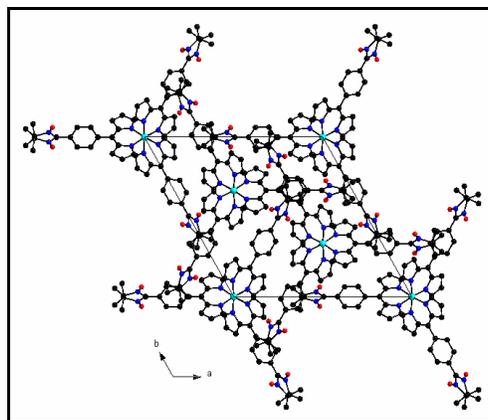


Figure I.11. Empilement selon *c* des complexes dans la structure de **6a**.

La distance entre les groupes N-O de 4,670(1) Å de deux complexes de Co(III) appartenant à deux plans successifs est longue pour permettre une interaction entre les entités paramagnétiques (Figure I.12).

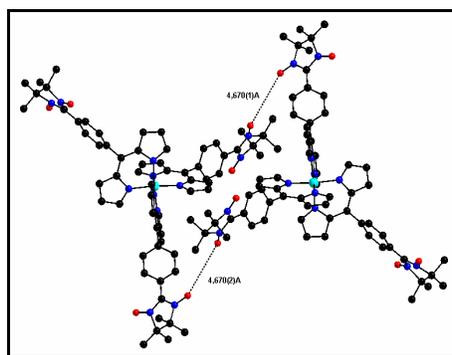


Figure I.12. Distances entre les portions paramagnétiques de deux complexes de Co(III).

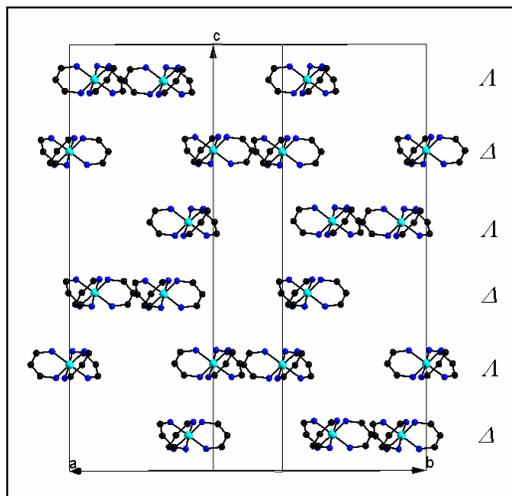


Figure I.13. Arrangement selon l'axe *c* des plans d'énantiomères de complexes de Co(III).

Comme dans le cas précédent, le complexe de Co(III) est chiral, les deux énantiomères Δ et Λ sont présents dans la maille. La figure I.13 montre l'empilement en plans successifs contenant chacun un seul énantiomère.

Des monocristaux rouges du complexe **7a** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le chloroforme. L'étude par diffraction des rayons X a montré la présence d'entités discrètes hétéroleptiques de type CuXL, le complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$. L'unité asymétrique est composée d'un ligand radicalaire nitronyle-nitroxyde dipyrinate, d'une unité acétylacétonate (acac) et de l'ion Cu(II) (Figure I.14).

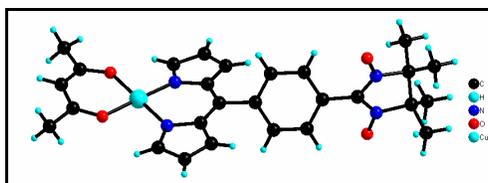


Figure I.14. Complexe **7a**.

La sphère de coordination plan carré de l'ion Cu(II) est formée par deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène. Les distances $d_{\text{Cu-N}} = 1,957(18)$ Å et $d_{\text{Cu-O}} = 1,931(16)$ Å sont légèrement plus courtes que celles rapportées dans la littérature⁴⁰ pour ce type de complexes hétéroleptiques avec l'acac. L'atome de cuivre se trouve dans le plan N2O2 à la différence du complexe $[\text{Cu}(4\text{-pyrdpm})(\text{acac})]^{40}$ pour lequel le cuivre se trouve légèrement déplacé hors de ce plan. Les unités dipyrines sont peu déformées comme le montre l'angle dièdre de $7,87^\circ$ entre les deux cycles pyrroliques au sein d'un ligand mais plus déformées que dans la structure des complexes **5a** et **6a**.

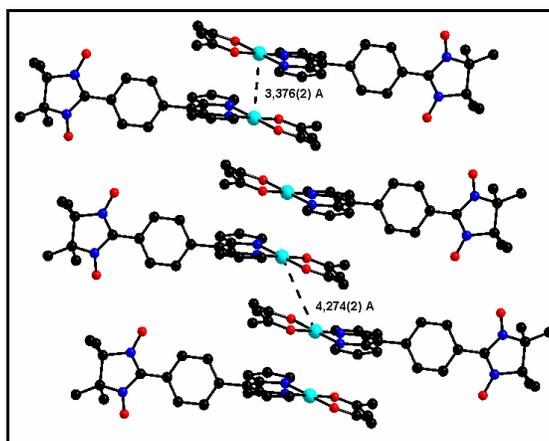


Figure I.15. Empilement unidimensionnel selon l'axe *a* des complexes dans la structure de **7a**.

Au sein de la structure, les complexes forment des empilement de dimères selon l'axe *a* (Figure I.15). Les distances entre centres métalliques sont longues pour permettre une interaction magnétique entre les ions Cu(II) paramagnétiques.

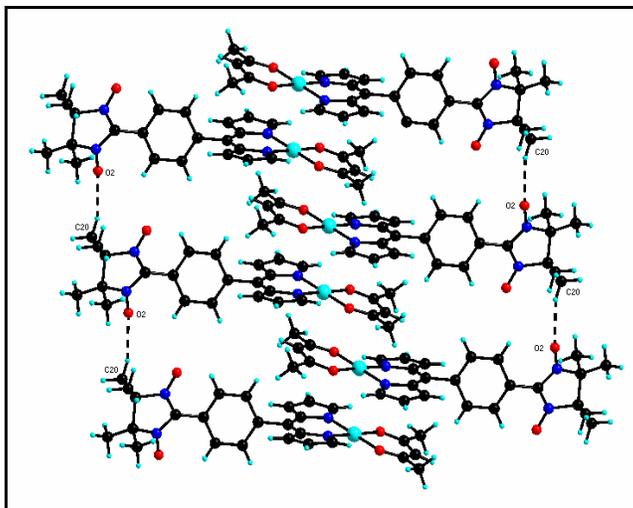


Figure I.16. Liaison hydrogène entre le méthyle et l'oxygène du groupe NN.

Le complexe de Cu(II) présente deux liaisons hydrogène faibles⁵⁰ entre les unités nitronyle-nitroxydes avec les atomes d'oxygène comme accepteurs et le C—H du méthyle comme donneur (Tableau I.2). Ces interactions sont présentées sur les Figures I.16 et I.17.

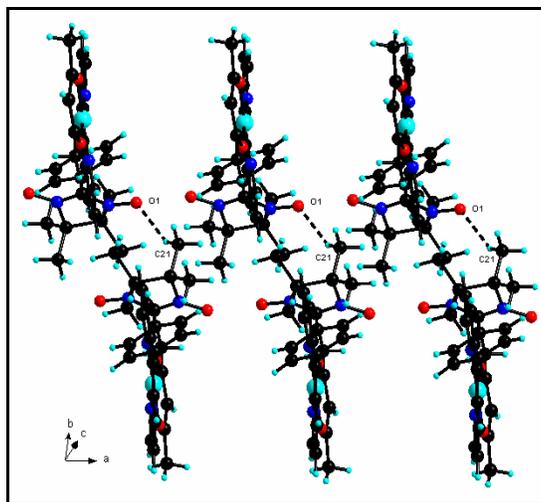


Figure I.17. Liaisons hydrogène entre le méthyle et un atome d'oxygène du groupement NN.

Tableau I.2. Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans la structure cristalline du complexe **7a**.

D—H···A	H···A	D···A	∠D—H···A
C(20)—H(20C)···O(2)	2,598	3,496(4)	156,06
C(21)—H(21A)···O(1)	2,478	3,304(5)	144,07

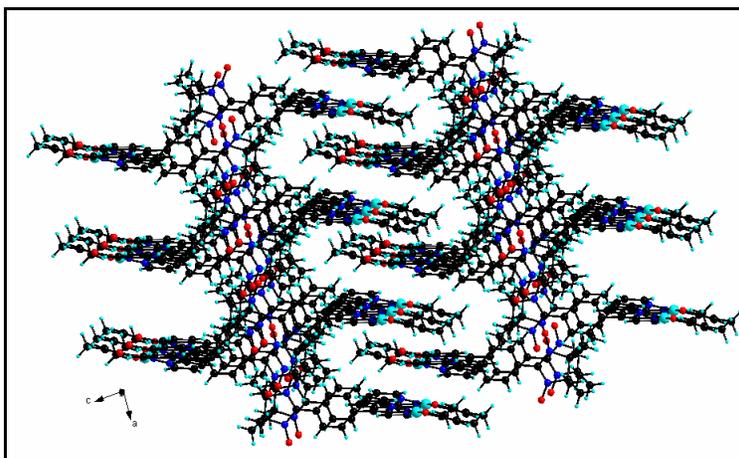


Figure I.18. Un réseau 3D par interactions faibles dans la structure du complexe **7a**.

I. 6. Propriétés magnétiques

Bien que structurellement très similaires, les complexes **5a** et **6a** devraient présenter des propriétés magnétiques différentes mais dont l'analyse est complémentaire. En effet, alors que le Fe(III) dans un état bas spin est porteur d'un spin $\frac{1}{2}$, le Co(III) est diamagnétique dans ce même état. Par conséquent, l'analyse de la susceptibilité magnétique de ce dernier devrait nous renseigner sur la nature des interactions intermoléculaires entre groupements NN, aucune interaction au sein même du complexe n'étant attendue. Dans le cas du complexe de Fer, à la fois des interactions intra- (entre Fe et NN) et inter-moléculaires peuvent être présentes.

Malheureusement, nous avons obtenu de faibles quantités du composé **6a** et, pour cette raison, nous n'avons pas pu acquérir des données magnétiques fiables par mesure de la susceptibilité magnétique à l'aide d'un susceptomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Nous n'avons par conséquent pas pu évaluer les interactions intermoléculaires à longue distance entre les radicaux NN.

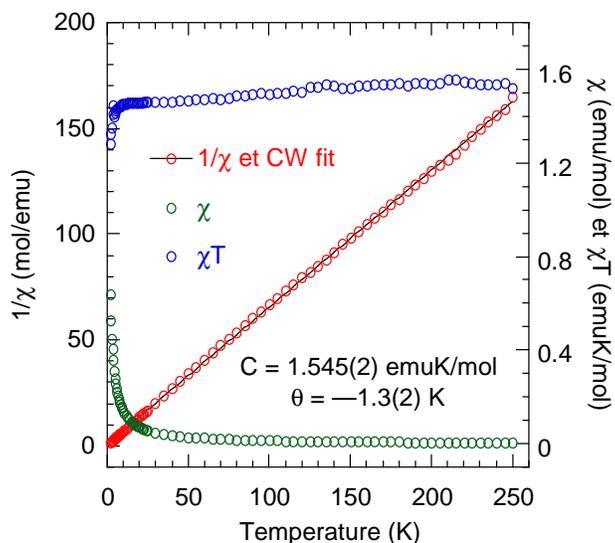


Figure I.19. Evolution de la susceptibilité magnétique de **5a** en fonction de la température sous un champ de 1000 Gauss.

En ce qui concerne le complexe **5a** au Fer, cette étude a pu être menée. L'évolution en fonction de la température (entre 2 et 250 K) de la susceptibilité magnétique, χ , mesurée à l'aide d'un susceptomètre à SQUID sous un champ magnétique de 1000 Gauss nous permet de décrire le système comme obéissant à une loi de Curie-Weiss ($\chi = C/T - \theta$) avec pour valeur de la constante de Curie $C = 1,545(2)$ emuK/mol correspondant à 4 spins quasiment indépendants avec $\theta = -1,3$ K par molécule (1 spin de Fe(III) et 3 pour les ligands radicalaires) (Figure I.19). Ceci suggère qu'il n'y pas d'interaction intra- ou inter-moléculaires. Afin d'aller plus avant dans l'analyse, il serait intéressant d'effectuer une étude par Résonance Paramagnétique Electronique, RPE, notamment en solution pour mieux caractériser d'éventuelles couplages magnétiques intramoléculaires. Cependant, une telle étude n'a pu être menée par manque de temps.

La même analyse pour le composé **7a** a été réalisée. L'évolution en fonction de la température (entre 2 et 250 K) de la susceptibilité magnétique, χ , mesurée à l'aide d'un susceptomètre à SQUID sous un champ magnétique de 1000 Gauss nous permet de décrire le système comme obéissant à une loi de Curie-Weiss ($\chi = C/T - \theta$) avec pour valeur de la constante de Curie $C = 0,4211(1)$ emuK/mol correspondant seulement à 1 spin par molécule et $\theta = -0,8$ K. Cette expérience suggère que le composé analysé n'était pas pur mais était composé majoritairement du complexe au sein duquel la partie NN se trouve sous sa forme réduite, c'est-à-dire non radicalaire et donc non

porteuse de spin pour la partie organique. Pour cette raison, on n'observe que le spin dû au Cu(II). Ce problème de pureté n'a pu à ce jour être résolu (Figure I.20).

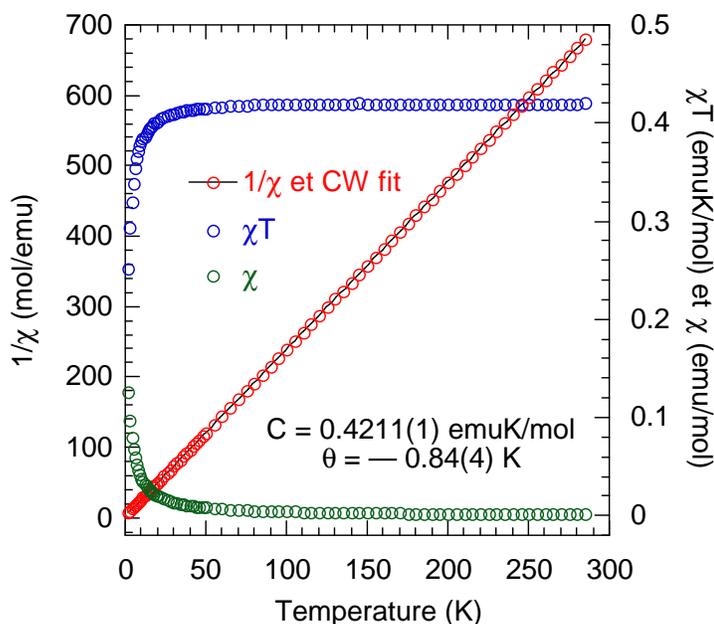


Figure I.20. Evolution de la susceptibilité magnétique de **7a** en fonction de la température à un champ de 1000 Gauss.

I. 7. Conclusion et perspectives

Notre approche synthétique pour la préparation du ligand bifonctionnel est viable comme le démontre l'obtention du ligand précurseur **3a** par la voie **A** et son optimisation par la voie **B**. Cette voie nous a permis de réaliser de nombreux essais afin de préparer des complexes de Fe(III), Co(III) et Cu(II) et ainsi qu'avec d'autres métaux de transition comme Mn(II), Zn(II), Cr(III) bien que ces derniers n'aient pu être isolés.

Plusieurs limites ont été observées, notamment au niveau de l'étape d'oxydation/complexation du composé **3a**. Afin de contourner ce problème, nous avons cherché à isoler le ligand sous sa forme oxydée radicalaire, nitronyle-nitroxyde, par réaction avec un oxydant fort, NaO₄, et purification par chromatographie sur colonne. L'intérêt de ce composé est multiple. Il constitue, d'une part, un intermédiaire de synthèse adapté pour la préparation de complexes et, d'autre part, ses propriétés magnétiques devraient être informatives pour l'analyse des propriétés des complexes

métalliques. Malheureusement, malgré de nombreuses tentatives, cet intermédiaire n'a pu être isolé sous forme pure.

Pour résoudre ces difficultés de préparation de composés de coordination, une autre voie de synthèse peut être envisagée. Elle s'inspire de la préparation du composé BODIPY bifonctionnel, décrit¹⁸ récemment et représenté plus haut (Schéma I.4). Il s'agit non plus de former le ligand NN puis de le complexer à un centre métallique mais de former tout d'abord un complexe à partir du 5-(4-formylphényl)dipyrrométhène puis de faire réagir ce complexe avec la bis(hydroxylamine) **2a**, et d'oxyder le produit de cette réaction. Cette stratégie est présentée sur le schéma ci-dessous dans le cas d'un complexe de Ni(II) (Schéma I.12).

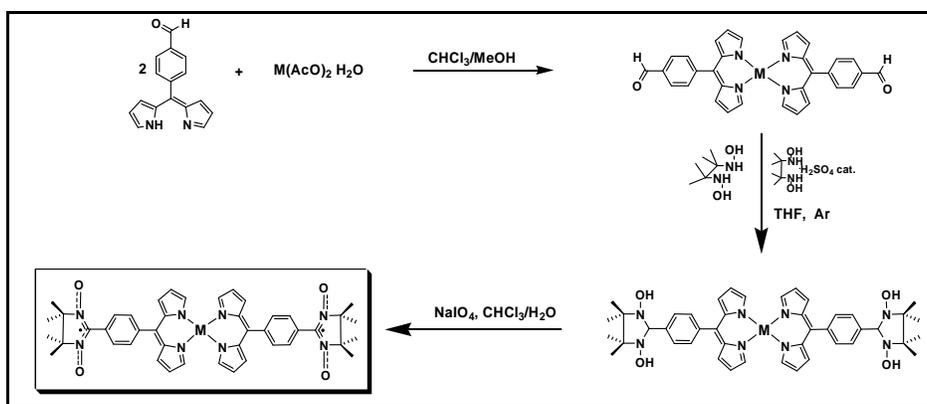


Schéma I.12. Stratégie de synthèse alternative pour l'obtention de complexes dipyrines radicalaires.

Nous avons également cherché à former des réseaux hétérométalliques avec les complexes de Co(III) et de Fe(III) en accord avec l'idée originale de Lim et Drago⁶ qui ont démontré que la fonction NN pouvait se coordiner à des centres métalliques fortement acides comme le (hfac)₂Cu(II). Pour cela nous avons employé la méthode mise au point par Gatteschi⁵¹ qui consiste à faire réagir le radical et le Cu(hfac)₂ dans l'heptane chaud. A ce jour, aucun réseau n'a pu être cristallisé.

Au-delà de ces aspects, le travail réalisé permet d'envisager plusieurs perspectives parmi lesquelles la synthèse d'un composé de type porphyrinique radicalaire par condensation de **3a** avec du pyrrole catalysée par le TFA (Schéma I.13). Seuls quelques exemples de porphyrines portant des radicaux de type N-O ont été décrits dans la littérature.^{52,53} Un essai dans cette direction a été fait sans qu'il soit concluant. La synthèse de cette molécule est en cours d'étude au laboratoire.

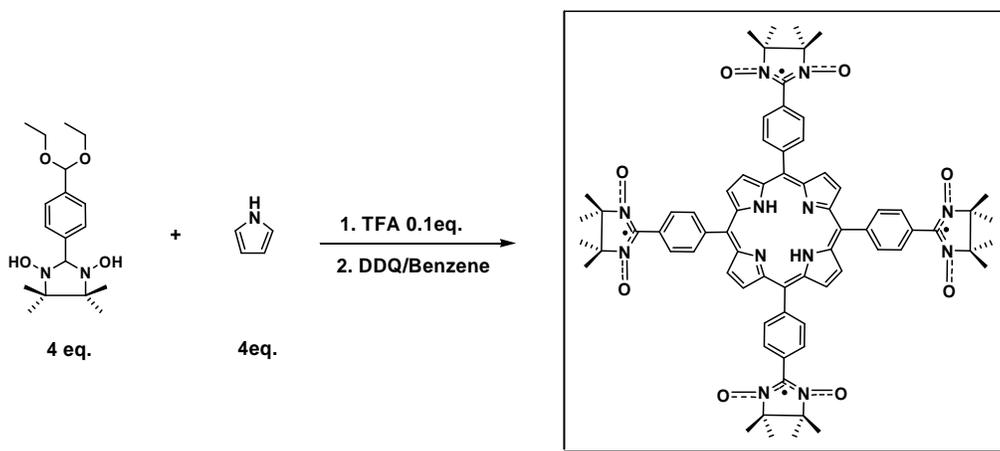


Schéma I.13. Stratégie de synthèse pour l'obtention de la tétra(4-nitronoxydephényl)porphyrine.

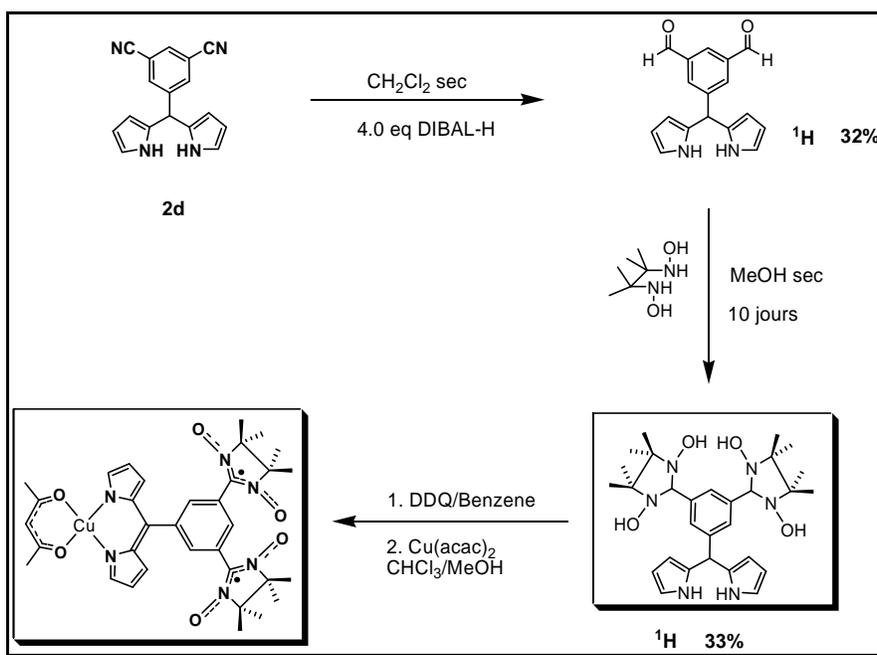


Schéma I.14. Stratégie de synthèse pour l'obtention de complexe bis radicalaire NN de dipyrriine.

Il est également envisageable de préparer un ligand portant non plus un mais deux groupements radicalaires selon la voie de synthèse présentée sur le Schéma I.14. Des résultats préliminaires selon cette voie ont été obtenus. Par réduction par le DIBAL-H, le composé **2d**, que nous retrouverons plus loin dans ce manuscrit, forme un dérivé bisaldéhyde avec un rendement de 32%. Ce composé a été caractérisé par RMN ^1H . La réaction de ce dérivé avec **2a** permet d'obtenir l'intermédiaire bishydroxylaminedipyrrométhane également caractérisé par RMN ^1H avec un

rendement de 33%. Les tentatives de complexation de façon analogue à la synthèse des complexes **5a**, **6a**, et **7a** n'ont à ce jour pas été fructueuses. Comme mentionné précédemment, une alternative à cette approche se trouve peut-être dans la formation de complexe à partir du ligand aldéhyde puis la post-fonctionnalisation des complexes formés.

1.8 Références bibliographiques

- ¹ Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J., Dolphin, D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 279-286.
- ² Cohen S. M., Halper S. R., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 486-488.
- ³ Ullman E. F., Osiecki J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1078-1079.
- ⁴ Ullman E. F. Osiecki J.H., Boocock D. G. B., Darcy R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7049-7059.
- ⁵ Takahashi M., Turek P., Nakasawa Y., Tamura M., Nozawa K., Shiomi D., Ishikawa M., Kinoshita M., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 746-748.
- ⁶ Lim Y.Y., Drago R. S., *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1334-1238.
- ⁷ Luneau D., Rey P., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2591-2611.
- ⁸ Richardson P.F., Kreilick R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 8183-8187.
- ⁹ Anderson O.P., Kuechler T.C., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1417-1422.
- ¹⁰ Briere R., Rassat A., P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 343-344.
- ¹¹ Dickman M.H., Doedens R.J., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 2677-2681.
- ¹² Porter L.C., Dickman M. H., Doedens R.J., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1962-1664.
- ¹³ Bencini A., Benelli C., Gatteschi D., Zanchini C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5813-5818.
- ¹⁴ Dickman M.H., Porter L.C., Doedens R.J., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2595-2599.
- ¹⁵ Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R., P. Rey, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 392-398.
- ¹⁶ Caneschi A., Gatteschi D., Rey P., *Prog. Inorg. Chem.*, **1991**, 39, 331-429.
- ¹⁷ Romero F. M., Ziessel R., Bonnet M., Pontillon Y., Ressouche E., Schweizer J., Delley B., Grand C., Paulsen C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1298-1309.
- ¹⁸ Kálai T., Hideg K., *Tetrahedron*, **2006**, 62, 10352-10360.
- ¹⁹ Caneschi A., Gatteschi D., Grand A., Laugier J. Rey P., Pardi L., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1031-35.
- ²⁰ Gatteschi D., Laugier J., Rey P., Zanchini C., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 938-943.
- ²¹ Caneschi A., Gatteschi D., Laugier J., Pardi L., Rey P., Zanchini C., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 2027-2032.
- ²² Karasawa S., Zhou G., Morikawa H., Koga N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 13676-13677.
- ²³ Kanegawa S., Karasawa S., Nakano M., Koga N., *Chem. Commun.*, **2004**, 1750-1751.
- ²⁴ Laugier J., Rey P., Benelli C., Gatteschi D., Zanchini C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5763-5771.

-
- ²⁵ Caneschi A., Gatteschi D., Laugier, J. Rey P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2191-2192.
- ²⁶ Caneschi A., Gatteschi D., Rey P., Sessoli R., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1756-1561.
- ²⁷ Caneschi A., Gatteschi D., Laugier J., Rey P., Sessoli R., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1553-1557.
- ²⁸ Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7323-7344.
- ²⁹ Lamchen B., Mittag T. W., *J. Chem. Soc., C*, **1966**, 2300-2303.
- ³⁰ Hirel C., Vostrikova K.E., Pécaut J., Ovcharenko V. I., Rey P., *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2007-2014.
- ³¹ Shimono S., Tamura R., Ikuma N., Takimoto T., Kawame N., Tamada O., Sakai N., Matsuura H., Yamauchi J., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 475-481.
- ³² Zoppellaro G., Enkelmann V., Geies A., Baumgarten M., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4929-4932.
- ³³ Rajadurai C., Ivanova A., Enkelmann V., Baumgarten M., *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 9907-9915.
- ³⁴ Chernick E. T., Mi Q., Kelley R. F., Weiss E. A., Jones B. A., Marks T. J., Ratner M. A., Wasielewski M. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4356-4364
- ³⁵ Caneschi A., Gatteschi D., Rey P., Sessoli R., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3936-3941.
- ³⁶ Zoppellaro G., Enkelmann V., Geies A., Baumgarten M., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4929-4932.
- ³⁷ Cohen S. M., Halper S. R., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *341*, 12-16.
- ³⁸ Brückner C., Karunaratne V., Rettig S. J., Dolphin D., *Can. J. Chem.*, **1997**, *74*, 2182-2193.
- ³⁹ Cohen S. M., Halper S. R., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4661-4669.
- ⁴⁰ Halper S. R., Malachowski M. R., Delaney H. M., Cohen S. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1242-1249.
- ⁴¹ Halper S. R., Seth S.M., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *341*, 12-16
- ⁴² Halper S. R., Seth S.M., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 466-4669
- ⁴³ Topics in Current Chemistry 233, Gütlich P., Goodwin H.A., Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Cap. Iron (III) Spin Crossover Compounds Koningsbruggen van P. J., Maeda Y., Oshio H., 259, **2004**, Springer, Germany.
- ⁴⁴ Timken M. D., Strouce C.E., Soltis M.S., Daverio S. A., Hendrickson D. N., Abdel-Mawgoud A. M., Wilson S.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 395-402.
- ⁴⁵ Sim P. G., Sinn E., Petty R. H., Merrill C. L., Wilson L. J., *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 1231-1233.

-
- ⁴⁶ Timken M. D., Hendrickson D. N., Sinn E., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3947-3955.
- ⁴⁷ Conti A.J., Chadha R. K., Sena K. M., Rheingold A. L., Hendrickson D. N., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 2670-2680.
- ⁴⁸ Telfer S. G., Wuest J.D., *Chem. Commun.*, **2007**, 3166-3168.
- ⁴⁹ Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15255-15268
- ⁵⁰ Jeffrey George. A., "An Introduction to Hydrogen Bond" Ed. Oxford University Press Inc., USA, pp. 94-95, **1997**
- ⁵¹ Bogani L., Sangregorio C., Sessoli R. and Gatteschi D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5817-5821
- ⁵² Shultz D. A., Gwaltney K. P., Lee H., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 769-774
- ⁵³ Shultz D. A., Mussari C. P., Ramanathan K. K., Kampf J.W., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5752-5759.

Chapitre II
Dipyrrine fonctionnalisée avec la fonction acide
carboxylique

II. Dipyrriane fonctionnalisée avec la fonction acide carboxylique.

Après nous être intéressés à la fonction nitronyle-nitroxyde peu coordinante, nous avons souhaité nous tourner vers un ligand bifonctionnel de type $L_{P1, P2}$, avec, comme pôle primaire, P1, une unité dipyrriane^{1,2} chélate monoanionique sous conditions alcalines et, d'autre part, pour pôle secondaire d'interaction, P2, un groupement acide carboxylique (Schéma II.1).

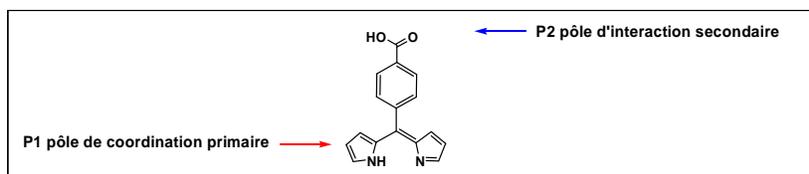


Schéma II.1. Représentation schématique d'une dipyrriane fonctionnalisée par un acide benzoïque en position *méso*.

L'intérêt de la fonction acide carboxylique comme pôle d'interaction secondaire est double. En effet, alors que la forme acide, -COOH, est un excellent groupement donneur/accepteur de liaison hydrogène, la forme basique carboxylate, $-COO^-$, constitue un très bon groupement coordinant.

Revenons tout d'abord sur ce premier aspect, la propension du groupement acide carboxylique -COOH à former des liaisons hydrogène. De façon historique, l'importance de la liaison hydrogène dans les phénomènes de reconnaissance moléculaire^{3,4} dans les structures biologiques comme par exemple pour l'ADN, et les structures secondaires et tertiaires de protéines, a été largement démontrée. L'analyse de ces systèmes naturels a montré la diversité des groupements fonctionnels qui participent à la formation de liaisons hydrogène intra- et/ou inter-moléculaires (acide carboxylique, amide, amine, alcool, etc.) et les caractéristiques géométriques de ce type de liaison en terme de directionnalité et régiospécificité.

Il est à noter que la liaison de coordination a été déjà utilisée de façon combinée avec la liaison hydrogène pour l'élaboration de matériaux hybrides organique-inorganique.^{5,6}

Une stratégie alternative à cette approche consiste en une synthèse basée sur l'obtention de complexes de coordination robustes portant des substituents comme l'acide carboxylique -COOH, qui favorise la formation de réseaux par liaison hydrogène.⁷ Citons quelques illustrations selon cet axe de recherche. Goldberg⁸ a utilisé cette approche en obtenant des réseaux de métalloporphyrines fonctionnalisées par une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques et aussi d'autres groupements comme -OH, -CONH₂. Ainsi, la Figure II.1 présente un exemple de cette approche

basée sur des molécules de type M-TCPP (M = Zn, Co, Mn ; TCPP = tétra-(4-carboxyl)porphyrine). De façon analogue, Braga⁹ a développé cette stratégie à partir de métallocènes (Figure II.2). Cette idée a été utilisée pour synthétiser des matériaux poreux plus robustes thermiquement et conservant leur porosité après évacuation du solvant. Ainsi, Suslick¹⁰ et collaborateurs ont exploré la liaison hydrogène pour lier des molécules de porphyrines et pour développer des matériaux avec des propriétés catalytiques ou de stockage.

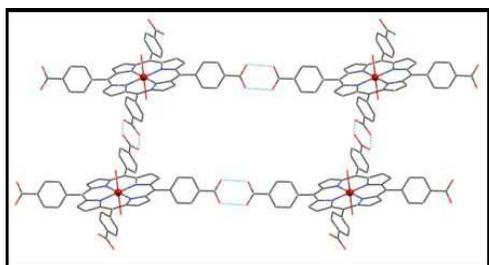


Figure II.1. Exemple d'un réseau construit par association de M-TCPP.⁸

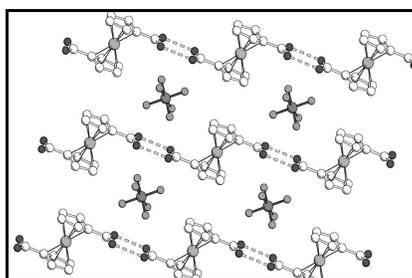


Figure II.2. Réseau par liaisons hydrogène dans $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})_2][\text{PF}_6]$.⁹

La stratégie que nous avons envisagée pour atteindre des systèmes discrets ou polymériques consiste d'abord dans la synthèse d'un ligand dipyrrométhane décoré avec un acide benzoïque en position *méso*, puis son oxydation et sa métallation pour isoler le métallatecton (Schéma II.2). Ce dernier peut être un complexe hétéroleptique obtenu par réaction avec le $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ou le $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Ainsi, le ligand anionique hfac ou acac vient bloquer deux sites de coordination du centre métallique et les deux sites restants seront occupés par le ligand $\text{L}_{\text{P}1, \text{P}2}$, comme nous l'avons vu avec le complexe de Cu **7a** dans le chapitre précédent. Dans ce cas, l'interaction par liaison hydrogène entre deux unités devrait mener à la formation d'un dimère (Schéma II.2, haut). Dans un deuxième cas, le métal M_2 (Schéma II.2, bas) possède un anion labile ne bloquant aucun site de coordination, le complexe obtenu est alors homoleptique, et l'interaction entre plusieurs unités pourrait mener à un réseau par liaison hydrogène.

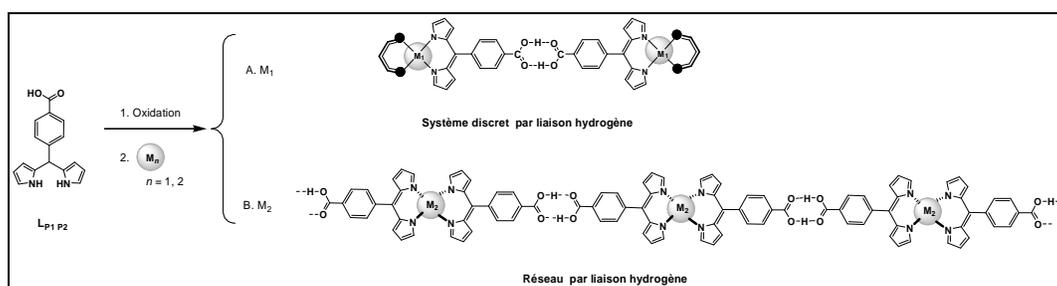


Schéma II.2. Stratégie de synthèse pour la formation de systèmes discrets ou polymériques par liaison hydrogène.

La géométrie de la sphère de coordination primaire du centre métallique peut déterminer la dimensionnalité du réseau par liaison hydrogène et de coordination. Ainsi, un métallatecton de géométrie plan carré ou tétraédrique peut donner un réseau monodimensionnel (Schéma II.2, bas) et un métallatecton avec une géométrie octaédrique peut donner un réseau par liaison hydrogène et par coordination bi- ou tri-dimensionnel. Pendant la rédaction de ce travail, Telfer et Wuest⁷ ont rapporté des résultats illustrant cette approche (Figure II.3).

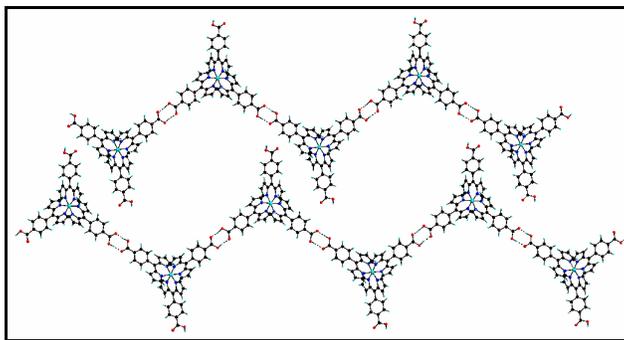


Figure II.3 Représentation d'un réseau homométallique de type zig-zag 1D par liaison hydrogène par Wuest.⁷

En ce qui concerne la forme carboxylate, plusieurs modes de coordination peuvent être considérés. Les trois modes présentés sur le schéma II.3 sont des modes fréquents pour cette fonction, mais leur combinaison permet d'obtenir beaucoup plus d'arrangement.¹¹

La chimie de coordination du carboxylate dépend de plusieurs éléments. La charge négative est délocalisée et chaque atome d'oxygène est alors porteur de deux paires libres localisées à 120° de la liaison C-O. Les deux orientations des paires libres sont dénommées *syn* et *anti* (Schéma II.3). Ces orientations des paires libres sont importantes pour la chimie de coordination du carboxylate.

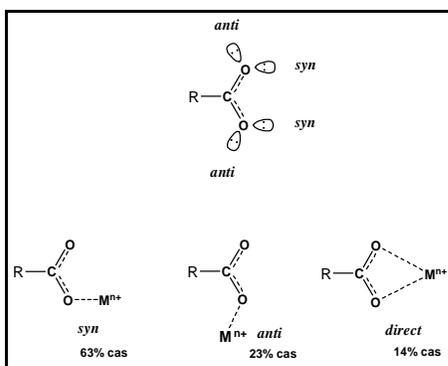


Schéma II.3. Localisation des paires libres de la fonction carboxylate selon un mode *syn* ou *anti*¹³.

Ainsi, le métal peut être coordonné selon l'un ou l'autre de ces modes. Dans la conformation *syn*, le métal se trouve du même côté des deux liaisons C-O, cette conformation peut mener à la formation de dimères par coordination *syn* d'un autre centre métallique. L'archétype de cette organisation est la roue à aube observée dans la structure de l'acétate de cuivre, $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$. Dans la conformation *anti*, le métal se trouve du côté opposé à la liaison C-O. Des études théoriques *ab initio* menées sur l'acide formique montrent que la conformation *syn* est plus stable que la conformation *anti* de 19 kJ/mol, par conséquent le mode de coordination le plus favorisé est le *syn*.¹² L'intervalle de distances des liaisons $\text{M}^{n+}\text{---O}$ est de 2,4-2,6 Å pour la liaison directe, mode selon lequel l'ion métallique est équidistant des deux atomes d'oxygène, de 2,1-2,3 Å pour la conformation *syn* et 2,1-2,2 Å pour la conformation *anti*. Ces distances peuvent bien évidemment varier en fonction de la taille de l'ion métallique. L'analyse¹³ du mode de coordination de l'ion carboxylate dans les structures cristallines montre que l'arrangement *syn* est observé dans 63% des cas alors que les modes *anti* et *direct* sont observés dans 23 et 14% respectivement (Schéma II.3).

Un des exemples récents les plus représentatifs de l'utilisation de carboxylates ---COO^- comme briques de construction a été rapporté par Yaghi et collaborateurs¹⁴ dans l'élaboration de MOF's "metal-organic framework" qui sont des matériaux poreux avec des propriétés¹⁵ telles que le stockage de gaz, activité catalytique, ou de reconnaissance moléculaire (Figure II.4).

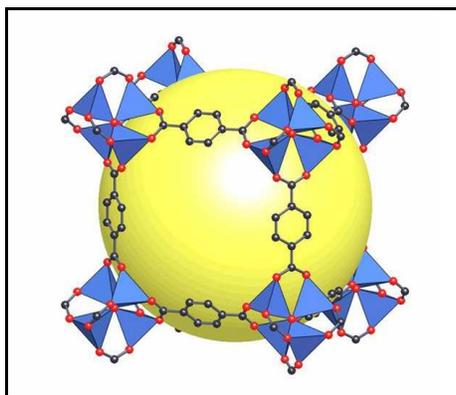


Figure II.4. Représentation du MOF 5, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_3$. Les atomes de Zn se trouvent au centre des tétraèdres en bleu. La sphère jaune représente l'espace libre au sein de cette structure.

A partir du ligand cible décrit sur le Schéma II.1, il est envisageable de préparer des systèmes discrets ou polymériques par liaison de coordination (Schéma II.4).

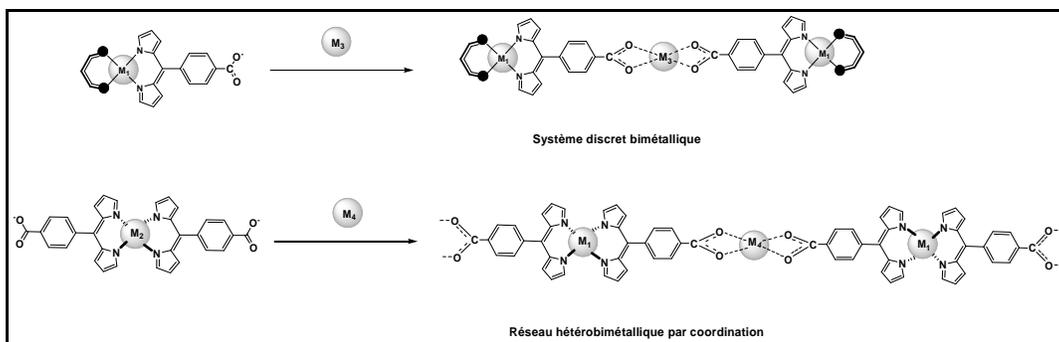


Schéma II.4. Stratégie de synthèse de systèmes discrets ou polymériques par coordination de la fonction carboxylate.

En effet, par coordination de la fonction dipyrroline, un métallatecton portant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques est formé. L'arrangement structural de ce métallatecton en lui-même est tout à fait intéressant dans la mesure où il résultera de la formation de liaisons hydrogène pouvant dès lors conduire à une architecture polymérique (Schéma II.2). Par la suite, la déprotonation de ce métallatecton permet d'envisager l'élaboration de systèmes hétérobimétalliques (Schéma II.4).

II. 1. Synthèse d'une dipyrroline fonctionnalisée par un acide carboxylique

La synthèse d'une dipyrroline fonctionnalisée avec une fonction acide carboxylique a alors été développée à partir de la méthode de Dolphin¹ et est décrite sur le schéma II.5. La première étape est une condensation entre le 4-acétoxybenzaldéhyde et un excès de pyrrole catalysée par le TFA. Le composé **1b** est obtenu avec un rendement de 47%. La deuxième étape consiste en une saponification par une solution aqueuse de KOH, pour obtenir le composé **2b** avec un rendement de 81%.

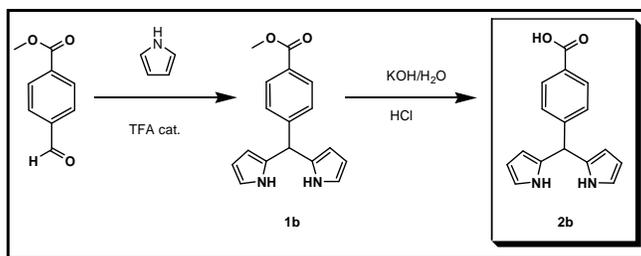


Schéma II.5. Représentation schématique de la voie de synthèse de **2b**

II. 2. Synthèse de complexes

Nous avons tout d'abord cherché à préparer un complexe hétéroleptique de cuivre(II).

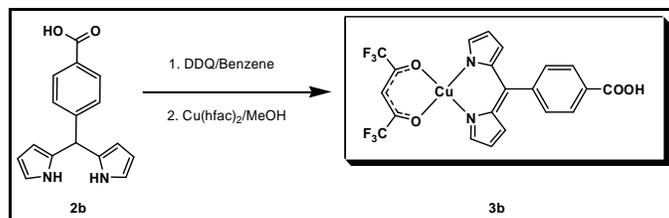


Schéma II.6. Procédure de synthèse du complexe de Cu(II) **3b**.

Le complexe de Cu(II) a été préparé à partir du composé **2b**, oxydé préalablement par la DDQ dans le benzène, par réaction avec une solution méthanolique de Cu(hfac)₂·H₂O puis purification par chromatographie sur colonne avec un rendement de 20%. Le complexe hétéroleptique [Cu(hfac)((5-(4-carboxyl)phényl)dipyrinato)] **3b** a été caractérisé par spectroscopies UV-Visible, Infra-Rouge et analyse élémentaire. De nombreux essais ont été effectués pour cristalliser ce composé, malheureusement sans succès.

La synthèse ici rapportée est différente de celle décrite par Dolphin¹ et plus récemment reprise par Wuest⁷ pour la préparation du complexe tris[5-(4-carboxyl phényl)dipyrinato]Co(III) (Figure II.3). Leur approche consiste premièrement dans l'obtention du complexe métallique de la dipyrroline portant une fonction ester, puis la saponification de ce composé pour obtenir le complexe portant la fonction -COOH.

Tableau II.1. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [mol ⁻¹ L cm ⁻¹]
3b	271 (14850) 297 (14500) 303 (15000) 491 (16400)	

Le spectre UV-visible du complexe **3b** dans le dichlorométhane montre deux bandes très intenses à 271 et 303 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la partie dipyrroline.¹ La bande à 491 nm, également très intense, et la valeur du coefficient d'extinction molaire correspondent au processus de transfert de charge ligand→métal entre le chélate dipyrroline et le centre métallique.¹ Cette dernière transition est très similaire à celle décrite pour les complexes hétéroleptiques décrits récemment par Cohen¹⁶ et Heinze.¹⁷

Afin d'appliquer la stratégie de préparation de systèmes hétérométalliques discrets (Schéma II.4, haut), le complexe hétéroleptique **3b** a été engagé dans des réactions avec les sels métalliques $\text{Cu}(\text{AcO})_2$, $\text{Ni}(\text{AcO})_2$, $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ et Et_3N comme base. Cependant, à ce jour, aucun composé cristallisé n'a pu être obtenu. De plus, nous avons cherché à utiliser le caractère accepteur de liaison hydrogène du carboxylate par réaction avec une base très utilisée au laboratoire la 1,2-bis(2'-tétrahydropyrimidyl)éthane (BAD 23) (Figure II.5),¹⁸ malheureusement également sans succès.

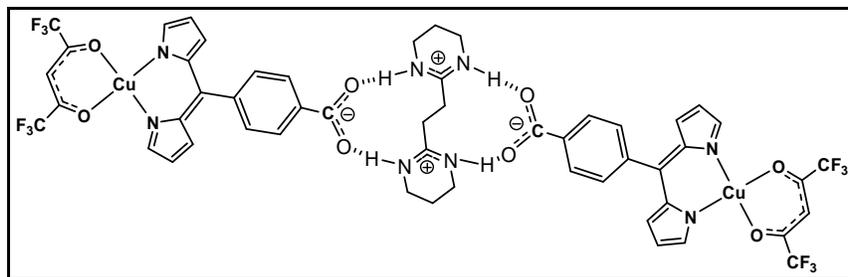


Figure II.5. Possible système discret avec le BAD 23.

Afin d'appliquer la stratégie de préparation de systèmes hétérobimétalliques polymériques, le complexe homoleptique $[\text{Cu}(\text{5-(4-carboxyl)phenyl)dipyrinato}]_2$ a été préparé (Schéma II.7) puis a été engagé dans des réactions avec les sels métalliques $\text{Cu}(\text{AcO})_2$, $\text{Ni}(\text{AcO})_2$, $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ et Et_3N comme base. Cependant, à ce jour, aucun composé cristallisé n'a pu être obtenu. De même, les réactions avec le BAD 23 n'ont pas été concluantes.

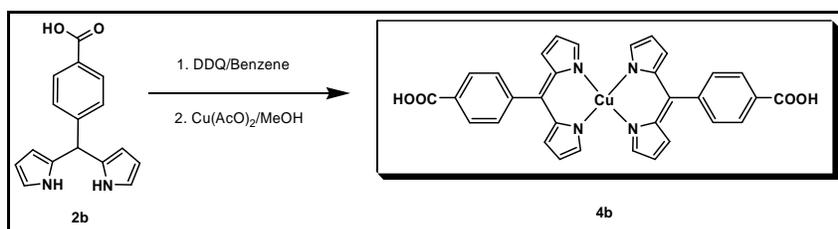


Schéma II.7. Complexe $[\text{Cu}(\text{5-(4-carboxyl)phenyl)dipyrinato}]_2$

II.3 Références bibliographiques

- ¹ Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J., Dolphin, D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 279-286.
- ² Cohen S. M., Halper S. R., *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 486-488.
- ³ Lawrence D.S., Jiang T., Levett M., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229-2260.
- ⁴ Philp D., Stoddart J.F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1154-1196
- ⁵ Pour des revues, voyez: (a) Braga, D. Brammer L., Champness N. R., *CrystEngComm*, **2005**, 7, 1–19; Brammer L., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 476–489; (b) Aakeröy C. B., Beatty A. M., dans *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J.A.McCleverty, T. J.Meyer and A. B. P. Lever, Elsevier, Oxford, 1st edn, **2004**, vol. 1, ch. 37, pp. 679–688; (c) Beatty A. M., *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 131–143.
- ⁶ Pour des références additionnelles, voyez: (a) Bacchi A., Bosetti E., Carcelli M., *CrystEngComm*, **2007**, 9, 313–318; (b) Smith M. B., S. H. Dale, Coles S. J., Gelbrich T., Hursthouse M. B., Light M. E., Horton P. N., *CrystEngComm*, **2007**, 9, 165–175; (c) Dechambenoit P., Ferlay S., Hosseini M. W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1403–1410; (d) Gruia L. M., Rochon F. D., Beauchamp A. L., *Can. J. Chem.*, **2006**, 84, 949–959; Sekiya R., Nishikiori S.-I., Ogura K., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9233–9244; (e) Son S. U., Reingold J. A., Carpenter G. B., Czech P. T., Sweigart D. A., *Organometallics*, **2006**, 25, 5276–5285; (f) Kitagawa S., Uemura K., *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 109–119; (g) Burchell T. J., Eisler D. J., Puddephatt R. J., *Chem. Commun.*, **2004**, 944–945; (h) Aakeröy C. B., Desper J., Valdés- Martínez J., *CrystEngComm*, **2004**, 6, 413–418; (i) Tadokoro M., Kanno H., Kitajima T., Shimada-Umemoto H., Nakanishi N., Isobe K., Nakasuji K., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2002**, 99, 4950–4955; (j) Aakeröy C. B., Beatty A. M., Leinen D. S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 1815–1819; (k) Schauer C. L., Matwey E., Fowler F. W., Lauher J., W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10245–10246; (l) Munakata M., Wu L. P., Yamamoto M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3117–3124; (m) Burrows A. D., Chan C.-W., Chowdhry M. M., McGrady J. E., Mingos D. M. P., *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 329–339.
- ⁷ Telfer S. G., Wuest J.D., *Chem. Commun.*, **2007**, 3166.
- ⁸ Goldberg I., *Chem. Commun.*, **2005**, 1243-1254
- ⁹ Braga D., Giuffreda S. L., Grepioni F., Maini L., Polito M., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1257-1285.
- ¹⁰ Suslick K. S., Bhyrappa J.-H., Kosal M.E., Nakagaki S., Smithenry D. W., Wilson S. R., *Acc.Chem. Res.*, **2005**, 38, 283-291.
- ¹¹ Kumagai H., Kepert C. J., Kurmoo M., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3410-3422.

-
- ¹² Petersen M. R., Csizmadia I. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 1076-1079.
- ¹³ Carrell C. J., Carrell H. L., Erlebacher J., Glusker J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8651-8656.
- ¹⁴ Yaghi O. M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T. L., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 474-484.
- ¹⁵ Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M., *Nature*, **1999**, *402*, 276-279.
- ¹⁶ Halper S. R., Malachowski M. R., Delaney H. M., Cohen S. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1242-1249.
- ¹⁷ Heinze K., Reinhart A., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 2695-2703.
- ¹⁸ Félix O., Thèse, **1999**, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, France.

Chapitre III
L'amide primaire comme pôle de coordination
secondaire et donneur/accepteur de liaison hydrogène

III. L'amide primaire comme pôle de coordination secondaire et donneur/accepteur de liaison hydrogène

Comme nous l'avons illustré précédemment, la fonction acide carboxylique possède à la fois un caractère donneur/accepteur de liaison hydrogène ainsi qu'un fort pouvoir coordinant dans sa forme carboxylate. D'autres groupements fonctionnels présentent également ce double intérêt comme la fonction amide. En effet, cette fonction est largement impliquée dans la formation de liaisons hydrogène dans les systèmes naturels et a été employée pour l'élaboration de systèmes synthétiques.¹ De plus, l'amide peut agir comme site de coordination.² De façon analogue à la stratégie présentée dans le chapitre précédent, nous avons alors envisagé la préparation du ligand présenté Schéma III. 1 portant une dipyrriane et une fonction amide primaire.

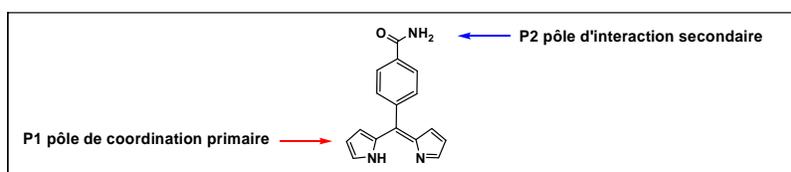


Schéma III.1. Représentation schématique d'une dipyrriane décorée avec une fonction amide primaire.

A partir des métallatectons incorporant ce ligand, il est envisageable de former des réseaux par liaison hydrogène (Schéma III.2).

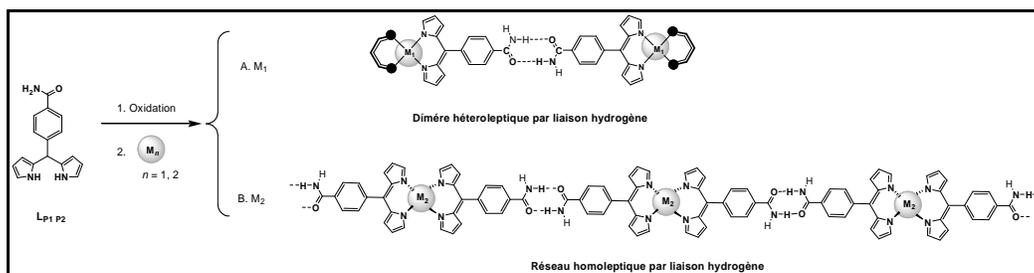


Schéma III.2. Stratégie de synthèse de systèmes discrets ou polymériques par liaison hydrogène.

La cohérence de cette approche est confortée par les résultats récents de Heinze et Reinhart publié alors que nous avons commencé indépendamment ce travail.³ Ainsi, ces auteurs ont synthétisé et caractérisé par diffraction des rayons X le dipyrrométhane dpmCONH-*i*Pr, L, portant une fonction amide secondaire et le complexe (acac)CuL correspondant. Comme le montre la Figure III.1, l'organisation à l'état solide de ces deux composés résulte de la formation de liaisons hydrogène entre

le N-H pyrrolique et le carbonyle de la fonction amide, dans le cas du dipyrrométhane, et entre le N-H amidique et le carbonyle pour le complexe de cuivre.

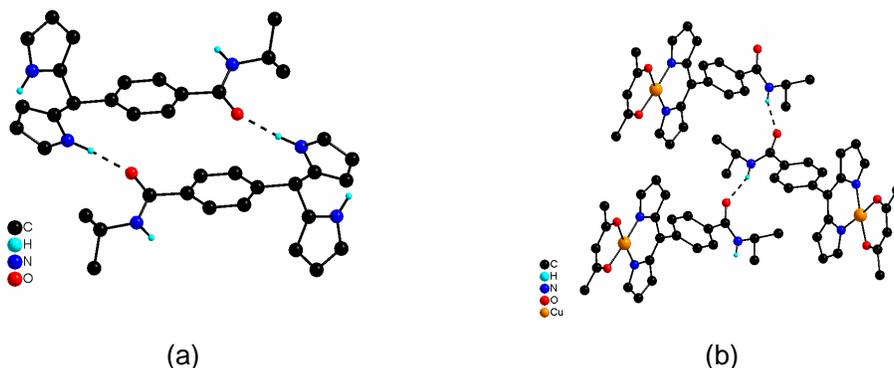


Figure III.1. Réseaux de liaison hydrogène dans la structure du dipyrrométhane CONH/Pr (a) et de son complexe hétéroleptique de cuivre (b). Seuls les atomes d'hydrogène en interaction sont représentés par souci de clarté.³

Par la suite, par coordination du groupement carbonyle, à la fois des assemblages discrets et des architectures polymériques pourraient être élaborés par association des métallactones et d'un deuxième centre métallique (Schémas III.3 et III.4). Notons cependant, qu'il n'existe pas d'antinomie entre liaison hydrogène et coordination mais que ces deux interactions coexistent au sein des systèmes formés.

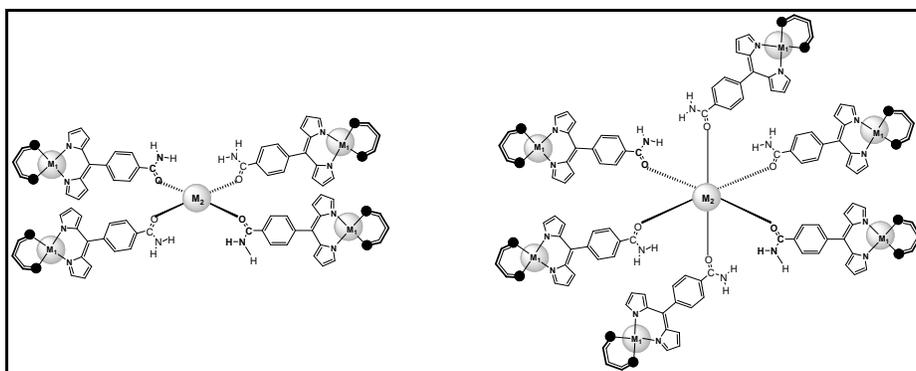


Schéma III.3. Exemples d'assemblages discrets par coordination de la fonction amide.

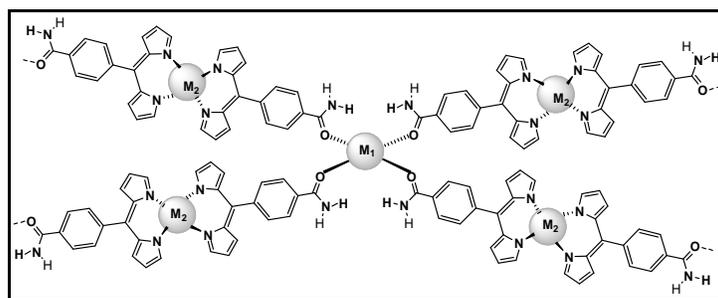


Schéma III.4. Exemple d'un réseau hétérobimétallique par coordination du groupement carbonyle présent à la périphérie du métallactone.

Cette approche peut également s'étendre à des composés métallo-organiques autres que les complexes métaux/dipyrrines. Ainsi, parallèlement au travail réalisé sur les ligands bipyrrroliques, un projet a été mené selon l'approche décrite ci-dessus à partir du ferrocène amide. Avant d'aborder les résultats concernant la dipyrroline fonctionnalisée par un amide primaire, nous présenterons les résultats obtenus avec comme métallatectons ce dérivé métallocène. Cette étude, qui a fait l'objet d'une publication,⁴ est une bonne illustration de ce que nous souhaitons élaborer avec la dipyrroline présentée Schéma III.1.

III. 1. Ferrocène amide comme ligand pour l'élaboration de systèmes hétérobimétalliques

Le ferrocène⁵ est un centre redox particulièrement intéressant pour la construction d'architectures moléculaires présentant des propriétés magnétiques, optiques ou électrochimiques. En particulier, l'élaboration de molécules comprenant plusieurs dérivés du ferrocène a fait l'objet d'intense recherche. Ainsi, l'incorporation de l'unité ferrocène dans un assemblage moléculaire est possible par liaison covalente, de coordination ou hydrogène. Des systèmes covalents basés sur des unités aromatiques⁶ ou d'architectures dendritiques⁷ associant plusieurs groupes ferrocényles ont été rapportés. Afin de tirer parti de la liaison de coordination pour la formation de systèmes polynucléaires, le dérivé ferrocényle doit porter au moins un site de coordination. Plusieurs dérivés métallocéniques fonctionnalisés avec une variété de groupes coordinants ont été préparés et utilisés comme ligands pour l'obtention de complexes hétéro- et homo-métalliques.⁸ Cependant, ces composés contiennent des groupements fortement coordinants comme la phosphine, la pyridine, la pyrimidine, le pyrazole et l'acide carboxylique. Enfin, des assemblages moléculaires par liaison hydrogène de dérivés du ferrocène ou du cobaltocène ont été décrits dans la littérature.⁹ De plus, des dérivés du ferrocène fonctionnalisés par une amide ont été élaborés et utilisés comme sondes d'anion basées sur la capacité de cette fonction à établir des liaisons hydrogène avec des substrats anioniques.¹⁰ Cependant, la propension du groupement carbonyle à former des liaisons de coordination n'a pas été à notre connaissance mise à profit avec ce type de molécule.

Nous avons donc cherché à appliquer la stratégie décrite Schéma III.3 à partir du dérivé **FcCONH₂**¹¹ afin de produire des complexes homo et hétéroleptiques incorporant plusieurs groupements ferrocényles. Cette approche peut conduire à l'obtention de composés pour lesquels selon le centre métallique, le nombre de coordination et la géométrie du centre métallique ainsi que le pouvoir coordinant des

anions compensant la charge, peuvent avoir une influence sur le nombre d'unités ferrocényles et leur organisation.

III. 1. a. Synthèse de FcCONH₂

La méthode de synthèse du ferrocène amide décrite par Rotello¹¹ et collaborateurs a été utilisée pour la préparation de FcCONH₂ (Schéma III.5). Elle consiste à faire réagir le dérivé acide carboxylique du ferrocène **1c** avec le fluorure cyanurique **2c** et la pyridine dans le CH₂Cl₂ pour obtenir le fluorocarbonylferrocène **3c** après purification par chromatographie sur colonne avec un rendement de 80%. Le ferrocène carboxamide **4c** est obtenu par réaction de **3c** avec l'ammoniaque aqueux. Bien que ce composé soit connu depuis de nombreuses années,^{11b} il semble que sa structure cristalline n'a pas été déterminée à ce jour. Des monocristaux ont été obtenus par recristallisation dans un mélange CHCl₃/Et₂O puis analysés par diffraction des rayons X.

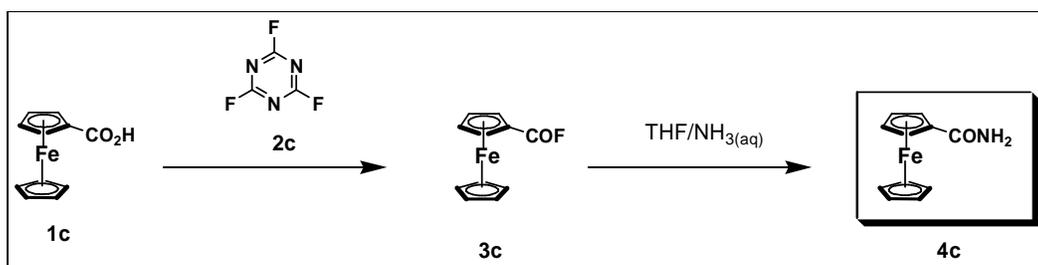


Schéma III.5. Procédure de synthèse du ferrocène carboxamide.

Le composé **4c** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ et est isomorphe au ferrocène fonctionnalisé par un groupement acide carboxylique (FcCOOH).¹² De par l'auto-complémentarité de la fonction amide primaire capable de participer comme donneur et comme accepteur de liaison hydrogène, le composé **4c** forme à l'état cristallin des dimères par liaison hydrogène par interaction N—H \cdots O (Figure III.2). Le même type de dimère a été observé pour FcCOOH. Cependant, dans ce cas, les dimères sont plus isolés comme le montre la distance latérale O \cdots O de 3,757 Å entre deux atomes d'oxygène de dimères successifs.¹² Pour ce composé **4c**, portant une fonction amide primaire, l'atome d'hydrogène qui ne participe pas à la formation des dimères permet l'association de ces derniers selon l'axe *a* pour former un réseau unidimensionnel avec une distance N \cdots O latérale de 3,484 Å. Ce type d'arrangement est fréquemment observé pour les dérivés d'amide primaire.¹³

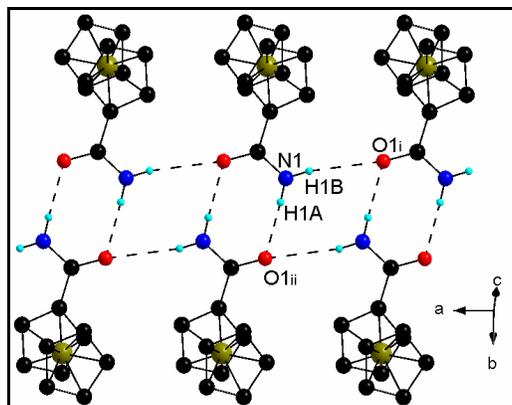


Figure III.2. Réseau de liaison hydrogène selon l'axe a dans la structure de **4c**.

III. 1. b. Synthèse de complexes polyferrocényles

Afin de préparer des assemblages polynucléaires, la méthode de diffusion lente liquide-liquide dans un tube de cristallisation a été employée. Plusieurs composés ont ainsi été préparés.

Des cristaux du complexe $[\text{Co}(\mathbf{4c})_6](\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, **5c**, et du complexe $[\text{Co}(\mathbf{4c})_6](\text{BF}_4)_2$, **6c**, ont été obtenus après deux jours de diffusion lente d'une solution de $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ dans le THF dans une solution contenant six équivalents du composé **4c** dans le CHCl_3 . Ces composés diffèrent par la présence d'une molécule d'eau pour **5c**. Attachons nous tout d'abord à la description structurale de ce dernier.

Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec un ion $\text{Co}(\text{II})$, six ligands **4c**, deux anions BF_4^- et une molécule d'eau dans l'unité asymétrique en position générale. Le cobalt est coordonné par six atomes d'oxygène appartenant à six ligands **4c**, adoptant ainsi une géométrie octaédrique très peu distordue (Figure III.3 et Tableau III.1). Les douze atomes d'hydrogène des six fonctions amides, peuvent être répartis dans deux catégories différentes (Figure III.4). Six sont orientés de façon convergente et sont en interaction avec les atomes d'oxygène coordonnés au $\text{Co}(\text{II})$. L'intervalle des distances $\text{N-H} \cdots \text{O}$ est compris entre 2,770(3) et 3,160(3) Å. Dans la deuxième catégorie d'atomes d'hydrogène de type N-H, cinq sont liés par liaisons hydrogène avec cinq anions BF_4^- avec des distances $\text{N-H} \cdots \text{F}$ allant de 2,865(3) à 3,189(4) Å. Le dernier atome d'hydrogène de cette catégorie forme une liaison hydrogène avec la molécule d'eau avec une distance $\text{N-H} \cdots \text{O}$ de 2,988(3) Å (Figure III.4).

Tableau III.1. Distances (Å) et angles (°) de la sphère de coordination du Co(II) dans **5c**.

Co1-O1	2,0576(19)	Co1-O4	2,1306(19)
Co1-O2	2,0939(19)	Co1-O5	2,0996(18)
Co1-O3	2,0523(19)	Co1-O6	2,1601(19)
O1-Co1-O2	92,73(8)	O2-Co1-O6	86,56(7)
O1-Co1-O3	179,45(8)	O3-Co1-O4	90,95(8)
O1-Co1-O4	89,28(8)	O3-Co1-O5	91,81(8)
O1-Co1-O5	87,69(8)	O3-Co1-O6	89,38(8)
O1-Co1-O6	91,11(8)	O4-Co1-O5	90,93(7)
O2-Co1-O3	87,06(8)	O4-Co1-O6	90,78(7)
O2-Co1-O4	176,69(8)	O5-Co1-O6	177,90(8)
O2-Co1-O5	91,78(7)		

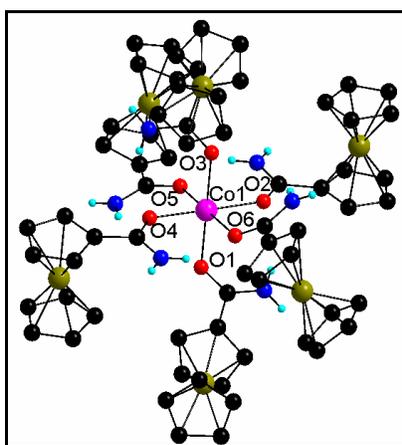


Figure III.3. Structure cristalline du complexe **5c**. Les atomes d'hydrogène des cycles Cp ne sont pas représentés par souci de clarté.

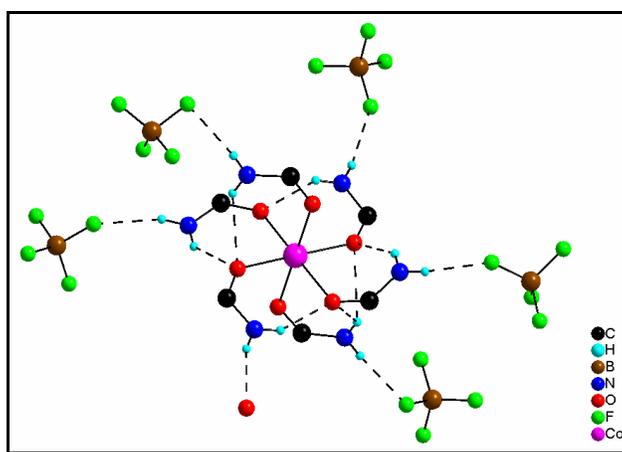


Figure III.4. Liaison hydrogène dans la structure de **5c**. Les métallocènes ont été omis par souci de clarté.

Le composé **6c** cristallise également dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ avec un ion Co(II), six ligands **4c** et deux anions BF_4^- dans l'unité asymétrique

(Figure III.5). La sphère de coordination de l'ion Co(II) est très similaire à celle observée pour **5c** (Tableau III.2). A nouveau, les atomes d'hydrogène N-H se classent dans deux groupes, ceux impliqués dans des liaisons NH...O (2,794(3)-3,014(3) Å) et ceux en interaction avec les anions (NH...F, 2,807(3)-3,441(4) Å). L'unique différence réside dans l'absence de liaison-H pour un des six N-H dirigés vers l'extérieur de la sphère de coordination du Co(II) (Figure III.6).

Tableau III.2. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **6c**.

Co1-O1	2,067(3)	Co1-O4	2,089(4)
Co1-O2	2,093(3)	Co1-O5	2,106(3)
Co1-O3	2,143(3)	Co1-O6	2,136(3)
O1-Co1-O2	90,78(14)	O2-Co1-O6	93,50(12)
O1-Co1-O3	88,92(13)	O3-Co1-O4	93,04(14)
O1-Co1-O4	176,40(14)	O3-Co1-O5	94,84(12)
O1-Co1-O5	91,34(13)	O3-Co1-O6	176,98(13)
O1-Co1-O6	89,71(13)	O4-Co1-O5	85,49(14)
O2-Co1-O3	83,83(12)	O4-Co1-O6	88,48(14)
O2-Co1-O4	92,43(15)	O5-Co1-O6	87,88(12)
O2-Co1-O5	177,47(13)		

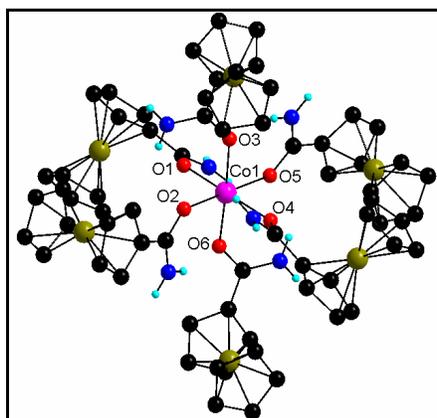


Figure III.5. Vue du complexe $[\text{Co}(\mathbf{4c})_6]^{2+}$ dans **6c**. Les atomes d'hydrogène des cycles Cp ne sont pas représentés par souci de clarté.

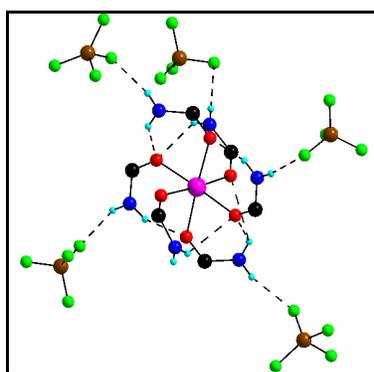


Figure III.6. Liaisons H dans **6c**. Les métallocènes ont été omis par souci de clarté.

La diffusion lente d'une solution de $[\text{Ni}(\text{BF}_4)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ dans le THF dans une solution contenant six équivalents du composé **4c** produit, après sept jours, des monocristaux du composé $[\text{Ni}(\mathbf{4c})_6](\text{BF}_4)_2$, **7c**. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ et est isomorphe au composé **6c**. A nouveau, le cristal est composé d'un cation $[\text{Ni}(\mathbf{4c})_6]^{2+}$ et de deux anions en position générale. Le cation Ni(II) est entouré par six ligands **4c** et adopte une géométrie octaédrique très peu déformée (Figure III.7). Les distances et les angles (Tableau III.3) sont très similaires à celles observées pour la structure de **6c** et en accord avec les paramètres structuraux d'autres complexes homoleptiques de nickel incorporant des ligands amides.¹⁴ Les liaisons hydrogène intramoléculaires avec les anions BF_4^- sont quasiment identiques à celles observées pour **6c**.

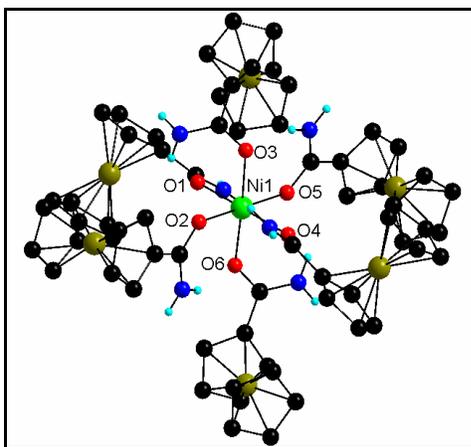


Figure III.7. Vue du complexe $[\text{Ni}(\mathbf{4c})_6]^{2+}$ dans la structure de **7c**. Les atomes d'hydrogène des cycles C_p ne sont pas représentés par souci de clarté.

Tableau III.3. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **7c**.

Ni1-O1	2,045(3)	Ni1-O4	2,062(3)
Ni1-O2	2,057(3)	Ni1-O5	2,071(3)
Ni1-O3	2,110(3)	Ni1-O6	2,102(3)
O1-Ni1-O2	89,78(11)	O2-Ni1-O6	93,30(11)
O1-Ni1-O3	89,17(11)	O3-Ni1-O4	93,18(12)
O1-Ni1-O4	176,79(12)	O3-Ni1-O5	94,82(11)
O1-Ni1-O5	92,10(11)	O3-Ni1-O6	176,82(11)
O1-Ni1-O6	89,62(11)	O4-Ni1-O5	85,53(12)
O2-Ni1-O3	83,76(11)	O4-Ni1-O6	88,14(11)
O2-Ni1-O4	92,65(12)	O5-Ni1-O6	88,16(11)
O2-Ni1-O5	177,63(12)		

Afin de former des complexes analogues, des essais de cristallisation ont été réalisés avec $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ et $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ comme sels métalliques, sans succès à

ce jour. Cependant, lorsque le $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ est utilisé, des cristaux rouges de $[\text{Cu}(\text{OTf})_2(\mathbf{4c})_4](\text{THF})_2$, **8c**, sont obtenus après sept jours. Le composé **8c** cristallise dans le système triclinique dans le groupe d'espace $P-1$. L'unité asymétrique comprend un cation $\text{Cu}(\text{II})$ sur un centre inversion, deux ligands **4c**, un anion triflate et une molécule de THF en position générale (Figure III.8). Le $\text{Cu}(\text{II})$ adopte une géométrie de coordination octaédrique et la sphère de coordination est composée de quatre atomes d'oxygène de type $\text{C}=\text{O}$ qui appartiennent aux quatre molécules de **4c** et de deux atomes d'oxygène de deux anions triflate (Tableau III.4). Les quatre ligands **4c** occupent la base carrée de l'octaèdre tandis que les anions triflate occupent les positions axiales.

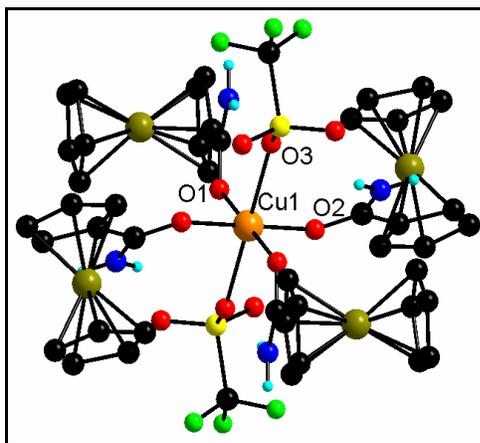


Figure III.8. Vue du complexe de $\text{Cu}(\text{II})$ dans **8c**. Les atomes d'hydrogène des cycles Cp ne sont pas représentés par souci de clarté.

Tableau III.4. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **8c**.

Cu1-O1	1,9630(16)	O1-Cu1-O2	86,65(7)
Cu1-O2	1,9339(15)	O1-Cu1-O3	97,62(11)
Cu1-O3	2,4423(17)	O2-Cu1-O3	95,07(7)

Notons que même avec un excès du ligand **4c** (6/1 **4c**/ Cu), seuls des cristaux de **8c** ont été obtenus. Ceci illustre la nature plus coordinante de l'anion OTf^- par rapport à BF_4^- et au ligand **4c**. Parmi les huit atomes d'hydrogène des amides, quatre sont engagés dans des interactions intramoléculaires avec quatre atomes d'oxygène de deux différents anions triflate avec une distance $d_{\text{N-H}\dots\text{O}}$ de 2,871(3) Å et un angle $\angle_{\text{N-H}\dots\text{O}}$ de 154,13°.

A l'état solide, ces complexes **8c** forment un réseau unidimensionnel selon l'axe a (Figure III.9) par des liaisons hydrogène entre fonctions N-H non impliquées dans des interactions intramoléculaires et les atomes d'oxygène des anions triflate d'un complexe voisin, la distance $d_{\text{N-H}\dots\text{O}}$ est de 2,939(2) Å et l'angle $\angle_{\text{N-H}\dots\text{O}}$ de 162°. Les

deux autres atomes d'hydrogène restants sont liés par liaison hydrogène à deux molécules de THF, la distance $d_{N-H...O}$ est de 2,911(2) Å et l'angle $\angle_{N-H...O}$ de 159° (Figure III.9).

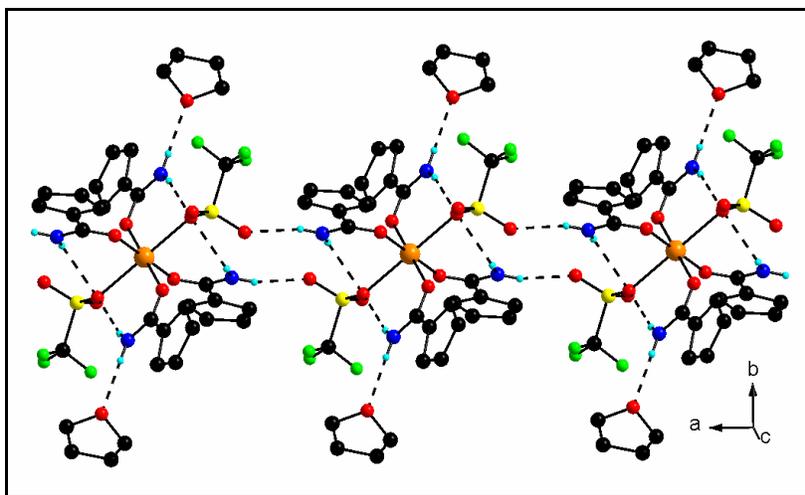


Figure III.9. Une portion du réseau 1D dans **8c**. Seul un cycle *Cp* de **4c** sans les atomes d'hydrogène correspondants est représenté.

III. 1. c. Etudes en solution

Afin d'évaluer la stabilité de ces complexes en solution, les composés **5c** et **8c** ont été étudiés par spectroscopies Infra-Rouge et UV-visible dans le CH_2Cl_2 . Pour les deux complexes, les spectres obtenus avec les deux techniques sont identiques à la somme des spectres obtenus pour le composé $FcCONH_2$ **4c** seul et pour le sel métallique. Ce résultat indique que les complexes se trouvent dissociés même dans un solvant non coordinant comme le CH_2Cl_2 .

En conclusion, l'utilisation du groupement carbonyle de $FcCONH_2$ comme site coordiant permet d'obtenir différents complexes polyferrocenyles qui ont été caractérisés structuralement. La nature de l'anion détermine le nombre de dérivés $FcCONH_2$ qui s'organisent dans la sphère de coordination du centre métallique. Cependant, ces espèces se sont révélées instables en solution. Ces résultats semblent valider l'approche exposée en introduction et que nous souhaitons maintenant étendre en utilisant des complexes métaux/dipyrines comme métallatectons.

III. 2. Complexes incorporant une dipyrriine fonctionnalisée par une amide primaire comme métallatectons.

III. 2. a Synthèse d'une dipyrriine fonctionnalisée par une amide

La synthèse d'une dipyrriine décorée avec une fonction amide a été réalisée. La méthode de synthèse est décrite sur le schéma III.6.

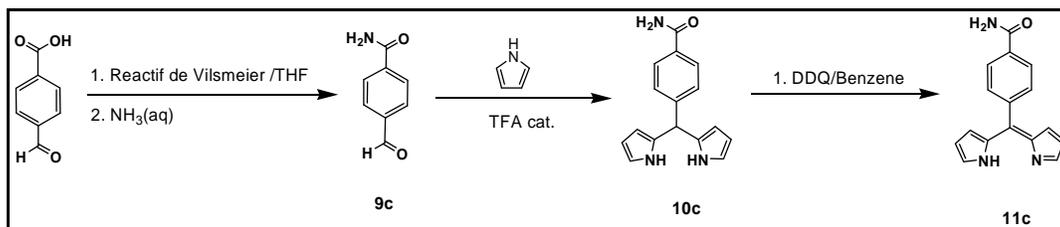


Schéma III.6. Représentation schématique de la voie de synthèse de **11c**.

La première étape consiste en la formation du chlorure d'acide par réaction entre le 4-carboxylbenzaldéhyde et le réactif de Vilsmeier ($\text{Me}_2\text{N}=\text{CNCI}$)Cl dans le THF, puis une condensation avec l'ammoniaque aqueux *in situ* pour obtenir le 4-formylbenzamide **9c** avec un rendement de 39%.¹⁵ Par réaction avec le pyrrole, catalysée par le TFA, le composé **10c** est obtenu avec un rendement de 72%. Enfin, l'oxydation de **10c** par la DDQ dans le benzène mène au composé **11c** avec un rendement de 60%.

III. 2. b. Synthèse de complexes homo- et hétéro-leptiques.

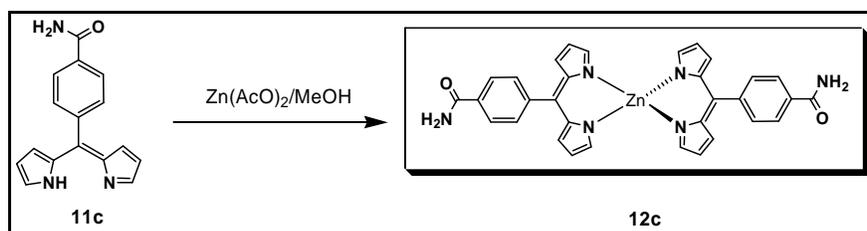


Schéma III.7. Procédure de synthèse du complexe **4c**.

Le complexe **12c** a été préparé par traitement du composé **11c** avec une solution méthanolique de $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, suivi par purification par chromatographie sur colonne avec un rendement de 12%. Le composé homoleptique bis[5-(4-benzamide)dipyrriinate]zinc(II) **12c** a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C et par analyse élémentaire.

De nombreux essais ont été effectués sans succès pour obtenir des monocristaux pour l'étude par diffraction par rayon X. De même, l'utilisation de ce métallatecton pour l'élaboration de réseaux hétérobimétalliques de coordination (Schéma III.4) n'a à ce jour abouti à aucun composé cristallin.

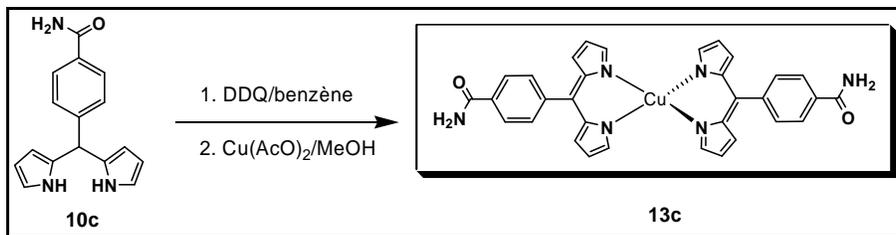


Schéma III.8. Procédure de synthèse du complexe **13c**.

Le composé **13c** a été préparé à partir du composé **10c**, oxydé préalablement par la DDQ dans le benzène, par réaction avec une solution de $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le méthanol puis isolé par purification par chromatographie sur colonne avec un rendement de 16%. Le complexe bis[5-(4-benzamide)dipyrriinate]Cu(II) **13c** a été caractérisé par spectroscopies UV-Visible, Infrarouge, analyse élémentaire et diffraction des rayons X sur monocristal.

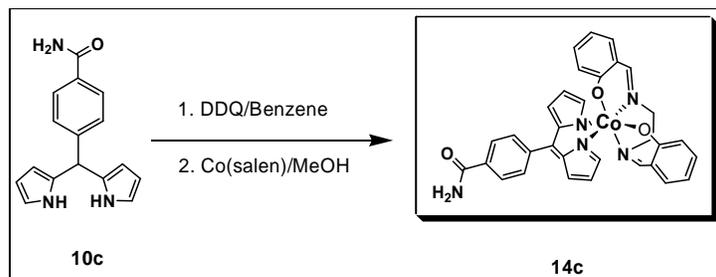


Schéma III.9. Procédure de synthèse du complexe **14c**.

Le composé **14c** a été préparé de façon analogue au composé **13c** à partir du $\text{Co}(\text{salen})$ ($\text{salen} = N,N'$ -bis(salicylidene)ethylenediamine), puis isolé par purification par chromatographie sur colonne avec un rendement de 32%. Le complexe $[\text{Co}(\text{salen})(5-(4\text{-benzenamide}))\text{dipyrriinato}]$, **14c**, a été caractérisé par spectroscopies UV-Visible, Infrarouge, RMN ^1H et ^{13}C et diffraction des rayons X sur monocristal.

III. 2. c. Spectroscopies UV-Visible et Infra-Rouge.

Le spectre UV-Visible du complexe **13c** dans l'acétonitrile montre une bande à 318 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la moitié dipyrriine.²¹ Deux bandes très intenses entre 464-495 nm correspondent à un processus de transfert de charge

ligand→métal entre le chélate dipyrriane et le Cu(II). Notons que ce spectre est très similaire à celui des complexes homoleptiques [Cu(5-(4-pyridyl)dipyrinato)₂],¹⁶ [Cu(5-(3-pyridyl)dipyrinato)₂],¹⁶ [Cu(5-(4-cyanophenyl)dipyrinato)₂],¹⁶ [Cu(5-(4-*ter*-butylphenyl)dipyrinato)₂],¹⁷ [Cu(5-(4-methylthiophenyl)dipyrinato)₂]¹⁸ et [Cu(5-(4-nitrophenyl)dipyrinato)₂]¹⁹ décrits dans la littérature (Tableau III.5). On peut ainsi considérer que le spectre UV-Visible représente une signature des complexes homoleptiques de Cu(II) permettant d'identifier leur présence en solution.

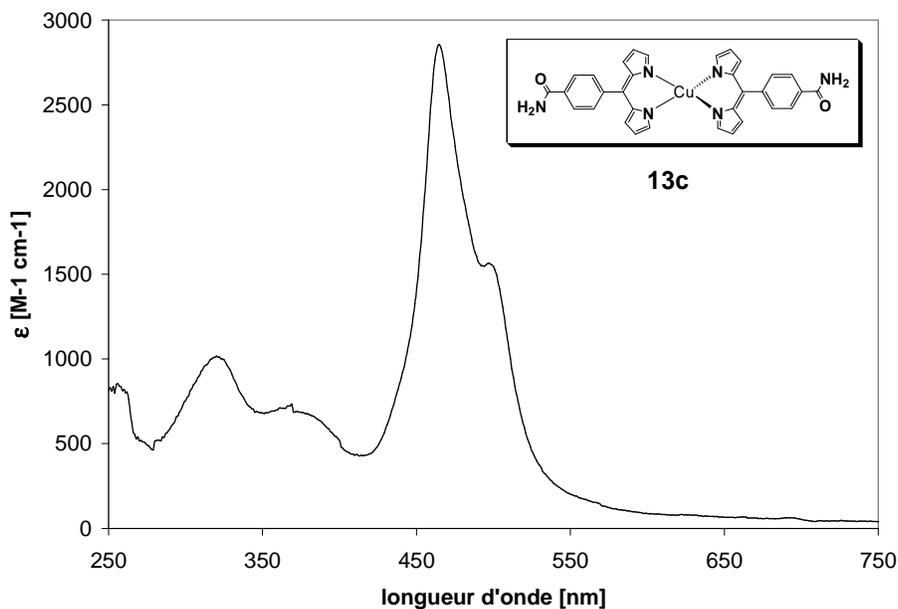


Figure III.10. Spectre UV-Visible de **13c** dans CH₃CN.

Tableau III.5. Données d'absorption UV-Visible dans l'acétonitrile (**13c**) et de complexes homoleptiques Cu(dpm)₂ extraites de la littérature.

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [mol ⁻¹ L cm ⁻¹]			
13c	318	371	464	495	
	(1000)	(700)	(2900)	(1600)	
[Cu(5-(4-pyridyl)dipyrinato) ₂] ¹⁶	230	302	378	470	502
[Cu(5-(3-pyridyl)dipyrinato) ₂] ¹⁶	232	318	372	468	502
[Cu(5-(4-cyanophenyl)dipyrinato) ₂] ¹⁶	236	306		472	498
[Cu(5-(4- <i>ter</i> -butylphenyl)dipyrinato) ₂] ¹⁷			342	466	499
[Cu(5-(4-nitrophenyl)dipyrinato) ₂] ¹⁹	274	314	368	474	
[Cu(5-(4-methylthiophenyl)dipyrinato) ₂] ¹⁸	259		374	467	499

Le spectre infrarouge de **13c** présente des bandes de vibration à 3403 et 3188 cm^{-1} caractéristiques des vibrations symétrique et asymétrique de $-\text{NH}_2$, une bande à 1373 cm^{-1} correspondant à la fréquence d'élongation de la liaison C-N et enfin une bande correspondant à la vibration du C=O à 1654 cm^{-1} .

Tableau III.6. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane (**10c** et **14c**).

Composé	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$]
10c	272 (3650)	
14c	272 (53500) 301 (26100) 399 (12600) 508 (19700)	

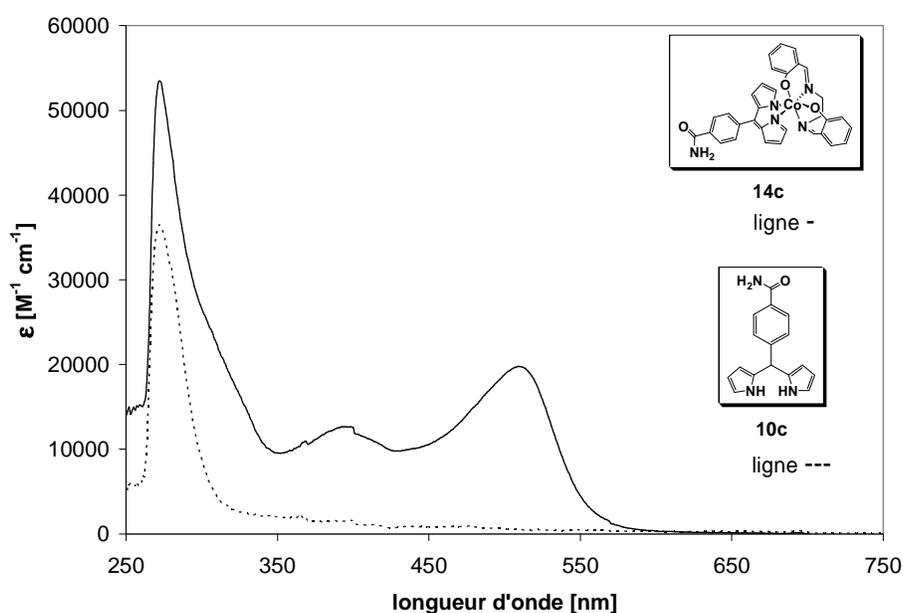


Figure III.11. Spectre UV-Visible de **14c** et **10c** dans CH_2Cl_2 .

Dans le spectre de **10c**, une bande très intense à 272 nm correspondant à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ de la fonction dipyrinato est observée.^{20,21} Le spectre du complexe de Co(III), **14c**, montre la même bande à 272 nm. La bande à 399 nm correspond à une transition intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ associée à l'azométhine,^{22,23} et la bande à 508 nm et la valeur de ϵ sont caractéristiques d'un processus de transfert de charge ligand \rightarrow métal entre le chélate dipyrroline et le Co(III).

Le spectre infra-rouge de **10c** présente les bandes correspondant à la fonction amide: les vibrations asymétrique et symétrique de la liaison NH_2 à 3460 et 3334 cm^{-1} respectivement, la vibration de la liaison C=O à 1652 cm^{-1} , ainsi que de la liaison C-N à

1419 cm^{-1} . Le spectre du complexe **14c**, quant à lui, présente des bandes à 3435 (NH_2), 1666 ($\text{C}=\text{O}$), 1622 ($\text{C}=\text{N}$ imine) et 1406 cm^{-1} (liaison C-N).

III. 2. d. Propriétés électrochimiques du composé **14c**.

Afin d'analyser les propriétés électrochimiques du composé **14c**, une étude par voltammétrie cyclique du complexe de Co(III), avec pour électrolyte support une solution 0,1M (*n*-Bu₄N)PF₆ dans l'acétonitrile, a été réalisée à température ambiante, à une vitesse de balayage de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le ferrocène a été utilisé comme référence interne. Comme le montre la Figure III.12, seuls des processus irréversibles de réduction sont observés. Un balayage à plus grande vitesse n'a pas permis d'atteindre une quelconque réversibilité de ces phénomènes de réduction. Il est envisageable que le complexe se décompose lors de la réduction du Co(III) en Co(II).

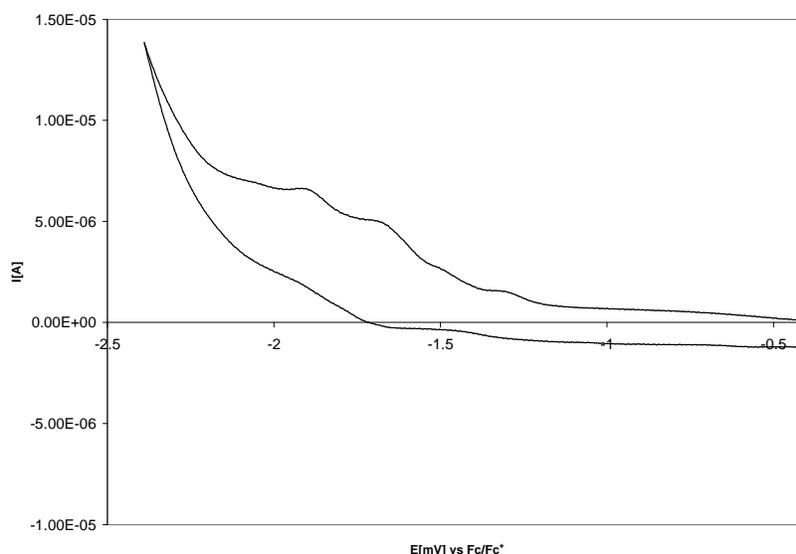


Figure III.12. Voltammogramme du complexe **14c** dans l'acétonitrile vs Fc/Fc^+ .

III. 2. e. Structures cristallines des complexes **13c** et **14c**.

Des monocristaux rouges du complexe **13c** ont été obtenus par diffusion lente liquide-liquide de cyclohexane dans une solution du complexe dans le CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce composé cristallise dans le système monoclinique $C2/c$. Le cristal est composé d'un ion Cu(II), deux ligands **11c** et une molécule de CHCl_3 . Le Cu(II) est coordonné par quatre atomes d'azote appartenant à deux ligands **11c** et adopte une géométrie de

coordination tétraédrique déformée (Figure III.13 et Tableau III.7). La distance moyenne Cu-N_{dpm} de 1,943 Å est légèrement plus courte que pour le complexe hétéroleptique rapporté par Heinze (Figure III.1).^{3b} L'angle entre deux cycles pyrroliques du ligand **11c** de 7,2° montre que l'unité dipyrriine est un peu déformée.

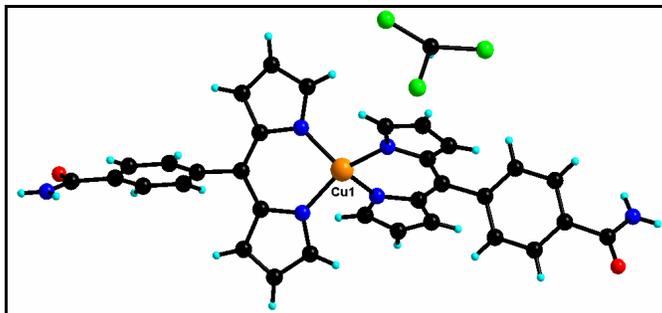


Figure III.13. Structure cristalline du complexe **13c**. Une seule position de la molécule de CHCl₃ désordonné est présentée.

Tableau III.7. Distances (Å) et angles (°) de la sphère de coordination du Cu(II) dans la structure de **13c**.

Cu1-N1	1,953(3)	N2-Cu1-N2#1	93,1(2)
Cu1-N2	1,934(4)	N2-Cu1-N1#1	146,79(14)
		N2-Cu1-N1	91,95(14)
		N1-Cu1-N1#1	101,4(2)

Comme pour le dérivé FcCONH₂, **4c**, un réseau de liaison hydrogène par auto-complémentarité de la fonction amide primaire est formé selon l'axe *c* dans la structure de **13c** (Figure III. 14). Les caractéristiques géométriques de la liaison hydrogène au sein du dimère sont similaires à celles observées pour **4c** alors que la distance latérale est plus courte (Tableau III.8). De façon intéressante, le complexe **13c** porte deux fonctions amides et, par conséquent, l'arrangement structural global est un réseau bidimensionnel dans le plan *ac* (Figure III.14). Notons, enfin, que cette organisation correspond à ce que nous avons intuitivement imaginé pour ce type de composé dans le Schéma III.2.

Tableau III.8. Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans la structure cristalline du complexe **13c**.

D-H...A	H...A	D...A	∠D-H...A
N3-H3A...O1	2,080	2,931(5)	170,07
N3-H3B...O1	2,314	3,004(6)	137,40

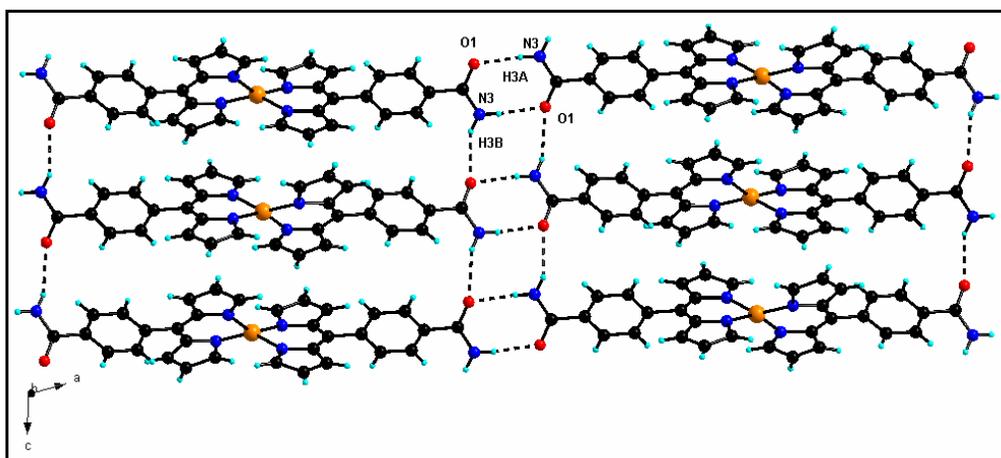


Figure III.14. Réseau bidimensionnel de liaisons hydrogène selon le plan ac .

Le complexe métallique **14c** a été cristallisé par diffusion lente de diéthyl éther dans une solution du complexe dans CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce composé cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace $P2_1/c$ avec un ligand salen, un ion Co(III) un ligand benzenamidedipyrinato et une molécule de chloroforme en position générale (Figure III.15).

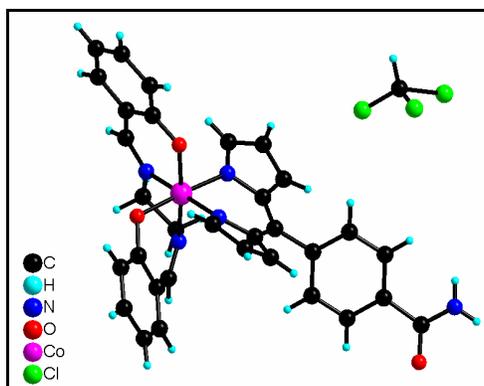


Figure III.15. Unité asymétrique composant la structure cristalline de **14c**.

Le cation Co(III) adopte une géométrie de coordination octaédrique dont la sphère est composée de quatre atomes d'azote, deux appartenant au ligand dipyrinato et deux au ligand salen, et de deux atomes d'oxygène du ligand salen. La conformation adoptée par le salen est intéressante, parce que, généralement, une géométrie plan carré est observée. Cependant, lorsque le centre métallique est chelaté par un ligand additionnel, une distorsion du salen peut apparaître.²⁴ Ainsi, suite au déplacement d'un atome d'oxygène du salen hors du plan Co-N-N-O , le centre

métallique offre deux sites de coordination disponibles en *cis*. Les distances Co-N_{dpm} (Tableau III.9) sont similaires à celles observées pour les complexes homoleptiques Co(dpm)₃.^{21,25,26} Cependant, à la différence de ces derniers, les deux cycles pyrroliques ne sont pas coplanaires mais forment un angle dièdre de 29,48°. La perte de symétrie du ligand salen est confirmée en solution dans le spectre RMN de **14c**.

Tableau III.9. Distances (Å) et angles (°) de la sphère de coordination du composé **14c**.

Co1-N1	1,925(4)	Co1-N2	1,921(4)
Co1-N4	1,903(4)	Co1-N5	1,906(4)
Co1-O2	1,904(4)	Co1-O3	1,920(4)
N4-Co1-O2	94,60(17)	N4-Co1-N5	81,7(2)
O2-Co1-N5	174,99(17)	N4-Co1-O3	92,16(17)
O2-Co1-O3	88,87(16)	N5-Co1-O3	87,91(17)
N4-Co1-N2	176,33(18)	O2-Co1-N2	88,40(16)
N5-Co1-N2	95,44(19)	O3-Co1-N2	90,01(16)
N4-Co1-N1	90,28(18)	O2-Co1-N1	92,87(17)
N5-Co1-N1	90,52(18)	O3-Co1-N1	176,88(16)
N2-Co1-N1	87,45(17)		

Le complexe de Co(III) forme deux liaisons hydrogène (Figure III.16), l'une avec un -NH comme donneur et l'atome d'oxygène du ligand salen comme accepteur et l'autre implique l'oxygène de la fonction amide comme accepteur et un -C-H de l'imine comme donneur. Selon la classification de Jeffrey,²⁷ la première peut être considérée comme une liaison de type modérée alors que la seconde est dite faible (Tableau III.10). Ces deux interactions mènent à la formation d'un réseau unidimensionnel selon l'axe cristallographique *a*.

Tableau III.10. Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans la structure cristalline du complexe **14c**.

D-H...A	H...A	D...A	∠D-H...A
N3-H3A...O3	2,033	2,887(6)	171,76
C26-H26...O1	2,297	3,202(9)	164,31

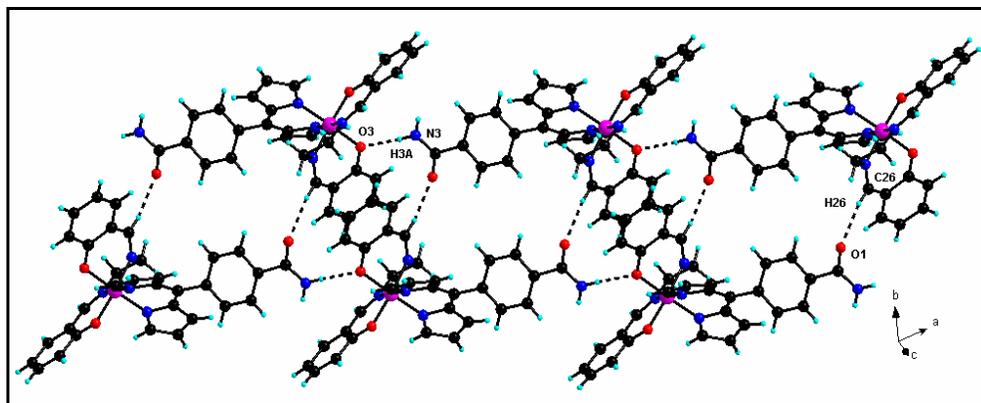


Figure III.16. Réseau de liaisons hydrogène selon l'axe *a*.

La molécule du complexe hétéroleptique de Co(III) est chirale. La figure III.17 montre que chaque plan *ac* est constitué d'un seul énantiomère et que les configurations Δ et Λ alternent selon l'axe *b*.

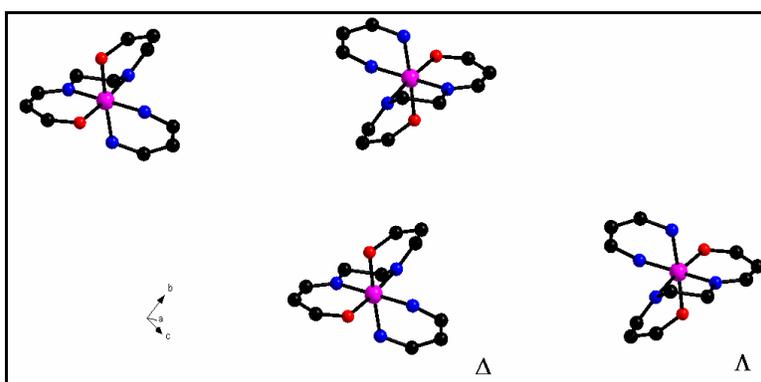


Figure III.17. Arrangement des énantiomères du complexe de Co(III) dans la structure de **14c**.

III. 3. Conclusion et perspectives

Comme nous l'avons illustré avec l'exemple du FcCONH_2 , la fonction amide peut permettre l'élaboration de systèmes hétérobimétalliques par combinaison de liaison hydrogène et de coordination. Afin d'appliquer cette approche à la chimie des dipyrines, un ligand bifonctionnel dipyrine-amide a été préparé. A partir de ce ligand nous avons réussi à synthétiser trois nouveaux complexes de Zn(II), Cu(II) et Co(III). De plus, l'étude par spectroscopie UV-Visible du complexe de Cu(II) et l'analyse des données bibliographiques nous a permis de montrer que les dérivés homoleptiques de Cu(II) présentaient la même signature caractéristique.

Ces métallotectons ont été utilisés pour l'élaboration de systèmes hétérobimétaboliques. Nonobstant de nombreuses expériences avec différents sels de métaux de transition, tels que Fe(II), Ni(II) et Zn(II) ainsi qu'avec des sels métaux de la série des terres rares comme Gd(OTf)₃, aucun matériau cristallin n'a pu être obtenu.

Enfin, notons que le remplacement du cation Co(III) par le Mn(III) dans le complexe (salen)M(dpm) pourrait permettre l'élaboration de composés magnétiques. En effet, alors que dans le cas de Co(salen)(dpmCONH₂) le centre métallique est diamagnétique, dans le cas d'un complexe Mn(salen)(dpmCONH₂), le Mn(III) est paramagnétique. Ainsi, il serait possible d'obtenir une brique de construction active magnétiquement. La synthèse de telles entités à base de manganèse est en cours d'étude au laboratoire.

III.4 Références bibliographiques

- ¹ (a) MacDonald, J. C., Whitesides, G. M., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383-2420. (b) MacDonald, J. C., Palmore, G. T. R. *The Amide Linkage: Selected Structural Aspects in Chemistry, Biochemistry and Material Science* (Eds: Greenberg, A. Bereman, C. M., Liebman, J. F.) Wiley, New York, **2000**, 291. (c) Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311-2327.
- ² (a) Sigel H., Martin R. B., *Chem. Rev.*, **1982**, *82*, 385-426; (b) Clement O., Rapko B. M, Hay B. P., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *170*, 203-243.
- ³ (a) Heinze, K., Reinhart, A., *Z. Naturforsch. B*, **2005**, *60*, 758-762. (b) Heinze, K., Reinhart, A., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2695-2703.
- ⁴ Salazar-Mendoza, D., Baudron, S. A., Hosseini, M. W. *Dalton Trans.* **2007**, 565-569.
- ⁵ Edition spéciale, cinquantième anniversaire de la découverte de Ferrocène; E-D. R.D. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639.
- ⁶ Pour des exemples récents, voyez: (a) Yu Y., Bond A. D., Leonard P. W., Vollardt K. P. C., Whitener G. D., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1794-1799; (b) Yu Y., Bond A. D., Leonard P. W., Lorentz U. J., Tomofeeva T. V., Vollardt K. P. C., Whitener G. D., Yakovenko A. A., *Chem. Commun.*, **2006**, 2572-2574; (c) Chebny V. J., Dhar D., Lindeman S. V., Rathore R., *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5041-5044.
- ⁷ Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 287-298.
- ⁸ (a) Chandrasekhar V., Nagendran S., S Bansal., Cordes A. W., Vij A., *Organometallics*, **2002**, *21*, 3297-3300; (b) Barybin M. V., Holovics T. C., Deplazes S. F., Lushington G. H., Powell R. I., Toriyama M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13668-13669; (c) Lloris J. M., Martinez- Mnez R., Pardo T., Soto J., Padilla-Tosta M. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2635-2642; (d) Siemeling U., Vor der Brüggén J., Vorfeld U., Neumann B., Stammler A., Stammler H. G., Brockhinke A., Plessow R., Zanella P., Laschi F., Fabrizi de Bani F., Fontani M., Steenken S., Stapper M., Gurzadyan G., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2819-2833; (e) Horikoshi R., Nambu C., Mochida T., *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6868-6875; (f) Mochida T., Okazawa K., Horikoshi R., *Dalton Trans.*, **2006**, 693-704; (g) Herberhold M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 956-958; (h) Ion A., Buda M., Moutet J. C., Saint-Aman E., Royal G., Gautier-Luneau I., Bonin M., Ziessel R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1357-1366; (i) Shafir A., Fiedler D., Arnold J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 555-560; (j) Gibson V. C., Long N. J., White A. J. P., Williams C. K., Fontani M., Zanella P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3280-3289; (k) Canales S., Crespo O., Fortea A., Gimeno M. C., Jones P. G., Laguna A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2250-2255; (l) Bandoli G., Dolmella A., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *209*, 161-196; (m) Liu Y.-N., Orłowski G., Schatte G., Kraatz

H. B., *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1151-1161. (n) Mereacre, V., Nakano, M., Gomez-Segura, J., Imaz, I., Sporer, C., Wurst, K., Veciana, J., Turta, C., Ruiz-Molina, D., Jaitner, P., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10443-10445.

⁹ (a) Braga D., Grepioni F., Desiraju G. R., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1375-1405; (b) Braga D., Grepioni F., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 601-608; (c) Braga D., Maini L., Grepioni F., De Cian A., Félix O., Fisher J., Hosseini M. W., *New J. Chem.*, **2000**, 24, 547-553.

¹⁰ (a) Beer P. D., Gale P. A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 486-516; (b) Valério C., Fillaut J.-L., Guittard J., Blais J.-C., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2588-2589; (c) Carr J.D., Coles S. J., Hursthouse M.B., Light M. E., Tucker J. H. R., Westwood J., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3296-3299.

¹¹ (a) Galow T. H., Rodrigo J., Cleary K., Cooke G., Rotello V. M., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 3745-3746; (b) Arimoto H. S., Haven A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 6295-6297.

¹² (a) Cotton F. A., Reid Jr. A. H., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1985**, 41, 686-688; (b) Iwai K., Malada M., Motoyama I., Sano H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 1961-1966; (c) Lin L., Berces A., Kraatz H. B., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 556, 11-20.

¹³ Leiserowitz, L., Hagler, A. T., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1983**, A388, 133-175.

¹⁴ Li, W.S., Blake A. J., Champness N. R., Schröder M., *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **1998**, 54, 349-351.

¹⁵ Meisenbach M., Allmendinger T. and Mak C.-P., *Org. Proc. & Dev.*, **2003**, 7, 553-558.

¹⁶ Halper S. H., Malachowski M. R., Delaney H. M., Cohen S. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1242-1249.

¹⁷ Yu L., Muthukumar K., Sazanovich I. V., Kirmaier C., Hindin E., Diers J. R., Boyle P. D., Bocian D F., Holten D, Lindsey J S., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6629-6647.

¹⁸ Do. L., Halper, S. R., Cohen, S. M., *Chem. Commun.*, **2005**, 2262-2264.

¹⁹ Brückner C., Karunaratne V., Rettig S. J., Dolphin D., *Can. J. Chem.*, **1996**, 74, 2182-2193.

²⁰ Cohen S. M., Halper S. R., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 341, 12-16.

²¹ Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J., Dolphin, D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 279-286.

²² Rigamonti L., Demartin F., Forni A., Righetto S., Pasini A., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10976-10989.

²³ Khandar A. A., Shaabani B., Belaj F., Bakhtiari A., *Polyhedron*, **2006**, 25, 1893-1900.

-
- ²⁴ (a) Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio *Chem. Commun.* **1969**, 1248. (b) Bailey, N. A.; Higson, B. M.; McKenzie, E. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 503-508. (c) Hiller, W.; Nishinaga, A.; Rieker, A. *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1185-1188.
- ²⁵ Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15255-15268
- ²⁶ Talfar, S. G.; Wuest, J. D., *Chem. Commun.*, **2007**, 3166-3168.
- ²⁷ Jeffrey George. A., "An Introduction to Hydrogen Bond" Ed. Oxford University Press Inc., USA, pp. 94-95, **1997**

Chapitre IV
Le groupement nitrile comme pôle secondaire de
coordination: de la difficulté à préparer des systèmes
hétérométalliques à la révélation de nouvelles
interactions

IV. Le groupement nitrile comme pôle secondaire de coordination: de la difficulté à préparer des systèmes hétérométalliques à la révélation de nouvelles interactions.

Après nous être attachés à l'utilisation des fonctions nitronyle-nitroxyde, acide carboxylique et amide, nous avons cherché à employer le groupement nitrile comme pôle secondaire de coordination. En effet, cette fonction a été largement utilisée en chimie de coordination pour l'élaboration de matériaux. Le groupement cyano est un ligand classique en chimie inorganique comme l'illustre la famille des analogues de bleus de Prusse qui présentent des propriétés magnétiques, de porosité et de stockage de l'hydrogène (Figure IV.1).¹

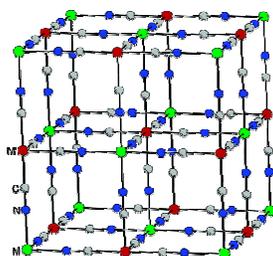


Figure IV. 1. Structure cristalline d'un bleu de Prusse.

Des ligands organiques portant des fonctions nitriles ont été utilisés pour l'élaboration de nombreux matériaux poreux.^{2,3,4,5,6} Citons par exemple, le travail de Lee et collaborateurs⁴ qui ont préparé le ligand 1,3,5-tris(4-éthynylbenzonitrile)benzene (TEB) et l'ont associé au cation Ag^I , permettant la synthèse de systèmes étendus poreux (Schéma IV. 1).

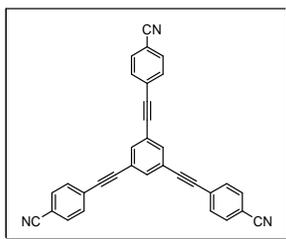


Schéma IV. 1. Ligand 1,3,5-tris(4-éthynylbenzonitrile)benzene² (TEB).

Au laboratoire, ce groupement a été également largement utilisé en particulier avec le cation Ag^I ,^{7,8,9,10} pour l'élaboration d'une grande variété d'architectures comme, par exemple, des réseaux 1D, 2D, tubulaires ou hélicoïdaux, comme le montre la Figure IV. 2. qui présente deux hélices interdigitées. Notons que cette interdigitation résulte d'interactions secondaires entre l'ion $Ag^{(I)}$ et les atomes d'oxygène de

l'espaceur du ligand. De telles interactions sont essentielles dans l'organisation de réseaux incorporant ce cation, comme nous le verrons par la suite.

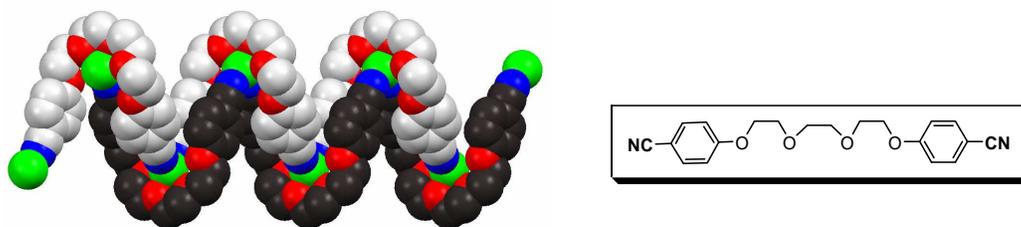


Figure IV. 2 Double hélice interdigitée entre le ligand 1,11-bis(4-cyanophénoxy)3,6,9-trioxaundécane (présenté à droite) et le cation $\text{Ag}^{\text{(I)}}$ (en vert).¹⁰

Les exemples de l'emploi de la fonction nitrile ne sont pas limités à des ligands purement organiques. Ainsi des complexes de coordination portant de tels groupements en périphérie forment par coordination à un centre métallique des réseaux de coordination comme le montre la Figure IV. 3.¹¹

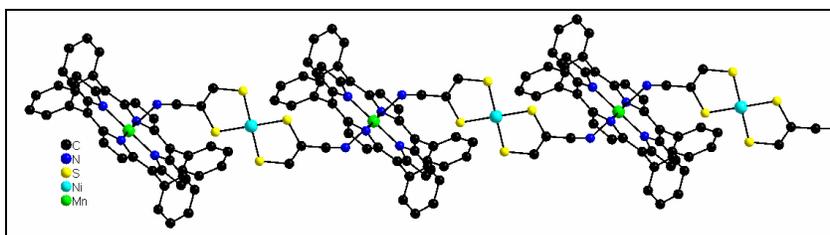


Figure IV. 3. Réseau unidimensionnel par association d'un complexe de nickel dithiolène portant une fonction nitrile et d'une porphyrine de $\text{Mn}^{\text{(III)}}$.¹¹

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction générale de ce manuscrit, le groupe de Seth Cohen a développé l'utilisation de complexes de $\text{Co}(\text{III})$ incorporant la 5-(4-cyanophényl)dipyrine, **3e**,¹² (Schéma IV. 2) comme ligands de l'argent(I).²² Cependant, seuls des complexes octaédriques ont été mis à profit. Nous avons cherché d'une part à employer des complexes présentant d'autres géométries de coordination (Schémas IV. 3 et 4) et également avons développé le ligand **3d** (Schéma IV. 2) qui était un intermédiaire dans la synthèse de la dipyrine fonctionnalisée par deux groupements nitronyle-nitroxyde (Chapitre I). L'intérêt de ce ligand est sa symétrie et la présence évidente de deux fonctions coordinantes secondaires. Comme le montrent les Schémas IV. 4 et 5, les deux familles de metallatectons obtenues avec ces deux ligands peuvent mener à la construction d'assemblages discrets ou d'architectures étendues, et la comparaison des résultats issus de l'utilisation de ces

deux familles de composés devrait être riche d'enseignement du point de vue de la compréhension de l'organisation du solide.

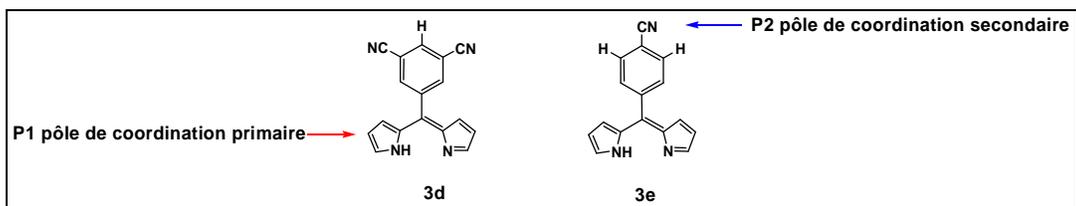


Schéma IV. 2. Représentation schématique d'une dipyrriine décorée avec un ou deux groupements nitriles.

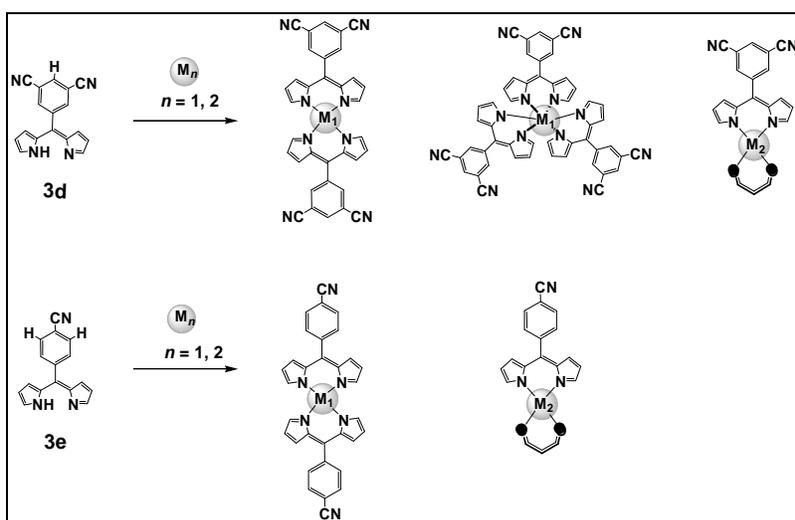


Schéma IV. 3 Stratégie de synthèse de métallatectons homoleptiques et hétéroleptiques avec les ligands **3d** et **3e**.

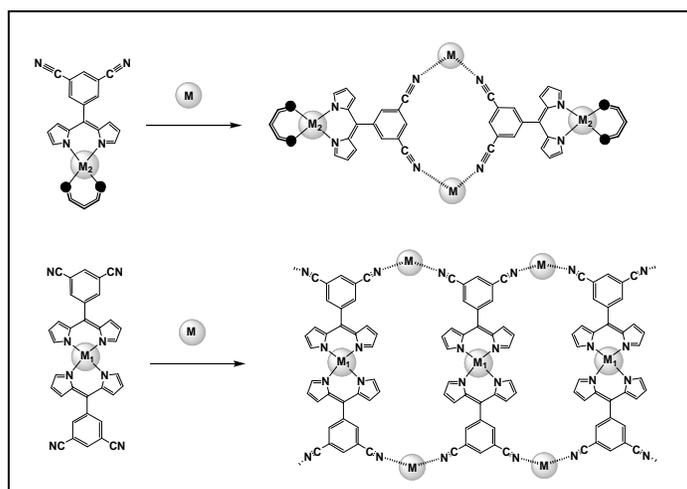


Schéma IV. 4. Stratégie de synthèse de systèmes hétérométalliques discrets et polymériques par coordination avec le ligand **3d**.

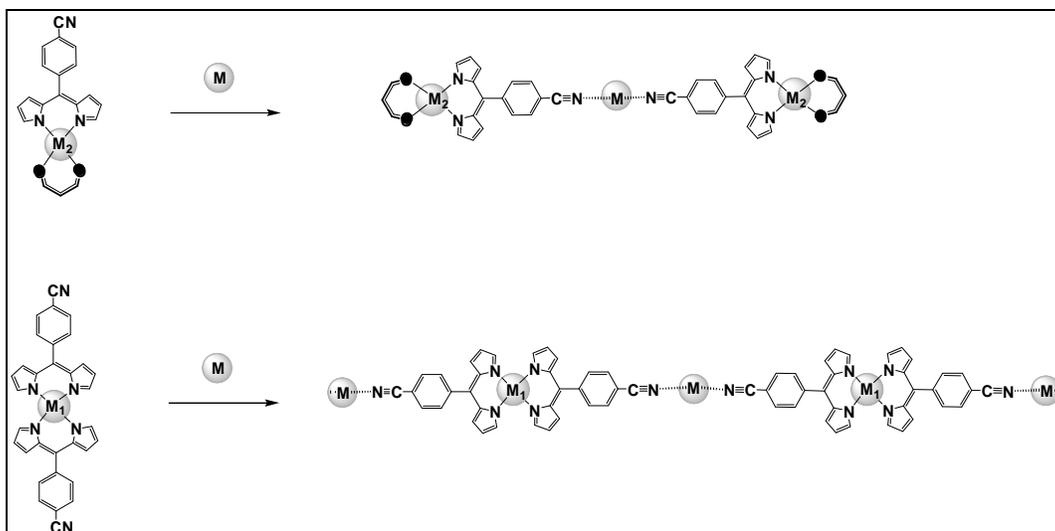


Schéma IV. 5 Stratégie de synthèse de systèmes hétérométalliques discrets et polymériques par coordination avec le ligand **3e**.

IV. 1 Synthèse de dipyrrines fonctionnalisées par un ou deux groupements nitrile

La synthèse du ligand 5-(3,5-dicyanophényl)dipyrriane (**3d**) a été réalisée selon le protocole décrit dans le Schéma IV. 6.

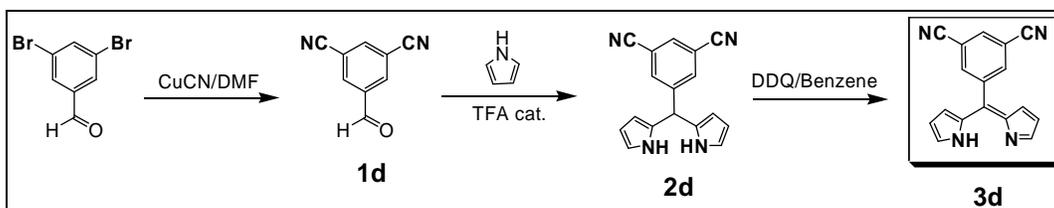


Schéma IV. 6. Représentation schématique de la synthèse du ligand **3d**

Cette synthèse s'effectue en trois étapes. La première consiste en la préparation du 3,5-dicyanobenzaldéhyde **1d** par une réaction de Rosenmund von Braun¹³ permettant la substitution des atomes de brome du 3,5-dibromobenzaldéhyde, solubilisé dans la DMF anhydre, par des groupements nitriles avec le CuCN dans un rendement de 45%. La deuxième étape repose sur la condensation de **1d** avec le pyrrole et catalysée par le TFA pour obtenir le 5-(3,5-dicyanophényl)dipyrrométhane **2d** avec un rendement de 48% selon la méthode de Lindsey.¹⁴ Enfin, l'oxydation¹⁵ du composé **2d** par la DDQ permet l'obtention du ligand 5-(3,5-dicyanophényl)dipyrriane, **3d**, avec un rendement de 60%. Tous les composés obtenus ont été purifiés par chromatographie sur colonne.

Synthèse du ligand 5-(4-cyanophényl)dipyrriine (**3e**)

Le composé 5-(4-cyanophényl)dipyrriine, **3e**, a, quant à lui, été préparé selon le schéma synthétique présenté ci-dessous (Schéma IV. 7).¹²

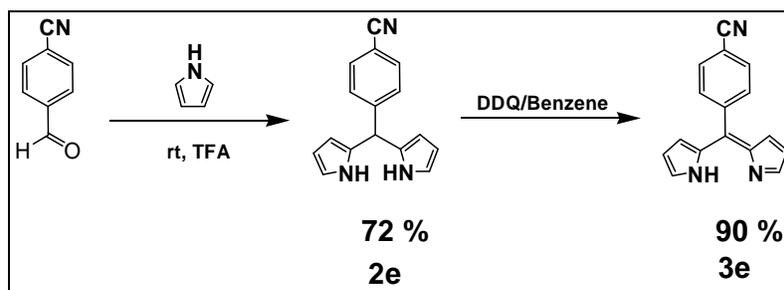


Schéma IV. 7. Synthèse du ligand 5-(4-cyanophényl)dipyrriine **3e**.

Le précurseur **2e** a été préparé en accord avec la synthèse décrite dans la littérature¹² par condensation entre le 4-cyanobenzaldéhyde et le pyrrole catalysée par le TFA et purifié par chromatographie. Le rendement de 72 % est sensiblement meilleur que celui de 50 % rapporté par Lindsey. Par oxydation du composé **2e** par la DDQ dans un mélange chloroforme/benzène, le composé **3e** est obtenu après purification avec un rendement de 90 %.

Ces deux ligands ont ensuite été utilisés pour la préparation de deux séries de nouveaux complexes homoleptiques.

IV. 2. Synthèse de complexes homoleptiques de type bis et tris(5-(3,5-dicyanophényl)dipyrriinato) et bis(5-(4-cyanophényl)dipyrriinato)

On constate à la lecture de la littérature sur ce type de complexe que chaque métal requiert une méthode particulière de synthèse. Trois méthodes principales (**A**, **B** et **C**) pour la synthèse de complexes incorporant une dipyrriine sont généralement employées.^{15,16} Leur utilisation pour la préparation de métallatectons est décrite sur les Schémas IV. 8 et 9.

Lindsey^{15a} et Dolphin^{15b} ont rapporté la synthèse de complexes de dipyrriine par la méthode **A**. Elle consiste en une réaction de type "one-pot" consistant à l'oxydation du dipyrrométhane par un oxydant modéré, le *p*-chloranil (tétrachloro-1,4-benzoquinone), à température ambiante en présence du sel métallique. Celle-ci a été utilisée pour la synthèse des complexes de Cu(II) et de Zn(II) à partir de **2d**. Les

rendements sont de 41% pour le Cu(II) et de 16% pour le Zn(II) et les temps de réaction de 60 h et 36 h respectivement. Cette méthode est la plus simple mais nécessite des temps de réaction très longs.

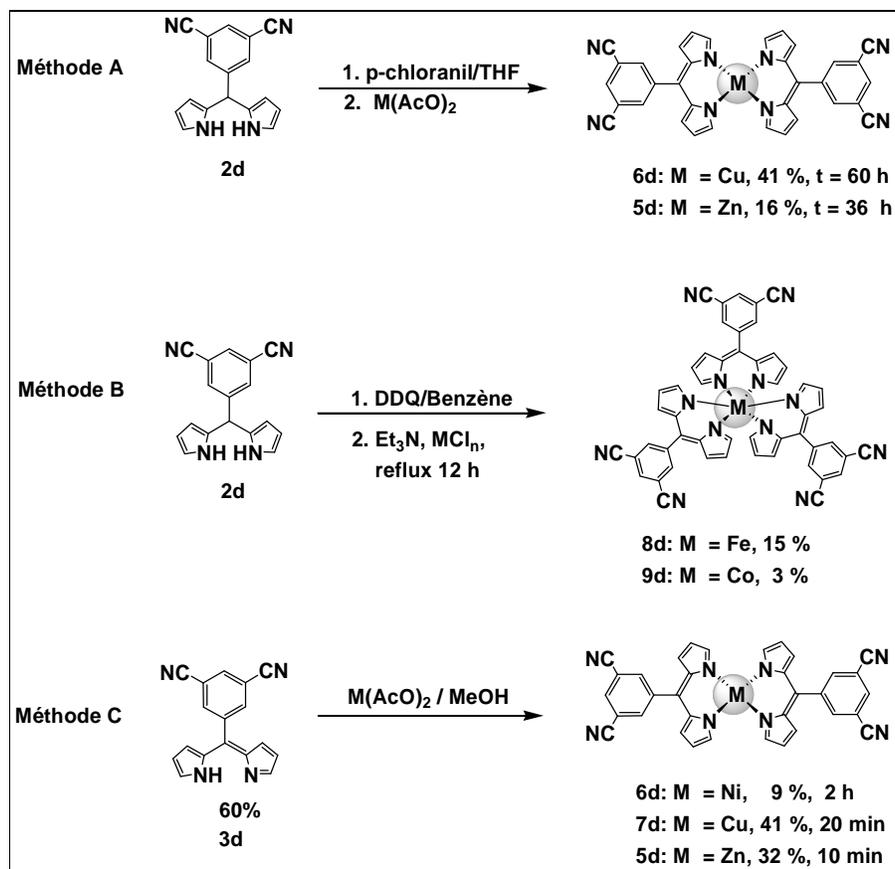


Schéma IV. 8. Représentation schématique de trois voies synthétiques pour la formation de métallatectons.

Dolphin¹⁷ et Cohen¹⁶ ont décrit la méthode **B** généralement utilisée pour les complexes de Fe(III) et Co(III). Il s'agit aussi d'une réaction "one-pot" mais emploie un oxydant plus fort, la DDQ. Une solution de ce dernier dans le benzène est ajoutée goutte à goutte à une solution du dipyrrométhane placée dans un bain de glace jusqu'à complète oxydation. Après évaporation du solvant, le brut réactionnel (solide noir) est solubilisé dans le méthanol, solution à laquelle sont ajoutés une base, NEt₃, et le sel métallique, puis portée à reflux pendant 12h. Cette méthode a été employée pour préparer les complexes de Fe(III) et Co(III), **8d** et **9d** avec des rendements de 15 % et 3% respectivement. Malgré plusieurs tentatives, l'optimisation de cette réaction n'a pas abouti. De plus, notons que lorsque le toluène est utilisé comme solvant pour l'étape d'oxydation au lieu du benzène, les rendements chutent fortement.

La troisième méthode **C** a été décrite également par Lindsey.^{15a} Elle consiste en la réaction de la base libre dipyrriine pure, solubilisée dans le CHCl_3 , et d'une solution du sel métallique dans le MeOH à température ambiante. La méthode **C** a été employée pour la synthèse des complexes de Ni(II) avec un rendement de 9% et un temps de réaction de 2h (la réaction a été arrêtée avant la consommation complète des produits de départ), de Cu(II) avec 41% de rendement en 20 minutes et de Zn(II) en 10 minutes avec 32% de rendement. Avec cette méthode, la purification par chromatographie est plus aisée et les rendements et les temps de réaction sont améliorés par rapport à la méthode **A**.

Au regard de ces résultats, la méthode **C** a été choisie pour la préparation des métallatectons à base du ligand **3e**. Ainsi le complexe de Zn(II) a été obtenu avec un rendement de 75% après 12h de réaction. Les complexes de Ni(II) et de Cu(II) sont isolés tous deux avec un rendement de 46% après 1h et 10 min de réaction respectivement (Schéma IV. 9). Les complexes **6e** et **7e** ont été obtenus également par un processus de transmétallation que nous décrirons plus loin (IV.7).

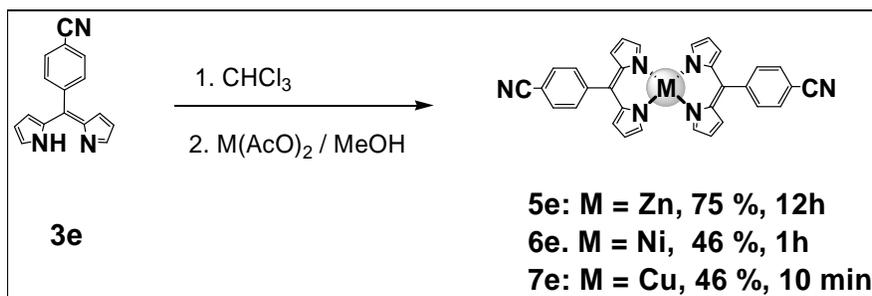


Schéma IV. 9. Procédure de synthèse des complexes incorporant le ligand **3e**.

IV. 3. Spectroscopies UV-Visible et Infra-Rouge

Tous ces composés ont été étudiés par spectroscopies UV-Visible et Infra-rouge. Les spectres d'absorption ont été rassemblés pour les dipyrrométhanes, les dipyrriines et les deux séries de complexes homoleptiques synthétisés.

Les spectres d'absorption des dipyrrométhanes, **2d** et **2e**, présentent des transitions assez semblables à 280/273 nm correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aromatique.^{15b,17} Le coefficient d'extinction molaire du composé **2e** est légèrement plus grand que celui de **2d**. Dans le composé **2e** le nitrile se trouve sur la

position *para*, alors que pour le composé **2d** il est en position *mé*ta. La position du nitrile probablement explique la différence entre ces coefficients.

Les spectres infra-rouge de **2d** et **2e** présentent des bandes de vibration de la liaison CN à 2242 et 2228 cm^{-1} respectivement.

Tableau IV. 1. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane de **2d** et **2e**.

Composé	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$]
2d	280 (3200)	
2e	273 (4000) 470(400)	

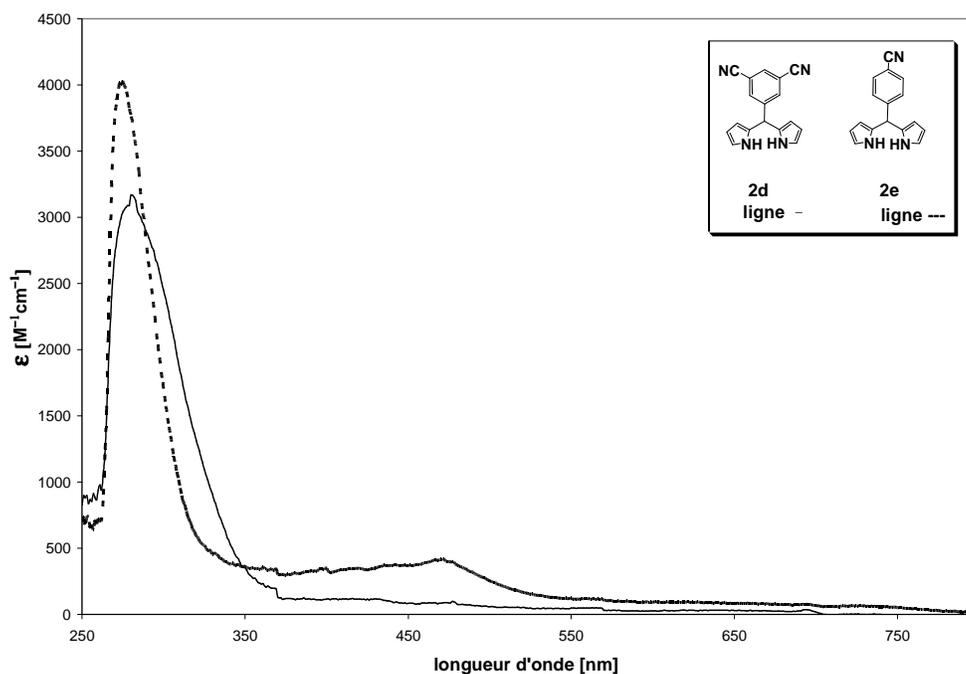


Figure IV. 4. Spectre UV-Visible de **2d** et **2e** dans CH_2Cl_2 .

Suite à l'oxydation par la DDQ, les composés **3d** et **3e** présentent une nouvelle bande d'absorption centrée à 436 nm qui est attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aromatique de la dipyrroline.¹⁶ De plus, pour le composé **3d**, une nouvelle bande est présente à 353 nm. Une telle bande est observée pour d'autres dipyrrolines dont le groupement phényle en *mé*so présente une substitution en *mé*ta.^{15,16} Comme dans le cas de **2d** et **2e**, les bandes d'absorption du ligand **3e** sont légèrement plus intenses que pour le ligand **3d**.

La transition à 436 nm des ligands **3d** et **3e** est affectée par la coordination des ions métalliques. Celle-ci présente un effet bathochrome et est plus intense.^{15a} Les bandes

de vibration en infra-rouge de la liaison CN sont observées à 2252 et 2238 cm^{-1} pour **3d** et à 2228 cm^{-1} pour **3e**.

Tableau IV. 2. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane de **3d** et **3e**.

Composé	λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$]			
3d	302 (3800)	338 (5200)	352 (5800)	436 (9400)
3e	284 (6700)	300 (7800)		436 (14000)

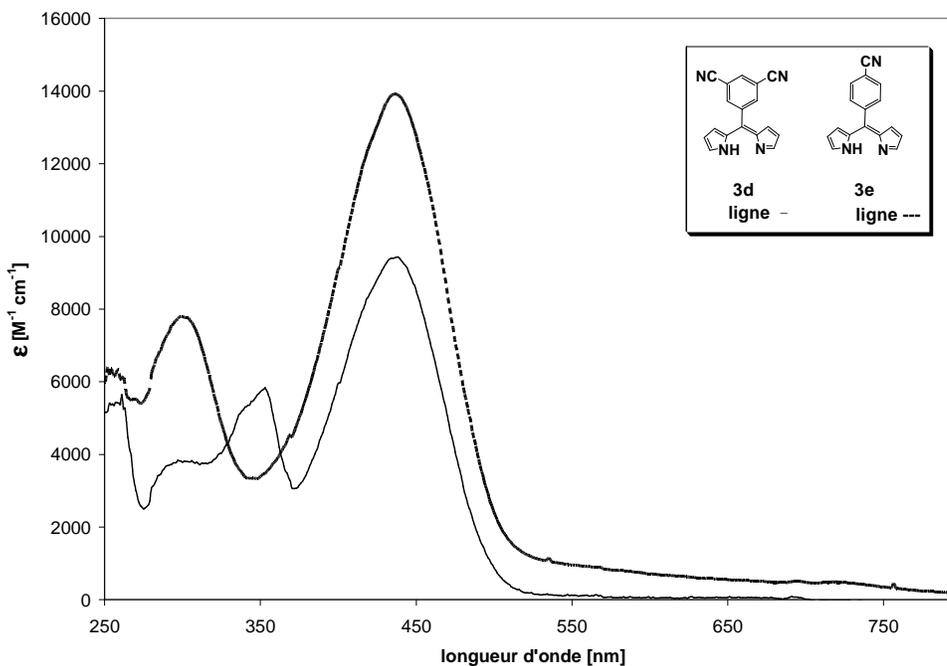


Figure IV. 5. Spectre UV-Visible de **3d** et **3e** dans CH_2Cl_2 .

Les complexes de Zn(II), **5d** et **5e**, présentent deux bandes absorption en UV-Visible à 469 et 488 nm, caractéristiques d'un processus de transfert de charge ligand→métal entre le chélate dipyrriine et le Zn(II). Des spectres similaires sont rapportés dans la littérature pour de tels complexes de zinc.^{15,16} Les spectres infra-rouge des complexes de Zn(II) présentent des bandes de vibration de la liaison CN à 2238 pour **5d** et à 2227 cm^{-1} pour **5e**.

Tableau IV. 3. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane de **5d** et **5e**.

Composé	λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$]			
5d	297 (24000)	358(18400)	471(86000)	488(136000)
5e	305 (17000)		468 (46000)	485 (71000)

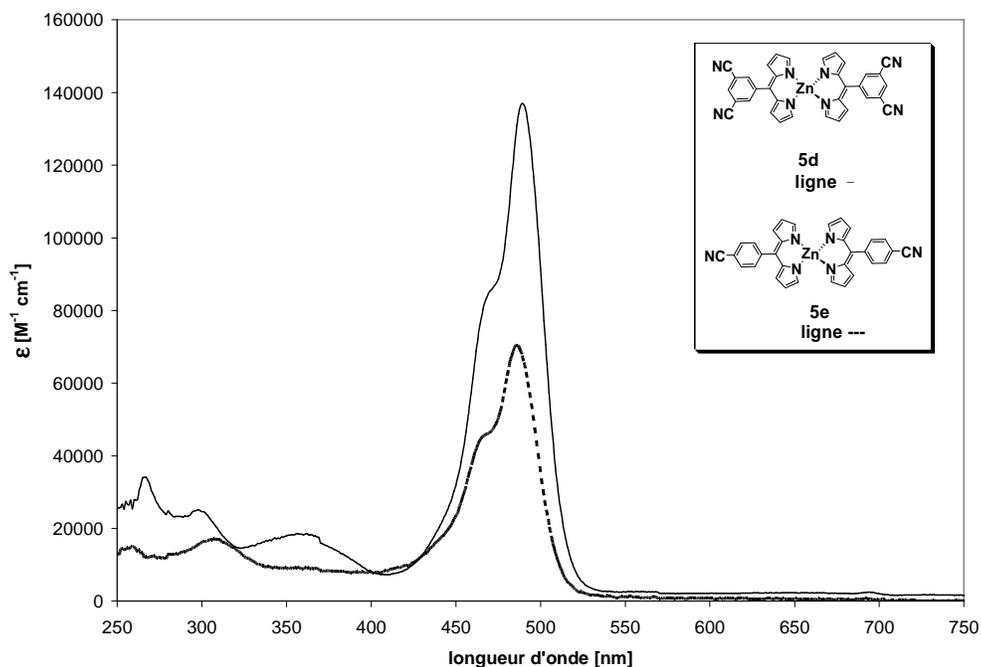


Figure IV. 6. Spectre UV-Visible de **5d** et **5e** dans CH_2Cl_2 .

Pour les complexes de Ni(II), **6d** et **6e**, une bande d'absorption à 478 nm plus large que dans le cas du zinc(II) est observée. Il s'agit à nouveau d'une bande de transfert de charge ligand→métal entre le chélate dipyrine et le Ni(II). Ce comportement est assez classique pour de tels complexes.^{15,16} Le spectre est similaire à celui des ligands **3d** et **3e**, mais avec un déplacement bathochrome de 42 nm.

En ce qui concerne la bande de vibration CN en infra-rouge pour les complexes **6d** et **6e**, elle est observée à 2239 et 2227 cm^{-1} respectivement.

Tableau IV. 4. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane de **6d** et **6e**.

Composé	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$]
6d	304 (6800) 442(9600) 478(14400)	
6e	270 (19500) 315 (22000) 447 (27000) 479 (38300)	

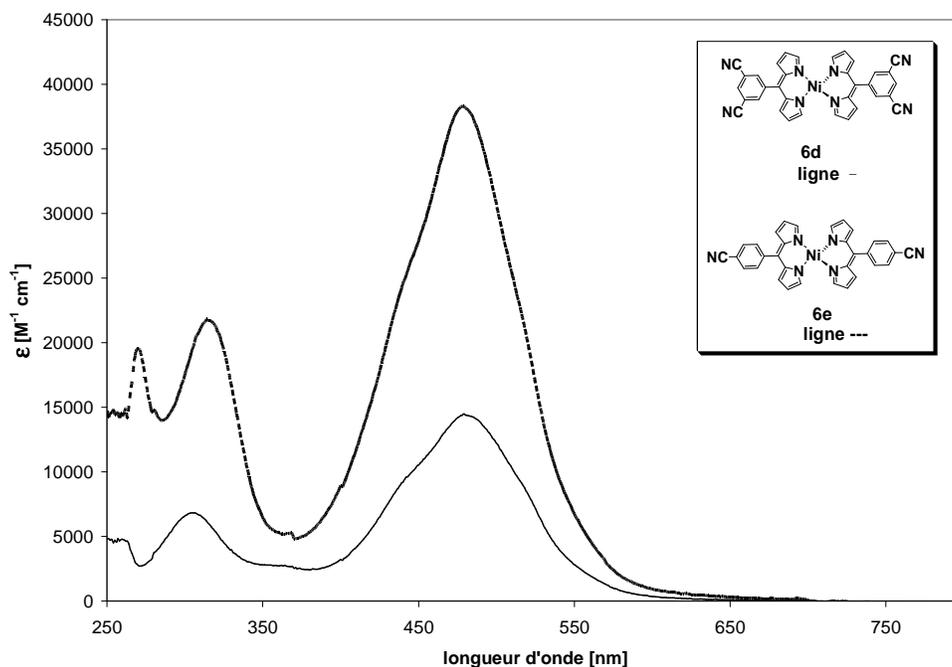


Figure IV. 7. Spectre UV-Visible de **6d** et **6e** dans CH_2Cl_2 .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les complexes homoleptiques de Cu(II) possèdent une signature spectroscopique avec deux bandes autour de 470 et 500 nm. A nouveau, une telle signature est observée pour les complexes **7d** et **7e** qui présentent deux bandes absorption correspondant au transfert de charge ligand→métal entre le chélate dipyrriane et le Cu(II) (Tableau IV. 5).^{15,18,19}

Les deux composés présentent une vibration en infra-rouge de la liaison CN à 2228 cm^{-1} .

Tableau IV. 5. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane **7d** et **7e**.

Composé	λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$]			
7d	302 (16700)	370(14300)	475(51500)	493(45000)
7e	269 (14800)	313 (17000)	370 (11000)	470 (50200) 499(25600)

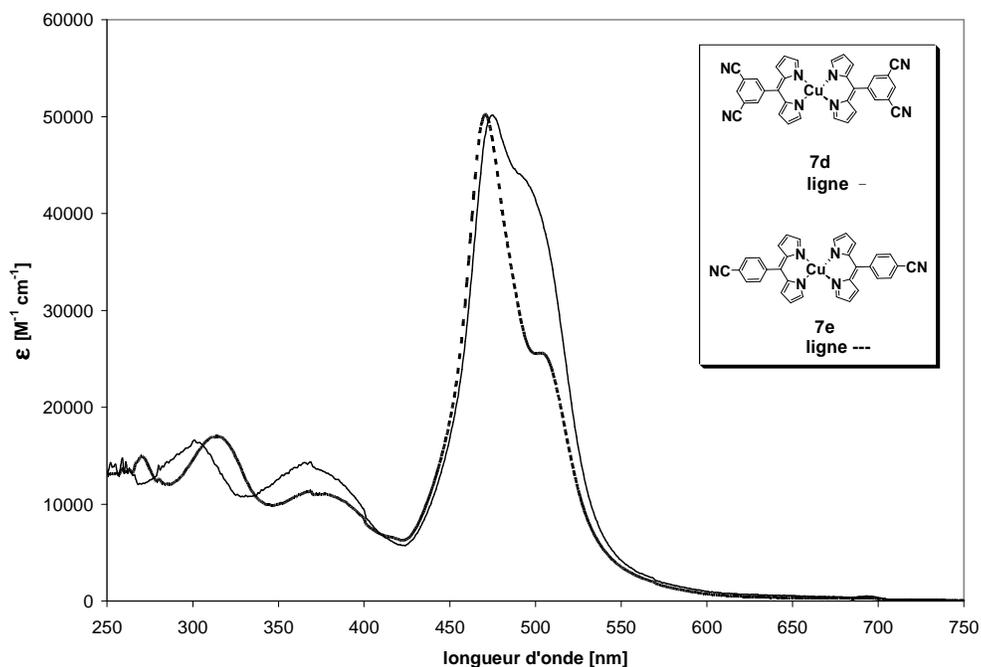


Figure IV. 8. Spectre UV-Visible de **7d** et **7e** dans CH_2Cl_2 .

Les spectres UV-visible des complexes de fer et cobalt **8d** et **9d** (Figure IV. 9) sont similaires à ceux des autres complexes de ce type décrits dans la littérature.^{16,17,20,21} Notons l'apparition d'une bande d'absorption large à 293 pour **8d** et 296 nm pour **9d**, correspondant à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ de la partie dipyrriane.^{17,20} A nouveau, des bandes de transfert de charge ligand \rightarrow métal sont observées entre 440 et 500 nm.^{16,17,20,21,22}

Pour ces deux composés, la vibration de la liaison CN en infra-rouge est observée à 2239 cm^{-1} pour **8d** et à 2240 cm^{-1} pour **9d**.

Tableau IV. 6. Données d'absorption UV-Visible dans le THF **8d** et **9d**.

Composé	λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$]			
8d	293 (112500)	367 (54200)	444(141100)	492(104100)
9d	296 (78400)	399 (51000)	470 (131600)	508 (110000)

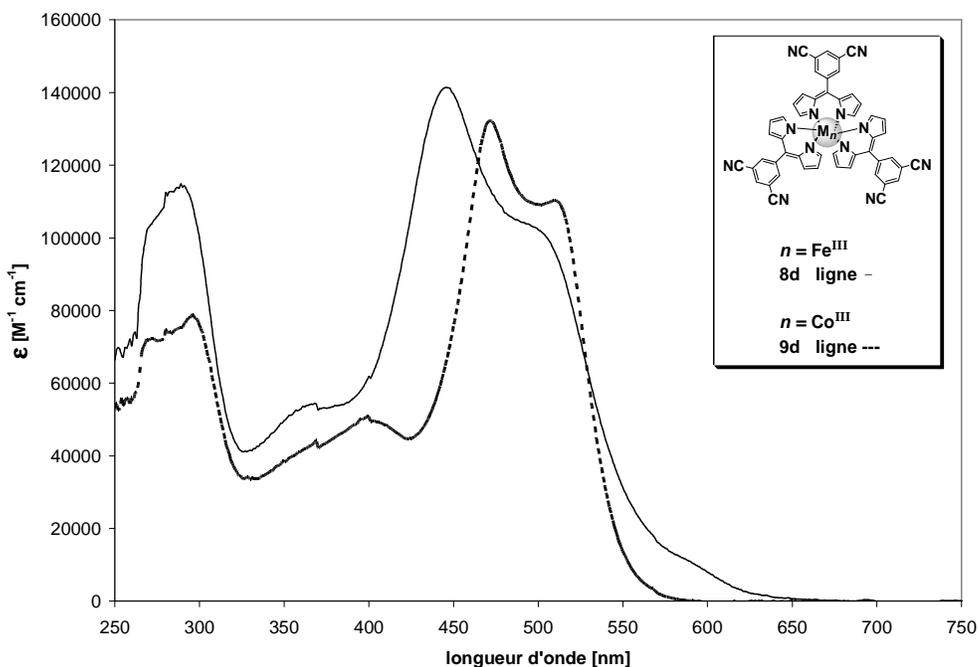


Figure IV. 9. Spectre UV-Visible de **8d** et **9d** dans le THF.

IV. 4. Propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques de certains complexes ont été étudiées par voltammétrie cyclique.

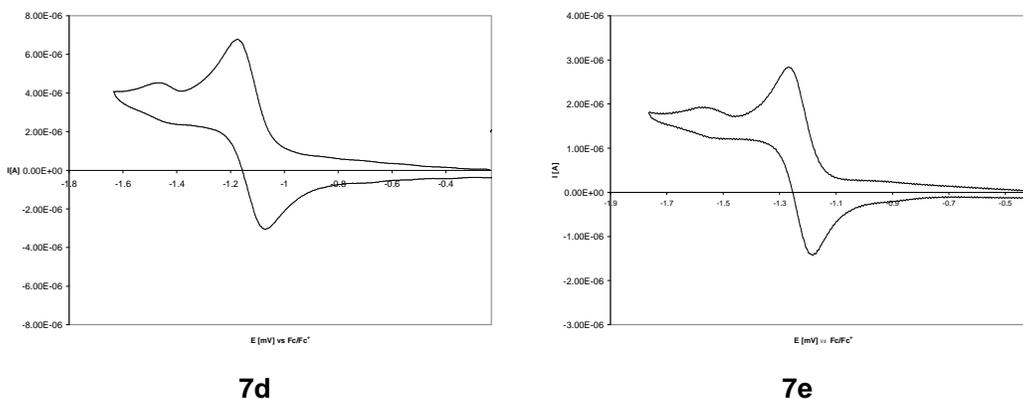


Figure IV.10. Voltammogramme du complexe **7d** (à gauche) et **7e** (à droite) dans CH_2Cl_2 vs Fc/Fc^+ .

Les complexes de Cu(II) **7d** et **7e** ont été étudiés par voltammétrie cyclique, avec pour électrolyte support une solution 0,1M $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ dans CH_2Cl_2 , à température ambiante, à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le ferrocène a été

utilisé comme référence interne. Le voltammogramme présenté sur la Figure IV.10 montre que les deux complexes présentent une seule vague de réduction réversible à $E_{1/2}$ de -1,12 ($\Delta E = 0,122$ V) et -1,23 V ($\Delta E = 0,091$ V) vs Fc/Fc⁺ pour **7d** et **7e** respectivement. Cette réduction correspond au couple Cu^{II}/Cu^I. Cette observation est similaire aux complexes de (2,2'-Bidipyrinato)Cu(II) rapportés dans la littérature.²³

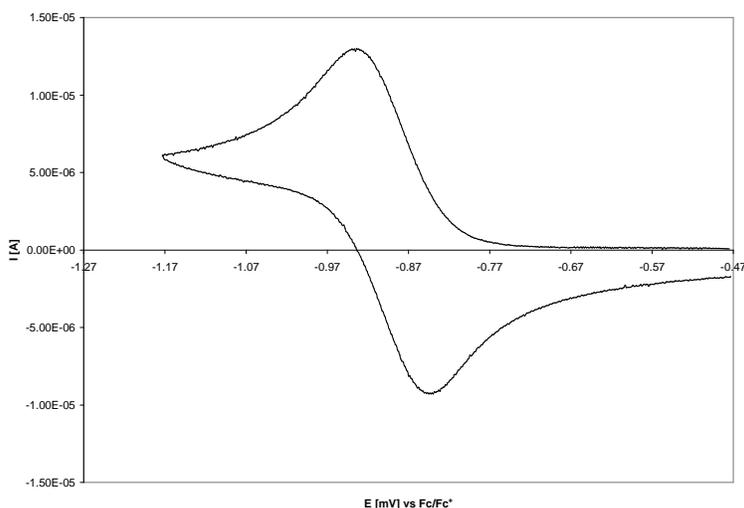


Figure IV.11. Voltammogramme du complexe **8d** dans THF vs Fc/Fc⁺.

Afin d'analyser les propriétés électrochimiques du composé **8d**, une étude par voltammétrie cyclique du complexe de Fe(III) a été réalisée, avec pour électrolyte support une solution 0,1M (*n*-Bu₄N)PF₆ dans le THF, à température ambiante, à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. Le ferrocène a été utilisé comme référence interne. Comme le montre la Figure IV.11, le complexe de Fe(III) présente une vague de réduction quasi-réversible $E_{1/2} = -0,88$ V vs Fc/Fc⁺. $\Delta E = 0,097$ V. Ce potentiel de réduction explique pourquoi le complexe de Fer(II) n'a pas pu être isolé avec les dipyrines. L'instabilité de ces complexes de Fe(II) avait déjà été mise en avant par Cohen²⁰ pour les complexes de tris[5-(phenyl)dipyrinato]Fe(III) et tris[5-(4-carboxyphenyl)dipyrinato]Fe(III) qui présentent des potentiels redox similaires.

IV. 5. Structure cristalline des complexes homoleptiques.

Tous les complexes synthétisés ont pu être cristallisés et leur structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X. Notons que cette étude structurale est, à notre connaissance, la plus complète réalisée pour des complexes incorporant un ligand dipyrine.

IV. 5. a. Complexes de Zn(II) **5d** et **5e**.

Le complexe **5d** a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$, avec un ion Zn(II) et un ligand **3d** présents dans l'unité asymétrique. Dans cette structure, le complexe se trouve sur un axe de symétrie 2, ce qui impose une géométrie de coordination tétraédrique autour du Zn (Figure IV. 12). La sphère de coordination du cation Zn(II) est composée de quatre atomes d'azote appartenant aux deux ligands. Les distances Zn-N_{dpm} (Tableau IV. 7) sont similaires à celles observées pour les complexes homoleptiques de Zn(dpm)_2 .^{15a,24,25} Les deux cycles pyrroliques sont pratiquement coplanaires et forment un angle dièdre de $0,009$ (3°):

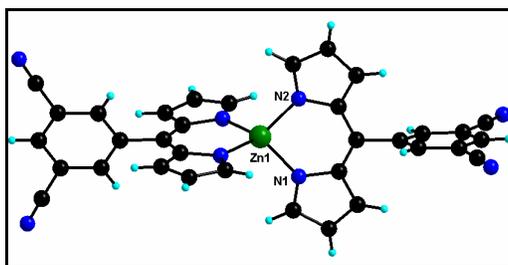


Figure IV. 12. Structure cristalline du complexe **5d**.

Tableau IV. 7. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) de la sphère de coordination dans la structure de **5d**.

Zn1-N1	1,980(2)	N1-Zn1-N2	95,63(8)
Zn1-N2	1,971(2)	N1-Zn1-N1	116,59(7)
		N2*-Zn1-N2	119,42(8)
		N2*-Zn1-N1*	115,60(8)

Aucune interaction intermoléculaire significative faisant intervenir le groupement nitrile n'est observée. Une faible interaction de type π -stacking est observée dans la structure du complexe **5d**. Des paramètres ont été définis afin de caractériser cette interaction lorsqu'elle implique des hétérocycles azotés (Schéma IV. 10).²⁶

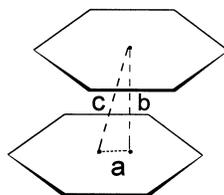


Schéma IV. 10. Paramètres géométriques²⁶ pour caractériser l'interaction de type π -stacking: a = distance de décalage entre les deux centroïdes, c = distance centroïde-centroïde et b = séparation entre plans a = 1,30 Å, c = 3,3 -3,80 Å.

Pour le complexe **5d**, cette interaction fait intervenir un cycle pyrrolique et un groupement phényle avec un paramètre b de 3,605 Å et une séparation entre centroïdes, c, de 4,189 Å. Le décalage entre les centroïdes, a, est de 1,40 Å (Figure IV. 13).

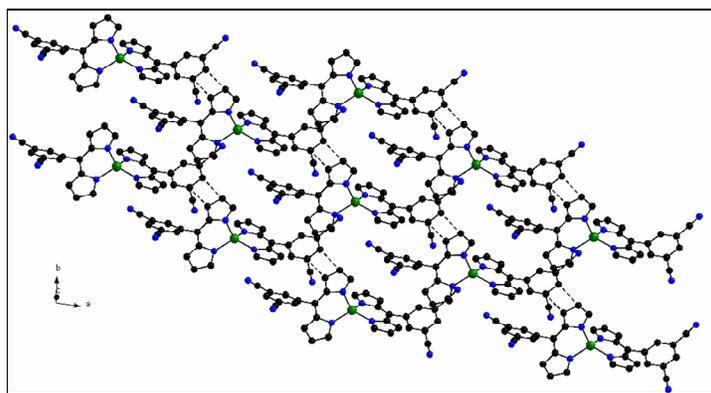


Figure IV. 13. L'interaction de type π -stacking faible entre le cycle pyrrolique et le phényle.

Le complexe **5e** a été cristallisé par diffusion lente liquide-liquide de cyclohexane dans une solution du complexe dans le CHCl_3 . La structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$, avec un ion Zn(II) , deux ligands **3e** et une molécule de cyclohexane. La molécule est chirale et ce groupe d'espace est le plus commun pour les petites molécules chirales.²⁷ Le centre métallique est coordonné par quatre atomes d'azote appartenant à deux ligands **3e** dans une géométrie tétraédrique déformée (Figure IV. 14). Les distances Zn-N_{dpm} (Tableau IV. 8) sont similaires à celles du complexe **5d** et à celles observées pour les complexes homoleptiques Zn(dpm)_2 .^{15a,24,25} L'angle dièdre de $0,06(3)^\circ$ entre les cycles pyrroliques montre que l'unité chélate dipyrriane est pratiquement plane.

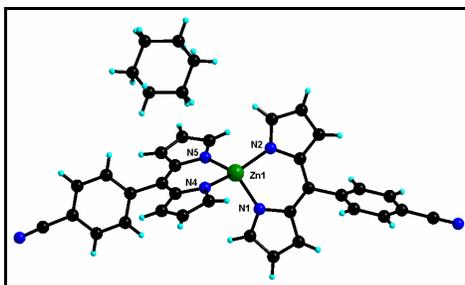


Figure IV. 14. Structure cristalline du complexe **5e**.

Tableau IV. 8. Distances (Å) et angles (°) de la sphère de coordination dans la structure de **5e**.

Zn1-N1	1,988(3)	N2-Zn1-N5	121,89(10)
Zn1-N2	1,975(2)	N2-Zn1-N1	94,29(10)
Zn1-N4	1,994(2)	N5-Zn1-N1	117,02(10)
Zn1-N5	1,985(2)	N2-Zn1-N4	123,53(10)
		N5-Zn1-N4	94,09(10)
		N1-Zn1-N4	106,83(10)

De par la présence des molécules de solvate, les complexes sont en partie isolés au sein du cristal comme le montre la Figure IV. 15.

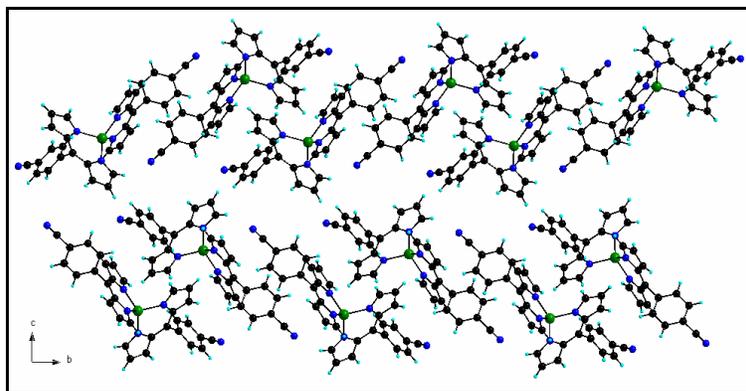


Figure IV. 15. Organisation des molécules de complexes **5e** dans le plan *bc*, les molécules de cyclohexane ont été omises par souci de clarté.

IV. 5. b. Complexes de Ni(II) **6d** et **6e**.

Le complexe **6d** a été cristallisé par évaporation lente d'une solution de complexe dans le benzène. Un monocristal a été étudié par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$. Le cristal est composé d'un cation Ni(II), de deux molécules de ligand **3d** et d'une molécule de benzène en

position générale. Le cation Ni(II) est entouré par deux ligands **3d** et adopte une géométrie de coordination plan carré déformée (Figure IV. 16). Généralement, les complexes de Ni(II) tétracoordinés²⁸ adoptent une géométrie plan carré. Ceci résulte de la configuration électronique d^8 . En effet, le champ de ligand en géométrie plan carré fait que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est beaucoup plus haute en énergie que les quatre autres orbitales d menant ainsi à une population complète de ces dernières et laissant la $d_{x^2-y^2}$ antiliante vacante. Ainsi, les complexes plan carré de Ni(II) sont diamagnétiques. C'est aussi le cas de ce composé comme le confirme la RMN. Ici, la répulsion entre ligands (Figure IV. 17) est sans doute en jeu pour expliquer la déviation à la géométrie plan carré. Notons que lorsque les groupements en α des cycles pyrroliques sont plus volumineux, comme des méthyles par exemple, la répulsion inter-ligand est exacerbée et mène à une géométrie plus tétraédrique.^{15b} La distance moyenne Ni- N_{dpm} de 1,885 Å est assez courte, cet effet peut être dû au rayon ionique réduit de l'ion d^8 bas spin et à une interaction stérique inter-ligands réduite. Cependant, les distances et les angles (Tableau IV. 9) sont similaires à ceux décrits par Dolphin pour le complexe bis[5-(phenyl)dipyrinato)]Ni(II).^{15b} Contrairement aux complexes de Zn précédents, la dipyrine dévie de la planarité avec un l'angle dièdre de 13,25° entre les cycles pyrroliques.

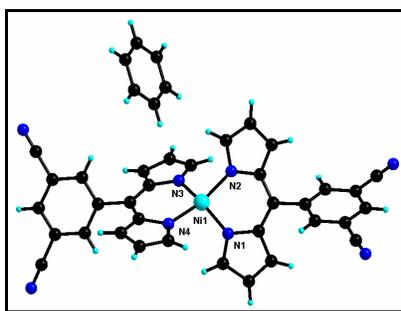


Figure IV. 16. Structure cristalline du complexe **6d**.

Tableau IV. 9. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **6d**.

Ni1-N1	1,875(3)	N1-Ni1-N4	93,44(12)
Ni1-N4	1,882(3)	N1-Ni1-N3	151,86(14)
Ni1-N3	1,884(3)	N4-Ni1-N3	92,47(13)
Ni1-N2	1,901(3)	N1-Ni1-N2	92,48(13)
		N4-Ni1-N2	153,22(13)
		N3-Ni1-N2	94,52(13)

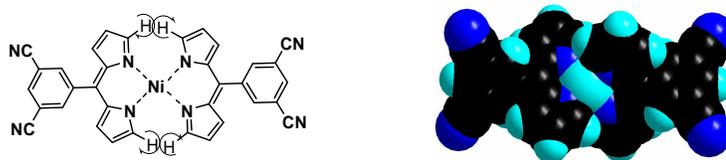


Figure IV. 17. Représentations schématiques qui montrent l'interaction stérique inter ligands entre les atomes d'hydrogène en α des cycles pyrroliques. A droite, une représentation en rayon de van der Waals issue de la structure cristallographique du complexe **6d**.

Une interaction de type π -stacking faible est également observée dans le complexe **6d**. La distance entre les plans d'un cycle pyrrolique et d'un phényle, b , est de 3,372 Å, la séparation entre centroïdes, c , de 3,775 Å et le décalage entre les centroïdes, a , de 1,73 Å (Figure IV. 18).

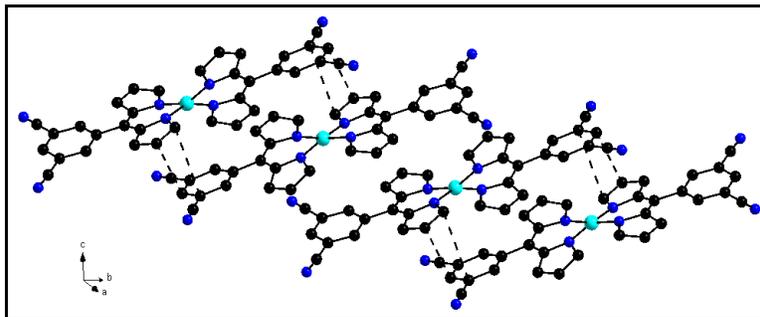


Figure IV. 18. L'interaction de type π -stacking faible entre un cycle pyrrolique et un phényle.

Le complexe **6e** a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le CHCl_3 . Sa structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$. L'unité asymétrique est composée d'un cation Ni(II) et de deux molécules de ligand **3e** en position générale. Le cation Ni(II) adopte à nouveau une géométrie de coordination plan carré déformée (Figure IV.19). Ce complexe a été obtenu préalablement par un processus de transmétallation (cf. IV.7).

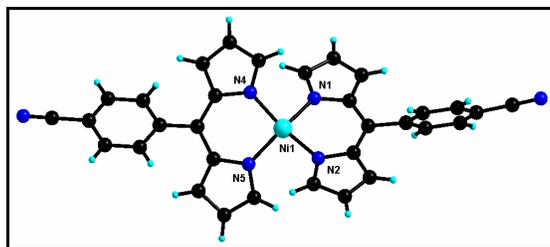


Figure IV.19. Structure cristalline du complexe **6e**.

Tableau IV. 10. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **6e**.

Ni1-N1	1,889(3)	N1-Ni1-N4	93,61(15)
Ni1-N2	1,895(3)	N1-Ni1-N2	91,79(14)
Ni1-N4	1,893(3)	N4-Ni1-N2	151,97(15)
Ni1-N5	1,906(3)	N1-Ni1-N5	152,48(15)
		N4-Ni1-N5	92,25(15)
		N2-Ni1-N5	95,55(15)

Le complexe **6e** présente les mêmes caractéristiques structurales que le complexe **6d**, en particulier la distance moyenne Ni-N_{dpm} assez courte de 1,895 Å. Comme le montre l'étude des signaux RMN, le complexe est diamagnétique. L'unité dipyrrole n'est pas plane comme le montre l'angle dièdre de 6,91° entre pyrroles, cependant cette déformation est moindre que pour le complexe **6d** (13,25°).

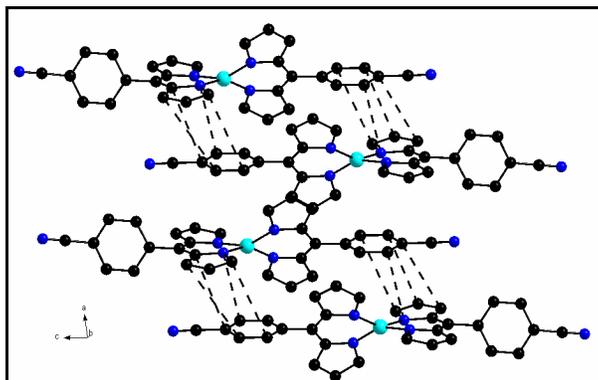


Figure IV.20. L'interaction de type π -stacking entre un cycle pyrrolique et un phényle adjacent.

De façon intéressante, une interaction de type π -stacking analogue à celle observée pour le complexe **6d** est observée pour le complexe **6e**, avec la formation d'entités dimériques: la distance entre les plans d'un cycle pyrrolique et d'un phényle voisin, *b*, est de 3,542 Å, la séparation entre centroïdes, *c*, de 3,857 Å et le décalage entre les centroïdes, *a*, de 1,146 Å (Figure IV.20).

IV. 5. c. Complexes de Cu(II), **7d** et **7e**.

Le complexe **7d** a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans le CHCl₃. La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$.

Le cristal est composé d'un cation Cu(II), de deux molécules de ligands **3d** et d'une molécule de CHCl₃. Le cation Cu(II) adopte une géométrie de coordination plan carré déformée (Figure IV.21).

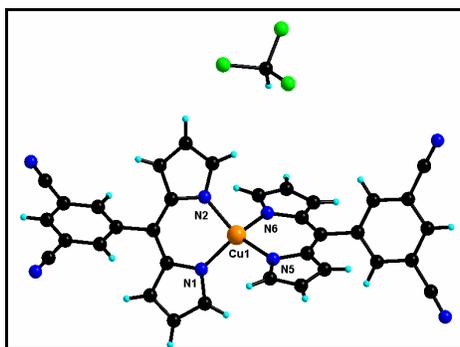


Figure IV.21. Structure cristalline du complexe **7d**.

Tableau IV. 11. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **7d**.

Cu1-N6	1,9429(18)	N6-Cu1-N2	95,23(8)
Cu1-N2	1,955(2)	N6-Cu1-N5	92,00(7)
Cu1-N5	1,9613(19)	N2-Cu1-N5	147,11(8)
Cu1-N1	1,9630(17)	N6-Cu1-N1	149,10(8)
		N2-Cu1-N1	92,12(8)
		N5-Cu1-N1	97,93(7)

La distance moyenne Cu-N_{dpm} de 1,96 Å est similaire à celles observées pour d'autres complexes homoleptiques de Cu(II).^{18,19} L'angle dièdre de 6,37 ° entre les cycles pyrroliques illustre une déformation du chélate dipyrroline similaire à celle du complexe de Ni(II) **7e**. Aucune interaction significative associée aux groupements nitriles n'est détectée dans la structure, seule une interaction de type π -stacking faible analogue a celle observée pour les deux complexes de Ni(II) précédents est observée (Figure IV.22). On observe à nouveau la formation de dimères.

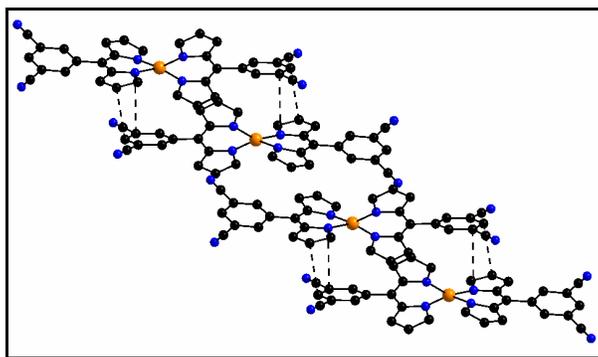


Figure IV.22. L'interaction de type π -stacking au sein de la structure de **7d**.

Les paramètres géométriques de cette interaction sont similaires à ceux du complexe **7d**: la distance entre le cycle pyrrolique et le phényle voisin, $b = 3,326 \text{ \AA}$, la séparation entre centroïdes, $c = 3,895 \text{ \AA}$, et le décalage entre les centroïdes, $a = 1,143 \text{ \AA}$ (Figure IV.22). La distance entre les centres métalliques de cuivre est de $7,064 \text{ \AA}$.

Le complexe **7e** a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CHCl_3 et a été caractérisé par diffraction des rayons X. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. Le cristal est composé d'un cation Cu(II) et deux molécules de ligand **3e**. Le cation Cu(II) adopte une géométrie de coordination plan carré déformée (Figure IV.23). Notons que ce complexe et sa structure cristalline ont été décrits dans la littérature.¹⁹ Par conséquent, seules quelques données structurales sont fournies. Ce complexe fut obtenu préalablement par un processus de transmétallation (voir plus loin IV.7).

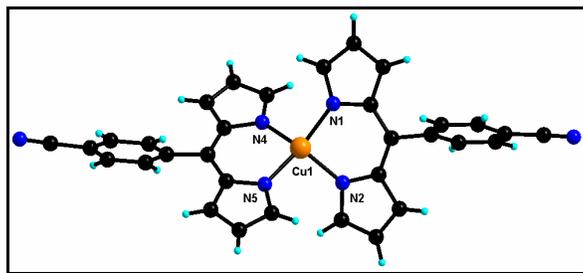


Figure IV.23. Structure cristalline du complexe **7e**.

Tableau IV. 12. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) sélectionnées du complexe **7e**.

Cu1-N1	1,967(2)	N2-Cu1-N4	146,44(11)
Cu1-N2	1,953(2)	N2-Cu1-N5	96,38(9)
Cu1-N4	1,956(2)	N4-Cu1-N5	91,61(9)
Cu1-N5	1,966(2)	N2-Cu1-N1	91,56(9)
		N4-Cu1-N1	97,53(10)
		N5-Cu1-N1	150,12(10)

La distance moyenne Cu-N_{dpm} de $1,96 \text{ \AA}$ est la même que celle observée pour le complexe **7d**. L'angle dièdre de $6,37^\circ$ entre les cycles pyrroliques montre que l'unité dipyrrole dévie de la planarité dans une moindre mesure que pour le complexe **7d**.

IV. 5. d. Complexe de Fe(III) et Co(III) , **8d** et **9d**.

Les deux complexes **8d** et **9d** ont été cristallisés par évaporation lente d'une solution de complexe dans l'acétone. Les monocristaux obtenus **8d** et **9d** ont été

caractérisés par diffraction des rayons X. Ces composés sont isomorphes et cristallisent dans le même groupe d'espace trigonal $P-3c_1$. Le cristal est composé, dans les deux cas, d'un complexe métallique sur un axe de symétrie -3. Le centre métallique adopte une géométrie de coordination octaédrique (Tableaux IV 13 et 14, Figure IV. 24). Les paramètres géométriques du complexe **8d** sont similaires à ceux observés pour le complexe **5a** présenté dans le Chapitre I et à ceux observés pour d'autres complexes de Fe(III) dipyrines rapportés dans la littérature. Cette distance correspond à un état bas spin du Fe(III) au regard des données de la littérature (cf. Chap. I).

Pour le complexe de Co(III), **9d**, la distance Co-N_{dpm} de 1,932(2) Å est très similaire au complexe de Co(III) **6a** (Co-N_{dpm} 1,943 Å, Chap. I.5) et à celles rapportées dans la littérature pour d'autres composés analogues.^{17,29,21,30}

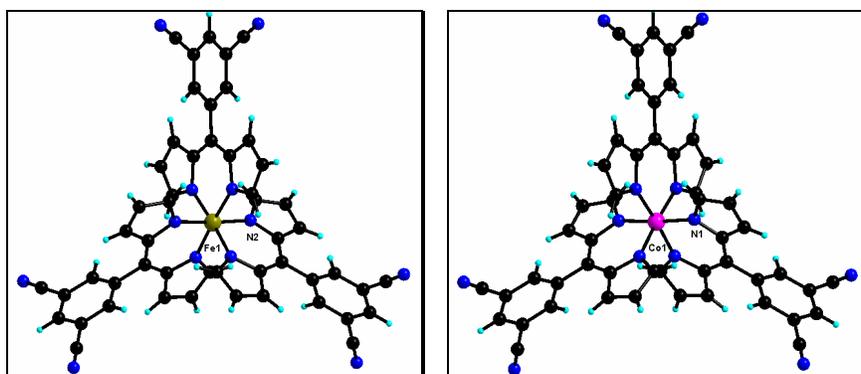


Figure IV.24. Structure cristalline des complexes **8d** (à gauche) et **9d** (à droite).

Tableau IV. 13 et 14. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées des complexes **8d** et **9d**.

Fe1-N2	1,9623(14)	Co1-N1	1,932(2)
N2#1-Fe1-N2	176,27(8)	N1#2-Co1-N1#1	176,00(14)
N2#2-Fe1-N2	91,25(6)	N1#2-Co1-N1#3	86,58(14)
N2#3-Fe1-N2	91,47(8)	N1#1-Co1-N1#3	90,65(10)
N2#4-Fe1-N2	86,14(8)	N1#2-Co1-N1#4	92,26(14)

Comme le montre la Figure IV.25, les complexes s'arrangent en plan de symétrie 3. La distance entre deux centres métalliques au sein du plan est de 13,18(3) Å et la distance entre deux centres métalliques appartenant à deux plans consécutifs est de 7,59(3) Å.

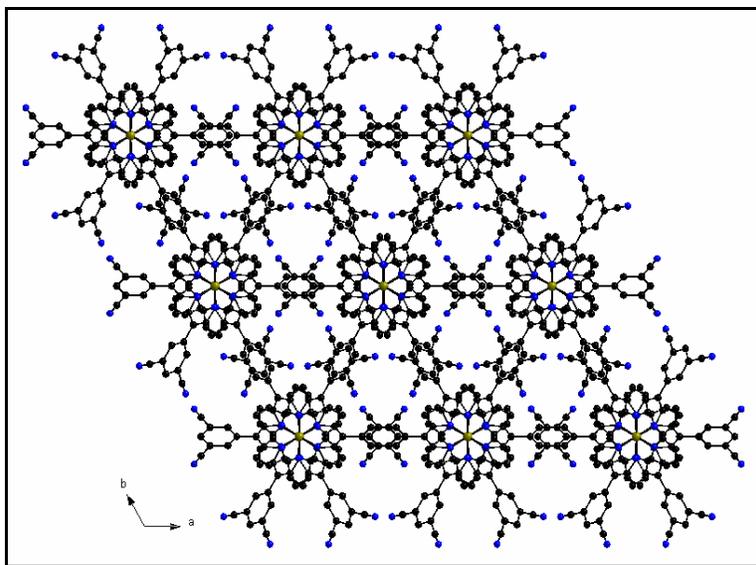


Figure IV.25. Disposition des molécules de complexes de Fe(III) dans le plan *ab*. (Deux plans successifs sont présentés).

Les complexes sont chiraux mais, le groupe d'espace étant centrosymétrique, les deux énantiomères Δ et Λ sont présents dans le cristal (Figure IV. 26). De façon analogue au complexe **5a**, chaque plan *ab* est constitué d'un seul énantiomère et les plans contenant les énantiomères Δ et Λ alternent selon l'axe *c*.

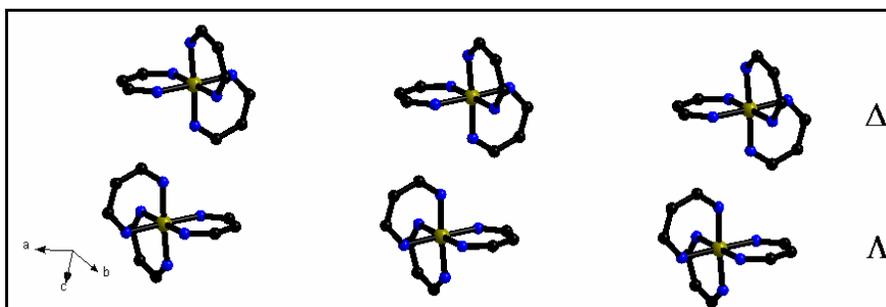


Figure IV. 26. Arrangement selon l'axe *c* des plan d'énantiomères de complexes octaédriques.

Bien que cette organisation soit relativement compacte, elle peut néanmoins s'adapter à la présence d'un invité. Ainsi, par cristallisation du complexe **8d** dans le CHCl_3 , un pseudo-polymorphe de ce composé de formule $[\mathbf{8d}](\text{CHCl}_3)_2$, a été isolé et caractérisé par diffraction des rayons X. La structure cristalline est très similaire à celle de **8d** tant dans les paramètres cristallins que dans le groupe d'espace. Ainsi, ce composé diffère de **8d** par la présence de deux molécules de CHCl_3 qui viennent s'insérer entre les plans de symétrie 3. Par conséquent, la distance entre centres

métalliques au sein du plan *ab* augmente de 0,36 Å par rapport au complexe **8d**, alors que l'écart entre plans augmente de 0,22 Å selon l'axe *c*.

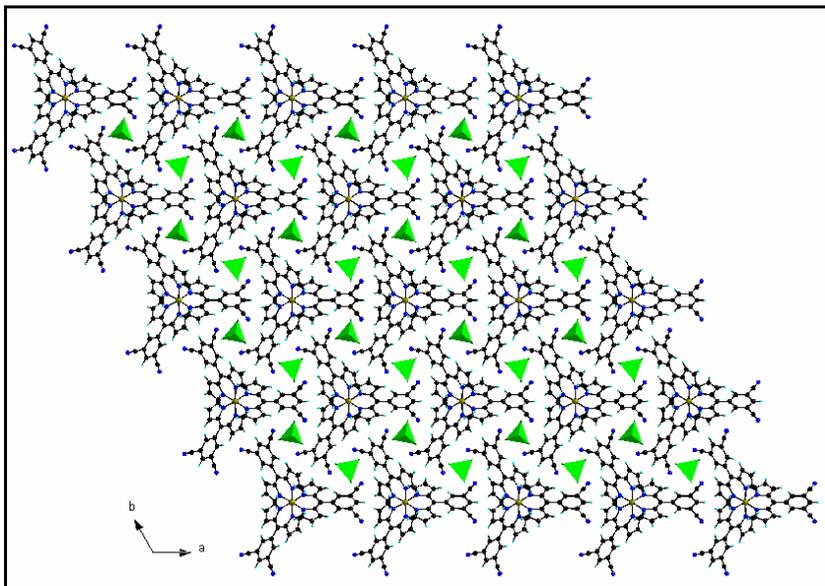


Figure IV.27. Disposition des molécules de CHCl_3 (représentées par un tétraèdre) dans le plan *ab* dans la structure du complexe $[\mathbf{8d}](\text{CHCl}_3)_2$.

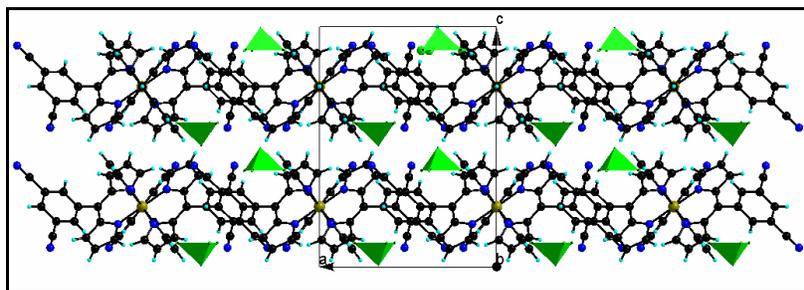


Figure IV.28. Disposition des molécules de CHCl_3 dans les couches sur l'axe *c* du complexe $[\mathbf{8d}](\text{CHCl}_3)_2$.

Afin de tirer parti de cette adaptabilité de la structure de **8d**, nous avons cherché à insérer d'autres molécules portant des groupements $-\text{CCl}_3$ comme le 1,4-bis(trichlorométhyl)benzène (Schéma IV.11.). Malheureusement, malgré de nombreuses tentatives, à ce jour, aucun composé cristallisé n'a pu être obtenu.

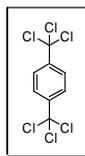


Schéma IV.11. 1,4-bis(trichlorométhyl)benzène

Cette étude structurale est informative. En effet, au-delà de la caractérisation de ces composés, elle révèle que nous sommes en présence d'une bibliothèque de composés présentant tous des géométries de coordination différentes et, par conséquent, des positions relatives des groupements nitriles très variées (Tableau IV. 15). On voit ainsi à quel point le centre métallique coordonné au pôle primaire peut déterminer la dimensionnalité et la topologie de l'architecture bimétallique finale. Ainsi, comme le montre le Schéma IV 12, en supposant une géométrie linéaire de coordination du deuxième centre métallique, une grande gamme de réseaux peut être obtenus. De plus, comme nous l'avons montré, ces composés possèdent des propriétés optiques et électrochimiques différentes pouvant jouer par combinaison avec l'arrangement structurale sur les propriétés physiques macroscopiques des réseaux bimétalliques. En outre, l'utilisation des complexes octaédriques tris(chélate) est susceptible de mener à l'élaboration de solides homochiraux en partant d'un des énantiomères pur.³⁰

Tableau IV. 15. Corrélation entre la géométrie de coordination du centre métallique et l'angle entre phényles du ligand **3d**.

Complexe	∠ entre phényles (°)	∠ dipyrriane /phényle (°)	∠ dipyrriane/dipyrriane (°)
5d : ZnL ₂	62,0	72,54	83,05
6d : NiL ₂	54,0	53,43	54,64
7d : CuL ₂	47,7	54,08	57,93
8d : FeL ₃	89,9	74,32	84,53

Bis[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrriato] = L

Géométrie

Angle entre phényles (°)

Réseau hétérobi métallique

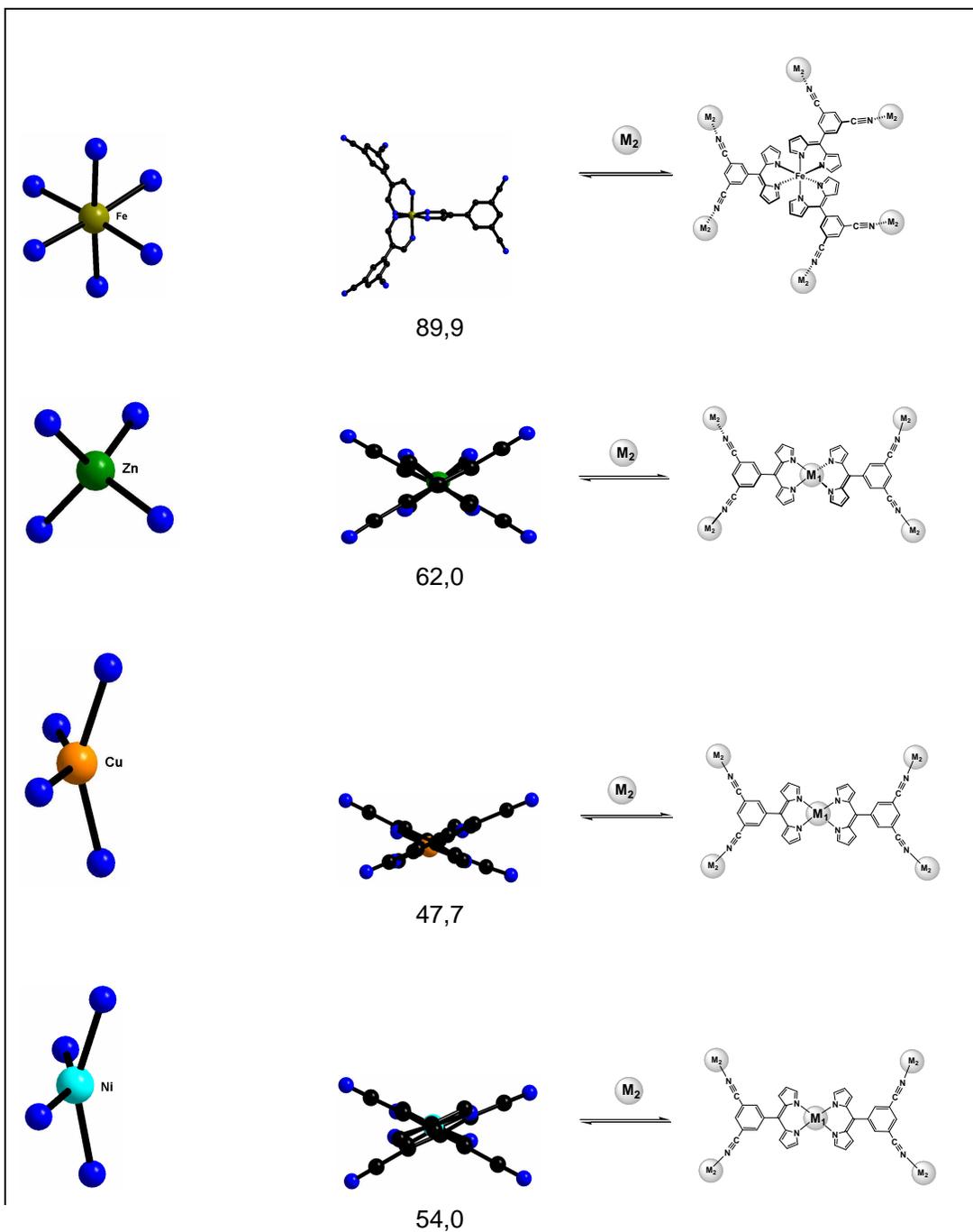


Schéma IV.12. Stratégie de synthèse pour la formation de réseaux de coordination hétérobimétalliques.

IV. 6. Propriétés magnétiques.

Les propriétés magnétiques des composés synthétisés incorporant un centre métallique possédant des électrons non appariés, Cu(II) et Fe(III), ont été étudiées par mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Cependant, à la lumière des études structurales, les distances entre centres métalliques sont longues pour permettre une interaction magnétique entre les ions paramagnétiques situés sur chaque complexe.

L'évolution en fonction de la température (entre 2 et 250 K) de la susceptibilité magnétique, χ , des complexes de cuivre **7d** et **7e** mesurée à l'aide d'un susceptomètre à SQUID sous un champ magnétique de 1000 Gauss nous permet de décrire le comportement magnétique de ces composés comme obéissant à une loi de Curie-Weiss ($\chi = C/T-\theta$) avec pour valeur de la constante de Curie $C = 0,461(1)$ emuK/mol correspondant à 1 spin par molécule avec $\theta = -0,8$ K pour **7d** (Figure IV.29) et $C = 0,4839(1)$ emuK/mol et $\theta = -0,07$ K pour **7e**. Les très faibles valeurs de la température de Weiss suggère une très faible interaction antiferromagnétique voire l'absence d'interaction. Ceci est cohérent avec l'analyse structurale qui a montré une distance longue entre les centres magnétiques pour ces deux composés.

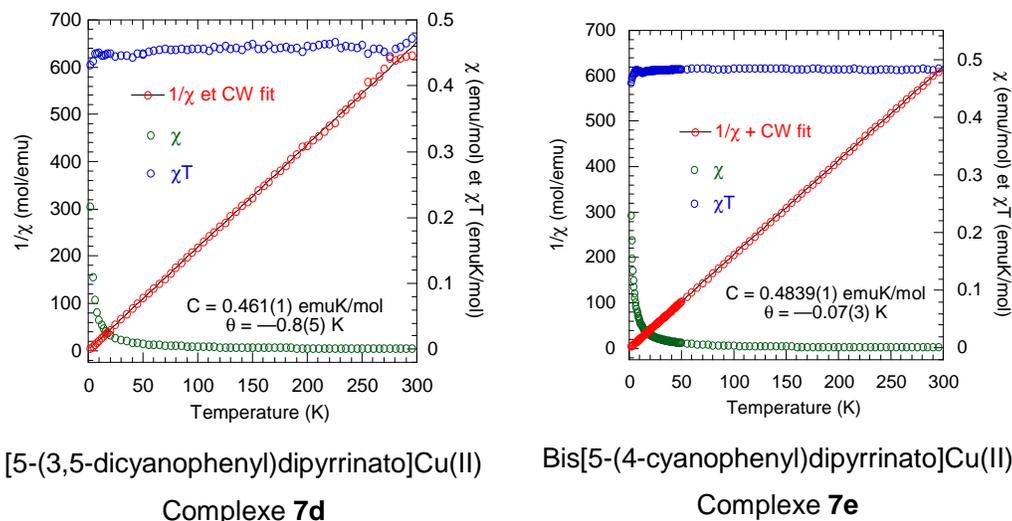
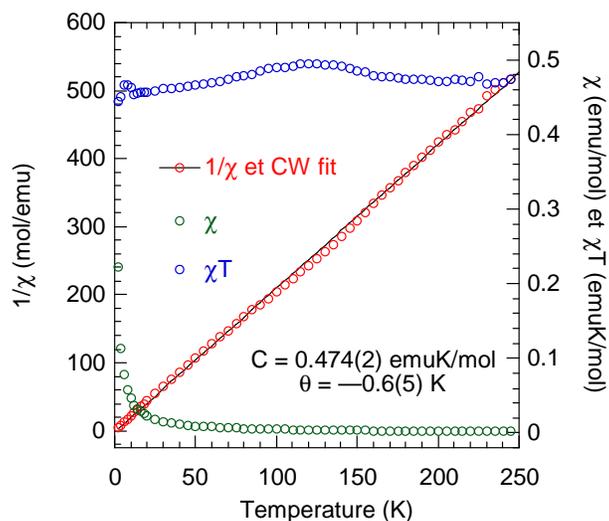


Figure IV.29. Evolution de la susceptibilité magnétique de **7d** (à gauche) et **7e** (à droite) en fonction de la température sous un champ de 1000 Gauss.

Les propriétés magnétiques du complexe de Fer **8d** ont également été étudiées. L'évolution en fonction de la température (entre 2 et 250 K) de la susceptibilité magnétique, χ , mesurée à l'aide d'un susceptomètre à SQUID sous un champ magnétique de 1000 Gauss permet de décrire le système comme obéissant à

une loi de Curie-Weiss ($\chi = C/T-\theta$) avec pour valeur de la constante de Curie $C = 0,474(2)$ emuK/mol correspondant à 1 spin quasiment indépendant avec $\theta = -0,6$ K par molécule (Figure IV.30). Ceci suggère à nouveau qu'il n'y pas d'interaction magnétique inter-moléculaire.



Tris[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato]Fe(III)

Figure IV.30. Evolution de la susceptibilité magnétique de **8d** en fonction de la température sous un champ de 1000 Gauss.

IV. 7. La transmétallation, source de nouveaux complexes hétéroleptiques.

Après avoir préparé et caractérisé les différents complexes homoleptiques présentés ci-dessus, nous nous sommes attachés à les employer comme métallatectons pour la construction d'assemblages hétérométalliques. Dans un premier temps, notre intérêt s'est concentré sur la famille de composés **d** incorporant le ligand 5-(3,5-dicyanophényl)dipyrine. Notre objectif étant centré sur la préparation de réseaux poreux, des complexes neutres ont été associés avec ces métallatectons afin d'éviter la présence d'anions qui pourraient alors occuper d'éventuels pores. Ainsi, les complexes suivants ont été employés : $Mn(hfac)_2 \cdot 3H_2O$, $Cu(hfac)_2 \cdot H_2O$, $Co(hfac)_2$, $Ni(hfac)_2$, $Mn(acac)_2$, $Cu(AcO)_2$, $Ni(salen)$, $Co(salen)$, $HgCl_2$, $Co(SCN)_2$. La méthode de diffusion liquide-liquide a été utilisée en modifiant plusieurs paramètres de cristallisation tels que la concentration des solutions de complexes et de métallatectons, la stoechiométrie, les solvants. Malgré de nombreux essais, aucun système hétérométallique n'a pu être obtenu. Cependant, de façon assez surprenante, de nouveaux complexes hétéroleptiques ont été isolés.

Par diffusion d'une solution de $(\text{hfac})_2\text{Co}$ dans une solution du complexe de Zn **5d**, des monocristaux rouges ont pu être isolés. Il ne s'agit pas d'un réseau de coordination mais d'un complexe hétéroleptique discret $[\text{Co}(\text{hfac})(5-(3,5\text{-dicyanophényl})\text{dipyrrinato})_2]$ **11d** (Figure IV.31 haut). Un ligand capant imposant une géométrie plan carrée a alors été utilisé, le salen. La même diffusion d'une solution de $(\text{salen})\text{Co}$ dans une solution de **5d** mène à la formation de monocristaux de $[\text{Co}(\text{salen})(5-(3,5\text{-dicyanophényl})\text{dipyrrinato})]$ **12d**. (Figure IV.31 bas). A nouveau, une réaction de transmétallation est observée. Le ligand salen peut se déformer pour aboutir à une géométrie octaédrique du centre métallique en présence d'un chélate additionnel comme nous l'avons vu avec le complexe **14c** au chapitre III. Notons que dans la chronologie de ce travail, c'est en réalité la réaction de transmétallation qui a inspiré la préparation de **14c**.

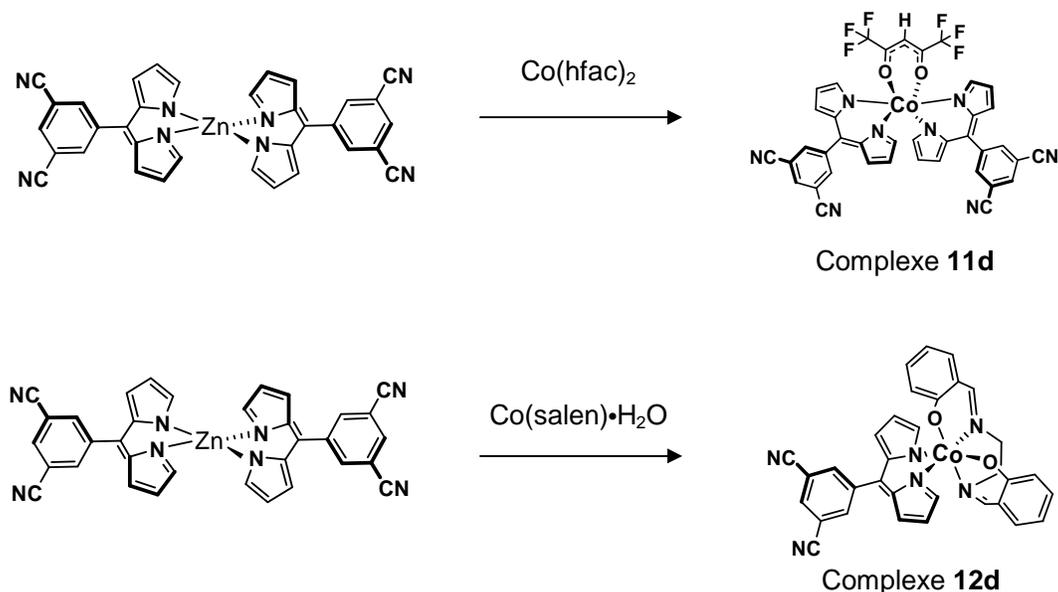


Figure IV.31. Représentation schématique de la réaction de transmétallation entre le complexe **5d** et les sels métalliques $\text{Co}(\text{hfac})_2$ (haut) et $\text{Co}(\text{salen})$ (bas).

Il est intéressant ici de mettre en avant le fait que les métallatectons préparés ont été jusqu'alors vus comme des entités rigides et stables. Or leur stabilité n'empêche pas leur réactivité comme le montre ce phénomène de transmétallation. Les composés ici formés sont intéressants et inédits dans la chimie des dipyrines. Nous avons alors cherché à préparer directement toute une série de complexes hétéroleptiques de Cu(II) et Co(III) incorporant les ligands **3d** et **3e** afin de les utiliser par la suite comme briques de construction (Schéma IV.13)

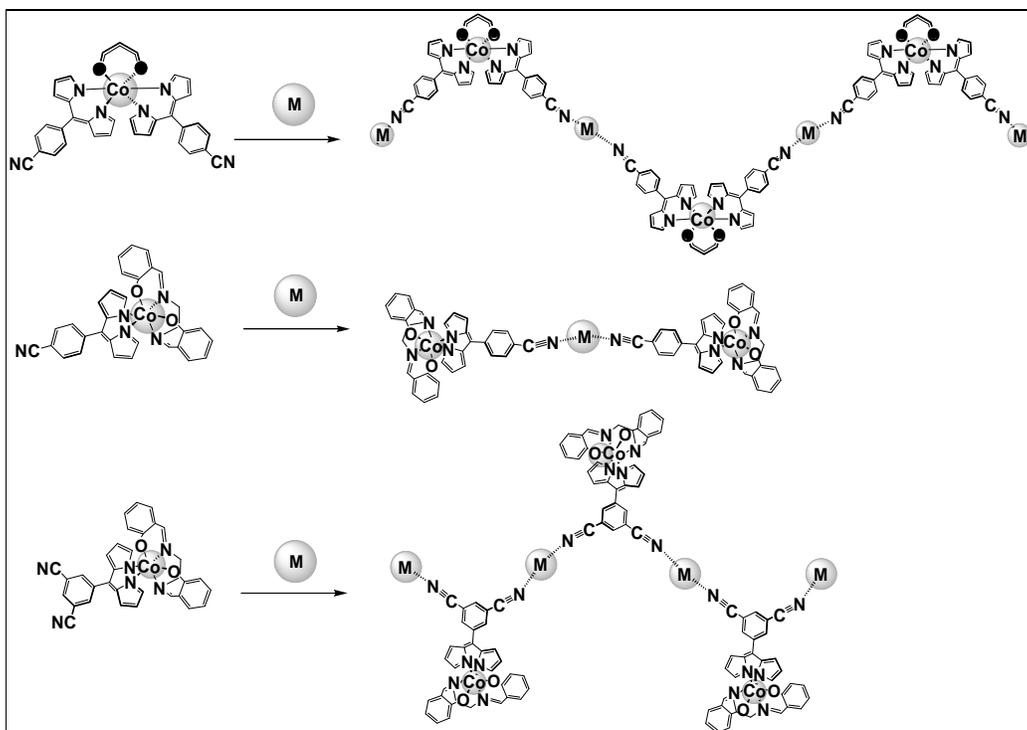


Schéma IV.13. Stratégie de synthèse de systèmes hétérobimétalliques à partir de complexes hétéroleptiques.

IV. 8. Synthèse de complexes hétéroleptiques de Cu(II) et Co(III)

IV. 8. a. Complexes incorporant le ligand 3d.

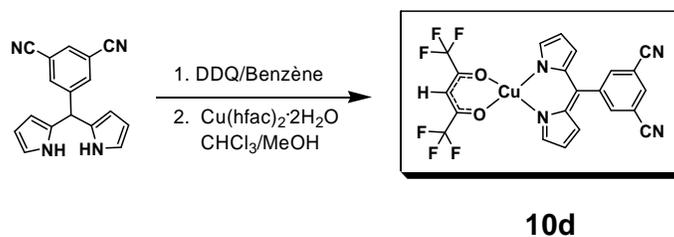


Schéma IV.14. Procédure de synthèse du complexe métallique **10d**.

Le complexe de Cu(II) (**10d**) a été préparé en utilisant la méthode **B** (cf Schéma IV.8). Le composé **2d** a été tout d'abord oxydé en **3e** par la DDQ. Par réaction de cet intermédiaire avec une solution de $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ pendant 10 min puis purification par chromatographie sur colonne, le complexe **10d** est obtenu avec un rendement de 31% (Schéma IV.14).

La même procédure a été utilisée pour la préparation du complexe de Co(III) **11d** avec également un rendement de 31% (Schéma IV.15).

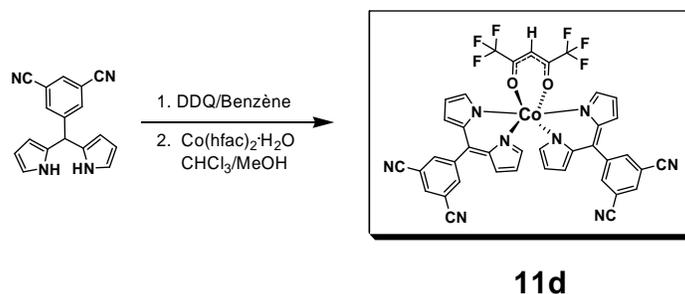


Schéma IV.15. Procédure de synthèse du complexe métallique **11d**.

La méthode de synthèse **C** a été utilisée pour la préparation du complexe **12d**. Elle consiste en la réaction de la base libre dipyrriane pure, solubilisée dans le CHCl_3 , et d'une solution du $\text{Co}(\text{salen})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans le MeOH à température ambiante pendant 1 h, puis purification par chromatographie sur colonne pour isoler **12d** avec un rendement de 30% (Schéma IV.16).

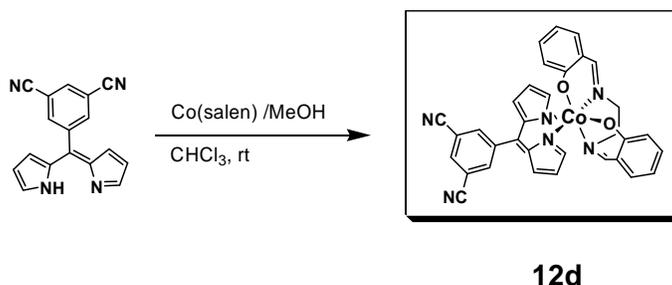


Schéma IV.16. Procédure de synthèse du complexe métallique **12d**.

IV. 8. b. Synthèse de complexes hétéroleptiques de Cu(II) et Co(III) avec le ligand **3e**.

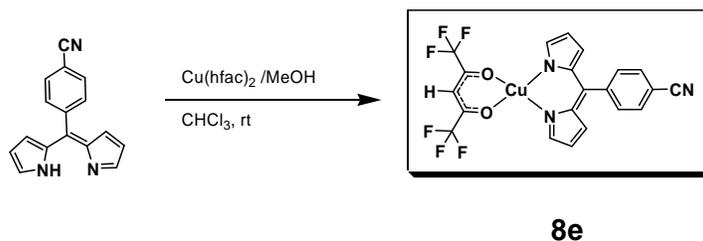


Schéma IV.17. Procédure de synthèse du complexe métallique **8e**.

Le complexe de Cu(II) **8e** a été préparé par la procédure **C** avec un rendement de 28% (Schéma IV.17).

Notons que ce complexe peut être considéré comme un analogue inorganique du benzonitrile et ainsi être utilisé comme ligand pour la préparation de complexes discrets. La réaction de six équivalents de **8e** avec un équivalent de $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans

le THF pendant une nuit nous a permis d'isoler le complexe de nickel **6e**. Il s'agit en quelque sorte d'une réaction d'échange de ligands qui mène à un complexe homoleptique à partir d'un complexe hétéroleptique. De même par réaction de quatre équivalents de **8e** avec un équivalent de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, le complexe **7e** a été isolé

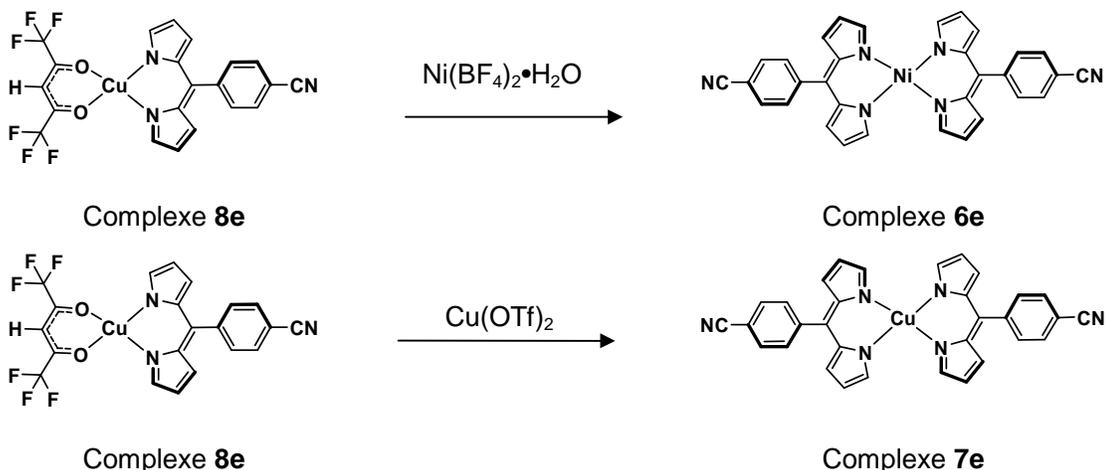


Figure IV.32. Représentation schématique de la réaction d'échange de ligands entre le complexe **8e** et les sels métalliques $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ respectivement.

Le complexe de Co(III) **9e** a été préparé par la procédure **B**, avec un rendement de 31% (Schéma IV.18).

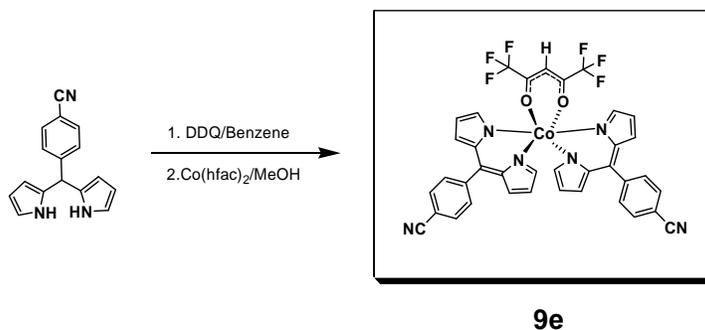


Schéma IV.18. Procédure de synthèse du complexe métallique **9e**.

Le complexe **10e** a été élaboré par la méthode **C** avec un rendement de 27% (Schéma IV.19).

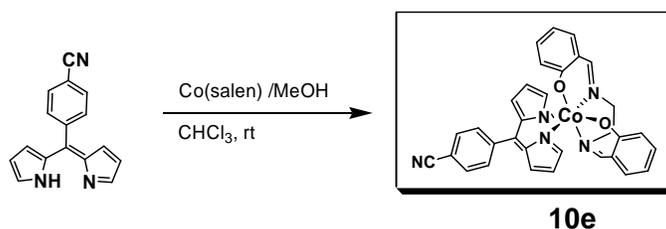


Schéma IV.19. Procédure de synthèse du complexe métallique **10e**.

Après avoir préparé directement ces complexes hétéroleptiques, nous les avons caractérisés par spectroscopie UV-Visible, voltammétrie cyclique et diffraction des rayons X.

IV. 8. c. Spectroscopie UV-Visible.

Dans le CH_2Cl_2 , les complexes **10d** et **8e** présentent des maxima d'absorption similaires à 492/495 nm qui correspondent à un processus de transfert de charge ligand→métal entre le chélate dipyrriine et le Cu(II) avec un épaulement à 484 et 479 nm pour les complexes **10d** et **8e** respectivement (Figure IV. 33). Des données similaires ont été décrites pour d'autres complexes hétéroleptiques du type (hfac)Cu(dpm) et (acac)Cu(dpm).^{18,19,31,32}

Tableau IV.16. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane (**10d** et **8e**).

Composé	λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$]			
10d	304 (15900)	331 (12500)	360 (8000)	484 (34500) 495 (46000)
8e	317 (35000)			479 (62400) 492 (84500)

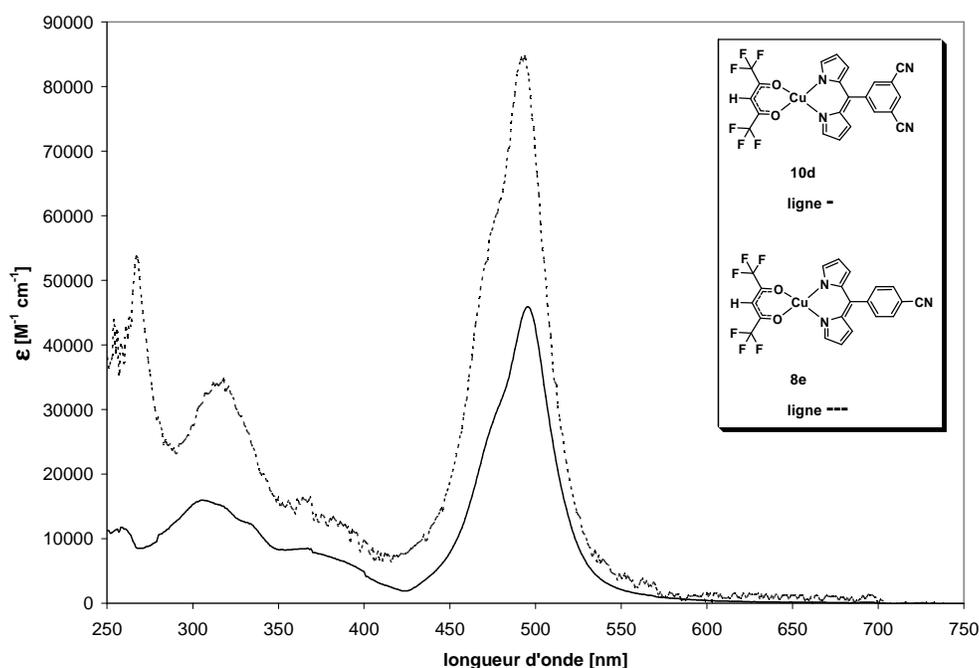


Figure IV.33. Spectre UV-Visible de **10d** et **8e** dans CH_2Cl_2 .

Les complexes de Co(III) **11d** et **9e** présentent un maximum d'absorption dans le CH₂Cl₂ à 486 nm, il s'agit a nouveau d'un processus de transfert de charge ligand→métal entre le chélate dipyrriane et le Co(III) (Figure IV. 34). Les spectres des deux complexes sont quasiment identiques et des bandes d'absorption entre 310 et 380 similaires aux complexes de Cu(II) sont également observées.

Tableau IV.17. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane (**11d** et **9e**).

Composé	λ_{\max} [nm] (ϵ) [mol ⁻¹ L cm ⁻¹]			
11d	269 (28800)	311(40000)	384 (20800)	486 (77000)
9e	270 (45400)	309 (46000)	382 (23300)	485 (84600)

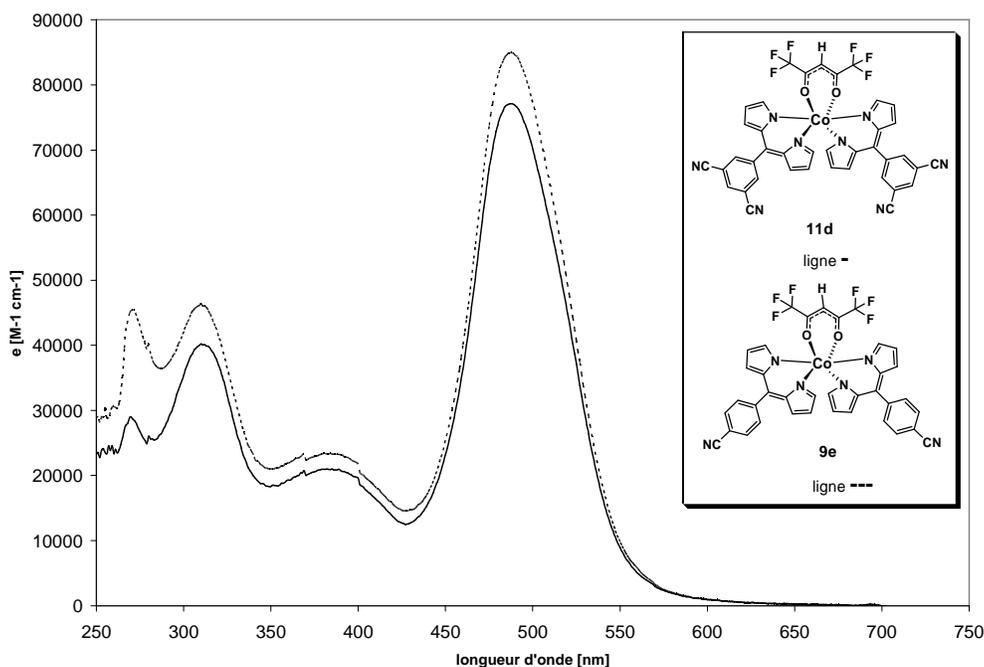


Figure IV.34. Spectre UV-Visible de **11d** et **9e** dans CH₂Cl₂.

Les complexes de Co(III) **12d** et **10e** présentent un maximum d'absorption entre 494 et 512 nm correspondant au processus de transfert de charge ligand→métal entre le chélate dipyrriane et le Co(III) (Figure IV. 35). La bande autour de 399 nm correspond à une transition intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$ associée à l'azométhine.³³ Une bande très intense autour de 272 nm est observée, elle est présente dans le spectre du ligand **3e** (Figure IV.5) et correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du système aromatique.^{15b,17}

Tableau IV.18. Données d'absorption UV-Visible dans le dichlorométhane (**12d** et **10e**).

Composé	λ_{\max} [nm]	ϵ [$\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$]
12d	270 (87500) 290(66300) 404 (44000) 494 (37200)	
10e	272 (63000) 302(31000) 399 (15600) 512 (24000)	

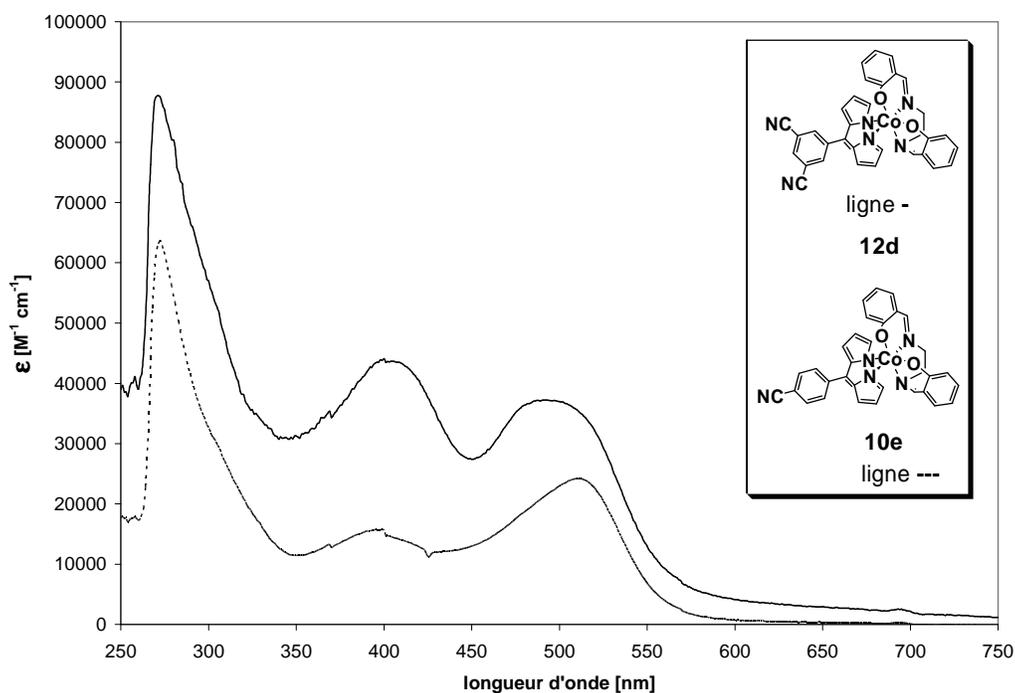


Figure IV.35. Spectre UV-Visible de **12d** et **10e** dans CH_2Cl_2 .

IV. 8. d. Propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques des complexes hétéroleptiques ont été étudiées par voltammétrie cyclique.

Les complexes de Cu(II) **10d** et **8e** ont été étudiés par voltammétrie cyclique, avec pour électrolyte support une solution 0,1M $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ dans CH_2Cl_2 , à température ambiante, à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le ferrocène a été utilisé comme référence interne. Les voltammogrammes présentés Figure IV.36 sont complexes et montrent plusieurs processus de réduction (à droite). Le voltammogramme de **8e** présente une vague de réduction quasi-réversible à $E_{1/2} = -1,21 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ($\Delta E = 0,099 \text{ V}$). Cette réduction correspond au couple $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$. Cette

observation est similaire aux complexes **7d** et **7e** et aux complexes de (2,2'-Bidipyrinato)Cu(II) rapportés dans la littérature.²³ Par contre, le complexe **10d** (Figure IV.38, à gauche), présente uniquement des processus de réduction irréversibles. Un balayage à plus grande vitesse n'a pas permis d'atteindre une quelconque réversibilité de ces phénomènes de réduction. Le résultat suggère que le complexe de Cu(II) **10d**, se décompose lors de la réduction du Cu(II) à Cu(I), un phénomène similaire a été observé par Lindsey pour le complexe de Zn[(5-phényl)dipyrinato].^{15a}

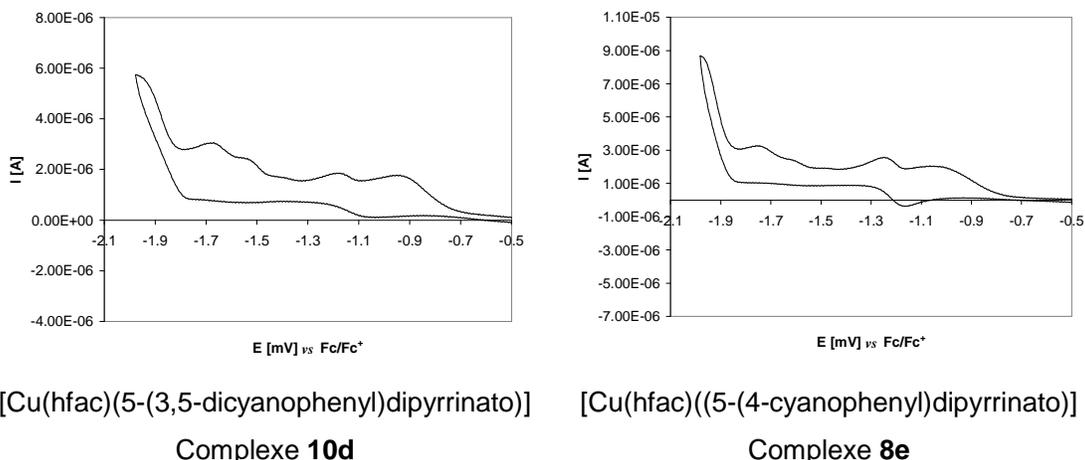
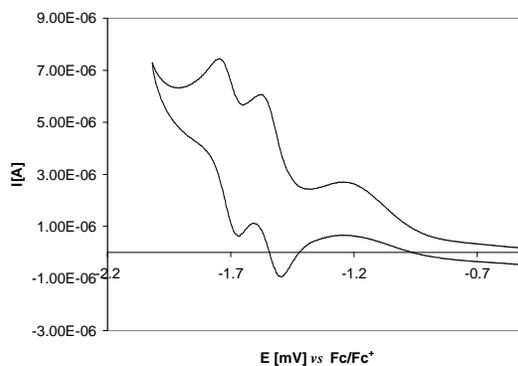
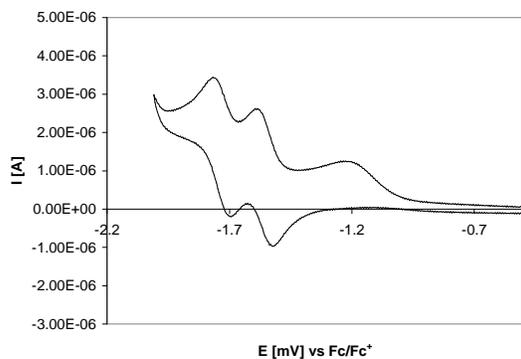


Figure IV.36. Voltammogramme des complexes **10d** (à gauche) et **8e** (à droite) dans CH_2Cl_2 vs Fc/Fc^+ .

Les complexes de Co(III) **11d** et **9e** ont été étudiés par voltammétrie cyclique, avec pour électrolyte support une solution 0,1M (*n*-Bu₄N)PF₆ dans CH_2Cl_2 , à température ambiante, à une vitesse de balayage de 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le ferrocène a été utilisé comme référence interne. Les voltammogrammes présentés Figure IV.37 montrent pour les deux complexes une première vague de réduction réversible à $E_{1/2} = -1,55$ ($\Delta E = 0,079$ V) et $-1,54$ V vs Fc/Fc^+ ($\Delta E = 0,079$ V) pour **11d** et **9e** respectivement. Cette réduction correspond au couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Une deuxième vague de réduction réversible à $E_{1/2}$ de $-1,73$ ($\Delta E = 0,084$ V) et $-1,71$ V vs Fc/Fc^+ ($\Delta E = 0,083$ V) pour **11d** et **9e** respectivement. La deuxième réduction correspond au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$.



[Co(hfac)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)₂]

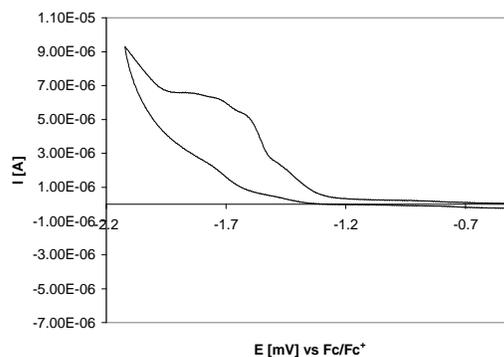
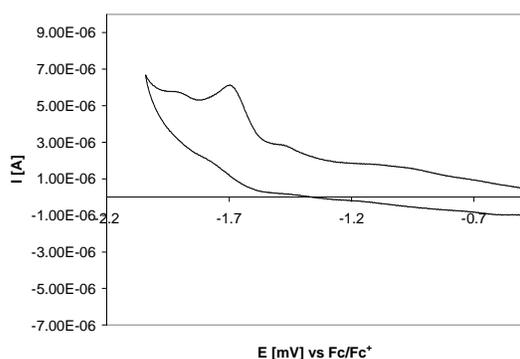
Complexe **11d**

[Co(hfac)((5-(4-cyanophényl)dipyrinato)₂)]

Complexe **9e**

Figure IV.37. Voltammogramme du complexe **11d** (à gauche) et **9e** (à droite) dans CH₂Cl₂ vs Fc/Fc⁺.

A nouveau les complexes de Co(III) **12d** et **10e** ont été étudiés par voltammétrie cyclique, avec pour électrolyte support une solution 0,1M (*n*-Bu₄N)PF₆ dans CH₂Cl₂, à température ambiante, à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹. Le ferrocène a été utilisé comme référence interne. Comme le montre la Figure IV.38, le comportement rédox de ces composés est radicalement différent de celui des complexes (hfac)Co(dpm)₂. Seuls des processus redox irréversibles sont observés. Ceci suggère que les complexes de Co(III) **12d** et **10e** subissent probablement des processus de décooordination du dpm ou de demétallation, le même comportement a été observé pour le complexe **14c** (Chap. III). Quelque soit le substituent en position *para*, amide ou nitrile, le même voltammogramme est observé.



[Co(salen)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)]

Complexe **12d**

[Co(salen)(5-(4-cyanophényl)dipyrinato)]

Complexe **10e**

Figure IV.38. Voltammogramme du complexe **12d** (à gauche) et **10e** (à droite) dans CH₂Cl₂ vs Fc/Fc⁺.

IV. 9. Structure cristalline des complexes hétéroleptiques.

IV. 9. a. Complexes de Cu(II) **10d** et **8e**.

Le complexe **10d** a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2/n$, avec un ion Cu(II), un ligand **3d**, et une unité hexafluoroacétylacétonate (hfac) présents dans le cristal. La sphère de coordination plan carré du cation Cu(II) est composée de deux atomes d'azote de **3d** et deux atomes d'oxygène de l'unité hfac (Figure IV. 39). Les distances Cu-N_{dpm} et Cu-O_{hfac} sont similaires à celles décrites dans la littérature pour des complexes hétéroleptiques de Cu(II) (Tableau IV. 19).^{18,19,32} L'angle dièdre entre les deux cycles pyrroliques de 3,79° montre que l'unité dipyrriane dévie légèrement moins de la planarité que dans le complexe homoleptique **7d**.

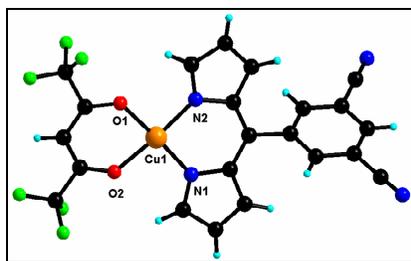


Figure IV.39. Structure cristalline du complexe **10d**.

Tableau IV. 19. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **10d**.

Cu1-N2	1,938(2)	N2-Cu1-N1	92,46(10)
Cu1-N1	1,945(2)	N2-Cu1-O2	173,28(9)
Cu1-O2	1,967(2)	N1-Cu1-O2	89,57(9)
Cu1-O1	1,975(2)	N2-Cu1-O1	89,62(9)
		N1-Cu1-O1	174,35(9)
		O2-Cu1-O1	88,95(8)

Aucune interaction significative associée aux groupements nitriles, ni de type π -stacking n'est observée.

Le complexe **8e** a été cristallisé par diffusion lente de diéthyl éther dans une solution du complexe dans CH_2Cl_2 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le groupe d'espace

tetragonal $I4_122$, avec un ion Cu(II), un ligand **3e**, une unité hfac et une molécule de dichlorométhane présents dans le cristal. Le complexe se trouve sur un axe 2. Comme pour **10d**, la sphère de coordination plan carré du cation Cu(II) est composée de deux atomes d'azote de **3e** et deux atomes d'oxygène du hfac (Figure IV. 40). Les données géométriques (distances et angles) sont similaires à celles du complexe **10d**. L'angle dièdre entre les deux cycles pyrroliques est de $7,64^\circ$.

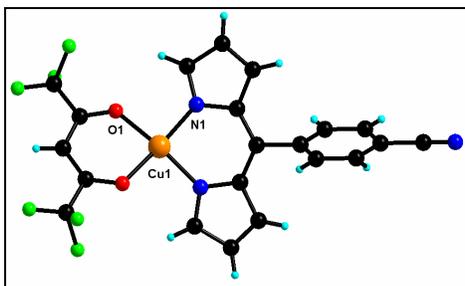


Figure IV.40. Structure cristalline du complexe **3e**, la molécule de CH_2Cl_2 n'est pas représentée par souci de clarté. Une seule des deux positions des atomes de fluor du ligand hfac est représentée.

Tableau IV. 20. Distances (Å) et angles ($^\circ$) sélectionnées du complexe **3e**.

Cu1-N1	1,950(4)	N1-Cu1-N1#1	92,5(3)
Cu1-O1	1,957(3)	N1-Cu1-O1#1	169,10(17)
		N1-Cu1-O1	90,15(17)
		O1#1-Cu1-O1	89,2(2)

Une liaison hydrogène faible³⁴ est observée impliquant le C-H du ligand hfac comme donneur et l'atome d'azote du groupement nitrile comme accepteur. La translation de cette interaction mène à la formation d'une chaîne selon l'axe *a*. (Figure IV. 41 et Tableau IV.21).

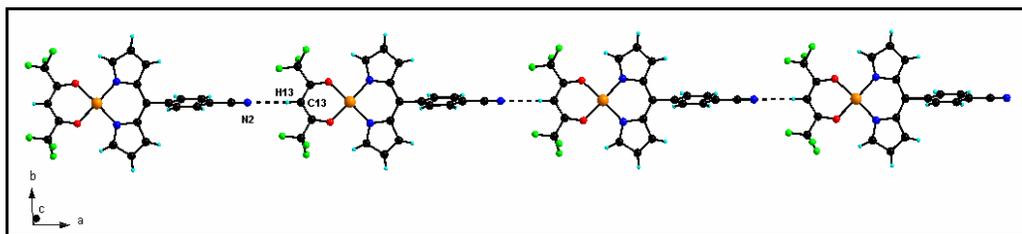


Figure IV.41. Liaisons hydrogène entre le C-H et l'azote du nitrile.

Tableau IV.21. Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans la structure cristalline du complexe **8e**.

D—H...A	H...A	D...A	∠D—H...A
C(13)—H(13)...N(2)	2,694	3,625(2)	180,0

IV. 9. b. Complexes de Co(III) **11d** et **9e**.

Le complexe **11d** a été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$, avec un ion Co(III), deux ligands **3d**, une unité hfac et deux molécules de CHCl_3 présents dans le cristal. La sphère de coordination octaédrique du cation Co(III) est composée de quatre atomes d'azote de deux ligands **3d** et deux atomes d'oxygène appartenant à l'unité hfac (Figure IV. 42). Les distances Co-N_{dpm} son similaires au complexe homoleptique **9d**. L'angle dièdre entre les deux cycles pyrroliques de 13,32° montre une déformation du chélate.

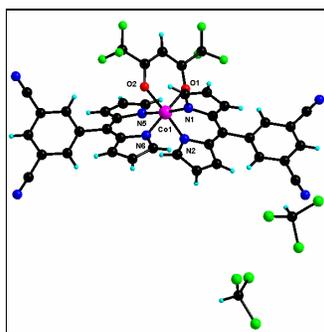


Figure IV.42. Unité asymétrique du complexe **11d**.

Tableau IV. 22. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **11d**.

Co1-N1	1,921(3)	N6-Co1-N2	91,93(10)
Co1-N2	1,899(2)	N6-Co1-O2	86,02(10)
Co1-N5	1,930(3)	N2-Co1-O2	176,52(10)
Co1-N6	1,898(2)	O2-Co1-N1	90,88(10)
Co1-O1	1,925(2)	N6-Co1-O1	178,13(10)
Co1-O2	1,917(2)	N2-Co1-O1	88,45(9)

Les molécules de chloroforme dans la structure du complexe **11d** occupent l'espace entre les molécules de complexe dans le plan ab de façon similaire au complexe $[\mathbf{8d}](\text{CHCl}_3)_2$, elles sont représentées sur les Figures IV.43 et 44.

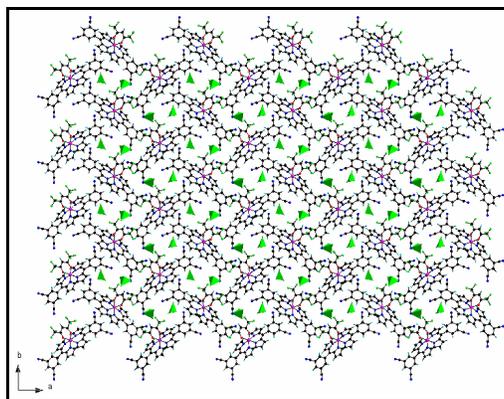


Figure IV.43. Disposition des molécules CHCl_3 (représentées par un tétraèdre) dans le plan ab dans la structure du complexe **11d**.

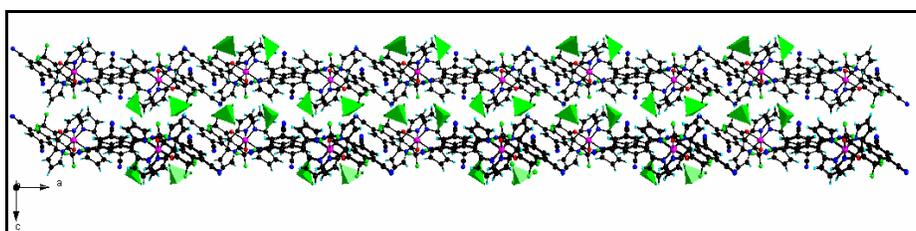


Figure IV.44. Disposition des molécules de CHCl_3 dans les couches sur l'axe c du complexe **11d**.

Le complexe est chiral mais le groupe d'espace ne l'étant pas, les deux énantiomères Δ et Λ sont présents dans le cristal (Figure IV. 45).

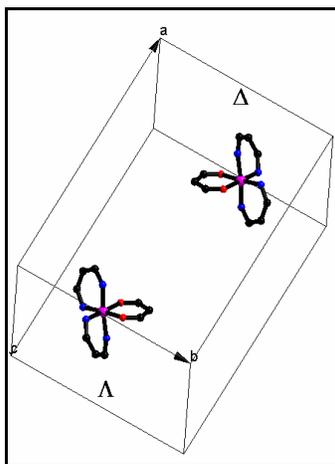


Figure IV.45. Vue de deux énantiomères des complexes octaédriques hétéroleptiques **11d**.

Le complexe **9e** a également été cristallisé par diffusion lente de pentane dans une solution du complexe dans CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le groupe d'espace triclinique

$P\bar{1}$, avec un ion Co(III), deux ligands **3e**, une unité hfac et une molécule d'eau présents dans le solide. La sphère de coordination octaédrique du cation Co(III) est composée de quatre atomes d'azote de deux ligands **3e** et de deux atomes d'oxygène appartenant à l'unité hfac (Figure IV. 46). Les distances et les angles autour du centre métallique sont similaires à ceux du complexe **11d** (Tableau IV. 22). L'angle dièdre entre les deux cycles pyrroliques est de 15,33° et montre que la déformation du chélate pour ce type de complexe est plus importante que pour les dérivés homoleptiques.

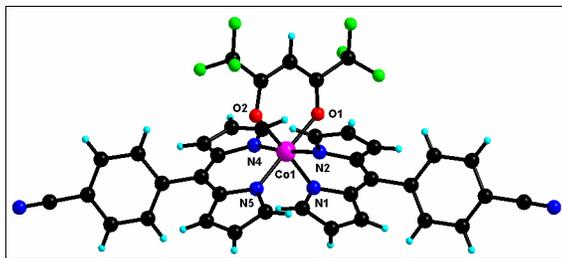


Figure IV.46. Structure cristalline du complexe **9e** (la molécule d'eau n'est pas représentée par souci de clarté).

Tableau IV. 23. Distances (Å) et angles (°) sélectionnées du complexe **9e**.

Co1-N1	1,894(4)	N1-Co1-N5	91,17(16)
Co1-N2	1,922(4)	N1-Co1-N4	91,86(16)
Co1-N4	1,915(4)	N5-Co1-N4	92,30(17)
Co1-N5	1,895(4)	N1-Co1-N2	90,91(16)
Co1-O1	1,930(3)	N5-Co1-N2	93,29(17)
Co1-O2	1,937(3)	N4-Co1-N2	173,71(16)

A nouveau, le groupe d'espace est centrosymétrique et par conséquent, les deux énantiomères Δ et Λ sont présents dans le cristal (Figure IV. 47).

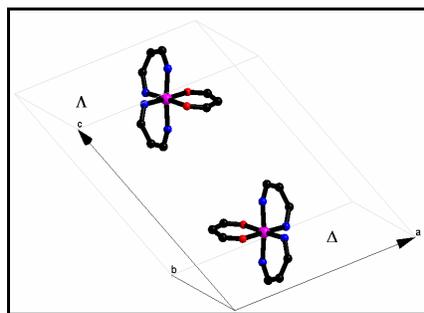


Figure IV.47. Vues des deux énantiomères du complexe **9e**.

IV. 9. c. Complexes de Co(III) **12d** et **10e**.

Le complexe **12d** a été cristallisé par diffusion lente de diethyl éther dans une solution du complexe dans CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, avec un ligand salen, un ion Co(III) un ligand **3d** présents dans le cristal. Le cation Co(III) adopte une géométrie de coordination octaédrique dont la sphère est composée de quatre atomes d'azote, deux appartenant au ligand dipyrinato et deux au ligand salen, et de deux atomes d'oxygène du ligand salen. La conformation adoptée par le salen est la même que pour le complexe **14c** (Chap. III). Le centre métallique est chelaté par le ligand **3d**, il y a donc distorsion du salen (Figure IV.48).³⁵ Les distances Co-N_{dpm} (Tableau IV. 23) sont similaires à celles observées pour le complexe **14c** et pour les complexes homoleptiques $\text{Co}(\text{dpm})_3$.^{15b,21,30} De façon analogue à **14c**, les deux cycles pyrroliques ne sont pas coplanaires mais forment un angle dièdre de 19,23°. A nouveau, la perte de symétrie du ligand salen est confirmée en solution dans le spectre RMN de **12d**.

Tableau IV.24. Distances (Å) et angles (°) de la sphère de coordination du composé **12d**.

Co1-N1	1,931(3)	Co1-N6	1,898(3)
Co1-N2	1,943(3)	Co1-O1	1,906(3)
Co1-N5	1,897(4)	Co1-O2	1,907(3)
N5-Co1-N6	82,30(14)	O1-Co1-N1	89,81(12)
N5-Co1-O1	89,33(14)	O2-Co1-N1	88,72(12)
N6-Co1-O1	91,10(13)	N5-C(1-N2)	91,84(15)
N5-Co1-O2	175,80(13)	N6-Co1-N2	89,02(14)
N6-Co1-O2	94,98(13)	O1-Co1-N2	178,83(13)
O1-Co1-O2	87,52(12)	O2-Co1-N2	91,31(14)
N5-Co1-N1	94,04(14)	N1-Co1-N2	90,15(13)
N6-Co1-N1	176,22(15)		

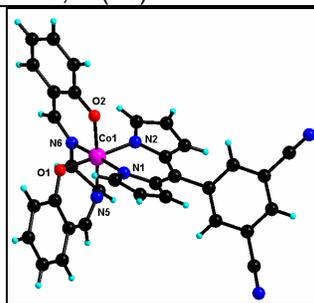


Figure IV.48. Structure cristalline du complexe **12d**.

Le complexe de Co(III) forme deux liaisons hydrogène (Figures IV.49 et 50), l'une avec un –CH comme donneur et l'atome d'oxygène (O2) du ligand salen comme accepteur et l'autre implique l'oxygène du ligand salen comme accepteur et un –CH du phenyl comme donneur. Selon la classification de Jeffrey³⁴ les deux sont faibles (Tableau IV.25). Ces deux interactions mènent à la formation d'un réseau bidimensionnel dans le plan *bc* (Figure IV.51).

Tableau IV.25. Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène dans la structure cristalline du complexe **12d**.

D–H···A	H···A	D···A	∠D–H···A
C13–H13···O1	2,188	3,104(4)	168,71
C22–H22···O2	2,435	3,09(3)	156,66

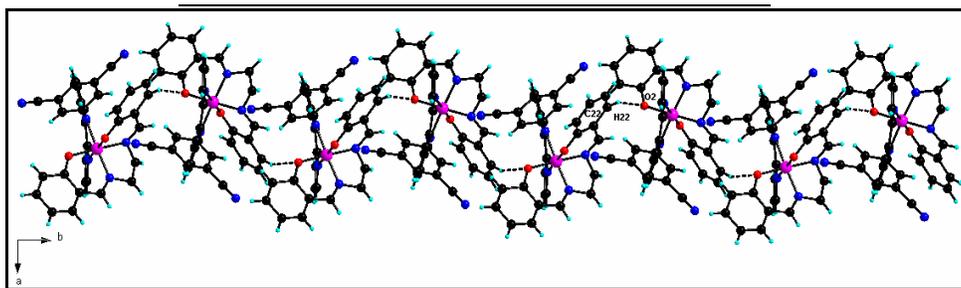


Figure IV.49. Réseau de liaisons hydrogène selon l'axe *b*.

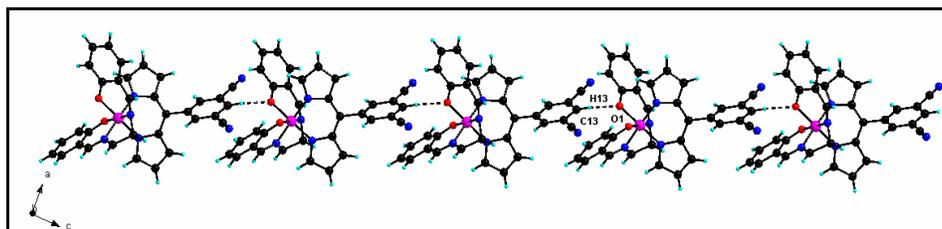


Figure IV.51. Réseau de liaisons hydrogène selon l'axe *c*.

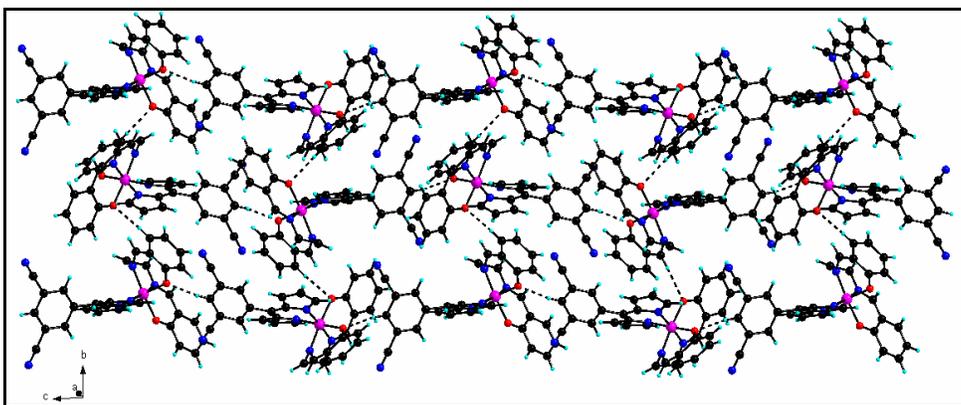


Figure IV.51. Réseau de liaisons hydrogène bidimensionnel selon le plan *bc*.

Les énantiomères Δ et Λ sont présents au sein de cette structure centrosymétrique (Figure IV. 52).

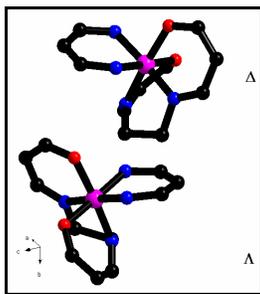


Figure IV.52. Les deux énantiomères du complexe de Co(III) dans la structure de **12d**.

Le complexe **10e** a été cristallisé par diffusion lente de diethyl éther dans une solution du complexe dans CHCl_3 . La structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Il cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $Pha2_1$, avec un ligand salen, un ion Co(III), un ligand **3d** et deux molécules de CHCl_3 présents dans le cristal. Le cation Co(III) adopte une géométrie de coordination octaédrique dont la sphère est composée de quatre atomes d'azote, deux appartenant au ligand dipyrinato et deux au ligand salen, et de deux atomes d'oxygène du ligand salen. La géométrie de ce composé est très similaire à celle adoptée par les complexes **14c** (Chap. III) et **12d** (Figure IV.53 et Tableau IV. 26). Les deux cycles pyrroliques ne sont pas coplanaires mais forment un angle dièdre de $24,07^\circ$ révélant une déformation importante.

Tableau IV.26. Distances (Å) et angles ($^\circ$) de la sphère de coordination du composé **10e**.

Co1-N1	1,932(6)	Co1-N5	1,919(6)
Co1-N2	1,944(6)	Co1-O1	1,898(5)
Co1-N4	1,903(6)	Co1-O2	1,898(4)
O1-Co1-O2	87,2(2)	N4-Co1-N1	93,3(2)
O1-Co1-N4	89,3(2)	N5-Co1-N1	173,7(2)
O2-Co1-N4	174,2(2)	O1-Co1-N2	177,5(2)
O1-Co1-N5	90,4(2)	O2-Co1-N2	90,4(2)
O2-Co1-N5	94,3(2)	N4-Co1-N2	93,0(2)
N4-Co1-N5	81,1(3)	N5-Co1-N2	89,2(2)
O1-Co1-N1	92,2(2)	N1-Co1-N2	88,4(2)
O2-Co1-N1	91,5(2)	N4-Co1-N1	93,3(2)
N5-Co1-N2	89,2(2)	N1-Co1-N2	88,4(2)

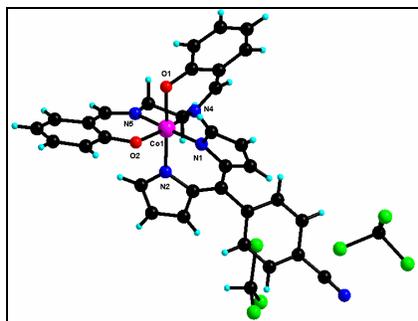


Figure IV.53. Structure cristalline du complexe **10e**.

Le complexe de Co(III) forme une liaison hydrogène faible³⁴ (Figure IV.54), avec un –CH comme donneur et l'atome d'oxygène (O1) du ligand salen comme accepteur. Cette interaction aboutit à la formation d'un réseau monodimensionnel selon l'axe *a* (Figure IV.54).

Tableau IV.27. Distances (Å) et angles (°) de la liaison hydrogène dans la structure cristalline du complexe **10e**.

D–H···A	H···A	D···A	∠D–H···A
C21–H21···O1	2,681	3,478(2)	144,24

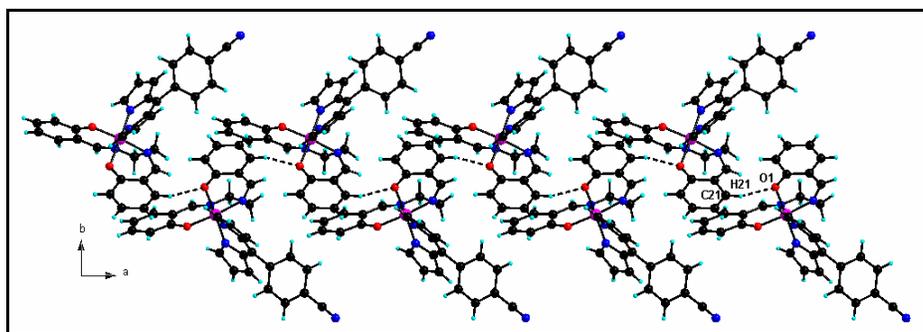


Figure IV.54. Réseau de liaisons hydrogène selon l'axe *a*.

Les molécules de chloroforme dans la structure du complexe **10e** occupent l'espace entre les molécules du complexe dans le plan *ab*, elles sont représentées Figure IV.55, de façon similaire au complexe **11d**.

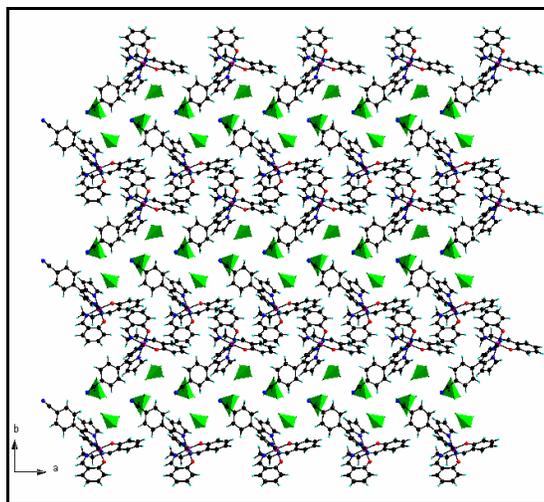


Figure IV.55. Disposition des molécules CHCl_3 (représentées par un tétraèdre) dans le plan ab dans la structure du complexe **10e**.

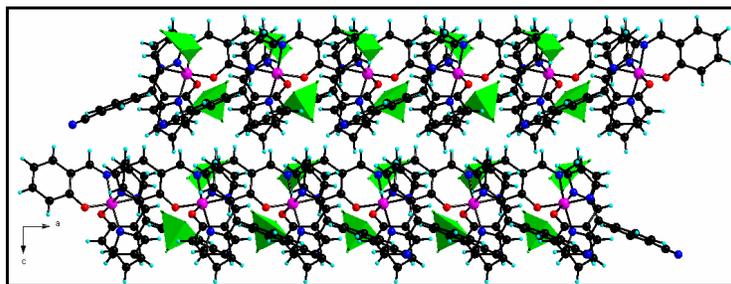


Figure IV.56. Disposition de molécules de CHCl_3 dans les couches selon l'axe c du complexe **10e**.

La figure IV.57 montre les deux énantiomères Δ et Λ présents dans la structure de ce dérivé.

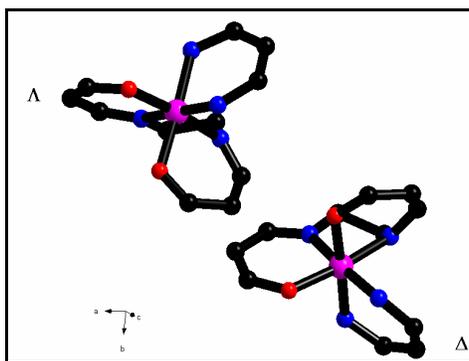


Figure IV.57. Arrangement des énantiomères du complexe de Co(III) dans la structure de **10e**.

IV. 10. Propriétés magnétiques du complexe **10d**.

Les propriétés magnétiques du complexe de Cu(II), **10d**, incorporant le ligand original **3d** ont été étudiées. L'évolution en fonction de la température (entre 2 et 250 K) de la susceptibilité magnétique, χ , de complexe de cuivre **10d** et mesurée à l'aide d'un susceptomètre à SQUID sous un champ magnétique de 1000 Gauss nous permet de décrire le comportement magnétique de ce composé comme obéissant à une loi de Curie-Weiss ($\chi = C/T-\theta$) avec pour valeur de la constante de Curie $C = 0,4218(7)$ emuK/mol correspondant à 1 spin par molécule avec $\theta = -0,32$ K pour **10d** (Figure IV.58). La très faible valeur de la température de Weiss suggère une très faible interaction antiferromagnétique voire une interaction nulle. Ceci est tout à fait cohérent avec l'analyse structurale qui suggère l'absence d'interaction entre centres magnétiques pour le composé **10d**.

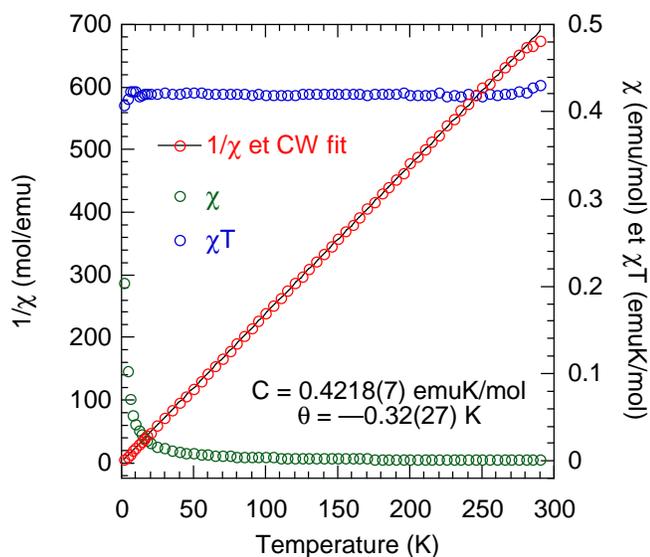


Figure IV.58. Evolution de la susceptibilité magnétique de **10d** en fonction de la température sous un champ de 1000 Gauss.

IV. 11. Architectures hétérométalliques incorporant l'argent(I).

Nous avons désormais en main une série unique de complexes homo- et hétéro-leptiques pour la construction d'assemblages hétérométalliques. Il semble cependant que, comme l'a montré le processus de transmétallation, l'élaboration de telles architectures ne soit pas aisée. Comme mentionné dans l'introduction générale, le groupe de Cohen a réussi à obtenir ce type de système en utilisant des sels d'argent

comme source métallique. Notons d'ailleurs qu'à ce jour, seuls les sels d'argent ont permis d'isoler ces assemblages. Nous avons donc à notre tour cherché à utiliser ce type de sels. Il est intéressant ici de mentionner l'intérêt des composés hétéroleptiques de Co(III). En effet, Cohen a rapporté la structure du réseau tridimensionnel $[\text{Co}(\mathbf{3e})_3]\text{Ag}(\text{OTf})$.²² On peut alors considérer les complexes **9e** et **10e** comme deux unités permettant d'appréhender la réduction progressive de la dimensionnalité du réseau décrit par Cohen en émettant l'hypothèse que les interactions avec les sels d'argent restent identiques. On passe ainsi d'un complexe portant trois groupements nitriles en périphérie, à deux dans le cas de **9e** et un seul dans le cas de **10e** (Figure IV.59).

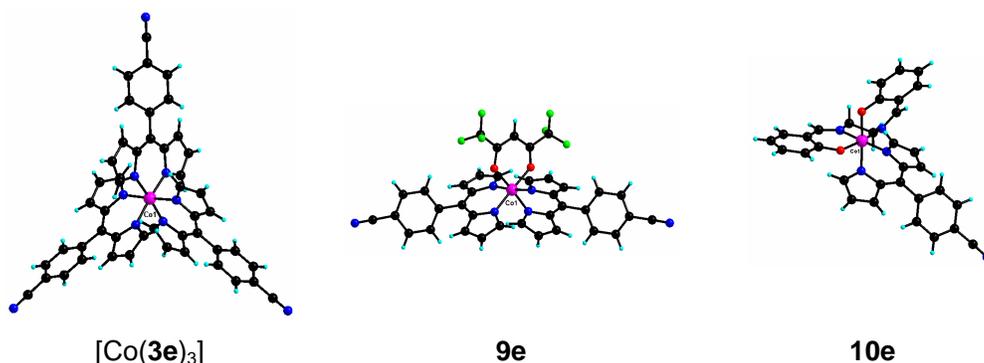


Figure IV.59. Métallatectons **9e** et **10e** utilisés pour l'élaboration de réseaux hétérobimétalliques avec l'argent.

La même analyse pourrait être faite avec l'autre série des complexes (**d**) afin de comparer les deux familles. Cependant, notons que la série **d** devrait être plus complexe par la présence de deux nitriles à la périphérie de chaque ligand (Figure IV.60.).

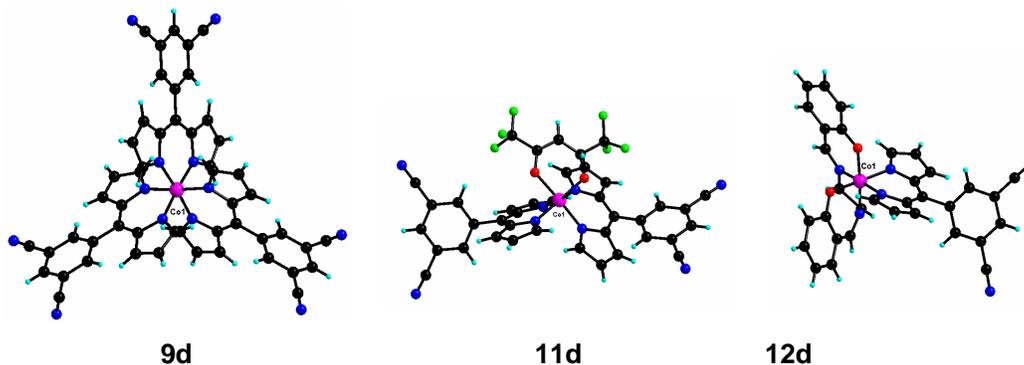


Figure IV.60. Métallatectons **9d**, **11d** et **12d** utilisés pour l'élaboration de réseaux hétérobimétalliques avec l'argent.

La méthode utilisée pour l'obtention des réseaux de coordination hétérométalliques consiste en une évaporation lente à l'abri de la lumière d'un mélange du complexe (1,75 mM) dans le benzène et d'une solution du sel d'argent (1,75 mM) également dans le benzène. Lors du mélange des deux solutions, il arrive qu'un précipité se forme immédiatement, il est alors resolubilisé par addition de benzène et d'acétonitrile.

IV. 11. a. Une interaction supplémentaire: Ag- π .

Le métallotecton au Zn(II), **5d**, offre quatre groupements nitriles à sa périphérie et si l'on émet l'hypothèse d'une géométrie de coordination linéaire de l'argent(I), alors la combinaison de **5d** avec les sels d'argent pourrait former des réseaux de coordination 3D de type diamant. Ceci sous-entend qu'il n'y aucune complexation autre que celle des CN.

Le réseau hétérobimétallique **I** a été obtenu par combinaison du complexe de Zn(II) **5d** avec le sel AgOTf, après quatre semaines d'évaporation. Les monocristaux oranges ont été étudiés par diffraction des rayons X, analyse élémentaire et spectroscopie Infra-rouge. Le réseau **I** (**5d** (AgOTf)₂(C₆H₆)_{2.5}) cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *P2₁/n* et est composé de **5d**, de deux cations Ag^I, deux anions triflate, et de molécules de benzène. Deux molécules de benzène se trouvent en position générale et la troisième sur un centre d'inversion. De manière surprenante, les cations argent(I) ne sont pas uniquement liés aux nitriles et aux anions triflate comme nous aurions pu nous y attendre. Ils interagissent aussi avec une double liaison C=C du pyrrole (C2=C3) de l'unité dipyrrole (Figure IV.61). En considérant cette interaction, la structure globale est un réseau 2D dans le plan *bc* (Figure IV. 62). Les distances Ag-C se trouvent dans l'intervalle de longueurs observées pour des complexes de type argent-arènes η^1 et η^2 et la complexation n'est pas symétrique, un contact Ag-C est plus long que l'autre (Tableau IV. 28)³⁶.

Les distances des deux atomes d'argent au plan moyen du pyrrole coordinant sont de 2,314 et 2,327 Å pour Ag1 et Ag2 respectivement et sont légèrement plus courtes que la distance moyenne de 2,41 Å rapporté par Kochi et collaborateurs dans le cas des arènes.^{36d}

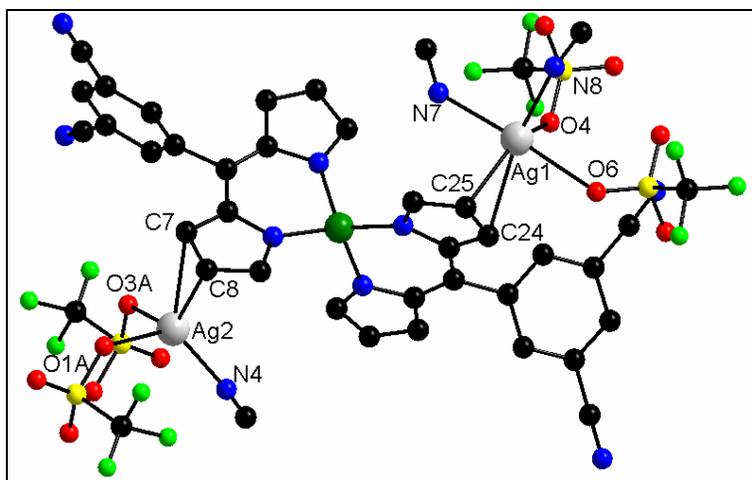


Figure IV.61. Interaction π -Ag en **5d**(AgOTf)₂(C₆H₆)_{2.5}. Les atomes d'hydrogène et les molécules de benzène ont été omis par souci de clarté.

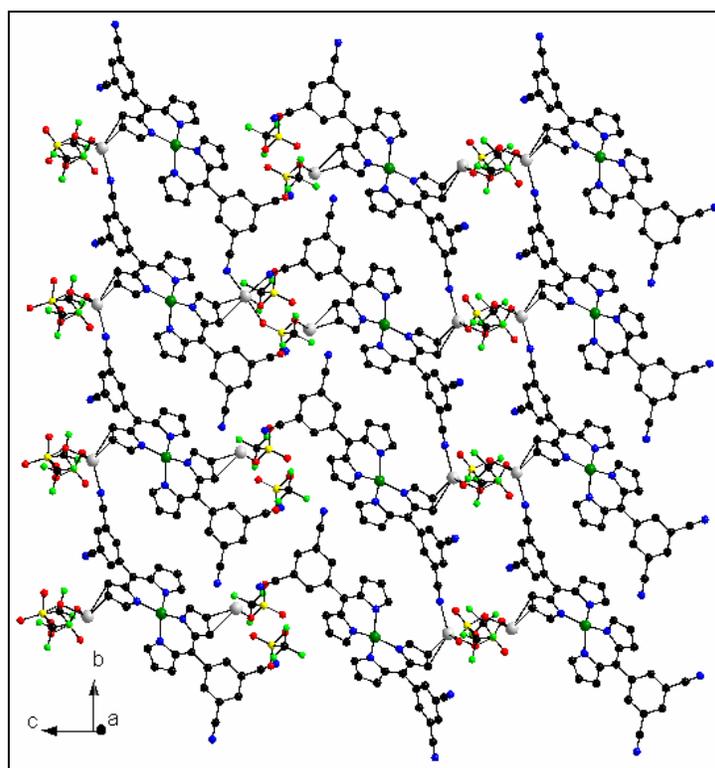


Figure IV. 62. Réseau 2D hétérobimétallique I dans le plan *bc*.

Tableau IV.28. Distances (Å) de l'interaction Ag- π dans le réseau hétérométallique I.

Ag1-C24	2,554(4)	Ag1-N8ii	2,335(4)
Ag1-C25	2,488(4)	Ag1-O4	2,379(3)
Ag1-N7i	2,438(4)	Ag1-O6	2,605(4)
Ag2-C7	2,583(4)	Ag2-C8	2,397(4)
Ag2-N4	2,240(3)	Ag2-O1A	2,363(6)
Ag2-O3A	2,341(6)	C7-C8	1,394(6)
C24-C25	1,392(6)		

L'interaction entre le cation Ag(I) et les arènes a été suggérée il y a plus de 80 ans par Hill qui avait constaté une masse molaire importante du perchlorate d'argent dans le benzène.³⁷ La résolution de la structure cristalline a révélé plus tard l'existence d'un réseau polymérique entre les cations métalliques et les cycles aromatiques.³⁸ Depuis, cette interaction a fait l'objet de nombreuses études. Une analyse faite par Shelly et collaborateurs de la position du cation métallique par rapport au cycle aromatique et de la nature de l'interaction est assez intéressante.^{36b} Si le métal se comporte comme un accepteur σ , il se positionne alors directement au dessus d'un atome de carbone du cycle où la densité électronique est la plus forte (Figure IV. 63. gauche). Cependant, quand les orbitales d sont pleines comme dans le cas de l' Ag(I) , la rétro-donation du métal vers les orbitales π^* du cycle impose que le métal se place de façon symétrique entre deux atomes de carbone afin d'optimiser le recouvrement (Figure IV. 63. droite). L'analyse des structures cristallines pour ce type de système montre que l'argent est en réalité placé de façon dissymétrique au dessus d'une liaison C=C , suggérant une situation intermédiaire.

De telles interactions impliquant des dipyrines à l'état solide n'ont, à notre connaissance, pas été rapportées dans la littérature. Cependant, en solution, des études par RMN, UV-visible et Raman, de ce type d'interaction ont été décrites pour la liaison de Ag(I) par un système allostérique basé sur une porphyrine double-decker de Ce(IV) .³⁹ Notre observation à l'état solide semble appuyer le mécanisme proposé pour le système allostérique rapporté par Shinkai et collaborateurs.³⁹

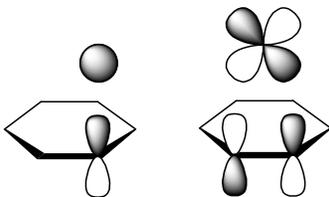


Figure IV. 63. Mode de liaisons d'un centre métallique à un cycle aromatique. A gauche, le métal agit comme un accepteur σ . A droite, rétro-donation du métal vers l'orbitale π^* du cycle.

Notons cependant, que les travaux des groupes de Gambarotta et de Love ont démontré la capacité des dipyrrométhanés à être impliqués dans des interactions π avec des centres métalliques tels que Fe^{II} , Sm^{III} , Co^{II} , K^{I} (Figure IV. 64).⁴⁰

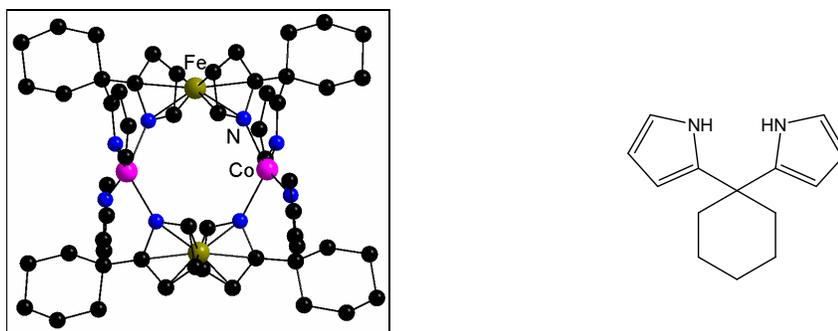


Figure IV. 64. Complexation de type η^5 d'un complexe dipyrrométhane du cobalt. A droite, une représentation du ligand est donnée.^{40d}

IV. 11. b. Rôle du centre métallique.

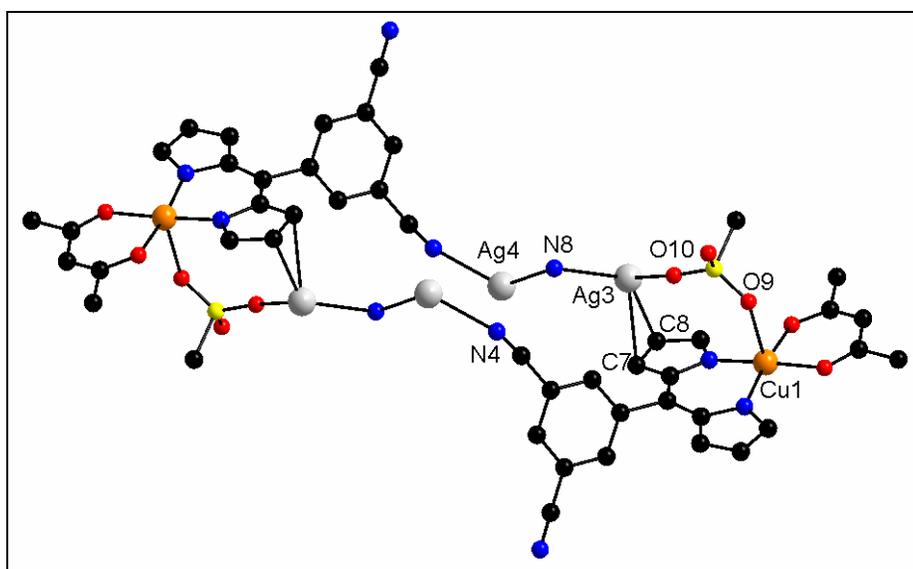


Figure IV. 65. Partie représentative du réseau hétérométallique **II**, qui montre l'interaction Ag- π . Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène, de fluor et la molécule de toluène ont été omis.

Ce résultat assez surprenant nous amène à nous demander si le complexe **5d** présente une particularité qui favoriserait l'interaction $\text{Ag}^+-\pi$. Dans cette question, il y a deux aspects, le rôle du centre métallique utilisé dans le précurseur **5d** et la nature du ligand **3d**. Afin d'aborder la première partie de la question, le complexe hétéroleptique **10d** de Cu(II) a été utilisé dans la préparation du réseau hétérométallique **II**, avec le triflate d'argent dans le toluène. Les monocristaux obtenus ont été étudiés par diffraction des rayons X. Le réseau **II** cristallise dans le groupe d'espace triclinique $\bar{P}1$, L'unité asymétrique est composée de deux complexes **10d**, quatre cations argent et anions triflate et d'une molécule de toluène (Figure IV.65.). Malheureusement, la

qualité des données cristallographiques n'est pas excellente, ceci est dû à une mauvaise qualité du cristal. Nous n'irons donc pas trop loin dans l'analyse structurale de ce composé. Cependant, l'interaction Ag- π y est présente et permet de dire que le centre métallique de Zn (II) n'est pas l'unique cation responsable de type d'interaction.

IV. 11. c. Rôle du ligand.

Ainsi, à partir de cette observation on peut se demander si la nature du ligand **3d** est en jeu, en particulier, la position *méta* des groupements nitriles. Pour répondre à cette interrogation, nous avons préparé le réseau **III**. Une lente évaporation d'une solution de benzène du mélange de **7e** et AgOTf permet d'isoler des monocristaux rouges dont la structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X. Le réseau **III**, (**7e**)(AgOTf)₂(H₂O), cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$. L'unité asymétrique est composée d'un complexe **7e**, deux cations d'argent, deux anions triflate et d'une molécule d'eau en position générale. Les deux cations Ag⁺ indépendants sont coordonnés par les nitriles et les anions triflate et, à nouveau, les mêmes interactions entre le cation Ag⁺ et la même liaison C=C de la dipyrroline sont observées (Figure IV.66.). Le premier cation d'argent, Ag1, est hexacoordiné, il est coordonné à un groupe CN, à un atome d'oxygène d'un anion triflate et à deux liaisons C=C appartenant à deux complexes de cuivre différents avec des distances au plan moyen des pyrroles de 2,394 et 2,445 Å. Le deuxième cation Ag2, hexacoordiné également, est lié à une fonction nitrile, à deux atomes d'oxygène d'un triflate, une molécule d'eau et deux atomes de carbone d'une liaison C=C avec une distance au plan moyen du pyrrole de 2,465 Å. Les distances Ag-C sont semblables à celles observées dans le cas du réseau **I** décrit ci-dessus (Tableau IV.29). Quand on considère cette interaction, l'arrangement global est un réseau 1D (Figure IV.67). Notons que le cation cuivre est pentacoordiné, il est lié aux deux dipyrrolines chélatantes ($d_{Cu-N} = 1,971 (9) \text{ \AA}$) et à l'oxygène d'un triflate ($d_{Cu-O} = 2,741 (9) \text{ \AA}$).

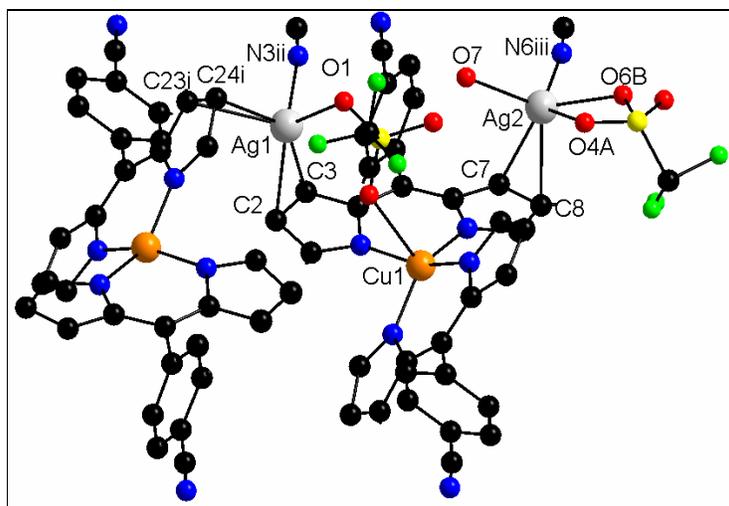


Figure IV.66. Réseau hétérobimétallique **III**. Interaction π -Ag dans $(7e)(AgOTf)_2(H_2O)$. Les atomes d'hydrogène et le désordre d'un anion triflate ont été omis par souci de clarté.

Tableau IV.29. Distances (Å) au sein du réseau hétérométallique **III**.

Ag1–C2	2,558(10)	Ag2–C8,	2,560(10)
Ag1–C3	2,519(10)	Ag2–N6iii	2,246(8)
Ag1–C23i	2,676(10)	Ag2–O4A	2,39(2)
Ag1–C24i	2,515(9)	Ag2–O6B	2,314(17)
Ag1–N3ii	2,330(8)	Ag2–O7	2,343(8)
Ag1–O1	2,406(8)	C2–C3	1,381(13)
Ag2–C7	2,637(10)	C7–C8	1,395(13)
		C23–C24	1,387(13)

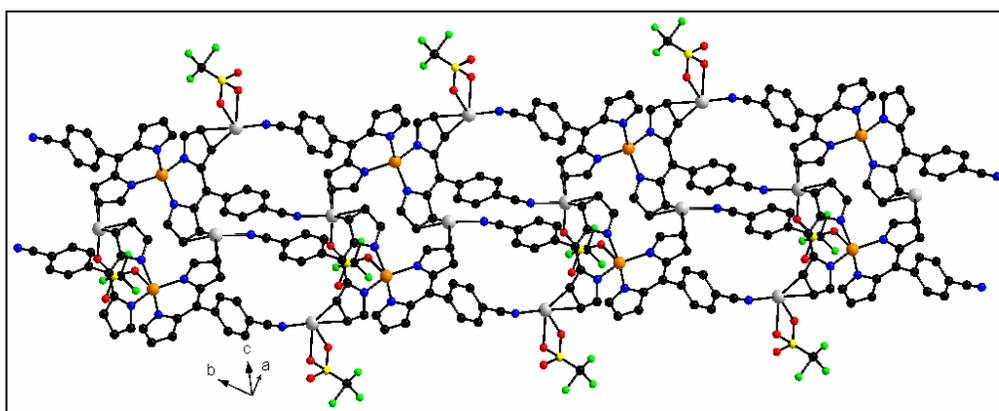


Figure IV.67. Réseau 1D hétérobimétallique **III**, dans le plan ab .

Le complexe hétéroleptique **8e** a été également associé avec des sels d'argent dans les mêmes conditions expérimentales. Des monocristaux ont été obtenus en

présence de Ag(OTf) et ont été étudiées par diffraction des rayons X. Le réseau hétérobimétallique **IV**, (**8e**(AgOTf)(C₆H₆)_{1.5}), cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *P*2₁/*c*. Il est composé d'un complexe **8e**, d'un cation argent, d'un anion triflate, d'une molécule de benzène solvate en position générale et d'une molécule additionnelle de benzène sur un centre d'inversion. L'Ag(I), coordonné à un nitrile et à l'anion triflate, est complexé par deux double liaisons du pyrrole C=C de deux complexes de Cu(II) **8e**. (Figure IV.68.).

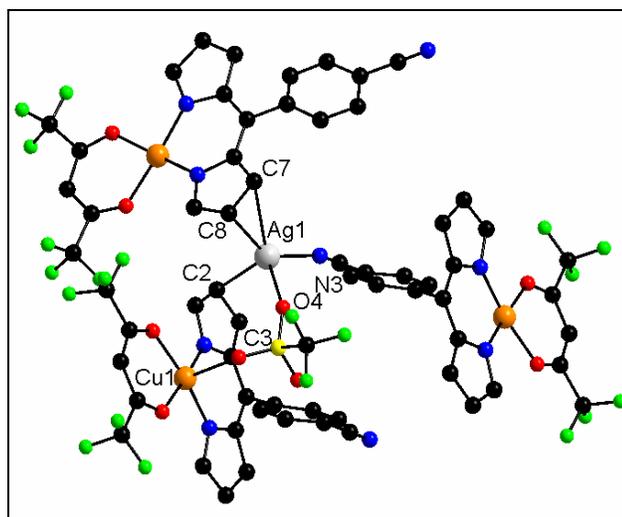


Figure IV.68. Réseau hétérométallique **IV** montrant l'interaction Ag- π dans (**8e**(AgOTf)(C₆H₆)_{1.5}). Les atomes d'hydrogène et les molécules de benzène ont été omis par souci de clarté.

Tableau IV.30. Distances (Å) importantes au sein du réseau hétérométallique **IV**.

Ag1-C2	2,536(5)
Ag1-C7	2,703(5)
Ag1-C8	2,382(5)
Ag1-N3	2,215(5)
Ag1-O4	2,450(4)
C2-C3	1,373(7)
C7-C8	1,388(7)

Comme précédemment, la complexation Ag-C n'est pas symétrique, une distance Ag-C est plus courte que l'autre. Les distances Ag- plan moyen du pyrrole sont de 2,342 et 2,499 Å, similaires à celles observées pour les réseaux **I** et **III** (Tableau IV.30). En considérant tous les types d'interaction dans le cristal, l'architecture finale est un réseau 2D. Notons que l'anion triflate occupe la position apicale dans la sphère de coordination du cation de Cu ($d_{\text{Cu-O}} = 2,400(6)$ Å) et est coordonné à Ag⁺ ($d_{\text{Ag-O}} = 2,450(4)$ Å).

Il semble donc que ne pas la position *mé*ta des nitriles ne soit pas le seul moteur d'établissement de cette interaction. Une question simple se pose alors: cette interaction existe t'elle par simple association de **3e** et d'un sel d'argent ?

Une évaporation lente d'une solution contenant un mélange équimolaire de **3e** et d'AgBF₄ dans le benzène fournit des monocristaux rouges qui ont été analysés par diffraction des rayons X. Le composé **V**, [(**3e**)₂Ag₂](BF₄)₂, cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ et l'unité asymétrique comprend un ligand **3e**, un ion Ag(I) et un anion tétrafluoroborate en position générale. Il s'agit en fait d'un métallamacrocycle 2+2 dicationique. L'argent adopte une géométrie linéaire par coordination à un nitrile d'un ligand **3e** et de l'atome d'azote non protoné d'un autre ligand (Figure IV.69 et Tableau IV.30). Il convient de noter qu'à notre connaissance, ceci représente le premier exemple d'un complexe d'une dipyrine α,β -non substituée pour lequel le ligand n'agit pas comme chélate.

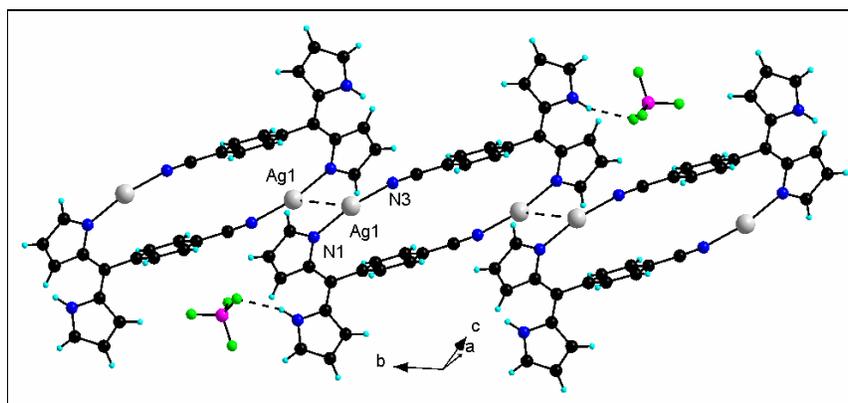


Figure IV.69. Chaîne unidimensionnelle de métallamacrocycles homobinucléaires **V**, [(**3e**)₂Ag₂](BF₄)₂ selon l'axe *b*.

Tableau IV.31. Distances (Å) et angles (°) de la sphère de coordination de l'Ag(I) dans la structure du composé **V**.

Ag1-N1	2,138(3)
Ag1-N3	2,125(3)
Ag1-Ag1	3,396(4)
N1-Ag1-N3	169,3(1)

Au sein du macrocycle, le cation d'Ag⁺ fait face à un phényl avec les distances Ag-C_{phényl} les plus courtes de 3,019(4) et 3,035(4) Å. Celles-ci suggèrent une interaction assez faible.³⁶ Les métallamacrocycles sont connectés en un réseau 1-D selon l'axe *b* par une interaction d¹⁰-d¹⁰ à une distance de 3,396 (4) Å entre les cations

d'argent appartenant à deux unités consécutives.⁴¹ Le deuxième groupement pyrrolique de la dipyrroline forme des liaisons hydrogène avec les anions BF_4^- (NH...F, 2,871(4) Å, 160,3 (2)°).

IV. 11. d. Et avec un complexe octaédrique?

Il est intéressant de noter que plusieurs réseaux hétérobimétalliques de coordination obtenus par la combinaison entre des complexes de Fe(III) et de Co(III) avec le ligand **3e** et des ligands dipyrroline décorés avec la pyridine et des sels d'argent(I) ont été rapportés.^{19,21,22,29} Cependant, le type d'interaction que nous venons de décrire n'y est pas observé. C'est peut être dû au fait que ces réseaux incorporent des complexes octaédriques. Pour ces systèmes, les doubles liaisons du pyrrole C=C sont moins accessibles et par conséquent, pour des raisons stériques, seule la coordination argent-nitrile a été observée. Or, comme nous l'avons montré précédemment, nous avons mis à jour l'existence de nouveaux complexes hétéroleptiques octaédriques de Co(III), (hfac)Co(dpm)₂ et (salen)Co(dpm). Nous avons alors cherché à associer ces complexes avec des sels d'argent. Ainsi, il serait possible de déterminer si l'interaction Ag- π est envisageable avec ce type de complexes. D'autre part cette étude permettrait également de comparer ces résultats avec ceux publiés par Cohen pour le complexe [Co(**3e**)₃].²²

Le réseau **VI** a été obtenu par combinaison du complexe **11d** avec le triflate d'argent dans le benzène. Il cristallise dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ et est composé d'un complexe **11d**, de quatre cations Ag^+ , quatre anions triflate et deux molécules de benzène en position générale. Comme pour le réseau **II**, la mauvaise qualité du cristal explique que les données cristallographiques ne soient pas pleinement exploitables. Cependant, dans ce réseau, on constate la présence de l'interaction Ag- π avec un complexe hétéroleptique octaédrique (Figure IV. 70). De plus, cette interaction est également observée avec les molécules de benzène présentes dans le solide. Bien que ce complexe soit octaédrique, les dipyrroline ne sont pas disposées comme dans le complexe homoleptique correspondant et la liaison C=C y est accessible pour la complexation de l'argent. Ceci est apparent sur la Figure IV. 60.

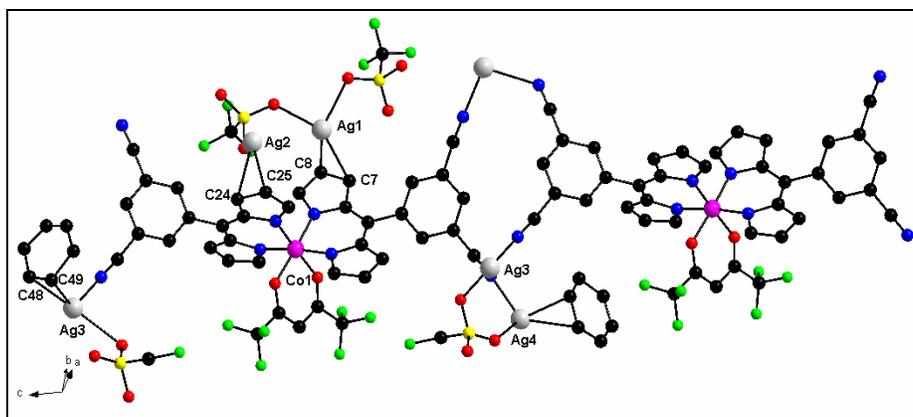


Figure IV.70. Réseau hétérométallique **VI**.

Par réaction du complexe hétéroleptique **10e** et de l'hexafluoroantimonate d'argent dans un mélange benzène/acétonitrile, des monocristaux rouges ont été obtenus. L'étude par diffraction des rayons X révèle que le composé **VII** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. L'unité asymétrique est composée d'un complexe **10e**, un cation Ag^+ , un anion SbF_6^- , une molécule d'eau et une molécule de CH_3CN en positions générales. Deux complexes **10e** et deux cations Ag^+ forment un métallamacrocycle hétérométallique tétranucléaire. L'ion Ag^+ est lié à un nitrile de **10e**, un atome d'oxygène d'une molécule eau, un azote de l'acétonitrile et à nouveau interagit avec la double liaison C=C du pyrrole (C2-C3) du complexe voisin (Figure IV.71). Les distances Ag-C ainsi que la distance de l'atome d'argent au plan moyen du cycle pyrrolique de 2,40 Å (Tableau IV. 32) sont similaires à celles que nous avons observées pour les composés précédents.³⁶

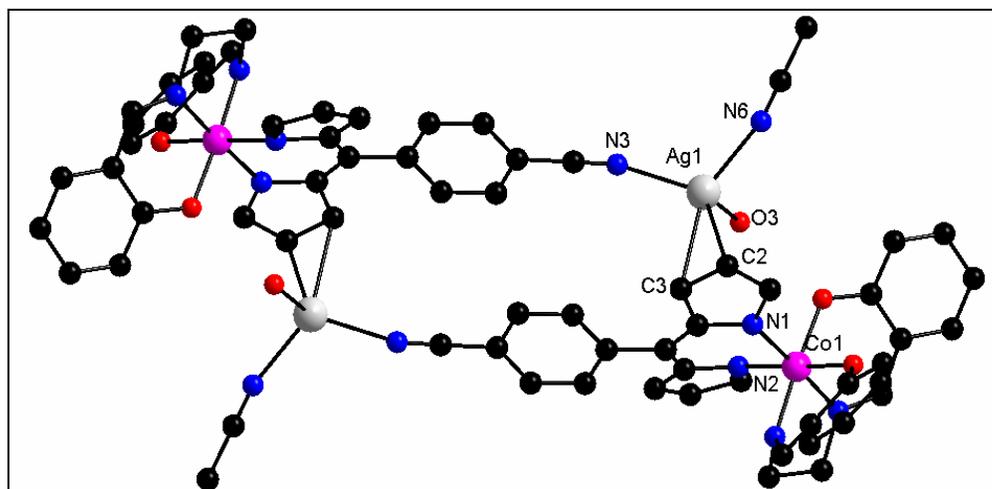


Figure IV.71. Métallamacrocycle hétéronucléaire **VII**. Les anions SbF_6^- et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Tableau IV.32. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés pour l'interaction Ag- π au sein du métallamacrocycle **IV**.

Ag1-C2	2,449(4)	N3-Ag1-N6	113,02(15)
Ag1-C3	2,614(4)	N3-Ag1-O3	115,92(13)
Ag1-N3	2,270(4)	N3-Ag1-C2	116,90(14)
Ag1-N6	2,245(4)	N3-Ag1-C3	93,39(14)
Ag1-O3	2,423(3)	N6-Ag1-O3	93,38(13)
Co1-N1	1,923(3)	N6-Ag1-C2	110,43(15)
Co1-N2	1,940(3)	N6-Ag1-C3	142,31(15)
C2-C3	1,401(6)	O3-Ag1-C2	104,53(12)
		O3-Ag1-C3	98,75(11)
		C2-Ag1-C3	31,92(14)

Cette observation est intéressante car, jusqu'à présent, l'interaction Ag- π avait été observée dans nos systèmes pour des sels de triflate. Ici, même en présence de l'anion SbF_6^- , elle est présente.

De plus, la nature macrocyclique des composés **V** et **VII** est assez frappante. L'analogie entre les deux espèces existe malgré deux conformations différentes du ligand (Schéma IV.20) grâce à la modification des interactions intervenant dans la construction des macrocycles. Dans le cas de **V**, seule la coordination est mise en jeu, alors que pour **VII**, l'interaction Ag- π vient jouer le même rôle que l'atome d'azote du cycle pyrrolique qui n'est désormais plus disponible car il chélate le cobalt.

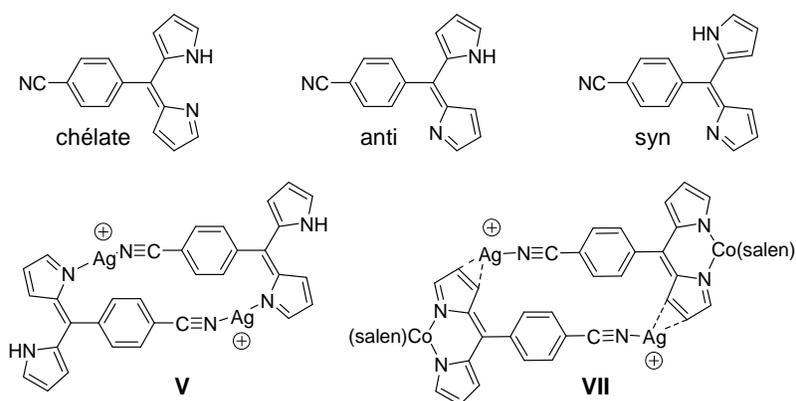


Schéma IV. 20. Conformations du ligand **3e** et représentation des macrocycles **V** et **VII**.

IV.11.e. Conclusions et perspectives.

Par association des complexes métalliques incorporant les ligands **3d** et **3e** avec des sels d'argent, il a été possible de former des architectures hétérobimétalliques. Cependant, une interaction structurante supplémentaire est venue s'ajouter à ce qui avait été décrit par le groupe de Seth Cohen. Ces ligands apparaissent non plus comme possédant deux pôles de coordination mais trois : la dipyrriane, le ou les nitriles et enfin la double liaison C=C des cycles pyrroliques. Le dénominateur commun dans tous ces systèmes est le nitrile. Nous avons alors cherché à associer le complexe homoleptique [5-(phényl)dipyrrométhène]Zn(II) décrit par Lindsey¹⁵ avec le triflate d'argent. Malheureusement, aucun cristal de qualité suffisante pour l'étude par diffraction des rayons X n'a pu être obtenu. D'autres essais en ce sens sont en cours et l'utilisation d'autres dipyrriane est à l'étude.

On peut se demander si cette interaction pourrait être observée avec d'autres systèmes pyrroliques comme par exemple des porphyrines. Ainsi, nous avons préparé la tétracyanophénylporphyrine (TCNPP) de cuivre et de zinc selon la synthèse décrite par Goldberg et collaborateurs.⁴² L'association de ces deux composés avec des sels d'argent n'a à ce jour pas mené à des réseaux hétérobimétalliques cristallins. Seule une structure a été obtenue avec la porphyrine de cuivre mais il s'agit d'un solvate de ce composé (Figure IV.72). D'autres expériences sont nécessaires avec ce type de dérivé.

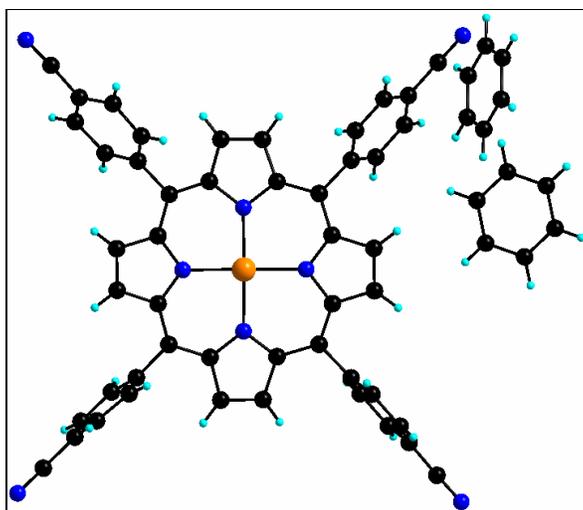


Figure IV. 72. Structure cristalline de [(TCNPP)Cu](Benzene)₂.

Nous avons vu au travers de ce chapitre deux limites à la génération d'architectures hétérométalliques en utilisant la chimie de coordination des ligands de type dipyrriane.

La première est la réaction de transmétallation, la seconde est l'apparition de nouvelles interactions en présence de cation $Ag(I)$, même s'il ne s'agit pas d'un véritable problème. Comment pourrait-on dès lors envisager de préparer des systèmes hétérométalliques selon la stratégie basée sur deux pôles de coordination ? Une réponse se trouve peut être sur la Figure IV.3 qui représente un réseau unidimensionnel par association d'un complexe Ni/dithiolène cyané et d'une porphyrine de manganèse. Il serait intéressant d'étudier si le même type d'organisation peut être obtenu en remplaçant le complexe dithiolène par un métallatecton incorporant un ligand dipyrriine. L'intérêt d'une telle approche est qu'elle fait intervenir comme source métallique secondaire une porphyrine métallée. En effet, la porphyrine étant un très fort coordinant, il est moins probable qu'elle soit encline à libérer le centre métallique qu'elle contient, évitant ainsi le problème de la transmétallation. A ce jour, nos essais d'association de la tétraphénylporphyrine de zinc avec les complexes des séries **d** et **e** n'ont pas abouti mais d'autres expériences sont en cours car cette approche semble prometteuse.

IV.12 Références bibliographiques

- ¹ (a) Ludi A., Güdel, H. U., *Struct. Bonding* **1973**, *14*, 1. (b) Verdagner, M., Bleuzen, A., Marvaud, V., Vaissermann, J., Seuliman, M., Desplanches, C., Scullier, A., Train, C., Garde, R., Gelly, G., Lomenech, C., Rosenman, I., Veillet P., Cartier, C., Villain F., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190-192*, 1023-1047. (c) Kaye, S. S., Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506-6507. (d) Chapman, K. W., Southon, P. D. Weels, P. L., Kepert, C. J., *Chem. Commun.*, **2005**, 3322-3324.
- ² Kiang Y.-H., Gardner G. B., Lee S., Xu Z., Lobkovsky E. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204-8215.
- ³ Choe, W.; Kiang, Y.-H.; Xu, Z.; Lee, S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1776-1783.
- ⁴ Gardner G. B.; Venkataraman D.; Moore J. S.; Lee S., *Nature*, **1995**, *374*, 792-795.
- ⁵ Kiang, Y.-H.; Lee, S.; Xu, Z.; Choe, W.; Gardner, G. B., *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 767-770.
- ⁶ Xu Z., Kiang Y.-H., Lee S., Lobkovsky E. B., Emmott, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8376-8391.
- ⁷ Klein C., Graf E., Hosseini M. W., de Cian A., Fisher J., *Chem. Commun.* **2000**, 239-240.
- ⁸ Ferlay S., Koenig S., Hosseini M. W., Pansanel J., de Cian A., Kyritsakas N., *Chem. Commun.* **2002**, 218-219.
- ⁹ Mislin G., Graf E., Hosseini M. W., de Cian A., Kyritsakas N., Fisher J., *Chem. Commun.* **1998**, 2545-2546.
- ¹⁰ Bourlier J., Hosseini M. W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., *New. J. Chem.*, **2007**, *31*, 25-32.
- ¹¹ Dawe, L. N., Miglio J. Turnbow, L., Taliaferro, M. L., Shum, W. W., Bagnato, J. D., Zakharov, N. L., Rheingold, A. L., Arif, A. M., Fourmigué, M., Miller, J. S., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7530-7539.
- ¹² (a) Vigmond, S. J.; Chang, M. C.; Kallury K. M. R.; Thompson, M., *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2455; (b) Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7323-7544.
- ¹³ Schweikart K-H., Hanack M., Lürer L., Oelkrug D., *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 293-302.
- ¹⁴ Littler B., Miller M. A., Hung C-H., Wagner R. W., O'Shea D. F., Boyle P. D. and Lindsey J. S., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1391-1396
- ¹⁵ (a) Yu L., Muthukumaran K., Sazanovich I. V., Kirmaier C., Hindin E., Diers J. R., Boyle P. D., Bocian D. F., Holten D., Lindsey J. S., *Inorg. Chem.*, **2003**, *21*, 6629-6647

-
- (b) Brückner C., Karunaratne V., Rettig S. J. and Dolphin D. *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 2182-2193.
- ¹⁶ Halper S. R., Cohen S. M., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4661-4667.
- ¹⁷ Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J., Dolphin D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *263*, 279-286.
- ¹⁸ Do. L., Halper, S. R., Cohen, S. M., *Chem. Commun.*, **2005**, 2262-2264.
- ¹⁹ Halper S. R., Malachowski, M. R., Delaney, H. M., Cohen S. M., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 1242-1249.
- ²⁰ Halper S. R., Cohen S. M., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *341*, 12-16.
- ²¹ Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15255-15268.
- ²² Murphy D. L., Malachowski M. R., Campana C. F., Cohen S. M., *Chem. Commun.*, **2005**, 5506–5508
- ²³ Bröring M., Brandt C. D., Bley-Escrich J., Gisselbrecht J.-P., *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 910-917.
- ²⁴ Maeda H., Hashimoto T., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7900–7907
- ²⁵ Maeda H., Hasegawa M., Hashimoto T., Kakimoto T., Nishio S., Nakanishi T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10024-10025.
- ²⁶ (a) Janiak, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896. (b) Khlobystov, A. N., Blake, A. J., Champness, N. R., Majouga., A. G., Zyk, N. I., Schöder, M., *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *222*, 155-192
- ²⁷ Glusker J.O., Lewis M., Rossi M., *Crystal structure analysis for chemists and biologists*, 1994, VCH Publishers, Inc. USA.
- ²⁸ Cotton A.F., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 1988, Interscience Publishers, Division of John Wiley & Sons Inc., USA.
- ²⁹ Halper S. R., Cohen S. M., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 486-488.
- ³⁰ Telfer S. G., Wuest J.D., *Chem. Commun.*, **2007**, 3166-3168.
- ³¹ Heinze, K., Reinhart, A., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2695-2703.
- ³² Halper S. R., Cohen S. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2385-2388.
- ³³ (a) Rigamonti L., Demartin F., Forni A., Righetto S., Pasini A., *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10976-10989. (b) Khandar A. A., Shaabani B., Belaj F., Bakhtiari A., *Polyhedron*, **2006**, *25*, 1893-1900.
- ³⁴ Jeffrey George. A., "An Introduction to Hydrogen Bond" Ed. Oxford University Press Inc., USA, pp. 94-95, **1997**.

-
- ³⁵ (a) Calligaris, M.; Nardin, G.; Randaccio *Chem. Commun.* **1969**, 1248. (b) Bailey, N. A.; Higson, B. M.; McKenzie, E. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 503-508. (c) Hiller, W.; Nishinaga, A.; Rieker, A. Z. *Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1185-1188.
- ³⁶ (a) Hall Griffith E. A., Amma E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 743-749; (b) Shelly K., Finster D. C., Lee Y. J., Scheidt R. Reed C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5955-5959; (c) Munakata M., Wu L. P., Ning G. L., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *198*, 171-203; (d) Lindeman S. V., Rathore R., Kochi J. K., *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5707-5716.
- ³⁷ Hill, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, *43*, 254-258.
- ³⁸ (a) Rundle, R. E., Goring, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 5337-5338; (b) Smith H. G., Rundle, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 5075-5080.
- ³⁹ (a) M. Ikeda, T. Tanida, M. Takeuchi and S. Shinkai, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1803-1805; (b) M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, F. Tani, Y. Naruta, S. Sakamoto and K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 5541-5550.
- ⁴⁰ (a) Dubé T., Conoci S., Gambarotta S., Yap G. P. A., Vasapollo G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3657-3659; (b) Dube T., Conoci S., Gambarotta S., Yap G. P. A., *Oganometallics* **2000**, *19*, 1182-1185; (c) Ganesan M., Lalonde M. P., Gambarotta S., Yap G. P. A., *Oganometallics* **2001**, *20*, 2443-2445 (d) Scott J., Gambarotta S., Yap G., Rancourt D. G., *Oganometallics* **2003**, *22*, 2325-2330 (e) Love J. B., Salyer P. A., Bailey A. S., Wilson C., Blake A. J., Davies S. E., Evans D. J., *Chem. Commun.*, **2003**, 1390-1391.
- ⁴¹ Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597-636.
- ⁴² Kumar, R. K., Balsubramanian, S, Goldberg, I., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 541-552.



Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la construction de réseaux hétérométalliques par auto-assemblage. Ainsi, nous avons développé une stratégie de synthèse qui permet la construction séquentielle de ces architectures par coordination sélective de centres métalliques par un ligand organique. Ce dernier est un ligand bifonctionnel ($L_{P1, P2}$) présentant deux pôles de coordination, P1 et P2. Alors que l'unité bis-pyrrolique de type dipyrriine constitue le pôle primaire, P1, nous avons modulé la nature de P2.

Dans le chapitre I, la fonction nitronyle-nitroxyde a été choisie pour son caractère radicalaire et coordinant. Deux voies de synthèse du ligand précurseur ont été développées et de nouveaux complexes homoleptiques de Fe(III) et Co(III) ainsi qu'une espèce hétéroleptique au Cu(II) ont été préparés et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et mesure de la susceptibilité magnétique. Un ligand portant deux radicaux a également été synthétisé. Cependant, les rendements de complexation sont très faibles, ce qui a limité l'emploi de ces complexes comme métallatectons pour l'élaboration de réseaux hétérométalliques magnétiques. Une autre approche doit donc être envisagée pour résoudre ce problème. La synthèse préalable d'une dipyrriine portant une fonction aldéhyde, sa complexation à un centre métallique puis la post-fonctionnalisation des complexes formés constitue peut être une alternative.

Dans un deuxième chapitre, nous nous sommes attachés à l'emploi de la fonction acide carboxylique et de sa base conjuguée carboxylate comme pôle secondaire d'interaction. Bien que des complexes homo- et hétéroleptiques de Cu(II) ait pu être préparés, aucun système hétérobimétallique n'a pu être isolé par les méthodes de diffusion lente. Une perspective consiste sans doute dans l'emploi des techniques de synthèse solvothermale pour la préparation de telles architectures.

Dans le troisième chapitre, comme nous l'avons illustré avec l'exemple du $FcCONH_2$, la fonction amide est bien adaptée à l'élaboration de systèmes hétérobimétalliques par combinaison de liaison hydrogène et de coordination. Afin d'appliquer cette approche à la chimie des dipyrriines, un ligand bifonctionnel dipyrriine-amide a été préparé. A partir de ce ligand nous avons réussi à synthétiser trois nouveaux complexes de Zn(II), Cu(II) et Co(III). De plus, l'étude par spectroscopie UV-Visible du complexe de Cu(II) et l'analyse des données bibliographiques nous ont permis de montrer que les dérivés homoleptiques de Cu(II) présentaient la même signature caractéristique. La structure cristalline de ce complexe de Cu(II) est

intéressante car elle révèle la présence d'un réseau de liaison hydrogène bidimensionnel. Des complexes octaédriques s'organisant avec le même type d'arrangement pourrait former des architectures tridimensionnelles. Enfin, notons que le remplacement du cation Co(III) par le Mn(III) dans le complexe (salen)M(dpm) pourrait permettre l'élaboration de composés magnétiques. En effet, alors que dans le cas de Co(salen)(dpmCONH₂), le centre métallique est diamagnétique, dans le cas d'un complexe Mn(salen)(dpmCONH₂), le Mn(III) est paramagnétique. Ainsi, il serait possible d'obtenir une brique de construction active magnétiquement. La synthèse de telles entités à base de manganèse est en cours d'étude au laboratoire.

Dans le quatrième et dernier chapitre, des ligands portant une ou deux fonctions nitriles ont été utilisés. Plusieurs complexes homoleptiques ont pu être préparés et caractérisés formant une série très complète dans la chimie des dipyrines. De façon intéressante, l'association de ces métallatectons à d'autres centres métalliques a permis la mise en évidence de la réactivité de ces composés comme l'illustre un processus de transmétallation qui nous a permis de mettre à jour des espèces hétéroleptiques au Co(III) inédites. Finalement, par association des métallatectons avec des sels d'argent, il a été possible de former des architectures hétérobimétalliques. Cependant, une interaction structurante supplémentaire de type Ag- π est venue s'ajouter à ce que nous attendions avec ces espèces. Ces ligands apparaissent non plus comme possédant deux pôles de coordination mais trois: la dipyrine, le ou les nitriles et enfin la double liaison C=C des cycles pyrroliques. Nous avons cherché à identifier si le moteur de cette interaction était le ligand, le centre métallique, la géométrie de coordination du métallatecton ou l'anion présent dans le sel d'argent utilisé. Aucun de ces facteurs ne s'est révélé comme contrôlant cette interaction particulière. Le dénominateur commun dans tous ces systèmes est le nitrile. Nous avons alors cherché à associer le complexe homoleptique [5-(phényl)dipyrrométhène]Zn(II) décrit par Lindsey avec le triflate d'argent. Malheureusement, aucun cristal de qualité suffisante pour l'étude par diffraction des rayons X n'a pu être obtenu. D'autres essais en ce sens sont en cours et l'utilisation d'autres dipyrines est à l'étude.

On peut enfin se demander si cette interaction pourrait être observée avec d'autres systèmes pyrroliques comme par exemple des porphyrines. Ainsi, nous avons préparé la tétracyanophénylporphyrine (TCNPP) de cuivre et de zinc selon la synthèse décrite par Goldberg et collaborateurs. L'association de ces deux composés avec des sels d'argent n'a à ce jour pas mené à des réseaux hétérobimétalliques cristallins. Seule une structure a été obtenue avec la porphyrine de cuivre mais il s'agit d'un

solvate de ce composé. D'autres expériences sont nécessaires avec ce type de dérivé afin d'étendre ce mode de complexation au-delà de la chimie des dipyrroles.

Nous avons vu au travers de ce chapitre deux limites à la génération d'architectures hétérométalliques en utilisant la chimie de coordination des ligands de type dipyrrole. La première est la réaction de transmétallation, la seconde est l'apparition de nouvelles interactions en présence de cation Ag(I), même s'il ne s'agit pas d'un véritable problème. Comment pourrait-on dès lors envisager de préparer des systèmes hétérométalliques selon la stratégie basée sur deux pôles de coordination ? Une réponse se trouve peut être dans l'utilisation d'une porphyrine métallée comme source métallique secondaire. En effet, la porphyrine étant un très fort coordinant, il est moins probable qu'elle soit encline à libérer le centre métallique qu'elle contient, évitant ainsi le problème de la transmétallation. Cette approche semble prometteuse et des expériences sont en cours.

Ces résultats dans leur ensemble démontrent l'intérêt ainsi que certaines des limites de ces molécules pour la mise au point de systèmes étendus polymétalliques.

Solvants et appareillages

Les réactions sensibles à l'oxygène ou à l'eau ont été réalisées sous atmosphère inerte (Argon). Dans ces cas, la verrerie a été séchée à l'étuve (100°C).

A) Solvants:

a) analytiques:

Chloroforme (Riedel de Haën 99,8%)
Méthanol (Carlo Erba 99,9%)
Diméthylformamide (Aldrich 99%)
Tétrahydrofurane (Riedel de Haën 99,9%)
Ethanol (Riedel de Haën 99,8%)
Diméthylsulfoxyde (Sds 99,5%)
Chlorobenzène (Sds 99%)
Benzène (Riedel de Haën 99%)
Alcool isopropylique (Carlo Erba 99,7%)
Acétonitrile (Sds 99%)

b) techniques:

Acétate d'éthyle (Carlo Erba 99%)
Acétone (Carlo Erba 99,8%)
Chloroforme (Carlo Erba 99,8%)
Cyclohexane (Carlo Erba 99%)
Dichlorométhane (Carlo Erba 99,5%)
Ethanol (Carlo Erba 99,8%)
Ether (Carlo Erba 99,8%)
Méthanol (Carlo Erba 99,9%)

B) Solvants Secs

Les solvants secs ont été obtenus après distillation sous Ar:

- THF: distillé sur sodium et benzophénone
- Dichlorométhane : distillé sur P₂O₅
- MeOH et EtOH: distillé sur magnésium (I₂)

C) Supports chromatographies

Chromatographie préparative sur colonne:

- Silice fine: Kieselgel 60 (0,040-0,063 mm), Merk 9385;
- Alumine: Aluminiumoxide 90 (0,063-0,200 mm), Merk 1076

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Silice: Polygram Sil G/UV254, Macherey-Nagel 805021:

Alumine: Polygram Alox G/UV254 Macherey-Nagel 802021

C) Cristallisation

- Les tubes de cristallisation utilisés sont des tubes de verre ordinaire d'une longueur d'environ 15 à 20 cm et d'un diamètre intérieur de 4 mm. Les tubes sont fermés à l'aide de bouchons en liège.

- **Techniques de cristallisation**

La diffusion lente: une solution contenant l'espèce à cristalliser est placée dans un tube de cristallisation puis recouvert d'un non-solvant.

La diffusion par diffusion de vapeur: une espèce en solution est placée dans un pilulier, ce pilulier est placé dans un autre pilulier flacon qui contient un non-solvant plus volatile que le solvant de la solution, les cristaux sont obtenus dans le mélange: solution/non-solvant

La cristallisation par évaporation lente: une espèce en solution est placée dans un pilulier, les cristaux sont obtenus après évaporation du solvant.

D) Analyses et caractérisation

RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker AC 300 (300 MHz) à 298 K.

La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré en RMN ^1H (D_2O (tBuOH): 1,36 ppm; DMSO- d_6 : 2,50 ppm; CD_3OD : 3,31 ppm; CDCl_3 : 7,26 ppm; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 2,05 ppm et en RMN ^{13}C (D_2O (tBuOH): 31,60 ppm; DMSO- d_6 : 36,46 ppm; CD_3OD : 49,01 ppm; CDCl_3 : 77,16 ppm; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: 29,84 et 206,26 ppm. Les attributions sont données de la façon suivante:

1. le déplacement chimique en ppm est donné par rapport à la référence interne.
2. la multiplicité du signal (s: singulet; d: doublet; dd: doublet dédoublé; t: triplet; q: quadruplet ou quintuplet; m: multiplet; br: large).
3. la constante de couplage en Hertz
4. le nombre de protons impliqués.

E) Analyse élémentaire

Les analyses ont été effectuées en partie par au Service de microanalyses de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg et en partie par le Service Central d'Analyse / CNRS à Lyon.

F) Spectroscopie UV-visible.

Les études UV-visible ont été effectuées sur un spectromètre UVIKON XL. Les spectres sont obtenus après traitement avec le logiciel Lab Power Junior. Les coefficients d'extinction molaire ϵ sont exprimés en $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$

G) Spectroscopie Infrarouge.

Les études d'infrarouge ont été obtenues sur un spectromètre Perkin Elmer FTIR 1600. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles en utilisant du KBr.

H) Radiocristallographie

Les structures RX ont été résolues au laboratoire de cristallographie et de chimie structurale de Strasbourg par le Dr. André de Cian sur un diffractomètre Kappa CCD, radiation $\text{MoK}\alpha$ graphite monochromatique ou au laboratoire de chimie de coordination organique par Dr. Stéphane Baudron et Nathalie Grüber-Kyritsakas sur le diffractomètre X8 Apex, radiation $\text{MoK}\alpha$ graphite monochromatique à 173 K. Elles ont été résolues par SHELXS-97 et affinées en utilisant SHELXL-97.

I) Susceptibilité magnétique

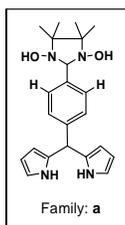
Les études de susceptibilité magnétique ont été effectuées à RIKEN Wako Institute au Japon par le Dr. Mohamed Kurmoo sur un SQUID MPMS-XL de QUANTUM DESIGN (USA). Les études sont effectuées dans la gamme de

température de 2 à 300 K et de champ magnétique de 0 à 50 kOe (5 Tesla). Les données ont été mesurées soit en fonction de la température sous un champ fixe de 1 kOe ou 100 Oe et en fonction du champ magnétique à une température fixe de 2K.

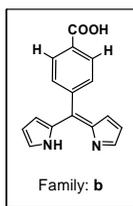
Experimental section

Classification:

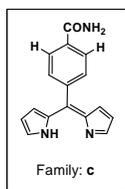
1. Family (a): compounds with one group precursor of **nitronyl nitroxide**.



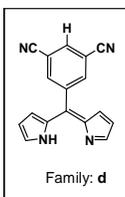
2. Family (b) compounds with one **carboxylic acid** group.



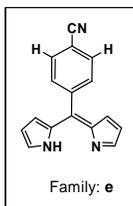
3. Family (c) compounds with one **amide** group.



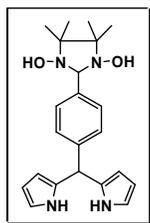
4. Family (d): compounds with **two nitrile** groups.



5. Family (e): compounds with **one nitrile** group.



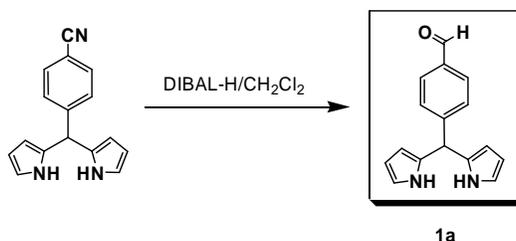
Dipyrin functionalized with nitronyl nitroxide type radical (a)
5-(4-(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine-2-yl)dipyrromethane



Method A

Compound 1a: 5-(4-formylphenyl)dipyrromethane

From: Rao P. D., Dhanalekshmi S., Littler B. and Lindsey J. S., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7323-7344.



A solution of DIBAL-H (7.38 mL, 1 M in hexanes, 7.38 mmol) was added dropwise to a solution of **2e** (0.9 g, 3.7 mmol) in dry CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 3 h and then quenched with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (100 mL) and stirred for two additional hours. CH₂Cl₂ (50 mL) was added and the aqueous layer was removed. To the organic phase which appeared as an emulsion, 10% aqueous NaOH (100 mL) was added. The aqueous phase (≈ 100 mL) was extracted with CH₂Cl₂ (100 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried (Na₂SO₄), and concentrated to dryness. The light brown residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) affording **1a** as a yellow solid (0.49 g, 53%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 5.60 (s, 1H), 5.77 (s, 2H), 6.03 (m, 2H), 6.73 (m, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.3 Hz 2H), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 9.80 (br, 2H), 10.02 (s, 1H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 44.1, 106.8, 107.4, 117.3, 129.1, 129.4, 132.2, 135.2, 150.6, 191.7

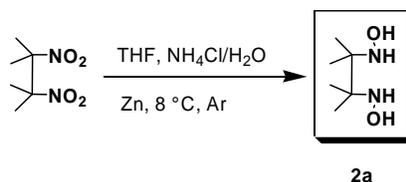
IR: (KBr pellet) ν_a 3460 (NH₂), ν_s 3334 (NH₂), ν 1652 (C=O), ν 1419 (C-N) cm⁻¹

Elemental Analysis: C₁₆H₁₄N₂O (Mw: 250.3 g/mol)

Calculated: C 76.78, H 5.64, N 11.19, Found C 76.92, H 5.68, N 11.22

Compound 2a: 2,3-bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane

From: Hirel C., Vostrikova K.E., Pécaut J., Ovcharenko V. I. and Rey P., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2007-2014.



To a solution of 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (20 g, 0.11 mol) in THF (300 mL), NH_4Cl (48.58 g, 0.9 mol) in H_2O (150 mL) was added causing the precipitation of finely divided NH_4Cl . The biphasic system was cooled in an ice bath, and oxygen was excluded by Ar bubbling. Then, Zn powder (29.4 g, 0.44 mol) was added by portions over 100 min (≈ 3 g / 10 min), while the temperature was kept below 12°C . Stirring was continued for 90 min, and the flask placed overnight at 4°C . The mixture was filtered and the precipitate carefully washed with THF (4×100 mL) until no compound was detected in the washings and the solution concentrated until a waxy solid was obtained.

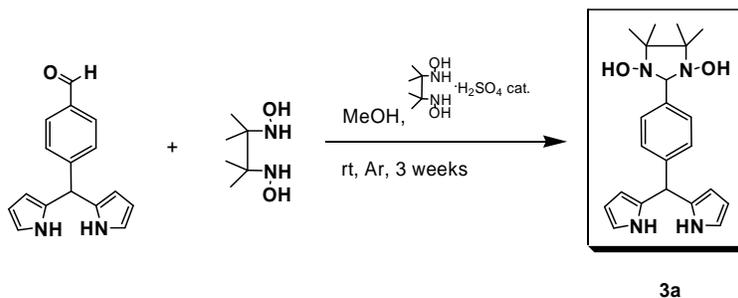
H_2O (22.7 mL), Na_2CO_3 (34.1 g), NaCl (22.7 g), Na_2SO_4 (22.7 g) were added to this solid. The resulting powder was continuously extracted in a Soxhlet apparatus protected from air for 16 hours with CH_2Cl_2 (250 mL). Slow cooling of the organic phase to room temperature yielded white crystals of **2a** (6 g, 37%).

$^1\text{H NMR}$ (D_2O (*t*BuOH), 300 MHz, 25°C , δ ppm) $\delta = 1.16$ (s, 12H)

$^{13}\text{C NMR}$ (D_2O (*t*BuOH), 75.4 MHz, 25°C , δ ppm) $\delta = 19.6, 63.4$

Elemental Analysis: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (Mw: 148.2 g/mol)

Calculated: C 48.63, H 10.88, N 18.90, Found C 48.04, H 11.07, N 18.97

Compound 3a: 5-(4-(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine)dipyrromethane)

A solution of **1a** (1.3 g 5.19 mmol), **2a** (1 g 6.74 mmol), 2,3-bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane sulfate (2 mg) in dry MeOH (120 mL) was stirred under Ar at room

temperature for 3 weeks. A yellow solid was formed and the solvent removed under vacuo. Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 4/1) afforded a yellow solid (0.98 g, 50%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 1.18-1.10 (s, 12H), 4.68 (s, 1H), 5.43 (s, 1H), 5.77 (s, 2H), 5.99 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 7.01 (s, 2H, N-OH), 7.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 9.69 (s, 2H),

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 16.6, 24.0, 44.0, 66.4, 90.4, 106.4, 107.2, 116.8, 127.5, 128.1, 133.4, 140.1

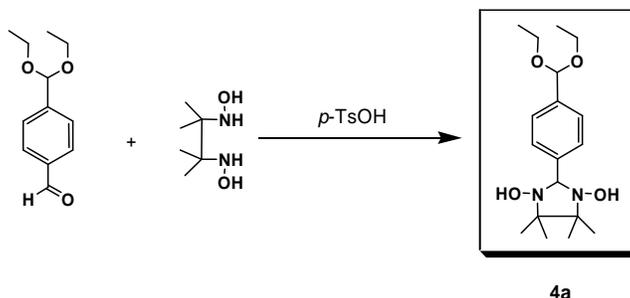
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 272 (4600), 301 (2700), 409 (600).

Elemental Analysis: C₂₂H₂₈N₄O₂ (Mw: 380.48 g/mol)

Calculated: C 69.45, H 7.42, N 14.73, Found C 68.99, H 7.52, N 15.12

Method B

Compound 4a: 2-(4-(diethoxymethyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine-1,3-diol



A mixture of 2,3-bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane **2a** (0.71 g, 4.8 mmol), neat 4-(diethoxymethyl)benzaldehyde (1 g, 4.8 mmol) and *p*-TsOH (5 mol %) was stirred overnight at room temperature leading to the formation of a solid. The latter was washed with H₂O (2×20 mL) and cyclohexane (2×20 mL) and dried to afford a white solid (0.97 g, 60%).

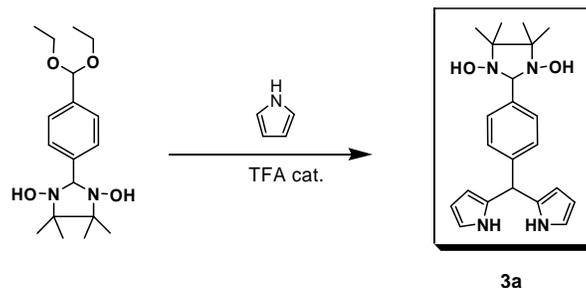
¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 1.16 (s, 6H), 1.19 (t, 12H), 3.57 (m, 4H), 4.17 (s, 1H), 5.50 (s, 1H), 7.03 (s, 2H N-OH), 7.38 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 14.7, 16.7, 24.0, 60.6, 66.5, 90.5, 101.5, 125.8, 128.0, 142.1

Elemental Analysis: C₁₈H₃₀N₂O₄ (Mw: 338.44 g/mol)

Calculated: C 63.88, H 8.93, N 8.28, Found C 62.5, H 6.12, N 7.54

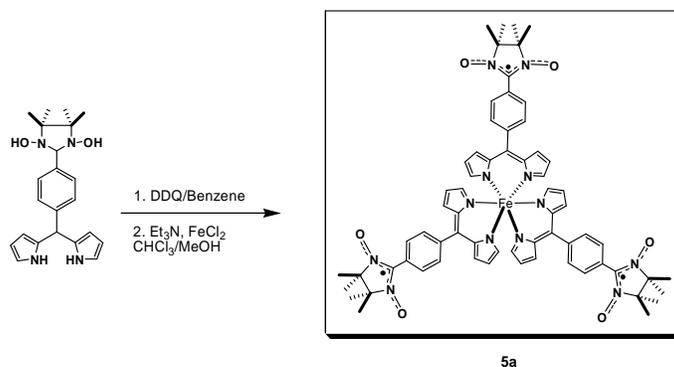
Compound 3a: 5-(4-(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine)dipyrromethane)



A sample of **4a** (1 g, 2.95 mmol) was reacted with an excess of pyrrole (7.92 g, 118 mmol) and degassed with a stream of Ar for 5 min. TFA (0.10 equiv) was added and the solution was stirred under Ar at room temperature for 2h30 min and then quenched with a 0.1 M NaOH (40 mL) solution. Ethyl acetate (60 mL) was added. The organic phase was washed with water, dried (Na_2SO_4), and the solvent was removed under vacuo to afford a yellow oil. This residue was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 95/5) to yield a pale yellow solid (0.72 g, 72%).

^1H NMR (Acetone D_6 , 300 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 1.10-1.18 (s, 12H), 4.68 (s, 1H), 5.43 (s, 1H), 5.78 (s, 2H), 5.99 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 7.00 (s, 2H, NOH), 7.16 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.4 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 9.67 (br., 2H) Other analytical data (^{13}C NMR, E.A.) are consistent with values observed on the sample obtained by Method A.

Compound 5a: Tris[(5-(4-nitronyl-nitroso)phenyl)dipyrinato]Fe(III) complex



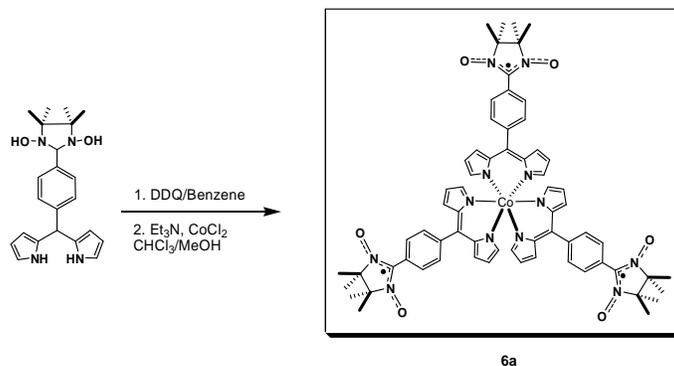
A sample of **3a** (0.2 g, 0.525 mmol) was dissolved in CHCl_3 (20 mL) and stirred in an ice bath. DDQ (0.36 g, 1.57 mmol) in warm benzene (20 mL) was added. TLC analysis indicated complete consumption of the starting materials after stirring \approx 35 min. Et_3N (1 mL) and FeCl_2 (0.022 g 0.33 mmol) in MeOH (2 mL) were added. The mixture was heated at reflux for 30 min. The dark-red solution was evaporated to dryness and the solid washed with cyclohexane (250 mL). Purification by column

chromatography (SiO₂, AcOEt/cyclohexane 75/25) afforded a red solid (5 mg, 1 %). Hexagonal red crystals of **5a** were grown by slow diffusion of diethyl ether into a CHCl₃ solution of the complex.

UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm), ϵ (mol⁻¹ L cm⁻¹): 273 (72000), 332 (22720), 349 (23500), 442 (21500), 498 (16100).

IR: (KBr pellet) ν 1378 (N-O).

Compound 6a: Tris[(5-(4-nitronyl-nitroxyde)phenyl)dipyrinato]Co(III) complex

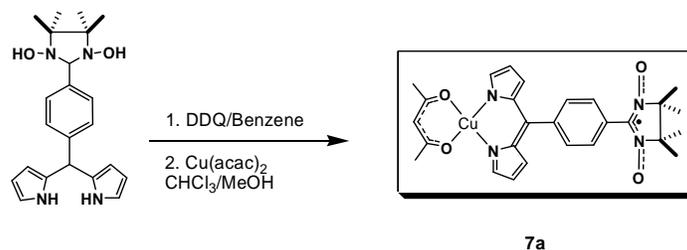


Following the procedure described for the preparation of complex **5a**, a sample of **3a** (0.111 g, 0.29 mmol) was dissolved in CHCl₃ (20 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.2 g, 0.88 mmol) in warm benzene (6 mL) was added. TLC analysis indicated complete consumption of the starting materials after stirring \approx 35 min. Et₃N (1 mL) and CoCl₂ H₂O (0.023 g 0.33 mmol) dissolved in MeOH (2 mL) were added. The mixture was heated at reflux for 30 min. The dark-red solution was evaporated to dryness and the solid washed with cyclohexane (250 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 70/30) afforded a red solid (3 mg, 1 %). Hexagonal red crystals of **6a** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl₃ solution of the complex.

UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm), ϵ (mol⁻¹ L cm⁻¹): 270 (33100), 290 (25600), 348 (34100), 469 (37700), 504 (32900)

IR: (KBr pellet) ν 1380 (N-O).

Compound 7a: [Cu(acac)(5-(4-nitronyl-nitroxyde)phenyl)dipyrrinato]

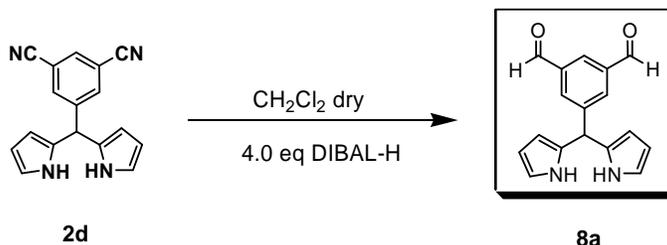


Following the procedure described for the preparation of complex **5a**, a sample of **3a** (0.038 g, 0.01 mmol) was dissolved in CHCl₃ (10 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.07 g, 0.3 mmol) in benzene (30 mL) was added dropwise. TLC analysis indicated complete consumption of the starting materials after stirring \approx 35 min. The dark-red solution was evaporated to dryness and the dark-red solid washed with cyclohexane (250 mL). The solid was dissolved in a CHCl₃/MeOH 1/1 mixture (10 mL) and Cu(acac)₂ (0.026 g, 0.01 mmol) in MeOH (10 mL) was added. The mixture was stirred at room temperature for 10 min. The solvent was evaporated in vacuo. Purification by column chromatography (SiO₂, AcOEt/Cyclohexane 65/35) afforded a dark-red solid (7 mg, 1 %). Dark red crystals of **7a** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl₃ solution of the complex.

UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{\max} (nm), ϵ (mol⁻¹ L cm⁻¹): 273 (100100), 295 (91600), 328 (38900), 348 (30300), 477 (52100), 494(68100).

IR: (KBr pellet) ν 1382 (N-O)

Compound 8a: 5-(3,5-diformylphenyl)dipyrromethane

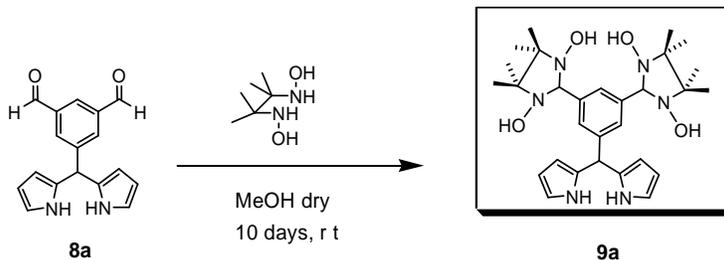


A solution of DIBAL-H (6.17 mL, 1 M in hexanes, 6.17 mmol) was added dropwise to a solution of **2d** (0.42 g, 1.54 mmol) in dry CH₂Cl₂ (10 mL) at room temperature. The reaction mixture was stirred for 4 h and then quenched with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (50 mL) and stirred for two additional hours. CH₂Cl₂ (30 mL) was added and the aqueous layer was removed. To the organic phase which appeared as an emulsion, 10% aqueous NaOH (80 mL) was added. The aqueous phase (\approx 80 mL) was extracted with CH₂Cl₂ (80 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried (Na₂SO₄), and concentrated to dryness.

The light brown residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 95/5) affording **8a** as a orange solid (0.13 g, 32%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 5.75 (s, 1H), 5.80 (s, 2H), 6.04 (m, 2H), 6.75 (m, 2H), 8.09 (m, 2H), 8.32 (m, 1H), 9.89 (br, 2H), 10.13 (s, 2H).

Compound 9a: 5-(3,5-di(1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolidine)-dipyrromethane



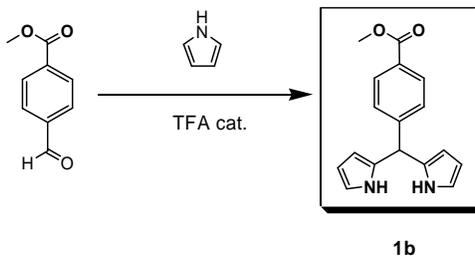
To a sample of **8a** (0.13 g, 0.48 mmol) in dry MeOH (5mL), **2a** (0.289 g, 1.94 mmol) was added. The mixture was stirred under Ar at room temperature for 10 days. An orange solution was formed and the solvent was removed under vacuo. Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 4/1) afforded **9a** a yellow solid (0.86 g, 33%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 1.08-1.17 (s, 24H), 4.68 (s, 2H), 5.39 (s, 1H), 5.80 (s, 2H), 5.98 (m, 2H), 6.66 (m, 2H), 7.39 (s, 2H), 7.57 (s, 1H), 9.51 (br, 2H).

Carboxylic acid appended dipyrin (b)

Compound 1b: 5-(4-acetoxyphenyl)dipyrromethane

From: Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J. and Dolphin, D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 279-286.



A sample of 4-acetoxybenzaldehyde (1 g, 6.1 mmol) was reacted with an excess of pyrrole (16.34 g, 243.7 mmol) and degassed with a stream of Ar for 5 min. TFA (0.10 equiv) was added and the solution was stirred under Ar at room temperature for 45 min. It was then quenched with a 0.1 M NaOH (60mL) solution. AcOEt (70 mL) was added and the organic phase was washed with water (3×20 mL), dried (Na₂SO₄) and the solvent removed under vacuo affording a white solid. This residue was purified by column chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 60/40) affording **1b** as a white solid (0.80 g, 47%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 3.87 (s, 3H), 5.56 (s, 1H), 5.76 (s, 2H), 6.01 (m, 2H), 6.72 (s, 2H), 7.35 (d, *J* = 8.23 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 8.24 Hz, 2H), 9.77 (br, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 44.0, 45.4, 59.6, 106.5, 107.5, 117.3, 128.6, 129.5, 132.4, 149.0, 166.8

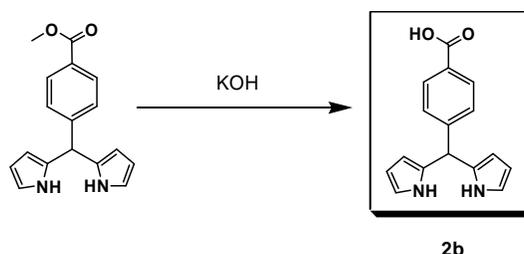
Elemental Analysis: C₁₇H₁₆N₂O₂ (Mw: 280.32.g/mol)

Calculated: C 72.84, H 5.75, N 9.99, Found C 72.55, H 5.98, N 9.50

These analytical data are consistent with the values reported in the literature.

Compound 2b: 5-(4-carboxyphenyl)dipyrromethane

From: Brückner C., Zhang Y., Rettig S. J. and Dolphin, D., *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 279-286.



A sample of **1b** (0.25g 0.89 mmol) was suspended in a 2M KOH solution (10 mL) and the suspension was heated to reflux for 2 h during which all material solubilised. After cooling, a 2M aqueous HCl solution was added dropwise until pH \approx 4 and the free acid precipitated as pale yellow solid. The latter was washed with water (2 \times 10 mL) and dried. The yellowish solid was taken up in isopropanol and the solvent was evaporated to afford a hygroscopic brown solid (0.19 g, 81%).

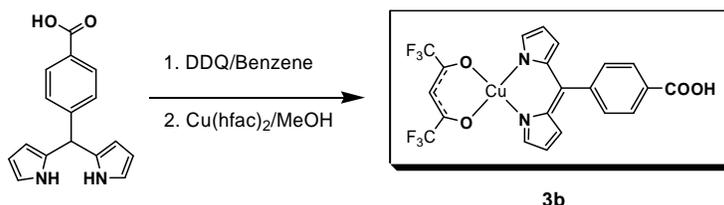
¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 5.57 (s, 1H), 5.77 (s, 2H), 6.05 (m, 2H), 6.72 (m, 2H), 7.35 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 9.76 (br, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 44.0, 59.7, 106.7, 107.4, 117.2, 128.5, 129.5, 132.4, 149.0, 166.8

C₁₆H₁₄N₂O₂ (Mw: 266.29 g/mol)

These analytical data are consistent with values reported in the literature.

Compound 3b: [Cu(hfac)(5-(4-carboxyphenyl)dipyrinato)] complex



A sample of **2b** (0.1 g, 0.37 mmol) was dissolved in CHCl₃ (72 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.085 g, 0.37 mmol) in benzene (37 mL) was added dropwise over \sim 45 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting material after 30 min. A solution of Cu(hfac) H₂O (0.18 g, 0.37 mmol) in MeOH (10 mL) was added. The mixture was stirred at room temperature for 45 min. TLC analysis showed no remaining free dipyrroin derivative. Purification by column chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 60/40) afforded a red solid (20 mg, 10%).

Elemental Analysis: C₂₁H₁₂CuF₆ N₂O₄ (Mw: 533.87g/mol)

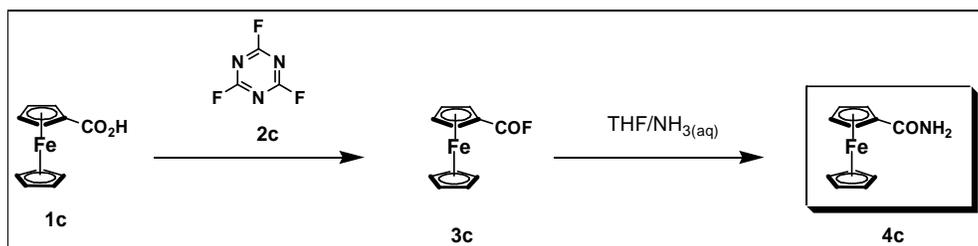
Calculated: C 47.24, H 2.27, N 5.25; Found C 46.74, H 2.16, N 4.99

UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max} (nm), ϵ (mol⁻¹ L cm⁻¹): 271 (14850), 297 (14500), 303 (15000), 491 (16400).

Amide functionalized ferrocene and dipyrin (c)

Compounds 3c: Fluorocarbonylferrocene and 4c Ferrocene Carboxamide.

From: Galow T. H., Rodrigo J., Cleary K., Cooke G. and Rotello V. M., *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 3745–3746



A suspension of **1c** (0.234 g, 1.1 mmol) and pyridine (0.16 mL, 2.2 mmol) in dry CH₂Cl₂ (6 mL) was cooled to 0° C under an argon atmosphere. To this was added cyanuric fluoride **2c** (0.4 mL, 2.2 mmol) and the contents were stirred for 90 min. A deep red/orange mixture was observed. Crushed ice/water (5 g) was then added, the suspension filtrated, and the organic layer separated and washed with cold water (2 X 10 mL). Concentration in vacuo followed by purification by column chromatography (SiO₂, cyclohexane/AcOEt 6:1) to afford compound **3c** as a dark orange crystalline solid (0.20 g, 80%).

Elemental Analysis: C₁₁H₉FFeO (mw: 232.03 g/mol).

Calculated: C 56.94, H 3.91, Found: C 56.77, H 3.63

To a solution of **3c** (0.2 g, 0.86 mmol) in dry THF (2 mL) was added NH₃ (2 mL). The mixture was stirred at room temperature until completion of the reaction (15 min). The organic layer was separated and concentrated in vacuo to afford compound **4c** as an orange solid which was recrystallized from CHCl₃/diethyl ether (0.17g, 86%).

Elemental Analysis: C₁₁H₁₁FeNO (mw: 229.06 g/mol)

Calculated: C 57.68, H 4.84, N 6.11 Found: C 57.56, H 4.93

Compounds: **5c** [Co(**4c**)₆](BF₄)₂•(H₂O), **6c** [Co(**4c**)₆](BF₄)₂, **7c** [Ni(**4c**)₆](BF₄)₂ and **8c** [Cu(OTf)₂(**4c**)₄](THF)₂

The compounds were obtained by the following general method:

A solution of metallic salt (0.01 mmol) in 0.5 mL THF (0.5 mL) was layered onto a solution of ferrocene carboxamide **4c** (0.06 mmol) in CHCl₃ (0.5 mL). Small red crystals were obtained after few days.

Elemental Analysis 6c: C₆₆H₆₆B₂CoF₈Fe₆N₆O₆ (mw 1606.88 g/mol)

Calculated C 49.33, H 4.14, N 5.23, Found: C 44.40, H 4.082, N, 4.734

IR (KBr) cm⁻¹: ν_a 3431 (NH₂), ν_s 2926, 2852 (NH₂), ν_s 1645 (C=O).

Elemental Analysis 7c: C₆₆H₆₆B₂F₈Fe₆N₆NiO₆ (mw 1606.64 g/mol)

Calculated: C 49.34, H 4.14, N 5.23, Found: C 48.32, H 3.876, N4.915

IR (KBr) cm⁻¹: ν_a 3466 (NH₂), ν_s 3128 (NH₂), ν_s 1666 (C=O).

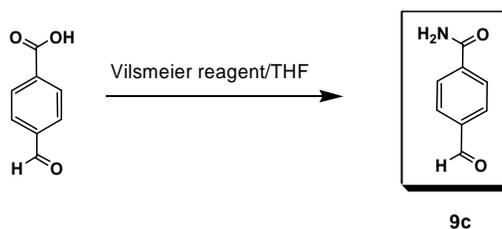
Elemental Analysis 8c: C₅₄H₆₀CuF₆Fe₄N₄O₁₂S₂ (mw 1422.12 g/mol)

Calculated: C 45.61, H 4.25, N 3.94, Found C 45.08, H 3.750, N 4.668

IR (KBr) cm⁻¹: ν_a 3422 (NH₂), ν_s 2924, 2853(NH₂), ν_s 1639 (C=O).

Compound 9c: 4-(carboxamide)benzaldehyde

From: Meisenbach M., Allmendinger T. and Mak C.-P., *Org. Proc. & Dev.*, **2003**, 7, 553-558.



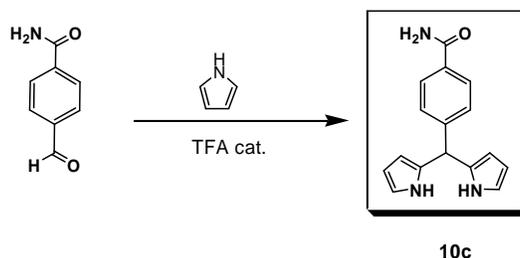
To a solution of Vilsmeier reagent (3.45g, 25.9 mmol) in dry THF (25 mL) at -4°C, was added under Ar solid 4-carboxybenzaldehyde (4g, 26.6 mmol). The mixture was stirred for 8h at 0°C and then kept at 4°C over night. Cold aqueous ammonia (8 mL) was added and the mixture concentrated under vacuum causing the precipitation of a grey solid. Extraction with AcOEt (100 mL), drying on MgSO₄ and concentration to dryness afforded compound **9c** as a white solid, recrystallized from hot AcOEt (1.5 g, 39%).

¹H NMR (DMSO D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 7.61 (s, 1H), 7.97 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.18 (s, 1H), 10.08 (s, 1H).

Elemental Analysis: C₈H₇N₂ (mw: 149.15 g/mol)

Calculated: C 64.42, H 4.73, N 9.39, Found C 64.39, H 4.88, N 9.37

Compound 10c: 5-(4-benzamide)dipyrromethane



A sample of **9c** (0.8 g, 5.36 mmol) was reacted with an excess of pyrrole (14.4 g, 216.7 mmol) and degassed with a stream of Ar for 5 min. TFA (0.10 equiv) was then added and the solution was stirred under Ar at room temperature for 45 min. After quenching with a 0.1 M NaOH solution (50 mL), AcOEt (60 mL) was added. The organic phase was washed with water (3×20 mL), dried (Na₂SO₄) and the solvent removed under vacuo to afford a yellow oil. This residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 95/5) affording **10c** as a brown-yellow solid (1.0 g, 72%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 5.51 (s, 1H), 5.74 (m, 2H), 5.98 (m, 2H), 6.59 (br, 1H), 6.69 (m, 2H), 7.27 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.39 (br, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 9.74 (b, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 43.9, 106.6, 107.3, 116.9, 117.1, 127.4, 128.2, 132.6, 147.1, 168.0

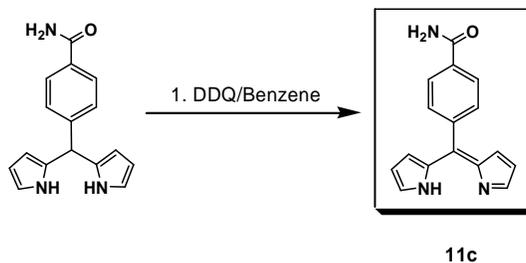
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 272 (36200).

IR: (KBr pellet) ν_a 3460 (NH₂), ν_s 3334 (NH₂), ν 1652 (C=O), ν 1419 (C-N), cm⁻¹

Elemental Analysis: C₁₆H₁₅N₃O (Mw: 265.31 g/mol)

Calculated: C 72.43, H 5.70, N 15.84, Found C 72.50, H 5.61, N 15.47

Compound 11c: 5-(4-benzamide)dipyrromethene

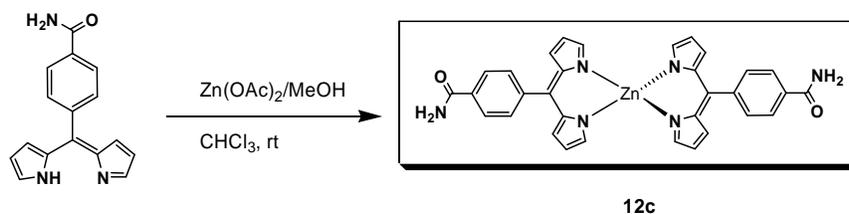


A sample of **10c** (0.1 g, 0.377 mmol) was dissolved in THF (38 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.086 g, 0.377 mmol) in benzene (38 mL) was added dropwise. The reaction mixture was filtered and the filtrate was evaporated under

reduced pressure affording a dark-red solid residue (0.06 g, 60%). The latter was characterized by $^1\text{H NMR}$, the observed spectrum was consistent with compound **11c**.

$^1\text{H NMR}$ (Acetone D_6 , 300 MHz, 25°C , δ ppm) = 6.48 (d, $J^\beta = 4.2$ Hz, 2H), 6.60 (d, $J^\beta = 4.2$ Hz, 2H), 6.82 (br, 1H), 7.60 (d, $J^\beta = 8.0$ Hz, 2H), 7.67 (br, 1H), 7.83 (s, 2H), 8.10 (d, $J^\beta = 7.9$ Hz, 2H).

Compound 12c: Bis[5-(4-benzamide)dipyrinate]Zn(II) complex



A sample of **11c** was dissolved in MeOH (10 mL). Then a solution of $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.165g 0.754mmol) in MeOH (5mL) was added. The reaction mixture was stirred overnight. The solvent was evaporated in vacuo. Purification by column chromatography (SiO_2 , AcOEt) afforded an orange-yellow solid (25 mg, 12 %).

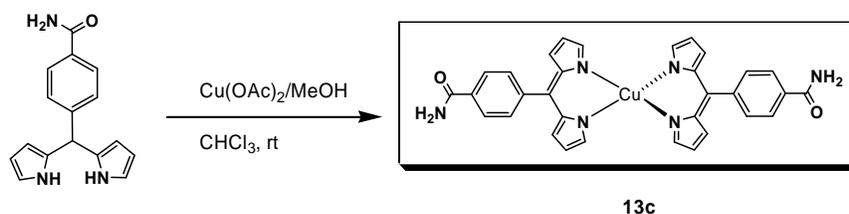
$^1\text{H NMR}$ (Acetone D_6 , 300 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 6.43 (d, $J^\beta = 4.2$ Hz, 4H), 6.52 (d, $J^\beta = 4.2$ Hz, 4H), 7.60 (d, $J^\beta = 8.1$ Hz, 4H), 7.77 (s, 2H), 8.16 (d, $J^\beta = 8.1$ Hz, 4H)

$^{13}\text{C NMR}$ (Acetone D_6 , 75.4 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 112.7, 122.6, 126.5, 126.9, 127.6, 132.3, 133.7, 140.9, 143.4, 168.3

Elemental Analysis: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{Zn}$ (Mw: 589.96 g/mol)

Calculated: C 65.15, H 4.10, N 14.25, Found C 65.43, H 4.32, N; 14.50

Compound 13c: Bis[5-(4-benzamide)dipyrinate]Cu(II) complex



A sample of **10c** (0.1 g, 0.377 mmol) was dissolved in THF (38 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.086 g, 0.377 mmol) in benzene (38 mL) was added dropwise. The reaction mixture was filtered and the filtrate was evaporated under reduced pressure affording a dark-red solid residue. The latter was dissolved in MeOH

(10 mL). Then a solution of $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.165 g 0.754 mmol) in MeOH (5mL) was added. The reaction mixture was stirred for 10 min. The solvent was evaporated in vacuo. Purification by column chromatography (SiO_2 , AcOEt) afforded a green-red solid (35 mg, 16 %). Green-red crystals of **13c** were grown by slow diffusion of cyclohexane into a CHCl_3 solution of the complex.

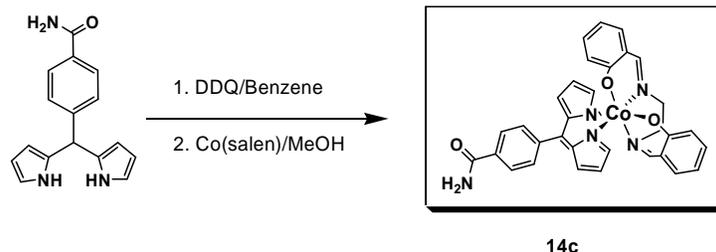
Elemental Analysis: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cu}$ (Mw: 588.12 g/mol)

Calculated: C, 65.35; H, 4.11; N, 14.29, Found C 65.93; H 4.32; N; 14.80

UV-VIS, (CH_3CN) λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 319 (1000), 373 (700), 464 (2900), 495 (1600).

IR: (KBr pellet) ν_a 3403 (NH_2), ν_s 3188 (NH_2), ν 1654 ($\text{C}=\text{O}$), ν 1375 ($\text{C}-\text{N}$), cm^{-1}

Compound 14c: [Co(salen)(5-(4-benzenamide)dipyrinato)] complex



A sample of **10c** (0.1 g, 0.377 mmol) was dissolved in THF (38 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.1026 g, 0.452 mmol) in benzene (100 mL) was added dropwise over ~45 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting material after stirring for 1h 45 min. The reaction mixture was filtered and the filtrate was evaporated under reduced pressure affording a dark-red residue. The latter was dissolved in MeOH (10 mL) and a solution of Co(salen) (0.122 g, 0.377 mmol) in MeOH (10 mL) was added. The mixture was stirred at room temperature for 30 min. TLC analysis showed no remaining free dipyrin derivative. Purification by column chromatography (SiO_2 , AcOEt/Cyclohexane 1/1) afforded a dark-red solid (70 mg, 32%). Red crystals of **14c** were grown by slow diffusion of ether into a CHCl_3 solution of the complex.

$^1\text{H NMR}$ (Acetone D_6 , 300 M, Hz, 25°C, δ ppm) δ = 2.65 (m, 1H_g), 3.43 (m, 1H_i), 3.80 (m, 1H_{g'}), 4.18 (m, 1H_f), 6.18 (m, 1H), 6.31 (m, 2H), 6.54 (m, 1H), 6.65 (m, 2H), 6.84 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.45 (m, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.56 (d, J = 8.2 Hz, 2H_b), 7.80 (s, 1H, C-H), 8.03 (s, 1H), 8.07 (d, J = 8.1 Hz, 2H_a), 8.44 (s, 1H, C-H),

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 60.2, 60.6, 112.9, 114.0, 116.9, 118.6, 123.2, 123.5, 131.0, 131.4, 132.4, 132.5, 133.4, 134.7, 153.1, 158.5, 165.3, 166.6

UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 272 (53500), 301 (26100), 399 (12600), 508 (19700)

IR: (KBr pellet) ν_a 3435 (NH₂), ν 1666 (C=O), ν 1622 (C=N), ν 1406 (C-N), cm⁻¹

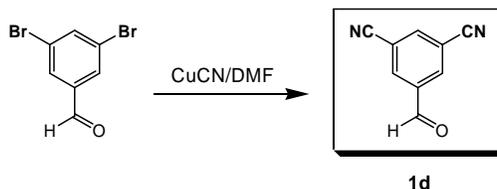
Elemental Analysis: C₃₂H₂₆CoN₅O₃ (Mw = 587.51 g/mol)

Calculated: C 65.42, H 4.46, N 11.92, Found: C 65.13, H 4.28, N 11.33

Dipyrin with two nitrile groups (d)

Compound 1d: 3,5-dibromobenzaldehyde

From: Schweikart K-H., Hanack M., Lürer L. and Oelkrug D., *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 293-302.



A mixture of 3,5-dibromobenzaldehyde (2.5 g, 9.5 mmol) and copper cyanide (3.39 g, 37.9 mmol) in dry DMF (40 mL) was stirred for 3 h at 150°C until the reaction was complete (TLC control). The dark brown mixture was cooled to room temperature and the solvent was removed in vacuo. The residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to afford **1d** as a white solid (0.66 g, 45%).

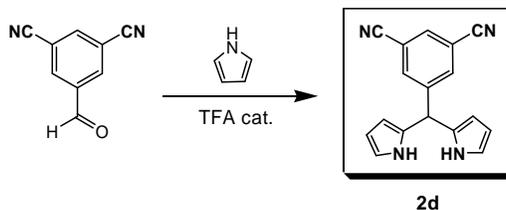
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 8.17 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 10.06 (s, 1H, CHO).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 115.5-115.6 (C-3, C-5, *m*-CN, *m*'-CN), 136.2 (C-2, C-6) 137.7 (C-1), 139.7 (C-4) 187.6 (CHO).

Elemental Analysis: C₉H₄N₂O (Mw: 156.1 g/mol)

Calculated: C 69.23, H 2.58, N 17.94, Found C 68.29, H 2.58, N 17.56

Compound 2d: 5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrromethane



Pyrrole (8.58 g, 128 mmol) and **1d** (0.5 g, 3.2 mmol) were added to a dry round-bottom flask and degassed with a stream of Ar for 5 min. TFA (0.10 equiv) was added, and the solution was stirred under Ar at room temperature for 2.5-3 h and quenched with a 0.1 M NaOH (20 mL) solution. AcOEt (30 mL) was added and the organic phase was washed with water (3×10 mL), dried (Na₂SO₄), and the solvent removed under vacuum to afford a yellow oil. This residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) affording **2d** as a white solid (0.41g, 48%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 5.69 (s, 1H), 5.79 (m, 2H), 6.01 (m, 2H), 6.73 (m, 2H), 7.88 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.13 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 9.91 (br s, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 43.1, 107.3, 107.6, 113.5, 116.6, 117.9, 131.0, 133.6, 136.0, 147.2

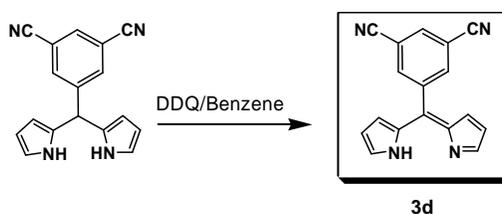
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 280 (3200)

IR: (KBr pellet) ν 2242 (CN) cm⁻¹.

Elemental Analysis: C₁₇H₁₂N₄ (Mw: 272.3 g/mol)

Calculated: C 74.98, H 4.44, N 20.58, Found C 74.51, H 4.53, N 20.21

Compound 3d: 5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrromethene



A sample of **2d** (1.15 g, 4.22 mmol) was dissolved in CHCl₃ (42 mL) and stirred in an ice bath. A solution of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) (0.95 g, 4.22 mmol) in benzene (46 mL) was added dropwise over ~30 min. TLC analysis (SiO₂, AcOEt/Cyclohexane 15/85) indicated complete consumption of the starting materials after stirring for 1.5 h. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford a dark residue. Purification by chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 90/10) afforded **3d** as a dark solid (0.68g, 60 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 6.38 (dd, *J*^β = 4.2, *J*^α = 0.9 Hz, 2H) 6.47 (dd, *J*^β = 4.2, *J*^α = 1.4 Hz, 2H) 7.74 (m, 2H) 7.99 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H) 8.06 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 114.0, 116.7, 119.1, 128.4, 135.4, 135.9, 137.4, 139.6, 140.3, 145.6

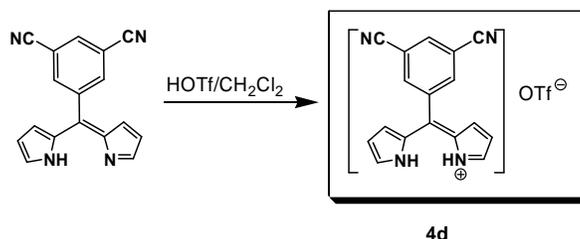
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 302 (3800), 338 (5200), 352 (5800), 436 (9400)

IR (KBr pellet) ν 2252, 2238 (CN) cm⁻¹

Elemental Analysis: C₁₇H₁₀N₄ (Mw: 270.29 g/mol)

Calculated: C 75.54, H 3.73, N 20.73, Found C 74.17, H 2.77, N 19.34

Compound 4d [H-(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrromethene)]OTf



To a solution of **3a** (0.07 g 0.258 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was added HOTf (0.022 mL, 0.258 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL). After stirring for 20 minutes at room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure to afford a dark residue. Dark-red crystals of **4a** were grown by slow diffusion of diethyl ether into a CH₃CN solution of this compound and the structure determined by X-Ray diffraction.

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 7.05 (s, 2H) 8.36 (s, 2H) 8.50 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H) 8.68 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H) 12.18 (b, 1H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 114.5, 116.1, 120.2, 123.2, 125.6, 133.2, 133.9, 139.2, 140.1, 143.6, 146.4

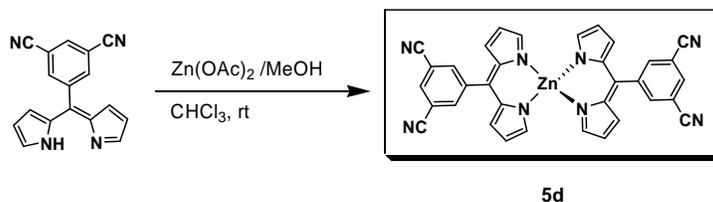
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 268 (820), 306 (970), 333 (1050), 455 (32200), 473 (53200)

IR (KBr pellet) ν 2242 (CN) cm⁻¹.

Elemental analysis C₁₈H₁₁F₃N₄O₃S (Mw: 420.37 g/mol)

Calculated: C 51.43, H 2.64, N 13.33, Found: C 51.57, H 2.69, N 12.85

Compound 5d: Bis[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato]Zinc(II) Complex



A solution of dark solid **3d** (0.113 g, 0.410 mmol) in CHCl₃ (40 mL) was treated with a suspension of Zn(OAc)₂ · H₂O (0.204 g, 1.02 mmol) in MeOH (15 mL). The mixture was stirred at room temperature. After 10 min, TLC analysis showed no remaining free dipyririn. Purification by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) afforded a dark-red solid (40 mg, 32%). Dark-red single crystals of **5d** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl₃ solution of the complex.

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 6.51 (dd, *J* = 1.4 Hz, *J*^β = 4.2 Hz, 4H), 6.68 (dd, *J* = 1.0, *J*^β = 4.2 Hz, 4H), 7.66 (t *J* = 1.0 Hz, 4H), 8.28 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 8.5 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 108.9, 113.4, 116.6, 118.4, 132.8, 135.9, 137.3, 140.0, 141.2, 151.0

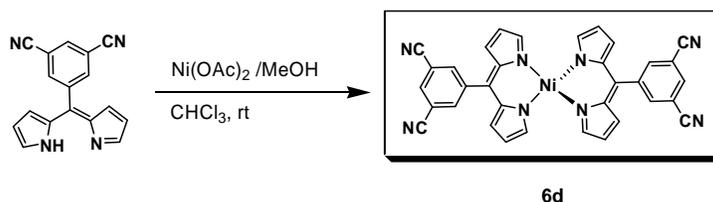
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 297 (24000), 358 (18400), 471 (86000), 488 (136000)

IR: (pellet) 2238, (CN) cm⁻¹.

Elemental Analyses C₃₄H₁₈N₈Zn (Mw: 603.95 g/mol)

Calculated: C 67.62, H 3.00, N 18.55, Found C 67.83, H 2.97, N 18.73

Compound 6d: Bis[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrrinato]Ni(II) Complex



A solution of **3d** (0.1 g, 0.369 mmol) in CHCl₃ (20 mL) was treated with a suspension of Ni(OAc)₂·H₂O (0.046 g, 0.185 mmol) in MeOH (20 mL). The mixture was stirred at room temperature. After 2h, TLC analysis showed no remaining free ligand. Purification by column chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 90/10) afforded a red-orange solid (20 mg, 9%). Red-orange single crystals of **6d** were grown by slow evaporation of a benzene solution of the complex.

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 6.47 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H), 6.56 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H), 7.82 (d, 8.2 Hz, 4H), 8.24 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 8.50 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 107.3, 112.4, 113.8, 116.2, 135.4, 135.9, 137.06, 142.9, 150.6, 151.7

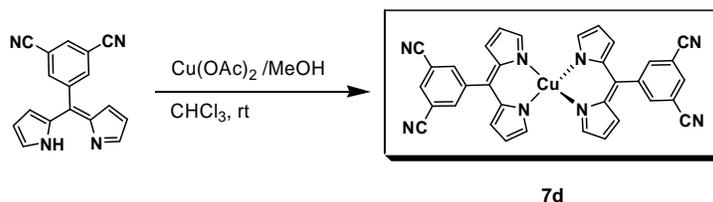
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 304 (6800), 442 (9600), 478 (14400).

IR: (pellet) 2239, (CN) cm⁻¹.

Elemental Analyses C₃₄H₁₈N₈Ni (C₆H₆) (Mw: 675.38 g/mol)

Calculated: C 71.14, H 3.58, N 16.59; C 70.89, H 3.15, N 16.90

Compound 7d: Bis[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrrinato]Cu(II) complex



Following the procedure described for the preparation of complex **5d**, a sample of **3d** (0.146 g, 0.54 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) was treated with a solution of Cu(OAc)₂·H₂O (0.217 g, 1.08 mmol) in MeOH (15 mL). The mixture was stirred at room temperature for 20 min, until TLC showed the absence of the free dipyrin. Purification by column chromatography (SiO₂, AcOEt/Cyclohexane 1/1) afforded a red solid (80 mg, 41 %). Red crystals of **7d** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl₃ solution of the complex.

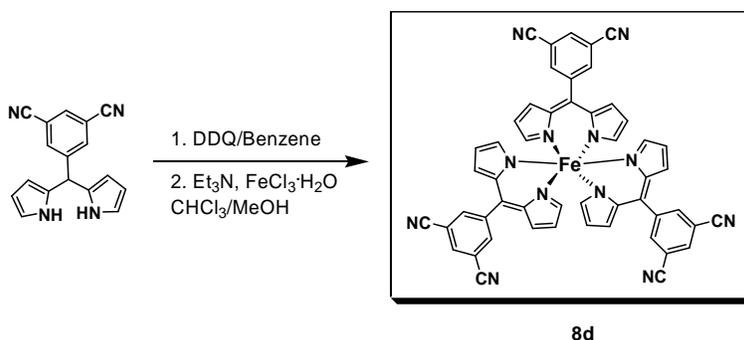
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 302 (16700), 370 (14300), 475 (51500), 493 (45000).

IR: (KBr pellet) ν 2228 (CN) cm⁻¹.

Elemental Analyses C₃₅H₁₉Cl₃N₈Cu (Mw: 721.48 g/mol)

Calculated: C 58.27, H 2.65, N 15.53, Found C 57.90, H 2.88, N 15.89

Compound 8d: Tris[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato]Fe(III) complex



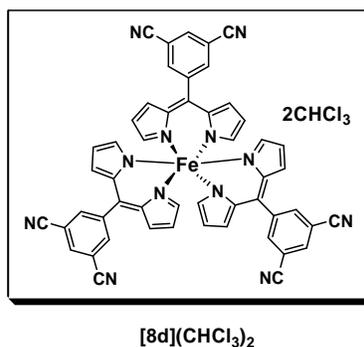
A sample of **2d** (0.1 g, 0.36 mmol) was dissolved in CHCl₃ (36 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.083 g, 0.36 mmol) in benzene (36 mL) was added dropwise over ~30 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting materials after stirring for 30 min. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford a dark residue. The latter was dissolved in a MeOH/CHCl₃ mixture (1/1) (100 mL) and FeCl₃·6H₂O (0.033 g 0.12 mmol) in MeOH (2 mL) and Et₃N (1 mL) were added. The mixture was heated at reflux overnight. The dark-red solution was evaporated to dryness and the dark-red solid washed with cyclohexane (250 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 90/10) afforded a red solid (5 mg, 15 %). Hexagonal red crystals of **8d** were grown by slow evaporation of an acetone solution of the complex.

Formula: C₅₁H₂₇FeN₁₂ (Mw: 863.70 g/mol)

UV-VIS, (THF) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 293 (112500), 367 (54200), 444 (141100), 492 (104100).

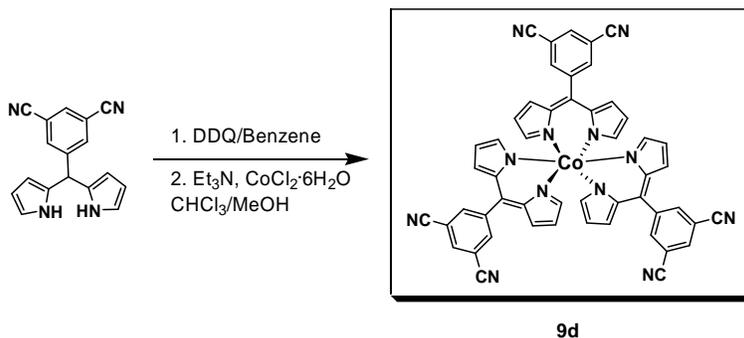
IR: (KBr pellet) ν 2239 (CN) cm⁻¹.

Synthesis of complex [8d](CHCl₃)₂.



A sample of **8d** (0.005 g, 0.006 mmol) was dissolved in a mixture of Acetone/CHCl₃ was slowly evaporated to afford red crystals of [8d](CHCl₃)₂.

Compound 9d: Tris[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato]Co(III) complex



Following the procedure described for the preparation of complex **8d**: A sample of **2d** (0.1 g, 0.36 mmol) was dissolved in CHCl₃ (36 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.083 g, 0.36 mmol) in benzene (36 mL) was added dropwise over ~30 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting materials after stirring for 30 min. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford a dark residue. The latter was dissolved in MeCN (100 mL). To this solution, CoCl₂·6H₂O (0.028 g 0.12 mmol) in MeOH (2 mL), Et₃N (1 mL) and 1.0 eq of DDQ were added and the mixture was heated to reflux overnight. The red solution was evaporated to dryness and the dark-red solid washed with cyclohexane (250 mL). Purification by column chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 90/10) afforded a red solid (3 mg, 3 %). Small orange crystals of **9d** were grown by slow evaporation of an acetone solution of the complex.

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 6.49 (dd, $J^{\beta} = 4.4$, $J^{\alpha} = 1.6$ Hz, 6H), 6.60 (s, 6H), 6.74 (dd, $J^{\beta} = 4.4$, $J^{\alpha} = 1.3$ Hz, 6H), 8.19 (d, $J = 1.5$ Hz, 6H), 8.48 (t, $J = 1.5$ Hz, 3H).

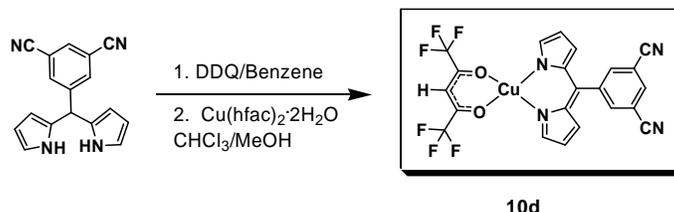
^{13}C NMR (Acetone D_6 , 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 111.1, 113.6, 114.1, 116.4, 120.5, 127.5, 135.9, 137.3, 138.0, 141.0

Formula: $\text{C}_{51}\text{H}_{27}\text{CoN}_{12}$ (Mw: 866.78 g/mol)

UV-VIS, (THF) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$, $\epsilon(\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1})$: 296 (78400), 399 (51000), 470 (131600), 508 (110000).

IR: (KBr pellet) ν 2240 (CN) cm^{-1} .

Compound 10d: [Cu(hfac)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)] complex



A sample of **2d** (0.1 g, 0.36 mmol) was dissolved in CHCl_3 (36 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.083 g, 0.36 mmol) in benzene (36 mL) was added dropwise over ~30 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting materials after stirring for 30 min. Then, $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.17 g 0.36 mmol) in MeOH (3 mL) was added and the mixture further stirred for 10 min. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford a red-orange residue. Purification by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) afforded a red-orange solid (60 mg, 31%). Red crystalline needles of **10d** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl_3 solution of the complex.

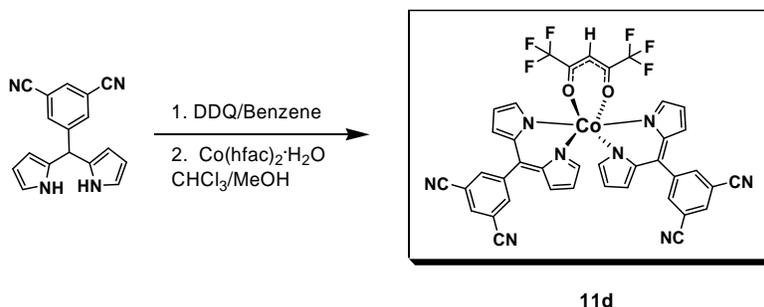
UV-VIS, (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$, $\epsilon(\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1})$: 304 (15900), 331 (12500), 360 (8000), 484 (34500), 495 (46000)

IR: (KBr pellet) ν 2240 (CN) cm^{-1} .

Elemental Analysis: $\text{C}_{22}\text{H}_{10} \text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (Mw: 539.88 g / mol)

Calculated: C 48.94, H 1.87, N 10.38 Found: C 48.96, H 1.99, N 10.48

Compound 11d: [Co(hfac)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato) $_2$] complex



A sample of **2d** (0.1 g, 0.36 mmol) was dissolved in CHCl_3 (36 mL) and stirred in an ice bath. DDQ (0.083 g, 0.36 mmol) in benzene (36 mL) was added dropwise over ~30 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting material after stirring for 30 min. Then, $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.086 g 0.18 mmol) in MeOH (5 mL) was added. After 40 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (SiO_2 , Cyclohexane/AcOEt 80/20) afforded a red-orange solid (58 mg, 31%). Red crystalline needles of **11d** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl_3 solution of the complex.

^1H NMR (Acetone D_6 , 300 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 6.31 (s, 1H, C-H), 6.37 (dd, J^{β} = 4.6 Hz, J^{α} = 1.6 Hz, 2H_c), 6.77 (dd, J^{β} = 4.6 Hz, J^{α} = 1.6 Hz, 2H_c), 6.80 (dd, J^{β} = 4.6 Hz, J^{α} = 1.4 Hz, 2H_d), 6.96 (m, 2H_d), 7.07 (dd, J^{β} = 4.4 Hz, J^{α} = 1.3 Hz, 2H_e), 7.56 (m, 2H_e), 8.13 (br s, 2H_b), 8.40 (br s, 2H_b), 8.55 (m, 2H_a)

^{13}C NMR (Acetone D_6 , 75.4 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 66.5, 113.8, 120.3, 120.8, 133.7, 134.5, 135.3, 136.3, 139.4, 141.5, 143.7, 151.2, 156.7

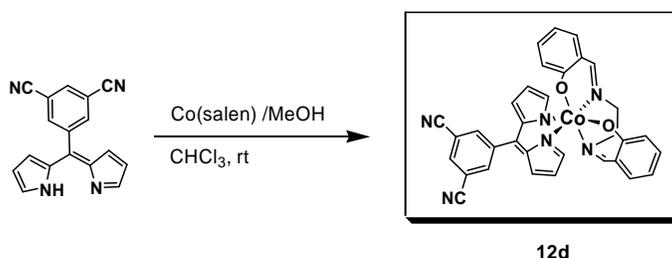
UV-VIS, (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 269 (28800), 311 (40000), 384 (20800), 486 (77000)

IR: (KBr pellet) ν 2232 (CN) cm^{-1} .

Elemental Analysis: $\text{C}_{39}\text{H}_{19}\text{CoF}_6\text{N}_8\text{O}_2$ (Mw: 1043.29 g/mol)

Calculated C 58.22, H 2.38, N 13.93 Found C 57.88, H 2.47, N 13.82

Compound 12d [Co(salen)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)] complex



A solution of **3d** (0.1 g, 0.38 mmol) in CHCl_3 (20 mL) was treated with a solution of $\text{Co}(\text{salen})$ (0.12 g, 0.38 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 1 h. TLC showed no remaining free dipyrin. Purification by column chromatography (SiO_2 , AcOEt/Cyclohexane 1/1) afforded a dark-red solid (67 mg, 30%). Red crystals of **12d** were grown by slow diffusion of diethyl ether into a CHCl_3 solution of the complex.

^1H NMR (Chloroform CDCl_3 , 300 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 2.66 (m, 1H), 3.33 (m, 1H), 3.85 (m, 1H), 3.95 (m, 1H), 6.25 (d, 2H), 6.33(m, 1H), 6.46 (m, 2H), 6.61

(m, 1H), 6.92 (s, 1H), 7.02 (br s, 1H), 7.07 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 7.31 (m, 4H), 7.88 (s, 2H_b), 7.93 (s, 1H, C-H), 8.03 (m, 1H_a), 8.18 (s, 1H, C-H)

¹³C NMR (Chloroform CDCl₃, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 61.2, 61.6, 78.3, 114.1, 116.6, 118.3, 123.6, 126.7, 130.2, 131.1, 132.6, 133.4, 134.1, 134.8, 153.2, 158.4, 165.6, 166.9

UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 270 (87500), 290 (66300), 404 (44000), 494 (37200)

IR: (KBr pellet) ν 2236 (CN), ν 1624 (C=N) cm⁻¹

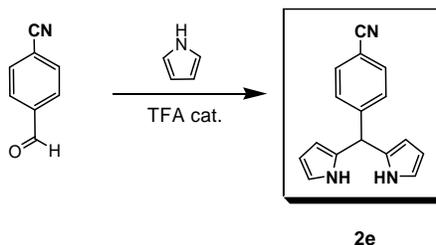
Elemental Analysis: C₃₃H₂₁CoN₆O₂ (Mw: 592.49 g/mol)

Calculated C 66.90, H 3.57, N 14.18 Found: C 67.23, H 4.10, N 14.55

Dipyrrin with one nitrile group (e)

Compound 2e: 5-(4-cyanophenyl)dipyrromethane

From: Littler B., Miller M. A., Hung C-H., Wagner R. W., O'Shea D. F., Boyle P. D., Lindsey J. S., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1391-1396.



A sample of 4-cyanobenzaldehyde (**1e**) (5 g, 0.038 mol) was reacted with an excess of pyrrole (102.2 g, 1.52 mol) in a dry round-bottomed flask and degassed with a stream of Ar for 5 min. TFA (0.10 equiv) was then added and the solution was stirred under Ar at room temperature for 45 min. After quenching with a 0.1 M NaOH (60 mL) solution, AcOEt (100 mL) was added. The organic phase was washed with water (3×20 mL), dried (Na₂SO₄) and the solvent removed under vacuo to afford a yellow oil. This residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 95/5) affording **2e** as a pale yellow solid (6.8 g, 72%).

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 5.60 (s, 1H), 5.75 (m, 2H), 6.01 (t, 2H), 6.72 (m, 2H), 7.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.7 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 9.81 (br s, 2H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 44.0, 107.0, 107.5, 110.0, 117.4, 118.6, 129.4, 131.9, 131.9, 149.3

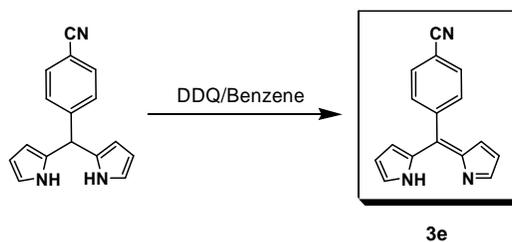
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 273 (4000), 470 (400).

IR: (KBr pellet) ν 2228 (CN) cm⁻¹.

Elemental Analysis: C₁₆H₁₃N₃ (Mw: 247.29 g/mol)

Calculated: C 77.71, H 5.30, N 16.99, Found C 77.41, H 5.53, N 16.46

Compound 3e: 5-(4-cyanophenyl)dipyrromethene



Following the procedure for the preparation of **3d**, a sample of **2e** (0.5 g 2.0 mmol) was dissolved in CHCl_3 (200 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.54 g, 2.42 mmol) in benzene (250 mL) was added dropwise over a period of 30 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting material after stirring for 30 min. A heterogeneous mixture was formed and separated by filtration. After evaporation of the filtrate, the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , Cyclohexane/AcOEt 95/5) to afford **3e** as a dark solid (0.44 g, 90 %)

$^1\text{H NMR}$ (Acetone D_6 , 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 6.43 (dd, $J^3 = 4.2$, $J^4 = 1.4$, Hz, 2H), 6.49 (dd, $J^3 = 4.2$, $J^4 = 1.1$, Hz, 2H) 7.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H) 7.76 (s, 2H) 7.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H),

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 116.2, 121.7, 121.8, 131.6, 134.9, 135.2, 142.8, 143.8, 145.5, 148.3

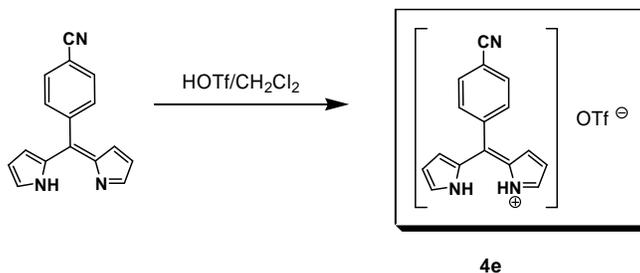
UV-VIS, (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 284 (6700), 300 (7800), 436 (14000).

IR: (KBr pellet) ν 2228 (CN) cm^{-1} .

Elemental Analysis: $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (Mw: 245.28 g/mol)

Calculated: C 78.35, H 4.52, N 17.13, Found C 78.38, H 4.47, N 17.09

Compound 4e: [(H-(5-(4-cyanophenyl)dipyrromethene))]OTf



To a solution of **3e** (0.08 g 0.32 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL), was added HOTf (28 μL , 0.32 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL). After stirring for 20 minutes at room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure to afford a dark residue. Dark-red crystals of **4e** were grown by slow diffusion of diethyl ether vapour into a CHCl_3 solution of the compound and the structure determined by X-Ray diffraction.

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 7.00 (br s, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H) 8.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H) 8.30 (br s, 2H)

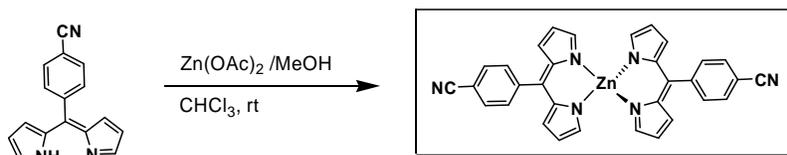
¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 110.7, 116.0, 117.7, 119.9, 119.7, 129.3, 132.3, 132.6, 133.3, 134.0, 144.0

IR: (KBr pellet) ν 2242 (CN) cm⁻¹.

Elemental analysis: C₁₇H₁₂F₃N₃O₃S (Mw: 396.36 g/mol)

Calculated C 51.65, H 3.06, N 10.63 Found C 50.00, H 3.09, N 3.88

Compound 5e: Bis[5-(4-cyanophenyl)dipyrinato]Zn(II) complex



5e

A solution of **3e** (0.1 g, 0.40 mmol) in CHCl₃ (20 mL) was treated with a solution of Zn(OAc)₂ H₂O (0.054 g, 0.24 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature overnight. TLC analysis showed no remaining free dipyrin. Purification by column chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 98/2) afforded an orange-yellow solid (95 mg, 75%). Dark-orange single crystals of **5e** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl₃ solution of the complex.

¹H NMR (Acetone D₆, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 6.50 (d, *J* = 4.2 Hz, 4H), 6.65 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H), 7.64 (s, 4H), 7.80 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.99 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H).

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 88.3, 109.1, 111.4, 117.9, 131.2, 131.3, 132.6, 138.8, 139.8, 150.3

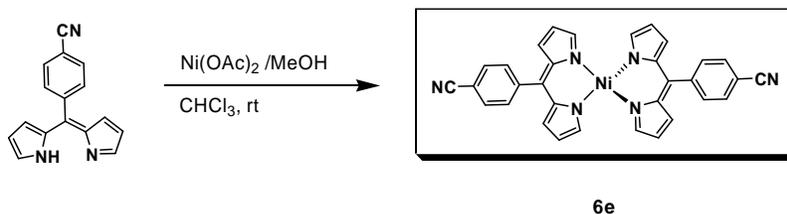
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 305 (17000), 468 (46000), 485 (71000).

IR: (KBr pellet) ν 2227 (CN) cm⁻¹.

Formula: C₃₈H₃₂N₆Zn (Mw: 638.07 g/mol)

Calculated C 69.38, H 3.64, N 15.17; Found C 69.17, H 3.66, N 15.37

Compound 6e: Bis[5-(4-cyanophenyl)dipyrinato]Ni(II) complex



A solution of **3e** (0.153 g, 0.62 mmol) in CHCl_3 (20 mL) was treated with a solution of $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.093 g, 0.37 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 1h. TLC showed no remaining free base dipyrin. Purification by column chromatography (SiO_2 , Cyclohexane/AcOEt 98/2) afforded a red solid (78 mg, 46%). Red crystals were grown by slow diffusion of cyclohexane into a CHCl_3 solution of **6e**.

^1H NMR (Acetone D_6 , 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 6.45 (d, J = 4.2 Hz, 4H), 6.52 (d, J = 4.2 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.79 (s, J = 1.1 Hz, 4H), 7.96 (d, J = 8.2 Hz, 4H),

^{13}C NMR (Acetone D_6 , 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 107.2, 112.6, 118.4, 131.4, 131.5, 136.7, 138.8, 143.1, 150.8, 151.9

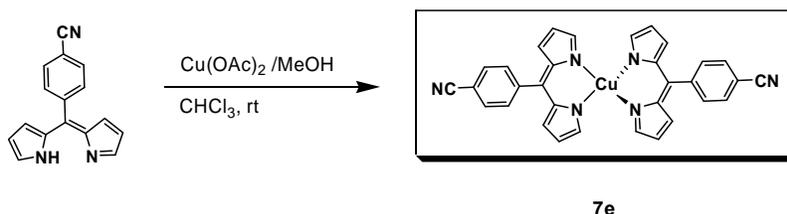
UV-VIS, (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 270 (19500), 315 (22000), 447 (27000), 479 (38300).

IR: (KBr pellet) ν 2227 (CN) cm^{-1} .

Formula: $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Ni}$ (Mw: 547.25 g/mol)

Calculated C 70.23; H 3.68; N 15.36; Found C 70.17, H 3.56, N 15.47

Compound 7e: Bis[5-(4-cyanophenyl)dipyrinato]Cu(II) complex



A solution of **3e** (0.087 g, 0.36 mmol) in CHCl_3 (15 mL) was treated with a solution of $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.039 g, 0.18 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 10 min. TLC showed no remaining free dipyrin. Purification by column chromatography (SiO_2 , Cyclohexane/AcOEt 98/2) afforded a red solid (46 mg, 46%). Red single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl_3 solution of **7e**.

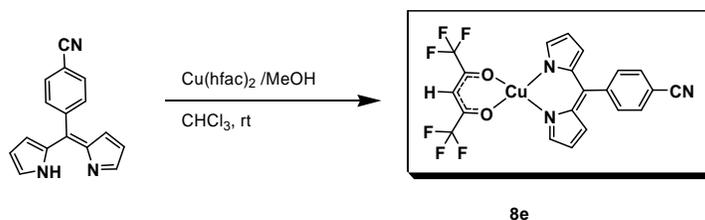
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{\max} (nm), ϵ (mol⁻¹ L cm⁻¹): 269 (14800), 313 (17000) 370 (11000), 470 (50200), 499 (25600)

IR: (KBr pellet) ν 2228 (CN) cm⁻¹.

Formula: C₃₂H₂₀N₆Cu (Mw: 552.08 g/mol)

Calculated C 69.62; H 3.65; N 15.22 Found C 69.85, H 3.54, N 15.26

Compound 8e: [Cu(hfac)((5-(4-cyanophenyl)dipyrinato)] complex



A solution of **3e** (0.1 g, 0.41 mmol) in CHCl₃ (21 mL) was treated with a solution of Cu(hfac)₂ (0.19 g, 0.41 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 15 min. TLC then showed no remaining free ligand. Purification by column chromatography (SiO₂, Cyclohexane/AcOEt 80/20) afforded a dark-red solid (69 mg, 28%). Red crystals of **8e** were grown by slow diffusion of diethyl ether vapours into a CH₂Cl₂ solution of the complex.

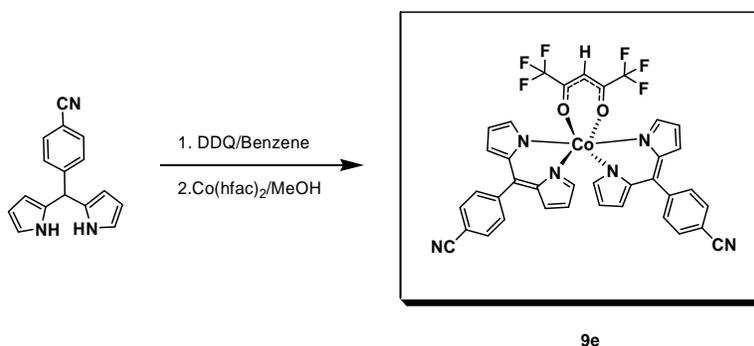
UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{\max} (nm), ϵ (mol⁻¹ L cm⁻¹): 317 (35000), 479 (62400), 492 (84500).

IR: (KBr pellet) ν 2228 (CN) cm⁻¹

Elemental Analysis: C₂₁H₁₁CuF₆N₃O₂ CH₂Cl₂ (Mw: 599.8g/mol)

Calculated C 48.99, H 2.15, N 8.16 Found: C 51.85, H 2.56, N 8.95

Compound 9e: [Co(hfac)((5-(4-cyano)dipyrinato)₂)] complex



A sample of **2e** (0.1 g, 0.40 mmol) was dissolved in CHCl₃ (40 mL) and stirred in an ice bath. A solution of DDQ (0.092 g, 0.40 mmol) in benzene (40 mL) was added dropwise over ~30 min. TLC analysis indicated complete consumption of the starting

material after 30 min. Then, $\text{Co}(\text{hfac})_2\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g 0.095 mmol) in MeOH (6 mL) was added. After 35 min, the solvent was evaporated under reduced pressure. Purification by column chromatography (SiO_2 , Cyclohexane/AcOEt 80/20) afforded a red-orange solid (95 mg, 31%). Red crystalline needles of **9e** were grown by slow diffusion of pentane into a CHCl_3 solution of the complex.

^1H NMR (Chloroform CDCl_3 , 300 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 6.00 (s, 1H, C-H), 6.28 (dd, $J^{\beta} = 4.4$ $J^{\alpha} = 1.7$ Hz, 2H_c), 6.61 (dd $J^{\beta} = 4.4$ $J^{\alpha} = 1.8$ Hz, 2H_c), 6.65 (dd $J^{\beta} = 4.4$ $J^{\alpha} = 1.3$, 2H_d), 6.86 (m, 4H_e), 7.45 (m, 2H_d), 7.66 (br s, 4H_b), 7.79 (s, 2H_a), 7.82 (s, 2H_a).

^{13}C NMR (Chloroform CDCl_3 , 75.4 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 59.5, 119.5, 120.2, 131.0, 131.5, 133.1, 133.9, 135.2, 135.2, 141.7, 144.1, 159.0, 156.1

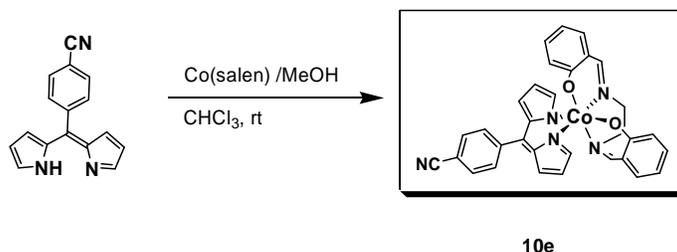
UV-VIS, (CH_2Cl_2) λ_{max} (nm), ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 270 (45400), 309 (46000), 382 (23300), 485 (84600).

IR: (KBr pellet) ν 2232 (CN) cm^{-1}

Elemental Analysis: $\text{C}_{74}\text{H}_{44}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_5$ (Mw: 1527.07g/mol)

Calculated C 58.20, H 2.90, N 11.01 Found: C 57.71, H 2.72, N 11.31

Compound 10e: [Co(salen)(5-(4-cyanophenyl)dipyrrinato)] complex



A solution of **3e** (0.1 g, 0.41 mmol) in CHCl_3 (22 mL) was treated with a solution of $\text{Co}(\text{salen})$ (0.13 g, 0.41 mmol) in MeOH (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 45 min. TLC analysis showed no remaining free dipyrrin. Purification by column chromatography (SiO_2 , Cyclohexane/AcOEt 60/40) afforded a dark-red solid (90 mg, 27%). Red crystals of **10e** were grown by slow diffusion of diethyl ether vapours into a CHCl_3 solution of the complex.

^1H NMR (Acetone D_6 , 300 MHz, 25°C , δ ppm) δ = 2.66 (m, 1H), 3.46(m, 1H), 3.81 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 6.16 (dd, $J^{\beta} = 4.4$ $J^{\alpha} = 1.4$ Hz, 1H), 6.30 (m, 2H_c), 6.52 (m, 1H), 6.57 (dd, $J^{\beta} = 4.4$ $J^{\alpha} = 1.3$ Hz, 1H_d), 6.60 (dd, $J^{\beta} = 4.2$ $J^{\alpha} = 1.3$ Hz, 1H_d), 6.82 (s, 1H), 6.95 (m, 2H), 7.01 (m, 1H), 7.20 (m, 2H_e), 7.43 (dd, $J^{\beta} = 8.0$ $J^{\alpha} = 1.7$ Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H_a) 7.78 (m, 1H, C-H), 7.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H_b), 8.4 (s, 1H, C-H)

¹³C NMR (Acetone D₆, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 60.2, 60.6, 78.4, 112.9, 114.0, 116.9, 118.63, 123.2, 131.0, 131.4, 132.5, 133.4, 134.8, 153.1, 158.5, 165.3, 166.6

UV-VIS, (CH₂Cl₂) λ_{max}(nm), ε (mol⁻¹ L cm⁻¹): 272 (63000), 302 (31000), 399 (15600) 512 (24000)

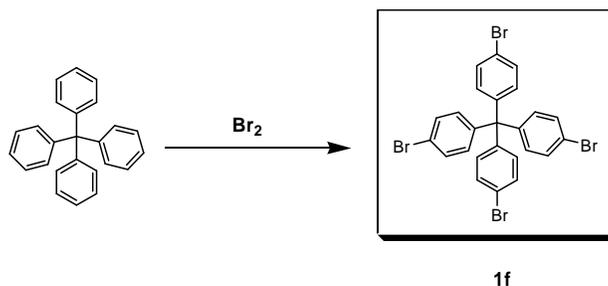
IR: (KBr pellet) ν 2226 (CN), ν 1622 (C=N) cm⁻¹

Elemental Analysis: C₃₄H₂₆Cl₆CoN₅O₂ (Mw: 808.23 g/mol)

Calculated C 50.52, H 3.24, N 8.66 Found: C 50.17, H 2.93, N 8.76

Compound 1f: tetrakis(4-bromophenyl)methane

From: Rathore, R., Burns, C. L. and Guzei, I. A., *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1524-1530.



A 500 mL two-necked flask equipped with a magnetic stirring bar and outlet adapter connected via rubber tubing to a pipet that was immersed in an aqueous NaOH solution (10%, 250 mL) was charged with tetraphenylmethane (1 g, 3.12 mmol) in an ice bath. Neat bromine (1 mL, 19.46 mmol) was added slowly during a 2 min period while the reaction mixture was stirred. The reaction started immediately as judged by an evolution of gaseous hydrobromic acid. After the addition of bromine, the dark-orange slurry was stirred for an additional 20 min and the resulting slurry was poured into ethanol (20 mL) cooled in dry ice-acetone bath. The precipitated solid was filtered and washed with an aqueous sodium bisulfite solution (60 mL). The crude material was recrystallized from chloroform/ethanol to afford a white solid (1.93 g, 97%).

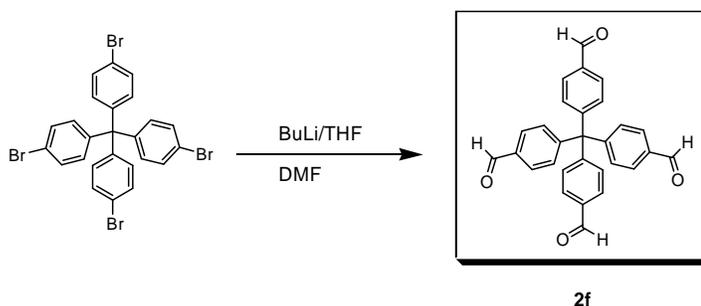
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 7.02 (d, *J* = 6.1 Hz, 8 H) 7.38 (d, *J* = 6 Hz, 8H)

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 65.0, 120.6, 130.7, 132.1, 144.1

These analytical data are consistent with values reported in of literature.

Compound 2f: tetrakis(4-formylphenyl)methane

From: Fournier, J-H., Wang W. and Wuest, J. D., *Can. J. Chem.*, **2003**, 81, 376-380.



A sample of **1f** (1.93 g, 3.03 mmol) in THF (260 mL) was stirred at -78°C under Ar and treated dropwise with a solution of *n*-butyllithium (17 mL, 1.6 M in hexanes, 27.27 mmol). The resulting mixture was stirred at -78°C for 30 min and dry DMF (4.17 mL, 54 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred overnight while the

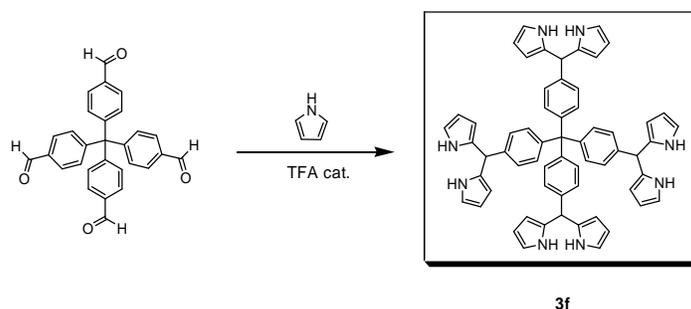
temperature was allowed to rise to 25°C. To this solution, was added 1M aqueous HCl (34 mL), and the volatiles were partially removed by evaporation under reduced pressure. The remaining aqueous concentrate was extracted with AcOEt (3×100 mL) and the combined organic extracts were washed with water (2×100 mL) and brine (2×100 mL) dried over MgSO₄, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and the residue was recrystallized from AcOEt to provide tetrakis(4-formylphenyl)methane as a yellow solid (0.79 g, 60 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 7.43 (d, *J* = 8.4 Hz, 8 H) 7.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H), 10.01 (s, 4H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75.4 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 63.9, 129.4, 130.8, 131.2, 131.4, 191.3

These analytical data are consistent with values reported in the literature

Compound 3f: tetrakis(4-dipyrrylphenyl)methane

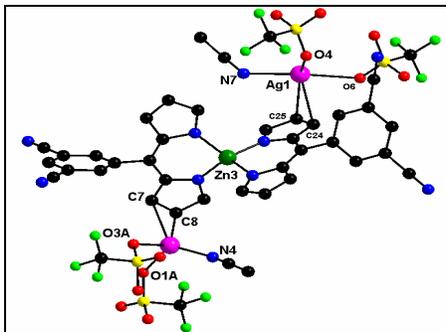


A sample of **3f** (0.16 g, 0.37 mmol) was reacted with an excess of pyrrole (3.0 g, 44.4 mmol) and degassed with a stream of Ar for 5 min. TFA (0.10 equiv) was added and the solution was stirred under Ar at room temperature for 16 h. It was then quenched with a 0.1 M NaOH (20mL) solution. AcOEt (30 mL) was added and the organic phase was washed with water (2×10 mL), dried (Na₂SO₄) and the solvent removed under vacuo affording a dark solid. This residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) affording **3f** as a pale yellow solid (0.19 g, 57%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) δ = 5.43 (s, 4 H), 5.89 (s, 8H), 6.15 (q, *J* = 2.7 Hz, *J* = 3.1 Hz, 8H), 6.68 (q, *J* = 2.6 Hz, *J* = 1.7 Hz, 8H), 7.09 (m, 16 H), 7.90 (s, 8H).

Synthesis of silver containing assemblies

Heterometallic network I: $[5d](AgOTf)_2(C_6H_6)_{2.5}$



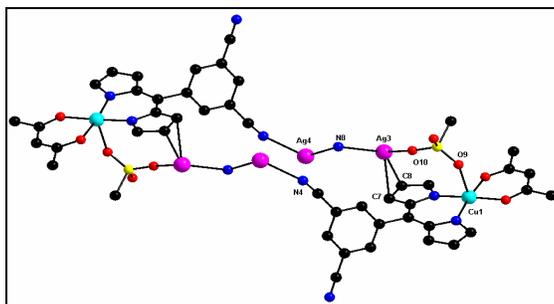
A 1.75 mM solution of the Zn(II) complex **5d** in benzene (0.5 mL) was combined with a 1.75 mM solution of AgOTf in benzene (0.5 mL). It was further diluted with benzene (0.75 mL). Slow evaporation of this solution afforded orange crystalline plates which were analyzed by X-ray diffraction.

Elemental Analysis: $C_{51}H_{33}Ag_2F_6N_8O_6S_2Zn$ (Mw: 1313.08 g/mol)

Calculated: C 46.65, H 2.53, N 8.53, Found: C 46.30 H 2.45 N 8.35,

IR (pellet) ν 2238 (CN) cm^{-1}

Heterobimetallic network II: $[10d]_2(AgOTf)_4(Toluene)$



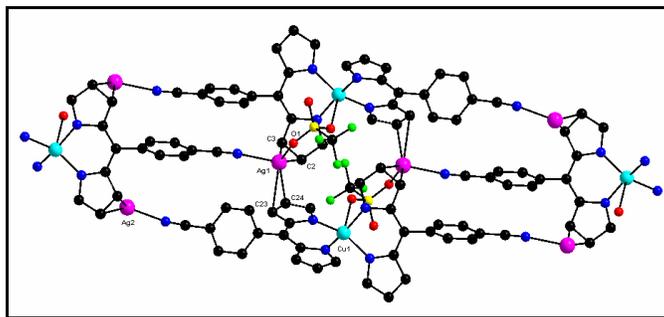
Following the procedure for the preparation of **I**: a 1.75 mM solution of the Cu(II) complex **10d** in benzene (0.5 mL) was combined with a 1.75 mM solution of AgOTf in benzene (0.5 mL) and further diluted with benzene (0.75 mL). Slow evaporation of this mixture in the absence of light afforded red crystalline plates which were analyzed by X-ray diffraction.

Elemental Analysis: $C_{55}H_{28}Ag_4Cu_2F_{24}N_8O_{16}S_4$ (Mw: 2199.65 g/mol)

Calculated: C 30.03; H 1.28; N 5.09; Found: C 30.45, H, 1.67, N, 5.44

IR: (KBr pellet) ν 2226 (CN) cm^{-1}

Heterobimetallic network III: [7e](AgOTf)₂(H₂O)



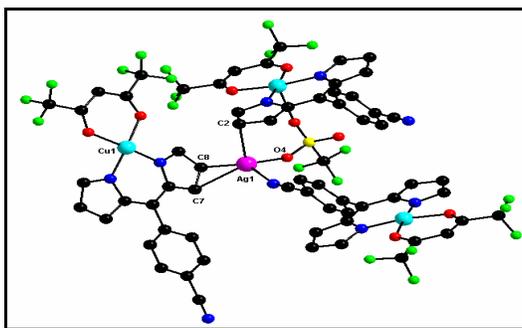
Following the procedure for the preparation of I: a 1.75 mM solution of the Cu(II) complex **7e** in benzene (0.5 mL) was combined with a 1.75 mM solution of AgOTf in benzene (0.5 mL) and further diluted with benzene (0.75 mL). Slow evaporation in the absence of light afforded red crystalline which were analyzed by X-ray diffraction.

Elemental Analysis: C₃₄H₂₂Ag₂CuF₆N₆O₇S₂ (Mw: 1083.98 g/mol)

Calculated: C 37.67; H 2.05; N 7.75; Found: C 37.70, H 2.19 N, 7.90

IR: (KBr pellet) ν 2230 (CN) cm⁻¹

Heterobimetallic network IV: [8e](AgOTf)(C₆H₆)_{1.5}



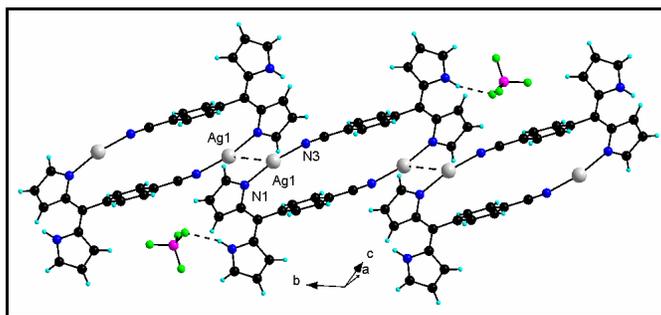
Following the procedure for the preparation of I: a 1.75 mM solution of the Cu(II) complex **8e** in benzene (0.5 mL) was combined with a 1.75 mM solution of AgOTf in benzene (0.5 mL) and further diluted with benzene (0.75 mL). Slow evaporation in the absence of light afforded red crystalline which were analyzed by X-ray diffraction.

Elemental Analysis: C₃₁H₂₀AgCuF₉N₃O₅S (Mw: 888.97 g/mol)

Calculated: C, 41.88; H, 2.27; N, 4.73; Found: C, 41.50, H, 2.13, N, 4.54

IR: (KBr pellet) ν 2231 (CN) cm⁻¹

Compound V: $[(3e)_2Ag_2](BF_4)_2$



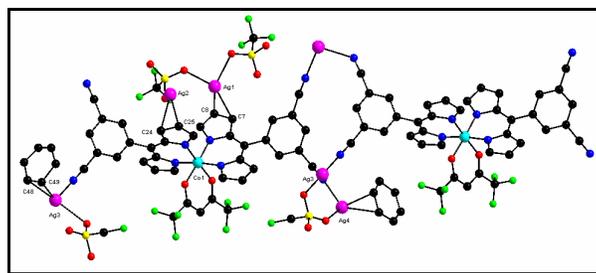
A 1.75 mM solution of **3e** in benzene (0.5 mL) was combined with a 1.75 mM solution of $AgBF_4$ in benzene (0.5 mL) and further diluted with benzene (0.75 mL). Slow evaporation in the absence of light afforded orange crystalline platelets which were analyzed by X-ray diffraction.

IR: (KBr pellet) ν 2241 (CN) cm^{-1}

Elemental Analysis: $C_{32}H_{22}Ag_2B_2F_8N_6$ (mW = 879.92 g/mol)

Calculated: C, 43.68; H, 2.52; N, 9.55, Found: C, 44.10 H, 2.75 N, 9.60

Heterobimetallic network VI: $[11d](AgOTf)_4(C_6H_6)_2$



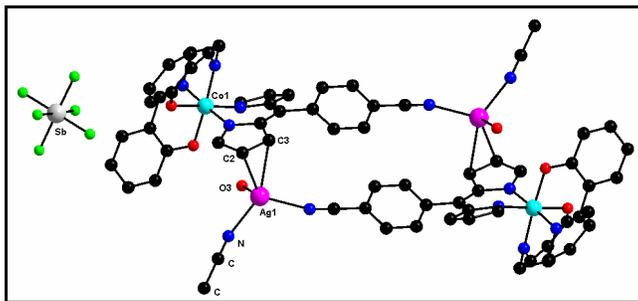
Following the procedure for the preparation of **I**: a 1.75 mM solution of the Co(III) complex **11d** in benzene (0.5 mL) was combined with a 1.75 mM solution of $AgOTf$ in benzene (0.5 mL) and further diluted with benzene (0.75 mL). Slow evaporation in the absence of light afforded red crystalline plates which were analyzed by X-ray diffraction.

Elemental Analysis: $C_{55}H_{31}Ag_4CoF_{18}N_8O_{14}S_4$ (Mw: 1988.52 g/mol)

Calculated: C 33.22; H 1.57; N 5.64; Found: C 31.88, H 1.63, N 8.01

IR: (KBr pellet) ν 2227 (CN) cm^{-1}

Compound VII: [(10e)Ag(NCCH₃)(H₂O)]₂(SbF₆)₂



Following the procedure for to preparation of **I**: a 1.75 mM solution of complex **10e** with benzene (0.5 mL) was combined with a 1.75 mM solution of AgSbF₆ in benzene (0.5 mL). This mixture was further diluted with benzene (0.75 mL) and acetonitrile (0.5 mL) and slowly evaporated to afford red crystals which were analyzed by X-ray diffraction.

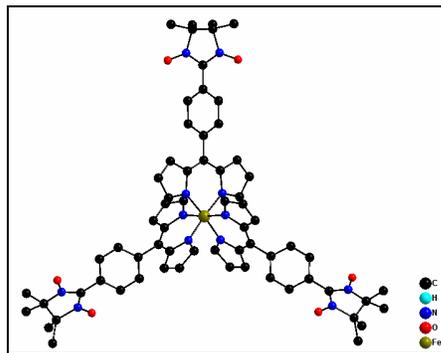
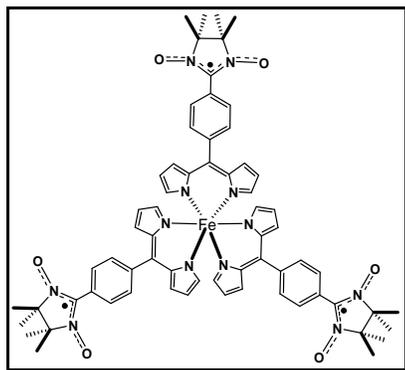
Elemental Analysis: C₆₈H₅₈Ag₂Co₂F₁₂N₁₂O₆Sb₂ (Mw: 1944.36 g/mol)

Calculated: C, 42.00; H, 3.01; N, 8.64; C, 39.92, H, 2.96, N, 8.33

IR: (KBr pellet) ν 2230 (CN) cm⁻¹

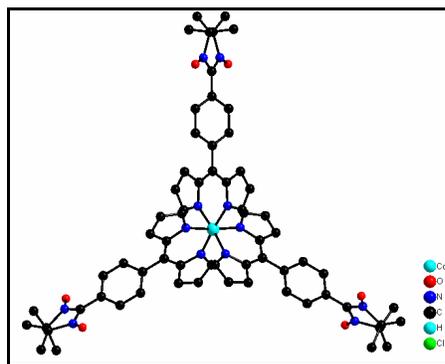
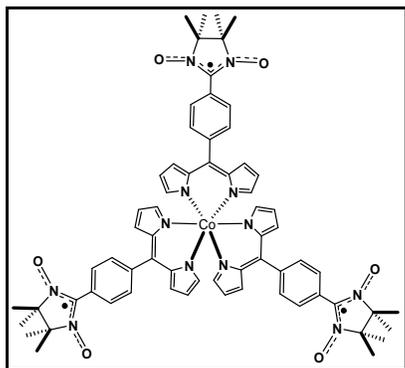
Annexe Cristallographique

Tris[(5-(4-nitronyl-nitroxyde)phenyl)dipyrrinato]Fe(III) 5a



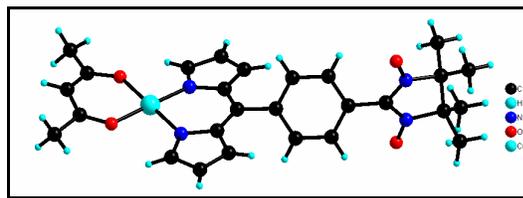
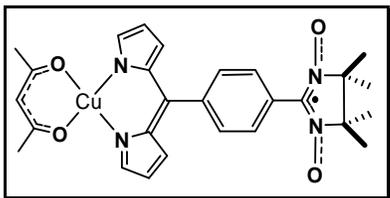
Empirical formula	C ₆₆ H ₇₀ Fe N ₁₂ O ₈
Formula weight	1215.19
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3c
Unit cell dimensions	
a = 18.5347(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
b = 18.5347(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
c = 34.6025(16) Å	$\gamma = 120^\circ$.
Volume	10294.6(5) Å ³
Z	6
Density (calculated)	1.176 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.279 mm ⁻¹
F(000)	3840
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	2.67 to 27.50°.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -21 ≤ k ≤ 14, -44 ≤ l ≤ 44
Reflections collected	19752
Independent reflections	2634 [R(int) = 0.0391]
Completeness to theta = 27.50°	99.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2634 / 0 / 168
Goodness-of-fit on F ²	1.097
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0789, wR2 = 0.2253
R indices (all data)	R1 = 0.1008, wR2 = 0.2514
Largest diff. peak and hole	0.884 and -0.749 e.Å ⁻³

Tris[5-(4-nitronyl-nitroxyde)phenyl]dipyrrinato]Co(III) 6a



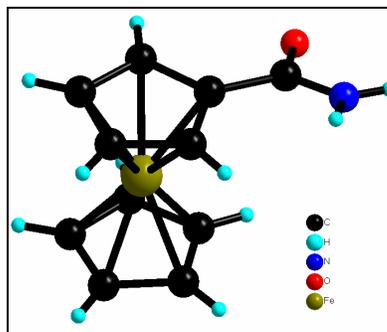
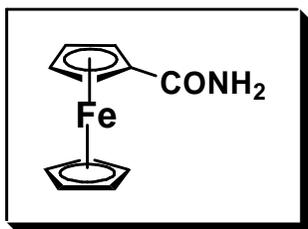
Empirical formula	C ₆₆ H ₇₀ Cl Co N ₁₂ O ₈	
Formula weight	1253.72	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	R-3c	
Unit cell dimensions	a = 18.3750(3) Å	α = 90°.
	b = 18.3750(3) Å	β = 90°.
	c = 34.8464(10) Å	γ = 120°.
Volume	10189.3(4) Å ³	
Z	6	
Density (calculated)	1.226 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.352 mm ⁻¹	
F(000)	3948	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.81 to 27.52°.	
Index ranges	-17<=h<=22, -23<=k<=19, -34<=l<=45	
Reflections collected	12826	
Independent reflections	2617 [R(int) = 0.0396]	
Completeness to theta = 27.52°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9656 and 0.9656	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2617 / 0 / 191	
Goodness-of-fit on F ²	1.155	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0863, wR2 = 0.2606	
R indices (all data)	R1 = 0.1092, wR2 = 0.2844	
Largest diff. peak and hole	1.127 and -0.697 e.Å ⁻³	

[Cu(acac)(5-(4-nitronyl-nitroxyde)phenyl)dipyrrinato] 7a



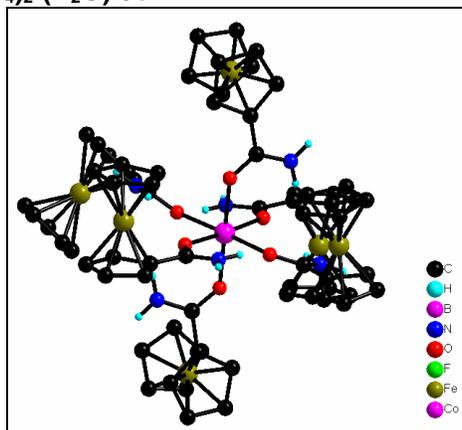
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₉ Cu N ₄ O ₄
Formula weight	537.10
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 7.4057(2) Å α = 84.141(2)° b = 9.4383(3) Å β = 84.144(2)° c = 18.8062(6) Å γ = 72.796(2)°
Volume	1245.55(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.432 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.918 mm ⁻¹
F(000)	560
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.09 to 30.14°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	17740
Independent reflections	7300 [R(int) = 0.0299]
Completeness to theta = 30.14°	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9555 and 0.8377
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7300 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	1.080
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.1208
R indices (all data)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1366
Largest diff. peak and hole	0.557 and -0.525 e.Å ⁻³

Ferrocène carboxamide 4c



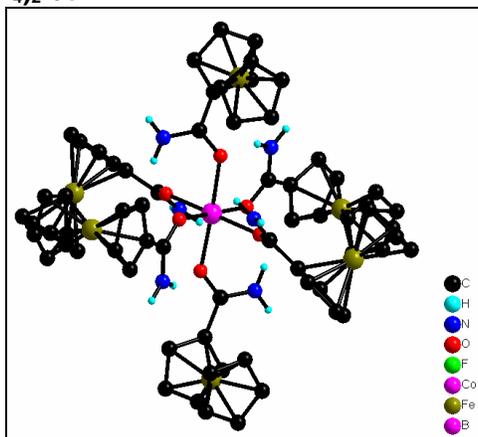
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₁ Fe N O
Formula weight	229.06
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 5.6124(3) Å α = 90°. b = 13.1456(7) Å β = 95.721(2)°. c = 12.6100(7) Å γ = 90°.
Volume	925.71(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.644 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.588 mm ⁻¹
F(000)	472
Crystal size	0.19 x 0.13 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	2.24 to 30.11°.
Index ranges	-7<=h<=7, -11<=k<=18, -17<=l<=17
Reflections collected	5950
Independent reflections	2673 [R(int) = 0.0195]
Completeness to theta = 30.11°	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8323 and 0.7523
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2673 / 0 / 127
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0681
R indices (all data)	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0701
Largest diff. peak and hole	0.405 and -0.312 e.Å ⁻³

Complexe [Co(4c)₆](BF₄)₂•(H₂O) 5c



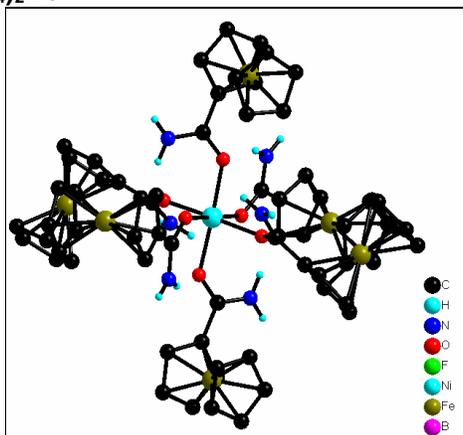
Empirical formula	C ₆₆ H ₆₈ B ₂ Co F ₈ Fe ₆ N ₆ O ₇
Formula weight	1624.91
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 22.4039(5) Å α = 90°. b = 13.9424(3) Å β = 115.8790(10)°. c = 23.4953(6) Å γ = 90°.
Volume	6603.1(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.635 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.607 mm ⁻¹
F(000)	3308
Crystal size	0.28 x 0.11 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.05 to 27.65°.
Index ranges	-29<=h<=25, -18<=k<=18, -30<=l<=30
Reflections collected	68077
Independent reflections	15263 [R(int) = 0.0371]
Completeness to theta = 27.65°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8558 and 0.6618
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15263 / 0 / 869
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.1100
R indices (all data)	R1 = 0.0587, wR2 = 0.1286
Largest diff. peak and hole	1.591 and -0.981 e.Å ⁻³

Complexe [Co(4c)₆](BF₄)₂ 6c



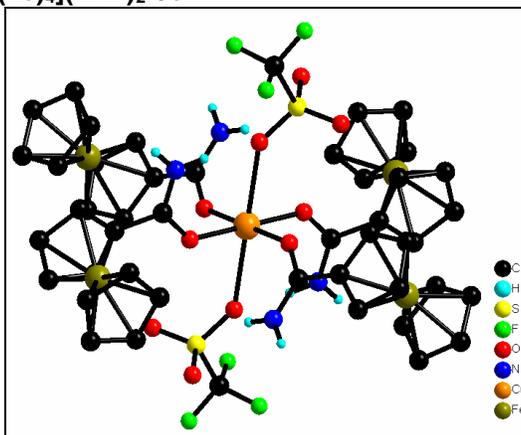
Empirical formula	C ₆₆ H ₆₆ B ₂ Co F ₈ Fe ₆ N ₆ O ₆
Formula weight	1606.90
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 16.8780(6) Å α = 90°.
	b = 19.5290(8) Å β = 91.926(3)°.
	c = 19.3860(8) Å γ = 90°.
Volume	6386.2(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.671 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.659 mm ⁻¹
F(000)	3268
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.57 to 29.99°.
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -27 ≤ k ≤ 24, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	32722
Independent reflections	18551 [R(int) = 0.0961]
Completeness to theta = 29.99°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9216 and 0.8517
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	18551 / 6 / 842
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0779, wR ₂ = 0.1583
R indices (all data)	R ₁ = 0.1972, wR ₂ = 0.1969
Largest diff. peak and hole	1.190 and -1.105 e.Å ⁻³

Complexe [Ni(4c)₆](BF₄)₂ 7c



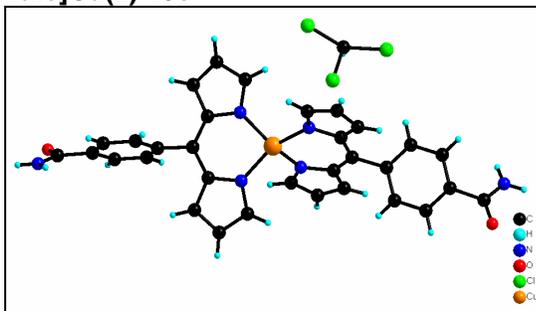
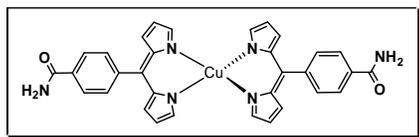
Empirical formula	C ₆₆ H ₆₆ B ₂ F ₈ Fe ₆ N ₆ Ni O ₆	
Formula weight	1606.68	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 16.8422(5) Å	α = 90°.
	b = 19.5610(5) Å	β = 92.055(2)°.
	c = 19.3563(5) Å	γ = 90°.
Volume	6372.8(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.675 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.698 mm ⁻¹	
F(000)	3272	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.48 to 30.02°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -27 ≤ k ≤ 27, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	85349	
Independent reflections	18539 [R(int) = 0.0797]	
Completeness to theta = 30.02°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9199 and 0.8761	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	18539 / 6 / 830	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1432	
R indices (all data)	R1 = 0.1263, wR2 = 0.1831	
Largest diff. peak and hole	1.585 and -1.310 e.Å ⁻³	

Complexe [Cu(OTf)₂(4c)₄](THF)₂ 8c



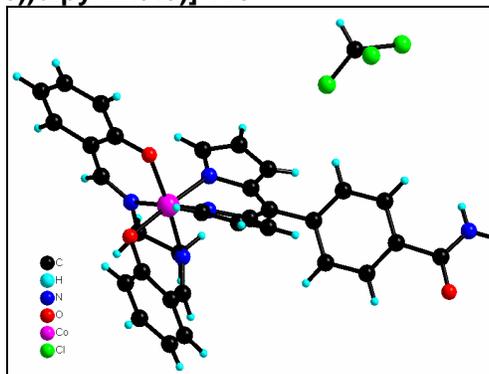
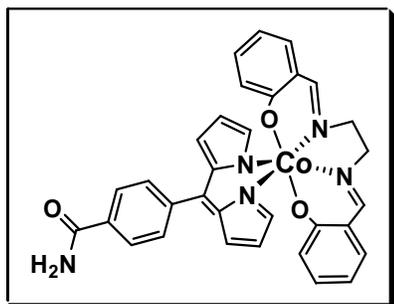
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₀ Cu F ₆ Fe ₄ N ₄ O ₁₂ S ₂	
Formula weight	1422.12	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.0110(4) Å	α = 110.917(2)°.
	b = 12.2570(4) Å	β = 91.7100(19)°.
	c = 12.3360(4) Å	γ = 90.4170(13)°.
Volume	1413.04(9) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.671 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.531 mm ⁻¹	
F(000)	727	
Crystal size	0.20 x 0.08 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.77 to 30.09°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	12436	
Independent reflections	8257 [R(int) = 0.0344]	
Completeness to theta = 30.09°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8873 and 0.7493	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8257 / 0 / 376	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0781	
R indices (all data)	R1 = 0.0900, wR2 = 0.0889	
Largest diff. peak and hole	0.692 and -0.517 e.Å ⁻³	

Complexe Bis[5-(4-benzamide)dipyrinate]Cu(II) 13c



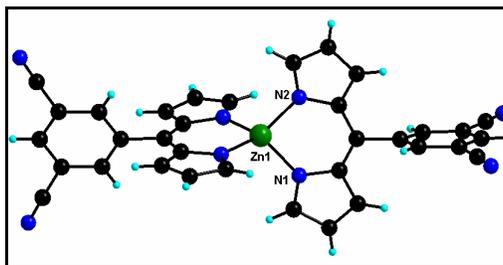
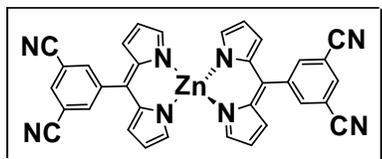
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₆ Cu N ₆ O ₂	
Formula weight	826.89	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.9849(16) Å	α = 90°.
	b = 16.1578(13) Å	β = 106.103(3)°.
	c = 10.2185(8) Å	γ = 90°.
Volume	3646.1(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.506 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.079 mm ⁻¹	
F(000)	1676	
Crystal size	0.30 x 0.07 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.56 to 27.51°.	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 29, -20 ≤ k ≤ 20, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	13056	
Independent reflections	4151 [R(int) = 0.0730]	
Completeness to theta = 27.51°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9683 and 0.7378	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4151 / 0 / 251	
Goodness-of-fit on F ²	0.980	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0615, wR2 = 0.1498	
R indices (all data)	R1 = 0.1315, wR2 = 0.2011	
Extinction coefficient	0.0031(5)	
Largest diff. peak and hole	0.673 and -0.779 e.Å ⁻³	

Complexe [Co(salen)(5-(4-benzenamide)dipyrinato)] 14c



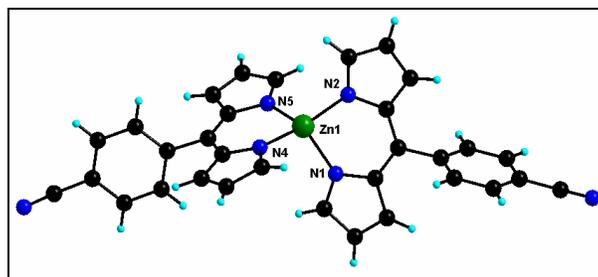
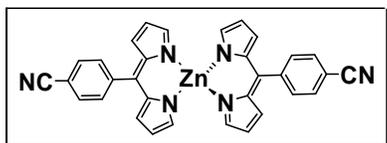
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₇ Cl ₃ Co N ₅ O ₃
Formula weight	706.88
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 13.4382(5) Å α = 90° b = 21.1339(8) Å β = 114.3580(10)° c = 12.3217(4) Å γ = 90°
Volume	3187.9(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.473 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.833 mm ⁻¹
F(000)	1448
Crystal size	0.34 x 0.25 x 0.14 mm ³
Theta range for data collection	1.66 to 27.53°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -27 ≤ k ≤ 27, -15 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	30856
Independent reflections	7325 [R(int) = 0.0541]
Completeness to theta = 27.53°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8923 and 0.7650
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7325 / 0 / 407
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0881, wR2 = 0.2598
R indices (all data)	R1 = 0.1305, wR2 = 0.2930
Extinction coefficient	0.027(3)
Largest diff. peak and hole	1.393 and -1.086 e.Å ⁻³

Complexe [Zn(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)]₂ 5d



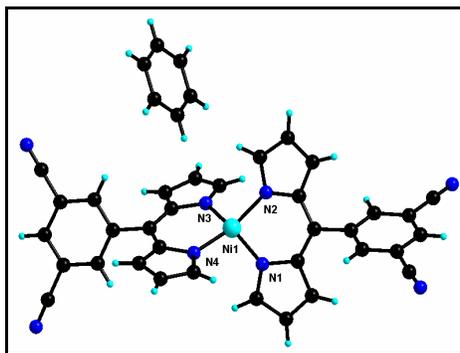
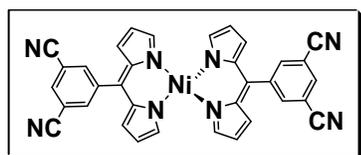
Empirical formula	C ₃₄ H ₁₈ N ₈ Zn
Formula weight	603.96
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 21.2112(12) Å α = 90° b = 8.9839(5) Å β = 111.097(2)° c = 15.8267(9) Å γ = 90°
Volume	2813.8(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.426 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.913 mm ⁻¹
F(000)	1232
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	2.06 to 27.49°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 27, -11 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	8704
Independent reflections	3215 [R(int) = 0.0428]
Completeness to theta = 27.49°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9224 and 0.8386
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3215 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0888
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.0974
Largest diff. peak and hole	0.545 and -0.275 e.Å ⁻³

Bis[5-(4-cyanophenyl)dipyrrinato]Zinc(II) 5e



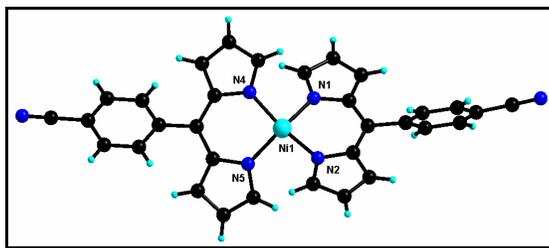
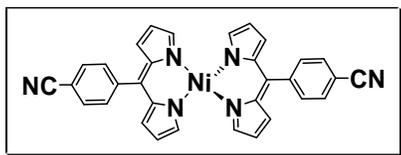
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₂ N ₆ Zn
Formula weight	638.07
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 8.4324(3) Å α = 90° b = 15.3467(8) Å β = 90° c = 24.8789(13) Å γ = 90°
Volume	3219.6(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.316 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.799 mm ⁻¹
F(000)	1328
Crystal size	0.28 x 0.12 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.56 to 27.54°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 8, -19 ≤ k ≤ 19, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	33581
Independent reflections	7280 [R(int) = 0.0435]
Completeness to theta = 27.54°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9388 and 0.8071
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7280 / 0 / 406
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0887
R indices (all data)	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1074
Absolute structure parameter	0.004(11)
Largest diff. peak and hole	0.516 and -0.391 e.Å ⁻³

Complexe [Ni(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrrinato)₂] 6d



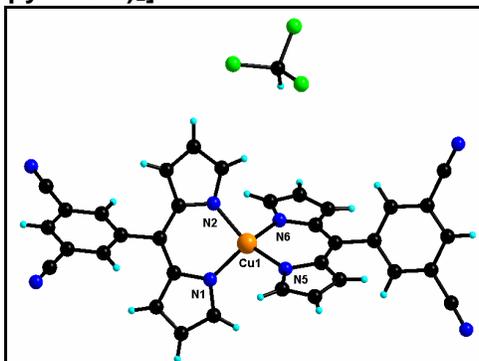
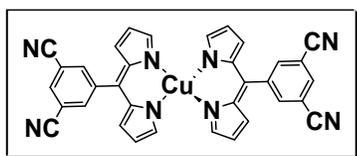
Empirical formula	C ₄₀ H ₂₄ N ₈ Ni	
Formula weight	675.38	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.3872(5) Å	α = 107.094(2)°
	b = 11.5211(5) Å	β = 94.188(2)°
	c = 13.5647(6) Å	γ = 103.372(2)°
Volume	1635.73(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.371 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.636 mm ⁻¹	
F(000)	696	
Crystal size	0.32 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.59 to 27.54°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	18446	
Independent reflections	7485 [R(int) = 0.0439]	
Completeness to theta = 27.54°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9750 and 0.8224	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7485 / 0 / 400	
Goodness-of-fit on F ²	1.073	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1706	
R indices (all data)	R1 = 0.1036, wR2 = 0.2012	
Largest diff. peak and hole	1.493 and -0.860 e.Å ⁻³	

Bis[5-(4-cyanophenyl)dipyrinato]Ni(II) 6e



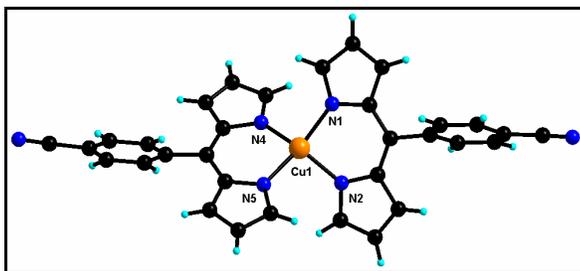
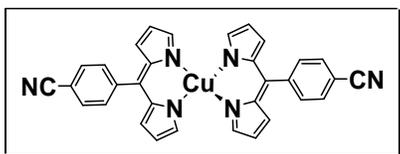
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₀ N ₆ Ni
Formula weight	547.25
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.6861(11) Å α = 84.996(4)° b = 9.6221(13) Å β = 78.801(3)° c = 17.222(3) Å γ = 64.236(4)°
Volume	1271.6(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.429 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.797 mm ⁻¹
F(000)	564
Crystal size	0.25 x 0.04 x 0.01 mm ³
Theta range for data collection	1.21 to 26.70°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	9679
Independent reflections	5205 [R(int) = 0.0595]
Completeness to theta = 26.70°	97.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9921 and 0.8256
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5205 / 0 / 352
Goodness-of-fit on F ²	0.944
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1111
R indices (all data)	R1 = 0.1226, wR2 = 0.1468
Largest diff. peak and hole	0.394 and -0.580 e.Å ⁻³

Complexe [Cu(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)₂] 7d



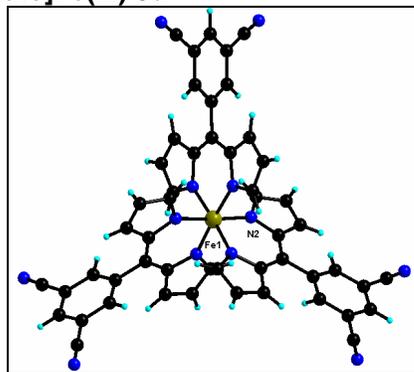
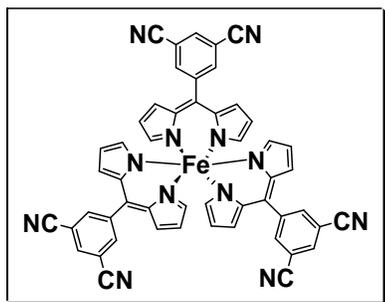
Empirical formula	C ₃₅ H ₁₉ Cl ₃ Cu N ₈ :
Formula weight	721.47
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.1730(3) Å α = 93.221(2)°. b = 11.8460(4) Å β = 90.1070(18)°. c = 12.3400(3) Å γ = 102.6000(12)°.
Volume	1591.25(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.506 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.978 mm ⁻¹
F(000)	730
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	2.49 to 30.03°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	14711
Independent reflections	9273 [R(int) = 0.0340]
Completeness to theta = 30.03°	99.5 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9436 and 0.8592
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9273 / 0 / 424
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1030
R indices (all data)	R1 = 0.0878, wR2 = 0.1122
Largest diff. peak and hole	0.770 and -0.817 e.Å ⁻³

Complexe Bis[5-(4-cyanophenyl)dipyrinato]Cu(II) 7e



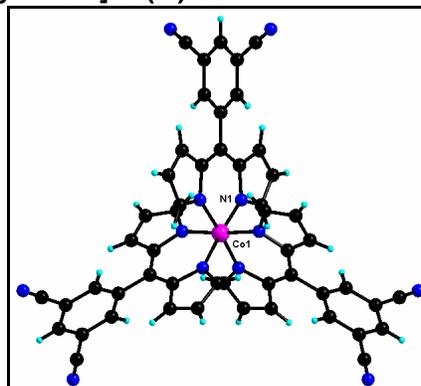
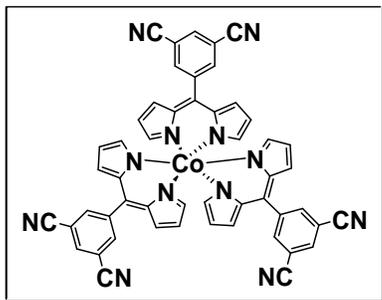
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₀ Cu N ₆
Formula weight	552.08
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 11.9272(4) Å α = 90°. b = 16.0652(7) Å β = 91.100(2)°. c = 13.1146(4) Å γ = 90°.
Volume	2512.46(16) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.460 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.904 mm ⁻¹
F(000)	1132
Crystal size	0.24 x 0.07 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.61 to 27.54°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	16163
Independent reflections	5719 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 27.54°	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9647 and 0.8123
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5719 / 0 / 352
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1089
R indices (all data)	R1 = 0.0886, wR2 = 0.1210
Largest diff. peak and hole	0.356 and -0.527 e.Å ⁻³

Complexe Tris[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato]Fe(III) 8d



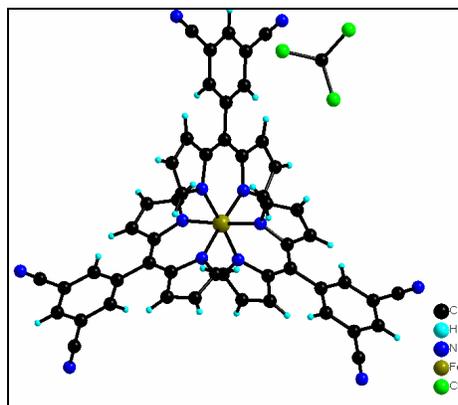
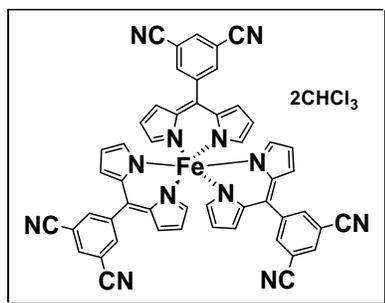
Empirical formula	C ₅₁ H ₂₇ Fe N ₁₂
Formula weight	863.70
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Hexagonal
Space group	P -3 c 1
Unit cell dimensions	a = 13.1810(4) Å α = 90°. b = 13.1810(4) Å β = 90°. c = 15.1900(7) Å γ = 120°.
Volume	2285.52(14) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.255 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.379 mm ⁻¹
F(000)	886
Crystal size	0.14 x 0.14 x 0.14 mm ³
Theta range for data collection	3.09 to 27.48°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	4704
Independent reflections	1754 [R(int) = 0.0283]
Completeness to theta = 27.48°	99.8 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9489 and 0.9489
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1754 / 0 / 99
Goodness-of-fit on F ²	1.094
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.1066
R indices (all data)	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1122
Largest diff. peak and hole	0.371 and -0.323 e.Å ⁻³

Complexe Tris[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato]Co(III) 9d



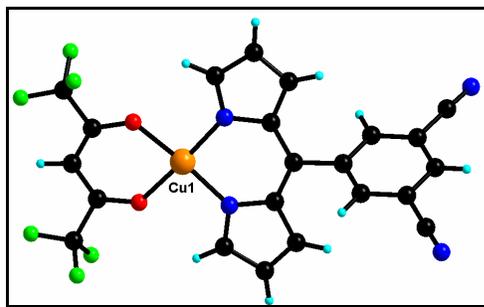
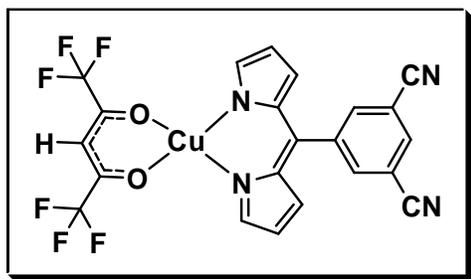
Empirical formula	C ₅₁ H ₂₇ Co N ₁₂
Formula weight	866.79
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	P-3c1
Unit cell dimensions	a = 13.1758(7) Å α = 90°. b = 13.1758(7) Å β = 90°. c = 15.3708(14) Å γ = 120°.
Volume	2310.9(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.246 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.420 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.29 x 0.11 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.78 to 30.03°.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	17872
Independent reflections	2271 [R(int) = 0.0944]
Completeness to theta = 30.03°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9592 and 0.8880
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2271 / 0 / 100
Goodness-of-fit on F ²	1.014
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0693, wR2 = 0.1820
R indices (all data)	R1 = 0.1444, wR2 = 0.2324
Extinction coefficient	0.024(4)
Largest diff. peak and hole	0.760 and -0.869 e.Å ⁻³

Complexe Tris[5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato]Fe(III) 8d(CHCl₃)₂.



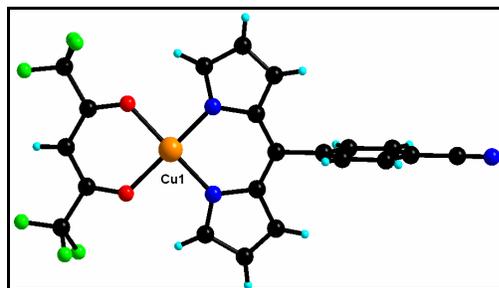
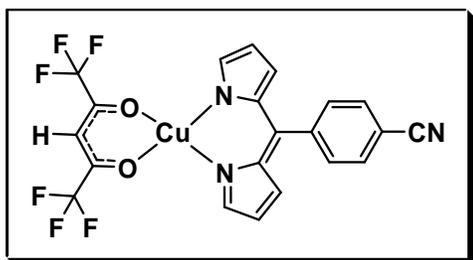
Empirical formula	C ₅₃ H ₂₉ Cl ₆ Fe N ₁₂
Formula weight	1102.43
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	P-3c1
Unit cell dimensions	a = 13.5408(7) Å α = 90°. b = 13.5408(7) Å β = 90°. c = 15.4115(17) Å γ = 120°.
Volume	2447.2(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.496 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.688 mm ⁻¹
F(000)	1118
Crystal size	0.09 x 0.06 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.74 to 27.51°.
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 17, -9 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	12734
Independent reflections	1847 [R(int) = 0.0725]
Completeness to theta = 27.51°	97.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9664 and 0.9407
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1847 / 0 / 111
Goodness-of-fit on F ²	1.093
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0782, wR2 = 0.2459
R indices (all data)	R1 = 0.1218, wR2 = 0.2874
Largest diff. peak and hole	0.584 and -1.370 e.Å ⁻³

Complexe [Cu(hfac)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)] 10d



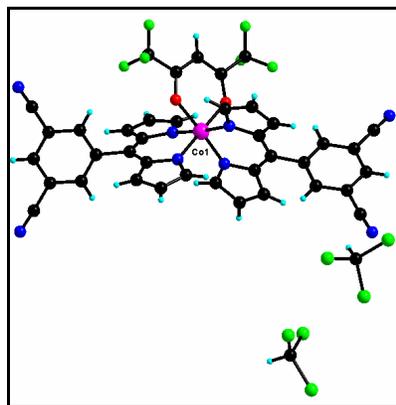
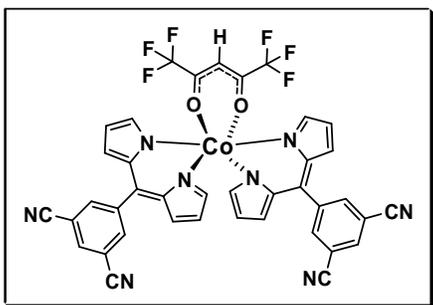
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₀ Cu F ₆ N ₄ O ₂
Formula weight	539.88
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2/n
Unit cell dimensions	a = 15.1540(4) Å α = 90°. b = 18.3490(5) Å β = 94.0510(9)°. c = 15.4150(6) Å γ = 90°.
Volume	4275.6(2) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.677 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.102 mm ⁻¹
F(000)	2152
Crystal size	0.16 x 0.10 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.11 to 29.14°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 25, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	19183
Independent reflections	11490 [R(int) = 0.0372]
Completeness to theta = 29.14°	99.6 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.8978 and 0.8434
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11490 / 0 / 637
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1116
R indices (all data)	R1 = 0.0984, wR2 = 0.1278
Largest diff. peak and hole	0.509 and -0.565 e.Å ⁻³

Complexe [Cu(hfac)((5-(4-cyanophenyl)dipyrinato)] 8e



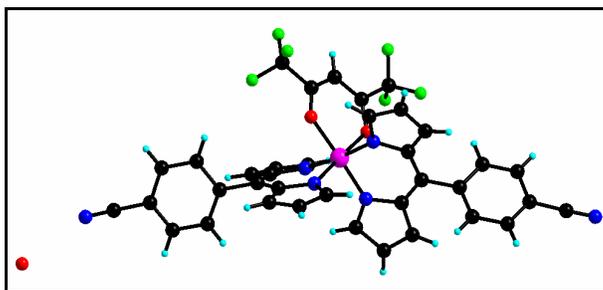
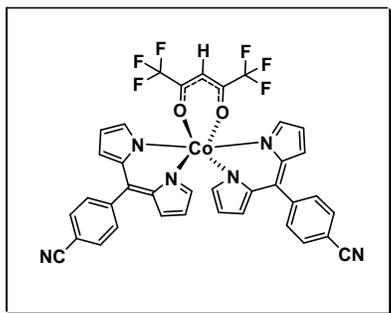
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₃ Cl ₂ Cu F ₆ N ₃ O ₂
Formula weight	599.79
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I 41 2 2
Unit cell dimensions	a = 17.1720(6) Å α = 90° b = 17.1720(6) Å β = 90° c = 15.7455(10) Å γ = 90°
Volume	4643.0(4) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.716 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.246 mm ⁻¹
F(000)	2392
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.68 to 27.52°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 21, -17 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	11758
Independent reflections	2670 [R(int) = 0.0353]
Completeness to theta = 27.52°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9403 and 0.8352
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2670 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F ²	1.113
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1762
R indices (all data)	R1 = 0.0781, wR2 = 0.1986
Absolute structure parameter	0.00(3)
Largest diff. peak and hole	1.275 and -0.634 e.Å ⁻³

Complexes [Co(hfac)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)₂] 11d



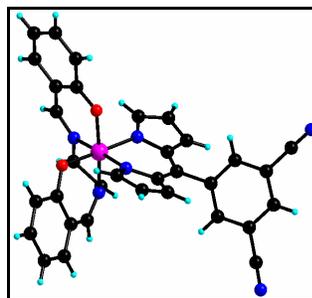
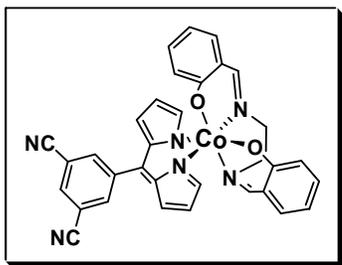
Empirical formula	C ₄₁ H ₂₁ Cl ₆ Co F ₆ N ₈ O ₂
Formula weight	1043.29
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 19.7503(6) Å α = 90°. b = 14.1046(4) Å β = 90.4590(10)°. c = 15.2679(3) Å γ = 90°.
Volume	4253.0(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.629 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.855 mm ⁻¹
F(000)	2088
Crystal size	0.28 x 0.19 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.77 to 27.52°.
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 22, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	26493
Independent reflections	9575 [R(int) = 0.0371]
Completeness to theta = 27.52°	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9585 and 0.7957
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9575 / 0 / 571
Goodness-of-fit on F ²	1.110
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1451
R indices (all data)	R1 = 0.0799, wR2 = 0.1658
Largest diff. peak and hole	1.287 and -0.696 e.Å ⁻³

Complexe [Co(hfac)((5-(4-cyano)dipyrinato)₂)] 9e



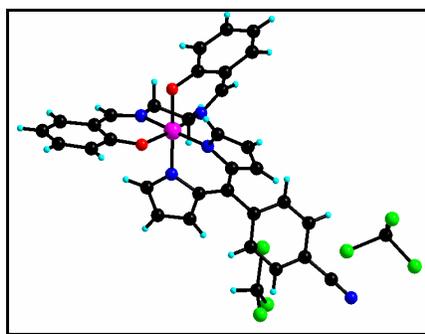
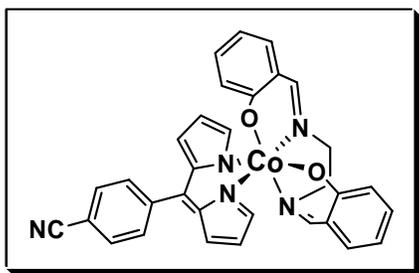
Empirical formula	C ₇₄ H ₄₄ Co ₂ F ₁₂ N ₁₂ O ₅	
Formula weight	1527.07	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.2197(12) Å	α = 109.855(3)°
	b = 17.561(3) Å	β = 106.842(2)°
	c = 17.8906(18) Å	γ = 99.105(3)°
Volume	3312.6(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.531 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.599 mm ⁻¹	
F(000)	1548	
Crystal size	0.22 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.30 to 27.35°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	27911	
Independent reflections	14556 [R(int) = 0.0560]	
Completeness to theta = 27.35°	97.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9650 and 0.8796	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14556 / 0 / 946	
Goodness-of-fit on F ²	0.936	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0605, wR2 = 0.1281	
R indices (all data)	R1 = 0.1703, wR2 = 0.1799	
Largest diff. peak and hole	0.597 and -0.470 e.Å ⁻³	

Complexe [Co(salen)(5-(3,5-dicyanophenyl)dipyrinato)] 12d



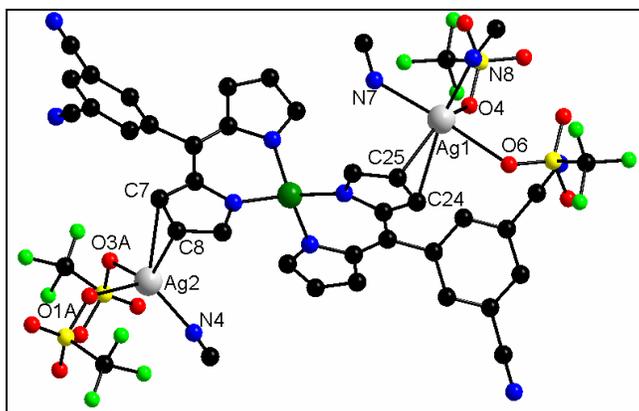
Empirical formula	C ₃₃ H ₂₁ Co N ₆ O ₂
Formula weight	592.49
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 9.0751(2) Å α = 90°. b = 13.8887(5) Å β = 92.7230(10)°. c = 22.0493(8) Å γ = 90°.
Volume	2775.99(15) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.418 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.661 mm ⁻¹
F(000)	1216
Crystal size	0.19 x 0.13 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.73 to 29.07°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	31391
Independent reflections	7197 [R(int) = 0.0619]
Completeness to theta = 29.07°	96.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9741 and 0.8847
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7197 / 0 / 373
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1779
R indices (all data)	R1 = 0.1484, wR2 = 0.2145
Largest diff. peak and hole	1.080 and -0.669 e.Å ⁻³

Complexe [Co(salen)(5-(4-cyanophenyl)dipyrinato)] 10e



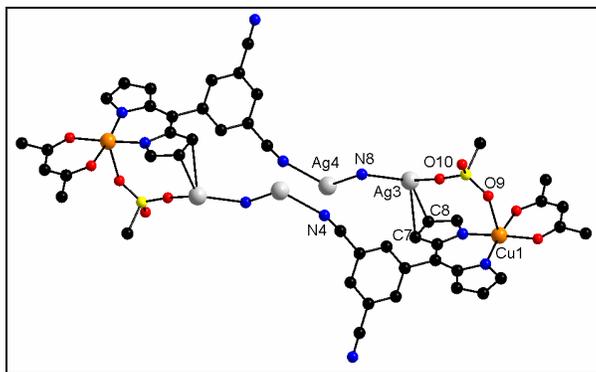
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₆ Co N ₅ O ₂
Formula weight	808.23
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pna2(1)
Unit cell dimensions	a = 11.7199(8) Å α = 90° b = 18.0162(13) Å β = 90° c = 16.3131(11) Å γ = 90°
Volume	3444.5(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.559 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.004 mm ⁻¹
F(000)	1640
Crystal size	0.17 x 0.11 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.68 to 27.50°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	16121
Independent reflections	6351 [R(int) = 0.0531]
Completeness to theta = 27.50°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9609 and 0.8478
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6351 / 1 / 419
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0667, wR2 = 0.1760
R indices (all data)	R1 = 0.0992, wR2 = 0.2030
Absolute structure parameter	0.80(3)
Largest diff. peak and hole	1.658 and -1.160 e.Å ⁻³

Réseau hétérobimétallique I



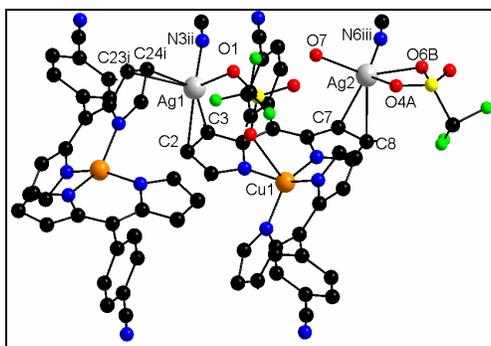
Empirical formula	C ₅₁ H ₃₃ Ag ₂ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂ Zn	
Formula weight	1313.08	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 17.9768(4) Å	α = 90°.
	b = 10.3321(2) Å	β = 106.9440(10)°.
	c = 28.9049(7) Å	γ = 90°.
Volume	5135.7(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.698 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.380 mm ⁻¹	
F(000)	2612	
Crystal size	0.36 x 0.07 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.20 to 30.06°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -12 ≤ k ≤ 14, -40 ≤ l ≤ 40	
Reflections collected	48751	
Independent reflections	15035 [R(int) = 0.0515]	
Completeness to theta = 30.06°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9598 and 0.6365	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15035 / 0 / 650	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1268	
R indices (all data)	R1 = 0.1022, wR2 = 0.1543	
Largest diff. peak and hole	1.404 and -1.029 e.Å ⁻³	

Réseau hétérobimétallique II



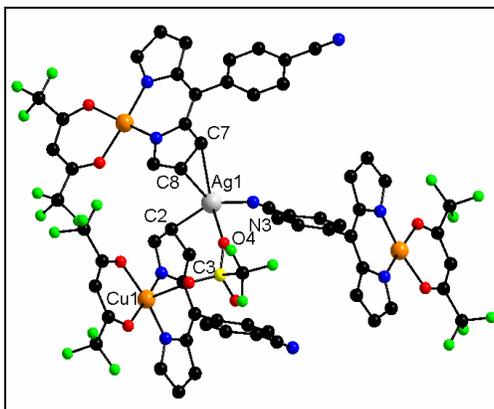
Empirical formula	C ₅₅ H ₂₈ Ag ₄ Cu ₂ F ₂₄ N ₈ O ₁₆ S ₄	
Formula weight	2199.65	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.0213(10) Å	α = 83.705(2)°.
	b = 13.4751(12) Å	β = 80.882(2)°.
	c = 24.2802(19) Å	γ = 88.838(2)°.
Volume	3538.9(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.064 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.927 mm ⁻¹	
F(000)	2136	
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.52 to 28.81°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 15, -32 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	32007	
Independent reflections	16161 [R(int) = 0.0618]	
Completeness to theta = 28.81°	87.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9269 and 0.8307	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16161 / 11 / 979	
Goodness-of-fit on F ²	0.974	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0988, wR2 = 0.2666	
R indices (all data)	R1 = 0.2014, wR2 = 0.3436	
Extinction coefficient	0.0064(8)	
Largest diff. peak and hole	1.915 and -1.445 e.Å ⁻³	

Réseau hétérobimétallique III



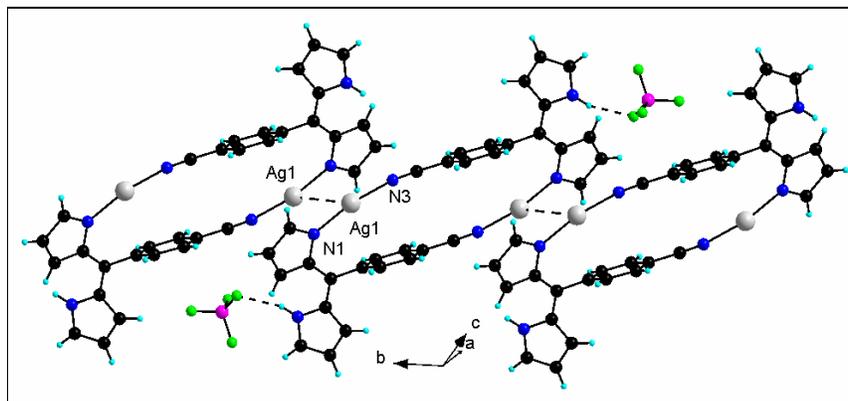
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₂ Ag ₂ Cu F ₆ N ₆ O ₇ S ₂
Formula weight	1083.98
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.6021(5) Å α = 64.995(2)° b = 12.7762(5) Å β = 86.600(2)° c = 13.9264(5) Å γ = 84.435(2)°
Volume	1861.63(13) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.934 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.807 mm ⁻¹
F(000)	1066
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.61 to 27.52°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	30358
Independent reflections	8318 [R(int) = 0.0582]
Completeness to theta = 27.52°	97.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9647 and 0.8123
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8318 / 0 / 498
Goodness-of-fit on F ²	1.074
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0833, wR2 = 0.2103
R indices (all data)	R1 = 0.1478, wR2 = 0.2666
Extinction coefficient	0.0056(10)
Largest diff. peak and hole	1.585 and -1.387 e.Å ⁻³

Réseau hétérobimétallique IV



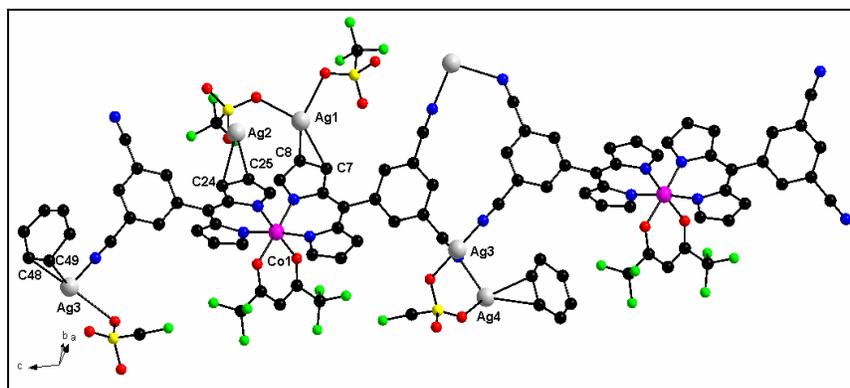
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₀ Ag Cu F ₉ N ₃ O ₅ S
Formula weight	888.97
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 17.5627(6) Å α = 90°. b = 12.7625(4) Å β = 107.838(2)°. c = 15.5101(5) Å γ = 90°.
Volume	3309.37(19) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.784 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.393 mm ⁻¹
F(000)	1760
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.22 to 27.51°.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	29318
Independent reflections	7557 [R(int) = 0.0564]
Completeness to theta = 27.51°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9464 and 0.5426
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7557 / 1 / 430
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1484
R indices (all data)	R1 = 0.0950, wR2 = 0.1790
Largest diff. peak and hole	2.645 and -1.571 e.Å ⁻³

Métallamacrocycles homobinucléaire V



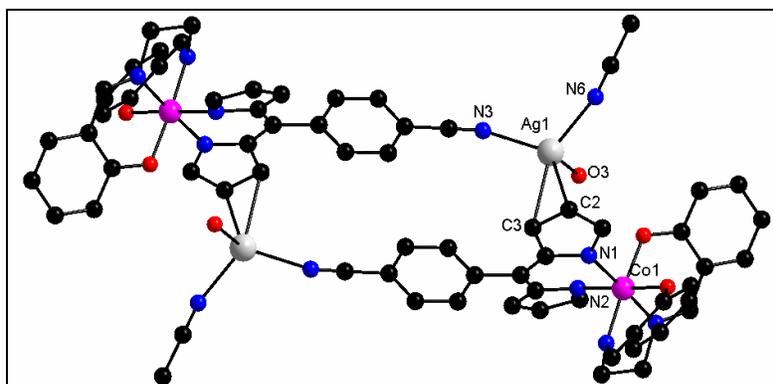
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₂ Ag ₂ B ₂ F ₈ N ₆	
Formula weight	879.92	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.9210(6) Å	α = 118.576(2)°.
	b = 10.0826(4) Å	β = 100.160(3)°.
	c = 10.1108(4) Å	γ = 108.078(3)°.
Volume	777.79(6) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.879 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.343 mm ⁻¹	
F(000)	432	
Crystal size	0.12 x 0.07 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	2.36 to 27.24°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	8618	
Independent reflections	3388 [R(int) = 0.0373]	
Completeness to theta = 27.24°	97.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9608 and 0.8555	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3388 / 0 / 226	
Goodness-of-fit on F ²	1.005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0784	
R indices (all data)	R1 = 0.0492, wR2 = 0.0837	
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.548 e.Å ⁻³	

Réseau hétérobimétallique VI



Empirical formula	C ₅₅ H ₃₁ Ag ₄ Co F ₁₈ N ₈ O ₁₄ S ₄	
Formula weight	1988.53	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.3032(4) Å	α = 103.465(2)°
	b = 17.7930(6) Å	β = 109.859(2)°
	c = 18.0162(6) Å	γ = 90.519(2)°
Volume	3590.6(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.839 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.524 mm ⁻¹	
F(000)	1940	
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.18 to 27.82°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	49965	
Independent reflections	16083 [R(int) = 0.0289]	
Completeness to theta = 27.82°	94.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9415 and 0.8625	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16083 / 0 / 917	
Goodness-of-fit on F ²	1.432	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1023, wR2 = 0.3274	
R indices (all data)	R1 = 0.1355, wR2 = 0.3589	
Largest diff. peak and hole	4.774 and -4.120 e.Å ⁻³	

Réseau hétérobimétallique VII



Empirical formula	C ₆₈ H ₅₈ Ag ₂ Co ₂ F ₁₂ N ₁₂ O ₆ Sb ₂	
Formula weight	1944.36	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.9626(5) Å	α = 90°.
	b = 11.4836(4) Å	β = 94.1700(10)°.
	c = 22.1003(8) Å	γ = 90°.
Volume	3534.2(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.827 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.847 mm ⁻¹	
F(000)	1912	
Crystal size	0.21 x 0.15 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 27.53°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	27280	
Independent reflections	8122 [R(int) = 0.0433]	
Completeness to theta = 27.53°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8514 and 0.6977	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8122 / 0 / 470	
Goodness-of-fit on F ²	1.068	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0920	
R indices (all data)	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1107	
Largest diff. peak and hole	0.733 and -0.859 e.Å ⁻³	

Résumé

La construction d'architectures hétérométalliques par auto-assemblage de centres métalliques avec un ou des ligands organiques conduit à une distribution statistique de ces centres s'il n'y a pas de différenciation des interactions engagées. Afin de pallier ce problème, une approche séquentielle de construction est proposée. Elle repose sur l'utilisation de ligands possédant deux pôles de coordination, l'un primaire, l'autre secondaire, différenciés par la nature des éléments qui les composent ainsi que par leur charge. Ainsi, par association avec un premier centre métallique, un complexe discret est formé. Ce dernier porte à sa périphérie les pôles secondaires de coordination. Par association avec un deuxième centre, un réseau à l'architecture contrôlée devrait être formé. Ce travail présente les résultats de l'application de cette stratégie en utilisant un ligand organique pour lequel le pôle primaire est un groupement bis-pyrrolique conjugué, la dipyrriine.

Dans une première partie, le pôle de coordination secondaire choisi est un groupement organique radicalaire, le nitronyle nitroxyde. La synthèse et la caractérisation du ligand ainsi que de ses complexes homoleptiques de Fe(III) et de Co(III), et hétéroleptiques de Cu(II) sont présentées.

Dans un deuxième chapitre, nous nous sommes attachés à l'emploi de la fonction acide carboxylique et de sa base conjuguée carboxylate comme pôle secondaire d'interaction. Par la suite, nous avons utilisé la fonction amide primaire pour à la fois son pouvoir donneur/accepteur de liaison hydrogène et son pouvoir coordinant. Ceci fait l'objet du troisième chapitre. Enfin, la fonction nitrile a été employée. Dans ce cas, l'application de la stratégie proposée ne s'avère pas aussi directe et aboutit à la formation de nouvelles espèces hétéroleptiques par réaction de transmétallation ainsi qu'à l'observation d'interaction particulière de type Ag- π avec les cations Ag(I).

Mots-clés

Chimie supramoléculaire, tectonique moléculaire, auto-assemblage, réseaux hétérométalliques, interaction Ag- π , chimie de coordination, complexes homo- et hétéro-leptiques.

Abstract

The construction of heterometallic architectures via a self-assembly process between metallic centres and non differentiated organic ligands leads to a statistical distribution of the centres. To circumvent this problem, a sequential strategy of construction is proposed. It relies on the use of ligands bearing two coordination poles, a primary and a secondary one, differentiated by their nature and their charge. Therefore, by association with a first metallic centre, a discrete complex, bearing peripheral secondary coordination sites, is formed. Upon association with a second metal centre, a network with controlled architecture should be formed. This work presents the results of the development of this strategy using as a primary coordination pole a bis-pyrrolic group, the dipyririn unit.

In a first part, the chosen primary coordination pole is an organic radical, the nitronyl nitroxide. The synthesis and characterization of the ligand and its homoleptic Fe(III) and Co(III) complexes as well as its Cu(II) heteroleptic complex are reported and discussed.

In the second chapter, the carboxylic acid and its conjugated base, the carboxylate, has been used as a secondary pole. The hydrogen bonding donor/acceptor character of amides and their coordinating ability has been used in a third part of this work. Finally, the nitrile group has been employed. In this case, the proposed strategy is not straightforward and novel heteroleptic species are prepared as the result of a transmetallation process. Unexpected Ag- π interactions are observed when the dipyririn metal complexes are assembled with silver(I) salts.

Keywords

Supramolecular chemistry, molecular tectonics, self-assembly, heterometallic networks, Ag- π interaction, coordination chemistry, homo- et hetero-leptic complexes.