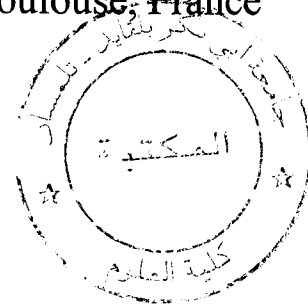
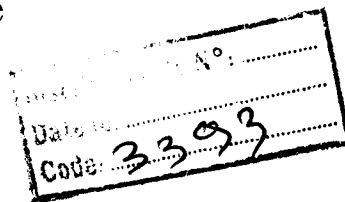


Doc/547-25/03

Université Abou-Bakr Belkaid
Tlemcen, Algérie

Université Paul Sabatier
Toulouse, France

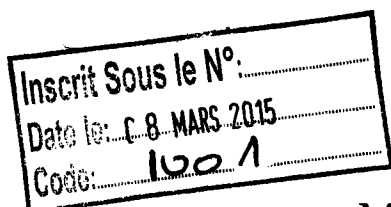


Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur des Universités

Spécialité : Chimie Organométallique et de coordination



Par

Melle Fatima Zohra CHIBOUB FELLAH

**Synthèse et détermination structurale de complexes de
métaux de transition et d'entités 3d-4f**

Soutenue le 29 Juin 2008 devant la commission d'examen :



Rapporteurs :

Achoura GUEHRIA LAIDOUDI : Professeur,
Olivier GUILLOU : Professeur,

USTHB Alger
INSA Rennes

Examineurs

Boumedienne BENYOUCEF : Professeur,
Jacques BONVOISIN : Chargé de recherche,
Lila BOUKLI HACENE : Professeur,
Jean-Pierre TUCHAGUES : Professeur émérite,

UAB Tlemcen
CEMES-CNRS Toulouse
UAB Tlemcen
UPS Toulouse

Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, Toulouse



SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Complexes précurseurs de cuivre et de nickel.....	10
I.A. Complexes cuivriques de bases de Schiff symétriques.....	11
I.B. Complexes dissymétriques du cuivre.....	12
I.B.1. Synthèse de demi-unités complexes du cuivre.....	14
I.B.1.a. Complexes de cuivre obtenus par effet de gabarit.....	14
I.B.1.b. Complexes de cuivre et de demi-unités.....	15
I.B.1.b.α. Etude structurale des complexes 11 et 12	16
I.B.1.b.β. Propriétés magnétiques des complexes 11 et 12	21
I.B.1.b.γ. Discussion.....	22
I.B.1.c. Complexes cuivriques de bases de Schiff dissymétriques.....	24
I.B.1.c.α. Complexes Cu(Le ¹) (14) et [Cu(Le ²)] ₂ (15).....	25
I.B.1.c.α1. Etude structurale du complexe [Cu(Le ²)] ₂ (15).....	26
I.B.1.c.β. Synthèse des ligands.....	28
I.B.1.c.β1. Synthèse de la 2-hydroxy-5-méthyl-isophtaldéhyde.....	29
I.B.1.c.β2. Synthèse de la 3-[[butyl(méthyl)amino]méthyl]-2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde	30
I.B.1.c.γ. Complexes Cu(Lh ¹) (17) et Cu(Li ¹) (18).....	30
I.B.1.c.δ. Complexe CuLk ¹	32
I.B.1.c.δ1. Etude structurale du complexe [Cu(HLk ¹)](ClO ₄)·H ₂ O (19).....	32
I.B.2. Extension aux complexes de Ni.....	34
I.B.2.a. Synthèse de demi-unité ligand.....	34
I.B.2.b. Complexe de demi-unité Ni(La ⁶) ⁺ (picr) ⁻ (20).....	35
I.B.2.c. Complexe de base de Schiff dissymétrique.....	36
I.B.2.c1. Etude structurale du complexe [Ni(Lf ⁶)]·(picr ⁻)·(Hpip ⁺) (21).....	36
Conclusion.....	38
 Chapitre II : Complexes polynucléaires de cuivre.....	 40
II.A. Complexes dinucléaires.....	42
II.A.1. Complexe [{Cu ₂ (La ¹) ₂ (μ-OH)(ClO ₄)} {Cu ₂ (La ¹) ₂ (μ-OH)}](ClO ₄)·5,5H ₂ O (22).....	42
II.A.1.a. Etude structurale.....	42



II.A.1.b. Propriétés magnétiques.....	45
II.A.2. Complexe $\text{Cu}_2(\text{La}^2)_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (23)	46
II.A.3. Complexe $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24).....	46
II.A.3.a. Etude structurale.....	46
II.A.3.b. Propriétés magnétiques.....	50
II.B. Complexes trinucéaires.....	51
II.B.1. Complexe $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$ (25).....	52
II.B.1.a. Etude structurale.....	52
II.B.2.b. Propriétés magnétiques.....	56
II.B.2. Complexe 26 : $[\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})\}\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{CH}_3\text{OH})\}](\text{ClO}_4)_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$	56
II.B.2.a. Etude structurale.....	56
II.B.2.b. Propriétés magnétiques.....	61
II.B.3. Complexe $\text{Cu}_3(\text{Lb}^6)_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ (27).....	62
II.C. Discussion : corrélations magnéto-structurales.....	63
II.C.1. Complexes dinucéaires.....	63
II.C.2. Complexes trinucéaires.....	65
Conclusion.....	66

Chapitre III : Complexes hétéro-nucéaires Cu-Ca et Cu-In.....69

III.A. Composés cuivre alcalino-terreux.....	71
III.A.1. Complexes $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)(\text{MeOH})\text{Ca}(\text{thd})_2]\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (28), $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ba}(\text{thd})_2$ (29), $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Sr}(\text{thd})_2$ (30).....	72
III.A.1.a. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)(\text{MeOH})\text{Ca}(\text{thd})_2]\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (28).....	72
III.A.2. Complexes $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (31), $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (32), $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (33), $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ (34) et $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (35).....	74
III.A.2.a. Etude structurale $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (35).....	74
III.A.2.b. Propriétés magnétiques des complexes $\text{Cu}_2(\text{Ls}^i)_2\text{M}''(\text{X})_2$	77
III.A.3. discussion.....	77
III.B. Composés 3d-4f.....	79
III.B.1. Complexes dinucéaires Cu-Gd comportant deux ponts différents.....	79
III.B.1.a. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu\text{-OH})\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (36).....	80
$[\text{Cu}_2(\text{Le}^2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl}_2)$, 37 et $\text{Cu}_2(\text{Le}^2)_2(\text{OH})_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, 38	84
III.B.2.a. Etude structurale du complexe 37, $[\text{Cu}_2(\text{Le}^2)_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl})_2$	84
III.B.2.b. Propriétés magnétiques.....	87
III.B.3. Corrélations magnéto-structurales.....	88
III.B.4. Complexes tétranucéaires $[\text{Cu}(\text{L})\text{In}]_2$	90
III.B.4.a. Complexes 39, $[\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}$ $\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 40, $\text{Cu}(\text{Lj}^1)\text{Gd}(\text{NO}_3)_2$	91
III B 4 a g. Etude structurale.....	

INTRODUCTION GENERALE



L'objectif du travail entrepris dans cette thèse est l'étude, des assemblages supramoléculaires des complexes homo et hétéro-polynucléaires, contenant différents centres paramagnétiques, allant des ions métalliques du bloc d aux combinaisons d'ions cuivre/alkalino-terreux et cuivre/lanthanide. Nombre de ces complexes ont été caractérisés par détermination structurale suivie par l'étude de leurs propriétés magnétiques afin de mieux appréhender leurs propriétés physiques grâce par exemple, à l'établissement de corrélations magnéto-structurales.

Les complexes 3d-4f sont actuellement l'objet de beaucoup d'intérêt pour deux raisons principales :

Ils peuvent être de bons précurseurs moléculaires de matériaux de technologie avancée, en particulier des supraconducteurs à haute température. Les études sur l'origine de la supraconductivité nécessitent l'examen des propriétés magnétiques des matériaux supraconducteurs ainsi que celles de leurs précurseurs moléculaires.

Ils sont le siège d'interactions magnétiques entre les métaux 4f et 3d dont il est nécessaire de connaître la nature, l'intensité et le mécanisme. Ces recherches sont motivées par l'espoir d'utiliser ces complexes dans l'élaboration d'aimants moléculaires (de tailles étendues) ou de molécules à haut spin (de tailles nanométriques).

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous introduisons la synthèse des complexes mononucléaires non symétriques de cuivre et de nickel. Ces composés sont réalisés à partir de demi-unités complexes qui sont obtenues, soit par effet de gabarit, complexes du cuivre représentant la majorité des composés qui font l'objet de ce chapitre, soit à partir des demi-unités ligands, complexes du nickel. Les composés de cuivre sont utilisés dans les chapitres suivants pour la conception de complexes polynucléaires de cuivre (chapitre II) et complexes 3d/alkalino-terreux, complexes non symétriques 3d/lanthanides, (chapitre III).

Le deuxième chapitre traite de complexes di et trinucéaires de cuivre formés à partir des demi-unités complexes de cuivre. Les complexes trinucéaires sont sous forme de cubanes défectifs Cu_3O_4 formés par des ponts hydroxo ou méthoxo et phénoxo, alors que les complexes dinucéaires possèdent un seul pont de type hydroxo. Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'influence des substituants méthoxy sur la nucléarité des complexes

En fonction du type de complexe dinucéaire, il apparaît que la nature du comportement magnétique peut changer suivant la diamine utilisée. Cependant, les complexes trinucéaires possèdent tous un comportement antiferromagnétique. De tels complexes sont actuellement intensivement étudiés car ils présentent un intérêt dans les processus biologiques et dans la conception de matériaux inorganiques.

Dans la troisième et dernière partie de notre travail, deux familles de composés ont été synthétisées.

La première concerne les complexes 3d/alkalino terreux...

Dans le but d'introduire des centres chiraux près de chacun des ions métalliques 3d et 4f, un complexe tétranucléaire cuivre-terbium a été synthétisé. Cependant, l'hydrolyse de la fonction imine a empêché la formation du complexe désiré. Néanmoins, le complexe obtenu présente des propriétés magnétiques intéressantes.

Les modes opératoires des synthèses réalisées ainsi que les caractérisations physico-chimiques et tables cristallographiques sont ensuite regroupés à la fin de ce manuscrit.

Avant d'aborder le premier chapitre, nous donnons une explication de la numérotation utilisée dans ce manuscrit.

Les ligands donnés ci-après sont obtenus par effet de gabarit, mettant en jeu un ion cuivrique. Ils ne sont pas obtenus sous forme de ligands isolés mais sous forme de complexes de formule générale $\text{Cu}(\text{Lz}^i)$, [(z = a, b, c, d, e, f, g, h, i, j : pour les ligands non symétriques) (z = s, s₁ et s₂ pour les ligands symétriques)] avec z représentant la partie organique portant le groupement carbonyle et i désigne le type d'espaceur utilisé (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8).

Trois cas peuvent être distingués dans la numérotation relative à z :

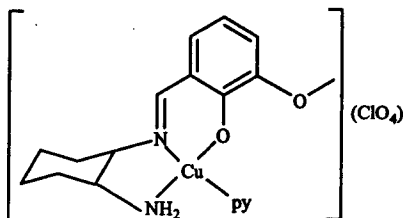
➤ z = a, b, c et d : nous obtenons des demi-unités complexes, z représente dans ce cas le type de groupement (R) positionné en ortho du phénol associé au groupement carbonyle, ce dernier est sous forme d'aldéhyde sauf pour z = c où il est sous forme de cétone. z = [a (R = OMe), b (R = H), c (R = H, avec une cétone), d (R = OH)]

Exemple :

$\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$: (3)

z = a, implique que R = OMe

i = 1, implique que la diamine utilisée est le 1,2-diaminocyclohexane



➤ z = e, f, g, h, i, j et k : nous obtenons des complexes de base de Schiff non symétriques. Dans ce cas, le groupement R positionné en ortho du phénol associé au

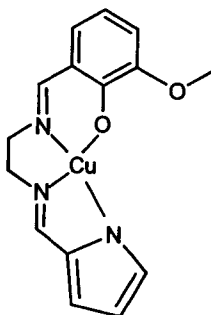
groupe carbonyle est unique ($R = \text{OMe}$), z désigne le type de groupe carbonyle qui réagit avec la demi-unité complexe, voir ligands ci-dessous.

Exemple

$[\text{Cu}(\text{Le}^2)] : (15)$

$z = e$, le groupe carbonyle qui a réagi avec la demi-unité complexe correspond au pyrrole carboxaldéhyde

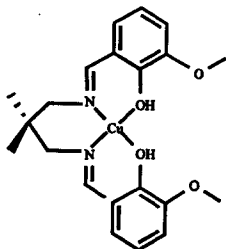
$i = 2$, implique que la diamine correspondante est l'éthylène-diamine.



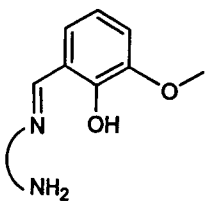
➤ $z = s, s_1$ et s_2 : nous obtenons des complexes de base de Schiff symétrique, z correspond dans ce cas également au groupe (R) positionné en ortho du phénol du groupe carbonyle. $z = [s (R = \text{OMe}), s_1(R = \text{H}), s_2 (R = \text{OEt})]$

Exemple :

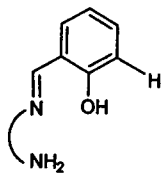
$\text{Cu}(\text{Ls}^5) : (2)$



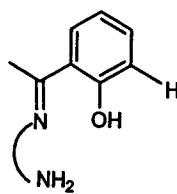
Ligands



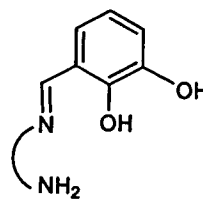
HLa



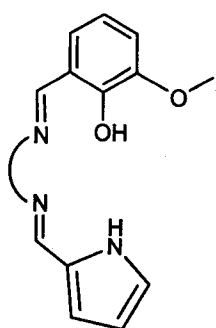
HLb



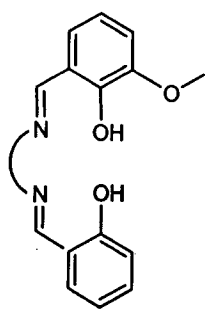
HLc



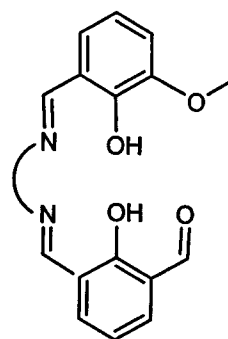
H₂Ld



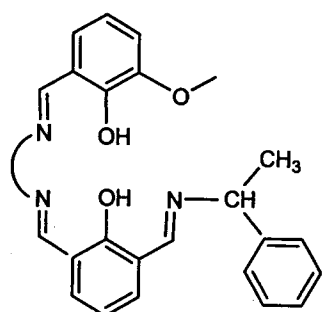
H₂Le



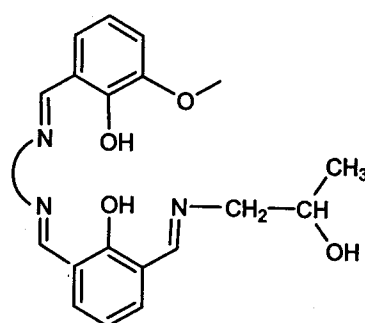
H₂Lf



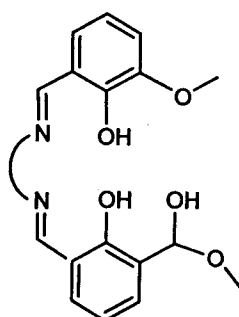
H₂Lg



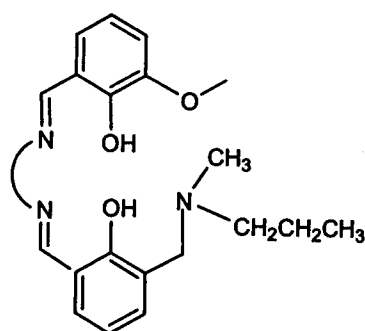
H₂Lh



H₂Li

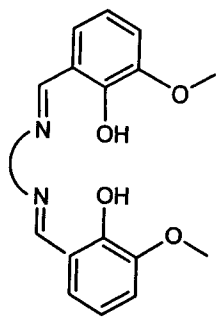


H₂Lj

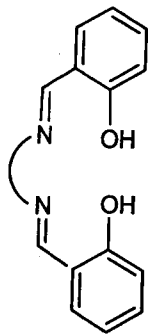


H₂Lk

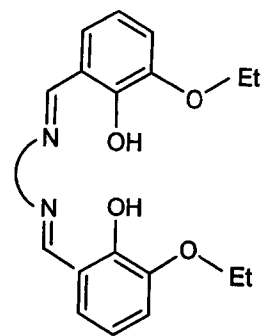




H₂Ls

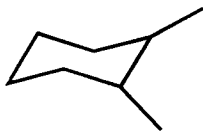


H₂Ls₁

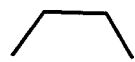


H₂Ls₂

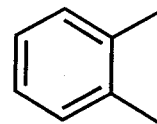
Espaceurs



i=1



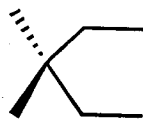
i=2



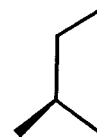
i=3



i=4



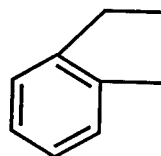
i=5



i=6



i=7



i=8

Les complexes préparés et étudiés lors de ce travail de thèse se subdivisent en 3 grandes catégories.



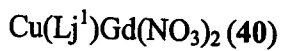
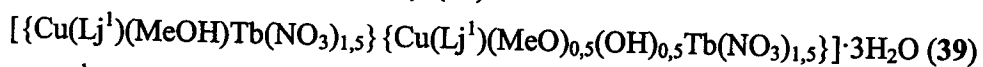
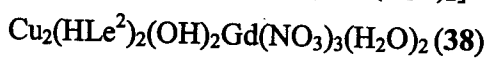
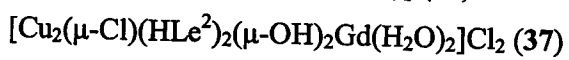
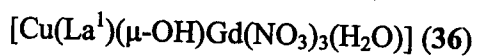
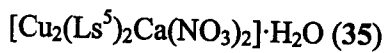
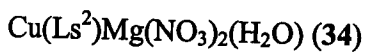
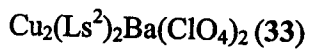
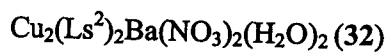
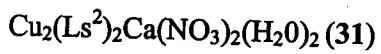
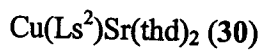
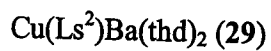
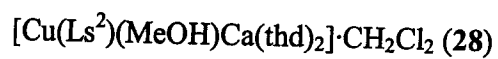
I. Complexes mononucléaires de cuivre et de nickel

- $\text{Cu}(\text{Ls}^2)$ (1)
 $\text{Cu}(\text{Ls}^5)$ (2)
 $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (3)
 $\text{Cu}(\text{La}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (4)
 $\text{Cu}(\text{La}^3)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (5)
 $\text{Cu}(\text{La}^7)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (6)
 $\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (7)
 $\text{Cu}(\text{Lb}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (8)
 $\text{Cu}(\text{Lb}^6)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (9)
 $\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (10)
 $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (11)
 $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$ (12)
 $\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{N}_3)$ (13)
 $\text{Cu}(\text{Le}^1)$ (14)
 $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]_2$ (15)
 $\text{Cu}(\text{Lg}^1)(\text{ClO}_4)(\text{Na})$ (16)
 $\text{Cu}(\text{Lh}^1)$ (17)
 $\text{Cu}(\text{Li}^1)$ (18)
 $[\text{Cu}(\text{HLk}^1)](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (19)
 $\text{Ni}(\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$ (20)
 $[\text{Ni}(\text{Lf}^6)] \cdot (\text{picr})^- \cdot (\text{Hpip})^+$ (21)

II. Complexes polynucléaires de cuivre

- $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\} \{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}](\text{ClO}_4) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (22)
 $\text{Cu}_2(\text{La}^2)_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (23)
 $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24)
 $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$ (25)
 $[\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})\} \{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{CH}_3\text{OH})\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26)
 $\text{Cu}_3(\text{Lb}^6)_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ (27)

III Complexes hétéro-nucléaires Cu-Ca et Cu-In



CHAPITRE I

Complexes précurseurs de cuivre et de nickel



Dans ce chapitre nous présentons la synthèse des complexes mononucléaires de cuivre et de nickel que nous allons utiliser comme précurseurs pour la préparation des complexes polynucléaires décrits dans les chapitres suivants. L'un des intérêts de la synthèse étape par étape des complexes polynucléaires est la possibilité de caractériser les différents constituants séparément, ce qui permet ainsi de contrôler de manière plus efficace les divers facteurs responsables de leurs propriétés structurales et magnétiques.

Considérant la grande réactivité des groupements aldéhydes et la multitude de synthons renfermant des fonctions amine disponibles, la formation de ces complexes à partir de base de Schiff symétriques est assez aisée.^[1-3] Cependant, l'objectif primordial de notre travail est la réalisation des systèmes polydentés inédits, de base de Schiff non symétriques faisant intervenir la complémentarité d'hétéroatomes différents. Pour ce faire, des aménagements fonctionnels peuvent être effectués au niveau du noyau aromatique et/ou sur la diamine, le but étant de préparer des composés possédant une symétrie plus basse. Par ailleurs, nous avons essayé de réaliser la synthèse de complexes de base de Schiff non symétriques chiraux en utilisant des amines chirales ou par introduction d'autres éléments chiraux. Malgré nos nombreux essais, le but espéré n'a pu être complètement atteint, à ce jour.

I.A. Complexes cuivriques de bases de Schiff symétriques

Une base de Schiff est définie comme tout produit comportant une fonction imine dont l'un des constituants sur le carbone ou sur l'azote, est un groupement aromatique.^[4,5] Ce produit résulte de la réaction entre un azote nucléophile provenant d'une amine primaire et un composé carbonylé, suivie de l'élimination d'une molécule d'eau (Schéma I.1).

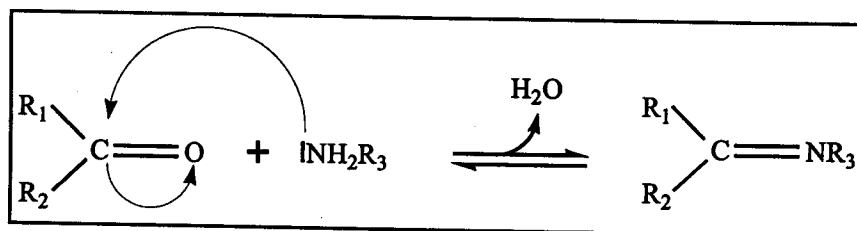


Schéma I.1. Réaction générale de formation d'une base de Schiff (R₁ ou R₂ est un phénol).

Les bases de Schiff les plus étudiées, sont obtenues par condensation de salicylaldéhyde ou de ses dérivés avec une diamine selon le schéma I.2. suivant.

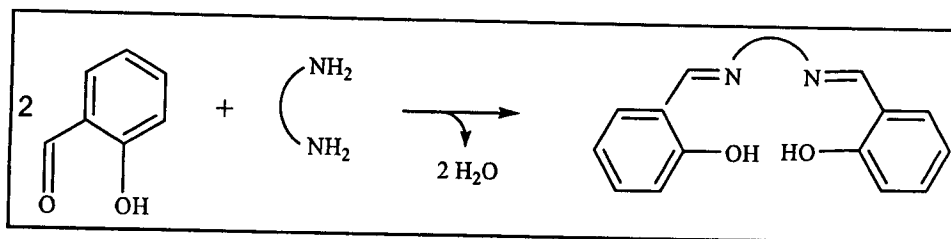


Schéma I.2. Schéma de réaction entre la salicyaldéhyde et une diamine

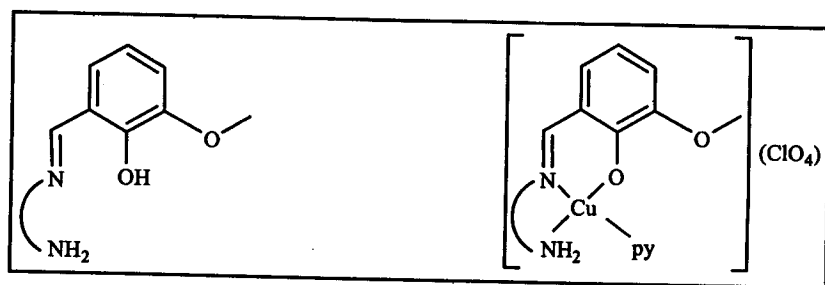
Ces ligands symétriques ont été décrits avec différents substituants en ortho et en para des fonctions phénol ainsi qu'avec des connecteurs variés.^[6] Par extension les complexes correspondants sont appelés des complexes symétriques, ils sont connus pour être de bons chélateurs de métaux.^[7-9] En effet, la déprotonation des deux fonctions phénol du ligand fournit deux charges négatives, ce qui permet d'obtenir des complexes neutres à partir de dications.

Ces bases de Schiff obtenues à partir de l'orthovanilline, peuvent être particulièrement utiles pour la synthèse de composés hétéro-biméalliques associant un métal de transition 3d avec, soit un élément 4f,^[10-12] soit un alcalino-terreux^[13] soit un alcalin.^[14] Deux complexes symétriques mononucléaires de cuivre ont été synthétisés $\text{Cu}(\text{Ls}^2)$ (1) et $\text{Cu}(\text{Ls}^5)$ (2), pour être utilisés comme précurseurs (voir III.A.). En effet, ces complexes possèdent deux sites de coordination distincts : un site interne formé de deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène (N_2O_2) et un site externe, plus grand, formé de quatre atomes d'oxygène (O_4). Le site externe est mieux adapté à la complexation des ions plus gros tels que les lanthanides et les alcalino-terreux. Outre leurs applications en biologie en tant que modèles de nucléases, les bases de Schiff de type "salen" (dans lesquelles le connecteur est un fragment à squelette -C-C-) complexées par différents métaux sont surtout utilisées en chimie comme catalyseurs de nombreuses réactions.^[15-17]

I.B. Complexes dissymétriques du cuivre

Contrairement aux complexes symétriques qui possèdent deux ponts phénoxo provenant de deux fragments identiques du ligand polydente, conférant à ces complexes une symétrie de type C_{2v} , les complexes dissymétriques ne possèdent pas ce type d'organisation : ils comportent soit un seul pont, soit deux ponts différents ou deux ponts identiques provenant de deux synthons carbonylés différents. L'obtention de ces complexes non symétriques nécessite la synthèse de demi-unités ligands ou demi-unités complexes. Ces dernières résultent d'une

réaction bimoléculaire dans laquelle un des deux réactifs possède deux fonctions chimiques identiques. Ces demi-unités peuvent être soit des ligands, soit des complexes métalliques, comme schématisé ci-après.



Demi-unité ligand : La^I

Demi-unité complexe $Cu(La^I)(py)(ClO_4)$

L'étape déterminante de notre travail consiste en la synthèse de demi-unités complexes contenant une fonction imine et une fonction amine, cette dernière devant être susceptible de réagir avec un deuxième carbonyle. Pour obtenir ces complexes métalliques de type demi-unité, deux voies sont possibles. La première fait intervenir un ion métallique et relève donc de l'effet de gabarit plus connu sous le nom d'effet "template" (voir I.B.1.α). Il faut noter que l'existence de ces complexes est liée à l'intervention d'un ligand monodente et que la possibilité de les atteindre nécessite de respecter un protocole expérimental très précis, en particulier, pour ce qui est de l'ordre d'addition de réactifs.^[18] La deuxième voie consiste à faire réagir un centre métallique sur une demi-unité ligand. La synthèse est effectuée de manière classique par réaction entre le ligand demi-unité (le plus souvent en solution dans le méthanol) et un sel métallique. Cette voie est assez limitée, à cause de la difficulté, dans le cas des aldéhydes d'accéder à ces ligands avec des diamines symétriques. Le peu d'exemples de demi-unités cités proviennent de la mono-condensation d'une diamine avec une cétone.^[19-22]

Ces demi-unités ligands présentent de nombreux intérêts car elles permettent notamment l'accès à toute une panoplie de ligands et de complexes dans lesquels coexistent plusieurs fonctions chimiques différentes. Bien évidemment, toute la difficulté réside dans la nécessité de ne faire réagir qu'une seule fonction sur les deux. Le panachage des fonctions chimiques devrait permettre de déboucher sur des ligands et complexes originaux, présentant éventuellement de nouvelles propriétés.

I.B.1. Synthèse de demi-unités complexes du cuivre

Il est généralement admis que la réaction entre une diamine et une aldéhyde conduit, quelles que soient les proportions de réactifs utilisées, à la base de Schiff symétrique, ce qui rend difficile la préparation des complexes non symétriques. Cependant, des conditions opératoires soigneusement contrôlées permettent d'obtenir ce type de complexe par deux méthodes différentes, comme mentionné précédemment.

La première méthode repose sur l'effet de gabarit, mais cette voie est limitée principalement aux demi-unités complexes de cuivre jusqu'à présent. Plusieurs essais ont été mis en œuvre pour obtenir ces demi-unités complexes avec d'autres métaux de transition, spécialement avec le nickel, ou dans le but d'extraire l'ion métallique afin d'avoir la demi-unité ligand, mais avec peu de succès jusqu'à présent. Les rares exemples publiés, proviennent de la mono-condensation, d'une diamine comportant au moins trois carbones entre les deux fonctions amine, avec une cétone, en présence d'un sel de nickel.^[23, 24]

La seconde méthode permet de les obtenir à partir des demi-unités ligands qui sont réalisables uniquement avec une certaine catégorie de diamines. Bien évidemment, la première méthode qui est la plus simple, est utilisée pour tous les complexes de cuivre et la deuxième est utilisée pour les complexes de nickel.

I.B.1.a. Complexes de cuivre obtenus par effet de gabarit

Cette voie repose sur le fait que lorsqu'un équivalent de salicylaldéhyde, ou de l'un de ses dérivés, est mélangé avec un équivalent de sel cuivrique, il se forme un complexe dans lequel un seul aldéhyde est lié au centre métallique.^[25] En saturant la coordinence du cuivre par des ligands auxiliaires (pyridine ou imidazole), il devient ensuite possible de faire réagir l'aldéhyde avec un équivalent de diamine (Schéma I.3.).^[18,26] Cette voie est généralisable à toutes les diamines, mais un facteur stéréochimique facilite la mono-condensation lorsque l'on utilise une diamine dissymétrique : la liaison imine se fait toujours sur l'amine la moins encombrée.



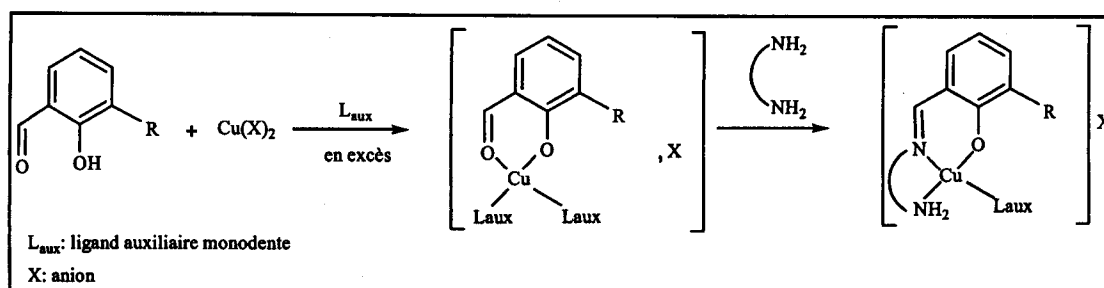


Schéma : I.3. Réaction de principe conduisant à une demi-unité complexe.

Huit complexes (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) et (10) de ce type ont été synthétisés ayant pour formule $\text{Cu}(\text{Lz}^i)(\text{L}_{\text{aux}})(\text{X})$, avec ($z = a, b, d$ avec $a : (\text{R} = \text{OMe})$, $b : (\text{R} = \text{H})$, $d : (\text{R} = \text{OH})$) et i désigne le type de diamine utilisée ($i = 1, 2, 3, 6, 7$). Ils ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge afin de repérer les bandes d'absorption caractéristiques de la liaison imine, la fonction NH_2 et la présence d'anions.

A partir des différentes demi-unités complexes que nous venons de décrire et des demi-unités ligands (voir I.B.2a), deux séries de complexes mononucléaires ont été préparées, la première est formée de complexes de cuivre et de demi-unités comportant une seule imine, la deuxième est formée de complexes de bases de Schiff dissymétriques comportant deux fonctions imine.

I.B.1.b. Complexes de cuivre et de demi-unités

Les entités 3d-4f représentant l'objectif principal de notre thèse sont inaccessibles à partir des demi-unités complexes $\text{Cu}(\text{Lz}^i)(\text{L}_{\text{aux}})(\text{X})$ (voir schéma I. 3. illustrant le principe de préparation de la demi-unité complexe) à cause de leur nature ionique. La substitution des ligands auxiliaires par des ligands monodentes chargés négativement tels que N_3^- , NCS^- et NCO^- permet d'obtenir des complexes neutres, qui peuvent réagir avec les lanthanides pour donner les complexes escomptés.

En dehors de notre objectif cité plus haut, ces complexes ont suscité l'intérêt des chercheurs en raison de la diversité de leurs structures et de leurs applications magnétiques.^[27-29] En effet, les complexes de cuivre avec ce type de ponts sont très intéressants aussi bien en biologie et en chimie bio-inorganique, afin d'étudier le rôle des sites actifs dans les protéines de cuivre tel que la laccase et l'oxydase, qu'en chimie inorganique, spécialement en catalyse.^[30]

L'anion azoture, en raison de son caractère versatile, est capable de se lier au centre métallique de cuivre suivant deux modes différents : le mode 'end-on'^[31,32] et le mode 'end-

to-end^[31,33] pour donner des complexes avec différents éléments de transition en présence soit d'une base de Schiff, soit d'autres ligands organiques polydentes. La représentation de ces deux modes est donnée en Schéma I.4.

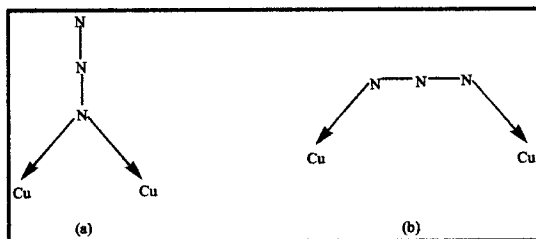


Schéma I.4. Représentation des deux modes, (a) : $\mu_{1,1}$ 'end-on' et (b) : $\mu_{1,3}$ 'end-to-end', du pont azoture de complexes de cuivre.

Deux essais de synthèse ont été effectués, dans le but de préparer ce type de complexes. Le premier, en utilisant comme ligand monodente l'anion thiocyanate; cet essai n'a pas donné de composés intéressants. Le deuxième essai, fondé sur l'utilisation de l'anion azoture, fut efficace pour conduire aux complexes désirés ayant pour formule $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{N}_3)$, $\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\text{N}_3)$ et $\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{N}_3)$. La cristallisation des poudres des deux premiers complexes a conduit à des cristaux verts, désignés respectivement complexes 11 et 12.

I.B.1.b.α. Etude structurale des complexes 11 et 12

$[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$, 11. L'unité asymétrique (Figure I.1.(a)) est constituée d'un centre cuivrique chélaté par les donneurs N1, N2 et O1 de la base de Schiff La^1 et coordonné à trois ligands auxiliaires, incluant les atomes d'azote N3 et N3* appartenant respectivement à l'anion azoture N_3^- de l'unité asymétrique et à celui de l'unité associée (opération de symétrie : $1-x, -y, 1-z$) et l'atome d'oxygène O3 d'une molécule de méthanol. Le cuivre y est dans un environnement octaédrique de type N_4O_2 .

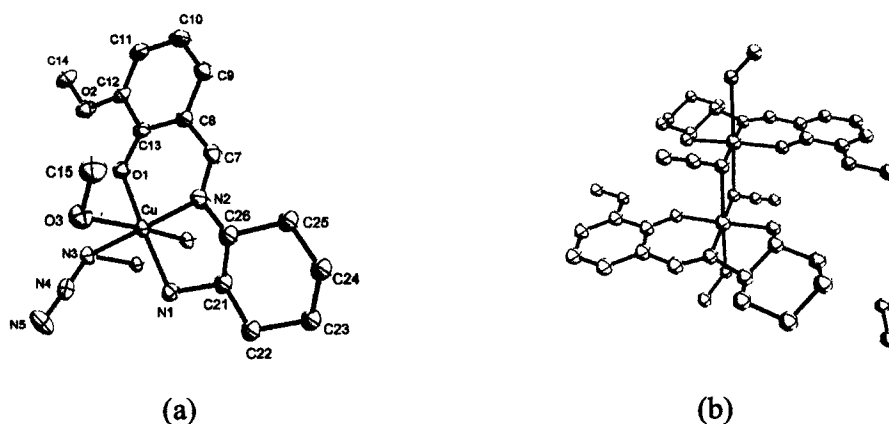


Figure (I.1). Représentations Diamond de: (a) l'unité asymétrique $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]$, les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté; (b) l'entité dinucléaire $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ du complexe 11.

Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons pertinents de la sphère de coordination de l'ion Cu^{II} rassemblées dans le tableau (I.1.) indiquent une élongation axiale importante de la géométrie octaédrique suivant $\text{O3}\cdots\text{N3}^*$. En effet, les distances Cu-O3 et Cu-N3^* , respectivement égales à 2,671(2) et 2,543(3) Å, sont supérieures à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec N1, N2, O1 et N3 comprises entre 1,936(2) et 2,002(2) Å. Les autres déformations sont relativement minimales : l'angle $\text{N3}^*\text{CuO3}$ est proche de 180° ($177,22(8)^\circ$) et la valeur des angles N1CuN2 , N2CuO1 , O1CuN3 et N3CuN1 s'approche de 90° . L'atome de cuivre se trouve légèrement en dehors du plan moyen N1N2O1N3 à une distance de 0,0274 Å en direction de O3 et l'angle de torsion de ce plan est égal à $3,9(2)^\circ$.

Le cycle diaminocyclohexyl, situé en position équatoriale et chélaté au cuivre par les atomes d'azote N1 et N2, présente un désordre que nous avons résolu en considérant une répartition statistique 35:65 des atomes C1 à C6. Le groupe N_3^- est linéaire avec un angle N3N4N5 égal à $176,4(3)^\circ$. Les angles N5N3Cu et $\text{N5}^*\text{N3}^*\text{Cu}$ sont respectivement égaux à $127,8(2)^\circ$ et $114,5(2)^\circ$.

Tableau (I.1). Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons ($^\circ$) sélectionnés des complexes 11, $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$, et 12, $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$.

Complexes		11	12		11	12
Distances (Å)	Cu-N1	2,002(2)	2,014(3)	Cu-N3	1,986(3)	1,996(3)
	Cu-N2	1,954(3)	1,952(3)	Cu-N3*	2,543(3)	2,455(4)
	Cu-O1	1,936(2)	1,897(3)	Cu-O3	2,671(2)	
Angles ($^\circ$)	N1CuN2	85,0(1)	84,5(2)	O3CuN1	94,19(9)	
	N2CuO1	93,4(1)	94,5(2)	O3CuN2	92,0(1)	
	O1CuN3	86,7(1)	90,3(2)	O3CuN3	86,75(9)	
	N3CuN1	94,9(1)	91,4(2)	O3CuO1	90,23(8)	
	N3CuN3*	90,8(1)	90,3(2)	N3*CuN1	84,72(9)	88,69(1)
	Cu1N3Cu*	89,2(1)	89,8(2)	N3*CuN2	90,46(1)	108,34(1)
	O3CuN3*	177,22(8)		N3*CuN3	90,79(1)	90,2(2)
	N3N4N5	176,4(3)	178,2(4)	N3*CuO1	90,93(9)	90,0(2)

Dans ce composé, deux atomes de cuivre sont liés par deux ligands azoture $\mu_{1,1}\text{-N}_3$. Chacun de ces ligands pontants occupe respectivement une des positions équatoriales d'un centre métallique avec une distance Cu-N3 égale à 1,986(3) Å et une des positions axiales de l'autre avec une distance Cu*-N3 égale à 2,543(3) Å. Les atomes Cu, N3, Cu* et N3* de l'entité dinucléaire résultante sont coplanaires par raison de symétrie: le centre de symétrie est situé entre les deux atomes de cuivre séparés l'un de l'autre de 3,2046(6) Å.

L'empilement cristallin se présente sous forme de chaînes monodimensionnelles disposées parallèlement à l'axe *c*. Un fragment de la structure cristalline est illustré sur la figure I.2. Chaque chaîne est constituée par les entités dinucléaires $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ précédemment décrites associées au travers de liaisons hydrogène établies entre unités asymétriques voisines. Ces liaisons interviennent entre l'atome d'azote (N1) du fragment diaminocyclohexyl et l'atome d'oxygène méthanolato (O3), l'atome d'oxygène (O3) et celui de la molécule de solvant (O4), l'atome (O4) et celui de l'oxygène phénolato (O1). Les distances entre donneur D et accepteur A (D-A), l'atome d'hydrogène et l'accepteur A (H...A) ainsi que les angles D-H...A sont rassemblés dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 11, $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$.

	Partenaires	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)
Interaction	N1H12...O3	2,156(3)	3,055(2)	155,3(2)
	O3H33...O4	1,980(3)	2,776(2)	162,3(2)
	O4(H) ...O1		2,739(4)	

Les valeurs indiquées entre parenthèse sont les déviations standards estimées sur le dernier chiffre significatif.

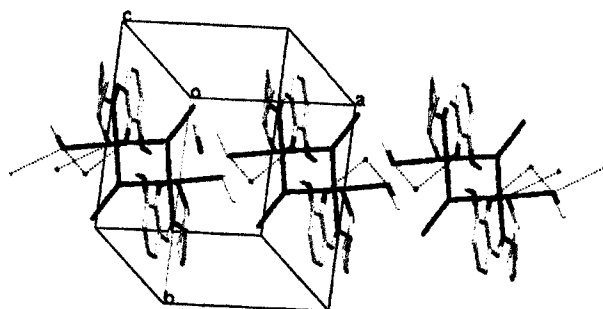


Figure I.2. Représentation d'un fragment de chaîne monodimensionnelle du complexe 11. Les pointillés rouge représentent des distances inter-atomiques inférieures à la somme des rayons de van der Waals.

[Cu(Lb¹)(μ_{1,1}-N₃)]₂, 12. La structure de l'unité asymétrique du complexe [Cu(Lb¹)(μ_{1,1}-N₃)]₂ est représentée sur la figure (I.3a), avec numérotation des atomes. Dans ce composé, le centre métallique Cu^{II} (d⁹) est environné de cinq atomes ce qui peut donner lieu à une géométrie pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire. Dans ce type de complexe, le paramètre τ, appelé indice de trigonalité,^[34] permet d'apprécier le type de distorsion autour du centre métallique : $\tau = (\beta - \alpha)/60$, où α et β sont les angles croisés formés à partir de Cu^{II} et de deux des quatre proches voisins de la sphère de coordination du métal; τ = 0 pour une pyramide à base carrée parfaite et τ = 1 pour une bipyramide trigonale parfaite, (voir figure I.3b).

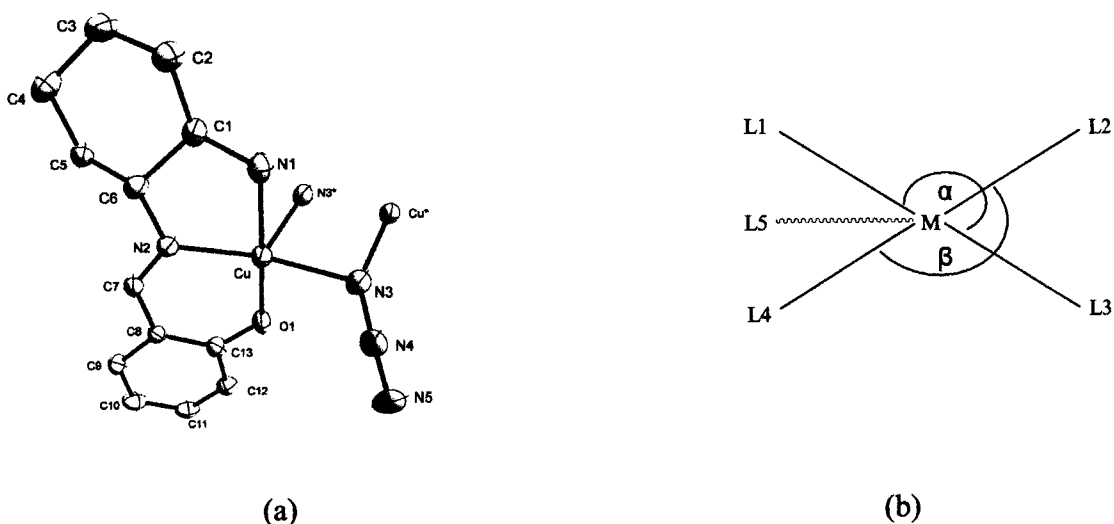


Figure (I.3). (a) Représentation Diamond de l'unité asymétrique [Cu(Lb¹)(μ_{1,1}-N₃)] du complexe 12. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté. (b) Relations angulaires définissant τ.

Concernant [Cu(Lb¹)(μ_{1,1}-N₃)]₂, les valeurs des angles O1CuN1 et N2CuN3 sont respectivement égales à 177,92° et 160,83°. La valeur de τ est de 0.284 indiquant que la géométrie du centre Cu^{II} tend vers une géométrie de type pyramide à base carrée. Le plan de base est composé de trois atomes d'azote et d'un atome d'oxygène. N1, N2 et O1 appartiennent au ligand tridentate Lb¹ et N3 à l'anion d'azoture. La position apicale est occupée par l'atome d'azote N3* de l'azoture de l'unité associée (opération de symétrie : 1-x, -y, 1-z). Les valeurs des angles et longueurs de liaisons de la sphère de coordination de l'ion Cu^{II} rassemblées dans le tableau (I.1.) indiquent une elongation axiale importante de la géométrie pyramidale suivant Cu...N3*. En effet, la distance Cu-N3*, égale à 2,455(4) Å, est supérieure à celles des liaisons équatoriales du cuivre avec N1, N2, O1 et N3 comprises entre 1,897(3) et 2,014(3) Å. Les valeurs des angles N1CuN2, N2CuO1, O1CuN3 et N3CuN1

(tableau (I.1)) s'approchent toutes de 90° , confirmant une géométrie de type pyramide à base carrée. De même, les angles $N3^*CuN1$, $N3^*CuN3$ et $N3^*CuO1$ sont proches de 90° , tandis que la valeur largement différente de 90° de l'angle $N3^*CuN2$, $108,34^\circ$, témoigne de la distorsion de cette géométrie en accord avec la valeur de τ (0.284).

Le groupe N_3^- est linéaire avec un angle $N3N4N5$ égal à $178,2(5)^\circ$. Les angles $N5N3Cu$ et $N5^*N3^*Cu$ sont respectivement égaux à $117,7(2)^\circ$ et $117,5(2)^\circ$.

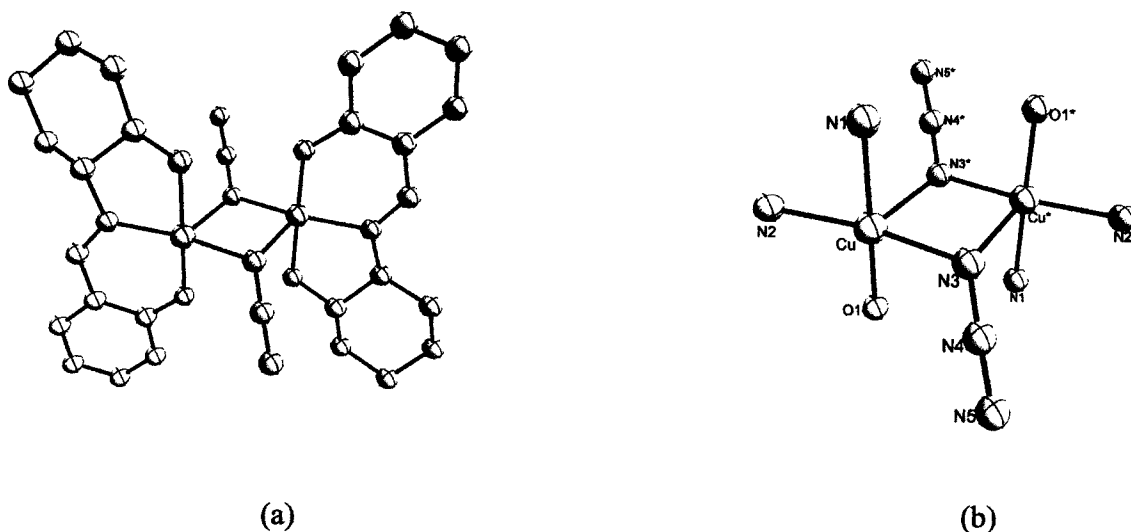


Figure (I.4) : Représentations Diamond de (a) l'entité dinucléaire $[Cu(Lb^1)(\mu_{1,1}-N_3)]_2$ du complexe **12**, les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté, et (b) la coordination des centres métalliques de ce même complexe.

Comme dans le complexe précédent, deux atomes de cuivre sont liés par deux ligands azoture $\mu_{1,1}-N_3^-$. Chacun de ces ligands pontant occupe respectivement une des positions équatoriales d'un centre métallique avec une distance $Cu-N3$ égale à $1,996(3)$ Å et une des positions axiales de l'autre centre métallique avec une distance Cu^*-N3 égale à $2,455(4)$ Å, légèrement plus courte que la distance correspondante dans le complexe **11**, $[Cu(La^1)(\mu_{1,1}-N_3)(MeOH)]_2 \cdot 2MeOH$. Les atomes Cu , $N3$, Cu^* et $N3^*$ de l'entité dinucléaire résultante sont coplanaires par raison de symétrie : le centre de symétrie est situé entre les deux atomes de cuivre séparés l'un de l'autre de $3,1583(9)$ Å.

Les valeurs des longueurs de liaisons dans ces deux complexes sont comparables, malgré la différence de coordination des deux ions métalliques. La comparaison entre les structures des deux composés met en évidence l'effet du groupement méthoxy en ortho du phénoxo (cas de La^1) sur la différence de géométrie de coordination des centres métalliques dans $[Cu(La^1)(\mu_{1,1}-N_3)(MeOH)]_2 \cdot 2MeOH$ et $[Cu(Lb^1)(\mu_{1,1}-N_3)]_2$.

Dans ce dernier complexe, en l'absence de liaisons hydrogène et d'interactions de type π - π , la cohésion cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals (voir dessin Mercury ci-après).

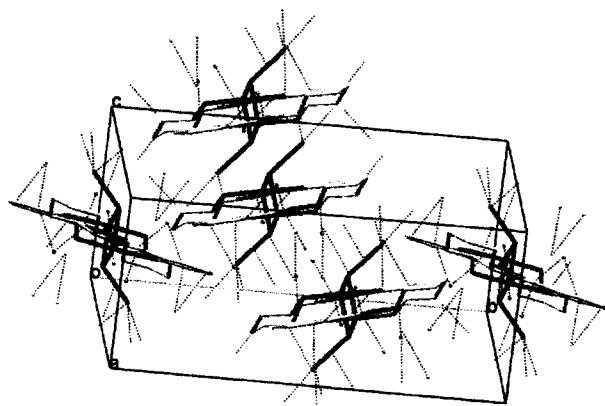


Figure I.5. Représentation de l'empilement cristallin au sein du complexe 12. Les pointillés rouge représentent des distances inter-atomiques inférieures à la somme des rayons de van der Waals.

I.B.1.b.β. Propriétés magnétiques des complexes 11 et 12

Les mesures de susceptibilité magnétique de ces composés ont été effectuées en utilisant les échantillons sous forme de poudre cristalline placée dans des gélules médicales fermées. La susceptibilité magnétique molaire, χ_M des composés $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ et $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$ a été mesurée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe. Pour les deux composés, la variation thermique du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ est représentée sur la figure (I.6). L'allure des deux courbes révèle un comportement antiferromagnétique pour chacun des matériaux. A température ambiante la valeur $\chi_M T$ est de $0,73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour le premier et $0,74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pour le second composé. Ces valeurs sont proches de celle attendue lorsque deux spins ($S = 1/2$) n'ont pas d'interaction entre eux ($0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Après une légère remontée, les valeurs de $\chi_M T$ stagnent jusqu'à la température de 20K puis elles diminuent rapidement pour atteindre respectivement des valeurs de $0,49$ et $0,23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2K.



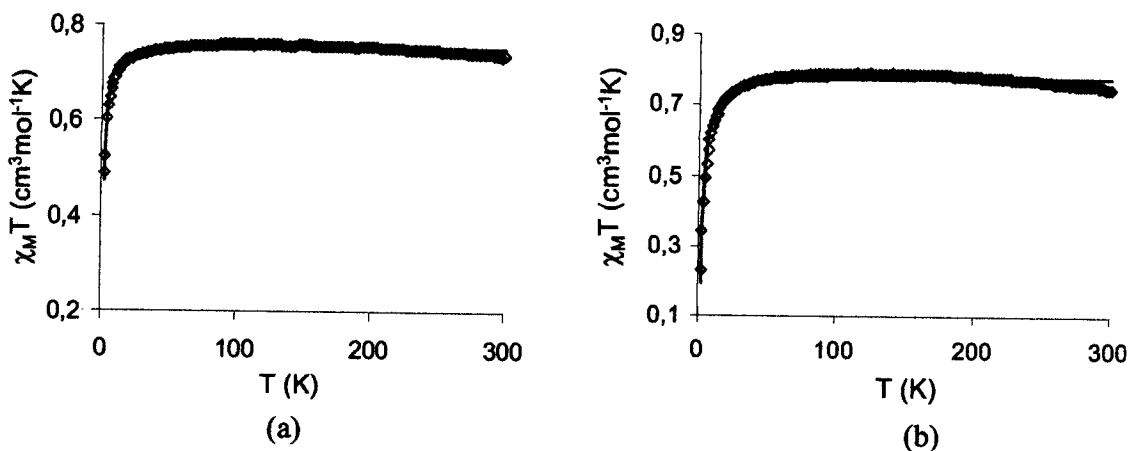


Figure (I.6) Variation thermique de $\chi_M T$ pour les complexes **11**, $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (**11**), (a) et **12**, $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$, (b).

Le comportement magnétique de ces composés a été modélisé en considérant une interaction magnétique entre deux spins $S_1 = S_2 = 1/2$ avec l'Hamiltonien de van Vleck et le formalisme $H = -2JS_1.S_2$. Le meilleur accord est observé pour les valeurs de J égales respectivement à $-1,8 \text{ cm}^{-1}$ et $-3,6 \text{ cm}^{-1}$ pour les complexes **11**, $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (**11**), et **12**, $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$, avec des valeurs de g égales respectivement à 2,01 et 2,04.

I.B.1.b.γ. Discussion

Les complexes de cuivre avec un double pont azoture peuvent avoir des architectures structurales très variées allant de l'entité polynucléaire discrète au système à trois dimensions.^[35-40] Les deux modes de coordination majoritaires de ces complexes, 'end-on' et 'end-to-end' sont associés aux paramètres structuraux (angle de liaison, angle dièdre et longueur de liaison) pour donner des cœurs Cu_2N_2 symétriques et non symétriques (voir schéma I.5.). L'ensemble de ces paramètres affecte beaucoup la nature et l'intensité de l'interaction magnétique.

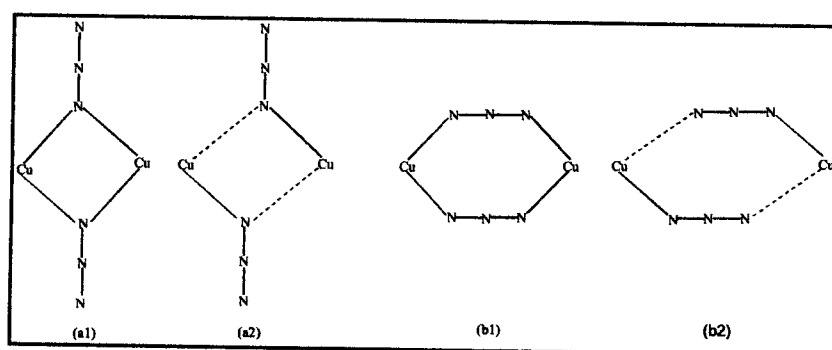


Schéma I.5. Modes de coordination des complexes cuivre-azoture, end-on : (a1) symétrique, (a2) non symétrique et end-to-end : (b1) symétrique, (b2) non symétrique

Les complexes cuivre-azoture avec un double pont symétrique présentent généralement une forte interaction antiferromagnétique avec le mode de coordination end-to-end^[41,42] et une forte interaction ferromagnétique avec le mode de coordination end-on.^[40,43] Dans ce dernier cas le couplage peut devenir antiferromagnétique avec des angles Cu-N-Cu supérieurs à 104°, mais peu d'exemples sont donnés avec ces conditions géométriques.

Les complexes cuivre-azoture avec un double pont non symétrique, présentent une interaction ferromagnétique ou antiferromagnétique de faible intensité pour le mode de coordination end-on.^[44,46] Cependant, l'interaction varie, pour le mode de coordination end-to-end, de ferromagnétique faible à antiferromagnétique forte.^[31,47,48]

Dans ce travail, deux complexes cuivre-azoture de formule $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ et $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$ ont été synthétisés et caractérisés, possédant un mode de coordination end-on non symétrique. Les deux complexes présentent une interaction antiferromagnétique faible.

Initialement, nous avons comparé le comportement magnétique du complexe 12, avec celui décrit par Koner et collaborateurs,^[38] ayant pour formule $[\text{Cu}(\text{Lb}^2)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$. L'écart entre les deux valeurs de J des deux complexes est assez prononcé pour des paramètres structuraux comparables, mise à part la légère différence entre les deux valeurs de τ .

Afin de mieux évaluer les facteurs susceptibles d'influencer le comportement magnétique, nous avons rassemblé dans le tableau I.3. les paramètres structuraux et magnétiques d'un ensemble de complexes dinucléaires de cuivre, dans lesquels les deux atomes de cuivre sont pontés à travers deux anions azoture avec une coordination end-on non symétrique. Les deux centres métalliques de cuivre possèdent une géométrie pyramidale à base carrée ou une géométrie octaédrique. L'un des deux azotes terminaux de chaque azoture occupe la position apicale du premier cuivre et la position équatoriale du second cuivre.

Tableau I.3. Paramètres structuraux et magnétiques d'un ensemble de complexes cuivre-azoture possédant une coordination end-on non symétrique.



	[38]	Lb ¹	[51]	[46]	La ¹	[45]	[49]	[50]
Géométrie du cuivre	pbc	pbc	oct	pbc	oct	pbc	pbc	pbc
τ	0,176	0,284		0,06		0,17	0,3	0,18
Cu-N (Å)	1,997	1,996	1,927	1,961	1,985	2,020	2,003	2,019
Cu-N* (Å)	2,505	2,454	2,851	2,684	2,542	2,546	2,348	2,551
θ (°)	89,2	89,8	95,7	96,8	89,2	86,8	96,2	86,9
Cu-Cu* (Å)	3,18	3,16	3,60	3,51	3,20	3,16	3,25	3,17
J (cm ⁻¹)	-8,5	-3,6	-2,9	-2,7	-1,8	3,1	5,1	24

Géométrie du cuivre: Pyramide à base carrée (pbc). Octaédrique (oct)
Cu-N (Å) est la plus courte distance. Cu-N* (Å) est la plus longue distance.
 θ (°) représente l'angle CuNCu*

L'examen de ce tableau, montre que l'angle θ n'est pas le facteur déterminant du comportement magnétique. Ces composés présentent tous une faible interaction, de nature ferromagnétique ou antiferromagnétique. L'origine de ce faible couplage semble être le comportement de l'azote pontant de l'anion N_3^- , reliant un site équatorial de densité de spin élevée à un site apical de faible densité de spin.

I.B.1.c. Complexes cuivriques de bases de Schiff dissymétriques

Ces complexes résultent de la condensation d'un aldéhyde avec une demi-unité complexe, à la seule condition que l'aldéhyde soit différent de celui utilisé pour la synthèse de la demi-unité complexe. La conception de cette synthèse est mise en œuvre suite à un travail théorique récent^[52] ayant pour objet l'étude du comportement magnétique des complexes assemblant des ions métalliques cuivre et gadolinium : il a en effet été avancé que la topologie des ligands peut déterminer la nature de l'interaction magnétique entre les deux centres métalliques. Ces complexes présentent l'avantage d'être le siège d'interactions magnétiques de type ferromagnétique et donc de conduire à des entités polymétalliques à haut-spin. La majorité des complexes di ou trinucéaires synthétisés et étudiés dans ce but sont en interaction par l'intermédiaire de deux ponts phénolato de telle sorte que les complexes isolés présentent une symétrie de type C_{2v} , avec un site interne N_2O_2 et un site externe O_4 (voir schéma I.6.(a)).^[53-55] Cependant, l'un des rares exemples ne présentant pas le comportement magnétique attendu ne possède pas, avec un site interne N_3O et un site externe NO_3 , cette symétrie C_{2v} .^[56] Il faut noter que ce complexe exceptionnel possède un cœur à cinq atomes de type CuOGdON (voir schéma I.6.(b)) alors que les autres ont un cœur à quatre atomes de type CuOGdO.



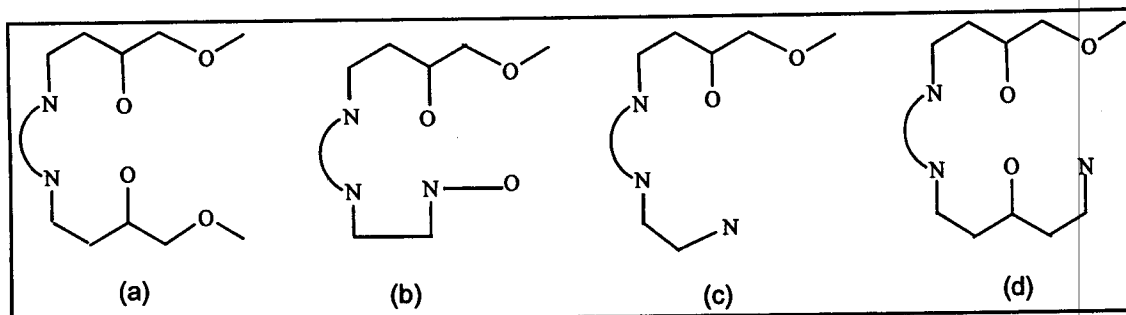


Schéma I.6. Représentation des cavités internes et externes des différents complexes en tenant compte uniquement des atomes donneurs.

Afin d'étudier l'effet de l'architecture du ligand et plus précisément l'influence de la nature des atomes donneurs sur le type d'interaction magnétique, nous avons entrepris la synthèse de nouveaux complexes polydentés mixtes de symétrie plus basse, en faisant intervenir la complémentarité d'hétéro-atomes différents. Deux types de complexes ont été envisagés. La première catégorie est celle des composés possédant une cavité interne de type N_3O et une cavité externe de type O_2 avec un cœur $CuOGd$ à trois atomes (voir schéma I.6.(c)). La seconde catégorie est celle des complexes ayant une cavité interne de type N_2O_2 et une cavité externe de type NO_3 (voir schéma I.6.(d)).

I.B.1.c.α. Complexes $Cu(Le^1)$ (14) et $[Cu(Le^2)]_2$ (15)

Cette partie consiste en la synthèse de nouveaux complexes tétradentes associant les deux atomes d'azote des fonctions imine, l'atome d'oxygène phénolato du ligand La^i et un atome d'azote provenant d'un autre ligand qui vient compléter la sphère de coordination du cuivre. Ce dernier ligand doit comporter une fonction aldéhyde et posséder une fonction azotée déprotonable pour satisfaire l'équilibre des charges. D'où le choix du pyrrole carboxaldéhyde qui répond à ces différents critères. En effet, l'aldéhyde réagit pour former l'imine mais il se substitue également au ligand auxiliaire. La demi-unité complexe $CuLa^i(py)(ClO_4)$ ($i=1, 2$) réagit avec le pyrrole carboxaldéhyde en présence d'une base dans le méthanol, à température assez élevée, pour former le produit attendu, suivant le schéma I.7..

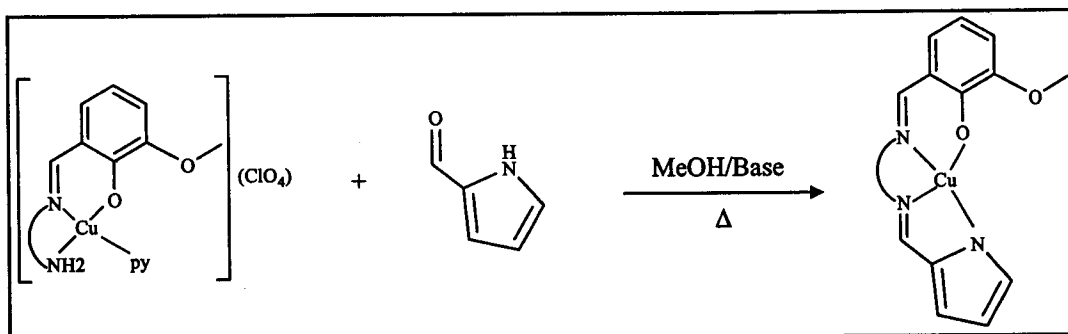


Schéma I.7. Schéma de réaction entre une demi-unité complexe et le pyrrole carboxaldéhyde

Contrairement à la demi-unité complexe initiale qui est ionique, le complexe final est neutre. La spectroscopie IR est donc une technique de choix pour vérifier l'absence des bandes caractéristiques de l'anion et de la fonction amine et déterminer ainsi si la réaction est totale. Les essais de cristallisation ont permis d'obtenir des cristaux analysables par diffraction des RX uniquement pour le complexe $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]$. Le complexe $\text{Cu}(\text{Le}^1)$ a été caractérisé par analyse élémentaire, ses résultats révélant que le complexe $\text{Cu}(\text{Le}^1)$ attendu cristallise avec un quart de molécule de dichlorométhane.

I.B.1.c.α1. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]_2$ (15)

Les représentations Diamond de l'unité asymétrique et de l'entité dinucléaire du complexe $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]_2$ sont présentées sur la figure I.7. et les distances inter-atomiques ainsi que les angles de valence sont rassemblés dans le tableau I.4. L'ion cuivrique entouré de cinq donneurs est coordonné dans le plan équatorial à deux atomes d'azote imino, un atome d'azote pyrrole et un oxygène phénolato. La position apicale est occupée par l'oxygène phénolato de l'unité asymétrique $\text{Cu}(\text{Le}^2)$ voisine, opération de symétrie $(-x, 1-y, 2-z)$. La liaison équatoriale $\text{Cu}-\text{O}1$ égale à 1.894(2) Å est nettement plus courte que la liaison $\text{Cu}-\text{O}1^*$ apicale, égale à 2.751(2) Å. A l'inverse, les longueurs de liaisons cuivre azote sont du même ordre de grandeur. Les angles de chélation observés autour du centre métallique s'éloignent un peu de 90°, leurs valeurs s'échelonnent de 82,50(7)° à 99,93(7)°. La tension engendrée par la formation de deux cycles à cinq liaisons et un à six liaisons peut expliquer ces écarts angulaires par rapport à la valeur théorique de 90°. L'angle $\text{N}1\text{Cu}\text{N}3$ est presque plat, sa valeur est égale à 177,09(6)°, tandis que $\text{O}1\text{Cu}\text{N}2$ dévie davantage de 180° (165,78(7)°), ce qui conduit à une valeur de τ égale à 0.188 indiquant que le cation Cu^{II} adopte une géométrie pyramide à base carrée distordue.

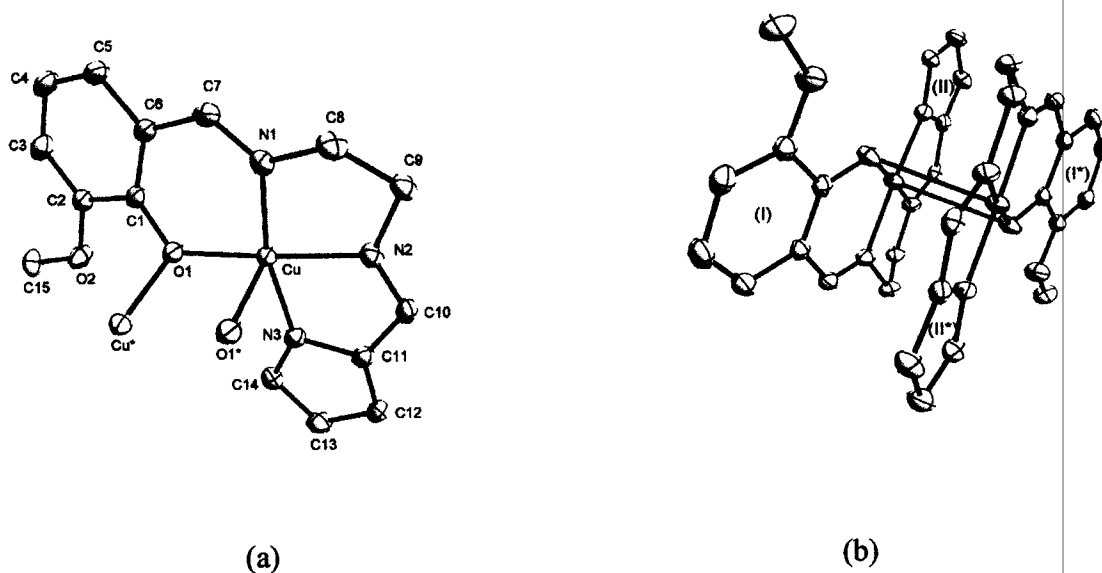


Figure I.7. Représentations diamond de (a) l'unité asymétrique $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]$ et (b) de l'entité dinucléaire $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]_2$ du complexe **15**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

Les trois atomes d'azote et l'atome d'oxygène en position équatoriale sont coplanaires avec un angle dièdre de $0,09(8)^\circ$, le cuivre est légèrement au dessus de ce plan à une distance de $0,0269(3)$ Å. Les atomes Cu1, O1, Cu1* et O1* sont coplanaires par raison de symétrie et la distance entre les ions cuivriques est de $3,2572(6)$ Å; cette distance est du même ordre de grandeur que pour les complexes $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ et $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$.

Tableau I.4. Distances inter-atomiques (Å) et angles de valence ($^\circ$) sélectionnés du complexe **15**, $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]_2$

Distances (Å)	Cu–N1	1,939(2)	Cu–N3	1,9603(16)	Cu–O1*	2,751(2)
	Cu–N2	1,9510(2)	Cu–O1	1,894(2)		
Angles ($^\circ$)	O1*CuN1	83,66(7)	O1*CuO1	93,00(6)	N3CuO1	99,93(7)
	O1*CuN2	88,24(7)	N1CuN2	83,34(8)	O1CuN1	94,18(7)
	O1*CuN3	97,35(7)	N2CuN3	82,50(7)	CuO1Cu*	86,99(6)

Le cycle C1C2C3C4C5C6 (I) de l'orthovanilline et celui, N3C11C12C13C14 (II), du pyrrole carboxaldéhyde de la première unité asymétrique participent à une interaction intramoléculaire de type π - π avec les cycles N3*C11*C12*C13*C14* (II*) et C1*C2*C3*C4*C5*C6* (I*) de l'unité asymétrique associée ($-x, 1-y, 2-z$). Les cycles

impliqués dans les contacts π - π se trouvent typiquement dans une géométrie 'parallèle décalée' permettant une interaction attractive favorable (distance entre centroïdes = 3,8330(7) Å et angle dièdre entre plans moyens des cycles = 12,59(8)°). L'empilement cristallin résulte exclusivement d'interactions de type van der Waals (voir dessin Mercury ci-après).

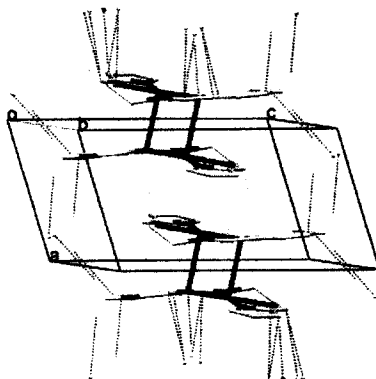


Figure I.8. Représentation de l'empilement cristallin du complexe 15. Les pointillés rouge représentent des distances inter-atomiques inférieures à la somme des rayons de van der Waals.

I.B.1.c.β. Synthèse des ligands

Dans le but d'élargir notre éventail de données et afin d'accroître les propriétés coordinantes de nos composés, nous nous sommes tournés vers la synthèse d'autres complexes ayant une cavité interne de type N_2O_2 et une cavité externe de type NO_3 . Leur réalisation exige d'abord la synthèse de ligands spécifiques qui permettent par la suite d'aboutir aux complexes escomptés. Deux types de ligands ont été préparés.

Le premier contient une fonction phénol et deux fonctions aldéhyde, dont l'une réagit pour former une base de Schiff non symétrique et l'autre est susceptible de réagir avec une amine primaire pour donner une autre fonction imine.

Le deuxième ligand contient une fonction phénol, une fonction aldéhyde et une fonction amine. Les modifications structurales, en particulier l'introduction d'éléments chiraux par l'intermédiaire de ces amines, sont facilement réalisables. Par contre, la coordination de ces ligands dans le second site à des éléments 4f est ardue.



I.B.1. c.β1. Synthèse de la 2-hydroxy-5-méthyl-isophtaldéhyde

La synthèse de ce ligand peut se faire par deux méthodes différentes. Dans la première méthode, le réactif utilisé est le 2,6-diformyl-*p*-crésol, la réaction met en jeu trois étapes essentielles.^[57] La première étape consiste à la protection du groupement phénol, dans la deuxième se fait l'oxydation des groupements OH en position 2 et 6, la troisième étape est consacrée à la détosylation. Le principe général de la réaction est présenté sur le Schéma I.8. ci-après.

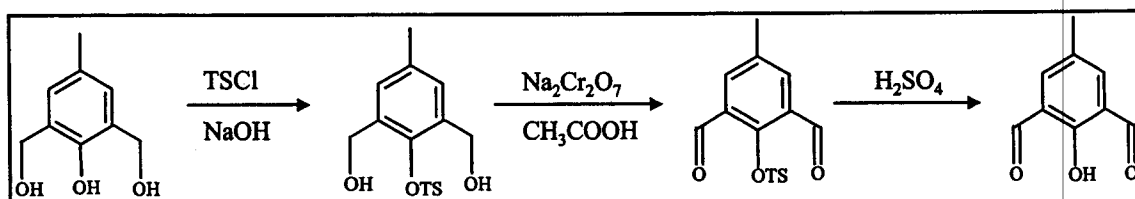
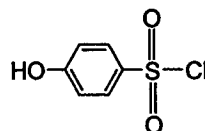


Schéma I.8. Schéma réactionnel conduisant à l'obtention de la 2-hydroxy-5-méthyl-isophtaldéhyde, à partir de 2,6-diformyl-*p*-crésol.

TSCl représente le chlorure de tosylé :



La deuxième méthode aussi efficace pour la synthèse de la dialdéhyde, se réalise sous atmosphère inerte, à partir d'un équivalent de crésol et deux équivalents d'hexaméthylène tétramine en présence d'acide trifluoroacétique, en effectuant un reflux de vingt quatre heures.^[58,59] Le principe de la réaction est présenté sur le schéma I.9. ci-après.

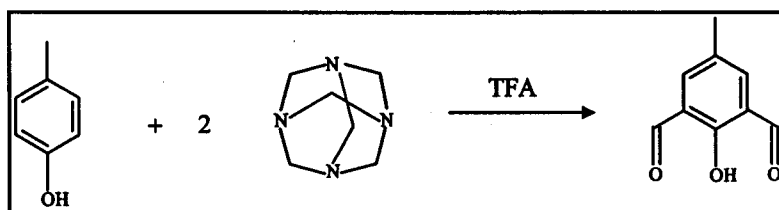


Schéma I.9. Schéma réactionnel conduisant à l'obtention de la 2-hydroxy-5-méthyl-isophtaldéhyde, à partir de crésol et d'hexaméthylène tétramine

La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) dans le dichlorométhane, le produit final est caractérisé par RMN (voir partie expérimentale I.B.1.c.β1).

I.B.1.c.β2. Synthèse de la 3-{{butyl(méthyl)amino}méthyl}-2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde ou 3-{{R₁(R₂)amino}méthyl}-2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde.

Les échecs rencontrés avec les complexes issus de la dialdéhyde, nous ont amené à lancer la synthèse d'un autre type de ligand possédant une seule fonction aldéhyde, une fonction phénol et une fonction amine.

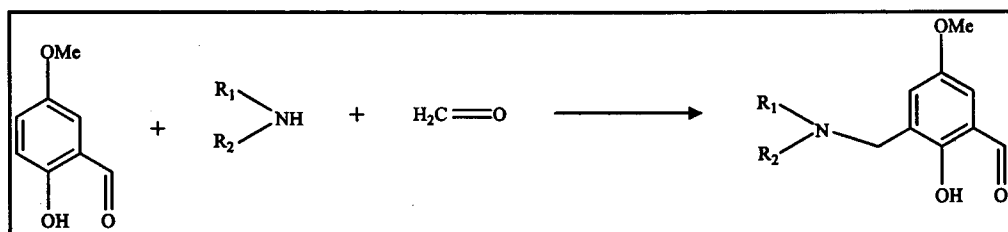


Schéma I.10. Schéma réactionnel de l'obtention de 3-{{butyl(méthyl)amino}méthyl}-2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde.

La réaction a été effectuée en s'inspirant d'un mode opératoire décrit par Okawa et col.^[60] La caractérisation du produit obtenu par RMN montre que le rendement est assez élevé, mais la durée prolongée du reflux nous a incité à faire d'autres essais avec d'autres solvants afin d'améliorer les conditions de synthèse et de diminuer la durée de réaction. L'utilisation du *tertio*-butanol à la place de l'éthanol nous a permis d'obtenir le même rendement en douze heures au lieu d'une semaine. Le produit obtenu a été caractérisé par RMN (voir partie expérimentale I.B.1.c.β2).

I.B.1.c.γ. Complexes Cu(Lhⁱ) (17) et Cu(Liⁱ) (18)

Le dialdéhyde permet d'introduire un second site de complexation différent, la réaction se fait en deux étapes. La première est une condensation entre l'une des deux fonctions aldéhyde et la fonction amine de la demi-unité complexe Cu(Laⁱ)(py)(ClO₄), en présence d'une base (BOH) pour obtenir le complexe Cu(Lgⁱ)(ClO₄)(B), dont la caractérisation se fait par spectroscopie infrarouge, son identification étant attestée par l'absence et la présence respectives des fréquences de vibration des fonctions amine et aldéhyde. La deuxième étape consiste à la condensation de la deuxième fonction aldéhyde avec une amine primaire de notre choix. Deux amines ont été utilisées, la (*S*)-(-)-*α*-méthylbenzylamine et le 1-amino-2-propanol pour obtenir respectivement Cu(Lhⁱ) et Cu(Liⁱ).

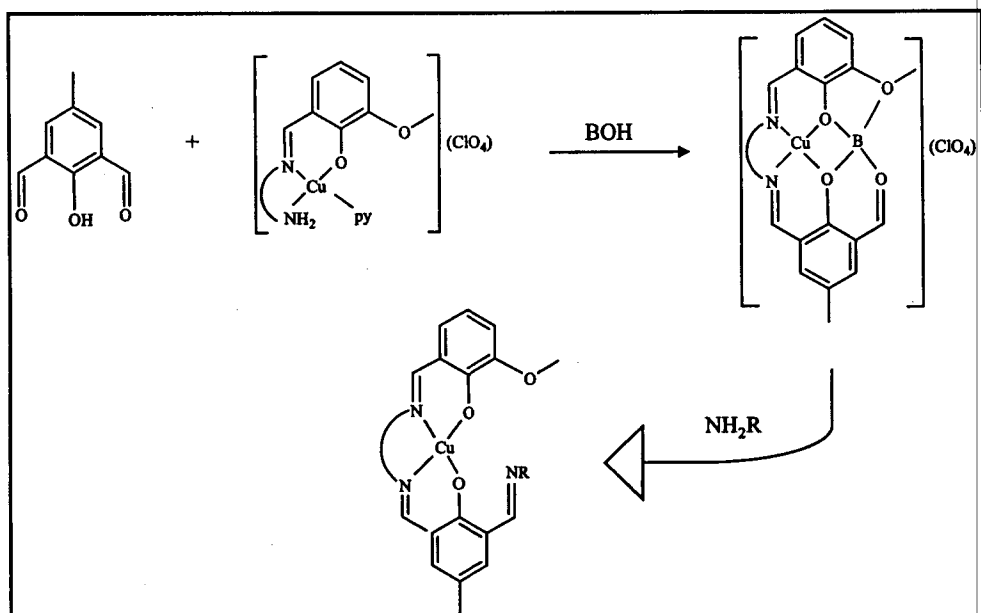


Schéma I.11. Schéma des deux étapes de réaction conduisant à l'obtention d'une cavité externe de type NO_3 , à partir de 2-hydroxy-5-méthyl-isophtaldéhyde et de la demi-unité complexe.

Le produit final de cette réaction a été caractérisé par spectrométrie infrarouge pour confirmer la disparition de la fonction aldéhyde et par spectrométrie de masse pour mieux établir la nature du complexe (voir partie expérimentale I.B.1.c.γ). Comme il sera vu en détail dans le chapitre III, l'introduction ultérieure d'un élément 4f entraîne l'hydrolyse de la fonction imine et donc la disparition du fragment NR; pour pallier ce problème, des essais de réduction de la troisième fonction imine ont été effectués.^[61,62] Ces derniers se sont révélés infructueux, probablement en raison de la présence de trois fonctions imine : il est en effet vraisemblable que la réduction d'une seule des trois fonctions imine ne puisse être réalisée sélectivement.

Les difficultés évoquées ci-dessus nous ont conduit à réaliser différemment l'approche des ligands originaux de type 3- $\{[\text{R}_1(\text{R}_2)\text{amino}]\text{méthyl}\}$ -2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde. Notre nouvelle approche, décrite dans le paragraphe ci-après, a permis de rassembler en une seule étape la succession d'étapes de synthèse décrites précédemment, tout en surmontant le problème d'hydrolyse de la fonction imine.

I.B.1.c.δ. Complexe Cu(Lk¹)

L'obtention du complexe Cu(Lk¹) résulte de la condensation entre la fonction aldéhyde du ligand 3-{{R₁(R₂)amino} méthyl}-2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde et la fonction amine de la demi-unité complexe Cu(La¹)(py)(ClO₄), en présence d'une base (CsOH). Le principe de la réaction est présenté sur le schéma I.12. La caractérisation du complexe se fait par spectroscopie IR et par spectrométrie de masse (voir partie expérimentale I.B.1.c.δ). Des essais de cristallisation de ce composé ont permis l'obtention de cristaux du complexe [Cu(HLk¹)](ClO₄)·H₂O (19).

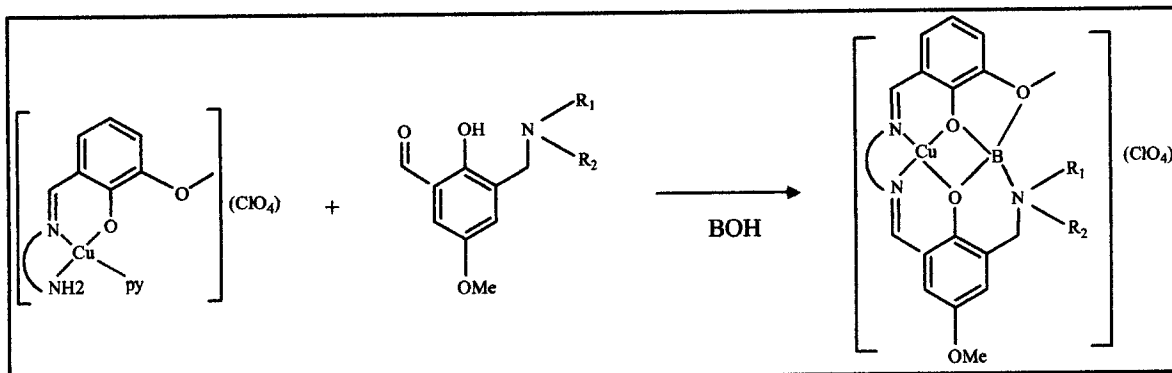


Schéma I.12. Chemin réactionnel général conduisant à l'obtention du complexe Cu(Lk¹).

I.B.1.c.δ1. Etude structurale du complexe [Cu(HLk¹)](ClO₄)·H₂O (19)

Une représentation Diamond de l'unité asymétrique de ce complexe est donnée dans la figure I.9., les principaux paramètres géométriques, longueurs inter-atomiques et angles de liaisons sont rassemblés dans le tableau I.5.

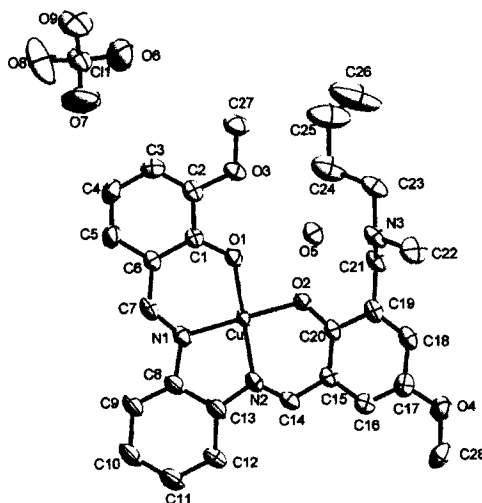


Figure I.9. Représentation Diamond de l'unité asymétrique du complexe 19, $[\text{Cu}(\text{HLk}^1)](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 40% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

L'unité asymétrique renferme l'entité cationique $[\text{Cu}(\text{HLk}^1)]^+$, l'anion perchlorate et une molécule d'eau. L'ion cuivrique est en environnement plan carré, la sphère de coordination étant constituée de deux azotes imino, N1 et N2, et de deux oxygènes phénolato, O1 et O2, du ligand Lk^1 . L'angle dièdre N1N2O2O1 est égal à $13,8(2)^\circ$, l'ion cuivrique se trouve quasiment dans le plan de ces quatre donneurs, à une distance de $0,0428 \text{ \AA}$ de leur plan moyen. Les valeurs respectives des angles N1CuO2 et N2CuO1, égales à $172,2(2)^\circ$ et $167,1(2)^\circ$, sont inférieures à la valeur de 180° attendue pour une géométrie plan carré idéale. L'atome d'azote N3 est protoné, ce qui explique la présence de l'ion perchlorate pour assurer l'équilibre des charges. La présence de ce proton aminium et d'un oxygène en ortho de la fonction phénol crée un site dans lequel une molécule d'eau se fixe au moyen d'un réseau de liaisons hydrogène.

Tableau I.5. Distances inter-atomiques (Å) et angles de valence ($^\circ$) sélectionnés du complexe 19, $[\text{Cu}(\text{HLk}^1)](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Distances Å	Cu-O1	1,893(3)	Cu-N1	1,923(4)
	Cu-O2	1,895(3)	Cu-N2	1,924(4)
Angles ($^\circ$)	O1CuO2	89,4(2)	N2CuO2	94,3(2)
	O1CuN1	93,7(2)	N1CuO2	172,2(2)
	N1CuN2	84,1(2)	N2CuO1	167,1(2)

Des liaisons hydrogène interviennent d'une part entre l'atome d'azote protoné (N3) et les atomes d'oxygène phénolato (O2) et celui de la molécule d'eau (O5) et d'autre part entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau (O5) et les atomes d'oxygène phénolato (O1) et méthoxy (O3). L'empilement cristallin du complexe résulte d'interactions de type van der Waals.

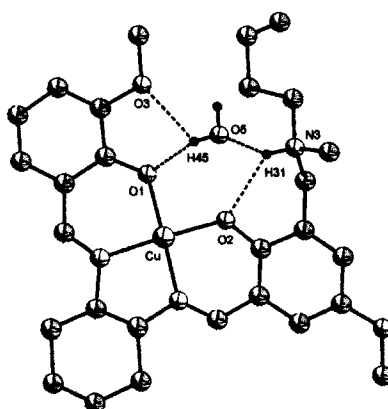


Figure I.10. Représentation du réseau de liaisons hydrogène du complexe 19, $[\text{Cu}(\text{HLk}^1)](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les atomes d'hydrogène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène et l'ion perchlorate n'ont pas été représentés.

Tableau I.5. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe 19, $[\text{Cu}(\text{HLk}^1)](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	Partenaires	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)
Interaction	N3H31...O2	2,296(2)	2,891(4)	123,9(3)
	N3H31...O5	2,028(4)	2,796(6)	143,3(3)
	O5H45...O1	1,976(2)	2,768(4)	161,1(3)
	O5H45...O3	2,524(3)	3,071(5)	124,9(3)

I.B.2. Extension aux complexes de Ni

La mise au point des demi-unités complexes de nickel, se faisant exclusivement à partir de demi-unités ligands, l'obtention et l'isolation de ces dernières est impérative. Il faut préciser que si les complexes de base de Schiff symétriques des éléments 3d sont très nombreux,^[63-65] les complexes non symétriques de ces mêmes éléments sont encore assez rares.^[66] Cette situation a pour principale origine la difficulté d'isolation de demi-unités ligands.

I.B.2.a. Synthèse de demi-unité ligand

Cette voie est basée sur la cinétique de réaction des fonctions amines. En effet, la formation d'une liaison imine implique la rencontre entre une amine et un dérivé carbonylé. L'utilisation d'une diamine nécessite donc deux rencontres pour que la réaction soit complète. Une solution consiste à rendre statistiquement improbable la deuxième rencontre de la diamine vis-à-vis du dérivé carbonylé (effet statique). Ceci est conforté par le fait que lorsque la première fonction amine a réagi, la réactivité de la seconde diminue, ce qui favorise ainsi la demi-unité. Ces ligands ont été synthétisés selon une procédure déjà mise en œuvre au sein de notre équipe. Cette voie requiert un protocole relativement strict: sur une solution de diamine, il faut additionner goutte à goutte une solution diluée du dérivé carbonylé et ajouter ensuite de l'acide picrique qui favorisera la précipitation (l'isolation) de la demi-unité. Cependant, en raison de la grande réactivité des aldéhydes, leur réaction avec les diamines symétriques fournit le mélange de ligand symétrique et de demi-unité ligand. En effet, la demi-unité ne peut être isolée pure que dans le cas de la réaction d'un aldéhyde avec une diamine non



symétrique. Les diamines utilisées possèdent un encombrement stérique sur l'une des deux amines ce qui crée une gêne stérique et défavorise leur réaction avec l'aldéhyde du côté de l'amine la plus encombrée. Dans ce cas, la dissymétrie morphologique se répercute sur la réactivité chimique et rend possible la synthèse de la demi-unité. En raison de leur moindre réactivité, ce problème ne se pose pas avec les cétones, la demi-unité-ligand peut être réalisée avec tous les types de diamines.

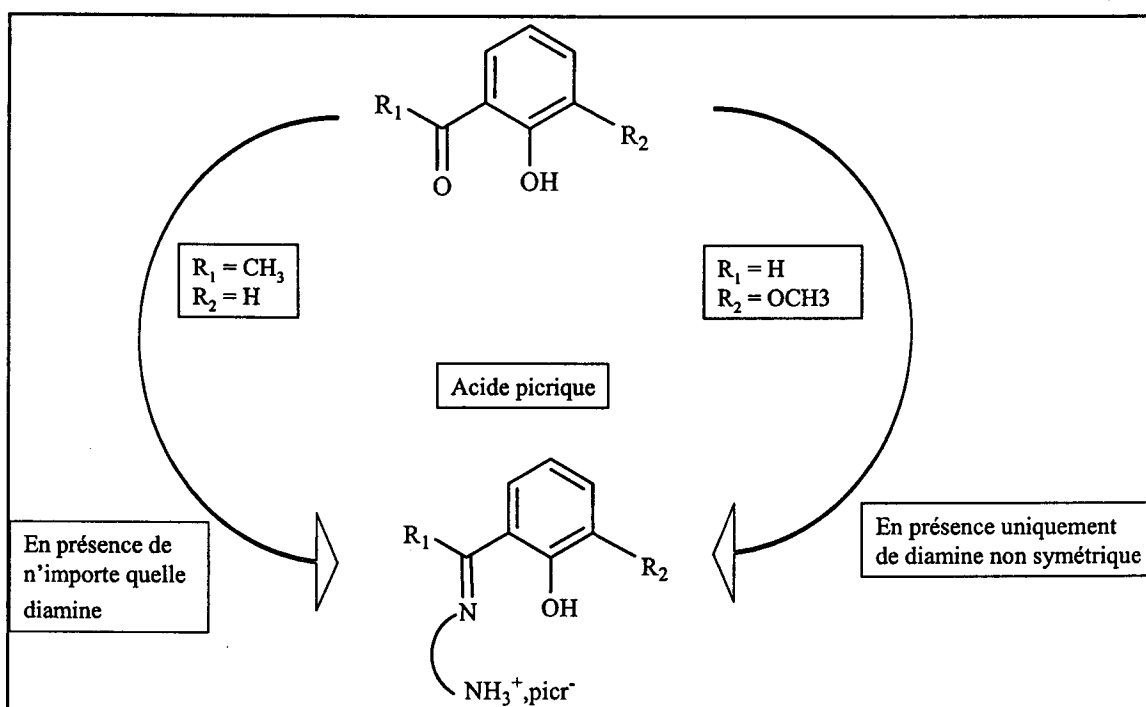


Schéma I.13. Chemin réactionnel conduisant à la demi-unité ligand

Des ligands jaune et orange de formules $(H_2Lc^4)^+(picr)^-$ et $(H_2La^6)^+(picr)^-$ peuvent être respectivement préparés à partir d'ortho-hydroxyacétophénone et d'orthovanilline avec un bon rendement, mais avec la restriction de l'utilisation exclusive de diamines non symétriques dans le cas des aldéhydes. Ces ligands sont caractérisés par spectroscopies IR et de RMN. Dans ce qui suit, seules les demi-unités ligands issues des aldéhydes sont considérées en raison de la plus grande réactivité de ces dernières. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle implique d'isoler ces demi-unités ligands sous forme de picrates.

I.B.2.b. Complexe de demi-unité $Ni(La^6)^+(picr)^-$ (20)

La synthèse du ligand $(H_2La^6)^+(picr)^-$ fut suivie par sa complexation avec les ions de nickel. En effet l'ajout de l'acétate de nickel à la demi-unité ligand, à température supérieure à

l'ambiante, conduit à la formation du complexe $\text{Ni}(\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$, de couleur orange marron. Ce complexe étant insoluble dans la majorité des solvants, nous avons tenté d'enregistrer son spectre RMN dans le DMSO: seuls les pics relatifs à l'acide picrique sont présents sur le spectre. La disparition des pics relatifs au ligand, peut être due au magnétisme créé autour du centre métallique qui est complexé par le DMSO. Bien que, le produit ne soit pas totalement pur comme le montrent les résultats des analyses élémentaires qui ne sont pas parfaits, nous l'avons fait réagir avec un autre carbonyle.

I.B.2.c. Complexe de base de Schiff dissymétrique

La condensation de la demi-unité complexe de nickel $\text{Ni}(\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$ avec l'aldéhyde salicylique a été réalisée : elle conduit à la formation du complexe non symétrique souhaité. En effet, différentes méthodes de caractérisation, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire et spectrométrie de masse confirment que le produit obtenu est pur, à la différence du précurseur demi-unité. Des essais de cristallisation ont permis l'obtention de cristaux rouge désignés complexe **21** dans ce qui suit.

I.B.2.c1. Etude structurale du complexe $[\text{Ni}(\text{Lf}^6)]\cdot(\text{picr})^-\cdot(\text{Hpip})^+$ (21)

Lors de la synthèse de ce complexe nous avons travaillé en présence d'acide picrique (Hpicr) et de pipéridine (pip), (voir partie expérimentale I.B.2.c.). Dans ces conditions de synthèse, un anion picrate (picr^-) et un cation pipéridinium (Hpip^+) cocrystallisent avec le complexe $[\text{Ni}(\text{Lf}^6)]$: le diagramme Diamond du complexe **21** est représenté sur la figure I.11. Dans ce composé, l'ion nickel est entouré de quatre donneurs, deux oxygènes phénolato et deux azotes imino provenant du ligand tétradente Lf^6 . L'angle dièdre entre ces quatre atomes est égal à $7,4(3)^\circ$, le nickel s'écarte de ce plan de $0,003 \text{ \AA}$. Ce type de coordinence peut indiquer deux types de géométrie en fonction des angles de chélation. Ces derniers caractérisent une géométrie plan-carré si leurs valeurs sont proches de l'angle droit et une géométrie tétraédrique si leurs valeurs sont proches de $109,3^\circ$. Les distances inter-atomiques et les angles de valence du complexe $[\text{Ni}(\text{Lf}^6)]\cdot(\text{picr}^-)\cdot(\text{Hpip}^+)$ sont rassemblés dans le tableau I.6. Les quatre angles de chélation s'approchent de 90° et les angles N1NiO3 et N2NiO2 sont proches de 180° , ce qui indique une géométrie plan carré du centre métallique. Les distances des liaisons métal-ligand, de l'ordre de $1,82 \text{ \AA}$, confirment le type de géométrie.^[67]



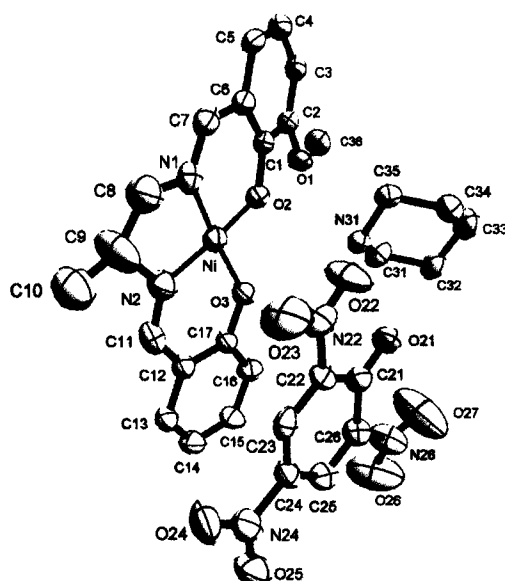


Figure I.11. Représentation Diamond de l'unité asymétrique $[\text{Ni}(\text{Lf}^6)] \cdot (\text{picr})^- \cdot (\text{Hpip})^+$ du complexe **21**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 40% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

Tableau I.6. Distances inter-atomiques (Å) et angles de liaisons (°) sélectionnés du complexe **21**, $[\text{Ni}(\text{Lf}^6)] \cdot (\text{picr})^- \cdot (\text{Hpip})^+$.

Distances (Å)	Ni-N1	1,821(6)	Ni-O1	1,835(5)	O4-N3	2,722(8)
	Ni-N2	1,821(6)	Ni-O2	1,821(5)		
Angles (°)	N1NiO2	94,6(3)	O3NiN2	95,5(3)	N1NiN3	174,6(3)
	O2NiO3	84,0(2)	N2NiN1	86,4(3)	N2NiO2	174,2(3)

Différentes interactions intramoléculaires peuvent être observées ; elles sont rassemblées dans le tableau I.7. et sont représentées sur la figure I.12. Le cycle picrate, atomes C21, C22, C23, C24, C25 et C26, est en interaction intramoléculaire de type π - π parallèle et décalé avec le cycle salicylate du ligand tétradente Lf^6 , atomes C12, C13, C14, C15, C16 et C17, avec une distance entre centroïdes = 3,5122(9) Å et un angle dièdre entre plans moyens des cycles = 3,6(2)°. Des liaisons hydrogène interviennent entre l'atome d'azote protoné de l'ion pipéridinium et les oxygènes phénolato de l'orthovanilline (O2) et (O21) du picrate. L'empilement cristallin du complexe résulte d'interactions de type van der Waals.

Tableau I.7. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du complexe $[\text{Ni}(\text{L}^6)] \cdot (\text{picr})^- \cdot (\text{Hpip})^+$.

	partenaires	H...O (Å)	N...O (Å)	N-H...O (°)
interaction	N31-H31a...O2	2,026(4)	2,853(7)	152,0(4)
	N31-H31b...O21	1,878(5)	2,732(8)	157,6(4)

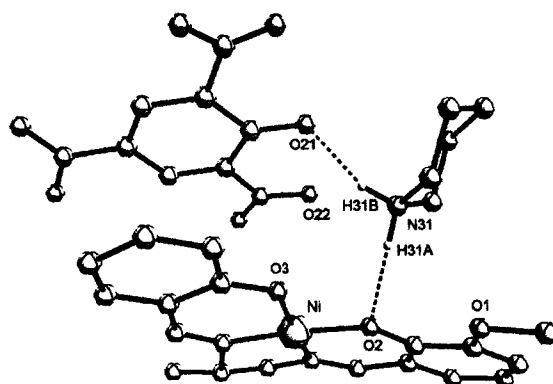


Figure I.12. Représentation du réseau de liaisons hydrogène du complexe $[\text{Ni}(\text{L}^6)] \cdot (\text{picr})^- \cdot (\text{Hpip})^+$. Les atomes d'hydrogène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène ne sont pas représentés.

Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre a pour but principal la synthèse de complexes non symétriques mononucléaires de cuivre, issus de demi-unités complexes. Ces dernières peuvent être atteintes par deux voies : soit par effet de gabarit, soit à partir de demi-unité ligand. La première voie et la plus simple est utilisée pour tous les complexes de cuivre, elle est réalisable avec tous les types de diamine et la deuxième voie est utilisée pour les complexes de nickel, difficilement accessibles par effet de gabarit. Ces complexes précurseurs possèdent deux sites de chélation distincts. Un site interne à donneurs N,N,N,O ou N,N,O,O adapté à la complexation d'un élément 3d et un site externe à donneurs O,O ou N,O,O,O susceptible de complexer préférentiellement un lanthanide.

Deux séries de complexes mononucléaires de cuivre ont été synthétisées. Les complexes de la première série, 11, 12, et 13, proviennent respectivement de la réaction entre la demi-unité complexe, 3, 7 et 10 et un ligand monodente chargé négativement (l'azoture). Dans les deux complexes 11 et 12, l'azoture pontre deux entités mononucléaires en mode 'end-on' non symétrique. Pour les complexes de la deuxième série, 14, 15, 17, 18 et 19, nous avons essayé



de faire intervenir différents sites de coordination internes (N_3O et N_2O_2) et externes (O_2 et O_3N) afin de parvenir à des complexes de plus basse symétrie. Pour ce faire, la synthèse de ligands incluant ces sites, 2-hydroxy-5-méthyl-isophtaldéhyde et 3-[[butyl(méthyl)amino]méthyl]-2-hydroxy-5-méthoxy benzaldéhyde, qui nous permettent de fabriquer ces sites de coordination, a été mise au point.

En outre, la demi-unité complexe de nickel $Ni(La^{6+})(picr)^-$, **20**, a été synthétisée; sa réaction avec la salicyaldéhyde permet d'isoler le complexe de base de Schiff non symétrique de nickel $[Ni(Lf^6)]$, **21**. L'investigation structurale de ce complexe montre qu'un anion picrate ($picr^-$) et un cation pipéridinium ($Hpip^+$) cocrystallisent avec ce complexe. Ces derniers devraient être éliminés lors de la complexation avec les lanthanides.



CHAPITRE II

Complexes polynucléaires de cuivre



Dans le but de mieux analyser l'influence des paramètres structuraux sur le type d'interaction magnétique, deux familles de complexes di et trinocléaires de cuivre ont été préparées et étudiées.

Dans les complexes polynucléaires, les spins des différents centres métalliques interagissent entre eux et avec un éventuel champ magnétique extérieur, et les propriétés magnétiques du complexe en découlent. C'est dans ce contexte et dans le but d'étudier les influences combinées de divers types d'espaceurs et celui de l'aldéhyde sur les propriétés structurales et magnétiques des complexes polynucléaires de cuivre, que différentes diamines (racémiques et non chirales) ont été utilisées en présence d'aldéhyde salicylique et d'orthovanilline, (voir schéma I.3. illustrant le principe de préparation de la demi-unité complexe).

Des complexes dinucléaires de cuivre sont impliqués dans divers domaines de biochimie. La majorité de ces dinucléaires comportent deux atomes de cuivre liés par plusieurs ponts (identiques ou non).^[68-72] Cependant, les exemples relatifs à un seul pont hydroxo sont assez rares.^[73,74] Pour ces derniers, les études structurales disponibles montrent que la géométrie du centre métallique peut être octaédrique, pyramide à base carrée ou bipyramide à base trigonale. La nature de l'interaction est antiferromagnétique et son intensité augmente principalement avec l'angle Cu(OH)Cu. Dans ce contexte, nous présentons la synthèse et l'étude magnéto-structurale des complexes dinucléaires $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}](\text{ClO}_4)\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (22), $\text{Cu}_2(\text{La}^2)_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (23), $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24).

Les complexes à cœur Cu_4O_4 dans lesquels les atomes de cuivre et les atomes d'oxygène sont positionnés alternativement sur les sommets d'un cube^[75,76] sont bien étudiés dans la littérature. Cependant, peu d'exemples sont rapportés concernant les complexes trinocléaires de cuivre à cœur Cu_3O_4 qui sont basés en majorité sur des ligands de type oxime,^[77-82] *N,N*-pyrazole^[83-85] ou *N,N*-triazole.^[86-88] Récemment, il a été avancé que le groupe donneur du ligand de la base de Schiff tridente N,N,O, résultant de la condensation du carbonyle et de la diamine peut être responsable de la position axiale ou équatoriale occupée par le pont oxygène (hydroxo ou méthoxo) par rapport aux centres métalliques. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons la synthèse et l'étude magnéto-structurale des complexes trinocléaires $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$ (25), $[\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-$

$\text{OH}(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{CH}_3\text{OH})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26) et
 $\text{Cu}_3(\text{Lb}^6)_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ (27).

II.A. Complexes dinucléaires

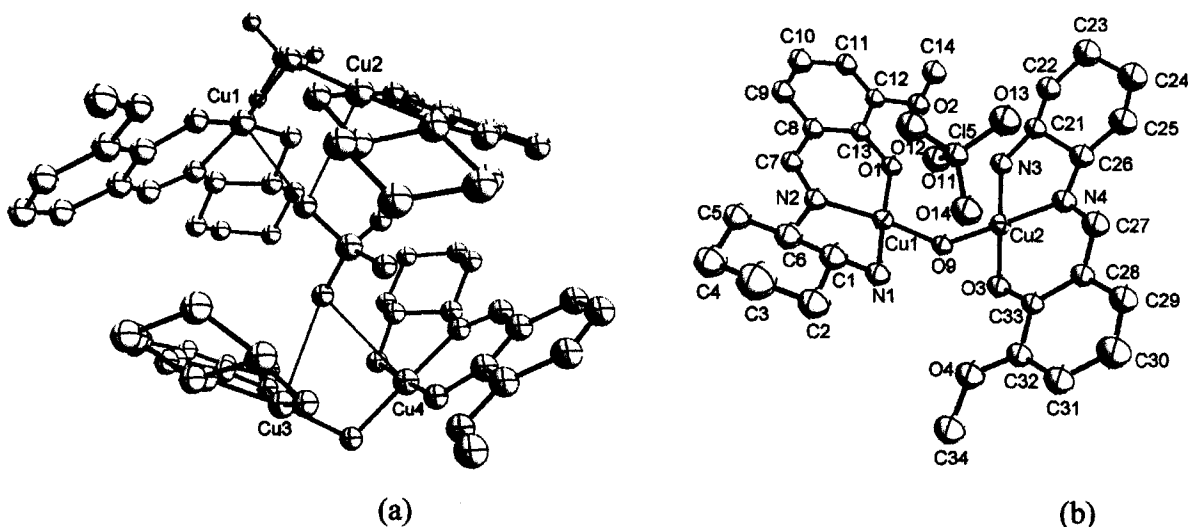
Trois complexes de ce type ont été préparés, dont deux ont pu être cristallisés et étudiés structuralement. La synthèse de ces complexes est très simple, elle se fait directement par interaction entre le complexe précurseur $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ et un excès de triéthylamine dans le méthanol.

II.A.1. Complexe 22:

$[\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}](\text{ClO}_4) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

II.A.1.a. Etude structurale

La figure II.1.(a) représente un diagramme DIAMOND de l'unité asymétrique du complexe $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}](\text{ClO}_4) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$: elle contient deux entités cationiques $[\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})]^+$ distinctes liées par un anion perchlorate; un deuxième anion perchlorate assure la neutralité du complexe qui cristallise avec 5,5 molécules d'eau.



Les deux centres métalliques de chaque entité dinucléaire sont pontés par l'oxygène μ -hydroxo avec un angle CuOCu de l'ordre de 109° et des distances Cu1...Cu2 et Cu3...Cu4 égales respectivement à 3,145(3) et 3,139(3) Å, alors que les distances entre cuivres d'entités voisines sont comprises entre 6,739(4) à 7,415(4) Å. Chaque cuivre se trouve dans un site de type N_2O_3 , entouré en position équatoriale de deux azotes imino, d'un oxygène phénoxo provenant du ligand tridentate La^1 et de l'oxygène hydroxo. Les valeurs de l'angle dièdre entre plans formés par les quatre proches voisins du cuivre sont égales respectivement à $13,76^\circ$; $4,22^\circ$; $14,43^\circ$ et $5,95^\circ$ pour Cu1, Cu2, Cu3 et Cu4 qui s'éloignent respectivement de ces plans de 0,016; 0,012; 0,055 et 0,035 Å. L'angle entre les plans moyens N1N2O1O9 et N3N4O3O9 de la première entité est égal à $66,4(3)^\circ$ et celui entre les plans moyens N5N6O5O10 et N7N8O7O10 de la deuxième entité est égal à $68,2(3)^\circ$. Chaque centre métallique forme avec ses proches voisins des liaisons de l'ordre de 2 Å et des angles de chélation assez proches de l'angle droit. Les distances et les angles inter-atomiques les plus pertinents sont regroupés dans les tableaux II.1. et II.2. L'environnement de ligands du cuivre est complété par l'ion perchlorate situé entre les deux entités $[Cu_2(La^1)_2(\mu-OH)]^+$. En effet, les atomes d'oxygène O11 et O12 sont à des distances des quatre centres métalliques comprises entre 2,69 et 2,95 Å. Cette observation nous permet de considérer que les quatre centres cuivriques sont en coordinence 4+1, de type pyramidal à base carrée. Par ailleurs, les angles formés par l'oxygène du perchlorate, le cuivre et les atomes du plan moyen sont compris entre $86,1(4)^\circ$ et $96,0(4)^\circ$ pour Cu1, $79,5(4)^\circ$ et $98,4(4)^\circ$ pour Cu2, $81,5(4)^\circ$ et $94,7(4)^\circ$ pour Cu3 et $78,6(4)^\circ$ et $95,0(4)^\circ$ pour Cu4.

Tableau II.1. Distances inter-atomiques sélectionnées du complexe 22.

Liaison	distance (Å)	Liaison	distance (Å)	Liaison	distance (Å)	Liaison	distance (Å)
Cu1-N1	2,01(2)	Cu2-N3	1,99(2)	Cu3-N5	2,00(2)	Cu4-N7	1,97(1)
Cu1-N2	1,93(2)	Cu2-N4	1,92(2)	Cu3-N6	1,91(2)	Cu4-N8	1,92(2)
Cu1-O1	1,880(9)	Cu2-O3	1,88(1)	Cu3-O5	1,892(9)	Cu4-O7	1,906(9)
Cu1-O9	1,941(9)	Cu2-O9	1,918(9)	Cu3-O10	1,937(8)	Cu4-O10	1,913(9)
Cu1-O11	2,695(9)	Cu2-O11	2,83(1)	Cu3-O12	2,76(1)	Cu4-O12	2,95(2)
Cu1...Cu2	3,145(3)	Cu2...Cu3	7,395(4)	Cu3...Cu4	3,139(3)	Cu1...Cu4	7,415(4)
Cu1...Cu3	6,739(4)	Cu2...Cu4	7,095(4)				

Tableau II.2. Angles de liaisons sélectionnés du complexe 22.

Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)
N1Cu1N2	85,1(5)	N3Cu2N4	84,3(5)	O10Cu3O5	88,2(4)	N7Cu4N8	83,9(6)
N2Cu1O1	93,8(5)	N4Cu2O3	94,2(5)	O5Cu3N6	94,4(5)	N8Cu4O7	94,5(5)
O1Cu1O9	88,0(4)	O3Cu2O9	89,9(4)	N6Cu3N5	84,3(5)	O7Cu4O10	88,5(4)
O9Cu1N1	94,7(5)	O9Cu2N3	91,8(5)	N5Cu3O10	94,6(5)	O10Cu4N7	93,3(5)
O11Cu1N1	86,1(4)	O11Cu2N3	79,5(4)	O12Cu3N5	85,5(4)	O12Cu4N7	78,6(4)
O11Cu1N2	96,0(4)	O11Cu2N4	94,6(4)	O12Cu3N6	91,9(4)	O12Cu4N8	92,8(4)
O11Cu1O1	82,8(4)	O11Cu2O3	98,4(4)	O12Cu3O5	81,5(4)	O12Cu4O10	89,0(4)
O11Cu1O9	92,2(4)	O11Cu2O9	88,6(4)	O12Cu3O10	94,7(4)	O12Cu4O7	94,9(4)
N1Cu1O1	168,7(5)	N4Cu2O9	174,4(5)	O10Cu3N6	173,2(5)	N8Cu4O10	176,2(5)
N2Cu1O9	171,7(5)	N3Cu2O3	177,3(5)	O5Cu3N5	166,9(5)	N7Cu4O7	173,3(5)
CU1O9Cu2	109,2(5)	Cu3O10Cu4	109,2(5)				

La caractéristique la plus significative de la structure vient du fait que chaque perchlorate est entouré de quatre groupes diaminocyclohexyl de même chiralité. La figure II.2b. représente le squelette de l'unité asymétrique montrant la disposition des fragments diaminocyclohexyl. Les quatre fragments diaminocyclohexyl sont tous de même type, *RR* ou *SS*, dans la même unité asymétrique, mais l'agencement centro-symétrique au sein du cristal (groupe *P*-1) ne conduit pas à la séparation des énantiomères.

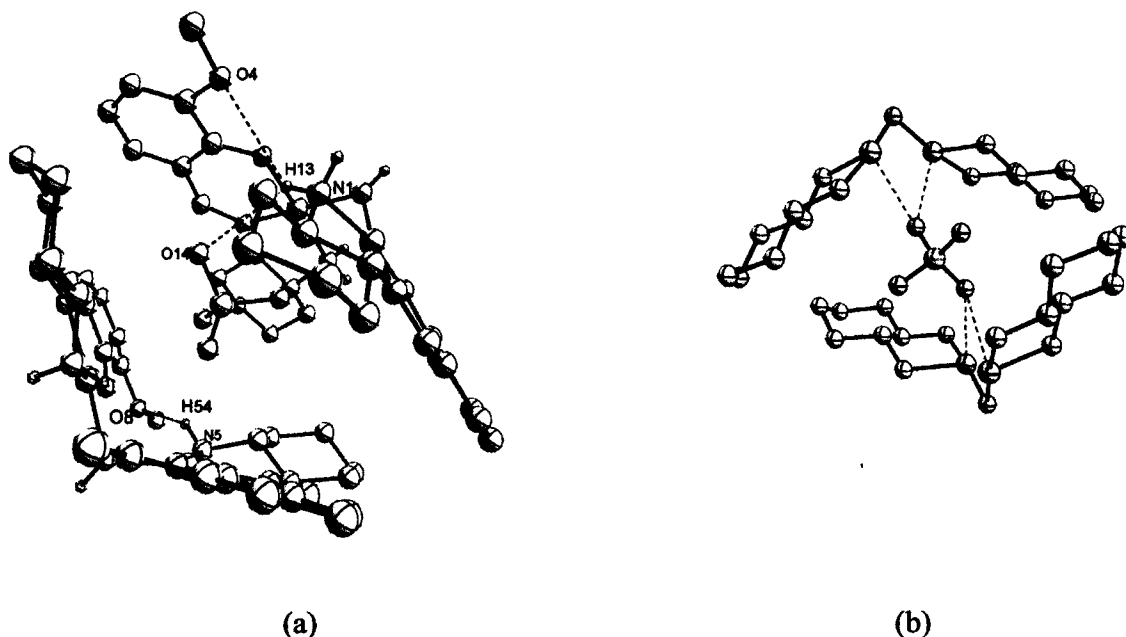


Figure II.2. (a) Représentation des liaisons hydrogène du complexe 22. Les atomes d'hydrogène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène n'ont pas été représentés. (b)



Représentation du squelette de l'unité asymétrique montrant la disposition des quatre fragments diaminocyclohexyl.

Des liaisons hydrogène intramoléculaires interviennent, entre d'une part l'atome d'azote N1 du fragment diaminocyclohexyl et les oxygènes méthoxo (O4) et perchlorato (O14) et, d'autre part, entre l'azote (N5) du fragment diaminocyclohexyl de l'entité cationique voisine et l'oxygène méthoxo (O8) de cette même entité. En l'absence d'interactions intermoléculaires, l'empilement cristallin résulte d'interactions de type van der Waals.

Tableau II.3. Distances H...O et N...O, et angles relatifs aux liaisons hydrogène au sein du complexe 22.

Interaction	Partenaires	H...O (Å)	N...O (Å)	Angles (°)
H...A	N1H13...O4	2,85(1)	3,47(2)	130,6(8)
	N1H13...O14	2,70(1)	3,35(2)	133,4(8)
	N5H54...O8	2,78(1)	3,42(2)	132,6(8)

II.A.1.b. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique molaire, χ_M de ce composé a été mesurée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe. Compte-tenu de la séparation entre entités dinucléaires $[\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})]^+$ au sein du complexe, il est légitime de considérer que seuls les ions cuivriques d'une même entité $[\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})]^+$ interagissent magnétiquement.

La figure II.3 représente la variation du produit $\chi_M T$ par entité dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})]^+$ en fonction de T pour le composé $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}](\text{ClO}_4) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$. A température ambiante, la valeur du produit $\chi_M T$ est égale à $0,67 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ce qui est inférieur à la valeur attendue pour deux ions cuivre(II) de spin $S = 1/2$ n'interagissant pas entre eux. Ce fait indique l'existence de fortes interactions antiferromagnétiques entre les deux ions cuivriques. Lorsque la température diminue, la valeur du produit $\chi_M T$ diminue progressivement jusqu'à atteindre un plateau à partir de 27 K avec des valeurs de $\chi_M T$ tendant vers 0. Les données expérimentales ont été modélisées en utilisant l'Hamiltonien de van Vleck et le formalisme $H = -JS_1 \cdot S_2$. Le meilleur accord est observé pour la valeur de l'interaction d'échange $J = -113,8 \text{ cm}^{-1}$ avec g fixé à 2.0.



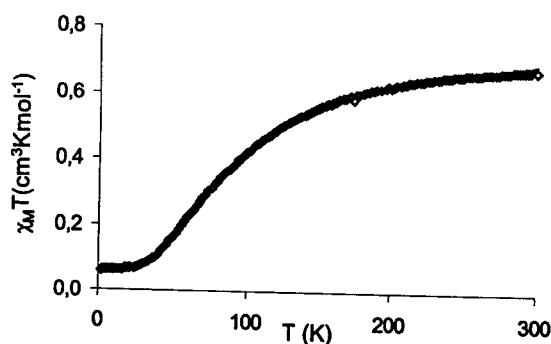


Figure II.3. Variation thermique du produit $\chi_M T$ par entité dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})]^+$ du composé 22.

II.A.2. Complexe $\text{Cu}_2(\text{La}^2)_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (23)

Ce composé n'a pas pu être cristallisé et se présente sous forme de poudre. Son comportement magnétique est reflété par la courbe de variation du produit $\chi_M T$ en fonction de T représentée sur la figure II.4. La valeur de $\chi_M T$ reste constante sur tout l'intervalle de température, elle est égale à $0,84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Ceci nous permet de conclure qu'aucune interaction magnétique n'existe entre les deux centres cuivriques.

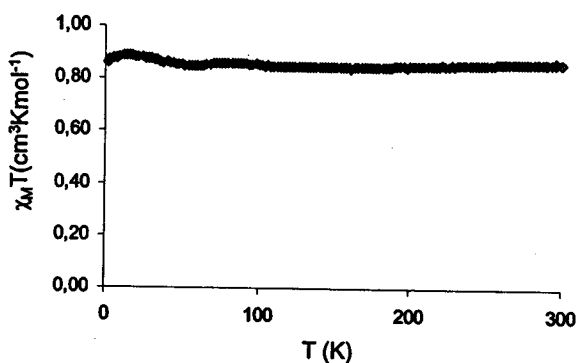


Figure II.4. Variation thermique de $\chi_M T$ par entité dinucléaire du complexe $\text{Cu}_2(\text{La}^2)_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$.

II.A.3. Complexe $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24)

II.A.3.a. Etude structurale

L'unité asymétrique du complexe $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 24, comprend deux entités $[\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)]$ et 4 molécules d'eau de cristallisation. La structure de ce composé est semblable à celle du complexe 22 précédemment étudié. L'analyse

cristallographique révèle que les deux centres métalliques de chaque entité dinucléaire sont pontés par un ligand hydroxo et sont séparés l'un de l'autre d'une distance de l'ordre de 3,10 Å. Cette distance est comparable à celle trouvée dans le complexe précédent, alors que les angles Cu1O5Cu2 et Cu3O14Cu4 respectivement égaux à 106,9(2)° et 106,99(4)° sont légèrement plus fermés que ceux du complexe précédent et s'écartent significativement des valeurs données dans la littérature pour des complexes de même type.^[89,90]

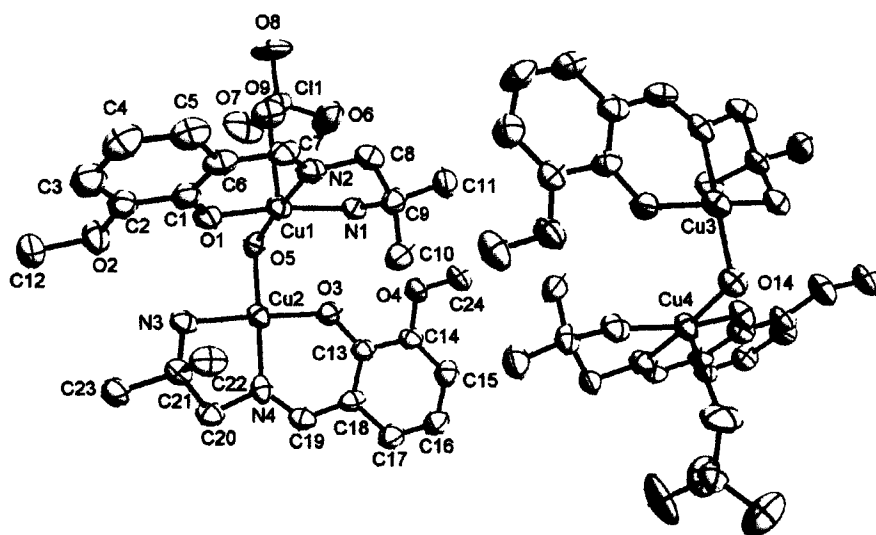


Figure II.5. Représentation DIAMOND de l'unité asymétrique du complexe 24. Les molécules d'eau et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 50%.

L'environnement des quatre atomes de cuivre est différent, la différence provenant essentiellement du nombre de proches voisins qui est de quatre pour Cu2 et Cu3 et de cinq pour Cu1 et Cu4. Les quatre cuivres sont entourés en position équatoriale d'un oxygène provenant du ligand hydroxo pontant, d'un oxygène phénoxo et de deux azotes imino provenant du ligand tridentate La⁷. Les cuivres Cu1 et Cu4 ont une coordination supplémentaire, occupée par un oxygène perchlorato : les distances Cu1-O9 et Cu4-O17, respectivement égales à 2,530(8) et 2,530(9) Å, sont nettement plus courtes que celles des semi-coordinations apicales du complexe 22.

Tableau II.4. Distances inter-atomiques sélectionnées du complexe 24

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
Cu1-O1	1,903(5)	Cu2-O3	1,916(5)	Cu3-O10	1,910(5)	Cu4-O12	1,902(5)
Cu1-N1	2,018(7)	Cu2-N3	2,002(7)	Cu3-N5	2,012(8)	Cu4-N7	2,006(7)

Cu1-N2	1,949(6)	Cu2-N4	1,920(9)	Cu3-N6	1,943(9)	Cu4-N8	1,925(6)
Cu1-O5	1,946(5)	Cu2-O5	1,916(7)	Cu3-O14	1,911(2)	Cu4-O14	1,9485(8)
Cu1-O9	2,530(8)					Cu4-O17	2,530(9)
Cu1...Cu3	10,749(2)	Cu2...Cu3	12,04(2)	Cu1...Cu4	10,521(2)	Cu2...Cu4	11,00(2)

Tableau II.5. Angles de liaisons sélectionnés du complexe 24

Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)
N1Cu1N2	83,7(3)	N3Cu2N4	83,9(3)	N5Cu3N6	84,6(3)	N7Cu4N8	83,8(3)
N2Cu1O1	92,4(3)	N4Cu2O3	92,3(3)	N6Cu3O10	91,5(3)	N8Cu4O12	92,6(3)
O1Cu1O5	89,8(2)	O3Cu2O5	89,7(3)	O10Cu3O14	89,6(2)	O12Cu4O14	88,7(2)
O5Cu1N1	93,4(3)	O5Cu2N3	93,7(3)	O14Cu3N5	94,1(3)	O14Cu4N7	94,3(3)
O9Cu1N1	90,9(3)					O17Cu4N7	88,3(3)
O9Cu1N2	81,1(3)	O1Cu1N1	169,2(3)	N8Cu4O14	176,6(3)	O17Cu4N8	94,8(3)
O9Cu1O1	98,5(3)	O5Cu1N2	175,6(3)	N7Cu4O12	168,4(3)	O17Cu4O12	103,0(3)
O9Cu1O5	102,3(2)					O17Cu4O14	87,9(2)

Les tableaux II. 4 et II. 5 rassemblent une sélection de valeurs de distances et d'angles de valence. Les distances des liaisons équatoriales autour des quatre cuivres s'échelonnent de 1,90 à 2,01 Å, les angles de valence s'échelonnent de 83,75 à 94,28°. Les angles de chélation autour de Cu2 et Cu3 s'approchent de l'angle droit indiquant que ces deux atomes de cuivre adoptent une géométrie plan carré, les angles dièdres des plans moyens formés par les proches voisins de ces deux cuivres sont égaux à 3,4(3)° et 6,4(3)°, les cuivres se trouvent pratiquement dans ces plans. Concernant la géométrie des deux autres centres métalliques, les angles O1Cu1N1, O5Cu1N2, N8Cu4O14 et N7Cu4O12 sont respectivement égaux à 169,2(2)°, 175,6(3)°, 176,6(2)° et 168,4(2)°, ce qui conduit à des valeurs de τ de 0,107 et 0,136 indiquant que les deux atomes de cuivre Cu1 et Cu4 sont dans un environnement de ligands de géométrie très proche d'une pyramide à base carrée. Les angles dièdre des plans moyens formés par les proches voisins en positions équatoriales de Cu1 et Cu4 sont égaux respectivement à 5,0(3)° et 5,5(2)°, les cuivres sont respectivement à 0,12 et 0,10 Å de ces plans moyens. L'angle entre les plans moyens N1N2O1O5 et N3O5O3N4 de la première entité est égal à 77,6(2)° et celui entre les plans moyens O14N5N6O10 et N8N7O14O12 de la deuxième entité est égal à 78,5(2)°. La distance entre deux ions cuivriques appartenant à deux entités voisines de la même unité asymétrique est comprise entre 10,52 et 12,04 Å, ces valeurs sont nettement plus élevées que celle du complexe décrit précédemment. La différence provient principalement de la position des anions perchlorate par rapport aux entités

cationiques. En effet, dans le complexe précédent l'effet chélatant de l'anion perchlorate intercalé entre les deux entités cationiques provoque un raccourcissement de ces distances.

Des liaisons hydrogène interviennent au sein d'une même entité $[\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)]$, d'une part entre l'atome d'azote (N1) du groupe 1,2-diamine-2-méthylpropano et les oxygènes phénolato (O3), méthoxy (O4) et celui de l'ion perchlorate (O6), et d'autre part entre l'azote (N3) du groupe diamino et les oxygènes phénolato (O1) et méthoxy (O2) d'entités voisines.

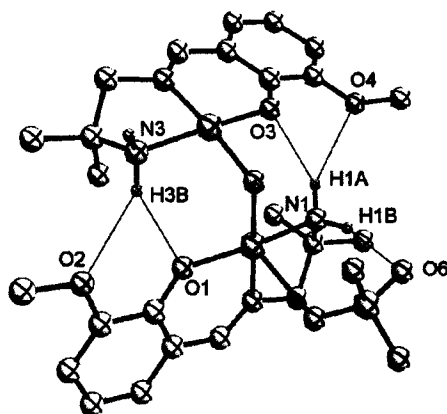


Figure II.6. Représentation du réseau de liaisons hydrogène du complexe 24. Les atomes d'hydrogène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène n'ont pas été représentés.

Tableau II.6. Distances $\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}\cdots\text{O}$ et angles relatifs aux liaisons hydrogène au sein du complexe 24

Interaction	Partenaires	$\text{H}\cdots\text{O}$ (Å)	$\text{N}\cdots\text{O}$ (Å)	Angles(°)
H...A	N1H1A...O3	2,26(6)	3,050(8)	146,5(4)
	N1H1A...O4	2,552(4)	3,353(7)	148,7(5)
	N1H1B...O6	2,30(2)	3,12(2)	152,1(5)
	N3H3A...O1	2,201(5)	2,983(7)	145,0(4)
	N3H3A...O2	2,535(5)	3,335(7)	148,3(4)

L'empilement cristallin du complexe résulte des interactions provenant des liaisons hydrogène. En effet, deux entités $[\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)]$ de deux unités asymétriques voisines sont associées en chaînes infinies en forme de "zig-zag" par des liaisons hydrogène entre molécules d'eau et cations complexes (voir figure II.7).



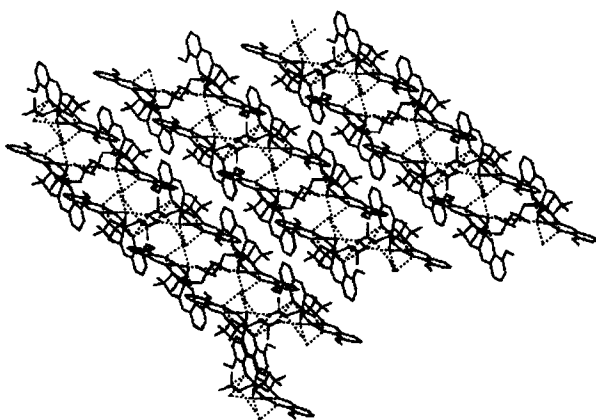


Figure II.7. Empilement cristallin du complexe 24

II.A.3.b. Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire, χ_M , de ce composé a été mesurée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe. Pour la même raison que précédemment (complexe 22), seuls les ions cuivriques d'une même entité $[\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)]$ interagissent magnétiquement. La figure II.8. représente la variation du produit $\chi_M T$ par entité dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)]$ en fonction de T pour le composé $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La valeur du produit $\chi_M T$ à 300 K, égale à $0,95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, est supérieure à la valeur attendue pour deux spins sans interaction. Lorsque la température diminue, $\chi_M T$ augmente jusqu'à une valeur maximale de $1,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 10 K. Ensuite, cette valeur diminue jusqu'à $0,91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K comme le montre la figure II.8.

Le profil de cette courbe entre 100 et 10 K indique l'existence d'interactions ferromagnétiques intramoléculaires. Par contre, la diminution de la valeur de $\chi_M T$ au dessous de 10 K indique la présence d'interactions intermoléculaires antiferromagnétiques. Cette courbe est modélisée en utilisant l'Hamiltonien de van Vleck et le formalisme $H = -JS_1 \cdot S_2$. La courbe pleine de la figure II.8. matérialise le résultat de cette simulation. Afin de tenir compte des interactions intermoléculaires probables, formées à travers les liaisons hydrogène, une constante de couplage spin-spin zj' a été considérée (formalisme de l'approximation du champ moyen^[91]), la définition de la susceptibilité utilisée est : $\chi'_M = \chi/[1 - (2zJ'\chi/Ng^2\beta^2)]$. Les meilleures valeurs des constantes de couplage sont $J = 16,9(1) \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0,3(1) \text{ cm}^{-1}$ pour des valeurs de g égales à 2,197(2).

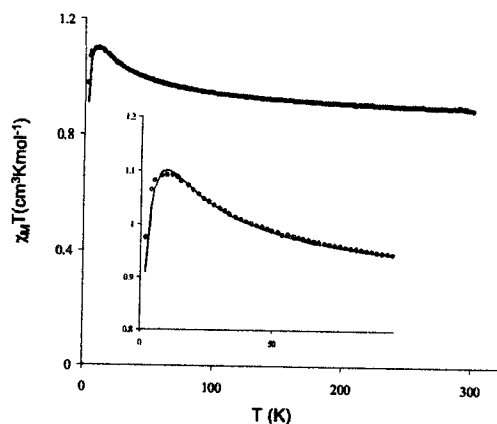


Figure II.8. Variation thermique de $\chi_M T$ par entité dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)]$ du complexe 24.

II.B. Complexes trinucléaires

Les complexes trinucléaires à base de cuivre sont actuellement intensivement étudiés car ils présentent un intérêt dans les processus biologiques et dans la conception de matériaux inorganiques.^[92] Des complexes similaires présentent par exemple une activité fongicide. Dans cette partie, trois complexes trinucléaires de cuivre, avec des ligands périphériques différents, ont été synthétisés, l'un d'entre eux n'a pu être caractérisé structuralement. La préparation de ces complexes se fait par réaction de $\text{Cu}(\text{Lb}^i)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ avec un excès de triéthylamine.

L'étude des propriétés magnétiques de ces composés montre qu'ils présentent tous un comportement antiferromagnétique, d'où l'intérêt de leur investigation. En effet, dans ce cas, si les trois spins se localisent aux sommets d'un triangle équilatéral, les interactions binaires ne peuvent être minimisées simultanément, les interactions antiferromagnétiques ne peuvent être toutes satisfaites : au moins l'une d'elles est frustrée. Cette « frustration » conduit à des propriétés inhabituelles que nous avons cherché à mettre en évidence sur nos complexes non symétriques. En revanche, pour quatre spins aux sommets d'un carré, les interactions peuvent être toutes satisfaites, dans le cas ferromagnétique comme dans le cas antiferromagnétique, au sens où toutes les paires de spins voisins sont dans leur état d'énergie minimale (on suppose ici qu'un spin n'interagit notablement qu'avec ses plus proches voisins).

Interaction ferromagnétique

Interaction antiferromagnétique

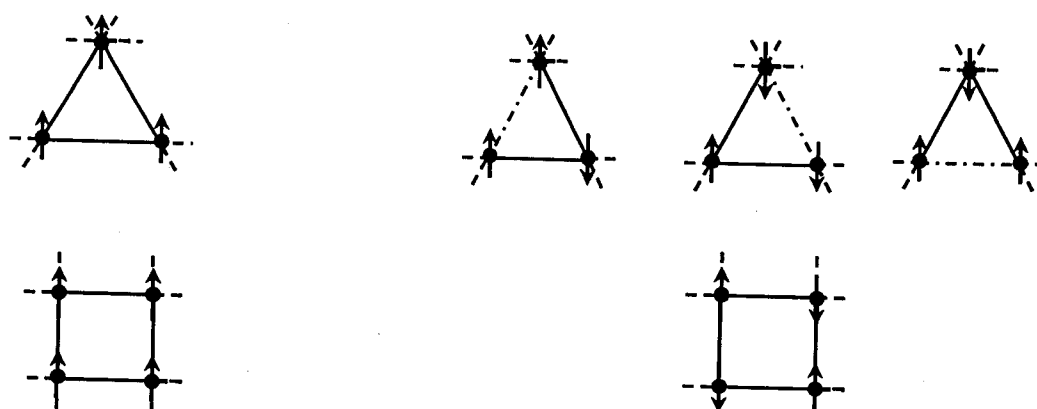


Schéma II. 2 : Orientation des spins des centres métalliques des systèmes tri et tétranucléaires pour les deux types d'interaction ferromagnétique et antiferromagnétique (un trait discontinu représente une liaison frustrée).

II.B.1. Complexe $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$ (25)

II.B.1.a. Etude structurale

L'analyse cristallographique de ce complexe met en évidence que la coordination des deux anions perchlorate par l'un de leurs atomes d'oxygène conduit à la formulation d'un complexe neutre formé d'une seule entité trinuécléaire par unité asymétrique : $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$. Les distances inter-atomiques et les angles de liaison du complexe 25 sont rassemblés dans les tableaux II. 6 et 7. Ces trois centres métalliques sont positionnés sur trois des sommets diagonaux d'un cube défectif et sont pontés par quatre atomes d'oxygène, trois d'entre eux provenant des groupes phénoxo des ligands Lb^1 et le quatrième provenant de l'anion méthoxo. Les distances $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$, $\text{Cu1}\cdots\text{Cu3}$, $\text{Cu2}\cdots\text{Cu3}$ et les angles Cu2Cu1Cu3 , Cu1Cu2Cu3 , Cu1Cu3Cu2 sont respectivement égaux à 3,108(3) Å, 3,427(3) Å, 3,147(3) Å, 57,33(5)°, 66,43(5)° et 56,24(5)°.

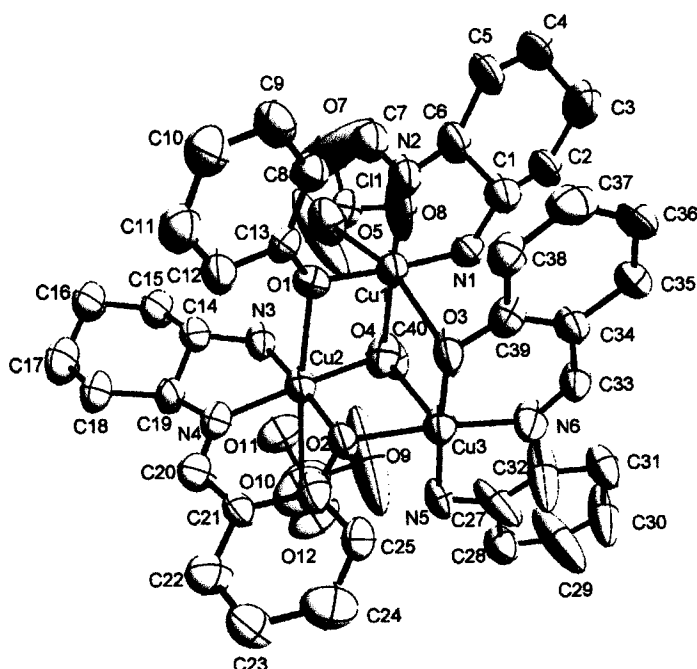


Figure II.9. Représentation Diamond de l'unité asymétrique du complexe **25**, $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

L'atome Cu3 est pentacoordonné, il est entouré en position équatoriale par deux azotes imino et deux oxygènes phénolato provenant de deux ligands Lb^1 différents, la position apicale est occupée par l'oxygène méthoxo. L'analyse des distances inter-atomiques et des angles de liaison indique que la géométrie de l'environnement de ligands de Cu3 est de type pyramidal à base carrée avec une valeur de τ égale à 0,023; Cu3 est à 0,42 Å du plan moyen O2O3N5N6, l'angle de torsion de ce plan étant égal à 2,41°. Les centres Cu1 et Cu2 ont une coordination de plus que Cu3 : elle est occupée par un oxygène d'un ion perchlorate pour chacun d'eux; la géométrie de leur environnement de ligands est donc de type octaédrique. Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons de la sphère de coordination de ces deux atomes de cuivre reflètent une élongation axiale importante de la géométrie octaédrique suivant les axes O3...O5 (Cu1) et O1...O10 (Cu2) indiquant une distorsion due à l'effet Jahn-Teller. En effet, les distances Cu1-O3, Cu1-O5, Cu2-O1 et Cu2-O10, respectivement égales à 2,781(2), 2,726(2), 2,366(9) et 2,96(2) Å, sont supérieures à celles des liaisons équatoriales autour de ces deux centres, qui sont comprises entre 1,888(8) et 2,010(2) Å. Les atomes de cuivre se trouvent légèrement en dehors des plans moyens O1O4N1N2 et O2O4N3N4 à des distances de 0,02 et 0,06 Å dans la direction de O5 et O1, respectivement, et les angles de torsion de ces plans sont égaux à 5,10 et 1,38°, respectivement. Les atomes C27, C29, C30 et C32 de l'un des trois cycles diaminocyclohexyl présentent une agitation thermique

importante. Une tentative d'élaboration d'un modèle tenant compte d'un tel désordre n'a pas amélioré les résultats de la résolution structurale. Les ions perchlorate sont eux aussi désordonnés ce qui conduit à un facteur R relativement élevé.

Tableau II.6. Distances inter-atomiques sélectionnées du complexe 25.

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
Cu1-N1	2,01(2)	Cu2-N3	1,99(2)	Cu3-N5	1,97(1)
Cu1-N2	1,95(2)	Cu2-N4	1,91(2)	Cu3-N6	1,93(2)
Cu1-O1	1,888(8)	Cu2-O2	1,933(9)	Cu3-O3	1,88(1)
Cu1-O4	1,95(2)	Cu2-O4	1,95(2)	Cu3-O2	2,00(8)
Cu1-O3	2,78(2)	Cu2-O1	2,37(1)	Cu3-O4	2,34(2)
Cu1-O5	2,73(2)	Cu2-O10	2,96(2)		

Tableau II.7 : Angles de liaisons sélectionnés du complexe 25.

Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)
N1Cu1N2	83,9(4)	N3Cu2N4	84,6(5)	N5Cu3N6	84,3(5)
N2Cu1O1	93,6(4)	N4Cu2O2	93,1(4)	N6Cu3O3	93,1(5)
O1Cu1O4	86,2(5)	O2Cu2O4	85,5(4)	O3Cu3O2	91,3(4)
O4Cu1N1	96,6(5)	O4Cu2N3	96,7(5)	O2Cu3N5	91,0(4)
O5Cu1N1	89,5(4)	O10Cu2N3	89,6(4)	O4Cu3N5	100,2(5)
O5Cu1N2	87,0(5)	O10Cu2N4	78,3(5)	O4Cu3N6	109,4(5)
O5Cu1O4	95,8(5)	O10Cu2O2	85,6(4)	O4Cu3O2	74,0(4)
O5Cu1O1	86,4(4)	O10Cu2O4	98,9(5)	O4Cu3O3	86,6(4)
O3Cu1N1	100,8(4)	O1Cu2N3	88,9(4)	O3Cu3N5	173,2(5)
O3Cu1N2	103,5(5)	O1Cu2N4	108,8(4)	O2Cu3N6	174,5(5)
O3Cu1O4	73,8(4)	O1Cu2O2	96,1(4)		
O3Cu1O1	83,7(4)	O1Cu2O4	74,1(4)		
N1Cu1O1	175,2(4)	O4Cu2N4	176,9(5)		
N2Cu1O4	177,2(5)	O2Cu2N3	174,9(5)		
O3Cu1O5	166,0(4)	O1Cu2O10	172,6(4)		

L'empilement cristallin résulte d'interactions intermoléculaires de type π - π entre cycles aromatiques de molécules complexes adjacentes. Le cycle C1C2C3C4C5C6 (Ia) de la première unité asymétrique a un contact de type π - π avec le cycle C34C35C36C37C38C39 (IIIb) de l'unité voisine, caractérisé par, une séparation centroïde-centroïde égale à 4,1705(6) Å, la distance et l'angle dièdre entre les deux plans des cycles étant respectivement égaux à 3,98 Å et 28,1(5)°.

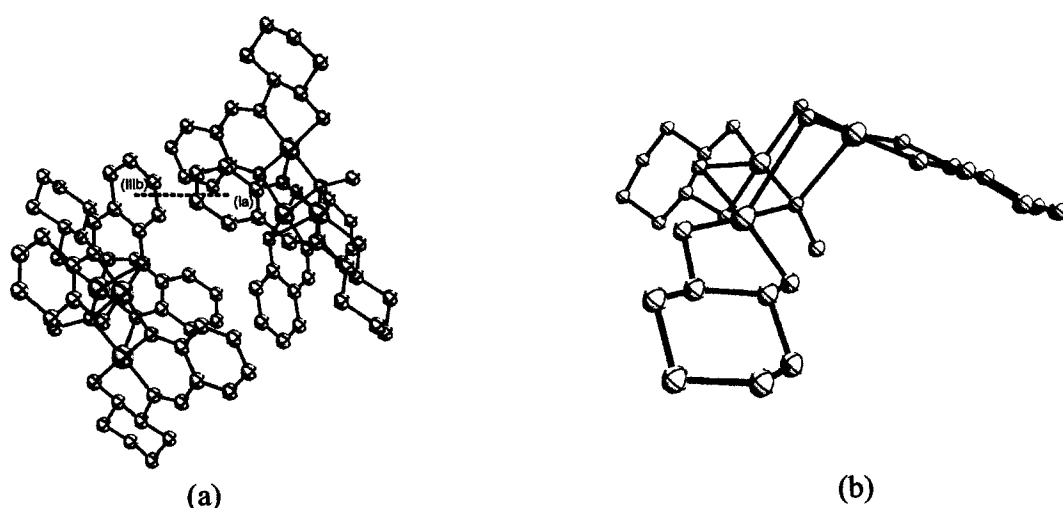


Figure II.10 : (a) Représentation des interactions de type π - π dans le complexe $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$, **25**. Les atomes d'hydrogène et les ions perchlorates sont omis par raison de clarté. (b) Représentation du squelette de l'unité asymétrique montrant la disposition des trois fragments diaminocyclohexyl.

A la différence du complexe $[\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\} \{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, **22**, dans lequel chaque unité asymétrique contient quatre fragments diaminocyclohexyl de même chiralité (voir II.A.1.a.), l'unité asymétrique de ce complexe contient deux fragments diaminocyclohexyl de type (*RR*) et un troisième de type (*SS*). Ce mélange semble être à l'origine de la petite distorsion reflétée par la légère déviation des paramètres (angles et distances) du triangle formé entre les trois centres métalliques par rapport au triangle équilatéral parfait.

II.B.2.b. Propriétés magnétiques

La figure II.11. représente la variation de $\chi_M T$ en fonction de T pour le composé $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$, 25. A température ambiante la valeur de $\chi_M T$, égale à $1,091 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, est proche de la valeur $\chi_M T$ attendue lorsque trois spins n'ont pas d'interaction entre eux, la valeur calculée pour trois spins ($S=1/2$) non couplés étant de $1,125 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Lorsque la température diminue, la valeur du produit $\chi_M T$ diminue progressivement jusqu'à atteindre un plateau à partir de la température de 14 K avec des valeurs de $\chi_M T$ tendant vers $0,41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Une telle évolution suggère la présence d'interactions antiferromagnétiques dominantes au sein de ce complexe. Ces données expérimentales ont été modélisées en utilisant l'Hamiltonien de van Vleck et le formalisme $H = -J(S_1.S_2 + S_1.S_3 + S_2.S_3)$. Le meilleur accord est observé pour $J = -44,6 \text{ cm}^{-1}$ avec g fixé à 2.00.

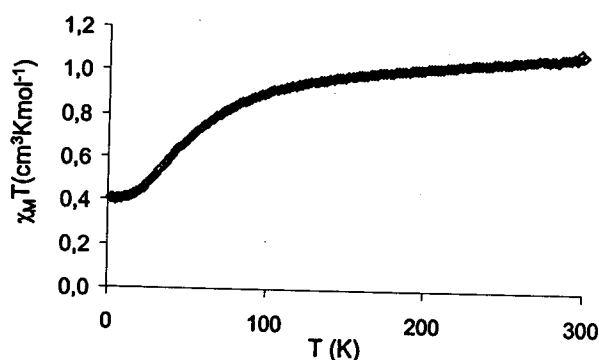


Figure II.11. Variation thermique du produit $\chi_M T$ par entité trinuécléaire du complexe 25.

II.B.2. Complexe 26 :
 $[\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})\} \{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{CH}_3\text{OH})\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

II.B.2.a. Etude structurale

Les cations complexes $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})]$ et $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{CH}_3\text{OH})]$ du complexe 26 sont représentés figure II.12. Un choix de distances inter-atomiques et d'angles de liaisons est rassemblé dans les tableaux II.8 et II.9. L'unité asymétrique est formée de deux entités cationiques différentes, quatre ions perchlorate, quatre molécules de méthanol et une molécule d'eau. La structure de ce complexe ressemble à celle du complexe 25 avec pour principales différences la présence de deux cations complexes par unité asymétrique et d'un pont hydroxo entre les trois centres métalliques au lieu du pont méthoxo.

Le squelette moléculaire de chaque entité cationique présente une géométrie de type cubane défectif dont trois sommets diagonaux sont occupés par des atomes de cuivre pontés par l'oxygène hydroxo et les trois oxygènes phénolato qui occupent les quatre autres sommets du cube; ces trois derniers oxygènes pontants appartiennent aux ligands Lb^2 du cation complexe considéré. Les distances $Cu \cdots Cu$ sont respectivement égales à 3,18, 3,17 et 3,15 Å pour l'entité $[Cu_3(Lb^2)_3(\mu-OH)(ClO_4)(CH_3OH)]$ et à 3,22, 3,15 et 3,12 Å pour $[Cu_3(Lb^2)_3(\mu-OH)(CH_3OH)]$; les trois centres métalliques de chaque entité forment donc un triangle approximativement équilatéral.

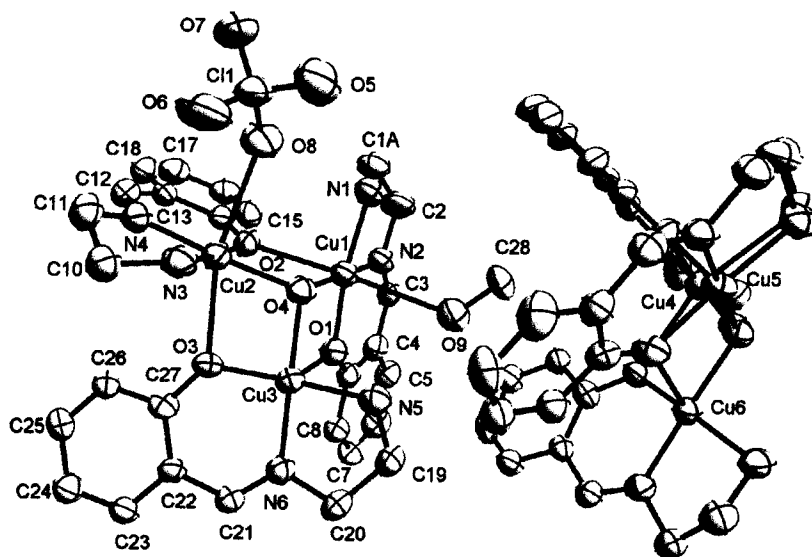


Figure II.12. Représentation Diamond des cations complexes $[Cu_3(Lb^2)_3(\mu-OH)(ClO_4)(CH_3OH)]$ et $[Cu_3(Lb^2)_3(\mu-OH)(CH_3OH)]$ de l'unité asymétrique du complexe **26**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

L'environnement de ligands des six atomes de cuivre de l'unité asymétrique est différent (figure II.13). La première entité cationique est formée d'un centre métallique pentacoordonné (Cu3) et de deux centres hexacoordinés (Cu1 et Cu2), tandis que la deuxième entité est formée de deux centres pentacoordinés (Cu5 et Cu6) et d'un centre hexacoordiné (Cu4). Tous les atomes de cuivre sont entourés en position équatoriale par deux azotes imino, un oxygène phénolato du ligand Lb^2 et l'oxygène hydroxo; la position apicale est occupée par l'oxygène phénolato du ligand Lb^2 voisin.

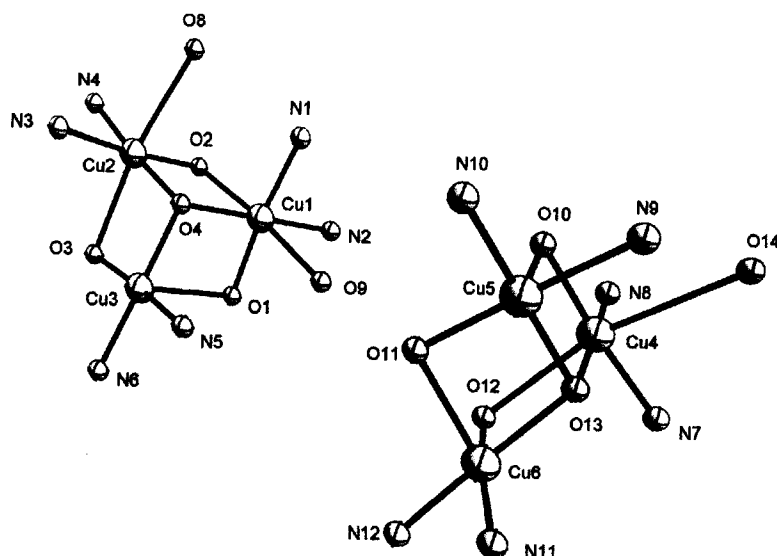


Figure II.13. Représentation de la coordination des centres métalliques du complexe 26.

La sphère de coordination des atomes hexacoordinés est complétée par une semi-coordination à un atome d'oxygène d'un ion perchlorate pour Cu2 ou d'une molécule de méthanol pour Cu1 et Cu4, conférant à ces centres une géométrie de type octaédrique. Les valeurs des angles et des longueurs de liaisons pertinents de la sphère de coordination de ces atomes de cuivre reflètent une elongation axiale importante de leur environnement octaédrique suivant les axes O9...O2 (Cu1), O8...O3 (Cu2), O14...O12 (Cu4)) indiquant une distorsion de type Jahn-Teller. Les angles O9Cu1O2, O8Cu2O3 et O14Cu4O12, respectivement égaux à 166,83°, 161,84° et 160,68°, présentent une déviation non négligeable par rapport à 180°. Les atomes de cuivre se trouvent légèrement en dehors des plans moyens O4O1N1N2, O4O2N3N4 et O13O10N7N8 à des distances de 0,07, 0,07 et 0,03 Å, respectivement dans la direction de O2, O3 et O12, et les angles de torsion de ces plans sont égaux à 6,09, 1,21 et 5,81°. Les atomes de cuivre Cu3, Cu5 et Cu6 présentent une géométrie de type pyramide à base carrée avec des valeurs de τ respectivement égales à 0,098, 0,070 et 0,157. La valeur des angles dièdres des plans moyens de ces centres métalliques est égale à 4,03°, 2,73° et 7,49° pour respectivement Cu3, Cu5 et Cu6 qui s'éloignent de ces plans de 0,09, 0,06 et 0,08 Å. Un atome de carbone du ligand Lb² de l'une des entités cationiques (C1) est statistiquement désordonné sur deux positions C1A et C1B dans le rapport 0,62/0,38. L'atome d'hydrogène du ligand hydroxo O13 n'a pas été localisé.

Tableau II.8. Distances inter-atomiques sélectionnées du complexe 26.

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
Cu1-O4	1,988(5)	Cu2-O4	1,992(5)	Cu4-O13	1,994(5)
Cu1-O1	1,913(6)	Cu2-O2	1,911(5)	Cu4-N7	2,005(8)
Cu1-O2	2,421(5)	Cu2-O3	2,416(5)	Cu4-N8	1,931(6)
Cu1-O9	2,827(7)	Cu2-O8	2,704(7)	Cu4-O10	1,912(6)
Cu1-N1	2,015(8)	Cu2-N3	2,004(6)	Cu4-O14	2,795(7)
Cu1-N2	1,937(7)	Cu2-N4	1,934(7)	Cu4-O12	2,527(5)
Cu3-O4	1,993(6)	Cu5-O13	1,987(5)	Cu6-O13	1,987(5)
Cu3-O1	2,381(5)	Cu5-O11	1,901(5)	Cu6-O12	1,903(5)
Cu3-O3	1,894(5)	Cu5-N9	2,005(7)	Cu6-N11	2,005(6)
Cu3-N5	1,987(7)	Cu5-N10	1,929(7)	Cu6-N12	1,935(6)
Cu3-N6	1,945(7)	Cu5-O10	2,372(5)	Cu6-O11	2,334(5)

Tableau II.9. Angles de liaisons sélectionnés du complexe 26.

Angle	(°)	Angle	(°)	Angle	(°)
O4Cu1O1	86,4(2)	O4Cu2N3	95,7(3)	N7Cu4N8	83,5(3)
O1Cu1N2	93,4(3)	N3Cu2N4	84,0(3)	N8Cu4O10	94,5(3)
N2Cu1N1	84,5(3)	N4Cu2O2	93,9(3)	O13Cu4O10	86,3(2)
N1Cu1O4	95,8(3)	O4Cu2O2	86,1(2)	O13Cu4N7	96,1(3)
O2Cu1O4	73,6(2)	O3Cu2O4	73,6(2)	O12Cu4O13	71,9(2)
O2Cu1O1	97,5(2)	O3Cu2O2	97,8(2)	O12Cu4O10	99,5(2)
O2Cu1N1	91,2(3)	O3Cu2N3	87,5(3)	O12Cu4N7	85,2(3)
O2Cu1N2	105,8(3)	O3Cu2N4	109,6(3)	O12Cu4N8	104,6(2)
O9Cu1O4	93,3(2)	O8Cu2O4	88,5(3)	O14Cu4N7	87,6(3)
O9Cu1O1	82,7(2)	O8Cu2O2	85,4(3)	O14Cu4N8	92,5(2)
O9Cu1N1	88,8(3)	O8Cu2N3	89,7(3)	O14Cu4O10	88,2(3)
O9Cu1N2	87,3(3)	O8Cu2N4	88,3(3)	O14Cu4O13	86,3(2)
N2Cu1O4	179,3(3)	N4Cu2O4	176,8(3)	N8Cu4O13	176,5(3)
N1Cu1O1	171,4(3)	N3Cu2O2	174,7(3)	N7Cu4O10	175,2(3)
O9Cu1O2	166,8(2)	O8Cu2O3	161,5(2)	O14Cu4O12	160,6(2)
O4Cu3N5	94,9(3)	O13Cu5N9	95,6(3)	O13Cu6N1	93,9(3)
N5Cu3N6	84,0(3)	N9Cu5N10	84,5(3)	N11Cu6N2	84,8(3)

N6Cu3O3	94,4(3)	N10Cu5O11	93,8(3)	N12Cu6O12	93,6(3)
O3Cu3O4	86,4(2)	O11Cu5O13	85,9(2)	O12Cu6O13	87,5(2)
O1Cu3N5	90,3(2)	O10Cu5N9	88,9(2)	O11Cu6N1	93,0(3)
O1Cu3N6	107,4(2)	O10Cu5N10	106,4(3)	O11Cu6N2	105,4(2)
O1Cu3O4	74,7(2)	O10Cu5O13	75,0(2)	O11Cu6O13	75,2(2)
O1Cu3O3	97,9(2)	O10Cu5O11	96,8(2)	O11Cu6O12	97,7(2)
O4Cu3N6	177,6(3)	O13Cu5N10	178,3(3)	O13Cu6N12	178,7(3)
O3Cu3N5	171,7(3)	O11Cu5N9	174,3(3)	O12Cu6N11	169,2(3)
Cu1O4Cu2	106,1(3)	Cu1O2Cu2	93,7(2)	Cu4O13Cu5	104,4(3)
Cu1O4Cu3	104,5(3)	Cu1O1Cu3	93,7(2)	Cu4O13Cu6	108,1(3)
Cu2O4Cu3	105,5(3)	Cu2O3Cu3	94,0(2)	Cu5O13Cu6	103,3(3)
Cu4O10Cu5	93,9(2)	Cu5O11Cu6	94,2(2)	Cu4O12Cu6	92,2(2)

Les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires responsables de la cohésion cristalline sont rassemblées dans le tableau II.10., un fragment de l'empilement cristallin est représenté figure II.14. Ces liaisons interviennent entre les atomes d'azote N1, N3, N5, N7, N9 et N11 des différents fragments diaminoéthyl et l'oxygène de la molécule d'eau, les oxygènes méthoxo et les oxygènes des ions perchlorates.

Tableau II.10. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du complexe 26.

Interaction	Partenaires	H...O (Å)	N...O (Å)	N-H...O (°)
	N1H11a...O8	2,064(7)	2,94(1)	166,2(5)
	N3H21b...O6	2,203(8)	3,013(9)	149,4(5)
	N3H21a...O20	2,137(9)	3,01(2)	162,1(5)
	N5H31a...O9	2,059(7)	2,941(9)	166,2(5)
	N5H31b...O19	2,330(9)	3,14(2)	149,0(5)
	N7H41a...O25	2,173(8)	2,99(2)	151,9(5)
	N9H51b...O14	2,159(6)	3,053(9)	171,8(5)
	N9H51a...O30	2,449(7)	3,32(1)	162,7(5)
	N11H61b...O27	2,077(9)	2,97(2)	175,2(5)

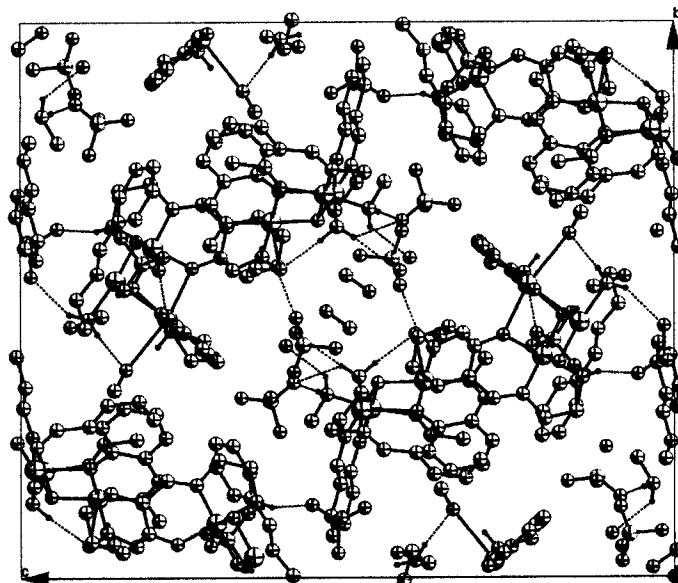


Figure (II.14). Fragment de l'empilement cristallin du complexe 26.

II.B.2.b. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique molaire χ_M du complexe 26 a été mesurée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe. La variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ en fonction de la température est représentée figure II.15. Compte tenu de la séparation entre entités trinuécléaires, il est légitime de considérer qu'elles sont magnétiquement isolées les unes des autres; en d'autres termes, seuls les ions cuivriques appartenant à un même cation trinuécléaire interagissent magnétiquement.

A température ambiante, la valeur du produit $\chi_M T$, égale à $1,19 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, est proche de celle attendue pour trois spins n'interagissant pas entre eux ($1,125 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). La valeur de $\chi_M T$ diminue lentement jusqu'à 70 K, puis amorce un palier, et enfin diminue rapidement jusqu'à atteindre la valeur de $0,36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2K ce qui est en accord avec un spin total résultant de 1/2. Une telle évolution suggère l'existence d'interactions antiferromagnétiques dominantes au sein du complexe. En conséquence, nous avons modélisé les données expérimentales en utilisant l'Hamiltonien de van Vleck et le formalisme $H = -J(S_1.S_2+S_1.S_3+S_2.S_3)$. Dans ce système, le meilleur accord a été obtenu pour une valeur de g égale à 2,067 et une interaction d'échange $J = -16,07 \text{ cm}^{-1}$. La grandeur de l'interaction d'échange mesurée par le paramètre J est nettement plus faible que celle du complexe 25 dont l'interaction antiferromagnétique est caractérisée par la valeur $J = -44,6 \text{ cm}^{-1}$.

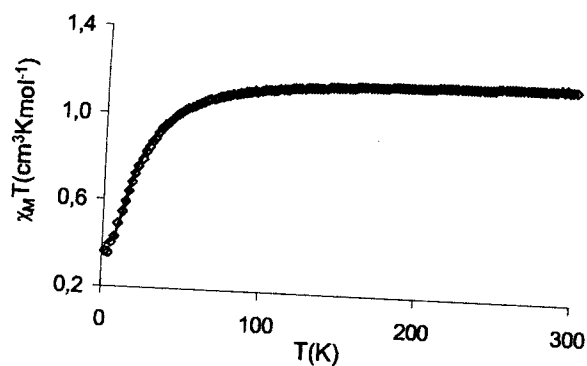


Figure II.15. Variation thermique du produit $\chi_M T$ par entité trinuécléaire du complexe 26.

II.B.3. Complexe $\text{Cu}_3(\text{Lb}^6)_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ (27)

Ce composé n'a pas pu être cristallisé; il a été caractérisé par analyse élémentaire. La susceptibilité magnétique molaire χ_M de ce complexe a été mesurée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe. La variation du produit de la susceptibilité magnétique par la température $\chi_M T$ en fonction de la température est représentée figure II.16. Le profil de cette courbe montre un comportement antiferromagnétique, la valeur de $\chi_M T$ reste constante et égale à $1,08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ jusqu'à 92 K, puis elle diminue rapidement pour atteindre $0,38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ à 2 K. Les données expérimentales ont été modélisées en utilisant l'Hamiltonien de van Vleck et le formalisme $H = -J (S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_3)$. Dans ce système, le meilleur accord a été obtenu pour une valeur de g égale à 2,067 et une interaction d'échange $J = -17,18 \text{ cm}^{-1}$.

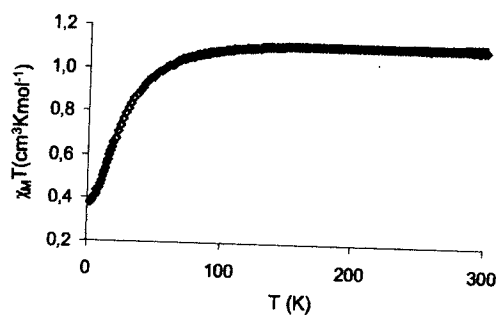


Figure II.16. Variation thermique du produit $\chi_M T$ par entité trinuécléaire du complexe $\text{Cu}_3(\text{Lb}^6)_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$

II.C. Discussion : corrélations magnéto-structurales

II.C.1. Complexes dinucléaires

Trois complexes dinucléaires ont été synthétisés, appartenant à la famille des composés dans lesquels les deux centres de cuivre sont liés à travers l'atome d'oxygène d'un ligand -OR (R = H, alkyl, phényl).^[93-99] Ces composés présentent un comportement magnétique modulé par la valeur de l'angle CuOCu (θ), O représentant l'oxygène pontant les deux cuivres de la même entité dinucléaire. L'interaction est ferromagnétique si l'angle est proche de 90° et devient antiferromagnétique pour des angles plus grands. Ce croisement est bien expliqué par la description de l'interaction d'échange des dinucléaires de cuivre donnée par la relation :

$$J = 2 K_{ab} - [(\varepsilon_g - \varepsilon_u)^2 / (J_{aa} - J_{ab})]^{[100]}$$

dans laquelle K_{ab} représente l'intégrale d'échange, ε_g et ε_u les énergies des orbitales magnétiques J_{aa} et J_{ab} les intégrales de répulsion coulombienne à un et deux centres. Le premier terme de l'expression correspond à la contribution ferromagnétique, le second terme correspond à la contribution antiferromagnétique. Les énergies des orbitales moléculaires occupées séparément dans l'état triplet sont très similaires pour des valeurs de θ proches de 90°; par conséquent la contribution antiferromagnétique devient très faible, ce qui implique une interaction ferromagnétique.^[93,100,101] Le changement de nature de l'interaction des complexes dérivés de ponts hydroxo ou alkoxo a lieu vers 97°. Cependant, le comportement est plus fortement antiferromagnétique pour les complexes incluant des ponts phénoxo, le changement de nature de l'interaction ayant lieu vers 100°, les exemples de comportement ferromagnétique sont très rares.^[102,103]

Par ailleurs, l'extrapolation de la relation linéaire entre J et θ déduite des données expérimentales obtenues pour les dérivés de bases de Schiff suggère que le croisement se fait aux alentours de 77°.^[96] La différence entre la relation expérimentale et la prédiction théorique est attribuée à l'existence d'un chemin d'échange alternatif à travers le système conjugué π du ligand de la base de Schiff qui peut contribuer significativement à l'interaction antiferromagnétique observée. Une telle voie alternative ne concerne pas nos trois composés, le comportement observé est attribué uniquement au pont hydroxo.

Afin d'examiner les différents facteurs susceptibles d'influencer le comportement magnétique des complexes dinucléaires de cuivre pontés par un seul pont hydroxo, occupant la position équatoriale des centres métalliques, quelques paramètres structuraux et magnétiques concernant des complexes de ce type ont été rassemblés dans le tableau II.11.

Trois paramètres structuraux ont été pris en compte :

1. L'angle θ correspondant à l'angle Cu(OH)Cu,
2. la distance Cu...Cu séparant les deux cuivres,
3. l'angle φ entre les plans moyens portant les deux cuivres.

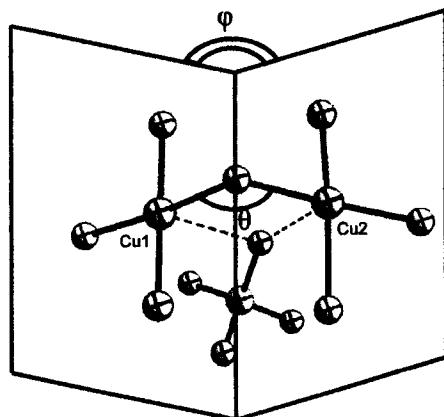


Tableau II.11. Paramètres structuraux et magnétiques sélectionnés des complexes dinucléaires de cuivre avec un seul pont hydroxo.

références	[104]	[90]	[89]	complexe 22	complexe 24
θ (°)	132,2	145,7	128,1	109,19 109,2	106,9 106,8
Cu...Cu (Å)	3,38	3,64	3,43	3,13 3,14	3,10 3,10
φ (°)			123,3	66,37 68,15	77,62 78,49
$-J$ (cm ⁻¹)	820	303	374	113,8	- 16,9

L'examen du tableau révèle que pour quatre des cinq complexes, la constante J est négative, signe d'une interaction antiferromagnétique. Seul le complexe 24 présente un couplage ferromagnétique de faible intensité. A notre connaissance, c'est le premier complexe dinucléaire de cuivre à pont hydroxo unique qui présente une interaction ferromagnétique. La

comparaison des complexes **22** et **24** montre qu'une légère augmentation de l'angle Cu(OH)Cu et de la distance Cu...Cu fait changer la nature de l'interaction. Cependant, ces deux paramètres ne sont pas suffisants pour analyser la totalité des complexes.^[69] Un troisième paramètre peut intervenir, correspondant à l'angle entre les plans moyens portant les deux atomes de cuivre, φ . Malheureusement, nous n'avons pas pu retrouver les valeurs de φ des 2 premiers complexes, dans la banque des données CCDC.

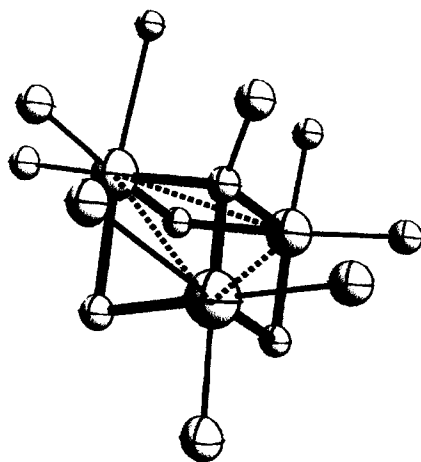
II.C.2. Complexes trinocléaires

Trois complexes de type Cu₃O₄ ont été synthétisés, deux d'entre eux ont pu être étudiés structuralement. Les trois fragments Cu(Lb¹) du complexe **25** sont liés par deux ponts oxygène : l'oxygène phénolato et l'oxygène méthoxo; ce dernier occupe la position équatoriale de Cu1 et Cu2, en environnement de ligands octaédrique, et la position apicale de Cu3, en environnement de ligands de type pyramidal à base carré. L'unité asymétrique de ce complexe contient deux fragments diaminocyclohexyl de type (*RR*) et un troisième de type (*SS*). Ce mélange semble être à l'origine de la distorsion des paramètres (angles et distances) du triangle formé entre les trois centres métalliques.

Le complexe **26** est formé de deux entités cationiques trinocléaires. Les trois fragments Cu(Lb²) de chacune d'elle, sont pontés par deux atomes d'oxygène : l'oxygène phénolato provenant du ligand Lb² et l'oxygène hydroxo. L'environnement de ligands des six atomes de cuivre est différent. Trois cuivres sont en environnement octaédrique et les trois autres en environnement pyramidal à base carré. Les deux oxygènes hydroxo occupent la position équatoriale des six centres métalliques. Les distances et les angles formés entre les centres métalliques de chaque entité trinocléaire montrent que les deux triangles ne sont pas tout à fait équilatéraux.

Pour les complexes similaires décrits dans la littérature,^[105-110] l'interaction est de type antiferromagnétique et intervient principalement à travers le pont oxygène (hydroxo ou méthoxo) du cœur Cu₃O₄, les paramètres susceptibles d'influencer l'intensité de l'interaction magnétique étant :

1. La courte distance entre l'oxygène (hydroxo ou méthoxo) et le plan formé par les trois cuivres (O(R)...Cu₃).
2. L'angle Cu(OR)Cu.
3. Les angles entre plans moyens de coordination des cuivres pris deux à deux.



Afin de mieux étudier l'influence de ces paramètres, nous avons rassemblé leurs valeurs dans le tableau II.12, pour un ensemble de complexes trinucéaires de cuivre.

Tableau II.12 : Paramètres structuraux et magnétiques sélectionnés des complexes trinucéaires de cuivre.

références	[109]	26	[105]	[109]	[108]	[110]	25	[110]
O(R)···Cu3(Å)	0,724	0,788	0,804	0,727	0,797	0,784	0,905	0,789
Cu-O(R)-Cu (°)	107,75	105,31	105,1	107,87	105,3	105,84	101,9	105,44
∠Cu/Cu (°)	80,6	80,58	82,9	81,8	85,8	84,4	63,96	85,7
-J (cm ⁻¹)	11,2	16,1	24	25,6	36,6	44,39	44,6	56,66

∠Cu/Cu : représente l'angle entre plans moyens de coordination des cuivres pris deux à deux

Les valeurs absolues de J sont classées suivant un ordre croissant, cependant aucun autre paramètre ne suit un ordre croissant ou décroissant, ceci est probablement dû à la combinaison des trois paramètres qui influencent les propriétés magnétiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse des complexes polynucléaires de cuivre provenant de l'association de complexes mononucléaires. Nous avons examiné l'influence de la nature du groupement en ortho du donneur phénoxo et du type de diamine sur la nucléarité des complexes. La modification des différents paramètres structuraux, nous a permis d'observer leurs effets sur les propriétés magnétiques de ces complexes.



L'absence d'un groupement en ortho du donneur phénoxo entraîne systématiquement la formation d'un complexe trinuécléaire, tandis que la présence d'un groupement (OMe), plus encombrant, induit la formation d'un complexe dinuécléaire.

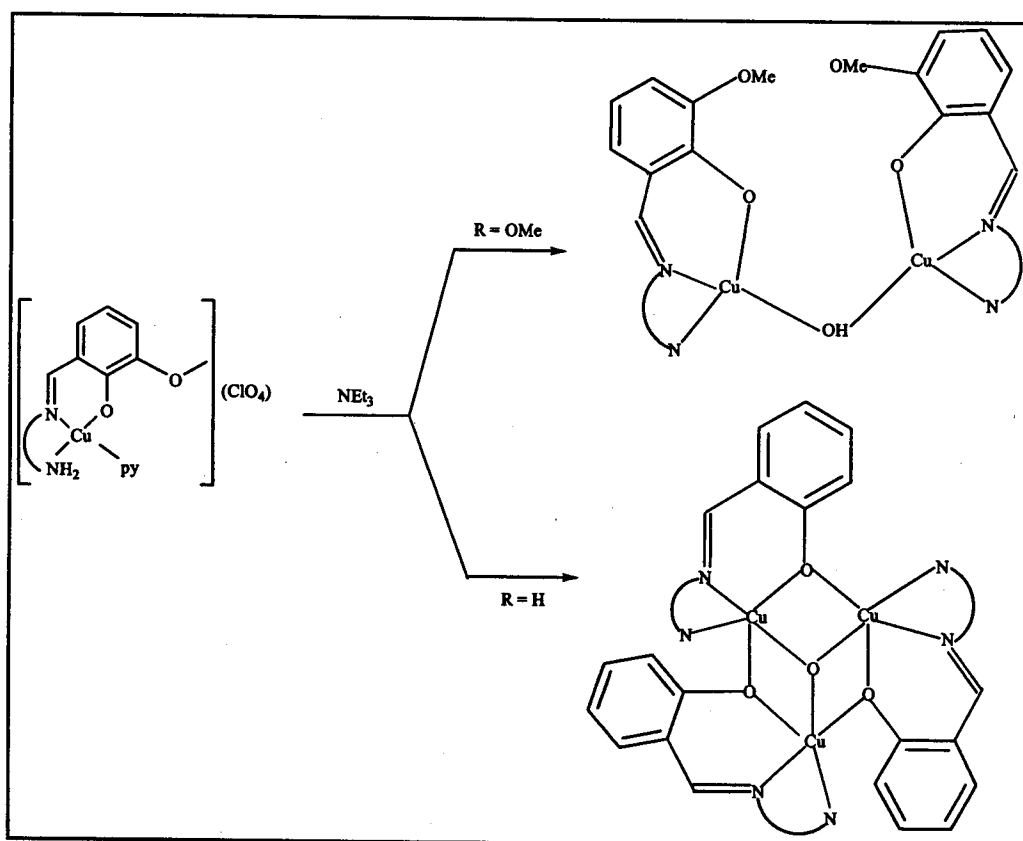


Schéma II.1 : Chemin réactionnel simplifié pour l'obtention des complexes polynucléaires de cuivre.

Trois composés dinuécléaires ont été préparés **22**, **23** et **24**. Les deux ions cuivriques de chacun des complexes **22** et **23** sont pontés par un oxygène hydroxo occupant la position équatoriale des centres métalliques. L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes révèle que la nature de l'interaction est très sensible aux paramètres structuraux. La nature de l'interaction magnétique change avec l'angle Cu-O-Cu, de ferromagnétique (jusqu'à 106,9°) à antiferromagnétique (à partir de 109,2°).

Trois complexes trinuécléaires **25**, **26** et **27** ont été synthétisés. Les deux premiers, à structure de type cubane défectif, possèdent un cœur de type Cu₃O₄. Le complexe **25** comporte une entité cationique dans laquelle les trois centres métalliques sont pontés par un oxygène méthoxo; ce dernier occupe la position équatoriale de Cu1 et Cu2, en environnement de ligands octaédrique, et la position apicale de Cu3, en environnement de ligand de type

pyramide à base carrée. L'unité asymétrique de ce complexe contient deux fragments diaminocyclohexyl de type (*RR*) et un troisième de type (*SS*). Le complexe **26** est formé de deux entités cationiques, les trois centres métalliques de chacune d'elle, sont pontés par un oxygène hydroxo. L'environnement des six atomes de cuivre est différent. Trois cuivres sont en environnement octaédrique et les trois autres en environnement pyramidal à base carrée. Les deux oxygènes hydroxo occupent les positions équatoriales des six centres métalliques.

La comparaison de ces deux complexes trinocléaires montre que le changement de ligand périphérique a provoqué le changement de position de l'oxygène pontant les centres métalliques. Les donneurs N,N,O, de la base de Schiff tridente résultant de la condensation du carbonyle et de la diamine peuvent être responsable de la position axiale ou équatoriale du pont oxygène (hydroxo ou méthoxo) lors de la formation du complexe trinocléaire $\text{Cu}_3(\text{OH})$. L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes montre qu'ils présentent tous un comportement antiferromagnétique.

CHAPITRE III

Complexes hétéro-nucléaires Cu-Ca et Cu-In



Deux groupes de complexes hétéro-métalliques peuvent être distingués dans ce chapitre. Seront présentés, dans le premier groupe les complexes comportant un cuivre et un alcalino-terreux, et dans le second groupe les complexes associant un cuivre à un lanthanide, ces derniers représentant le but ultime de ce travail. En effet, la différence de comportement chimique entre terres rares et métaux de transition fait que la synthèse de ces composés connaît depuis une trentaine d'années un développement important. La détermination structurale des complexes, provenant de ligands base de Schiff, métal-salicylaldimine, associant un élément 3d à un ion lanthanide ou à un ion alcalin montre que le rapport 3d/lanthanide et 3d/alcalin est dans la majorité des cas égal à 1.^[111-114] Cependant, le rapport 3d/alcalino-terreux peut être égal à deux avec ce même type de complexe, metal-salicylaldimine.^[13,115]

Sachant que l'ion alcalino-terreux peut être facilement substitué par un ion lanthanide, en raison de la similarité de leurs rayons ioniques,^[116] dans la première partie de ce chapitre (voir III.A), une série de complexes 3d/alcalino-terreux/salicylaldimine a été synthétisée avec des rapports 3d/alcalino-terreux différents. Le but primordial de cette partie est de tenter de remplacer l'ion alcalino-terreux par un ion lanthanide afin d'obtenir des complexes 3d/lanthanide/salicylaldimine possédant des rapports 3d/lanthanide différents de 1. En dehors de ce premier objectif, de tels complexes sont également utilisés en tant que précurseurs de source simple pour le dépôt (MOCVD) '*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*' de matériaux hétéro-métalliques.^[115] La variation du rapport 3d/alcalino-terreux confère un intérêt supplémentaire à ces complexes.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, des complexes 3d/4f, di, tri et tétra-nucléaires, ont été préparés pour l'étude de leurs propriétés physiques. Les lanthanides mis en jeu sont alors au degré d'oxydation +3. Les ligands assembleurs sont des bases de Schiff non symétriques apportant des ponts différents (voir III.B.). Ces complexes ont été synthétisés dans la perspective de réaliser des associations contrôlées d'ions 3d et 4f dans des complexes non symétriques de basse nucléarité en vue d'étudier leurs propriétés magnétiques et -si possible- d'en déduire des corrélations magnéto-structurales.

En effet, la mise en place d'une stratégie permettant de concevoir des structures ordonnées de molécules à forte anisotropie magnétique, se comportant comme des nanoaimants moléculaires à haut-spin aussi désignés 'Single Molecule Magnet' (SMM) peut contribuer à la mise en oeuvre de nouveaux supports d'enregistrement disposant d'une capacité de stockage



considérable.^[117-119] Différentes stratégies ont été adoptées pour parvenir à ce type de système. Parmi ces stratégies, la conception de nouveaux complexes 3d-4f possédant ce type de propriétés est fortement recherchée.^[3,120-121] Dans ce contexte, des complexes tétra-nucléaires Cu-Ln-Ln-Cu ont été synthétisés.

III.A. Composés cuivre alcalino-terreux

Les bases de Schiff à compartiments, possédant un site de coordination N_2O_2 et un site de coordination O_2O_2 de plus grande taille sont capables de réagir avec les éléments de transition de la première série et, ou les alcalins ou les lanthanides, pour conduire à des complexes $LMM'X$ où $LMlnX_3$.^[111-113,122] L : base de Schiff à compartiments, M : élément de transition, M' : alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+), ln: lanthanide, X : contre anion.

Sachant que le rayon ionique du calcium qui varie de 1.0 à 1.15 Å, selon que le nombre de coordination varie de 6 à 8, est très voisin de celui de la plupart des lanthanides, nous avons étudié le comportement des complexes ligands-ions 3d vis-à-vis des ions alcalino-terreux, tout en examinant l'effet du contre anion (nitrate ou perchlorate) et du ligand auxiliaire chélatant (dicétone) sur la nucléarité des complexes cuivre alcalino-terreux. La synthèse de ces complexes se fait selon le schéma ci-après

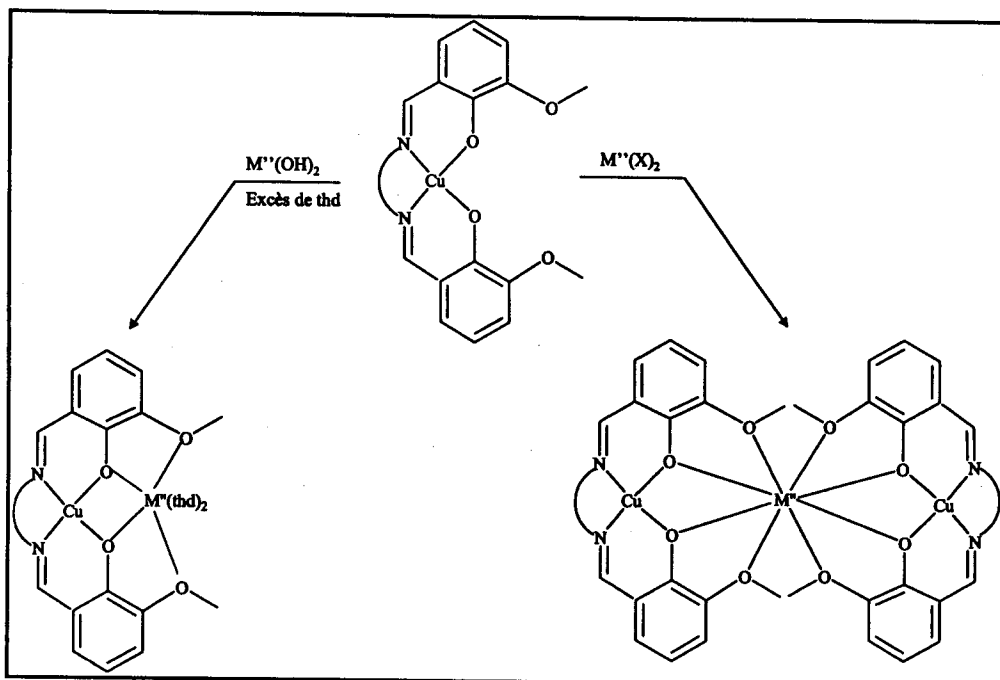


Schéma III.1. Chemin réactionnel simplifié de la réaction entre complexes ligands-ions 3d $\text{Cu}(\text{Ls}^i)$ et différents sels d'alcalino-terreux (avec et sans présence de dicétone).

X : anion nitrate ou perchlorate.

Ls^i : ligand base de Schiff symétrique obtenu par condensation de l'orthovanilline avec une diamine; i désigne le type d'espaceur.

De façon surprenante, en présence d'anions nitrate ou perchlorate, les complexes résultants correspondent à la formule $\text{Cu}(\text{Ls}^i)_2\text{M}''(\text{X})_2$, M'' : alcalino-terreux (Ca^{2+} , Ba^{2+}). Dans le cas du baryum,^[13] le rayon ionique peut sembler responsable d'un tel arrangement, mais cet argument ne vaut pas pour le calcium, d'après la remarque ci-dessus, relative à la similitude des rayons ioniques du calcium et des lanthanides.

Le remplacement des anions nitrate ou perchlorate par des ligands auxiliaires chélatants de type dicétone permet d'isoler des entités neutres de formule $\text{Cu}(\text{Ls}^i)\text{M}''(\text{thd})_2$, M'' : (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}), thd : forme déprotonée de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione. Nos travaux ont donc conduit à l'obtention et à la caractérisation de complexes avec des rapports cuivre/alcalino terreux différents; dans cette série, nous avons pu cristalliser et étudier les structures des complexes Cu-Ca.

III.A.1. Complexes $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)(\text{MeOH})\text{Ca}(\text{thd})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (28), $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ba}(\text{thd})_2$ (29), $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Sr}(\text{thd})_2$ (30)

Ces composés sont préparés à partir de complexes ligand polydente-ion 3d, $\text{Cu}(\text{Ls}^i)$, 1 et 2, et d'hydroxyde d'alcalino-terreux en présence de 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione (thdH), dicétone qui se déprotonne spontanément en chélatant le métal.

III.A.1.a. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)(\text{MeOH})\text{Ca}(\text{thd})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (28)

La figure III.1. représente une vue de la structure du complexe avec numérotation des atomes. Les valeurs des angles et longueurs de liaisons pertinents sont rassemblées dans le tableau III.1.



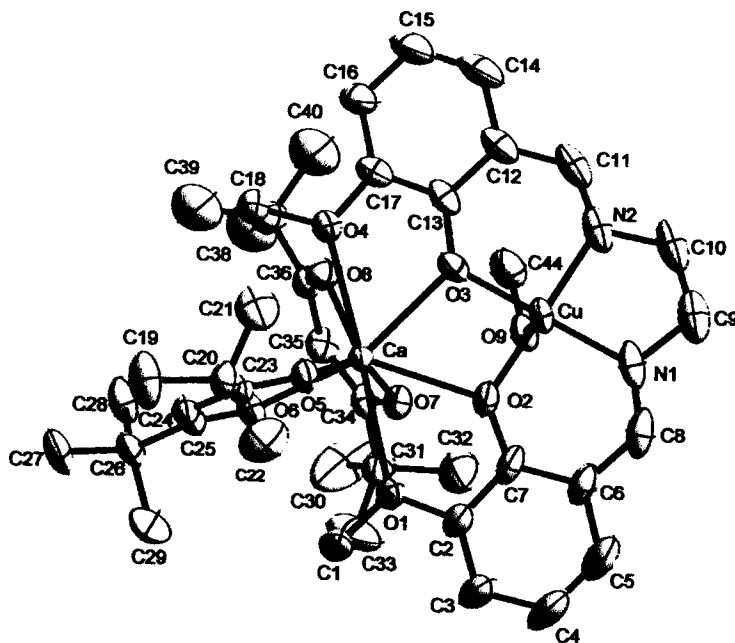


Figure III.1. Représentation DIAMOND de l'unité asymétrique du complexe 28. Les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 50%.

L'unité asymétrique est formée de l'espèce neutre $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)(\text{MeOH})\text{Ca}(\text{thd})_2]$ et d'une molécule de dichlorométhane. Les deux centres métalliques sont liés par deux ponts phénolato, l'angle dièdre CuO2O3Ca est égal à $17,3(2)^\circ$, la distance Cu-Ca et les angles CuO2Ca et CuO3Ca sont respectivement égaux à $3,460(2) \text{ \AA}$, $103,5(2)^\circ$ et $105,1(2)^\circ$.

La coordination au cuivre s'effectue par deux atomes d'azote imine et deux atomes d'oxygène phénolato en positions équatoriales. La position apicale est occupée par un oxygène méthoxo (O9) provenant d'une molécule de solvant. Les angles N1CuO3 et N2CuO2 , respectivement égaux à $170,1(2)^\circ$ et $176,8(2)^\circ$, conduisent à une valeur de τ de 0,11, indiquant une géométrie pyramidale à base carrée. Cette géométrie est confirmée par les angles de valence de l'ion Cu^{II} qui sont tous proches de 90° . La liaison CuO9 , égale à $2,416(3) \text{ \AA}$, est nettement plus longue que les liaisons équatoriales comprises entre $1,892(3)$ et $1,922(5) \text{ \AA}$, ce qui indique une élongation axiale importante de la géométrie pyramidale suivant Cu-O9 . L'angle de torsion du plan O2N1N2O3 est égal à $4,9(2)^\circ$, l'ion cuivrique se trouve légèrement en dehors de ce plan à une distance de $0,1082 \text{ \AA}$ en direction de O9, alors que le calcium se trouve à une distance de $0,663 \text{ \AA}$ par rapport à ce plan. Le calcium est octacoordiné : il est entouré de deux oxygènes phénolato, O2 et O3, deux oxygènes méthoxo,

O1 et O4, et quatre oxygènes provenant des ligands bidentes dicétone. Les distances Ca-O sont comprises entre 2,310(3) et 2,724(3) Å.

Tableau III.1. Distances inter-atomiques (Å) et angles de liaisons (°) sélectionnés du complexe 28.

Distances (Å)	Cu-N1	1,922(5)	Ca-O1	2,666(3)	Ca-O6	2,310(3)
	Cu-N2	1,916(5)	Ca-O2	2,488(3)	Ca-O7	2,336(3)
	Cu-O2	1,892(3)	Ca-O3	2,444(3)	Ca-O8	2,369(3)
	Cu-O3	1,895(3)	Ca-O4	2,724(3)	Cu-Ca	3,460(2)
Angles (°)	N1CuN2	85,6(2)	N1CuO3	170,1(2)	O9CuO3	96,0(2)
	N2CuO3	95,3(2)	N2CuO2	176,8(2)	O9CuO2	88,2(2)
	O3CuO2	83,8(1)	O9CuN1	93,7(2)	CuO2Ca	103,5(2)
	O2CuN1	94,8(2)	O9CuN2	94,9(2)	CuO3Ca	105,1(2)

Une liaison hydrogène intramoléculaire intervient entre l'atome d'oxygène méthoxo O9 et l'atome d'oxygène O7 du ligand bidente. Les distances H6...O7, O9...O7 et l'angle O9-H6...O7 sont respectivement égaux à 1,900(3) Å, 2,706(5) Å et 162,3(3)°. L'empilement cristallin du complexe résulte exclusivement d'interactions de type van der Waals.

III.A.2. Complexes $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (31),
 $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (32), $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (33),
 $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ (34) et $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (35)

La préparation de ces complexes peut être réalisée en utilisant divers sels d'alcalino-terreux comportant des anions tels que nitrate ou perchlorate. Ces composés sont formés par réaction entre le complexe ligand-ion 3d, $\text{Cu}(\text{Ls}^i)$, 1 et 2, et le sel d'alcalino-terreux dans le méthanol. Les premiers composés se présentent sous forme de poudre. En revanche, le dernier complexe 35 ayant pu être cristallisé, nous avons pu déterminer sa structure cristalline.

III.A.2.a. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (35)

La figure III.2. représente un diagramme DIAMOND de l'unité asymétrique du complexe formée d'un di-cation $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}]^{2+}$ et de deux anions nitrate. Les valeurs des angles et longueurs de liaisons pertinents sont rassemblées dans le tableau III.2.

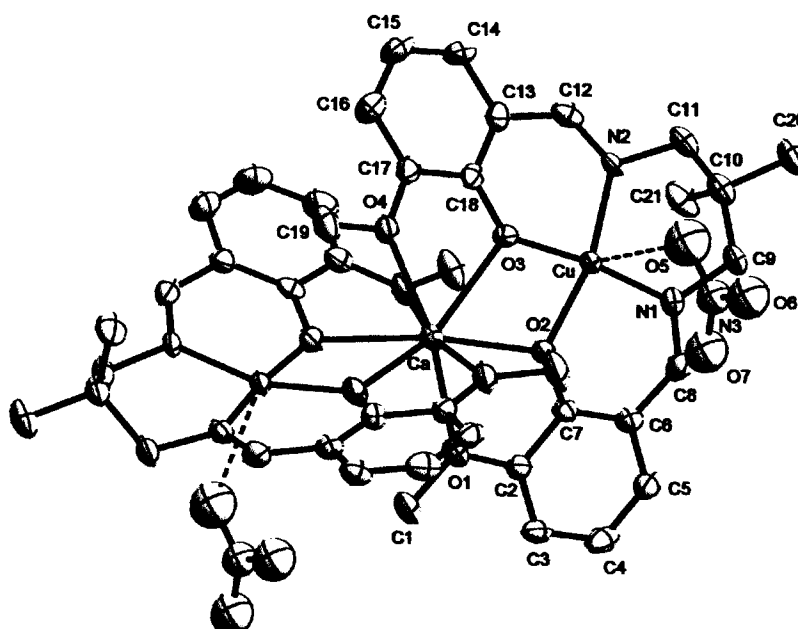


Figure III.2. Représentation DIAMOND de l'unité asymétrique du complexe 35. Les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté. Les ellipsoïdes thermiques sont dessinés avec une probabilité de 50%.

Les deux ligands Cu(Ls) forment un site O_8 dans lequel est inséré l'ion Ca^{2+} . Ce dernier est entouré de deux oxygènes phénolato et de deux oxygènes méthoxo de chaque ligand (opération de symétrie $(-x + 1/2, -y + 5/2, z)$). Les longueurs de liaisons Ca–O sont comprises entre 2,379(4) et 2,479(4) Å. Chaque ion cuivrique est entouré de deux atomes d'azote imino et de deux atomes d'oxygène phénolato en position équatoriale, il forme avec ces quatre proches voisins des liaisons de l'ordre de 1,95 Å et des angles compris entre 79,9(2)° et 96,3(2)°. L'environnement de ligands de chaque cuivre est complété par l'oxygène O5 d'un anion nitrate, situé à une distance de 2,854(5) Å. Cette observation nous permet de considérer que ces atomes de cuivre ont une coordinence 4+1 de type pyramide à base carrée. L'angle dièdre du plan moyen N1N2O3O2 est égal à 10,2(2)°, le cuivre étant à une distance de 0,124 Å de ce plan dans la direction de O5, et le calcium à une distance de 0,293 Å de ce même plan dans la direction opposée.

Tableau III.2. Distances inter-atomiques (Å) et angles de liaisons (°) sélectionnés du complexe 35.

Distances (Å)	Cu-N1	1,958(5)	Cu-O3	1,942(4)	Ca-O2	2,379(4)
	Cu-N2	1,972(4)	Cu-O5	2,854(5)	Ca-O3	2,415(4)
	Cu-O2	1,949(4)	Ca-O1	2,446(4)	Ca-O4	2,479(4)
Angles (°)	O2CuN1	92,5(2)	O3CuO2	79,9(2)	CuO3Ca	108,1(1)
	N1CuN2	96,3(2)	O2CaO3	62,8(1)	O1CaO1'	86,8(2)
	N2CuO3	91,5(2)	CuO2Ca	109,2(2)	O4CaO4'	89,0(2)

Par ailleurs, chaque ion cuivrique est lié au calcium par deux ponts phénolato, les angles CuO2Ca et CuO3Ca sont égaux respectivement à 109,2(2)° et 108,1(1)°. Les deux plans CaO2CuO3 ont un angle dièdre égal à 2,6(2)° et sont orthogonaux par raison de symétrie. Les trois centres métalliques, Cu, Ca, Cu, sont presque linéaires avec un angle Cu–Ca–Cu égal à 169,3° et des distances Cu...Ca et Cu...Cu respectivement égales à 3,537(1) et 7,042(2) Å. Cependant, la distance Cu...Cu la plus courte, égale à 5,212(2) Å, est celle, intermoléculaire, formée entre cuivres d'unités voisines liées par un pont monodente nitrato, ce qui conduit à des chaînes monodimensionnelles se développant dans la direction de l'axe *a*. (figure III.3.)

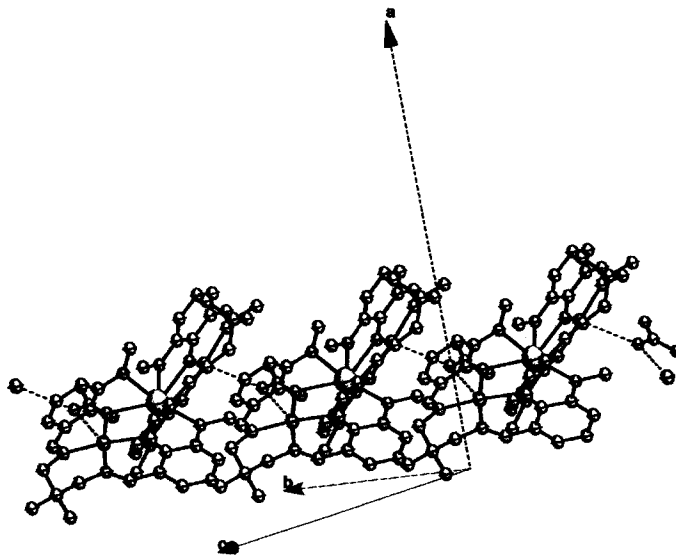


Figure III.3. Représentation d'une chaîne monodimensionnelle du complexe 35

III.A.2.b. Propriétés magnétiques des complexes $\text{Cu}_2(\text{Ls}^i)_2\text{M}''(\text{X})_2$

Aucune interaction intermoléculaire n'a été détectée pour les complexes dinucléaires dans lesquels l'ion Cu^{II} est associé à un centre alcalino-terreux diamagnétique. Cependant, l'étude magnétique des complexes trinucéaires montre que ces derniers peuvent être divisés en deux catégories. La première catégorie est celle des complexes trinucéaires comportant un anion nitrate. La courbe de variation du produit $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de T du composé 35 est représentée sur la figure III.4. La valeur de $\chi_{\text{M}}T$ reste constante sur tout l'intervalle de température, elle est égale à $0,77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Ceci nous permet de conclure qu'aucune interaction magnétique n'existe entre centres cuivriques, ni intramoléculaire (à travers l'ion alcalino-terreux), ni intermoléculaire (à travers l'anion nitrate). La deuxième catégorie est représentée par le complexe perchlorato, $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. La variation du produit $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de T de ce complexe est illustrée sur la figure II.A.3.b. A basse température, la valeur $\chi_{\text{M}}T$ diminue avec la température, indiquant la présence d'une interaction intermoléculaire antiferromagnétique faible entre centres cuivriques. Cette interaction est modélisée en utilisant l'équation de Bleaney-Bowers.^[123] La valeur de la constante de couplage conduisant au meilleur accord est $J = -0,75 \text{ cm}^{-1}$ pour une valeur de g égale à 2,05.

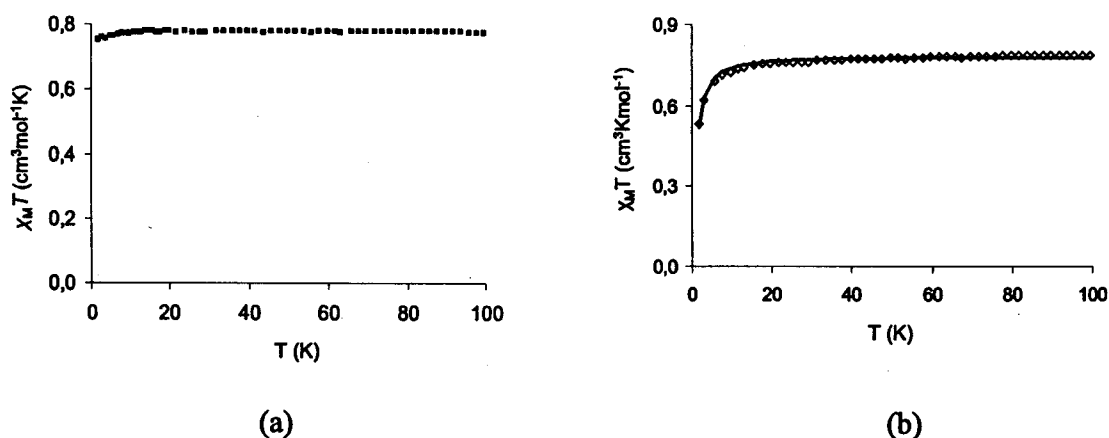


Figure III.4. Variation du produit $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de la température des complexes (a) : $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$, (b) : $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

III.A.3. discussion

Dans cette partie, des complexes cuivre/alcalino-terreux di et tri-nucéaires sont obtenus dans lesquels le centre métallique de calcium garde une coordinence 8, sans qu'aucune

molécule de solvant ne vienne s'ajouter à sa sphère de coordination. Cependant, la provenance des proches voisins du calcium est différente. En effet, ce centre est lié à un seul ligand-ion 3d dans le premier cas et à deux ligands-ions 3d dans le second cas. Sachant que les facteurs susceptibles d'influencer la nucléarité de ce type de complexes sont :

- la taille du métal inséré,
- la longueur de la chaîne carbonée reliant les deux fonctions amine (espaceur),
- la nature du contre ion ou de la dicétone utilisé,

divers complexes ont été synthétisés en faisant varier ces paramètres afin de mieux analyser leur influence respective. L'analyse des caractéristiques de ces différents complexes permet de tirer plusieurs enseignements.

Le rayon ionique du centre alcalino-terreux n'est pas responsable du changement de nucléarité. En effet, à l'exception des complexes de magnésium qui gardent un rapport Cu/Mg toujours égal à 1, la nucléarité dépend des autres paramètres dans le cas des alcalino-terreux, Ca ou Ba.

L'utilisation d'un espaceur plus rigide n'a pas modifié le rapport cuivre/alcalino-terreux. La variation de la longueur de l'espaceur reliant les deux fonctions amines est donc sans effet perceptible sur la nucléarité du complexe.

La modification du rapport cuivre/alcalino-terreux, nécessite l'utilisation de ligands auxiliaires ayant un fort pouvoir chélatant tels que les dicétones.

Bien que, le remplacement du calcium par un ion 4f soit généralement assez aisé, dans ce cas, partant de l'entité $\text{Cu}_2(\text{Ls}^i)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, l'addition d'une quantité stoechiométrique de sel de lanthanide n'a pas permis d'isoler le complexe $\text{Cu}_2(\text{Ls}^i)_2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ correspondant. En effet, plusieurs essais de substitution de l'ion calcium par un lanthanide effectués dans le but d'obtenir l'entité trinuéclaire Cu-Ln-Cu se sont révélés infructueux, bien que les rayons de ces deux centres métalliques soient comparables.

Au regard de ces résultats, il s'avère que l'affinité des alcalino-terreux pour un ligand de type polyéther à quatre atomes d'oxygène est supérieure à celle pour les anions nitrate, contrairement à ce qui est observé avec les ions lanthanides et alcalins. Le complexe $\text{Cu}_2(\text{Ls}^i)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ne permet pas d'atteindre son équivalent $\text{Cu}_2(\text{Ls}^i)_2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. Le rayon ionique du centre alcalino-terreux, n'est pas un facteur prépondérant dans la stoechiométrie du complexe isolé.



III.B. Composés 3d-4f

Dans cette partie, nous présentons les complexes dans lesquels sont associés un élément f et un métal de transition, qui sont intéressants du point de vue magnétique. Nous décrirons les complexes de lanthanides en examinant d'abord ceux du gadolinium dont le comportement magnétique peut être analysé théoriquement. La stratégie de synthèse de ces complexes repose sur l'utilisation de ligands à compartiments permettant de coordonner successivement et sélectivement tout d'abord un élément 3d, puis un élément 4f. En dehors des ligands symétriques classiques,^[1,124-131] nous nous sommes intéressés à l'élaboration de complexes dissymétriques originaux, préparés à partir de demi-unités ligands ou complexes, grâce auxquelles les deux centres métalliques sont liés par deux ponts différents.

III.B.1. Complexes dinucléaires Cu-Gd comportant deux ponts différents

Les complexes 3d-4f ont fait l'objet de plusieurs études en raison de leur intérêt tant du point de vue structural que magnétique.^[54,132-134] Principalement intéressés par la chimie de ce type de composés, nous présentons dans cette partie des composés formés à partir de demi-unités complexes de cuivre et de sels de gadolinium. L'obtention de ces composés, basée sur la réaction entre une entité $\text{Cu}(\text{Lz}^i)(\text{N}_3)$, 11, 12 et 13, (z désigne le type de groupement substitué en ortho du cycle aromatique, i représente le type d'espaceur) et le nitrate de gadolinium, a pour but d'associer un élément 3d et un lanthanide par l'intermédiaire de deux ponts de nature différente : un pont phénolato et un pont azoture. Cette synthèse ne donne pas le produit espéré mais conduit au complexe $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu\text{-OH})\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$, 36, caractérisé par sa structure cristalline (voir ci-après). Dans ce complexe, les deux centres métalliques sont liés par un pont phénolato et un pont hydroxo. Contrairement à ce que l'on attendait, le pont obtenu entre les deux centres métalliques est un hydroxo au lieu d'un azoture. Plusieurs tentatives ont été effectuées dans le but de stabiliser le pont azoture, en associant différentes demi-unités complexes avec des sels de lanthanides comportant différents contre anions. La structure cristalline d'aucun de ces complexes n'a pu être déterminée. Cependant, leur analyse par spectroscopie infra-rouge montre qu'aucun ne renferme l'anion azoture; ils semblent être analogues au complexe 36, sans présenter d'intérêt supplémentaire, raison pour laquelle les détails de synthèse de ces complexes n'ont pas été mentionnés dans ce manuscrit. Ces résultats peuvent s'expliquer par la grande affinité de l'oxygène pour les lanthanides.



III.B.1.a. Etude structurale du complexe $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu\text{-OH})\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (36)

La structure du complexe est représentée sur la figure III.5., les principaux angles de liaisons et distances inter-atomiques sont rassemblés dans le tableau III.3. L'unité asymétrique associe deux centres métalliques, cuivre et gadolinium, pontés par un oxygène phénolato (O1) et un oxygène hydroxo (O3), les métaux sont distants de 3,417(2) Å. Les quatre atomes formant le cœur du complexe, CuO1GdO3, sont coplanaires. Ce cœur est légèrement dissymétrique comme le reflètent les différences observées entre les angles CuO1Gd, CuO3Gd, respectivement égaux à 105,9(5)° et 106,5(4)°, et les distances Cu-O1, Cu-O3, Gd-O1 et Gd-O3, respectivement égales à 1,91(1), 1,92(1), 2,36(1) et 2,331(8) Å.

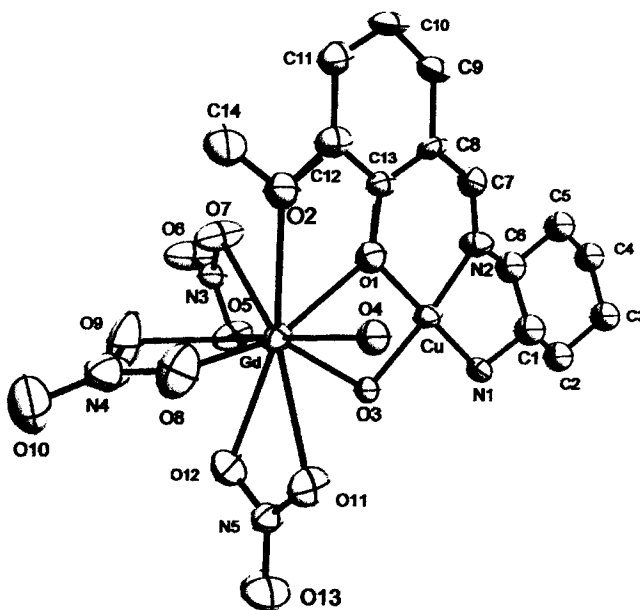


Figure III.5. Représentation Diamond de l'unité asymétrique du complexe 36. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

L'atome de cuivre est dans un environnement plan carré, entouré de deux atomes d'azote et d'un atome d'oxygène, provenant du ligand tridenté La^1 et d'un deuxième atome d'oxygène provenant de l'ion hydroxo. L'angle dièdre du plan formé par les quatre proches voisins du cuivre est égal à 2,6(5)°, le cuivre se trouve quasiment dans ce plan à une distance de 0,041 Å. L'atome de gadolinium est déca-coordiné, sa sphère de coordination étant occupée uniquement par des atomes d'oxygène provenant du ligand La^1 , du ligand hydroxo, de la molécule d'eau et des trois ions nitrate bidentes.

Tableau III.3. Distances inter-atomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du composé 36.

Distances (Å)	Cu-N1	1,99(2)	Gd-O1	2,36(1)	Gd-O7	2,56(2)
	Cu-N2	1,93(2)	Gd-O2	2,60(2)	Gd-O8	2,474(9)
	Cu-O1	1,91(1)	Gd-O3	2,331(8)	Gd-O9	2,50(2)
	Cu-O3	1,92(1)	Gd-O4	2,36(2)	Gd-O11	2,60(2)
	Cu-Gd	3,417(2)	Gd-O5	2,51(1)	Gd-O12	2,53(2)
	Cu-Cu	6,065(3)	Gd-Gd	5,77(2)		
Angles (°)	N1CuN2	85,8(6)	O3CuN1	97,4(5)	CuO1Gd	105,9(5)
	N2CuO1	94,3(6)	O1GdO3	65,2(4)	CuO3Gd	106,5(4)
	O1CuO3	82,5(5)	O1CuO3	82,5(5)		

Ces complexes dinucléaires sont associés par paires, formées d'un énantiomère (*R,R*) et d'un énantiomère (*S,S*), par l'intermédiaire de la liaison Cu...O11 (2,657(9) Å), reliant un ion cuivrique à l'un des oxygènes de l'anion nitrato. Cette liaison entraîne un allongement de la longueur de liaison Gd-O11 (2,60(2) Å), caractérisée habituellement par une valeur moyenne de 2,51(2) Å. Le cycle à cinq atomes formé entre le cuivre et le fragment diaminocyclohexyl de La¹ n'est pas plan, l'énantiomère (*S,S*) a une déformation gauche δ et l'énantiomère (*R,R*) a une déformation gauche λ . Le cycle diaminocyclohexyl a une conformation chaise.

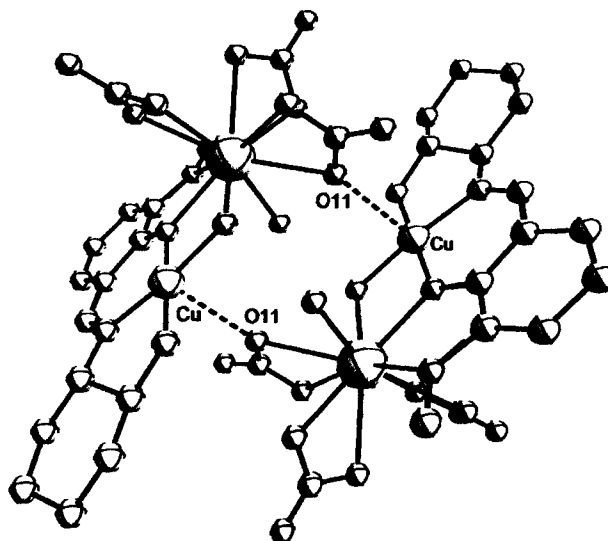


Figure III.6. Représentation d'une paire de molécules complexes de 36 associées par la liaison Cu...O11.



L'empilement cristallin du complexe résulte d'interactions par liaisons hydrogène; il se présente sous forme de chaînes monodimensionnelles de paires d'entités dinucléaires disposées de manière parallèle à l'axe *c*. Un fragment de la structure cristalline est illustré sur la figure III.7. Les distances entre donneur D et accepteur A (D-A), l'atome d'hydrogène et l'accepteur A (H...A) ainsi que les angles D-H...A sont rassemblés dans le tableau III.4.

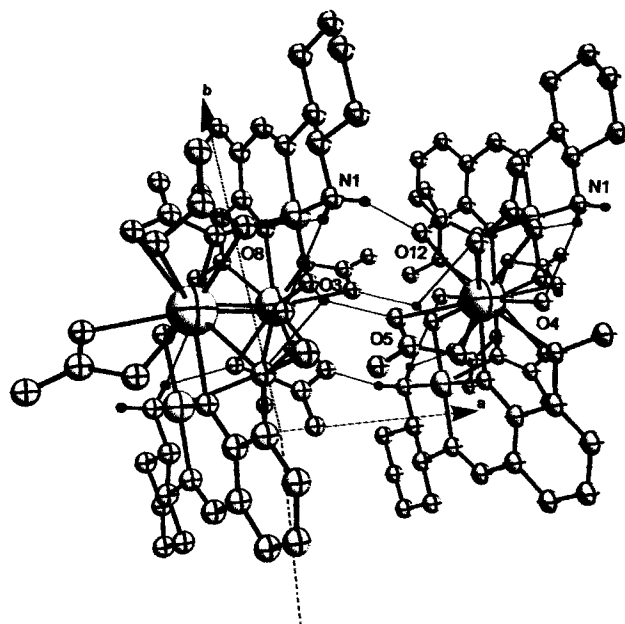


Figure III.7. Représentation d'un fragment montrant les liaisons hydrogène du complexe 36. Les atomes d'hydrogène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène ne sont pas représentés.

Ces liaisons interviennent entre l'atome d'oxygène O3 (hydroxo) et l'atome d'oxygène O5 d'un nitrato ainsi qu'entre l'atome d'azote N1 du fragment diaminocyclohexyl et l'atome d'oxygène O12 d'un autre nitrato. D'autres liaisons plus faibles existent au sein d'une même entité dinucléaire entre l'atome d'azote N1 du fragment diaminocyclohexyl et d'une part l'atome d'oxygène O4 de la molécule d'eau, et d'autre part l'atome d'oxygène O8 d'un ion nitrato.

Tableau III.4. Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du complexe 36.

	partenaires	H...A (Å)	D-A (Å)	D-H...A (°)
interaction	O3H33...O5	2,18(1)	2,90(2)	146,7(7)
	N1H12...O12	2,53(2)	3,25(2)	142,6(9)
	N1H13...O4	2,535(8)	3,21(2)	136,66(8)
	N1H13...O8	2,71(2)	3,42(2)	141,15(8)

III.B.1.b. Propriétés magnétiques du complexe 36.

Le comportement magnétique du complexe $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu\text{-OH})\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ est représenté sur la figure III.8., sous la forme de la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température, cette variation a été mesurée pour des températures comprises entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe.

Le produit $\chi_M T$ de ce composé à température ambiante, égal à $8,10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, est légèrement inférieur aux contributions d'un ion cuivre(II) de spin $S = 1/2$ et d'un ion gadolinium(III) de spin $S = 7/2$ indépendants, la valeur calculée étant de $8,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ pour $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Gd}} = 2$. Lorsque la température diminue, $\chi_M T$ augmente jusqu'à une valeur maximale de $9,57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 8 K. Ensuite, cette valeur diminue jusqu'à $9,32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 2 K. Le profil de cette courbe indique l'existence d'interactions ferromagnétiques intramoléculaires entre les ions cuivre(II) et gadolinium(III).

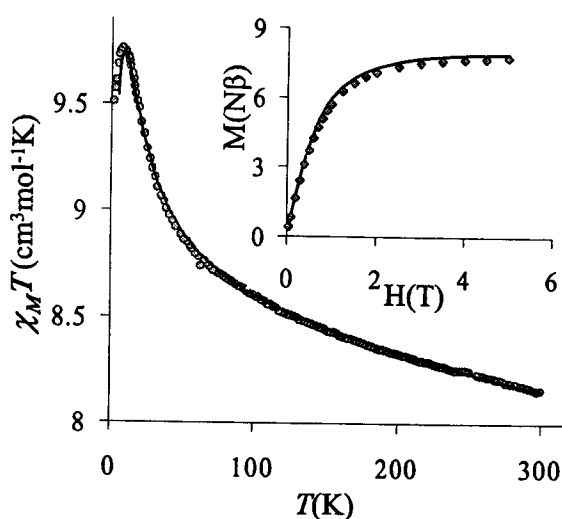


Figure III.8. Variation de la susceptibilité magnétique χ_M et du produit $\chi_M T$ du complexe 36 en fonction de la température. Traits pleins (théorique), cercles (valeurs expérimentales).

Les analyses quantitatives utilisant l'Hamiltonien $H = -J S_{\text{Cu}} \cdot S_{\text{Gd}}$ ont été réalisées avec le programme MAGPACK.^[135] Les courbes en traits pleins de la figure III.8. matérialisent le résultat de cette simulation. Afin de tenir compte des interactions intermoléculaires probables, au travers des liaisons hydrogène, une constante de couplage spin-spin zj' a été considérée (formalisme de l'approximation du champ moyen,^[91] la définition de la susceptibilité utilisée est : $\chi'_M = \chi/[1 - (2zj'\chi/Ng^2\beta^2)]$). La valeur des constantes de couplage correspondant au meilleur accord théorie/expérience sont $J = 8,4(1) \text{ cm}^{-1}$ et $zj' = -0,02(1) \text{ cm}^{-1}$, pour des valeurs $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Gd}} = 2$.

La figure en encart reflétant la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique à température constante, égale à 2 K, confirme le spin total élevé du complexe et par conséquent sa nucléarité. La fonction de Brillouin pour un spin $S = 4$, modélise bien les valeurs expérimentales. En outre, l'augmentation du champ jusqu'à 5 T, conduit à une aimantation à saturation de $8 N\beta$, en accord avec la valeur attendue pour un système de spin $S = 4$ ($g = 2$).

III.B.2. Complexes trinocléaires Cu-Gd-Cu : $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\text{HLe}^2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, **37** et $\text{Cu}_2(\text{Le}^2)_2(\text{OH})_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, **38**

D'autres essais de synthèse ont visé l'obtention de complexes 3d-4f possédant deux ponts de nature différente. Les échecs rencontrés, concernant la disparition de l'azoture avec les complexes précédents nous ont incité à utiliser d'autres types de précurseurs. Les complexes de cuivre de formule $\text{Cu}(\text{Le}^1)$, **14** et **15**, synthétisés dans le premier chapitre, semblaient être de bons candidats. En effet, le fragment pyrrolo lié au cuivre de ces composés à site externe de type O_2 ne peut pas jouer le rôle de pont vis-à-vis d'un autre centre métallique. Deux complexes trinocléaires non symétriques comportant deux centres métalliques de cuivre et un centre de gadolinium ont été obtenus. Le premier, caractérisé par sa structure cristalline a pour formule $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\text{HLe}^2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, **37**. Le gadolinium est lié à chacun des cuivres par l'intermédiaire de deux ponts : un pont phénolato et un pont hydroxo. La liaison Cu-N (formée entre le cuivre et l'azote du fragment pyrrolo du ligand Le^2) du précurseur $\text{Cu}(\text{Le}^2)$ est rompue et, de ce fait, la fonction pyrrole se reprotone. Le deuxième complexe $\text{Cu}_2(\text{Le}^2)_2(\text{OH})_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, **38**, n'a pas pu être cristallisé; il est caractérisé par spectroscopie infra-rouge et analyse pondérale (voir partie expérimentale III.B.2.). L'analyse de l'ensemble de ces résultats confirme le caractère oxophile du gadolinium.

III.B.2.a. Etude structurale du complexe **37**, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\text{HLe}^2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$.

L'unité trinocléaire du complexe est représentée sur la figure III.9., elle est formée de deux entités cationiques $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]^+$, d'un ligand chloro pontant, de deux ligands hydroxo pontants, d'un gadolinium et de deux ligands aquo. La structure est complétée par deux contre ions chlorure. Les distances inter-atomiques et les angles de liaison les plus pertinents sont rassemblés dans le tableau III.5.



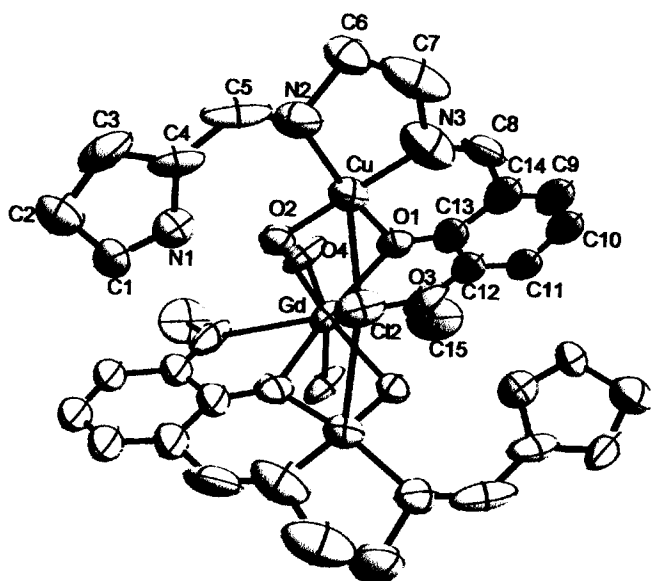


Figure III.9. Représentation Diamond de l'unité trinucléaire $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\text{HLe}^2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ du complexe 37. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 30% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

Le cation Gd^{III} est lié aux deux fragments $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]^+$ de l'unité trinucléaire par deux ponts Cu-O-Gd : un pont phénolato (O1) et un pont hydroxo (O2). En plus de ces deux oxygènes, le gadolinium est entouré par l'oxygène méthoxo (O3) du ligand Le^2 , et les oxygènes (O4, O4') de molécules d'eau. De ce fait, le gadolinium se trouve donc lié à huit atomes d'oxygène au centre d'un dodécaèdre défini par les deux trapèzes O1-O2-O3-O4 et O1'-O2'-O3'-O4' se déduisant l'un de l'autre par l'opération de symétrie $-x, -y, z$. Les atomes d'oxygène pontants et terminaux sont à une distance du gadolinium comprise entre 2,30(1) et 2,71(2) Å. L'ion Cu^{II} se trouve dans un environnement pyramidal dont la base carrée est formée par l'oxygène phénolato O1 et les atomes d'azote N2 et N3 provenant du ligand Le et par l'oxygène pontant du ligand hydroxo; la position apicale est occupée par un anion chloro pontant les deux atomes de cuivre de l'entité trinucléaire, l'angle Cu-Cl-Cu et la distance Cu-Cl sont égaux respectivement à $119,53(6)^\circ$ et 2,742(3) Å. L'angle dièdre du plan moyen N2N3O1O2 est égal à $2,8(6)^\circ$, le cuivre est hors de ce plan, décalé vers l'atome de chlore de 0,154 Å. Les trois centres métalliques Cu, Gd et Cu forment un angle quasiment droit par raison de symétrie, les distances $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ et $\text{Cu}\cdots\text{Gd}$ sont respectivement égales à 4,738(3) et 3,352(2) Å.

Tableau III.5. Distances inter-atomiques (Å) et angles de valence (°) sélectionnés du composé 37.

Distances (Å)	Cu-N2	2,00(2)	Cu-O2	1,97(1)	Gd-O2	2,33(2)
	Cu-N3	1,87(3)	Cu-Cl	2,742(3)	Gd-O3	2,30(1)
	Cu-O1	1,95(2)	Gd-O1	2,33(2)	Gd-O4	2,42(1)
Angles (°)	N2CuN3	84,7(8)	Cl2CuO1	88,5(4)	CuCl2Cu	119,53(6)
	N3CuO1	91,4(7)	Cl2CuO2	87,3(3)	CuGdCu	89,96(5)
	O1CuO2	81,7(5)	Cl2CuN2	102,2(4)	N2CuO1	169,1(5)
	O2CuN2	101,0(5)	Cl2CuN3	98,4(7)	N3CuO2	171,0(7)

L'empilement cristallin du complexe résulte de liaisons hydrogène associant les unités asymétriques adjacentes en chaînes infinies dans la direction *b*; ces liaisons hydrogène font intervenir l'atome d'oxygène O4 aquo et l'ion chlorure pontant (Cl2) de l'unité asymétrique voisine ($O4 \cdots Cl2 = 3,15(1)$ Å, opération de symétrie $-x, -y, z$). D'autres liaisons hydrogène intramoléculaires interviennent entre un contre-ion chlorure (Cl1) et d'une part l'oxygène O4 aquo (opération de symétrie $-x, -y, z$), et d'autre part l'oxygène O2 (hydroxo) avec des distances égales respectivement à 3,00(2) et 3,17(1) Å. Une troisième liaison hydrogène intramoléculaire intervient entre l'atome d'azote N1 du fragment pyrrole du ligand Le^2 et l'atome d'oxygène O2 (hydroxo) avec une distance $N1 \cdots O2$ égale à 2,77(2) Å et un angle $N1H1a \cdots O2$ égal à 157,0(2)°. Le réseau de liaisons hydrogène du complexe 37 est représenté sur La figure III.10.

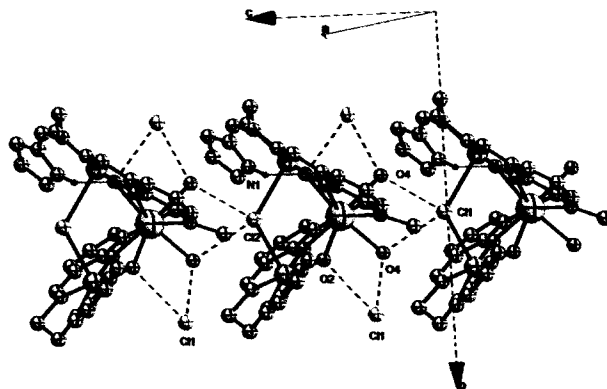


Figure III.10. Représentation du réseau de liaisons hydrogène du complexe 37. Les atomes d'hydrogène n'intervenant pas dans les liaisons hydrogène n'ont pas été représentés.

III.B.2.b. Propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique molaire, χ_M du composé 37 a été mesurée entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe. L'évolution du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du composé $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\text{HLe}^2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ est représentée sur la figure III.11.a. A température ambiante, le produit $\chi_M T$ ($8,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) présente la valeur attendue pour deux ions cuivre(II) de spin $S = 1/2$ et un ion gadolinium(III) de spin $S = 7/2$ non couplés. Lorsque la température diminue, $\chi_M T$ augmente jusqu'à atteindre une valeur maximum de $11,62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 7 K, puis diminue à plus basse température. Le profil de la courbe ressemble à celui obtenu pour le composé 36 présenté précédemment et indique la présence d'interactions ferromagnétiques entre cations Cu^{2+} et Gd^{3+} , comme observé dans les composés similaires de la littérature.^[53,113,136]

Cette courbe est modélisée avec l'Hamiltonien d'échange adapté au système trinucéaire $H = -J(S_{\text{Gd}}S_{\text{Cu1}} + S_{\text{Gd}}S_{\text{Cu2}})$. Une constante de couplage spin-spin zj' a été utilisée (formalisme de l'approximation du champ moyen^[91]), en considérant d'éventuelles interactions magnétiques intermoléculaires, la définition de la susceptibilité utilisée est : $\chi'_M = \chi/[1 - (2zj'\chi/Ng^2\beta^2)]$. Le meilleur accord, matérialisé par les traits continus de la figure II.B.2.b.1, est obtenu pour les valeurs $J = 4,4(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,0$ et $zj' = -0,05(1) \text{ cm}^{-1}$.

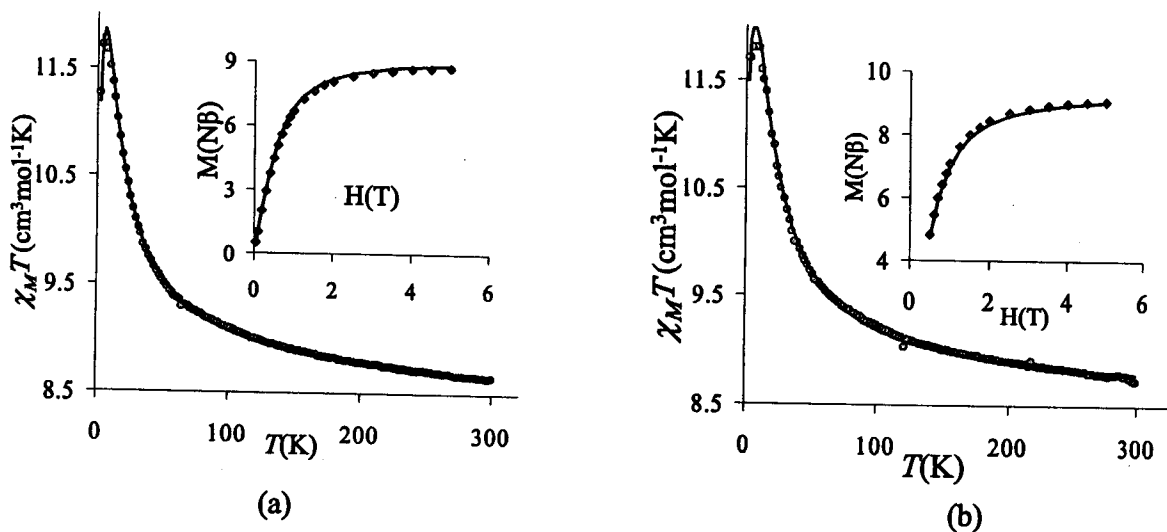


Figure III.11. Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température pour les complexes, (a) : 37 et (b) : 38. Les données expérimentales sont représentées par des cercles et carrés, et les courbes théoriques sont représentées par des traits continus.

L'étude magnétique du complexe $\text{Cu}_2(\text{Le}^2)_2(\text{OH})_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$, **38**, qui n'a pas pu être cristallisé, est en parfait accord avec l'analyse pondérale et la spectroscopie infra-rouge, confirmant son caractère trinuécléaire. L'évolution de son produit $\chi_M T$ en fonction de la température est représentée sur la figure III.11.b. Le meilleur accord, est obtenu pour les valeurs $J = 4,5(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,0$ et $zj' = -0,04(1) \text{ cm}^{-1}$.

III.B.3. Corrélations magnéto-structurales

La nature et l'intensité de l'interaction magnétique des complexes Cu-Gd de faibles nucléarités en fonction des paramètres structuraux ont suscité l'intérêt des chercheurs depuis plus de vingt ans. Deux corrélations ont été proposées : La première exprime la constante J en fonction de la distance Gd-Cu; les données expérimentales ont montré que cette loi n'était pas satisfaisante. La seconde, plus appropriée est celle donnant une corrélation entre la constante J et l'angle dièdre α du plan CuO_2Gd , exprimée par : $J = 11,5 \exp(-0,054\alpha)$.^[137] Cependant, quelques exceptions n'obéissent pas à cette loi.

En 2004 Paulovic et coll.,^[52] en se basant sur des études théoriques, ont remarqué que la plupart de ces complexes sont de symétrie C_{2v} , résultant des ponts symétriques de type phénolato.^[113] Il s'avère que le cas où une interaction antiferromagnétique a été décelée concerne un complexe de plus basse symétrie. Nous avons voulu vérifier le rôle de la symétrie en effectuant la synthèse de complexes Cu-Gd ayant deux ponts de natures différentes. Deux complexes, l'un dinuécléaire et l'autre trinuécléaire ont été synthétisés, possédant des ponts non symétriques. Les deux complexes présentent des interactions ferromagnétiques, ce qui montre que la symétrie n'est un facteur ni unique, ni prédominant de l'interaction magnétique.

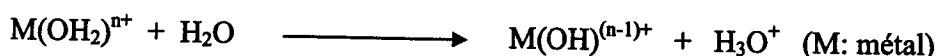
Le complexe dinuécléaire **36** possède un double pont, phénoxo-hydroxo. Ce cas de figure a été décrit une seule fois dans le cas du complexe tétranuécléaire Cu_2Dy_2 ^[138] qui est tout à fait différent de **36**. En effet, en plus de la différence de nucléarité, le pont hydroxo du complexe Cu_2Dy_2 est μ_3 -pontant entre deux atomes de dysprosium et un atome de cuivre, alors qu'il relie un atome de gadolinium à un atome de cuivre suivant un mode μ dans le cas du complexe **36**. Du point de vue magnétique, cette différence peut être très importante.

Le site externe de type O_2 du complexe précurseur **15** favorise la formation d'un composé trinuécléaire Cu-Gd-Cu, ce qui est en accord avec la détermination structurale du complexe **37**. La réaction avec le chlorure de gadolinium conduit à la coupure de la liaison Cu-N et à



reprotonation de l'atome d'azote du pyrrole. Cette déficience en charge négative entraîne l'insertion de deux ponts hydroxo, Cu–O(H)–Gd.

La nature des ponts formés entre gadolinium et cuivre des complexes 36 et 37 sont presque similaires, ceci confirme le caractère acide du gadolinium dans un solvant protique, déjà mis en évidence dans un complexe de cuivre ressemblant au complexe 15 et contenant un imidazole au lieu du cycle pyrrole.^[139] Dans ce cas, l'atome d'azote de l'imidazole n'est pas impliqué dans la sphère de coordination du cuivre, il se reprotonne sans coupure de la liaison Cu-N. Dans les solvants protiques, les solutions d'ions positifs sont acides.



Ces protons sont captés par une fonction pyrrole ou azoture N_3^- . Cette réaction est suivie par l'insertion d'un groupe hydroxo entre le cuivre et le gadolinium. Ce phénomène explique bien pourquoi nous n'avons pu préparer des complexes comportant des doubles ponts phénoxo-azoture.

Afin de mieux étudier les paramètres structuraux susceptibles d'influencer l'intensité de l'interaction magnétique des complexes dinucléaires Cu-Gd, nous avons rassemblé leurs caractéristiques dans le tableau ci-après.

Tableau III.6. Paramètres structuraux et magnétiques d'un ensemble de complexes dinucléaires Cu-Gd.

Réf	N°	complexe	J (cm ⁻¹)	α (°)	J_{cal} (cm ⁻¹)	$ AJ $
[140]	a	Cu(Ls ₁ ⁸)Gd(hfa) ₃	0,8	47,4	0,89	0,09
[55]	b	Cu(Ls ⁵)(O ₂ COMe)Gd(thd) ₂	4,2	19,1	4,09	0,11
[141]	c	Cu(Ls ⁵)(C ₃ H ₆ O)Gd(NO ₃) ₃	4,8	16,6	4,69	0,11
[113]	d	Cu(Ls ⁵)(Cl) ₂ Gd(H ₂ O) ₄	10,1	1,7	10,49	0,39
[54]	e	Cu(Ls ₁ ²)Gd(hfa) ₃	1,42	47	0,9	0,52
[53]	f	Cu(Ls ⁷)Gd(NO ₃) ₃	6,8	12,9	5,73	1,1
[10]	g	Cu(Ls ⁷)Gd(O ₂ CCF ₃) ₃	4,42	13,5	5,54	1,12
[2]	h	Cu(Ls ₂ ³)Gd(NO ₃) ₃	5,4	7,1	7,83	2,43
	36	[Cu(La ¹)(μ-OH)Gd(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	8,4	0,3	11,31	2,9
[2]	i	Cu(Ls ₂ ¹)(H ₂ O)Gd(NO ₃) ₃	6,3	2,1	10,26	3,96

Ces résultats montrent que l'angle dièdre est le facteur prépondérant qui régit l'interaction magnétique. En effet, dans la majorité des cas, les plus grands angles correspondent aux plus faibles valeurs de J et vice versa. Cependant, les valeurs de $|\Delta J|$ exprimant la différence entre les valeurs calculées par la loi mentionnée ci-dessus et les valeurs observées confirment que l'angle dièdre n'est pas le seul paramètre qui influence le type d'interaction, et que cette loi n'est pas vraiment adéquate pour tous les types de ligands. En effet, l'écart ΔJ est assez prononcé pour les complexes possédant des diamines cycliques ou plus rigides. Il faut noter aussi, que l'écart ΔJ est plus important pour le complexe **i** ayant un double pont phénoxo que pour le complexe **36** possédant un double pont phénoxo-hydroxo. Ce résultat confirme que le type d'interaction magnétique n'est pas lié à la symétrie du complexe.

Sur la base des informations dont nous disposons, nous pouvons dire que le rôle déterminant du facteur structural est un argument expérimental fort en faveur de la contribution décisive des orbitales 5d du gadolinium aux propriétés magnétiques de ces complexes. Le caractère ferromagnétique du couplage entre les ions Gd et Cu pourrait être dû à une interaction de configuration entre l'état fondamental et un état excité résultant du transfert partiel d'un électron des orbitales 3d du cuivre vers les orbitales 5d du gadolinium, modèle proposé par O. Kahn,^[142] sur la base des travaux de Goodenough.^[143] Il pourrait aussi être dû à un phénomène de polarisation des orbitales, selon le modèle proposé par Gatteschi^[138]. Davantage de données structurales et magnétiques de systèmes binucléaires discrets Gd-Cu en général et comportant des ponts non symétriques en particulier, doivent être accumulées et analysées afin de comprendre la nature et l'intensité de l'interaction magnétique entre les deux ions, qui dépendent de variations fines de topologie du système.

III.B.4. Complexes tétranucléaires $[\text{Cu}(\text{L})\text{In}]_2$

Depuis la synthèse des clusters métalliques de type Mn_{12} ou Mn_{12} acétate fonctionnant comme aimant moléculaire à l'échelle nanométrique, qui a donné le nom de Single-Molecule Magnet (SMM),^[144,145] ces systèmes ont reçu une attention particulière. De ce fait, différents complexes présentant des propriétés d'aimants moléculaires (SMM) ont été obtenus avec le vanadium (III),^[146,147] le nickel,^[148] le fer (III) $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$,^[149,150] et $[\text{Fe}_4(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$ avec tacn et dpm correspondent à 1,4,7-triazacyclononane et à dipivaloyméthane et les lanthanides.^[151] Ces systèmes sont caractérisés, dans leur état cristallin, par une forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale (z) et souvent aussi par un



spin total S élevé. Cependant, les conditions d'obtention des SMM ne sont pas facilement réalisables et leurs températures de transition sont pour la plupart au dessous de la température de l'hélium liquide. Le comportement de SMM n'est pas limité à ces types de complexes, mais d'autres systèmes de type Cu-Ln (Ln = Tb, Dy) sont eux aussi des aimants moléculaires à haut spin.^[121,152-154]

III.B.4.a. Complexes $[\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\} \{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: **39** et $(\text{Cu}(\text{Lj}^1)\text{Gd}(\text{NO}_3)_2)$: **40**

La synthèse de ces complexes, basée sur le complexe précurseur **17**, est décrite dans la partie expérimentale (III.B.3). Seul le complexe avec le terbium a pu être cristallisé. Malheureusement, l'insertion d'un ion lanthanide dans le site externe O_3N (à ne pas confondre avec l'anion NO_3), provoque l'hydrolyse de la liaison imine, ce qui entraîne la disparition du centre chiral.

III.B.4.a.α. Etude structurale du complexe **39**, $[\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\} \{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La représentation DIAMOND des deux entités dinucléaires (a) et (b) du complexe **39** avec numérotation des atomes est illustrée sur la figure III.12. Les distances inter-atomiques ainsi que les angles de valence sont rassemblés dans les tableaux III.7. et III.8.

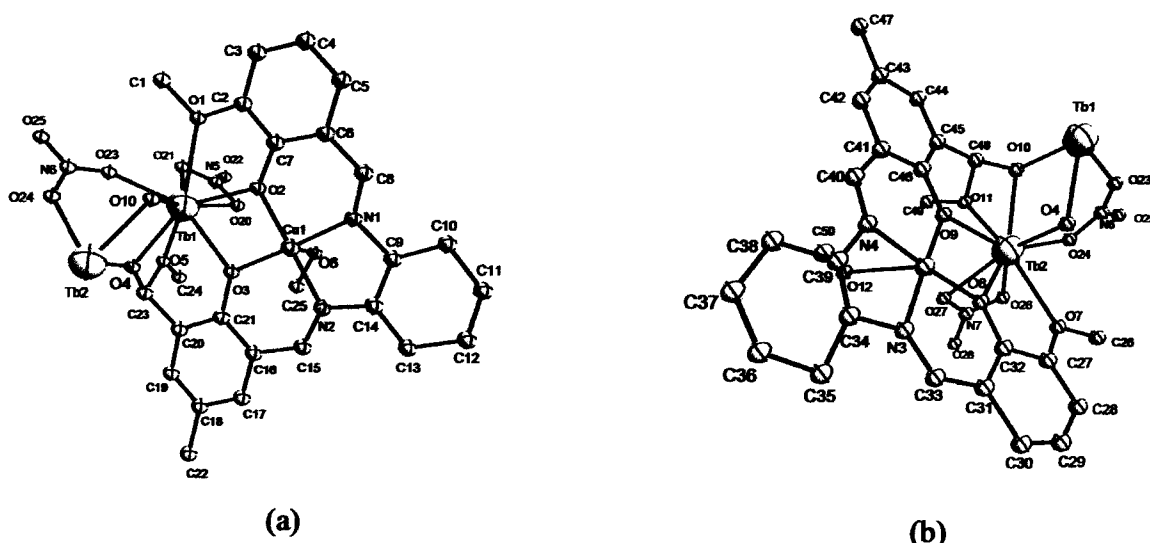


Figure III.12. Représentation Diamond des deux unités dinucléaires (a) et (b) du complexe $[\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\} \{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **39**. Les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 40% et les atomes d'hydrogène sont omis par raison de clarté.

Le complexe est formé de deux entités constitutives, $\{\text{CuLj}^1(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}$ et $\{\text{CuLj}^1(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}$, et de six molécules d'eau en occupation 0,5. Chaque entité dinucléaire est formée d'un centre métallique de cuivre et un centre de terbium liés par deux ponts phénolato O2 et O3. L'angle dièdre du plan Tb1O2Cu1O3 est égal à $3,8(5)^\circ$; la distance Cu1-Tb1 et les angles Cu1O2Tb1 et Cu1O3Tb1 sont respectivement égaux à $3,414(2)$ Å, $105,9(5)^\circ$ et $104,5(4)^\circ$. La principale différence entre les deux entités dinucléaire vient du fait que l'ion cuivre est lié à une molécule de méthanol dans la première entité et est lié à un anion méthoxo en alternance avec un anion hydroxo, chacun en occupation 0,5, dans la deuxième entité. Cependant, les distances et angles de liaisons des deux entités sont quasiment identiques, raison pour laquelle nous les mentionnons uniquement pour une seule entité dinucléaire.

Le cuivre est environné de cinq atomes, le plan de base est formé de deux atomes d'azote N1 et N2 et deux atomes d'oxygène O2 et O3 du ligand Lj¹, l'angle dièdre de ce plan est égal à $5,3(5)^\circ$. La position apicale est occupée par l'atome d'oxygène O6 du méthanol dans la première entité et l'atome d'oxygène O12 du méthoxo dans la deuxième entité. La longueur de liaison Cu1-O6 égale à $2,65(2)$ Å, est largement supérieure à celle des liaisons équatoriales du cuivre avec N1, N2, O2 et O3 comprises entre $1,894(9)$ et $1,93(2)$ Å, indiquant une élongation axiale importante de la géométrie pyramidale suivant Cu1-O6; cette géométrie pyramidale peu distordue est caractérisée par une valeur de τ égale à 0,088. L'atome de terbium présente un nombre de coordination de neuf. Il est entouré de deux oxygènes phénolato (O2 et O3), trois oxygènes provenant de deux fonctions hemi-acétal, (deux oxygènes, O4 et O5, provenant de la première fonction et le troisième, O10, provenant de la deuxième fonction), un oxygène méthoxo (O1) et trois oxygènes (O20, O21 et O23) provenant d'un anion nitrate chélatant et d'un anion nitrate pontant. Les longueurs de liaison Tb1-O sont comprises entre $2,24(1)$ et $2,56(2)$ Å.

Tableau III.7. Distances interatomiques (Å) sélectionnées du composé 39.

Distances (Å)	Cu1-N1	1,93(2)	Cu1...Tb1	3,414(2)	Tb1-O4	2,31(2)
	Cu1-N2	1,91(2)	Cu2...Tb2	3,403(3)	Tb1-O5	2,46(1)
	Cu1-O2	1,92(1)	Tb1...Tb2	3,723(2)	Tb1-O20	2,52(2)
	Cu1-O3	1,894(9)	Tb1-O1	2,56(2)	Tb1-O21	2,45(2)
	Cu1-O6	2,65(2)	Tb1-O2	2,351(9)	Tb1-O23	2,42(1)
	Cu1...Cu2	5,251(3)	Tb1-O3	2,40(1)	Tb1-O10	2,243(9)

Tableau III.8. Angles de valence (°) sélectionnés du composé 39.

Angles (°)	N1Cu1N2	86,1(5)	O6Cu1N2	85,2(6)	O3Tb1O4	74,0(3)
	N2Cu1O3	96,3(5)	O6Cu1O2	102,6(5)	O4Tb1O5	54,4(5)
	O2Cu1O3	84,4(4)	O6Cu1O3	91,1(5)	O20Tb1O21	51,7(5)
	O3Cu1N1	177,5(5)	O1Tb1O2	62,8(3)	Tb1O4Tb2	109,5(4)
	O6Cu1N1	89,9(5)	O2Tb1O3	65,1(3)	Tb1O10Tb2	109,1(4)

Les terbiums des entités $\{\text{CuLj}^1(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}$ et $\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}$ sont liés par deux ponts alkoxo et un pont nitrato. La distance entre les deux terbium est égale à 3,723(2) Å, les angles Tb1O4Tb2 et Tb1O10Tb2 sont égaux respectivement à 109,5(4)° et 109,1(4)°; l'angle dièdre du cycle formé par les atomes Tb1, O4, Tb2 et O10 est égal à 5,5(4)°. Ces deux entités sont presque parallèles, l'angle entre les deux plans portant les cycles (Tb1O3Cu1O2) et (Tb2O9Cu2O8) est égal à 8,4(3)°, la distance Cu1...Cu2 est égale à 5,251(3) Å.

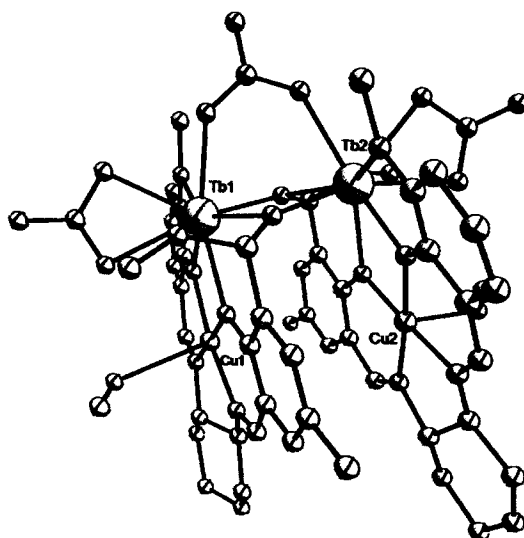


Figure III.13. Représentation Diamond de l'unité tétranucléaire du complexe 39

L'oxygène méthanolato O6 et celui, O20, de l'un des nitrato sont connectés par une liaison hydrogène intradinucléaire caractérisée par une distance D...A de 2,90(3) Å. La distance de 3,42(4) Å entre O12 et O27 de l'unité dinucléaire (b) comparée à celle (2,90(3) Å) entre atomes équivalents O6 et O20 de l'unité dinucléaire (a) est en accord avec l'absence de liaison H dans l'unité (b) comme attendu du fait de la déprotonation du méthanol en anion méthanolate.

Compte tenu de la qualité médiocre du cristal et donc de la faible résolution de cette structure, il n'a pas été possible de mettre clairement en évidence le réseau complexe de liaisons hydrogène auquel participent les molécules d'eau de cristallisation, les anions nitrato, methanolato et methoxo et plusieurs atomes d'oxygène du ligand polydente.

III.B.4.a.β. Propriétés magnétiques

L'étude du comportement magnétique du complexe 'linéaire' Cu-Tb-Tb-Cu, **39**, ne peut être effectuée que qualitativement, du fait de la contribution orbitalaire du terbium.

La variation du produit $\chi_M T$ pour le complexe **39** met en évidence l'existence d'une interaction Cu-Tb ferromagnétique. Par contre, l'absence de décroissance au dessous de 4 K est en accord avec l'absence d'interaction Tb-Tb.

L'étude de susceptibilité magnétique en champ magnétique alternatif du complexe **39** aux fréquences de 10, 100, 500 et 1000 Hz met en évidence une valeur non nulle de la composante imaginaire (hors phase) de la susceptibilité magnétique, χ'' , au dessous de 3 K. La variation de χ'' du complexe **39** pour ces 3 fréquences en fonction de la température (10-2 K) est représentée figure III.14. Ceci suggère un comportement de type SMM. L'absence de maxima entre 3 et 2 K, température minimale qui peut être atteinte avec notre équipement, indique que des mesures à plus basse température seraient nécessaires pour pouvoir confirmer que **39** présente bien un comportement de type SMM. Ces mesures, qui doivent être effectuées dans un laboratoire spécialisé, n'ont pas encore pu être réalisées à cette date.

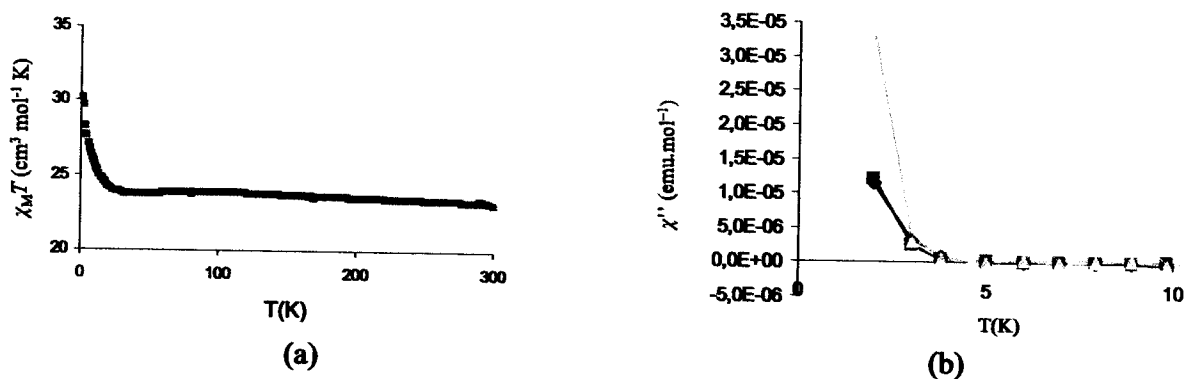


Figure III.14. (a) : Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du complexe **39**, (b) : Variation de χ'' (10, 100, 500 et 1000 Hz) en fonction de la température (10-2 K) du complexe **39**.

Nous avons essayé de préparer l'équivalent du complexe précédent avec le gadolinium, complexe 40, mais faute de cristaux de bonne qualité, nous n'avons pu déterminer la structure moléculaire de ce complexe par diffraction des RX. Le comportement magnétique de ce complexe est représenté sur la figure III.15. sous la forme de la variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température. Cette mesure a été réalisée pour des températures comprises entre 2 et 300 K dans un champ magnétique de 1000 Oe.

Le produit $\chi_M T$ de ce composé à température ambiante, égal à $16,14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, est légèrement inférieur à la valeur calculée de $16,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ pour deux ions cuivre(II) de spin $S = 1/2$ et deux ions gadolinium(III) de spin $S = 7/2$ non couplés. Lorsque la température diminue, $\chi_M T$ augmente jusqu'à une valeur maximale de $17,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 12 K. Ensuite cette valeur diminue jusqu'à $14,52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 2 K.

Cette courbe est modélisée avec l'Hamiltonien d'échange adapté au système tétranucléaire $H = -2J(S_{Cu1} S_{Gd1} + S_{Cu2} S_{Gd2}) - 2j(S_{Gd1} S_{Gd2})$. Le meilleur accord, matérialisé par les traits continus de la figure III.15., est obtenu pour les valeurs $J = 4,07 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1,97$ et $j = -0,038 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats indiquent l'existence d'interactions ferromagnétiques intramoléculaires entre les ions cuivre(II) et gadolinium(III). Par contre, la décroissance de $\chi_M T$ à basse température peut être due à la présence d'une interaction Gd-Gd antiferromagnétique, ce qui montre que les deux complexes 39 et 40 ne sont pas vraiment équivalents. Cette inéquivalence structurale a été confirmée par l'analyse RX poudre du complexe 40 qui montre que les deux complexes 39 et 40 ne sont pas isostructuraux.

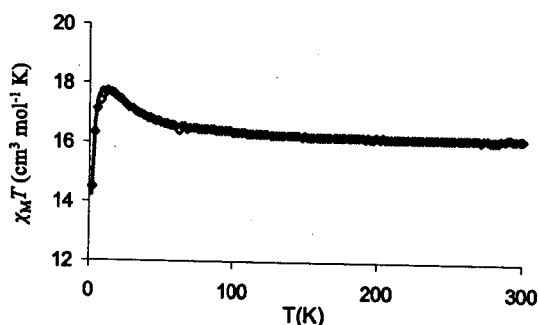


Figure III.15. Variation du produit $\chi_M T$ en fonction de la température du complexe 40

Conclusion

Il existe actuellement de nombreux assemblages lanthanide-métal de transition et, dans une moindre mesure, des assemblages alcalino-terreux-métal de transition. Cependant, la nature des métaux, leur degré d'oxydation ainsi que les ligands permettant ces associations présentent une grande diversité, selon les buts recherchés. Dans notre cas, deux groupes de complexes hétéro-bimétalliques peuvent être distingués.

Dans le premier groupe, nous avons présenté les complexes dans lesquels sont associés un alcalino-terreux et un métal de transition. Une série de complexes a été préparée avec des rapports cuivre/alcalino-terreux différents (III.A.). Nous avons constaté que le rayon ionique du centre alcalino-terreux n'est pas un facteur prépondérant dans la stoechiométrie des complexes cuivre-alcalino-terreux isolés et que l'ion calcium a une plus grande affinité pour le site O_4 que pour le nitrate.

Les complexes hétéro-bimétalliques du deuxième groupe, associant un élément 4f et un métal de transition 3d, ont été préparés pour l'étude de leurs propriétés physiques. Les ligands assembleurs sont des bases de Schiff non symétriques apportant des ponts différents. Les complexes Cu-Gd obtenus ne possèdent pas de symétrie C_{2v} et ils présentent des interactions de type ferromagnétiques, ce qui montre que la symétrie C_{2v} , n'est un facteur ni unique ni prépondérant de l'interaction magnétique. Sur la base des informations dont nous disposons, nous pouvons dire que l'angle dièdre est le facteur prépondérant régissant l'interaction magnétique et que la contribution des orbitales 5d joue un rôle décisif dans le magnétisme de ces complexes.

L'hydrolyse de la fonction imine a empêché la formation d'un complexe possédant des centres chiraux près de chacun des ions métalliques 3d et 4f. Cependant, un comportement de type SMM est vraisemblable pour le complexe tétranucléaire obtenu Cu-Tb-Tb-Cu, ce qui indique que la présence d'une interaction Tb-Tb n'exclut pas l'obtention de SMM.

CONCLUSION GENERALE



Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel l'ingénierie de matériaux magnétiques moléculaires à base de complexes d'ion métalliques avec différents types de ligands et suivant différentes stratégies. Les voies explorées se sont révélées plus au moins fructueuses et ont conduit à des résultats pour le moins intéressants et porteurs de perspectives variées.

Un des objectifs principaux de ce travail était de synthétiser des complexes associant un élément 3d et un élément 4f au moyen de ponts différents et d'explorer leurs propriétés magnétiques. Pour ce faire, la première étape essentielle de notre travail a consisté en la synthèse et la caractérisation de complexes mononucléaires de cuivre non symétriques.

Dans le premier chapitre, différentes approches ont été développées pour synthétiser des complexes précurseurs possédant deux cavités distinctes. Afin d'étudier l'effet de l'architecture du ligand et plus précisément l'influence de la nature des atomes donneurs sur le type d'interaction magnétique, nous avons entrepris la synthèse de nouveaux complexes polydentés mixtes de symétrie plus basse, en faisant intervenir la complémentarité d'hétéroatomes différents.

Dans le deuxième chapitre, nous avons réalisé la synthèse de deux séries de complexes polynucléaires de cuivre dans le but d'étudier l'influence des facteurs stériques des ligands base de Schiff sur la nucléarité de ces complexes.

En effet, l'orthovanilline conduit uniquement à des complexes bimétalliques quel que soit le type de connecteur, le lien entre les centres métalliques étant assuré par un pont hydroxo unique, contrairement à la majorité des cas décrits dans la littérature. En présence de diamine racémique, la caractéristique la plus significative de la structure de ces composés, vient du fait que dans chaque unité asymétrique les ligands incluent un fragment diamino de même chiralité, mais l'agencement centrosymétrique des molécules au sein du cristal ne conduit pas à la séparation des énantiomères à l'état cristallin. L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes révèle que la nature de l'interaction est très sensible aux paramètres structuraux. La nature de l'interaction magnétique change avec l'angle Cu-O-Cu de ferromagnétique (au dessous de 107°) à antiferromagnétique (au dessus de 109°). Il faut noter que nous avons synthétisé le premier complexe dinucléaire de cuivre possédant un seul pont hydroxo et présentant un comportement ferromagnétique.

Les complexes trinucéaires faisant intervenir l'aldéhyde salicylique comme ligand ont une structure de type cubane défectif, avec des centres métalliques présentant une géométrie



d'environnement de ligands différente. L'étude des propriétés magnétiques de ces complexes, montre qu'ils présentent tous un comportement antiferromagnétique. A cet égard, les complexes trinucéaires $\text{Cu}_3(\text{OH})$, possédant un système de spin à trois électrons sont très importants parce qu'ils nous offrent l'opportunité de tester le modèle d'échange magnétique.

Dans le troisième chapitre, deux groupes de complexes peuvent être distingués

Les complexes cuivre-alcalino terreux, avec des rapports Cu/Ca différents de 1. Ces complexes ont été synthétisés pour être utilisés comme moyen d'accès aux complexes trinucéaires Cu-Gd. Cependant, le complexe $\text{Cu}_2(\text{Ls}^1)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ne permet pas d'atteindre son équivalent $\text{Cu}_2(\text{Ls}^1)_2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. Ceci provient de la différence d'affinité entre les ions Ca^{2+} et Gd^{3+} vis à vis des anions nitrate et du site de coordination O_4 du complexe utilisé comme ligand. L'affinité de Ca^{2+} est plus grande pour le site O_4 que pour les nitrates, le contraire étant vrai pour les ions Gd^{3+} . Par ailleurs, nous avons pu constater que le rayon ionique du centre alcalino-terreux, n'est pas un facteur prépondérant dans la stoechiométrie du complexe isolé. L'utilisation d'un ligand auxiliaire ayant un fort pouvoir chélatant (dicétone) est responsable de la modification du rapport cuivre/alcalino-terreux.

Nous sommes parvenus à isoler des complexes Cu-Gd ne possédant pas de symétrie C_{2v} , mais nous avons été dans l'impossibilité de garder le pont azoture dans les complexes dinucéaires, celui-ci étant remplacé par un pont hydroxo. Une compréhension plus précise des phénomènes intervenant lors de la synthèse permettrait d'optimiser les conditions opératoires. En effet, le caractère acide du gadolinium en milieu protique semble en être responsable. Les protons impliqués dans la réaction sont captés par une fonction pyrrole ou azoture N_3^- . Cette déficience en charge négative entraîne l'insertion de pont hydroxo entre le gadolinium et le cuivre pour les complexes di et trinucéaire.

Les complexes ainsi isolés ne possèdent pas de symétrie C_{2v} et présentent un comportement ferromagnétique. Ces résultats montrent que l'angle dièdre est le facteur prépondérant qui régit l'interaction magnétique. Cependant, nous avons constaté que la loi exprimant la corrélation entre la constante J et l'angle dièdre s'applique mieux dans la cas des diamines comportant des chaînes latérales que dans le cas où les deux azotes de la diamine sont liés directement à des cycles (1,2-diaminocyclohexane, *O*-phénylènediamine).

L'obtention de propriétés SMM est liée à l'existence d'entités à haut spin. Ainsi les molécules ne comportant que des interactions 3d-4f sont favorables puisque ces interactions



sont de type ferromagnétique dans la très grande majorité des cas. Néanmoins, il a été montré que la présence d'enchaînement Tb-Tb n'est pas rédhibitoire pour l'obtention de SMM.

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

- synthétiser des complexes non symétriques avec d'autres types de diamines comportant des chaînes latérales plus longues, pour vérifier si même dans le cas des complexes non symétriques, la loi exprimant la constante J en fonction de l'angle dièdre s'applique mieux pour les diamines comportant des chaînes latérales.
- synthétiser des complexes possédant un double pont phénoxo-azoture, en utilisant des complexes de gadolinium de type $Gd(hfa)_3(H_2O)_2$ (hfa: hexafluoro-acétylacétonate). Contrairement aux ions nitrate, le hfa reste lié au gadolinium, ce qui permet d'isoler des entités moléculaires. Ces complexes à double pont phénoxo-azoture, nous permettent de vérifier le rôle de la nature du pont sur l'interaction magnétique.



PARTIE EXPERIMENTALE

Attention ! Les sels et les complexes de perchlorates sont potentiellement explosifs et sont manipulés en quantité n'excédant pas 400 mg et avec la plus grande précaution.



I. Complexes mononucléaires de cuivre et de nickel

I.A. Complexes cuivrique de bases de Schiff symétriques

I.A.1. Cu(Ls²) (1) et Cu(Ls⁵) (2)

20 mmole (3,04 g) d'orthovanilline, 10mmole (1g) de Cu(OH)₂, 10 mmole de diamine (soit 0,60 g de l'éthylènediamine (Cu(Ls²) ou 1,02 g de 1,3-diamino-2,2-diméthylpropane (Cu(Ls⁵)) et 20 mmole (0,8 g) de NaOH sont dissous dans 50 mL d'éthanol. Le mélange est chauffé durant 10 mn à ébullition. Après refroidissement, un précipité est récupéré par filtration sur fritté, lavé à l'éthanol puis au diéthyl éther. Rendement (3,40 g, 80%).

> IR

1 : 3052, 2946, 1628, 1600, 1457, 1437, 1213, 728.

2 : 3500, 2960, 2906, 1618, 1474, 1449, 1224, 1072, 741.

> AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
1 Cu(Ls ²)	vert	53,27 (53,00)	6,08 (4,94)	6,71 (6,87)
2 Cu(Ls ⁵)	vert	56,04 (55,80)	6,44 (6,24)	6,26 (6,20)

I.B. Complexes dissymétriques du cuivre

I.B.1. Les demi-unités complexes de cuivre

I.B.1.a. Complexes de cuivre obtenus par effet de gabarit : Cu(Lz¹)(py)(ClO₄)

Le réactif Cu(Lz¹)(py)(ClO₄) est obtenu d'après la procédure décrite dans la littérature ^[18, 26]. Il est formé en ajoutant à des quantités équimolaires d'aldéhyde et du sel de cuivre un excès de base monodente (pyridine) puis une diamine préalablement dissoute dans le méthanol. Au bout de deux heures un précipité abondant apparaît avec un rendement de 90 à 95%.

> IR

Cu(La¹)(py)(ClO₄) (3) : 3294, 2931, 1637, 1601, 1473, 1446, 1321, 1247, 1223, 1094, 974, 699, 623.



$\text{Cu}(\text{La}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (4) : 3320, 3259, 1641, 1605, 1446, 1295, 1248, 1227, 1098, 1082, 747, 700, 621.

$\text{Cu}(\text{La}^3)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (5) : 3200, 3109, 1608, 1543, 1496, 1446, 1391, 1240, 1222, 1190, 1109, 974, 756, 697, 623.

$\text{Cu}(\text{La}^7)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (6) : 3280, 1638, 1597, 1442, 1290, 1243, 1216, 1070, 988, 697, 622.

$\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (7) : 3320, 3263, 2934, 2855, 1638, 1608, 1540, 1450, 1343, 1150, 1070, 910, 764, 691, 621.

$\text{Cu}(\text{Lb}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (8) : 3323, 3111, 1631, 1607, 1446, 1091, 1050, 774, 755, 695, 619.

$\text{Cu}(\text{Lb}^6)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (9) : 3294, 3243, 1635, 1605, 1533, 1453, 1445, 1326, 1078, 1063, 758, 690, 620.

$\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (10) : 3316, 3114, 2938, 2861, 1636, 1606, 1558, 1458, 1322, 1233, 1080, 868,

751, 694, 625.

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
3 $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	mauve	46,50 (46,53)	5,40 (5,14)	8,57 (8,57)
4 $\text{Cu}(\text{La}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	gris foncé	41,34 (41,29)	4,23 (4,39)	9,62 (9,63)
5 $\text{Cu}(\text{La}^3)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	vert- marron	47,40 (47,12)	3,61 (3,95)	8,34 (8,68)
6 $\text{Cu}(\text{La}^7)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	violet	43,96 (43,69)	5,98 (5,61)	8,77 (8,99)
7 $\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	vert foncé	46,76 (46,96)	4,84 (5,04)	9,15 (9,13)
8 $\text{Cu}(\text{Lb}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	bleu marine	35,28 (35,48)	3,92 (3,97)	9,00 (9,19)
9 $\text{Cu}(\text{Lb}^6)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	bleu marine	42,92 (42,97)	3,78 (4,33)	9,92 (10,00)
10 $\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$	vert militaire	44,09 (43,82)	4,28 (4,90)	8,49 (8,52)

I.B.1.b. Complexes $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (11), $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$ (12) et $\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{N}_3)$ (13)

Le composé est synthétisé en mélangeant 1 mmole de $\text{Cu}(\text{Lz}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (soit 0,49 g de $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$, 0,45 g de $\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ et 0,47 g de $\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$) dissous dans 20 mL de méthanol et 1 mmole (0,065 g) d'azoture de sodium dissous dans 15 mL d'eau. Après deux heures d'agitation, on obtient un précipité avec un rendement compris entre 84 et 87%.

➤ IR

11 : 3235, 3147, 2939, 2049, 1634, 1600, 1469, 1447, 1216, 973, 748.

12 : 3296, 2926, 2856, 2036, 1628, 1601, 1451, 1347, 1146, 1027, 909, 761, 682.

13 : 3325, 2936, 2859, 2036, 1629, 1457, 1318, 1234, 739, 623.

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
11 $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]_2 \cdot 2\text{MeOH}$	vert	44,29 (46,09)	5,51 (6,53)	18,14 (16,80)
12 $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_2$	bleu	48,22 (48,36)	5,31 (4,99)	21,69 (21,54)
13 $\text{Cu}(\text{Ld}^1)(\text{N}_3)$	vert	43,35 (43,88)	4,68 (5,10)	19,41 (19,68)

Les essais de cristallisation ont été réalisés dans des tubes en H par la méthode de diffusion lente. Une quantité de $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ dans un compartiment et un excès de NaN_3 dissous dans de l'eau est mis dans l'autre compartiment. Ensuite du méthanol est ajouté dans les deux compartiments. Après trois semaines des cristaux en forme d'aiguilles apparaissent dans le cas de $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})]$ et $[\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]$.

I.B.1.c. Complexes cuivrique de bases de Schiff dissymétriques

I.B.1.c.a. $\text{Cu}(\text{Le}^1)$ (14) et $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]_2$ (15)

2 mmole de $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (soit 0,97 g de $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ et 0,87 g de $\text{Cu}(\text{La}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$) sont dissous dans 30 mL de méthanol. A la solution obtenue sont ajoutés 3 mmole (0,285 g) de pyrrole carboxaldéhyde et 3 mmole (0,12 g) de NaOH. Le mélange vert obtenu est maintenu sous agitation pendant 3h à la température d'ébullition du méthanol. Après refroidissement à température ambiante, un précipité rouge brique apparaît. Ce dernier est séparé par filtration et recristallisé dans le dichlorométhane. Des monocristaux appropriés pour réaliser une mesure par diffraction de rayons X sont obtenus par la méthode de diffusion lente dans le cas de $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]$.

➤ IR

14 : 2931, 1631, 1601, 1439, 1384, 1320, 1214, 1029, 730.

15 : 3460, 2908, 1637, 1598, 1437, 1386, 1301, 1238, 1214, 1080, 1034, 978, 855, 729, 610.

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
14 $0,25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{Cu}(\text{Le}^1) \cdot 0,25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$	rouge brique	56,94 (56,96)	5,45 (6,77)	11,24 (11,07)
15 $[\text{Cu}(\text{Le}^2)]_2$	rouge	53,80 (54,13)	4,31 (4,94)	12,32 (12,62)

forme. Ce précipité est filtré sous vide et recristallisé dans un minimum d'éthanol à chaud. Rendement (2,5 g, 30%).

➤ CCM : $R_f = 0,44$ (éluant : dichlorométhane)

Après avoir dissous très peu de produit dans le dichlorométhane, environ 0,5 ml de la solution obtenue a été déposée sur une plaque en gel de silice à l'aide d'une pipette capillaire. La plaque est ensuite placée dans une cuve chromatographique contenant l'éluant.

➤ IR : 2870, 1683, 1667, 1603, 1458, 1215, 962, 890, 748, 625.

➤ RMN : 1H (250 MHz, 293 K, $CDCl_3$)

11,50 (s, 1H, OH), 10,32 (s, 2H, CHO), 7,92 (s, 2H, CH(4) et CH(6)), 2,45 (s, 3H, CH_3).

Deuxième méthode : Dans un ballon bicol de 250 mL équipé d'un barreau aimanté, un mélange de 37 mmole (4 g) de crésol et 75 mmole (10,6 g) d'hexaméthylènetétramine est porté à reflux dans un bain d'huile sous azote dans 50 mL d'acide trifluoroacétique pendant 24h. Le précipité marron obtenu après refroidissement est traité par l'acide chlorhydrique (4N). La solution rouge obtenue est extraite avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec l'acide chlorhydrique (4N) puis de l'eau et enfin avec une solution saturée de chlorure de sodium. La solution jaune récupérée est séchée sur Na_2SO_4 . Le dichlorométhane est éliminé sous pression réduite. Le résidu solide jaune du ligand 2-hydroxy-5-méthylisophtaldéhyde ($C_9H_6O_3$) est séché sous pression réduite sur P_2O_5 . Rendement (2,40 g, 41%).

➤ CCM : $R_f = 0,44$ (éluant : dichlorométhane)

➤ IR : 3278, 2870, 1683, 1668, 1604, 1459, 1215, 962, 890, 748, 625.

➤ RMN : 1H (250 MHz, 293 K, $CDCl_3$)

11,48 (s, 1H, OH), 10,25 (s, 2H, CHO), 7,80 (s, 2H, CH(4) et CH(6)), 2,42 (s, 3H, CH_3).

I.B.1.c.β2. Synthèse du 3-[[butyl(méthyl)amino]méthyl]-2-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde

Cette synthèse s'effectue en s'inspirant d'un mode opératoire décrit pour la préparation d'un ligand ayant deux fonctions amines symétriques^[60]. Dans un ballon de 250 mL, 10 mmole (1,52 g) de 2-hydroxy-5-méthoxy benzaldéhyde, 20 mmole (0,6 g) de paraformaldéhyde et 8 mmole (0,7 g) de *N*-méthylbutylamine sont portés à reflux dans 100 mL de *tertio*-butanol pendant 8h. Après évaporation du *tertio*-butanol, le mélange est extrait au dichlorométhane, lavé avec une solution saturée de NaCl et séché sur Na_2SO_4 . Après avoir évaporé le solvant, on obtient une huile orange qui est chromatographiée sur gel de silice



avec comme éluant un mélange dichlorométhane/méthanol (6/1). Le produit est obtenu sous forme d'un liquide marron foncé. Rendement (0,8 g, 42%).

➤ RMN : ^1H (300 MHz, 293 K, CDCl_3)

10,36 (s, 1H, CHO), 7,17 (d, 1H, CH(4)), 7,02 (s, 1H, CH(6)), 3,82 (s, 3H, OCH₃), 3,78 (s, 2H, CH₂), 2,59 (t, 2H, NCH₂), 2,38 (s, 3H, NCH₃), 1,59 (m, 2H, CH₂-CH₂), 1,38 (m, 2H, CH₂-CH₃), 0,98 (t, 3H, CH₃-CH₂)

➤ RMN ^{13}C (300 MHz, 293 K, CDCl_3)

13,86 (CH₃-CH₂), 20,33 (CH₂-CH₂ et CH₂-CH₃), 28,51 (N-CH₂-CH₂), 40,87 (N-CH₃), 55,80 (OCH₃), 56,70 (CH₂-Ar), 124,05 (CH(4) et CH(6)), 191,25 (CHO)

I.B.1.c.γ. Complexes obtenus à partir du 2-hydroxy-5-méthylisophtalaldéhyde

$\text{Cu}(\text{Lg}^1)(\text{ClO}_4)(\text{Na})$ (16) : 2,5 mmole (1,22 g) de $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ sont dissous dans 30 mL de méthanol. 2,5 mmole (0,41 g) de dialdéhyde et 2,5 mmole (0,1 g) de NaOH, leur sont additionnés. Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation à la température d'ébullition du méthanol pendant 1h. Après filtration sur fritté, un produit marron foncé est obtenu (m = 1,23 g, R = 85%).

$\text{Cu}(\text{Lh}^1)$ (17) et $\text{Cu}(\text{Li}^1)$ (18) : 1 mmole (0,578 g) de $\text{Cu}(\text{Lg}^1)(\text{ClO}_4)(\text{Na})$ et 1 mmole d'amine (soit (0,121 g) de (*S*)-(-)- α -méthylbenzylamine et (0,075 g) de 1-amino-2-propanol) sont mélangé dans 25 mL de méthanol et portés au reflux pendant 2h. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et le précipité marron qu'il contient est récupéré (m = 0,24 g, R = 42%; m = 0,11 g, R = 22%).

➤ IR

16 : 3480, 2932, 1683, 1626, 1538, 1447, 1219, 1083, 744, 623.

17 : 3469, 2923, 1627, 1541, 1439, 1231, 738, 533.

18 : 3437, 2927, 1630, 1602, 1543, 1441, 1384, 1241, 1084, 734.

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
16 $\text{Cu}(\text{Lg}^1)(\text{ClO}_4)_{0,5}(\text{Na})_{0,5}$	marron	53,12 (53,41)	4,16 (4,68)	5,35 (5,42)
17 $\text{Cu}(\text{Lh}^1)(\text{H}_2\text{O})$	marron	64,86 (64,51)	5,64 (6,11)	7,19 (7,28)

18 Cu(Li ¹)(H ₂ O)	marron	58,45 (58,80)	5,89 (6,26)	7,66 (7,91)
---	--------	---------------	-------------	-------------

➤ Spectre de masse : (FAB⁺, matrice 3méta-nitrobenzylalcool)

16 : m/z = 478 (100), [Cu(Lg¹)Na]⁺

17 : m/z = 559 (100), [Cu(Lh¹) + 1]

I.B.1.c.δ. Complexes obtenus à partir de 3-{{butyl(méthyl)amino)méthyl}-2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde

[Cu(HLk¹)](ClO₄)·H₂O (19): 2 mmole (0,98 g) de Cu(La¹)(py)(ClO₄) dissous dans 30 mL de méthanol sont mélangées à 2 mmole (0,48 g) de 3-{{butyl(méthyl)amino)méthyl}-2-hydroxy-5-methoxybenzaldéhyde et 3 mmole (0,50 g) de CsOH. Après 90 mn d'agitation, un précipité marron est récupéré par filtration. Ce dernier est séché, puis dissous dans 20 mL d'acétonitrile. Après quatre jours, des cristaux parallélépipédiques sont recueillis par évaporation lente de la solution à l'air (m = 0,30 g, R = 24 %).

➤ IR

19 : 3591, 3366, 2935, 1629, 1547, 1472, 1447, 1319, 1221, 1084, 754, 622.

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
19 [Cu(HLk ¹)](ClO ₄)·H ₂ O	brun pâle	51,02 (50,83)	6,17 (6,09)	6,44 (6,35)

➤ Spectre de masse : (FAB⁺, matrice 3méta-nitrobenzylalcool)

19 : m/z = 543 (80), [Cu(HLk¹) + 1]⁺, 456 (100) [Cu(HLk¹)-NMeBu]⁺

I.B.2. Complexes de Ni

I.B.2.a. Les demi-unités ligand

(H₂Lc⁴)(picr)⁻ : A 5 mmole (0,37 g) de 1,3-diaminopropane dissous dans 20 mL de méthanol est additionnée goutte à goutte une solution contenant 5 mmole (0,68 g) d'ortho-hydroxyacétophénone dissoute dans 20 mL de méthanol. Au mélange obtenu on additionne ensuite 5 mmole (1,14 g) d'acide picrique dissous dans 15 mL de méthanol. Après filtration du mélange, un précipité jaune est obtenu (R = 75%).

$(\text{H}_2\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$: Ce ligand est préparé selon le même mode opératoire que celui décrit précédemment. On ajoute goutte à goutte une solution de méthanol contenant 10 mmole (1,52 g) d'orthovanilline à 10 mmole (0,74 g) de 1,2-diaminopropane dissous préalablement dans 40 mL de méthanol. Le mélange est agité à température ambiante pendant deux heures. A la solution jaune obtenue, sont ajoutées 10 mmole (2,29 g) d'acide picrique dissous préalablement dans 25 mL de méthanol. Un précipité orange est recueilli par filtration sur fritté et lavé avec du méthanol et de l'éther (4 g, 91%).

➤ IR

$(\text{H}_2\text{Lc}^4)^+(\text{picr})^-$: 3203, 3085, 2997, 1634, 1613, 1567, 1483, 1334, 1267, 1162, 1080, 908, 794, 746, 709.

$(\text{H}_2\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$: 3070, 2992, 1632, 1568, 1543, 1506, 1441, 1363, 1337, 1269, 1225, 1163, 1079, 911, 792, 760, 743, 712.

➤ AE

Ligand	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
$(\text{H}_2\text{Lc}^4)^+(\text{picr})^-$	jaune	41,80 (42,54)	4,15 (3,26)	17,25 (17,83)
$(\text{H}_2\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$	orange	46,63 (46,69)	4,11 (4,38)	15,89 (16,01)

➤ RMN : ^1H (250 MHz, 293 K, DMSO)

$(\text{H}_2\text{Lc}^4)^+(\text{picr})^-$: 16,66 (s, 1H, OH); 8,71 (s, 2H, pic); 7,79 (d, 1H, CH(6) *o*-van, $^3J = 7,7$ Hz); 7,41 (t, 1H, CH(4) *o*-van, $^3J = 7,7$ Hz); 6,89 (t, 1H, CH(5) *o*-van, $^3J = 7,7$ Hz); 6,87 (d, 1H, CH(3) *o*-van, $^3J = 7,7$ Hz); 3,74 (t, 2H, CH₂N, $^3J = 6,7$ Hz); 3,02 (t, 2H, CH₂NH₃⁺, $^3J = 6,7$ Hz); 2,47 (s, 3H, CH₃CN), 2,07 (q, 2H, CH₂, $^3J = 6,7$ Hz).

$(\text{H}_2\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$: 8,70 (s, 2H, pic); 8,67 (s, 1H, HCN); 7,97 (NH₃⁺); 7,17 (d, 2H, CH(4) *o*-van et CH(6) *o*-van, $^3J = 7,8$ Hz); 6,96 (t, 1H, CH(5) *o*-van, $^3J = 7,8$ Hz); 3,9 (s, 3H, OCH₃); 3,85 (m, 2H, CH₂N); 3,66 (m, 1H, CHNH₃⁺); 1,36 (d, 3H, CH₃, $^3J = 6,5$ Hz).

I.B.2.b. Complexe Ni(La⁶)⁺(picr)⁻ (20)

A 1 mmole (0,42 g) de $(\text{H}_2\text{La}^6)^+(\text{picr})^-$ dissous dans 15 mL de méthanol est ajoutée 1 mmole (0,25 g) d'acétate de nickel. L'agitation et le chauffage sont maintenus pendant une demi heure (jusqu'à apparition d'un précipité marron). Après retour à température ambiante, le solide est filtré et lavé avec du méthanol et de l'éther (0,148 g, 30%).



➤ IR

20 : 3460, 3177, 3081, 2985, 1615, 1570, 1515, 1363, 1333, 1266, 1079, 788, 747, 712.

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
20 Ni(La ⁶) ⁺ (picr) ⁻	orange	43,84 (41,33)	3,66 (3,47)	14,88 (14,18)

I.B.2.c. Complexe de base de Schiff dissymétrique [Ni(Lf⁶)]·(picr)⁻·(Hpip)⁺ (21)

La synthèse de ce complexe est réalisée en séquence c.à.d sans séparer le complexe Ni (La⁶)⁺(picr)⁻. A 1 mmole (0,42 g) de (H₂La⁶)⁺(picr)⁻ solubilisé dans 15 mL de méthanol est ajoutée 1 mmole (0,25 g) d'acétate de nickel. Après 30 minutes de chauffage, un précipité marron apparaît. A ce mélange sont additionnés 1,4 mmole (0,17 g) d'aldéhyde salicylique et 0,5 mL de pipéridine préalablement dissoute dans 15 mL de méthanol. Le chauffage est maintenu jusqu'à réduction du volume à 10 mL. Après refroidissement, un précipité marron est récupéré par filtration. L'évaporation lente du filtrat fournit des cristaux rouges rectangulaires de qualité suffisante pour l'étude par diffraction des RX.

➤ IR

21 : 3460, 1627, 1565, 1474, 1453, 1430, 1363, 1308, 1264, 1243, 1160, 1075, 907, 790, 744, 709.

➤ RMN : ¹H (250 MHz, 293 K, DMSO)

8,71 (s, 2 H, pic), 8,014 (s, 1H, CHN *o*-van ou sal); 7,97 (s, 1H, CHN *o*-van ou sal); 7,40 (dd, 1H, CH(6) sal, ³J = 6Hz, ⁴J = 1,5 Hz); 7,28 (td, 1H, CH(4) sal, ³J = 5,28 Hz, ⁴J = 1,5 Hz); 6,99 (d, 1H, CH(6) *o*-van, ³J = 1,28 Hz), 6,89 (d, 1H, CH(4) *o*-van, ³J = 7,65 Hz); 6,81 (d, 1H, CH(3) sal, ³J = 8,46 Hz); 6,63 (t, 1H, CH(5) sal, ³J = 7,30 Hz); 6,55 (t, 1H, CH(5) *o*-van), 3,79 (s, 3H, OCH₃); 3,76 (m, 2H, CH₂N); 3,70 (m, 1H, CHN); 3,12, 1,72, 1,68 (m, 10 H, pipéridinium), 1,46 (d, 3H, CH₃).

➤ Spectre de masse : (FAB⁺, matrice 3méta-nitrobenzylalcool)

21 : m/z = 369 (100), [Ni(Lf₆) + 1]



II. Complexes polynucléaires de cuivre

II.A. Complexes dinucléaires de cuivre [$\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\} \{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (22), $\text{Cu}_2(\text{La}^2)_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ (23) et [$\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24)

A une mmole de $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (soit 0,489 g de $\text{Cu}(\text{La}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$, 0,435 g de $\text{Cu}(\text{La}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ et 0,463 g de $\text{Cu}(\text{La}^7)(\text{py})(\text{ClO}_4)$) est additionné un excès de triéthylamine (3 mmole, 0,22 g). Après deux heures d'agitation un précipité noir est récupéré et lavé avec du méthanol et de l'éther. La solubilisation du produit obtenu dans de l'acétone (10 mL), est suivie par l'ajout de méthanol (10 mL). Après une semaine de diffusion lente, des cristaux verts apparaissent.

> IR

22 : 3300, 3241, 2934, 2854, 1636, 1602, 1546, 1472, 1450, 1325, 1239, 1219, 1107, 974, 750, 622.

23 : 3302, 2960, 1637, 1602, 1544, 1471, 1448, 1320, 1240, 1117, 1077, 748, 621.

24 : 3297, 3149, 2957, 1637, 1602, 1544, 1471, 1447, 1315, 1240, 1221, 1119, 1079, 1056, 973, 747, 623.

> AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
22 [$\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\} \{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}(\text{ClO}_4) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$]	pourpre	42,74 (42,86)	5,70 (5,96)	7,12 (7,21)
23 $\text{Cu}_2(\text{La}^2)_2(\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	pourpre	36,32 (36,07)	4,92 (4,69)	8,15 (8,41)
24 [$\{\text{Cu}_2(\text{La}^7)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]	pourpre	39,51 (39,67)	5,78 (5,48)	7,62 (7,71)

II.B. Complexes trinucléaires [$\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2$] (25), [$\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})\} \{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{CH}_3\text{OH})\}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26) et $\text{Cu}_3(\text{Lb}^6)_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$ (27)

Ces composés ont été synthétisés de manière analogue à celle utilisée pour les composés précédents. A une mmole de $\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ (soit 0,46 g de $\text{Cu}(\text{Lb}^1)(\text{py})(\text{ClO}_4)$, 0,40 g de $\text{Cu}(\text{Lb}^2)(\text{py})(\text{ClO}_4)$ et 0,42 g de $\text{Cu}(\text{Lb}^6)(\text{py})(\text{ClO}_4)$), est ajouté un excès de triéthylamine (3

mmole, 0,22 g). Le mélange est agité pendant 2h puis filtré. Le filtrat vert foncé, évaporé à l'air, donne des cristaux après quatre jours pour les deux premiers complexes, 25 et 26.

➤ IR

25 : 3314, 3260, 2932, 2858, 1640, 1601, 1448, 1088, 910, 755, 620.

26 : 3336, 3279, 1639, 1600, 1540, 1467, 1448, 1310, 1149, 1088, 760, 625.

27 : 3333, 3270, 1632, 1602, 1538, 1445, 1309, 1195, 1071, 1028, 904, 755, 620.

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		C%	H%	N%
25 $[\text{Cu}_3(\text{Lb}^1)_3(\mu\text{-OMe})(\text{ClO}_4)_2]$	vert foncé	44,35 (44,26)	5,26 (4,95)	7,79 (7,94)
26 $[\{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{OH})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{OH})\} \{\text{Cu}_3(\text{Lb}^2)_3(\mu\text{-OH})(\text{CH}_3\text{OH})\}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	vert foncé	35,28 (35,48)	3,92 (3,97)	9,00 (9,19)
27 $\text{Cu}_3(\text{Lb}^6)_3(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2$	vert foncé	37,58 (37,66)	4,79 (4,89)	8,59 (8,78)

III Complexes hétéro-nucléaires Cu-Ca et Cu-In

III. A. Composés cuivre alcalino-terreux

III. A. 1. Complexes $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)(\text{MeOH})\text{Ca}(\text{thd})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (28), $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ba}(\text{thd})_2$ (29) et $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Sr}(\text{thd})_2$ (30)

$[\text{Cu}(\text{Ls}^2)(\text{MeOH})\text{Ca}(\text{thd})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (28): le mélange de 1 mmole (0,41 g) de $\text{Cu}(\text{Ls}^2)$ et de 2 mmole (0,15 g) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissous dans 20 mL de méthanol est laissé sous agitation pendant 15 mn. 2 mmole (0,38 g) de thd lui sont ajoutés. Après 30 mn d'agitation, le mélange est filtré, séché et un précipité est recueilli ($m = 0,3$ g, $R = 36\%$). Des monocristaux appropriés pour réaliser une mesure par diffraction de rayons X sont obtenus après recristallisation du précipité dans un mélange de dichlorométhane et méthanol.

$\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ba}(\text{thd})_2$ (29) et $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Sr}(\text{thd})_2$ (30): La synthèse est similaire à celle réalisée pour le complexe 10 en remplaçant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par le même nombre de mole de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Les masses et les rendements des complexes résultants sont égales respectivement à ($m = 0,5$ g, $R = 56\%$) et ($m = 0,36$ g, $R = 43\%$).



➤ IR

28 : 3434, 2957, 1634, 1604, 1558, 1548, 1475, 1449, 1419, 1309, 1242, 1223, 1081, 974, 961, 856, 741, 643, 609

29 : 2937, 1634, 1604, 1547, 1475, 1446, 1314, 1246, 1224, 1083, 988, 968, 855, 736, 644, 608

30 : 2941, 1644, 1603, 1546, 1475, 1446, 1322, 1242, 1219, 1087, 987, 978, 856, 743, 724, 646, 607

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyse élémentaire trouvée (calculée)		
		% C	% H	% N
28 Cu(Ls ²)(MeOH)Ca(thd) ₂	rouge brun	59,4 (59,4)	7,2 (7,3)	3,4 (3,4)
29 Cu(Ls ²)Ba(thd) ₂	pourpre	53,5 (53,8)	6,3 (6,3)	3,1 (3,1)
30 Cu(Ls ²)Sr(thd) ₂	pourpre	56,3 (56,9)	6,6 (6,7)	3,2 (3,3)

➤ Spectre de masse : (FAB⁺, matrice 3méta-nitrobenzylalcool)

28 : m/z = 612 (100), [Cu(Ls²)Ca(thd)]⁺

29 : m/z = 710 (100), Cu(Ls²)Ba(thd)⁺

30 : m/z = 660 (100), Cu(Ls²)Sr(thd)⁺

II. A. 2. Complexes Cu₂(Ls²)₂Ca(NO₃)₂(H₂O)₂ (31), Cu₂(Ls²)₂Ba(NO₃)₂(H₂O)₂ (32), Cu₂(Ls²)₂Ba(ClO₄)₂ (33), Cu(Ls²)Mg(NO₃)₂(H₂O) (34) et [Cu₂(Ls⁵)₂Ca(NO₃)₂]·H₂O (35)

Cu₂(Ls²)₂Ca(NO₃)₂(H₂O)₂ : 1 mmole (0,41 g) de Cu(Ls²)(H₂O) et 1 mmole (0,24 g) de Ca(NO₃)₂ sont dissous dans 15 mL de méthanol. Après 2 h d'agitation, le mélange est filtré, puis séché (m = 0,31 g, R = 65%).

Cu₂(Ls²)₂Ba(NO₃)₂(H₂O)₂, Cu₂(Ls²)₂Ba(ClO₄)₂, Cu (Ls²)Mg(NO₃)₂(H₂O) et [Cu₂(Ls⁵)₂Ca(NO₃)₂]·H₂O : La synthèse est similaire à celle réalisée pour le complexe précédent en remplaçant le sel Ca(NO₃)₂ par ses équivalents. Pour le dernier complexe, le précipité ne se forme pas, l'évaporation lente de la solution obtenue mène à l'apparition de cristaux verts après une semaine. Les masses et les rendements des différents complexes sont égales respectivement à : (m = 0,38 g, 70%), (m = 0,4 g, 74%), (m = 0,5 g, 90%) (m = 0,34 g, 65%).



➤ IR

31: 3459, 1642, 1626, 1606, 1450, 1412, 1384, 1314, 1247, 1224, 1083, 979, 962, 857, 752, 740, 648, 609

32: 3434, 1631, 1603, 1449, 1474, 1450, 1384, 1301, 1243, 1226, 1080, 986, 966, 853, 740, 646, 609

33: 1666, 1647, 1604, 1550, 1472, 1443, 1392, 1301, 1222, 1081, 1046, 981, 966, 854, 737, 641, 628

34: 3401, 1638, 1601, 1556, 1474, 1440, 1384, 1243, 1221, 1082, 977, 858, 742, 642, 611

35: 3419, 1617, 1558, 1472, 1384, 1312, 1229, 1170, 1082, 1067, 983, 855, 742, 646, 623

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyse élémentaire trouvée (calculée)		
		% C	% H	% N
31 $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	rouge tuile	45,6 (46,0)	3,9 (4,1)	8,4 (8,6)
32 $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	pourpre	39,7 (40,1)	3,6 (3,7)	7,7 (7,8)
33 $\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	pourpre	39,6 (38,7)	3,2 (3,2)	4,9 (5,0)
34 $\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$	rouge tuile	39,0 (38,9)	3,6 (3,6)	9,9 (10,1)
35 $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	vert	47,9 (48,2)	4,6 (4,8)	7,8 (8,0)

➤ Spectre de masse (FAB⁺, matrice d'alcool de 3-nitrobenzyl)

31 : m/z = 880 (2,5), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)]^+$, 818 (3,6), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ca}]^+$, 491 (100), $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ca}(\text{NO}_3)]^+$

32 : m/z = 978 (32,0), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{NO}_3)]^+$, 916 (19,3), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}]^+$, 589 (100), $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ba}(\text{NO}_3)]^+$

33 : m/z = 1017 (48,6), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}(\text{ClO}_4)]^+$, 916 (34,2), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ba}]^+$, 626 (100), $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ba}(\text{ClO}_4)]^+$

34 : m/z = 475 (100), $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Mg}(\text{NO}_3)]^+$

35 : m/z = 966 (28,5), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)]^+$, 902 (20,2), $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^2)_2\text{Ca}]^+$, 533 (100), $[\text{Cu}(\text{Ls}^2)\text{Ca}(\text{NO}_3)]^+$



III. B. Composés 3d-4f

III.B.1. Complexes dinucléaires Cu-Gd : [Cu(La¹)(μ-OH)Gd(NO₃)₃(H₂O)] (36)

0.5mmole (0.192 g) de Cu(La¹)(N₃)(MeOH) et 0.5mmole (0.225 g) de Gd(NO₃)₃ sont dissous dans 20 mL de méthanol. Le mélange est laissé en réaction à température ambiante pendant 2 heures jusqu'à obtention d'une solution bleue sans précipité. L'évaporation lente de cette solution conduit dès le lendemain à des cristaux appropriés pour établir une structure par diffraction des rayons X.

➤ IR : 3325, 1634, 1506, 1471, 1384, 1302, 1217, 1033, 747

➤ AE :

Complexe	Couleur	Analyse élémentaire trouvée (calculée)		
		% C	% H	% N
36[Cu(La ¹)(μOH)Gd(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]	rose	23,83 (24,40)	2,97 (3,22)	10,81 (10,16)

III.B.2. Complexes Cu-Gd-Cu

[Cu₂(μ-Cl)(HLe²)₂(μ-OH)₂Gd(H₂O)₂]Cl₂ (37) : 0,5 mmole (0,19 g) de chlorure de gadolinium sont additionnés à 1 mmole (0,33 g) de Cu(Le²) préalablement dissous dans 10 mL de méthanol. Après 1h d'agitation à température ambiante, le mélange obtenu est filtré, lavé et séché. Le précipité obtenu est dissous dans 20 mL de méthanol. Après une semaine, des cristaux sont recueillis par évaporation lente de la solution à l'air.

Cu₂(HLe²)₂(OH)₂Gd(NO₃)₃(H₂O)₂ (38) : Ce composé est synthétisé de manière analogue au précédent, en remplaçant le méthanol par l'acétone et en utilisant le nitrate de gadolinium à la place de chlorure de gadolinium (m = 0,12 g, R = 44%).

➤ IR

37 : 3326, 2941, 1645, 1625, 1544, 1473, 1416, 1376, 1307, 1229, 1072, 1040, 1025, 968, 766, 742, 598

38 : 3404, 2944, 1642, 1623, 1472, 1411, 1384, 1280, 1040, 859, 739, 641

➤ AE

Complexe	Couleur	Analyse élémentaire trouvée (calculée)		
		% C	% H	% N
37 [Cu ₂ (μ-Cl)(HLe ²) ₂ (μ-OH) ₂ Gd(H ₂ O) ₂]Cl ₂	bleu	35.6 (36)	3.6 (3.8)	8.1 (8.4)



38 $\text{Cu}_2(\text{HLe}^2)_2(\text{OH})_2\text{Gd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	vert	33,5 (33,3)	3,3 (3,5)	11,4 (11,7)
---	------	-------------	-----------	-------------

III.B.3. Complexes tétranucléaires

$[\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\} \{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (39) : Dans un pilulier, sont placés 0,25 mmole (0,14 g) de $\text{Cu}(\text{Lh}^1)$ avec un excès de nitrate de terbium et 20 mL de méthanol. Des monocristaux sont recueillis après avoir laissé le mélange une semaine en évaporation lente.

$\text{Cu}_2(\text{Lj}^1)_2\text{Gd}_2(\text{NO}_3)_4$ (40) : Dans un pilulier, sont placés, 0,25 mmole (0,14 g) de $\text{Cu}(\text{Lh}^1)$ avec un excès de sel de nitrate de gadolinium et 20 ml de méthanol. Le mélange est laissé réagir jusqu'à l'obtention d'un précipité homogène ($m = 0,13\text{g}$, $R = 33\%$).

> IR

39 : 3391, 2939, 1634, 1558, 1471, 1384, 1302, 1223, 1032, 967, 740, 646

40 : 2942, 2856, 1636, 1609, 1559, 1472, 1384, 1303, 1287, 1032, 818, 742

> AE

Complexe	Couleur	Analyses élémentaires trouvées (calculées)		
		% C	% H	% N
$39[\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\} \{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rouge	36,73 (36,42)	4,18 (4,10)	5,98 (6,04)
40 $\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{Gd})(\text{NO}_3)_2$	rouge	37,89 (37,54)	4,06 (3,67)	6,92 (7,15)



Déterminations structurales

Données cristallographiques pour le complexe $[\text{Cu}(\text{La}^1)(\mu_{1,1}\text{-N}_3)(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (11)

Paramètres cristallins

Formule : 'C32 H54 Cu2 N10 O8'

Masse molaire : 833,94

Couleur : Vert

Taille, mm : 0,40 0,25 0,12

Système cristallin : triclinique

Groupe d'espace : P-1

a, Å : 8,2795(8)

b, Å : 10,1885(9)

c, Å : 12,3677(13)

α , ° : 113,649(11)

β , ° : 91,984(12)

γ , ° : 96,824(11)

V, Å³ : 945,01(18)

Z : 2

F(000) : 436

ρ (calc), g/cm³ : 1,462

μ (Mok α), mm⁻¹ : 1,187

Enregistrement des données

Diffractomètre : 'Stoe IPDS'

Radiation : MoK α

Température, K : 180

Domaine en θ (°) : [3 – 25]

Nb. de réflexions mesurées : 9406

Nb. De réflexions indépendantes : 3446

Facteur de fusion, R(int) : 0,049

Réflexions utilisées, ($I > 2(\sigma(I))$) : 2636

Affinement

R/WR2($I > 2\sigma(I)$) : 0,0415/0,0493

R/WR2(toutes les données) : 0,0539/0,0540

$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ e, Å⁻³ : -1,15/0,49

GOF : 1,0853

Nb. De paramètres variables : 218



Positions atomiques (10^4) et facteurs d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 11

label	x	y	z	U(eq)
Cu	6558 (1)	722 (1)	4597 (1)	24 (1)
N(1)	7732 (3)	1212 (2)	6181 (2)	25 (1)
C(1)	7977 (6)	2822 (5)	6803 (4)	31 (1)
C(2)	9191 (8)	3376 (7)	7896 (6)	31 (1)
C(3)	9415 (5)	5033 (4)	8478 (4)	31 (1)
C(4)	9948 (6)	5677 (5)	7592 (4)	31 (1)
C(5)	8810 (10)	5067 (7)	6463 (6)	31 (1)
C(6)	8513 (6)	3448 (5)	5920 (4)	31 (1)
N(2)	7227 (3)	2761 (3)	4924 (2)	31 (1)
C(1A)	8731 (11)	2653 (8)	6586 (7)	31 (1)
C(2A)	9386 (16)	3330 (13)	7859 (11)	31 (1)
C(3A)	10445 (10)	4780 (8)	8176 (7)	31 (1)
C(4A)	9512 (10)	5794 (9)	7863 (8)	31 (1)
C(5A)	8695 (19)	5123 (13)	6581 (10)	31 (1)
C(6A)	7770 (10)	3648 (8)	6285 (7)	31 (1)
C(7)	6760 (3)	3421 (3)	4307 (3)	30 (1)
C(8)	5728 (3)	2769 (3)	3207 (2)	24 (1)
C(9)	5419 (3)	3670 (3)	2640 (3)	31 (1)
C(10)	4467 (4)	3145 (3)	1586 (3)	36 (1)
C(11)	3752 (3)	1700 (3)	1074 (2)	33 (1)
C(12)	4017 (3)	793 (3)	1616 (2)	26 (1)
C(13)	5045 (3)	1284 (3)	2691 (2)	24 (1)
C(14)	2362 (4)	-1223 (4)	109 (3)	40 (1)
C(21)	9729 (4)	857 (4)	2840 (3)	43 (1)
C(22)	6049 (5)	6703 (4)	1329 (3)	48 (1)
N(3)	5927 (3)	-1360 (2)	4250 (2)	26 (1)
N(4)	6728 (3)	-2108 (2)	4513 (2)	25 (1)
N(5)	7447 (3)	-2885 (3)	4740 (3)	46 (1)
O(1)	5287 (2)	336 (2)	3130 (2)	28 (1)
O(2)	3367 (2)	-647 (2)	1192 (2)	34 (1)
O(21)	9160 (2)	-67 (2)	3402 (2)	36 (1)
O(22)	6784 (2)	8144 (2)	1623 (2)	38 (1)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 11

label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu	27 (1)	19 (1)	26 (1)	12 (1)	-7 (1)	-3 (1)
N(1)	25 (1)	22 (1)	26 (1)	12 (1)	-5 (1)	-3 (1)
C(1)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(2)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(3)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(4)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(5)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(6)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
N(2)	36 (1)	24 (1)	35 (1)	18 (1)	-14 (1)	-7 (1)
C(1A)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(2A)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(3A)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(4A)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(5A)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(6A)	35 (1)	27 (1)	27 (1)	11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C(7)	33 (1)	21 (1)	38 (2)	17 (1)	-5 (1)	-3 (1)
C(8)	24 (1)	24 (1)	27 (1)	14 (1)	1 (1)	3 (1)
C(9)	35 (1)	27 (1)	37 (2)	20 (1)	0 (1)	4 (1)
C(10)	42 (2)	39 (2)	37 (2)	26 (1)	-1 (1)	8 (1)
C(11)	35 (1)	41 (2)	27 (1)	18 (1)	-4 (1)	6 (1)
C(12)	24 (1)	32 (1)	25 (1)	15 (1)	1 (1)	2 (1)
C(13)	22 (1)	28 (1)	26 (1)	17 (1)	1 (1)	3 (1)
C(14)	40 (2)	46 (2)	27 (2)	12 (1)	-11 (1)	-5 (1)
C(21)	42 (2)	44 (2)	48 (2)	26 (2)	4 (1)	2 (1)
C(22)	64 (2)	34 (2)	37 (2)	9 (1)	-1 (2)	-3 (2)
N(3)	27 (1)	21 (1)	31 (1)	13 (1)	-7 (1)	-4 (1)
N(4)	25 (1)	20 (1)	29 (1)	9 (1)	-1 (1)	-3 (1)
N(5)	43 (1)	30 (1)	71 (2)	27 (1)	-5 (1)	9 (1)
O(1)	34 (1)	23 (1)	28 (1)	15 (1)	-7 (1)	-4 (1)
O(2)	37 (1)	33 (1)	29 (1)	14 (1)	-11 (1)	-6 (1)
O(21)	37 (1)	34 (1)	41 (1)	21 (1)	-1 (1)	3 (1)
O(22)	41 (1)	34 (1)	36 (1)	15 (1)	-2 (1)	-1 (1)

Données cristallographiques pour le composé [Cu(Lb¹)($\mu_{1,1}$ -N₃)]₂ (12)

Paramètres cristallins

Formule : C₂₆ H₃₆ Cu₂ N₁₀ O₂
Masse molaire : 647,73
Couleur : vert
Taille, mm : 0,35 0,20 0,12
Système cristallin : monoclinique
Groupe d'espace : P2₁/n
a, Å : 7,9756(8)
b, Å : 20,9665(17)
c, Å : 9,0174(10)
 α , ° : 90,000
 β , ° : 115,974(11)
 γ , ° : 90,000
V, Å³ : 1355,6(2)
Z : 2
F(000) : 672
 ρ (calc), g/cm³ : 1,587
 μ (Mok α), mm⁻¹ : 1,614

Enregistrement des données

Diffractomètre : STOE IPDS
Radiation Moka : 0,71073
Température, K : 180
Domaine en θ , ° : [2,69 – 25,98]
Nb. de réflexions mesurées : 10502
Nb. De réflexions indépendantes : 2539
Facteur de fusion, R(int) : 0,0966
Réflexions utilisées, (I>2(σ (I))) : 1864

Affinement

R/WR2(I>2 σ (I)) : 0,0466/0,1149
R/WR2(toutes les données) : 0,0671/0,1229
 $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ e, Å⁻³ : -0,699/0,48
GOF : 0,937
Nb. De paramètres variables : 181



Positions atomiques (10^4) et facteurs d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 12

label	x	y	z	U(eq)
Cu	2140 (1)	68 (1)	447 (1)	25 (1)
O (1)	2302 (4)	-825 (1)	202 (3)	31 (1)
N (1)	1992 (5)	1011 (1)	793 (4)	26 (1)
N (2)	4687 (5)	147 (1)	2176 (4)	24 (1)
N (3)	-57 (5)	111 (2)	-1760 (4)	28 (1)
N (4)	-101 (5)	-265 (2)	-2781 (4)	31 (1)
N (5)	-193 (6)	-627 (2)	-3790 (5)	45 (1)
C (1)	3387 (6)	1156 (2)	2481 (5)	26 (1)
C (2)	3735 (6)	1858 (2)	2887 (5)	30 (1)
C (3)	5173 (7)	1951 (2)	4680 (5)	36 (1)
C (4)	6918 (6)	1561 (2)	5125 (5)	36 (1)
C (5)	6523 (6)	863 (2)	4631 (5)	27 (1)
C (6)	5190 (6)	806 (2)	2811 (5)	26 (1)
C (7)	5935 (6)	-287 (2)	2568 (5)	24 (1)
C (8)	5613 (5)	-938 (2)	1984 (4)	20 (1)
C (9)	7147 (6)	-1351 (2)	2568 (5)	26 (1)
C (10)	6978 (6)	-1984 (2)	2135 (5)	31 (1)
C (11)	5219 (7)	-2221 (2)	1112 (5)	31 (1)
C (12)	3677 (6)	-1832 (2)	494 (5)	30 (1)
C (13)	3818 (6)	-1174 (2)	879 (5)	25 (1)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 12

label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu	21 (1)	24 (1)	23 (1)	-3 (1)	4 (1)	1 (1)
O (1)	18 (2)	34 (2)	33 (2)	-6 (1)	3 (1)	2 (1)
N (1)	25 (2)	30 (2)	21 (2)	3 (1)	7 (2)	1 (1)
N (2)	23 (2)	23 (2)	24 (2)	-2 (1)	8 (1)	-1 (1)
N (3)	28 (2)	31 (2)	23 (2)	-4 (1)	8 (2)	-3 (1)
N (4)	24 (2)	45 (2)	28 (2)	-1 (2)	15 (2)	-6 (2)
N (5)	39 (3)	67 (3)	36 (2)	-26 (2)	22 (2)	-16 (2)
C (1)	24 (3)	28 (2)	24 (2)	-1 (2)	9 (2)	-2 (2)
C (2)	35 (3)	25 (2)	30 (2)	-2 (2)	13 (2)	-1 (2)
C (3)	42 (3)	29 (2)	32 (2)	-9 (2)	13 (2)	-2 (2)
C (4)	36 (3)	35 (2)	29 (2)	-7 (2)	7 (2)	-9 (2)
C (5)	24 (2)	29 (2)	27 (2)	-3 (2)	11 (2)	-4 (2)
C (6)	26 (2)	23 (2)	26 (2)	-2 (1)	11 (2)	-5 (2)
C (7)	19 (2)	31 (2)	22 (2)	-1 (2)	8 (2)	-2 (2)
C (8)	19 (2)	22 (2)	19 (2)	0 (1)	9 (2)	2 (1)
C (9)	21 (2)	34 (2)	20 (2)	1 (2)	5 (2)	5 (2)
C (10)	35 (3)	29 (2)	29 (2)	1 (2)	14 (2)	11 (2)
C (11)	40 (3)	24 (2)	32 (2)	-4 (2)	19 (2)	4 (2)
C (12)	30 (3)	29 (2)	29 (2)	-5 (2)	12 (2)	-1 (2)
C (13)	25 (2)	26 (2)	26 (2)	-1 (2)	12 (2)	0 (2)

Données cristallographiques pour le complexe [Cu(Le²)]₂ (15)

Paramètres cristallins

Formule 'C15 H15 Cu N3 O2'
Masse molaire 332.84
Couleur rouge
Taille, mm 0,4 0,1 0,05
Système cristallin triclinique
Groupe d'espace P-1
a, Å : 6,8203(8)
b, Å : 9,3735(11)
c, Å : 11,8514(13)
α, ° : 71,426(13)
β, ° : 74,148(13)
γ, ° : 71,865(13)
V, Å³ : 669,67(13)
Z : 2
F(000): 342
ρ (calc), g/cm³ : 1,651
μ (Mokα), mm⁻¹ : 1,638

Enregistrement des données

Diffractomètre 'STOE-IPDS'
Radiation MoKα (λ = 0,71073)
Température, K 180(2)
Domaine en θ, ° [3,2 -26,02]
Nb. de réflexions mesurées 6708
Nb. De réflexions indépendantes 2461
Facteur de fusion, R(int) 0.0432
Réflexions utilisées, (I>2(σ(I))) 2145

Affinement

R/WR2(I>2σ(I)) 0,027/0,0614
R/WR2(toutes les données) 0,0326/0,0629
Δρmin/Δρmax e, Å⁻³ : -0,543/0,432
GOF 0,997
Nb. De paramètres variables 190

Positions atomiques (10^4) et facteurs d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 15

Label	X	Y	Z	Ueq
Cu	0.23255 (4)	0.48760 (3)	0.51960 (2)	0.01680 (9)
O1	0.1891 (2)	0.45669 (15)	0.37878 (12)	0.0215 (3)
O2	0.2358 (3)	0.34762 (16)	0.19665 (12)	0.0269 (3)
N1	0.1722 (3)	0.71174 (18)	0.45982 (15)	0.0180 (3)
N2	0.2823 (3)	0.52872 (19)	0.65947 (14)	0.0193 (3)
N3	0.3133 (3)	0.27123 (18)	0.61255 (14)	0.0178 (3)
C1	0.1936 (3)	0.5589 (2)	0.27348 (17)	0.0179 (4)
C2	0.2171 (3)	0.5037 (2)	0.16952 (18)	0.0203 (4)
C3	0.2192 (3)	0.6035 (2)	0.05499 (18)	0.0243 (5)
C4	0.1936 (3)	0.7626 (2)	0.03798 (18)	0.0270 (5)
C5	0.1707 (3)	0.8184 (2)	0.13563 (18)	0.0241 (4)
C6	0.1749 (3)	0.7192 (2)	0.25352 (17)	0.0190 (4)
C7	0.1553 (3)	0.7879 (2)	0.35038 (18)	0.0202 (4)
C8	0.1324 (3)	0.7905 (2)	0.55618 (18)	0.0232 (4)
C9	0.2672 (3)	0.6894 (2)	0.65156 (18)	0.0213 (4)
C10	0.3204 (3)	0.4089 (2)	0.74784 (17)	0.0189 (4)
C11	0.3379 (3)	0.2630 (2)	0.72611 (17)	0.0186 (4)
C12	0.3898 (3)	0.1089 (2)	0.79172 (18)	0.0235 (4)
C13	0.3974 (4)	0.0197 (2)	0.71513 (19)	0.0262 (5)
C14	0.3490 (3)	0.1251 (2)	0.60630 (18)	0.0210 (4)
C15	0.2449 (4)	0.2845 (3)	0.10048 (19)	0.0283 (5)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 15

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu	0.02046 (14)	0.01522 (13)	0.01515 (13)	-0.00335 (8)	-0.00506 (9)	-0.00411 (9)
O1	0.0307 (8)	0.0189 (7)	0.0163 (7)	-0.0019 (5)	-0.0062 (6)	-0.0092 (6)
O2	0.0392 (9)	0.0234 (7)	0.0183 (7)	-0.0057 (6)	-0.0075 (6)	-0.0059 (6)
N1	0.0154 (8)	0.0180 (8)	0.0207 (8)	-0.0059 (6)	-0.0028 (7)	-0.0037 (6)
N2	0.0202 (8)	0.0185 (8)	0.0197 (8)	-0.0066 (7)	-0.0037 (7)	-0.0036 (7)
N3	0.0171 (8)	0.0185 (8)	0.0172 (8)	-0.0046 (6)	-0.0027 (7)	-0.0040 (6)
C1	0.0121 (9)	0.0221 (10)	0.0167 (9)	-0.0021 (7)	-0.0030 (8)	-0.0034 (7)
C2	0.0167 (10)	0.0230 (10)	0.0192 (9)	-0.0042 (8)	-0.0028 (8)	0.0043 (8)
C3	0.0212 (10)	0.0321 (11)	0.0165 (9)	-0.0050 (8)	-0.0017 (8)	0.0050 (9)
C4	0.0268 (11)	0.0309 (12)	0.0167 (10)	0.0036 (8)	-0.0042 (9)	-0.0081 (9)
C5	0.0217 (10)	0.0231 (10)	0.0234 (10)	0.0012 (8)	-0.0045 (9)	-0.0071 (8)
C6	0.0136 (9)	0.0218 (10)	0.0183 (9)	-0.0012 (8)	-0.0026 (8)	0.0042 (7)
C7	0.0165 (10)	0.0170 (9)	0.0246 (10)	-0.0027 (8)	-0.0033 (8)	-0.0040 (7)
C8	0.0250 (11)	0.0180 (9)	0.0254 (10)	-0.0087 (8)	-0.0025 (9)	-0.0026 (8)
C9	0.0240 (11)	0.0210 (10)	0.0215 (10)	-0.0095 (8)	-0.0016 (8)	-0.0072 (8)
C10	0.0160 (10)	0.0263 (10)	0.0157 (9)	-0.0085 (8)	-0.0006 (8)	-0.0060 (8)
C11	0.0165 (10)	0.0219 (10)	0.0154 (9)	-0.0026 (7)	-0.0013 (8)	-0.0058 (8)
C12	0.0275 (11)	0.0233 (10)	0.0193 (10)	0.0005 (8)	-0.0084 (9)	-0.0084 (9)
C13	0.0296 (11)	0.0188 (10)	0.0281 (11)	-0.0020 (8)	-0.0068 (9)	-0.0062 (8)
C14	0.0200 (10)	0.0219 (10)	0.0225 (10)	-0.0069 (8)	-0.0045 (8)	-0.0055 (8)
C15	0.0316 (12)	0.0323 (12)	0.0255 (11)	-0.0140 (9)	-0.0084 (9)	-0.0045 (9)

Données cristallographiques pour le complexe [Cu(HLk¹)](ClO₄)·H₂O (19)

Paramètres cristallins

Formule: 'C₂₈ H₄₀ Cl₁ Cu₁ N₃ O₉'
Masse molaire : 683.32
Couleur : brun pâle
Taille, mm : 0,25 0,15 0,05
Système cristallin triclinique
Groupe d'espace : P-1
a, Å : 8,4450(9)
b, Å : 13,1541(11)
c, Å : 13,7783(16)
α, ° : 76,563(9)
β, ° : 80,963(9)
γ, ° : 81,355(8)
V, Å³ : 1459,8(3)
Z : 2
F(000) 694
ρ (calc), g/cm³ 1,505
μ (Mokα), mm⁻¹ 0,898

Enregistrement des données

Diffractomètre 'Oxford Diffraction XCALIBUR'
Radiation MoKα (λ = 0,71073)
Température, K : 180
Domaine en θ, ° : [2,77 – 29,205]
Nb. de réflexions mesurées : 13680
Nb. De réflexions indépendantes : 7752
Facteur de fusion, R(int) : 0,031
Réflexions utilisées, (I>2(σ(I)) : 3826

Affinement

R/WR2(I>2σ(I)) : 0,0586/0,0662
R/WR2(toutes les données) : 0,1357/0,1042
Δρ_{min}/Δρ_{max} e, Å⁻³ : -0,50/1,02
GOF : 1,1047
Nb. De paramètres variables : 379



Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 19

Label	x	y	z	Ueq
N1	0.8048 (5)	0.4191 (3)	0.4490 (3)	0.0339
N2	0.8919 (5)	0.3895 (3)	0.2689 (3)	0.0349
N3	0.5974 (5)	0.7709 (3)	0.0650 (3)	0.0399
O1	0.6686 (4)	0.6225 (2)	0.3715 (2)	0.0363
O2	0.6888 (4)	0.5702 (2)	0.1939 (2)	0.0328
O3	0.5245 (5)	0.7997 (3)	0.4079 (3)	0.0473
O4	0.8046 (5)	0.4460 (3)	-0.1663 (3)	0.0475
O5	0.7667 (4)	0.7868 (3)	0.2187 (3)	0.0462
O6	0.2683 (6)	0.9178 (5)	0.7070 (4)	0.0784
O7	0.4946 (7)	0.8459 (5)	0.7872 (5)	0.1037
O8	0.2388 (10)	0.8269 (5)	0.8723 (5)	0.1260
O9	0.3342 (7)	0.9865 (4)	0.8315 (4)	0.0804
C1	0.6264 (5)	0.6255 (3)	0.4661 (3)	0.0294
C2	0.5464 (6)	0.7202 (4)	0.4903 (4)	0.0345
C3	0.4977 (6)	0.7292 (4)	0.5877 (4)	0.0366
C4	0.5227 (6)	0.6420 (4)	0.6660 (4)	0.0428
C5	0.6014 (6)	0.5515 (4)	0.6461 (4)	0.0417
C6	0.6568 (6)	0.5408 (4)	0.5469 (3)	0.0325
C7	0.7454 (6)	0.4421 (4)	0.5329 (4)	0.0393
C8	0.8853 (7)	0.3125 (4)	0.4431 (4)	0.0479
C9	0.9717 (7)	0.2537 (4)	0.5305 (4)	0.0461
C10	1.0509 (9)	0.1475 (5)	0.5120 (5)	0.0634
C11	1.1450 (8)	0.1502 (5)	0.4134 (5)	0.0616
C12	1.0608 (6)	0.2144 (4)	0.3252 (4)	0.0404
C13	0.9885 (7)	0.3207 (4)	0.3460 (4)	0.0478
C14	0.9021 (6)	0.3736 (3)	0.1807 (4)	0.0344
C15	0.8207 (6)	0.4406 (3)	0.1011 (3)	0.0317
C16	0.8491 (6)	0.4102 (4)	0.0083 (4)	0.0346
C17	0.7819 (6)	0.4696 (4)	-0.0733 (4)	0.0372
C18	0.6798 (6)	0.5608 (4)	-0.0627 (4)	0.0385
C19	0.6466 (6)	0.5911 (3)	0.0269 (3)	0.0335
C20	0.7205 (6)	0.5327 (3)	0.1121 (3)	0.0308
C21	0.5257 (6)	0.6830 (4)	0.0406 (4)	0.0377
C22	0.7227 (8)	0.8108 (5)	-0.0163 (5)	0.0617
C23	0.4695 (7)	0.8575 (4)	0.0853 (5)	0.0502
C24	0.3631 (9)	0.8308 (5)	0.1869 (7)	0.0751
C25	0.2405 (11)	0.9244 (7)	0.2076 (9)	0.1045
C26	0.1041 (12)	0.9498 (8)	0.1482 (12)	0.1504
C27	0.4655 (8)	0.9004 (4)	0.4272 (5)	0.0561
C28	0.9262 (7)	0.3635 (5)	-0.1819 (4)	0.0516
Cu1	0.75668 (7)	0.50170 (4)	0.32007 (4)	0.0308
Cl1	0.33330 (18)	0.89351 (9)	0.79983 (10)	0.0499



Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 19

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N1	0.042 (2)	0.0265 (18)	0.035 (2)	-0.0048 (15)	-0.0130 (18)	-0.0044 (16)
N2	0.042 (2)	0.0266 (18)	0.032 (2)	0.0031 (15)	-0.0082 (17)	-0.0009 (16)
N3	0.041 (2)	0.0313 (19)	0.049 (2)	-0.0008 (17)	-0.0196 (19)	-0.0073 (17)
O1	0.052 (2)	0.0243 (14)	0.0301 (16)	-0.0014 (12)	-0.0055 (14)	-0.0038 (14)
O2	0.0408 (19)	0.0267 (15)	0.0292 (17)	-0.0027 (12)	-0.0075 (14)	-0.0012 (13)
O3	0.065 (2)	0.0254 (16)	0.047 (2)	-0.0036 (14)	-0.0066 (18)	0.0018 (16)
O4	0.050 (2)	0.062 (2)	0.0342 (18)	-0.0161 (16)	-0.0130 (16)	-0.0032 (19)
O5	0.053 (2)	0.0354 (18)	0.046 (2)	-0.0013 (15)	-0.0028 (17)	-0.0088 (16)
O6	0.073 (3)	0.104 (4)	0.065 (3)	-0.024 (3)	-0.027 (2)	-0.004 (3)
O7	0.088 (4)	0.117 (5)	0.122 (5)	-0.064 (4)	-0.054 (4)	0.042 (4)
O8	0.162 (6)	0.087 (4)	0.125 (5)	0.038 (4)	-0.040 (5)	-0.073 (4)
O9	0.109 (4)	0.050 (3)	0.099 (4)	-0.031 (2)	-0.034 (3)	-0.015 (3)
C1	0.033 (2)	0.027 (2)	0.031 (2)	-0.0052 (17)	-0.0081 (19)	-0.0093 (18)
C2	0.036 (3)	0.031 (2)	0.039 (2)	-0.0048 (18)	-0.008 (2)	-0.0127 (19)
C3	0.033 (2)	0.036 (2)	0.047 (3)	-0.017 (2)	-0.008 (2)	-0.006 (2)
C4	0.044 (3)	0.057 (3)	0.033 (2)	-0.016 (2)	-0.010 (2)	-0.010 (2)
C5	0.040 (3)	0.053 (3)	0.031 (2)	-0.006 (2)	-0.009 (2)	-0.005 (2)
C6	0.033 (2)	0.032 (2)	0.033 (2)	-0.0039 (18)	-0.0087 (19)	-0.0064 (19)
C7	0.045 (3)	0.036 (2)	0.035 (3)	0.0034 (19)	-0.016 (2)	-0.004 (2)
C8	0.063 (3)	0.034 (2)	0.044 (3)	-0.003 (2)	-0.019 (3)	0.009 (2)
C9	0.056 (3)	0.034 (2)	0.044 (3)	0.004 (2)	-0.020 (2)	0.000 (2)
C10	0.079 (4)	0.043 (3)	0.058 (4)	0.007 (3)	-0.028 (3)	0.013 (3)
C11	0.063 (4)	0.048 (3)	0.067 (4)	-0.004 (3)	-0.024 (3)	0.017 (3)
C12	0.038 (3)	0.030 (2)	0.051 (3)	-0.002 (2)	-0.014 (2)	0.001 (2)
C13	0.062 (4)	0.034 (2)	0.045 (3)	-0.001 (2)	-0.023 (3)	0.006 (2)
C14	0.038 (3)	0.023 (2)	0.040 (3)	-0.0034 (18)	-0.009 (2)	-0.0008 (19)
C15	0.033 (2)	0.030 (2)	0.033 (2)	-0.0040 (17)	-0.0056 (19)	-0.0077 (18)
C16	0.033 (2)	0.032 (2)	0.040 (3)	-0.0067 (19)	-0.004 (2)	-0.0097 (19)
C17	0.036 (3)	0.046 (3)	0.034 (2)	-0.008 (2)	-0.006 (2)	-0.016 (2)
C18	0.038 (3)	0.040 (2)	0.038 (3)	-0.001 (2)	-0.016 (2)	-0.009 (2)
C19	0.035 (2)	0.033 (2)	0.034 (2)	0.0005 (18)	-0.0112 (19)	-0.0111 (19)
C20	0.033 (2)	0.029 (2)	0.030 (2)	0.0005 (17)	-0.0065 (18)	-0.0093 (18)
C21	0.040 (3)	0.033 (2)	0.041 (3)	-0.0012 (19)	-0.016 (2)	-0.007 (2)
C22	0.059 (4)	0.048 (3)	0.075 (4)	-0.006 (3)	0.005 (3)	-0.024 (3)
C23	0.051 (3)	0.029 (2)	0.071 (4)	-0.005 (2)	-0.021 (3)	-0.004 (2)
C24	0.057 (4)	0.054 (4)	0.115 (6)	-0.016 (4)	-0.014 (4)	-0.010 (3)
C25	0.084 (6)	0.056 (4)	0.177 (10)	-0.039 (5)	-0.009 (6)	-0.005 (4)
C26	0.066 (6)	0.071 (6)	0.283 (18)	-0.005 (8)	0.010 (8)	0.003 (5)
C27	0.063 (4)	0.033 (3)	0.069 (4)	-0.009 (3)	-0.004 (3)	-0.001 (3)
C28	0.053 (3)	0.072 (4)	0.037 (3)	-0.024 (3)	-0.003 (2)	-0.014 (3)
Cu1	0.0403 (3)	0.0219 (3)	0.0296 (3)	0.00066 (19)	-0.0099 (2)	-0.0032 (2)
C11	0.0691 (9)	0.0331 (6)	0.0535 (8)	-0.0099 (5)	-0.0234 (7)	-0.0072 (6)



Données cristallographiques pour le composé [Ni(Lf⁶)]·(picr)⁻·(Hpip)⁺ (21)

Paramètres cristallins

Formule : C₂₉ H₃₂ N₆ Ni O₁₀

Masse molaire : 683,32

Couleur : rouge

Taille, mm : 0,25 0,15 0,05

Système cristallin : monoclinique

Groupe d'espace : P21/c

a, Å : 10,664(5)

b, Å : 26,510(5)

c, Å : 11,085(5)

α, ° : 90,000(5)

β, ° : 106,013(5)

γ, ° : 90,000(5)

V, Å³ : 3012(2)

Z : 4

F(000) : 1424

ρ (calc), g/cm³ : 1,507

μ (Moka), mm⁻¹ : 0,713

Enregistrement des données

Diffractomètre : 'STOE IPDS'

Radiation : Moka, 0,71073

Température, K : 180

Domaine en θ, ° : [2,06 – 26,11]

Nb. de réflexions mesurées : 22164

Nb. De réflexions indépendantes : 5880

Facteur de fusion, R(int) : 0,1294

Réflexions utilisées, (I>2(σ(I)) : 2201

Affinement

R/WR2(I>2σ(I)) : 0,0678/0,1663

R/WR2(toutes les données) : 0,1926/0,2325

Δρ_{min}/Δρ_{max} e, Å⁻³ : -0,644/0,940

GOF : 0,823

Nb. De paramètres variables : 416



Positions atomiques (10^4) et facteurs d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 21

label	x	y	z	U(eq)
Ni	6215 (1)	386 (1)	4479 (1)	47 (1)
O(1)	8369 (5)	981 (2)	8165 (4)	62 (1)
O(2)	7332 (4)	609 (2)	5935 (4)	51 (1)
O(3)	5342 (4)	975 (2)	4563 (4)	52 (1)
O(21)	6787 (5)	2139 (2)	3509 (5)	76 (2)
O(22)	7759 (7)	1275 (3)	3009 (7)	107 (2)
O(24)	2372 (7)	1221 (3)	-830 (6)	106 (2)
O(23)	6649 (8)	841 (3)	1467 (7)	121 (3)
O(25)	1533 (6)	1963 (3)	-661 (6)	107 (2)
O(26)	3639 (11)	3043 (4)	2643 (8)	169 (4)
O(27)	5581 (9)	3027 (4)	3410 (12)	194 (6)
N(1)	7194 (6)	-163 (2)	4348 (5)	54 (2)
N(2)	4998 (6)	137 (2)	3120 (5)	62 (2)
N(24)	2431 (8)	1647 (4)	-366 (7)	83 (2)
N(22)	6777 (7)	1207 (3)	2134 (7)	71 (2)
N(26)	4685 (9)	2846 (3)	2788 (7)	86 (2)
N(31)	7955 (5)	1643 (2)	5690 (5)	50 (1)
C(1)	8421 (6)	384 (2)	6627 (6)	47 (2)
C(2)	9021 (7)	577 (2)	7836 (6)	53 (2)
C(3)	10153 (7)	369 (3)	8573 (7)	60 (2)
C(4)	10723 (8)	-38 (3)	8138 (8)	69 (2)
C(5)	10155 (7)	-243 (3)	6995 (8)	61 (2)
C(6)	8980 (7)	-40 (2)	6222 (7)	52 (2)
C(7)	8327 (8)	-291 (3)	5089 (7)	59 (2)
C(8)	6653 (9)	-466 (3)	3212 (8)	86 (3)
C(9)	5328 (10)	-381 (4)	2744 (10)	124 (5)
C(10)	4616 (10)	-574 (4)	1504 (9)	104 (3)
C(11)	3867 (8)	330 (3)	2605 (7)	62 (2)
C(12)	3385 (6)	796 (3)	2943 (6)	50 (2)
C(13)	2103 (7)	949 (3)	2314 (6)	59 (2)
C(14)	1592 (8)	1384 (3)	2617 (7)	67 (2)
C(15)	2361 (7)	1690 (3)	3546 (7)	64 (2)
C(16)	3617 (7)	1552 (3)	4188 (7)	59 (2)
C(17)	4147 (6)	1100 (2)	3912 (6)	47 (2)
C(21)	5836 (7)	2029 (3)	2584 (6)	54 (2)
C(22)	5715 (7)	1574 (3)	1857 (6)	51 (2)
C(23)	4631 (8)	1451 (3)	922 (6)	57 (2)
C(24)	3587 (7)	1785 (3)	617 (6)	56 (2)
C(25)	3633 (7)	2234 (3)	1233 (7)	60 (2)
C(26)	4722 (7)	2355 (3)	2170 (6)	54 (2)
C(31)	7798 (8)	2065 (3)	6515 (7)	64 (2)
C(32)	8479 (8)	2533 (3)	6236 (7)	62 (2)
C(33)	9890 (8)	2430 (3)	6315 (7)	73 (2)
C(34)	10024 (8)	1990 (3)	5471 (8)	71 (2)
C(35)	9334 (7)	1527 (3)	5794 (7)	57 (2)
C(36)	8841 (8)	1174 (3)	9419 (6)	70 (2)



Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 21

label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ni	47(1)	42(1)	51(1)			
O(1)	62(3)	57(3)	56(3)	-4(1)	12(1)	-4(1)
O(2)	46(3)	41(2)	62(3)	-5(2)	0(2)	2(2)
O(3)	43(3)	48(3)	61(3)	1(2)	9(2)	3(2)
O(21)	74(4)	61(3)	75(4)	-5(2)	7(2)	0(2)
O(22)	69(4)	117(5)	115(5)	5(3)	-10(3)	-6(3)
O(23)	137(6)	82(5)	135(6)	-22(4)	-5(4)	36(4)
O(24)	106(5)	109(5)	91(5)	-35(4)	22(5)	38(4)
O(25)	59(4)	145(6)	100(5)	-13(4)	7(4)	-55(4)
O(26)	170(9)	169(8)	140(7)	31(4)	-4(3)	-10(4)
O(27)	102(7)	169(9)	277(12)	-59(6)	-4(6)	90(7)
N(1)	60(4)	45(3)	61(4)	-148(9)	-2(7)	31(6)
N(2)	58(4)	62(4)	64(4)	-10(3)	24(3)	-9(3)
N(22)	80(5)	56(4)	83(5)	-8(3)	12(3)	3(3)
N(24)	68(5)	109(6)	67(5)	1(4)	31(4)	14(4)
N(26)	73(6)	105(6)	77(5)	17(5)	12(4)	-24(5)
N(31)	47(4)	43(3)	59(3)	-26(4)	17(4)	26(5)
C(1)	41(4)	38(3)	59(4)	0(3)	11(3)	-1(3)
C(2)	52(5)	43(4)	59(4)	7(3)	8(3)	-4(3)
C(3)	50(4)	53(4)	71(5)	7(3)	9(4)	-3(3)
C(4)	48(5)	62(5)	91(6)	14(4)	4(4)	-9(4)
C(5)	50(5)	39(4)	94(6)	26(5)	8(4)	-2(4)
C(6)	45(4)	41(4)	71(5)	20(4)	19(4)	7(3)
C(7)	66(5)	41(4)	73(5)	7(3)	15(3)	-1(3)
C(8)	90(7)	74(6)	87(6)	1(4)	24(4)	1(4)
C(9)	88(7)	128(9)	128(9)	-22(5)	13(5)	7(5)
C(10)	107(8)	109(8)	91(7)	-95(8)	-16(6)	26(7)
C(11)	55(5)	67(5)	63(5)	-18(6)	18(6)	-6(6)
C(12)	46(4)	53(4)	49(4)	-13(4)	13(4)	-17(4)
C(13)	45(4)	69(5)	57(4)	3(3)	9(3)	-7(3)
C(14)	52(5)	69(5)	73(5)	14(4)	4(3)	-13(4)
C(15)	49(5)	67(5)	76(5)	17(4)	6(4)	4(4)
C(16)	52(5)	55(4)	68(5)	8(4)	17(4)	8(4)
C(17)	41(4)	50(4)	49(4)	2(4)	13(4)	7(4)
C(21)	56(5)	56(4)	50(4)	-2(3)	9(3)	-5(3)
C(22)	40(4)	54(4)	60(4)	4(3)	13(4)	1(4)
C(23)	71(5)	53(4)	55(4)	2(3)	15(3)	1(3)
C(24)	45(5)	71(5)	50(4)	5(3)	31(4)	-10(4)
C(25)	52(5)	72(5)	60(5)	0(4)	11(3)	-10(4)
C(26)	56(5)	57(4)	54(4)	11(4)	24(4)	10(4)
C(31)	81(6)	51(4)	65(5)	-4(3)	21(4)	6(4)
C(32)	81(6)	43(4)	60(4)	-5(4)	29(4)	8(4)
C(33)	83(6)	54(5)	78(5)	-4(3)	16(4)	-4(4)
C(34)	53(5)	69(5)	90(6)	-11(4)	15(4)	-14(4)
C(35)	51(5)	51(4)	67(5)	8(4)	19(4)	-3(4)
C(36)	85(6)	72(5)	41(4)	5(3)	13(3)	8(3)
				-10(4)	1(4)	-8(4)

Données cristallographiques pour le composé 22 :

$[\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})(\text{ClO}_4)\}\{\text{Cu}_2(\text{La}^1)_2(\mu\text{-OH})\}](\text{ClO}_4)\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$

Paramètres cristallins

Formule : C₂₈ H_{44,5} Cl₁₁ Cu₂ N₄ O_{11,75}

Masse molaire : 787,73

Couleur : pourpre

Taille, mm : 0,18 0,18 0,08

Système cristallin : triclinique

Groupe d'espace : P-1

a, Å : 14,413(5)

b, Å : 15,883(5)

c, Å : 17,089

α , ° : 89,712(5)

β , ° : 88,545(5)

γ , ° : 63,396(5)

V, Å³ : 3496,6(19)

Z : 4

F(000) : 1616

ρ (calc), g/cm³ : 1,496

μ (Mok α), mm⁻¹ : 1,355

Enregistrement des données

Diffractomètre : 'Stoe IPDS'

Radiation (Mok α) : 0,71073

Température, K : 180

Domaine en θ , ° : [2,384 – 26,055]

Nb. de réflexions mesurées : 34742

Nb. De réflexions indépendantes : 12822

Facteur de fusion, R(int) : 0,133

Réflexions utilisées, ($I > 2,3(\sigma(I))$) : 4012

Affinement

R/WR2($I > 2,3\sigma(I)$) : 0,0689/0,0787

R/WR2(toutes les données) : 0,1814/0,1303

(Δ/σ)_{max}

$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ e, Å⁻³ : -1/1,99

GOF : 1,1277

Nb. De paramètres variables : 397



Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 22

Label	x	y	z	Ueq
Cu1	0.93553 (11)	0.48210 (11)	0.83709 (9)	0.0314
Cu2	1.01297 (12)	0.46469 (11)	0.66148 (9)	0.0312
Cu3	1.05191 (11)	0.02119 (11)	0.83119 (9)	0.0319
Cu4	0.94589 (12)	0.04856 (11)	0.66860 (10)	0.0352
C1	0.7648 (10)	0.4426 (10)	0.8452 (8)	0.045 (3)
C2	0.6539 (11)	0.4597 (11)	0.8316 (10)	0.055 (4)
C3	0.6251 (15)	0.3975 (14)	0.8892 (11)	0.077 (5)
C4	0.6412 (11)	0.4135 (12)	0.9722 (9)	0.056 (4)
C5	0.7523 (10)	0.3941 (10)	0.9832 (8)	0.043 (3)
C6	0.7860 (11)	0.4521 (11)	0.9300 (9)	0.047 (4)
C7	0.9521 (9)	0.3956 (9)	0.9881 (8)	0.033 (3)
C8	1.0590 (9)	0.3735 (9)	0.9927 (8)	0.036 (3)
C9	1.1100 (10)	0.3294 (9)	1.0615 (8)	0.042 (3)
C10	1.2129 (11)	0.3020 (10)	1.0697 (9)	0.051 (4)
C11	1.2703 (11)	0.3182 (9)	1.0095 (8)	0.042 (3)
C12	1.2223 (9)	0.3637 (9)	0.9429 (8)	0.034 (3)
C13	1.1157 (9)	0.3931 (9)	0.9336 (8)	0.032 (3)
C14	1.3800 (11)	0.3492 (11)	0.8828 (10)	0.057 (4)
C21	1.2185 (9)	0.3195 (9)	0.6526 (8)	0.036 (3)
C22	1.3355 (10)	0.2799 (10)	0.6576 (9)	0.048 (4)
C23	1.3896 (12)	0.1924 (11)	0.6070 (9)	0.057 (4)
C24	1.3559 (12)	0.2054 (12)	0.5258 (10)	0.064 (4)
C25	1.2350 (11)	0.2486 (11)	0.5176 (10)	0.054 (4)
C26	1.1845 (10)	0.3377 (10)	0.5682 (9)	0.044 (3)
C27	1.0172 (11)	0.3760 (10)	0.5126 (9)	0.047 (4)
C28	0.9058 (9)	0.4227 (9)	0.5075 (8)	0.034 (3)
C29	0.8616 (11)	0.4026 (10)	0.4430 (9)	0.045 (4)
C30	0.7593 (12)	0.4424 (11)	0.4358 (10)	0.061 (4)
C31	0.6926 (11)	0.4997 (10)	0.4936 (9)	0.047 (4)
C32	0.7314 (10)	0.5229 (9)	0.5586 (8)	0.038 (3)
C33	0.8408 (9)	0.4869 (8)	0.5662 (7)	0.031 (3)
C34	0.5660 (11)	0.6140 (11)	0.6174 (9)	0.053 (4)
C41	1.2188 (10)	0.0671 (10)	0.8120 (8)	0.040 (3)
C42	1.3261 (10)	0.0515 (10)	0.7823 (9)	0.043 (3)
C43	1.3628 (12)	0.1121 (11)	0.8336 (9)	0.052 (4)
C44	1.3618 (11)	0.0902 (11)	0.9175 (9)	0.053 (4)
C45	1.2530 (10)	0.1080 (10)	0.9475 (9)	0.045 (3)
C46	1.2153 (10)	0.0506 (10)	0.8985 (8)	0.038 (3)
C47	1.0570 (9)	0.1052 (9)	0.9792 (8)	0.036 (3)
C48	0.9503 (9)	0.1249 (9)	0.9995 (7)	0.032 (3)
C49	0.9103 (9)	0.1652 (9)	1.0717 (8)	0.035 (3)
C50	0.8096 (10)	0.1902 (10)	1.0949 (9)	0.045 (4)
C51	0.7453 (10)	0.1749 (9)	1.0426 (8)	0.038 (3)
C52	0.7820 (10)	0.1337 (9)	0.9711 (8)	0.038 (3)
C53	0.8883 (9)	0.1068 (8)	0.9465 (7)	0.030 (3)
C54	0.6198 (11)	0.1402 (11)	0.9364 (9)	0.052 (4)
C61	0.7450 (10)	0.1977 (10)	0.6894 (9)	0.044 (3)
C62	0.6299 (11)	0.2419 (10)	0.7118 (10)	0.052 (4)



C63	0.5715 (12)	0.3364 (11)	0.6701 (10)	0.058 (4)
C64	0.5896 (12)	0.3269 (12)	0.5825 (10)	0.065 (5)
C65	0.7065 (11)	0.2795 (11)	0.5596 (10)	0.054 (4)
C66	0.7602 (10)	0.1858 (10)	0.5991 (8)	0.042 (3)
C67	0.9187 (11)	0.1463 (10)	0.5238 (9)	0.046 (4)
C68	1.0272 (10)	0.1012 (10)	0.5029 (8)	0.043 (4)
C69	1.0596 (12)	0.1241 (11)	0.4320 (10)	0.056 (4)
C70	1.1600 (12)	0.0877 (11)	0.4110 (10)	0.059 (4)
C71	1.2362 (12)	0.0278 (11)	0.458 (1)	0.055 (4)
C72	1.2057 (11)	0.0038 (10)	0.5306 (9)	0.047 (4)
C73	1.0994 (10)	0.0386 (10)	0.5527 (9)	0.043 (3)
C74	1.3839 (12)	-0.0903 (12)	0.5712 (11)	0.066 (5)
N1	0.7978 (8)	0.5021 (8)	0.7967 (6)	0.039 (3)
N2	0.8954 (8)	0.4354 (7)	0.9299 (6)	0.035 (3)
N3	1.1592 (8)	0.4077 (7)	0.6966 (7)	0.038 (3)
N4	1.0710 (8)	0.3858 (8)	0.5708 (7)	0.040 (3)
N5	1.1811 (8)	0.0050 (7)	0.7726 (6)	0.035 (3)
N6	1.1054 (7)	0.0657 (7)	0.9140 (6)	0.034 (2)
N7	0.8088 (8)	0.1057 (8)	0.7220 (7)	0.044 (3)
N8	0.8751 (8)	0.1346 (8)	0.5866 (7)	0.039 (3)
O1	1.0737 (6)	0.4390 (6)	0.8675 (5)	0.034 (2)
O2	1.2703 (7)	0.3836 (6)	0.8800 (6)	0.043 (2)
O3	0.8756 (6)	0.5127 (6)	0.6279 (5)	0.035 (2)
O4	0.6772 (7)	0.5782 (7)	0.6192 (6)	0.049 (2)
O5	0.9180 (6)	0.0649 (6)	0.8782 (5)	0.035 (2)
O6	0.7264 (7)	0.1144 (6)	0.9176 (6)	0.046 (2)
O7	1.0799 (6)	0.0062 (6)	0.6201 (5)	0.040 (2)
O8	1.2737 (8)	-0.0561 (7)	0.5844 (6)	0.059 (3)
O9	0.9659 (6)	0.5468 (6)	0.7510 (5)	0.033 (2)
O10	1.0088 (6)	-0.0389 (6)	0.7512 (5)	0.035 (2)
O11	1.0154 (7)	0.3177 (6)	0.7574 (6)	0.047 (2)
O12	0.9607 (7)	0.1969 (7)	0.7639 (6)	0.050 (2)
O13	1.0654 (7)	0.2029 (7)	0.6604 (6)	0.056 (3)
O14	0.8916 (7)	0.3180 (7)	0.6727 (6)	0.051 (3)
O15	0.5060 (12)	0.6967 (12)	0.8924 (10)	0.116 (5)
O16	0.5136 (11)	0.8344 (10)	0.8767 (9)	0.096 (4)
O17	0.6064 (10)	0.7075 (10)	0.7920 (8)	0.089 (4)
O18	0.4220 (12)	0.7975 (11)	0.7890 (10)	0.110 (5)
O19	0.3384 (13)	0.9977 (13)	0.2505 (11)	0.125 (5)
O20	0.8843 (13)	0.4013 (12)	0.2001 (11)	0.122 (5)
O21	0.8135 (10)	0.1821 (9)	0.3279 (8)	0.084 (4)
O22	0.2211 (9)	0.3041 (8)	0.3071 (7)	0.073 (3)
O23	0.1499 (11)	0.0731 (11)	0.1757 (9)	0.100 (4)
O24	0.634 (2)	0.421 (2)	0.2118 (18)	0.098 (9)
C15	0.9832 (2)	0.2587 (2)	0.71230 (18)	0.0340 (7)
C16	0.5112 (3)	0.7629 (3)	0.8331 (3)	0.0658 (11)



Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 22

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu1	0.0277 (8)	0.0357 (10)	0.0329 (10)	0.0028 (7)	-0.0025 (7)	-0.0161 (7)
Cu2	0.0296 (8)	0.0315 (9)	0.0316 (10)	0.0018 (7)	-0.0008 (7)	-0.0128 (7)
Cu3	0.0317 (9)	0.0385 (10)	0.0276 (9)	-0.0009 (7)	0.0017 (7)	-0.0177 (7)
Cu4	0.0405 (9)	0.0349 (10)	0.0315 (10)	0.0014 (7)	-0.0023 (7)	-0.0180 (7)



Données cristallographiques pour le composé $[\{Cu_2(La^7)_2(\mu-OH)(ClO_4)\}_2] \cdot 4H_2O$ (24)

Paramètres cristallins

Formule : C₄₈ H₆₈ Cl₂ Cu₄ N₈ O₂₂
Masse molaire : 1434,16
Couleur : vert
Taille, mm : 0,25 0,2 0,2
Système cristallin : triclinique
Groupe d'espace : P-1
a, Å : 12,7051(14)
b, Å : 13,0595(14)
c, Å : 22,031(2)
 α , ° : 95,428(13)
 β , ° : 101,603(13)
 γ , ° : 118,436(11)
V, Å³ : 3070,9(6)
Z : 2
F(000) : 1476
 ρ (calc), g/cm³ : 1,551
 μ (Moka), mm⁻¹ : 1,533

Enregistrement des données

Diffractomètre : Stoe IPDS
Radiation Moka : 0,71073
Température, K : 180
Domaine en θ , ° : [2,24 – 26,04]
Nb. de réflexions mesurées : 30512
Nb. De réflexions indépendantes : 11224
Facteur de fusion, R(int) : 0,1278
Réflexions utilisées, ($I > 2(\sigma(I))$) : 6804

Affinement

R/WR2($I > 2\sigma(I)$) : 0,0811/0,2206
R/WR2(toutes les données) : 0,1195/0,2518
 $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ e, Å⁻³ : -1,197/1,434
GOF : 1,044
Nb. De paramètres variables : 761



Positions atomiques (10^4) et facteurs d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 24

label	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	2747(1)	1863(1)	9307(1)	37(1)
Cu(2)	1230(1)	-852(1)	8701(1)	37(1)
Cu(3)	8852(1)	6149(1)	6464(1)	39(1)
Cu(4)	7610(1)	3465(1)	5837(1)	38(1)
C(1)	3931(7)	1906(7)	10582(3)	41(2)
C(2)	3879(7)	1412(7)	11130(3)	42(2)
C(3)	4833(8)	1951(8)	11687(4)	54(2)
C(4)	5910(8)	3043(8)	11726(4)	54(2)
C(5)	6031(7)	3560(7)	11207(4)	49(2)
C(6)	5049(7)	2989(7)	10624(4)	45(2)
C(7)	5256(7)	3565(7)	10102(3)	43(2)
C(8)	4750(8)	3886(7)	9070(4)	50(2)
C(9)	4028(7)	3045(7)	8418(4)	49(2)
C(10)	4531(9)	2212(8)	8296(4)	63(2)
C(11)	4077(9)	3745(8)	7901(4)	63(2)
C(12)	2654(10)	-247(8)	11558(4)	61(2)
C(13)	1561(7)	-836(6)	7424(3)	40(2)
C(14)	1662(7)	-301(6)	6905(3)	41(2)
C(15)	1934(8)	-718(7)	6383(3)	49(2)
C(16)	2067(8)	-1720(8)	6371(4)	55(2)
C(17)	1951(8)	-2263(7)	6854(4)	52(2)
C(18)	1712(7)	-1846(6)	7402(4)	44(2)
C(19)	1654(7)	-2449(6)	7909(3)	43(2)
C(20)	1525(7)	-2814(7)	8936(3)	44(2)
C(21)	2117(7)	-1917(6)	9577(3)	39(2)
C(22)	3473(7)	-1016(7)	9649(4)	51(2)
C(23)	2025(9)	-2576(7)	10111(4)	54(2)
C(24)	1458(9)	1194(8)	6433(4)	57(2)
C(25)	8426(7)	6053(7)	7712(3)	42(2)
C(26)	8348(7)	5483(7)	8244(4)	44(2)
C(27)	8108(7)	5914(8)	8758(4)	50(2)
C(28)	7991(9)	6912(9)	8795(4)	60(2)
C(29)	8049(8)	7453(8)	8307(4)	56(2)
C(30)	8272(7)	7044(7)	7748(4)	47(2)
C(31)	8277(7)	7646(7)	7236(4)	46(2)
C(32)	8369(7)	8008(6)	6207(4)	47(2)
C(33)	7858(7)	7123(6)	5570(3)	42(2)
C(34)	7903(9)	7749(8)	5025(4)	57(2)
C(35)	6533(7)	6092(7)	5480(4)	51(2)
C(36)	8527(8)	3958(8)	8680(4)	56(2)
C(37)	6555(7)	3424(6)	4535(3)	41(2)
C(38)	6641(7)	3988(7)	4006(3)	45(2)
C(39)	5738(7)	3472(7)	3446(4)	48(2)
C(40)	4663(7)	2355(7)	3365(4)	49(2)
C(41)	4529(7)	1779(7)	3854(3)	44(2)
C(42)	5460(6)	2307(6)	4453(3)	37(2)
C(43)	5233(7)	1679(6)	4946(3)	40(2)
C(44)	5640(8)	1286(7)	5975(3)	47(2)
C(45)	6174(7)	2121(7)	6637(3)	45(2)
C(46)	5517(9)	2809(8)	6696(4)	62(2)
C(47)	6097(9)	1416(8)	7148(4)	61(2)
C(48)	7968(9)	5646(8)	3625(4)	60(2)
N(1)	2718(6)	2293(5)	8452(3)	42(1)
N(2)	4457(6)	3202(5)	9559(3)	43(1)
N(3)	1417(6)	-1273(5)	9553(3)	41(1)
N(4)	1492(5)	-2142(5)	8450(3)	40(1)
N(5)	8695(5)	6590(5)	5616(3)	42(1)
N(6)	8459(5)	7365(5)	6711(3)	41(1)
N(7)	7497(6)	3002(5)	6676(3)	44(1)
N(8)	5993(6)	2042(5)	5516(3)	44(1)
O(1)	2980(5)	1357(4)	10080(2)	43(1)
O(2)	2783(5)	340(5)	11041(2)	51(1)
O(3)	1306(5)	-388(4)	7905(2)	44(1)
O(4)	1475(5)	659(5)	6959(2)	51(1)
O(5)	1066(4)	481(4)	9001(2)	39(1)
O(6)	1283(8)	3588(7)	8732(3)	84(2)
O(7)	190(6)	2537(6)	9410(4)	84(2)
O(8)	1362(6)	4598(5)	9687(3)	70(2)
O(9)	2352(5)	3482(5)	9696(3)	54(1)
O(10)	8656(5)	5600(4)	7230(2)	45(1)
O(11)	8535(5)	4537(5)	8162(2)	51(1)
O(12)	7468(5)	3984(4)	5062(2)	44(1)



O(13)	7728 (5)	5073 (5)	4134 (2)	54 (1)
O(14)	9207	4940	6197	40 (1)
O(15)	8241 (8)	547 (7)	5922 (4)	92 (2)
O(16)	7287 (5)	712 (6)	4953 (3)	66 (2)
O(17)	8812 (6)	2407 (5)	5723 (4)	79 (2)
O(18)	9346 (6)	1185 (7)	5194 (3)	86 (2)
O(20)	9826 (11)	4521 (10)	4827 (5)	58 (3)
O(21)	10427 (5)	4662 (5)	7371 (3)	57 (1)
O(22)	9509 (10)	2195 (7)	7208 (4)	103 (3)
O(23)	-314 (6)	547 (5)	7841 (3)	55 (1)
O(24)	0	0	10000	131 (6)
Cl(1)	1292 (2)	3549 (2)	9381 (1)	45 (1)
Cl(2)	8431 (2)	1217 (2)	5444 (1)	45 (1)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 24

label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	45 (4)	45 (4)	35 (4)	5 (3)	7 (3)	28 (4)
C(2)	41 (4)	44 (4)	37 (4)	5 (3)	7 (3)	21 (4)
C(3)	56 (5)	60 (5)	46 (4)	9 (4)	10 (4)	33 (5)
C(4)	44 (4)	68 (6)	42 (4)	-3 (4)	0 (3)	29 (4)
C(5)	36 (4)	51 (5)	50 (4)	-2 (4)	1 (3)	22 (4)
C(6)	39 (4)	42 (4)	48 (4)	-3 (3)	7 (3)	19 (4)
C(7)	35 (4)	38 (4)	41 (4)	-4 (3)	4 (3)	12 (3)
C(8)	53 (5)	36 (4)	52 (4)	8 (4)	17 (4)	15 (4)
C(9)	43 (4)	44 (4)	51 (4)	3 (4)	19 (4)	15 (4)
C(10)	61 (5)	62 (6)	59 (5)	-3 (4)	22 (4)	27 (5)
C(11)	74 (6)	54 (5)	51 (5)	19 (4)	28 (5)	20 (5)
C(12)	84 (7)	61 (5)	45 (4)	23 (4)	23 (4)	38 (5)
C(13)	43 (4)	34 (4)	38 (4)	4 (3)	8 (3)	17 (3)
C(14)	41 (4)	36 (4)	39 (4)	3 (3)	7 (3)	17 (3)
C(15)	55 (5)	54 (5)	37 (4)	7 (4)	9 (3)	28 (4)
C(16)	66 (5)	56 (5)	44 (4)	5 (4)	19 (4)	30 (5)
C(17)	56 (5)	48 (5)	50 (4)	3 (4)	16 (4)	26 (4)
C(18)	47 (4)	35 (4)	45 (4)	1 (3)	11 (3)	20 (4)
C(19)	41 (4)	36 (4)	46 (4)	4 (3)	5 (3)	19 (3)
C(20)	44 (4)	35 (4)	45 (4)	6 (3)	7 (3)	17 (4)
C(21)	36 (4)	35 (4)	44 (4)	11 (3)	8 (3)	17 (3)
C(22)	31 (4)	43 (4)	66 (5)	2 (4)	7 (4)	14 (3)
C(23)	72 (6)	53 (5)	43 (4)	12 (4)	8 (4)	39 (5)
C(24)	65 (6)	51 (5)	57 (5)	23 (4)	18 (4)	29 (5)
C(25)	41 (4)	42 (4)	37 (4)	3 (3)	5 (3)	19 (4)
C(26)	32 (4)	44 (4)	46 (4)	4 (3)	7 (3)	15 (3)
C(27)	45 (4)	56 (5)	41 (4)	8 (4)	6 (3)	22 (4)
C(28)	70 (6)	78 (6)	33 (4)	-1 (4)	9 (4)	44 (5)
C(29)	61 (5)	57 (5)	53 (5)	-2 (4)	14 (4)	34 (5)
C(30)	41 (4)	39 (4)	53 (4)	2 (4)	7 (4)	17 (4)
C(31)	40 (4)	35 (4)	55 (5)	-1 (3)	2 (3)	20 (3)
C(32)	36 (4)	32 (4)	60 (5)	7 (3)	2 (3)	13 (3)
C(33)	39 (4)	39 (4)	46 (4)	13 (3)	9 (3)	20 (3)
C(34)	69 (6)	62 (5)	52 (5)	24 (4)	22 (4)	39 (5)
C(35)	30 (4)	46 (4)	57 (5)	2 (4)	3 (3)	10 (3)
C(36)	51 (5)	54 (5)	48 (4)	23 (4)	1 (4)	19 (4)
C(37)	37 (4)	40 (4)	34 (3)	0 (3)	0 (3)	15 (3)
C(38)	41 (4)	43 (4)	41 (4)	7 (3)	5 (3)	16 (4)
C(39)	48 (4)	49 (4)	42 (4)	9 (3)	5 (3)	23 (4)
C(40)	41 (4)	51 (5)	43 (4)	1 (4)	4 (3)	19 (4)
C(41)	38 (4)	39 (4)	44 (4)	5 (3)	7 (3)	13 (3)
C(42)	38 (4)	36 (4)	35 (3)	2 (3)	4 (3)	20 (3)
C(43)	39 (4)	32 (4)	36 (4)	-4 (3)	4 (3)	11 (3)
C(44)	55 (5)	36 (4)	40 (4)	12 (3)	17 (4)	13 (4)
C(45)	38 (4)	43 (4)	38 (4)	6 (3)	10 (3)	11 (4)
C(46)	63 (5)	66 (6)	58 (5)	4 (4)	29 (4)	31 (5)
C(47)	62 (6)	55 (5)	59 (5)	19 (4)	26 (4)	20 (5)
C(48)	57 (5)	53 (5)	49 (5)	17 (4)	10 (4)	14 (5)
N(1)	43 (3)	34 (3)	43 (3)	7 (3)	14 (3)	14 (3)
N(2)	41 (3)	36 (3)	47 (4)	3 (3)	11 (3)	17 (3)
N(3)	38 (3)	31 (3)	51 (4)	11 (3)	14 (3)	14 (3)
N(4)	35 (3)	44 (3)	33 (3)	13 (3)	6 (2)	15 (3)
N(5)	33 (3)	34 (3)	53 (4)	13 (3)	10 (3)	12 (3)
N(6)	33 (3)	35 (3)	41 (3)	9 (3)	2 (3)	10 (3)
N(7)	38 (3)	36 (3)	50 (4)	5 (3)	10 (3)	13 (3)



N(8)	47(4)	38(3)	41(3)	7(3)	9(3)	20(3)
O(1)	44(3)	35(3)	36(3)	5(2)	3(2)	14(2)
O(2)	56(3)	51(3)	36(3)	15(2)	9(2)	20(3)
O(3)	50(3)	41(3)	41(3)	5(2)	11(2)	25(3)
O(4)	68(4)	49(3)	41(3)	13(2)	13(3)	34(3)
O(5)	38(3)	44(3)	32(2)	7(2)	5(2)	20(2)
O(6)	125(7)	116(6)	49(4)	23(4)	25(4)	88(6)
O(7)	41(3)	54(4)	136(7)	13(4)	33(4)	6(3)
O(8)	78(4)	56(4)	74(4)	-17(3)	0(3)	47(4)
O(9)	42(3)	56(3)	61(3)	6(3)	10(3)	27(3)
O(10)	57(3)	38(3)	42(3)	8(2)	12(2)	25(3)
O(11)	60(3)	42(3)	46(3)	18(2)	11(3)	22(3)
O(12)	37(3)	36(3)	46(3)	12(2)	7(2)	10(2)
O(13)	52(3)	40(3)	46(3)	15(2)	7(3)	7(3)
O(14)	34(2)	37(3)	38(2)	5(2)	3(2)	14(2)
O(15)	94(6)	90(5)	80(5)	57(4)	20(4)	33(5)
O(16)	39(3)	77(4)	49(3)	-6(3)	-1(3)	14(3)
O(17)	66(4)	35(3)	113(6)	-10(3)	19(4)	15(3)
O(18)	65(4)	125(6)	75(4)	-2(4)	22(4)	57(5)
O(20)	53(7)	65(8)	52(7)	24(6)	23(6)	23(7)
O(21)	58(4)	49(3)	61(3)	15(3)	11(3)	26(3)
O(22)	184(9)	73(5)	67(4)	18(4)	28(5)	79(6)
O(23)	64(4)	52(3)	54(3)	15(3)	13(3)	33(3)
O(24)	216(16)	156(13)	154(12)	113(10)	155(12)	143(13)
Cl(1)	40(1)	41(1)	50(1)	3(1)	11(1)	19(1)
Cl(2)	40(1)	40(1)	44(1)	5(1)	10(1)	15(1)
Cu(1)	35(1)	32(1)	38(1)	7(1)	9(1)	13(1)
Cu(2)	36(1)	31(1)	38(1)	8(1)	8(1)	15(1)
Cu(3)	38(1)	31(1)	41(1)	7(1)	6(1)	15(1)
Cu(4)	38(1)	31(1)	38(1)	7(1)	9(1)	12(1)



Données cristallographiques pour le composé [Cu₃(Lb¹)₃(μ-OMe)(ClO₄)₂] (25)

Paramètres cristallins

Formule : C₄₀ H₅₄ Cl₂ Cu₃ N₆ O₁₂
Masse molaire : 1072,41
Couleur : vert
Taille, mm : 0,25 0,125 0,1
Système cristallin : monoclinique
Groupe d'espace : P2₁/c
a, Å : 11,5874(18)
b, Å : 30,420(3)
c, Å : 13,0179(15)
α, ° : 90,00
β, ° : 100,857(16)
γ, ° : 90
V, Å³ : 4506,5(10)
Z : 4
F(000) : 2212
ρ (calc), g/cm³ : 1,581
μ (Moka), mm⁻¹ : 1,589

Enregistrement des données

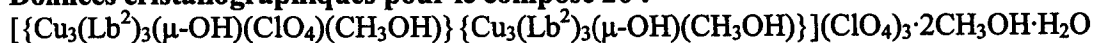
Diffractomètre : 'Stoe IPDS'
Radiation (Moka) : 0,71073
Température, K : 180
Domaine en θ, ° : [2,24 – 26,09]
Nb. de réflexions mesurées : 37995
Nb. De réflexions indépendantes : 8735
Facteur de fusion, R(int) : 0,2635
Réflexions utilisées, (I>2(σ(I))) : 2958

Affinement

R/WR2(I>2σ(I)) : 0,1224/0,2826
R/WR2(toutes les données) : 0,2606/0,3607
Δρ_{min}/Δρ_{max} e, Å⁻³ : -1,209/1,455
GOF : 0,911
Nb. De paramètres variables : 602



Données cristallographiques pour le composé 26 :



Paramètres cristallins

Formule : C58 H66,25 Cl4 Cu6 N12 O28

Masse molaire : 1902,52

Couleur : vert

Taille, mm : 0,4 0,25 0,2

Système cristallin : Monoclinique

Groupe d'espace : P2₁/c

a, Å : 11,707(5)

b, Å : 23,462(5)

c, Å : 28,305(5)

α , ° : 90,000(5)

β , ° : 101,200(5)

γ , ° : 90,000(5)

V, Å³ : 7626(4)

Z : 4

F(000) : 3857

ρ (calc), g/cm³ : 1,657

μ (Moka), mm⁻¹ : 1,870

Enregistrement des données

Diffractomètre : Stoe IPDS

Radiation Moka : 0,71073

Température, K : 180

Domaine en θ , ° : [2,22 - 26,36]

Nb. de réflexions mesurées : 71977

Nb. De réflexions indépendantes : 14934

Facteur de fusion, R(int) : 0,0959

Réflexions utilisées, (I>2(σ (I))) : 9253

Affinement

R/WR2(I>2 σ (I)) : 0,0754/0,1986

R/WR2(toutes les données) : 0,1176/0,2306

$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ e, Å⁻³ : -0,969/1,470

GOF : 1,063

Nb. De paramètres variables : 1002



Positions atomiques (10^4) et facteurs d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 26

label	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	8393(1)	-304(1)	7241(1)	43(1)
Cu(2)	7635(1)	986(1)	7020(1)	41(1)
Cu(3)	9374(1)	379(1)	6448(1)	41(1)
Cu(4)	2686(1)	1439(1)	8829(1)	42(1)
Cu(5)	4076(1)	1971(1)	9791(1)	42(1)
Cu(6)	1368(1)	1933(1)	9642(1)	38(1)
C(3)	9892(7)	-1007(3)	7936(2)	44(2)
C(4)	10921(7)	-843(3)	7770(2)	44(2)
C(5)	11990(7)	-1080(3)	7995(3)	52(2)
C(6)	13001(8)	-943(4)	7862(3)	58(2)
C(7)	12998(7)	-557(3)	7493(3)	50(2)
C(8)	11975(6)	-310(3)	7257(2)	43(2)
C(9)	10911(6)	-445(3)	7380(2)	42(2)
C(10)	7025(8)	1997(3)	6502(3)	56(2)
C(11)	6709(8)	2122(4)	6982(3)	58(2)
C(12)	7337(6)	1757(3)	7774(3)	45(2)
C(13)	7816(6)	1363(3)	8148(2)	39(2)
C(14)	7883(7)	1530(3)	8630(3)	49(2)
C(15)	8350(7)	1194(4)	9010(3)	55(2)
C(16)	8719(7)	647(4)	8923(3)	52(2)
C(17)	8665(7)	458(3)	8452(2)	47(2)
C(18)	8214(6)	805(3)	8055(2)	39(2)
C(19)	10364(8)	-479(3)	5977(3)	57(2)
C(20)	10967(7)	44(3)	5854(3)	53(2)
C(21)	11350(7)	958(3)	6212(2)	43(2)
C(22)	11188(6)	1451(3)	6495(2)	37(1)
C(23)	11984(6)	1891(3)	6509(2)	43(2)
C(24)	11910(7)	2383(3)	6766(3)	48(2)
C(25)	11010(7)	2430(3)	7029(3)	47(2)
C(26)	10209(6)	2004(3)	7016(2)	41(2)
C(27)	10264(6)	1500(3)	6754(2)	38(1)
C(28)	1523(10)	572(4)	8232(3)	79(3)
C(29)	1675(10)	1035(3)	7895(3)	68(3)
C(30)	3155(7)	1752(3)	7903(3)	49(2)
C(31)	3985(7)	2173(3)	8106(3)	48(2)
C(32)	4486(8)	2529(4)	7791(3)	62(2)
C(33)	5210(8)	2959(5)	7940(4)	73(3)
C(34)	5532(8)	3069(4)	8431(4)	68(2)
C(35)	5099(7)	2725(3)	8763(3)	53(2)
C(36)	4323(6)	2285(3)	8615(2)	44(2)
C(37)	6374(7)	1654(4)	9798(3)	62(2)
C(38)	6509(7)	2141(4)	10135(3)	56(2)
C(39)	5325(7)	2977(4)	10175(3)	51(2)
C(40)	4280(7)	3305(3)	10127(3)	48(2)
C(41)	4398(8)	3882(4)	10265(3)	63(2)
C(42)	3460(8)	4238(4)	10242(3)	64(2)
C(43)	2355(8)	4019(3)	10067(3)	53(2)
C(44)	2194(7)	3456(3)	9930(2)	46(2)
C(45)	3153(6)	3082(3)	9960(2)	41(2)
C(46)	993(7)	2158(4)	10566(3)	54(2)
C(47)	-136(7)	2326(3)	10260(2)	48(2)
C(48)	-619(6)	2686(3)	9454(2)	39(2)
C(49)	-544(6)	2743(3)	8954(2)	35(1)
C(50)	-1315(6)	3128(3)	8679(2)	44(2)
C(51)	-1367(7)	3193(3)	8197(3)	50(2)
C(52)	-623(7)	2870(3)	7975(3)	49(2)
C(53)	176(6)	2498(3)	8235(2)	42(2)
C(54)	232(6)	2421(3)	8733(2)	38(1)
C(58)	2412(11)	475(4)	9973(3)	78(3)
C(55)	2502(8)	3400(4)	8573(4)	68(2)
C(56)	5866(10)	-263(5)	6234(4)	86(3)
C(57)	5050(10)	597(6)	8585(4)	88(3)
N(2)	8853(6)	-839(3)	7764(2)	50(2)
N(3)	6894(6)	1380(3)	6408(2)	49(2)
N(4)	7261(5)	1681(3)	7322(2)	45(1)
N(5)	9166(6)	-308(3)	6031(2)	50(2)
N(6)	10743(6)	504(2)	6169(2)	44(1)
N(7)	1488(6)	822(3)	8689(2)	52(2)
N(8)	2565(6)	1435(2)	8138(2)	50(2)
N(9)	5276(5)	1356(3)	9827(2)	53(2)
N(10)	5384(5)	2449(3)	10055(2)	47(1)
N(11)	1509(5)	1683(3)	10329(2)	50(2)
N(12)	44(5)	2368(2)	9757(2)	40(1)

O(17)	3135(16)	176(6)	10335(6)	101(5)
O(9)	1587(5)	3770(3)	8395(2)	67(2)
O(15)	5620(20)	-449(10)	5755(5)	167(11)
O(16)	4385(6)	585(3)	8965(2)	69(2)
O(30)	6104(7)	560(3)	10802(3)	87(2)
O(4)	7932(4)	253(2)	6708(2)	42(1)
O(1)	9952(4)	-205(2)	7142(2)	44(1)
O(2)	8202(4)	608(2)	7617(2)	44(1)
O(3)	9479(4)	1093(2)	6765(2)	42(1)
O(13)	2723(4)	1470(2)	9537(2)	41(1)
O(10)	3913(5)	1988(2)	8943(2)	48(1)
O(11)	2955(4)	2549(2)	9825(2)	46(1)
O(12)	1013(4)	2058(2)	8964(2)	42(1)
O(18)	7454(7)	1263(4)	4742(2)	98(2)
O(19)	7981(11)	447(3)	5158(4)	147(4)
O(20)	8082(8)	1320(5)	5558(3)	124(3)
O(21)	9400(6)	1090(4)	5105(3)	93(2)
O(22)	10328(6)	795(3)	10955(2)	82(2)
O(23)	8564(7)	1275(3)	10830(3)	96(2)
O(24)	9200(7)	839(4)	10195(2)	88(2)
O(25)	8613(8)	291(3)	10800(4)	118(3)
O(5)	13927(8)	210(4)	6579(3)	103(3)
O(6)	14434(6)	1164(4)	6534(3)	103(3)
O(7)	13633(6)	812(3)	7178(3)	85(2)
O(8)	15529(5)	575(3)	7109(3)	82(2)
O(26)	5731(5)	1731(3)	11192(2)	72(2)
O(27)	3944(9)	1468(7)	10835(6)	250(10)
O(28)	4168(8)	2360(4)	11048(4)	130(4)
O(29)	4334(10)	1742(5)	11640(4)	166(6)
Cl(2)	8205(2)	1021(1)	5151(1)	55(1)
Cl(3)	9170(2)	784(1)	10687(1)	57(1)
Cl(1)	14388(2)	698(1)	6855(1)	64(1)
Cl(4)	4526(2)	1800(1)	11186(1)	54(1)
N(1)	6761(6)	-521(3)	7296(2)	52(2)
C(1A)	6816(11)	-702(8)	7802(5)	53(7)
C(2)	7851(8)	-1044(4)	7960(4)	70(3)
C(1B)	6870(20)	-1057(10)	7596(8)	58(11)



Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 26

label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	42(1)	41(1)	50(1)	8(1)	16(1)	1(1)
Cu(2)	43(1)	40(1)	41(1)	3(1)	12(1)	6(1)
Cu(3)	45(1)	40(1)	40(1)	-3(1)	16(1)	-2(1)
Cu(4)	46(1)	41(1)	38(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
Cu(5)	32(1)	48(1)	45(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
Cu(6)	34(1)	43(1)	40(1)	0(1)	10(1)	1(1)
C(3)	56(5)	37(4)	42(4)	1(3)	18(3)	3(3)
C(4)	53(4)	42(4)	36(3)	0(3)	6(3)	4(3)
C(5)	54(5)	52(4)	47(4)	5(3)	6(4)	11(4)
C(6)	59(5)	65(5)	45(4)	-1(4)	2(4)	7(4)
C(7)	40(4)	56(5)	52(4)	-8(4)	3(3)	-2(3)
C(8)	45(4)	41(4)	43(3)	-2(3)	10(3)	0(3)
C(9)	53(4)	38(4)	37(3)	-3(3)	12(3)	2(3)
C(10)	64(5)	49(4)	58(4)	13(4)	19(4)	10(4)
C(11)	62(5)	49(4)	63(5)	14(4)	14(4)	16(4)
C(12)	43(4)	41(4)	52(4)	-2(3)	14(3)	4(3)
C(13)	45(4)	34(3)	41(3)	0(3)	15(3)	-3(3)
C(14)	54(5)	50(4)	46(4)	-13(3)	17(3)	-5(4)
C(15)	60(5)	66(5)	40(4)	-5(4)	15(3)	-6(4)
C(16)	49(5)	64(5)	43(4)	5(3)	11(3)	2(4)
C(17)	53(5)	44(4)	45(4)	-1(3)	10(3)	-1(3)
C(18)	37(4)	42(4)	40(3)	-3(3)	12(3)	-4(3)
C(19)	75(6)	46(4)	57(5)	-12(4)	28(4)	-2(4)
C(20)	62(5)	48(4)	54(4)	-11(3)	26(4)	3(4)
C(21)	50(4)	40(4)	42(3)	-2(3)	17(3)	1(3)
C(22)	41(4)	39(4)	35(3)	7(3)	16(3)	5(3)
C(23)	43(4)	45(4)	43(3)	7(3)	15(3)	-2(3)
C(24)	44(4)	48(4)	54(4)	6(3)	12(3)	0(3)
C(25)	53(5)	34(4)	56(4)	2(3)	14(4)	-2(3)
C(26)	47(4)	35(3)	43(3)	0(3)	12(3)	1(3)
C(27)	31(3)	43(4)	39(3)	2(3)	2(3)	0(3)
C(28)	95(8)	77(7)	69(6)	-14(5)	27(6)	-14(6)
C(29)	104(8)	46(5)	47(4)	-6(4)	-3(4)	-2(5)
C(30)	60(5)	42(4)	44(4)	4(3)	12(3)	12(4)
C(31)	48(4)	51(4)	50(4)	11(3)	22(3)	14(4)
C(32)	58(5)	76(6)	58(5)	25(4)	30(4)	10(5)
C(33)	52(5)	90(7)	85(7)	28(5)	34(5)	1(5)
C(34)	53(5)	73(6)	81(6)	21(5)	20(5)	0(4)
C(35)	46(4)	58(5)	58(4)	14(4)	19(4)	-5(4)
C(36)	42(4)	51(4)	43(4)	7(3)	17(3)	7(3)
C(37)	41(5)	88(6)	60(5)	-2(4)	14(4)	12(4)
C(38)	39(4)	70(5)	59(4)	7(4)	9(3)	2(4)
C(39)	42(4)	59(5)	49(4)	7(4)	4(3)	-6(4)
C(40)	46(4)	44(4)	53(4)	-2(3)	8(3)	-10(3)
C(41)	63(6)	52(5)	68(5)	-5(4)	-3(4)	-15(4)
C(42)	76(6)	40(4)	70(5)	-6(4)	3(5)	-2(4)
C(43)	65(5)	44(4)	50(4)	0(3)	13(4)	4(4)
C(44)	47(4)	47(4)	45(4)	-1(3)	12(3)	-1(3)
C(45)	40(4)	48(4)	38(3)	1(3)	12(3)	-4(3)
C(46)	54(5)	60(5)	49(4)	-1(4)	11(4)	-3(4)
C(47)	52(5)	51(4)	46(4)	4(3)	20(3)	-1(4)
C(48)	36(4)	36(3)	47(4)	-4(3)	10(3)	-6(3)
C(49)	33(3)	32(3)	39(3)	0(3)	5(3)	0(3)
C(50)	44(4)	46(4)	45(4)	-3(3)	13(3)	5(3)
C(51)	50(5)	39(4)	57(4)	6(3)	2(3)	10(3)
C(52)	52(5)	52(4)	42(4)	3(3)	6(3)	5(4)
C(53)	45(4)	38(4)	43(3)	1(3)	8(3)	3(3)
C(54)	36(4)	38(3)	38(3)	-4(3)	1(3)	1(3)
C(58)	116(9)	46(5)	65(5)	8(4)	3(5)	-13(5)
C(55)	60(6)	49(5)	96(7)	19(5)	15(5)	22(4)
C(56)	72(7)	91(8)	93(7)	-33(6)	8(6)	1(6)
C(57)	70(7)	115(9)	84(7)	19(6)	26(6)	18(6)
N(2)	50(4)	43(3)	60(4)	7(3)	21(3)	2(3)
N(3)	42(4)	53(4)	54(3)	11(3)	13(3)	6(3)
N(4)	46(4)	45(3)	47(3)	8(3)	13(3)	6(3)
N(5)	60(4)	49(4)	46(3)	0(3)	19(3)	-6(3)
N(6)	57(4)	40(3)	40(3)	0(2)	19(3)	4(3)
N(7)	57(4)	49(4)	48(3)	-12(3)	9(3)	2(3)
N(8)	59(4)	34(3)	58(4)	-4(3)	11(3)	4(3)
N(9)	43(4)	68(4)	47(3)	2(3)	5(3)	4(3)
N(10)	36(3)	62(4)	44(3)	6(3)	9(3)	2(3)
N(11)	38(3)	66(4)	49(3)	4(3)	15(3)	1(3)

N(12)	40(3)	41(3)	39(3)	-2(2)	10(2)	-4(3)
O(17)	126(14)	47(7)	108(11)	-3(7)	-31(10)	-4(8)
O(9)	64(4)	57(3)	82(4)	5(3)	15(3)	9(3)
O(15)	260(30)	172(19)	55(9)	-28(10)	-15(12)	126(19)
O(16)	63(4)	73(4)	71(4)	-4(3)	16(3)	5(3)
O(30)	98(5)	80(5)	89(5)	-8(4)	29(4)	1(4)
O(4)	36(3)	46(3)	44(3)	-2(2)	8(2)	-3(2)
O(1)	41(3)	42(3)	48(3)	11(2)	10(2)	8(2)
O(2)	55(3)	37(3)	45(3)	-5(2)	18(2)	4(2)
O(3)	40(3)	44(3)	44(2)	2(2)	18(2)	-1(2)
O(13)	37(3)	43(3)	44(2)	3(2)	9(2)	1(2)
O(10)	56(3)	51(3)	41(2)	3(2)	16(2)	-3(2)
O(11)	35(3)	47(3)	54(3)	-11(2)	7(2)	-9(2)
O(12)	39(3)	42(3)	46(2)	-2(2)	11(2)	10(2)
O(18)	80(5)	137(7)	72(4)	43(4)	2(4)	7(5)
O(19)	168(10)	59(5)	190(10)	42(6)	-22(8)	-22(6)
O(20)	107(6)	196(10)	76(5)	-53(6)	31(4)	32(6)
O(21)	65(4)	131(7)	88(5)	8(5)	27(4)	17(4)
O(22)	57(4)	99(5)	79(4)	-1(4)	-14(3)	0(4)
O(23)	111(6)	89(5)	96(5)	19(4)	41(5)	41(5)
O(24)	101(6)	114(6)	50(3)	6(4)	12(3)	5(5)
O(25)	101(6)	76(5)	174(8)	55(5)	22(6)	-30(4)
O(5)	108(6)	105(6)	104(6)	-34(5)	44(5)	-32(5)
O(6)	59(4)	111(6)	143(7)	68(5)	32(4)	10(4)
O(7)	82(5)	83(5)	103(5)	-8(4)	50(4)	7(4)
O(8)	45(4)	76(4)	121(6)	21(4)	5(4)	9(3)
O(26)	48(3)	82(4)	89(4)	5(3)	21(3)	12(3)
O(27)	72(7)	278(17)	370(20)	-248(17)	-47(9)	14(8)
O(28)	120(7)	131(7)	158(8)	84(7)	76(6)	74(6)
O(29)	160(9)	232(12)	139(8)	113(8)	110(8)	117(9)
Cl(2)	66(1)	50(1)	53(1)	3(1)	20(1)	6(1)
Cl(3)	62(1)	54(1)	55(1)	12(1)	11(1)	-3(1)
Cl(1)	43(1)	71(1)	83(1)	7(1)	24(1)	5(1)
Cl(4)	44(1)	63(1)	54(1)	-5(1)	8(1)	1(1)
N(1)	51(4)	47(4)	63(4)	7(3)	21(3)	-1(3)
C(1A)	50(9)	61(13)	52(9)	14(8)	16(6)	1(7)
C(2)	63(6)	67(6)	91(7)	34(5)	39(5)	8(5)
C(1B)	67(18)	45(17)	58(16)	6(13)	4(12)	-9(11)



Données cristallographiques pour le composé [Cu(Ls²)(MeOH)Ca(thd)₂].CH₂Cl₂ (28)

Paramètres cristallins

Formule : C₄₂ H₆₂ Ca₁ Cl₂ Cu₁ N₂ O₉
Masse molaire : 913,49
Couleur : rouge
Taille, mm : 0,50 0,30 0,15
Système cristallin : monoclinique
Groupe d'espace : P2₁/n
a, Å : 12,5937(11)
b, Å : 14,6611(9)
c, Å : 25,276(3)
α, ° : 90,000
β, ° : 95,139(11)
γ, ° : 90,000
V, Å³ : 4648,2(7)
Z : 4
F(000) : 1932
ρ (calc), g/cm³ : 1,305
μ (Moka), mm⁻¹ : 0,747

Enregistrement des données

Diffractomètre : 'Stoe IPDS'
Radiation Moka : 0,71073
Température, K : 160
Domaine en θ, ° : [2,137 – 25,984]
Nb. de réflexions mesurées : 46391
Nb. De réflexions indépendantes : 9047
Facteur de fusion, R(int) : 0,077
Réflexions utilisées, (I>2(σ(I)) : 5112

Affinement

R/WR2(I>2σ(I)) : 0,0575/0,0697
R/WR2(toutes les données) : 0,1021/0,0918
Δρ_{min}/Δρ_{max} e, Å⁻³ : -0,63/0,62
GOF : 1,0851
Nb. De paramètres variables : 506



Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 28

Label	x	y	z	Ueq
Ca1	1.00337 (7)	0.23063 (6)	0.88415 (3)	0.0284
Cu1	0.92996 (5)	0.02003 (4)	0.93081 (2)	0.0372
C1	0.9418 (5)	0.4081 (4)	0.9771 (2)	0.0620
C2	0.8549 (4)	0.2685 (4)	0.99518 (18)	0.0433
C3	0.7891 (5)	0.3080 (5)	1.0290 (2)	0.0631
C4	0.7219 (6)	0.2539 (6)	1.0560 (2)	0.0788
C5	0.7229 (5)	0.1612 (5)	1.0507 (2)	0.0643
C6	0.7903 (4)	0.1180 (4)	1.01671 (18)	0.0447
C7	0.8571 (3)	0.1727 (4)	0.98776 (16)	0.0377
C8	0.7903 (4)	0.0200 (4)	1.0142 (2)	0.0518
C9	0.8431 (5)	-0.1269 (4)	0.9855 (3)	0.0644
C10	0.8673 (5)	-0.1634 (4)	0.9324 (3)	0.0656
C11	1.0099 (5)	-0.1330 (4)	0.8773 (3)	0.0546
C12	1.0843 (4)	-0.0778 (3)	0.8507 (2)	0.0475
C13	1.0936 (4)	0.0179 (3)	0.85870 (19)	0.0384
C14	1.1504 (5)	-0.1202 (4)	0.8156 (3)	0.0622
C15	1.2228 (5)	-0.0730 (4)	0.7903 (3)	0.0672
C16	1.2346 (4)	0.0208 (4)	0.7989 (2)	0.0510
C17	1.1729 (4)	0.0647 (3)	0.83273 (19)	0.0399
C18	1.2453 (4)	0.2111 (3)	0.8162 (2)	0.0466
C19	1.3881 (5)	0.4543 (4)	0.9381 (3)	0.0675
C20	1.3178 (4)	0.3772 (3)	0.95503 (18)	0.0405
C21	1.3770 (5)	0.2874 (4)	0.9486 (3)	0.0652
C22	1.2984 (5)	0.3882 (5)	1.0132 (2)	0.0696
C23	1.2082 (4)	0.3714 (3)	0.92300 (17)	0.0322
C24	1.1713 (4)	0.4435 (3)	0.88991 (17)	0.0343
C25	1.0729 (4)	0.4456 (3)	0.85922 (17)	0.0319
C26	1.0368 (4)	0.5302 (3)	0.82617 (19)	0.0405
C27	1.1245 (5)	0.6015 (3)	0.8227 (2)	0.0536
C28	0.9987 (5)	0.4976 (4)	0.7704 (2)	0.0516
C29	0.9448 (6)	0.5732 (4)	0.8519 (3)	0.0720
C30	0.6011 (6)	0.3423 (7)	0.7750 (3)	0.1089
C31	0.6618 (4)	0.3069 (4)	0.8254 (2)	0.0450
C32	0.5944 (5)	0.2326 (5)	0.8479 (3)	0.0808
C33	0.6779 (6)	0.3827 (5)	0.8647 (4)	0.0919
C34	0.7702 (4)	0.2658 (3)	0.81682 (18)	0.0347
C35	0.8095 (4)	0.2622 (3)	0.76745 (19)	0.0393
C36	0.9076 (4)	0.2243 (3)	0.75630 (17)	0.0366
C37	0.9330 (4)	0.2090 (3)	0.69871 (17)	0.0421
C38	0.8452 (12)	0.2361 (11)	0.6571 (6)	0.0865
C39	1.0281 (12)	0.2700 (10)	0.6890 (6)	0.0865
C40	0.9672 (13)	0.1112 (10)	0.6929 (6)	0.0865
C41	0.8334 (14)	0.1634 (13)	0.6671 (7)	0.0865
C42	0.9469 (15)	0.2967 (12)	0.6726 (7)	0.0865
C43	1.0209 (15)	0.1388 (13)	0.6958 (7)	0.0865
C44	0.7878 (5)	0.0176 (4)	0.8157 (2)	0.0524
C45	0.5616 (5)	0.0181 (5)	0.9257 (2)	0.0642
N1	0.8426 (4)	-0.0278 (3)	0.98289 (18)	0.0472

N2	0.9442 (4)	-0.1043 (3)	0.90909 (19)	0.0499
O1	0.9267 (3)	0.3130 (2)	0.96674 (12)	0.0425
O2	0.9232 (2)	0.1421 (2)	0.95453 (12)	0.0356
O3	1.0353 (2)	0.06632 (19)	0.88897 (12)	0.0359
O4	1.1792 (2)	0.1560 (2)	0.84580 (12)	0.0382
O5	1.1558 (2)	0.2987 (2)	0.92937 (11)	0.0345
O6	1.0066 (2)	0.3811 (2)	0.85716 (12)	0.0367
O7	0.8204 (2)	0.2331 (2)	0.85901 (11)	0.0335
O8	0.9791 (3)	0.2007 (2)	0.79176 (11)	0.0385
O9	0.7797 (2)	0.0527 (2)	0.86739 (12)	0.0383
C11	0.44338 (13)	0.03379 (13)	0.88477 (7)	0.0770
C12	0.56484 (13)	0.08856 (12)	0.95680 (7)	0.0730

Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 28

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca1	0.0335 (5)	0.0242 (4)	0.0277 (4)	0.0020 (3)	0.0037 (3)	-0.0045 (4)
Cu1	0.0416 (3)	0.0289 (3)	0.0400 (3)	0.0095 (2)	-0.0031 (2)	-0.0083 (2)
C1	0.094 (5)	0.042 (3)	0.056 (3)	-0.023 (3)	0.038 (3)	-0.025 (3)
C2	0.046 (3)	0.053 (3)	0.033 (2)	-0.007 (2)	0.013 (2)	-0.018 (2)
C3	0.070 (4)	0.070 (4)	0.054 (3)	-0.022 (3)	0.033 (3)	-0.022 (3)
C4	0.076 (4)	0.109 (6)	0.058 (4)	-0.027 (4)	0.042 (3)	-0.034 (4)
C5	0.061 (4)	0.091 (5)	0.044 (3)	-0.011 (3)	0.019 (3)	-0.039 (3)
C6	0.046 (3)	0.064 (3)	0.025 (2)	0.001 (2)	0.003 (2)	-0.023 (2)
C7	0.032 (2)	0.058 (3)	0.022 (2)	0.005 (2)	0.0025 (18)	-0.018 (2)
C8	0.046 (3)	0.070 (4)	0.038 (3)	0.016 (3)	-0.009 (2)	-0.028 (3)
C9	0.059 (4)	0.054 (4)	0.079 (4)	0.025 (3)	-0.005 (3)	-0.015 (3)
C10	0.058 (4)	0.041 (3)	0.095 (5)	0.021 (3)	-0.010 (3)	-0.016 (3)
C11	0.053 (3)	0.028 (3)	0.079 (4)	0.005 (3)	-0.013 (3)	-0.006 (2)
C12	0.046 (3)	0.029 (2)	0.066 (3)	-0.005 (2)	-0.007 (3)	0.005 (2)
C13	0.037 (2)	0.027 (2)	0.049 (3)	0.002 (2)	-0.009 (2)	0.001 (2)
C14	0.058 (4)	0.037 (3)	0.091 (4)	-0.020 (3)	0.000 (3)	0.009 (3)
C15	0.062 (4)	0.045 (3)	0.097 (5)	-0.023 (3)	0.014 (3)	0.009 (3)
C16	0.045 (3)	0.046 (3)	0.063 (3)	-0.015 (3)	0.011 (2)	0.005 (2)
C17	0.040 (3)	0.032 (3)	0.046 (3)	-0.007 (2)	-0.003 (2)	0.005 (2)
C18	0.050 (3)	0.041 (3)	0.051 (3)	-0.002 (2)	0.016 (2)	-0.007 (2)
C19	0.047 (3)	0.067 (4)	0.085 (4)	0.019 (3)	-0.018 (3)	-0.029 (3)
C20	0.039 (3)	0.045 (3)	0.037 (2)	0.004 (2)	0.000 (2)	-0.009 (2)
C21	0.039 (3)	0.065 (4)	0.090 (4)	0.008 (3)	-0.002 (3)	0.006 (3)
C22	0.067 (4)	0.098 (5)	0.042 (3)	-0.008 (3)	-0.007 (3)	-0.007 (4)
C23	0.036 (2)	0.028 (2)	0.033 (2)	-0.0021 (18)	0.0075 (19)	-0.0076 (19)
C24	0.040 (3)	0.028 (2)	0.035 (2)	0.0024 (19)	0.006 (2)	-0.0069 (19)
C25	0.043 (3)	0.023 (2)	0.031 (2)	0.0019 (17)	0.0063 (19)	-0.0009 (19)
C26	0.052 (3)	0.023 (2)	0.046 (3)	0.0059 (19)	0.003 (2)	-0.002 (2)
C27	0.076 (4)	0.028 (3)	0.055 (3)	0.009 (2)	-0.008 (3)	-0.016 (2)
C28	0.063 (3)	0.044 (3)	0.045 (3)	0.013 (2)	-0.013 (2)	-0.012 (2)
C29	0.079 (4)	0.046 (3)	0.094 (5)	0.015 (3)	0.020 (4)	0.027 (3)
C30	0.068 (5)	0.178 (9)	0.081 (5)	0.048 (6)	0.009 (4)	0.065 (6)
C31	0.037 (3)	0.048 (3)	0.050 (3)	0.012 (2)	0.007 (2)	0.004 (2)
C32	0.049 (4)	0.066 (4)	0.133 (6)	0.012 (4)	0.039 (4)	0.004 (3)

C33	0.067 (4)	0.066 (4)	0.143 (7)	-0.036 (5)	0.011 (5)	0.019 (3)
C34	0.032 (2)	0.031 (2)	0.040 (2)	0.0071 (19)	-0.0026 (19)	-0.0006 (19)
C35	0.036 (3)	0.042 (3)	0.039 (2)	0.007 (2)	-0.001 (2)	0.002 (2)
C36	0.046 (3)	0.034 (2)	0.029 (2)	0.0008 (19)	0.000 (2)	-0.006 (2)
C37	0.050 (3)	0.048 (3)	0.028 (2)	-0.001 (2)	0.005 (2)	0.002 (2)
C38	0.0857 (13)	0.0857 (13)	0.0857 (13)	-0.0143 (13)	-0.0053 (13)	-0.0143 (13)
C39	0.0857 (13)	0.0857 (13)	0.0857 (13)	-0.0143 (13)	-0.0053 (13)	-0.0143 (13)
C40	0.0857 (13)	0.0857 (13)	0.0857 (13)	-0.0143 (13)	-0.0053 (13)	-0.0143 (13)
C41	0.0857 (13)	0.0857 (13)	0.0857 (13)	-0.0143 (13)	-0.0053 (13)	-0.0143 (13)
C42	0.0857 (13)	0.0857 (13)	0.0857 (13)	-0.0143 (13)	-0.0053 (13)	-0.0143 (13)
C43	0.0857 (13)	0.0857 (13)	0.0857 (13)	-0.0143 (13)	-0.0053 (13)	-0.0143 (13)
C44	0.069 (4)	0.046 (3)	0.040 (3)	-0.004 (2)	-0.007 (2)	-0.013 (3)
C45	0.056 (3)	0.078 (4)	0.059 (3)	0.012 (3)	0.010 (3)	-0.019 (3)
N1	0.050 (3)	0.040 (2)	0.048 (2)	0.020 (2)	-0.016 (2)	-0.014 (2)
N2	0.043 (2)	0.036 (2)	0.067 (3)	0.015 (2)	-0.011 (2)	-0.0112 (19)
O1	0.055 (2)	0.0361 (17)	0.0386 (17)	-0.0098 (14)	0.0190 (15)	-0.0174 (15)
O2	0.0384 (17)	0.0374 (17)	0.0316 (15)	0.0070 (13)	0.0066 (13)	-0.0111 (14)
O3	0.0448 (18)	0.0235 (16)	0.0385 (17)	0.0009 (13)	-0.0002 (14)	0.0018 (13)
O4	0.0418 (18)	0.0308 (17)	0.0435 (18)	-0.0021 (14)	0.0113 (14)	-0.0055 (13)
O5	0.0380 (17)	0.0305 (16)	0.0348 (16)	0.0020 (13)	0.0021 (13)	-0.0083 (13)
O6	0.0386 (17)	0.0250 (16)	0.0458 (18)	0.0047 (13)	-0.0005 (14)	-0.0046 (13)
O7	0.0336 (16)	0.0352 (16)	0.0319 (15)	0.0057 (13)	0.0032 (13)	-0.0035 (13)
O8	0.0450 (19)	0.0440 (19)	0.0262 (15)	-0.0032 (13)	0.0013 (14)	0.0029 (15)
O9	0.0435 (18)	0.0326 (16)	0.0375 (17)	0.0076 (13)	-0.0036 (14)	-0.0028 (14)
C11	0.0612 (9)	0.0901 (13)	0.0779 (11)	0.0283 (9)	-0.0042 (8)	-0.0125 (8)
C12	0.0587 (9)	0.0748 (11)	0.0835 (11)	0.0159 (9)	-0.0045 (8)	-0.0036 (8)



Données cristallographiques pour le composé $[\text{Cu}_2(\text{Ls}^5)_2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (35)

Paramètres cristallins

Formule : $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{CaCu}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$

Masse molaire : 1046,06

Couleur : vert

Taille, mm : 0,18 0,10 0,06

Système cristallin : orthorhombique

Groupe d'espace : Pccn

a, Å : 20,948(3)

b, Å : 10,5793(12)

c, Å : 20,858(2)

α , ° : 90

β , ° : 90

γ , ° : 90

V, Å³ : 4622,5(10)

Z : 4

F(000) : 2160

ρ (calc), g/cm³ : 1,500

μ (Mok α), mm⁻¹ : 1,105

Enregistrement des données

Diffractomètre : 'Oxford Diffraction XCALIBUR'

Radiation Mok α : 0,71073

Température, K : 180

Domaine en θ , ° : [3,363 – 29,076]

Nb. de réflexions mesurées : 43468

Nb. De réflexions indépendantes : 6185

Facteur de fusion, R(int) : 0,132

Réflexions utilisées, (I>3(σ (I)) : 3204

Affinement

R/WR2(I>2 σ (I)) : 0,0832/0,0809

R/WR2(toutes les données) : 0,1275/0,0827

$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ e, Å⁻³ : -1,13/1,79

GOF : 1,0836

Nb. De paramètres variables : 287



Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 35

Label	x	y	z	Ueq
Ca1	0.2500	1.2500	0.22447(7)	0.0245
Cu1	0.32273(3)	0.94985(6)	0.24031(3)	0.0248
C1	0.3159(4)	1.4501(7)	0.1132(4)	0.0548
C2	0.3662(3)	1.2485(6)	0.1134(3)	0.0285
C3	0.4076(3)	1.2831(6)	0.0646(3)	0.0314
C4	0.4530(3)	1.1961(7)	0.0430(3)	0.0376
C5	0.4557(3)	1.0782(6)	0.0695(3)	0.0333
C6	0.4143(3)	1.0418(6)	0.1192(3)	0.0288
C7	0.3682(2)	1.1257(5)	0.1413(3)	0.0229
C8	0.4216(3)	0.9172(6)	0.1450(3)	0.0317
C9	0.4071(3)	0.7346(6)	0.2045(3)	0.0357
C10	0.4187(3)	0.7046(6)	0.2761(3)	0.0320
C11	0.3569(3)	0.7088(6)	0.3115(3)	0.0333
C12	0.3030(3)	0.8640(6)	0.3700(3)	0.0307
C13	0.2610(3)	0.9673(5)	0.3857(3)	0.0286
C14	0.2387(4)	0.9738(7)	0.4496(3)	0.0420
C15	0.1931(4)	1.0602(8)	0.4662(3)	0.0512
C16	0.1693(4)	1.1440(7)	0.4206(3)	0.0462
C17	0.1897(3)	1.1372(6)	0.3577(3)	0.0297
C18	0.2368(2)	1.0498(5)	0.3389(2)	0.0231
C19	0.1145(3)	1.2932(6)	0.3228(4)	0.0418
C20	0.4416(3)	0.5677(6)	0.2784(4)	0.0441
C21	0.4686(3)	0.7923(7)	0.3039(4)	0.0430
N1	0.3915(2)	0.8676(4)	0.1924(2)	0.0251
N2	0.3254(2)	0.8357(4)	0.3150(2)	0.0234
O1	0.3201(2)	1.3272(4)	0.1393(2)	0.0329
O2	0.32635(19)	1.1008(4)	0.18691(18)	0.0269
O3	0.25441(19)	1.0483(3)	0.27855(16)	0.0266
O4	0.1690(2)	1.2148(4)	0.3093(2)	0.0320
N3	0.2500	0.7500	0.1251(4)	0.0460(19)
O5	0.2500	0.7500	0.1845(5)	0.084(3)
O6	0.2862(3)	0.8180(7)	0.0952(3)	0.0710(17)
N4	0.5178(6)	0.5356(12)	0.0589(6)	0.042(3)
O7	0.5012(5)	0.5852(10)	0.1063(5)	0.051(3)
O8	0.5720(6)	0.4920(14)	0.0543(6)	0.068(3)
O9	0.4812(6)	0.5339(12)	0.0124(6)	0.064(3)
O10	0.3883(8)	0.7238(15)	0.0125(7)	0.080(4)



Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 35

Label	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca1	0.0268 (7)	0.0182 (6)	0.0284 (8)	0.0000	0.0000	0.0024 (6)
Cu1	0.0306 (3)	0.0184 (3)	0.0255 (3)	0.0022 (3)	0.0050 (3)	0.0033 (3)
C1	0.081 (6)	0.023 (3)	0.061 (4)	0.008 (3)	0.022 (4)	0.013 (4)
C2	0.038 (3)	0.025 (3)	0.023 (2)	0.001 (2)	0.000 (2)	-0.002 (3)
C3	0.040 (3)	0.033 (3)	0.021 (3)	0.004 (2)	-0.001 (2)	-0.008 (2)
C4	0.040 (4)	0.043 (4)	0.030 (3)	-0.003 (3)	0.008 (3)	-0.015 (3)
C5	0.037 (3)	0.035 (3)	0.029 (3)	-0.006 (2)	0.004 (2)	0.000 (3)
C6	0.034 (3)	0.029 (3)	0.024 (2)	0.000 (2)	0.000 (2)	0.002 (3)
C7	0.021 (2)	0.023 (2)	0.025 (2)	0.002 (2)	0.002 (2)	-0.001 (2)
C8	0.029 (3)	0.037 (3)	0.029 (3)	-0.005 (2)	0.001 (2)	0.009 (2)
C9	0.049 (4)	0.019 (3)	0.039 (3)	0.002 (2)	0.005 (3)	0.009 (3)
C10	0.032 (3)	0.022 (3)	0.042 (4)	0.003 (2)	-0.004 (2)	0.002 (2)
C11	0.037 (3)	0.020 (3)	0.043 (3)	0.007 (2)	-0.003 (3)	0.003 (2)
C12	0.032 (3)	0.031 (3)	0.029 (3)	0.007 (2)	-0.007 (2)	-0.002 (2)
C13	0.033 (3)	0.026 (3)	0.027 (2)	-0.004 (2)	-0.001 (2)	-0.003 (2)
C14	0.058 (5)	0.044 (4)	0.023 (3)	0.006 (2)	0.008 (3)	0.007 (3)
C15	0.069 (5)	0.060 (5)	0.024 (3)	-0.004 (3)	0.011 (3)	0.009 (4)
C16	0.060 (5)	0.044 (4)	0.034 (3)	-0.003 (3)	0.017 (3)	0.006 (4)
C17	0.035 (3)	0.024 (3)	0.030 (3)	-0.005 (2)	0.006 (2)	-0.004 (2)
C18	0.023 (3)	0.020 (2)	0.026 (2)	-0.005 (2)	0.0040 (18)	-0.005 (2)
C19	0.030 (3)	0.029 (3)	0.066 (5)	0.002 (3)	0.013 (3)	0.009 (3)
C20	0.042 (4)	0.028 (3)	0.062 (4)	0.004 (3)	0.001 (3)	0.009 (3)
C21	0.041 (4)	0.032 (3)	0.056 (4)	0.004 (3)	-0.015 (3)	-0.008 (3)
N1	0.025 (2)	0.021 (2)	0.029 (2)	-0.0033 (18)	-0.0003 (19)	0.0034 (18)
N2	0.029 (2)	0.0138 (18)	0.027 (2)	0.0053 (16)	-0.003 (2)	0.0021 (19)
O1	0.041 (2)	0.0219 (18)	0.036 (2)	0.0050 (16)	0.004 (2)	0.0055 (19)
O2	0.032 (2)	0.0190 (17)	0.0297 (19)	0.0025 (15)	0.0089 (17)	0.0023 (16)
O3	0.037 (2)	0.0216 (16)	0.0210 (15)	0.0016 (16)	0.0071 (14)	-0.0009 (19)
O4	0.036 (2)	0.0216 (18)	0.038 (2)	0.0000 (16)	0.0087 (19)	0.0059 (17)



Données cristallographiques pour le complexe [Cu(La^I)(μ-OH)Gd(NO₃)₃(H₂O)] (36)

Paramètres cristallins

Formule: 'C₂₈ H₄₄ Cu₂ Gd₂ N₁₀ O₂₆'
Masse molaire : 1378.30
couleur: rose
Taille, mm 0,05 0,12 0,25
Système cristallin triclinique
Groupe d'espace P-1
a, Å : 7.9420(10)
b, Å : 11.8453(16)
c, Å : 13.2253(15)
α, ° : 106.596(15)
β, ° : 106.306(13)
γ, ° : 99.418(15)
V, Å³ : 1103.4(3)
Z: 1
F(000) 672
ρ (calc), g/cm³ 2,074
μ (Mokα), mm⁻¹ 4,02

Enregistrement des données

Diffractomètre Stoe IPDS
Radiation 0.71073
Température, K 180
Domaine en θ, ° [3 – 25]
Nb. de réflexions mesurées 10970
Nb. De réflexions indépendantes 4057
Facteur de fusion, R(int) 0,118
Réflexions utilisées, (I>2(σ(I)) 2432

Affinement

R/WR2(I>2σ(I)) 0,0654/0,0743
R/WR2(toutes les données) 0,1031/0,0940
GOF 1,1231
Nb. De paramètres variables 226



Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 36

Label	x	y	z	Ueq
O1	0.1546 (13)	0.6641 (9)	0.3692 (8)	0.0351
O2	-0.0616 (13)	0.5400 (9)	0.1675 (8)	0.0348
O3	0.2701 (11)	0.5542 (8)	0.5015 (7)	0.0245
O4	-0.1574 (12)	0.4693 (8)	0.3359 (8)	0.0296
O5	0.4506 (12)	0.4921 (10)	0.3315 (9)	0.0396
O6	0.5776 (16)	0.5631 (13)	0.2286 (13)	0.0643
O7	0.2889 (13)	0.5393 (12)	0.1978 (10)	0.0483
O8	-0.1070 (13)	0.2592 (10)	0.1760 (9)	0.0450
O9	0.1457 (18)	0.2864 (13)	0.1510 (11)	0.0665
O10	-0.036 (2)	0.1081 (12)	0.0727 (12)	0.0727
O11	0.0136 (12)	0.3171 (9)	0.4162 (9)	0.0369
O12	0.2617 (16)	0.3030 (11)	0.3854 (10)	0.0501
O13	0.1691 (18)	0.2088 (11)	0.4868 (11)	0.0572
C1	0.407 (2)	0.9120 (16)	0.7333 (15)	0.0482
C2	0.537 (2)	0.9826 (16)	0.8571 (15)	0.0482
C3	0.527 (2)	1.1149 (15)	0.8954 (15)	0.0482
C4	0.529 (2)	1.1764 (16)	0.8167 (15)	0.0482
C5	0.419 (2)	1.1082 (16)	0.6958 (15)	0.0482
C6	0.424 (2)	0.9744 (16)	0.6575 (15)	0.0482
C7	0.233 (2)	0.9300 (15)	0.4637 (14)	0.0393
C8	0.1247 (18)	0.8583 (13)	0.3517 (11)	0.0297
C9	0.0582 (19)	0.9174 (14)	0.2734 (14)	0.0357
C10	-0.0436 (19)	0.8522 (14)	0.1625 (13)	0.0384
C11	-0.0865 (19)	0.7251 (14)	0.1233 (13)	0.0370
C12	-0.0229 (18)	0.6659 (13)	0.1954 (12)	0.0323
C13	0.0881 (17)	0.7301 (12)	0.3077 (11)	0.0270
C14	-0.198 (2)	0.4701 (16)	0.0572 (13)	0.0478
N3	0.4462 (16)	0.5324 (11)	0.2525 (11)	0.0336
N4	-0.0033 (18)	0.2113 (13)	0.1291 (12)	0.0421
N5	0.1480 (15)	0.2743 (10)	0.4330 (10)	0.0310
Gd1	0.12004 (9)	0.45147 (7)	0.30898 (6)	0.0259
Cu2	0.2810 (2)	0.72403 (14)	0.52802 (13)	0.0285
N1	0.4140 (15)	0.7861 (9)	0.6929 (9)	0.0283
N2	0.3025 (16)	0.8930 (11)	0.5437 (11)	0.0378
H11	0.283 (2)	0.9083 (16)	0.7346 (15)	0.0590
H21	0.504 (2)	0.9422 (16)	0.9055 (15)	0.0590
H22	0.661 (2)	0.9830 (16)	0.8616 (15)	0.0591
H31	0.626 (2)	1.1616 (15)	0.9658 (15)	0.0590
H32	0.411 (2)	1.1127 (15)	0.9073 (15)	0.0590
H41	0.487 (2)	1.2480 (16)	0.8405 (15)	0.0590
H42	0.655 (2)	1.2007 (16)	0.8224 (15)	0.0590
H51	0.464 (2)	1.1493 (16)	0.6512 (15)	0.0590
H52	0.293 (2)	1.1080 (16)	0.6840 (15)	0.0591
H61	0.548 (2)	0.9783 (16)	0.6559 (15)	0.0590
H71	0.256 (2)	1.0145 (15)	0.4832 (14)	0.0480
H91	0.0860 (19)	1.0023 (14)	0.2994 (14)	0.0499
H101	-0.0853 (19)	0.8926 (14)	0.1133 (13)	0.0460
H111	-0.1558 (19)	0.6804 (14)	0.0483 (13)	0.0480



H141	-0.218 (2)	0.3847 (16)	0.0458 (13)	0.0670
H142	-0.311 (2)	0.4918 (16)	0.0520 (13)	0.0670
H143	-0.157 (2)	0.4866 (16)	0.0001 (13)	0.0670
H12	0.5249 (15)	0.7823 (9)	0.7067 (9)	0.0324
H13	0.3618 (15)	0.7438 (9)	0.7241 (9)	0.0324
H33	0.3094 (11)	0.5238 (8)	0.5487 (7)	0.0292

Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 36

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
O1	0.0360 (13)	0.0360 (13)	0.0360 (13)	0.0142 (13)	0.0141 (13)	0.0114 (13)
O2	0.0357 (13)	0.0357 (13)	0.0357 (13)	0.0141 (13)	0.0140 (13)	0.0113 (13)
O3	0.0255 (13)	0.0255 (13)	0.0255 (13)	0.0106 (13)	0.0105 (13)	0.0086 (13)
O4	0.0306 (13)	0.0306 (13)	0.0306 (13)	0.0123 (13)	0.0122 (13)	0.0099 (13)
O5	0.018 (4)	0.072 (7)	0.041 (6)	0.034 (5)	0.012 (4)	0.018 (5)
O6	0.041 (6)	0.106 (11)	0.102 (11)	0.080 (9)	0.052 (7)	0.041 (7)
O7	0.024 (5)	0.091 (9)	0.059 (7)	0.053 (7)	0.023 (5)	0.027 (5)
O8	0.030 (5)	0.053 (7)	0.033 (6)	0.002 (5)	0.002 (4)	-0.002 (5)
O9	0.066 (8)	0.080 (9)	0.055 (8)	0.005 (7)	0.043 (7)	0.015 (7)
O10	0.102 (11)	0.045 (8)	0.054 (8)	-0.001 (6)	0.019 (7)	0.023 (7)
O11	0.024 (5)	0.050 (6)	0.045 (6)	0.023 (5)	0.015 (4)	0.012 (4)
O12	0.062 (7)	0.051 (7)	0.054 (7)	0.025 (6)	0.026 (6)	0.035 (6)
O13	0.072 (8)	0.056 (7)	0.054 (7)	0.034 (6)	0.014 (6)	0.032 (6)
C1	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0206 (19)	0.0204 (19)	0.0167 (19)
C2	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0206 (19)	0.0204 (19)	0.0167 (19)
C3	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0206 (19)	0.0204 (19)	0.0167 (19)
C4	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0206 (19)	0.0204 (19)	0.0167 (19)
C5	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0206 (19)	0.0204 (19)	0.0167 (19)
C6	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0500 (19)	0.0206 (19)	0.0204 (19)	0.0167 (19)
C7	0.0411 (19)	0.0411 (19)	0.0411 (19)	0.0175 (19)	0.0173 (19)	0.0144 (19)
C8	0.031 (7)	0.043 (8)	0.028 (7)	0.024 (6)	0.016 (6)	0.012 (6)
C9	0.032 (7)	0.041 (8)	0.049 (9)	0.029 (7)	0.018 (6)	0.019 (6)
C10	0.035 (8)	0.051 (9)	0.042 (9)	0.033 (7)	0.011 (6)	0.021 (7)
C11	0.033 (7)	0.056 (10)	0.035 (8)	0.024 (7)	0.018 (6)	0.021 (7)
C12	0.027 (7)	0.039 (8)	0.036 (8)	0.019 (6)	0.012 (6)	0.008 (6)
C13	0.025 (6)	0.034 (7)	0.028 (7)	0.017 (6)	0.011 (5)	0.010 (5)
C14	0.049 (9)	0.053 (10)	0.035 (9)	0.010 (7)	0.002 (7)	0.028 (8)
N3	0.039 (2)	0.039 (2)	0.039 (2)	0.023 (2)	0.023 (2)	0.021 (2)
N4	0.048 (2)	0.048 (2)	0.048 (2)	0.026 (2)	0.026 (2)	0.023 (2)
N5	0.037 (2)	0.037 (2)	0.037 (2)	0.022 (2)	0.022 (2)	0.020 (2)
Gd1	0.0239 (3)	0.0343 (4)	0.0220 (4)	0.0114 (2)	0.0082 (2)	0.0115 (2)
Cu2	0.0315 (9)	0.0298 (9)	0.0236 (9)	0.0120 (7)	0.0058 (7)	0.0086 (7)
N1	0.030 (6)	0.025 (6)	0.031 (6)	0.011 (5)	0.009 (5)	0.010 (4)
N2	0.037 (7)	0.037 (7)	0.035 (7)	0.015 (5)	0.007 (5)	0.006 (5)

Données cristallographiques pour le composé $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\text{HLe}^2)_2(\mu\text{-OH})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ (37)

Paramètres cristallins

Formule : C₃₀ H₃₂ Cl₃ Cu₂ Gd N₆ O₈

Masse molaire : 995,3

Couleur : bleu

Taille, mm : 0,125 0,125 0,025

Système cristallin : orthorhombique

Groupe d'espace : P2₁ 2₁ 2

a, Å : 14,760(3)

b, Å : 15,749(3)

c, Å : 8,293(2)

α , ° : 90

β , ° : 90

γ , ° : 90

V, Å³ : 1929,3(7)

Z : 2

F(000) : 982

ρ (calc), g/cm³ : 1,713

μ (Moka), mm⁻¹ : 3,052

Enregistrement des données

Diffractomètre : 'Stoe IPDS'

Radiation : 0,71073

Température, K : 180(2)

Domaine en θ , ° : [2,45 – 25,35]

Nb. de réflexions mesurées : 18084

Nb. De réflexions indépendantes : 3529

Facteur de fusion, R(int) : 0,3139

Réflexions utilisées, ($I > 2(\sigma(I))$) : 2030

Affinement

R/WR2($I > 2\sigma(I)$) : 0,0819/0,1663

R/WR2(toutes les données) : 0,117/0,1809

$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ e, Å⁻³ : -2,848/2,961

GOF : 0,872

Nb. De paramètres variables : 982

Paramètre de Flack : 0,07(4)

Positions atomiques (10^4) et facteurs d'agitation thermique ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 37

label	x	y	z	U(eq)
C(1)	-2821(14)	-1274(13)	3850(20)	68(5)
C(2)	-3280(14)	-1834(13)	2870(20)	75(5)
C(3)	-2596(15)	-2345(10)	2280(20)	75(6)
C(4)	-1793(15)	-2139(10)	2887(18)	63(5)
C(5)	-956(18)	-2514(9)	2625(19)	73(6)
C(6)	594(15)	-2913(13)	2630(30)	86(6)
C(7)	1270(20)	-2429(16)	2000(20)	106(9)
C(8)	2280(20)	-1562(14)	3690(30)	100(9)
C(9)	3493(14)	-860(13)	5250(30)	100(3)
C(10)	3845(15)	-445(12)	6520(30)	100(3)
C(11)	3299(11)	-71(13)	7570(30)	100(3)
C(12)	2356(13)	-216(12)	7380(30)	100(3)
C(13)	1972(15)	-696(14)	6060(30)	100(3)
C(14)	2658(14)	-1025(14)	4930(30)	100(3)
C(15)	2038(16)	439(16)	10000(20)	126(10)
N(1)	-1992(11)	-1476(11)	3931(17)	67(4)
N(2)	-178(12)	-2351(8)	3189(15)	66(4)
N(3)	1467(16)	-1753(14)	3400(20)	96(6)
O(1)	1115(8)	-759(7)	6026(11)	56(3)
O(2)	-568(7)	-1157(6)	6017(10)	53(3)
O(3)	1736(10)	97(9)	8444(12)	83(4)
O(4)	-92(12)	1005(7)	9591(10)	86(4)
Cl(1)	9281(3)	7337(3)	8538(5)	68(1)
Cl(2)	0	0	2863(5)	66(1)
Cu(2)	419(1)	-1452(1)	4527(2)	57(1)
Gd(1)	0	0	7384(1)	51(1)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\text{\AA}^2 10^3$) du complexe 37

label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	58(13)	55(12)	92(12)	5(10)	-34(10)	2(10)
C(2)	66(12)	66(12)	92(12)	12(10)	-10(10)	7(11)
C(3)	107(16)	41(9)	79(11)	4(9)	-48(12)	-25(11)
C(4)	108(16)	28(8)	53(10)	7(7)	-3(10)	2(11)
C(5)	170(20)	32(8)	21(8)	-3(7)	7(11)	13(11)
C(6)	96(15)	68(12)	94(12)	-26(12)	33(13)	7(13)
C(7)	150(20)	110(19)	57(12)	-9(12)	12(12)	60(20)
C(8)	110(20)	48(13)	140(19)	15(14)	65(17)	35(16)
C(9)	48(4)	55(5)	197(10)	33(7)	-23(6)	-2(4)
C(10)	48(4)	55(5)	197(10)	33(7)	-23(6)	-2(4)
C(11)	48(4)	55(5)	197(10)	33(7)	-23(6)	-2(4)
C(12)	48(4)	55(5)	197(10)	33(7)	-23(6)	-2(4)
C(13)	48(4)	55(5)	197(10)	33(7)	-23(6)	-2(4)
C(14)	48(4)	55(5)	197(10)	33(7)	-23(6)	-2(4)
C(15)	150(20)	120(19)	112(15)	-22(14)	-103(16)	2(18)
N(1)	66(11)	54(9)	81(9)	-5(8)	-4(7)	-5(10)
N(2)	81(13)	50(8)	68(7)	-12(6)	-20(8)	13(9)
N(3)	103(16)	108(17)	79(10)	5(10)	17(10)	38(15)
O(1)	62(8)	43(6)	63(6)	19(5)	1(5)	5(6)
O(2)	55(7)	44(6)	61(6)	5(4)	-12(5)	2(6)
O(3)	109(10)	54(8)	86(6)	1(7)	-47(7)	-35(9)
O(4)	130(11)	55(6)	72(5)	-11(5)	4(9)	-46(9)
Cl(1)	79(3)	49(2)	75(2)	-6(2)	8(2)	-11(2)
Cl(2)	96(4)	47(2)	57(2)	0	0	-1(4)
Cu(2)	62(1)	50(1)	60(1)	-4(1)	2(1)	7(1)
Gd(1)	61(1)	41(1)	52(1)	0	0	-14(1)

Données cristallographiques pour le composé

$[\{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeOH})\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\} \{\text{Cu}(\text{Lj}^1)(\text{MeO})_{0,5}(\text{OH})_{0,5}\text{Tb}(\text{NO}_3)_{1,5}\}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (39)

Paramètres cristallins

Formule : C_{49,5} H₆₆ Cu₂ N₇ O₂₄ Tb₂

Masse molaire : 1588,04

Couleur : rouge

Taille, mm : 0,20 0,11 0,06

Système cristallin : triclinique

Groupe d'espace : P-1

a, Å : 10,9950(9)

b, Å : 16,2038(11)

c, Å : 18,2152(12)

α , ° : 92,433(5)

β , ° : 97,929(6)

γ , ° : 94,652(6)

V, Å³ : 3198,9(4)

Z : 2

F(000) : 1560

ρ (calc), g/cm³ : 1,65

μ (Mok α), mm⁻¹ : 2,919

Enregistrement des données

Diffractomètre : 'Oxford Diffraction XCALIBUR'

Radiation (Mok α) : 0,71073

Température, K : 160

Domaine en θ , ° : [2,823 – 29,063]

Nb. de réflexions mesurées : 30244

Nb. De réflexions indépendantes : 16917

Facteur de fusion, R(int) : 0,059

Réflexions utilisées, (I>2(σ (I))) : 5393

Affinement

R/WR2(I>2 σ (I)) : 0,065/0,0705

R/WR2(toutes les données) : 0,150/0,0913

$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ e, Å⁻³ : -0,75/1,78

GOF : 1,0946

Nb. De paramètres variables : 480



Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe 39

label	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu(1)	0.14068(15)	0.62083(11)	0.15579(9)	0.0316
Cu(2)	0.2774(2)	0.87475(13)	0.34635(11)	0.0498
Tb(1)	0.23455(7)	0.53667(5)	0.32058(4)	0.0372
Tb(2)	0.24066(7)	0.71417(5)	0.45816(4)	0.0395
O(1)	0.0355(11)	0.4429(7)	0.3208(6)	0.0534
O(2)	0.0806(9)	0.5386(6)	0.2174(5)	0.0407
O(3)	0.2748(8)	0.6400(6)	0.2338(5)	0.0360
O(4)	0.3563(9)	0.6443(7)	0.3888(5)	0.0460
O(5)	0.4599(9)	0.5599(8)	0.3300(6)	0.0524
O(7)	0.4611(12)	0.7387(9)	0.5308(6)	0.0721
O(8)	0.3638(10)	0.8299(8)	0.4297(6)	0.0573
O(9)	0.1568(9)	0.7835(6)	0.3515(5)	0.0351
O(10)	0.1154(8)	0.6141(6)	0.3807(5)	0.0335
O(11)	0.0149(9)	0.6934(6)	0.4494(5)	0.0388
O(20)	0.2970(12)	0.4543(8)	0.2139(7)	0.0623
O(21)	0.2941(15)	0.3942(10)	0.3176(10)	0.0960
O(22)	0.3690(18)	0.3342(12)	0.2254(10)	0.1163
O(23)	0.2690(12)	0.4849(8)	0.4437(6)	0.0646
O(24)	0.2537(11)	0.5878(9)	0.5245(6)	0.0603
O(25)	0.2464(13)	0.4616(8)	0.5557(6)	0.0735
O(26)	0.2242(12)	0.7411(8)	0.5911(6)	0.0600
O(27)	0.1844(13)	0.8423(8)	0.5215(7)	0.0649
O(28)	0.2126(17)	0.8632(10)	0.6425(8)	0.1051
N(1)	0.0006(11)	0.5981(8)	0.0789(6)	0.0366
N(2)	0.1865(12)	0.7124(9)	0.1002(7)	0.0502
N(5)	0.3185(17)	0.3928(12)	0.2518(10)	0.0811
N(6)	0.2552(12)	0.5102(10)	0.5083(7)	0.0501
N(7)	0.2039(14)	0.8163(11)	0.5859(8)	0.0609
O(6)	0.2775(16)	0.5367(10)	0.0752(9)	0.103(5)
O(12)	0.104(4)	0.965(2)	0.381(2)	0.127(13)
O(29)	-0.0184(12)	0.9682(12)	0.3926(12)	0.159(10)
O(30)	0.095(4)	0.195(2)	0.361(2)	0.122(12)
O(31)	0.059(4)	0.211(3)	0.291(3)	0.149(15)
O(32)	0.837(4)	0.061(2)	0.191(2)	0.121(12)
O(33)	0.722(4)	0.114(3)	0.177(2)	0.148(15)
O(34)	0.490(5)	0.277(3)	0.034(3)	0.19(2)
O(35)	0.931(3)	0.945(2)	0.0546(19)	0.109(11)
N(3)	0.4030(17)	0.9671(12)	0.3452(10)	0.084(5)
N(4)	0.1985(16)	0.9129(10)	0.2561(9)	0.072(5)
C(1)	0.005(2)	0.3980(13)	0.3836(11)	0.077(6)
C(2)	-0.0611(13)	0.4449(9)	0.2620(8)	0.037(3)
C(3)	-0.1754(16)	0.4006(11)	0.2569(10)	0.055(4)
C(4)	-0.2590(18)	0.4055(12)	0.1962(10)	0.063(5)
C(5)	-0.2324(17)	0.4517(11)	0.1385(10)	0.059(5)
C(6)	-0.1167(13)	0.4994(9)	0.1416(8)	0.035(3)
C(7)	-0.0307(13)	0.4945(9)	0.2060(7)	0.032(3)
C(8)	-0.0952(15)	0.5501(10)	0.0799(8)	0.042(4)
C(9)	0.0260(19)	0.6505(13)	0.0132(11)	0.073(6)
C(10)	-0.0825(15)	0.6494(11)	-0.0488(9)	0.048(4)
C(11)	-0.048(3)	0.7094(16)	-0.1076(14)	0.106(8)
C(12)	0.017(2)	0.7854(17)	-0.0832(15)	0.109(8)
C(13)	0.1279(18)	0.7798(13)	-0.0215(11)	0.067(5)
C(14)	0.0906(19)	0.7269(13)	0.0384(11)	0.073(6)
C(15)	0.2816(17)	0.7608(12)	0.1170(10)	0.057(5)
C(16)	0.3751(14)	0.7586(10)	0.1833(8)	0.041(4)
C(17)	0.4769(15)	0.8197(11)	0.1896(9)	0.053(4)
C(18)	0.5678(16)	0.8245(11)	0.2487(9)	0.053(4)
C(19)	0.5614(15)	0.7693(10)	0.2997(9)	0.049(4)
C(20)	0.4676(14)	0.7055(10)	0.2974(8)	0.043(4)
C(21)	0.3693(14)	0.7000(9)	0.2372(8)	0.038(3)
C(22)	0.6759(18)	0.8928(12)	0.2549(11)	0.072(6)
C(23)	0.4636(15)	0.6454(10)	0.3589(9)	0.046(4)
C(24)	0.5573(18)	0.5412(13)	0.2912(11)	0.072(5)
C(25)	0.414(3)	0.5582(18)	0.0815(16)	0.111(9)
C(26)	0.513(2)	0.6864(16)	0.5839(15)	0.106(8)
C(27)	0.535(2)	0.8023(14)	0.5154(12)	0.073(6)
C(28)	0.657(2)	0.8169(15)	0.5506(13)	0.085(7)
C(29)	0.716(3)	0.8828(18)	0.5316(16)	0.113(9)
C(30)	0.6867(18)	0.9360(13)	0.4885(11)	0.066(5)
C(31)	0.551(2)	0.9246(14)	0.4443(12)	0.081(6)
C(32)	0.4815(17)	0.8517(12)	0.4632(10)	0.060(5)

C(33)	0.505(2)	0.9762(14)	0.3899(12)	0.081(6)
C(34)	0.352(3)	1.019(2)	0.2910(18)	0.124(10)
C(35)	0.452(2)	1.0960(16)	0.2832(14)	0.099(8)
C(36)	0.399(4)	1.138(2)	0.222(2)	0.167(14)
C(37)	0.316(3)	1.118(2)	0.166(2)	0.144(12)
C(38)	0.222(2)	1.0407(16)	0.1782(15)	0.100(8)
C(39)	0.284(3)	0.9863(19)	0.2319(18)	0.126(10)
C(40)	0.1004(17)	0.8818(11)	0.2195(10)	0.060(5)
C(41)	0.0239(14)	0.8105(10)	0.2381(8)	0.043(4)
C(42)	-0.0836(15)	0.7848(11)	0.1891(9)	0.052(4)
C(43)	-0.1607(15)	0.7199(10)	0.1984(9)	0.048(4)
C(44)	-0.1331(14)	0.6757(10)	0.2623(8)	0.042(4)
C(45)	-0.0297(12)	0.6968(8)	0.3129(7)	0.030(3)
C(46)	0.0541(13)	0.7638(9)	0.3012(7)	0.033(3)
C(47)	-0.2795(17)	0.6929(12)	0.1449(10)	0.065(5)
C(48)	0.0032(14)	0.6452(10)	0.3780(8)	0.039(4)
C(49)	-0.0899(14)	0.7353(10)	0.4625(8)	0.043(4)
C(50)	-0.0184(12)	0.9682(12)	0.3926(12)	0.159(10)

Facteurs d'agitation thermique anisotrope du complexe 39

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	0.0305(9)	0.0371(11)	0.0272(8)	0.0076(7)	0.0017(7)	0.0040(8)
Cu(2)	0.0593(13)	0.0408(12)	0.0510(12)	-0.0086(9)	0.0266(10)	-0.0109(10)
Tb(1)	0.0386(5)	0.0479(6)	0.0280(4)	0.0101(4)	0.0054(3)	0.0154(4)
Tb(2)	0.0350(5)	0.0575(6)	0.0265(4)	0.0033(4)	0.0032(3)	0.0085(4)
O(1)	0.073(8)	0.044(7)	0.049(6)	0.025(5)	0.025(6)	0.004(6)
O(2)	0.040(6)	0.046(7)	0.034(5)	0.010(5)	-0.004(4)	0.001(5)
O(3)	0.021(5)	0.048(6)	0.039(5)	-0.009(5)	0.008(4)	0.008(4)
O(4)	0.027(5)	0.078(8)	0.033(5)	-0.010(5)	0.002(4)	0.017(5)
O(5)	0.026(6)	0.085(9)	0.049(7)	-0.003(6)	0.004(5)	0.023(6)
O(7)	0.065(8)	0.114(12)	0.035(6)	-0.010(7)	-0.012(6)	0.031(8)
O(8)	0.039(6)	0.079(9)	0.048(6)	-0.020(6)	0.006(5)	-0.019(6)
O(9)	0.044(6)	0.030(6)	0.034(5)	0.002(4)	0.016(4)	0.004(5)
O(10)	0.026(5)	0.032(6)	0.043(6)	0.006(4)	0.010(4)	-0.005(4)
O(11)	0.032(6)	0.049(7)	0.040(6)	0.005(5)	0.015(4)	0.010(5)
O(20)	0.081(9)	0.056(8)	0.055(7)	-0.001(6)	0.012(6)	0.037(7)
O(21)	0.098(4)	0.098(4)	0.098(4)	0.017(4)	0.024(4)	0.020(4)
O(22)	0.118(4)	0.118(4)	0.118(4)	0.018(4)	0.027(4)	0.021(4)
O(23)	0.091(9)	0.080(9)	0.031(6)	0.013(6)	0.014(6)	0.046(7)
O(24)	0.071(8)	0.081(10)	0.035(6)	0.022(6)	0.011(6)	0.029(7)
O(25)	0.106(11)	0.069(9)	0.041(7)	0.019(6)	0.005(7)	-0.020(8)
O(26)	0.085(9)	0.062(9)	0.037(6)	0.004(6)	0.015(6)	0.019(7)
O(27)	0.095(10)	0.061(8)	0.042(7)	0.001(6)	0.019(6)	0.013(7)
O(28)	0.144(15)	0.105(13)	0.065(9)	-0.044(9)	0.018(9)	0.020(11)
N(1)	0.035(6)	0.038(8)	0.036(7)	0.010(6)	-0.003(5)	0.005(6)
N(2)	0.044(8)	0.065(10)	0.042(7)	0.013(7)	0.006(6)	-0.001(7)
N(5)	0.101(14)	0.080(13)	0.069(11)	-0.012(10)	0.009(10)	0.063(11)
N(6)	0.055(9)	0.066(11)	0.032(7)	0.019(7)	0.000(6)	0.023(8)
N(7)	0.064(10)	0.075(13)	0.042(9)	-0.013(8)	0.007(7)	0.004(9)

ANNEXES



Les réactifs et les solvants

Les réactifs et solvants commerciaux sont utilisés sans purification.

Méthode de séparation

Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été réalisées sur plaque de silice CCM221254 SDS.

Le solvant d'éluion varie en fonction des composés et est indiqué pour chaque cas. Les taches sont révélées sous lumière ultraviolette à 254 nm.

La chromatographie séparative sur colonne a été réalisée avec de la silice chromagel 60 A.C.C 60-200 μm .

Spectroscopie infra rouge

Les spectres infrarouges des complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Perkin Elmer GX FT-IR 2000. Les spectres ont été enregistrés à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils Bruker ΔPX 300 (300 MHz), WM250 (250 MHz) et ARX250 (250MHz). Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et sont exprimés en ppm.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à l'aide de l'appareil Bruker WM 250 (50,32 MHz).

Les abréviations utilisées sont les suivantes :

s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, dd : doublet dédoublé, m : multiplet, J : constante de couplage (en Hertz), ppm : partie par million

Analyse élémentaires

Les analyses élémentaires sont réalisées à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer 2400 série II au service de microanalyses du LCC.



Spectroscopie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés par le service commun de masse, sur un spectromètre Nermag R-10-10H équipé d'une source d'ionisation FAB (bombardement rapide d'atomes de xénon). La matrice utilisée est le méta-nitrobenzyl alcool et le solvant DMF.

Diffraction des rayons X

L'enregistrement des intensités de diffractions X a été effectué par Carine Duhayon et par moi-même (uniquement avec le Stoe) à Toulouse dans le service des rayons X du LCC. Deux diffractomètres ont été utilisés :

Un diffractomètre à quatre cercles à géométrie χ (ω , φ , Φ , χ) équipé d'un détecteur plan de type CCD XCALIBUR^[155] d'Oxford Diffraction en utilisant un monochromateur au graphite centré sur la radiation K_{α} du molybdène.

Un diffractomètre à un cercle (φ) IPDS^[156] (Imaging Plate Diffraction System) équipé d'un détecteur plan de type plaque photosensible de chez Stoe et d'un monochromateur au graphite ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les réflexions ont été mesurées selon la rotation φ à une distance cristal-détecteur égale à 70 mm.

Pour les mesures réalisées à basse température, les systèmes de refroidissement CRYOSTREAM d'Oxford Cryosystems ou CRYOJET d'Oxford Instruments ont été utilisés. Les résolutions structurales ont été réalisées à l'aide des méthodes directes en utilisant les programmes SIR92^[157] ou SHELXS86^[158]. Les affinements des structures cristallographiques ont été effectués par la méthode des moindres carrés, soit sur les facteurs de structure F (CRYSTALS)^[159], soit sur le carré des facteurs de structure F^2 (SHELXL-97)^[160]. La fonction minimisée est alors $\Sigma[w(|F_0| - |F_c|)^2]$ dans le premier cas et $\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]$ dans le deuxième cas. Les deux types d'affinement ont été effectués avec des facteurs de structure affectés d'un poids w calculé, soit à partir de l'expression $w = w'[1 - (\Delta F/6\sigma(F_0^2))^2]$ où $w' = 1/\Sigma_r A_r T_r(x)$ avec $A_r T_r(x)$ représentant un polynôme de Chebyshev,^[161] dans le cas d'un affinement sur les F , soit à partir de l'expression $w = [1 - (\sigma^2(F_0^2) + aP)^2 + bP]$ où P est représenté par $[2F_c^2 + \text{Max}(F_0^2)]/3$ dans le cas d'un affinement sur F^2 . Les facteurs de diffusion ont été choisis à partir des Tables Internationales de Cristallographie.^[162] Suivant les types d'affinement, les facteurs d'accord sont de la forme :



$$R = \{\Sigma[w(|F_o| - |F_c|)] / \Sigma w(|F_o|)\}$$

$$Rw = \{\Sigma[w(|F_o| - |F_c|)^2] / \Sigma w(|F_o|^2)\}^{1/2}$$

$$wR^2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma w(F_o^2)\}^{1/2}$$

Le paramètre GOF (Goodness of Fit) qui est défini comme l'écart-type d'une observation de poids unité, est calculé suivant les expressions $\Sigma[w(|F_o| - |F_c|)]/(n-p)$ ou $\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)$ dans lesquelles (n-p) est le degré de liberté correspondant au nombre d'observations n moins le nombre de paramètres variables p.

Dans le cas où il s'est avéré qu'une partie du modèle était désordonné avec une répartition des atomes sur deux sites différents, les outils nécessaires pour traiter ces problèmes ont été utilisés (Contraintes).

L'ensemble des calculs de géométrie (distances inter-atomiques, angles de liaisons, plans moyens, etc.) a été réalisé à l'aide des programmes CRYSTALS ou SHELX97. Les dessins des molécules ont été obtenus en utilisant les programmes DIAMOND^[163] et MERCURY.
[164]

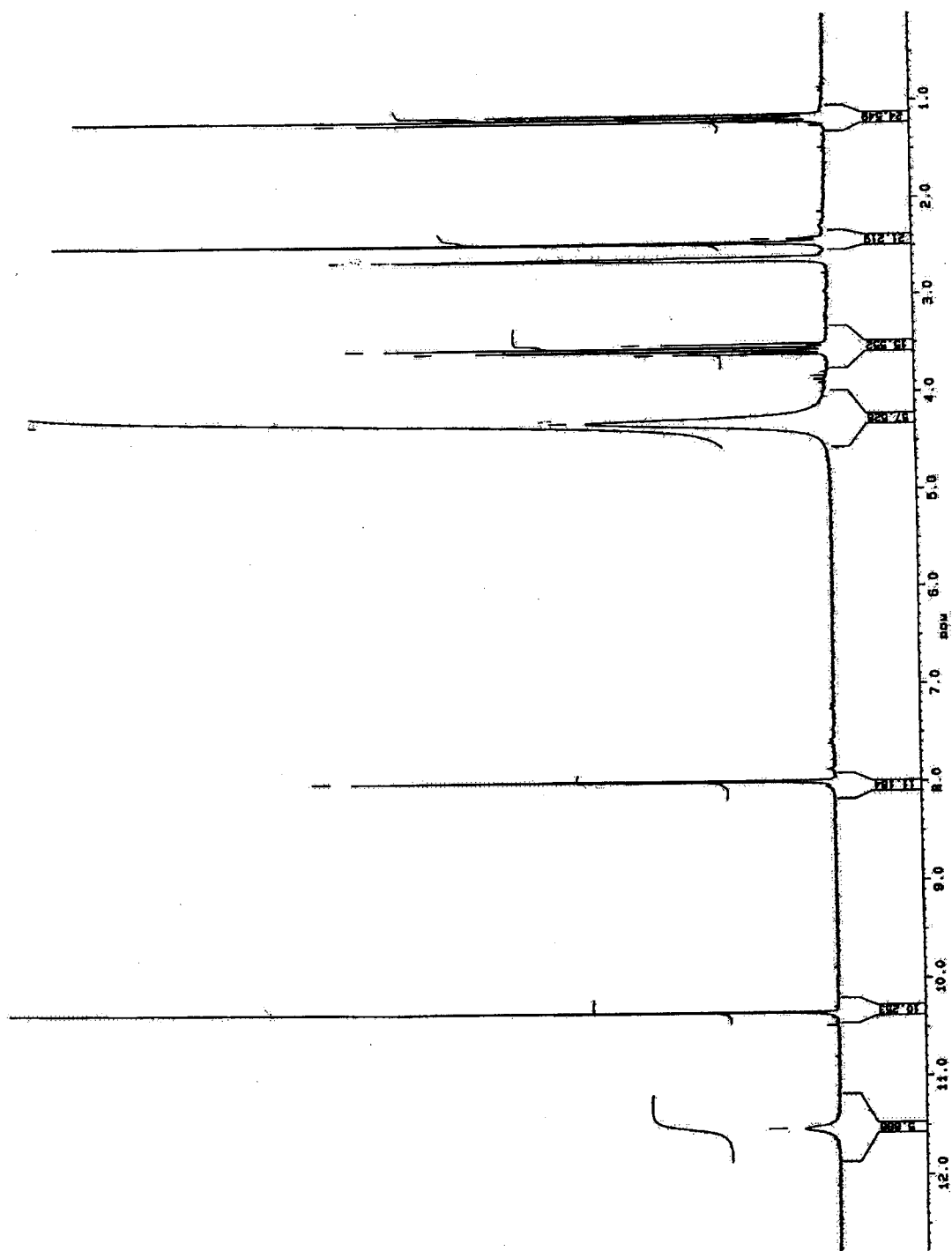
Mesures magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées avec un magnétomètre à température variable utilisant un détecteur SQUID (Super Quantum Interference Device) permettant la mesure de quanta de flux magnétique. Les corrections diamagnétiques appliquées utilisent les constantes de Pascal.^[165]



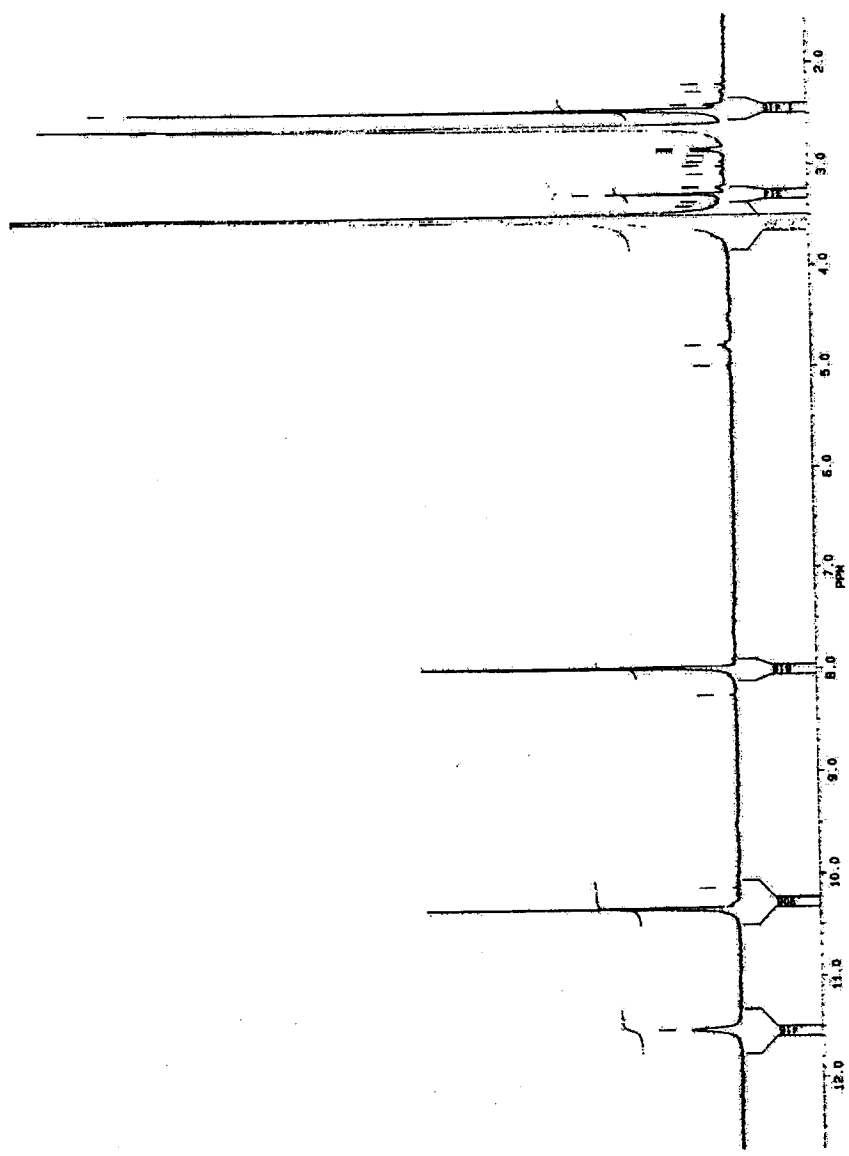
Annexe 1





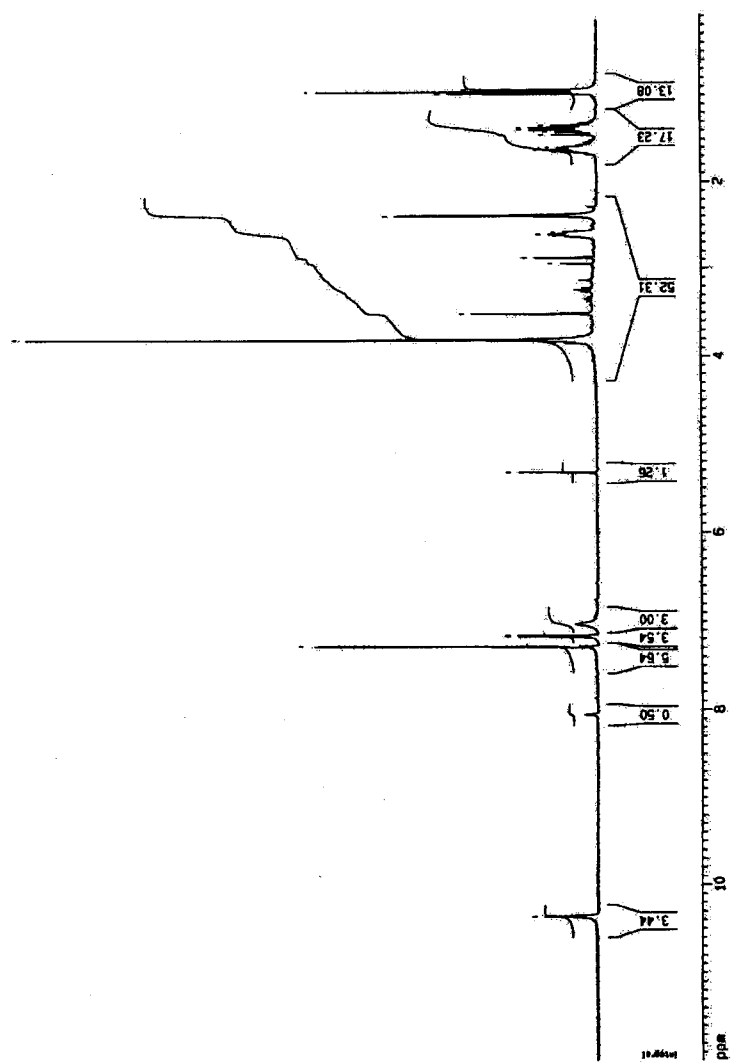
2-hydroxo-5-méthyl-isophtaldéhyde : (méthode 1)





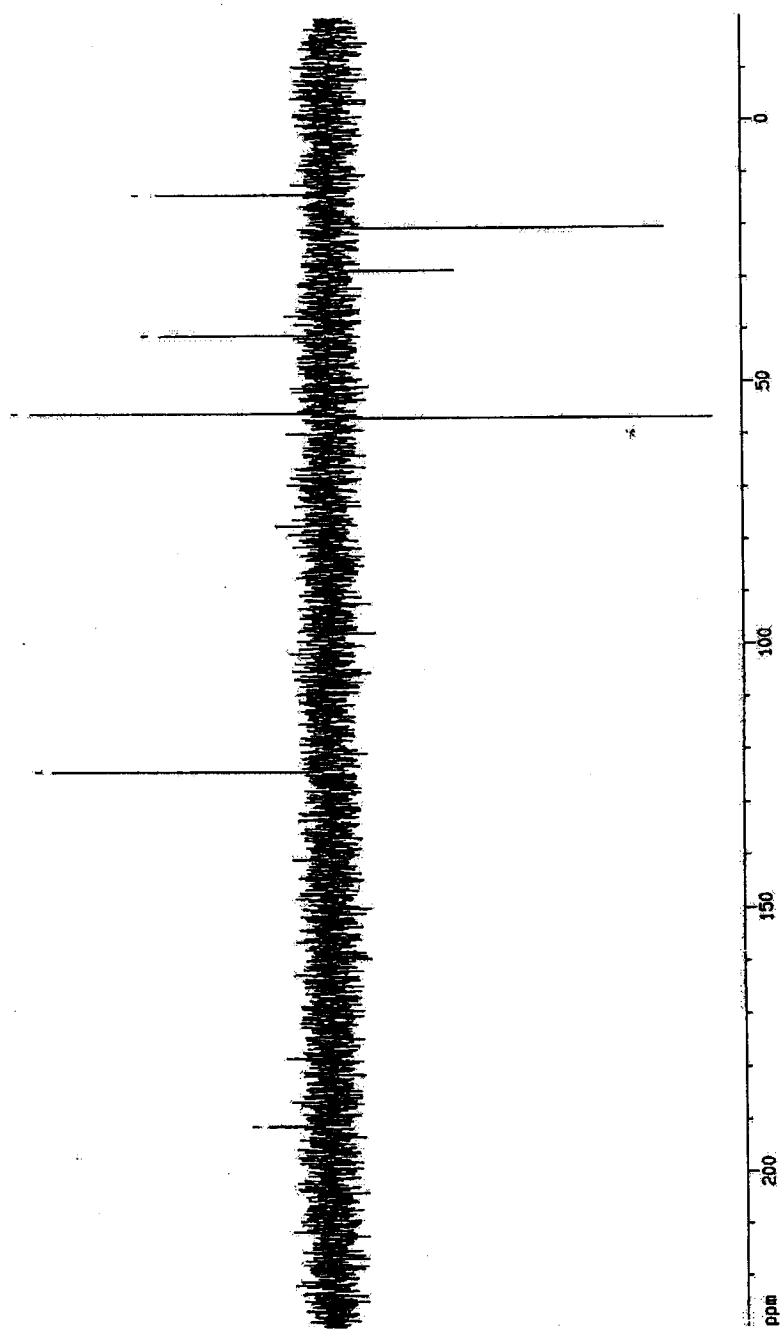
2-hydroxy-5-méthyl-isophtaldéhyde : (méthode 2)





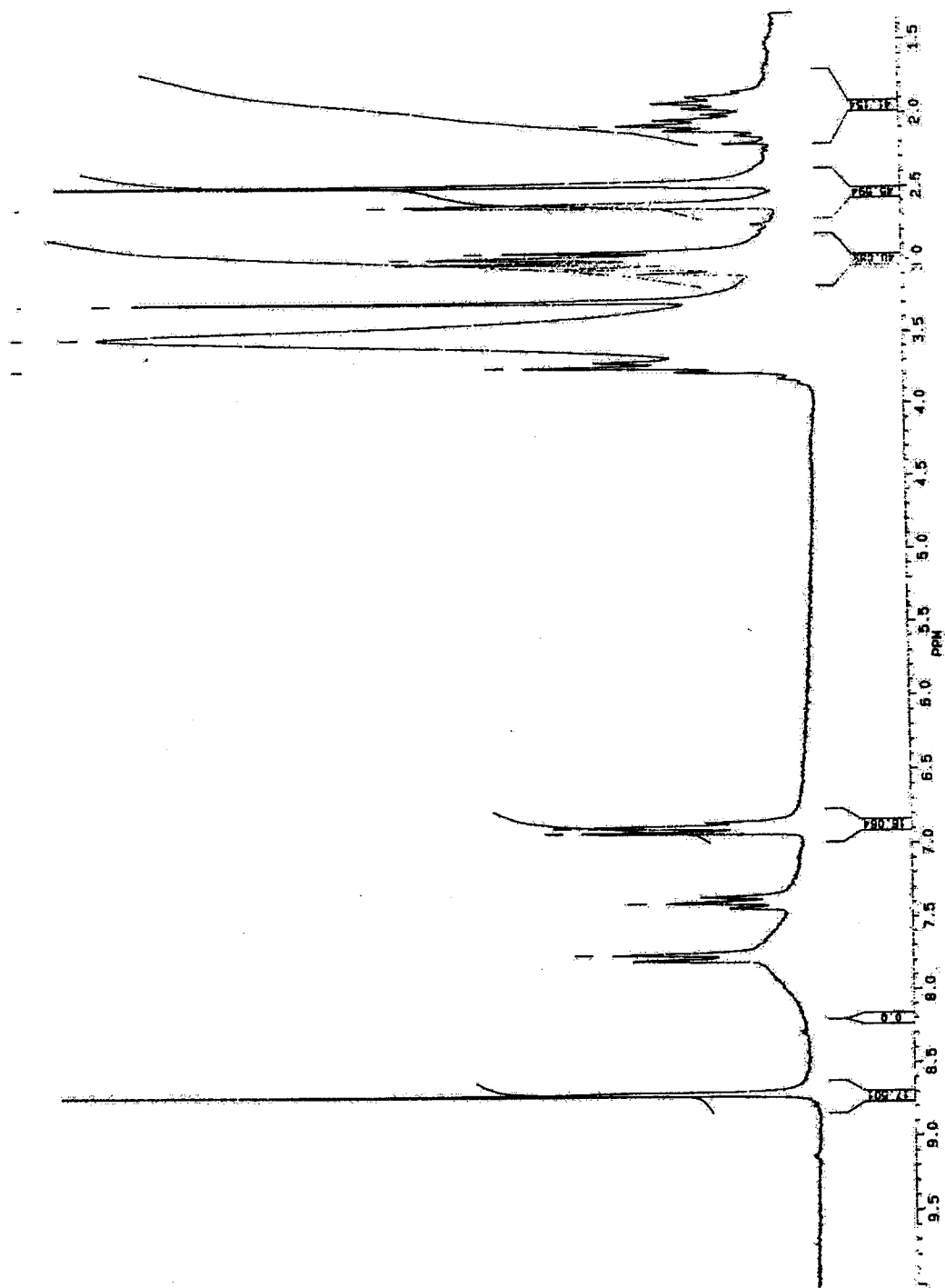
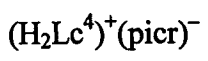
¹H de 3-[[butyl(méthyl)amino]méthyl]-2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde

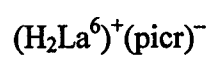
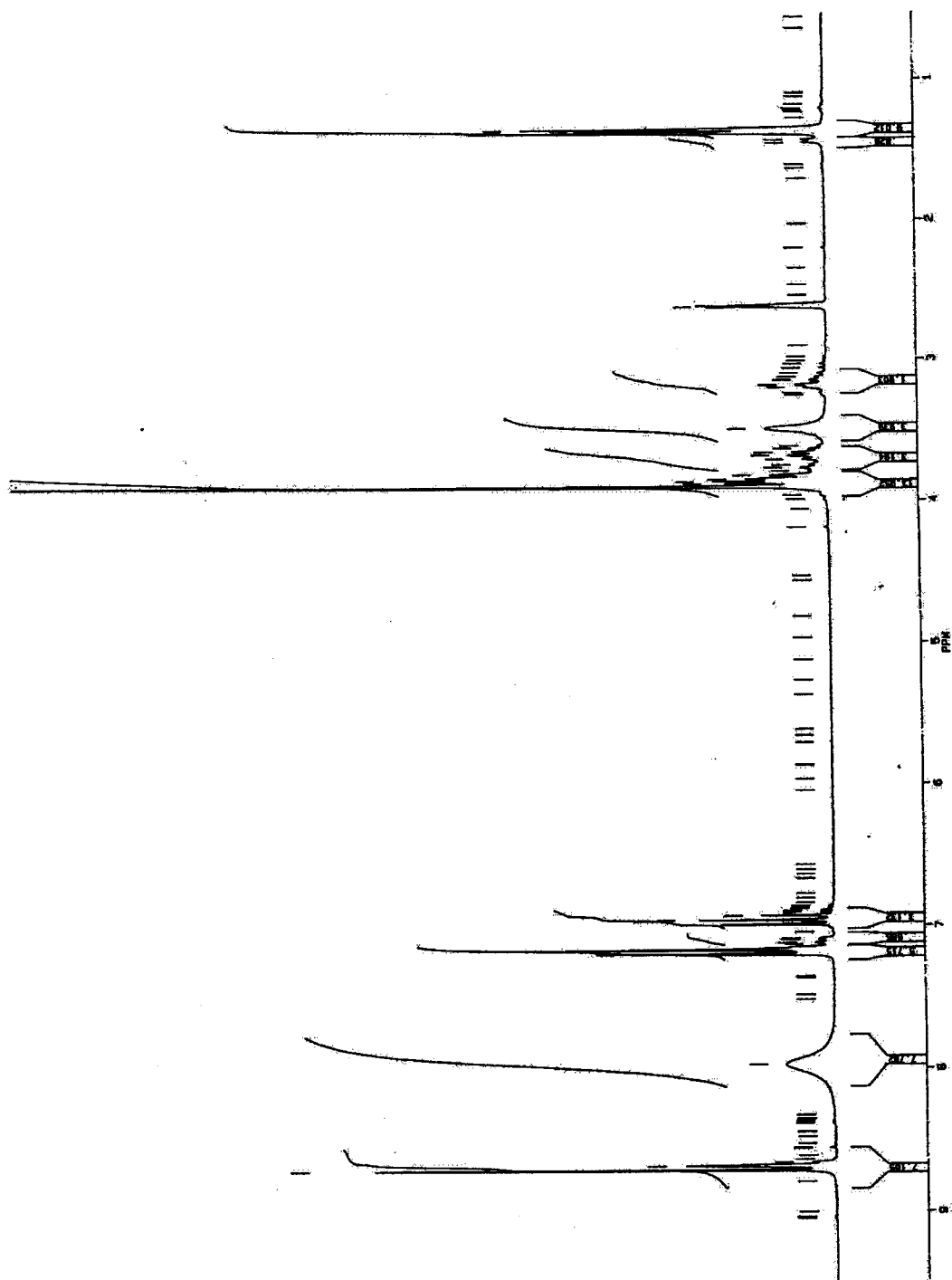


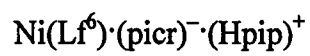
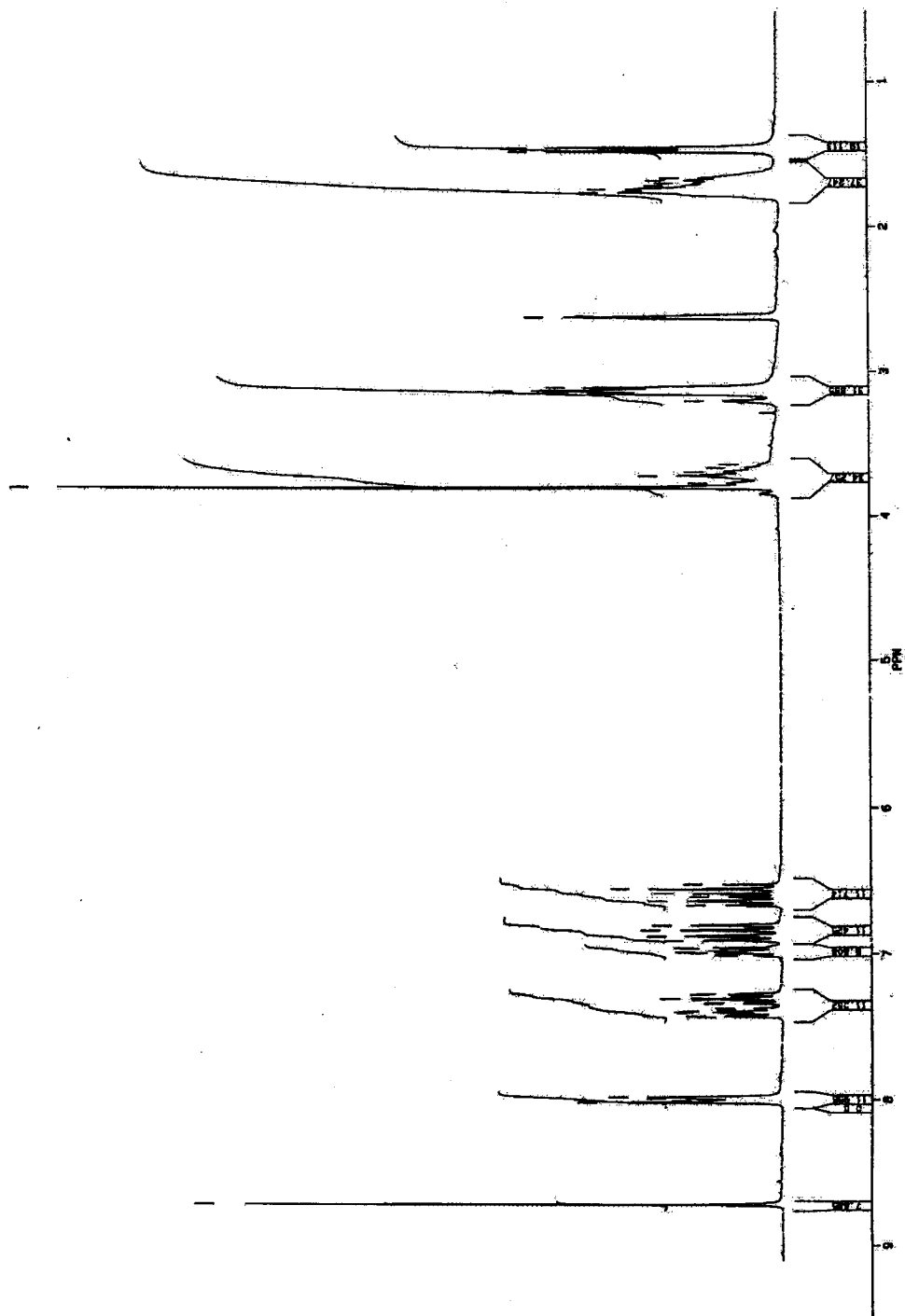


^{13}C de 3-[[butyl(méthyl)amino]méthyl]-2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde



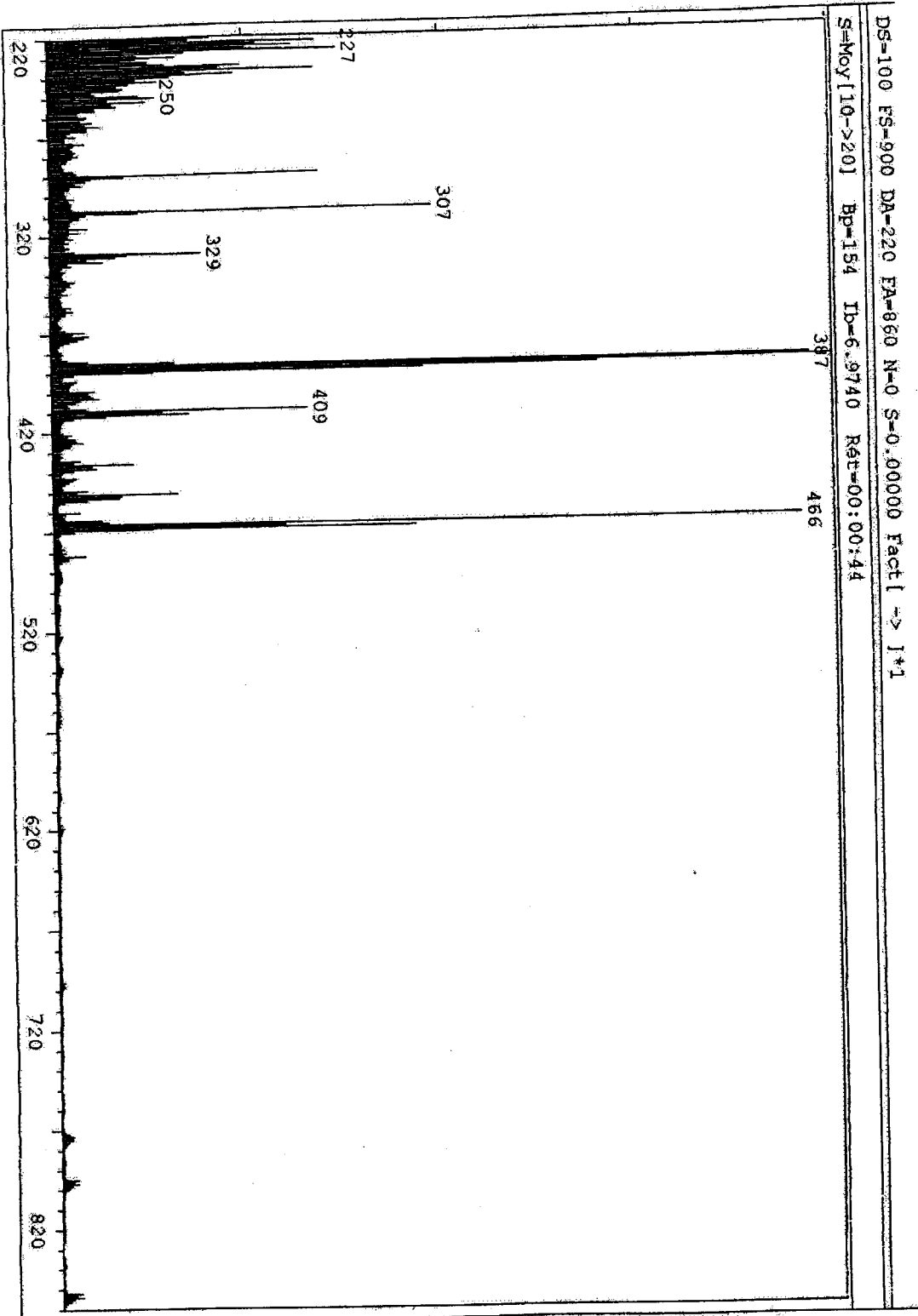






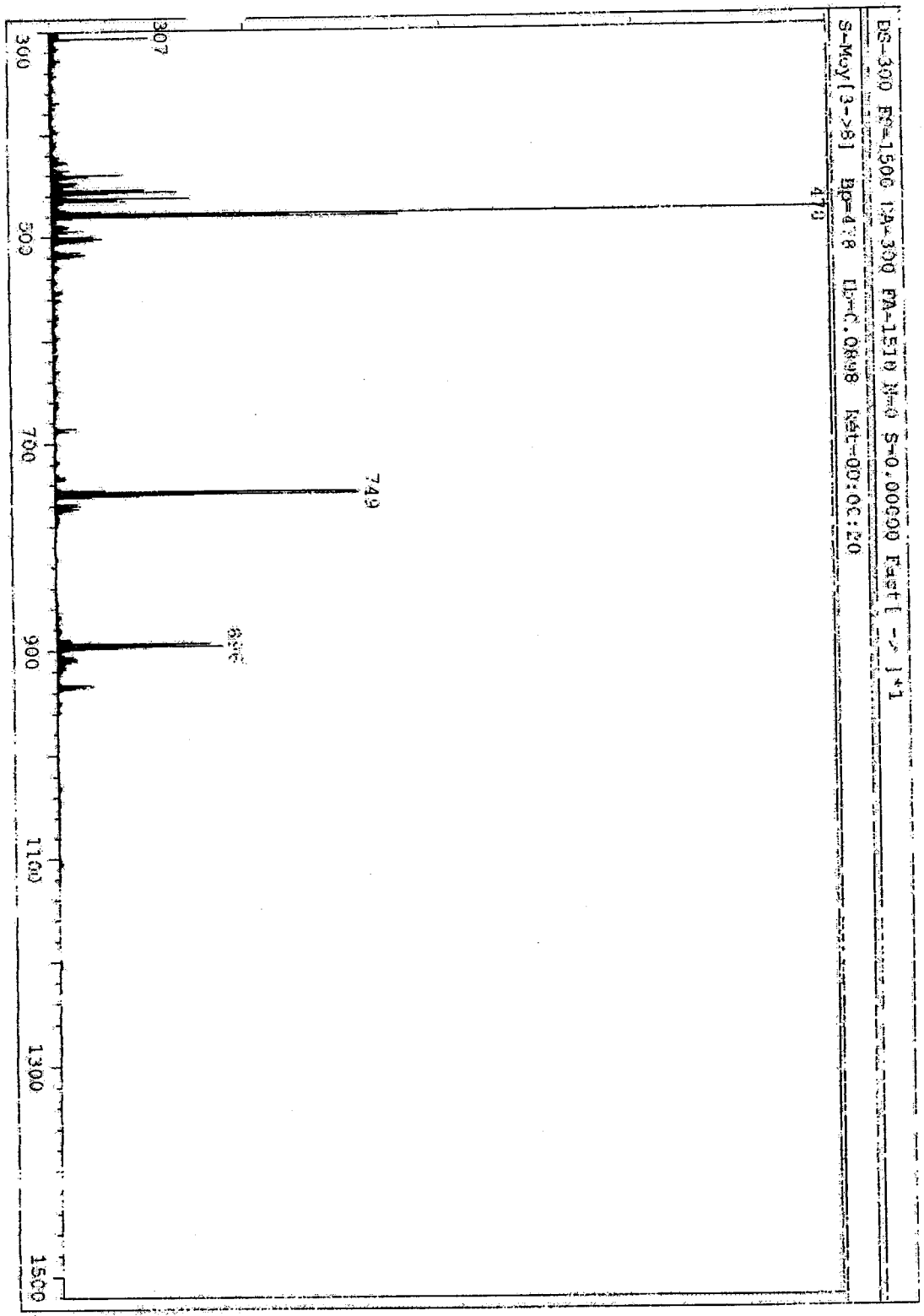
Annexe 2





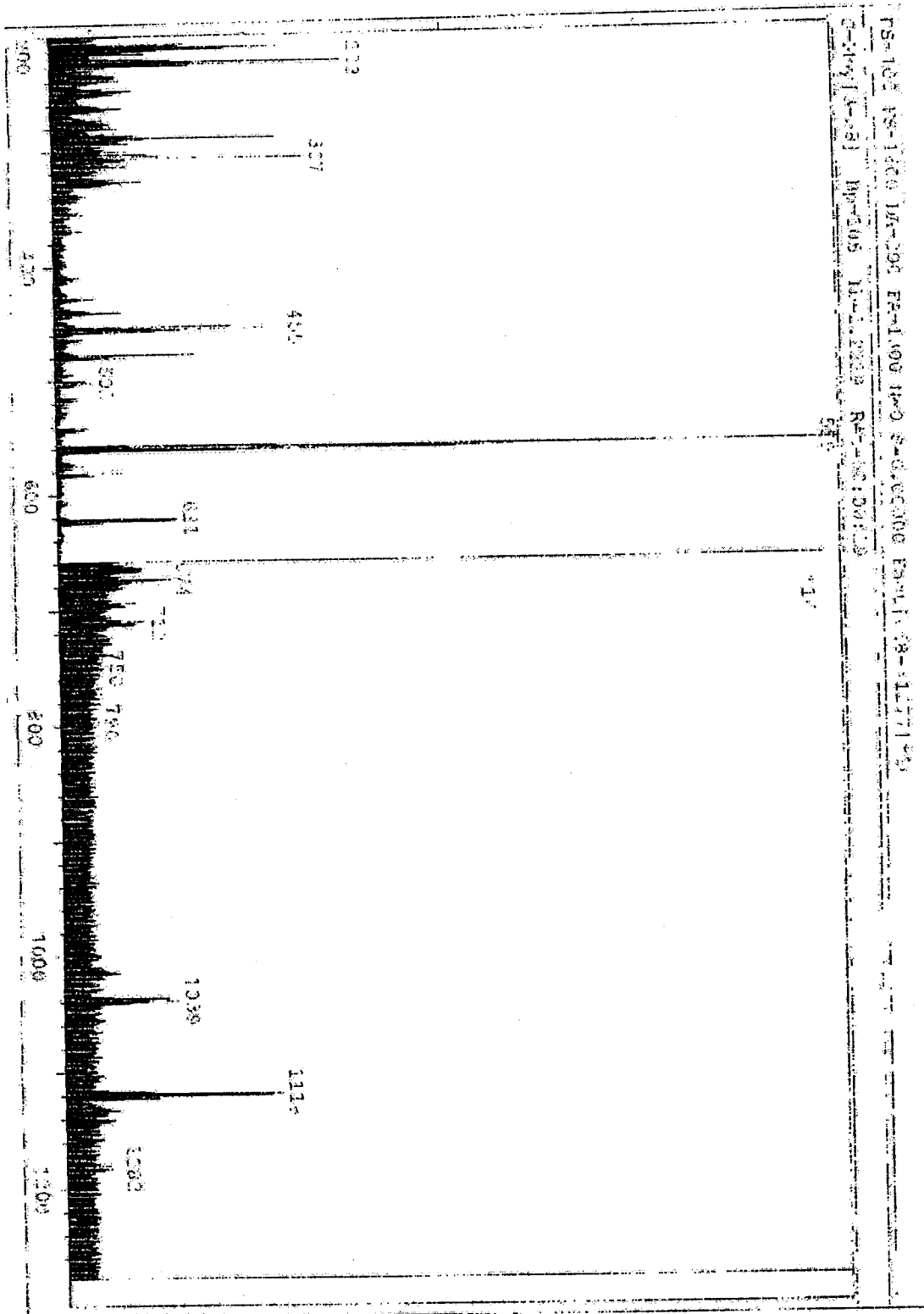
Cu(Le¹) (14)





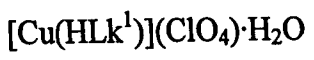
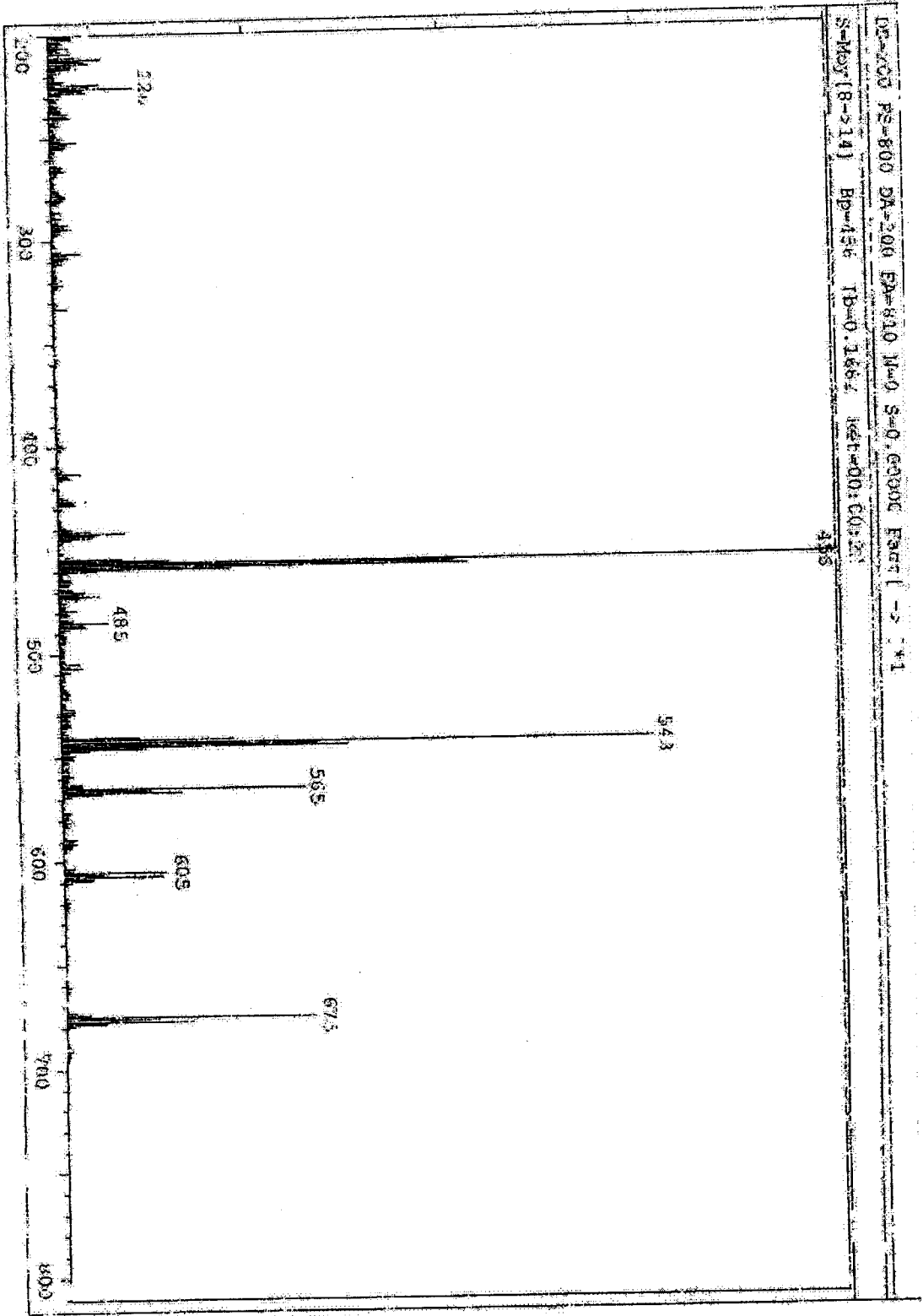
Cu(Lg¹)(ClO₄)(Na) : (16)

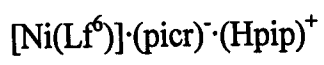
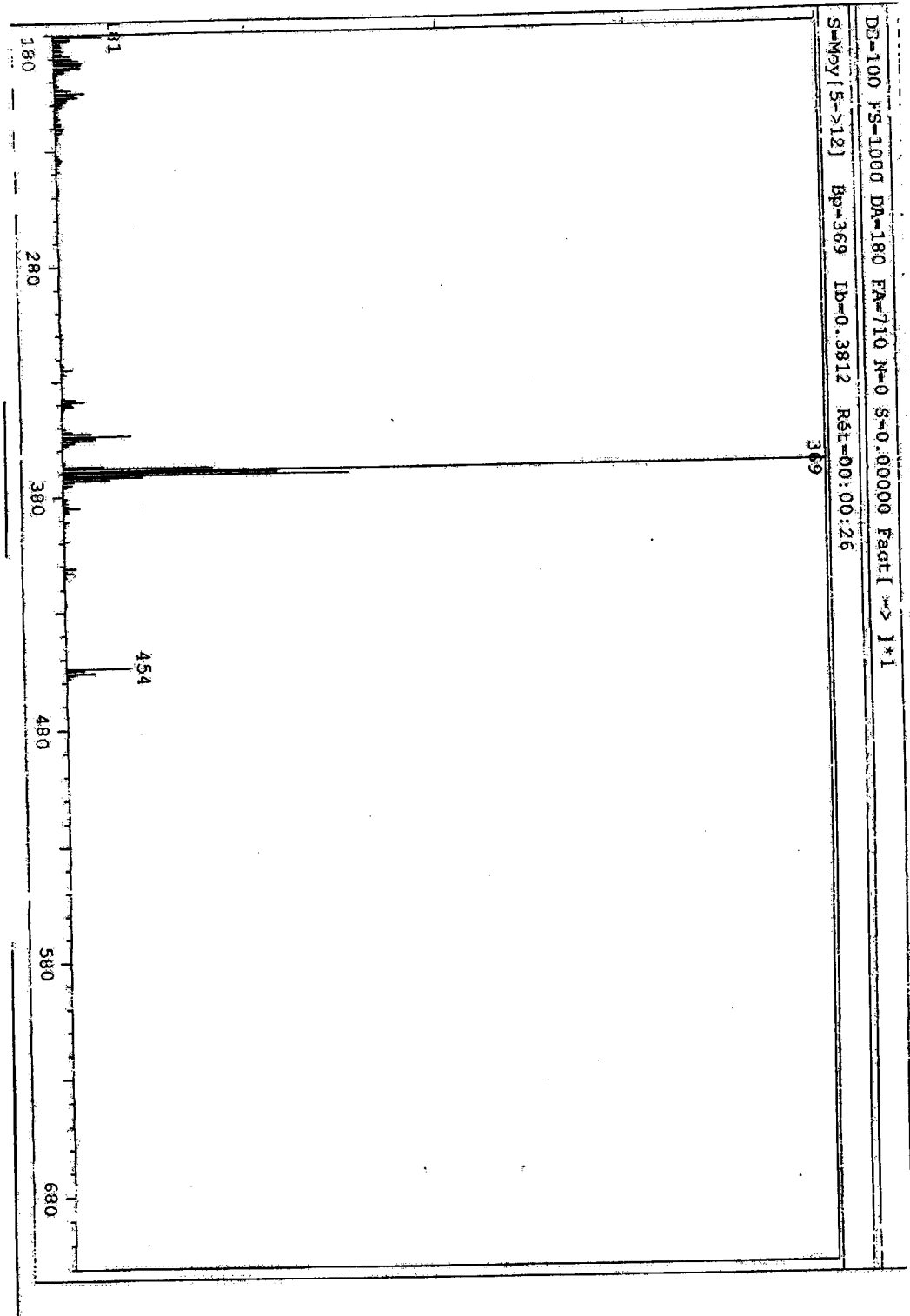


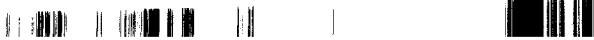
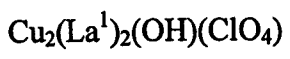
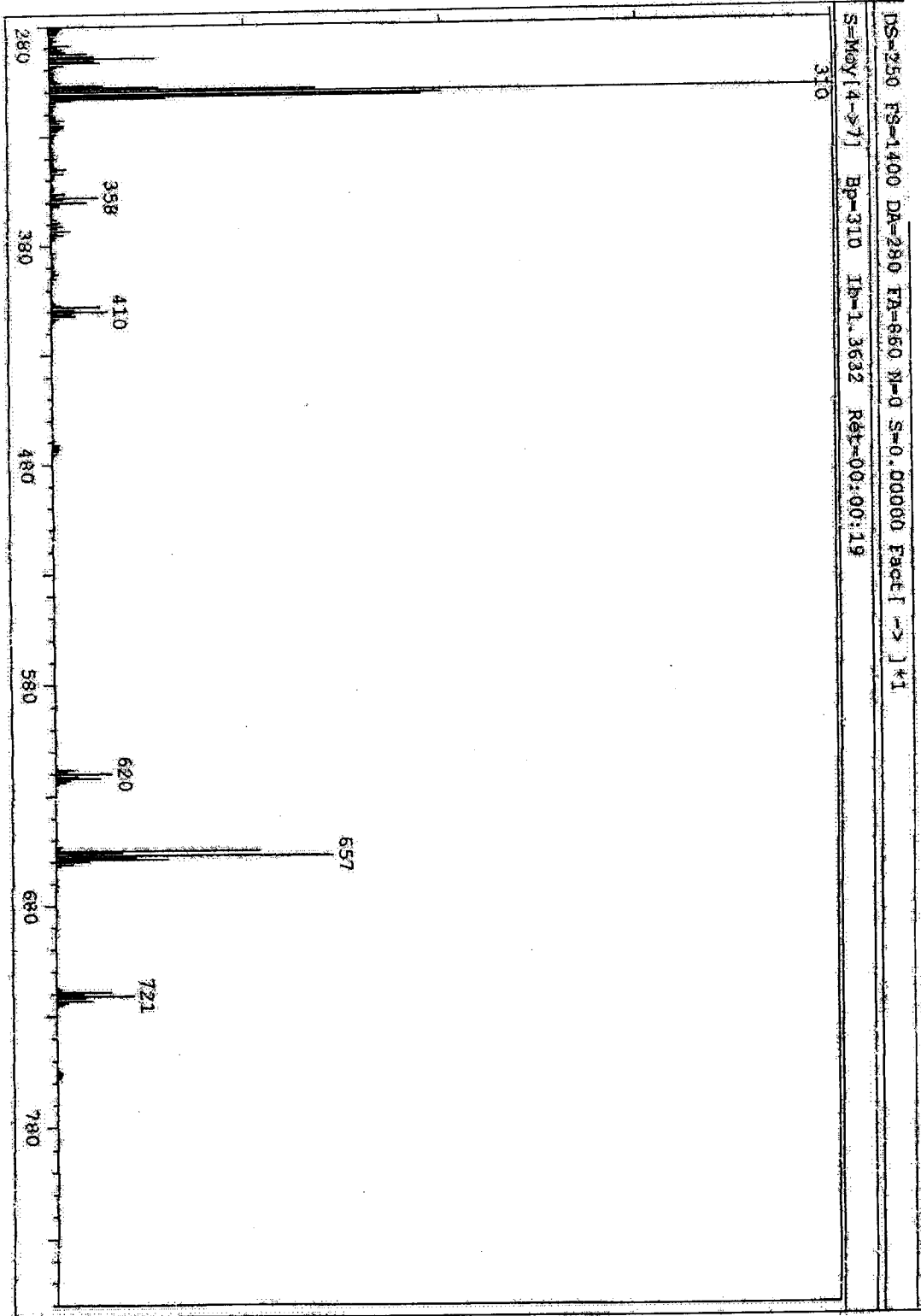


Cu(Lh¹): (17)









- [22] M. Amirnasr, K. J. Schenk, S. Meghdadi, M. Morshedi, *Polyhedron*. **2006**, *25*, 671.
- [23] R. C. Elder, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 35.
- [24] S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, C. Diaz, A. Ghosh, *Dalton Trans.* **2007**, 2492.
- [25] E. Rotondo, F. C. Priolo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1825.
- [26] J.P. Costes, F. Duhan, M.B. Fernandez Fernandez, M.I. Fernandez Garcia, A.M. Garcia Deibe, J. Sanmartin, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *274*, 73.
- [27] S. Saha, S. Koner, J-P. Tuchagues, A. K. Boudalis, K-I. Okamoto, S. Banerjee, D. Mal, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6379.
- [28] R. Vicente, A. Escuer, E. Penalba, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *255*, 7.
- [29] M. Julve, M. Verdaguer, G. De Munno, J. A. Real, G. Bruno, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 795.
- [30] B. Woodard, R. D. Willett, S. Haddad, B. Twamley, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1822.
- [31] A. Escuer, M. Font-Bardia, S. S. Massoud, F. A. Mautner, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 681.
- [32] L. Li, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, G. wang, Q. Zhao, *Trans. Met. Chem*, **2000**, *25*, 630.
- [33] A. Escuer, M. Font-Bardia, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *298*, 195.
- [34] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. V. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1984**, 1349.
- [35] C. Adhikary, D. Mal, R. Sen, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, S. Chaudhuri, S. Koner; *Polyhedron*. **2007**, *26*, 1658.
- [36] C. Adhikary, D. Mal, K-I. Okamoto, S. Chaudhuri, S. Koner, *Polyhedron*. **2006**, 2191.
- [37] S. Triki, C. G. Gomez-Garcia, E. Ruiz, J. Sala-Pala, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5501.
- [38] S. Koner, S. Saha, T. Mallah, K-I. Okamoto, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 840.
- [39] F. F. De Biani, E. Ruiz, J. Cano, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
- [40] J. Comarmond, P. Plumeré, J.-M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, L. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6330.
- [41] Y. Agnus, R. Lewis, J-P. Gisselbrecht, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 93.
- [42] V. Mckee, M. Zvagulis, J. V. Dagdigian, R. Bau, M. G. Patch, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4765.
- [43] O. Kahn, S. Sikorov, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2877.



- [44] M. Zbiri, S. Saha, C. Adhikary, S. Chaudhuri, C. Daul, S. Koner, *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 1193.
- [45] M. S. Ray, A. Ghosh, R. Bhattacharya, G. Mukhopadhyay, M. G. B. Drew, J. Ribas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2004**, 252.
- [46] G. De Munno, M. G. Lombardi, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *282*, 82.
- [47] S. Dalai, P. S. Mukherjee, T. Mallah, M. G. B. Drew, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 472.
- [48] T. R. Felthouse, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 444.
- [49] S. Youngme, T. Chotkhun, S. Leelasubcharoen, N. Chaichit, C. Pakawatchai, G. van Albada, J. Reedijk, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 725.
- [50] J. P. Costes, F. Dahan, J. Ruiz, J. P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *325*, 115.
- [51] R. Cortés, M. K. Urriaga, L. Lezama, J. I. R. Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1993**, 3685.
- [52] J. Paulovic, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu, K. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3321.
- [53] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P Laurent, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2400.
- [54] I. Ramade, O. Kahn, Y. Jeanning, F. Robert. *Inorg. Chem*, **1997**, *36*, 930.
- [55] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent. *New J. Chem.* **1998**, 1525.
- [56] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 169.
- [57] F. Ullman, K. Brittner, Ber. Dtsch, *Chem. Ges.* **1909**, 2939.
- [58] L. F. Lindoy, G. V. Meechan, N. Svenstrup, *Synthesis*. **1998**, *7*, 1029.
- [59] M. S. J. Briggs, J. S. Fossey, C. J. Richards, B. Scott, J. Whateley, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5169.
- [60] M. Yonemura, Y. Matsumura, H. Furutachi, M. Ohba, H. Okawa, D. E. Fenton, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2711.
- [61] B. Das, A. Kashinatham, P. Madhusudhan, *Tetrahedron lett.* **1998**, *39*, 677.
- [62] M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Chem Lett.* **1992**, 1571.
- [63] R. Kannappan, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Polyhedron*. **2006**, *25*, 1646.
- [64] M. Curini, F. Epifano, F. Maltese, M. C. Marcotullio, *Tetrahedron lett.* **2002**, *43*, 3821.
- [65] J. M. Shearer, S. E. Rokita, *Bioorganic et Medicinal Chem lett.* **1999**, *9*, 501.
- [66] S. W. Kohl, F. W. Heinemann, M. Hummert, H. Weibhoff, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3901.



- [67] S. Blanchard, F. Neese, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3636.
- [68] A. M. Appel, R. Newell, D. L. DuBois, M. R. DuBois, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3046.
- [69] M. Fondo, N. Ocampo, A. M. Garcia-Deibe, M. Corbella, M. R. Bermejo, J. Sanmartin, *Dalton Trans.* **2005**, 3785.
- [70] E. Escriva, J. Garcia-Lozano, J. Martinez-Lillo, H. Nunez, J. Server-Carrio, L. Soto, R. Carrasco, J. Cano, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8328.
- [71] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3683.
- [72] T. N. Sorrell, C. J. O'Connor, O. P. Anderson, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4199.
- [73] A. K. Patra, M. Ray, R. Mukherjee, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 1423.
- [74] M. S. Haddad, S. R. Wilson, D. J. Hodgson, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 384.
- [75] L. F. Jones, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Polyhedron*. **2007**, *26*, 1977.
- [76] A. Mukherjee, R. Raghunathan, M. K. Saha, M. Nethaji, S. Ramasesha, A. R. Chakravarty, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3087.
- [77] F. Akagi, Y. Michihiro, Y. Nakao, N. Matsumoto, T. Sato, W. Mori, *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *357*, 684.
- [78] Y. Agnus, R. Louis, B. Metz, C. Boudon, J-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3155.
- [79] R. J. Butcher, C. J. O. Connor, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 537.
- [80] S. Baral, A. Chakravorty, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *39*, 1.
- [81] P. F. Ross, R. K. Murmann, E. O. Schelempers, *Acta. Crystallogr. Sect. B.* **1974**, *30*, 1120.
- [82] R. Beckett, B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 291.
- [83] K. Sakai, Y. Yamada, T. Tsubomura, M. Yabuki, M. Yamaguchi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 542.
- [84] M. Angaroni, G. A. Ardizzioia, T. Berenghelli, G. La Monica, D. Gatteschi, N. Masciocchi, M. Moret, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3305.
- [85] F. B. Hulsbergen, R. W. M. ten Hoedt, J. Verschoor, J. Reedijk, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 539.
- [86] S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. Garcia Granada, M. Liu Gronzalez, J. G. Haasnoot, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5821.



- [87] S. Ferrer, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Muller, M. B. Cingi, M. Lafranchi, A. M. Lanfredi, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1859.
- [88] A. V. Virovets, N. V. Podberezskaya, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* **1997**, *38*, 441.
- [89] I. Castro, J. Faus, M. Julve, F. Lioret, M. Verdaguer, O. Khan, S. Jeannin, Y. Jeannin, J. Vaisserman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2207.
- [90] J. V. Folgado, E. Coronado, D. B. Porter, T. Rojo, A. Fuertes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 237.
- [91] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.
- [92] N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature*, **1999**, *398*, 794.
- [93] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers : New York, **1993**.
- [94] V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107.
- [95] L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 875.
- [96] L. K. Thompson, S. K. Mandal, S. S. Tandon, J. N. Bridson, M. K. Park, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3117.
- [97] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297.
- [98] F. Tuna, G. I. Pascu, J.-P. Sutter, M. Andruch, S. Golhen, J. Guillevic, H. Pritzkow, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *342*, 131.
- [99] F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andruch, W. Plass, J.-C. Trombe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 539.
- [100] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
- [101] O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta.* **1982**, *62*, 3.
- [102] S. Mukhopadhyay, D. Mandal, P. B. Chatterjee, C. Desplanches, J.-P. Sutter, R. J. Butcher, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8501.
- [103] T. Kruse, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, *331*, 81.
- [104] P. L. Burk, J. A. Osborn, M. T. Youinou, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1273.
- [105] J. P. Costes, F. Dahan, J. P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 413.
- [106] M. Kwiatkowski, E. kwiatkowski, A. Olechnowicz, D. M. Deutsch, *Inorg. Chim. Acta.* **1988**, *150*, 65.
- [107] H. D. Bian, J. Y. Xu, W. Gu, S. P. Yan, P. Cheng, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, *Polyhedron.* **2003**, *22*, 2927.
- [108] M. S. Ray, S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Figuerola, J. Ribas, C. Diaz, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4562.

- [109] B. Sarkar, M. S. Ray, M. G. Drew, A. Figuerola, C. Diaz, A. Ghosh, *Polyhedron*. **2006**, *25*, 3084.
- [110] P. Mukherjee, M. G. B. Drew, M. Estrader, C. Diaz, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*. **2008**, *361*, 161.
- [111] D. Cunningham, P. McArdle, M. Mitchell, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1639.
- [112] J-P. Costes, F. Dahan, J-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2738.
- [113] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 165.
- [114] J-P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5.
- [115] A. N. Gleizes, F. Senocq, M. Julve, *J. Phys. IV France*. **1999**, *9*, 943.
- [116] J. C-G. Bunzli, in: R.S. Puche, P. Caro (Eds.), *Rare Earths, Editorial Complutense, Madrid*, **1998**.
- [117] R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.
- [118] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12837.
- [119] S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329.
- [120] J-P. Costes, M. Auchel, F. Dahan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1924.
- [121] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 420.
- [122] J-P. Costes, F. Dahan, J-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3102.
- [123] B. Bleaney, K. D. Bowers. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* **1952**, *214*, 451.
- [124] S. Akine, T. Matsumoto, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3270.
- [125] H-Z. Kou, B. C. Zhou, R-J. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7658.
- [126] Q-Y Chen, Q-H Luo, L-M. Zheng, Z-L. Wang, J-T. Chen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 605.
- [127] A. M. Atria, Y. Moreno, E. Spodine, M. T. Garland, R. Baggio, *Inorg. Chim. Acta*. **2002**, *335*, 1.
- [128] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4284.
- [129] R. E. P. Winpenny, *Chemical society Review*, **1998**, *27*, 447.
- [130] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 572.
- [131] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1985**, *107*, 8128.
- [132] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5994.
- [133] O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Khan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 626.
- [134] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1750.
- [135] J. J. Borrás Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. J. Tsukerblat, *Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985.



- [136] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369.
- [137] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1616.
- [138] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1750.
- [139] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent, *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, *298*, 256.
- [140] M. Sasaki, K. Manseki, H. Horiuchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 259.
- [141] J-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3429.
- [142] O. Kahn. In *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*; R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, D. Eds; Reidel: **1985**.
- [143] J. B. Goodenough. In *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, **1963**.
- [144] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, *Nature*, **1993**, *365*, 141.
- [145] R. Sessoli, H-K. Tsai, A. R. Schake, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [146] Z. Sun, C. M. Grant, S. L. Castro, *Chem. Commun.* **1998**, 721.
- [147] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2365.
- [148] E-C. Yang, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 529.
- [149] A-L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133.
- [150] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4645.
- [151] J-P. Costes, J. M. Clement-Juan, F. Dahan, J. Milon, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8200.
- [152] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. Pecoraro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3912.
- [153] C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J. F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4659.
- [154] J-P. Costes, S. Shova, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.* **2008**, 1843.
- [155] CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.170.32, **2003**.
- [156] STOE, IPDS Manual. Version 2.93. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, **1997**.
- [157] A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli; *a program for automatic solution of crystal structures by direct methods*, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [158] G. M. Sheldrick; *Program for the solution of crystal structures*, **1986**, Univ. of Gottigen, Federal Republic of Germany.
- [159] D. J. Watkins, C. K. Prout, R. J. Carruthers, P. Betteridge; *CRYSTALS*, **1996**, *10*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, U. K.

- [160] G. M. Sheldrick, *Program for the refinement of crystal structures*, 1997, Univ. of Gottigen, Federal Republic of Germany
- [161] R. J. Carruthers, D. J. Watkins, *Acta Cryst.* 1979, *A35*, 698.
- [162] International Tables for Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992, *vol. C*.
- [163] K. Brandenburg, H. Putz, 2004. DIAMOND Version 3.0, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [164] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* 2006, *39*, 453.
- [165] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* 1910, *19*, 5.



Publications:

1- **Fatima Zohra Chiboub Fellah**, Jean-Pierre Costes, Françoise Dahan, Carine Duhayon, Jean-Pierre Tuchagues. *Polyhedron*, 2007, 26, 4209.

‘Varying the Metal/Metal ratio in related Cu-Ca complexes’

2- **Fatima Zohra Chiboub Fellah**, Jean-Pierre Costes, Françoise Dahan, Carine Duhayon, Ghenadie Novitchi, Jean-Pierre Tuchagues and Laure Vendier. Acceptée : *Inorg. Chem.* DOI: 10.1021/ic800599r

**‘Di and Tri-heteronuclear Cu-Gd and Cu-Gd-Cu complexes with
dissymmetric double bridge’**



Communications:

- Colloque International sur les Matériaux Emergents. Sétif 18-19 Février 2008.
F.Z. Chiboub Fellah, J.-P. Costes, C. Duhayon, L. Boukli, J.-P. Tuchagues
« Influence des paramètres structuraux sur le comportement magnétique des complexes polynucléaires de cuivre avec un pont hydroxo unique »
- Journée Jeunes Chercheurs. Toulouse le 23 avril 2007.
F.Z. Chiboub Fellah, J.-P. Costes, C. Duhayon, L. Vendier, J.-P. Tuchagues
« Complexes Cu Gd à pont dissymétrique »
- Colloque de l'association Française de Cristallographie. Toulouse, 10-13 Juillet 2006
F.Z. Chiboub Fellah, J.-P. Costes, F. Dahan, C. Duhayon
« Heteronuclear copper-calcium complexes »
- 2^{ème} Congrès Algérien de Cristallographie. Constantine, 17-21 avril 2005.
F. Z. Chiboub Fellah; Y. Harek; L. Boukli-Hacene,
« Etude structurale par diffraction des RX et par modélisation moléculaire du complexe nickel (II) cinamaldéhyde thiosemicarbazone »
- International Congress on photovoltaic and wind energies. Tlemcen, 20-22 Décembre 2003.
F. Z. Chiboub Fellah; Y. Harek; L. Boukli-Hacene,
« Investigation structurale par diffraction des RX et par modélisation moléculaire du complexe de nickel (II) dérivé de thiosemicarbazone »
- Algerian Cristallography Congress. Alger, 2-5 Novembre 2002.
F. Z. Chiboub Fellah, Y. Harek, N. Benali-cherif, L. Benmenni
« Etude structurale par diffraction des RX du complexe de nickel (II) 5,6 dihydro-2H-pyran-3-aldéhyde thiosemicarbazone(HPTSC) »
- 1^{er} Seminaire National de Chimie. Tebessa, 16-17 Avril 2002.
F. Z Chiboub Fellah et L. Benmenni.
« les différentes approches de la modélisation moléculaire des composés inorganiques »