



Communication / Preliminary communication

Les cations ammoniums chiraux de type $[R^1R^2R^3R^4N]^+$, de nouveaux templates pour les réseaux bimétalliques à pont oxalate

Michel Gruselle ^{a,*}, Bernard Malézieux ^a, Cyrille Train ^a,
Corinne Soulié ^b, Nikoläi Ovanesyan ^c

^a Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, UMR 7071,
université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, case courrier 42, 75252 Paris cedex 05, France

^b Laboratoire « Matière molle et Chimie », ESPCI, 10, rue Vauquelin 75005 Paris, France

^c Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Moscow Region, 142432 Chernogolovka, Russia

Reçu le 7 janvier 2003 ; accepté le 24 janvier 2003

Résumé

Ce travail décrit l'obtention de nouveaux composés bimétalliques à pont oxalate $[R^1R^2R^3R^4N][MnCr(C_2O_4)_3]$, dont les cations assembleurs sont des ammoniums chiraux de formule $[R^1R^2R^3R^4N]^+$, pour lesquels R représente un groupement *n*-alkyle variant de méthyle à dodécyle. *Pour citer cet article* : M. Gruselle et al., C. R. Chimie 6 (2003).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Chiral ammonium cations of the type $[R^1R^2R^3R^4N]^+$, new templates for a new family of bimetallic oxalate bridged networks. This work deals with the obtention of a new family of bimetallic $[R^1R^2R^3R^4N][MnCr(C_2O_4)_3]$ oxalate bridged 2D networks templated by chiral ammonium cations of the type $[R^1R^2R^3R^4N]^+$, in which R stands for *n*-alkyl groups from methyl to dodecyl. *To cite this article*: M. Gruselle et al., C. R. Chimie 6 (2003).

© 2003 Académie des sciences. Publié par Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : chiralité ; oxalate ; aimants moléculaires ; ammonium

Keywords: chirality; oxalate; molecular magnets; ammonium

La synthèse de réseaux bi-dimensionnels (2D) à ponts oxalate, l'étude de leurs structures et de leurs

propriétés magnétiques ont fait l'objet de nombreux travaux [1]. Ces réseaux, de formule $[CM^II M^III(C_2O_4)_3]$, sont généralement préparés via la réaction d'un anion $[M^III(C_2O_4)_3]^{3-}$ où $M^III = Cr, Co, Fe$, en présence d'un sel métallique divalent $M^II = Mn$,

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : gruselle@ccr.jussieu.fr (M. Gruselle).

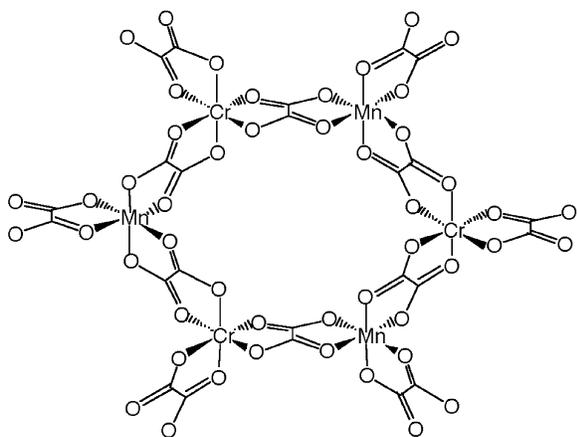


Fig. 1. Schéma de la structure en nid d'abeille de la couche anionique ; seul le plan énantiomérique $[\Delta\text{Mn}\Lambda\text{Cr}]$ est représenté.

Fe, Co, Ni, Cu et d'un monocation template (C), qui est souvent un sel de tétra-alkyl ammonium. Ils s'organisent sous forme de feuillets anioniques, entre lesquels s'intercalent des monocations (C). Plusieurs structures cristallographiques ont été décrites. Elles montrent qu'à l'intérieur d'un même feuillet, les configurations relatives de deux centres métalliques adjacents hexacoordinés (pontés par les trois entités oxalates) sont opposées. Ils conduisent à un arrangement hétérochiral (Δ , Λ) dont la géométrie est dite en « nid d'abeille » (Fig. 1).

Partant de réactifs racémiques, la structure globale résultante peut être celle d'un racémate relevant du groupe d'espace $R3c$. C'est le cas par exemple pour $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [2]. Dans ce cas, les deux types énantiomériques de feuillets anioniques présentant des configurations $[\Delta\text{Mn}\Lambda\text{Cr}]$ et $[\Lambda\text{Mn}\Delta\text{Cr}]$ alternent. Cependant, il existe d'autres cas, $[\text{N}(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [3] ou $[\text{DAZOPMn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [4] (DAZOP = $[\text{Me}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NN}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Me}]^+$), pour lesquels les structures sont chirales et relèvent des groupes d'espace respectifs $C222_1$ et $P2_1$. Récemment, nous avons montré [5] que l'utilisation d'un anion $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, résolu ($\text{M}_2 = \text{Cr}, \text{Co}$) sous sa forme énantiomérique Δ ou Λ , conduit à des structures chirales de réseaux 2D possédant une activité optique. Dans ces réseaux, les couches anioniques sont toutes de même configuration $[\Delta\text{Mn}\Lambda\text{Cr}]$ ou $[\Lambda\text{Mn}\Delta\text{Cr}]$, suivant la configuration de la brique anionique de départ. Poursuivant nos travaux dans le domaine des aimants moléculaires présentant un effet

Cotton, nous décrivons dans cette note la préparation d'une série de nouveaux réseaux 2D obtenus à partir de $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ racémique de Mn^{II} et de cations ammonium chiraux $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$ sous leur forme racémique, avec ($\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4 = \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-Pn}$) (1) ; Me, $n\text{-Pr}, n\text{-Pn}, n\text{-Hep}$ (2) ; Me, $n\text{-Bu}, n\text{-Hex}, n\text{-Oct}$ (3) ; $n\text{-Bu}, n\text{-Pn}, n\text{-Hex}, n\text{-Hep}$ (4) ; Me, $n\text{-Bu}, n\text{-Oct}, n\text{-Dod}$ (5) (Et = éthyl, $n\text{-Pr}$ = n -propyl, $n\text{-Bu}$ = n -butyl, $n\text{-Pn}$ = n -pentyl, $n\text{-Hex}$ = n -hexyl, $n\text{-Hep}$ = n -heptyl, $n\text{-Oct}$ = n -octyl, $n\text{-Dod}$ = n -dodécyl). Ces sels asymétriques d'ammonium ont été préalablement synthétisés dans le cadre d'une autre étude par l'un d'entre nous [6]. La méthode générale de préparation des réseaux que nous avons adoptée est dérivée de la synthèse classique. Elle consiste à ajouter un mélange de 1 mmol de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ou de $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et de 1 mmol de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (le chlorure MnCl_2 peut aussi être utilisé), en solution dans 0,6 ml d'eau, à 1,5 mmol de l'iodure de tétra-alkyle ammonium, en solution dans 0,2 ml de méthanol. Après une agitation énergique, un précipité apparaît au bout d'un temps variant de 2 à 10 min. Il est parfois nécessaire de rajouter un peu de méthanol pour initier la précipitation. Le composé formé est filtré, lavé au méthanol puis séché à l'air. La couleur des composés préparés évolue du vert pâle au bleu ardoise. Les rendements observés (non optimisés) sont de l'ordre de 30 à 50%. Les analyses élémentaires confirment la formule générale : $[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Ces dérivés présentent tous en infrarouge une bande caractéristique d'oxalate pontant à 1630 cm^{-1} [7].

L'aimantation mesurée lors du refroidissement sous 0,01 T (*field cooled*) du dérivé 1 montre une transition vers un ordre magnétique à longue distance à $T_c = 7 \text{ K}$ (Fig. 2). Le caractère ferromagnétique de l'interaction

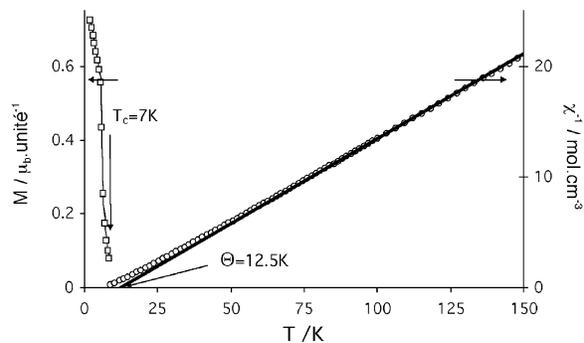


Fig. 2. Aimantation dans 0,1 T (carré) et inverse de la susceptibilité magnétique molaire mesurée dans 0,1 T (cercles) pour le composé 1.

entre les ions Mn(II) et Cr(III) est attesté par le signe positif de la température de Curie–Weiss $\theta = 12,5$ K, obtenue en ajustant la partie linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température entre 40 et 300 K par une loi de Curie–Weiss (Fig. 2). Ces propriétés magnétiques sont en accord avec celles obtenues pour les dérivés déjà synthétisés, quoique les températures de Curie et de Curie–Weiss soient légèrement plus élevées [1a, 2, 4].

En conclusion, l'obtention de réseaux 2D bimétalliques à ponts oxalates sans modification majeure des propriétés magnétiques est possible en utilisant comme cation template un tétra-alkyl ammonium chiral de type $[R^1R^2R^3R^4 N]^+$, même lorsque celui-ci contient des groupes alkyles de longueur C(8) et C(12). Ce travail est maintenant en plein développement. Il s'agit pour nous d'obtenir des dérivés optiquement actifs en partant de briques anioniques dédoublées sous la forme de leurs énantiomères.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS, l'université Pierre-et-Marie-Curie, l'École supérieure de physique et chimie industrielle de la Ville de Paris et l'Académie des sciences de Russie (contrat RFBR #02–03–33283) pour leur soutien financier. Ce travail fait partie du programme CNRS/Académie des sciences de Russie (projet n° 9331)

Références

- [1] H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6974 (a)
H. Tamaki, *Chem. Lett.* (1992) 1975 (b)
- S. Decurtins, H.W. Schmalke, H.R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütllich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* 216 (1994) 65 (c)
S. Decurtins, H.W. Schmalke, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütllich, A. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9521 (d)
R. Pellaux, H.W. Schmalke, R. Huber, P. Fischer, T. Hauss, B. Ouladdiaf, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2301 (e)
P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 701 (f)
M. Kurmoo, A.W. Graham, P. Day, S.J. Coles, M. Hursthouse, J.L. Caulfield, J. Singleton, F.L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12209 (g)
E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Martinez-Agudo, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 113 (h)
E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* 408 (2000) 447 (i)
E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Martinez-Agudo, *Adv. Mater.* 11 (1999) 558 (j)
N.S. Ovanesyan, G.V. Shilov, L.O. Atovmyan, R.N. Lyubovskaya, A.A. Pyalling, Y.G. Morozov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 273 (1995) 175 (k)
N.S. Ovanesyan, G.V. Shilov, A.A. Pyalling, N.A. Sanina, L.O. Atovmyan, L. Bottyan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 335 (1999) 91 (l)
N.S. Ovanesyan, A.A. Pyalling, N.A. Sanina, A.B. Kashuba, L. Bottyan, *Hyperfine Interact.* 126 (2000) 149 (m).
- [2] L.O. Atovmyan, G.V. Shilov, R.N. Lyubovskaya, E.L. Zhi-lyayeva, N.S. Ovanesyan, S.I. Pirumova, I.G. Gusakoskaya, Y.G. Morozov, *JETP Lett.* 58 (1993) 766.
- [3] G.V. Shilov, N.S. Ovanesyan, N.A. Sanina, L.O. Atovmyan, M. Gruselle, *Russ. J. Coord. Chem.* 27 (2001) 605.
- [4] J.S.O. Evans, S. Bénard, Y. Pei, R. Clément, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3813.
- [5] R. Andrés, M. Gruselle, B. Malézieux, M. Verdaguer, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4637 (a)
R. Andrés, M. Brissard, M. Gruselle, C. Train, J. Vaissermann, B. Malézieux, J.-P. Jamet, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4633 (b)
M. Gruselle, R. Andrés, B. Malézieux, M. Brissard, C. Train, M. Verdaguer, *Chirality* 13 (2001) 712 (c).
- [6] C. Soulié, P. Bassoul, F. Tournilhac, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 1024.
- [7] J. Vaissermann, PhD thesis, université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1974.