



Mémoire / Full paper

Une étude structurale de ligands dérivant de l'acide 2-hydroxy hydrazide benzoïque : utilisation pour l'élaboration de nouveaux complexes moléculaires magnétiques

Chahrazed Beghidja, Nouri Bouslimani, Richard Welter*

Laboratoire DECOMET, UMR CNRS 7177, LC003, université Louis-Pasteur, Strasbourg, 4, rue Blaise-Pascal, 67070 Strasbourg cedex, France

Reçu le 13 juillet 2006 ; accepté après révision le 4 octobre 2006

Available online 12 December 2006

Résumé

Les structures cristallines de ligands dérivants du salicylhydrazide ont été établies. Leurs structures moléculaires et supramoléculaires sont discutées en termes de liaisons hydrogène classiques et non classiques. Des essais de complexation ont été effectués avec l'acétate de manganèse(II) et le chlorure de fer(III). Un nouveau complexe de fer (III) de symétrie cubique a ainsi été synthétisé. *Pour citer cet article : C. Beghidja et al., C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2006 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

Crystal structures of some salicylhydrazide derivative ligands were established. Their molecular and supramolecular structures are discussed in terms of classical and non-classical hydrogen bonds. Metallation tests were carried out with manganese(II) acetate and iron(III) chloride. A new C_3 symmetric iron(III) complex was thus synthesized. *To cite this article: C. Beghidja et al., C. R. Chimie 10 (2007).*

© 2006 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés : Complex de fer (III) ; Structure cristalline ; 2-Salicylichydrazono-1,3-dithiolane ; Mesures magnétiques ; Réseaux supramoléculaires ; Liaisons hydrogène

Keywords: Iron (III) complexes; Crystal structure; 2-Salicylichydrazono-1,3-dithiolane; Magnetic measurement; Supramolecular network, H-bond

1. Introduction

Les résultats décrits dans cet article ont trait au magnétisme moléculaire et supramoléculaire. Depuis

la découverte de nouvelles familles d'aimants moléculaires (homométalliques) se comportant comme des particules magnétiques monodomains [1], l'intérêt du chimiste pour élaborer de nouvelles molécules contenant peu de centres paramagnétiques n'a cessé de croître au cours de ces dernières années.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : welter@chimie.u-strasbg.fr (R. Welter).

Un des objectifs de notre travail de recherche est de mettre au point de nouveaux systèmes magnétiques, dans lesquels des molécules à couplage magnétique contrôlé puissent s'associer coopérativement avec leurs voisins [2], au travers, par exemple, de molécules magnétiques greffées sur des surfaces (ou agrégats métalliques) adéquates ou s'associant dans des réseaux supramoléculaires spécifiques.

Notre choix s'est porté sur des ligands soufrés (pour le dépôt potentiel sur surface d'or) polydendates, de synthèse aisée et présentant de nombreuses possibilités de contacts « faibles », de type liaison hydrogène ou contacts de van der Waals. Nous avons ainsi élaboré un premier ligand (H_2L_2), l'acide 2-hydroxy-1,3-dithiolan-2-ylidenehydrazide benzoïque [3], qui permet l'obtention quantitative de nouveaux complexes mono- et binucléaires de manganèse et fer [3,4]. Certains de ces complexes binucléaires présentent des couplages ferromagnétiques record [4]. L'analyse détaillée (par radiocristallographie, mesures magnétiques et calculs DFT) de ces objets moléculaires asymétriques indique une voix nouvelle en magnétisme moléculaire [5] basée sur les interactions de type $CH-\pi$, imposant l'asymétrie au niveau du métal et pouvant aboutir à un contrôle potentiel de l'interaction magnétique par une modification mineure du ligand. Le concept est présenté sur la Fig. 1a. La configuration asymétrique des deux centres métalliques (provenant d'une double connexion $CH-\pi$ de part et d'autre des métaux) implique une orthogonalité des orbitales dz^2 , forçant ainsi le système à un couplage ferromagnétique (ici très fort, avec une valeur de constante de couplage proche de 20 cm^{-1}).

Ce type d'édifice moléculaire (Fig. 1b) présente ainsi un double intérêt:

- (1) un couplage magnétique record, qu'il s'agira d'améliorer encore par une chimie intramoléculaire adaptée (modification des fonctions ponctuelles, par exemple);
- (2) une partie organique facilement modulable. Nous pourrons ainsi comprendre quels sont les groupements indispensables à la « fixation asymétrique » (dans le solide et en solution), puis la possibilité de rompre cette « fixation » pour permettre la génération contrôlée d'entités ferromagnétiques ou antiferromagnétiques.

Dans cet article, nous présentons nos premiers résultats relatifs à la modulation du ligand et la synthèse d'un nouveau complexe obtenu à partir des ligands H_2L_3 et H_3L_4 (Schéma 1).

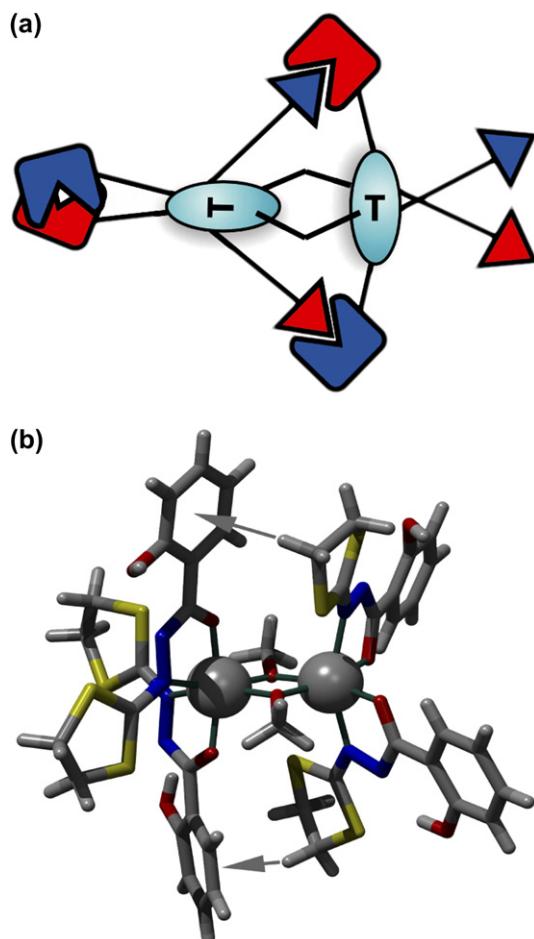


Fig. 1. (a) Représentation schématique du principe de la double interaction $CH-\pi$ fixant l'asymétrie du système binucléaire. (b) Structure moléculaire des nouveaux complexes binucléaires. Les flèches grises indiquent les interactions $CH-\pi$.

2. Procédures expérimentales

2.1. Procédures générales

Toutes les réactions et manipulations ont été effectuées en utilisant les techniques classiques des tubes de Schlenk (sous atmosphère d'argon dans le cas du complexe de fer). Les solvants ont été séchés et distillés avant leur utilisation. Les analyses élémentaires pour C, H, N, et S ont été effectuées au service de microanalyse de la faculté de chimie de l'université Louis-Pasteur (Strasbourg, France). Les spectres infrarouge ont été collectés (à partir de pastilles de KBr) sur un spectromètre de type PerkinElmer 1600 series FTIR. Les spectres RMN du proton ont été collectés à 300 MHz, ceux du ^{13}C à 75 MHz sur un spectromètre Bruker AC300.

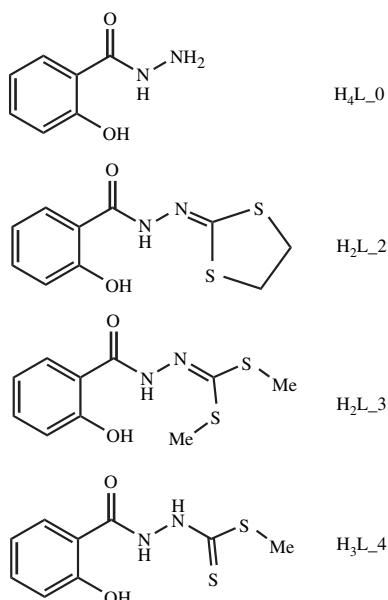


Schéma 1. Liste des ligands.

2.2. Synthèse

2.2.1. Acide 2-hydroxy[bis(méthylthio)méthylène]hydrazide benzoïque H_2L_3

À une solution agitée de salicylhydrazide (2,52 g; 16,6 mmol) avec NaOH (1,32 g; 33,2 mmol) dans l'éthanol absolu (30 ml) est ajouté goutte à goutte le disulfure de carbone CS₂ (1 ml; 16,6 mmol). Le mélange est laissé sous agitation toute la nuit, puis le composé CH₃I (2,06 ml; 33,2 mmol) est ajouté. 100 ml d'éther diéthylique froid est ensuite ajouté au mélange réactionnel, le précipité blanc formé est filtré et rincé avec de l'éther diéthylique. La recristallisation dans l'éthanol donne des cristaux incolores H_2L_3 (3,44 g, Rdt = 81%) de taille suffisante pour la diffraction sur monocristal.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆): δ 11,78; 10,50 (br s, br s, 2H, du NH amide et OH phénolique), 7,98–7,95 (m, 1H, H aromatique), 7,44–7,39 (m, 1H, H aromatique), 7,02–6,96 (m, 2H, Hs aromatiques), 3,77–3,73; 2,60 et 2,51 (m, m, 6H, Hs les deux SCH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 15,19; 15,21 (2C, CH₃); 117,24; 117,81; 120,16; 131,04; 133,79 (C_{arom}); 152,03; 156,74; 161,22 (CO, C–OH, S–C–S). Analyse élémentaire. Calc. Pour H_2L_3 : C₁₀H₁₂N₂O₂S₂: C. 46,85; H. 4,72; N. 10,93%. Exp. C. 47,4; H. 4,1; N. 11,2%. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3240, 3034, 1632, 1527, 753, 593.

2.2.2. Le mélange acide 2-hydroxy [bis(méthylthio)méthylène]-hydrazide benzoïque H_2L_3 et acide 2-hydroxy-2-[(méthylthio)thioxo-méthyl]-hydrazide benzoïque H_3L_4

À basse température (<10 °C), nous faisons réagir le disulfure de carbone (1 ml; 16,6 mmol) avec le salicylhydrazide (2,52 g; 16,6 mmol) en présence d'une base de type hydroxyde de potassium (0,9 g; 16,6 mmol) dans l'éthanol (20 ml). Nous rajoutons ensuite l'iodure de méthyle (1 ml; 16,6 mmol). 50 ml d'eau froide sont rajoutés, conduisant à un précipité blanc. La recristallisation du solide obtenu dans la diméthylformamide avec l'eau utilisée comme non-solvant permet d'obtenir des cristaux incolores (de taille suffisante pour la diffraction sur monocristal), avec un rendement de 42%.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆): δ 11,89; 10,72 (br s, br s, 4H, des NH amide et OH phénolique), 7,97–7,81 (m, 2H, H aromatique), 7,47–7,41 (m, 2H, H aromatique), 7,00–6,83 (m, 4H, Hs aromatiques), 2,60, 2,51 et 2,48 (m, m, m, 9H, Hs les trois SCH₃). NB: les analyses élémentaires et les spectres IR n'ont pas été collectés sur ce composé, qui est un mélange de H_2L_3 et H_3L_4 (voir 2.3).

2.2.3. Acide 2-hydroxy-2-[(méthylthio)thioxométhyl]-hydrazide benzoïque [Na(H_3L_4)(EtOH)]

Ce ligand a été synthétisé au laboratoire de la même façon que le ligand H_2L_3 , en utilisant un équivalent d'iodure de méthyle (1 ml; 16,6 mmol). Le solide blanc obtenu est recristallisé dans le méthanol avec un rendement de 35%.

¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 12,41; 11,67 (br s, br s, 2H, du NH amide et OH phénolique), 7,71–7,68 (m, 1H, H aromatique), 7,39–7,33 (m, 1H, H aromatique), 6,93–6,88 (m, 2H, Hs aromatiques).

Analyse élémentaire. Calc. Pour Na(H_3L_4)(EtOH): C₁₁H₁₂N₂O₃S₂Na: C. 43,0; H. 3,9; N. 9,1%. Exp. C. 43,1; H. 4,0; N. 9,6%. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3428, 3169, 3136, 1635, 1599, 1485, 1365, 891, 741, 644, 539.

2.2.4. β -Mn(O₂CMe)₂

Sous atmosphère d'argon, des essais de complexation du ligand H_2L_3 avec l'acétate de manganèse (II) dans la DMF ont conduit au complexe β -Mn(O₂CMe)₂ [6], de formule C₁₂H₁₈Mn₃O₁₂, qui cristallise dans le système cristallin orthorhombique, selon le groupe d'espace $P2_12_12_1$ et les paramètres de maille a = 11,310(5) Å, b = 11,548(5) Å, c = 15,265(5) Å; V = 1993,7(1) Å³. Ce complexe est signalé dans la littérature et il a été synthétisé par une autre méthode [6]. Nous avons alors choisi un autre métal de transition

(le fer) pour tenter de synthétiser un complexe avec ce ligand.

2.2.5. Complex de fer(III): $Fe^{III}(HL_3')_3$

(L_3' : Phénol,2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl])

Le complexe $Fe^{III}(HL_3')_3$ est synthétisé sous atmosphère d'azote. Nous ajoutons, à une solution de 0,128 g de H_2L_3 dans 2 ml de DMF, 0,024 g d'hydrure de sodium. Après réaction, nous ajoutons 0,063 g de chlorure de fer (II) anhydre dissous dans 1 ml de DMF. Après quelques heures à l'air, des cristaux bruns se forment dans le milieu réactionnel (rendement de 52%).

Analyse élémentaire. Calc. pour $Fe^{III}(HL_3')_3$: $C_{27}H_{21}N_6O_6S_3Fe$: C. 47,8; H. 3,1; N. 12,4%. Exp: C. 46,7; H. 3,3; N. 12,2%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1604, 1563, 1499, 1474, 1331, 862, 760, 519, 441$.

2.3. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

Les monocristaux des composés H_2L_3 , H_3L_4 / H_2L_3 , $Na(HL_4)(EtOH)$ et $Fe^{III}(L_3')_3$ ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD ($Mo\ K\alpha\ \lambda = 0,71073\ \text{\AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo [7]. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de $1,0^\circ$ en rotation Phi) exposées 20 s chacune. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes (SHELXS97), puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97 [8]. L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes (sauf les atomes d'hydrogène) ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéreochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97. Les données radiocristallographiques (à l'exclusion des facteurs de structure) ont été déposées au Cambridge Crystallographic Data Centre comme matériel supplémentaire. Les numéros de dépôt correspondants sont: n° CCDC 613175-613178. Ces données peuvent être obtenues gratuitement à l'adresse suivante: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). Le Tableau 1 résume les résultats des analyses radiocristallographiques.

3. Résultats et discussion

Nous présentons dans cet article nos premiers résultats relatifs à la synthèse de nouveaux ligands pouvant conduire à l'élaboration de systèmes magnétiques moléculaires comparables à ceux décrits récemment [3,4]

et qui présentent à la fois des couplages magnétiques forts et des possibilités de modification de ces couplages par voie chimique ou physique. Nous avons ainsi synthétisé les ligands H_2L_3 et H_3L_4 (voir Schéma 2) et fait des tests de métallation à partir du chlorure ferrique et l'acétate manganeux tétrahydrate. Comme le montre l'analyse structurale intra- et supramoléculaire des ligands à l'état solide (voir ci-après), l'existence de nombreux contacts de type liaison hydrogène justifie à lui seul les essais de métallation que nous avons effectués. Un nouveau complexe, de structure originale, a ainsi été mis en évidence. En revanche, aucun complexe binucléaire n'a pu être stabilisé avec ces ligands, semblant indiquer que l'ouverture du cycle à cinq de type dithiolane n'est pas favorable à la formation d'un complexe binucléaire tel qu'il est présenté sur la Fig. 1.

Dans le cas du complexe de fer(III) de symétrie cubique, la chélation par le ligand HL_3' est originale, puisque l'on observe que l'oxygène du groupement phénol participe à la complexation sur l'atome de fer central (Schéma 3). Ceci n'avait pas encore été observé avec ce type de ligand. L'anion L_3' - est probablement le produit d'une attaque nucléophile de l'ion énolate de l'hydrazide sur le disulfure de carbone au sein du ligand H_2L_3 en donnant le phénol,2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]. Ce phénomène de cyclisation est décrit dans la littérature [10]. Une recherche sur la base de données CSD associant l'atome de fer et la symétrie cubique conduit aux 65 composés moléculaires, de symétrie cubique ou équivalente, connus à ce jour. En revanche, pour une configuration octaédrique de type « FeO_3N_3 », seuls deux autres complexes de symétrie cubique ont été signalés dans la littérature [11,12].

3.1. Description des structures cristallines

Le Tableau 1 rassemble l'ensemble des données radiocristallographiques relatives aux 4 structures décrites ci-après. Les interactions faibles de type liaisons hydrogène sont détectées et analysées à l'aide du logiciel PLATON [9].

3.1.1. Acide 2-hydroxy [bis(méthylthio)méthylène] hydrazide benzöïque (H_2L_3)

Le ligand cristallise dans le système orthorhombique, selon le groupe d'espace $P2_1cn$.

Dans le solide cristallin, la partie hydrazide est quasi planaire (Fig. 2), avec présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'azote N1 (ou N3) de l'hydrazide et l'oxygène O1 (ou O3) du groupement phénol N1—H1N...O1: $d_{N1-O1} = 2,573(7)\ \text{\AA}$, avec un angle N1—H1N—O1 de $133(1)^\circ$ (ou N3—H3N...O3:

Tableau 1

Données cristallines and paramètres des affinements radiocristallographiques pour les composés H_2L_3 , $(H_2L_3)(H_3L_4)$, $Na(HL_4)(EtOH)$ et $Fe(L_3')_3$

Composés	H_2L_3	$(H_2L_3)(H_3L_4)$	$Na(HL_4)(EtOH)$	$Fe(L_3')_3$
Formule	$C_{10}H_{12}N_2O_2S_2$	$C_{19}H_{22}N_4O_4S_4$	$C_{11}H_{15}N_2NaO_3S_2$	$C_{27}H_{21}FeN_6O_6S_3$
Masse molaire (g mol ⁻¹)	256,34	498,65	310,36	677,53
Système cristallin	orthorhombique	triclinique	triclinique	cubique
Groupe spatial	$P2_1cn$	$\bar{P}\bar{1}$	$\bar{P}\bar{1}$	$\bar{I}\bar{4}3d$
a [Å]	11,7350(4)	9,745(1)	6,5890(10)	22,574(5)
b [Å]	12,7900(5)	11,540(2)	6,9700(10)	22,574(5)
c [Å]	15,7880(6)	12,828(2)	16,586(5)	22,574(5)
α [°]	90,00	63,702(5)	99,60(5)	90,00
β [°]	90,00	69,265(5)	96,75(5)	90,00
γ [°]	90,00	67,966(5)	100,12(5)	90,00
V [Å ³]	2369,63(15)	1167,8(3)	730,8(3)	11503(4)
Z	8	2	2	16
Densité (calc.) [g cm ⁻³]	1,437	1,418	1,410	1,565
$\mu(MoK\alpha)$ [mm ⁻¹]	0,436	0,440	0,398	0,796
$F(000)$	1072	520	324	5552
Dimension du cristal [mm]	0,15 × 0,15 × 0,10	0,12 × 0,11 × 0,10	0,10 × 0,10 × 0,10	0,10 × 0,10 × 0,10
<i>Données collectées</i>				
Theta min–max	2,05–30,04	1,82–27,44	1,26–29,98	2,21–30,02
Dataset[h, k, l]	0/16, 0/17, -17/22	-11/12, -12/14, 0/16	-9/9, -9/9, -23/18	-31/12, -19/24, -27/21
Tot., Uniq. Data, R(int)	6626, 3618, 0,0460	5285, 5284, 0,0435	8212, 4186, 0,0476	11 829, 2785, 0,0817
Obs. data [I > 2σ(I)]	2278	3241	2764	2026
<i>Affinement</i>				
Nrefl., Nparam.	3618, 313	5284, 298	4186, 184	2785, 128
R_2 , R_1 , wR_2 , wR_1 , Goof	0,1259, 0,0796, 0,2183, 0,1941, 1,024	0,1497, 0,0850, 0,2034, 0,1628, 1,040	0,1253, 0,0737, 0,1941, 0,1637, 1,081	0,0960, 0,0597, 0,1351, 0,1109, 1,112
Max. and av. shift/error	0,008, 0,002	0,001, 0,000	0,000, 0,000	0,000, 0,000
Min,max. resid. dens. [e/Å ³]	-0,427, 0,967	-0,358, 0,408	-0,490, 1,032	-0,397, 0,501

d_{N3-O3} : 2,598(8) Å, avec un angle N3–H3N–O3 de 133(1)°.

La connexion dans le cristal est assurée principalement par une interaction hydrogène intermoléculaire bifurquée (impliquant deux atomes donneurs et un accepteur, voir, par exemple, la référence [13]) entre l'oxygène O4 du groupement carbonyle et l'oxygène O1 du phénol et le carbone C2 du phénol de la molécule adjacente ($1/2 + x$, $-1/2 + y$, $5/2 - z$), [d_{O4-O1} : 2,578(8) Å avec un angle O1–H1O–O4 de 161(1)°

et d_{C2-O4} : 3,246(11) Å avec un angle C2–H2–O4 de 127°]. Compte tenu d'une autre liaison hydrogène entre l'oxygène O2 du groupement carbonyle et l'oxygène O3 du cycle aromatique d'une deuxième molécule ($-1/2 + x$, $-1/2 + y$, $5/2 - z$), [d_{O2-O3} : 2,588(8) Å, avec un angle O2–H3O–O3 de 160(1)°], l'empilement des molécules dans le cristal peut être décrit par la succession de pseudo-dimères (générés par la liaison hydrogène bifurquée) formant une chaîne en zigzag le long de l'axe b (la Fig. 2 montre une chaîne de molécules liées par la liaison hydrogène la plus courte).

3.1.2. Co-cristallisation de l'acide 2-hydroxy [bis(méthylthio)méthylène]-hydrazide benzoïque H_2L_3 et de l'acide 2-hydroxy-2-[(méthylthio)thioxo-méthyl]-hydrazide benzoïque H_3L_4

L'analyse radiocristallographique de ces cristaux montre que le composé obtenu cristallise dans le système cristallin triclinique, selon le groupe d'espace centrosymétrique $\bar{P}\bar{1}$.

La résolution de la structure cristalline indique sans ambiguïté que l'unité asymétrique est constituée d'un

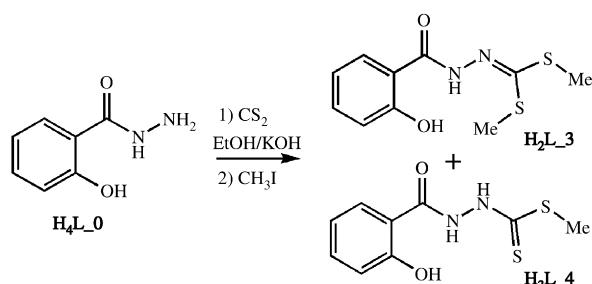
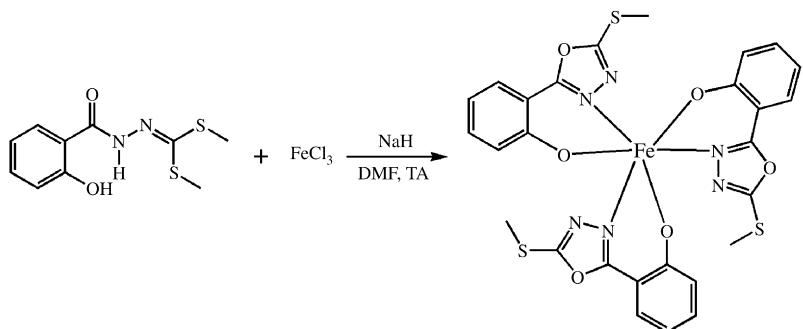


Schéma 2. Synthèse des ligands H_2L_3 et H_3L_4 à partir de l'acide salicylhydrazide.

Schéma 3. Synthèse du complexe $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}_3')_3$.

mélange stœchiométrique des deux ligands H_2L_3 (acide 2-hydroxy-[bis(méthylthio)méthylène]-hydrazide benzoïque) et H_3L_4 (acide 2-hydroxy-2-[(méthylthio)thioxométhyl]-hydrazide benzoïque) (Fig.3).

Dans l'unité asymétrique, des liaisons hydrogène du type $\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}$ et $\text{O}—\text{H} \cdots \text{N}$ sont observées entre les deux ligands. L'oxygène O1 du groupement phénol du ligand H_3L_4 fait une liaison bifurquée [13] avec l'oxygène O4 du carbonyle et l'azote N4 du ligand H_2L_3 [$d_{\text{O}1—\text{O}4}$: 2,643(5) Å et $d_{\text{O}1—\text{N}4}$: 3,207(5) Å]. L'oxygène O3 du carbonyle du ligand H_3L_4 est connecté par une autre liaison hydrogène à l'oxygène O2 du groupement phénol du ligand H_2L_3 [$d_{\text{O}5—\text{C}31}$: 3,31(1) Å]. L'arrangement supramoléculaire ainsi formé peut être décrit comme une succession de doublets (formés par deux molécules identiques tête à tête) perpendiculaires à deux autres doublets constitués par l'autre ligand, le long de l'axe c du réseau cristallin (voir Fig. 3).

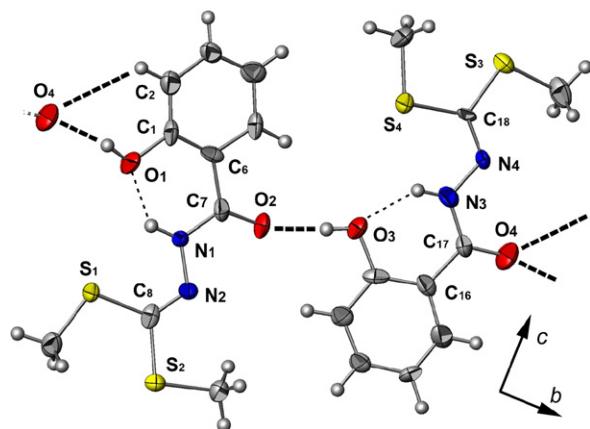


Fig. 2. Vue supramoléculaire (ATOMS) du ligand H_2L_3 (projection sur le plan b,c) avec une labellisation partielle. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés (fin pour les liaisons H intra-moléculaires et gras pour les liaisons intermoléculaires).

3.1.3. Acide 2-hydroxy-2-[(méthylthio)thioxo-méthyl]hydrazide benzoïque [$\text{Na}(\text{HL}_4)(\text{EtOH})$]

L'analyse radiocristallographique de ces cristaux montre que le composé obtenu cristallise dans le système cristallin triclinique, selon le groupe d'espace $P\bar{1}$.

La résolution de la structure indique que le composé cristallise sous forme d'un sel de sodium [$\text{Na}(\text{HL}_4)(\text{EtOH})$] (Fig. 4). Le sodium est pentacoordiné et son environnement est de type pyramidal à base carrée. Une molécule d'éthanol ($\text{O}3^-$ $d_{\text{Na}—\text{O}3} = 2,330(3)$ Å) et trois ligands H_2L_4^- (O1, O2, N1 et S1 avec les distances respectives: $d_{\text{Na}—\text{O}1} = 2,381(3)$ Å, $d_{\text{Na}—\text{O}2} = 2,369(3)$ Å, $d_{\text{Na}—\text{N}1} = 2,499(3)$ Å et $d_{\text{Na}—\text{S}1} = 2,98(1)$ Å) participent à la coordination de l'ion sodium. La structure forme un réseau polymérique suivant l'axe a du réseau. On

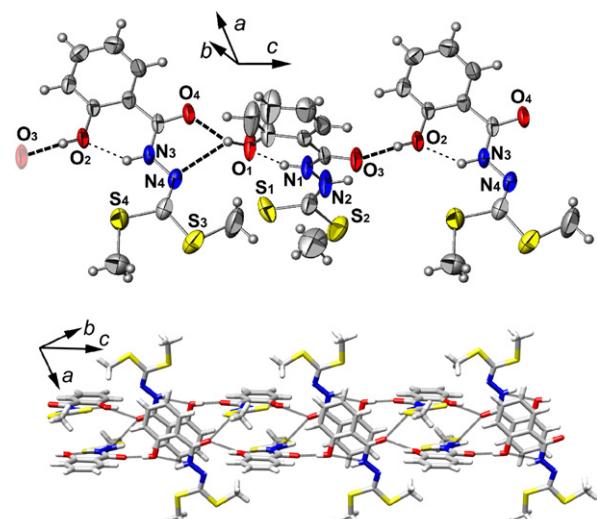


Fig. 3. (Partie supérieure) Vue supramoléculaire partielle (ATOMS) du ligand L_3_4 avec une labellisation partielle. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés (fin pour les liaisons H intra-moléculaires et gras pour les liaisons intermoléculaires). (Partie inférieure) Vue complète des connexions supramoléculaires le long de l'axe c de la structure cristalline.

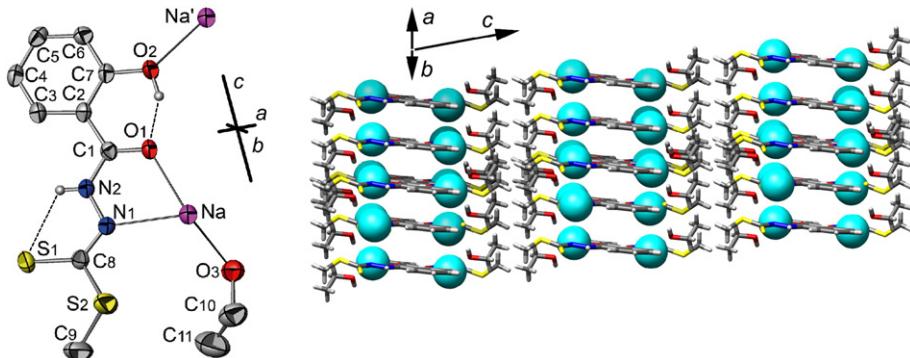


Fig. 4. (Gauche) Vue de type ATOMS de l'unité asymétrique du composé $\text{NaH}_2\text{L}_4(\text{EtOH})$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont représentées en pointillés. (Droite) Représentation de l'empilement moléculaire dans la structure cristalline (les sphères représentent les atomes de sodium).

notera enfin la présence de deux liaisons hydrogène intramoléculaires entre O2 et O1 ($d_{\text{O}_2-\text{O}_1} = 2.552(3)$ Å avec un angle O2–H2O–O1 de 154(4)°) et N2 et S1 (N2–H2N S1 2.891(3) Å avec un angle de 118(3)°).

3.1.4. Complexe de fer(III) de symétrie C3: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL}_3')_3$. (HL_3' : phénol,2-[5-(méthylthio)-1,3,4-oxadiazol-2-yl])

Ce complexe cristallise dans le système cristallin cubique, selon le groupe d'espace $\bar{I}\bar{4}3d$ et les paramètres de maille sont: $a = 22,574(5)$ Å; $V = 11503(4)$ Å³.

La structure de ce complexe ferrique $\text{Fe}(\text{HL}_3')_3$ montre que l'ion Fe^{III} est chélaté par trois anions bidentates (L_3' –) (Fig. 5), formant ainsi un octaèdre déformé, puisque les longueurs de liaison Fe–N et Fe–O ne sont pas équivalentes ($d_{\text{Fe}-\text{O}} \approx 1.92$ Å et $d_{\text{Fe}-\text{N}} \approx 2.16$ Å).

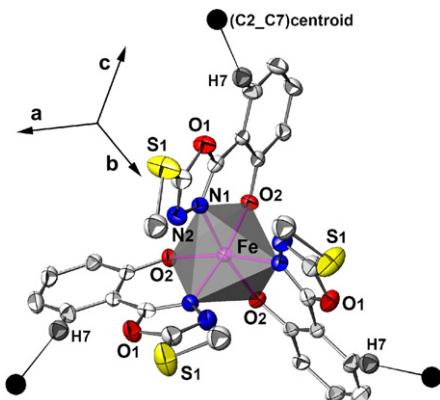


Fig. 5. Vue de type ATOMS du complexe $\text{Fe}(\text{L}_3')_3$ avec une labellisation partielle. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté, à l'exception de H7, qui montre une interaction hydrogène faible vers le centroïde du groupement phényle (C2_C7) des molécules adjacentes.

On notera enfin que les interactions supramoléculaires prépondérantes sont probablement les interactions de type CH-π présentes entre l'hydrogène H7 et le centroïde du groupement phénol ($d_{\text{H7}-\text{centroïde}} = 2,76$ Å avec un angle de 167° – voir Fig. 5).

4. Conclusions

Dans cet article, nous avons présenté les structures cristallines de deux nouveaux ligands ainsi que la synthèse et la structure d'un nouveau complexe associant un métal de transition, le fer au degré d'oxydation III. Ces résultats entrent dans le cadre d'une recherche systématique de ligands pouvant conduire à des complexes paramagnétiques et asymétriques à couplages magnétiques contrôlés par des liaisons hydrogènes. La présente étude nous apprend ainsi que l'ouverture du cycle à cinq de type dithiolane n'est pas favorable à la synthèse des systèmes souhaités, mais montre néanmoins que les ligands dérivant de l'acide salicylhydrazique conduisent, en réaction avec les métaux de transition, à des complexes inattendus et dont les propriétés physiques peuvent être intéressantes à étudier plus avant.

Remerciements

Les résultats présentés dans cet article sont une partie du travail de thèse de Chahrazed Beghidja et Nouri Bouslimani. Nous tenons à remercier M. André DeCian pour son aide lors de la sélection des monocristaux ainsi que pour l'enregistrement des données issues de la diffraction sur monocristaux.

Références

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141.

- [2] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* 378 (1995) 701.
- [3] (a) C. Beghidja, M. Wesolek, R. Welter, *Inorg. Chem. Acta* 358 (13) (2005) 3881 ;
(b) C. Beghidja, thèse, université Louis-Pasteur, France, 2005.
- [4] C. Beghidja, G. Rogez, J. Kortus, M. Wesolek, R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3140.
- [5] O. Kahn, *Magnétisme moléculaire*, VCH, New York, 1993.
- [6] J.D. Martin, R.F. Hess, *Chem. Commun.* (1996) 2419.
- [7] Kappa CCD Operation Manual, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, 1997.
- [8] G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- [9] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7.
- [10] R.W. Young, K.H. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 400.
- [11] D.F. Cook, D. Cummins, E.D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 1369.
- [12] P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Florke, H.J. Haupt, *Inorg. Chim. Acta* 212 (1993) 241.
- [13] P. Braunstein, J.-P. Taquet, O. Siri, R. Welter, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 5922.