

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DESIGN, SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES COMPOSÉS DE
COORDINATION À BASE DE POLYPYRIDINES FONCTIONNALISÉES ET LEUR
APPLICATION POTENTIELLE

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
HERINIAINA ANDRIANJAKA RANDRIAMIHARISOA

NOVEMBRE 2025

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

Mihaela Cibian (2023-2025), Adam Duong (2019-2022)

Directeur de recherche

Jury d'évaluation de la thèse :

Mihaela Cibian

Directeur de recherche

Simon Ricard

Président de jury

Thomas Auvray

Évaluateur interne

Louis Cuccia

Évaluateur externe

Thèse soutenue le 02 septembre 2025

*Les batailles de la vie ne sont pas gagnées par
les plus forts ni par les plus rapides, mais par
ceux qui n'abandonnent jamais*

Auteur inconnu

REMERCIEMENTS

Je rends tout d'abord grâce à Dieu pour Ses bénédictions infinies, pour la force, le courage et la résilience qu'Il m'a accordés tout au long de cette thèse. Ce parcours a été une véritable montagne russe émotionnelle, jalonnée de doutes, d'espoirs et de persévérance, jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de recherche, Professeure Mihaela Cibian, pour sa bienveillance, sa générosité et son engagement. Elle a accepté de m'encadrer avec une disponibilité exemplaire, malgré les circonstances liées au changement de supervision. Chaque échange a été enrichissant, tant sur le plan scientifique que personnel, et m'a permis de grandir à la fois comme chercheur et comme individu. Je vous souhaite une brillante carrière, Professeure Cibian, et que vos aspirations les plus chères se réalisent.

Je souhaite également remercier chaleureusement l'ensemble des membres de mon groupe de recherche, pour leur collaboration, leur entraide et l'atmosphère de travail stimulante qu'ils ont su créer. Vos discussions, conseils et encouragements ont été une source précieuse d'apprentissage et de motivation tout au long de ce projet.

À ma famille, je dis merci du fond du cœur. Malgré les 15 000 kilomètres de distance et les 7 heures de décalage horaire, votre amour inconditionnel n'a jamais faibli. Dada, Mama, Domoina, votre soutien moral a été un pilier fondamental dans cette aventure.

À ma femme, Karine, je ne saurais exprimer toute ma reconnaissance pour ton amour, ta patience et ta capacité à apaiser mes doutes. Merci d'être mon soutien inébranlable et mon rayon de soleil quotidien.

Je tiens également à remercier chaleureusement Erman Eloge Nzaba Madila, Youness El Issmaeli et Amina Lahrichi, des amis précieux, avec qui j'ai partagé les

moments les plus difficiles mais aussi les plus joyeux de ce parcours. Votre amitié a été une source constante de réconfort.

Je souhaite également à remercier mes collègues du groupe de recherche, pour leur bienveillance, leur disponibilité et la richesse des échanges intellectuels qui ont marqué ces années de doctorat. Vous avez contribué à créer un environnement de travail stimulant et humainement enrichissant.

Mes remerciements s'adressent également aux collaborateurs de l'Université de Montréal, en particulier Daniel Chartrand et Thierry Marris, pour leur expertise précieuse en diffraction des rayons X. Je remercie aussi Oliver Schott pour les moments partagés lors des expériences menées à l'UdeM sur la production d'hydrogène et la réduction du CO₂.

Un grand merci au personnel du Département de biochimie, chimie, physique et science forensique, pour leur soutien constant, notamment dans les périodes difficiles. Votre disponibilité, votre implication et votre volonté constante de trouver des solutions aux impasses rencontrées ont été d'un grand secours.

Je remercie également chaleureusement le personnel technique et administratif de l'IRH et de l'UQTR, pour la mise à disposition des laboratoires, des bureaux, des équipements scientifiques, et pour l'assistance logistique essentielle tout au long de cette thèse. Une mention spéciale à Jocelyn Bouchard, Francis Lafontaine, Jean-Philippe Marineau pour leur dévouement et leur appui remarquable.

RÉSUMÉ

Ce travail propose une stratégie de synthèse de ligands polypyridines fonctionnalisées avec des fonctions diaminotriazine (Py-DAT) et acide carboxylique (Py-COOH), ainsi que la synthèse, la caractérisation et l'étude de leurs complexes de coordinations. Des intermédiaires réactionnels pyridyle-nitrile (Py-CN) ont d'abord été obtenus par substitution nucléophile aromatique entre l'hydroquinone et les bromo-2-pyridinecarbonitriles, ensuite convertis en ligands Py-DAT et Py-COOH. La complexation des ligands Py-DAT a permis d'obtenir des complexes bimétalliques de cobalt(II) et de zinc(II). De plus, des complexes d'amidine bimétallique de cuivre(II) ont été obtenus, sans avoir à recourir à la synthèse préalable du ligand. En outre, la coordination du ligand Py-COOH a conduit à la formation d'un complexe discret trinuécléaire de cobalt(II) et des polymères de coordination avec les ions Zn(II), Cd(II), Nd(III), Eu(III), Tb(III). La structure de chaque ligand et composé de coordination a été élucidée par différents techniques de caractérisation : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ainsi que la diffraction des rayons X (DRX) sur monocristaux et poudres. L'étude cristallographique de ces composés a permis d'avoir une meilleure compréhension du comportement de coordination des ligands Py-DAT et Py-COOH. La mesure des bandes interdites de leurs complexes révèle un potentiel intéressant pour des applications opto-électroniques. Les tests de la production d'hydrogène par photocatalyse homogène effectués en utilisant les complexes Py-DAT se sont avérés prometteurs, ainsi que la détection par luminescence des ions métalliques en milieu aqueux par les composés de Py-COOH à base de cadmium et zinc.

Mots-clés : ligand pyridyl-diaminotriazine, ligand acide pyridyl-carboxylique, complexe de coordination, polymère de coordination, diffraction des rayons X, métaux de transitions (Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)), lanthanides (Nd(III), Eu(III), Tb(III)).

ABSTRACT

This work proposes a synthetic strategy for functionalized polypyridine ligands of diaminotriazine (Py-DAT) and carboxylic acid (Py-COOH), as well as their coordination complexes. Pyridine-nitrile reaction intermediates (Py-CN) were first obtained by aromatic nucleophilic substitution between hydroquinone and bromo-carbonitrile, then converted into Py-DAT and Py-COOH ligands. The complexation of Py-DAT ligands allowed for the formation of bimetallic complexes of cobalt(II) and zinc(II). Also, bimetallic amidine complexes of copper(II) were obtained, without the need for prior ligand synthesis. Furthermore, the coordination of the Py-COOH ligand led to the formation of a discrete trinuclear cobalt(II) complex and coordination polymers with Zn(II), Cd(II), Nd(III), Eu(III), and Tb(III) ions. The structure of each ligand and coordination compound was elucidated by various characterization techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and X-ray diffraction (XRD) (single crystals and powder). The crystallographic study of these compounds has provided a better understanding of the coordinating behavior of the Py-DAT and Py-COOH ligands. The measurement of the forbidden bands of the complexes reveals their interesting potential for optoelectronic applications. The tests for hydrogen production through homogeneous photocatalytic reactions conducted by using the Py-DAT complexes have proven promising, as well as the luminescent detection of metal ions in aqueous medium by the cadmium and zinc compounds based Py-COOH ligands.

Key words: pyridyl-diaminotriazine ligand, pyridyl-carboxylic acid ligand, coordination complex, coordination polymer, X-ray diffraction, metal transition Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), lanthanides Nd(III), Eu(III), Tb(III).

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	VI
ABSTRACT	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES SCHÉMAS	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	XX
PROGRAMMATION DE LA THÈSE.....	23
CHAPITRE I.....	26
INTRODUCTION : LA CHIMIE DE COORDINATION AU SERVICE DU QUOTIDIEN – ÉTAT DE L’ART ET APPLICATIONS	26
1.1 Introduction générale.....	27
1.2 Objectifs de la thèse.....	33
1.3 Les notions théoriques de la chimie de coordination.....	34
1.3.1 Le concept de base de la chimie de coordination	34
1.3.2 Les théories des orbitales moléculaires	35
1.3.3 L’auto-assemblage moléculaire	38
1.3.4 La conception moléculaire, l’ingénierie cristalline.....	42
1.4 Composés à base de Pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT)/ pyridyl-amidine et acide Pyridyl-carboxilique (Py-COOH)	45
1.4.1 Introduction.....	45
1.4.2 Les composés à base de diaminotriazine/amidine	46
1.4.3 Les composés à base d’acides pyridyl-carboxyliques (Py-COOH)....	49
CHAPITRE II	54
MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	54
2.1 Introduction.....	55
2.2 Choix des ligands.....	55
2.3 Choix des métaux	59

2.4	Synthèses des ligands	60
2.4.1	Substitution nucléophile aromatique (S_NAr)	60
2.4.2	Synthèse des ligands Py-CN	61
2.4.3	Synthèse des ligands Py-DAT	62
2.4.4	Synthèse du ligand Py-COOH	63
2.5	Synthèse des composés de coordination.....	64
2.5.1	Les complexes à base de Py-DAT	64
2.5.2	Les composés à base Py-COOH	66
2.6	Matériels et techniques de caractérisation	67
2.6.1	Matériels	67
2.6.2	Techniques de caractérisation	67
2.6.2.1	Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier	67
2.6.2.2	La spectrométrie de masse (SM/MS)	68
2.6.2.3	La résonance magnétique nucléaire (RMN)	69
2.6.2.4	Analyse élémentaire.....	70
2.6.2.5	Diffraction des rayons X sur monocristal (SC-XRD).....	71
2.6.2.6	Diffraction des rayons X sur poudre (P-XRD).....	72
2.6.2.7	Spectroscopie UV-Vis à réflectance diffuse.....	73
2.6.2.8	La spectroscopie d'émission.....	74
2.6.2.9	Analyse thermogravimétrique	75
2.6.2.10	Analyse de surface Hirshfeld.....	76
2.6.2.11	Réaction d'évolution d'hydrogène	76
	CHAPITRE III	78
	CONCEPTION, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES LIGANDS PYRIDYL-DIAMINOTRIAZINE (PY-DAT) ET DE LEURS COMPLEXES : DE LA SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE À LA COORDINATION	78
3.1	Résumé	79
3.2	Introduction.....	80
3.3	Résultats et discussions	82
3.3.1	Synthèse des composés 1-6.....	82
3.3.2	Caractérisation des composés 1-6.....	83

3.3.2.1	Spectrométrie de masse à haute résolution.....	83
3.3.2.2	Spectroscopie FTIR.....	84
3.3.2.3	Spectroscopie RMN.....	84
3.3.3	Structures cristallines des ligands.....	86
3.3.4	Analyse des surfaces de Hirshfeld (HS) des ligands 4 et 6.....	90
3.3.5	Analyse thermogravimétrique (ATG) des ligands 1-6.....	91
3.3.6	Complexes de coordination 7-10.....	93
3.3.6.1	Synthèse des composés 7-10.....	93
3.3.6.2	Caractérisation des complexes 7-10.....	95
3.3.7	Analyse thermogravimétrique des composé 7-10.....	103
3.3.8	Calcul de la bande interdite des composés 7 - 10.....	105
3.3.9	Production d'hydrogène des complexes 7 - 10.....	107
3.4	Matériels et méthodes.....	111
3.4.1	Notes générales.....	111
3.4.2	Méthodes de synthèse des composés 1-3.....	112
3.4.3	Méthode de synthèse des composés 4-6.....	113
3.4.4	Cristallisation des composés 4-6.....	114
3.4.5	Méthode de synthèse des composés 7-10.....	114
3.5	Conclusions.....	116
	CHAPITRE IV :.....	118
	DÈS ASSEMBLAGES DISCRETS AUX POLYMÈRES DE COORDINATION : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION, PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET LUMINESCENTES DE COMPOSÉS DE COORDINATION À BASE D'ACIDE DIPYRIDYLE DICARBOXYLIQUE.....	118
4.1	Résumé.....	119
4.2	Introduction.....	120
4.3	Résultats et Discussion.....	122
4.3.1	Spectroscopie FT-IR:.....	124
4.3.2	Structures à l'état solide des composés 12, 13 et 14.....	125
4.3.2.1	Structure à l'état solide de 12.....	127
4.3.2.2	Description structurale de 13.....	129
4.3.2.3	La structure à l'état solide de 14.....	130

4.3.3	Analyse des pureté et stabilité thermique (P-XRD, TGA)	132
4.3.4	Propriétés d'absorption UV-vis et calcul de la bande interdite des composés 12, 13 et 14.....	134
4.3.5	Détections par photoluminescence des ions Fe ³⁺ et Pb ²⁺	136
4.4	Matériels et méthodes	139
4.4.1	Synthèse du ligand 11	140
4.4.2	Synthèse des composés de coordination.....	141
4.5	Conclusion.....	142
	CHAPITRE V	143
	CONCEPTION ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES DE COORDINATION À BASE DE LANTHANIDES ET DE LIGANDS ACIDES DIPYRIDYLES DICARBOXYLIQUES	143
5.1	Résumé	144
5.2	Introduction.....	145
5.3	Résultats et discussion.....	145
5.3.1	Analyse cristallographique	145
5.3.2	Analyse infrarouge.....	152
5.3.3	Analyse thermogravimétrique.....	153
5.4	Section expérimentale.....	155
5.4.1	Matériels et méthodes	155
5.4.2	Synthèse.....	155
5.5	Conclusion.....	157
	CHAPITRE VI.....	158
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	158
6.1	CONCLUSION GENERALE	159
6.2	TRAVAUX FUTURS	161
	ANNEXE/APPENDICE	199
	INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES	199
	ANNEXE 1	200
	INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES : CHAPITRE III	200
	ANNEXE 2	222
	INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES : CHAPITRE IV	222

ANNEXE 3233
INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES : CHAPITRE V.....233

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau 1.1 Exemples de complexes de coordination dans la vie quotidienne.	30
Tableau 1.2 Exemples de complexes et matériaux à bases de Py-DAT et Py-amidine.	47
Tableau 1.3 Exemples pertinents des complexes à base de ligands Py-COOH et leurs applications.	50
Tableau 3.1 Résultats HRMS pour 1 - 6 : valeurs comparatives des masses théoriques et mesurées, avec l'erreur relative (ppm).....	83
Tableau 3.2 Modes de vibration communs aux composés 7-10	96
Tableau 3.3 Distances Cu-N et Cu-O (Å).	100
Tableau 3.4 Distances Co-N et Co-O (Å).....	100
Tableau 3.5 Distances Zn-N et Zn-O (Å).....	102
Tableau 3.6 Données cristallographiques des composés 7 à 10	103
Tableau 3.7 Production d'H ₂ pour 7- 10 vs des composés similaires	110
Tableau 4.1 Données cristallographiques de 12, 13, 14	127
Tableau 4.2 Distances Co-N et Co-O (Å).	128
Tableau 4.3 Distances Zn-N et Zn-O (Å).....	130
Tableau 4.4 Distances Cd-N et Cd-O (Å).	131
Tableau 5.1 Données cristallographiques de 15, 16 et 17	147
Tableau 5.2 Distances Ln-O et Ln-N (Å).....	150
Tableau 5.3 Angles de conformation autour de la liaison C-O-C (°) du ligand	152
Tableau S.1 Géométrie des liaisons hydrogène du ligand 4	201
Tableau S.2 Géométrie des liaisons hydrogène du ligand 6	201
Tableau S.3 Données crystallographique des ligands 4 et 6	202
Tableau S.4 Distances interatomiques du ligand 4	212
Tableau S.5 Angles interatomiques de 4	213
Tableau S.6 Angles interatomiques de 6	213
Tableau S.7 Angles interatomiques de 6	214
Tableau S.8 Distances interatomiques de 7	215
Tableau S.9 Angles interatomiques de 7	215
Tableau S.10 Géométrie de liaison hydrogène de 7	216
Tableau S.11 Distances interatomiques de 8	216
Tableau S.12 Angles interatomiques de 8	217
Tableau S.13 Géométrie des liaisons hydrogène de 8	218
Tableau S.14 Distances interatomiques de 9	218
Tableau S.15 Angles interatomiques de 9	219
Tableau S.16 Distances interatomiques de 10	220
Tableau S.17 Angles interatomiques de 10	221
Tableau S.18 Distances interatomiques de 12	225

Tableau S.19 Angles interatomiques de 12	226
Tableau S.20 Distances interatomiques de 14	227
Tableau S.21 Angles atomiques de 14	228
Tableau S.22 Distances interatomiques de 13	230
Tableau S.23 Angles interatomiques de 13	231
Tableau S.24 Distances interatomiques de 15	234
Tableau S.25 Angles interatomiques de 15	234
Tableau S.26 Distances de liaisons hydrogènes de 15	236
Tableau S.27 Distances interatomiques de 16	236
Tableau S.28 Angles interatomiques de 16	237
Tableau S.29 Distances de liaisons hydrogènes de 16	239
Tableau S.30 Distances interatomiques de 17	239
Tableau S.31 Angles interatomiques de 17	240

LISTE DES SCHÉMAS

Schémas	Pages
Schéma 1.1 Groupements fonctionnels utilisés dans cette revue.....	46
Schéma 2.1 Ligands utilisés dans ce travail à gauche pyridyl-diaminotriazine, à droite pyridyl-dicarboxylique acide.	56
Schéma 2.2 a) Isomères de carbonitriles utilisés dans ce travail, b) voie de synthèse des Py-CN, c) voie de synthèse des Py-DAT, d) voie de synthèse du Py-COOH.	58
Schéma 2.3 a) Mode de coordination des acides pyridyl carboxylique, b) mode de coordination des pyridyl diaminotriazine.	58
Schéma 2.4 a) Types de liaisons hydrogène présentes avec le groupe DAT, b) liaisons hydrogène spécifiques au composé 6	59
Schéma 2.5 Mécanisme générale de la substitution nucléophile aromatique avec la présence avec la présence des groupements électroattracteurs (EWG : Electron withdrawing group). ¹⁵²	61
Schéma 2.6 Voie de synthèse des composés 1-3	62
Schéma 2.7 Voie de synthèse des composés Py-DAT 4-6	63
Schéma 2.8 Voie de synthèse du ligand Py-COOH.	64
Schéma 2.9 Étapes de synthèse des complexes à base de Py-DAT (7 à 10).....	65
Schéma 2.10 Synthèse solvothermique des composés à base de Py-COOH; la structure du complexe discret de cobalt(II) est illustré comme exemple.....	66
Schéma 3.1 Liste des composés présentés dans ce chapitre.	80
Schéma 3.2 Voie de synthèse des ligands 1-3	82
Schéma 3.3 Voie de synthèse des ligands 4-6	83
Schéma 3.4 Voie de synthèse des complexes 7 à 10 utilisant les ligands 4 et 5	94
Schéma 3.5 (a) isomères de bromo-carbonitrile utilisées dans ce travail, (b)Voie de synthèse des composés 1 à 3 Pyridyl-nitrile (Py-CN), (c) voie de synthèse des composés 4 à 6 pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT)..	111
Schéma 4.1 Conformations <i>trans</i> et <i>cis</i> du ligand 11	122
Schéma 4.2 Voie de synthèse du ligand 11	122

LISTE DES FIGURES

Figures	Pages
Figure 1.1 Evolution de la chimie des coordinations [reproduction autorisé CC-BY 4.0] ⁴	28
Figure 1.2 Illustration de la formation de complexe de coordination comme acide base de Lewis. ²⁷	35
Figure 1.3 Préférence géométrique de certains ions métalliques. ³⁹	37
Figure 1.4 Exemple simplifier d'un diagramme d'orbitale moléculaire d'un complexe octaédrique considérant seulement que les liaisons sigmas, à gauche orbitale du métal, au milieu orbitale moléculaire, à droite orbitale du ligand. ³⁶	37
Figure 1.5 Illustration de la levée de dégénérescence des orbitales sous l'influence de l'interaction π pour un ligand à champ faible et à champ fort, Δ différence d'énergie entre t_{2g} et e_g , π orbitale donneur, π orbitale accepteur . ³⁶	38
Figure 1.6 Illustration des différents états de spin dans un complexe de coordination, spin bas, spin intermédiaire, spin haut, ΔE différence d'énergie, ($d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} orbitales atomique d). ³¹	38
Figure 1.7 Illustration de la décomposition du réseau de coordination par Robson <i>et al</i> en espaceur linéaires pour le ligand organique et en deuxième nœud pour le cuivre.	39
Figure 1.8 Représentations des vecteurs de coordinations vers le métal dans un système pontant, et dans un système chélatant les vecteurs de coordination se trouve dans un plan contenant le centre métallique. [reproduction autorisée] ⁴¹	40
Figure 1.9 Supermolécules montrant la polyvalence des ligands et l'autoassemblages.....	41
Figure 1.10 Configuration géométrique de supermolécules de coordination, (1) cage octaédrique, (2) cage en forme de bol, (3) cage organique à piliers, (4) prisme porphyrine, (en : éthylènediamine, tmed : tétraméthyléthylènediamine, bpy : bipyridine). ⁴⁷	42
Figure 1.11 Deux phases de la formation des cristaux: nucléation et croissance cristalline, la formation des liaisons chimique diminue le potentiel chimique. ⁶⁹	44
Figure 1.12 Évolution détaillée montrant les différentes théories de nucléation jusqu'à la phase cristalline [reproduction autorisée]. ⁶¹	44
Figure 1.13 Complexes de cuivres (a) et de ruthénium (b) montrant une activité anticancéreuse. ^{84,85}	Erreur ! Signet non défini.

Figure 1.14 Exemple de structure de Hydrogen Organic Frameworks, rouge et bleu pour marquer la couleur de chaque couche qui constitue le réseau. ¹⁰¹	490
Figure 2.1 Cristallisation par diffusion lente des composés à base de Py-DAT....	656
Figure 2.2 Spectromètre Nicolet iS10 Smart (Thermo Scientific).....	6869
Figure 2.3 Spectromètre de masse TOF/Q-TOF de la compagnie Agilent.....	690
Figure 2.4 Appareil de RMN de Bruker 400 MHz.	701
Figure 2.5 Instrument d'analyse élémentaire FlashSmart de Thermo Scientific...	712
Figure 2.6 Appareil pour des mesures SC-XRD de Bruker.....	723
Figure 2.7 Instrument Malvern PanAlytical Empyrean 3, pour les mesures de P-XRD.....	734
Figure 2.8 Spectrophotomètre UV-Visible Agilent Cary 60.	745
Figure 2.9 Spectrofluorimètre Agilent eclipse 60.	756
Figure 2.10 Instrument de ATG STA 6000 de Perkin-Elmer.....	756
Figure 2.11 Appareil de Chromatographie en phase gazeuse de Clarus 480 PerkinElmer, et du photoréacteur (LED 10 W, 445 nm).....	777
Figure 3.1 Spectres FTIR des composés 1-6	845
Figure 3.2 Spectres RMN ¹ H (400 MHz, 23 °C) superposés de 1-3 (en noir) et de 4-6 (en rouge), enregistrés dans DMSO- <i>d</i> ₆	867
Figure 3.3 La structure à l'état solide du (4_2H) ²⁺ •2(TFA ⁻)•2(TFA)•2(H ₂ O) cristallisé à partir de TFA/H ₂ O : a) illustration des différentes liaisons hydrogène entre les molécules de TFA/TFA ⁻ et le motif DAT; b) empilement moléculaire du ligands illustrant les liaisons hydrogènes entre TFA/TFA ⁻ et H ₂ O; c) expansion de la structure par les motifs des liaisons hydrogène.	888
Figure 3.4 La structure à l'état solide du 6 •6(DMSO) : a) une couche formée par des liaisons hydrogène selon le motif IV; b) extension de la structure; les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes pointillées.	901
Figure 3.5 Analyse Hirshfeld des composés 4 et 6 , (gauche) cartographie <i>d</i> _{norm} , de forme (milieu), courbure (droite).	912
Figure 3.6 Analyse thermogravimétrique des composés 1-3	923
Figure 3.7 Analyse thermogravimétrique des composés 4-6	934
Figure 3.8 Spectres FTIR des composés 7 à 10	97
Figure 3.9 La structure à l'état solide du composé 7 : a) la géométrie autour de Cu(II); b) la sphère de coordination autour de Cu(II) – seulement une partie du ligand est montrée pour une meilleure visualisation; c) la structure complète du 7 montrant le complexe bimétallique et les interactions de type pont hydrogène le long de l'axe <i>c</i>	98
Figure 3.10 La structure à l'état solide du composé 8 : a) la géométrie pyramide à base carrée autour de Cu(II); b) la sphère de coordination autour de Cu(II) – seulement une partie du ligand est montrée pour une meilleure visualisation; c) la structure complète du 8 montrant le complexe bimétallique.....	990
Figure 3.11: La structure à l'état solide du composé 9 : a) la géométrie octaédrique autour de Co(II); b) la sphère de coordination autour de Co(II) – seulement une partie du ligand 5 est montrée pour une meilleure	

visualisation; c) la structure complète du 9 montrant le complexe bimétallique.	1012
Figure 3.12 La structure à l'état solide du composé 10 : a) la géométrie octaédrique autour du Zn(II); b) la sphère de coordination autour du Zn(II); c) la visualisation montrant le complexe bimétallique.	1023
Figure 3.13 Analyse thermogravimétrie et dérivée gravimétrie des composés 7 à 10	1045
Figure 3.14 Spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse de (7-10).	1067
Figure 3.15 Bande interdite optique des composés 7-10 par extrapolation de Tauc.	1078
Figure 3.16 Mécanisme probable durant la production d'hydrogène, SUB représente le catalyseur, PS (photosensibilisateur), SD (donneur sacrificiel d'électrons). ²¹⁵	1089
Figure 3.17 Nombre total de cycles catalytiques (TON : turnover number) et (TOF : turnover frequency) fréquence de renouvellement du catalyseur de production d'hydrogène des composés 7-10	1090
Figure 4.1 Liste des composés présent dans ce chapitre montrant le ligand 11 , complexe discret 12 , Unité asymétrique des chaînes polymériques de 13 et 14	1201
Figure 4.2 Voie de synthèse des composés de coordination 12 , 13 , 14	1234
Figure 4.3 Spectre infra-rouge du ligand 11(A1) et des complexes 12 (A1Co) , 13(A1Zn) , 14(A1Cd)	1245
Figure 4.4 Vecteur de coordination présent dans le mode chélatant par les donneur N et O vers le métal (A), vecteur de coordination quand l'O monodente pointe vers le métal (B).	1256
Figure 4.5 Modes de coordination rencontrés dans les structures : 12 (a) – mode chélatant, 13 (b) – modes chélatant et pontant et 14 (c et d) – modes chélatant et pontant. Gris centre métallique, orange oxygène, bleu azote.	1267
Figure 4.6 La structure à l'état solide de 12 : environnement octaédrique du Co(II) (a), vues de la structure trinuéculaire (b et c). Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté. En c, la structure est présentée avec l'alternance avant arrière de chaque ligand (atomes en violet avant, atomes en gris arrière).	12829
Figure 4.7 La structure à l'état solide du composé 13 : géométrie autour du centre Zn(II) (a); unité asymétrique montrant les deux ligands coordonnant.	1290
Figure 4.8 La structure à l'état solide du 14 : géométrie autour de chaque centre de Cd(II) (a, b et c); unité asymétrique montrant les différentes formes de coordination du ligand autour de chaque centre de Cd(II) (d). Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.	1323
Figure 4.9 Diagrammes des poudres (PXRD) des composés A1Co (a), A1Zn (b) et A1Cd (c); ATG/TGA des composés A1Co , A1Zn et A1Cd (d).	1334
Figure 4.10 Spectre UV-Vis à l'état solide des trois composés (a); énergies de band interdites pour chaque composés 12 , 13 et 14 (b-d).	1356
Figure 4.11 Bande interdite de 12 correspondant à la transition <i>d-d</i>	1367
Figure 4.12 Histogrammes de comparaison d'efficacités d'atténuations des signaux d'émissions pour différents ions métallique de 13 (a) et 14 (b).	38137

Figure 4.13 Études de détection par photoluminescence des ions Fe^{3+} par 13 et 14 ..	139
Figure 4.14 (Études de détection par photoluminescence des ions Pb^{2+} par 13 et 14 (a) (c), (b) (d) régression polynomiale.	1390
Figure 5.1 Liste des composés présents dans ce chapitre montrant chaque unité des polymères.	1446
Figure 5.2 Modes de coordination des ligands en conformation <i>cis</i> et <i>trans</i> dans 15 (a et d), 16 (b et e) et 17 (c et f).	14849
Figure 5.3 Géométrie polyédrique autour des ions Ln(III) (a, c et e); monomère des structures (b, d, f) pour 15 , 16 et 17	1490
Figure 5.4 Empilement des chaînes polymérique des composés 15 (a), 16 (b) et 17 (c).	1512
Figure 5.5 Spectre à infrarouge du ligand 11 (A1) et des complexes 15 (A1Nd), 16 (A1Eu), et 17 (A1Tb)	1534
Figure 5.6 Analyses thermogravimétriques (ATG) (a-d) et dérivés thermogravimétriques (DTG) (b, c et d) pour les composés 15 (A1Nd), 16 (A1Eu) et 17 (A1Tb).....	1545
Figure S.7.1 RMN proton (^1H 400MHz) de 1 dans le $\text{DMSO}-d_6$	2034
Figure S.7.2 RMN proton ^1H (400 MHz) de 2 dans le $\text{DMSO}-d_6$	2045
Figure S.7.3 RMN proton ^1H (400 MHz) de 3 dans le $\text{DMSO}-d_6$	2056
Figure S.7.4 RMN proton ^1H (400 MHz) de 4 dans le $\text{DMSO}-d_6$	2056
Figure S.7.5 RMN proton ^1H (400 MHz) de 5 dans le $\text{DMSO}-d_6$	2067
Figure S.7.6 RMN proton ^1H (400 MHz) de 6 dans le $\text{DMSO}-d_6$	2067
Figure S.7.7 RMN carbone ^{13}C (400 MHz) du composé 1 dans $\text{DMSO}-d_6$	2078
Figure S.7.8 RMN carbone ^{13}C (400 MHz) du composés 2 dans $\text{DMSO}-d_6$	20708
Figure S.7.9 RMN carbone ^{13}C (400 MHz) du composés 3 dans $\text{DMSO}-d_6$	20809
Figure S.7.10 Spectre Infrarouge a transformée de Fourier des composés 1 à 6	2089
Figure S.7.11 Représentation des ellipsoïdes de déplacement thermique des atomes du composé 4 cristallisé dans le TFA/H ₂ O.	2090
Figure S.7.12 Représentation des ellipsoïdes de déplacement thermique des atomes du composés 6 cristallisé dans le DMSO.	2090
Figure S.7.13 Diagramme d’empreinte digitale de 4 (gauche) et 6 (droite), en bas distributions de contacts correspondantes.	2112
Figure S.7.14 Thermogravimétrie et dérivé gravimétrique des composés 7-10	2123
Figure S.7.15 RMN proton ^1H (400 MHz) du ligand 11 dans le $\text{DMSO}-d_6$ (23 °C).	2234
Figure S.7.16 RMN ^{13}C (400 MHz) du ligand 11 dans le $\text{DMSO}-d_6$, (23 °C). ...	2234
Figure S.7.17 Courbe ATG/DTG de 12	2245
Figure S.7.18 Courbe ATG/DTG de 14	2245
Figure S.7.19 Courbe ATG/DTG de 13	2256
Figure S.7.20 Spectre d’émission du ligand 11 (A1) et des composés (13) A1Zn et 14 (A1Cd).	2323

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

MeCN	: Acétonitrile
HCl	: Acide Chlorhydrique
ADN	: Acide Désoxyribonucléique
ATG	: Analyse thermogravimétrique
Å	: Angstrom
2D	: Bidimensionnel
CSD	: Cambridge Structural Database
cm	: Centimètre
CCD	: Charge couple device
Q	: Concentration molaire
KD	: Constante dynamique d'atténuation
K _s	: Constante statique d'atténuation
CIF	: Crystallographic information Files
°C	: Degré Celsius
DTG	: Dérivée thermogravimétrique
DMF	: Diméthylformamide
DMSO- <i>d</i> ₆	: Diméthylsulfoxyde deutéré
DEL	: Diode électroluminescente
CO ₂	: Dioxyde de carbone
SO ₂	: Dioxyde de soufre
<i>d</i> _H	: Distance de liaison hydrogène
<i>d</i> _a	: Distance interatomique
<i>d</i> _e	: Distances externes
<i>d</i> _i	: Distances internes
<i>d</i> _{norm}	: Distances normalisées
H ₂ O	: Eau
eV	: Electron-volt
ESI	: Electrospray Ionisation
F(R)	: Fonction de Kubelka-Munk
Gd-DTPA	: Gadolinium diethylenetriaminepenta-acitic acid
g	: Gramme
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
HOF	: Hydrogene Organic Frameworks

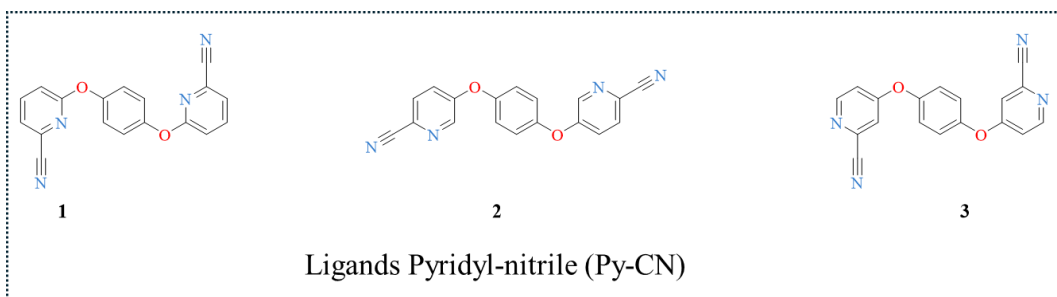
I	: Intensité lumineuse
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
LMCT	: Ligand to Metal Charge Transfer
Ln	: Lanthanide
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m/z	: Masse sur charge
MHz	: Mégahertz
MOFs	: Metal Organic Frameworks
MLCT	: Metal to Ligand Charge Transfert
m ² /g	: mètre carré par gramme
mg	: Milligramme
mL	: millilitre
mmol	: Millimole
min	: Minute
M	: Molarité (mole par litre)
1D	: Monodimensionnel
NO _x	: Monoxyde d'azote
<i>f</i>	: Orbitale atomique couche f
<i>d</i>	: Orbitale atomique couche d
ppm	: parties par million
π	: pi
pBR	: plasmide Bolivar et Rodriguez
PCP	: Polymers de coordination poreux
PMMA	: Polyméthacrylate de méthyle
pH	: Potentiel d'Hydrogène
%	: pourcentage
Py-COOH	: Pyridine-carboxylique acide
Py-DAT	: Pyridine-Diaminotriazine
PXRD	: Powder X-ray Diffraction
Q-TOF	: Quadrupole Time of Flight
R	: Réflectance
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
HSA	: Sérum albumine humaine
σ	: Sigma
SC-XRD	: Single Cristal X-Ray Diffraction
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
SOD	: Superoxyde dismutase

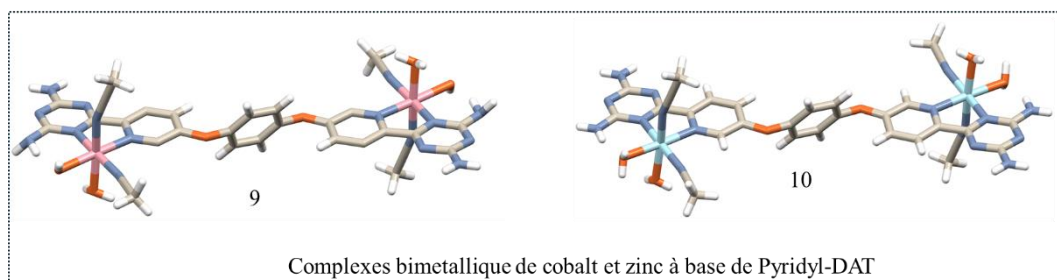
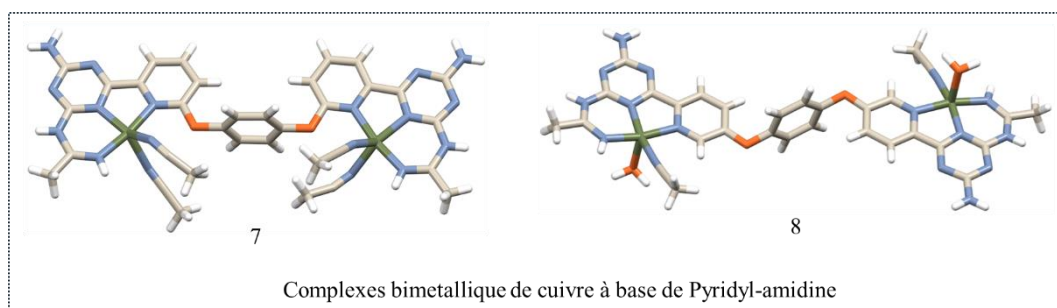
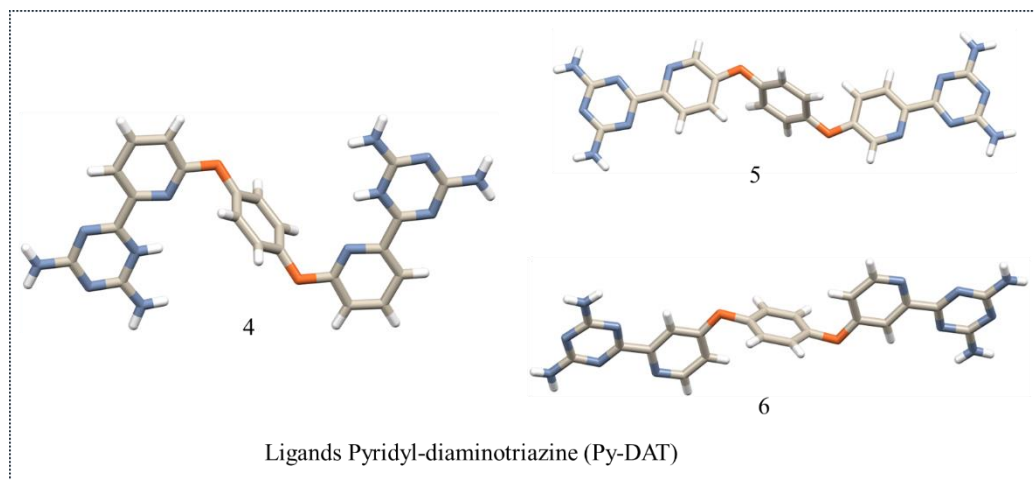
TCI	: Tokyo Chemical Industry
CpTiCl ₃ /MAO	: Trichlorocyclopentadiényltitane/méthylaluminoxanes
3D	: Tridimensionnel
TEOA	: Triéthanolamine
TFA	: Trifluoroacetic acid
TOF	: Turnover Frenquency
TON	: Turnover Number
UV-Vis	: Ultrat-violet visible
v	: Vibration
v/v	: volume/volume
ZIF-8	: Zeolite Imidazole Framework

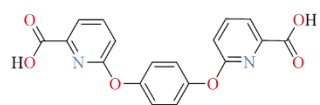
PROGRAMMATION DE LA THÈSE

La synthèse de nouveaux ligands organiques et leurs complexes de coordination constitue la pierre angulaire de cette thèse. Ce travail comporte six grandes parties interdépendantes, chacune développée dans un chapitre dédié. Le Chapitre 1 donne une aperçue des implications des composés de coordination dans la vie quotidienne ainsi que les notions théoriques de base de la chimie de coordination. Le Chapitre 2 justifie la sélection des ligands et les métaux utilisés, puis décrit les différentes techniques de caractérisations employées. Le Chapitre 3 expose la synthèse et l'élucidation structurale d'une nouvelle série de ligands pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) ainsi que leurs complexes bimétalliques. Le Chapitre 4 prolonge ce travail en exploitant des intermédiaires réactionnels des pyridyl-nitrile (Py-CN) pour élaborer les ligands pyridyl-carboxyliques acides (Py-COOH), conduisant à la formation de polymères de coordination et un complexe discret avec des métaux de transitions. Le Chapitre 5 étend la coordination du même ligands Py-COOH en l'associant à des ions lanthanides, aboutissant à la formation de polymères de coordination. Enfin, le Chapitre 6 présente une analyse critique des résultats obtenus, mettant en évidence les défis scientifiques restant à surmonter, tout en formulant des perspectives de recherche pour les travaux futurs.

Liste des composés synthétisés dans ce travail de thèse.

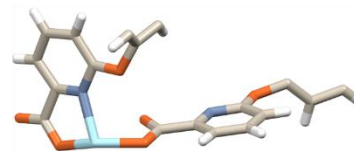






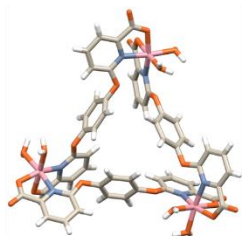
A1

Ligands pyridyl-carboxylique acide (Py-COOH)



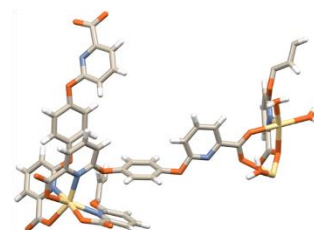
A1Zn

Unité asymétrique du polymère de Zn à base de Py-COOH



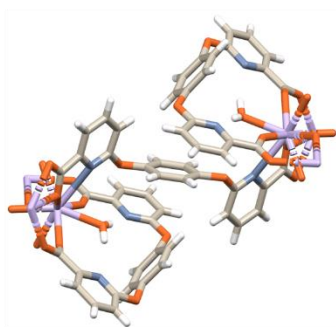
A1Co

Complexe triangulaire discret de Co à base de Py-COOH

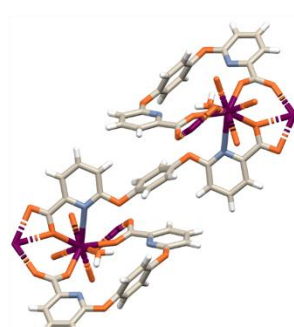


A1Cd

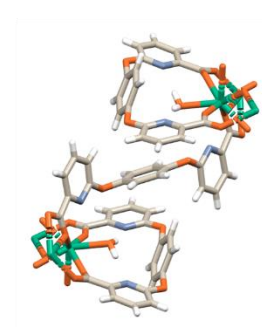
Unité asymétrique du polymère de Cd à base de Py-COOH



A1Nd



A1Eu



A1Tb

Unité asymétrique des polymères de Nd, Eu, Tb à base de Py-COOH

CHAPITRE I

Introduction : la chimie de coordination au service du quotidien –
état de l'art et applications

Ce chapitre traite sur les parties suivantes :

- Généralités sur les avancés de la chimie de coordination dans la vie quotidienne avec des exemples pertinents
- Les notions théoriques autour de la chimie de coordination
- Des exemples précis au niveau des complexes de coordination à base de ligands pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) et acide pyridyl-carboxylique (Py-COOH)
- Objectifs de la thèse

1.1 Introduction générale

L'élucidation structurale du premier complexe de coordination $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ par Alfred Werner en 1911, a constitué une avancée majeure ayant permis de former les concepts clés de la chimie de coordination.¹ Cette découverte a servi de fondement à la définition établie par l'IUPAC, qui décrit un complexe comme «un ion ou une molécule neutre composé d'un atome central, généralement un métal, auquel est attaché un ensemble d'atomes ou de groupes d'atomes environnants, chacun étant appelé un ligand »². Depuis, les études et la recherche autour de ce domaine ont attiré l'attention des scientifiques, allant de la compréhension des notions fondamentales qui caractérisent la liaison entre l'entité organique et l'entité inorganique, les propriétés intrinsèques à l'échelle moléculaire et atomique, jusqu'à leurs applications directes.³ De ce fait, les différentes classes de composés en chimie de coordination n'ont cessé d'évoluer grâce aux innombrables choix de composés organiques et d'ions métalliques, allant des complexes de coordination et des supermolécules de coordination jusqu'à des polymères de coordination en 1D, 2D ou 3D, comme montré dans la Figure 1.1. Les composés de coordination occupent une place essentielle dans de nombreuses applications industrielles et scientifiques, montrant leur importance dans divers domaines technologiques, comme illustrer dans le Tableau 1.1.

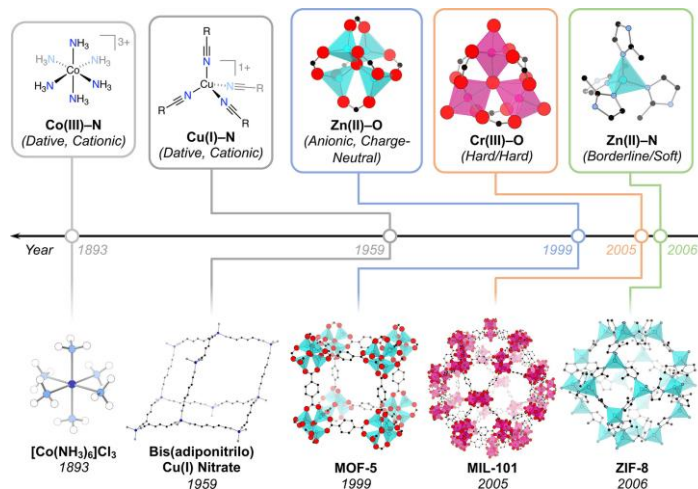
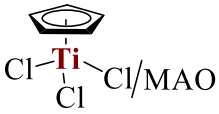
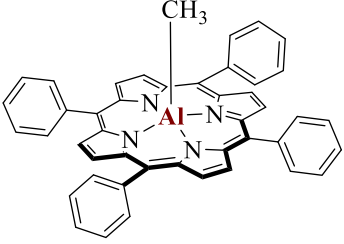
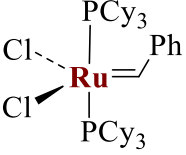
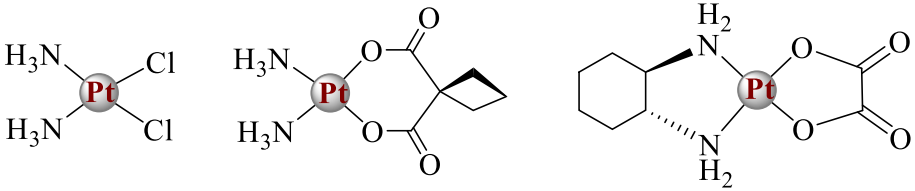
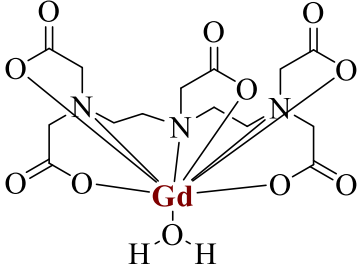
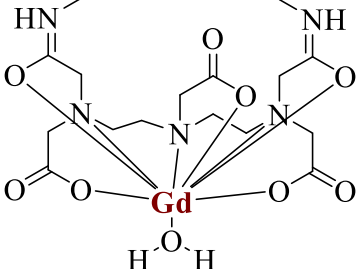


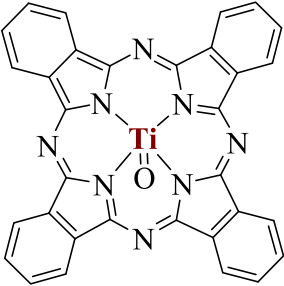
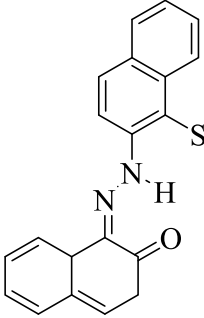
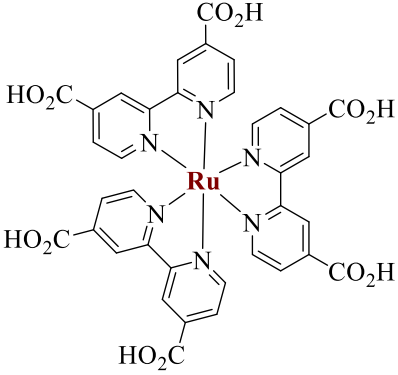
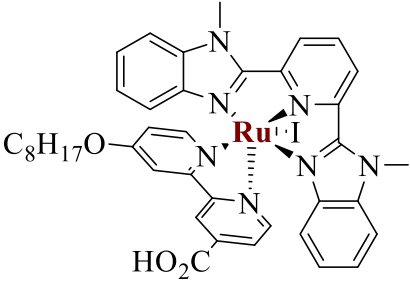
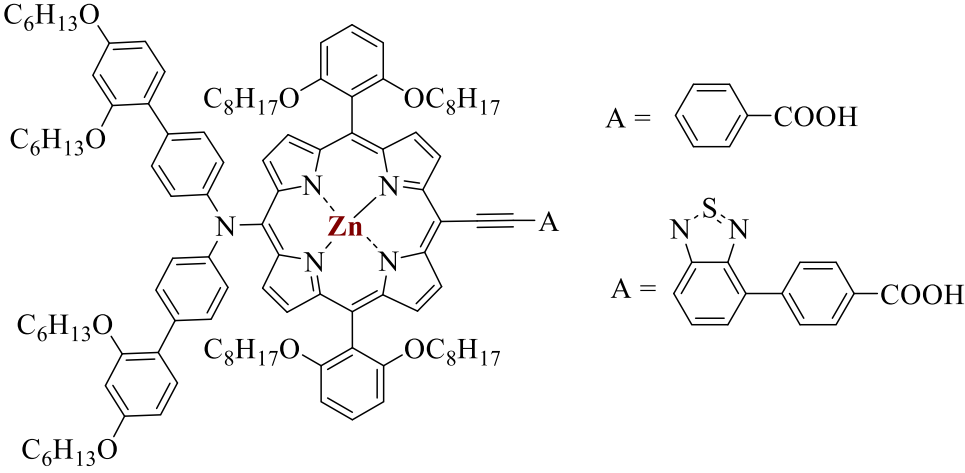
Figure 1.1 Evolution de la chimie des coordinations [reproduction autorisé [CC-BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)] ⁴

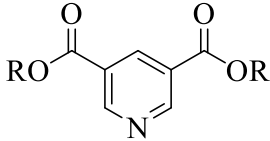
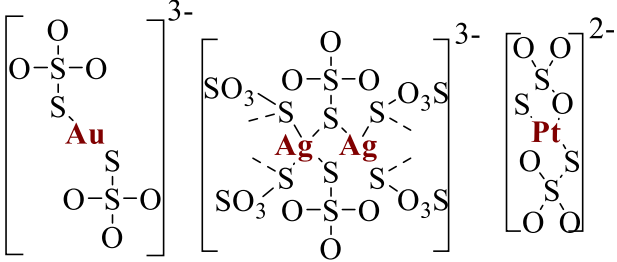
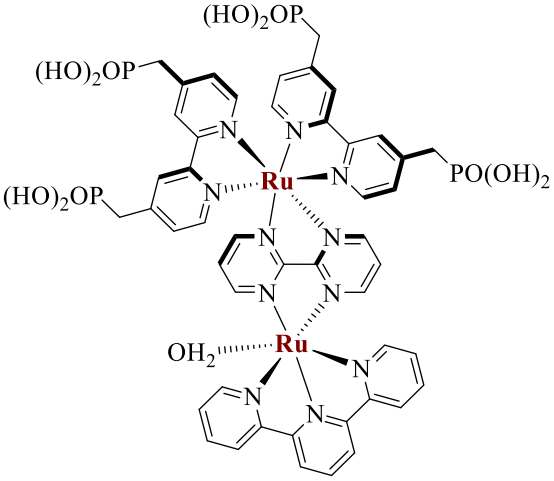
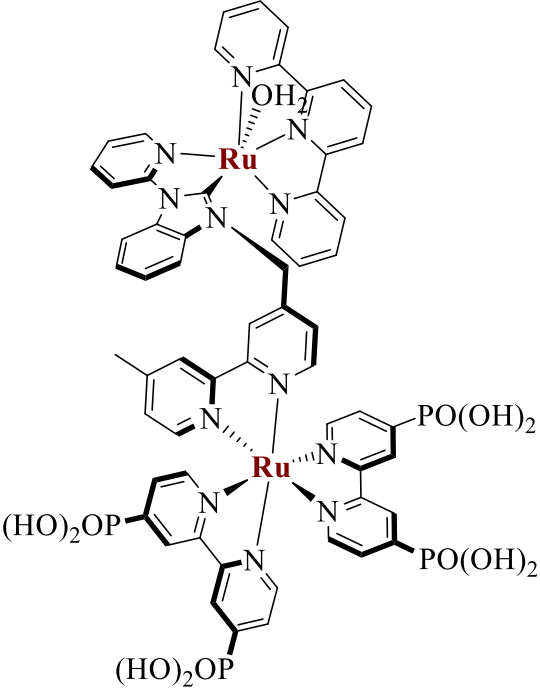
En catalyse, les complexes de trichlorocyclopentadiényltitane/méthylaluminoxanes (CpTiCl₃/MAO)⁵ (ex.1, Tableau 1.1) jouent un rôle crucial dans la synthèse des polystyrènes syndiotactiques, des matériaux de grande importance dans les procédés de polymérisation avancés. Le polyméthacrylate de méthyl (PMMA), connus pour sa transparence et résistance mécanique, , sont synthétisés grâce aux complexes énoles tétraphénylporphyrine d'aluminium (ex.2, Tableau 1.1) agissant comme espèces de nucléophiles de croissance.⁶ Ces polymères sont à la base des matériaux comme le Perspex, le Pléxiglas et la Lucite, largement utilisés pour leurs qualités de transparence et de durabilité. Dans l'industrie des pigments et colorants, des ligands organiques spécifiques, comme le Lithol Red,⁷ en combinaison avec des ions métalliques, ont permis de développer des pigments innovants. Des composés de coordination sont employés non seulement dans les teintures industrielles, mais aussi dans les technologies avancées comme les imprimantes laser qui emploient les photoconducteurs performants comme la phthalocyanine de titane (ex.9, Tableau 1.1)⁸. En extraction métallurgique, la formation directe des complexes des ligands organiques Acorga CLX-5 (ex.15, Tableau 1.1)⁹ avec le palladium ; des thiosulfates¹⁰ avec l'or, l'argent et le platine (ex.16-18, Tableau 1.1) ont révolutionné le procédé d'extraction de ces métaux précieux. Ce procédé rend plus efficace la récupération et le raffinage de ces éléments. Dans le domaine biomédical, divers composés se distinguent par leurs fonctions essentielles comme les

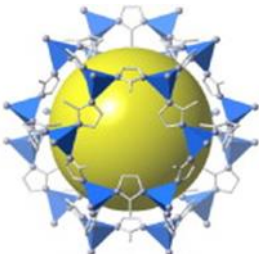
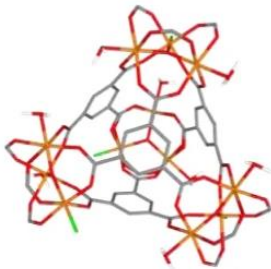
$\text{RuCl}_2(\text{CHPh})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ (ex.3, Tableau 1.1)¹¹ qui sont des initiateur polymérique efficaces en produisant des polymères à base de de pénicilline. Les complexes de Gadolinium Gd-DTPA (Magnevist) , Gd-DTPA-BMA (Omniscan) (ex.7-8, Tableau 1.1)¹² dans l'imagerie médicale ainsi que les complexes à base de platine comme les Cisplatin, Carboplatin et Oxaliplatine (ex.4-9, Tableau 1.1) qui sont les plus utilisés comme agents chimio thérapeutiques dans le traitement contre le cancer.¹³ De plus, les complexes de coordination sont utilisés dans le domaine de la conversion d'énergie solaire en énergie électrique : les complexes à base de ruthénium contenant les 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridines (dcbpy) (ex.11, Tableau 1.1) et les complexes *cis*- $\text{Ru}(\text{dcbpyH}_2)_2(\text{NCS})_2$ (ex.12,Tableau 1.1) sont les plus utilisés dans le développement des cellules photovoltaïques dans le cas des cellules solaires à colorants.^{14,15} Par ailleurs, les meilleurs photosensibilisateurs utilisés à ce jour reste le SM371 et SM315 (ex.13-14, Tableau 1.1) des complexes à base de porphyrine dont la conversion énergétique atteinte est de 13%.¹⁶ Dans la dissociation de l'eau en milieu acide, des chromophores-catalyseurs Ru-polypyridinel (ex.19-20, Tableau 1.1) utilisent la lumière tout en exploitant les propriétés des bandes interdites des semi-conducteurs d'oxydes, avec une efficacité importante d'au moins 28 000 cycles sans décomposition.¹⁷ Dans le domaine de la séparation des gaz, les matériaux dérivés des réseaux de coordination métallo-organiques (MOF) offrent des solutions innovantes grâce à leur structure hautement poreuse et modulable. Les basolites Z1200 (ZIF-8) (ex.21, Tableau 1.1)¹⁸ sont des exemples de composés utilisés pour capturer les gaz fluorés provenant des systèmes de réfrigération et de climatisation. Ils sont aussi testés dans la filtration des microparticules (de 2,5 à 10 μm), montrant une sélectivité à plus de 50% et une rétention à plus de 90%.¹⁹ Les basolites F300 (ex.22, Tableau 1.1)²⁰ démontrent de manière intéressante leur polyvalence catalytique, notamment dans des réactions telles que la condensation de Claisen-Schmidt, utilisée pour la production de précurseurs pharmaceutiques tels que les chalcones, ainsi que dans la synthèse d'intermédiaires chimiques cruciaux, comme la conversion d'alcools en aldéhydes et cétones, des composés fondamentaux pour les industries des parfums, des plastiques et des résines. Ainsi, les basolites F300 sont les premiers MOFs commercialisés.²⁰

Tableau 1.1 Exemples de complexes de coordination dans la vie quotidienne.

 <p>[1]⁵</p>	 <p>[2]²¹⁶</p>
CpTiCl ₃ /MAO	Tétraphénylporphyrine d'aluminium
Catalyseur des polymérique	
 <p>[3]¹¹</p>	
Initiateur polymericue	
 <p>[4] [5] [6]</p>	
Cisplatin, Carboplatin, Oxaliplatine ¹³	
Medicaments anticancéreux	
 <p>Gd-DTPA (Magnevist)</p> <p>[7]</p>	 <p>Gd-DTPA-BMA (Omniscan)</p> <p>[8]</p>
Médecine ¹²	

 <p style="text-align: center;">[9]⁸</p>	 <p style="text-align: center;">[10]⁷</p>
Phthalocyanine de titane	Lithol Red pigment organique
Colorants	
 <p style="text-align: center;">[11]²²</p>	 <p style="text-align: center;">[12]²³</p>
Photosensibilisateur (DSSC)	Photosensibilisateur Colorant DSSC
 <p style="text-align: center;">[13,14]¹⁶</p>	
Photosensibilisateurs SM371 et SM315	
Conversion énergétique	

 <p>[15]⁹</p>	 <p>[16-18]¹⁰</p>
Acorga CLX-50	Complexes de thiosulfate
Extraction métallurgique	
 <p>[19]</p>	 <p>[20]</p>
Complexes Ru-poly(pyridyl) ¹⁷	
Photocatalyse, conversion énergétique	

 <p style="text-align: center;">ZIF-8 (sod) [21]^{19,24}</p>	 <p style="text-align: center;">[22]²⁵</p>
ZIF-8, filtration des Particules polluant	(Basolite F 300)
Environnement (captures, séparations, séquestration)	

Les implications de ces différents composés dans les différents domaines technologiques se sont concrétisées grâce à la recherche en chimie de coordination, qui est encore en pleine exploration. La majeure partie de cette recherche repose en grande partie sur des études structurales et la détermination des relations structure-propriétés. Les ligands et les ions métalliques sont les pièces intégrantes fondamentales des composés de coordination. La synergie de leurs caractéristiques intrinsèques, influent sur les propriétés physiques et chimiques du complexe.³ La section 1.3 discute de quelques notions fondamentales dans la chimie de coordination : le concept de base de la chimie de coordination, la théorie des orbitales moléculaires, l'auto-assemblage et l'ingénierie cristalline, qui sont des concepts essentiels dans le cadre des travaux de cette thèse.

1.2 Objectifs de la thèse

Les exemples cités démontrent l'implication de la chimie des coordinations dans de nombreux domaines de la vie quotidienne. Leur polyvalence et leur implication dans les différents domaines d'applications m'a poussé à concevoir de nouveaux matériaux à base de ligands de polypyridine. De plus les ligands à base de cycle pyridine sont parmi les plus utilisés dans la chimie de coordination, mais ceux qui sont fonctionnalisés par diaminotriazine (Py-DAT) et carboxylique acide (Py-COOH) sont moins exploités et présentent des potentiels accrus, offrant des perspectives intéressantes pour l'élaboration

de nouvelles architectures moléculaires. Dans cette optique, les objectifs ciblés dans cette thèse sont :

- i) Conceptualisation, synthèse et caractérisation des nouveaux ligands polypyridine fonctionnalisés en évitant les réactions de couplage organique et opter pour la substitution nucléophile aromatique pour obtenir les groupements nitriles, suivie d'une hydrolyse pour avoir les acides carboxyliques, et d'une réaction de cyclisation pour obtenir la fonction diaminotriazine.
- ii) Synthèse des nouveaux composés de coordination basés sur les ligands Py-DAT et Py-COOH avec les ions des métaux de transition, plus précisément le cuivre(II), le zinc(II), le cobalt(II), le cadmium(II), et l'investigation de leur propriétés structurales et leur stabilité physico-chimique ainsi que leurs applications potentielles.
- iii) Synthétiser des polymères de coordination à base des ligands Py-COOH avec des ions métalliques de terre rare, notamment l'euporium(III), le terbium(III) et le néodyme(III), qui sont réputés pour leurs propriétés luminescentes, leurs propriétés magnétiques et aussi pour leurs applications dans les systèmes de détections.

La section suivante survole des fondements théoriques indispensables en chimie de coordination.

1.3 Les notions théoriques de la chimie de coordination

1.3.1 Le concept de base de la chimie de coordination

Les composés de coordination se caractérisent par la formation de liaisons entre un atome central, généralement un cation métallique, et des entités environnantes appelées ligands. Contrairement à la liaison covalente, fondée sur le partage mutuel d'électrons entre deux atomes, la liaison de coordination résulte de la donation d'un doublet électronique par le ligand vers une orbitale vacante du centre métallique, qui en devient l'accepteur.²⁶ En d'autre terme, un composé de coordination peut être simplifier comme un assemblage acide/base de Lewis dont l'atome centrale est l'acide tandis que le ligands la base (Figure 1.2).²⁷ De ce fait, les ligands peuvent êtres anioniques ou neutres et contiennent

fréquemment des hétéroatomes donneurs tels que l'azote, l'oxygène, le soufre, ou le phosphore capable de fournir un doublet d'électrons libre. De nombreux composés organiques peuvent agir ou être activé en tant que ligands donneurs. Dans le cas des ions métalliques, généralement les métaux de transition du block *d*, les métaux de terres du block *f* ainsi que les métalloïdes sont les plus sollicités. De ce fait, les composés de coordinations se réfèrent souvent aussi à des différentes nominations : complexes de coordination, ions complexes etc.²⁷ Par conséquent, l'étude de la liaison métal–ligand dépasse le cadre du simple modèle de Lewis. Toute variation des paramètres de coordination se répercute directement sur les propriétés physiques et la réactivité des complexes. Des études approfondies de la nature des liaisons, de la géométrie et de la topologie associées aux ions métalliques ry l'auto-assemble moléculaires seront présentées dans les sections suivantes.

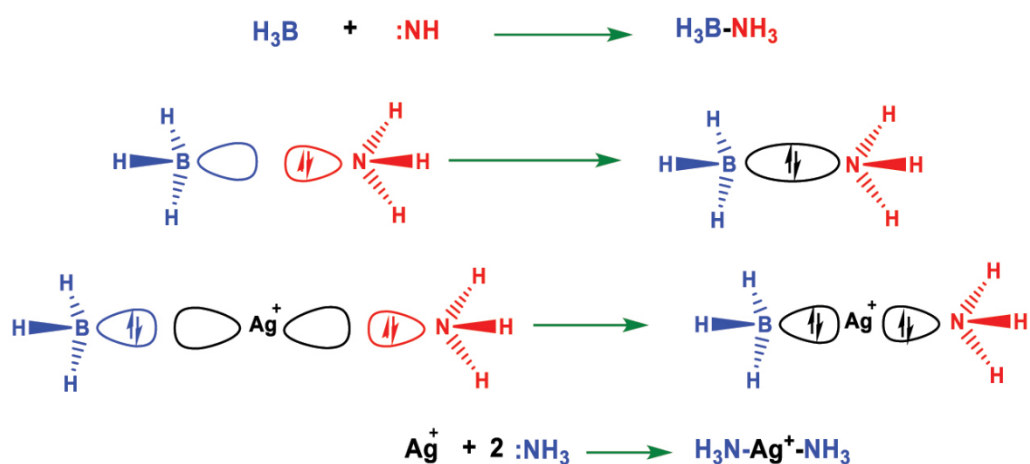


Figure 1.2 Illustration de la formation de complexe de coordination comme acide base de Lewis.²⁷

1.3.2 Les théories des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires est un fondement conceptuel essentiel permettant d'approfondir la compréhension des complexes de coordinations, en associant les principes de la théorie du champs cristallin (TCC) qui décrit la séparation des orbitales *d* et la théorie du champs de ligands qui étend la TCC intégrant la covalence et les interactions orbitales métal-ligand (Figure 1.4).^{28,29,30} La TCC émerge de l'interaction

métal-ligand, en considérant le ‘champ’ créé par les ligands imaginés comme des points de charge ayant comme effet la levée de dégénérescence des orbitales d du complexe (Figure 1.4).³¹ En avançant vers la théorie des champs de ligands et la théorie des orbitales moléculaires, il est possible d’expliquer les autres propriétés des complexes (p. ex. leur propriétés spectroscopiques) en considérant que l’interaction métal-ligand est modulée par divers facteurs, notamment la nature du ligand, l’état d’oxydation de l’ion métallique, le nombre de coordination ainsi que la géométrie de l’ion métallique.³²⁻³⁴ La nature des ligands coordonnés (ligand à *champ faible* vs. ligand à *champ fort*) influence sur l’état de spin des complexes: la présence des ligands à *champ fort* favorise une différence d’énergie entre les sets d’orbitales d plus importante que l’énergie d’appariement et, en conséquence, conduit à un complexe *spin bas*, tandis que la présence des ligands à *champ faible* a comme résultat une différence d’énergie entre les sets d’orbitales d plus petite que l’énergie d’appariement, en favorisant la formations des complexes *spin haut* (Figure 1.6).³⁵ L’énergie d’appariement est l’énergie nécessaire à vaincre pour ajouter un deuxième électron à un orbitale et former une paire d’électrons. Les interactions π entre le ligand et le centre métallique affecte aussi la séparation énergétique entre les orbitales dégénérées t_{2g} et e_g (triplement dégénérées et doublement dégénérées) de l’ion métallique (Figure 1.5), et contribuent à la stabilité de l’état d’oxydation du centre métallique.³⁶ L’état de spin des complexes est classifié en trois types : spin haut, spin intermédiaire et spin bas, comme illustré dans la Figure 1.6. L’état d’oxydation joue également un rôle dans la formation des orbitales moléculaires des complexes. Il permet d’identifier les orbitales vacantes disponibles pour la liaison ainsi que le nombre d’électrons pouvant être accueillis dans les orbitales d . De ce fait, l’orientation des orbitales des atomes donneurs dans l’espace doit s’aligner avec celle des orbitales atomiques de l’ion métallique afin de garantir la stabilité de la structure.³⁷ Ainsi, l’état d’oxydation joue un rôle clé dans la compréhension et la prédiction de la structure moléculaire des complexes.³⁸ Un autre facteur qui affectera la formation des orbitales moléculaires est le nombre de liens de coordination (NC) disponible autour de l’ion métallique, ce qui influence de manière significative les préférences de géométrie des métaux de transition et l’arrangement spatial des atomes coordonnés. La géométrie préférentielle autour des ions métalliques a été largement étudiée et des tendances relationnelles entre l’état d’oxydation, l’arrangement

électronique et la géométrie préférentielle des ions métalliques ont été élaborées, surtout pour les ions des métaux de transition, dont : Co^{2+} (octaédrique), Ni^{2+} (octaédrique, plan carré), Cu^{2+} (tétraédrique, plan carré), Zn^{2+} (tétraédrique), Cd^{2+} (octaédrique, tétraédrique), Hg^{2+} (linéaire) (Figure 1.3).³⁹

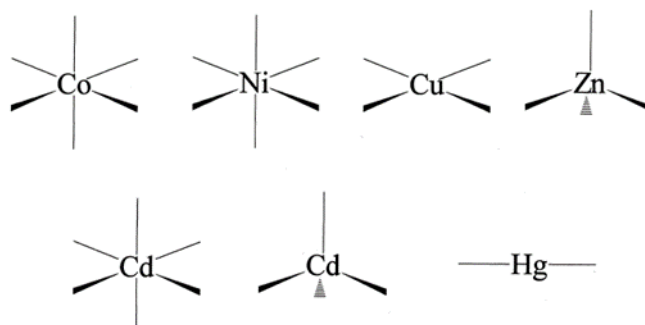


Figure 1.3 Préférence géométrique de certains ions métalliques.³⁹

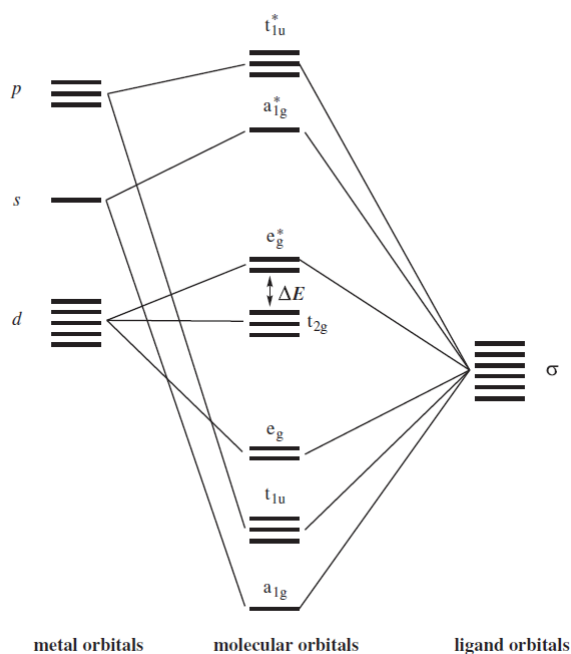


Figure 1.4 Exemple simplifier d'un diagramme d'orbitale moléculaire d'un complexe octaédrique considérant seulement que les liaisons sigmas, à gauche orbitale du métal, au milieu orbitale moléculaire, à droite orbitale du ligand.³⁶

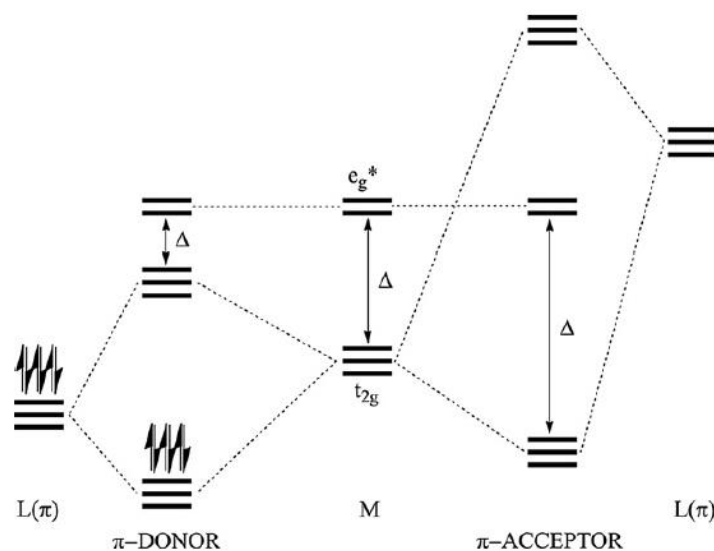


Figure 1.5 Illustration de la levée de dégénérescence des orbitales sous l'influence de l'interaction π pour un ligand à champ faible et à champ fort, Δ différence d'énergie entre t_{2g} et e_g , π orbitale donneur, π orbitale accepteur.³⁶

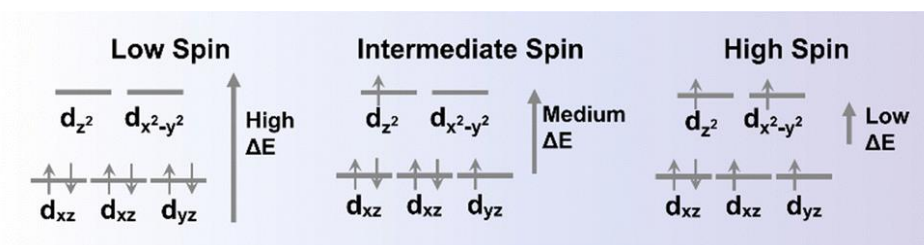


Figure 1.6 Illustration des différents états de spin dans un complexe de coordination, spin bas, spin intermédiaire, spin haut, ΔE différence d'énergie, (d_{x^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{yz} orbitales atomique d).³¹

1.3.3 L'auto-assemblage moléculaire

Dans l'auto-assemblage moléculaire, la chimie de coordination joue un rôle essentiel, basé sur l'interaction entre les ligands organiques et les ions métalliques ainsi que les propriétés intrinsèques des liens de coordination (p. ex. la réversibilité). Celle-ci, ensemble avec d'autres liaisons non-covalentes comme les liaisons hydrogène et les interactions $\pi \cdots \pi$

donneraient des architectures fascinantes et bien structurées.⁴⁰ Les ligands organiques sont en général des composés contenant des hétéroatomes qui portent des doublets électroniques libres dans leur structure, qui faciliteraient la liaison avec les ions métalliques qui, de préférence, ont des orbitales vacantes dans leur structure. En plus de ces points, Stang *et al.*⁴¹ ont mentionné d'autres approches : les ligands organiques peuvent être perçus comme des entités structurales distinctes, n'étant pas forcément linéaires ni limités à une connectivité ditopique et les clusters métalliques sont considérés comme des nœuds uniques avec des connexions définies au lieu d'être des entités nodales individuelles (Figure 1.7). Dans cette approche, l'orientation des vecteurs de coordination du ligand par rapport au centre métallique influence la structure de l'assemblage. Si les vecteurs de coordination sont divergents, la structure attendue serait polymérique; s'ils sont convergents cette dernière serait une structure discrète. La Figure 1.8 illustre l'orientation des vecteurs de coordination dans un système chélate dont les vecteurs se trouvent sur le plan chélate et s'orientent vers le centre métallique tandis que dans un système pontant, les vecteurs se pointent directement vers le métal.

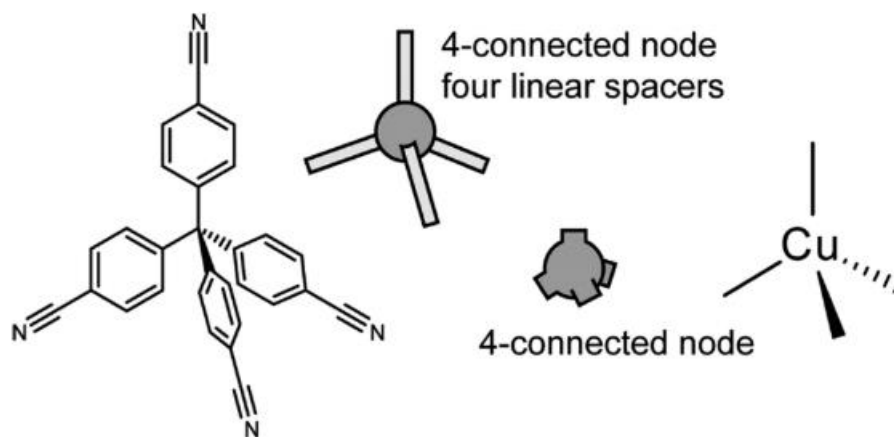


Figure 1.7 Illustration de la décomposition du réseau de coordination par Robson *et al* en espaceur linéaires pour le ligand organique et en deuxième nœud pour le cuivre.

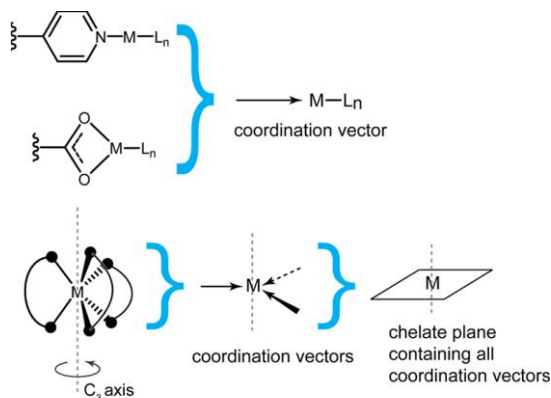


Figure 1.8 Représentations des vecteurs de coordinations vers le métal dans un système pontant, et dans un système chélatant les vecteurs de coordination se trouve dans un plan contenant le centre métallique [reproduction autorisée].⁴¹

Un autre point important durant ce processus est la complémentarité des ions métalliques avec l'architecture de ligands. Cette complémentarité dépend de quelques facteurs : la cavité du ligand, la géométrie de l'ion métallique et la nature des atomes donneurs. Cependant, pour atteindre cette complémentarité optimale, ces trois conditions doivent être remplies, ce qui n'est pas toujours le cas. Pour atteindre une cavité optimale, par exemple, il faut que l'ion métallique soit en contact avec tous les atomes donneurs (hétéroatomes azote, oxygène, soufre, phosphore (N, O, S, P)) et que les distances M-L (métal-ligand) soient les plus idéales possible, c'est-à-dire suffisamment courtes pour assurer une interaction forte et stable, mais sans induire des contraintes stérique excessive.⁴² De ce fait, cette complémentarité est atteinte lorsque l'orientation topologique des atomes donneur s'ajuste avec celle des ions métalliques. Or, il y a des exceptions pour certains ions métalliques (p. ex. Pb(II) et Bi(III)), possédant des doublets libres qui peuvent réduire ou allonger la distance M-L.⁴² L'autoassemblage est un processus plus complexe, il n'exclut pas les conditions de synthèse, notamment le temps, la température, le pH et l'utilisation des ligands auxiliaires et la réversibilité des liens de coordination qui influent tous sur la structure finale des composés.⁴³ Étant donné que la distance M-L est un paramètre clé dans ce domaine, il est important d'approfondir les paramètres autour de cette liaison. En survolant les 400 000 structures avec différents ions métalliques, Kuppuraj *et al.* ont émis quelques hypothèses sur les facteurs qui affecteraient la distance

M-L.⁴⁴ La distance entre l'ion métallique et le ligand dépend du nombre de coordination du métal central ; l'autre facteur est la dépendance au rayon ionique du métal, plus le rayon atomique est grand plus la distance M-L est longue.⁴⁵ Des travaux présentés par les groupes de Lehn et Fujita démontrent bien la réversibilité des liens de coordination durant l'autoassemblage moléculaire. Grâce à ce paramètre de réversibilité, de nombreux composés supermolécules avec de fascinant structures (grilles, en étoiles, en cages etc.) illustrés sur la Figure 1.9, ont été obtenu par l'auto-organisation par sélection dans le cadre de la chimie dynamique constitutionnelle, des concepts introduit par Lehn *et al.*⁴⁶ D'autres exemples sont présentés par Fujita *et al.*, dans lesquels les ligands polypyridines sont les pièces maitresses des différents structures des séries de supermolécules octaédrique, prismatique, cage, dont ces différentes structures montrées dans la Figure 1.10 sont capable de confiner des molécules, une approche permettant d'étudier le comportement moléculaire.⁴⁷

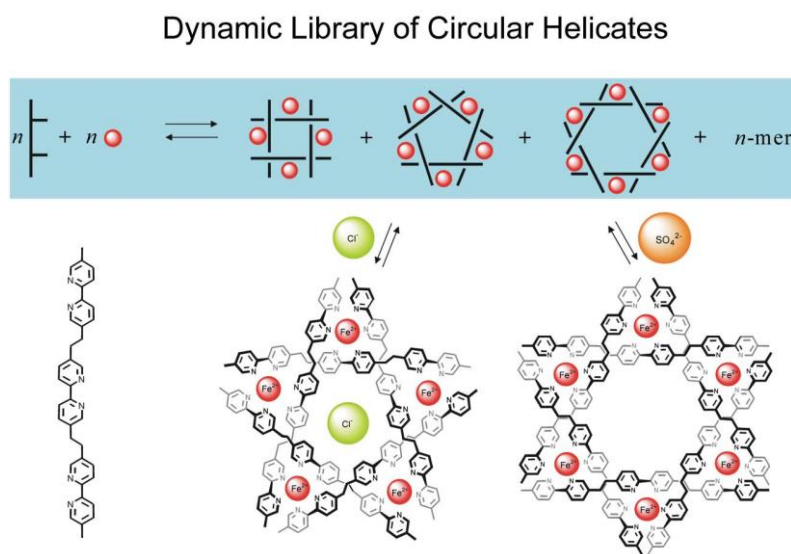


Figure 1.9 Supermolécules montrant la polyvalence des ligands et l'autoassemblages moléculaires, le ligand est associé à un trait pour simplifier la topologie.⁴⁶

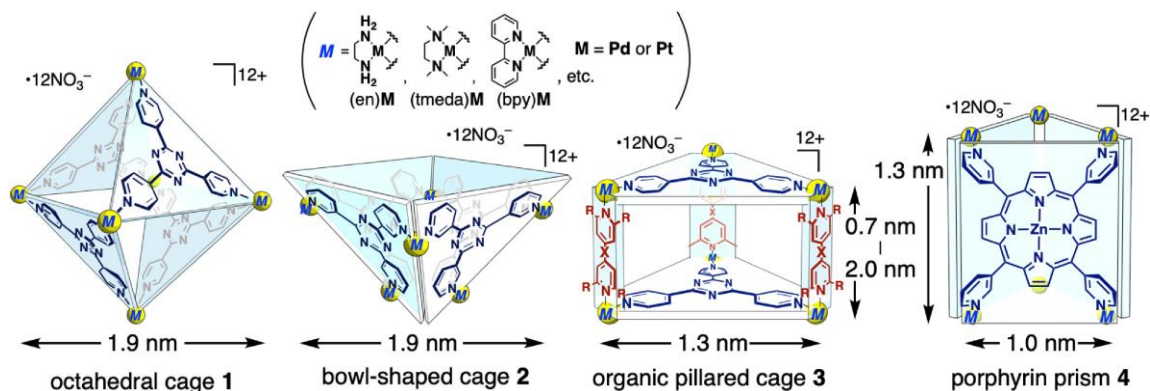


Figure 1.10 Configuration géométrique de supermolécules de coordination : (1) cage octaédrique, (2) cage en forme de bol, (3) cage organique à piliers, (4) prisme porphyrine, (en : éthylènediamine, tmed : tétraméthyléthylènediamine, bpy : bipyridine).⁴⁷

1.3.4 La conception moléculaire, l'ingénierie cristalline

L'ingénierie cristalline est mise en œuvre pour ordonner de façon précise les interactions entre les molécules, de connaître l'empilement des molécules dans les cristaux, ce qui permet de concevoir des matériaux fonctionnels aux propriétés désirées.^{48,49,50} De ce fait, la cristallisation est une méthode très sollicitée en ingénierie cristalline, car les caractérisations à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre (SC-XRD, P-XRD) permettent d'avoir des informations sur la structure du composé à l'échelle atomique et moléculaire. Elle est très utilisée, surtout pour les MOFs, les supermolécules, les polymères de coordinations et permet aussi d'assurer une pureté supérieure des composés.⁵¹ Durant la formation des cristaux il y a deux processus physico-chimique : la nucléation et la croissance cristalline (Figure 1.11).⁵² La compréhension de ces étapes permet d'avoir une connaissance approfondie afin de garantir un contrôle précis sur la qualité cristalline et les propriétés des matériaux obtenus.⁵³ La littérature rapporte un ensemble substantiel de théories sur le processus de nucléation, le présentant comme le dépassement d'une barrière d'énergie libre (ΔG), résultant de l'équilibre entre l'énergie gagnée en formant un noyau et celle dépensée durant la création d'interfaces.⁵⁴ Cependant la nucléation peut se produire par d'autres alternative appelé nucléation non classique comme illustrée sur la Figure 1.12: (b) formation de gouttelettes denses pour créer une zone très concentrée en ions; (c) attachement et orientation des précurseurs

nanocristallins; (d) assemblage de précurseurs amorphe, pour constituer un cristal plus grand.⁵⁵⁻⁵⁹ Une fois la nucléation complétée, le système entre dans phase de croissance cristalline, durant laquelle les constituants se transforment progressivement d'un état libre ou semi-libre vers un état ordonné guidés par les noyaux déjà formés.^{60,55,61} Entre-temps, durant le passage de la nucléation à la croissance cristalline, il est important de rassembler les conditions thermodynamique idéales (température, pression, concentration etc.) pour empêcher la formation de polymorphes instable, permettant ainsi d'anticiper et de contrôler les diverses formes cristallines qu'une substance peut acquérir.⁶² Cette compétence détient une pertinence particulière dans les secteurs pharmaceutiques et des matériaux avancés, car les caractéristiques physiques d'une substance comme la solubilité et la stabilité peuvent être étroitement liées à la structure organisationnelle des atomes.⁶³ ⁶⁴ En comprenant ces mécanismes, il est envisageable d'ajuster les conditions expérimentales menant à l'obtention de la structure cristalline voulue tout en réduisant au minimum la formation de polymorphes indésirables.⁶⁵ ⁶⁶ Par conséquent, des avancées sont en train d'être mises en place malgré le long chemin à parcourir pour avoir un contrôle sur la cristallisation. Dans certains travaux, de nombreux chercheurs rapportent la relation entre la symétrie cristalline et la structure de surface.⁶⁷ En associant la conception moléculaire et une cristallisation contrôlée, l'ingénierie cristalline offre la possibilité de concevoir de façon raisonnée des matériaux dotés de propriétés prévisibles, ouvrant ainsi la voie à diverses applications novatrices tout en approfondissant les interactions électroniques à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires qui est détaillée dans la section 1.3.1.⁶⁸

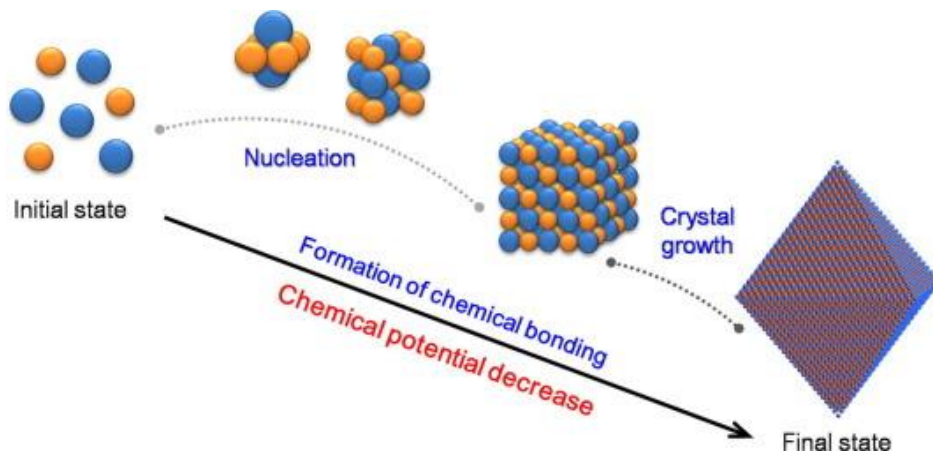


Figure 1.11 Deux phases de la formation des cristaux: nucléation et croissance cristalline, la formation des liaisons chimique diminue le potentiel chimique.⁶⁹

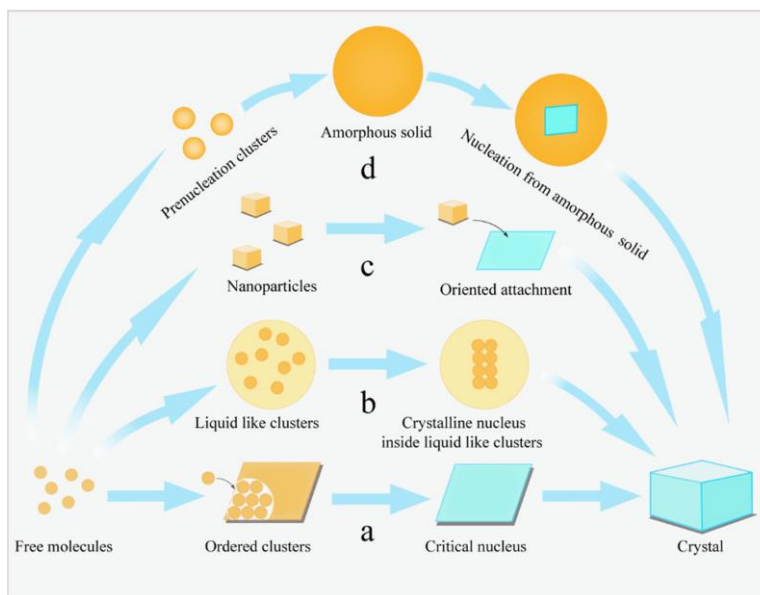
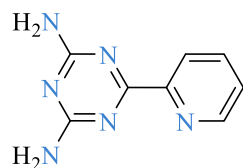


Figure 1.12 Évolution détaillée montrant les différentes théories de nucléation jusqu'à la phase cristalline [reproduction autorisée].⁶¹

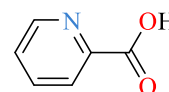
1.4 Composés à base de Pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT)/ pyridyl-amidine et acide Pyridyl-carboxylique (Py-COOH)

1.4.1 Introduction

Le développement des composés de coordination est en évolution continue et la chimie de coordination, tel que mentionné dans la section 1.1, se trouve dans différents domaines : de l'énergie, de la biologie à la médecine ainsi que l'extraction métallurgique. Dans cette mini-revue, nous avons porté notre choix sur les ligands pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) et les pyridyl-carboxylique acid (Py-COOH), en raison de leur richesse en sites donneurs, leur flexibilité structurale. Grâce aux propriétés intrinsèques des ligands organiques qui exercent des influences considérables sur les propriétés des composés de coordination du point de vue stabilité chimique et réactivité, mais aussi des rôles primordiaux dans les propriétés physiques, optiques et électroniques, ils déterminent de manière générale la performance des composés synthétisés.^{70,71} Les ligands polypyridines sont parmi les plus utilisés dans le domaine de la chimie de coordination grâce à l'existence des atomes d'azote qui possèdent des doublets libres et agissent comme bases de Lewis, permettant la complexation des ions métalliques. De plus, les noyaux aromatiques peuvent interagir entre eux par les interactions π - π , qui sont très importantes dans l'ingénierie cristalline et la tectonique⁷² moléculaire.⁷³ Des exemples dans la littérature ont montré qu'ils sont parmi les candidats idéals dans la synthèse des composés de coordination allant des structures discrètes à des polymères en 3D avec des ions des métaux de transition, ainsi qu'avec les ions de terres rares.⁷⁴⁻⁷⁶ Les composés à base de ligand amidine seront aussi discutés, du fait qu'ils sont obtenus grâce aux Py-DAT, durant leur réaction de complexation grâce à l'insertion d'une amine dans la fonction DAT.^{77,78} Dans cette revue de la littérature, l'attention s'est orientée plus sur les ligands pyridyl-diaminotriazines et les complexes d'amidines ainsi eu le ligand acide pyridyl-carboxylique avec la position du groupement -COOH en position α de la pyridine, ainsi que Schéma 1.1.



Fonction Pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT)



Fonction acide pyridyl carboxylique

Schéma 1.1 Groupements fonctionnels utilisés dans cette revue.

1.4.2 Les composés à base de diaminotriazine/amidine

Les ligands Py-DAT sont célèbres dans le domaine des tectoniques moléculaires qui révèlent l'ingénierie cristalline.⁷⁹ Ces ligands se distinguent par leur effet chélate, qui assurent une forte liaison avec les ions métalliques. À cela s'ajoute, dans une optique de chimie supramoléculaire, les interactions $\pi \cdots \pi$ entre les cycles aromatiques qui renforcent la stabilité des composés, ainsi que les liaisons hydrogène qui facilitent l'expansion et l'auto-assemblage de l'armature moléculaire.⁸⁰ Des exemples sur l'utilisation des ligands de type Py-DAT dans la chimie de coordination, ainsi que les diverses applications de ces complexes sont illustrés dans le Tableau 1.2. Les composés de coordination basés sur la triazine 2,4-diamino-1,3,5-triazine sont réputés pour leurs performances notables dans les activités biologiques comme agents antiprolifération des cellules cancéreuses et inhibiteurs des transporteurs de nucléosides, démontrant l'implication du motif triazine dans le domaine de la médecine.⁸¹ Tout cela a suscité l'intérêt des chercheurs d'explorer encore plus les motifs 1,3,5-triazine (*s-triazine*) dans la médecine, en modulant les substituants afin d'optimiser ses propriétés pharmacologique comme agent antipaludique, antibactérien, antifongique, antivirale etc.⁸² Les travaux de Casioferro *et al*, ont démontré une activité anticancéreuse efficace du motif 1,3,5-triazine par la substitution sur les positions 2, 4 ou 6 des atomes d'hydrogènes par une ou plusieurs fonctions amines (ex.1, Tableau 1.2).⁸³ Pour citer d'autres exemples, les complexes à base de 2-pydaT (2-pydaT=2,4-diamino-6-(2-pyridyl)-1,3,5-triazines avec les métaux de transition (Ru^{2+} , Cu^{2+}) agissent comme inhibiteurs et anti proliférateurs des cellules cancéreuses, en clivant les molécules d'ADN et se liant aux HSA (sérum albumine humaine) par les interactions hydrogènes (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**)^{84,85}

Tableau 1.2 Exemples de complexes et matériaux à bases de Py-DAT et Py-amidine.

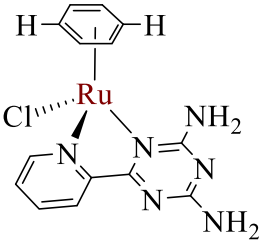
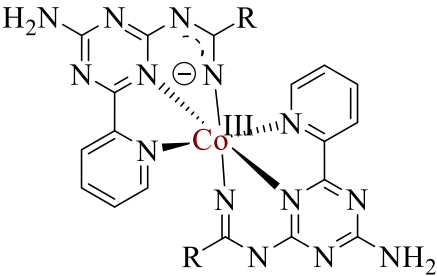
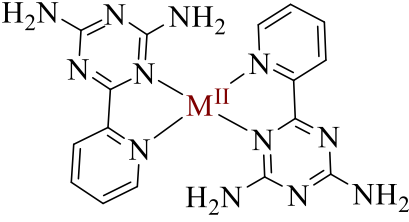
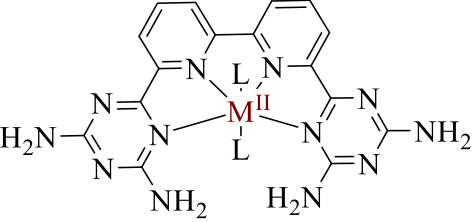
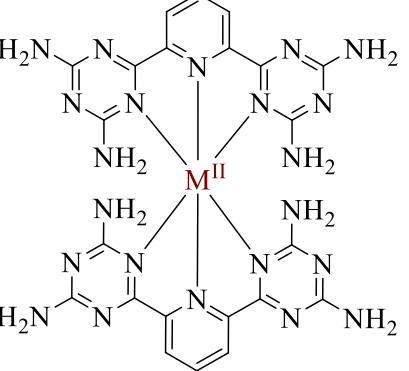
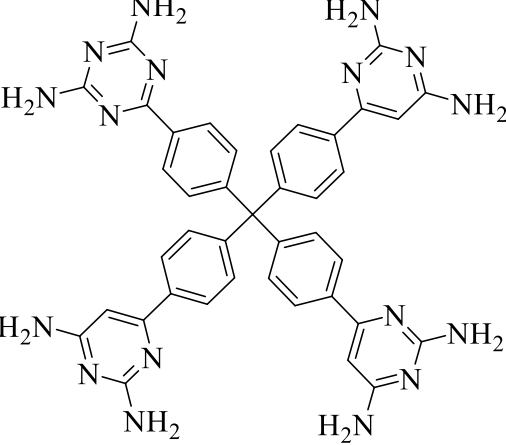
 <p>Ru-Arene-Diaminotriazine</p> <p>[1]</p>	 <p>Amidine Cobalt complexes</p> <p>[2]</p>
Composé contre le cancer ⁸⁹	Production d'H ₂ ⁸⁷
 <p>M = Co, Ni, Cu</p> <p>PyDAT-Complexe</p> <p>[3]</p>	 <p>M = Co, Ni, Cu</p> <p>Quarter-PyDAT</p> <p>[4]</p>
Production d'hydrogène ⁹⁰⁻⁹²	
 <p>M = Co, Ni</p> <p>Tpy-DAT</p> <p>[5]</p>	 <p>HOF-1</p> <p>Tetraphenyl-DAT</p> <p>[6]</p>
Réduction de CO ₂ ⁸⁸	Séparation des gaz ⁹³

Tableau 1.2

Une application marquante utilisant le groupement DAT est la séparation des gaz, auquel les HOFs (Hydrogen Organic Frameworks, Figure 1.14) forment des réseaux de polymères en trois dimensions. Ils s'appuient sur les liaisons hydrogène existant dans leur système c'est à dire le motif donneur-accepteur N-H \cdots N, ainsi que les forces d'interactions $\pi\cdots\pi$ de ces noyaux aromatiques. Une performance impressionnante a été réalisée avec les HOF-1a qui ont montré une très bonne stabilité à température ambiante durant la séparation des gaz (ex. 6, Tableau 1.2), ainsi qu'une porosité permanente et une surface spécifique modérée de 352,2 m²/g.⁹⁴ Ces matériaux font partie de la classe de matériaux poreux qui n'utilisent pas de métaux de transition, ce qui leur permet d'avoir une densité moléculaire moins élevée et une recristallisation réversible qui augmente la cristallinité. Grâce au travail effectué par Wuest *et al.*, qui ont synthétisé le premier HOF⁹⁵ utilisant la fonction DAT, plusieurs séries de HOFs ont été développées.⁹⁴ Ces résultats soulignent des avancées significatives et le potentiel des HOF qui, eux, affichent en général des stabilités moins performantes. Malgré le progrès d'exploitation du ligand Py-DAT, de nombreux défis : la stabilité de la structure, protonation inattendue des DAT, problème de solubilité dans les solvants organiques, polymorphisme sensible durant cristallisation, restent encore à relever pour améliorer les matériaux basés sur ce groupement fonctionnel.⁹⁶⁻⁹⁸ En restant ce optique de structure de composés, des polymères de coordination en 2D sont aussi élaborés contenant la fonction Py-DAT comme dans le cas du 6-(pyridin-4-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine associés à des ligands d'acide thiophène-2,5-dicarboxylique (H₂Tdc), benzen-1,4-dicarboxylique (H₂bdc), et benzene-1,3-dicarboxylique (H₂ipc) formant un système de réseau a ligands mixtes. Dans ces architectures, le mode de coordination du ligand Py-DAT est spécifique, impliquant simultanément l'atome d'azote du cycle pyridyl et celui de la fonction diaminotriazine en position *para*.⁹⁹ A ce jour, aucun polymère de coordination basés sur les ligands Py-DAT n'a encore été rapporté dans la littérature. Cela pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique causé par les amines dans le cycle DAT qui limite la coordination autour des atomes métalliques. Il a été trouvé que ce ligand en position α du cycle pyridyl par rapport au DAT, ce qui mime les 2,2'-bipyridines, tend à former des structures discrètes.¹⁰⁰

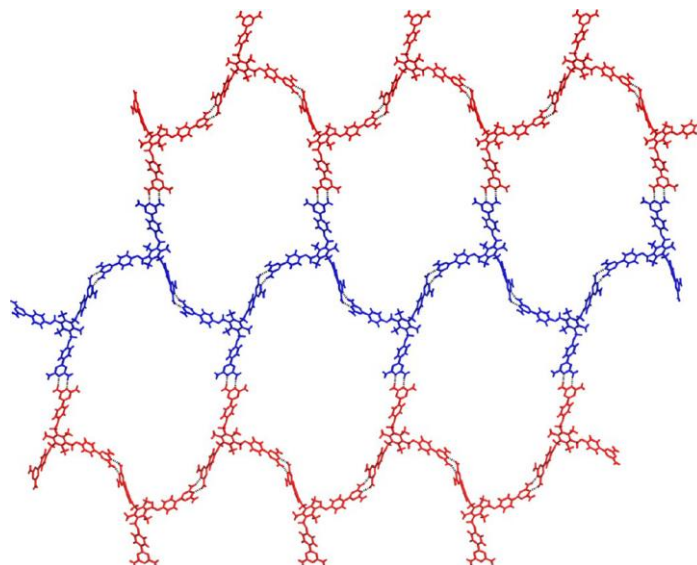
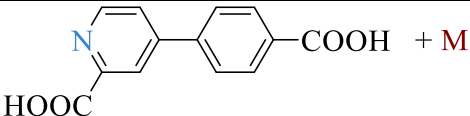
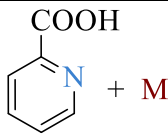
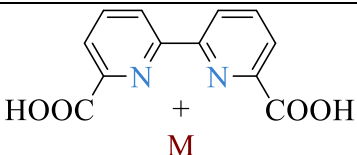
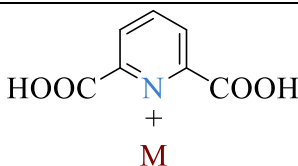


Figure 1.13 Exemple de structure de Hydrogen Organic Frameworks (HOF), rouge et bleu pour marquer la couleur de chaque couche qui constitue le réseau.¹⁰¹

1.4.3 Les composés à base de pyridines carboxylique acides (Py-COOH)

Cette section **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** illustre la polyvalence des ligands Py-COOH les plus utilisés ainsi que les applications auxquelles ils ont été testés (Tableau 1.3). Les ligands Py-COOH présentent des fortes aisances à se coordonner avec les ions métalliques, comme illustré dans la Schéma 2.3 montrant les différents modes de coordination, grâce à la présence simultanément des atomes d'azote dans le cycle pyridyl, et des atomes d'oxygène dans la fonction acide carboxylique. En outre, les atomes d'oxygène des groupes carboxylates favorisent les liaisons hydrogène agissant à la fois comme donneur et accepteur, tandis que les noyaux aromatiques facilitent les interactions d'empilement $\pi \cdots \pi$. L'ensemble de ces caractéristiques, contribuent à la construction de composés de coordination aux structures variés comme les complexes discrètes, des supermolécules, des polymères de coordinations en 1D, 2D et 3D ainsi que les MOFs.^{103,104} A part ces facilités de modes de coordination et la possibilité de générer différentes structures, ces ligands ont des effets significatifs sur les performances et les propriétés des composés de coordination grâce à leurs qualités intrinsèques.^{105,106}

Tableau 1.3 Exemples pertinents des complexes à base de ligands Py-COOH et leurs applications.

 <p>[1]</p>	 <p>[2]</p>
<p>M = Co, Ni, Zn, Cd, Pb Propriété magnétique et luminescente.¹⁰⁷</p>	<p>M = Co, Pt; Anti-cancer et antibactérien¹⁰⁸ M = Pd, Catalyseur¹⁰⁹</p>
 <p>[3]</p>	 <p>[4]</p>
<p>M = Ln, propriété luminescente^{110,111}</p>	<p>M = Yb, Na; Catalyseur d'oxydation de l'eau¹¹²</p>
<p>M = Ru, Oxydation de l'eau^{113,114}</p>	<p>M = Lanthanide, Luminescence¹¹⁵</p>

Ainsi différents composés ont déjà démontrés leur efficacité dans les différents domaines technologiques comme la catalyse, la luminescence, l'électronique, la biotechnologie, la séparation et la séquestration des gaz etc.¹¹⁶⁻¹²¹ Des exemples représentatifs de la versatilité structurale sont les ligands 4-(4-carboxy-phenyl)-pyridine-2-carboxylic acid (H₂cppc) et 4,4'-bipyridine-2-carboxylic acid (PPCAH) qui conservent la fonction monocarboxylique acide tout ayant de cycle aromatique. Coordonnés avec certains métaux de transition (Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cd), ils ont produits des composés allant de complexes discrets jusqu'aux polymères de coordination, dont les modes de coordination sont chélatant avec les atomes (N,O) et pontant avec les groupements carboxylates.^{107,122} Dans le domaine énergétique, la production d'hydrogène est un secteur en plein essor en tant que l'approche de l'hydrogène comme vecteur d'énergie verte. La dissociation de l'eau en dioxygène (O₂) et hydrogène (H₂) est parmi des approches explorées en photosynthèse artificielle (conversion de l'énergie solaire en énergie chimique à l'aide des composés qui absorbe l'énergie solaire (photosensibilisateurs) et des composés qui

agissent comme catalyseurs pour les réactions d'oxydation de l'eau et de réduction des protons). Dans ces systèmes, des polymères à base de Ru(bda) (ruthénium bipyridyldicarboxylic acid) ont été utilisés.^{123,124} Aussi, les complexes à base de ruthénium polypyridine [Ru(bpy)₃]¹²⁵ sont parmi les photosensibilisateurs les plus utilisés, grâce à de leur coefficient d'absorption élevé dans le domaine visible. De ce fait, des nouveaux composés n'ont cessé d'évoluer en optimisant des nouvelles performances dans dissociation de l'eau en O₂ et H₂ comme une sources d'énergie verte.¹²⁶ À cet effet, le complexe de ruthénium benzene-dicarboxylique acide [Ru(bda)(isoq)₂] reste parmi les meilleurs catalyseurs synthétisés dans ce domaine, qui se rapproche le plus des performances des systèmes naturels, avec un TOF (Turnover Frenquency) (100-400 s⁻¹), qui est favorisé par la position équatoriale du (Ru-bda) en laissant l'angle O-Ru-O plus large, favorisant une 7^{ème} coordination pour la molécule d'eau et les processus redox du ruthénium. Cela démontre encore une fois l'importance du ligand et le mode coordination.¹¹⁴

Un autre exemple d'application des composés des ligands de type Py-COOH est le cas des polymères de nickel à base d'acide picolinique adsorbés sur de l'oxyde de graphène perforé utilisé comme cathode pour des batteries. Les interactions π - π entre les cycles aromatiques ont significativement contribué à l'efficacité du processus de conversion énergétique grâce à la diffusion des ions électrolytique et le transfert de charge. Ces interactions, établies entre les cycles pyridiniques du polymère et les plans aromatiques du graphène, ont permis d'optimiser et d'améliorer la capacitance d'une batterie-supercondensateur.¹²⁷ Un autre domaine d'application est l'électrocatalyse de l'oxydation de l'eau effectué par les polymères de ruthénium d'acide terpyridine bipyridine carboxylique [Ru(tda) (4,4'-bpy)_n(4-4'-bpy)] adsorbé sur les nanotubes de carbone. Grâce à l'ancrage (CH- π) entre la surface du graphène et les polymères de [Ru(tda) (4,4'-bpy)_n(4-4'-bpy)]; ces interactions stabilisent le polymère, et permettent à chaque centre métallique d'opérer indépendamment ainsi augment la performance catalytique du système.¹¹³

Un autre atout des composés de coordination avec des ligands comme Py-COOH, contenant des noyaux aromatique, réside dans leur capacité à effectuer des transferts de charges à l'état excité.¹²⁸ Ces transitions peuvent prendre la forme de type champ de ligand

(LF), de transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT), du ligand vers le métal (LMCT), entre ligands (LLCT) d'un ligand donneur à un accepteur, de transitions intra-ligand (IL) transfert du même ligand, absorption centrée sur le ligand), ou encore de transfert de charge intra-ligand (ILCT).¹⁰⁶ Un exemple représentatif est le cas du ligand [H₂cppc = acide 4-(4-carboxyphényl)pyridine-2-carboxylique] avec les ions métalliques (zinc, plomb, cadmium), dont l'émission de lumière bleue sous une photo-excitation est attribuée à un transfert de charge intra-ligand (ILCT).¹⁰⁷ Le domaine des composés de coordination sollicite ces transferts qui sont centraux à leur propriétés d'absorption et d'émission.¹²⁹ Les ligands aromatiques possèdent un fort coefficient d'absorption molaire, qui facilite l'absorption de l'énergie et le transfert vers le centre métallique. Ce phénomène est particulièrement exploité dans les systèmes à base d'ions des lanthanides, où l'efficacité du transfert d'énergie du ligand vers l'ion métallique lanthanides (mécanisme connu sous le nom d'effet d'antenne) joue un rôle clé dans les propriétés luminescentes observées.¹¹⁵ Des exemples de ce type sont présentés dans le Tableau 1.3 (ex.3,) avec les métaux de terre rares utilisant le ligand [H₂bpdc = 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid] et formant des composés de coordination qui montrent des propriétés luminescentes l'infra-rouge.¹¹⁰ Le domaine de la bio-imagerie médicale¹¹⁵ exploite bien ces phénomènes, pour lesquels les complexes d'Eu(III) et de Tb(III) avec les ligands acides pyridine-2,6-dicarboxyliques sont aussi des exemples.¹³⁰ Dans le cas de la médecine, les complexes de platine à bases d'acide picolinique ont démontrés une performance plus efficace à inhiber la croissance des cellules cancéreuses comparer aux carboplatines (ex.2, Tableau 1.3), ce qui a été rapporté dans le travail de Buczkowska *et al.*¹⁰⁸ Cependant, il est connu que les synthèses des complexes à bases de platine sont dispendieuse et que les complexes à base des métaux de transition (cobalt, zinc, cuivre) seraient des solutions alternatives souhaitables dans le traitement contre le cancer.^{108,131,132} Les complexes de Cu(II) avec les acides picoliniques ont présenté des activités superoxyde dismutases (SOD : capacité des complexes à catalyser les radicaux superoxyde qui sont nocif pour le corps humain)¹³³ et le clivage plasmidique d'ADN pBR 322 (molécule capable de couper l'ADN),¹³⁴ dont la configuration planaire des complexes favorise l'intercalation avec la molécule d'ADN. Les polymères de molybdène ont aussi démontré qu'ils sont des agents d'antiprolifération contre les cellules cancéreuses.¹³⁵ En catalyse les composés à base de

Py-COOH ont déjà aussi fait leur preuve. C'est le cas dans la synthèse des alcools qui est une des applications industrielles les plus importants en chimie organique, où les complexes de $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})(\text{N}-\text{O})(\text{L})]$ (L : pyridine) ont assuré l'oxydation anaérobique et que le mode chélatant N-O du ligand a joué un rôle déterminant dans la stabilisation du catalyseur et le contrôle du centre actif témoignant l'importance des liaisons chélate du ligand.¹⁰⁹ Une autre performance catalytique est l'oxydation des sulfures assurée en milieu aqueux par les composés hybrides formés de supermolécules à base de ytterbium (Yb) et de sodium (Na) pyridine carboxylique avec le cluster anion Dawson $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, en utilisant seulement le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant, qui est moins toxique et soucieux de l'environnement comparé aux autres agents comme le periodate de sodium (NaIO_4), hypochlorite de sodium (NaClO) et le dimethyldioxirane.^{112,123,114} Tous ces exemples dans ce mini-revue montrent le potentiel des composés contenant des ligands à base des fonctions Py-DAT et Py-COOH dans de nombreux domaines.

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

Ce chapitre détaille :

- La stratégie de synthèse des ligands pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT)
- La synthèse du ligand acide pyridyl-carboxylique (Py-COOH)
- Les réactions de complexation avec les ions de métaux de transition : Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} .
- La synthèse des polymères de coordination avec les ions de terre rares : Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} .
- La présentation des techniques de caractérisation et de l'instrumentation utilisées.

2.1 Introduction

Chaque nouvelle synthèse des composés de coordination représente toujours un défi majeur, reposant sur l'optimisation des paramètres synthétiques et structuraux. La réussite implique des choix déterminants à plusieurs niveaux, notamment la sélection judicieuse des ligands et des centres métalliques qui orientent directement l'architecture cristalline finale et les propriétés fonctionnelles. Outre le choix des éléments constitutifs, la maîtrise des conditions expérimentales s'avère tout aussi cruciale. Celle-ci comprend la méthode de synthèse employée, la nature et la pureté des solvants organiques, la température et le temps de réaction, ainsi que la durée de refroidissement post-synthèse. L'interdépendance de ces différents paramètres conditionne la cristallinité, la dimensionnalité du réseau et la stabilité thermodynamique des matériaux obtenus. La validation des matériaux synthétisés repose sur des caractérisations analytiques approfondies, indispensable pour confirmer la pureté, l'organisation structurale et la présence/absence des propriétés ciblées. Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre, ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés, seront détaillées dans les sections suivantes de ce chapitre.

2.2 Choix des ligands

La conception, le design moléculaire et la synthèse des ligands (Schéma 2.1) représentent une composante essentielle de ce travail de thèse.

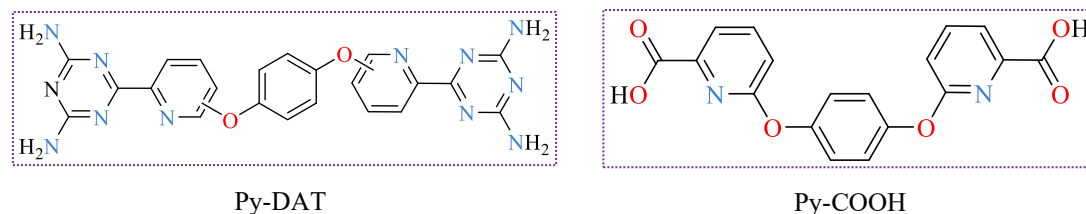


Schéma 2.1 Ligands utilisés dans ce travail à gauche pyridyl-diaminotriazine, à droite pyridyl-dicarboxylique acide.

Dans le domaine de la chimie de coordination, le choix des ligands constitue une étape stratégique. Il est influencé par plusieurs paramètres structuraux tels que la nature et la position des groupements fonctionnels, la disposition des hétéroatomes (notamment N et O) et l'architecture des cycles aromatiques. Dans cette étude, l'attention s'est portée sur des ligands à base de motifs polypyridiniques fonctionnalisés, notamment la pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) et l'acide pyridyl-carboxylique (Py-COOH). Ces systèmes présentent de fort potentiel de coordination grâce à la présence de doublets non liants sur les atomes d'azote et d'oxygène, permettant la formation d'interactions coordinatives variées (Schéma 2.3). En particulier, les Py-DAT sont capables de former des effets chélatants de type N–N, tandis que les Py-COOH permettent à la fois des ponts et des chélation N–O, comme illustré dans la figure 2.3. Par ailleurs, la présence de liaisons hydrogène joue un rôle clé dans l'extension supramoléculaire des réseaux, tandis que les interactions $\pi \cdots \pi$ contribuent à la stabilité structurale formée. La fonction diaminotriazine permet, par ses capacités donneur-accepteur (N–H \cdots N), une propagation directionnelle des liaisons via trois types d'interactions spécifiques de trois types (I, II et III) sont illustrer dans la (Schéma 2.4). Pour la fonction carboxylique, elle participe aux interactions hydrogène via des contacts C–O \cdots H, renforçant la cohésion du réseau. La combinaison de la fonction carboxylate avec le cycle pyridinique confère une rigidité structurale notable, limitant la rotation autour de la liaison C–C–O grâce à la présence de l'atome d'azote adjacent au cycle. Ces ligands présentent ainsi une richesse de modes de coordination, impliquant en même temps des hétéroatomes donneurs σ (N et O) et des cycles aromatiques contribuant aux interactions supramoléculaires. De plus, les noyaux pyridiniques et benzeniques présents dans la structure des ligands favorisent les interactions $\pi \cdots \pi$ et renforcent leur affinité envers des molécules invitées.

Traditionnellement, la synthèse des ligands polypyridine repose sur des réactions de couplage croisé (Suzuki, Stille, Sonogashira) pour la formation des liaisons (C-C).¹³⁶⁻¹³⁸ L'approche choisie dans ce travail, est la formation des liaison (C-O) tout en évitant les réactions de couplage même celui d'Ullmann, pour avoir les polypyridines. De ce fait la réaction se fait entre les bromo-nitriles pyridiniques activés et l'hydroquinone qui forme la liaison (C-O, Schéma 2.2-b) par l'intermédiaire des Py-CN. Cette réaction est sollicitée dans ce travail, car les trois isomères (Schéma 2.2-a) sont favorisés par la présence d'un groupement électroattracteur et d'un halogène (brome) un bon groupement partant, permettant ainsi une substitution efficace.¹³⁹ Les composés nitriles sont bien connus pour leur capacité à être transformés en différents groupements fonctionnels tels que les acides carboxyliques, les amines, les amidines, les tétrazoles, les aldéhydes et les diaminotriazines, ce qui en fait un des intermédiaires les plus utilisés en synthèse organique.^{140,141} L'intermédiaire nitrile joue ensuite un rôle clé dans les transformations ultérieures vers les fonctions diaminotriazine et acide carboxylique, comme représenté dans la Schéma 2.2.^{142,143} Le groupement nitrile est systématiquement maintenu en position 2 du cycle pyridyle afin de préserver la géométrie chélatante des futurs ligands, tandis que la position du brome est variée de la positions 4 à 6 (Schéma 2.2) pour obtenir une série d'isomères. Cette méthodologie permet de réduire significativement le nombre d'étapes de synthèse, de diminuer les coûts, tout en améliorant les rendements globaux. Elle s'inspire de méthodes rapportées dans la littérature, combinées ici de manière stratégique pour optimiser la fonctionnalisation des systèmes polypyridiniques, en fonction des complexes de coordination visés et des propriétés structurales et supramoléculaires recherchées. Compte tenu des propriétés structurales, électroniques et coordinatives décrites précédemment, une série de ligands fonctionnalisés, incluant les systèmes pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) et acide pyridyl-carboxylique (Py-COOH), ainsi que leurs complexes de coordination et polymères associés, ont été synthétisés et caractérisés.

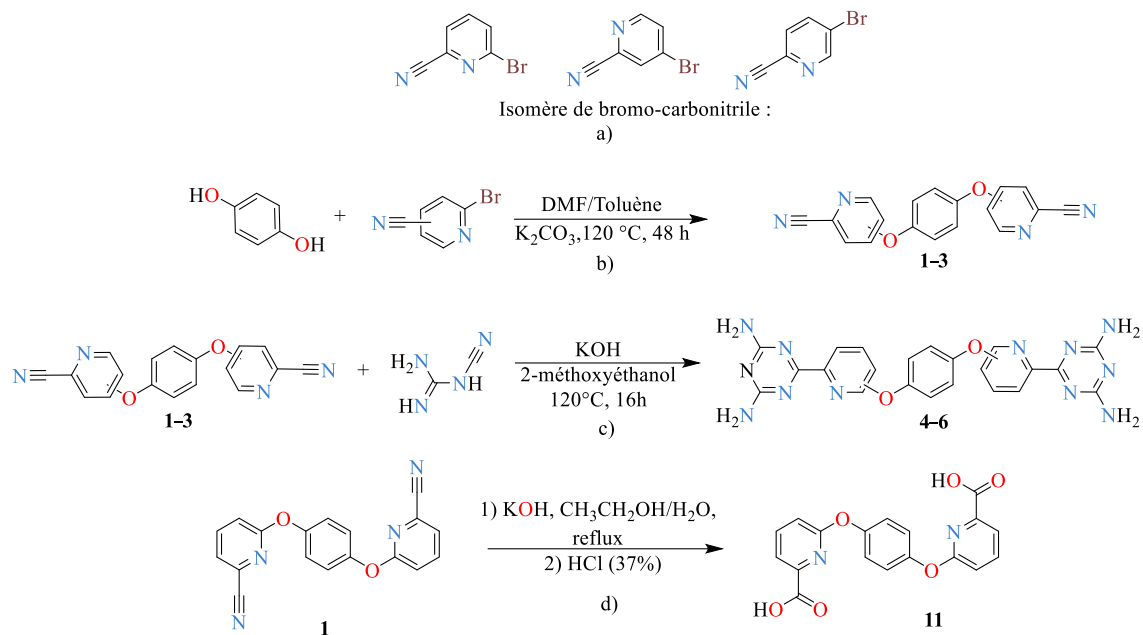


Schéma 2.2 a) Isomères de carbonitriles utilisés dans ce travail, b) voie de synthèse des Py-CN, c) voie de synthèse des Py-DAT, d) voie de synthèse du Py-COOH.

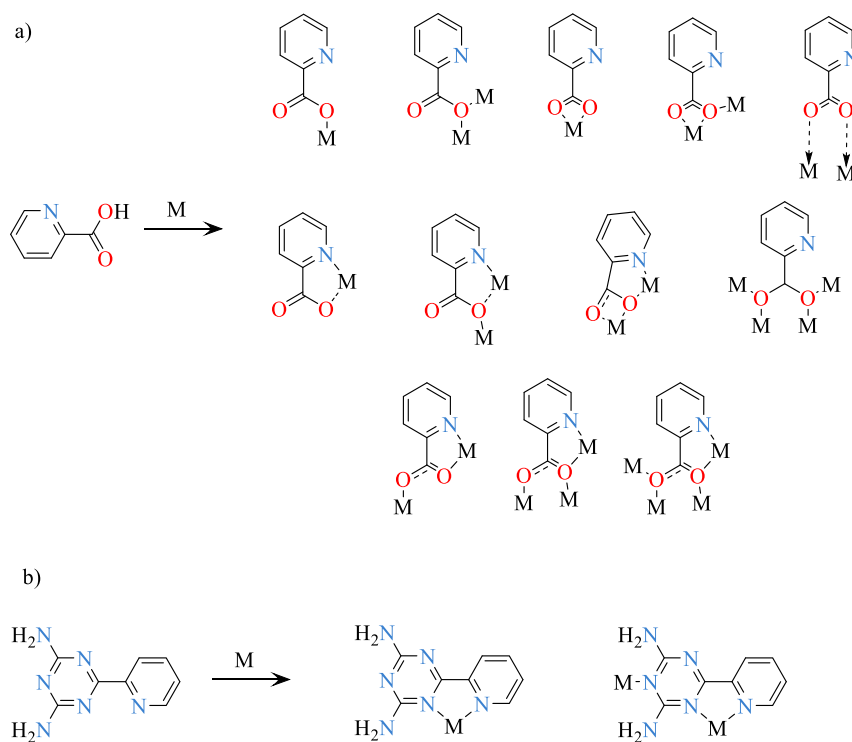
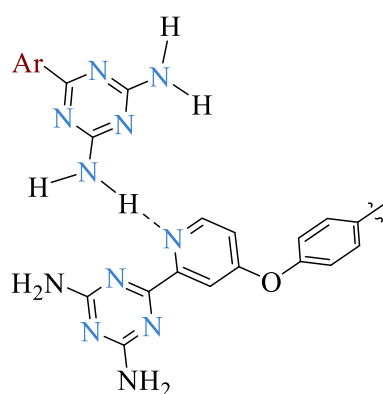
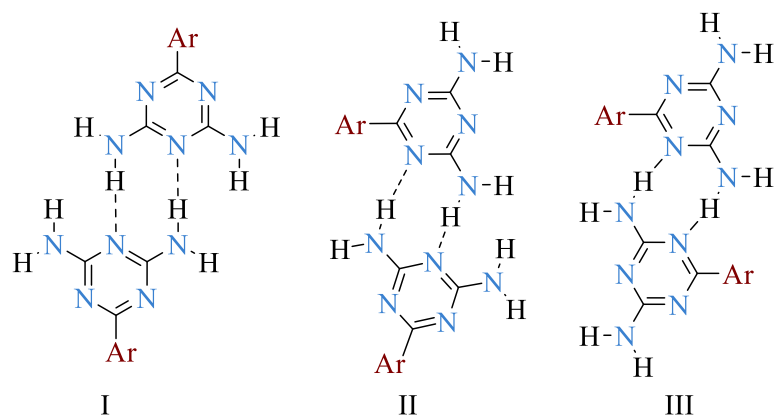


Schéma 2.3 a) Mode de coordination des acides pyridyl carboxylique, b) mode de coordination des pyridyl diaminotriazine.



Ar : Fragment aromatique

Schéma 2.4 a) Types de liaisons hydrogène présentes avec le groupe DAT, b) liaisons hydrogène spécifiques au composé **6**.

2.3 Choix des métaux

Les propriétés structurales, la stabilité et le comportement fonctionnel des complexes de coordination dépendent étroitement de la nature des ions métalliques qui les composent. Le choix du métal central influence de manière significative les caractéristiques physico-chimiques du complexe, notamment en fonction de l'application visée, qu'elle soit catalytique, optoélectronique, biomédicale ou autre. Les métaux de transition du bloc *d* dans le cas de ce travail (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) sont particulièrement intéressants en raison de leur capacité à participer à des processus redox multi-électroniques, ainsi qu'au processus de transfert de charge intramoléculaire, tels que le *Metal-to-Ligand Charge Transfer* (MLCT) et le *Ligand-to-Metal Charge Transfer* (LMCT). Ces transitions électroniques confèrent aux complexes des propriétés photophysiques et photochimiques

spécifiques, qui sont exploitées dans divers domaines comme la photoluminescence, la photocatalyse, ou encore l'électronique moléculaire.¹⁴⁴ Le Cu(II), avec sa configuration d^9 , rencontre souvent l'effet Jahn-Teller et engendre une variété géométrique (octaédrique, plan carré, tétraédrique) et des propriétés spectroscopiques (UV-vis) expliquant son rôle en catalyse redox et les systèmes biomimétiques.¹⁴⁵ Zn(II) et le Cd(II) tous deux ont une configuration d^{10} les rendant diamagnétiques. Ils sont ciblés pour les propriétés luminescentes de leurs composés.¹⁴⁶ Le Co(II) avec sa configuration d^7 , a la possibilité de moduler ses états de spin (haut et bas) ce qui lui confère des comportements magnétique et électroniques commutables.^{147,148} Les éléments du bloc f , en particulier les lanthanides, se distinguent par leur état d'oxydation stable, généralement +3, ainsi que par leur forte affinité pour les ligands donneurs durs.¹⁴⁹ Cette chimie de coordination spécifique permet la formation de complexes hautement stables, souvent dotés de topologies géométriques sophistiquées. De plus, les propriétés optiques et magnétiques des lanthanides, notamment leur luminescence à longue durée de vie et leur comportement paramagnétique anisotrope, en font des composants clés pour des applications dans les domaines des matériaux photoniques, des aimants moléculaires et des agents de contraste pour l'imagerie médicale.¹⁵⁰ Ainsi, le choix des centres métalliques (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) dans le cadre de cette étude repose sur une approche rationnelle fondée sur leurs propriétés électroniques, structurales et fonctionnelles. Ces ions métalliques présentent un fort potentiel pour le développement de systèmes moléculaires avancés, à haute valeur ajoutée technologique.

2.4 Synthèses des ligands

2.4.1 Substitution nucléophile aromatique ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$)

La substitution nucléophile aromatique ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) est une réaction au cours de laquelle un nucléophile (espèce riche en électrons) remplace un groupe partant sur un noyau aromatique. Ce processus est favorisé par la présence des groupements électroattracteurs (EWG : Electron withdrawing group) sur le noyau aromatique comme les $-\text{NO}_2$ (nitrite), $-\text{CN}$ (cyano), $-\text{CF}_3$ (trifluorométhyle) ou $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (trifluorométhanesulfonyle) etc. Ces derniers stabilisent l'intermédiaire réactionnelle, un complexe de type Meisenheimer, par

délocalisation électronique.¹⁵¹ Le mécanisme se produit en deux étapes : l'addition nucléophile sur l'atome de carbone portant le groupement partant (Br, F, ou Cl), suivi d'une élimination rétablissant l'aromaticité (Schéma 2.5).¹⁵² L'attaque nucléophile conduit à un carbone hybridé sp^3 temporairement instable, comblé par la présence des groupements électroattracteurs ce qui conduit à la réaromatisations pour donner le produit substitué.¹⁵³ Ainsi, la combinaison d'un bon groupement partant et de substituants attracteurs électroniques est essentielle pour assurer la faisabilité de la transformation.

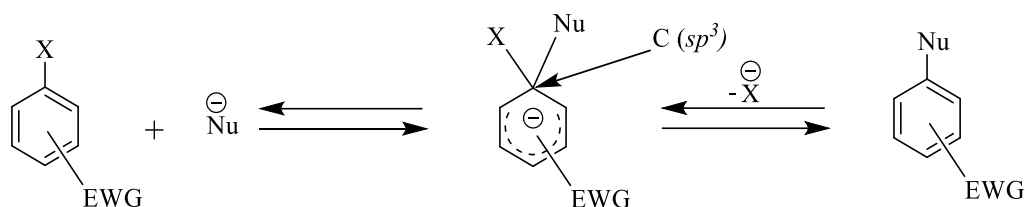


Schéma 2.5 Mécanisme générale de la substitution nucléophile aromatique avec la présence avec la présence des groupements électroattracteurs (EWG : Electron withdrawing group).¹⁵²

2.4.2 Synthèse des ligands Py-CN

Dans une procédure générale (Schema 2.6), un ballon à fond rond, muni d'une ligne de Schlenk et préalablement dégazé sous un flux d'argon, a été chargé avec du benzène-1,4-diol (1,62 g, 14,71 mmol, 1,0 équiv.) et avec du carbonate de potassium (5,27 g, 38,13 mmol, 2,6 équiv.), lesquels ont été dissous dans un mélange 1/1 (v/v) DMF/toluène anhydres (40 mL). Sous atmosphère d'argon, le 6-bromo-pyridine-2-carbonitrile (7,01 g, 38,24 mmol, 2,6 équiv.) a été introduit au mélange réactionnel, qui a été chauffé à 120 °C pendant 72 heures. Après refroidissement à température ambiante, une extraction liquide-liquide ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$) par décantation a été effectuée, dont la phase organique était soluble dans le dichlorométhane et les phases inorganique dans l'eau. Les phases organiques ont été combinées, séchées sur sulfate de magnésium anhydre et filtrées. Le solvant a été ensuite éliminé par évaporation sous pression réduite. Le résidu obtenu a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice, dont l'éluant est un mélange 50% acétate d'éthyle/ 50% hexane (50:50), pour obtenir le composé. Cette procédure a été reproduite

en remplaçant le 6-bromo-pyridine-2-carbonitrile par le 5-bromo-pyridine-2-carbonitrile et le 4-bromo-pyridine-2-carbonitrile, permettant ainsi l'obtention de la série des composés isomérique **2** et **3**.

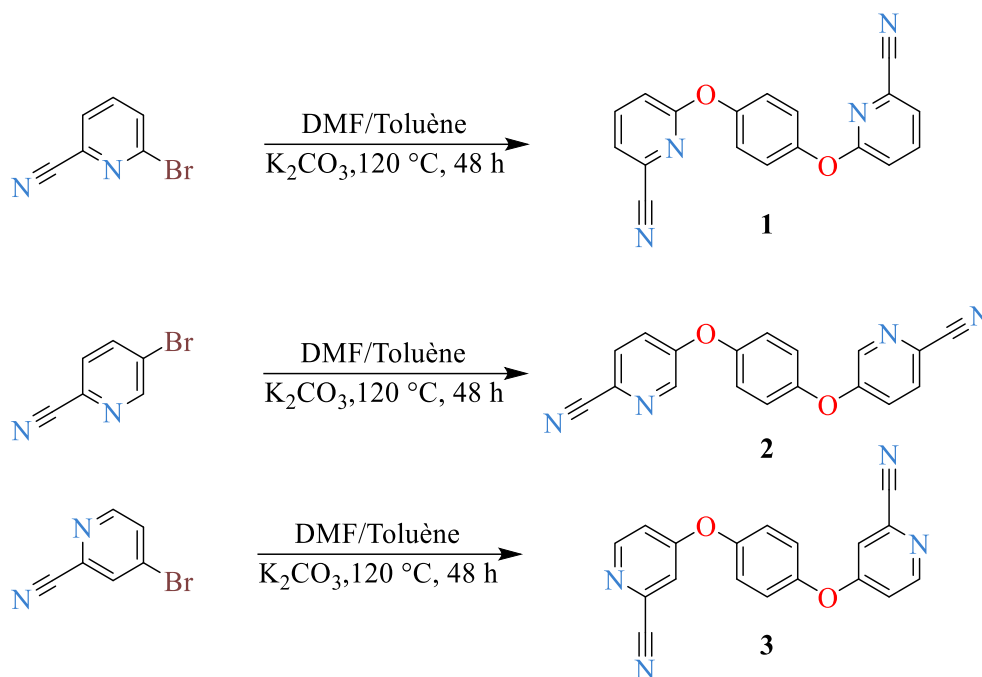


Schéma 2.6 Voie de synthèse des composés **1-3**.

2.4.3 Synthèse des Py-DAT

La synthèse des ligands Py-DAT est la conversion de chacun des composés **1** à **3** (Py-CN) soigneusement séchés (1,00 g, 3,17 mmol, 1,00 équiv.) mélangé individuellement avec du dicyandiamide (0,668 g, 7,95 mmol, 2,50 équiv.) et de l'hydroxyde de potassium (0,650 g, 11,58 mmol, 2,5 équiv.), puis dissous dans du méthoxyéthanol (30 mL). Chaque mélange réactionnel ainsi préparé a été chauffé à reflux pendant 16 heures, puis refroidi à température ambiante. L'ajout d'eau au milieu réactionnel a provoqué la formation d'un précipité blanc. Ces précipités ont été filtrés et lavés à l'eau chaude afin d'obtenir les composés **4** à **6** sur leur forme pure.

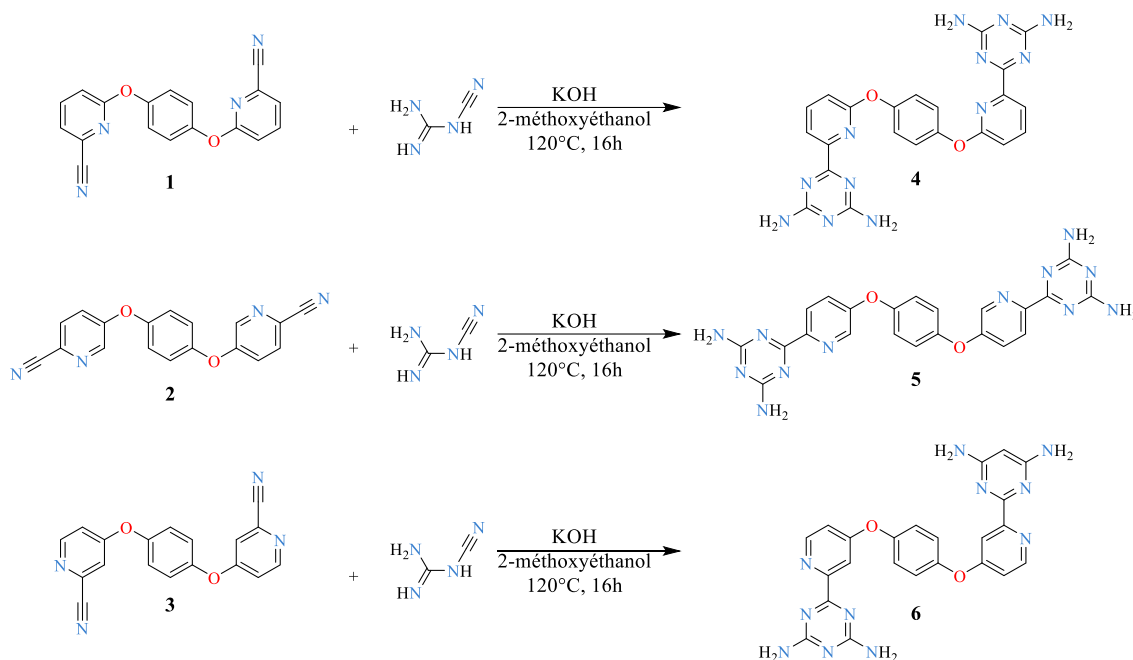


Schéma 2.7 Voie de synthèse des composés Py-DAT 4-6.

2.4.4 Synthèse du ligand Py-COOH

Dans une procédure typique (Schema 2.8), le composé **1** (1,00 g, 3,17 mmol, 1,00 équiv.) ainsi que de l'hydroxyde de potassium (KOH, 1,25 g, 22,27 mmol, 7,00 équiv.) ont été solubilisés dans un mélange 1/1 (v/v) éthanol/eau (40 mL). Le mélange réactionnel obtenu a été porté à reflux sous agitation constante pendant une nuit (environ 12 à 16 heures) afin d'assurer la conversion complète du nitrile en groupement carboxylate). À l'issue de cette période de chauffage, la solution a été lentement refroidie jusqu'à température ambiante. Le milieu réactionnel a été ensuite acidifié avec précaution, par l'addition lente et contrôlée d'acide chlorhydrique concentré (HCl, 37%), sous agitation constante, jusqu'à atteindre un pH autour de 3. Cette acidification contrôlée a induit la formation immédiate du produit désiré comme précipité blanc finement dispersé. Le précipité formé a été isolé quantitativement par filtration sur papier filtre Whatman numéro 4 et lavé abondamment avec de l'eau distillée afin d'éliminer toute impureté minérale résiduelle. Le solide ainsi obtenu a été séché sous vide à température modérée (environ 50-60 °C) pendant plusieurs heures pour fournir le composé Py-COOH à l'état purifié.

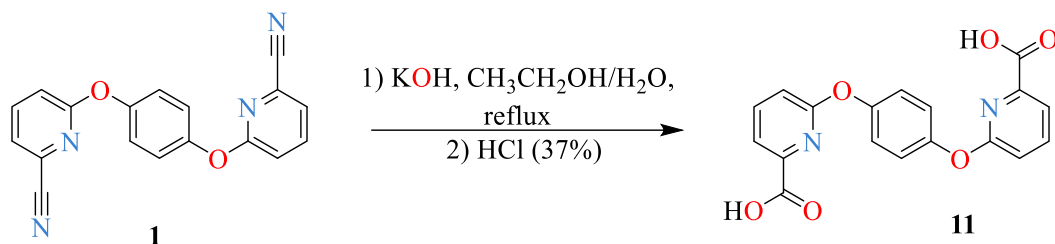


Schéma 2.8 Voie de synthèse du ligand Py-COOH.

2.5 Synthèse des composés de coordination

2.5.1 Les complexes à base de Py-DAT

Synthèse des complexes Les complexes bimétalliques des ligands Py-DAT ont été synthétisés à reflux, suivie d'une cristallisation par diffusion lente (Schéma 2.9). Plusieurs essais ont été réalisés afin d'identifier les conditions optimales permettant l'obtention de cristaux exploitables pour la suite des études. Les conditions expérimentales ont été harmonisées pour tous les complexes bimétalliques, notamment concernant le solvant utilisé et la durée de réaction. Le ligand Py-DAT seul a d'abord été dissous dans l'acétonitrile et chauffé à reflux pendant 12 heures. À l'issue de cette étape, une quantité appropriée du sel métallique correspondant a été introduite dans le mélange réactionnel selon le rapport molaire souhaité, et le reflux a été poursuivi pendant 48 heures supplémentaires. Le mélange a ensuite été refroidi à température ambiante, puis filtré sur papier filtre Whatman numero 4.

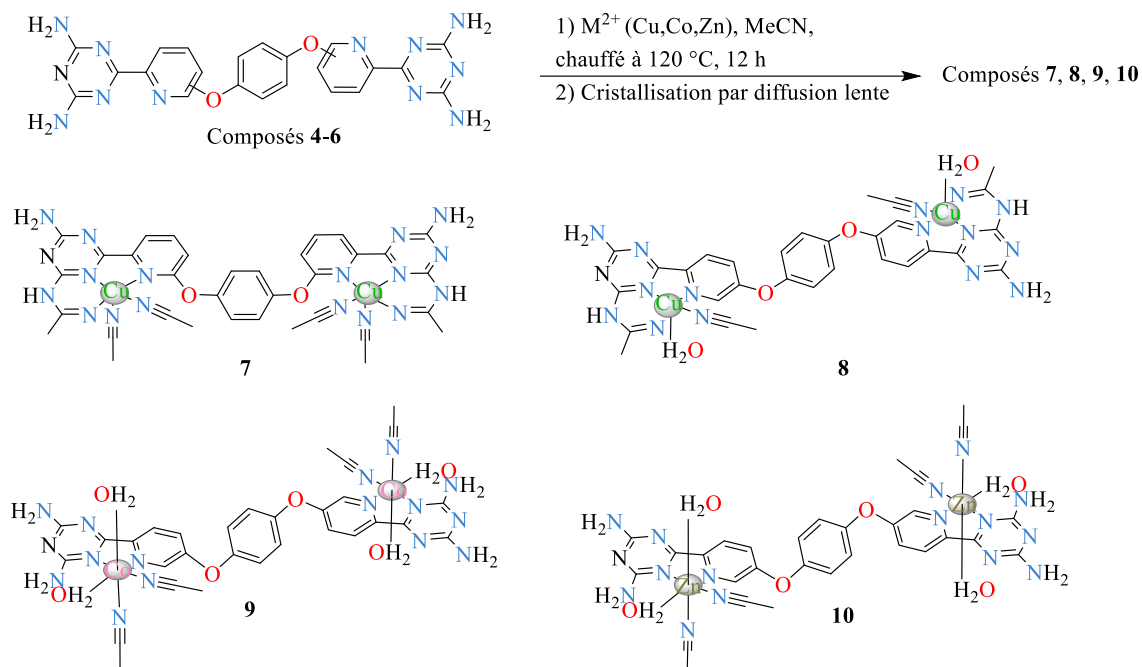


Schéma 2.9 Étapes de synthèse des complexes à base de Py-DAT (7 à 10).

La cristallisation a été réalisée par diffusion lente (Figure 2.1) d'un solvant externe volatil (méthanol, acétonitrile, acétone, dichlorométhane, chloroforme, toluène, acétate d'éthyle ou isopropanol) dans la solution mère, favorisant ainsi la formation lente et contrôlée des cristaux.

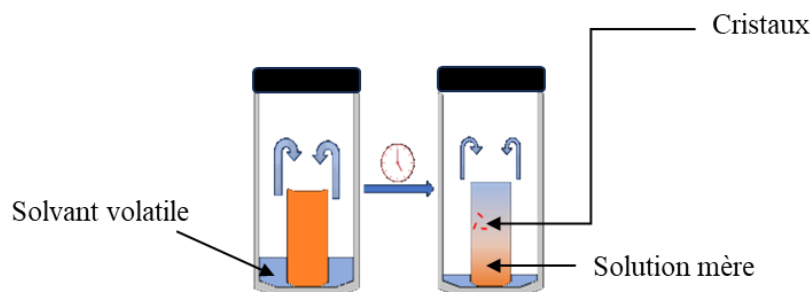


Figure 2.1 Cristallisation par diffusion lente des composés à base de Py-DAT.

2.5.2 Les composés à base Py-COOH

Tous les composés à base de Py-COOH ont été synthétisés selon une méthode solvothermique. Cette approche consiste à dissoudre initialement le ligand organique dans différents solvants tels que le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile (MeCN) ou le méthanol, tandis que les sels métalliques sont préalablement solubilisés dans l'eau, l'acétonitrile ou le méthanol. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés afin d'optimiser les conditions de synthèse dont le rapport molaire entre le ligand et les ions métalliques, la durée et la température de réaction, la nature du solvant et proportion des mélanges. Deux séries distinctes de composés de coordination ont ainsi été obtenues. La première série, à base d'ions de métaux de transition, met en évidence l'obtention des structures discrètes avec le Co(II), et des chaînes polymériques avec les ions Cd(II) et Zn(II). La deuxième série, contenant des ions lanthanides Nd(III), Eu(III) et Tb(III), présente exclusivement des structures polymériques. Toutes les réactions ont été réalisées dans des flacons réactionnels de 20 mL, dans un mélange 1/1 (v/v) DMF/eau, chauffé à 100 °C pendant 72 heures et refroidi progressivement à température ambiante (Schémas 2.10). Les cristaux formés directement dans le mélange réactionnel ont été isolés par filtration, purifiés par plusieurs lavages au méthanol et séchés sous vide à 60 °C pendant 4 heures. Les structures cristallographiques et les détails de chaque synthèse des composés sont discutés dans le Chapitre 4 pour les composés à base de Co(II), Cd(II) et Zn(II) tandis que les composés à base de Nd(III), Eu(III) et Tb(III) sont discutés dans le Chapitre 5.

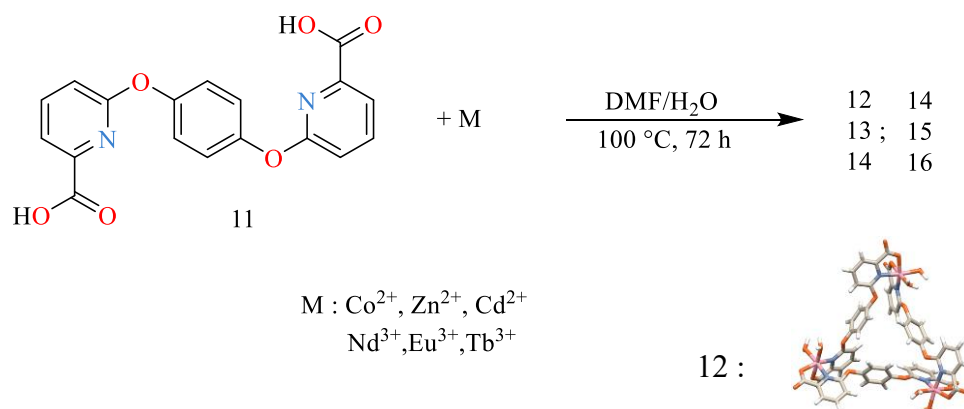


Schéma 2.10 Synthèse solvothermique des composés à base de Py-COOH; la structure du complexe discret de cobalt(II) est illustré comme exemple.

2.6 Matériels et techniques caractérisations

2.6.1 Matériels

Tous les réactifs chimiques utilisés pour la synthèse des ligands et les composés de coordinations ont été acquis auprès de fournisseurs certifiés tels qu'Alfa Aesar, Sigma-Aldrich et TCI Scientific, présentant des puretés supérieures à 98 %, et ont été utilisés sans purification préalable. Les solvants achetés auprès de ces fournisseurs ont été utilisés sans purification préalable. Les instruments de caractérisations comme : la diffraction des rayon-X, l'analyse élémentaire, spectrométrie de masse, étaient disponible grâce aux collaborations entre notre laboratoire et l'université de Montréal.

2.6.2 Techniques de caractérisation

2.6.2.1 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour identifier précisément les groupements fonctionnels caractéristiques présents dans les réactifs et les produits finaux des réactions étudiées. FTIR repose sur l'analyse des vibrations moléculaires induites par l'absorption du rayonnement infrarouge.¹⁵⁴ Le spectrophotomètre utilisé était un modèle Nicolet iS10 Smart Thermo Scientific (Figure 2.2) couvrant une plage spectrale étendue de 450 à 4500 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées directement sur les composés après la synthèse et la purification, que ce soient des cristaux ou des poudres des ligands organiques ou des composés de coordination. Les spectres ainsi obtenus ont été traités à l'aide du logiciel OMNIC (Thermo Scientific), permettant une analyse fine des bandes d'absorption caractéristiques associées aux vibrations spécifiques de chaque groupement fonctionnel.



Figure 2.2 Spectromètre Nicolet iS10 Smart (Thermo Scientific).

2.6.2.2 La spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse (fr. SM, angl. MS) est une méthode analytique de référence pour déterminer la masse moléculaire des espèces chimiques, ainsi que pour assurer leur identification et, dans de nombreux cas, leur quantification. Elle repose sur la production d'ions dans une source d'ionisation ou au sein d'une chambre de collision, suivie de la séparation et de la détection de ces ions selon leur rapport masse/charge (m/z).¹⁵⁵ Les spectres de masse ainsi obtenus fournissent des informations précieuses sur la composition élémentaire des composés analysés, permettant notamment d'identifier d'éventuels fragments caractéristiques. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal, à l'aide d'un spectromètre de masse TOF/Q-TOF de la compagnie Agilent (Figure 2.3), qui utilise l'ionisation par électro-nébulisation (ESI-Electrospray Ionisation), en mode positif ou négatif et avec calibration interne.



Figure 2.3 Spectromètre de masse TOF/Q-TOF de la compagnie Agilent.

2.6.2.3 La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN repose sur le phénomène de résonance des noyaux atomiques possédant un spin nucléaire non nul lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique externe intense. En réponse à ce champ, les noyaux absorbent des radiofréquences spécifiques dépendant de leur environnement chimique immédiat, générant ainsi des signaux distinctifs permettant l'identification précise des structures moléculaires. Les spectres RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker fonctionnant à une fréquence de 400 MHz (Figure 2.4). Les ligands et les intermédiaires réactionnel ont été dissous dans du diméthylsulfoxyde deutéré ($\text{DMSO-}d_6$), solvant permettant une solubilisation optimale ainsi qu'une faible interférence spectrale. Les spectres obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel TopSpin 4.0.9 (version académique gratuite), qui offre des outils performants pour le traitement et l'interprétation des données spectrales, facilitant ainsi la détermination structurale détaillée des composés analysés.



Figure 2.4 Appareil de RMN de Bruker 400 MHz.

2.6.2.4 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire (CHN), est couramment utilisée en chimie pour déterminer la composition élémentaire d'un composé. Sous un flux d'oxygène, l'échantillon est chauffé à haute température, provoquant la combustion des carbones en CO_2 l'hydrogène en H_2O le soufre e SO_2 et les azotes oxydes d'azotes. Ces gaz sont ensuite acheminés vers une zone de réduction, qui convertit les oxydes d'azote en N_2 , avant leur séparation et leur quantification individuelle par un détecteur à conductivité thermique. Les données obtenues permettent de calculer les teneurs en carbone, hydrogène et azote. Cette technique garantit la validation précise des teneurs en carbone, azote et hydrogène tout en garantissant la pureté et la confirmation de la formule empirique des composés analysés.¹⁵⁵ Les analyse élémentaire dans ce travail ont été réalisées à l'aide d'un appareil de FlashSmart de Thermo Scientific (Figure 2.5). Les résultats rapportés concernent exclusivement les teneurs en carbone, hydrogène et azote (CHN).



Figure 2.5 Instrument d'analyse élémentaire FlashSmart de Thermo Scientific.

2.6.2.5 Diffraction des rayons X sur monocristal (SC-XRD)

Le principe de la diffraction des rayons X sur monocristal repose sur l'interaction d'un faisceau monochromatique avec les plans réticulaires du cristal, conformément à la loi de Bragg, entraînant des interférences constructives et destructives caractéristiques de la structure atomique. L'enregistrement des intensités diffractées sous différents angles permet de déterminer la position et l'agencement des atomes au sein de la maille cristalline.¹⁵⁶ Les données cristallographiques ont été collectées au moyen de plusieurs diffractomètres pour des mesures sur monocristal, chacun étant adapté à des configurations expérimentales spécifiques. Le premier, un Bruker Smart à trois cercles, est équipé d'une source Incoatec IMuS ($\text{CuK}\alpha$), d'un miroir optique Quazar MX et d'un détecteur CCD APEX II. Le second, est un Bruker Venture, inclut un goniomètre Kappa, une source Metaljet ($\text{GaK}\alpha$), une optique Helios MX et un détecteur CMOS Photon III dont les mesures effectuées ont été réalisées à l'Université de Montréal (Figure 2.6). Enfin, un appareil Rigaku à quatre cercles, doté d'une source $\text{CuK}\alpha$ et d'un détecteur CCD EosS2, a également été utilisé. Les données expérimentales, recueillies dans diverses conditions de collecte, ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel Olex2, ce qui a permis la résolution et la finalisation fiables des structures tridimensionnelles correspondantes.^{157,158}



Figure 2.6 Appareil pour des mesures SC-XRD de Bruker.

2.6.2.6 Diffraction des rayons X sur poudre (P-XRD)

Le principe de la diffraction des rayons X sur poudre s'appuie sur la collecte des rayons X diffractés issue d'une source monochromatique par un échantillon cristallin composé d'une multitude de microcristaux orientés de manière aléatoire. La détermination comprend, l'indexation et identification du groupe d'espace, résolution initiale, puis le raffinement final. Bien que l'analyse par monocristal offre une résolution atomique plus précise et une détermination directe de la structure, la diffraction sur poudre présente l'avantage d'imposer moins d'exigences quant à la qualité cristalline et permet une caractérisation rapide de la pureté d'un produit.¹⁵⁹ Les analyses PXD ont été réalisées sur un instrument Malvern PanAlytical Empyrean 3, muni d'une source $\text{CuK}\alpha$, et d'un détecteur PIXcel3D (Figure 2.7). Les données expérimentales obtenues sont comparées aux données théoriques, générées à partir des fichiers CIF (Crystallographic Information Files) du monocristal, à l'aide du logiciel Mercury (Cambridge). La concordance des pics confirme la présence d'une même phase.¹⁶⁰



Figure 2.7 Instrument Malvern Panalytical Empyrean 3, pour les mesures de P-XRD.

2.6.2.7 Spectroscopie UV-Vis à réflectance diffuse

La spectroscopie UV-visible à réflectance diffuse (UV-Vis-DRS) constitue une méthode analytique permettant la caractérisation approfondie des propriétés optiques et électroniques des matériaux à l'état solide, particulièrement ceux se présentant sous forme de poudres ou de films minces. Cette technique a été employée afin d'analyser les propriétés optiques des composés examinés. Chaque composé a été préalablement broyé en une poudre fine afin d'assurer une homogénéité optimale, puis placé uniformément entre deux plaques de quartz transparentes.¹⁶¹ Les mesures spectrales ont été réalisées à température ambiante sur une plage allant de 200 à 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Agilent Cary 60 (Figure 2.8). L'analyse des spectres obtenus s'appuie sur la conversion des données de réflectance mesurées à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk (équation 2.1),

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Équation 2-1}$$

qui établit une relation directe entre la réflectance diffuse observée et les coefficients d'absorption des échantillons solides. À partir de cette fonction, les énergies des bandes

interdites (band gaps) directes et indirectes des composés dans ce travail ont été déterminées grâce à des tracés de Tauc.¹⁶²



Figure 2.8 Spectrophotomètre UV-Visible Agilent Cary 60.

2.6.2.8 La spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission permet d'étudier les propriétés d'émission lumineuse de composés. Le principe de cette méthode repose sur l'excitation des molécules ou ions par un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde spécifique, suivi d'une radiation lumineuse caractéristique. Les mesures d'émission/ photoluminescence ont été utilisées pour évaluer les propriétés d'émission des composés synthétisés dans le cadre de ce travail de recherche. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante en milieu aqueux. À cette fin, les échantillons solides ont été finement broyés puis immergés dans des solutions aqueuses contenant divers ions métalliques (Al^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{3+}). Les spectres d'émission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Agilent (Figure 2.9) dans une plage de longueurs d'onde allant de 300 à 600 nm, avec une excitation fixée à 290 nm, permettant ainsi d'évaluer précisément l'effet des différents ions métalliques sur les caractéristiques photoluminescentes des composés étudiés.



Figure 2.9 Spectrofluorimètre Agilent Eclipse 60.

2.6.2.9 Analyse thermogravimétrique

Le principe de l'analyse thermogravimétrie repose sur la mesure en continu de la masse d'un échantillon soumis à une rampe de température, permettant ainsi de détecter les pertes de masse associées à la volatilisation de solvants, à la décomposition thermique.¹⁶³ La stabilité thermique des composés a été évaluée par analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle (ATG/DTG), au moyen d'un appareil Diamond Pyris 6000 de Perkin-Elmer (Figure 2.10). Les mesures ont été réalisées entre 30 °C et 800 °C, avec un taux de chauffage fixe de 10 °C/min, sous une atmosphère d'azote maintenue à un débit de 20 mL/min. L'analyse de la dérivée première des courbes de masse (DTG) permet de localiser précisément les étapes de dégradation et de décomposition spécifiques à chaque composé.



Figure 2.10 Instrument de ATG STA 6000 de Perkin-Elmer.

2.6.2.10 Analyse de surface Hirshfeld

L'analyse de surface Hirshfeld repose sur un principe novateur en cristallographie moléculaire, lequel consiste à traiter la molécule comme une entité intégrée de façon cohérente à son environnement cristallin, plutôt qu'à se limiter uniquement à l'analyse isolée des distances interatomiques. Elle permet ainsi de visualiser et de quantifier de manière exhaustive et non biaisée l'ensemble des contacts intermoléculaires grâce à des paramètres spécifiques tels que les distances internes (d_i), externes (d_e), normalisées (d_{norm}), ainsi que l'indice de forme et la courbure. En cartographiant ces propriétés sur une surface moléculaire, cette méthodologie facilite l'identification précise des interactions clés telles que les liaisons hydrogène, les interactions π - π ou encore les contacts spécifiques de type $\text{Cl}\cdots\text{O}$. De plus, elle permet une comparaison efficace entre différentes structures cristallines à travers des diagrammes caractéristiques, communément appelés empreintes digitales (fingerprint plot). Les analyses de surfaces de Hirshfeld ont été réalisées à l'aide du logiciel Crystal Explorer 19, nécessitant préalablement les fichiers CIF correspondants.^{164,165}

2.6.2.11 Réaction d'évolution d'hydrogène

Afin de quantifier précisément l'hydrogène produit, un chromatographe en phase gazeuse PerkinElmer Clarus 480 équipé d'un détecteur à conductivité thermique a été employé (Figure 2.11). Le milieu réactionnel est constitué de diméthylformamide (DMF) comme solvant, un donneur sacrificiel et source de protons la triéthanolamine (TEOA) et un photosensibilisateur à base de tris-bipyridine de ruthénium : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Le mécanisme réactionnel ainsi que les détails sont présentés dans le chapitre 3 section 3.3.9. Le système a été soumis à une irradiation par une source lumineuse à LED bleue d'une puissance de 10 W muni d'une longueur d'onde centrale de 445 nm. Ces conditions expérimentales sont comparables à celles déjà établies dans la littérature utilisant des systèmes similaires.^{166,167}



Figure 2.11 Appareil de Chromatographie en phase gazeuse de Clarus 480 PerkinElmer, et du photoréacteur (LED 10 W, 445 nm).

CHAPITRE III

Conception, synthèse et caractérisation des ligands pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) et de leurs complexes : de la substitution nucléophile à la coordination

Ce chapitre détaille :

- La synthèse des isomères de pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) et leur caractérisation par différentes techniques : spectroscopie infra-Rouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS), diffraction des rayons-X sur monocristal (SC-XRD)
- Étude des structures à l'état solide des ligands Py-DAT
- Synthèse et caractérisation des complexes bimétalliques d'amidine et de Py-DAT avec des ions métalliques de Co(II), Cu(II) et Zn(II)
- Étude des structures à l'état solide des complexes, ainsi que l'étude de leurs propriétés et leur application pour la production d'hydrogène par photocatalyse.

3.1 Résumé

La synthèse et la caractérisation des ligands pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT) et de leur complexes de coordination avec des ions métalliques de Co(II), Cu(II) et Zn(II) sont présentés. Les structures des composés sont regroupées dans le Schéma 3.1. La substitution nucléophile aromatique (S_NAr) de l'hydroquinone avec le bromocarbonitrile a conduit à la formation d'intermédiaire pyridyl-nitriles (Py-CN) dont trois isomères **1-3** ont été obtenus. Les composés **4-6** contenant le groupe fonctionnel pyridin-2-yl-[1,3,5]-triazine-2,4-diamine (Py-DAT) ont été obtenus par cyclisation des isomères **1-3** en utilisant le dicyandiamide et l'hydroxyde de potassium (KOH). Les composés **1-6** ont été caractérisés à l'aide des différentes techniques : FT-IR, HRMS, RMN et SC-XRD. La structure cristallographique des deux composés **4** et **6** révèle la présence d'interactions hydrogène donneur accepteur ($N\cdots H\cdots N$) classique des groupements diaminotriazines. L'étude des surfaces de Hirshfeld des ligands **4** et **6** a été réalisée pour appuyer la forte présence des interactions hydrogènes inter et intramoléculaires. Lors de la complexation le ligand **4** et **5** réagissent avec le solvant de réaction (acétonitrile), conduisant à la formation de fonction amidine dans les complexes **7** et **8**. La réaction de coordination du composé **5** avec différents ions métalliques (Cu^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+}) a permis de former les complexes bimétalliques correspondants (**8** à **10**). Les structures cristallines de ces complexes ont été déterminées par SC-XRD, aidant ainsi à élucider aussi la structure du

composé **5**, pour lequel, malgré de nombreux essais, il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux.

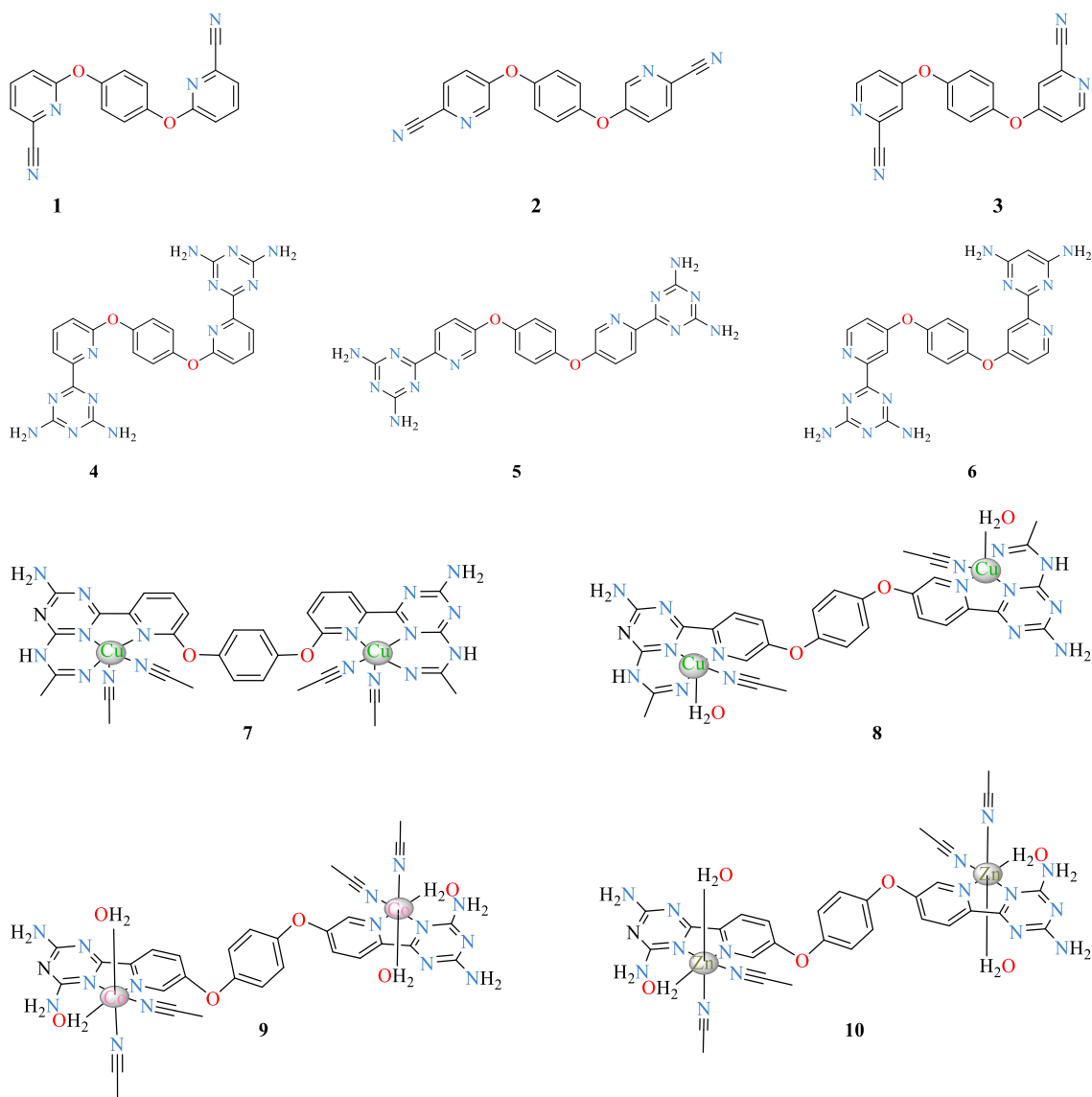


Schéma 3.1 Liste des composés présentés dans ce chapitre.

3.2 Introduction

La synthèse de nouveaux ligands polypyridines a attiré l'attention de nombreux chercheurs depuis plus d'une décennie en raison de leurs multiples fonctionnalités exploitables dans tous les aspects de la chimie de coordination.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Une attention particulière doit être accordée à la notion de nouveaux ligands organiques, car ils offrent

de grand potentiel en tant que connecteur ou espaceur pour la création de composés de coordination innovants tels que les MOFs, les polymères de coordination en chaîne 1D ou les complexes supramoléculaires. De nombreux articles de recherche ont déjà détaillé de diverses structures pouvant être obtenues aux différents types de ligands polypyridines.^{171–176} Selon la littérature, la majorité des ligands polypyridines sont synthétisés à l'aide de réactions de couplage croisé telles que les couplages de Suzuki, de Stille et de Sonogashira (formation de lien C-C) ou le couplage de Buchwald-Hartwig (formation de lien C-O).^{177–179} Ces procédés sont minutieux et comprennent plusieurs étapes de synthèse. Cette étude vise à mettre en avant une autre approche tout en évitant les différentes réactions de couplage en remplaçant un ou plusieurs cycles pyridines par la fonction diaminotriazine (DAT). Le concept consiste à synthétiser des composés intermédiaires pyridyl-nitrile, cruciaux pour le processus, par étherification de l'hydroquinone avec le bromocarbonitrile.¹⁸⁰ Cette étape est suivie d'une cyclisation par le dicyandiamide menant à l'obtention des ligands cibles Py-DAT. Il s'agit d'une réaction plus simple, rapide et efficace réalisée en deux étapes par rapport aux couplages croisés.^{98,181} Cette approche de synthèse conduit également à la formation de liaisons C-O, qui sont largement utilisées en synthèse organique des produits naturels en raison de leur présence abondante dans ces derniers.^{182–140,141} Contrairement à la plupart des processus d'étherification arylique, qui reposent sur la réaction de couplage croisé des liaisons C-O et nécessitent l'utilisation d'un catalyseur métallique,¹⁸³ nous avons utilisé la substitution nucléophile aromatique directe du O-H de l'hydroquinone avec des composés cyano-pyridyles bromés. Cette méthode est sans catalyseur métallique, rentable et présente des très bons rendements de synthèse.^{184,185} Ce travail décrit trois nouveaux composés diaminotriazines (**4–6**), mettant en évidence les schémas bien connus de liaisons hydrogène typiques des DAT. Des cristaux ont été obtenus pour les composés **4** et **6**, mais pas pour le composé **5**. Tous les ligands ont été soumis à des réactions de coordination, ce qui a conduit à la formation de complexes bimétalliques d'amidines (**7** et **8**) avec les ligands **4** et **5** et des ions Cu(II), et des complexes bimétalliques-DAT (**9** et **10**) avec le ligand **5** et les ions de Co(II) et Zn(II). Aucun complexe n'a pu être isolé à l'état solide avec le ligand **6**.¹⁸⁶

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Synthèse des composés 1-6

Les composés Py-DAT ont été obtenus en deux étapes distinctes : dans un premier temps, la synthèse des composés **1** à **3** qui ont été obtenus par la substitution nucléophile aromatique du 1'hydroquinone (benzène-1,4 diol) avec trois différents isomères de bromo-carbonitrile selon le (Schéma 3.2). Cette méthode permet l'addition-élimination durant la réaction car le brome est un bon groupement partant, en plus encore favorisé par la déficite électronique au niveau du cycle pyridine ce qui laisse une attaque nucléophile du benzène-1,4 préalablement déprotoné.¹⁸⁰ La seconde étape, est une réaction classique de formation des DAT, en mélangeant individuellement les composés intermédiaire **1** à **3** avec le diacyandiamide et l'hydroxyde de potassium dans le 2-méthoxyéthanol chauffé à 120 °C (Schéma 3.3).¹⁴¹ L'identité et la pureté des composés **1** à **3** ont été vérifiées par des techniques de caractérisation comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR). Les structures des composés **4** et **6** ont pu être caractérisé par la diffraction des rayons X sur monocristal (SC-XRD).

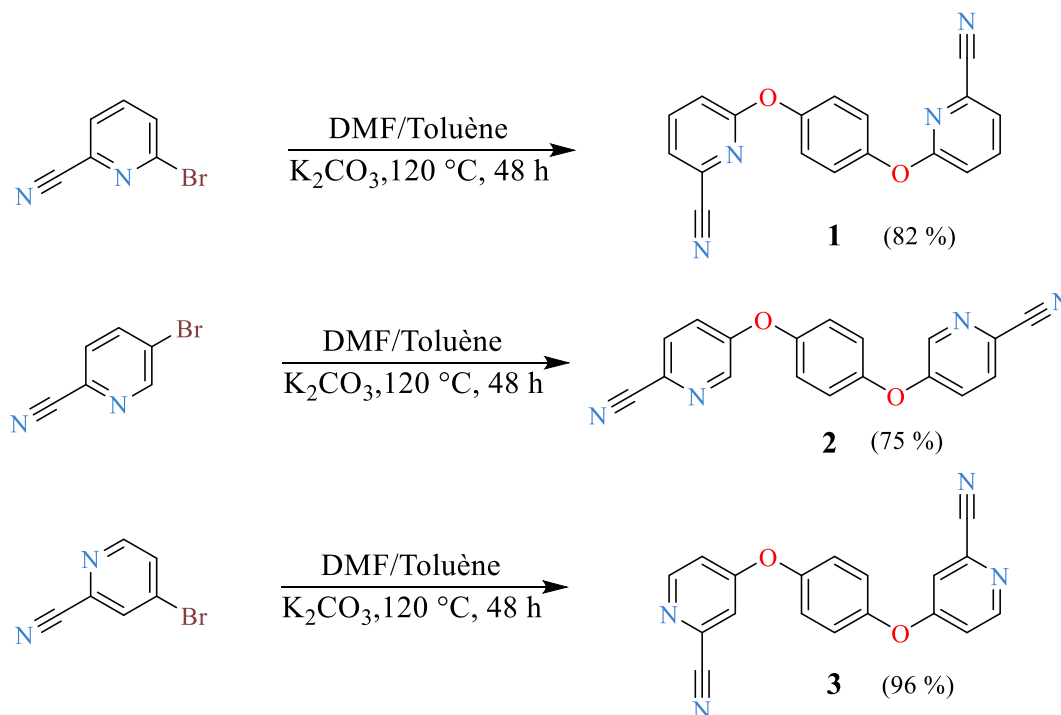


Schéma 3.2 Voie de synthèse des ligands **1-3**.

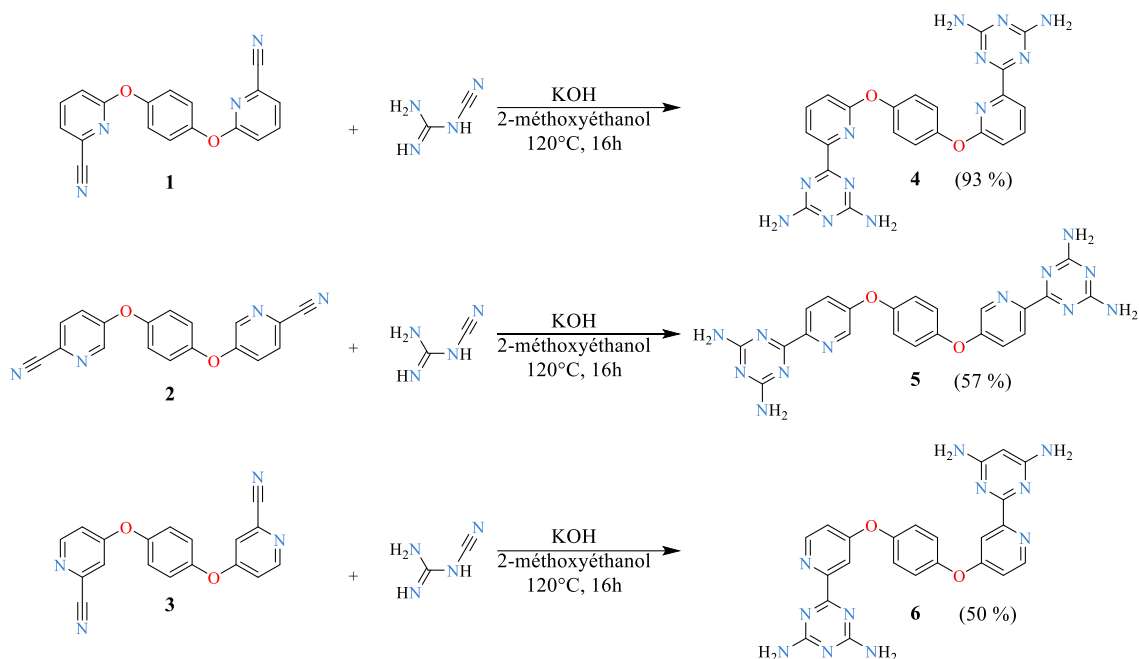


Schéma 3.3 Voie de synthèse des ligands 4-6.

3.3.2 Caractérisations des composés 1-6

3.3.2.1 Spectrométrie de masse à haute résolution

La caractérisation expérimentale par spectrométrie de masse à haute résolution en utilisant l'ionisation par électrospray (ESI-HRMS) correspond bien aux masses théoriques attendues pour tous les composés **1** à **6**, dont les valeurs expérimentales et théoriques sont cohérentes avec des erreurs relatives inférieures à 5 ppm (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 Résultats HRMS pour **1** - **6** : valeurs comparatives des masses théoriques et mesurées, avec l'erreur relative (ppm).

Composé	m/z théorique	m/z mesuré	Erreur relative (ppm)
1	315,08765	315,08775	0,32
2		315,08859	2,98
3		315,08750	0,48
4	483,17484	483,17713	4,74
5		483,17668	3,81
6		483,17437	0,97

3.3.2.2 Spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR pour **1-6** sont présentés dans la (Figure 3.1), montrant la transformation du groupement nitrile en diaminotriazine par la présence des modes de vibrations $\nu(\text{CN})$ et $\nu(\text{NH}/\text{NH}_2)$. Les composés **1-3** montrent des bandes caractéristiques au modes de vibration du groupement $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vers 2234 cm^{-1} , la liaison $\nu(\text{C-Npy})$ de l'anneau pyridyle vers 1625 cm^{-1} et de la liaison $\nu(\text{C-O})$ vers 1106 cm^{-1} . Pour les composés **4-6**, des bandes larges typiques des étirements symétriques et asymétriques des liens N-H dans la plage de $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ confirment la présence des groupements NH/NH_2 . Des bandes attribuées au modes de vibrations des liaisons C-Npy et C-O sont également observées. Les valeurs des différents modes de vibrations présents dans chaque composés sont présentées dans les sections 3.4.2 et 3.4.3.

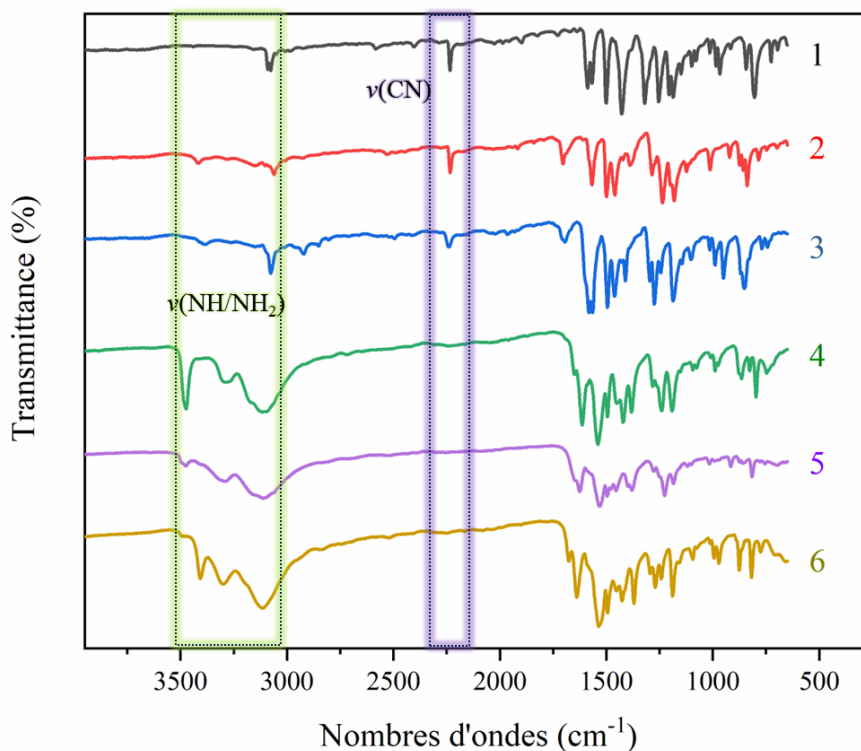


Figure 3.1 Spectres FTIR des composés **1-6**.

3.3.2.3 Spectroscopie RMN

L'analyse des spectres RMN du proton ^1H des composés **1-6** révèle la présence de groupes NH_2 sur les cycles diaminotriazine. Les protons NH_2 des cycles diaminotriazine

apparaissent sous forme de signaux légèrement larges autour de 6,5-6,7 ppm pour les trois isomères. Toutes les assignations des signaux de protons pour **1-3** sont cohérentes avec les prédictions (Annexe/Appendice, Figure S.7.3) et les mêmes types de signaux apparaissent pour les composés finaux de type diaminotriazine (Figure 3.2) dans le cas des composés **5** et **6**. Malgré la réalisation des expériences RMN du proton ^1H à 80 °C pour **4-6** dans le but de solubiliser les composés car aucun signal distinguable n'a pu être collecté à température ambiante, les signaux larges observés pour **4** compliquent l'assignation des protons, tandis que des bons signaux ont été collectés avec **5** et **6**. Cette largeur des signaux dans le spectre ^1RMN du ligand **4** peut être expliquée par un effet stérique des hydrogènes adjacents à la pyridine et à la diaminotriazine, ainsi que par les effets de liaison hydrogène, classiques pour les groupes fonctionnels diaminotriazines.^{168,187} Pour **5** et **6**, le comportement des signaux des protons reste globalement stable, les déplacements chimiques associés aux groupements NH_2 étant en parfaite corrélation avec les valeurs attendues, ce qui confirme la préservation de la structure chimique au cours des différentes étapes de synthèse.¹⁸⁸ Les spectres RMN du carbone (^{13}C) des composés **1-3**, présentés dans les Annexe/Appendice, Figure S.7.7 à Figure S.7.9, montrent un nombre de signaux de carbone conforme à leurs structures chimiques. En raison de la faible solubilité des composés **4-6**, de nombreux efforts ont été déployés comme changement de solvant, enregistrement des spectres à chauds entre 80° à 120 °C, augmentation des nombres de scan par minutes, aucun signal n'a pu être enregistré pour les spectres RMN carbone (^{13}C). Cependant, très peu de signaux ont été détectés, et ceux-ci se chevauchent avec le bruit de fond, rendant l'assignation des signaux difficile.

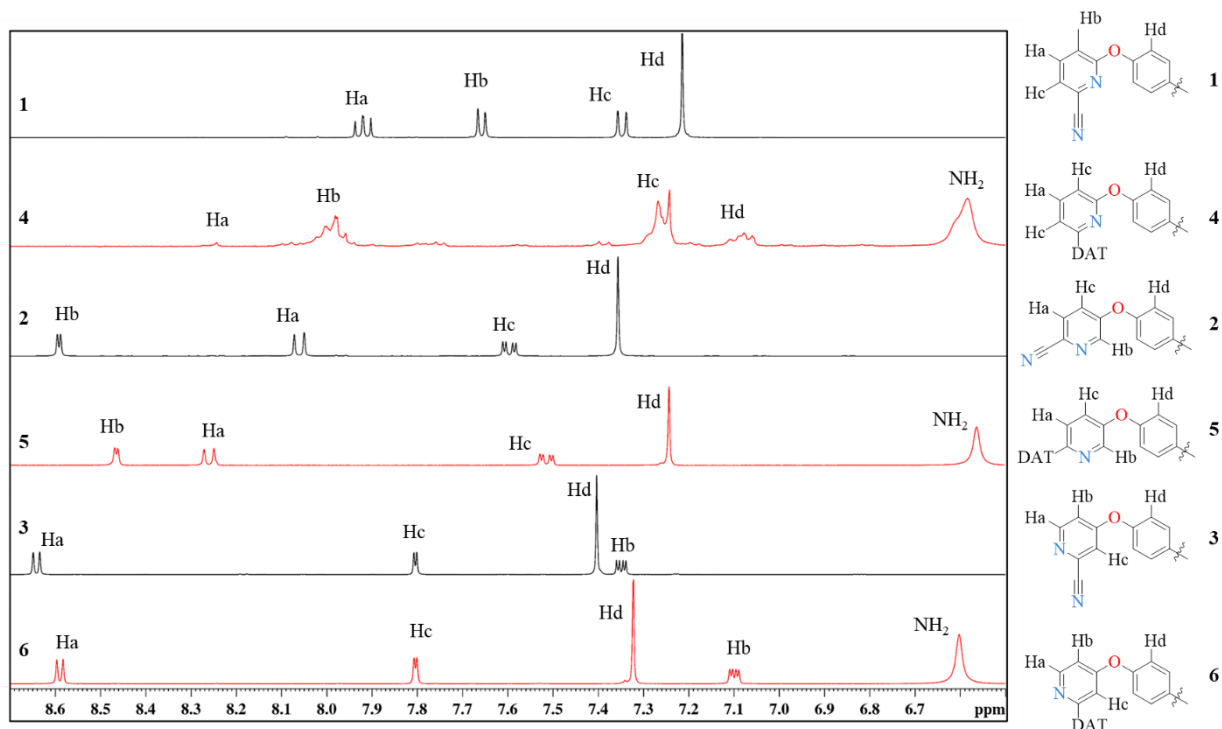


Figure 3.2 Spectres RMN ^1H (400 MHz, 23 °C) superposés de **1-3** (en noir) et de **4-6** (en rouge), enregistrés dans $\text{DMSO}-d_6$.

3.3.3 Structures cristallines des ligands

Les structures cristallines des composés **4** et **6** ont été élucidées et sont discutées ci-dessous. En dépit de nombreux efforts déployés de différentes techniques de cristallisation à part la diffusion lente, la cristallisation par couche, par précipitation directe puis dissolution, évaporation à température ambiante, aucun cristal n'a pu être isolé pour le composé **5**. Pour pallier ce manque d'information, notre étude est poussée sur leurs réactions de coordination avec des métaux de transition ce qui permettra d'avoir des informations plus précises des ligands. Les structures cristallines et les complexes de coordinations avec les ligands **4** et **5** sont discutés ci-dessous. Les structures cristallines des ligands et des composés de coordination ont été élucidées par analyse de diffraction des rayons X sur monocristal, permettant de clarifier les structures chimiques et les interactions de liaison hydrogène de ces composés. La réaction de coordination a été essentielle pour répondre aux questions intrigantes concernant la structure des ligands. Les ligands **4-6** ont été soumis à des réactions de coordination

avec des ions métalliques. Seuls les composés **4** et **5** ont réussi à former des complexes de coordination, produisant des complexes bimétalliques d'amidines et de bimétallique de DAT.

Composé **4** : des cristaux incolores ont été obtenu à partir de TFA/H₂O et appartient au groupe d'espace monoclinique $P\bar{1}$. Le diaminotriazine est protoné sur l'atome N4 dans le cristal, formant un dication (**4_2H**)²⁺, tandis que les anions trifluoroacétate (TFA⁻) équilibrent la charge positive. Le long du plan de l'anneau benzénique, la fonction symétrique pyridyl-DAT est en configuration *trans* et hors du plan des anneaux benzéniques. Cette flexibilité est due à la liaison C-O-C de la fonction aryle. La structure cristalline du DAT révèle une interaction de type liaison hydrogène N-H...N, entraînant la formation d'une chaîne unidimensionnelle. L'angle de torsion entre les anneaux pyridyles et triazinyles est de 2,4° de chaque côté. Le plan moyen des anneaux pyridyl-diaminotriazinyle et phényle forme un angle de 73,43°. La structure est composée de motifs de dications (**4_2H**)²⁺ connectés par des liaisons hydrogène impliquant les groupes DAT, selon le motif I (Schéma 2.3; distance moyenne N-H...N = 2,96(1) Å). Ces liaisons hydrogène forment des chaînes cationiques. Les contre-ions de trifluoroacétate et les molécules d'acide trifluoroacétique (TFA⁻/TFA) renforcent les chaînes en formant de nombreuses liaisons hydrogène avec les atomes d'hydrogène libres des groupes NH₂. De ce fait, ces liaisons hydrogènes forment différents types de cycles donneur-accepteur comme $R_2^2(8)$ (impliquant deux atomes donneurs et accepteurs), illustrés sur la Figure 3.3. L'empilement moléculaire est soutenu non seulement par les interactions π - π , mais aussi par les différentes liaisons hydrogène entre les molécules de TFA⁻/TFA et les molécules d'eau montrées dans la Figure 3.3a. Les paramètres pour décrire la géométrie des liaisons hydrogène pour **4** sont fournis dans le (Tableau S.1, Annexe/Appendice). La structure tridimensionnelle consiste en un empilement de couches alternées de (**4_2H**)²⁺ et de molécules invitées H₂O, TFA et TFA⁻.

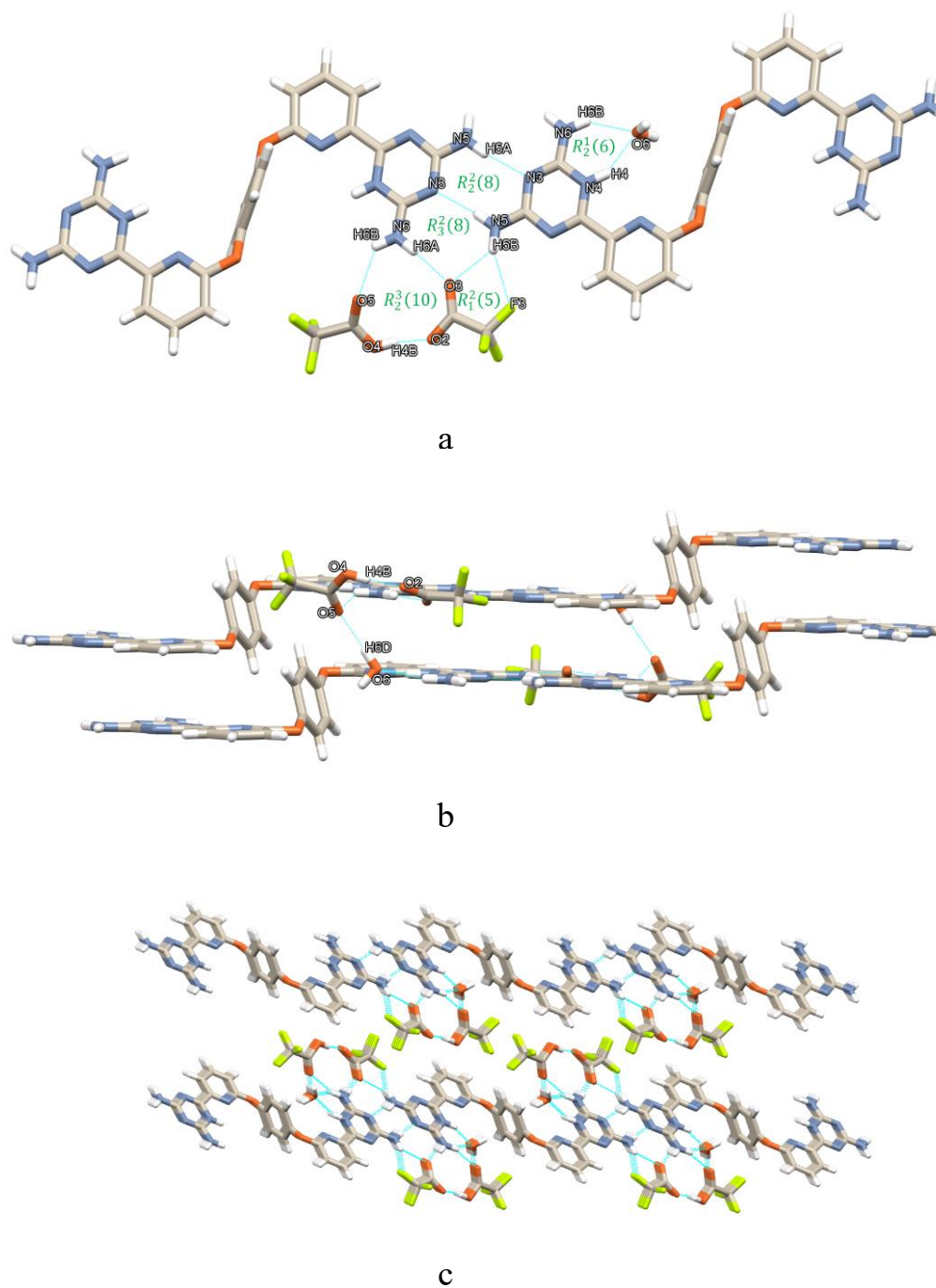


Figure 3.3 La structure à l'état solide du $(4_2\mathbf{H})^{2+}\cdot 2(\text{TFA}^-)\cdot 2(\text{TFA})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ cristallisé à partir de TFA/ H_2O : a) illustration des différentes liaisons hydrogène entre les molécules de TFA/ TFA^- et le motif DAT; b) empilement moléculaire du ligands illustrant les liaisons hydrogènes entre TFA/ TFA^- et H_2O ; c) expansion de la structure par les motifs des liaisons hydrogène.

Composé **6** : des cristaux incolores ont été obtenus après la dissolution du composé dans le DMSO, suivie d'un chauffage puis d'un refroidissement à température ambiante. La mesure de diffraction sur monocristal indique que le cristal appartient au groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. Il adopte une configuration *trans*, avec le groupe pyridyl-diaminotriazine en dehors du plan de l'anneau aryle. La structure est stabilisée par des liaisons hydrogène entre l'atome d'azote N1 sur l'anneau pyridyl et l'amine exocyclique du groupement triazinyl (Figure 3.4). Les groupements DAT ne s'associent pas *via* les motifs habituels de liaison hydrogène. À la place, les molécules du composé **6** s'organisent en amas selon le motif de liaison hydrogène montré sur le Figure 3.4, formant des couches avec des cavités en forme de parallélogrammes où se trouvent des molécules de DMSO. Chaque cavité contient quatre molécules de DMSO, retenues dans le réseau par des liaisons hydrogène entre l'atome d'oxygène du DMSO et les atomes d'hydrogène libres des groupes NH₂. Ces derniers assurent l'extension de la structure en unidimensionnel. Les paramètres pour décrire la géométrie des liaisons hydrogène pour **6** sont fournis dans le Tableau S.2 Annexe/Appendice. Les angles entre les anneaux pyridyl et triazinyl mesurent 9,8(1)°, tandis que le plan moyen des anneaux pyridyl-diaminotriazinyl et phényl forme un angle de 80,2(1)°. Ces angles sont légèrement plus élevés que ceux du composé **4**. Les données cristallographiques détaillées relatives aux deux ligands **4** et **6**, incluant les paramètres de maille, ainsi les indices de qualité d'affinement des structures sont présentés dans le Tableau S.3 (Annexe/Appendice).

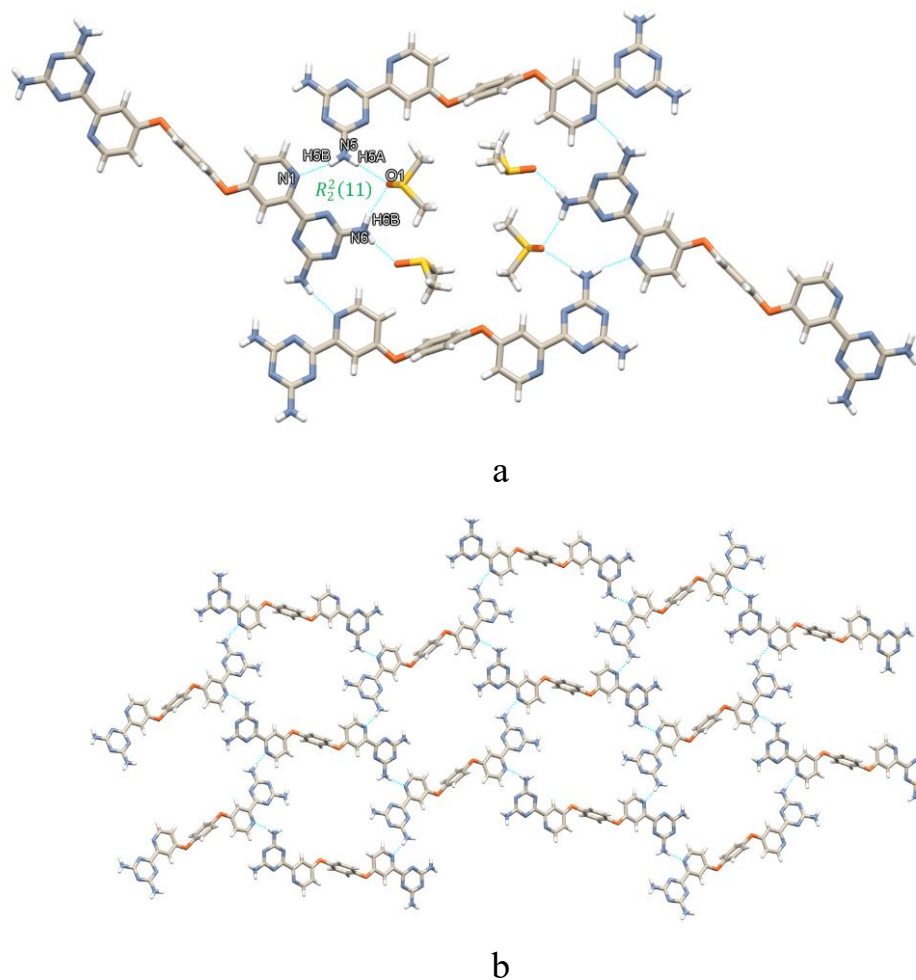


Figure 3.4 La structure à l'état solide du 6•6(DMSO) : a) une couche formée par des liaisons hydrogène selon le motif IV; b) extension de la structure; les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes pointillées.

3.3.4 Analyse des surfaces de Hirshfeld (HS) des ligands 4 et 6

Une analyse des surfaces de Hirshfeld (HS) a été réalisée afin d'obtenir une compréhension plus approfondie des interactions intermoléculaires et de l'agencement cristallin des composés 4 et 6. La Figure 3.5 présente les tracés des surfaces HS de ces composés. La cartographie de la courbure révèle une région plate significative, suggérant la présence d'interactions d'empilement $\pi \cdots \pi$ entre les molécules. L'analyse de l'indice de forme (shape index) fournit des informations sur les interactions moléculaires et la manière dont elles se connectent les unes aux autres. La surface d_{norm} de Hirshfeld met en

évidence les contacts de liaison hydrogène $N-H\cdots N$ et $N-H\cdots O$, visibles en rouge. Ces résultats montrent une forte corrélation avec les données de diffraction des rayons X sur monocristal (SC-XRD). Les zones blanches correspondent à des interactions limitées entre les atomes. Des interactions notables sont observées entre le composé **4** et l'acide trifluoroacétique ainsi que l'anion trifluoroacétate ($N-H\cdots F$), tandis que pour le composé **6**, des interactions significatives sont détectées avec les molécules de DMSO ($N-H\cdots S$). Le tracé des empreintes digitales 2D (fingerprint plot) fournit des informations supplémentaires sur les interactions intermoléculaires de chaque structure (Figure S.7.13). Dans les deux structures, les liaisons hydrogène formées, de type de $N-H\cdots N$ représentent 13 % (pour le composé **4**) et 27,5 % (pour le composé **6**). Les pourcentages des autres interactions sont, $H\cdots H$ 17,4 % et 38,2 %, $C\cdots H/H\cdots C$ 10 % et 15,3 %, $O\cdots H/H\cdots O$ 21,4 % et 11,9 %, et $\pi\cdots\pi$ 4 % et 2 % respectivement pour les deux échantillons. Ces résultats indiquent clairement que la position de l'atome d'azote dans l'anneau pyridyl a un impact significatif sur les interactions entre les atomes internes et externes des surfaces.

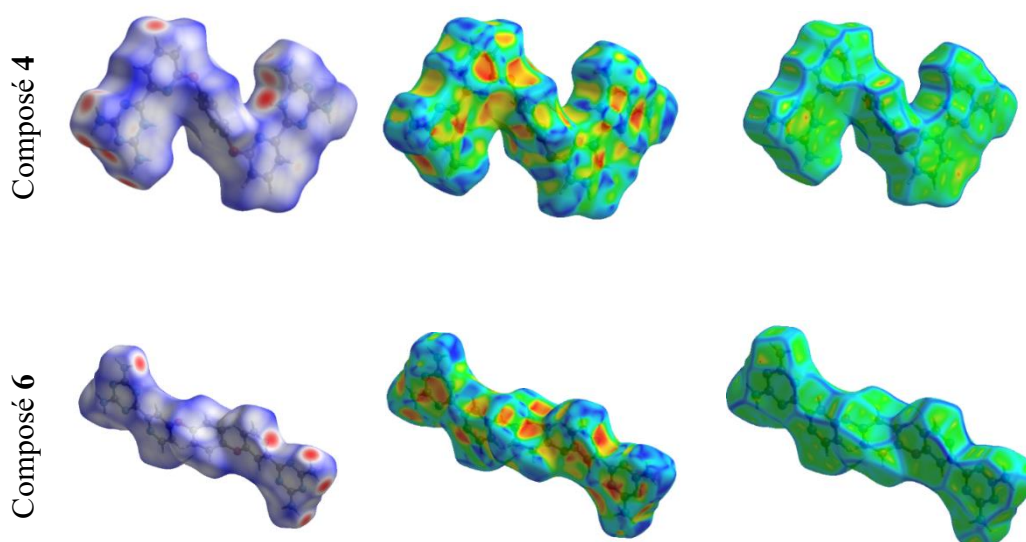


Figure 3.5 Analyse Hirshfeld des composés **4** et **6**, (gauche) cartographie d_{norm} , de forme (milieu), courbure (droite).

3.3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) des ligands 1-6

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée pour les composés **1** à **6** afin d'évaluer leur stabilité thermique. Les profils ATG des composés **1** à **3** présentent des propriétés remarquablement similaires, comme illustré dans la Figure 3.6. Des pertes de masse initiale de 2,3% et 1,8% sont respectivement observées pour les composés **2** et **3**, débutant à environ 230 °C, tandis que le composés **1** reste stable jusqu'à 345 °C. Tous les trois composés subissent ensuite une dégradation massive, dépassant 95% de perte de masse traduisant une rupture structurale significative (Figure 3.6).

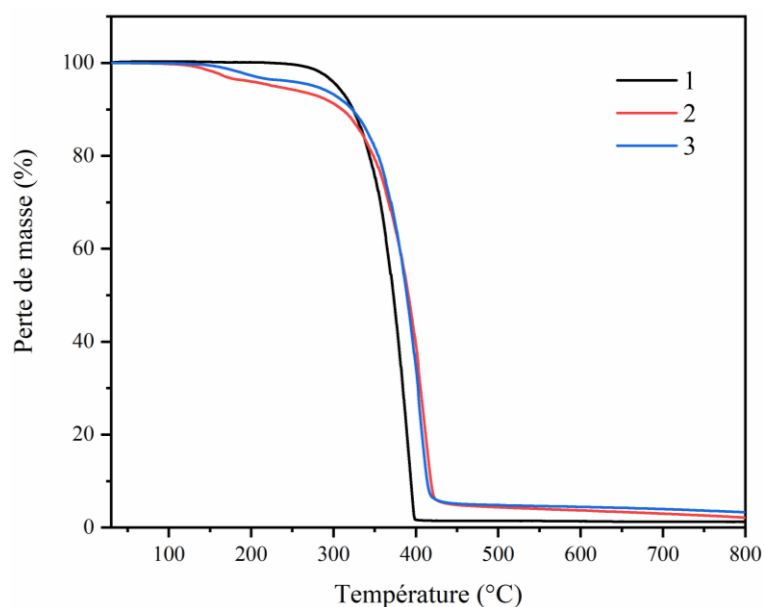


Figure 3.6 Analyse thermogravimétrique des composés **1-3**.

Concernant les composés **4** à **6**, ils démontrent une stabilité thermique nettement supérieure aux composés **1-3**, comme le montrent les données de la Figure 3.7 avec un début de décomposition observé au-delà 400°C. Cette différence de comportement thermique peut être attribuée à la capacité des DAT à former de multiples liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, renforçant la cohésion structurale du composé.^{189,190} Il est bien établi que les interactions hydrogène jouent un rôle clé dans l'amélioration de la stabilité thermique des matériaux, en limitant la mobilité des unités constitutives et augmentant l'énergie requise pour initier la décomposition.^{191,192}

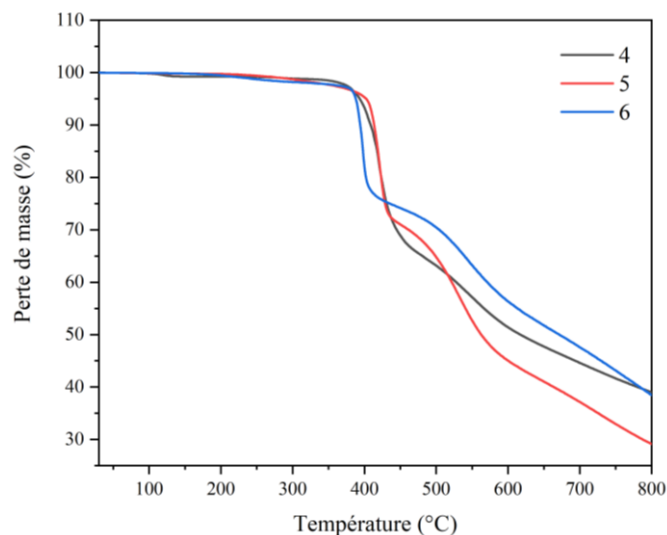


Figure 3.7 Analyse thermogravimétrique des composés 4-6.

3.3.6 Complexes de coordination 7-10

3.3.6.1 Synthèse des composés 7-10

La synthèse des composés de 7-10 ont été réaliser dans les mêmes conditions expérimentales. En partant des ligands (100 mg) de 4 ou 5, versés respectivement dans un ballon ensuite chauffé en suspension pendant 12 heures dans 40 mL d'acétonitrile sous atmosphères ambiante. Ensuite, chaque sel métallique est ajouté et continuer le reflux pour atteindre un total de 48 heures de réaction qui a donné les quatre composés bimétallique (7-10) indiqués sur le Schéma 3.4. Les détails de chaque synthèse sont présentés dans la partie expérimentale.¹⁹³ Les solutions des ligands en suspension deviennent claires à l'ajout des sels métalliques respectif : bleu clair avec le cuivre, rose pâles avec le cobalt et incolore avec le zinc. Ce changement de couleur de la solution indique que la réaction de coordination avec les sels métalliques est entamée. Dans les complexes 9 et 10, avec les ions Co^{2+} et Zn^{2+} , le ligand 5 adopte un mode de coordination bidentée *via* les atomes d'azote des groupes pyridyl-DAT et la sphère de coordination de l'ion métallique est complétée par des molécules de solvant (H_2O et CH_3CN). Dans des réactions avec des ions Cu^{2+} , les ligands 4 et 5 ont donné des complexes d'amidines 7 et 8 impliquant l'insertion d'une molécule d'acétonitrile (Schéma 3.4.). Cette formation de

complexe d'amidine pourrait être expliquer par : *i*) l'ajout de $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ provoque l'activation de l'amine exocyclique par déprotonation, *ii*) les ions Cu^{2+} diminuent la densité électronique du groupe CN en raison de la coordination de l'azote, tout en augmentant l'électrophilicité de l'atome de carbone nitrile dans CH_3CN , *iii*) les effets de conjugaisons dans le ligand rend le carbone nitrile dans CH_3CN déficitaire en électrons et vulnérable à un attaque nucléophile par un groupe NH_2 de la diaminotriazine. Certains travaux dans la littérature ont déjà mentionné que le $\text{Cu}(\text{II})$ peut conduire à la formation de la fonction amidine à partir de certains ligands chélatant (N,N) durant la complexation, par insertion de molécules d'acétonitriles provenant du solvant.¹⁹⁴

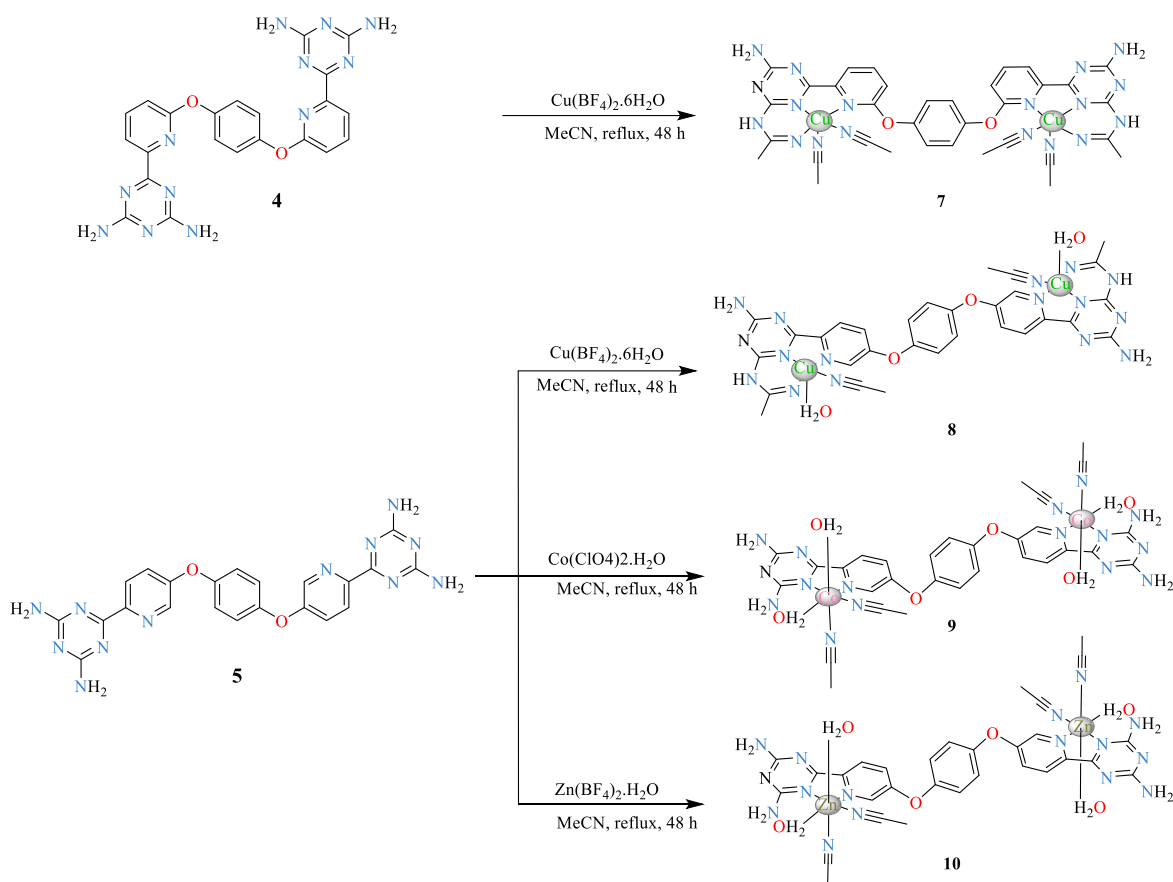


Schéma 3.4 Voie de synthèse des complexes **7** à **10** utilisant les ligands **4** et **5**.

L'effet chélatant de la pyridine entraîne la formation d'une amidine, conduisant à l'obtention d'un ligand coordonné aux ions de Cu^{2+} de manière tridentée, formant des

métallacycles « fusionnés » à six et à cinq membres. Une étude menée par Bera *et al.* fournit des preuves que la coordination de CH₃CN au cuivre favorise la conversion du nitrile en amidine.¹⁹⁴ Un travail précédent de Rajak *et al.*¹⁸⁶ a déjà démontré aussi la formation de complexes d'amidines à partir des ligands contenant le groupement DAT. Bien que CH₃CN ne possède pas un indice de coordination élevé,¹⁹⁵ il est toujours capable de se coordonner au cuivre. L'étude a principalement examiné l'impact de l'ion Cu²⁺ et des contre-ions sur ce processus.¹⁹⁴ Une autre observation intéressante de Hancock concerne l'impact de la variation du rayon ionique des ions métalliques sur la taille du métallacycle formé dans les complexes de coordination. Les ligands polypyridyles polydentés tendent à former des cycles à cinq membres avec des ions métalliques de petite taille, tandis qu'ils forment des cycles à six membres avec des ions de taille plus grande.¹⁹⁶ L'absence de la formation des ligands amidines et des métallacycles à six membres avec des ions Co²⁺ et Zn²⁺ pourrait être attribuées à une interaction spécifique avec le cycle diaminotriazine.^{168, 194} Dans cette étude, les complexes d'amidines **7** et **8** sont obtenus avec des ions Cu²⁺ et les ligands **4** et **5**. Dans **7** et **8**, les ions de Cu(II) sont pentacoordonnés : les fonctions amidines présentent une manière de coordination tridentée et deux molécules de solvant (acétonitrile) sont coordonnées de manière monodentée à chacun des centres métalliques.

3.3.6.2 Caractérisation des complexes 7-10

Spectrométrie de masse (MS)

L'analyse par spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) expérimentale de **7** [**7**+H]⁺ ($m/z = 689,0639$) indique que le fragment désolvaté comprend quatre molécules d'acétonitrile, ce qui correspond à la valeur calculée : 689,06.¹⁹⁷ Dans le cas de **8**, l'analyse MS a révélé l'espèce [**8**+NH₄]⁺ (valeur expérimentale $m/z = 824,0516$ versus la valeur calculée $m/z 824,1743$).¹⁹⁷ Aucune désolvatation des deux molécules d'acétonitrile n'a été observée dans le cas de **8**. Les échantillons pour les analyses de spectrométrie de masse ont été préparés à partir de cristaux bruts sans purification, ce qui confirme le succès de la synthèse organique des ligands diaminotriazine. Ces résultats démontrent que la coordination pour les deux ligands **4** et **5** avec les ions cuivre a été préservée.

Spectroscopie FTIR

Les spectres FTIR de **7** et **8** (Figure 3.8) ont révélé la présence de vibrations d'étirement des liaisons NH/NH₂ à 3000 à 3500 cm⁻¹. Le mode d'étirement vibrationnel du groupe CN peut être attribué à la présence d'acétonitrile coordonné aux ions de cuivre, généralement observé autour de 2300 cm⁻¹.¹⁹⁸ Le mode d'étirement du C=N pyridyl a été identifié à 1525 cm⁻¹ comme indiqué dans le (

Tableau 3.2).¹⁹⁹

Tableau 3.2 Modes de vibration communs aux composés **7-10**.

Nombres d'onde	Modes de vibrations	Composés
3000 à 3500 cm ⁻¹	v (NH/NH ₂)	7 à 10
1525 cm ⁻¹		7
1533 cm ⁻¹		8
1526 cm ⁻¹	v (C=N)	9
1530 cm ⁻¹		10
3473 cm ⁻¹		9
3483 cm ⁻¹	v(OH)	10

Une similitude marquante est observée pour les composés **9** et **10** (Figure 3.8) : leurs spectres vibrationnels sont quasi superposables, en particulier l'élongation asymétrique v(OH) des molécules d'eau coordonnées, apparue à 3473 et 3483 cm⁻¹, respectivement. Ces résultats témoignent d'un comportement identique du ligand et soulignent que les ions métalliques adoptent des environnements de coordination géométriquement analogues, aboutissant à des architectures cristallines comparables.

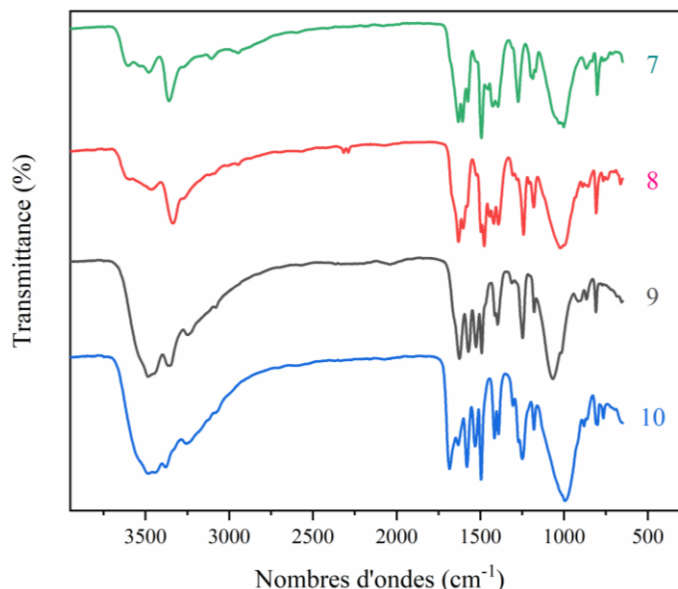


Figure 3.8 Spectres FTIR des composés 7-10.

Structures à l'état solide de 7-10

L'analyse cristallographique des composés 7-10 fournit des preuves de la structure des complexes.

Composé 7 : La diffusion lente d'acétate d'éthyle dans une solution du 7 dans l'acétonitrile a conduit à la formation de cristaux délicats vert clair. La structure cristalline est monoclinique, appartenant au groupe d'espace $C2/m$ (Tableau 3.6). Les centres métalliques sont penta-coordonnés (Figure 3.9a). La sphère de coordination de chacun des ions de Cu(II) dans ce composé implique cinq atomes d'azote dont : N1 provenant de l'anneau pyridyl, N2 du cycle diaminotriazine et N3 du groupe amidine du ligand (les trois atomes d'azote appartenant au ligand coordonné de manière tridentée), ainsi que deux autres atomes d'azote (N8 et N9) provenant des molécules d'acétonitrile (coordination monodentate) (Figure 3.9b). La distance moyenne des liaisons Cu-N dans le ligand tridenté se situe entre 1,935(4) Å et 2,002(4) Å. Les deux distances Cu-N impliquant les molécules d'acétonitrile coordonnées ont des valeurs légèrement plus élevées que dans le ligand tridenté, entre 2,055(5) Å et 2,157(5) Å, ce qui est une caractéristique typique des ligands non-chélatants, qui sont plus flexible et présentent des liens de coordinations moins forts que les ligands chélatants.²⁰¹ Les interactions de type pont hydrogène de la

diaminotriazine sont observées ($d(\text{N-H}\cdots\text{N}) = 3,138(5) \text{ \AA}$ et $\theta = 173,1(1)^\circ$), ce qui entraîne la formation d'une chaîne unidimensionnelle le long de l'axe c (Figure 3.9c). Il est intéressant à remarquer la conformation *cis* des deux unités monomériques de Cu(II) par rapport au ligand pontant dans le cas du composé binucléaire **7**.

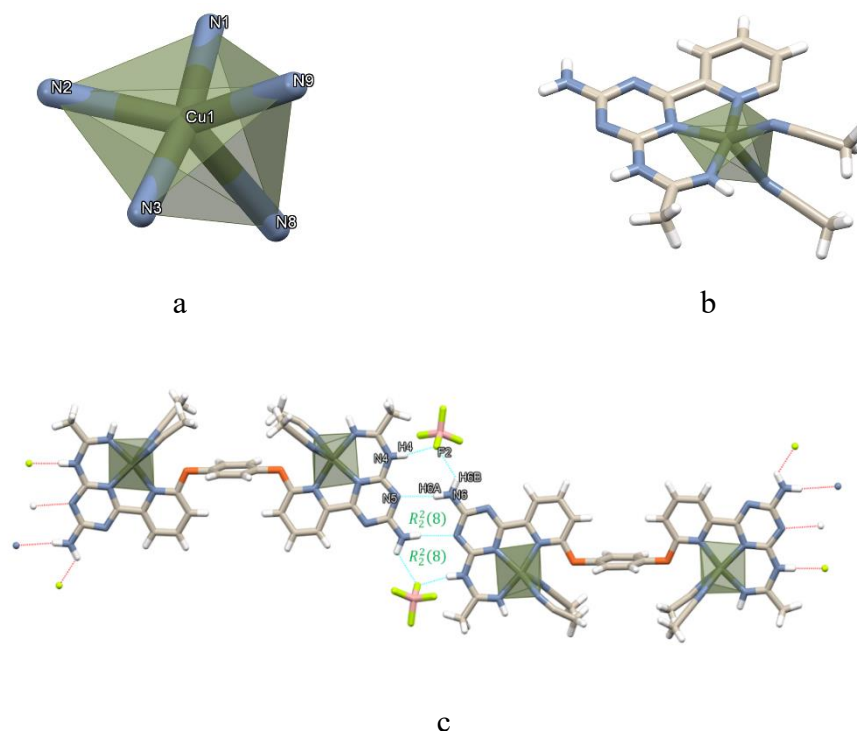


Figure 3.9 La structure à l'état solide du composé **7** : a) la géométrie autour de Cu(II); b) la sphère de coordination autour de Cu(II) (b) – seulement une partie du ligand est montrée pour une meilleure visualisation; c) la structure complète du **7** montrant le complexe bimétallique et les interactions de type pont hydrogène le long de l'axe c .

Composé 8 : Des cristaux de couleur bleu foncé ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de toluène dans la solution d'acétonitrile du complexe. Les cristaux se forment dans un système triclinique et appartiennent au groupe d'espace $P-1$ (Tableau 3.6). Les ions cuivre(II) adoptent une géométrie pyramidale à base carrée. La charge totale dans la structure est équilibrée par la présence des contre-ions BF_4^- . Le composé est co-cristallisé avec une molécule d'acétonitrile. Les distances Cu-N sont de $2,017(3) \text{ \AA}$ et de $1,979(3) \text{ \AA}$, impliquant les deux atomes d'azote *cis* (N1, N2) provenant des anneaux pyridyles et

triazine. Comme pour le composé **7**, le composé **8** présente un ligand amidine formé par l'insertion d'une molécule de solvant (acétonitrile) *via* N6, avec une distance Cu-N de 1,956(4) Å, complétant ainsi la coordination tridentée. Le quatrième atome (N8) coordonné provient d'une molécule d'acétonitrile (solvant), avec une distance Cu-N de 1,983(4) Å. Enfin, la géométrie est complétée par l'inclusion d'un atome d'oxygène (O2) d'une molécule d'eau, positionnée à 2,237(3) Å du centre Cu(II) (Figure 3.10a-b). Ces valeurs sont cohérentes avec les distances moyennes rapportées pour les composés de coordination de Cu(II) (Tableau 3.3).²⁰²⁻²⁰⁴ Le composé **8** présente une conformation *trans* des unités de coordination monomériques par rapport au cœur dioxybenzène du ligand pontant. L'angle de 87,7(1)° et les structures cristallines des composés **4** et **7** indiquent la flexibilité du ligand le long de l'axe C^{Py}-O-C^{Ph}. Le ligand **4** adopte une conformation *trans* (Figure 3.10c), tandis que le composé **7** adopte une conformation *cis*.

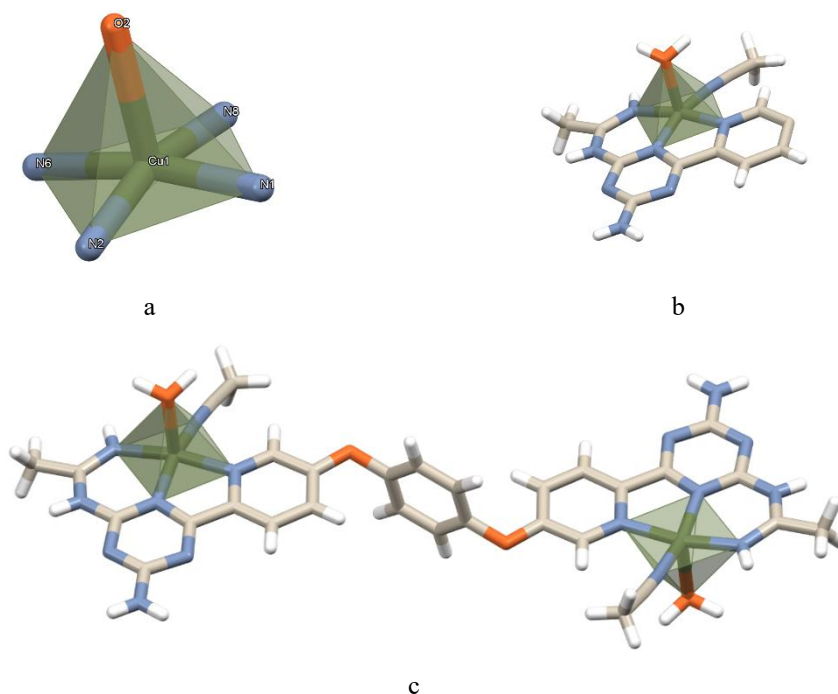


Figure 3.10 La structure à l'état solide du composé **8** : a) la géométrie pyramide à base carrée autour de Cu(II); b) la sphère de coordination autour de Cu(II) – seulement une partie du ligand est montrée pour une meilleure visualisation; c) la structure complète du **8** montrant le complexe bimétallique.

Tableau 3.3 Distances Cu-N et Cu-O (Å).

Composés	Cu-N/Å	Cu-O/Å	Références
7	1,935(4) – 2,157(5)	-	Ce travail
8	1,956(4) – 2,016(3)	2,237(3)	
CuCl(C ₁₅ H ₁₁ N ₃)(H ₂ O)]Cl·H ₂ O	1,945(2) – 2,0294(14)	2,3348(19)	205
Cu(C ₁₀ H ₈ N ₂) ₂ (H ₂ O)](BF ₄) ₂	1,982(3) – 2,124(3)	2,035 (4)	206
Cu(NO ₃)(H ₂ O)(bipy) ₂ (ox)	1,969(4) – 1,982(3)	2,351(3)	202

Composé **9** : Des cristaux rose pâle ont été obtenus par diffusion lente de dichlorométhane dans la solution mère. L'analyse DRX révèle la cristallisation dans le système triclinique avec un groupe d'espace P-1 (Tableau 3.6, Figure 3.11c). Le cobalt(II) adopte une géométrie octaédrique légèrement distordue (Figure 3.11a) : le ligand **5** se coordonne de façon bidentée par les atomes N1 et N4, formant un cycle à cinq chaînons dont l'angle N1–Co–N4 est de 78,8(1)°. Le plan équatorial est complété par un atome d'azote d'une molécule d'acétonitrile (N5) et un oxygène d'une molécule d'eau (O11), tandis que les positions axiales sont occupées par l'azote (N6) d'une autre molécule d'acétonitrile et par l'oxygène d'une deuxième molécule d'eau (O2) (Figure 3.11b). Les longueurs de liaison se situent dans les intervalles attendus pour une coordination octaédrique de Co²⁺, avec Co–N entre 2,074(6) – 2,130(6) Å et Co–O entre 2,085(5) – 2,189(5) Å, des valeurs rapportées dans d'autres travaux (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 Distances Co-N et Co-O (Å)

Composés	Co-N/Å	Co-O/Å	Références
9	2,074(6) – 2,130(6)	2,085(5) – 2,189(5)	Ce travail
Co(H ₂ O) ₂ (py)	2,190(6) – 2,221(6)	2,016(4) – 2,048(4)	207
Co(bipy)(maleato)(H ₂ O) ₃ ·H ₂ O	2,116(2) – 2,124(3)	2,088(2) – 2,128(2)	208
Co(C ₂₀ H ₁₄ N ₄ S)(H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	2,121(18) – 2,157(18)	2,044(18) – 2,082(17)	209

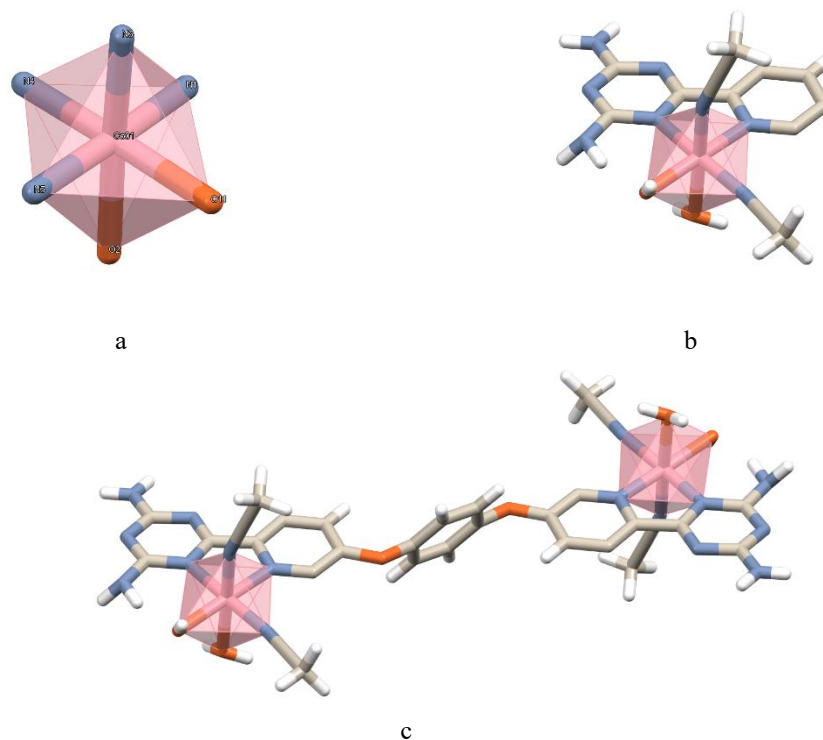


Figure 3.11: La structure à l'état solide du composé **9** : la géométrie octaédrique autour de Co(II) (a); la sphère de coordination autour de Co(II) (b) – seulement une partie du ligand **5** est montrée pour une meilleure visualisation; la structure complète du **9** montrant le complexe bimétallique (c).

Composé **10** : Isolé sous forme de cristaux incolores par diffusion lente de dichlorométhane dans une solution d'acétonitrile contenant le complexe, **10** cristallise dans le système triclinique, groupe d'espace *P-1* (Tableau 3.6, Figure 3.12c). Le zinc(II) adopte une géométrie octaédrique légèrement distordue (Figure 3.12a). Le ligand polypyridyl-dicarboxylique se coordonne de façon bidentée à travers les atomes N1 et N2, générant un cycle à cinq. Le plan équatorial est complété par l'atome N7 d'une molécule d'acétonitrile et par l'oxygène O3 d'une molécule d'eau, tandis que les positions axiales sont occupées par l'atome d'azote (N00K) d'une seconde molécule d'acétonitrile et par l'oxygène (O2) d'une autre molécule d'eau (Figure 3.12b). Les longueurs de liaison se distribuent dans des intervalles caractéristiques : Zn–N = 2,083(3) – 2,130(2) Å et Zn–O = 2,134(2) – 2,183(2) Å, comparable aux valeurs rapportées dans des autres travaux (Tableau 3.5). Cet environnement confère au complexe une enveloppe octaédrique stable,

renforcée par un réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires impliquant les solvants, assurant la cohésion de l'édifice cristallin.

Tableau 3.5 Distances Zn-N et Zn-O (Å)

Composés	Zn-N/Å	Zn-O/Å	Réf.
10	2,083(3) – 2,130(2)	2,134(2) – 2,183(2)	
Zn(NO ₃) ₂ (C ₁₂ H ₁₂ N ₂)(H ₂ O)	2,0727(17) – 2,1157(16)	2,0752(15)	210
Zn(C ₇ H ₄ O ₄ S)(C ₁₀ H ₈ N ₂)(H ₂ O)] ₂ H ₂ O	2,100(2) – 2,1123(18)	1,9596(15)	211
C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₆ Zn	2,123(14) – 2,157(14)	2,036(13) – 2,073(13)	212

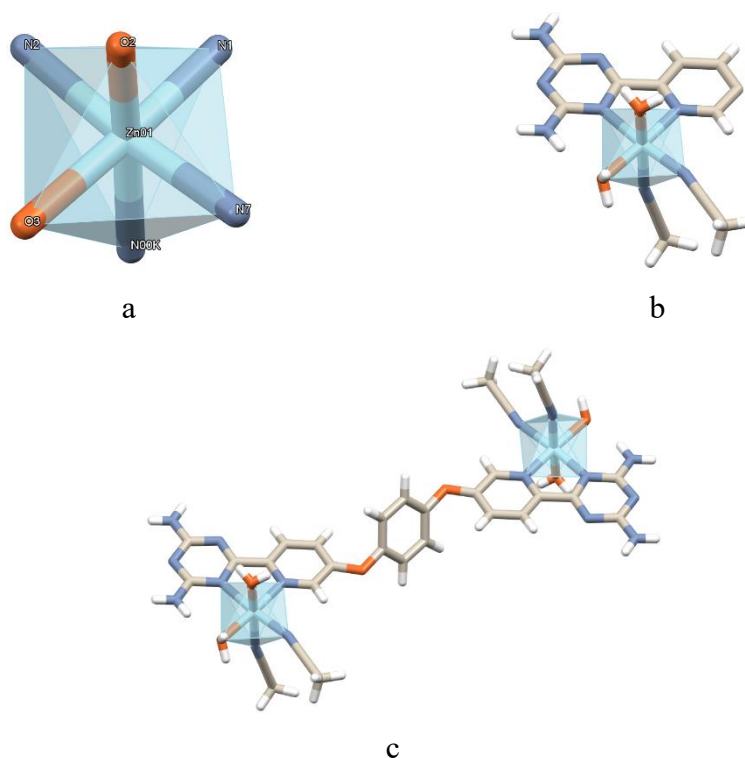


Figure 3.12 La structure à l'état solide du composé 10 : a) la géométrie octaédrique autour du Zn(II), b) la sphère de coordination autour du Zn(II); c) la visualisation montrant le complexe bimétallique.

Tableau 3.6 Données cristallographiques des composés 7 à 10

Composés	7	8	9	10
Crystallization	MeCN/ACOEt	MeCN/Toluene	MeCN/DCM	MeCN/Toluene
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₅ B ₃ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₈ O ₂	C ₃₄ H ₄₄ B ₄ Cu ₂ F ₁₆ N ₁₈ O ₆	C ₃₀ H ₃₂ Cl ₄ Co ₂ N ₁₆ O ₂	C ₃₄ H ₄₄ B ₄ Zn ₂ F ₁₆ N ₁₈ O ₆
Mw	1115.31	1275.19	1228.38	1278.85
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Radiation	CuK α	GaK α	Cu K α	CuK α
λ (Å)	1.54178	1.34139	1.54184	1.54184
Space group	<i>C2/m</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> (Å)	13.5385(5)	7.9869(3)	7.2741(9)	7.1885(4)
<i>b</i> (Å)	33.1420(14)	12.8389(6)	9.7357(10)	9.6438(5)
<i>c</i> (Å)	11.8955(7)	13.1311(5)	18.7091(15)	18.7650 (7)
α (°)	90	80.068(2)	83.436(7)	84.026(4)
β (°)	96.343(3)	76.183(2)	86.020(8)	86.064(4)
γ (°)	90	89.286(2)	87.552(9)	89.376(4)
V (Å ³)	5304.8(4)	1287.36(9)	1312.3(2)	1290.75(11)
Z	4	1	1	1
F (000)	2248.0	644.0	622.0	646.0
ρ_{calc} g cm ⁻³	1.396	1.645	1.554	1.645
T (K)	100	150	100	100
μ (mm ⁻¹)	1.798	5.159	15.230	2.226
Reflections Measured	28504	31302	6993	8887
Reflections Unique	5011	5897	3491	4392
<i>R</i> _{int}	0.0427	0.0711	0.0710	0.0366
R ₁ , I > 2 σ (I)	0.0882	0.0727	0.0747	0.0408
R ₁ , all data	0.1071	0.1013	0.0963	0.0513
ω R ₂ , I > 2 σ (I)	0.2845	0.2026	0.1935	0.1036
ω R ₂ , all data	0.3121	0.2250	0.2117	0.1094
GoF	1.246	1.006	1.048	1.031
CCDC number	2086620	2086618		2086617

3.3.7 Analyse thermogravimétrique des composé 7-10

L'analyse thermogravimétrique (TGA) vs à sa dérivée de perte de masse (DTG), a été menée sur les composés 7 à 10 (Figure 3.13, Figure S.7.14), dans le but d'évaluer leur stabilité thermique et de caractériser les différentes étapes de leur décomposition. Cette approche analytique permet de déterminer les températures seuils associées aux pertes de masse, tout en apportant des informations sur la nature des espèces volatiles éliminées et la solidité structurale des matériaux concernés. Le composé 7 présente une première perte de masse de 3,1 % à environ 82 °C, attribuée à l'élimination de molécules d'acétonitrile

faiblement retenues, probablement incluses dans le réseau cristallin.¹⁶³ Une seconde étape de dégradation débute à partir de 290 °C, traduisant le démarrage de la décomposition thermique du squelette organique, comme le révèle clairement le pic observé sur la courbe dérivée de perte de masse (DTG) associée. Le composé **8** affiche un comportement similaire. Une perte de 4,5 % est enregistrée aux environs de 100 °C, liée à l'évaporation de solvants (eau et acétonitrile). La décomposition du squelette organique commence à 293 °C et se poursuit jusqu'à la température 350 °C, au-delà de laquelle une décomposition complète du matériau est observée, suggérant une rupture globale des constituants organiques et inorganiques. Le composé **9** présente une perte de masse initiale plus marquée, atteignant 6 % vers 100 °C, indiquant une plus grande proportion d'eau d'hydratation. Sa dégradation organique débute à 280 °C. Contrairement aux composés **7** et **8**, la fraction organique se décompose ici de manière plus importante, avec une perte totale de 54 %, ce qui reflète une teneur organique plus élevée ou une moindre stabilité de la structure. Enfin, le composé **10** se distingue par une stabilité thermique significativement plus faible. Après une perte d'eau autour de 100 °C, sa dégradation s'effectue de manière continue, avec plusieurs transitions détectées à 89, 256, 409, 578 et 650 °C sur la courbe DTG. Ces transitions multiples témoignent d'une décomposition en plusieurs étapes.

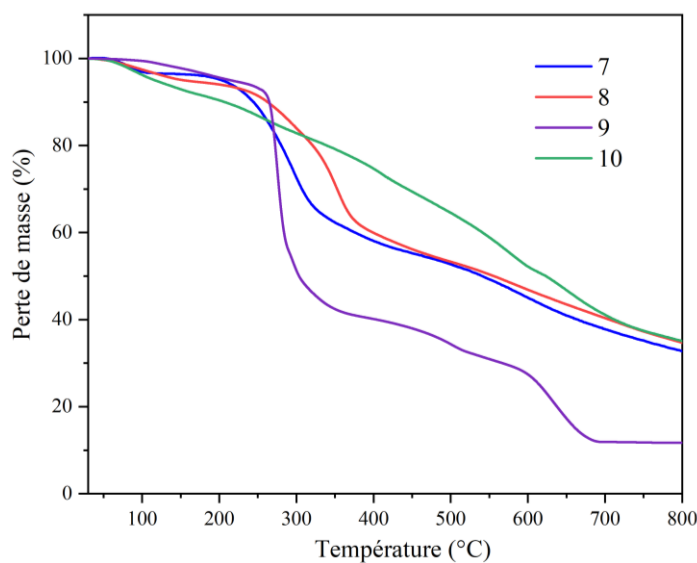


Figure 3.13 Analyse thermogravimétrique et dérivée gravimétrique des composés **7** à **10**.

3.3.8 Calcul de la bande interdite des composés 7 à 10

La détermination des largeurs de bande interdite des matériaux étudiés a été réalisée à partir des données de réflectance diffuse en appliquant la méthode d'extrapolation de Tauc²¹³ sur la fonction de Kubelka-Munk, définie par la relation suivante,

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Équation 2-1}$$

où R représente la réflectance diffuse du matériau. Cette fonction permet de relier la réflectance aux propriétés d'absorption optique, en particulier dans le cas de poudres ou de solides polycristallins. Les courbes $[F(R) \cdot hv]^n$ avec $n = 1/2$ pour les transitions indirectes autorisées et $n = 2$ pour les transitions directes autorisées, ont été tracées afin de déterminer les énergies de transition électronique correspondantes. L'extrapolation des portions linéaires de ces courbes vers l'axe des abscisses permet d'estimer les valeurs des bandes interdites (Figure 3.15). Concernant les bandes interdites indirectes, les résultats obtenus indiquent que le composé **9** possède la plus faible énergie de transition, estimée à 2,48 eV. Il est suivi de près par le composé **8** avec une valeur de 2,50 eV. Le composé **7** présente une bande interdite indirecte significative à 3,02 eV, tandis que le composé **10** affiche la valeur la plus élevée, soit 3,19 eV. En ce qui concerne les bandes interdites directes, une tendance similaire est observée : le composé **8** présente la valeur la plus faible 2,88 eV, suivi du composé **9** qui est à 2,96 eV. Les composés **7** et **10** présentent des valeurs légèrement plus élevées, respectivement 3,36 eV et 3,37 eV. Ces résultats sont en accords avec les spectres de réflectance enregistrés dans le domaine du visible (400–800 nm) (Figure 3.14). Le composé **10** ne montre pratiquement aucune absorption dans cette région, ce qui traduit une transparence optique élevée et se manifeste visuellement par une teinte blanche. Cela suggère une réflexion quasi totale de la lumière incidente dans le visible, en accord avec sa bande interdite plus large. En revanche, les composés **7**, **8** et **9** présentent une absorption partielle dans le visible, ce qui explique leur coloration respective, liée à des transitions électroniques accessibles dans ce domaine spectral.²¹⁴ Il est important de noter que les valeurs des bandes interdites rapportées ici sont des estimations expérimentales basées sur l'analyse optique macroscopique, et qu'elles ne tiennent pas compte de la présence potentielle de micro-états ou états intermédiaires qui pourraient apparaître à l'interface entre les composés organiques et inorganiques

constituant ces matériaux hybrides. De tels états électroniques intermédiaires, souvent induits par des défauts structuraux ou des interactions spécifiques au niveau de l'interface, pourraient influencer la mobilité des porteurs de charge, l'absorption optique fine, ainsi que la performance globale des matériaux dans des applications optoélectroniques.²¹³

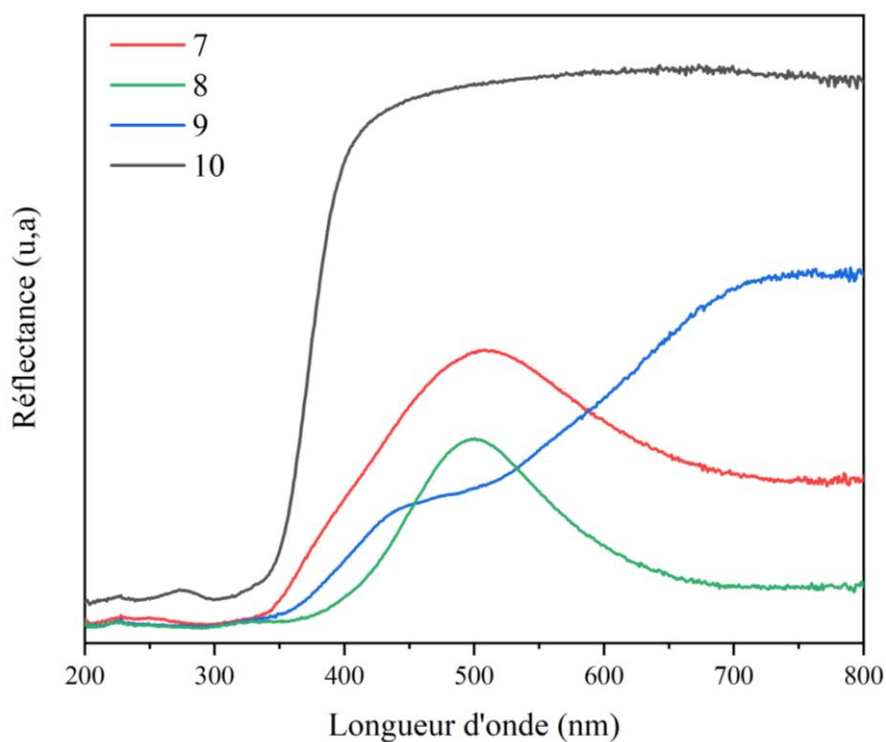


Figure 3.14 Spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse de (7-10).

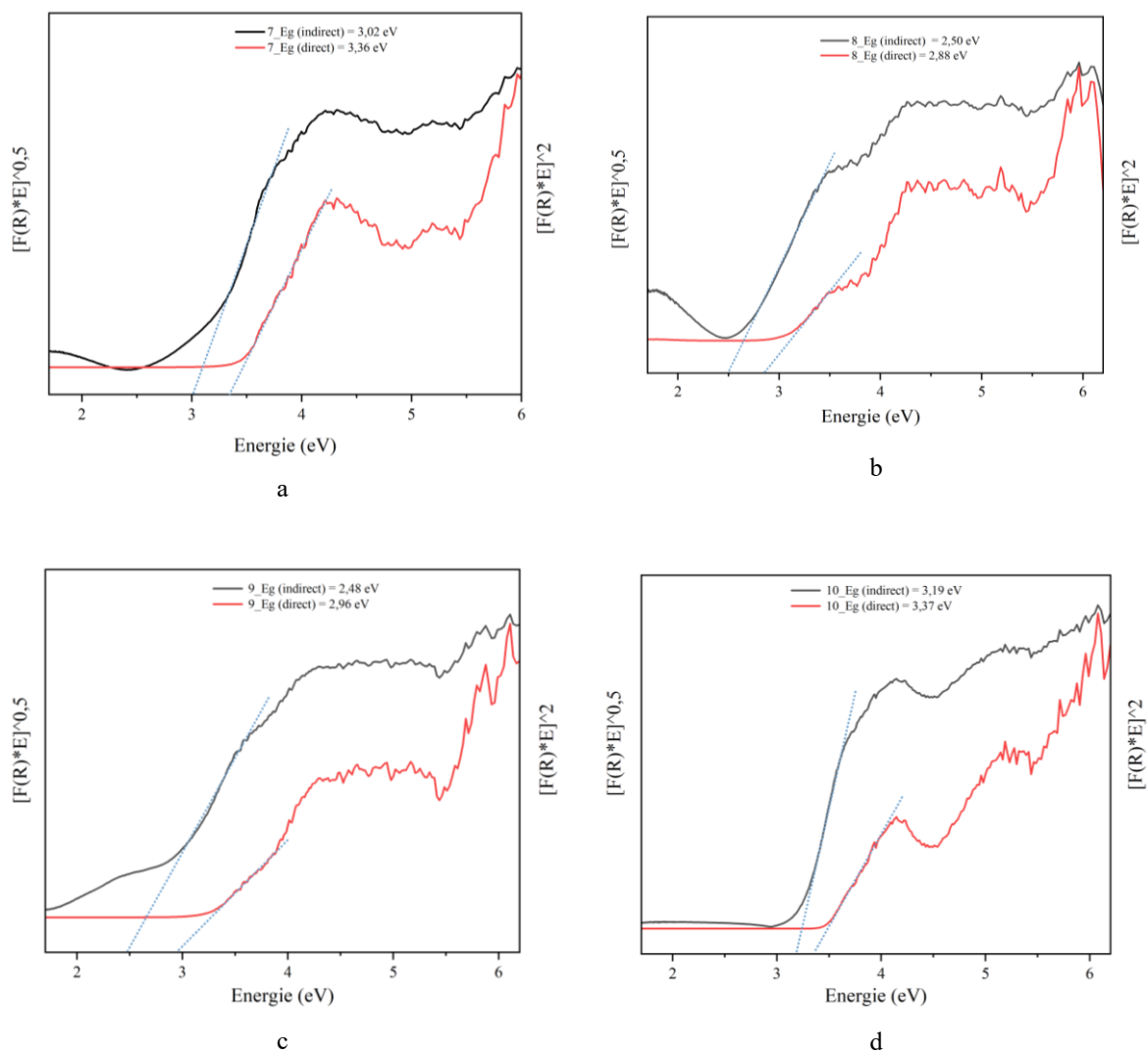


Figure 3.15 Bande interdite optique des composés **7-10** par extrapolation de Tauc.

3.3.9 Production d'hydrogène des complexes **7** à **10**

La production d'hydrogène par photocatalyse en milieu homogène utilise des composés de coordinations comme photosensibilisateurs et catalyseur et la lumière du visible comme source d'énergie. Ce type d'étude a été menée pour les complexes bimétalliques **7-10**, dans le but d'évaluer leur efficacité en tant que catalyseurs moléculaires. Les mesures de production d'hydrogène par photocatalyse, en utilisant les composés **7** à **10** comme catalyseurs, ont été effectuées en milieu homogène dans le diméthylformamide (DMF), avec une source sacrificielle d'électrons (SD : triéthanolamine (TEOA)) et de

protons (acide tétrafluoroborique HBF_4) et un photosensibilisateur (PS), le tris-bipyridine de ruthénium : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Dans le cas de ce système, le mécanisme impliqué dans le cycle du photosensibilisateur est l'extinction par réduction illustrer sur la Figure 3.16. Dans ce mécanisme, le photosensibilisateur après excitation par la lumière est réduit par le SD et cède à son tour l'électron au SUB (catalyseur) pour revenir à l'état fondamental. Les réactions ont été irradiées par une source lumineuse LED bleu de 10 W, de longueur d'onde centrale de 445 nm.

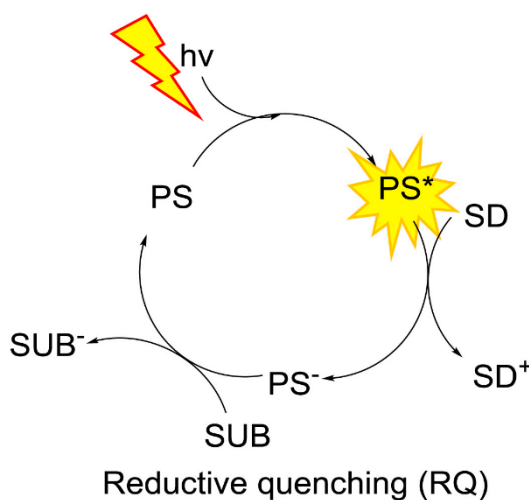


Figure 3.16 Mécanisme probable durant la production d'hydrogène; SUB représente le catalyseur, PS (photosensibilisateur), SD (donneur sacrificiel d'électrons).²¹⁵

Les détails des expériences photocatalytiques se trouvent dans la section expérimentale. Les performances catalytiques ont été analysées à travers deux paramètres fondamentaux : le nombre total de cycles catalytiques (TON, turnover number) et la fréquence de renouvellement du catalyseur (TOF, turnover frequency), exprimée en millimoles d'hydrogène produites par mole de photosensibilisateur et par minute (Figure 3.17). Parmi les quatre complexes étudiés, le composé **8** se distingue par sa performance catalytique supérieure, atteignant un TON de 51 et une TOF de $825 \text{ mmol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Ce résultat souligne une bonne stabilité du système catalytique et une cinétique de production d'hydrogène soutenue dans le temps.

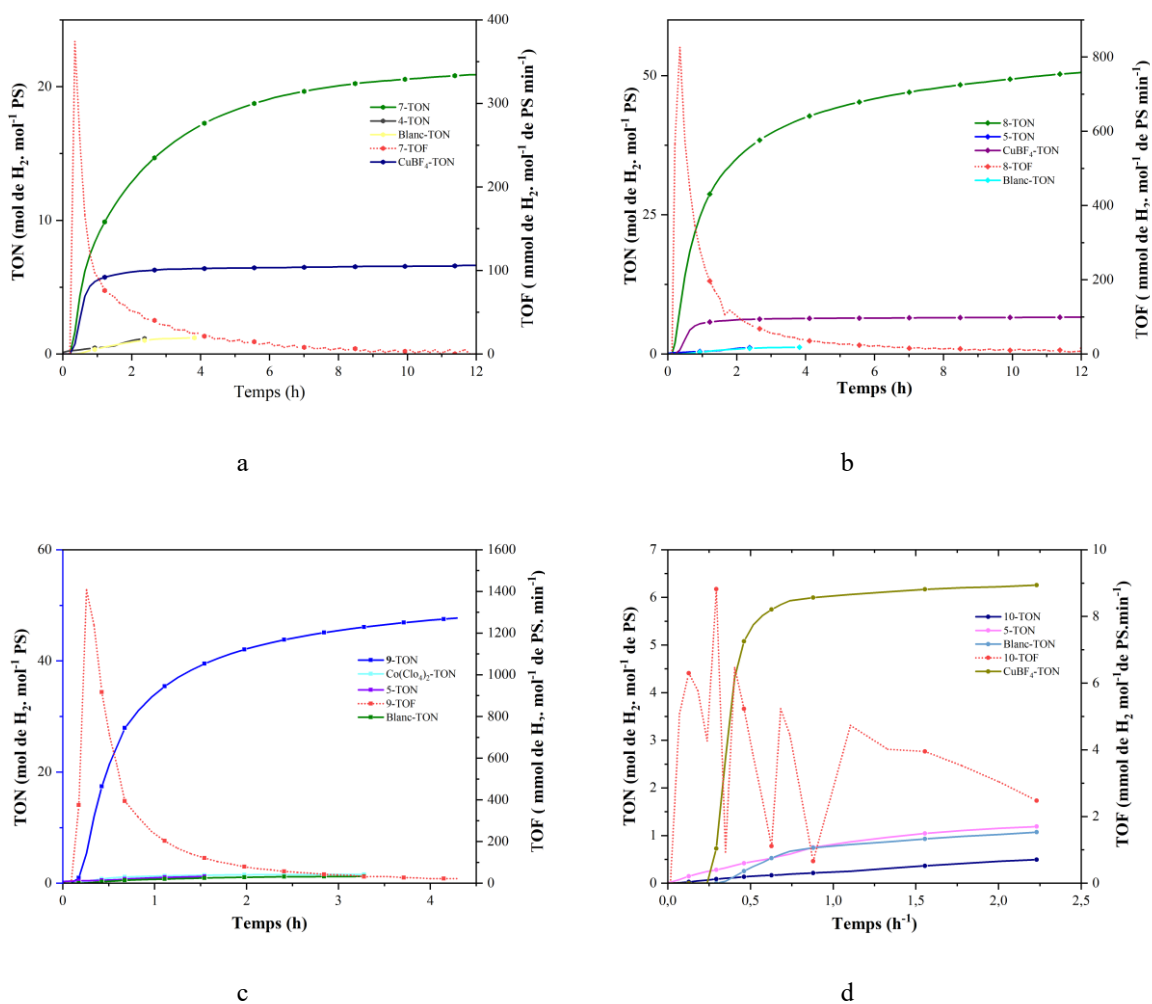


Figure 3.17 Nombre total de cycles catalytiques (TON : turnover number) et (TOF : turnover frequency) fréquence de renouvellement du catalyseur de production d'hydrogène des composés **7-10**.

Le composé **9**, quant à lui, présente un TON légèrement inférieur (48), mais affiche une TOF remarquable de $1408 \text{ mmol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, la plus élevée de la série. Cette dissociation entre TON et TOF suggère une activité initiale très intense, suivie d'un affaiblissement rapide du système, probablement lié à une dégradation partielle du catalyseur en conditions réactionnelles. Le composé **7** montre une activité modérée avec un TON de 21 et une TOF de $374 \text{ mmol H}_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, traduisant une efficacité catalytique intermédiaire mais stable. À l'opposé, le composé **10** se révèle pratiquement

inactif, avec un TON ne dépassant pas 0,5, indiquant une incapacité à promouvoir la photogénération d'hydrogène de manière significative. Bien que les performances catalytiques obtenues pour ces composés demeurent relativement modestes, elles se situent néanmoins dans la plage des valeurs rapportées pour des systèmes similaires dans la littérature. La comparaison présentée dans le Tableau 3.7 met en évidence cette adéquation, en s'appuyant sur des complexes utilisant les ligands similaires et des conditions expérimentales analogues à celles utilisées dans cette étude. Cette analyse comparative permet de contextualiser les résultats obtenus et de mieux apprécier leur portée au regard des avancées actuelles dans le domaine de la photocatalyse pour la production l'hydrogène. Dans cette perspective, les données collectées soulignent le potentiel non négligeable des ligands à base de diaminotriazine fonctionnalisée, dont la modularité structurale constitue un atout majeur. En effet, ces ligands offrent une plateforme chimique polyvalente, susceptible d'être rationnellement modifiée pour optimiser les performances catalytiques. Ainsi, les résultats obtenus dans cette étude ouvrent la voie à la conception de nouvelles générations de complexes catalytiques, potentiellement plus efficaces, en vue de leur intégration dans des systèmes de production d'hydrogène durables et performants.

Tableau 3.7 Production d'H₂ pour **7- 10** vs des composés similaires

Catalyseur	Temps d'irradiation (h)	TON	TOF*	Références
7	12	21	374	Ce travail
8	12	51	825	
9	4,5	48	1408	
10	2,5	0,5	6	
Co ^{II} (py-2-DAT) ₂ (NO ₃) ₂	15	16	307	216
Cu ^{II} (py-2-DAT) ₂ (NO ₃) ₂	15	72	314	
Co ^{II} (bipybisDAT)(NO ₃) ₂	18	56	1741	166
Cu ^{II} (bipybisDAT)(NO ₃) ₂	18	47	430	
Co ^{III} (amidine)(amidinate) ₂ (ClO ₄) ₂	22	50	786	77
*dans mmol H ₂ mol ⁻¹ min ⁻¹ Note : conditions expérimentales : 1 M de triethanolamine (TEOA), 0,1 M d'acide tétrafluoroborique (HBF ₄), 0,56 M d'eau, 0,1 mM de photosensibilisateur ruthénium tris-bipyridine [Ru(bpy) ₃] ²⁺ et 1 mM de catalyseur, LED 10 W (445 nm).				

3.4 Matériels et méthodes

3.4.1 Notes générales

Tous les produits chimiques ont été achetés auprès de fournisseurs commerciaux et utilisés sans purification supplémentaire. La synthèse (Schéma 3.5) des composés **1-3** et **4-6** ont été préparés selon les procédures résumées ci-dessous.

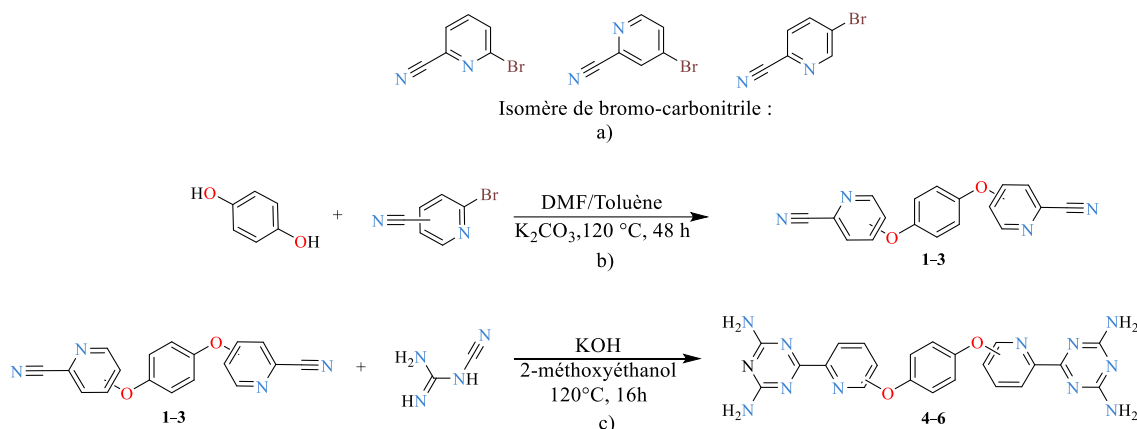


Schéma 3.5 (a) isomères de bromo-carbonitrile utilisées dans ce travail, (b) Voie de synthèse des composés **1 à 3** Pyridyl-nitrile (Py-CN), (c) voie de synthèse des composés **4 à 6** pyridyl-diaminotriazine (Py-DAT).

Les spectres infrarouges (FT-IR) ont été collectés à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS10 Smart, couvrant une plage de 450 à 4500 cm^{-1} . Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker 400 MHz, en utilisant du DMSO- d_6 pour solubiliser tous les composés. Les données ont été analysées et tracées à l'aide de la version académique gratuite du logiciel TopSpin 4.0.9. Les composés **1-3** ont été analysés à 23 °C, tandis que les composés **4-6** ont été étudiés à 80 °C en raison de leur faible solubilité dans tous les solvants organiques. La stabilité thermique de tous les composés a été vérifiée à l'aide de l'appareil Diamond Pyris 6000 TGA/DTA de Perkin-Elmer, dans une plage de température de 30 °C à 800 °C, avec un taux de chauffage de 10 °C/min, sous une atmosphère d'azote avec un débit de 20 mL/min. Les analyses élémentaires CHN ont été réalisées avec un instrument FlashSmart de Thermo Scientific. Les mesures de spectrométrie de masse ont été faites en utilisant un spectromètre de masse TOF/Q-TOF

de la compagnie Agilent. Les données cristallographiques pour le composé **4** ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Smart à trois cercles, équipé d'une source Incoatec IMuS (CuK α), d'un miroir optique Quazar MX et d'un détecteur CCD APEX II. Pour le composé **6**, le diffractomètre utilisé était un système Bruker Venture, équipé d'un goniomètre Kappa, d'une source Metaljet (GaK α), d'une optique Helios MX et d'un détecteur CMOS Photon III. L'analyse des surfaces de Hirshfeld a été réalisée à l'aide du logiciel CrystalExplorer en version gratuite.²¹⁷ La mesure de la production d'hydrogène effectuée en milieu homogène a été réalisée à l'aide un photoréacteur mini d'une DEL (Diode électroluminescente) bleue de 10 w de 445 nm et d'un chromatographe en phase gazeuse PerkinElmer Clarus 480 équipé d'un détecteur à conductivité thermique.

3.4.2 Méthodes de synthèse des composés 1-3

Dans un ballon rond lié à une ligne de Schlenk et conditionné avec de l'argon, du benzène-1,4-diol (1,62 g, 14,71 mmol) et du carbonate de potassium (5,27 g, 38,13 mmol) ont été dissous dans un mélange de DMF/toluène anhydre (20/20 mL). Sous une atmosphère continuellement purgée avec de l'argon, le 6-bromo-pyridine-2-carbonitrile (7,01 g, 38,24 mmol), a été ajouté, et le mélange correspondant a été chauffé à 120 °C pour former le composé **1**. Après 72 heures, le mélange réactionnel a été refroidi à température ambiante et extrait avec du dichlorométhane. Les phases organiques ont été séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées, et le solvant a été évaporé sous pression réduite. Le résidu a été purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice, éluant acétate d'éthyle/hexane (50:50)). La même procédure a été utilisée avec les le 5-bromo-pyridine-2-carbonitrile (7,01 g, 38,24 mmol) et le 4-bromo-pyridine-2-carbonitrile (7,01 g, 38,24 mmol), pour synthétiser les composés **2** et **3**.

Composé **1**. Poudre jaune (3,94 g, 12,5 mmole, 82%); FTIR ν 3090, 3077, 2921, 2850, 2234, 1587, 1567, 1500, 1429, 1319, 1255, 1206, 1183, 1149, 1098, 1078, 1014, 985, 967, 916, 843, 807, 726, 696, 651 cm^{-1} ; RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} 8,11 (dd, $J = 7,4$; 8,4 Hz, 1H), 7,82 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,46 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,30 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H), 3,35 (s, 1H), 2,59-2,45 (m, 2H); RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6) δ_{C} 163,61, 150,20, 142,38, 129,87, 125,22, 123,16, 117,48; HRMS (ESI) calculée pour $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 315,08765, expérimentale 315,08775.

Composé **2**. Poudre brune (3,05 g, 9,69 mmol, 75%); FT-IR (ν) 3416, 3054, 2922, 2853, 2531, 2229, 2028, 1912, 1685, 1567, 1497, 1456, 1389, 1292, 1236, 1182, 1121, 1010, 918, 875, 855, 838, 783, 743, 697, 644 cm^{-1} ; RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} 8,57 (s, 1H), 8,04 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7,57 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7,33 (s, 2H); RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO d_6) δ_{C} 157,27 (s), 151,57 (s), 142,26 (s), 131,05 (s), 126,50 (s), 124,89 (s), 122,86 (s), 117,90 (s); HRMS (ESI) calculée pour $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 315,08765; expérimentale 315,08859.

Composé **3**. Poudre jaune (3,93 g, 12,5 mmole, 96 %); FTIR ν 3076, 2921, 2495, 2241, 1965, 1693, 1581, 1565, 1494, 1460, 1410, 1296, 1274, 1244, 1185, 1144, 1102, 1014, 989,56, 949, 851, 769, 743, 612 cm^{-1} ; RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ_{H} 8,65-8,58 (m, 1H), 7,77 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 7,37 (s, 2H), 7,33-7,29 (m, 1H); RMN ^{13}C RMN (400 MHz, DMSO d_6) δ_{C} 165,31, 153,50, 150,91, 134,70, 123,56, 117,94, 117,60, 115,86; HRMS (ESI) calculée pour $[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 315,08765, expérimentale 315,0875.

3.4.3 Méthode de synthèse des composés 4-6

Dans chaque ballon séché préalablement sont versés chaque composé **1** à **3** (1,00 g, 3,17 mmol), ensuite, mélangé chacun respectivement avec le dicyandiamide (0,668 g, 7,95 mmol) et de l'hydroxyde de potassium (0,650, 11,58 mmol g) enfin dissout dans 30 mL de méthoxyéthanol. Chaque mélange réactionnel respectif a été chauffé à reflux pendant 16 h, puis refroidis à température ambiante. De l'eau a ensuite été ajoutée, pour former un précipité blanc. Ils sont ensuite filtrés et lavés à l'eau chaude, permettant d'obtenir les composés **4-6** sous leur forme pure.

Composé **4**. Poudre blanche (1,41 g, 2,93 mmole, 93%); FTIR ν 3473, 3288, 3116, 1613, 1539, 1494, 1451, 1420, 1380, 1282, 1240, 1191, 1093, 1074, 989, 864, 826, 797, 746, 624 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ_{H} 8,10-7,90 (1H, m), 7,29-7,23 (1H, m), 6,60 (2H, s); HRMS (ESI) calculée pour $[\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 483,17484, expérimentale 483,17713. Analyse élémentaire CHN : calculée pour $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_2$: C 54,60%; H, 4,51%; N 31,57%; expérimentale C 54,49%; H, 4,05%; N 31,32%.

Composé **5**. Poudre blanche (0,88 g, 1,83 mmol, 57%); FTIR ν 3478, 3306, 3116, 2922, 2852, 1628, 1531, 1495, 1452, 1380, 1277, 1225, 1184, 1120, 1016, 990, 914, 873, 850, 815, 697, 635 cm^{-1} ; RMN ^1H (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ_{H} 8,47 (1H, d, $J = 2,8$ Hz), 8,26

(1H, d, $J = 8,8$ Hz), 7,52 (1H, dd, $J = 2,8; 8,8$ Hz), 7,24 (2H, s), 6,56 (4H, s). HRMS (ESI) calculée pour $[C_{22}H_{12}N_{12}O_2 + H]^+$ m/z 483,17484; expérimentale 483,17668. Analyse élémentaire : calculée $C_{22}H_{18}N_{12}O_2$: C 54,77%; H 3,76%; N 34,84%; expérimentale C 54,50%; H 3,69%; N 34,30%.

Composé **6**. Poudre blanche (0,76 g, 1,58 mmol, 50 %); FTIR ν 3408, 3298, 3116, 1675, 1638, 1536, 1493, 1452, 1425, 1370, 1294, 1270, 1241, 1188, 1092, 994, 970, 875, 818, 775, 656, 604 cm^{-1} ; RMN 1H (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ_H 8,59 (1H, d, $J = 5,5$ Hz), 7,80 (1H, d, $J = 2,5$ Hz), 7,32 (2H, s), 7,10 (1H, dd, $J = 2,5; 5,5$ Hz), 6,60 (4H, s). HRMS (ESI) calculée pour $[C_{22}H_{18}N_{12}O_2 + H]^+$ m/z 483,17484, expérimentale 483,17437. Analyse élémentaire : calculée pour $C_{22}H_{18}N_{12}O_2$: C 54,32%; H, 3,99%; N, 33,94%; expérimentale C, 54,74%; H, 4,03%; N, 33,58%.

3.4.4 Cristallisation des composés 4-6

Une masse 5 mg du composé **4** a été dissoute dans 2 mL d'acide trifluoroacétique (TFA, 2 mL). La diffusion lente de l'eau dans la solution a ensuite été appliquée à la solution, entraînant la formation progressive des cristaux. Après sept jours à température ambiante, des monocristaux incolores de qualité acceptable pour l'analyse cristallographique ont été récupérés. Dans le cas du composé **6**, une saturation a été réalisée en dissolvant 10 mg de ce dernier dans 1 mL de DMSO. La solution a été chauffée afin d'assurer une dissolution complète, puis laissée au repos à température ambiante pendant une nuit. Ce traitement a permis la formation de cristaux incolores par cristallisation lente au refroidissement. Pour le composé **5**, malgré de nombreux efforts expérimentaux (diverses conditions – solvants et températures), aucune cristallisation exploitable n'a pu être obtenue.

3.4.5 Méthode de synthèse des composés 7-10:

Les composés **7** à **10** ont été synthétisés selon un protocole général en deux étapes successives. La première consiste en une réaction de complexation, décrite ci-dessous, suivie d'une cristallisation par diffusion lente afin d'obtenir les produits sous forme de cristaux adaptés à l'analyse structurale. À l'issue de la réaction de complexation, chaque milieu réactionnel a été refroidi à température ambiante, puis filtré afin d'éliminer les éventuelles impuretés solides. La solution obtenue a ensuite été répartie dans des vials de

3 mL, chacun contenant 1 mL de la solution mère, en vue de la mise en place du processus de cristallisation par un anti-solvant volatil.

Composé 7. Du ligand **4** (0,10 g, 0,20 mmol) et du $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,15 g; 0,21 mmol) sont dissous dans l'acétonitrile en chauffant à reflux pendant 12 heures. La solution devient verte et le reflux est continué pour une durée supplémentaire de 48 heures. La diffusion lente d'acétate d'éthyle sur la solution mère a permis d'obtenir des cristaux vert-bleu, isolés par filtration (0,18 g, 0,16 mmol, 75%).

FTIR ν 649, 740, 800, 869, 1001, 1187, 1276, 1400, 1432, 1493, 1525, 1574, 1605, 1629, 2326, 3350, 3464 cm^{-1} . HRMS (ESI) calculé pour $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 689,06, expérimental 689,0639. Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{B}_3\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_{18}$: C 33,26%, N 19,39%, H 3,49% expérimental : C 32,87%, N 18,86%, H 3,26%.

Composé 8. Du ligand **5** (0,10 g; 0,20 mmol;) et du $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,075 g; 0,21 mmol) sont dissous dans l'acétonitrile en chauffant à reflux pendant 12 heures. Une solution bleue est obtenue et le reflux est continué pendant 48 heures. La diffusion lente du toluène sur la solution mère a permis d'obtenir des cristaux, isolés par filtration (0,10 g, 0,08 mmol, 38%).

FTIR ν 615, 662, 764, 807, 865, 891, 1031, 1178, 1244, 1289, 1393, 1419, 1451, 1477, 1496, 1533, 1576, 1603, 1631, 2292, 2318, 2864, 2938, 3217, 3324 cm^{-1} . HRMS (ESI) calculé pour $[\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_{16}\text{O}_4 + \text{NH}_4]^+$ m/z 824,1743, expérimental 824,0571. Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{B}_4\text{Cu}_2\text{F}_{16}\text{N}_{16}\text{O}_{14}$: C 26,95%, N 16,76%, H 4,07% expérimental : C 26,72%, N 16,77%, H 3,11%.

Composé 9. Du ligand **5** (0,10 g; 0,2 mmol) et de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,155 g; 0,42 mmol) sont dissous dans l'acétonitrile chauffé à reflux pendant 12 heures. Une solution rose est obtenue, puis le reflux est continué pendant 48 heures. La diffusion lente de dichlorométhane sur la solution a permis d'obtenir des cristaux rose pâle 84% (0,213g) en rendement. FT-IR ν 809, 865, 914, 1067, 1178, 1247, 1396, 1491, 1525, 1571, 1624, 3249, 3362, 3484 cm^{-1} . Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_{28}$: C 22,54%, N 14,34%, H 2,75% expérimental : C 22,04%, N 13,81%, H 2,09%.

Composé 10. Une mixture du ligand **5** (0,10 g; 0,2 mmol) et de $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,155 g; 0,42 mmol) sont dissous dans l'acétonitrile chauffé à reflux pendant 12 heures. Une solution incolore est obtenue, puis continué le reflux pendant 48 heures. La diffusion lente

de toluène sur la solution a permis d'obtenir des cristaux incolores 53% (0,142g) en rendement. FTIR ν 765, 799, 880, 994, 1179, 1249, 1305, 1391, 1415, 1495, 1530, 1580, 1632, 1683, 3483, cm^{-1} . Analyse élémentaire théorique C : 31,05%, N 19,24 %, H 3,34% expérimentale C : 31,39%, N 19,25 %, H 3,25 %.

Réaction de production d'hydrogène

La production d'hydrogène en milieu homogène a été effectuée dans le diméthyl formamide (DMF). Trois solutions ont été préparées dans DMF : *i*) le donneur sacrificiel et source de protons (triéthanolamine TEOA et l'acide tétrafluoroborique), *ii*) le photosensibilisateur (PS) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, *iii*) le catalyseur (**7** à **10**) et combinées afin d'obtenir une solution (volume total de 5 mL) avec les concentrations molaires des composés dans le mélange réactionnel de : 1 M de triéthanolamine (TEOA), 0,1 M d'acide tétrafluoroborique (HBF_4), 0,56 M d'eau; 0,1 mM de ruthénium tris-bipyridine (Ru(bpy)) et chaque catalyseur (**7** à **10**) 1 mM. Chaque mélange préparé dans un vial de 20 mL a été placé dans le photoréacteur muni d'une lampe LED bleu de 10 W centrée à une longueur d'onde de 445 nm.

3.5 Conclusions

Une nouvelle série de ligands flexibles de type polypyridine diaminotriazine a été synthétisée avec succès en utilisant la substitution nucléophile aromatique ($\text{S}_\text{N}\text{Ar}$). Les synthèses de tous les ligands ont présenté de bons rendements, allant de 50 à 93%. La position en *ortho* des atomes d'azote dans le cycle pyridyl des ligands joue un rôle clé, facilite la formation de complexes bidentés de diaminotriazine, et les complexes d'amidines. Les ligands ont également montré une grande stabilité thermique (jusqu'à 420 °C). Les structures cristallines des ligands présentent des interactions de type liaison hydrogène, typiques des molécules tectoniques. De nouveaux complexes de coordinations bimétalliques (**7** à **10**) sont aussi synthétisés grâce aux groupements fonctionnels symétriques du ligand. Les composés **4** et **5** ont la capacité de générer des complexes d'amidine de cuivre (**7** et **8**), sans passer par la synthèse au préalable des ligands amidines grâce à l'insertion de la molécule d'acétonitrile. Les géométries autour des atomes de cuivre dans les composés **7** et **8** respectivement cuivre sont pentaédrique et pyramide à

base carré. Dans les complexes bimétalliques de Py-DAT (**9** et **10**) le ligand **5** se coordonne de façon bidentée avec le Co(II) et le Zinc(II) dont ils adoptent les mêmes configurations géométriques octaédrique. Les tests de production d'hydrogène en photocatalyse homogène pour les quatre composés ont révélé que le composé **8** est le plus actif parmi les quatre tandis-que le complexe de zinc (**10**) est le moins performant voir même presque inactif. La stratégie de synthèse présentée dans ce chapitre offre une voie d'accès simplifiée aux ligands polypyridine, tout en assurant d'obtenir des rendements élevés et évitant le recours aux réactions de couplages. La formations des complexes a affiné l'interprétation des fonctions DAT, apportant des nouveaux éclairages sur leurs comportements de coordination et contribuant au développement de la chimie de coordination.

CHAPITRE IV :

Dès assemblages discrets aux polymères de coordination :
synthèse, caractérisation, propriétés optiques et luminescentes de
composés de coordination à base d'acide dipyridyle
dicarboxylique

Ce chapitre traite :

- La synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand acide pyridyle carboxylique (Py-COOH)
- La synthèse et la caractérisation d'un assemblage discret et des polymères de coordination de ce ligand
- Les études des propriétés optiques des composés
- Les tests de détection des ions par photoluminescence

4.1 Résumé

À l'aide d'un ligand d'acide dipyridyl-dicarboxylique (**11**), deux polymères de coordination basés sur Zn^{2+} (**13**) et Cd^{2+} (**14**), ainsi qu'un assemblage trinucéaire discret en triangle, de cobalt Co^{2+} (**12**), ont été synthétisés *via* des réactions solvothermales. Les composés ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques, ainsi que par diffraction des rayons X sur monocristal (SC-XRD) et sur poudre (P-XRD). Leurs structures cristallines mettent en évidence la capacité du ligand à former un assemblage discret et des polymères de coordinations grâce à sa flexibilité autour de la liaison C-O-C ainsi que la rotation libre du groupement COO^- et son mode de chélation par l'azote en position *cis* par rapport au carboxylate. L'analyse thermogravimétrique révèle une stabilité thermique des composés, supérieure à 353 °C. L'étude des bandes optiques démontre que le composé **12** présente la plus faible bande interdite, ce qui pourrait en faire un dispositif semi-conducteur prometteur pour des applications optoélectroniques. L'étude de détection en milieu aqueux des ions métalliques a révélé que les composés **13** et **14** présentent une atténuation de leurs bandes d'émission envers les ions de Fe^{3+} et Pb^{2+} à température ambiante. Avec les ions Fe^{3+} , ils affichent un effet d'extinction supérieur à 80%.

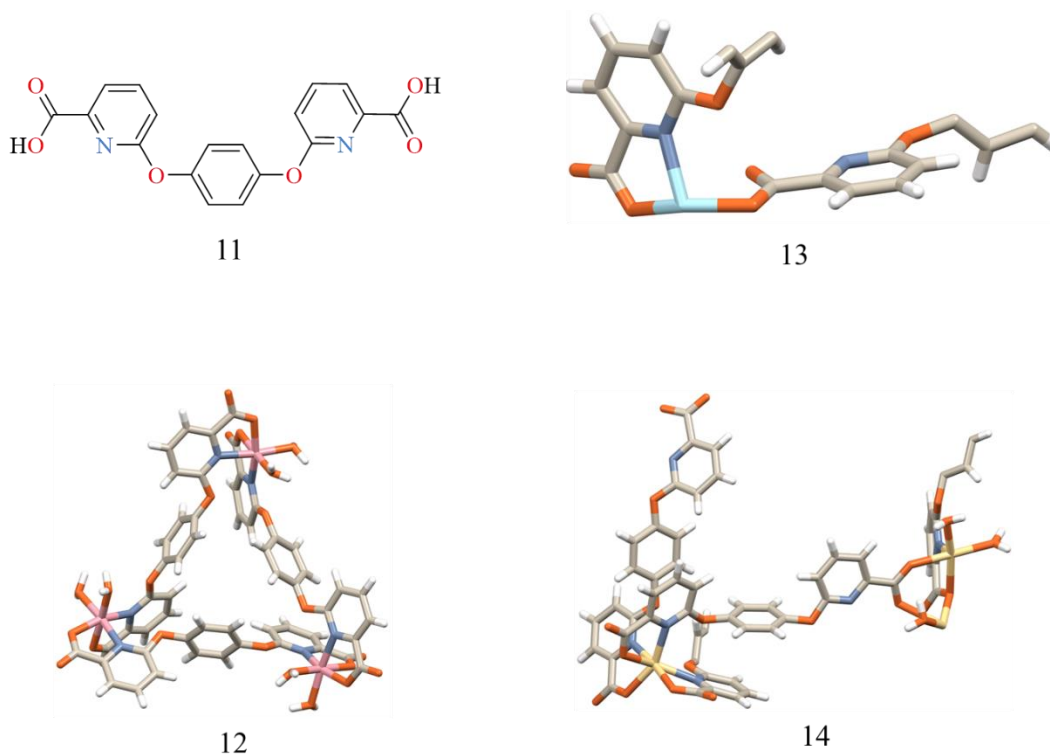


Figure 4.1 Liste des composés présent dans ce chapitre montrant le ligand **11**, complexe discret **12**, Unité asymétrique des chaînes polymériques de **13** et **14**.

4.2 Introduction

Le domaine de la chimie de coordination est largement reconnu pour sa capacité à générer de nouveaux motifs, des espèces supramoléculaires distinctives, des composés de coordination discrets, des MOFs (Metal Organic Frameworks) et des polymères de coordination, caractérisés par leurs formes et géométries bien définies ainsi qu'une grande variété de réseaux.^{41,218–223} Ces nouvelles classes de composés de coordination se sont révélées être efficace pour des divers domaines d'applications telles que le stockage d'énergie,^{224–228} la catalyse,^{229–234} la détection,^{235–241} et les dispositifs moléculaires.^{242,243} Leur synthèse repose sur des méthodes fondamentales d'autoassemblage moléculaire, où les ligands organiques agissent comme des ponts reliant les ions métalliques ou des clusters servant de nœuds pour former les structures. Une grande variété de connecteurs organiques est disponible, ce qui confère aux composés de coordination une singularité en termes de structure et de propriétés.²⁴⁴ Parmi les différents types de connecteurs

organiques, l'approche adoptée dans ce travail repose sur l'utilisation d'un ligand aromatique symétrique d'acide dipyridyl-dicarboxylique (Schéma 4.1), qui possède de potentiel en tant que connecteur organique dans le domaine de la chimie de coordination. Ce ligand présente des avantages remarquables en raison de la présence simultanée de donneurs d'azote et d'oxygène, capables d'exhiber divers modes de coordination avec les métaux de transition, ainsi que de l'existence d'un système conjugué $\pi \cdots \pi$, susceptible de contribuer au renforcement de la structure.²⁴⁵ Ces facteurs agissent conjointement pour faciliter l'autoassemblage souhaité et conduire à la formation de plusieurs types de structures. Cette caractéristique a largement contribué à son utilisation répandue en tant qu'espaceur hybride.²⁴⁶ Le ligand symétrique d'acide dipyridyle dicarboxylique présenté dans ce travail a conduit la formation d'un complexe discret triangulaires avec des ions de cobalt (Co^{2+}) (**12**) et vers des polymères de coordination avec les ions Zn^{2+} (**13**) et Cd^{2+} (**14**) illustrer à la Figure 4.1. À notre connaissance, le ligand d'acide dipyridyle dicarboxylique ainsi que ces complexes n'ont jamais été rapportés, ce qui marque la nouveauté de notre travail. De plus, la plupart des acides pyridyles carboxyliques ont tendance à former une chaîne polymérique de coordination lorsqu'ils sont utilisés dans des réactions de coordination,²⁴⁷ tandis que notre travail a établi un nouveau complexe trinuéculaire triangulaires discret obtenu avec le Co^{2+} . Ce travail démontre une fois de plus la richesse de la chimie de coordination. Parmi les facteurs qui peuvent expliquer l'obtention des structures différentes avec le même ligand et différents ions métalliques, nous pourrions inclure : l'impact des doublets d'électrons libres sur l'environnement de coordination des ions métalliques, les nombres de coordination des ions métalliques, l'influence des contres-ions, ainsi que la forme particulière du mode de coordination des donneurs hétéroatomiques.²⁴⁸ La variation des structures obtenus dans ce travail doit particulièrement au ligands qui lui adopte des modes chélatant qui favorise les structures discrètes quand les vecteurs de coordinations sont orientés vers le centre métallique, et des structures polymérique quand le vecteur de coordination monodenté pointe vers le centre métallique (Figure 4.4). Un problème sur lequel les chercheurs travaillent encore est le développement d'une technique précise pour contrôler l'autoassemblage en chimie de coordination.²⁴⁹ L'étude des propriétés pour des applications potentielles des trois composés synthétisés a été réalisée : 1) mesures de leurs bandes interdites optiques par la

spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse et 2) l'investigation de leur capacité à détecter les ions métalliques en milieux aqueux par photoluminescence.

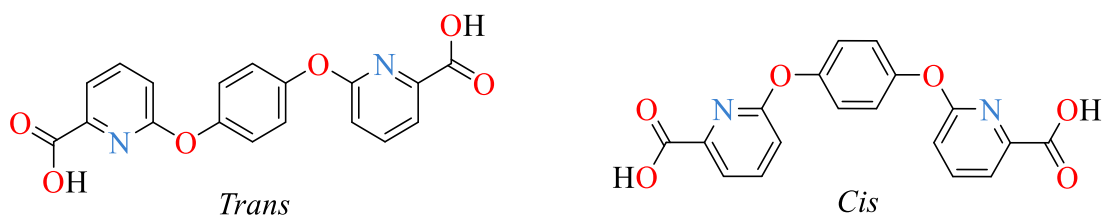


Schéma 4.1 Conformations *trans* et *cis* du ligand **11**.

4.3 Résultats et Discussion

Synthèse du ligand **11**

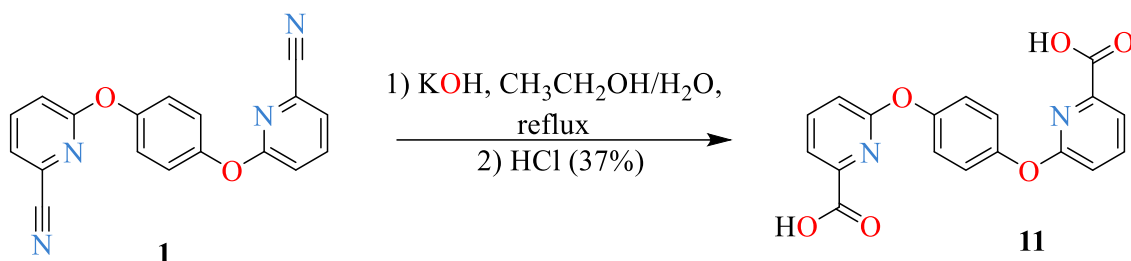


Schéma 4.2 Voie de synthèse du ligand **11**.

Un nouveau acide dipyridyl-dicarboxylique **11** a été synthétisé avec succès selon une procédure issue de la littérature, avec un bon rendement de 80 % Schéma 4.2.¹⁸⁰ Il a été caractérisé par spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (FT-IR), spectrométrie de masse à haute résolution (SM-HR) et par résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H et ^{13}C) afin d'élucider sa structure et d'une analyse élémentaire pour la confirmé la pureté. La spectroscopie FT-IR (Figure 4.3) montre la disparition du signal à 2225 cm^{-1} (caractéristique à la fonction nitrile du réactif), l'apparition d'une bande forte et nette autour de 1650 cm^{-1} du groupement carbonyle $\nu(\text{C}=\text{O})$, ainsi qu'une bande épaule autour de 3100 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$ dans la molécule **11**, ce qui confirme le changement de la fonctionnalité nitrile en acide carboxylique. Cela a été confirmé par HRMS $[\text{A}1^+\text{H}]^+$ calculé $m/z = 353,07681$, mesuré = $353,07852$ (différence 4,84 ppm). Les analyses RMN ^1H et ^{13}C illustrées dans les (Figure S.7.15Figure S.7.16) corroborent également la

structure du ligand supporter et l'analyse élémentaire CHN pour la pureté. Bien que nous n'ayons pas réussi à cristalliser le ligand, la structure cristalline des composés de coordination, soutiennent la réussite de la synthèse.

Synthèse et caractérisation des composés de coordination **12**, **13**, **14**.

Trois nouveaux composés de coordination sont obtenus par méthodes solvothermale (Figure 4.2), dans un mélange équimolaire de DMF/H₂O (50 :50). Le ligand a été dissout préalablement dans le DMF, tandis que les sels métalliques de cobalt, de zinc, de cadmium ont été dissout dans l'eau déminéralisé dont les détails sont dans la partie matériels et méthodes. Le mélange réactionnel a ensuite été placé dans des vial de 15 mL, puis placée dans un four programmable à une température de 100 °C pendant 72 heures. Les composés **12**, **13**, **14** sont cristallisés à la fin de la réaction, filtrer puis laver plusieurs fois avec de l'eau et du méthanol pour enlever les impuretés (excès de KOH, DMF) . Ils sont ensuite analysés par différentes techniques de caractérisation pour élucider leur structure.

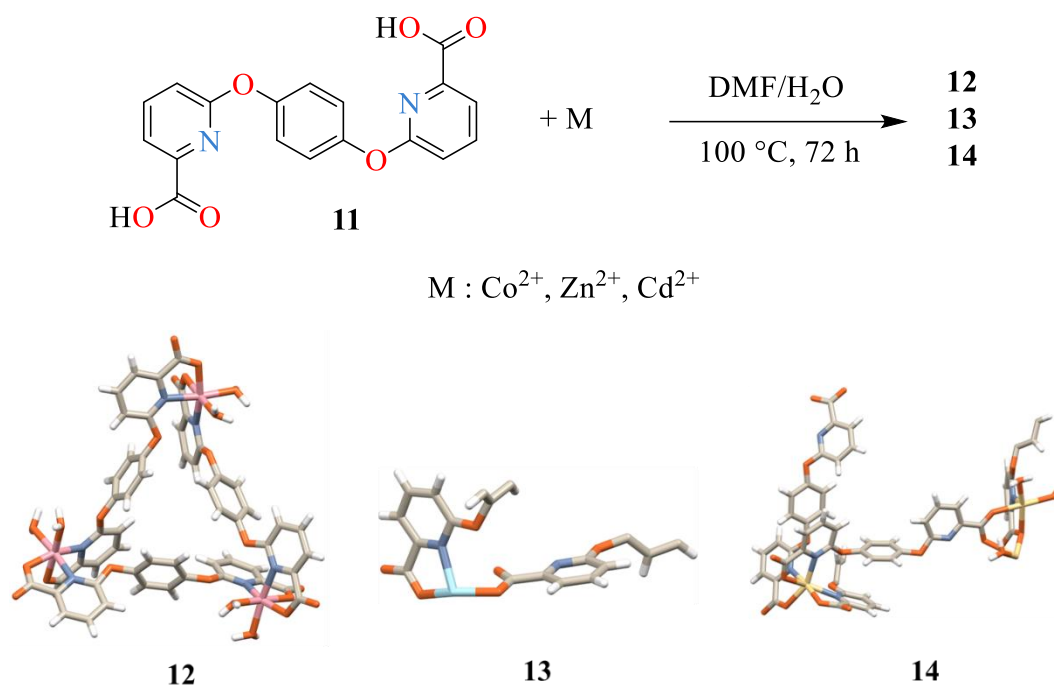


Figure 4.2 Voie de synthèse des composés de coordination **12**, **13**, **14**.

4.3.1 Spectroscopie FT-IR:

La comparaison des spectres infrarouges du ligand **11** et de ses trois composés de coordination correspondants (**12**, **13** et **14**) est présentée dans la Figure 4.3 . Les résultats montrent clairement l'apparition d'une bande d'absorption large située entre 3115 et 3552 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation O-H des molécules d'eau coordonnées au centre métallique dans chacun des composés étudiés. Un déplacement significatif vers des nombres d'ondes inférieurs, autour de 1628 cm^{-1} , est observé pour le mode de vibration du groupe carbonyle (C=O) dans les composés de coordination vs. le ligand libre. Ce phénomène résulte de la coordination impliquant le doublet d'électrons libres situé sur l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, induisant un affaiblissement relatif de la liaison double C=O. Enfin, l'absence notable de la bande vibrationnelle de flexion habituellement présente à 952 cm^{-1} dans chaque composé de coordination étudié constitue un indicateur fort de la déprotonation complète de la fonction carboxylique (COOH). Ces données spectrales corroborent ainsi la formation des composés de coordination et mettent en évidence les changements électroniques et structuraux induits par la coordination du ligand **11** aux centres métalliques.

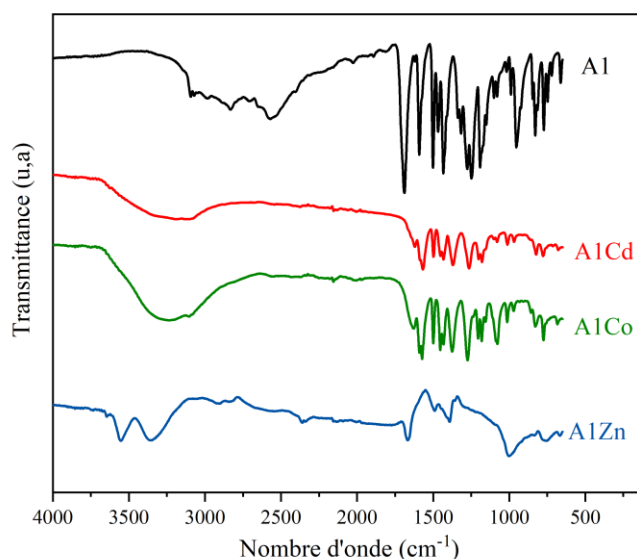


Figure 4.3 Spectre infra-rouge du ligand **11**(A1) et des complexes **12** (A1Co), **13**(A1Zn), **14**(A1Cd).

4.3.2 Structures à l'état solide des composés **12**, **13** et **14**

Le composé **12** à base de cobalt(II) adopte une configuration discrète tri-nucléaire triangulaire, tandis que les composés de coordination à base de zinc(II) (**13**) et cadmium(II) (**14**) forment des polymères de coordination unidimensionnels (1D). Cette différence topologique peut s'expliquer principalement par l'influence déterminante exercée par la nature spécifique des ions métalliques ainsi que par celle des contre-ions présents, ces derniers orientant fortement les processus d'autoassemblage moléculaire.²⁵⁰ En outre, le ligand possède plusieurs sites de coordination, un site donneur d'azote (N) issu du cycle pyridyle et un site donneur d'oxygène (O, O⁻) provenant de la fonction carboxylate. Cette multiplicité fonctionnelle confère au ligand divers modes de coordination possibles, tels que le mode chélatant impliquant simultanément les atomes N et O, grâce notamment à sa rotation libre autour de la liaison C–C, ainsi que le mode pontant *via* les fonctions carboxylates (COO⁻), modulant ainsi l'orientation des vecteurs de coordination (Figure 4.4). Sa grande flexibilité et sa haute symétrie, contribuent fortement à la formation à la fois de assemblages discrets et de polymères de coordination selon les conditions expérimentales. Cette particularité structurale est particulièrement évidente dans les polymères de coordination du zinc, où le ligand adopte préférentiellement une coordination divergente par l'intermédiaire des atomes d'oxygène des fonctions carboxylates.²⁵¹

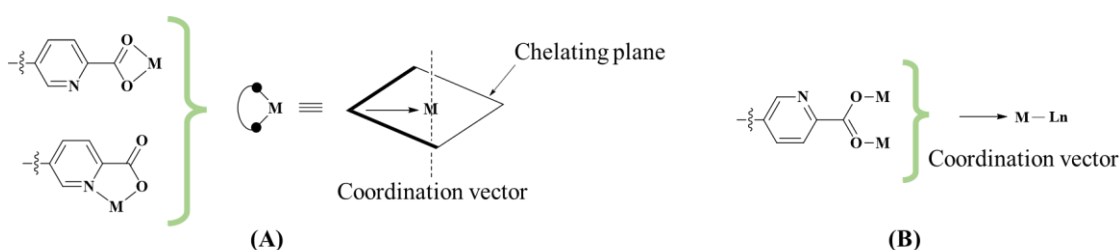


Figure 4.4 Vecteur de coordination présent dans le mode chélatant par les donneur N et O vers le métal (A), vecteur de coordination quand l'O monodenté pointe vers le métal (B).

Dans ce contexte, les paramètres expérimentaux influencent considérablement le processus de cristallisation des composés étudiés. En effets, facteurs tels que la nature des solvants utilisés, le temps de réaction, les contre-ions métalliques et les proportions

stœchiométriques jouent un rôle crucial dans l'obtention de cristaux. De ce fait, la formation cristalline des composés étudiés n'a été observée qu'en présence d'un ratio précis du mélange de solvants DMF/H₂O (v/v). Aucune cristallisation n'a été observé lorsque le DMF a été remplacé par d'autres solvants tels que le méthanol, l'acétonitrile, le chloroforme ou le DMSO, même en conservant les mêmes proportions volumiques, ou lorsque le ratio d'eau a été modifié. Ces résultats soulignent ainsi l'importance critique du solvant DMF et de son interaction spécifique avec l'eau dans l'autoassemblage moléculaire et la formation cristalline sélective de ces complexes. Les modes de coordination rencontrés dans les trois structures sont représentés dans la Figure 4.5, dont la sphère en gris représente le centre métallique, les atomes d'hydrogène ont été enlevé pour plus de clarté.

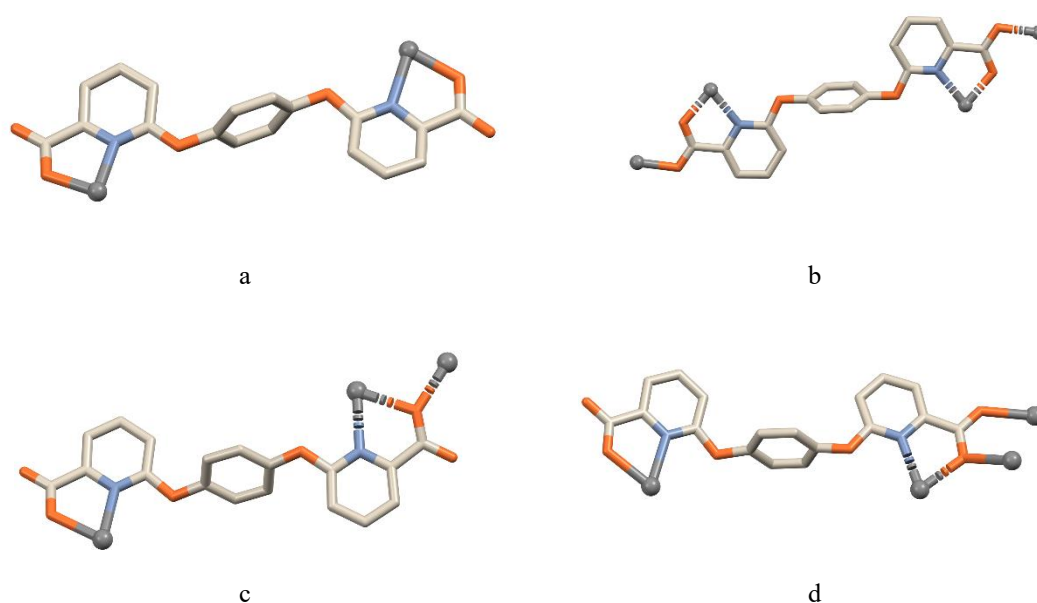


Figure 4.5 Modes de coordination rencontrés dans les structures : **12** (a) – mode chélatant, **13** (b) – modes chélatant et pontant et **14** (c et d) – modes chélatant et pontant. Gris centre métallique, orange oxygène, bleu azote.

Tableau 4.1 Données cristallographiques de **12**, **13**, **14**.

Composés	12	13	14
Formula	C ₅₄ H ₄₂ ClCo ₃ N ₆ O _{34.5}	C _{20.57} H _{13.71} N _{2.29} O ₈ Zn _{1.14}	C ₁₀₈ H ₃₉ Cd ₆ N ₁₂ O _{54.5}
M _w	1539.17	495.62	3101.31
Crystal system	triclinic	orthorhombic	triclinic
Radiation	CuK α	CuK α	CuK α
λ (Å)	1.54184	1.54184	1.54184
Space group	<i>P</i> -1	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	20.2031(2)	20.3852(2)	11.62050(10)
<i>b</i> (Å)	20.2031(2)	9.38190(10)	14.3841(2)
<i>c</i> (Å)	18.1833(2)	18.6930(2)	17.9018(3)
α (°)	90	90	83.5800(10)
β (°)	90	90	71.4400(10)
γ (°)	120	90	86.0140(10)
V (Å ³)	6427.46(15)	3575.07(6)	2817.05(7)
Z	4	7	1
F (000)	3128.0	1760.0	1545.0
ρ_{calc} g cm ⁻³	1.591	1.611	1.828
T (K)	100.15	100.15	100.15
μ (mm ⁻¹)	7.272	2.325	9.848
Reflections measured	16819	14301	38417
Reflections unique	4328	3547	11289
R_{int}	0.0227	0.0237	0.0270
Observed $I > 2\sigma(I)$			
$R_1, I > 2\sigma(I)$	0.0365	0.0420	0.0250
R_1 , all data	0.0408	0.0470	0.0276
$\omega R_2, I > 2\sigma(I)$	0.1076	0.0912	0.0591
ωR_2 , all data	0.1105	0.0931	0.0603
GoF	1.102	1.182	1.038

4.3.2.1 Structure à l'état solide de **12**

Le complexe **12** correspond à un assemblage discret trinuéculaire de cobalt(II) présentant une géométrie hélicale triangulaire. Ce composé cristallise dans un système triclinique, associé au groupe d'espace *P*-1. Chaque centre métallique Co(II) adopte une géométrie octaédrique, assurée par deux ligands organiques bidentés et deux molécules de solvant (d'eau) coordonnées. Comme illustré dans la Figure 4.6, chacun des deux ligands présentent un mode de coordination chélatant $\kappa^2(\text{N},\text{O})$, occupant ainsi quatre positions de coordination autour des ions Co²⁺, tandis que les deux sites restants sont complétés par les atomes d'oxygène des molécules d'eau. Les distances moyennes Co-N varient entre 2,1539(19) et 2,158(2) Å, tandis que celles de type Co-O sont comprises entre 2,0764(18) et 2,1031(18) Å. De même, les liaisons Co-O impliquant les molécules d'eau coordonnées affichent des distances moyennes allant de 2,0428(19) à 2,1233(19) Å. Ces valeurs sont comparées à celles dans la littérature et sont en accords (Tableau 4.2).

Tableau 4.2 Distances Co-N et Co-O (Å).

Composés	Co-N/ Å	Co-O/ Å	Références
12	2,1539(19) – 2,158(2)	2,0428(19) – 2,1233(19)	Ce travail
C ₁₄ H ₂₀ N ₂ CoO ₈	2,179(3) – 2,188(3)	2,046(2) – 2,141(3)	²⁵²
Co(pic) ₂ bpy	2,1053(16) – 2,163(4)	2,047(3) – 2,049(3)	²⁵³
[Co(pic) ₂ phen] · H ₂ O	2,122(3) – 2,154(3)	2,048(2) – 2,057(2)	

Par ailleurs, les ligands adoptent des angles *trans* C-O-C spécifiques de 119,1(1)° et 122,0(1)°, favorisant ainsi la configuration structurale trinuécléaire par un arrangement alterné avant-arrière des ligands illustré dans la Figure 4.6c.

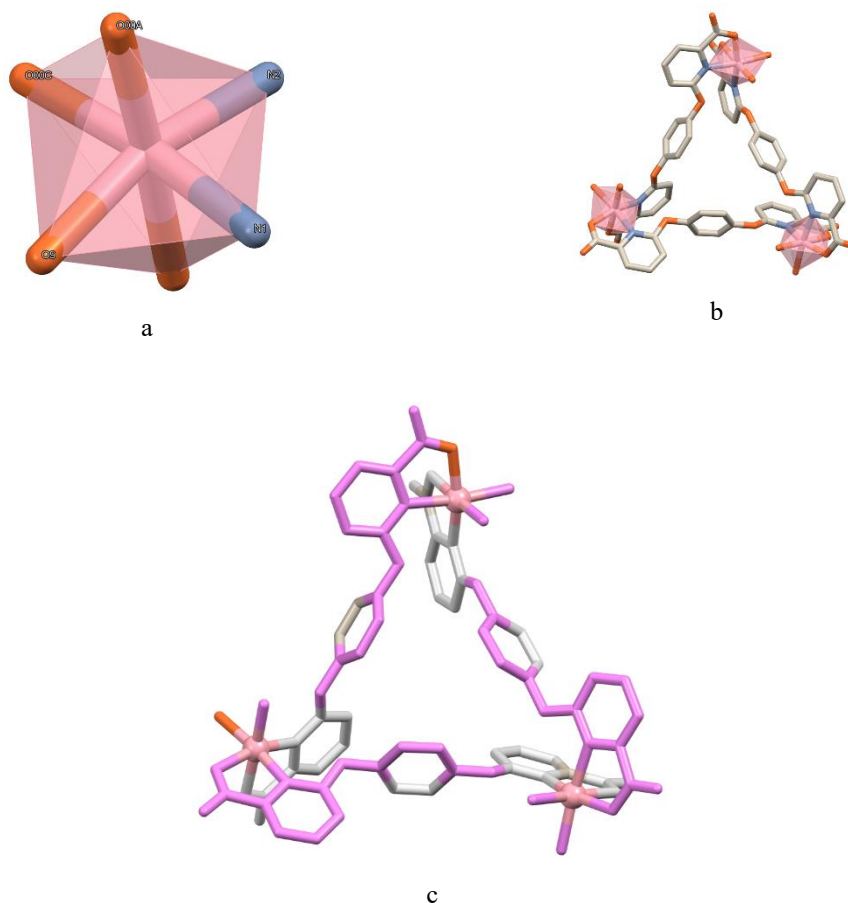


Figure 4.6 La structure à l'état solide de **12** : environnement octaédrique du Co(II) (a), vues de la structure trinuécléaire (b et c). Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté. En c, la structure est présentée avec l'alternance avant arrière de chaque ligand (atomes en violet avant, atomes en gris arrière).

Cette architecture moléculaire discrète résulte directement des propriétés intrinsèques des ligands, dont la coordination chélatante par les atomes d'oxygène et d'azote induit une convergence efficace des vecteurs de coordination, comme explicitement représenté à la Figure 4.4.

4.3.2.2 Description structurale de **13**

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal du composé **13** révèle qu'il cristallise dans un système orthorhombique, associé au groupe d'espace *Pbcn*. L'unité cristalline présente un centre métallique Zn(II) pentacoordonné, lié à deux ligands aux modes de coordination distincts montré dans la Figure 4.7. Le premier ligand adopte un mode chélatant classique, où chaque bras se coordonne via les atomes d'azote et d'oxygène, décrit par la notation $\kappa^2(\text{N1},\text{O1})$. En revanche, le second ligand présente une coordination mixte chélatante et pontante, décrite par $\mu_2\text{-}\kappa^2(\text{N},\text{O})\text{-}\kappa'(\text{O})$, permettant ainsi de relier deux centres métalliques adjacents. Les distances de liaison Zn–O s'étendent de 1,985(2) à 2,002(2) Å, tandis que la liaison Zn–N est de 2,133(2) à 2,171(2) Å, ces valeurs sont comparées avec celles déjà dans la littérature (Tableau 4.3). L'angle caractéristique C–O–C (C12–O4–C13) de 117,3(2)°, ainsi que l'angle dièdre entre les cycles pyridyle et benzénique de 168,4(2)°, favorisent une conformation *trans* du ligand, contribuant ainsi à la stabilisation de la structure polymérique observée.

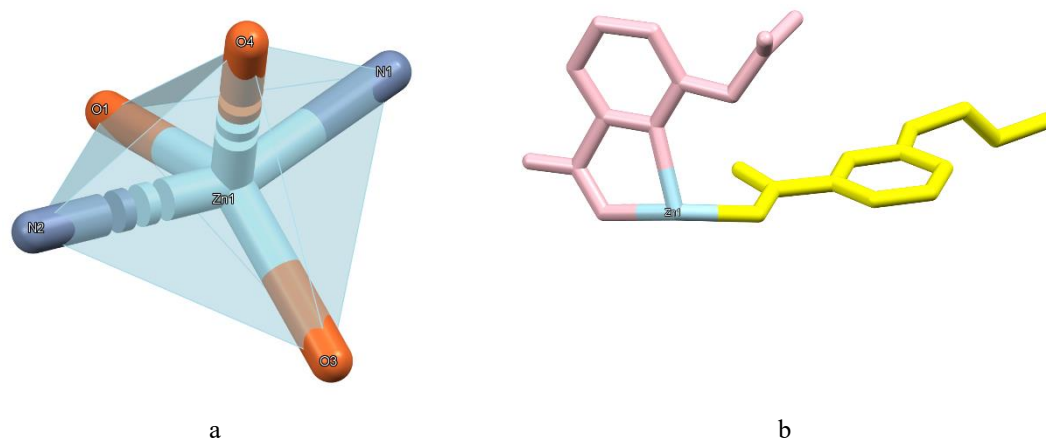


Figure 4.7 La structure à l'état solide du composé **13** : géométrie autour du centre Zn(II) (a); unité asymétrique montrant les deux ligands coordonnés (b).

Tableau 4.3 Distances Zn-N et Zn-O (Å)

Composés	Zn-N/Å	Zn-O	Références
13	2,133(2) – 2,171(2)	1,985(2) – 2,002(2)	Ce travail
C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₁₂ Zn ₂	2,073(2) – 2,286(2)	2,057(4) – 2,312(5)	²⁵⁴
ZnC ₇ H ₇ NO ₆	2,1198(14)	2,1197(15) – 2,3003(13)	²⁵⁵
C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₁₂ Zn	2,1264(16)	2,0758(13) – 2,1538(16)	²⁵⁶

4.3.2.3 La structure à l'état solide de 14

L'étude structurale menée par diffraction des rayons X sur monocristal du composé A1Cd révèle que celui-ci cristallise dans un système triclinique, avec le groupe d'espace $P-3c1$. L'unité structurale fondamentale de ce composé comporte trois centres métalliques distincts (Cd1, Cd2, Cd3), caractérisés chacun par une géométrie de coordination particulière illustré dans la Figure 4.8. En effet, chaque centre métallique Cd(II) adopte une géométrie spécifique, assurée par l'implication de ligands possédant une conformation de type *cis*, dont les deux bras présentent des modes de coordination distincts. L'un des bras du ligand adopte simultanément un mode chélatant et pontant noté $\mu_2-\kappa^2, \kappa(N1, O2)\kappa'(O2, O1)$, reliant ainsi directement les ions cadmium(II) Cd1 et Cd2. Le centre métallique Cd1 présente une géométrie heptacoordonnée, assurée par quatre atomes d'oxygène provenant des fonctions carboxylates, deux atomes d'azote issus des cycles pyridyles, ainsi qu'un oxygène provenant d'une molécule d'eau. Le même bras coordonne également le centre métallique adjacent Cd2 via l'atome d'oxygène O1. Le centre métallique Cd2 est hexacoordonné, assurée principalement par le mode chélatant et pontant (N3, O7 et N7, O14), complété par deux molécules d'eau. Le second bras du ligand, en plus d'assurer la liaison entre les centres Cd2 et Cd1, coordonne directement avec Cd3 selon un mode chélatant (N2, O6). Le centre métallique Cd3 présente exclusivement des modes chélatants (N4, O10 et N6, O16). Ainsi la géométrie autour de Cd1 est un octaèdre capé (heptacoordination) tandis que les deux centres métalliques Cd2 et Cd3 présentent chacun une géométrie octaédrique distordue (hexacoordination) qui diffère par les angles et la distances entre les centres métalliques et les atomes des ligands coordonnés. Les distances moyennes observées pour les liaisons Cd–O varient entre 2,34(2) et 2,51(17) Å pour Cd1, entre 2,247(2) et 2,265(1) Å pour Cd2, et entre 2,262(1)

et 2,380(1) Å pour Cd3. Les distances moyennes des liaisons Cd–N se situent entre 2,263(1) et 2,387(2) Å. Ces valeurs sont en accords avec celles déjà rapportés dans la littérature comme, illustré dans le Tableau 4.4

Tableau 4.4 Distances Cd-N et Cd-O (Å).

Composés	Cd-N/Å	Cd-O/Å	Références
14	2,263(1) – 2,387(2)	2,247(2) – 2,51(17)	Ce travail
C ₁₄ H ₁₂ Cd ₂ N ₂ O ₁₁	2,313(3) – 2,342(3)	2,267(2) – 2,482(2)	²⁵⁷
C ₁₁ H ₉ CdN ₃ O ₄	2,227(3) – 2,336(3)	2,287(2) – 2,447(2)	²⁵⁸
[Cd2(pydc)2(H2O)] _n	2,275(3) – 2,301(3)	2,022(3) – 2,366(3)	²⁵⁹

Enfin, les angles observés, variant de 117,4(2) à 119,2(1)° pour les positions *cis* et de 120,2(2) à 121,2(2)° pour les positions *trans*, témoignent clairement de la flexibilité conformationnelle intrinsèque du ligand. Toutes les distances et les angles entre les atomes sont répertorié dans Annexe/Appendice, Tableau S.20 et Tableau S.21. Ainsi, les centres métalliques Cd(II) constituent des nœuds, tandis que les ligands agissent comme des ponts, étendant la structure en une chaîne polymérique unidimensionnelle du type (Cd-μ₂-NCOO).

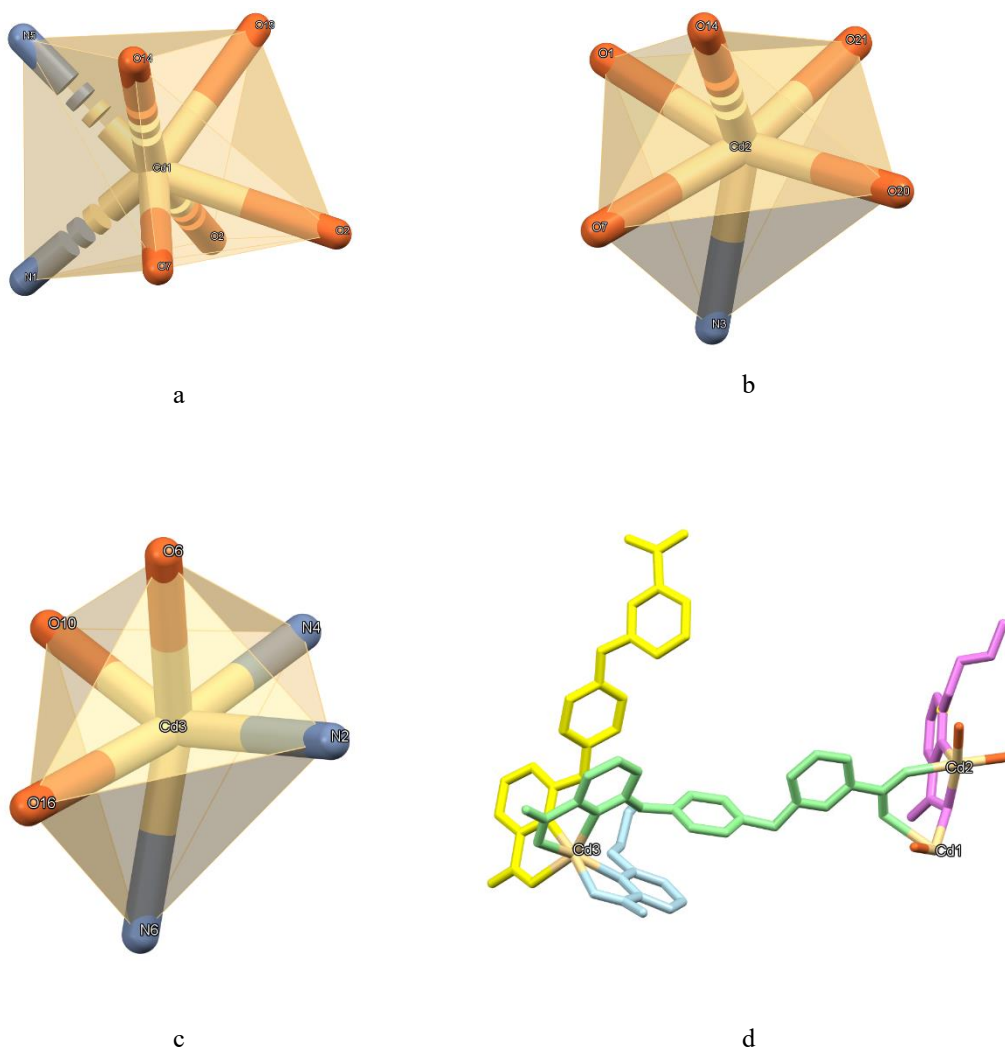


Figure 4.8 La structure à l'état solide du **14**: géométrie autour de chaque centre de Cd(II) (a, b et c); unité asymétrique montrant les différentes formes de coordination du ligand autour de chaque centre de Cd(II) (d). Les atomes d'hydrogène sont omis pour la clarté.

4.3.3 Analyse des pureté et stabilité thermique (P-XRD, TGA)

Afin de confirmer la présence de phase de tous les composés, des analyses de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été réalisées à température ambiante. La superposition des diagrammes simulés à partir des données cristallographiques sur monocristal et les mesures expérimentaux PXRD démontre un alignement parfait des pics

pour chacun des composés, ce qui confirme la pureté des composés polycristallins (Figure 4.9a-c).

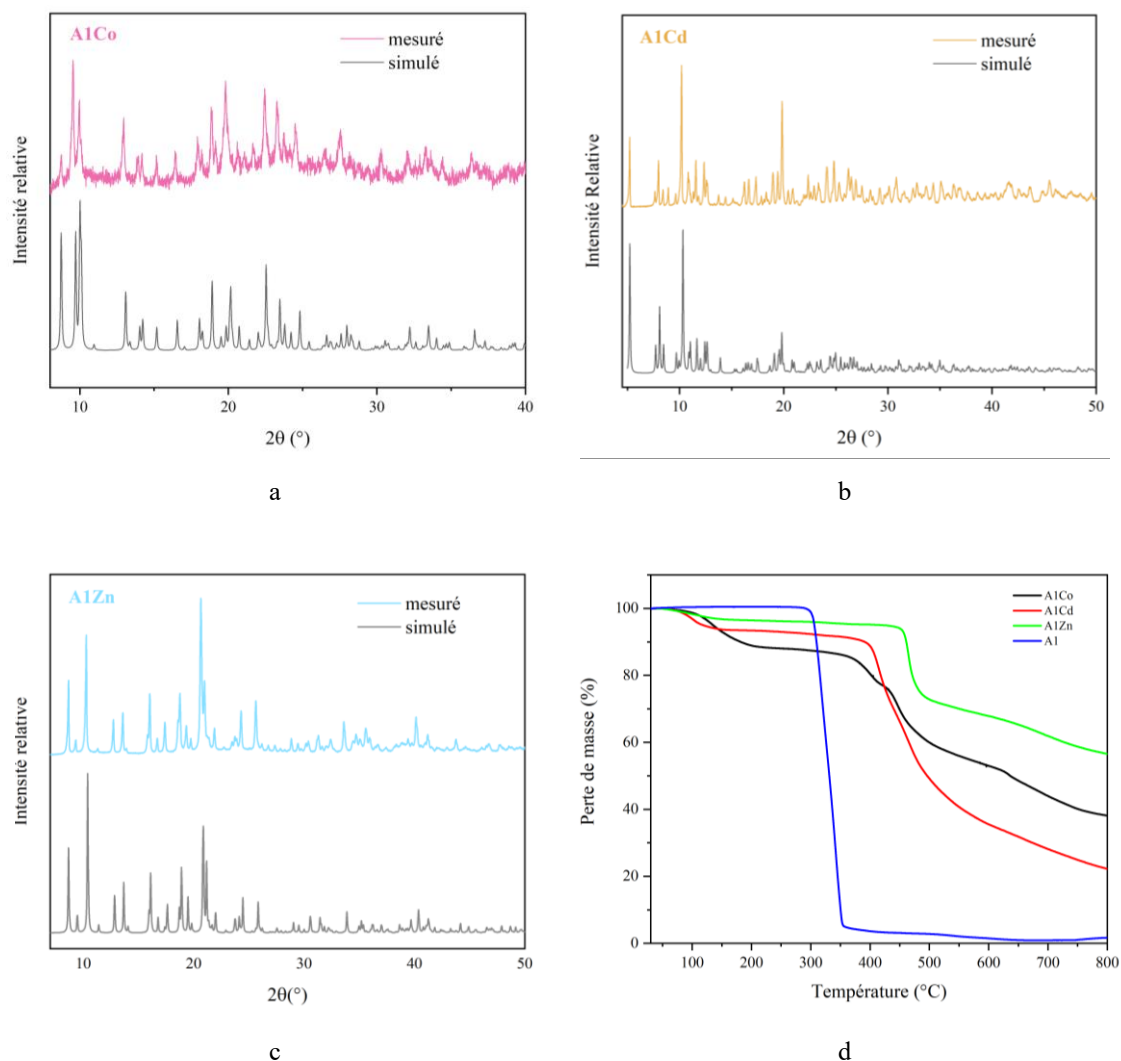


Figure 4.9 Diagrammes des poudres (PXRD) des composés **AlCo** (a), **AlZn** (b) et **AlCd** (c); ATG/TGA des composés **AlCo**, **AlZn** et **AlCd** (d).

La stabilité thermique de chaque composé a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG/TGA), effectuée sous atmosphère d'azote, sur une plage de température de 30 °C à 800 °C (Figure 4.9d). Une perte de masse de 11,62 % entre 95 °C et 210 °C peut être attribuée à l'évaporation des molécules d'eau coordonnées. Cela est suivi par la

dégradation partielle des composés organiques entre 351 °C et 548 °C, et enfin, la dégradation complète des composés organiques, ainsi que la dégradation partielle des composés inorganiques résiduels commencées à partir de 690 °C jusqu'à 750 °C. L'analyse thermique de tous les composés avec les différentes étapes de changement de phase sont illustrés dans Annexe/Appendice Figure S.7.17 Figure S.7.19.

4.3.4 Propriétés d'absorption UV-vis et calcul de la bande interdite des composés 12, 13 et 14

Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis à l'état solide ont été acquis sur des échantillons finement broyés, placés entre deux plaques de quartz. L'énergie de la bande interdite (E_g) a été déterminée à partir des graphiques de Tauc, obtenus par extrapolation de la droite tangente à la région de forte énergie photonique jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (eV).²⁶⁰ La conversion des spectres de réflectance diffuse en spectres d'absorption a été réalisée à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk, définie par la l'équation 4-1 :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Équation 4-1})$$

où R représente la réflectance mesurée de l'échantillon. La fonction F(R) ainsi obtenue est proportionnelle au coefficient d'absorption α . Les énergie des bandes interdites sont ensuite déduites par extrapolation de Tauc : les courbes $[F(R) \cdot hv]^n$ avec $n = 1/2$ pour les transitions indirectes autorisées et $n = 2$ pour les transitions directes autorisées, ont été tracées afin de déterminer les énergies de transition électronique correspondantes; l'extrapolation des portions linéaires de ces courbes vers l'axe des abscisses permet d'estimer les valeurs des bandes interdites.¹⁶¹ Les valeurs obtenues pour les bandes interdites indirectes sont respectivement de 3,11 eV (**12**), 3,50 eV (**14**) et 3,56 eV (**13**), tandis que les bandes interdites directes s'établissent à 3,33 eV (**12**), 3,68 eV (**14**) et 3,76 eV (**13**), comme illustré dans la Figure 4.10b-d. Le composé **12** présente la valeur la plus faible pour la bande interdite, phénomène explicable par la présence d'une bande à 334 nm associée à un transfert de charge (métal-ligand (MLCT) ou ligand-métal (LMCT)).²⁶¹ Par ailleurs, les spectres d'absorption obtenus montrent pour tous les composés une bande caractéristique inférieure à 300 nm, attribuée aux transitions $\pi-\pi^*$ des ligands organiques. Seul le composé **12** absorbe dans la région du visible entre 410 et 620 nm, avec des

maximas d'absorption à 466 et 516 nm. Ces bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques $d-d$ spécifiques aux complexes de coordination de Co^{2+} (d^7) (Figure 4.10a). De ce fait la valeur de la bande interdite correspondant par extrapolation de T_{auc} est de 1,78 eV comme montré dans Figure 4.10. L'absence des transitions $d-d$ dans les composés **13** et **14** est en accord avec la configuration d^{10} (couche d pleine) des ions zinc(II) et cadmium(II). Malgré l'utilisation d'un même ligand organique pour tous les composés étudiés, il est évident que la taille et la nature du centre métallique influencent le confinement quantique et, par conséquent, les propriétés optiques des matériaux.²⁶⁰

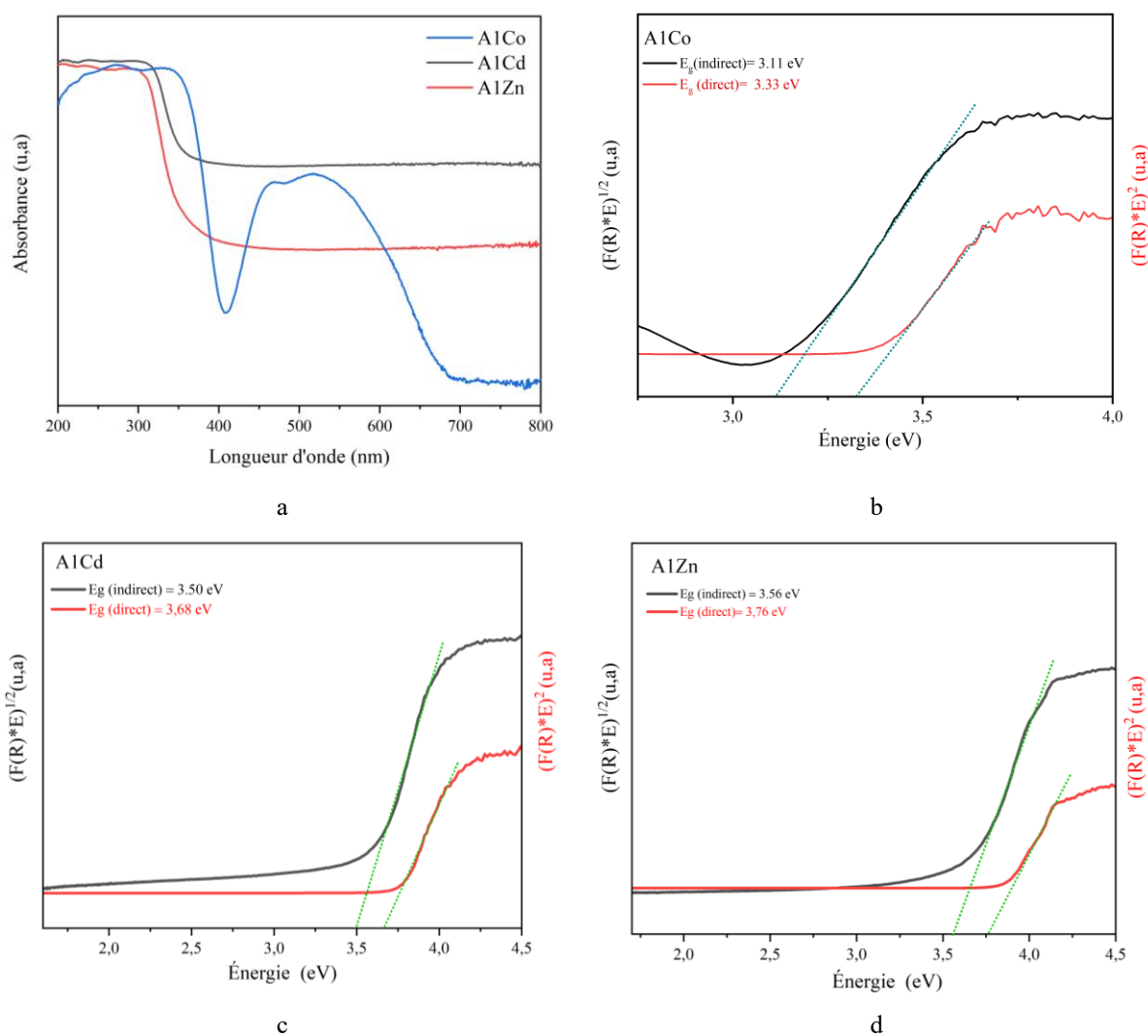


Figure 4.10 Spectre UV-Vis à l'état solide des trois composés (a); énergies de bandes interdites pour chaque composés **12**, **13** et **14** (b-d).

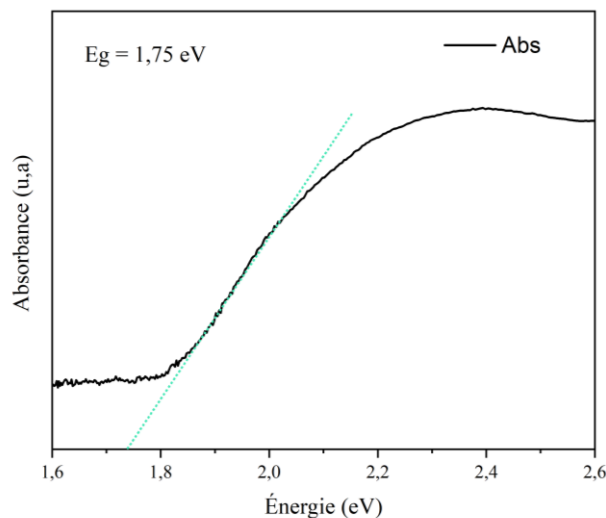


Figure 4.11 Bande interdite de **12** correspondant à la transition *d-d*.

4.3.5 Détections par photoluminescence des ions Fe^{3+} et Pb^{2+}

La détection par photoluminescence des ions métallique a été réalisée en suspension, à température ambiante, sur des poudres finement broyées des composés **13** et **14** (1 mg) suspendues dans 3 mL d'eau puis titrée avec diverses solutions d'ions métalliques $\text{M}^{n+}(\text{NO}_3)_n$ (Al^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , K^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{3+}) à une concentration de 4 mM. Afin d'assurer l'homogénéité des suspensions, celles-ci ont été soumises à ultrasonication pendant 30 minutes suivie d'une agitation pendant 5 min avant chaque mesure. Les spectres de photoluminescence de **13** et **14**, mesurés entre 300 nm et 600 nm sous une excitation de 290 nm, présentent des maxima d'émission à 422 nm et 400 nm respectivement (Figure S.7.20). Les résultats des mesures de détection par photoluminescence des ions métalliques en utilisant les composés **13** et **14** sont donnés dans la Figure 4.13. Ces intensités diminuent progressivement en présence croissante de Fe^{3+} et l'efficacité d'extinction atteint jusqu'à 88% pour **13** et 86% pour **14**. Cette efficacité a été quantifiée par l'équation de Stern-Volmer²⁶² :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + (K_D + K_S)[Q] + (K_D \cdot K_S)[Q]^2 \quad \text{Équation 4-2}$$

$$K_{SV} = K_D + K_S \quad \text{Équation 4-3}$$

dont I_0 et I représentent respectivement les intensités de luminescence sans et avec analyte, K_{sv} est la constante d'extinction intégrant les contributions dynamique et statique, et $[Q]$ la concentration des analytes. Les valeurs de K_{sv} , calculées à partir de l'équation polynomiale I_0/I , sont de $1,71 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ pour **14** et $1,37 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ pour **13**. La réponse non linéaire observée est attribuée à la coexistence d'effets d'extinction dynamiques et statiques générés par les interactions polymère-ions métalliques.^{263,264} De façon similaire, la présence des ions Pb^{2+} entraîne une diminution marquée de l'intensité de luminescence (Figure 4.14), supérieure à 88% avec **13**, alors qu'elle atteint seulement 50% avec **14**. Les constantes K_{sv} correspondantes sont respectivement de $1,45 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ pour **14** et de $4,31 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ pour **13**. Selon les spectres d'absorption UV-vis des composés **14** et **13** (Figure 4.10a) (absence des transitions de transfert de charge ligand-métal (LMCT) ou métal-ligand (MLCT), l'émission observée est donc principalement attribuée aux transitions de type transfert de charge centré sur le ligand (intra/inter-ligands) $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$. Entant donnée la configuration électronique d^{10} des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} , ces derniers sont difficilement réduits ou oxydés.²⁶⁵ Les résultats comparatifs soulignent la sensibilité spécifique des deux polymères aux ions Pb^{2+} et Fe^{3+} , démontrant leur potentiel prometteur pour la détection sélective de ces analytes en milieux aqueux.

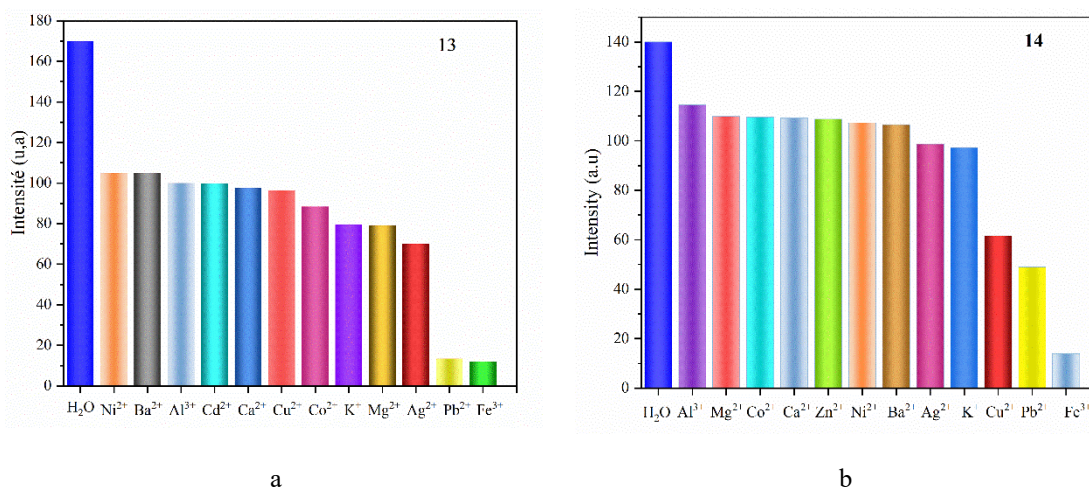


Figure 4.12 Histogrammes de comparaison d'efficacité d'atténuation des signaux d'émissions pour différents ions métalliques de **13** (a) et **14** (b).

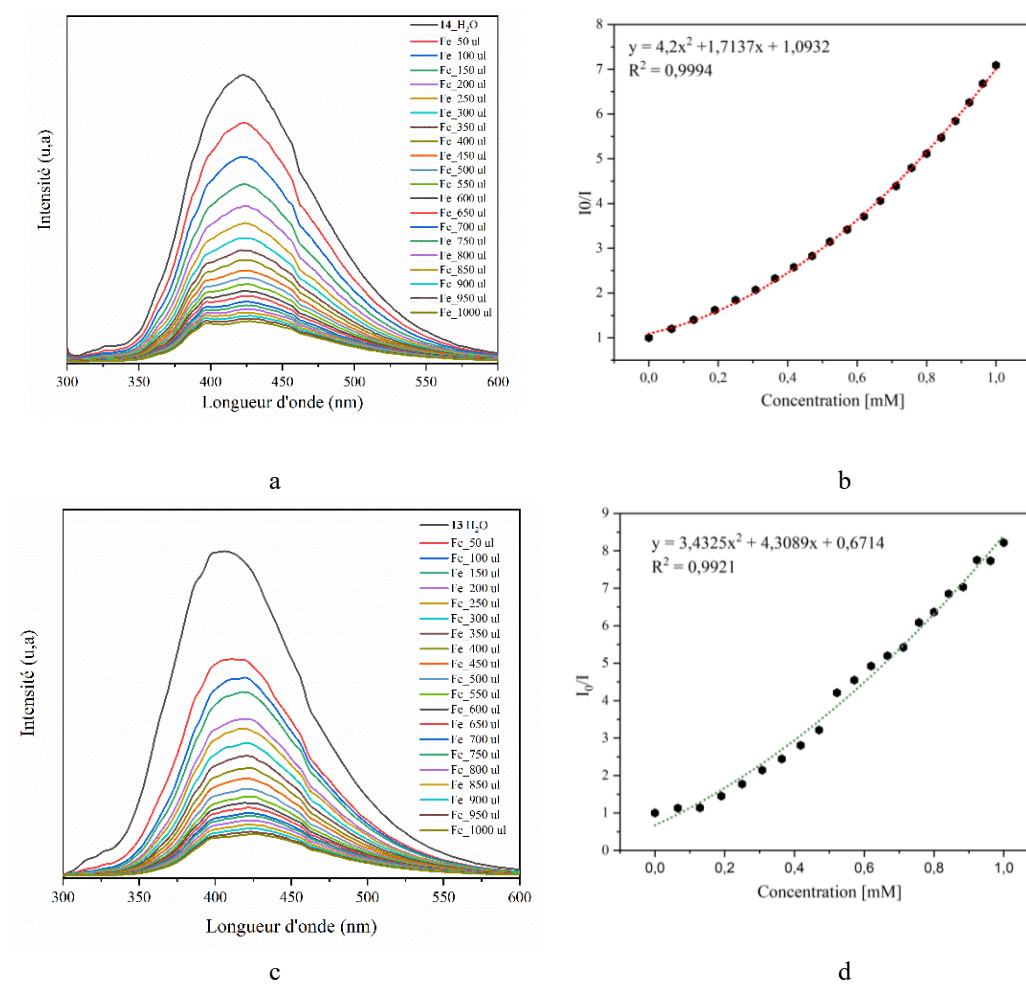


Figure 4.13 Études de détection par photoluminescence des ions Fe³⁺ par **13** (a) et **14** (c), avec les régressions polynomiales correspondantes (b) et (d), respectivement.

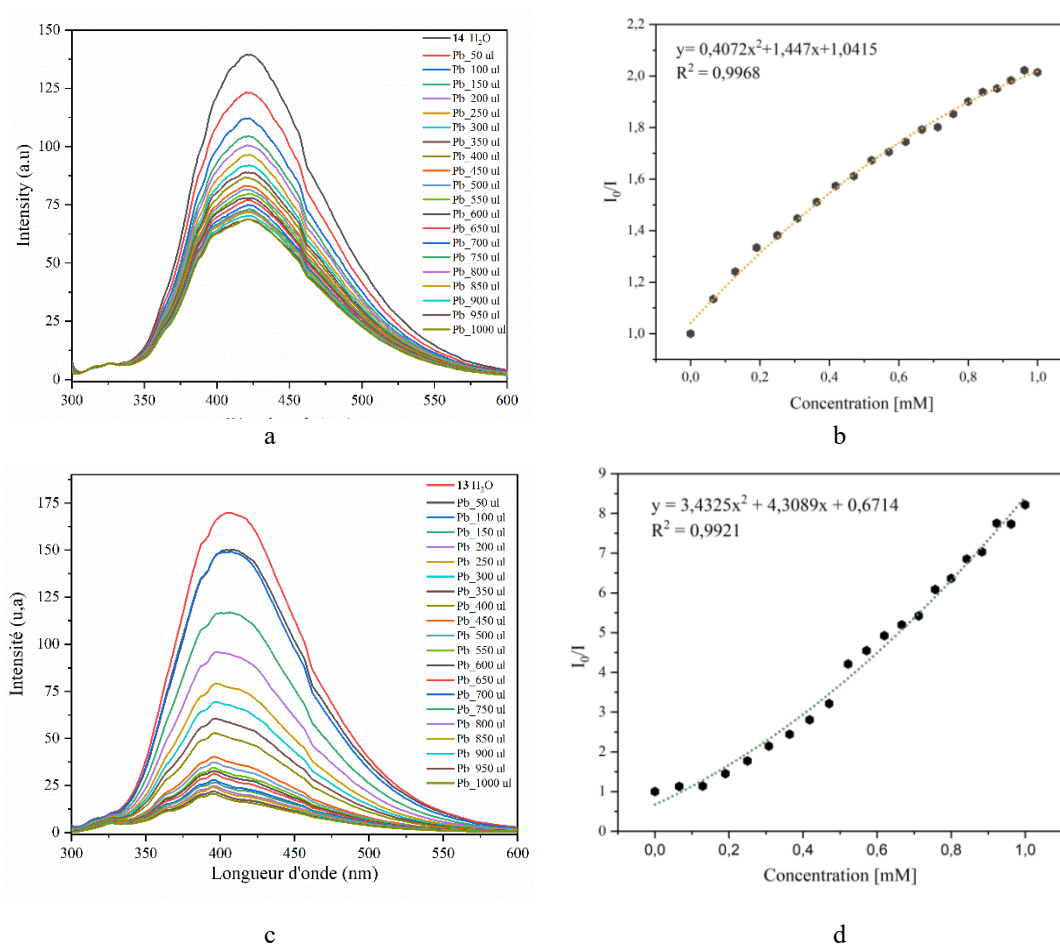


Figure 4.14 (Études de détection par photoluminescence des ions Pb²⁺ par **13** et **14** (a) (c), (b) (d) régression polynomiale.

4.4 Matériels et méthodes

La synthèse du ligand a été réalisée en se basant de transformation du groupement nitrile en acide carboxylique, une procédure simple bien connue dans la littérature.²⁶⁶ Les composés de coordinations sont synthétisés par méthode solvothermal en utilisant des fours programmés et les cristaux sont obtenus directement à la fin de la synthèse. Les produits chimiques utilisés ont été acquis auprès des fournisseurs suivants : Alfa Aesar, TCI Scientific, et Sigma Aldrich et ont été utilisés directement, sans purification supplémentaire. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés à l'aide du spectromètre Nicolet iS10 Smart de Thermo Scientific dans la plage

de 450 à 4000 cm^{-1} . Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (^1H et ^{13}C RMN) ont été mesurés sur un appareil Bruker à 400 MHz. Les données cristallographiques ont été collectées avec un diffractomètre Bruker Venture, équipé d'un goniomètre Kappa, d'une source Metaljet ($\text{GaK}\alpha$), d'une miroir optique Helios MX et d'un détecteur CMOS Photon III. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée pour tous les composés sous atmosphère d'azote, sur une plage de température de 30 °C à 800 °C, avec une montée en température de 10 °C/min. Les diagrammes de diffraction X sur poudre ont été collectés avec un instrument Malvern PanAlytical Empyrean 3, muni d'une source $\text{CuK}\alpha$, et d'un détecteur PIXcel3D. Les mesures de détection photoluminescence ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV-Visible Agilent Cary 60, à une longueur d'onde d'excitation de 290 nm. L'énergie de la bande interdite (E_g) a été déterminée à partir des graphiques de T_{auc} , obtenus par extrapolation de la droite tangente à la région de forte énergie photonique jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (eV).²⁶⁰ La valeur de la bande interdite de chaque composé est obtenue par la conversion des spectres de réflectance diffuse en spectres d'absorption réalisée à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk, définie par la relation suivante,

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Équation 4-4}$$

où R représente la réflectance mesurée de l'échantillon. La fonction F(R) ainsi obtenue est proportionnelle au coefficient d'absorption α . Les énergie des bandes interdites sont ensuite déduites par extrapolation de T_{auc} , la courbe $(F(R).h\nu)^n$.¹⁶¹

4.4.1 Synthèse du ligand 11

Du cyanopyridyle (la synthèse est reportée au paragraphe «3.4.2» du chapitre précédent) (1,00 g; 3.18 mmol) et de l'hydroxyde de potassium (1,25 g; 22,27 mmol) ont été dissous dans 40 mL éthanol/eau (v/v 50:50), puis le mélange a été chauffé au reflux pendant une nuit et laissé refroidir à température ambiante. Le pH a été ajusté aux alentours de 3 (avec un papier pH) par l'ajout goutte à goutte d'HCl (37 %) sous agitation, ce qui a conduit à la formation d'un précipité blanc. Le précipité a été filtré, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché, pour donner un solide blanc stable à l'air Rendement 87% (0,97 g; 2,75 mmol).

HRMS calculée $[M+H]^+$ $m/z = 353,07681$ expérimentale $m/z = 353,07852$. FTIR (ν) 667, 754, 1000, 1391, 1490, 1667, 1772, 2360, 2903, 3361, 3552 cm^{-1} (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). ^1H RMN (DMSO- d_6 , 700 MHz): δ_{H} 7,27-7,24 (3H, m), 7,81 (1H, d, $J = 7,3$ Hz), 8,03 (1H, t, $J = 7,8$ Hz), 13,25 (1H, d, $J = 27,1$ Hz) (Figure S1). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 , 700 MHz): δ_{C} 115,76 120,78 122,47 141,77 147,17 150,66 162,98 165,98 (Figure S2). Analyse élémentaire CHN : calculée pour $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$: C 60,75%; H, 3,51%; N 7,87%; expérimentale C, 60,66%; H, 3,25%; N, 7,86%.

4.4.2 Synthèse des composés de coordination

Composé 12

Du $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,06 g; 0,0491 mmole) mélangé avec le ligand **11** (0,01g, 0,028 mmole) ont été dissous dans 6 mL d'un mélange DMF/ H_2O (v/v 50:50). La solution a été placée dans un flacon de 20 mL, chauffée pendant 72 heures à 100 °C, puis refroidie à température ambiante. Des cristaux clairs ont été collectés par filtration (0.03 g) 68% de rendement, lavé avec du méthanol puis séchés sous vide. FT-IR (ν) 682, 774, 828, 971, 1013, 1077, 1154, 1180,85 1204, 1273,1374, 1432, 1453, 1499, 1572, 1589, 1628, 2155, 3240, .

Composé 13

Même procédure de synthèse que celle du **12** a été utilisé pour **13** en utilisant le $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,02 g; 0,0778 mmole) mélangé avec le ligand A1 (0,010g 0,0284 mmole). Des cristaux clairs ont été collectés par filtration (0.01 g) 81 % de rendement, lavé avec du méthanol puis séchés sous vide. FT-IR (ν) 667, 754, 1000, 1391, 1490, 1667, 1772, 2360, 2903, 3361, 3552, (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn},(\text{H}_2\text{O})$ C, 48,84%; H, 2,96%; N, 6.33% expérimentale C, 48,65%; H, 2,77%; N, 6,52%.

Composé 14

Du $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,02g; 0,097 mmol) et du ligand **11** (0,01g; 0,028 mmol) dans les mêmes conditions expérimentales que **12**. Des cristaux incolores ont été obtenus, lavés plusieurs fois avec du méthanol, puis séchés sous vide pendant 4 heures avec un rendement de 46% (0,04 g). (FTIR (ν) 776, 822, 968, 1011, 1079, 1178, 1200, 1264, 1369, 1432, 1451, 1497, 1567, 1620, 3115 cm^{-1} (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Analyse élémentaire CHN : calculé pour $C_{108}H_{72}Cd_6N_{12}O_{42} \cdot 8,5(H_2O)$: C 41,84%; H 3,15%; N 5,42%; expérimentale C 41,71%; H 3,00%; N 5,56%.

4.5 Conclusion

Un nouveau ligand symétrique di-aryle éther portant des groupements acide picoliniques a été obtenu par substitution nucléophile aromatique et utilisés comme ligands pour divers métaux de transition. Un complexe trinuécléaire de Co(II) a été isolé après réaction avec $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, tandis que des polymères de coordination uni-dimensionnels sont obtenus avec des sels de Zn(II) et Cd(II). Les résultats mettent en lumière la remarquable adaptabilité du ligand vis-à-vis des ions métalliques, modulant la formation de topologies et géométries de coordination variées. La structure cristallographique et la pureté de tous les composés ont été confirmées par diffraction des rayons x sur monocristal et complétées par diverses analyses spectroscopiques. L'ensemble des matériaux présente une excellente stabilité thermique ainsi qu'une résistance accrue en milieu aqueux. Les bandes interdites optiques, comprises entre 3,11 et 3,56 eV, confèrent à ces composés un comportement compatible avec celui de semi-conducteurs à large bande interdite.²⁶⁷ Par ailleurs, l'étude photoluminescente des polymères **13** et **14** a révélé une sensibilité accrue du composé **13** vis-à-vis des ions Fe^{3+} et Pb^{2+} , avec une efficacité d'atténuation lumineuse supérieure à 80 %, tandis que **14** ne dépasse pas 50 % vis-à-vis de Pb^{2+} . Ces performances illustrent le potentiel de ces matériaux en tant que capteurs luminescents sélectifs. La conception de ce type de ligands acides dipyridyles dicarboxyliques s'avère prometteuse pour l'expansion de la chimie de coordination, en raison de leur aptitude à générer des architectures diversifiées. Ainsi, les composés développés dans cette étude constituent des candidats pertinents pour des applications futures en détection chimique et en catalyse hétérogène.

CHAPITRE V

Conception et caractérisation de polymères de coordination à base de lanthanides et de ligands acides dipyridyles dicarboxyliques

Ce chapitre traite :

- La synthèse de nouveaux polymères de coordination à base des ions de lanthanides
- La caractérisation (analyse élémentaire CHN, spectroscopie FTIR) ainsi que les analyses structurales et thermiques de ces composés.

5.1 Résumé

Trois polymères de coordination à base de lanthanides (**15**, **16**, et **17**, Figure 5.1) $[\text{Ln}(\mathbf{11})\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$; **11** = Ligand acide dipyridyle dicarboxylique) ont été synthétisés par la méthode solvothermale utilisant un mélange de solvant $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé des architectures polymériques unidimensionnelles présentant un environnement de coordination commun à huit atomes d'oxygènes (LnO_8) autour des centres métalliques. **15** et **17** sont isostructuraux avec le groupe d'espace $P2_1/n$, tandis que **16** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$, tout en conservant une organisation structurale comparable. Les ligands adoptent à la fois des conformations *cis* et *trans*, conduisant à des modes de coordination mixtes chélatant et pontant, responsables de la formation de chaînes infinies. Les composés présentent une haute stabilité thermique, avec des températures de décomposition supérieures à 463 °C , soulignant leur robustesse structurale et leur potentiel pour des applications dans le domaine des matériaux.

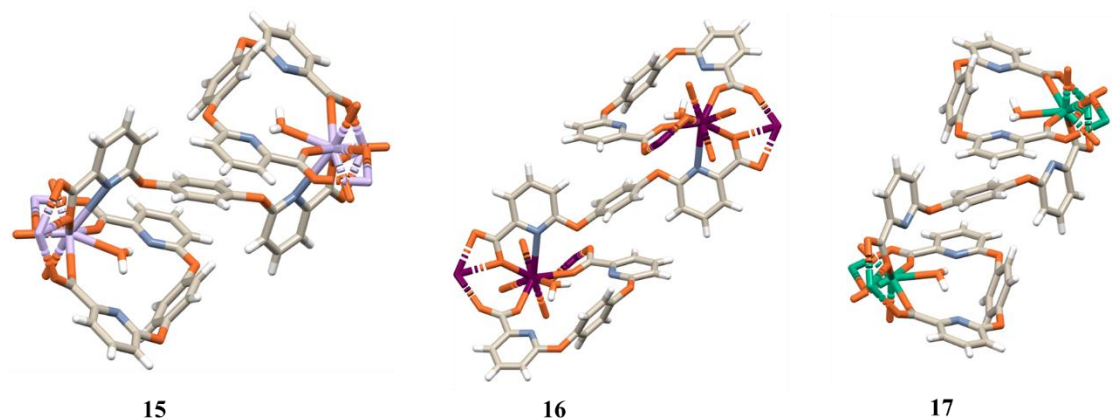


Figure 5.1 Liste des composés présents dans ce chapitre montrant chaque unité des polymères.

5.2 Introduction

La synthèse de nouveaux polymères de coordination à base d'ions lanthanides suscite un intérêt croissant en raison de leurs propriétés remarquables, notamment en luminescence, magnétisme, catalyse, ou encore en stockage de gaz.²⁶⁸⁻²⁷⁰ Les ions lanthanides, qui présentent le plus courant des états d'oxydation +3, possèdent une grande affinité avec les ligands organiques multidentés, ce qui facilite la formation de structures de coordination originales et potentiellement fascinantes.¹⁴⁹ Toutefois, il est bien établi que les ions lanthanides présentent intrinsèquement une faible activité luminescente en raison de leur faible coefficient d'absorption molaire des transitions $f-f$ interdites selon la règle de Laporte.²⁷¹ Pour surmonter cette limitation, une stratégie largement utilisée consiste à associer les ions lanthanides à des ligands aromatiques possédant des propriétés chromophores. Ce phénomène, connu sous le nom de *l'effet d'antenne*, permet au ligand d'absorber l'énergie lumineuse avant de la transférer efficacement à l'ion lanthanide, améliorant ainsi considérablement l'intensité de la fluorescence.²⁷² Parmi les ligands couramment utilisés, les acides pyridyl-carboxyliques sont particulièrement intéressants en raison de la présence simultanée de donneurs d'électrons de type N et O, permettant une diversité de modes de coordination. De plus, la conjugaison π du noyau aromatique, combinée au doublet non liant de l'azote pyridinique, favorise un transfert d'énergie efficace vers le centre métallique.²⁷³ Dans ce contexte, nous présentons ici une nouvelle série de polymères de coordination à base de lanthanides (Nd(III), Eu(III) et Tb(III)), obtenus par synthèse solvothermale. Ces matériaux, isostructuraux, forment des réseaux polymériques unidimensionnels, dont les structures cristallines, à notre connaissance, n'ont encore jamais été rapportées dans la littérature.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Analyse cristallographique

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a été réalisée sur les trois composés synthétisés **A1Nd**, **A1Eu** et **A1Tb** (Tableau 5.1). Les trois cristallisent sous forme de réseaux polymériques unidimensionnels (1D) et présentent une bonne stabilité dans des conditions atmosphériques ambiantes. Sur le plan structural, **15** et **17** ont le même le

groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$, tandis que **16** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $C2/c$. L'environnement de coordination autour des ions lanthanides est très similaire. Pour **15** et **16** le centre métallique Ln^{3+} a une coordination de neuf (9), impliquant huit atomes d'oxygène et d'un atome d'azote. La sphère de coordination inclut sept atomes d'oxygène qui proviennent des groupes carboxylates, un oxygène de la molécule d'eau et le dernier atome d'azote issu du cycle pyridyl du ligand (Figure 5.3a-d). En revanche, dans **17** le centre métallique Tb^{3+} est octacoordonné, analogue en termes d'environnement oxygéné aux **15** et **16** mais sans la coordination de l'atome d'azote du cycle pyridyle du ligand (Figure 5.3e,f). Les modes de coordination observés résultent d'une combinaison d'interactions pontantes et chélatantes est illustré dans la Figure 5.2. Pour les trois composés, un des ligands adopte une conformation *cis*, imposée par la flexion du motif C–O–C, et présente une géométrie en pince permettant un mode de pontage $\mu_2\text{-}\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$, liant deux centres métalliques adjacents via quatre atomes d'oxygène. Le second ligand, en conformation *trans*, dans **15** et **16**, se lie au métal à travers l'atome d'azote pyridinique et un oxygène carboxylate, selon un mode $\mu_2\text{-}\kappa^2,\kappa(\text{NO}),\kappa(\text{OO}')$ chélatant-pontant. Un comportement de coordination distinct est observé dans le cas de **17**, où le ligand adopte uniquement un mode $\mu_2\text{-}\kappa,\kappa(\text{OO}')$, impliquant exclusivement les atomes d'oxygène (O7 et O8), sans coordination *via* l'atome d'azote (Figure 5.3e,f). La préférence pour ce mode de coordination est en accord avec la grande affinité des ions $\text{Ln}(\text{III})$ pour les fonctions carboxylates.²⁷⁴ Les distances Ln–O sont répertoriées dans le Tableau 5.2 et comparées avec des valeurs trouvées pour des distances Ln–O existantes dans des composés similaires, publiées dans la littérature. Les chaînes polymériques (Figure 5.4) sont prolongées par les groupes carboxylates pontant et les distances Ln \cdots Ln entre centres métalliques adjacents sont de 4,7160(3) Å (**15**), 4,5564(3) Å (**16**) et 4,6430(3) Å (**17**).

Tableau 5.1 Données cristallographiques de **15**, **16** et **17**.

Compounds	15	16	17
Formula	C ₂₇ H ₁₇ N ₃ NdO ₁₀ C ₃ H ₇ NO ₂ H ₂ O	C ₃₀ H ₂₄ EuN ₄ O ₁₁	C ₃₀ H ₂₆ N ₄ O ₁₂ Tb
M _w	778.79	768.49	793.47
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Radiation	Ga K α	Ga K α	Ga K α
λ (Å)	1.34139	1.34139	1.34139
Space group	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	16.8096(5)	29.1151(8)	17.0250(6)
<i>b</i> (Å)	8.8169(3)	8.5095(2)	8.6720(2)
<i>c</i> (Å)	20.3092(6)	24.1197(6)	20.2176(7)
α (°)	90	90	90
β (°)	96.8000(10)	105.4200(10)	97.185(2)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2988.82(16)	5760.7(3)	2961.50(16)
Z	4	8	4
F (000)	1560.0	3064.0	1580.0
ρ_{calc} cm ⁻³	1.731	1.772	1.780
T (K)	150	150	150
μ (mm ⁻¹)	9.589	11.759	12.805
Reflections measured	28521	39156	42864
Reflections unique	6165	7303	7513
<i>R</i> _{int}	0.0443	0.0502	0.0906
Observed <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)			
<i>R</i> _{<i>I</i>} , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	0.0243	0.0315	0.0423
<i>R</i> _{<i>I</i>} , all data	0.0261	0.0343	0.0667
ωR_2 , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	0.0643	0.0880	0.1002
ωR_2 , all data	0.0656	0.0903	0.1116
GoF	1.048	1.066	1.016
CCDC number	2382139	2382141	2382142

La flexibilité du ligand autour du motif C–O–C dont les différents angles sont listés dans le

Tableau 5.3, permet l'adoption de conformations *cis* et *trans* (Figure 5.3), favorisant ainsi la propagation des chaînes et renforçant la robustesse globale du réseau. Les angles de torsion le long de l'axe Ln–N–C–C ne dépassent pas 2°, tandis que ceux le long de Ln–O–C–C restent inférieurs à 5°, témoignant d'un ordre conformationnel bien défini. Tous les acides sont déprotonés en carboxylates, ce qui accroît leur capacité à former des ponts et contribue à la stabilisation du réseau polymérique, comme le confirment les distances de liaison Ln–O, plus longues que celles d'une liaison standard dont (2,400-2,512Å).²⁷⁵ Bien que les trois structures contiennent des molécules de DMF cristallisées en accord avec l'utilisation d'un mélange de solvant DMF/H₂O au cours de la synthèse, des interactions hydrogène sont uniquement observées dans les cas de **15** et **16**, impliquant

l'atome d'azote du ligand en conformation *cis* et l'oxygène de la molécule d'eau coordonnée. Les distances donneur-accepteur associées à ces liaisons hydrogène sont relativement longues, comprises entre 3,22(3) et 3,36(3) Å pour **15**, et entre 3,25(3) et 3,43(3) Å pour **16**. Ces interactions sont absentes dans la structure de **17**, probablement en raison de la diminution du nombre de coordination, déterminé aussi par la taille plus petite du Tb(III), ayant un rayon ionique inférieur aux Nd(III) et Eu(III) à cause du phénomène de *contraction lanthanide*, généré par le degré différent de déblindage dans la série des lanthanides.^{276,277PA}

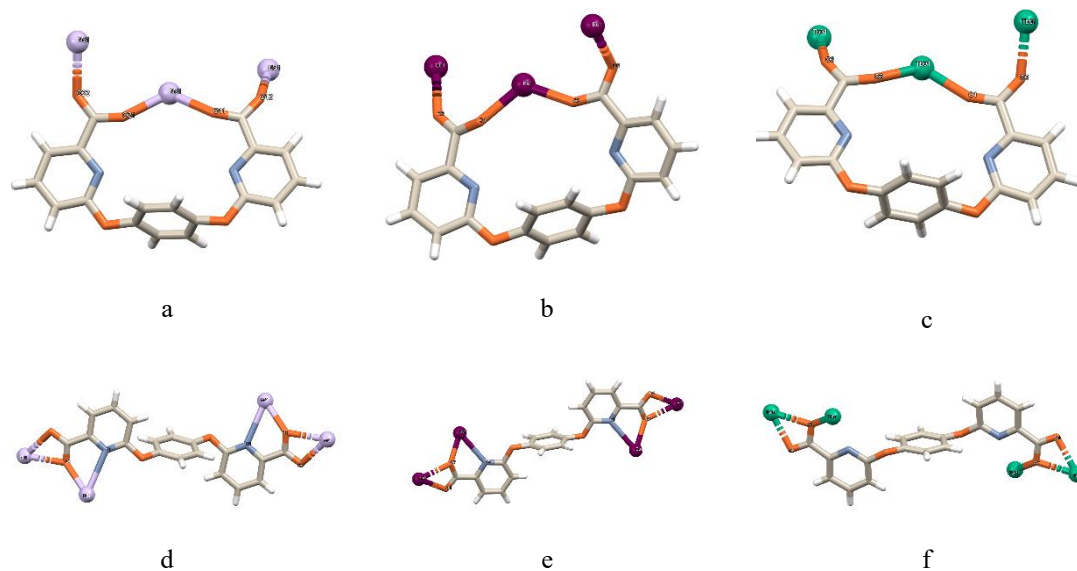
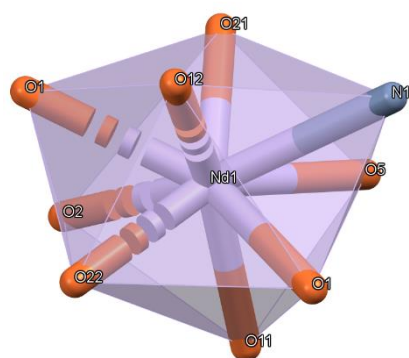
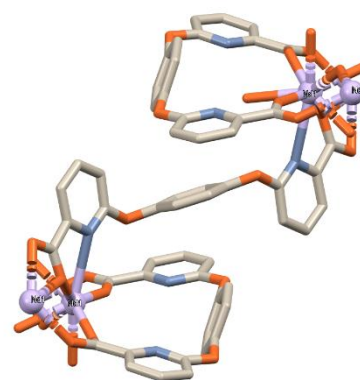


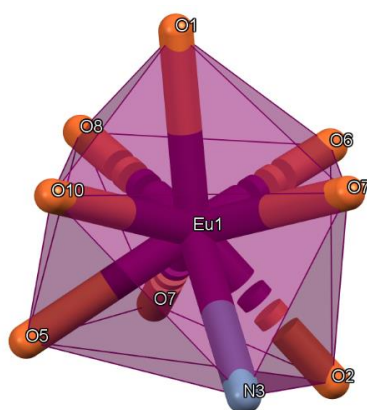
Figure 5.2 Modes de coordination des ligands en conformation *cis* et *trans* dans **15** (a et d), **16** (b et e) et **17** (c et f).



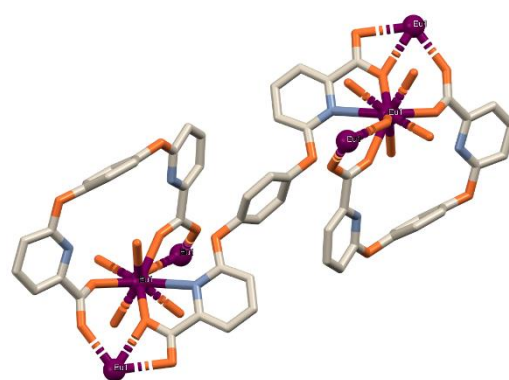
a



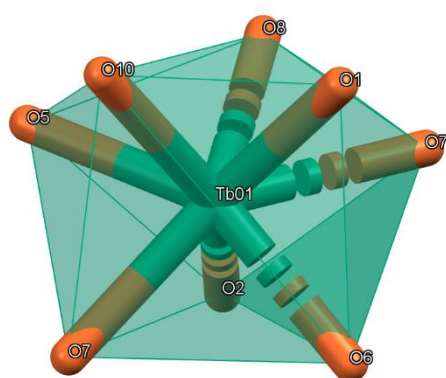
b



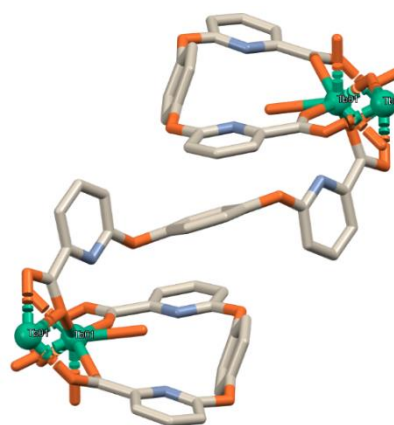
c



d



e

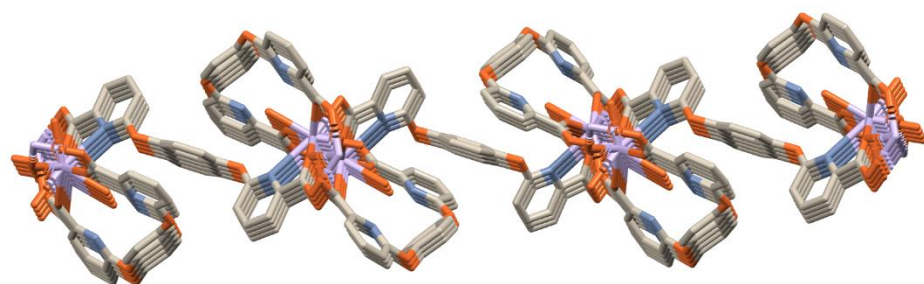


f

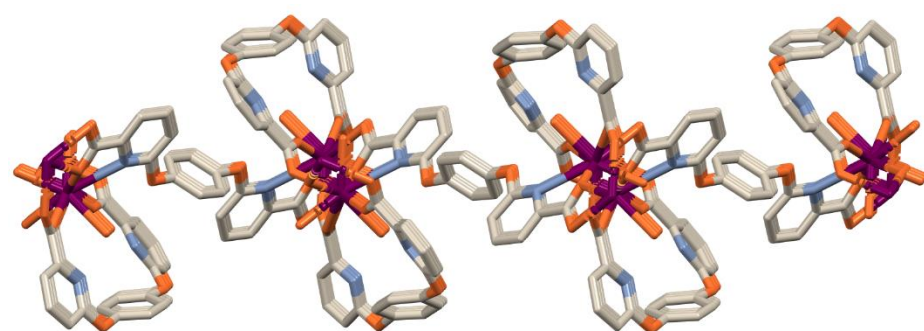
Figure 5.3 Géométrie polyédrique autour des ions Ln(III) (a, c et e); monomère des structures (b, d, f) pour 15, 16 et 17.

Tableau 5.2 Distances Ln-O et Ln-N (Å)

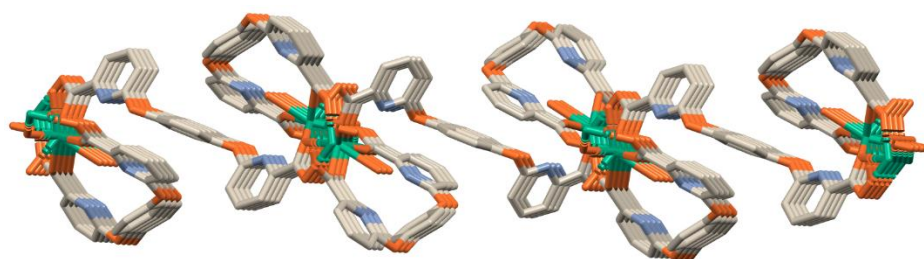
Noms des composés	Ln-O(Å)	Ln-N(Å)	Références
15	2,3300(15)- 2,6687(15)	2,9373(17)	Ce travail
C ₄₆ H ₄₀ B ₂ N ₁₂ O ₈ Nd ₂	2.372(2)-2.735	2.534(2)-	
C ₅₂ H ₄₄ B ₂ F ₄ N ₁₆ O ₈ Nd ₂	2,403(3) - 2,462(3)	2,548(4) -	278
C ₆₈ H ₅₄ N ₄ O ₁₄ Nd ₂	2,372(2)-2.547(2)	2,625(2) -	
16	2,2923(19)- 2,5984(19)	2,908(2)	Ce travail
Eu ₄ (H ₃ Pimda) ₄ Himba))	2,329(6) – 2,627(7)	2,584(7)	279
NaLn(dipic) ₂ ·7H ₂ O	2.406 – 2.548	2.522 – 2.526	280
Eu ₂ (TPTZ) ₂ .m(NBA) ₆	2.333(4)-2.532(4)	2.598-2.635	281
17	2,254(3)- 2.665(3)	2,968(3)	Ce travail
[Tb(Hpda)(pda)(H ₂ O) ₂].4H ₂ O	2.4044(18) - 2.5187(18)	2.572(2)-	282
[Tb(ptc)(H ₂ O) ₃].H ₂ O	2.321 – 2.521	2.481	283
TbNa(ampy) ₄	2.318(4)	2.556(4)	284



a



b



c

Figure 5.4 Empilement des chaînes polymérique des composés **15** (a), **16** (b) et **17** (c).

Tableau 5.3 Angles de conformation autour de la liaison C-O-C (°) du ligand

Noms des composés	Atomes			Conformation	Angles (°)
15	C16	O13	C17	<i>cis</i>	118,96(17)
	C27	O23	C26	<i>cis</i>	119,79(17)
	C6	O3	O7	<i>trans</i>	115,62(17)
16	C6	O3	O7	<i>cis</i>	120,0(2)
	C11	O4	C13	<i>cis</i>	118,7(2)
	C24	O9	C25	<i>trans</i>	118,3(2)
17	C6	O3	O7	<i>cis</i>	119,5(3)
	C13	O4	C10	<i>cis</i>	118,7(3)
	C24	O9	C25	<i>trans</i>	116,0(3)

5.3.2 Analyse infrarouge

L'analyse FTIR des trois composés de coordination **15**, **16** et **17** a été réalisée à température ambiante, par enregistrement direct des spectres des cristaux obtenus après synthèse, séchés à l'air libre. Les spectres présentent des profils similaires (Figure 5.5), suggérant que ces composés sont iso-structuraux et une géométrie de coordination comparable autour du centre métallique. Une large bande observée aux alentours de 3540 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ des molécules d'eau intégrées dans les réseaux cristallins des trois complexes.²⁸⁵ Par ailleurs, l'analyse des bandes caractéristiques des groupes carboxylates (COO^-) révèle deux types de vibrations d'élongation : les vibrations asymétriques $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ apparaissent respectivement à 1567 cm^{-1} pour **15**, à 1570 cm^{-1} pour **16** et à 1569 cm^{-1} pour **17**, tandis que les vibrations symétriques $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ sont observées à 1385 cm^{-1} pour **15** et à 1387 cm^{-1} pour **16** et **17**.²⁸⁵ Ces déplacements de fréquences indiquent l'implication des groupes carboxylates dans la coordination aux ions métalliques. En outre, le déplacement de la bande caractéristique à 1689 cm^{-1} dans le ligand libre **11**, à 1673 cm^{-1} pour **15** et **16**, et à 1672 cm^{-1} pour **17**, ainsi que la diminution de l'intensité de cette bande dans les trois composés vs. dans **11**, confirment la coordination des groupements carbonyles aux centres métalliques. Des bandes très faibles correspondant aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})$ des liaisons insaturées ont été détectées vers 3100 cm^{-1} , sans attribution précise, phénomène courant pour les systèmes aromatiques tels que les cycles benzéniques ou pyridiniques.²⁸⁶

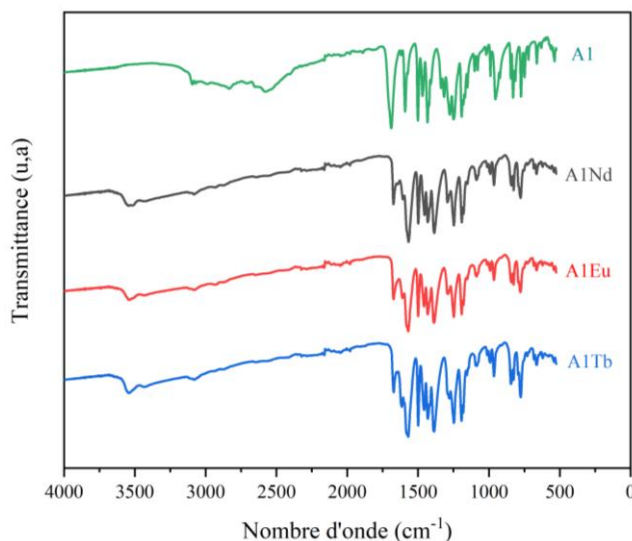


Figure 5.5 Spectre à infrarouge du ligand **11** (**A1**) et des complexes **15** (**A1Nd**), **16** (**A1Eu**), et **17** (**A1Tb**)

5.3.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique des trois complexes **15**, **16** et **17** révèle des comportements thermiques globalement similaires (Figure 5.6), marqués par trois étapes principales de dégradation. Dans les trois cas, une légère perte de masse est observée aux alentours de 80 à 90 °C, correspondant à l'élimination des molécules d'eau adsorbées : 1,72% pour **15** à 90 °C, 1,6% pour **16** à 80 °C et 1,07% pour **17** à 85 °C. Une seconde étape intervient entre 181 et 253 °C, attribuée à la perte des solvants piégés dans la structure ainsi qu'à celle des contre-ions non coordonnés.¹⁶³ Cette perte est de 11,36% pour **15** (215–253 °C), de 8,6% pour **16** (environ 200 °C) et de 6,25% pour **17** (181 °C), indiquant une quantité variable de solvants et d'espèces libres selon la nature du métal central. Par ailleurs, une légère perte de masse supplémentaire est observée pour **16** et **17**, autour de 309-316 °C (1,29% pour **16** et 1,48% pour **17**), pouvant être attribuée à un changement de phase ou à une réorganisation des espèces ioniques dans la structure cristalline. Cette étape est absente pour **15**, suggérant une stabilité intermédiaire légèrement différente. La dégradation principale du squelette polymérique débute à des températures élevées, respectivement à 464 °C pour **15**, 463 °C pour **16** et 485 °C pour **17**, avec des pertes de masse associées de 60,00%, 32,17% et 30,87%. Enfin, une dernière

étape de dégradation, correspondant à la décomposition de la fraction inorganique résiduelle, est observée autour de 730 °C pour **16** et de 750 °C pour **17**. Ce phénomène n'est pas clairement identifié pour **15**, suggérant un comportement thermique légèrement distinct à haute température.

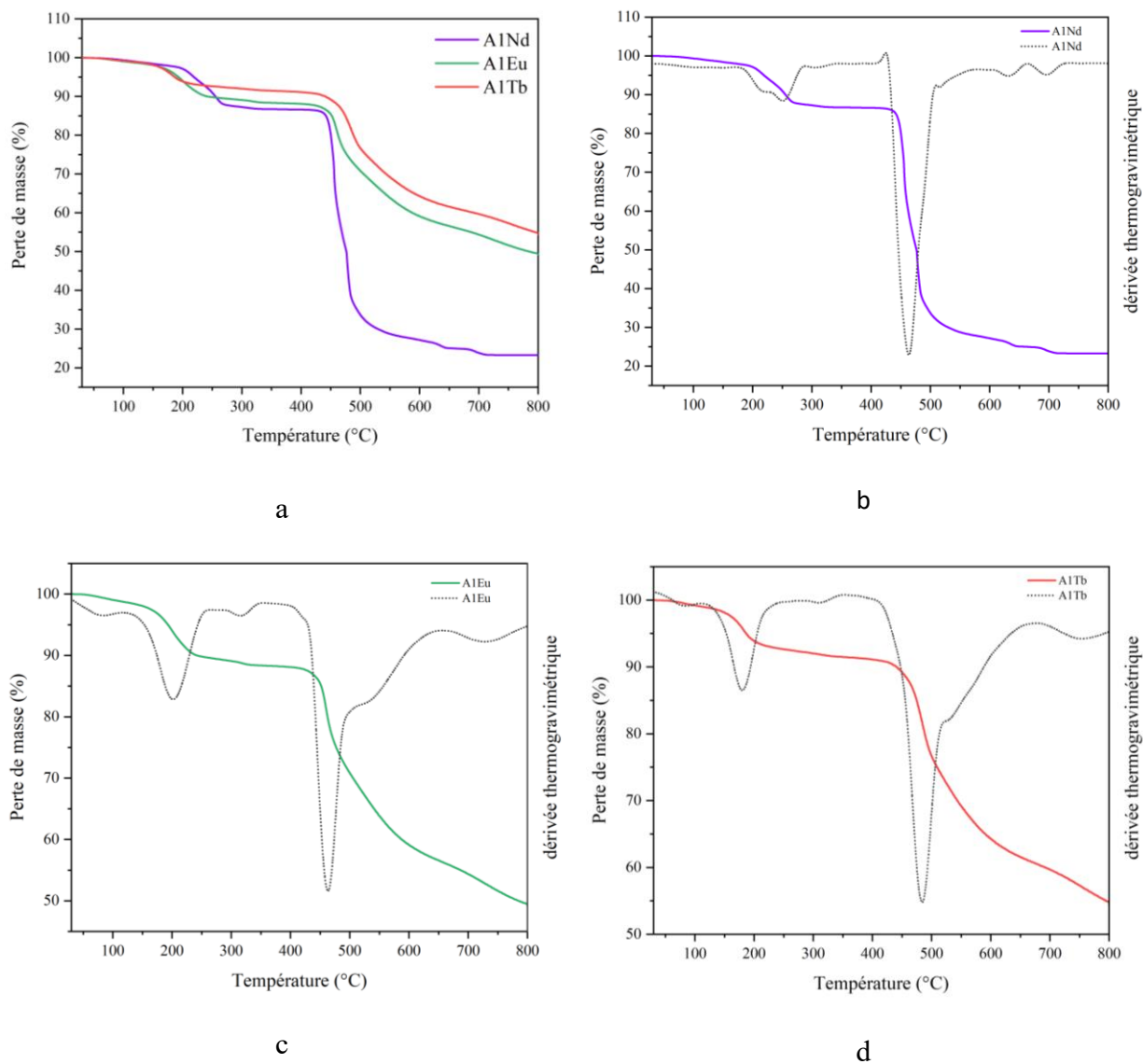


Figure 5.6 Analyses thermogravimétriques (ATG) (a-d) et dérivés thermogravimétriques (DTG) (b, c et d) pour les composés **15** (A1Nd), **16** (A1Eu) et **17** (A1Tb).

5.4 Section expérimentale

5.4.1 Matériels et méthodes

Les spectres FT-IR ont été collectés avec un spectromètre de modèle Nicolet iS10 Smart (Thermo Scientific), couvrant une plage spectrale étendue allant de 450 à 4500 cm^{-1} . Les mesures ont été réalisées directement sur les composés après la synthèse que ce soit les cristaux des polymères de coordinations ou les ligands organiques en poudre. Les spectres ainsi obtenus ont été traités à l'aide du logiciel OMNIC (Thermo Scientific). L'analyse cristallographique a été réalisée avec un appareil Bruker Venture muni d'un goniomètre Kappa, une source Metaljet ($\text{GaK}\alpha$), un miroir optique Helios MX et un détecteur CMOS Photon III. Le logiciel Olex2.0 a été utilisé pour la résolution des structures, ensuite vérifié dans <https://checkcif.iucr.org/> pour approbation finale, et les structures sont déposées dans <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Les analyses thermiques sont effectuées avec l'appareil Diamond Pyris 6000 de Perkin-Elmer, entre 30 ° et 800 °C sous atmosphère d'azote d'un débit de 20 mL/min et en chauffant progressivement à 10 °C/min. Les dérivées premières sont calculées directement à partir de la courbe d'ATG.

5.4.2 Synthèse

La synthèse du ligand **11** est déjà rapportée dans notre le chapitre 4 section 4.4.1, il a été utilisé directement sans purification supplémentaire, seules les synthèses des polymères sont décrites dans cette section.

Les polymères de coordination $[\text{Ln}(\text{A}1)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) ont été obtenus par synthèse solvothermique à partir d'un mélange équimolaire (ou en léger excès en sel de lanthanide selon le cas) de nitrate de lanthanide et du ligand A1, dissous dans un mélange DMF/ H_2O (v/v 50:50). Chaque solution a été placée dans un flacon scellé de 20 mL, chauffée à 100 °C pendant 72 heures, puis lentement refroidie à température ambiante. Les cristaux en forme de plaques obtenus ont été récupérés par filtration, lavés avec du méthanol, puis séchés sous vide.

Synthèse de **15**.

Un mélange de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,401 g, 0,9148 mmol) et du ligand **11** (0,320 g, 0,9089 mmol) a été dissout dans 5 mL de DMF et 5 mL d'eau. La solution a été chauffée à 100 °C pendant 72 heures (vial). Après refroidissement à température ambiante, des cristaux blancs en forme de plaques ont été récupérés par filtration, lavés avec du méthanol, puis séchés sous vide. Rendement : 0,290 g (41%). FTIR (v) 541, 562, 621, 663, 682, 775, 824, 840, 964, 989, 1088, 1179, 1191, 1247, 1292, 1385, 1431, 1455, 1498, 1567, 1606, 1673, 2050, 11 3543,41 cm^{-1} . Analyse élémentaire CHN : calculée pour $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{EuN}_4\text{O}_{11}\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$: C 45,74%, H 3,45%. N 7,11%; expérimentale C 45,43%, H 3,05%, N 6,72%.

Synthèse de **16**

Un mélange de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,640 g, 1,4348 mmol) et du ligand **11** (0,320 g, 0,9089 mmol) a été dissout dans 5 mL de DMF et 5 mL d'eau. La solution a été chauffée à 100 °C pendant 72 heures (vial). Après refroidissement, des cristaux blancs en forme de plaques ont été isolés par filtration, lavés à l'aide de méthanol, puis séchés sous vide. Rendement 0,320 g (44%). FTIR (v) 541, 620, 663, 682, 776, 825, 841, 964, 990, 1012, 1087, 1180, 1192, 1247, 1287, 1387, 1431, 1458, 1499, 1570, 1609, 1673, 1980, 2050, 2323, 3540, cm^{-1} . Analyse élémentaire CHN : calculée pour $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{EuO}_{10}\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$: C 45,81%. H 3,33%, N 7,12%; expérimentale C 45,70%, H 2,04%, N 6,87%.

Synthèse de **17**.

Un mélange de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,736 g, 2,1338 mmol) et du ligand **11** (0,320 g, 0,9089 mmol) a été dissout dans 5 mL de DMF et 5 mL d'eau. Le mélange réactionnel a été chauffé à 100 °C pendant 72 heures. Après refroidissement à température ambiante, des cristaux blancs en forme de plaques ont été récupérés par filtration, lavés avec du méthanol et séchés sous vide. Rendement : 0,390 g (56%). FTIR (v) 540, 620, 662, 682, 728, 775, 825, 844, 964, 990, 1012, 1087, 1156, 1181, 1193, 1247, 1280, 1387, 1431, 1456, 1499, 1569, 1614, 1672, 2050, 3542 cm^{-1} . Analyse élémentaire CHN : calculée pour $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{TbO}_{10}\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}(\text{H}_2\text{O})$: C 44,88%, H 2,94%, N 6,66%; expérimentale C 44,76%, H 2,82%, N 6,38%.

5.5 Conclusion

Une nouvelle série de polymères de coordination de formule générale $[\text{Ln}(\text{A1})\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$) a été synthétisée avec succès par une méthode solvothermale utilisant un mélange de solvants $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$. Les trois composés à base de lanthanides ont été obtenus avec un bon rendement et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Leurs structures à l'état solide révèlent un environnement de coordination commun à six atomes d'oxygène (LnO_7) autour du centre métallique, soulignant ainsi la cohérence structurale au sein de la série. La flexibilité du ligand, adoptant des conformations *cis* et *trans*, permet à chaque bras carboxylate de se lier à un ion lanthanide voisin, conduisant à la formation de chaînes infinies unidimensionnelles. L'analyse thermogravimétrique a démontré une excellente stabilité thermique des matériaux, avec des températures de décomposition supérieures à 463 °C, ce qui renforce leur intérêt pour des applications nécessitant des structures robustes. L'analyse élémentaire a confirmé la pureté de la phase cristalline en accord avec les modèles structuraux proposés. Cette nouvelle série de matériaux ouvre la voie au développement d'une famille élargie de polymères de coordination à base de lanthanides, encore très recherchée pour de nombreuses applications fonctionnelles.

CHAPITRE VI

Conclusion et perspectives

6.1 CONCLUSION GENERALE

Pour conclure, les composés de coordination sont parmi les matériaux indispensables dans la vie quotidienne et sont impliqués dans plusieurs domaines de recherche technologique, environnementale, bio-médicale et énergétique. Ils ont de multitude de variétés structurales grâce aux différentes combinaisons entre les divers ligands organiques et les ions métalliques. Ainsi, la synthèse des ligands est une étape primordiale et indispensable dans ce domaine avant la coordination avec les ions métallique. Sa réussite repose sur des choix stratégiques importants en jouant avec plusieurs facteurs comme le choix des groupements fonctionnels, le solvant, le temps de réaction, la température etc. Les ions métalliques doivent aussi être sélectionnés en accord avec les propriétés et les applications ciblées. Ce travail de thèse a démontré l'approche de synthèse de ligands polypyridine diaminotriazines (Py-DAT) (**4** à **6**) et d'acide polypyridine carboxylique (Py-COOH) (**11**) par substitution nucléophile aromatique (S_NAr). La réaction de coordination des ligands Py-DAT ont permis l'obtention des complexes bimétalliques d'amidine avec le Cu^{2+} sans avoir recours à la synthèse des ligands amidine, et de complexes bimétalliques de Py-DAT avec le Co^{2+} et Zn^{2+} . En outre, les réactions de complexation du ligand Py-COOH (**11**) avec divers ions métalliques (Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) ont donné des variétés architecturales allant des complexes discrets jusqu'aux polymères de coordination. Tous ces nouveaux composés (ligands et complexes de coordinations) ont été caractérisés par différentes techniques comme : la spectroscopie à infrarouge a transformé de Fourier (FT-IR), la spectrométrie de masse (MS), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), l'analyses élémentaires (CHN), l'analyse thermogravimétrie (ATG), la diffraction des rayons des rayons X sur poudre, afin de confirmer leur identité et pureté et de comprendre leurs propriétés intrinsèques. Enfin, la diffraction des rayons X sur monocristal (SC-XRD) qui est une des techniques moderne parmi les plus performantes en chimie de coordination, a permis d'élucider les structures à l'état solide des nouveaux composés. La cristallisation de chaque composé est primordiale pour réaliser la caractérisation (SC-XRD) sur monocristal à l'état solide. Les techniques employées sont la méthode par diffusion lente de solvants et la méthode solvothermique dans les flacons en verre. Les résultats dans ce travail ont démontré l'importance, les rôles et les avancées des recherches sur des ligands polypyridines diaminotriazines et des ligands polypyridines

acides carboxyliques en tant que connecteurs organiques dans la synthèse des complexes de coordinations. En conséquence, les conclusions spécifiques à chaque chapitre sont reprises succinctement dans cette section.

Le chapitre 3 a détaillé la synthèse d'une nouvelle série de ligands flexibles de type polypyridine-diaminotriazines (**4** à **6**) obtenus par une méthode simple, sans recours aux couplages catalytiques, avec des rendements satisfaisants allant de 50 à 93 %. Ces ligands se distinguent par leur excellente stabilité thermique atteignant jusqu'à 420 °C. Leur complexation a donné quatre complexes bimétalliques, dont deux sont des complexes d'amidine (**7** et **8**) obtenus par coordination des ligands **4** et **5** avec les ions Cu^{2+} sans avoir recours à la synthèse des amidines, mais qui ont été obtenus grâce à l'insertion d'une molécule d'acétonitrile (l'acétonitrile était utilisé comme solvant) pendant la réaction de complexation. Les deux autres complexes à base de Py-DAT (**9** et **10**) sont obtenus par la complexation du ligand **5** avec les ions Zn^{2+} et Co^{2+} . Les complexes ainsi obtenus présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment en termes de bandes interdites indirectes, avec des valeurs estimées à 2,48 eV pour le composé **9**, 2,50 eV pour le composé **8**, et 3,02 eV et 3,19 eV pour les composés **7** et **10**, respectivement. Les tests de production d'hydrogène par photocatalyse en utilisant **7-10** comme catalyseurs montrent une activité faible, mais comparable avec celles des composés similaires déjà rapportés dans la littérature.

Le chapitre 4 a démontré la polyvalence du nouveau ligand acide dipyridyl dicarboxylique à générer un complexe de coordination discret **12** ainsi que des polymères de coordination **13** et **14**. Ces variétés structurales mettent en lumière la versatilité des vecteurs de coordinations présentes dans le ligand et offrant plusieurs différentes possibilités de structures avec lors de la coordination aux ions métalliques. Ces nouveaux composés à l'état cristallin ont démontré des stabilités thermiques (< 400 °C) et ils sont aussi stables dans un environnement aqueux. Leur propriété de bande interdite indirecte les classe aussi dans les matériaux semi-conducteurs (de 3,11 à 3,56 eV). Ces résultats soulignent le potentiel de ces composés pour le développement de matériaux fonctionnels à propriétés électroniques modulables. La détection par photoluminescence en milieu aqueux des ions Fe^{3+} et Pb^{2+} leur confère des propriétés de sensibilité intéressantes.

Le chapitre 5 explore l'extension des modes de coordination du ligand acide dipyridyl-dicarboxylique avec les ions lanthanides (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}), aboutissant à la formation de polymères de coordination isostructuraux. Les analyses cristallographiques révèlent des architectures en chaîne dont l'empilement et la conformation sont quasiment identiques pour les trois polymères, soulignant la constance du mode de coordination du ligand vis-à-vis des lanthanides. Ces polymères présentent une stabilité thermique exceptionnelle, résistant à des températures supérieures à 464 °C.

En dépit des avancées significative déjà effectuées dans le domaine de la chimie de coordination, il reste encore beaucoup de chemin à explorer pour parvenir à une maîtrise parfaite des différents paramètres notamment au niveau de la topologie structurale. Celle-ci réserve parfois des architectures inattendues, contribuant ainsi à la complexité et à la beauté de ce domaine.

6.2 TRAVAUX FUTURS

Les travaux futurs se déclinent sur les directions suivantes :

- Finaliser l'étude des propriétés de certains composés

Le complexe **12** se caractérise par une thermochromie réversible, tandis que **15** présente une photochromie marquée. Ces matériaux seront soumis à une investigation spectroscopique approfondie incluant des analyses UV-Vis et de photoluminescence à l'état solide et en solution dans le but d'élucider leurs transitions électroniques ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, transfert de charge métal-ligand et/ou ligand-métal, transitions $d-d$), de quantifier leurs coefficients d'extinction molaire et de préciser la position de leurs bandes d'absorption. Une telle approche permettra de décrypter l'influence du champ de coordination sur les propriétés optiques intrinsèques du squelette acide dipyridyl-dicarboxyliques.

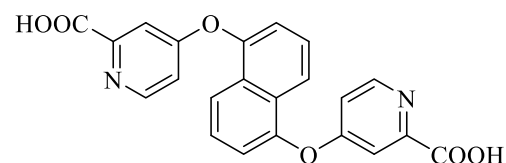
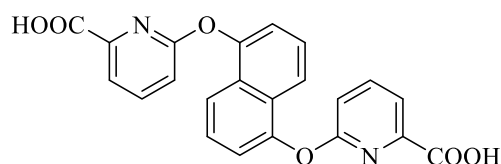
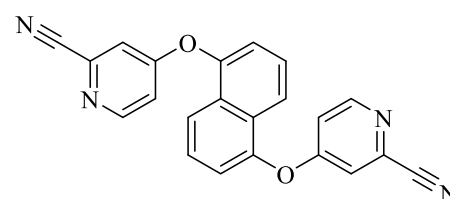
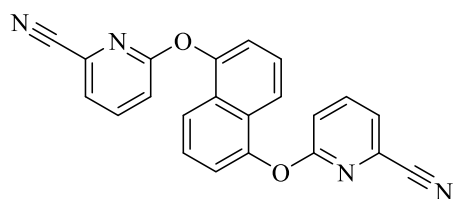
- Exploration des propriétés luminescentes des composés à base des lanthanides

Pour les complexes à base de Nd^{3+} , Eu^{3+} et Tb^{3+} , des études de photoluminescence (émission et excitation) à température variable seront menées afin d'établir les rendements quantiques, les durées de vie des états excités et la sensibilité à divers analytes (ions,

molécules organiques). Ces données éclaireront le potentiel de ces matériaux en tant que sondes luminescentes ou agents de contraste.

- Développement d'une nouvelle famille de ligands photochromiques

Profitant de la méthodologie synthétique démontrée, une série de ligands est en cours de conception en remplaçant le noyau hydroquinone par un noyau naphthalène, moins onéreux et doté d'une meilleure capacité chromophore. L'objectif est de générer des matériaux susceptibles de présenter des effets photochromiques réversibles.



- Validation préliminaire et optimisation

Les premiers essais de synthèse des ligands naphthaléniques (structures ci-dessus) et de leurs complexes ont donné des résultats prometteurs : spectrométrie de masse confirmant la masse moléculaire attendue, analyses élémentaires cohérentes avec les formules empiriques et premières études TGA/DTA attestant d'une bonne stabilité thermique. Ces résultats serviront de base à l'optimisation des conditions de synthèse. L'évaluation de leurs propriétés photo-physiques sera aussi ciblée.

Chacun de ces volets contribuera à étendre la portée de la chimie supramoléculaire des ligands polypyridyl-diaminotriazines et polypyridyl-dicarboxylates et à explorer de nouvelles applications dans le domaine des matériaux fonctionnels (p. ex. dispositifs optoélectroniques et photocatalytiques).

Références

- (1) Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Coordination Chemistry: The Scientific Legacy of Alfred Werner. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (4), 1429–1439. <https://doi.org/10.1039/c2cs35428d>.
- (2) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14* (9), 3001–3004. <https://doi.org/10.1039/c2ce06488j>.
- (3) Freire, C.; Nunes, M.; Pereira, C.; Fernandes, D. M.; Peixoto, A. F.; Rocha, M. Metallo(Salen)Complexes as Versatile Building Blocks for the Fabrication of Molecular Materials and Devices with Tuned Properties. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. September 1, 2019, pp 104–134. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.014>.
- (4) Kirlikovali, K. O.; Hanna, S. L.; Son, F. A.; Farha, O. K. Back to the Basics: Developing Advanced Metal-Organic Frameworks Using Fundamental Chemistry Concepts. *ACS Nanoscience Au* **2023**, *3* (1), 37–45. <https://doi.org/10.1021/acsnanoscienceau.2c00046>.
- (5) Mülhaupt, R. Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years after the Discovery of Ziegler’s Catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics*. February 20, 2003, pp 289–327. <https://doi.org/10.1002/macp.200290085>.
- (6) Eis, M. J.; Wrobel, J. E.; Ganem, B.; Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Steric Separation of Nucleophile and Lewis Acid Providing Dramatically Accelerated Reaction. High-Speed Polymerization of Methyl Methacrylate with Enolate-Aluminum Porphyrin/Sterically Crowded Organoaluminum Systems*; 1991; Vol. 113.
- (7) Kennedy, A. R.; Stewart, H.; Eremin, K.; Stenger, J. Lithol Red: A Systematic Structural Study on Salts of a Sulfonated Azo Pigment. *Chemistry - A European Journal* **2012**, *18* (10), 3064–3069. <https://doi.org/10.1002/chem.201103027>.
- (8) *Comprehensive Coordination Chemistry II: Volume 9*. <http://www.elsevier.com/wps/find/>.
- (9) Wisniewski, M. *Palladium(II) Extraction by Pyridinecarboxylic Acid Esters*; 2000; Vol. 246. <https://doi.org/10.1023/A:1006760316499>.

- (10) Grosse, A. C.; Dicoski, G. W.; Shaw, M. J.; Haddad, P. R. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors (a Review). *Hydrometallurgy*. April 2003, pp 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00169-X).
- (11) Stefano C.G. Biagini, V. C. G. M. R. G. M. and M. N. *Chemistry of Biomolecules; An Introduction*; The Royal Society of Chemistry, 1997; Vol. 112. <https://doi.org/10.1039/A701494E>.
- (12) Yang, Y.; Hu, X.; Yang, Z.; Huang, W. Insights into Molecular Lanthanide Complexes: Construction, Properties and Bioimaging and Biosensing Applications. *Advanced Functional Materials*. John Wiley and Sons Inc 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.202412970>.
- (13) Wilson, J. J.; Lippard, S. J. Synthetic Methods for the Preparation of Platinum Anticancer Complexes. *Chemical Reviews*. American Chemical Society April 23, 2014, pp 4470–4495. <https://doi.org/10.1021/cr4004314>.
- (14) Chen, C. Y.; Wu, S. J.; Wu, C. G.; Chen, J. G.; Ho, K. C. A Ruthenium Complex with Superhigh Light-Harvesting Capacity for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45* (35), 5822–5825. <https://doi.org/10.1002/anie.200601463>.
- (15) Aghazada, S.; Nazeeruddin, M. K. Ruthenium Complexes as Sensitizers in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganics (Basel)* **2018**, *6* (2). <https://doi.org/10.3390/inorganics6020052>.
- (16) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat Chem* **2014**, *6* (3), 242–247. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>.
- (17) House, R. L.; Iha, N. Y. M.; Coppo, R. L.; Alibabaei, L.; Sherman, B. D.; Kang, P.; Brennaman, M. K.; Hoertz, P. G.; Meyer, T. J. Artificial Photosynthesis: Where Are We Now? Where Can We Go? *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Elsevier B.V. December 1, 2015, pp 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.002>.

- (18) Sosa, J. E.; Malheiro, C.; Castro, P. J.; Ribeiro, R. P. P. L.; Piñeiro, M. M.; Plantier, F.; Mota, J. P. B.; Araújo, J. M. M.; Pereiro, A. B. Exploring the Potential of Metal–Organic Frameworks for the Separation of Blends of Fluorinated Gases with High Global Warming Potential. *Global Challenges* **2023**, *7* (1). <https://doi.org/10.1002/gch2.202200107>.
- (19) Chen, Y.; Zhang, S.; Cao, S.; Li, S.; Chen, F.; Yuan, S.; Xu, C.; Zhou, J.; Feng, X.; Ma, X.; Wang, B. Roll-to-Roll Production of Metal-Organic Framework Coatings for Particulate Matter Removal. *Advanced Materials* **2017**, *29* (15). <https://doi.org/10.1002/adma.201606221>.
- (20) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Commercial Metal–Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts. *Chemical Communications* **2012**, *48* (92), 11275–11288. <https://doi.org/10.1039/c2cc34329k>.
- (21) Masakatsu Kuroki, T. A. and S. I. *Hydrolysis of a Distorted Amide Facilitated by Diacids: A Phenomenological Model for the Aspartate Proteinases*; Plenum Press, 1987; Vol. 109.
- (22) Kalyanasundaram, K.; Nazeeruddin, M. K. *Tuning of the CT Excited State and Validity of the Energy Gap Law in Mixed Ligand Complexes of Ru (II) Containing 4,4'-Dicarboxy-2,2'-Bipyridine*; 1992; Vol. 193.
- (23) Kohle, O.; Ruile, S.; Gra, M. *Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers Containing 4,4'-Dicarboxy-2,2'-Bipyridine. Synthesis, Properties, and Bonding Mode of Coordinated Thio-and Selenocyanates*; 1996.
- (24) Eustis, S. N.; Radisic, D.; Bowen, K. H.; Bachorz, R. A.; Haranczyk, M.; Schenter, G. K.; Gutowski, M. Electron-Driven Acid-Base Chemistry: Proton Transfer from Hydrogen Chloride to Ammonia. *Science (1979)* **2008**, *319* (5865), 936–939. <https://doi.org/10.1126/science.1151614>.
- (25) Sapanik, A. F.; Bechis, I.; Collins, S. M.; Johnstone, D. N.; Divitini, G.; Smith, A. J.; Chater, P. A.; Addicoat, M. A.; Johnson, T.; Keen, D. A.; Jelfs, K. E.; Bennett, T. D. Mixed Hierarchical Local Structure in a Disordered Metal–Organic Framework. *Nat Commun* **2021**, *12* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22218-9>.
- (26) Lawrance, G. A. *Introduction to Coordination Chemistry*; 2010.

- (27) Aziz, K. N.; Ahmed, K. M.; Omer, R. A.; Qader, A. F.; Abdulkareem, E. I. A Review of Coordination Compounds: Structure, Stability, and Biological Significance. *Reviews in Inorganic Chemistry*. Walter de Gruyter GmbH March 1, 2025, pp 1–19. <https://doi.org/10.1515/revic-2024-0035>.
- (28) Fenskb, R. F. Semiempirical Molecular Orbital Theory for Transition Metal Complexes. *Inorg Chem* **1965**, *4* (1), 33–36. <https://doi.org/10.1021/ic50023a007>.
- (29) Verma, P.; Varga, Z.; Klein, J. E. M. N.; Cramer, C. J.; Que, L.; Truhlar, D. G. Assessment of Electronic Structure Methods for the Determination of the Ground Spin States of Fe(II), Fe(III) and Fe(IV) Complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (20), 13049–13069. <https://doi.org/10.1039/c7cp01263b>.
- (30) Nose, H.; Rodgers, M. T. Influence of the d Orbital Occupation on the Structures and Sequential Binding Energies of Pyridine to the Late First-Row Divalent Transition Metal Cations: A DFT Study. *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (37), 8129–8140. <https://doi.org/10.1021/jp500488t>.
- (31) Zhang, Y.; Wu, Q.; Seow, J. Z. Y.; Jia, Y.; Ren, X.; Xu, Z. J. Spin States of Metal Centers in Electrocatalysis. *Chem Soc Rev* **2024**, *53* (16), 8123–8136. <https://doi.org/10.1039/d3cs00913k>.
- (32) Sutter, J. P.; Béreau, V.; Jubault, V.; Bretosh, K.; Pichon, C.; Duhayon, C. Magnetic Anisotropy of Transition Metal and Lanthanide Ions in Pentagonal Bipyramidal Geometry. *Chem Soc Rev* **2022**, 3280–3313. <https://doi.org/10.1039/d2cs00028h>.
- (33) Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S. Stereochemistry and Spin State in Four-Coordinate Transition Metal Compounds. *Inorg Chem* **2008**, *47* (7), 2871–2889. <https://doi.org/10.1021/ic702276k>.
- (34) Kubin, M.; Guo, M.; Kroll, T.; Löchel, H.; Källman, E.; Baker, M. L.; Mitzner, R.; Gul, S.; Kern, J.; Föhlisch, A.; Erko, A.; Bergmann, U.; Yachandra, V.; Yano, J.; Lundberg, M.; Wernet, P. Probing the Oxidation State of Transition Metal Complexes: A Case Study on How Charge and Spin Densities Determine Mn L-Edge X-Ray Absorption Energies. *Chem Sci* **2018**, *9* (33), 6813–6829. <https://doi.org/10.1039/c8sc00550h>.

- (35) Halcrow, M. A. The Effect of Ligand Design on Metal Ion Spin State-Lessons from Spin Crossover Complexes. *Crystals (Basel)* **2016**, *6* (5). <https://doi.org/10.3390/cryst6050058>.
- (36) Crichton, R. R. Basic Coordination Chemistry for Biologists. In *Biological Inorganic Chemistry*; Elsevier, 2012; pp 21–34. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53782-9.00002-4>.
- (37) Hay, B. P.; Hancock, R. D. The Role of Donor Group Orientation as a Factor in Metal Ion Recognition by Ligands. *Coord Chem Rev* **2001**, *212* (1), 61–78. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)00366-0](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)00366-0).
- (38) Delfs, C. D.; Stranger, R. Oxidation State Dependence of the Geometry, Electronic Structure, and Magnetic Coupling in Mixed Oxo- and Carboxylato-Bridged Manganese, Dimers. *Inorg Chem* **2001**, *40* (13), 3061–3076. <https://doi.org/10.1021/ic0008767>.
- (39) Rulíšek, L.; Vondrášek, J. Coordination Geometries of Selected Transition Metal Ions (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺) in Metalloproteins. *J Inorg Biochem* **1998**, *71* (3–4), 115–127. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(98\)10042-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(98)10042-9).
- (40) Zhu, Y.; Zheng, W.; Wang, W.; Yang, H. B. When Polymerization Meets Coordination-Driven Self-Assembly: Metallo-Supramolecular Polymers Based on Supramolecular Coordination Complexes. *Chem Soc Rev* **2021**, *50* (13), 7395–7417. <https://doi.org/10.1039/d0cs00654h>.
- (41) Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. *Chem Rev* **2013**, *113* (1), 734–777. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>.
- (42) Hay, B. P.; Hancock, R. D. The Role of Donor Group Orientation as a Factor in Metal Ion Recognition by Ligands. *Coord Chem Rev* **2001**, *212* (1), 61–78. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)00366-0](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)00366-0).
- (43) Jin, R. F.; Yang, S. Y.; Li, H. M.; Long, L. S.; Huang, R. Bin; Zheng, L. S. Effect of Ionic Radius on the Assemblies of First Row Transition Metal-5-Tert-

- Butylisophthalates-(2,2'-Bipyridine or Phenanthroline) Coordination Compounds. *CrystEngComm* **2012**, *14* (4), 1301–1316. <https://doi.org/10.1039/c1ce05959a>.
- (44) Kuppuraj, G.; Dudev, M.; Lim, C. Factors Governing Metal-Ligand Distances and Coordination Geometries of Metal Complexes. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (9), 2952–2960. <https://doi.org/10.1021/jp807972e>.
- (45) Kuppuraj, G.; Dudev, M.; Lim, C. Factors Governing Metal-Ligand Distances and Coordination Geometries of Metal Complexes. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (9), 2952–2960. <https://doi.org/10.1021/jp807972e>.
- (46) Lehn, J. M. From Supramolecular Chemistry towards Constitutional Dynamic Chemistry and Adaptive Chemistry. *Chem Soc Rev* **2007**, *36* (2), 151–160. <https://doi.org/10.1039/b616752g>.
- (47) Takezawa, H.; Fujita, M. Molecular Confinement Effects by Self-Assembled Coordination Cages. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. Chemical Society of Japan 2021, pp 2351–2369. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210273>.
- (48) Jiang, Q.; Ward, M. D. Crystallization under Nanoscale Confinement. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (7), 2066–2079. <https://doi.org/10.1039/c3cs60234f>.
- (49) Feng, W.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Yan, C. H. Synthesis and Assembly of Rare Earth Nanostructures Directed by the Principle of Coordination Chemistry in Solution-Based Process. *Coord Chem Rev* **2010**, *254* (9–10), 1038–1053. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.007>.
- (50) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: A Holistic View. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46* (44), 8342–8356. <https://doi.org/10.1002/anie.200700534>.
- (51) McDonald, M. A.; Salami, H.; Harris, P. R.; Lagerman, C. E.; Yang, X.; Bommaris, A. S.; Grover, M. A.; Rousseau, R. W. Reactive Crystallization: A Review. *React Chem Eng* **2021**, *6* (3), 364–400. <https://doi.org/10.1039/d0re00272k>.
- (52) Sun, C.; Xue, D. Crystallization: A Phase Transition Process Driving by Chemical Potential Decrease. *J Cryst Growth* **2017**, *470*, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.04.009>.

- (53) Xiao, Y.; Wu, C.; Zhou, L.; Commins, P.; Li, L.; Naumov, P.; Yin, Q. Current Trends and Advancements in Crystallization and Single-Crystal Structural Analysis of Small Molecules. *Coord Chem Rev* **2024**, *517* (April). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216035>.
- (54) Li, C.; Liu, Z.; Goonetilleke, E. C.; Huang, X. Temperature-Dependent Kinetic Pathways of Heterogeneous Ice Nucleation Competing between Classical and Non-Classical Nucleation. *Nat Commun* **2021**, *12* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25267-2>.
- (55) Demichelis, R.; Raiteri, P.; Gale, J. D.; Quigley, D.; Gebauer, D. Stable Prenucleation Mineral Clusters Are Liquid-like Ionic Polymers. *Nat Commun* **2011**, *2* (1). <https://doi.org/10.1038/ncomms1604>.
- (56) Hu, Q.; Nielsen, M. H.; Freeman, C. L.; Hamm, L. M.; Tao, J.; Lee, J. R. I.; Han, T. Y. J.; Becker, U.; Harding, J. H.; Dove, P. M.; De Yoreo, J. J. The Thermodynamics of Calcite Nucleation at Organic Interfaces: Classical vs. Non-Classical Pathways. *Faraday Discuss* **2012**, *159*, 509–523. <https://doi.org/10.1039/c2fd20124k>.
- (57) Loh, N. D.; Sen, S.; Bosman, M.; Tan, S. F.; Zhong, J.; Nijhuis, C. A.; Král, P.; Matsudaira, P.; Mirsaidov, U. Multistep Nucleation of Nanocrystals in Aqueous Solution. *Nat Chem* **2017**, *9* (1), 77–82. <https://doi.org/10.1038/nchem.2618>.
- (58) Navrotsky, A.; Wang, V.; Kiem, A. N.; Stevens, R.; Woodfield, B. F.; Boerio, J. *Energetic Clues to Pathways to Biomineralization: Precursors, Clusters, and Nanoparticles*; 2004. <https://www.pnas.org>.
- (59) De Yoreo, J. J.; Gilbert, P. U. P. A.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Penn, R. L.; Whitelam, S.; Joester, D.; Zhang, H.; Rimer, J. D.; Navrotsky, A.; Banfield, J. F.; Wallace, A. F.; Michel, F. M.; Meldrum, F. C.; Cölfen, H.; Dove, P. M. Crystallization by Particle Attachment in Synthetic, Biogenic, and Geologic Environments. *Science*. American Association for the Advancement of Science July 31, 2015. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>.
- (60) Xu, D.; Xue, D. Chemical Bond Simulation of KADP Single-Crystal Growth. *J Cryst Growth* **2008**, *310* (7–9), 1385–1390. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2007.12.008>.

- (61) Wang, X.; Li, K.; Qin, X.; Li, M.; Liu, Y.; An, Y.; Yang, W.; Chen, M.; Ouyang, J.; Gong, J. Research on Mesoscale Nucleation and Growth Processes in Solution Crystallization: A Review. *Crystals (Basel)* **2022**, *12* (9). <https://doi.org/10.3390/cryst12091234>.
- (62) Desgranges, C.; Delhommelle, J. Insights into the Molecular Mechanism Underlying Polymorph Selection. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (47), 15104–15105. <https://doi.org/10.1021/ja0670310>.
- (63) Datta, S.; Grant, D. J. W. Crystal Structures of Drugs: Advances in Determination, Prediction and Engineering. *Nat Rev Drug Discov* **2004**, *3* (1), 42–57. <https://doi.org/10.1038/nrd1280>.
- (64) Fukushima, T.; Horike, S.; Kobayashi, H.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Foo, M. L.; Kubota, Y.; Takata, M.; Kitagawa, S. Modular Design of Domain Assembly in Porous Coordination Polymer Crystals via Reactivity-Directed Crystallization Process. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (32), 13341–13347. <https://doi.org/10.1021/ja303588m>.
- (65) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: A Holistic View. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46* (44), 8342–8356. <https://doi.org/10.1002/anie.200700534>.
- (66) Price, S. L.; Brandenburg, J. G. *Molecular Crystal Structure Prediction*; 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809835-6.00013-X>.
- (67) Seoane, B.; Castellanos, S.; Dikhtiarenko, A.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Multi-Scale Crystal Engineering of Metal Organic Frameworks. *Coord Chem Rev* **2016**, *307*, 147–187. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.008>.
- (68) Meldrum, F. C.; O’Shaughnessy, C. Crystallization in Confinement. *Advanced Materials* **2020**, *32* (31). <https://doi.org/10.1002/adma.202001068>.
- (69) Sun, C.; Xue, D. Crystallization: A Phase Transition Process Driving by Chemical Potential Decrease. *J Cryst Growth* **2017**, *470*, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2017.04.009>.
- (70) Teo, P.; Hor, T. S. A. Spacer Directed Metallo-Supramolecular Assemblies of Pyridine Carboxylates. *Coordination Chemistry Reviews*. January 2011, pp 273–289. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.014>.

- (71) Mei, H. X.; Huang, H. Q.; Zhang, T.; Huang, R. Bin; Zheng, L. S. Ag Coordination Compounds of a Bifunctional Diaminotriazine-Imidazole Ligand with Various Anions and Solvents: Synthesis, Structures, Photoluminescence, and Thermal Properties. *J Mol Struct* **2016**, *1107* (3), 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.11.065>.
- (72) Samor, Paolo.; Cacialli, Franco. *Functional Supramolecular Architectures: For Organic Electronics and Nanotechnology*; Wiley-VCH, 2011.
- (73) Sauriat-Dorizon, H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Enright, G. D. Molecular Tectonics. Construction of Porous Hydrogen-Bonded Networks from Bisketals of Pentaerythritol. *Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68* (2), 240–246. <https://doi.org/10.1021/jo026267t>.
- (74) Skvortsov, G. G.; Tolpygin, A. O.; Fukin, G. K.; Long, J.; Larionova, J.; Cherkasov, A. V.; Trifonov, A. A. Rare-Earth Complexes Coordinated by Ansa-Bis(Amidinate) Ligands with m-Phenylene, 2,6-Pyridinediyl, and SiMe₂ Linkers. *Eur J Inorg Chem* **2017**, *2017* (37), 4275–4284. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700639>.
- (75) Zhao, N.; Li, Y.; Gu, J.; Fernandes, T. A.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M. New Copper(II) Coordination Compounds Assembled from Multifunctional Pyridine-Carboxylate Blocks: Synthesis, Structures, and Catalytic Activity in Cycloalkane Oxidation. *Molecules* **2019**, *24* (1). <https://doi.org/10.3390/molecules24010006>.
- (76) Zabierowski, P. W.; Jeannin, O.; Fix, T.; Guillemoles, J. F.; Charbonnière, L. J.; Nonat, A. M. From Mono- To Polynuclear Coordination Complexes with a 2,2'-Bipyrimidine-4,4'-Dicarboxylate Ligand. *Inorg Chem* **2021**, *60* (11), 8304–8314. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00938>.
- (77) Rajak, S.; Chair, K.; Rana, L. K.; Kaur, P.; Maris, T.; Duong, A. Amidine/Amidinate Cobalt Complexes: One-Pot Synthesis, Mechanism, and Photocatalytic Application for Hydrogen Production. *Inorg Chem* **2020**, *59* (20), 14910–14919. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01495>.
- (78) Bera, P.; Brandão, P.; Mondal, G.; Santra, A.; Jana, A.; Mokhamatam, R. B.; Manna, S. K.; Mandal, T. K.; Bera, P. An Unusual Iminoacylation of 2-Amino Pyridyl Thiazole: Synthesis, X-Ray Crystallography and DFT Study of Copper(II)

- Amidine Complexes and Their Cytotoxicity, DNA Binding and Cleavage Study. *Polyhedron* **2019**, *159*, 436–445. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.069>.
- (79) Mann Stephen. Molecular Tectonics in Biomineralization and Biomimetic Materials Chemistry. *Nature*. Vol 365 **1993**, 499–505. <https://doi.org/10.1038/365499a0>.
- (80) Rajak, S.; Mohan, M.; Tremblay, A. A.; Maris, T.; Leal Do Santos, S.; Venancio, E. C.; Ferreira Santos, S.; Duong, A. Programmed Molecular Construction: Driving the Self-Assembly by Coordination and Hydrogen Bonds Using 6-(Pyridin-2-Yl)-1,3,5-Triazine-2,4-Diamine with M(NO₃)₂ Salts. *ACS Omega* **2019**, *4* (2), 2708–2718. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03517>.
- (81) Shahari, M. S. Bin; Dolzhenko, A. V. A Closer Look at N_{2,6}-Substituted 1,3,5-Triazine-2,4-Diamines: Advances in Synthesis and Biological Activities. *Eur J Med Chem* **2022**, *241* (July), 114645. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114645>.
- (82) Rathod, B.; Pawar, S.; Puri, S.; Diwan, A.; Kumar, K. Recent Advancements and Developments in the Biological Importance of 1,3,5-Triazines. *ChemistrySelect* **2024**, *9* (12). <https://doi.org/10.1002/slct.202303655>.
- (83) Cascioferro, S.; Parrino, B.; Spanò, V.; Carbone, A.; Montalbano, A.; Barraja, P.; Diana, P.; Cirrincione, G. 1,3,5-Triazines: A Promising Scaffold for Anticancer Drugs Development. *Eur J Med Chem* **2017**, *142*, 523–549. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.09.035>.
- (84) Shen, F.; Ou, Z. Bin; Liu, Y. J.; Liu, W.; Wang, B. F.; Mao, Z. W.; Le, X. Y. Two Cu(II) Complexes Containing 2,4-Diamino-6-(2-Pyridyl)-1,3,5-Triazine and Amino Acids: Synthesis, Crystal Structures, DNA/HSA Binding, Molecular Docking, and in Vitro Cytotoxicity Studies. *Inorganica Chim Acta* **2017**, *465*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.05.030>.
- (85) Busto, N.; Valladolid, J.; Aliende, C.; Jalón, F. A.; Manzano, B. R.; Rodríguez, A. M.; Gaspar, J. F.; Martins, C.; Biver, T.; Espino, G.; Leal, J. M.; García, B. Preparation of Organometallic Ruthenium-Arene-Diaminotriazine Complexes as Binding Agents to DNA. *Chem Asian J* **2012**, *7* (4), 788–801. <https://doi.org/10.1002/asia.201100883>.

- (86) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Synthesis, Crystal Structure, Characterization of Pyrazine Diaminotriazine Based Complexes and Their Systematic Comparative Study with Pyridyl Diaminotriazine Based Complexes for Light-Driven Hydrogen Production. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114412. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114412>.
- (87) Rajak, S.; Chair, K.; Rana, L. K.; Kaur, P.; Maris, T.; Duong, A. Amidine/Amidinate Cobalt Complexes: One-Pot Synthesis, Mechanism, and Photocatalytic Application for Hydrogen Production. *Inorg Chem* **2020**, *59* (20), 14910–14919. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01495>.
- (88) Chair, K.; Luna Caceres, C. A.; Rajak, S.; Schott, O.; Ramírez-Caballero, G. E.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction and Density Functional Theory Investigation of 2,6-(Pyridin-2-Yl)-1,3,5-Triazine-2,4-Diamine and Its Cobalt and Nickel Complexes. *ACS Appl Energy Mater* **2022**, *5* (9), 11077–11090. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01702>.
- (89) Busto, N.; Valladolid, J.; Aliende, C.; Jalón, F. A.; Manzano, B. R.; Rodríguez, A. M.; Gaspar, J. F.; Martins, C.; Biver, T.; Espino, G.; Leal, J. M.; García, B. Preparation of Organometallic Ruthenium-Arene-Diaminotriazine Complexes as Binding Agents to DNA. *Chem Asian J* **2012**, *7* (4), 788–801. <https://doi.org/10.1002/asia.201100883>.
- (90) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Synthesis, Crystal Structure, Characterization of Pyrazine Diaminotriazine Based Complexes and Their Systematic Comparative Study with Pyridyl Diaminotriazine Based Complexes for Light-Driven Hydrogen Production. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114412. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114412>.
- (91) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Design of a [FeFe] Macrocyclic Metallotecton for Light-Driven Hydrogen Evolution Reaction. *Int J Hydrogen Energy* **2020**, *45* (4), 2699–2708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.141>.
- (92) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Mimicking 2,2':6',2'':6'',2'''-Quaterpyridine Complexes for the Light-Driven Hydrogen Evolution Reaction: Synthesis, Structural, Thermal and Physicochemical

- Characterizations. *RSC Adv* **2019**, *9* (48), 28153–28164. <https://doi.org/10.1039/c9ra04303a>.
- (93) He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. A Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework for Highly Selective C₂H₂/C₂H₄ Separation at Ambient Temperature. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (37), 14570–14573. <https://doi.org/10.1021/ja2066016>.
- (94) He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. A Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework for Highly Selective C₂H₂/C₂H₄ Separation at Ambient Temperature. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (37), 14570–14573. <https://doi.org/10.1021/ja2066016>.
- (95) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks with Unprecedented Structural Integrity. *J Am Chem Soc* **1997**, *119* (11), 2737–2738. <https://doi.org/10.1021/ja963905e>.
- (96) Qian, H. F.; Huang, W. 2,4-Diamino-6-Methyl-1,3,5-Triazin-1-ium Chloride. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2010**, *66* (4). <https://doi.org/10.1107/S1600536810007907>.
- (97) Liu, X.; Liu, G.; Fu, T.; Ding, K.; Guo, J.; Wang, Z.; Xia, W.; Shanguan, H. Structural Design and Energy and Environmental Applications of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: A Systematic Review. *Advanced Science*. John Wiley and Sons Inc June 12, 2024. <https://doi.org/10.1002/advs.202400101>.
- (98) Duong, A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Structural Similarity of Hydrogen-Bonded Networks in Crystals of Isomeric Pyridyl-Substituted Diaminotriazines. *Cryst Growth Des* **2011**, *11* (1), 287–294. <https://doi.org/10.1021/cg101290r>.
- (99) Chand, S.; Elahi, S. M.; Pal, A.; Das, M. C. A New Set of Cd(II)-Coordination Polymers with Mixed Ligands of Dicarboxylate and Pyridyl Substituted Diaminotriazine: Selective Sorption towards CO₂ and Cationic Dyes. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (30), 9901–9911. <https://doi.org/10.1039/c7dt01657c>.
- (100) Hancock, R. D. The Pyridyl Group in Ligand Design for Selective Metal Ion Complexation and Sensing. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (4), 1500–1524. <https://doi.org/10.1039/c2cs35224a>.
- (101) Helzy, F.; Maris, T.; Wuest, J. D. Engineering Hydrogen-Bonded Hexagonal Networks Built from Flexible 1,3,5-Trisubstituted Derivatives of Benzene. *Journal*

- of *Organic Chemistry* **2016**, *81* (8), 3076–3086. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b02552>.
- (102) Yang, W.; Li, B.; Wang, H.; Alduhaish, O.; Alfooty, K.; Zayed, M. A.; Li, P.; Arman, H. D.; Chen, B. A Microporous Porphyrin-Based Hydrogen-Bonded Organic Framework for Gas Separation. *Cryst Growth Des* **2015**, *15* (4), 2000–2004. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00147>.
- (103) Soleimannejad, J.; Sheshmani, S.; Habibi, M.; Shamsipur, M. Isomorph Supramolecular Coordination Compounds of Cobalt(II) and Nickel(II) Based on Pyridine-2,4-Dicarboxylic Acid and Creatinine Adduct. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2015**, *12* (2), 233–244. <https://doi.org/10.1007/s13738-014-0478-7>.
- (104) Téllez, V. C.; Gaytán, B. S.; Bernès, S.; Vergara, E. G. The Supramolecular Structure of Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid. *Acta Crystallogr C* **2002**, *58* (4), o228–o230. <https://doi.org/10.1107/S0108270102002172>.
- (105) Yang, C.; Pan, Q.; Jia, Q.; Qi, W.; Wei, H.; Yang, S.; Hu, N.; Cao, B. Ultrathin Holey Reduced Graphene Oxide/Ni(Picolinic Acid)₂ Papers for Flexible Battery-Supercapacitor Hybrid Devices. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *408* (August 2020), 127302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127302>.
- (106) Yam, V. W. W.; Chan, A. K. W.; Hong, E. Y. H. Charge-Transfer Processes in Metal Complexes Enable Luminescence and Memory Functions. *Nat Rev Chem* **2020**, *4* (10), 528–541. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0199-7>.
- (107) Zhang, X. Y.; Wen, H. F.; Yang, Q. F.; Zhou, R. S.; Song, J. F. Eight New Coordination Polymers Containing Rigid 4-(4-Carboxy-Phenyl)-Pyridine-2-Carboxylic Acid: Synthesis, Structural Diversity, Fluorescence and Magnetic Properties. *Inorganica Chim Acta* **2020**, *507* (December 2019), 119600. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119600>.
- (108) Buczkowska, M.; Bodtke, A.; Lindequist, U.; Gdaniec, M.; Bednarski, P. J. Cytotoxic and Antimicrobial Activities of Cu(II), Co(II), Pt(II) and Zn(II) Complexes with N,O-Chelating Heterocyclic Carboxylates. *Arch Pharm (Weinheim)* **2011**, *344* (9), 605–616. <https://doi.org/10.1002/ardp.201100101>.

- (109) Melero, C.; Shishilov, O. N.; Álvarez, E.; Palma, P.; Cámpora, J. Well-Defined Alkylpalladium Complexes with Pyridine-Carboxylate Ligands as Catalysts for the Aerobic Oxidation of Alcohols. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (46), 14087–14100. <https://doi.org/10.1039/c2dt31728a>.
- (110) Yan, L.; Zhang, J. L.; Hu, H. M.; Wang, F.; Bai, C.; Li, X. Y.; Wang, X.; Wang, B. Z. Structural Diversity and Near-Infrared Luminescence of Lanthanide Coordination Polymers with Different Flexibility and Coordination Orientation Based on Bipyridyl Carboxylate and Dicarboxylate Ligands. *J Solid State Chem* **2020**, 292. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121654>.
- (111) Dai, J. W.; Tong, M. L. Alkali-Lanthanide Heterometallic Coordination Polymers Based on 2,2'-Bipyridine-6,6'-Dicarboxylate: Synthesis, Structure, and Luminescent Properties. *CrystEngComm* **2012**, 14 (6), 2124–2131. <https://doi.org/10.1039/c2ce05828f>.
- (112) Reddy, P. G.; Mamidi, N.; Pradeep, C. P. An Organic-Inorganic Hybrid Supramolecular Framework Material Based on a [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ Cluster and Yb & Na Complexes of Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid: A Catalyst for Selective Oxidation of Sulfides in Water with H₂O₂. *CrystEngComm* **2016**, 18 (23), 4272–4276. <https://doi.org/10.1039/c5ce02546j>.
- (113) Hoque, M. A.; Gil-Sepulcre, M.; de Aguirre, A.; Elemans, J. A. A. W.; Moonshiram, D.; Matheu, R.; Shi, Y.; Benet-Buchholz, J.; Sala, X.; Malfois, M.; Solano, E.; Lim, J.; Garzón-Manjón, A.; Scheu, C.; Lanza, M.; Maseras, F.; Gimbert-Suriñach, C.; Llobet, A. Water Oxidation Electrocatalysis Using Ruthenium Coordination Oligomers Adsorbed on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Nat Chem* **2020**, 12 (11), 1060–1066. <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0548-7>.
- (114) Duan, L.; Bozoglian, F.; Mandal, S.; Stewart, B.; Privalov, T.; Llobet, A.; Sun, L. A Molecular Ruthenium Catalyst with Water-Oxidation Activity Comparable to That of Photosystem II. *Nat Chem* **2012**, 4 (5), 418–423. <https://doi.org/10.1038/nchem.1301>.
- (115) Xiang, S.; Bao, D. X.; Wang, J.; Li, Y. C.; Zhao, X. Q. Luminescent Lanthanide Coordination Compounds with Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid. *Journal of*

- Luminescence*. Elsevier B.V. June 1, 2017, pp 273–282. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.037>.
- (116) Li, F.; Jiang, Y.; Zhang, B.; Huang, F.; Gao, Y.; Sun, L. Towards a Solar Fuel Device: Light-Driven Water Oxidation Catalyzed by a Supramolecular Assembly. *Angewandte Chemie - International Edition* **2012**, *51* (10), 2417–2420. <https://doi.org/10.1002/anie.201108051>.
- (117) Ren, Y. L.; Wang, F.; Hu, H. M.; Chang, Z.; Yang, M. L.; Xue, G. Lanthanide Coordination Compounds with 2,2'-Bipyridine-6,6'-Dicarboxylate: Synthesis, Crystal Structure, Luminescence and Magnetic Property. *Inorganica Chim Acta* **2015**, *434*, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.05.018>.
- (118) Pan, M.; Liao, W. M.; Yin, S. Y.; Sun, S. S.; Su, C. Y. Single-Phase White-Light-Emitting and Photoluminescent Color-Tuning Coordination Assemblies. *Chemical Reviews*. American Chemical Society September 26, 2018, pp 8889–8935. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00222>.
- (119) Holub, J.; Vereshchuk, N.; Sánchez-Baygual, F. J.; Gil-Sepulcre, M.; Benet-Buchholz, J.; Llobet, A. Synthesis, Structure, and Ammonia Oxidation Catalytic Activity of Ru-NH₃Complexes Containing Multidentate Polypyridyl Ligands. *Inorg Chem* **2021**, *60* (18), 13929–13940. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01528>.
- (120) Liang, F.; Liang, J.; Gao, D.; Kong, L.; Huang, S.; Guo, Y.; Liu, C.; Ding, T. Two In-MOFs with Gas Adsorption and Separation Capability Based on Different Pyridinyl Carboxylate Linkers. *CrystEngComm* **2024**, *26* (7), 1032–1038. <https://doi.org/10.1039/d3ce01034a>.
- (121) Tang, K.; Shao, J. Y.; Yan, Y.; Zhong, Y. W. Photoelectrochemical Cells with a Pyridine-Anchored Bilayer Photoanode for Water Splitting. *Langmuir* **2024**, *40* (12), 6244–6252. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03722>.
- (122) Chen, C. L.; Ellsworth, J. M.; Goforth, A. M.; Smith, M. D.; Su, C. Y.; Zur Loye, H. C. A New 2-Carboxylate-Substituted 4,4'-Bipyridine Ligand: Coordination Chemistry of 4,4'-Bipyridine-2-Carboxylic Acid and Its Synthetic Intermediate 2-Methyl-4,4'-Bipyridine. *Dalton Transactions* **2006**, No. 44, 5278–5286. <https://doi.org/10.1039/b606280f>.

- (123) Zheng, T.; Li, L. {[Ru(Bda)]:XLy}_n Cross-Linked Coordination Polymers: Toward Efficient Heterogeneous Catalysis for Water Oxidation in an Organic Solvent-Free System. *New Journal of Chemistry* **2018**, *42* (4), 2526–2536. <https://doi.org/10.1039/c7nj04330a>.
- (124) Liu, X.; Wang, F. Transition Metal Complexes That Catalyze Oxygen Formation from Water: 1979-2010. *Coord Chem Rev* **2012**, *256* (11–12), 1115–1136. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.01.015>.
- (125) JURIS, A.; BALZANI, V.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. ChemInform Abstract: CHARACTERIZATION OF THE EXCITED STATE PROPERTIES OF SOME NEW PHOTSENSITIZERS OF THE RUTHENIUM (POLYPYRIDINE) FAMILY. *Chemischer Informationsdienst* **1982**, *13* (12). <https://doi.org/10.1002/chin.198212332>.
- (126) Ghaderian, A.; Kazim, S.; Khaja Nazeeruddin, M.; Ahmad, S. Strategic Factors to Design the next Generation of Molecular Water Oxidation Catalysts: Lesson Learned from Ruthenium Complexes. *Coord Chem Rev* **2022**, *450*, 214256. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214256>.
- (127) Yang, C.; Pan, Q.; Jia, Q.; Qi, W.; Wei, H.; Yang, S.; Hu, N.; Cao, B. Ultrathin Holey Reduced Graphene Oxide/Ni(Picolinic Acid)₂ Papers for Flexible Battery-Supercapacitor Hybrid Devices. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *408* (August 2020), 127302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127302>.
- (128) May, A. M.; Dempsey, J. L. A New Era of LMCT: Leveraging Ligand-to-Metal Charge Transfer Excited States for Photochemical Reactions. *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry April 17, 2024, pp 6661–6678. <https://doi.org/10.1039/d3sc05268k>.
- (129) Kang, M.; Choi, Y.; Byeon, S. H. Sensitization Effect of Pyridine-*n*-Carboxylic Acids on the Photoluminescence of Tb³⁺- and Eu³⁺-Doped Layered Yttrium Hydroxides. *J Alloys Compd* **2025**, *1022*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179864>.
- (130) Xiao, H.; Chen, M.; Mei, C.; Yin, H.; Zhang, X.; Cao, X. Eu(III), Tb(III) Complexes with Novel Ligands Containing Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid Unit: Synthesis, Characterization, Fluorescence Properties and Application in Biological

- Imaging. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2011**, *84* (1), 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.09.036>.
- (131) Emami, F.; Aliomrani, M.; Tangestaninejad, S.; Kazemian, H.; Moradi, M.; Rostami, M. Copper-Curcumin-Bipyridine Dicarboxylate Complexes as Anticancer Candidates. *Chem Biodivers* **2022**, *19* (10). <https://doi.org/10.1002/cbdv.202200202>.
- (132) Abdolmaleki, S.; Ghadermazi, M.; Aliabadi, A. Study on Electrochemical Behavior and in Vitro Anticancer Effect of Co(II) and Zn(II) Complexes Containing Pyridine-2,6-Dicarboxylate. *Inorganica Chim Acta* **2021**, *527* (June), 120549. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120549>.
- (133) Suksrichavalit, T.; Prachayasittikul, S.; Nantasenamat, C.; Isarankura-Na-Ayudhya, C.; Prachayasittikul, V. Copper Complexes of Pyridine Derivatives with Superoxide Scavenging and Antimicrobial Activities. *Eur J Med Chem* **2009**, *44* (8), 3259–3265. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.03.033>.
- (134) Wang, Q.; Yu, Z.; Wang, Q.; Li, W.; Gao, F.; Li, S. Synthesis, Crystal Structure and DNA-Binding Properties of a Mononuclear Copper Complex with Pyridine-2-Carboxylate Ligand. *Inorganica Chim Acta* **2012**, *383*, 230–234. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.11.013>.
- (135) Joshi, A.; Gupta, R.; Sharma, D.; Singh, M. A Mo(vi) Based Coordination Polymer as an Antiproliferative Agent against Cancer Cells. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (4), 1253–1260. <https://doi.org/10.1039/d0dt03865b>.
- (136) Haas, D.; Hammann, J. M.; Greiner, R.; Knochel, P. Recent Developments in Negishi Cross-Coupling Reactions. *ACS Catal* **2016**, *6* (3), 1540–1552. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02718>.
- (137) Thompson, A. E.; Hughes, G.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Parry, P. R.; Tarbit, B. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Pyridylboronic Acids with Heteroaryl Halides Bearing a Primary Amine Group: Synthesis of Highly Substituted Bipyridines and Pyrazinopyridines. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70* (1), 388–390. <https://doi.org/10.1021/jo0402226>.

- (138) Heller, M.; Schubert, U. S. Functionalized 2,2'-Bipyridines and 2,2':6',2''-Terpyridines via Stille-Type Cross-Coupling Procedures. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (23), 8269–8272. <https://doi.org/10.1021/jo0260600>.
- (139) Luo, H.; Li, Y.; Zhang, Y.; Lu, Q.; An, Q.; Xu, M.; Li, S.; Li, J.; Li, B. Nucleophilic Aromatic Substitution of 5-Bromo-1,2,3-Triazines with Phenols. *Journal of Organic Chemistry* **2022**, *87* (5), 2590–2600. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02543>.
- (140) Yan, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent Advances in the Synthesis of Aryl Nitrile Compounds. *Adv Synth Catal* **2017**, *359* (23), 4068–4105. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700875>.
- (141) Duong, A.; Rajak, S.; Tremblay, A. A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Molecular Organization in Crystals of Bis(Diaminotriazinyl)-Substituted Derivatives of Benzene, Pyridine, and Pyrazine. *Cryst Growth Des* **2019**, *19* (2), 1299–1307. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01694>.
- (142) Yan, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent Advances in the Synthesis of Aryl Nitrile Compounds. *Adv Synth Catal* **2017**, *359* (23), 4068–4105. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700875>.
- (143) Duong, A.; Rajak, S.; Tremblay, A. A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Molecular Organization in Crystals of Bis(Diaminotriazinyl)-Substituted Derivatives of Benzene, Pyridine, and Pyrazine. *Cryst Growth Des* **2019**, *19* (2), 1299–1307. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01694>.
- (144) Wagenknecht, P. S.; Ford, P. C. Metal Centered Ligand Field Excited States: Their Roles in the Design and Performance of Transition Metal Based Photochemical Molecular Devices. *Coord Chem Rev* **2011**, *255* (5–6), 591–616. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.11.016>.
- (145) Le Poul, N.; Campion, M.; Douziech, B.; Rondelez, Y.; Le Clainche, L.; Reinaud, O.; Le Mest, Y. Monocopper Center Embedded in a Biomimetic Cavity: From Supramolecular Control of Copper Coordination to Redox Regulation. *J Am Chem Soc* **2007**, *129* (28), 8801–8810. <https://doi.org/10.1021/ja071219h>.
- (146) Kutal, C. *SPECTROSCOPIC AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF d'' METAL COMPLEXES*; 1990.

- (147) Rabelo, R.; Toma, L.; Julve, M.; Lloret, F.; Pasán, J.; Cangussu, D.; Ruiz-García, R.; Cano, J. How the Spin State Tunes the Slow Magnetic Relaxation Field Dependence in Spin Crossover Cobalt(II) Complexes. *Dalton Transactions* **2024**, 53 (12), 5507–5520. <https://doi.org/10.1039/d4dt00059e>.
- (148) Modak, R.; Mondal, B.; Sikdar, Y.; Banerjee, J.; Colacio, E.; Oyarzabal, I.; Cano, J.; Goswami, S. Slow Magnetic Relaxation and Water Oxidation Activity of Dinuclear Co(II)Co(III) and Unique Triangular Co(II)Co(II)Co(III) mixed-Valence Complexes. *Dalton Transactions* **2020**, 49 (19), 6328–6340. <https://doi.org/10.1039/d0dt00036a>.
- (149) Lu, W. G.; Jiang, L.; Lu, T. B. Lanthanide Contraction and Temperature-Dependent Structures of Lanthanide Coordination Polymers with Imidazole-4,5-Dicarboxylate and Oxalate. *Cryst Growth Des* **2010**, 10 (10), 4310–4318. <https://doi.org/10.1021/cg100196j>.
- (150) Bünzli, J. C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem Rev* **2010**, 110 (5), 2729–2755. <https://doi.org/10.1021/cr900362e>.
- (151) Fernández, I.; Frenking, G.; Uggerud, E. Rate-Determining Factors in Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions. *Journal of Organic Chemistry* **2010**, 75 (9), 2971–2980. <https://doi.org/10.1021/jo100195w>.
- (152) Al-Kaysi, R. O.; Gallardo, I.; Guirado, G. Stable Spirocyclic Meisenheimer Complexes. *Molecules*. June 2008, pp 1282–1302. <https://doi.org/10.3390/molecules13061282>.
- (153) Neumann, C. N.; Hooker, J. M.; Ritter, T. Concerted Nucleophilic Aromatic Substitution with 19F- and 18F-. *Nature* **2016**, 534 (7607), 369–373. <https://doi.org/10.1038/nature17667>.
- (154) Radu, I.; Schlegel, M.; Bolwien, C.; Heberle, J. Time-Resolved Methods in Biophysics. 10. Time-Resolved FT-IR Difference Spectroscopy and the Application to Membrane Proteins. *Photochemical and Photobiological Sciences*. Royal Society of Chemistry 2009, pp 1517–1528. <https://doi.org/10.1039/b9pp00050j>.
- (155) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *INORGANIC CHEMISTRY*.

- (156) Ameh, E. S. A Review of Basic Crystallography and X-Ray Diffraction Applications. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2019**, *105* (7–8), 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- (157) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71*, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (158) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr A* **2015**, *71* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (159) Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M. Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination. *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag May 4, 2001, pp 1626–1651. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010504\)40:9<1626::aid-anie16260>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1626::aid-anie16260>3.0.co;2-7).
- (160) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, J. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*. June 2006, pp 453–457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
- (161) Lin, C. K.; Zhao, D.; Gao, W. Y.; Yang, Z.; Ye, J.; Xu, T.; Ge, Q.; Ma, S.; Liu, D. J. Tunability of Band Gaps in Metal-Organic Frameworks. *Inorg Chem* **2012**, *51* (16), 9039–9044. <https://doi.org/10.1021/ic301189m>.
- (162) Ondrušová, S.; Hynek, J.; Demel, J.; Lang, K.; Kloda, M. Tuning the Bandgap of Cu(II) Phosphinate Coordination Polymers by Ligand Selection and Coordination Geometry. *J Solid State Chem* **2024**, 337. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124806>.
- (163) Saadatkah, N.; Carillo Garcia, A.; Ackermann, S.; Leclerc, P.; Latifi, M.; Samih, S.; Patience, G. S.; Chaouki, J. Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. Wiley-Liss Inc. January 1, 2020, pp 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- (164) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19–32. <https://doi.org/10.1039/b818330a>.

- (165) Spackman, M. A.; McKinnon, J. J. Fingerprinting Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4* (66), 378–392. <https://doi.org/10.1039/b203191b>.
- (166) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Mimicking 2,2':6',2'':6'',2'''-Quaterpyridine Complexes for the Light-Driven Hydrogen Evolution Reaction: Synthesis, Structural, Thermal and Physicochemical Characterizations. *RSC Adv* **2019**, *9* (48), 28153–28164. <https://doi.org/10.1039/c9ra04303a>.
- (167) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Synthesis, Crystal Structure, Characterization of Pyrazine Diaminotriazine Based Complexes and Their Systematic Comparative Study with Pyridyl Diaminotriazine Based Complexes for Light-Driven Hydrogen Production. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114412. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114412>.
- (168) Hancock, R. D. The Pyridyl Group in Ligand Design for Selective Metal Ion Complexation and Sensing. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (4), 1500–1524. <https://doi.org/10.1039/c2cs35224a>.
- (169) Peloquin, D. M.; Schmedake, T. A. Recent Advances in Hexacoordinate Silicon with Pyridine-Containing Ligands: Chemistry and Emerging Applications. *Coord Chem Rev* **2016**, *323*, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.02.005>.
- (170) Ziener, U. Self-Assembled Nanostructures of Oligopyridine Molecules. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (47), 14698–14717. <https://doi.org/10.1021/jp805846d>.
- (171) Haque, A.; Ilmi, R.; Al-Busaidi, I. J.; Khan, M. S. Coordination Chemistry and Application of Mono- and Oligopyridine-Based Macrocycles. *Coord Chem Rev* **2017**, *350*, 320–339. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.07.008>.
- (172) Constable, E. C.; Housecroft, C. E. More Hydra than Janus – Non-Classical Coordination Modes in Complexes of Oligopyridine Ligands. *Coord Chem Rev* **2017**, *350*, 84–104. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.006>.
- (173) Feng, X.; Ren, Y.; Jiang, H. Metal-Bipyridine/Phenanthroline-Functionalized Porous Crystalline Materials: Synthesis and Catalysis. *Coord Chem Rev* **2021**, *438*, 213907. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213907>.

- (174) Zahedi, M.; Shaabani, B.; Aygün, M.; Kazak, C. Construction of One Dimensional Co(II) and Zn(II) Coordination Polymers Based on Expanded N,N'-Donor Ligands. *Inorganica Chim Acta* **2018**, *469*, 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.023>.
- (175) Kuznetsova, A.; Matveevskaya, V.; Pavlov, D.; Yakunenko, A.; Potapov, A. Coordination Polymers Based on Highly Emissive Ligands: Synthesis and Functional Properties. *Materials* **2020**, *13* (12), 1–67. <https://doi.org/10.3390/ma13122699>.
- (176) Mamula, O.; Von Zelewsky, A. Supramolecular Coordination Compounds with Chiral Pyridine and Polypyridine Ligands Derived from Terpenes. *Coord Chem Rev* **2003**, *242* (1–2), 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00062-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00062-6).
- (177) Haas, D.; Hammann, J. M.; Greiner, R.; Knochel, P. Recent Developments in Negishi Cross-Coupling Reactions. *ACS Catal* **2016**, *6* (3), 1540–1552. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02718>.
- (178) Thompson, A. E.; Hughes, G.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Parry, P. R.; Tarbit, B. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Pyridylboronic Acids with Heteroaryl Halides Bearing a Primary Amine Group: Synthesis of Highly Substituted Bipyridines and Pyrazinopyridines. *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70* (1), 388–390. <https://doi.org/10.1021/jo0402226>.
- (179) Heller, M.; Schubert, U. S. Functionalized 2,2'-Bipyridines and 2,2':6',2''-Terpyridines via Stille-Type Cross-Coupling Procedures. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (23), 8269–8272. <https://doi.org/10.1021/jo0260600>.
- (180) Henkensmeier, D.; Cho, H.; Brela, M.; Michalak, A.; Dyck, A.; Germer, W.; Duong, N. M. H.; Jang, J. H.; Kim, H. J.; Woo, N. S.; Lim, T. H. Anion Conducting Polymers Based on Ether Linked Polybenzimidazole (PBI-OO). *Int J Hydrogen Energy* **2014**, *39* (6), 2842–2853. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.091>.
- (181) Duong, A.; Maris, T.; Lebel, O.; Wuest, J. D. Syntheses and Structures of Isomeric Diaminotriazinyl-Substituted 2,2'-Bipyridines and 1,10-Phenanthrolines. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76* (5), 1333–1341. <https://doi.org/10.1021/jo102191n>.

- (182) Keerthi Krishnan, K.; Ujwaldev, S. M.; Sindhu, K. S.; Anilkumar, G. Recent Advances in the Transition Metal Catalyzed Etherification Reactions. *Tetrahedron* **2016**, *72* (47), 7393–7407. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.10.002>.
- (183) Jogdand, N. R.; Shingate, B. B.; Shingare, M. S. Tris-(2-Aminoethyl) Amine as a Novel and Efficient Tripod Ligand for a Copper(I)-Catalyzed C-O Coupling Reaction. *Tetrahedron Lett* **2009**, *50* (28), 4019–4021. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.03.028>.
- (184) Luo, H.; Li, Y.; Zhang, Y.; Lu, Q.; An, Q.; Xu, M.; Li, S.; Li, J.; Li, B. Nucleophilic Aromatic Substitution of 5-Bromo-1,2,3-Triazines with Phenols. *Journal of Organic Chemistry* **2022**, *87* (5), 2590–2600. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c02543>.
- (185) Ullmann, F. About a New Way of Presenting Phenyl Ether Salicylic Acid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1904**, *37* (1), 853–854.
- (186) Rajak, S.; Chair, K.; Rana, L. K.; Kaur, P.; Maris, T.; Duong, A. Amidine/Amidinate Cobalt Complexes: One-Pot Synthesis, Mechanism, and Photocatalytic Application for Hydrogen Production. *Inorg Chem* **2020**, *59* (20), 14910–14919. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01495>.
- (187) Barton, O. G.; Schmidtman, M.; Mu, A. Diaminotriazine Substituted 1,3-Alternate Calix[4]Arenes. **2004**, 1–5.
- (188) Vreekamp, R. H.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N. Aggregates of Calix[4]Arenes Based on the 2,6-Diaminotriazine · Imide System. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands* **1996**, *115* (7–8), 363–370. <https://doi.org/10.1002/recl.19961150705>.
- (189) Desiraju, G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders. *Acc Chem Res* **2002**, *35* (7), 565–573. <https://doi.org/10.1021/ar010054t>.
- (190) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie - International Edition*. January 4, 2002, pp 48–76. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U).
- (191) Aakeröy, C. B.; Beatty, A. M.; Helfrich, B. A. A High-Yielding Supramolecular Reaction. *J Am Chem Soc* **2002**, *124* (48), 14425–14432. <https://doi.org/10.1021/ja027845q>.

- (192) Braga, D.; Grepioni, F. Intermolecular Interactions in Nonorganic Crystal Engineering. *Acc Chem Res* **2000**, *33* (9), 601–608. <https://doi.org/10.1021/ar990143u>.
- (193) Podjed, N.; Modec, B.; Alcaide, M. M.; López-Serrano, J. From Cyclic Amines and Acetonitrile to Amidine Zinc(Ii) Complexes. *RSC Adv* **2020**, *10* (31), 18200–18221. <https://doi.org/10.1039/d0ra03192e>.
- (194) Bera, P.; Brandão, P.; Mondal, G.; Santra, A.; Jana, A.; Mokhamatam, R. B.; Manna, S. K.; Mandal, T. K.; Bera, P. An Unusual Iminoacylation of 2-Amino Pyridyl Thiazole: Synthesis, X-Ray Crystallography and DFT Study of Copper(II) Amidine Complexes and Their Cytotoxicity, DNA Binding and Cleavage Study. *Polyhedron* **2019**, *159*, 436–445. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.069>.
- (195) Alvarez, S. Coordinating Ability of Anions, Solvents, Amino Acids, and Gases towards Alkaline and Alkaline-Earth Elements, Transition Metals, and Lanthanides. *Chemistry - A European Journal* **2020**, *26* (19), 4350–4377. <https://doi.org/10.1002/chem.201905453>.
- (196) Hancock, R. D. The Pyridyl Group in Ligand Design for Selective Metal Ion Complexation and Sensing. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (4), 1500–1524. <https://doi.org/10.1039/c2cs35224a>.
- (197) McIndoe, J. S.; Vikse, K. L. Assigning the ESI Mass Spectra of Organometallic and Coordination Compounds. *Journal of Mass Spectrometry* **2019**, *54* (5), 466–479. <https://doi.org/10.1002/jms.4359>.
- (198) Azeem Shakil, M.; Ullah, S.; Raza Shah, S.; Al-Harrasi, R.; Khan, A.; Al-Harrasi, A.; Anwar, M. U.; Powell, A. K. Synthesis of Six New Transition Metal Complexes: Structural Characterization and in Vitro α -Glucosidase Inhibitions Studies. *ChemistrySelect* **2023**, *8* (11), 1–10. <https://doi.org/10.1002/slct.202204040>.
- (199) Sarkar, B.; Bocelli, G.; Cantoni, A.; Ghosh, A. Copper(II) Complexes with Singly Condensed Tridentate Schiff-Base Ligands Incorporating 1-Benzoylacetone. *J Coord Chem* **2008**, *61* (22), 3693–3702. <https://doi.org/10.1080/00958970802216685>.

- (200) Constable, E. C.; Elder, S. M.; Hannon, M. J.; Martin, A.; Raithby, P. R.; Tocher, D. A. 2,2': 6',2'': 6'',2''-Quaterpyridine (Qtpy): A Versatile Ligand in Metallosupramolecular Chemistry; Crystal and Molecular Structures of $[\text{Ni}(\text{Qtpy})(\text{OH}_2)_2][\text{BF}_4]_2$, $[\text{Pd}(\text{Qtpy})][\text{PF}_6]_2$, $[\text{Cu}_2(\text{Qtpy})_2][\text{PF}_6]_2$ and $[\text{Ag}_2(\text{Qtpy})_2][\text{BF}_4]_2$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, No. 12, 2423–2433. <https://doi.org/10.1039/dt9960002423>.
- (201) Alvarez, S. Distortion Pathways of Transition Metal Coordination Polyhedra Induced by Chelating Topology. *Chem Rev* **2015**, *115* (24), 13447–13483. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00537>.
- (202) Castillo, O.; Muga, I.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Sertucha, J.; Vitoria, P.; Román, P. Synthesis, Chemical Characterization, X-Ray Crystal Structure and Magnetic Properties of Oxalato-Bridged Copper(II) Binuclear Complexes with 2,2'-Bipyridine and Diethylenetriamine as Peripheral Ligands. *Polyhedron* **1999**, *18* (8–9), 1235–1245. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00421-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00421-5).
- (203) Umemachi, M. Structures of Copper(II)-Imidazole Complexes: Diethylenetriamine(Imidazole)Copper(II) Perchlorate (1) and Diethylenetriamine(1-Ethylimidazole)Copper(II) Perchlorate (2). **1986**, No. 1968, 1004–1007. <https://doi.org/10.1107/S0108270186093708>.
- (204) Subramanian, P. S.; Suresh, E.; Shukla, R. S. Cu(II) Complexes with Labile Apical Coordination: Synthesis, Crystal Structure, ^1H NMR Investigation, and Oxidation Properties of Mononuclear $[\text{CuII}(\text{Dien})(2\text{-PhIm})(\text{ClO}_4)]^+$ (1), $[\text{CuII}(\text{Dien})(2\text{-MeBzIm})]^{2+}$ (2), Complexes. *Inorganica Chim Acta* **2005**, *358* (9), 2651–2660. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.03.007>.
- (205) Schmitt, L.; Labat, G.; Stoeckli-Evans, H. Aquachlorido(2,2':6',2d'-Terpyridyl)Copper(II) Chloride Monohydrate. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2010**, *66* (9). <https://doi.org/10.1107/S160053681003391X>.
- (206) Yu, M. M.; Zhang, Y. N.; Wei, L. H. Aquabis(2,2'-Bipyridine- $\text{K}_2\text{N,N}'$)Copper(II) Bis-(Tetra-Fluorido-Borate). *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2007**, *63* (9). <https://doi.org/10.1107/S1600536807033557>.
- (207) Sakiyama, H.; Yamamoto, Y.; Hoshikawa, R.; Mitsuhashi, R. Crystal Structures and Magnetic Properties of Diaquatetrapyridinenickel(II) and

- Diaquatetrapyridinecobalt(II) Complexes. *Magnetochemistry* **2023**, *9* (1). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9010014>.
- (208) Zhang, C.-G.; Leng, Y.-J.; Ma, Z.-F.; Yan, D.-Y. *Crystal Structure of [Co(Bipy)(Maleato) (H₂O)₃]H₂O (Bipy 2,2'-Bipyridine)*; 1999; Vol. 29.
- (209) Li, G. L.; Sato, O. A Compressed Octahedral Cobalt(II) Complex in the Crystal Structure of Diaqua[6,6'-Sulfanediylbis(2,2'-Bipyridine)]Cobalt(II) Dinitrate Li Guo-Ling. *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun* **2017**, *73*, 993–995. <https://doi.org/10.1107/S2056989017008428>.
- (210) Shirvan, S. A.; Haydari Dezfuli, S. Aqua(4,4'-Dimethyl-2,2'-Bipyridine-K₂ N,N')(Nitrato-KO)(Nitrato-K₂ O,O')Zinc. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2011**, *67* (12). <https://doi.org/10.1107/S1600536811050227>.
- (211) Meng, C. X.; Zheng, X. G.; Fu, F.; Zhang, X. N.; Zhang, P. Aqua-(2,2'-Bipyridine-K₂ N,N')[2-(3-Thienyl) Malonato-K₂ O,O']Zinc(II) Dihydrate. *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2009**, *65* (12). <https://doi.org/10.1107/S1600536809047448>.
- (212) Téllez-López, A.; Jaramillo-García, J.; Martínez-Domínguez, R.; Morales-Luckie, R. A.; Camacho-Lopez, M. A.; Escudero, R.; Sánchez-Mendieta, V. M(II)(H₂O)₂ (5,5'-Dimethyl-2,2'-Bipyridine)(Fumarato) [M = Co and Zn] Complexes Bearing a Unique Distorted Trigonal-Prismatic Geometry and Displaying 2D Supramolecular Structures. *Polyhedron* **2015**, *100*, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.025>.
- (213) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*. American Chemical Society December 6, 2018, pp 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- (214) Mojica, R.; Torres, A. E.; Avila, Y.; Reguera, E. Electronic Structure That Gives Rise to the Optical Properties of Zinc, Cadmium and Silver Hexacyanocobaltates(III). *Chemistry of Inorganic Materials* **2023**, *1*, 100021. <https://doi.org/10.1016/j.cinorg.2023.100021>.

- (215) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Les Donneurs d'électron Sacrificiels Pour La Production de Combustible Solaire. *Comptes Rendus Chimie*. Elsevier Masson SAS March 1, 2017, pp 283–295. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.11.026>.
- (216) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Synthesis, Crystal Structure, Characterization of Pyrazine Diaminotriazine Based Complexes and Their Systematic Comparative Study with Pyridyl Diaminotriazine Based Complexes for Light-Driven Hydrogen Production. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114412. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114412>.
- (217) Spackman, P. R.; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. CrystalExplorer: A Program for Hirshfeld Surface Analysis, Visualization and Quantitative Analysis of Molecular Crystals. *J Appl Crystallogr* **2021**, *54*, 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>.
- (218) Domoto, Y.; Fujita, M. Self-Assembly of Nanostructures with High Complexity Based on Metal···unsaturated-Bond Coordination. *Coord Chem Rev* **2022**, *466*, 214605. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214605>.
- (219) Zhang, S.; Shi, W.; Cheng, P. The Coordination Chemistry of N-Heterocyclic Carboxylic Acid: A Comparison of the Coordination Polymers Constructed by 4,5-Imidazoledicarboxylic Acid and 1H-1,2,3-Triazole-4,5-Dicarboxylic Acid. *Coord Chem Rev* **2017**, *352*, 108–150. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.022>.
- (220) Lin, Z.; Tong, M. L. The Coordination Chemistry of Cyclohexanepolycarboxylate Ligands. Structures, Conformation and Functions. *Coord Chem Rev* **2011**, *255* (3–4), 421–450. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.006>.
- (221) Ye, B. H.; Tong, M. L.; Chen, X. M. Metal-Organic Molecular Architectures with 2,2'-Bipyridyl-like and Carboxylate Ligands. *Coord Chem Rev* **2005**, *249* (5–6), 545–565. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.07.006>.
- (222) Kumar, G.; Kumar, G.; Gupta, R. Effect of Pyridyl Donors from Organic Ligands: Versus Metalloligands on Material Design. *Inorg Chem Front* **2021**, *8* (5), 1334–1373. <https://doi.org/10.1039/d0qi00768d>.
- (223) Hauke, C. E.; Oldacre, A. N.; Fulong, C. R. P.; Friedman, A. E.; Cook, T. R. Coordination-Driven Self-Assembly of Ruthenium Polypyridyl Nodes Resulting in

- Emergent Photophysical and Electrochemical Properties. *Inorg Chem* **2018**, *57* (7), 3587–3595. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02657>.
- (224) Majumder, M.; Santosh, M. S.; Viswanatha, R.; Thakur, A. K.; Dubal, D. P.; Jayaramulu, K. Two-Dimensional Conducting Metal-Organic Frameworks Enabled Energy Storage Devices. *Energy Storage Mater* **2021**, *37* (December 2020), 396–416. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.027>.
- (225) Li, S.; Lin, J.; Xiong, W.; Guo, X.; Wu, D.; Zhang, Q.; Zhu, Q. L.; Zhang, L. Design Principles and Direct Applications of Cobalt-Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. *Coord Chem Rev* **2021**, *438*, 213872. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213872>.
- (226) Du, M.; Li, Q.; Zhao, Y.; Liu, C. Sen; Pang, H. A Review of Electrochemical Energy Storage Behaviors Based on Pristine Metal–Organic Frameworks and Their Composites. *Coord Chem Rev* **2020**, *416*, 213341. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213341>.
- (227) Han, H.; He, Z.; Liu, J.; Chen, Y.; Liu, S. Effects of Pyridine Carboxylic Acid on the Positive Electrolyte for Vanadium Redox Flow Battery. *Ionics (Kiel)* **2015**, *21* (1), 167–174. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1141-0>.
- (228) Zhou, X.; Jin, H.; Xia, B. Y.; Davey, K.; Zheng, Y.; Qiao, S. Z. Molecular Cleavage of Metal-Organic Frameworks and Application to Energy Storage and Conversion. *Advanced Materials* **2021**, *33* (51), 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.202104341>.
- (229) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A 3D Supramolecular Assembly of Co(II) MOF Constructed with 2,5-Pyridinedicarboxylate Strut and Its Catalytic Activity towards Synthesis of Tetrahydrobiphenylene-1,3-Dicarbonitriles. *Inorganica Chim Acta* **2018**, *482* (July), 830–837. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.030>.
- (230) Brown, C. J.; Toste, F. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. Supramolecular Catalysis in Metal-Ligand Cluster Hosts. *Chem Rev* **2015**, *115* (9), 3012–3035. <https://doi.org/10.1021/cr4001226>.

- (231) Morimoto, M.; Bierschenk, S. M.; Xia, K. T.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N.; Toste, F. D. Advances in Supramolecular Host-Mediated Reactivity. *Nat Catal* **2020**, *3* (12), 969–984. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00528-3>.
- (232) Cheng, X.; Guo, L.; Wang, H.; Gu, J.; Yang, Y.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M. Coordination Polymers Constructed from an Adaptable Pyridine-Dicarboxylic Acid Linker: Assembly, Diversity of Structures, and Catalysis. *Inorg Chem* **2022**, *61* (45), 17951–17962. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01855>.
- (233) Ay, B.; Yildiz, E.; Kani, İ. Two Novel Isostructural and Heteroleptic Nd(III) and Dy(III)-Organic Frameworks Constructed by 2,5-Pyridinedicarboxylic Acid and in Situ Generated 2-Pyridinecarboxylic Acid: Hydrothermal Synthesis, Characterization, Photoluminescence Properties and Hetero. *Polyhedron* **2017**, *130*, 165–175. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.011>.
- (234) Bhadra, B. N.; Ahmed, I.; Lee, H. J.; Jhung, S. H. Metal-Organic Frameworks Bearing Free Carboxylic Acids: Preparation, Modification, and Applications. *Coord Chem Rev* **2022**, *450*, 214237. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214237>.
- (235) Song, J. F.; Jia, Y. Y.; Zhou, R. S.; Li, S. Z.; Qiu, X. M.; Liu, J. Six New Coordination Compounds Based on Rigid 5-(3-Carboxy-Phenyl)-Pyridine-2-Carboxylic Acid: Synthesis, Structural Variations and Properties. *RSC Adv* **2017**, *7* (12), 7217–7226. <https://doi.org/10.1039/c6ra26966d>.
- (236) Chen, C. C.; Cai, Y.; Wang, L. F.; Wu, Y. D.; Yin, H. J.; Zhou, J. R.; Ni, C. L.; Liu, W. Three Silver(I) Coordination Polymers Based on Pyridyl Ligands and Auxiliary Carboxylic Ligands: Luminescence and Efficient Sensing Properties. *Inorg Chem* **2021**, *60* (8), 5463–5473. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02853>.
- (237) Yuan, F.; Yuan, C. M.; Hu, H. M.; Wang, T. T.; Zhou, C. S. Structural Diversity of a Series of Terpyridyl Carboxylate Coordination Polymers: Luminescent Sensor and Magnetic Properties. *J Solid State Chem* **2018**, *258* (November 2017), 588–601. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.023>.
- (238) Amini, A.; Kazemi, S.; Safarifard, V. Metal-Organic Framework-Based Nanocomposites for Sensing Applications – A Review. *Polyhedron* **2020**, *177*, 114260. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114260>.

- (239) Fathima Fasna, P. H.; Sasi, S. A Comprehensive Overview on Advanced Sensing Applications of Functional Metal Organic Frameworks (MOFs). *ChemistrySelect* **2021**, *6* (25), 6365–6379. <https://doi.org/10.1002/slct.202101533>.
- (240) Zhang, X. Du; Zhao, Y.; Chen, K.; Guo, J. H.; Wang, P.; Wu, H.; Sun, W. Y. Cucurbit[6]Uril-Based Supramolecular Assemblies Incorporating Metal Complexes with Multiaromatic Ligands as Structure-Directing Agent for Detection of Aromatic Amines and Nitroaromatic Compounds. *Sens Actuators B Chem* **2019**, *282* (August 2018), 844–853. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.128>.
- (241) Wang, Q.; Li, Z.; Dong, J.; Wang, X.; Xia, T.; He, Y.; Zhao, D. Water-Induced Structural Transformation of Zinc Supramolecular Complex Based on a Terpyridine Carboxylate Ligand: Crystal Structure and Fluorescence Sensing. *J Solid State Chem* **2023**, *323* (March), 124064. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124064>.
- (242) Moulin, E.; Busseron, E.; Giuseppone, N. *Self-Assembled Supramolecular Materials in Organic Electronics*; 2015; Vol. 2015-Janua. <https://doi.org/10.1039/9781782626947-00001>.
- (243) Chen, H.; Fraser Stoddart, J. From Molecular to Supramolecular Electronics. *Nat Rev Mater* **2021**, *6* (9), 804–828. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00302-2>.
- (244) Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J. Metal-Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal-Organic Materials. *Chem Rev* **2013**, *113* (1), 734–777. <https://doi.org/10.1021/cr3002824>.
- (245) Zhan, S. J.; Sun, Y.; Li, S. P.; Tang, G. M.; Wang, Y. T.; Cui, Y. Z. Syntheses, Crystal Structures and Luminescent Properties of Three Metal Coordination Polymers Based on Aromatic Carboxylic Acids and 2-(Pyridine-4-Yl)-(1H)-Benzoimidazole. *Polyhedron* **2017**, *121*, 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.016>.
- (246) Teo, P.; Hor, T. S. A. Spacer Directed Metallo-Supramolecular Assemblies of Pyridine Carboxylates. *Coord Chem Rev* **2011**, *255* (1–2), 273–289. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.08.014>.

- (247) Eshtiagh-Hosseini, H.; Mirzaei, M.; Biabani, M.; Lippolis, V.; Chahkandi, M.; Bazzicalupi, C. Insight into the Connecting Roles of Interaction Synthons and Water Clusters within Different Transition Metal Coordination Compounds of Pyridine-2,5-Dicarboxylic Acid: Experimental and Theoretical Studies. *CrystEngComm* **2013**, *15* (34), 6752–6768. <https://doi.org/10.1039/c3ce40743h>.
- (248) Barszcz, B.; Masternak, J.; Kowalik, M. Structural Insights into Coordination Polymers Based on 6s2 Pb(II) and Bi(III) Centres Connected via Heteroaromatic Carboxylate Linkers and Their Potential Applications. *Coord Chem Rev* **2021**, *443*, 213935. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213935>.
- (249) Li, L.; Sun, R.; Zheng, R. Tunable Morphology and Functionality of Multicomponent Self-Assembly: A Review. *Mater Des* **2021**, *197*, 109209. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109209>.
- (250) Gu, J.; Wen, M.; Liang, X.; Shi, Z.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M. Multifunctional Aromatic Carboxylic Acids as Versatile Building Blocks for Hydrothermal Design of Coordination Polymers. *Crystals (Basel)* **2018**, *8* (2). <https://doi.org/10.3390/cryst8020083>.
- (251) Gu, J.; Wen, M.; Liang, X.; Shi, Z.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M. Multifunctional Aromatic Carboxylic Acids as Versatile Building Blocks for Hydrothermal Design of Coordination Polymers. *Crystals (Basel)* **2018**, *8* (2). <https://doi.org/10.3390/cryst8020083>.
- (252) Altürk, S.; Avcı, D.; Tamer, Ö.; Atalay, Y.; Şahin, O. A Cobalt (II) Complex with 6-Methylpicolinate: Synthesis, Characterization, Second- and Third-Order Nonlinear Optical Properties, and DFT Calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2016**, *98*, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.06.008>.
- (253) Kawade, V. A.; Kumbhar, A. S.; Naik, D. B.; Butcher, R. J. Synthesis, Characterization and Pulse Radiolysis of Cobalt(II) Complexes of 2-Picolinate and Polypyridyl Ligands. *Dalton Transactions* **2010**, *39* (24), 5664–5675. <https://doi.org/10.1039/b925220g>.
- (254) Mahata, P.; Natarajan, S. Pyridine- And Imidazoledicarboxylates of Zinc: Hydrothermal Synthesis, Structure, and Properties. *Eur J Inorg Chem* **2005**, No. 11, 2156–2163. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400937>.

- (255) Li, M.; Xiang, J.; Yuan, L.; Wu, S.; Chen, S.; Sun, J. Syntheses, Structures, and Photoluminescence of Three Novel Coordination Polymers Constructed from Dimeric D10 Metal Units. *Cryst Growth Des* **2006**, *6* (9), 2036–2040. <https://doi.org/10.1021/cg060042k>.
- (256) Haitao, X.; Nengwu, Z.; Hanhui, X.; Yonggang, W.; Ruyi, Y.; Enyi, Y.; Xianglin, J. *The Study on Single Crystal Structure of [Zn(Hpdc) 2 (H 2 O) 2]'2H 2 O (Hpdc 2 ^ 2,5-Pyridinedicarboxylic Acid Group)*. www.elsevier.com/locate/molstruc.
- (257) Kukovec, B. M.; Venter, G. A.; Oliver, C. L. Structural and DFT Studies on the Polymorphism of a Cadmium(II) Dipicolinate Coordination Polymer. *Cryst Growth Des* **2012**, *12* (1), 456–465. <https://doi.org/10.1021/cg201285g>.
- (258) Semerci, F.; Yeşilel, O. Z.; Soylu, M. S.; Keskin, S.; Büyükgüngör, O. A Two-Dimensional Photoluminescent Cadmium(II) Coordination Polymer Containing a New Coordination Mode of Pyridine-2,3-Dicarboxylate: Synthesis, Structure and Molecular Simulations for Gas Storage and Separation Applications. *Polyhedron* **2013**, *50* (1), 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.10.009>.
- (259) Han, Z. B.; Ma, Y.; Sun, Z. G.; You, W. S. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescent Properties of a Novel 3-D Coordination Polymer [Cd₂(Pydc)₂(H₂O)]_n (Pydc = Pyridine-2,3-Dicarboxylate). *Inorg Chem Commun* **2006**, *9* (8), 844–847. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.05.013>.
- (260) Lin, C. K.; Zhao, D.; Gao, W. Y.; Yang, Z.; Ye, J.; Xu, T.; Ge, Q.; Ma, S.; Liu, D. J. Tunability of Band Gaps in Metal-Organic Frameworks. *Inorg Chem* **2012**, *51* (16), 9039–9044. <https://doi.org/10.1021/ic301189m>.
- (261) Jin, J.; Gong, Y.; Li, L.; Han, X.; Meng, Q.; Liu, Y.; Niu, S. Spectroscopic Properties of a Series of Co(II) Coordination Polymers and the Influence of Co(II) Coordination Environment on Photoelectric Property. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2015**, *137*, 856–863. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.055>.
- (262) Torre, A. de la; Medina-Rodríguez, S.; Segura, J. C.; Fernández-Sánchez, J. F. A Polynomial-Exponent Model for Calibrating the Frequency Response of Photoluminescence-Based Sensors. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20* (16), 1–17. <https://doi.org/10.3390/s20164635>.

- (263) Ma, H.; Wang, L.; Chen, J.; Zhang, X.; Wang, L.; Xu, N.; Yang, G.; Cheng, P. A Multi-Responsive Luminescent Sensor for Organic Small-Molecule Pollutants and Metal Ions Based on a 4d-4f Metal-Organic Framework. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (11), 3526–3534. <https://doi.org/10.1039/c7dt00159b>.
- (264) Zhang, S. R.; Du, D. Y.; Qin, J. S.; Bao, S. J.; Li, S. L.; He, W. W.; Lan, Y. Q.; Shen, P.; Su, Z. M. A Fluorescent Sensor for Highly Selective Detection of Nitroaromatic Explosives Based on a 2D, Extremely Stable, Metal-Organic Framework. *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20* (13), 3589–3594. <https://doi.org/10.1002/chem.201304692>.
- (265) Lin, Y.; Zhang, X.; Chen, W.; Shi, W.; Cheng, P. Three Cadmium Coordination Polymers with Carboxylate and Pyridine Mixed Ligands: Luminescent Sensors for Fe(III) and Cr(VI) Ions in an Aqueous Medium. *Inorg Chem* **2017**, *56* (19), 11768–11778. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01790>.
- (266) Henkensmeier, D.; Cho, H.; Brela, M.; Michalak, A.; Dyck, A.; Germer, W.; Duong, N. M. H.; Jang, J. H.; Kim, H. J.; Woo, N. S.; Lim, T. H. Anion Conducting Polymers Based on Ether Linked Polybenzimidazole (PBI-OO). *Int J Hydrogen Energy* **2014**, *39* (6), 2842–2853. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.091>.
- (267) Ondrušová, S.; Hynek, J.; Demel, J.; Lang, K.; Kloda, M. Tuning the Bandgap of Cu(II) Phosphinate Coordination Polymers by Ligand Selection and Coordination Geometry. *J Solid State Chem* **2024**, *337* (May). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.124806>.
- (268) Roy, S.; Chakraborty, A.; Maji, T. K. Lanthanide-Organic Frameworks for Gas Storage and as Magneto-Luminescent Materials. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier August 15, 2014, pp 139–164. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.03.035>.
- (269) Zhang, X.; Wang, W.; Hu, Z.; Wang, G.; Uvdal, K. Coordination Polymers for Energy Transfer: Preparations, Properties, Sensing Applications, and Perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier February 1, 2015, pp 206–235. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.006>.
- (270) Sinchow, M.; Sraphaengnoi, O.; Chuasaard, T.; Yoshinari, N.; Rujiwatra, A. Polymorphism and Its Influence on Catalytic Activities of Lanthanide-Glutamate-

- Oxalate Coordination Polymers. *Inorg Chem* **2024**, *63* (17), 7735–7745. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00095>.
- (271) Yuan, G.; Zhang, C.; Shao, K. Z.; Hao, X. R.; Zhou, W. L.; Wang, F. C.; Su, Z. M. A Series of Lanthanide Coordination Polymers Based on Flexible Bis-(Imidazole-4,5-dicarboxylate) Ligand: Syntheses, Structures and Fluorescent Properties. *Inorg Chem Commun* **2019**, *99* (September 2018), 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.11.017>.
- (272) Oylumluoglu, G.; Coban, M. B.; Kocak, C.; Aygun, M.; Kara, H. 2- and 1-D Coordination Polymers of Dy(III) and Ho(III) with near Infrared and Visible Luminescence by Efficient Charge-Transfer Antenna Ligand. *J Mol Struct* **2017**, *1146*, 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.020>.
- (273) Huang, X. H.; Shi, L.; Ying, S. M.; Yan, G. Y.; Liu, L. H.; Sun, Y. Q.; Chen, Y. P. Two Lanthanide Metal-Organic Frameworks as Sensitive Luminescent Sensors for the Detection of Cr²⁺ and Cr₂O₇²⁻ in Aqueous Solutions. *CrystEngComm* **2018**, *20* (2), 189–197. <https://doi.org/10.1039/c7ce01781b>.
- (274) Qu, X. L.; Yan, B. Stable Tb(III)-Based Metal-Organic Framework: Structure, Photoluminescence, and Chemical Sensing of 2-Thiazolidinethione-4-Carboxylic Acid as a Biomarker of CS 2. *Inorg Chem* **2019**, *58* (1), 524–534. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02738>.
- (275) Gagné, O. C. Bond-Length Distributions for Ions Bonded to Oxygen: Results for the Lanthanides and Actinides and Discussion of the f-Block Contraction: Results. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* **2018**, *74* (1), 49–62. <https://doi.org/10.1107/S2052520617017425>.
- (276) Pyykko, E. *Relativistic Effects in Structural Chemistry*.
- (277) Cotton, S. A.; Raithby, P. R. Systematics and Surprises in Lanthanide Coordination Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. June 1, 2017, pp 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.011>.
- (278) Singh, U. P.; Kumar, R. Structural and Thermal Properties of Some Neodymium (III) Complexes. *J Mol Struct* **2007**, *837* (1–3), 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.022>.

- (279) Sun, Y. L.; Feng, X.; Guo, N.; Wang, L. Y.; Li, R. F.; Bai, R. F. A Novel Europium Coordination Polymer Based on Mixed Carboxylic Acid Ligands: Synthesis, Structure and Luminescence. *Inorg Chem Commun* **2016**, *67*, 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.03.006>.
- (280) Zhu, T.; Ikarashi, K.; Ishigaki, T.; Uematsu, K.; Toda, K.; Okawa, H.; Sato, M. Structure and Luminescence of Sodium and Lanthanide(III) Coordination Polymers with Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid. *Inorganica Chim Acta* **2009**, *362* (10), 3407–3414. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.01.036>.
- (281) Li, J.; Zhang, X.; Yue, B.; Wang, A.; Kong, L.; Zhou, J.; Chu, H.; Zhao, Y. Preparation, Crystal Structure and Luminescence Properties of Lanthanide Complexes with 2,4,6-Tri(Pyridin-2-yl)-1,3,5-Triazine and Organic Carboxylic Acid. *Crystals (Basel)* **2017**, *7* (5). <https://doi.org/10.3390/cryst7050139>.
- (282) Zhao, X.; Wu, J.; Tian, W. Terbium(III)-Based Coordination Polymer with Millimeter-Size Single Crystals and High Selectivity and Sensitivity for Folic Acid. *CrystEngComm* **2023**, *25* (6), 945–952. <https://doi.org/10.1039/d2ce01608g>.
- (283) Wang, H.; Li, H.; Chen, X. Structure and Luminescent Properties of Nd(III) and Tb(III) Coordination Polymers with 2,4,6-Pyridinetricarboxylate. *Struct Chem* **2024**. <https://doi.org/10.1007/s11224-024-02358-6>.
- (284) García-Valdivia, A. A.; Cepeda, J.; Fernández, B.; Medina-O'donnell, M.; Oyarzabal, I.; Parra, J.; Jannus, F.; Choquesillo-Lazarte, D.; García, J. A.; Lupiáñez, J. A.; Gómez-Ruiz, S.; Reyes-Zurita, F.; Rodríguez-Diéguez, A. 5-Aminopyridine-2-Carboxylic Acid as Appropriate Ligand for Constructing Coordination Polymers with Luminescence, Slow Magnetic Relaxation and Anti-Cancer Properties. *J Inorg Biochem* **2020**, *207*. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2020.111051>.
- (285) Łyszczek, R.; Mazur, L. Polynuclear Complexes Constructed by Lanthanides and Pyridine-3,5-Dicarboxylate Ligand: Structures, Thermal and Luminescent Properties. *Polyhedron* **2012**, *41* (1), 7–19. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.04.009>.
- (286) He, S. M.; Sun, S. J.; Zheng, J. R.; Zhang, J. J. Molecular Spectrum of Lanthanide Complexes with 2,3-Dichlorobenzoic Acid and 2,2-Bipyridine. *Spectrochim Acta*

A Mol Biomol Spectrosc **2014**, *123*, 211–215.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.023>.

ANNEXE/APPENDICE**Informations supplémentaires**

ANNEXE 1

Informations supplémentaires : chapitre III

Tableau S.1 Géométrie des liaisons hydrogène du ligand **4**

D-H...A	d _H (D-H)	d _H (H...A)	d _H (D...A)	D-H...A
O4-H4B...O2	0.84	1.61	2.445(7)	169.9
N4-H4...O6	0.88	1.98	2.781(5)	151.6
N5-H5A...N3 ¹	0.88	2.09	2.962(6)	174.2
N5-H5B...F3	0.88	2.45	3.280(6)	157.1
N5-H5B...O3	0.88	2.16	2.838(5)	133.5
N6-H6A...O3 ¹	0.88	2.05	2.929(5)	176.6
N6-H6B...O5 ¹	0.88	2.46	3.030(6)	123.3
N6-H6B...O6	0.88	2.20	2.954(5)	143.3
O6-H6D...O5 ²	0.87	2.00	2.865(6)	173.6

¹-X, 1-Y, 1-Z; ²1-X, 1-Y, 1-Z

Tableau S.2 Géométrie des liaisons hydrogène du ligand **6**

D-H...A	d _H (D-H)	d _H (H...A)	d _H (D...A)	D-H...A
N5-H5A...O1 ¹	0.842(17)	2.231(17)	3.072(2)	180(3)
N5-H5B...N1 ¹	0.856(17)	2.178(18)	3.018(2)	167(3)
N6-H6B...O1	0.859(17)	2.114(19)	2.949(2)	164(3)

¹1/2-X, -1/2+Y, 3/2-Z

Tableau S.3 Données cristallographique des ligands 4 et 6

Compound	4	6
Crystallization	TFA/ H ₂ O	DMSO
Formula	C ₂₂ H ₂₀ N ₁₂ O ₂ ²⁺ • 2(C ₂ F ₃ O ₂) ⁻ • 2(C ₂ HF ₃ O ₂) • 2(H ₂ O)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₂ • 2H ₂ O
M _w	974.63	951.25
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Radiation	CuKα	GaKα
λ (Å)	1.54178	1.34139
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	5.4090(5)	9.5299(4)
<i>b</i> (Å)	11.0318(11)	14.5383(6)
<i>c</i> (Å)	16.4566(16)	16.5063(7)
α (°)	94.017(5)	90
β (°)	98.530(5)	92.808(2)
γ (°)	99.166(5)	90
V (Å ³)	954.30(16)	2284.18(17)
Z	1	2
F (000)	494.0	1004.0
ρ _{calc} g cm ⁻³	1.696	1.383
T (K)	100	150
μ (mm ⁻¹)	1.510	2.154
Measured	13559	68544
Unique	3537	5227
<i>R</i> _{int}	0.0445	0.0554
Observed <i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)	2089	4955
<i>R</i> _{<i>I</i>} , <i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)	0.0858	0.0509
<i>R</i> _{<i>I</i>} , all data	0.1217	0.0524
ω <i>R</i> ₂ , <i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)	0.2532	0.1532
ω <i>R</i> ₂ , all data	0.3029	0.1545
GoF	1.024	1.057
CCDC number	2086621	2086622

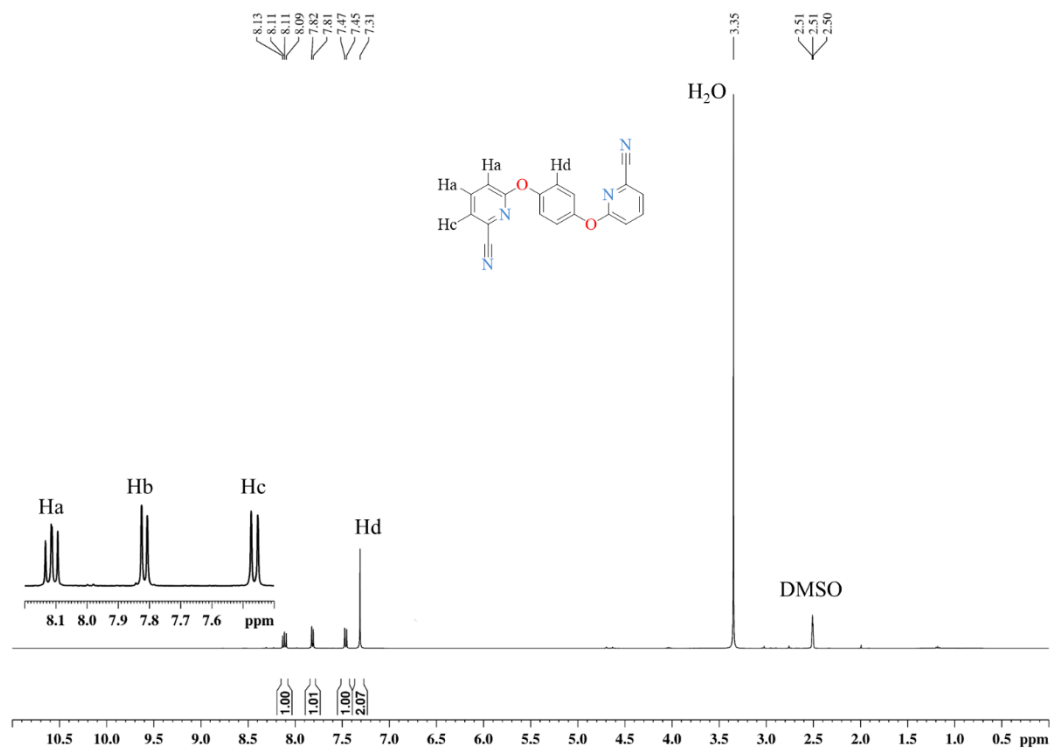


Figure S.7.1 RMN proton (^1H 400MHz) de **1** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

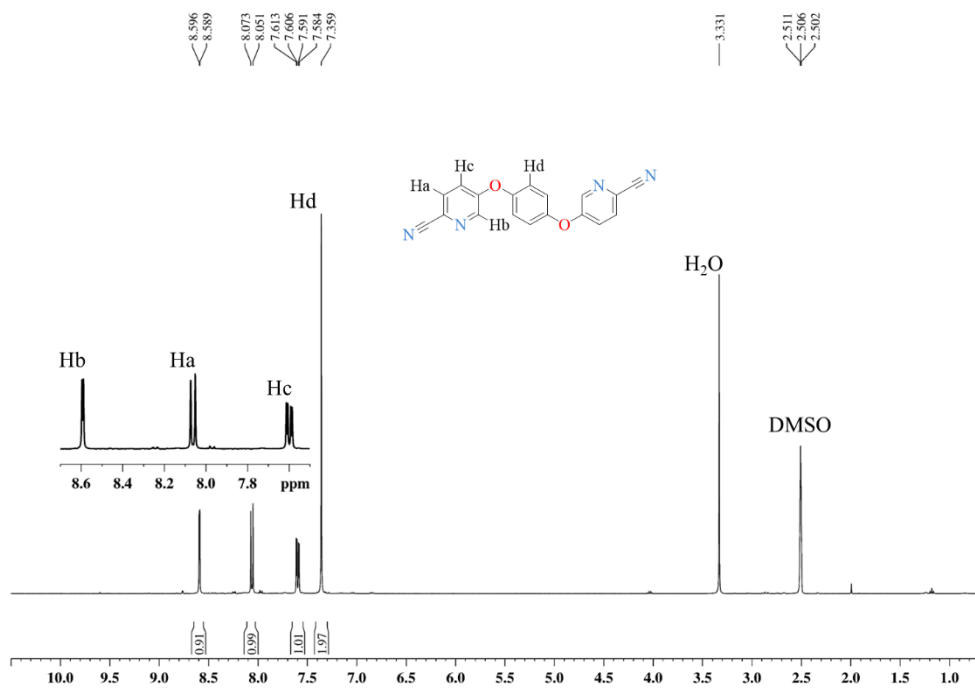


Figure S.7.2 RMN proton ^1H (400 MHz) de **2** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

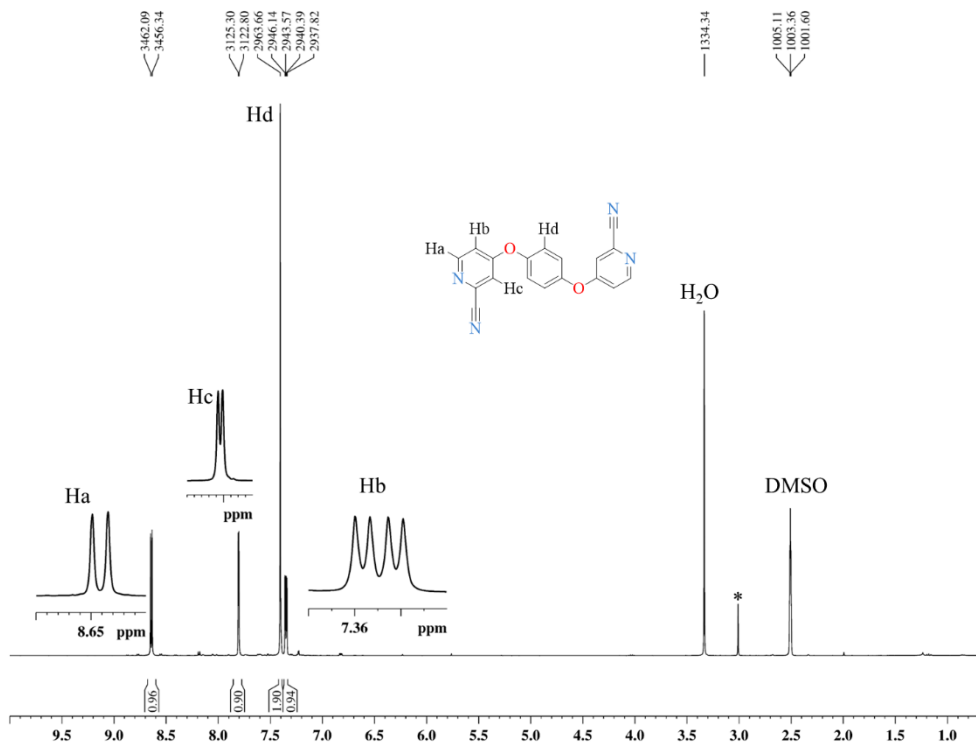


Figure S.7.3 RMN proton ^1H (400 MHz) de **3** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

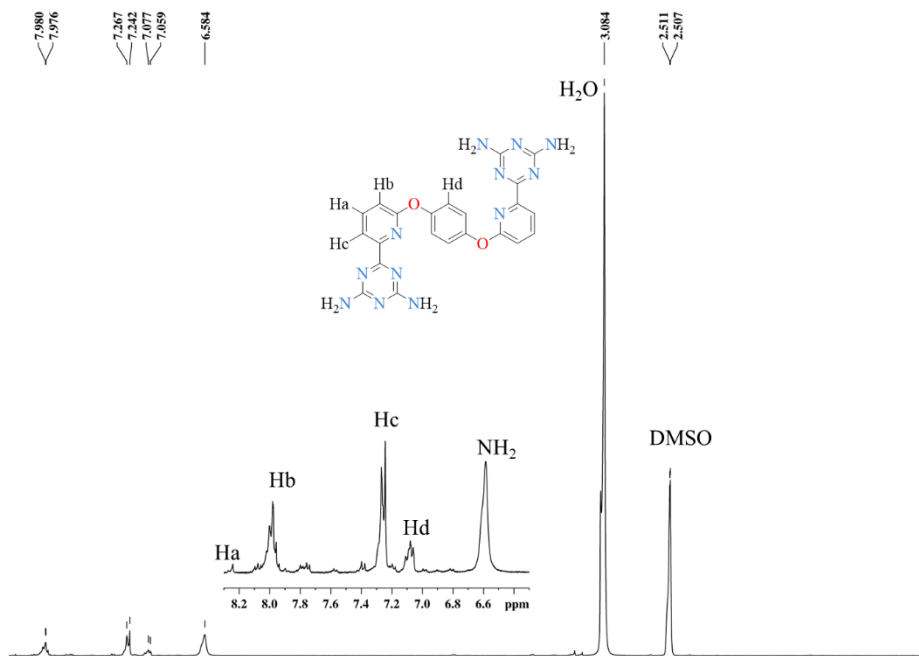


Figure S.7.4 RMN proton ^1H (400 MHz) de **4** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

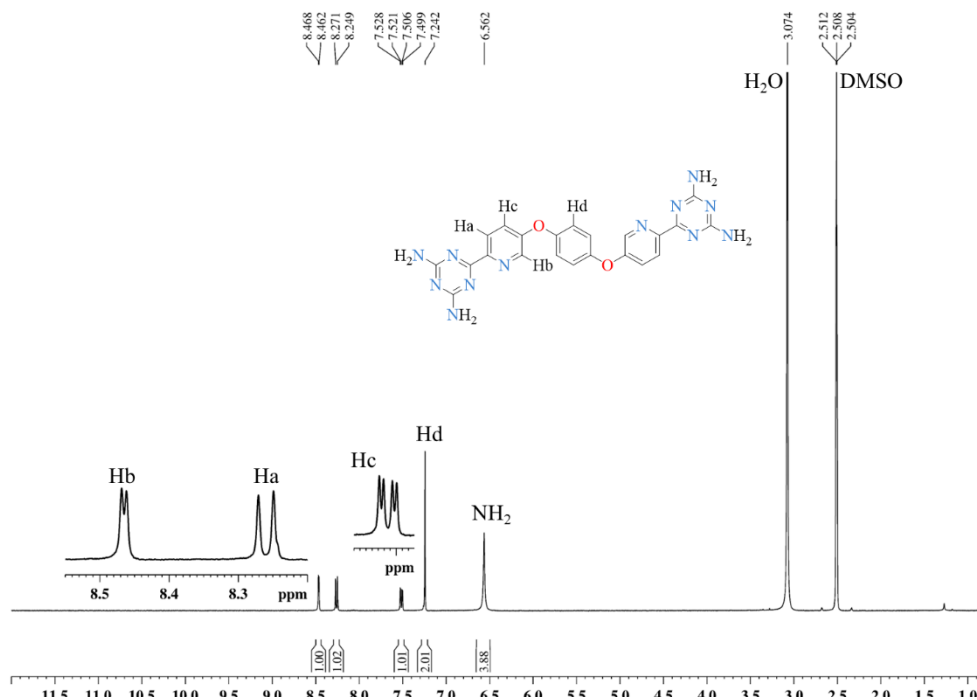


Figure S.7.5 RMN proton ^1H (400 MHz) de **5** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

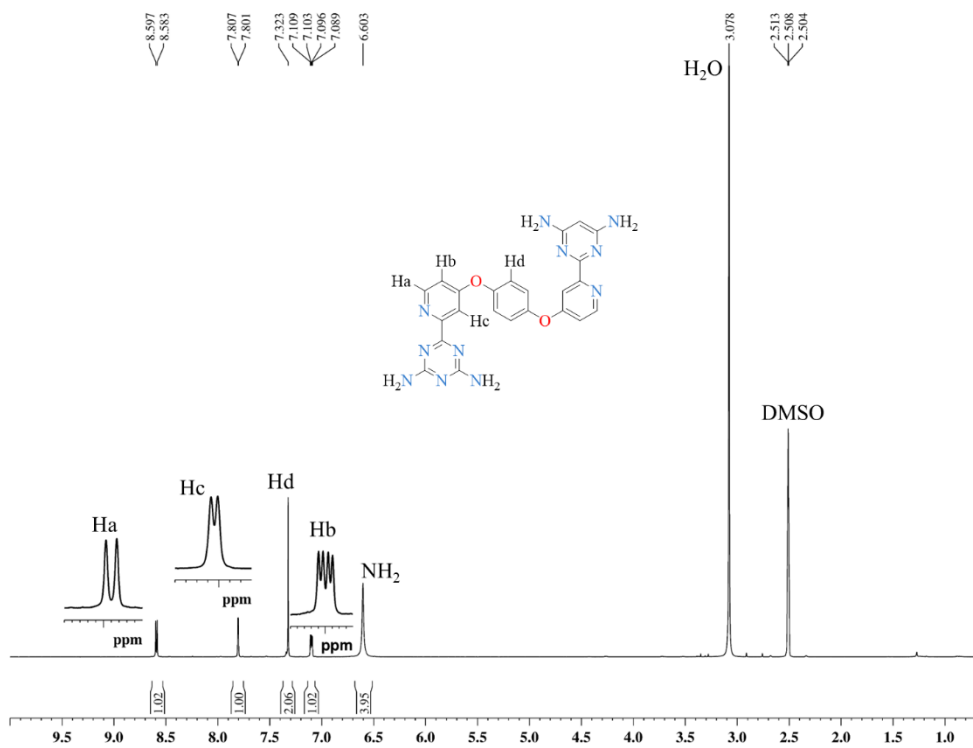


Figure S.7.6 RMN proton ^1H (400 MHz) de **6** dans le $\text{DMSO-}d_6$.

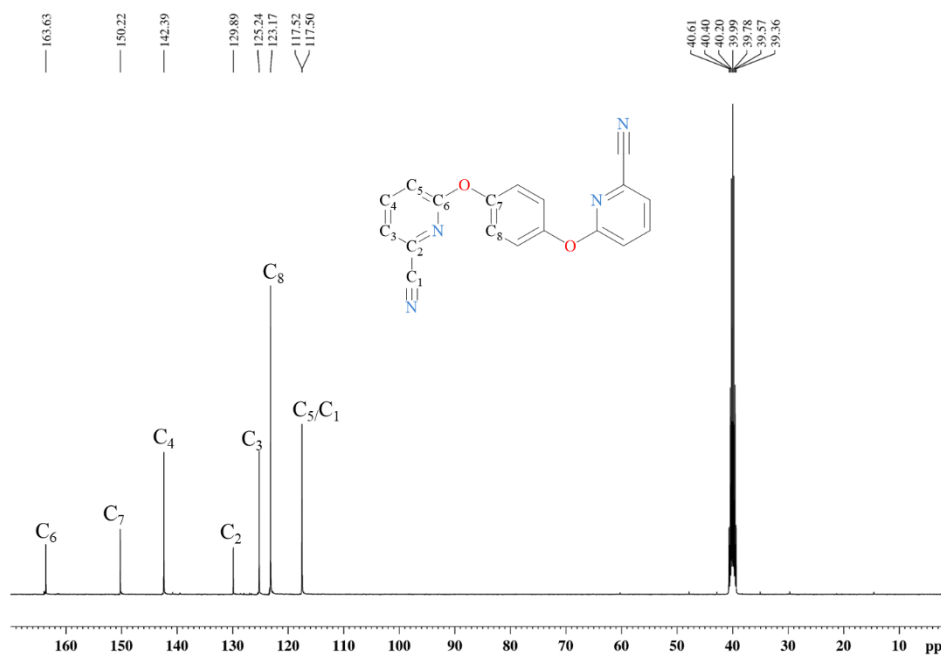


Figure S.7.7 RMN carbone ^{13}C (400 MHz) du composé **1** dans $\text{DMSO-}d_6$.

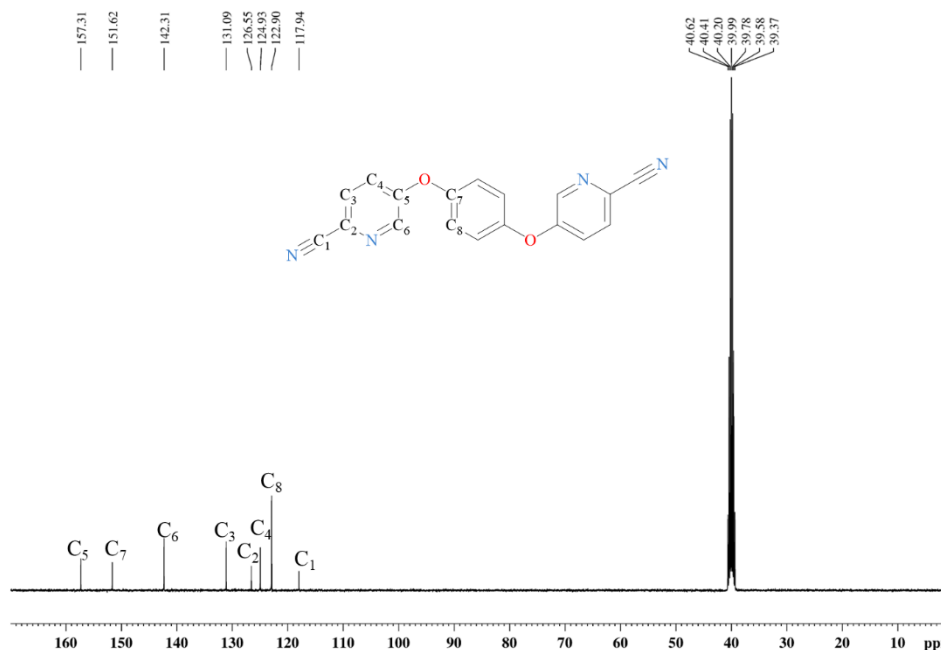


Figure S.7.8 RMN carbone ^{13}C (400 MHz) du composé **2** dans $\text{DMSO-}d_6$.

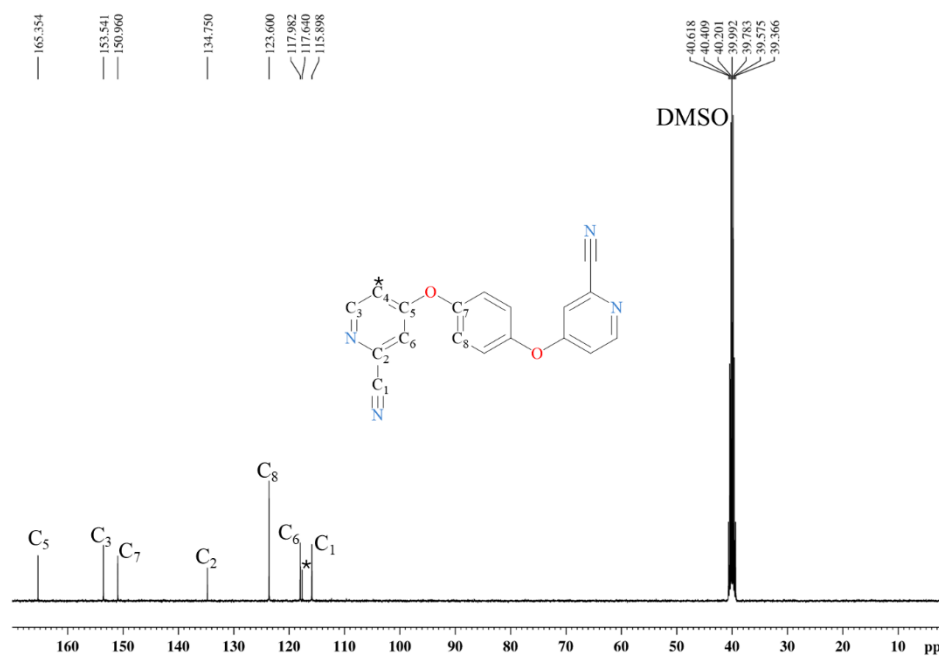


Figure S.7.9 RMN carbone ^{13}C (400 MHz) du composés **3** dans $\text{DMSO-}d_6$.

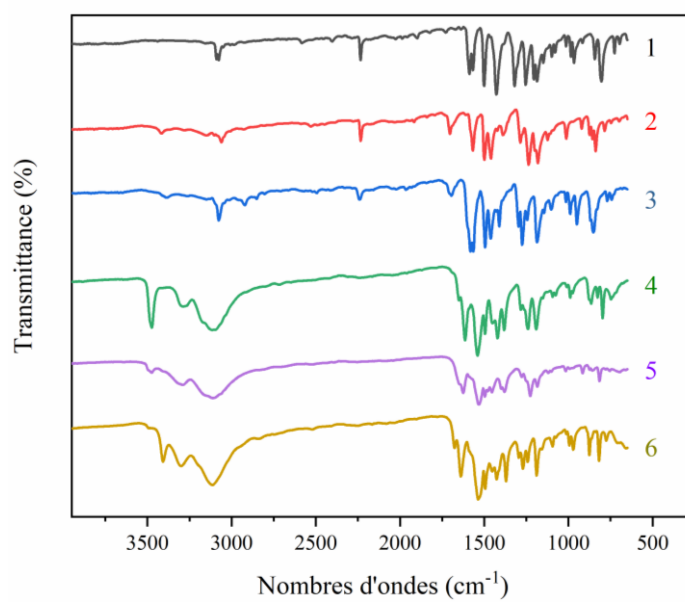


Figure S.7.10 Spectre Infrarouge a transformée de Fourier des composés **1** à **6**.

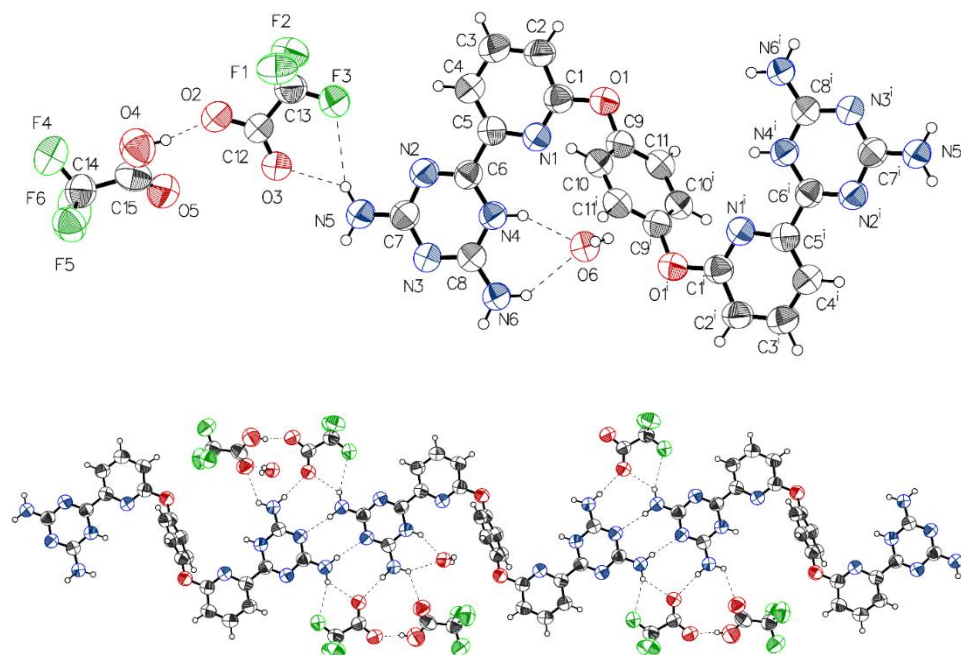


Figure S.7.11 Représentation des ellipsoïdes de déplacement thermique des atomes du composé **4** cristallisé dans le TFA/H₂O.

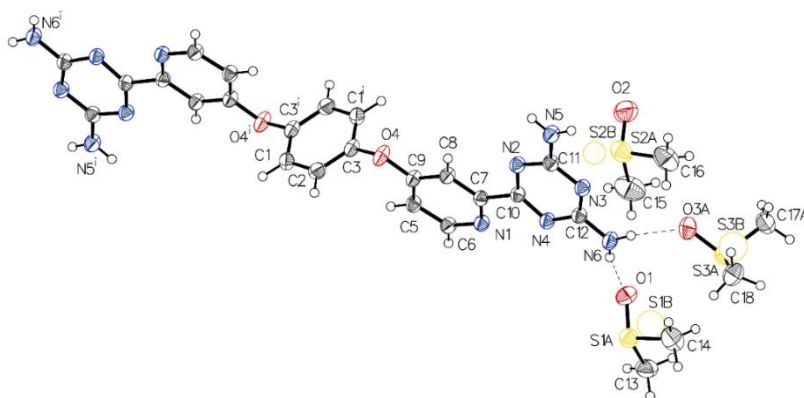
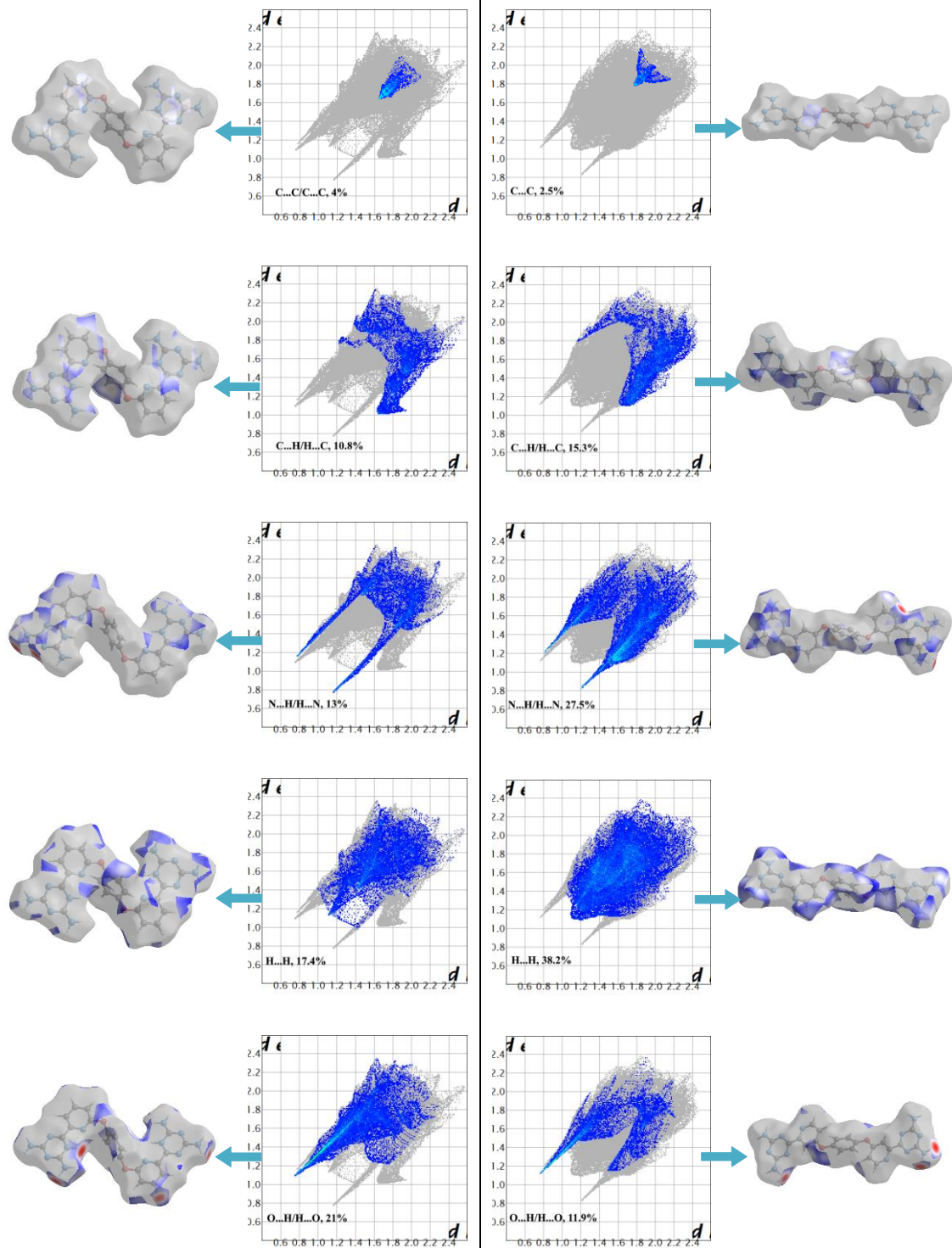


Figure S.7.12 Représentation des ellipsoïdes de déplacement thermique des atomes du composé **6** cristallisé dans le DMSO.



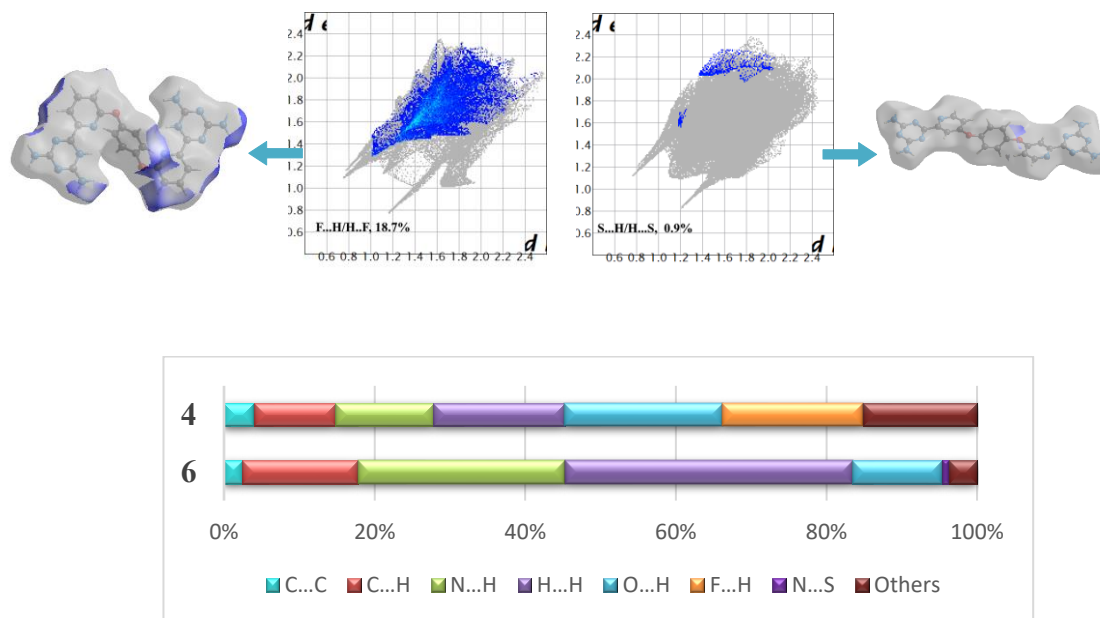


Figure S.7.13 Diagramme d’empreinte digitale de **4** (gauche) et **6** (droite), en bas distributions de contacts correspondantes.

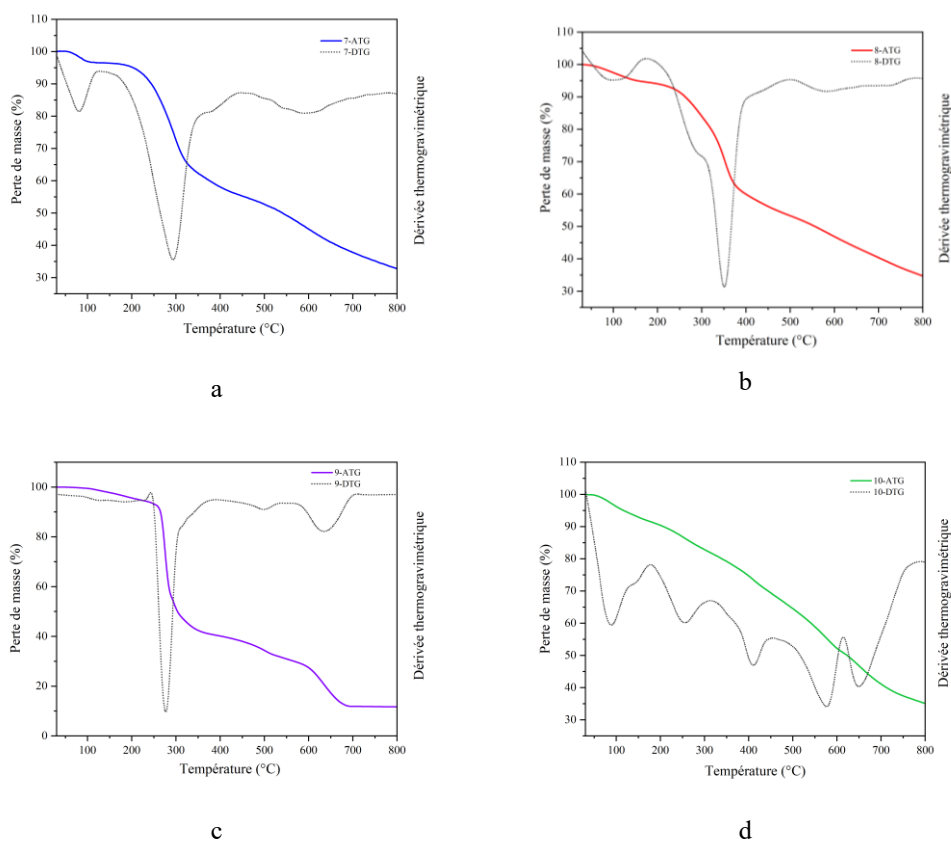


Figure S.7.14 Thermogravimétrie et dérivé gravimétrique des composés 7-10.

Tableau S.4 Distances interatomiques du ligand 4.

Atom	Atom	$d_a/\text{Å}$	Atom	Atom	$d_a/\text{Å}$
F1	C13	1.337(7)	N2	C6	1.307(6)
F2	C13	1.354(6)	N2	C7	1.372(7)
F3	C13	1.298(6)	N3	C7	1.352(6)
O2	C12	1.239(6)	N3	C8	1.316(6)
O3	C12	1.228(6)	N4	C6	1.354(6)
C12	C13	1.517(8)	N4	C8	1.367(6)
F4	C15	1.317(7)	N5	C7	1.320(6)
F5	C15	1.331(7)	N6	C8	1.323(6)
F6	C15	1.316(7)	C1	C2	1.396(7)
O4	C14	1.266(7)	C2	C3	1.365(7)
O5	C14	1.182(7)	C3	C4	1.394(7)
C14	C15	1.563(9)	C4	C5	1.358(7)
O1	C1	1.371(6)	C5	C6	1.483(7)
O1	C9	1.400(6)	C9	C10	1.386(7)

Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$	Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$
N1	C1	1.303(6)	C9	C11	1.385(7)
N1	C5	1.355(6)	C10	C11 ¹	1.385(7)

¹2-X,1-Y,2-Z

Tableau S.5 Angles interatomiques de **4**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O2	C12	C13	111.8(5)	O1	C1	C2	115.0(4)
O3	C12	O2	129.7(5)	N1	C1	O1	119.6(4)
O3	C12	C13	118.5(5)	N1	C1	C2	125.4(5)
F1	C13	F2	104.2(4)	C3	C2	C1	117.5(5)
F1	C13	C12	113.9(5)	C2	C3	C4	118.9(5)
F2	C13	C12	109.7(5)	C5	C4	C3	118.3(5)
F3	C13	F1	107.3(5)	N1	C5	C4	124.3(5)
F3	C13	F2	107.2(5)	N1	C5	C6	114.6(4)
F3	C13	C12	113.8(5)	C4	C5	C6	121.0(4)
O4	C14	C15	110.2(5)	N2	C6	N4	122.5(5)
O5	C14	O4	128.2(7)	N2	C6	C5	119.2(4)
O5	C14	C15	121.5(6)	N4	C6	C5	118.3(4)
F4	C15	F5	107.3(5)	N3	C7	N2	125.4(4)
F4	C15	C14	113.4(5)	N5	C7	N2	115.7(4)
F5	C15	C14	110.4(5)	N5	C7	N3	118.9(5)
F6	C15	F4	108.1(5)	N3	C8	N4	120.4(4)
F6	C15	F5	108.0(5)	N3	C8	N6	121.7(4)
F6	C15	C14	109.5(4)	N6	C8	N4	117.8(4)
C1	O1	C9	117.9(4)	C10	C9	O1	120.2(4)
C1	N1	C5	115.6(4)	C11	C9	O1	118.1(4)
C6	N2	C7	115.0(4)	C11	C9	C10	121.4(4)
C8	N3	C7	116.7(4)	C11 ¹	C10	C9	119.1(5)
C6	N4	C8	119.9(4)	C10 ¹	C11	C9	119.4(4)

¹2-X,1-Y,2-Z

Tableau S.6 Angles interatomiques de **6**.

Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$	Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$
O4	C3	1.402(2)	C5	C6	1.385(3)
O4	C9	1.371(2)	C5	C9	1.387(3)
N1	C6	1.338(2)	C7	C8	1.389(2)
N1	C7	1.343(2)	C7	C10	1.497(2)
N2	C10	1.331(2)	C8	C9	1.387(3)

Atom	Atom	$d_a / \text{\AA}$	Atom	Atom	$d_a / \text{\AA}$
N2	C11	1.359(2)	S1A	O1	1.5124(17)
N3	C11	1.345(2)	S1A	C13	1.772(3)
N3	C12	1.342(2)	S1A	C14	1.779(3)
N4	C10	1.334(2)	S2A	O2	1.502(2)
N4	C12	1.359(2)	S2A	C15	1.776(4)
N5	C11	1.336(2)	S2A	C16	1.767(4)
N6	C12	1.342(2)	S3A	O3A	1.4959(19)
C1	C2	1.393(3)	S3A	C17A	1.782(3)
C1	C3 ¹	1.383(3)	S3A	C18	1.789(3)
C2	C3	1.382(3)			

¹-1-X,1-Y,1-Z

Tableau S.7 Angles interatomiques de **6**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C9	O4	C3	117.22(15)	N2	C10	N4	127.33(17)
C6	N1	C7	117.06(16)	N2	C10	C7	115.27(16)
C10	N2	C11	114.15(16)	N4	C10	C7	117.39(16)
C12	N3	C11	114.51(16)	N3	C11	N2	124.86(17)
C10	N4	C12	113.09(16)	N5	C11	N2	116.35(17)
C3 ¹	C1	C2	119.07(18)	N5	C11	N3	118.78(17)
C3	C2	C1	118.41(19)	N3	C12	N4	126.00(17)
C1 ¹	C3	O4	118.35(18)	N3	C12	N6	117.68(17)
C2	C3	O4	118.97(18)	N6	C12	N4	116.31(17)
C2	C3	C1 ¹	122.52(18)	O1	S1A	C13	106.79(12)
C6	C5	C9	117.62(17)	O1	S1A	C14	105.46(12)
N1	C6	C5	124.27(17)	C13	S1A	C14	97.71(17)
N1	C7	C8	123.20(16)	O2	S2A	C15	106.19(17)
N1	C7	C10	118.12(16)	O2	S2A	C16	105.52(15)
C8	C7	C10	118.67(16)	C16	S2A	C15	97.9(2)
C9	C8	C7	118.35(17)	O3A	S3A	C17A	106.12(12)
O4	C9	C5	124.68(17)	O3A	S3A	C18	105.29(12)
O4	C9	C8	115.82(17)	C17A	S3A	C18	97.97(14)
C8	C9	C5	119.50(17)				

¹-1-X,1-Y,1-Z

Tableau S.8 Distances interatomiques de 7.

Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$	Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$
Cu1	N1	2.002(4)	C4	C5	1.355(7)
Cu1	N2	1.993(4)	C5	C6	1.476(6)
Cu1	N3	1.935(4)	C9	C10	1.481(9)
Cu1	N8	2.157(5)	C11	C12	1.325(9)
Cu1	N9	2.055(5)	C11	C13	1.373(9)
O1	C1	1.358(6)	C12	C13 ¹	1.400(7)
O1	C11	1.416(5)	N8	C14	1.123(7)
N1	C1	1.331(5)	C14	C15	1.439(8)
N1	C5	1.367(6)	N9	C16	1.126(8)
N2	C6	1.345(6)	N9	C16A	1.132(9)
N2	C8	1.349(5)	C16	C17	1.440(9)
N3	C9	1.305(7)	C16A	C17A	1.439(9)
N4	C8	1.347(7)	F1	B1	1.376(11)
N4	C9	1.428(8)	F2	B1	1.403(14)
N5	C7	1.337(8)	F3	B1	1.393(12)
N5	C8	1.348(6)	F4	B1	1.398(11)
N6	C7	1.345(7)	B2	F5 ²	1.368(11)
N7	C6	1.306(6)	B2	F5	1.368(11)
N7	C7	1.358(6)	B2	F6A	1.341(10)
C1	C2	1.391(7)	B2	F6A ²	1.341(10)
C2	C3	1.370(7)	B2	F6B	1.383(15)
C3	C4	1.373(7)	B2	F6B ²	1.383(15)

¹2-X,+Y,1-Z; ²1-X,+Y,1-Z

Tableau S.9 Angles interatomiques de 7.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Cu1	N8	93.02(18)	N6	C7	N7	114.2(5)
N1	Cu1	N9	99.78(19)	N4	C8	N2	119.7(4)
N2	Cu1	N1	81.61(15)	N5	C8	N2	123.2(5)
N2	Cu1	N8	127.3(2)	N5	C8	N4	117.1(4)
N2	Cu1	N9	142.4(2)	N3	C9	N4	122.1(5)
N3	Cu1	N1	170.54(17)	N3	C9	C10	122.4(6)
N3	Cu1	N2	89.17(18)	N4	C9	C10	115.4(5)
N3	Cu1	N8	90.9(2)	C12	C11	O1	119.2(5)
N3	Cu1	N9	88.8(2)	C12	C11	C13	122.9(4)
N9	Cu1	N8	90.3(2)	C13	C11	O1	117.8(5)
C1	O1	C11	117.3(4)	C11	C12	C13 ¹	119.3(6)
C1	N1	Cu1	129.0(3)	C11	C13	C12 ¹	117.7(6)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C1	N1	C5	116.6(4)	C14	N8	Cu1	156.2(7)
C5	N1	Cu1	114.4(3)	N8	C14	C15	178.7(10)
C6	N2	Cu1	114.4(3)	C16	N9	Cu1	137(2)
C6	N2	C8	115.5(4)	C16A	N9	Cu1	170.2(7)
C8	N2	Cu1	129.8(4)	N9	C16	C17	160(4)
C9	N3	Cu1	129.9(4)	N9	C16A	C17A	177.7(11)
C8	N4	C9	129.1(4)	F1	B1	F2	109.9(8)
C7	N5	C8	115.6(4)	F1	B1	F3	113.1(9)
C6	N7	C7	114.3(5)	F1	B1	F4	109.6(7)
O1	C1	C2	123.5(4)	F3	B1	F2	106.4(7)
N1	C1	O1	112.8(4)	F3	B1	F4	110.4(9)
N1	C1	C2	123.7(4)	F4	B1	F2	107.2(9)
C3	C2	C1	117.7(4)	F5	B2	F5 ²	98.4(11)
C2	C3	C4	119.9(5)	F5 ²	B2	F6B ²	94(2)
C5	C4	C3	119.2(5)	F5	B2	F6B ²	123.4(13)
N1	C5	C6	113.7(4)	F6A	B2	F5	121.2(5)
C4	C5	N1	123.0(4)	F6A ²	B2	F5	97.4(7)
C4	C5	C6	123.3(4)	F6A	B2	F5 ²	97.4(7)
N2	C6	C5	115.7(4)	F6A ²	B2	F5 ²	121.2(5)
N7	C6	N2	126.2(4)	F6A	B2	F6A ²	120.6(13)
N7	C6	C5	118.1(4)	F6A ²	B2	F6B ²	33.2(15)
N5	C7	N6	120.7(5)	F6A	B2	F6B ²	111.3(12)
N5	C7	N7	125.2(4)	F6B	B2	F6B ²	123(3)

¹2-X,+Y,1-Z; ²1-X,+Y,1-Z

Tableau 7.10 Géométrie de liaison hydrogène de **7**.

D	H	A	d _H (D-H)/Å	d _H (H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N4	H4	F2 ¹	0.88	2.03	2.845(5)	153.6
N6	H6A	N5 ²	0.88	2.26	3.138(5)	173.1
N6	H6B	F2 ³	0.88	2.29	2.832(7)	120.2

¹1-X,+Y,-Z; ²1/2-X,3/2-Y,-Z; ³-1/2+X,3/2-Y,+Z

Tableau S.11 Distances interatomiques de **8**.

Atom	Atom	d _a /Å	Atom	Atom	d _a /Å
Cu1	N1	2.016(3)	C3	C4	1.392(5)
Cu1	N2	1.979(3)	C4	C5	1.367(5)
Cu1	N6	1.956(4)	C5	C6	1.481(5)

Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$	Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$
Cu1	N8	1.983(4)	C9	C10	1.493(8)
Cu1	O2	2.237(3)	C11	C12	1.375(6)
O1	C2	1.358(4)	C11	C13 ¹	1.381(6)
O1	C11	1.413(4)	C12	C13	1.384(6)
N1	C1	1.329(4)	C16	C17	1.465(8)
N1	C5	1.365(5)	N9	C14	1.122(8)
N2	C6	1.348(5)	C14	C15	1.464(9)
N2	C8	1.365(4)	B1	F1	1.337(7)
N3	C7	1.335(5)	B1	F2A	1.376(10)
N3	C8	1.335(5)	B1	F3A	1.474(11)
N4	C6	1.311(5)	B1	F4A	1.359(9)
N4	C7	1.380(4)	B1	F2B	1.288(18)
N5	C8	1.341(5)	B1	F3B	1.480(16)
N5	C9	1.347(6)	B1	F4B	1.184(15)
N6	C9	1.380(7)	B2	F5	1.380(6)
N7	C7	1.323(5)	B2	F6	1.376(6)
N8	C16	1.129(6)	B2	F7	1.385(6)
C1	C2	1.395(5)	B2	F8	1.386(6)
C2	C3	1.380(5)			

¹1-X,1-Y,2-Z

Tableau S.12 Angles interatomiques de **8**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Cu1	O2	95.29(13)	N4	C6	C5	118.5(3)
N2	Cu1	N1	81.97(12)	N3	C7	N4	124.8(3)
N2	Cu1	N8	164.06(15)	N7	C7	N3	118.9(3)
N2	Cu1	O2	99.63(13)	N7	C7	N4	116.3(3)
N6	Cu1	N1	169.42(17)	N3	C8	N2	123.7(3)
N6	Cu1	N2	90.17(17)	N3	C8	N5	116.4(3)
N6	Cu1	N8	92.36(17)	N5	C8	N2	119.9(3)
N6	Cu1	O2	93.00(15)	N5	C9	N6	126.7(5)
N8	Cu1	N1	93.32(13)	N5	C9	C10	113.4(4)
N8	Cu1	O2	95.96(14)	N6	C9	C10	119.7(5)
C2	O1	C11	116.3(3)	C12	C11	O1	119.9(4)
C1	N1	Cu1	128.7(3)	C12	C11	C13 ¹	121.8(4)
C1	N1	C5	118.1(3)	C13 ¹	C11	O1	118.3(4)
C5	N1	Cu1	113.1(2)	C11	C12	C13	118.9(4)
C6	N2	Cu1	115.2(2)	C11 ¹	C13	C12	119.3(4)
C6	N2	C8	114.7(3)	N8	C16	C17	176.8(7)
C8	N2	Cu1	130.0(3)	N9	C14	C15	179.4(7)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C8	N3	C7	116.1(3)	F1	B1	F2A	117.1(7)
C6	N4	C7	113.7(3)	F1	B1	F3A	100.7(6)
C8	N5	C9	128.2(4)	F1	B1	F4A	114.3(6)
C9	N6	Cu1	124.0(4)	F2A	B1	F3A	107.3(7)
C16	N8	Cu1	175.5(4)	F4A	B1	F2A	114.0(8)
N1	C1	C2	122.2(3)	F4A	B1	F3A	100.7(8)
O1	C2	C1	115.8(3)	F2B	B1	F3B	110.1(13)
O1	C2	C3	124.4(3)	F4B	B1	F2B	115.8(16)
C3	C2	C1	119.7(3)	F4B	B1	F3B	111.2(14)
C2	C3	C4	117.8(3)	F5	B2	F7	110.2(4)
C5	C4	C3	119.8(3)	F5	B2	F8	109.6(4)
N1	C5	C4	122.3(3)	F6	B2	F5	109.3(4)
N1	C5	C6	115.0(3)	F6	B2	F7	109.7(4)
C4	C5	C6	122.7(3)	F6	B2	F8	109.1(4)
N2	C6	C5	114.6(3)	F7	B2	F8	108.9(4)
N4	C6	N2	126.9(3)				

¹1-X,1-Y,2-Z

Tableau S.13 Géométrie des liaisons hydrogène de **8**.

D	H	A	d _H (D-H)/Å	d _H (H-A)/Å	d _H (D-A)/Å	D-H-A/°
N5	H5	O3	0.88	1.92	2.789(4)	169.9
N6	H6	F3A ¹	0.88	2.27	3.009(8)	141.4
N6	H6	F3A ²	0.88	2.20	2.867(8)	131.8
N7	H7A	F6 ³	0.88	2.06	2.900(4)	158.7
N7	H7B	F1 ⁴	0.88	2.04	2.908(5)	168.9
O2	H2A	N9	0.98	2.49	3.064(8)	117.2
O2	H2B	F1	0.98	1.83	2.795(5)	166.6

¹-1+X,+Y,+Z; ²1-X,-Y,1-Z; ³-X,1-Y,-Z; ⁴1-X,1-Y,1-Z

Tableau S.14 Distances interatomiques de **9**.

Atom	Atom	d _a /Å	Atom	Atom	d _a /Å
Co01	O2	2.086(5)	N7	C2	1.325(9)
Co01	N4	2.074(6)	N5	C14	1.126(10)
Co01	N1	2.130(6)	N6	C12	1.156(10)
Co01	N5	2.119(6)	C3	C4	1.481(10)
Co01	N6	2.087(7)	C8	C7	1.399(10)
Co01	O11	2.189(5)	C6	C5	1.384(10)

Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$	Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$
C11	O3	1.433(5)	C6	C7	1.391(11)
C11	O4	1.416(6)	C9	C11 ¹	1.352(11)
C11	O6	1.446(6)	C9	C10	1.395(11)
C11	O5	1.439(6)	C4	C5	1.387(10)
O1	C9	1.388(9)	C11	C10	1.400(11)
O1	C7	1.356(8)	C12	C13	1.437(11)
N4	C8	1.325(8)	C14	C16	1.436(11)
N4	C4	1.369(8)	C12	O7	1.456(11)
N2	C2	1.333(8)	C12	O8	1.461(9)
N2	C1	1.324(8)	C12	O9	1.417(8)
N3	C2	1.366(9)	C12	O10	1.397(9)
N3	C3	1.322(9)	C12	O8A	1.456(14)
N1	C3	1.347(9)	C12	O9A	1.440(11)
N1	C1	1.358(8)	C12	O10A	1.359(11)
N8	C1	1.348(9)	C12	O7A	1.471(11)

¹2-X,1-Y,1-Z

Tableau S.15 Angles interatomiques de **9**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O2	Co01	N1	90.6(2)	N3	C3	N1	125.5(6)
O2	Co01	N5	86.9(2)	N3	C3	C4	118.0(6)
O2	Co01	O11	82.3(2)	N1	C3	C4	116.5(6)
N4	Co01	O2	94.5(2)	N4	C8	C7	121.3(7)
N4	Co01	N1	78.8(2)	C5	C6	C7	119.2(7)
N4	Co01	N5	97.4(2)	O1	C9	C10	120.5(7)
N4	Co01	N6	93.1(2)	C11 ¹	C9	O1	117.4(7)
N4	Co01	O11	176.4(2)	C11 ¹	C9	C10	122.0(7)
N1	Co01	O11	99.4(2)	N4	C4	C3	115.3(6)
N5	Co01	N1	175.3(2)	N4	C4	C5	121.4(6)
N5	Co01	O11	84.2(2)	C5	C4	C3	123.2(6)
N6	Co01	O2	170.7(2)	N2	C1	N1	124.6(6)
N6	Co01	N1	96.2(2)	N2	C1	N8	118.6(6)
N6	Co01	N5	86.8(3)	N8	C1	N1	116.8(6)
N6	Co01	O11	90.3(2)	C6	C5	C4	118.9(7)
O3	C11	O6	109.8(4)	C9 ¹	C11	C10	119.6(8)
O3	C11	O5	108.7(4)	O1	C7	C8	114.6(6)
O4	C11	O3	110.5(4)	O1	C7	C6	126.0(7)
O4	C11	O6	108.6(4)	C6	C7	C8	119.3(7)
O4	C11	O5	109.0(4)	N6	C12	C13	177.6(9)
O5	C11	O6	110.3(4)	N5	C14	C16	179.0(9)
C7	O1	C9	120.4(6)	C9	C10	C11	118.4(7)
C8	N4	Co01	124.7(5)	O7	C12	O8	109.9(7)

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C8	N4	C4	119.8(6)	O9	Cl2	O7	109.4(6)
C4	N4	Co01	115.4(4)	O9	Cl2	O8	109.0(5)
C1	N2	C2	116.0(6)	O10	Cl2	O7	104.0(6)
C3	N3	C2	114.9(6)	O10	Cl2	O8	114.1(6)
C3	N1	Co01	113.8(4)	O10	Cl2	O9	110.3(6)
C3	N1	C1	114.6(6)	O9A	Cl2	O8A	103.3(7)
C1	N1	Co01	131.5(5)	O9A	Cl2	O7A	102.1(7)
C14	N5	Co01	163.4(7)	O10A	Cl2	O8A	115.7(9)
C12	N6	Co01	161.8(6)	O10A	Cl2	O9A	110.7(8)
N2	C2	N3	124.3(6)	O10A	Cl2	O7A	112.0(8)
N7	C2	N2	119.4(6)	O7A	Cl2	O8A	111.9(8)
N7	C2	N3	116.3(6)				

¹2-X,1-Y,1-Z

Tableau S.16 Distances interatomiques de **10**.

Atom	Atom	d _a /Å	Atom	Atom	d _a /Å
Zn01	O2	2.134(2)	C1	C2	1.380(4)
Zn01	O3	2.183(2)	C1	C9	1.490(4)
Zn01	N00K	2.118(2)	C2	C3	1.390(4)
Zn01	N1	2.083(2)	C3	C4	1.389(4)
Zn01	N2	2.124(2)	C4	C5	1.396(4)
Zn01	N7	2.130(2)	C6	C7	1.385(4)
O1	C4	1.350(3)	C6	C8 ¹	1.376(4)
O1	C6	1.409(3)	C7	C8	1.386(4)
N00K	C16	1.137(4)	C12	C13	1.448(4)
N1	C1	1.350(4)	C16	C17	1.458(4)
N1	C5	1.326(4)	F1	B1	1.374(4)
N2	C9	1.349(4)	F2	B1	1.393(4)
N2	C11	1.359(4)	F3	B1	1.415(4)
N3	C9	1.316(4)	F4	B1	1.361(4)
N3	C10	1.361(4)	F5	B2	1.391(4)
N4	C10	1.340(4)	F6	B2	1.376(4)
N4	C11	1.343(4)	F7	B2	1.376(4)
N5	C10	1.327(4)	F8	B2	1.407(4)
N6	C11	1.321(4)	N8	C14	1.145(4)
N7	C12	1.130(4)	C14	C15	1.447(5)

¹-X,1-Y,2-Z

Tableau S.17 Angles interatomiques de **10**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O2	Zn01	O3	83.56(8)	O1	C4	C5	115.2(3)
N00K	Zn01	O2	168.36(9)	C3	C4	C5	118.7(3)
N00K	Zn01	O3	87.04(9)	N1	C5	C4	122.1(3)
N00K	Zn01	N2	96.88(9)	C7	C6	O1	120.7(3)
N00K	Zn01	N7	87.03(10)	C8 ¹	C6	O1	116.7(3)
N1	Zn01	O2	97.25(8)	C8 ¹	C6	C7	122.4(3)
N1	Zn01	O3	176.96(9)	C6	C7	C8	118.9(3)
N1	Zn01	N00K	92.50(9)	C6 ¹	C8	C7	118.7(3)
N1	Zn01	N2	79.04(9)	N2	C9	C1	116.1(2)
N1	Zn01	N7	97.65(9)	N3	C9	N2	126.2(3)
N2	Zn01	O2	91.24(9)	N3	C9	C1	117.7(3)
N2	Zn01	O3	98.02(8)	N4	C10	N3	125.0(3)
N2	Zn01	N7	174.95(9)	N5	C10	N3	116.9(3)
N7	Zn01	O2	85.37(9)	N5	C10	N4	118.1(3)
N7	Zn01	O3	85.34(9)	N4	C11	N2	123.3(3)
C4	O1	C6	119.3(2)	N6	C11	N2	118.2(3)
C16	N00K	Zn01	163.7(2)	N6	C11	N4	118.4(3)
C1	N1	Zn01	114.95(18)	N7	C12	C13	179.3(4)
C5	N1	Zn01	125.3(2)	N00K	C16	C17	178.8(3)
C5	N1	C1	119.6(3)	F1	B1	F2	110.4(3)
C9	N2	Zn01	113.69(18)	F1	B1	F3	108.8(3)
C9	N2	C11	115.2(2)	F2	B1	F3	107.0(3)
C11	N2	Zn01	131.1(2)	F4	B1	F1	113.6(3)
C9	N3	C10	114.3(2)	F4	B1	F2	110.1(3)
C10	N4	C11	115.9(2)	F4	B1	F3	106.7(3)
C12	N7	Zn01	163.9(2)	F5	B2	F8	108.9(3)
N1	C1	C2	121.4(3)	F6	B2	F5	109.4(3)
N1	C1	C9	116.1(2)	F6	B2	F8	108.5(3)
C2	C1	C9	122.6(3)	F7	B2	F5	110.2(3)
C1	C2	C3	119.6(3)	F7	B2	F6	111.3(3)
C4	C3	C2	118.5(3)	F7	B2	F8	108.5(3)
O1	C4	C3	126.0(3)	N8	C14	C15	178.9(4)

¹-X,1-Y,2-Z

ANNEXE 2

INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES : CHAPITRE IV

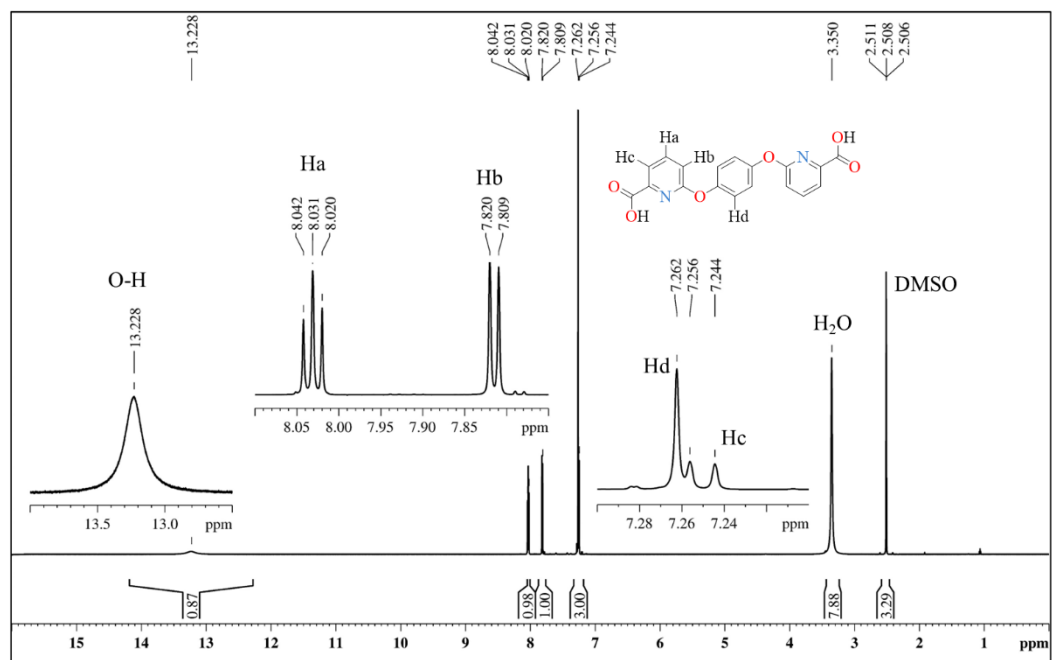


Figure S.7.15 RMN proton ^1H (400 MHz) du ligand **11** dans le $\text{DMSO-}d_6$ ($23\text{ }^\circ\text{C}$).

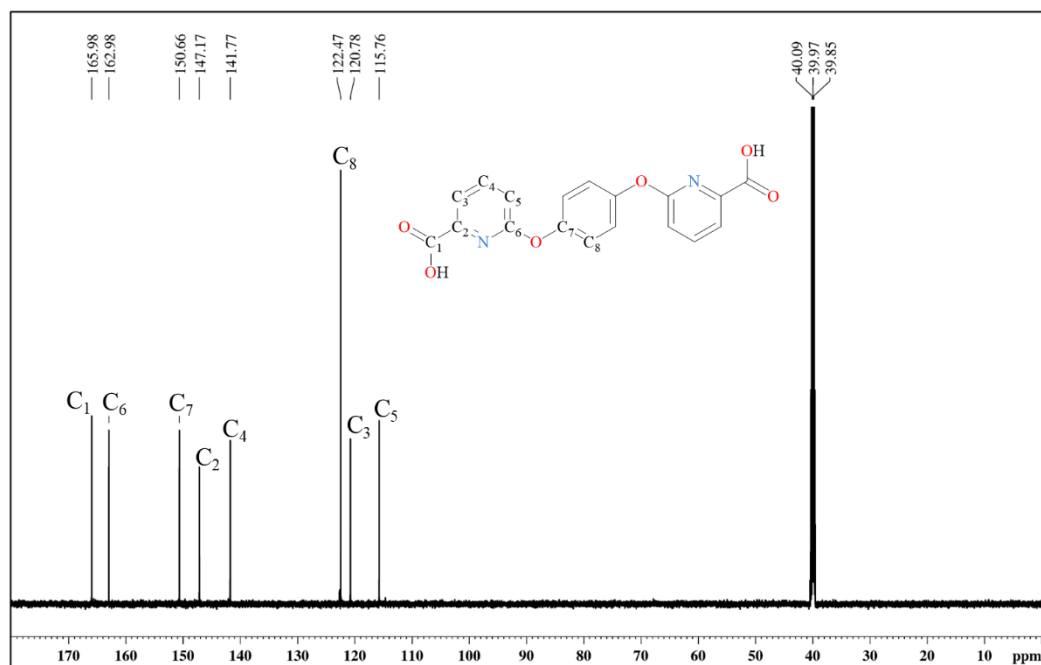


Figure S.7.16 RMN ^{13}C (400 MHz) du ligand **11** dans le $\text{DMSO-}d_6$, ($23\text{ }^\circ\text{C}$).

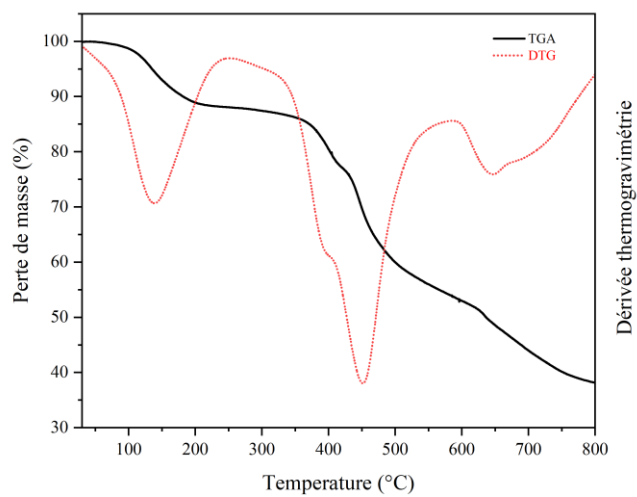


Figure S.7.17 Courbe ATG/DTG de **12**.

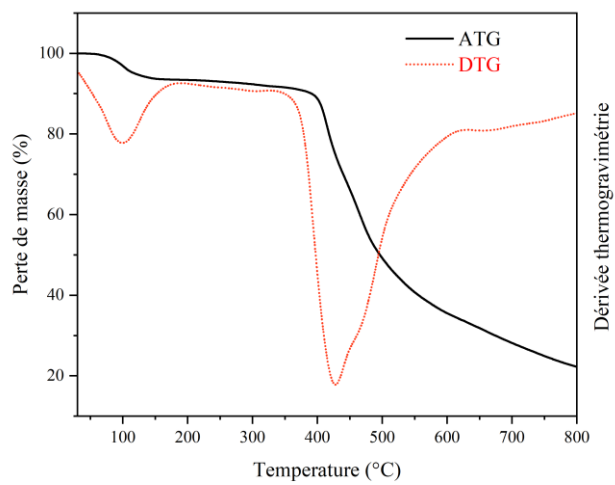
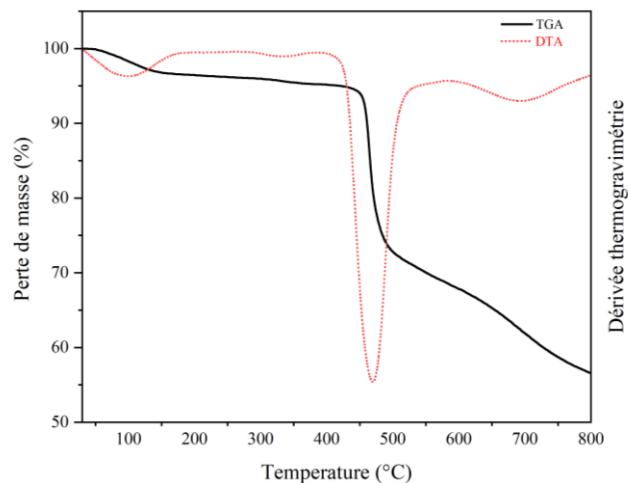


Figure S.7.18 Courbe ATG/DTG de **14**.

Figure S.7.19 Courbe ATG/DTG de **13**Tableau S.18 Distances interatomiques de **12**.

Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$	Atom	Atom	$d_a/\text{\AA}$
Co2	O005 ¹	2.1031(18)	C7	C12	1.378(3)
Co2	O9	2.0764(18)	C7	C8	1.376(3)
Co2	O00A	2.0428(19)	C6	C5	1.396(3)
Co2	O00C	2.1233(19)	C13	C14	1.394(3)
Co2	N1	2.158(2)	C12	C11	1.385(3)
Co2	N2 ¹	2.1539(19)	C10	C11	1.381(3)
Cl02	O006	1.430(3)	C10	C9	1.381(3)
Cl02	O007 ²	1.4393(17)	C14	C15	1.376(4)
Cl02	O007 ¹	1.4393(17)	C2	C3	1.381(4)
Cl02	O007	1.4393(17)	C2	C1	1.514(4)
O003	C7	1.404(3)	C5	C4	1.383(4)
O003	C6	1.355(3)	C8	C9	1.387(3)
O004	C13	1.355(3)	C17	C18	1.520(3)
O004	C10	1.388(3)	C17	C16	1.376(3)
O005	C18	1.273(3)	C16	C15	1.396(3)
O008	C18	1.240(3)	C4	C3	1.385(4)
O9	C1	1.267(4)	O6	O6 ³	0.861(14)
O00B	C1	1.243(3)	O6A	O6A ⁴	1.531(17)
N1	C6	1.328(3)	O6A	O3 ⁴	1.624(16)
N1	C2	1.351(3)	O3	O6B ⁴	1.329(13)
N2	C13	1.329(3)	O6B	O7A ³	1.086(10)
N2	C17	1.344(3)			

¹1-Y,+X-Y,+Z; ²1+Y-X,1-X,+Z; ³-Y+X,-Y,3/2-Z; ⁴+Y,+X,3/2

Tableau S.19 Angles interatomiques de **12**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O005 ¹	Co2	O00C	89.57(8)	O003	C6	C5	124.4(2)
O005 ¹	Co2	N1	90.29(7)	N1	C6	O003	112.25(19)
O005 ¹	Co2	N2 ¹	77.01(7)	N1	C6	C5	123.4(2)
O9	Co2	O005 ¹	86.17(7)	O004	C13	C14	125.3(2)
O9	Co2	O00C	95.23(8)	N2	C13	O004	111.7(2)
O9	Co2	N1	77.50(8)	N2	C13	C14	122.9(2)
O9	Co2	N2 ¹	162.99(8)	C7	C12	C11	119.3(2)
O00A	Co2	O005 ¹	177.99(8)	C11	C10	O004	122.1(2)
O00A	Co2	O9	92.10(8)	C11	C10	C9	121.5(2)
O00A	Co2	O00C	89.57(9)	C9	C10	O004	116.2(2)
O00A	Co2	N1	90.33(8)	C10	C11	C12	119.0(2)
O00A	Co2	N2 ¹	104.76(8)	C15	C14	C13	117.7(2)
O00C	Co2	N1	172.73(8)	N1	C2	C3	122.6(2)
O00C	Co2	N2 ¹	87.26(8)	N1	C2	C1	114.8(2)
N2 ¹	Co2	N1	99.79(7)	C3	C2	C1	122.7(2)
O006	Cl02	O007 ¹	109.38(8)	C4	C5	C6	117.2(2)
O006	Cl02	O007	109.38(8)	C7	C8	C9	118.9(2)
O006	Cl02	O007 ²	109.38(8)	N2	C17	C18	115.4(2)
O007 ²	Cl02	O007	109.56(8)	N2	C17	C16	122.9(2)
O007 ²	Cl02	O007 ¹	109.56(8)	C16	C17	C18	121.7(2)
O007 ¹	Cl02	O007	109.56(8)	O005	C18	C17	115.7(2)
C6	O003	C7	119.09(18)	O008	C18	O005	126.7(2)
C13	O004	C10	122.00(17)	O008	C18	C17	117.6(2)
C18	O005	Co2 ²	117.99(15)	C17	C16	C15	117.8(2)
C1	O9	Co2	117.56(17)	C14	C15	C16	120.1(2)
C6	N1	Co2	129.02(15)	C10	C9	C8	119.4(2)
C6	N1	C2	118.2(2)	C5	C4	C3	120.4(2)
C2	N1	Co2	112.28(16)	C2	C3	C4	118.1(2)
C13	N2	Co2 ²	127.76(16)	O9	C1	C2	116.6(2)
C13	N2	C17	118.5(2)	O00B	C1	O9	125.5(3)
C17	N2	Co2 ²	113.71(15)	O00B	C1	C2	117.9(3)
C12	C7	O003	118.9(2)	O6A ³	O6A	O3 ³	113.8(5)
C8	C7	O003	119.1(2)	O6B ³	O3	O6A ³	69.1(7)
C8	C7	C12	121.8(2)	O7A ⁴	O6B	O3 ³	106.1(11)

¹1-Y,+X-Y,+Z; ²1+Y-X,1-X,+Z; ³+Y,+X,3/2-Z; ⁴-Y+X,-Y,3/2-Z

Tableau S.20 Distances interatomiques de **14**.

Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$	Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$
Cd1	O2	2.5162(17)	N5	C40	1.325(3)
Cd1	O2 ¹	2.3372(16)	N5	C44	1.351(3)
Cd1	O7	2.2917(17)	N6	C47	1.352(3)
Cd1	O14 ²	2.4669(18)	N6	C51	1.323(3)
Cd1	O19	2.341(2)	C1	C2	1.512(3)
Cd1	N1 ¹	2.387(2)	C2	C3	1.381(3)
Cd1	N5 ²	2.409(2)	C3	C4	1.389(4)
Cd2	O1	2.2687(16)	C4	C5	1.383(4)
Cd2	O7	2.3953(17)	C5	C6	1.391(4)
Cd2	O14 ²	2.2892(17)	C7	C8	1.377(4)
Cd2	O20	2.2652(18)	C7	C12	1.383(4)
Cd2	N3	2.2628(19)	C8	C9	1.389(4)
Cd2	O21	2.2460(19)	C9	C10	1.382(3)
Cd2	O22	2.120(12)	C10	C11	1.382(4)
Cd3	O6	2.2732(17)	C11	C12	1.391(4)
Cd3	O10	2.2617(16)	C13	C14	1.394(3)
Cd3	O16	2.3797(17)	C14	C15	1.381(4)
Cd3	N2	2.3328(19)	C15	C16	1.392(4)
Cd3	N4	2.3830(19)	C16	C17	1.376(3)
Cd3	N6	2.293(2)	C17	C18	1.524(3)
O1	C1	1.253(3)	C19	C20	1.513(3)
O2	C1	1.260(3)	C20	C21	1.376(3)
O3	C6	1.369(3)	C21	C22	1.390(4)
O3	C7	1.401(3)	C22	C23	1.381(4)
O4	C10	1.390(3)	C23	C24	1.396(3)
O4	C13	1.371(3)	C25	C26	1.381(3)
O5	C18	1.254(3)	C25	C27 ³	1.383(3)
O6	C18	1.254(3)	C26	C27	1.383(3)
O7	C19	1.276(3)	C28	C29	1.520(3)
O8	C19	1.231(3)	C29	C30	1.382(3)
O9	C24	1.360(3)	C30	C31	1.392(4)
O9	C25	1.398(3)	C31	C32	1.385(4)
O10	C28	1.274(3)	C32	C33	1.387(4)
O11	C28	1.239(3)	C34	C35	1.385(4)
O12	C33	1.368(3)	C34	C39	1.379(3)
O12	C34	1.396(3)	C35	C36	1.387(3)
O13	C37	1.401(3)	C36	C37	1.381(3)
O13	C40	1.373(3)	C37	C38	1.379(4)
O14	C55	1.260(3)	C38	C39	1.394(3)
O15	C55	1.251(3)	C40	C41	1.393(3)
O16	C46	1.262(3)	C41	C42	1.387(4)

Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$	Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$
O17	C46	1.250(3)	C42	C43	1.387(4)
O18	C51	1.359(3)	C43	C44	1.381(3)
O18	C52	1.401(3)	C44	C55	1.517(3)
N1	C2	1.356(3)	C45	C49	1.378(4)
N1	C6	1.324(3)	C45	C51	1.388(4)
N2	C13	1.320(3)	C46	C47	1.521(3)
N2	C17	1.344(3)	C47	C48	1.375(4)
N3	C20	1.344(3)	C48	C49	1.384(4)
N3	C24	1.325(3)	C52	C53	1.384(5)
N4	C29	1.352(3)	C52	C54 ⁴	1.381(5)
N4	C33	1.328(3)	C53	C54	1.395(4)

¹1-X,1-Y,2-Z; ²+X,+Y,1+Z; ³-X,-Y,2-Z; ⁴1-X,2-Y,1-Z

Tableau S.21 Angles atomiques de **14**.

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O2 ¹	Cd1	O2	69.21(6)	C3	C2	C1	122.1(2)
O2 ¹	Cd1	O14 ²	163.02(6)	C2	C3	C4	118.7(2)
O2 ¹	Cd1	O19	84.48(6)	C5	C4	C3	119.5(2)
O2 ¹	Cd1	N1 ¹	69.43(6)	C4	C5	C6	117.6(2)
O2 ¹	Cd1	N5 ²	114.46(6)	O3	C6	C5	123.7(2)
O7	Cd1	O2	74.41(6)	N1	C6	O3	112.2(2)
O7	Cd1	O2 ¹	120.40(6)	N1	C6	C5	124.0(2)
O7	Cd1	O14 ²	69.01(6)	C8	C7	O3	118.9(2)
O7	Cd1	O19	128.48(6)	C8	C7	C12	122.0(2)
O7	Cd1	N1 ¹	91.68(6)	C12	C7	O3	119.0(2)
O7	Cd1	N5 ²	119.02(7)	C7	C8	C9	119.1(2)
O14 ²	Cd1	O2	102.62(6)	C10	C9	C8	119.1(2)
O19	Cd1	O2	74.70(6)	C9	C10	O4	117.0(2)
O19	Cd1	O14 ²	78.91(7)	C9	C10	C11	121.8(2)
O19	Cd1	N1 ¹	139.66(7)	C11	C10	O4	120.9(2)
O19	Cd1	N5 ²	79.54(7)	C10	C11	C12	119.0(2)
N1 ¹	Cd1	O2	120.06(6)	C7	C12	C11	118.9(2)
N1 ¹	Cd1	O14 ²	126.45(7)	O4	C13	C14	123.1(2)
N1 ¹	Cd1	N5 ²	83.90(7)	N2	C13	O4	113.0(2)
N5 ²	Cd1	O2	153.55(6)	N2	C13	C14	123.8(2)
N5 ²	Cd1	O14 ²	66.05(6)	C15	C14	C13	116.9(2)
O1	Cd2	O7	89.08(6)	C14	C15	C16	119.9(2)
O1	Cd2	O14 ²	90.68(6)	C17	C16	C15	118.7(2)
O14 ²	Cd2	O7	70.33(6)	N2	C17	C16	122.0(2)
O20	Cd2	O1	166.78(7)	N2	C17	C18	116.2(2)

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O20	Cd2	O7	99.00(8)	C16	C17	C18	121.8(2)
O20	Cd2	O14 ²	82.31(7)	O5	C18	O6	124.4(2)
N3	Cd2	O1	97.79(7)	O5	C18	C17	118.2(2)
N3	Cd2	O7	70.69(6)	O6	C18	C17	117.4(2)
N3	Cd2	O14 ²	139.90(7)	O7	C19	C20	115.7(2)
N3	Cd2	O20	94.77(7)	O8	C19	O7	127.3(2)
O21	Cd2	O1	80.88(7)	O8	C19	C20	116.9(2)
O21	Cd2	O7	169.22(7)	N3	C20	C19	115.1(2)
O21	Cd2	O14 ²	105.65(8)	N3	C20	C21	121.9(2)
O21	Cd2	O20	90.19(9)	C21	C20	C19	122.9(2)
O21	Cd2	N3	114.37(8)	C20	C21	C22	118.2(2)
O22	Cd2	O1	79.0(3)	C23	C22	C21	120.5(2)
O22	Cd2	O7	153.0(4)	C22	C23	C24	117.0(2)
O22	Cd2	O20	89.2(4)	O9	C24	C23	127.3(2)
O22	Cd2	N3	134.5(4)	N3	C24	O9	109.75(19)
O6	Cd3	O16	82.53(6)	N3	C24	C23	122.9(2)
O6	Cd3	N2	71.62(6)	C26	C25	O9	115.9(2)
O6	Cd3	N4	95.46(6)	C26	C25	C27 ⁴	121.9(2)
O6	Cd3	N6	151.85(7)	C27 ⁴	C25	O9	122.0(2)
O10	Cd3	O6	88.29(6)	C25	C26	C27	119.0(2)
O10	Cd3	O16	101.62(6)	C26	C27	C25 ⁴	119.0(2)
O10	Cd3	N2	155.51(7)	O10	C28	C29	117.7(2)
O10	Cd3	N4	71.98(6)	O11	C28	O10	125.2(2)
O10	Cd3	N6	103.87(7)	O11	C28	C29	117.1(2)
O16	Cd3	N4	173.40(6)	N4	C29	C28	116.8(2)
N2	Cd3	O16	89.80(6)	N4	C29	C30	122.3(2)
N2	Cd3	N4	95.55(7)	C30	C29	C28	120.8(2)
N6	Cd3	O16	70.28(6)	C29	C30	C31	118.7(2)
N6	Cd3	N2	100.35(7)	C32	C31	C30	119.4(2)
N6	Cd3	N4	112.36(7)	C31	C32	C33	117.7(2)
C1	O1	Cd2	134.06(16)	O12	C33	C32	122.9(2)
Cd1 ¹	O2	Cd1	110.79(6)	N4	C33	O12	113.0(2)
C1	O2	Cd1	114.81(14)	N4	C33	C32	124.0(2)
C1	O2	Cd1 ¹	120.45(15)	C35	C34	O12	121.9(2)
C6	O3	C7	117.37(19)	C39	C34	O12	116.6(2)
C13	O4	C10	119.22(18)	C39	C34	C35	121.3(2)
C18	O6	Cd3	119.76(15)	C34	C35	C36	119.1(2)
Cd1	O7	Cd2	101.03(7)	C37	C36	C35	119.6(2)
C19	O7	Cd1	125.20(15)	C36	C37	O13	114.8(2)
C19	O7	Cd2	113.65(14)	C38	C37	O13	123.5(2)
C24	O9	C25	122.48(18)	C38	C37	C36	121.3(2)
C28	O10	Cd3	119.72(15)	C37	C38	C39	119.2(2)
C33	O12	C34	120.26(19)	C34	C39	C38	119.4(2)

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
C40	O13	C37	121.19(19)	O13	C40	C41	123.8(2)
Cd2 ³	O14	Cd1 ³	98.99(6)	N5	C40	O13	112.0(2)
C55	O14	Cd1 ³	118.44(15)	N5	C40	C41	124.0(2)
C55	O14	Cd2 ³	133.35(16)	C42	C41	C40	117.2(2)
C46	O16	Cd3	115.36(15)	C43	C42	C41	119.7(2)
C51	O18	C52	118.9(2)	C44	C43	C42	118.9(2)
C2	N1	Cd1 ¹	116.45(15)	N5	C44	C43	122.2(2)
C6	N1	Cd1 ¹	125.72(16)	N5	C44	C55	115.4(2)
C6	N1	C2	117.7(2)	C43	C44	C55	122.4(2)
C13	N2	Cd3	126.31(15)	C49	C45	C51	117.6(2)
C13	N2	C17	118.7(2)	O16	C46	C47	116.8(2)
C17	N2	Cd3	115.00(16)	O17	C46	O16	126.4(2)
C20	N3	Cd2	118.18(15)	O17	C46	C47	116.8(2)
C24	N3	Cd2	122.20(15)	N6	C47	C46	115.9(2)
C24	N3	C20	119.3(2)	N6	C47	C48	121.4(2)
C29	N4	Cd3	112.99(15)	C48	C47	C46	122.7(2)
C33	N4	Cd3	128.41(16)	C47	C48	C49	118.7(2)
C33	N4	C29	117.8(2)	C45	C49	C48	120.1(3)
C40	N5	Cd1 ³	122.87(15)	O18	C51	C45	125.5(2)
C40	N5	C44	118.1(2)	N6	C51	O18	111.6(2)
C44	N5	Cd1 ³	119.01(15)	N6	C51	C45	122.9(2)
C47	N6	Cd3	116.98(15)	C53	C52	O18	117.2(3)
C51	N6	Cd3	123.17(17)	C54 ⁵	C52	O18	120.0(3)
C51	N6	C47	119.2(2)	C54 ⁵	C52	C53	122.7(3)
O1	C1	O2	126.3(2)	C52	C53	C54	118.4(3)
O1	C1	C2	115.6(2)	C52 ⁵	C54	C53	118.9(3)
O2	C1	C2	118.0(2)	O14	C55	C44	115.8(2)
N1	C2	C1	115.5(2)	O15	C55	O14	126.6(2)
N1	C2	C3	122.5(2)	O15	C55	C44	117.6(2)

¹1-X,1-Y,2-Z; ²+X,+Y,1+Z; ³+X,+Y,-1+Z; ⁴-X,-Y,2-Z; ⁵1-X,2-Y,1-Z

Tableau S.22 Distances interatomiques de **13**.

Atome	Atome	d/Å	Atome	Atome	d/Å
Zn1	O1	2.002(2)	C5	C4A	1.456(10)
Zn1	O3	1.985(2)	C6	C2	1.410(6)
Zn1	O4 ¹	2.029(2)	C6	C5A	1.435(10)
Zn1	N1	2.133(2)	C7	C8	1.508(4)
Zn1	N2 ¹	2.171(2)	C8	C9	1.370(4)
O1	C1	1.257(4)	C9	C10	1.396(5)
O2	C1	1.234(4)	C10	C11	1.369(5)

Atome	Atome	d/Å	Atome	Atome	d/Å
O3	C7	1.254(4)	C11	C12	1.395(4)
O4	C7	1.254(3)	C13	C14	1.384(4)
O5	C12	1.353(4)	C13	C15 ²	1.381(4)
O5	C13	1.406(3)	C14	C15	1.376(4)
O7	C5	1.353(4)	C16	C17	1.346(5)
O7	C16	1.413(3)	C16	C18	1.362(5)
N1	C5	1.329(4)	C17	C17 ³	1.404(6)
N1	C6	1.341(4)	C18	C18 ³	1.399(6)
N2	C8	1.344(4)	C2	C3	1.385(7)
N2	C12	1.327(4)	C3	C4	1.379(7)
C1	C6	1.503(4)	C4A	C6A	1.383(12)
C5	C4	1.424(6)	C5A	C6A	1.375(11)

¹3/2-X,-1/2+Y,+Z; ²1-X,2-Y,1-Z; ³1-X,+Y,1/2-Z

Tableau S.23 Angles interatomiques de **13**.

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O1	Zn1	O4 ¹	114.32(9)	N1	C6	C5A	118.8(4)
O1	Zn1	N1	79.68(8)	C2	C6	C1	119.8(3)
O1	Zn1	N2 ¹	88.34(9)	C5A	C6	C1	117.8(5)
O3	Zn1	O1	141.06(9)	O3	C7	O4	124.4(3)
O3	Zn1	O4 ¹	104.09(8)	O3	C7	C8	117.5(3)
O3	Zn1	N1	104.73(9)	O4	C7	C8	118.1(3)
O3	Zn1	N2 ¹	93.11(8)	N2	C8	C7	114.8(3)
O4 ¹	Zn1	N1	93.77(9)	N2	C8	C9	122.7(3)
O4 ¹	Zn1	N2 ¹	78.78(8)	C9	C8	C7	122.4(3)
N1	Zn1	N2 ¹	161.92(9)	C8	C9	C10	118.1(3)
C1	O1	Zn1	117.77(18)	C11	C10	C9	119.7(3)
C7	O3	Zn1	113.30(19)	C10	C11	C12	118.3(3)
C7	O4	Zn1 ²	117.14(17)	O5	C12	C11	124.4(3)
C12	O5	C13	117.3(2)	N2	C12	O5	113.1(2)
C5	O7	C16	116.5(2)	N2	C12	C11	122.4(3)
C5	N1	Zn1	131.3(2)	C14	C13	O5	118.4(3)
C5	N1	C6	118.7(3)	C15 ³	C13	O5	120.1(3)
C6	N1	Zn1	109.94(18)	C15 ³	C13	C14	121.4(3)
C8	N2	Zn1 ²	110.92(18)	C15	C14	C13	119.5(3)
C12	N2	Zn1 ²	130.4(2)	C14	C15	C13 ³	119.1(3)
C12	N2	C8	118.7(3)	C17	C16	O7	119.2(3)
O1	C1	C6	115.9(3)	C17	C16	C18	121.9(3)
O2	C1	O1	125.7(3)	C18	C16	O7	118.9(3)
O2	C1	C6	118.4(3)	C16	C17	C17 ⁴	119.17(18)

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O7	C5	C4	122.6(3)	C16	C18	C18 ⁴	118.90(18)
O7	C5	C4A	118.5(4)	C3	C2	C6	118.3(4)
N1	C5	O7	114.1(3)	C4	C3	C2	119.6(5)
N1	C5	C4	121.5(3)	C3	C4	C5	118.3(4)
N1	C5	C4A	118.8(5)	C6A	C4A	C5	116.8(8)
N1	C6	C1	116.4(3)	C6A	C5A	C6	117.9(9)
N1	C6	C2	121.8(3)	C5A	C6A	C4A	120.3(9)

¹₃/2-X,-1/2+Y,+Z; ²₃/2-X,1/2+Y,+Z; ³₁-X,2-Y,1-Z; ⁴₁-X,+Y,1/2-Z

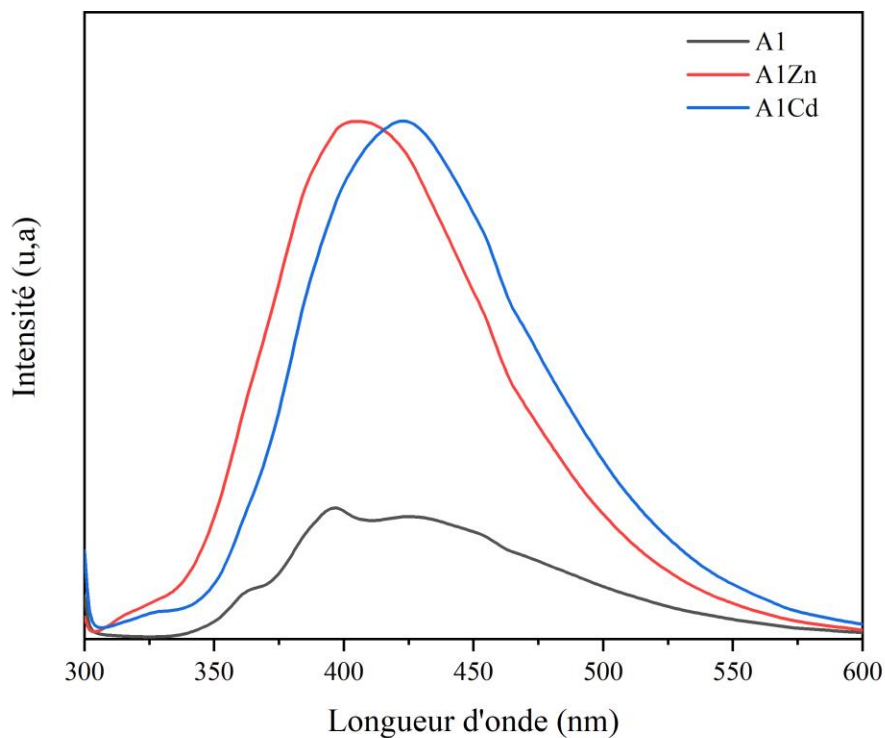


Figure S.7.20 Spectre d'émission du ligand **11 (A1)** et des composés **(13)A1Zn** et **14 (A1Cd)**.

ANNEXE 3

INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES : CHAPITRE V

Tableau S.24 Distances interatomiques de **15**.

Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$	Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$
Nd1	O1 ¹	2.6687(15)	N4	C43A	1.351(13)
Nd1	O1	2.4298(15)	N4	C41B	1.467(9)
Nd1	O2 ¹	2.5718(15)	N4	C43B	1.319(9)
Nd1	O5	2.5720(16)	O4A	C43A	1.240(13)
Nd1	O11	2.4097(14)	O4B	C43B	1.222(10)
Nd1	O12 ¹	2.3791(14)	C1	C2	1.497(3)
Nd1	O21	2.3300(15)	C2	C3	1.374(3)
Nd1	O22 ²	2.4645(15)	C3	C4	1.390(3)
Nd1	N1	2.9373(17)	C4	C5	1.370(4)
Nd1	C1 ¹	2.984(2)	C5	C6	1.398(3)
O1	C1	1.270(3)	C7	C8	1.383(3)
O2	C1	1.250(3)	C7	C9	1.382(3)
O3	C6	1.378(3)	C8	C9 ³	1.389(3)
O3	C7	1.399(2)	C11	C12	1.506(3)
O11	C11	1.253(2)	C12	C13	1.378(3)
O12	C11	1.257(3)	C13	C14	1.390(3)
O13	C16	1.371(3)	C14	C15	1.363(3)
O13	C17	1.400(3)	C15	C16	1.398(3)
O21	C21	1.246(3)	C17	C18	1.378(3)
O22	C21	1.254(3)	C17	C19	1.383(3)
O23	C26	1.379(3)	C18	C28	1.390(3)
O23	C27	1.395(3)	C19	C29	1.387(4)
N1	C2	1.358(3)	C21	C22	1.512(3)
N1	C6	1.316(3)	C22	C23	1.383(3)
N2	C12	1.358(3)	C23	C24	1.394(3)
N2	C16	1.317(3)	C24	C25	1.371(3)
N3	C22	1.353(3)	C25	C26	1.390(3)
N3	C26	1.315(3)	C27	C28	1.380(3)
N4	C42	1.455(4)	C27	C29	1.375(3)
N4	C41A	1.471(13)			

¹3/2-X,1/2+Y,1/2-Z; ²3/2-X,-1/2+Y,1/2-Z; ³1-X,1-Y,1-Z

Tableau S.25 Angles interatomiques de **15**.

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O1	Nd1	O1 ¹	142.002(12)	C42	N4	C41B	112.2(8)
O1	Nd1	O2 ¹	135.47(5)	C43A	N4	C42	114.8(12)
O1	Nd1	O5	89.69(5)	C43A	N4	C41A	116.5(16)
O1	Nd1	O22 ²	78.17(5)	C43B	N4	C42	123.5(9)

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O1	Nd1	N1	58.63(5)	C43B	N4	C41B	124.3(10)
O1 ¹	Nd1	N1	126.53(4)	O4A	C43A	N4	125(2)
O1	Nd1	C1 ¹	143.88(5)	O4B	C43B	N4	124.7(17)
O1 ¹	Nd1	C1 ¹	25.18(5)	O1	C1	Nd1 ²	63.37(11)
O2 ¹	Nd1	O1 ¹	49.64(4)	O1	C1	C2	117.85(19)
O2 ¹	Nd1	O5	99.89(5)	O2	C1	Nd1 ²	58.89(11)
O2 ¹	Nd1	N1	164.21(5)	O2	C1	O1	121.7(2)
O2 ¹	Nd1	C1 ¹	24.60(5)	O2	C1	C2	120.34(19)
O5	Nd1	O1 ¹	128.27(5)	C2	C1	Nd1 ²	170.10(14)
O5	Nd1	N1	70.35(5)	N1	C2	C1	114.88(18)
O5	Nd1	C1 ¹	117.16(6)	N1	C2	C3	124.0(2)
O11	Nd1	O1	72.13(5)	C3	C2	C1	121.07(19)
O11	Nd1	O1 ¹	120.50(5)	C2	C3	C4	118.1(2)
O11	Nd1	O2 ¹	72.29(5)	C5	C4	C3	119.1(2)
O11	Nd1	O5	66.56(5)	C4	C5	C6	118.3(2)
O11	Nd1	O22 ²	84.17(5)	O3	C6	C5	120.3(2)
O11	Nd1	N1	112.86(5)	N1	C6	O3	115.4(2)
O11	Nd1	C1 ¹	95.71(5)	N1	C6	C5	124.2(2)
O12 ¹	Nd1	O1 ¹	70.88(5)	C8	C7	O3	121.27(19)
O12 ¹	Nd1	O1	83.47(5)	C9	C7	O3	117.7(2)
O12 ¹	Nd1	O2 ¹	119.08(5)	C9	C7	C8	121.0(2)
O12 ¹	Nd1	O5	130.25(5)	C7	C8	C9 ³	119.9(2)
O12 ¹	Nd1	O11	150.92(5)	C7	C9	C8 ³	119.2(2)
O12 ¹	Nd1	O22 ²	75.36(5)	O11	C11	O12	125.5(2)
O12 ¹	Nd1	N1	64.13(5)	O11	C11	C12	117.62(19)
O12 ¹	Nd1	C1 ¹	94.86(6)	O12	C11	C12	116.86(19)
O21	Nd1	O1 ¹	68.36(6)	N2	C12	C11	117.08(18)
O21	Nd1	O1	140.91(6)	N2	C12	C13	123.46(19)
O21	Nd1	O2 ¹	80.79(6)	C13	C12	C11	119.45(19)
O21	Nd1	O5	65.77(6)	C12	C13	C14	118.6(2)
O21	Nd1	O11	119.02(6)	C15	C14	C13	119.0(2)
O21	Nd1	O12 ¹	89.89(6)	C14	C15	C16	118.1(2)
O21	Nd1	O22 ²	137.03(6)	O13	C16	C15	114.7(2)
O21	Nd1	N1	83.82(6)	N2	C16	O13	120.45(19)
O21	Nd1	C1 ¹	74.94(6)	N2	C16	C15	124.8(2)
O22 ²	Nd1	O1 ¹	68.67(5)	C18	C17	O13	120.3(2)
O22 ²	Nd1	O2 ¹	72.39(5)	C18	C17	C19	121.6(2)
O22 ²	Nd1	O5	150.60(6)	C19	C17	O13	117.9(2)
O22 ²	Nd1	N1	122.21(5)	C17	C18	C28	118.8(2)
O22 ²	Nd1	C1 ¹	66.62(5)	C17	C19	C29	119.3(2)
N1	Nd1	C1 ¹	150.29(5)	O21	C21	O22	126.0(2)
Nd1	O1	Nd1 ²	135.28(6)	O21	C21	C22	116.06(19)
C1	O1	Nd1	125.74(13)	O22	C21	C22	117.93(19)

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
C1	O1	Nd1 ²	91.46(12)	N3	C22	C21	116.01(18)
C1	O2	Nd1 ²	96.51(13)	N3	C22	C23	123.3(2)
C6	O3	C7	115.62(17)	C23	C22	C21	120.74(19)
C11	O11	Nd1	139.94(14)	C22	C23	C24	118.1(2)
C11	O12	Nd1 ²	140.09(13)	C25	C24	C23	119.6(2)
C16	O13	C17	118.96(17)	C24	C25	C26	117.2(2)
C21	O21	Nd1	152.79(15)	O23	C26	C25	115.06(19)
C21	O22	Nd1 ¹	135.57(14)	N3	C26	O23	119.42(19)
C26	O23	C27	119.79(17)	N3	C26	C25	125.5(2)
C2	N1	Nd1	108.40(13)	C28	C27	O23	121.0(2)
C6	N1	Nd1	132.62(14)	C29	C27	O23	117.3(2)
C6	N1	C2	116.25(18)	C29	C27	C28	121.3(2)
C16	N2	C12	115.99(18)	C27	C28	C18	119.7(2)
C26	N3	C22	116.31(18)	C27	C29	C19	119.3(2)
C42	N4	C41A	126.8(13)				

¹3/2-X,1/2+Y,1/2-Z; ²3/2-X,-1/2+Y,1/2-Z; ³1-X,1-Y,1-Z

Tableau S.26 Distances de liaisons hydrogènes de **15**.

D	H	A	d _H (D-H)/Å	d(H-A)/Å	d _H (D-A)/Å	D-H-A/°
O5	H5A	N2	0.840(18)	2.407(19)	3.225(2)	165(3)
O5	H5B	N3	0.839(18)	2.523(19)	3.360(2)	176(3)
O6	H6A	O2 ¹	0.886(19)	1.91(2)	2.779(3)	165(4)
O6	H6B	O11	0.871(19)	2.38(3)	3.013(2)	130(3)
O6	H6B	N2	0.871(19)	2.52(2)	3.356(3)	162(3)

¹3/2-X,1/2+Y,1/2-Z

Tableau S.27 Distances interatomiques de **16**.

Atome	Atome	d _a /Å	Atome	Atome	d _a /Å
Eu1	O1	2.3743(18)	C1	C2	1.520(3)
Eu1	O2 ¹	2.4060(18)	C2	C3	1.386(4)
Eu1	O5	2.2923(19)	C3	C4	1.391(4)
Eu1	O6 ²	2.3719(18)	C4	C5	1.370(4)
Eu1	O7	2.3732(19)	C5	C6	1.397(4)
Eu1	O7 ¹	2.5984(19)	C7	C8	1.376(4)
Eu1	O8 ¹	2.5353(19)	C7	C9	1.385(4)
Eu1	O10	2.550(2)	C8	C10	1.391(4)
Eu1	N3	2.908(2)	C9	C12	1.385(4)

Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$	Atome	Atome	$d_a/\text{\AA}$
Eu1	C19 ¹	2.920(2)	C10	C11	1.389(4)
O1	C1	1.251(3)	C11	C12	1.379(4)
O2	C1	1.261(3)	C13	C14	1.399(4)
O3	C6	1.372(3)	C14	C15	1.378(4)
O3	C7	1.403(4)	C15	C16	1.396(4)
O4	C11	1.389(3)	C16	C17	1.382(4)
O4	C13	1.371(3)	C17	C18	1.511(4)
O5	C18	1.250(3)	C19	C20	1.506(4)
O6	C18	1.251(3)	C20	C21	1.383(4)
O7	C19	1.275(3)	C21	C22	1.389(4)
O8	C19	1.244(3)	C22	C23	1.378(5)
O9	C24	1.363(3)	C23	C24	1.398(4)
O9	C25	1.394(3)	C25	C26	1.376(5)
N1	C2	1.352(3)	C25	C27 ³	1.389(5)
N1	C6	1.322(3)	C26	C27	1.384(5)
N2	C13	1.315(3)	O11	C28	1.218(4)
N2	C17	1.348(3)	N4	C28	1.330(4)
N3	C20	1.350(3)	N4	C29	1.455(5)
N3	C24	1.327(4)	N4	C30	1.440(4)

¹3/2-X,1/2+Y,3/2-Z; ²3/2-X,-1/2+Y,3/2-Z; ³3/2-X,3/2-Y,1-Z

Tableau S.28 Angles interatomiques de **16**.

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O1	Eu1	O2 ¹	143.75(7)	C20	N3	Eu1	107.20(16)
O1	Eu1	O7 ¹	123.64(6)	C24	N3	Eu1	132.66(18)
O1	Eu1	O8 ¹	74.78(6)	C24	N3	C20	116.4(2)
O1	Eu1	O10	66.00(7)	O1	C1	O2	126.9(2)
O1	Eu1	N3	116.52(7)	O1	C1	C2	116.5(2)
O1	Eu1	C19 ¹	98.52(7)	O2	C1	C2	116.5(2)
O2 ¹	Eu1	O7 ¹	71.13(6)	N1	C2	C1	116.6(2)
O2 ¹	Eu1	O8 ¹	119.53(6)	N1	C2	C3	123.1(2)
O2 ¹	Eu1	O10	133.47(7)	C3	C2	C1	120.3(2)
O2 ¹	Eu1	N3	63.36(6)	C2	C3	C4	118.4(3)
O2 ¹	Eu1	C19 ¹	95.32(7)	C5	C4	C3	119.4(3)
O5	Eu1	O1	118.25(7)	C4	C5	C6	117.6(3)
O5	Eu1	O2 ¹	97.77(7)	O3	C6	C5	115.0(2)
O5	Eu1	O6 ²	138.57(7)	N1	C6	O3	120.2(2)
O5	Eu1	O7	137.25(7)	N1	C6	C5	124.7(2)
O5	Eu1	O7 ¹	69.07(7)	C8	C7	O3	117.4(3)
O5	Eu1	O8 ¹	78.44(7)	C8	C7	C9	121.6(3)

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O5	Eu1	O10	65.57(7)	C9	C7	O3	120.7(3)
O5	Eu1	N3	79.84(7)	C7	C8	C10	119.2(3)
O5	Eu1	C19 ¹	73.50(7)	C7	C9	C12	119.0(3)
O6 ²	Eu1	O1	80.82(7)	C11	C10	C8	119.4(3)
O6 ²	Eu1	O2 ¹	74.03(7)	C10	C11	O4	116.4(2)
O6 ²	Eu1	O7 ¹	69.90(6)	C12	C11	O4	122.5(2)
O6 ²	Eu1	O7	81.63(6)	C12	C11	C10	120.7(3)
O6 ²	Eu1	O8 ¹	71.60(6)	C11	C12	C9	120.0(3)
O6 ²	Eu1	O10	146.76(7)	O4	C13	C14	116.4(2)
O6 ²	Eu1	N3	126.75(6)	N2	C13	O4	118.7(2)
O6 ²	Eu1	C19 ¹	67.16(7)	N2	C13	C14	124.8(2)
O7	Eu1	O1	73.45(6)	C15	C14	C13	117.1(2)
O7	Eu1	O2 ¹	77.37(6)	C14	C15	C16	119.7(2)
O7	Eu1	O7 ¹	142.044(16)	C17	C16	C15	117.8(2)
O7	Eu1	O8 ¹	141.08(6)	N2	C17	C16	123.6(2)
O7	Eu1	O10	86.94(7)	N2	C17	C18	115.4(2)
O7	Eu1	N3	59.79(6)	C16	C17	C18	121.0(2)
O7 ¹	Eu1	N3	119.66(6)	O5	C18	O6	126.5(2)
O7	Eu1	C19 ¹	148.72(7)	O5	C18	C17	115.5(2)
O7 ¹	Eu1	C19 ¹	25.88(6)	O6	C18	C17	118.0(2)
O8 ¹	Eu1	O7 ¹	50.91(6)	O7	C19	C20	117.1(2)
O8 ¹	Eu1	O10	100.12(6)	O8	C19	O7	122.4(2)
O8 ¹	Eu1	N3	158.27(6)	O8	C19	C20	120.4(2)
O8 ¹	Eu1	C19 ¹	25.11(6)	N3	C20	C19	115.5(2)
O10	Eu1	O7 ¹	130.34(6)	N3	C20	C21	124.2(3)
O10	Eu1	N3	70.82(7)	C21	C20	C19	120.3(2)
O10	Eu1	C19 ¹	118.00(7)	C20	C21	C22	118.0(3)
N3	Eu1	C19 ¹	143.17(7)	C23	C22	C21	119.1(3)
C1	O1	Eu1	141.87(17)	C22	C23	C24	118.3(3)
C1	O2	Eu1 ²	142.02(16)	O9	C24	C23	122.4(3)
C6	O3	C7	120.0(2)	N3	C24	O9	113.6(2)
C13	O4	C11	118.7(2)	N3	C24	C23	123.9(3)
C18	O5	Eu1	147.46(18)	C26	C25	O9	118.5(3)
C18	O6	Eu1 ¹	128.19(17)	C26	C25	C27 ³	121.2(3)
Eu1	O7	Eu1 ²	132.78(8)	C27 ³	C25	O9	120.2(3)
C19	O7	Eu1 ²	91.28(15)	C25	C26	C27	119.9(3)
C19	O7	Eu1	124.46(16)	C26	C27	C25 ³	118.9(3)
C19	O8	Eu1 ²	95.00(15)	C28	N4	C29	121.7(3)
C24	O9	C25	118.3(2)	C28	N4	C30	122.1(3)
C6	N1	C2	116.6(2)	C30	N4	C29	116.2(3)
C13	N2	C17	116.9(2)	O11	C28	N4	125.5(3)

¹3/2-X,1/2+Y,3/2-Z; ²3/2-X,-1/2+Y,3/2-Z; ³3/2-X,3/2-Y,1-Z

Tableau S.29 Distances de liaisons hydrogènes de **16**.

D	H	A	$d_{\text{H}}(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d_{\text{H}}(\text{H-A})/\text{\AA}$	$d_{\text{H}}(\text{D-A})/\text{\AA}$	D-H-A/ $^{\circ}$
O10	H10A	N2	0.800(18)	2.66(2)	3.433(3)	164(4)
O10	H10B	O1	0.795(19)	2.38(4)	2.686(3)	104(3)
O10	H10B	N1	0.795(19)	2.49(2)	3.257(3)	163(4)

Tableau S.30 Distances interatomiques de **17**.

Atome	Atome	$d_{\text{a}}/\text{\AA}$	Atome	Atome	$d_{\text{a}}/\text{\AA}$
Tb01	O7 ¹	2.665(3)	C25	C27	1.386(6)
Tb01	O7	2.349(3)	C25	C26	1.381(6)
Tb01	O6 ¹	2.318(3)	C24	C23	1.382(7)
Tb01	O10	2.506(3)	C2	C3	1.392(6)
Tb01	O1	2.254(3)	C2	C1	1.511(6)
Tb01	O8 ¹	2.496(3)	C7	C12	1.369(6)
Tb01	O2 ²	2.379(3)	C7	C8	1.377(6)
Tb01	O5	2.339(3)	C6	C5	1.393(6)
Tb01	N3	2.968(3)	O12	C28	1.226(7)
Tb01	C19 ¹	2.942(4)	N4	C28	1.331(7)
O7	C19	1.260(5)	N4	C29	1.444(6)
O9	C25	1.399(5)	N4	C30	1.451(8)
O9	C24	1.379(5)	C5	C4	1.363(7)
O6	C18	1.256(5)	C16	C15	1.386(6)
O3	C7	1.401(5)	C16	C17	1.390(5)
O3	C6	1.379(5)	C20	C19	1.494(6)
O1	C1	1.253(5)	C20	C21	1.374(6)
O8	C19	1.263(5)	C15	C14	1.351(6)
O2	C1	1.255(5)	C17	C18	1.515(6)
O5	C18	1.248(4)	C27	C26 ³	1.389(6)
N3	C24	1.325(5)	C3	C4	1.391(6)
N3	C20	1.352(5)	C23	C22	1.371(7)
N1	C2	1.349(5)	C21	C22	1.393(6)
N1	C6	1.315(5)	C14	C13	1.399(6)
N2	C17	1.347(5)	C12	C11	1.382(6)
N2	C13	1.322(6)	C8	C9	1.387(6)
O4	C13	1.376(5)	C11	C10	1.363(7)
O4	C10	1.410(5)	C10	C9	1.380(6)

¹1/2-X,-1/2+Y,3/2-Z; ²1/2-X,1/2+Y,3/2-Z; ³1-X,1-Y,1-Z

Tableau S.31 Angles interatomiques de **17**.

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O7	Tb01	O7 ¹	141.89(2)	C13	O4	C10	118.7(3)
O7	Tb01	O10	89.09(10)	C27	C25	O9	121.3(3)
O7	Tb01	O8 ¹	137.48(10)	C26	C25	O9	117.9(4)
O7	Tb01	O2 ²	78.93(10)	C26	C25	C27	120.7(4)
O7	Tb01	N3	58.56(9)	O9	C24	C23	120.5(4)
O7 ¹	Tb01	N3	125.06(9)	N3	C24	O9	114.9(4)
O7 ¹	Tb01	C19 ¹	25.36(10)	N3	C24	C23	124.5(4)
O7	Tb01	C19 ¹	145.05(10)	N1	C2	C3	122.9(4)
O6 ¹	Tb01	O7	82.05(10)	N1	C2	C1	116.7(3)
O6 ¹	Tb01	O7 ¹	70.72(10)	C3	C2	C1	120.4(4)
O6 ¹	Tb01	O10	130.27(11)	C12	C7	O3	117.3(4)
O6 ¹	Tb01	O8 ¹	119.74(10)	C12	C7	C8	121.6(4)
O6 ¹	Tb01	O2 ²	75.69(11)	C8	C7	O3	120.8(4)
O6 ¹	Tb01	O5	149.58(10)	O3	C6	C5	115.0(4)
O6 ¹	Tb01	N3	63.78(10)	N1	C6	O3	119.4(4)
O6 ¹	Tb01	C19 ¹	94.84(11)	N1	C6	C5	125.5(4)
O10	Tb01	O7 ¹	128.85(10)	C28	N4	C29	119.6(5)
O10	Tb01	N3	69.91(10)	C28	N4	C30	122.3(5)
O10	Tb01	C19 ¹	117.68(11)	C29	N4	C30	118.0(5)
O1	Tb01	O7 ¹	68.59(10)	C4	C5	C6	116.7(4)
O1	Tb01	O7	138.32(11)	C15	C16	C17	118.3(4)
O1	Tb01	O6 ¹	88.56(11)	N3	C20	C19	114.4(4)
O1	Tb01	O10	66.68(10)	N3	C20	C21	123.9(4)
O1	Tb01	O8 ¹	81.80(11)	C21	C20	C19	121.6(4)
O1	Tb01	O2 ²	137.55(10)	C14	C15	C16	119.9(4)
O1	Tb01	O5	121.56(11)	N2	C17	C16	123.0(4)
O1	Tb01	N3	80.84(11)	N2	C17	C18	117.8(3)
O1	Tb01	C19 ¹	75.95(11)	C16	C17	C18	119.1(4)
O8 ¹	Tb01	O7 ¹	50.35(9)	C25	C27	C26 ³	119.2(4)
O8 ¹	Tb01	O10	99.42(11)	C25	C26	C27 ³	120.1(4)
O8 ¹	Tb01	N3	162.19(9)	C4	C3	C2	117.6(4)
O8 ¹	Tb01	C19 ¹	25.18(11)	O1	C1	O2	125.3(4)
O2 ²	Tb01	O7 ¹	69.02(9)	O1	C1	C2	116.3(4)
O2 ²	Tb01	O10	149.87(11)	O2	C1	C2	118.4(3)
O2 ²	Tb01	O8 ¹	73.03(10)	O7	C19	Tb01 ²	64.9(2)
O2 ²	Tb01	N3	123.37(10)	O7	C19	O8	121.4(4)
O2 ²	Tb01	C19 ¹	66.68(10)	O7	C19	C20	118.4(4)
O5	Tb01	O7 ¹	121.47(10)	O8	C19	Tb01 ²	57.3(2)
O5	Tb01	O7	72.51(10)	O8	C19	C20	120.0(4)
O5	Tb01	O10	66.84(10)	C20	C19	Tb01 ²	167.7(3)
O5	Tb01	O8 ¹	72.96(10)	O6	C18	C17	116.2(3)

Atome	Atome	Atome	Angle/°	Atome	Atome	Atome	Angle/°
O5	Tb01	O2 ²	83.16(10)	O5	C18	O6	126.9(4)
O5	Tb01	N3	113.35(9)	O5	C18	C17	116.8(4)
O5	Tb01	C19 ¹	96.58(11)	C22	C23	C24	118.5(4)
C19 ¹	Tb01	N3	148.82(10)	C20	C21	C22	118.3(4)
Tb01	O7	Tb01 ²	135.54(13)	C5	C4	C3	120.5(4)
C19	O7	Tb01	126.9(2)	C15	C14	C13	117.8(4)
C19	O7	Tb01 ²	89.7(2)	C7	C12	C11	119.2(4)
C24	O9	C25	116.0(3)	C7	C8	C9	119.3(4)
C18	O6	Tb01 ²	140.4(3)	C10	C11	C12	119.4(4)
C6	O3	C7	119.5(3)	N2	C13	O4	120.7(4)
C1	O1	Tb01	154.5(3)	N2	C13	C14	124.6(4)
C19	O8	Tb01 ²	97.6(3)	O4	C13	C14	114.7(4)
C1	O2	Tb01 ¹	136.1(3)	O12	C28	N4	125.5(7)
C18	O5	Tb01	140.1(3)	C11	C10	O4	118.4(4)
C24	N3	Tb01	134.9(3)	C11	C10	C9	122.0(4)
C24	N3	C20	116.0(4)	C9	C10	O4	119.5(4)
C20	N3	Tb01	106.7(3)	C23	C22	C21	118.7(5)
C6	N1	C2	116.6(3)	C10	C9	C8	118.5(4)
C13	N2	C17	116.5(3)				

¹1/2-X,-1/2+Y,3/2-Z; ²1/2-X,1/2+Y,3/2-Z; ³1-X,1-Y,1-Z