

Complexes de Dérivés de la Pyridine, de la Pyrazine et de la Bipyridine

Synthèses, Structures et Propriétés Physiques

Thèse présentée à la Faculté des Sciences

Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences

Par

Laurette Schmitt

Chimiste diplômée de l'Université des Sciences et Techniques de Mulhouse (France)

Membres du jury:

Prof. H. Stoeckli-Evans, directrice de thèse

Prof. R. Deschenaux, rapporteur

Prof. A. Williams, rapporteur

Soutenue le 10 septembre 2008

Université de Neuchâtel

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Complexes de Dérivés de la Pyridine, de la Pyra-
zine et de la Bipyridine : Synthèses,
Structures et Propriétés Physiques

Laurette SCHMITT

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury

Mme H. Stoeckli-Evans (directrice de thèse),
MM. R. Deschenaux et
A. Williams (Université de Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 25 septembre 2008

Le doyen :
F. Kessler

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat - décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel
Felix Kessler

A ma famille

A mes amis

« Doutez de tout et surtout de ce que je vais vous dire »
Bouddha

« Une idée devient une force lorsqu'elle s'empare des masses »
Karl Marx

Le présent travail a été effectué d'août 2004 jusqu'à septembre 2008 dans les laboratoires de Chimie Physique des Surfaces de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère gratitude à ma directrice de thèse, Madame le Professeur Helen Stoeckli-Evans, pour m'avoir accueillie dans son groupe de recherche ainsi que pour sa confiance, sa gentillesse, sa patience, sa disponibilité, ses nombreux conseils et encouragements. Je la remercie également de m'avoir donné l'opportunité de me former à la cristallographie.

Je remercie Messieurs les Professeurs Robert Deschenaux (Université de Neuchâtel) et Alan Williams (Université de Genève) d'avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse et pour la discussion scientifique très enrichissante lors de l'examen.

Un grand merci au laborantin Andrea Cosandier qui a contribué à cette thèse durant son apprentissage, par son travail de qualité et sa bonne humeur communicative.

Mes remerciements s'adressent également à

Monsieur le Professeur Joan Ribas (Universitat de Barcelona, Espagne) pour les mesures magnétiques et sa précieuse aide dans leurs interprétations.

Monsieur le Docteur Ulrich Scholten (Université de Fribourg) pour m'avoir initiée aux mesures de voltamétrie cyclique.

Madame le Docteur Antonia Neels (CSEM, Neuchâtel) et Monsieur le Docteur Gaël Labat (Université de Berne) pour leur aide précieuse dans mon apprentissage de la cristallographie.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes collègues de groupe passés et présents :

Dr. Olha Sereda, Dr. Laure-Emmanuelle Perret-Aebi, Dr. Déborah González Mantero, Dr. Jessica Pacifico, Alejandro Castillejo Merchan, Dr. Mothi Mohamed Ebrahim, Dr. Denis Produis, Dr. Muhammad Altaf et Dr. Gilles Gasser.

Mes remerciements s'adressent également à mes anciens collègues : Dr. Sabine Gacond, Dr. Anne Bourry, Dr. Akané Hartenbach, Dr. Valéria Blangy, Dr. Sébastien Lanaspèze, Dr. Olivier Vallat, Dr. Ramakrishnan Vallinayagam.

Je voudrais également remercier mes amis de l'institut et d'ailleurs: Marjorie, Jérôme, Ludo, Math, Michael, Stéph, Cyril, Sebastiano, Potin, Mathieu, David, Bic...

Je remercie également tout le personnel de l'Institut de Chimie et plus particulièrement Fifi pour son éternelle disponibilité et sa gentillesse.

Je voudrais aussi adresser un très grand merci à Marjorie et à Stéph pour le temps et la patience qu'ils ont accordé à relire et à corriger cette thèse. Merci à Claude d'avoir assister à toutes mes corrections.

Un grand merci également à Stéph, Jérôme et Ludo qui ont toujours été là pour moi dans les bons comme dans les mauvais moments. Merci « Papy » d'avoir toujours pris le temps d'être là pour moi, pour ton écoute et ta capacité à me donner le sourire en toutes circonstances.

Merci à Séb qui partage mon quotidien (ce qui n'est pas toujours chose facile !), merci pour ta présence.

Enfin, j'aimerais remercier mes parents qui m'ont toujours soutenue, merci d'avoir eu confiance en moi jusqu'au bout !

Je remercie l'Etat de Neuchâtel et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique de m'avoir confié un poste d'assistant ainsi que pour leur soutien financier.

Table des Matières

Abréviations.....	i
Keywords.....	iii
Summary.....	iii
Mots-clés.....	v
Résumé.....	v
Dessins des différents composés.....	vii
1 Introduction.....	1
1.1 But du travail.....	3
1.2 Propriétés physiques.....	3
1.2.1 Le magnétisme moléculaire.....	4
1.2.1.1 Généralités.....	4
1.2.1.2 Complexes polynucléaires des métaux de transition.....	6
1.2.1.3 Comportement magnétique des complexes de cuivre(II) avec la pyrazine.....	7
1.2.2 Les cristaux liquides.....	10
1.2.2.1 Historique.....	10
1.2.2.2 Les phases liquides-cristallines.....	11
1.3 Complexes métalliques de la pyrazine et notamment de la 2,3,5,6-tétra(2-pyridyl)-pyrazine (TPPZ).....	14
1.4 Complexes métalliques de la 2,2'-terpyridine (TERPY) et de la 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-6,8-méthano- isoquinolin-3-yl)-pyridine (TERPY-CHI).....	16
1.5 Complexes métalliques de bipyridines 4,4'-bisubstituées.....	19
1.5.1 Complexes de 4,4'-diester-2,2'-bipyridine.....	19
1.5.2 Complexes de 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine.....	20
1.6 Références.....	22
2 Nouvelles entités supramoléculaires triangulaires de TPPZ de cuivre(II) encapsulant un anion nitrate et sulfite.....	29
2.1 Introduction.....	31
2.2 Partie expérimentale.....	34
2.2.1 Généralités.....	34
2.2.2 Synthèse des complexes 1 et 2	35
2.2.2.1 Complexe 1 : $\{(\text{NO}_3)[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_3\} \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$	35
2.2.2.2 Complexe 2 : $\{(\text{SO}_3)[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_3\} \cdot (\text{SO}_3)_{0,5}$	36
2.2.3 Analyses radiocristallographiques.....	36
2.2.3.1 Complexe 1	36
2.2.3.2 Complexe 2	37
2.3 Résultats et discussion.....	39
2.3.1 Synthèse.....	39
2.3.2 Cristallographie.....	40
2.3.3 Spectroscopie UV-Visible.....	43

2.3.4	Voltamétrie cyclique	44
2.3.5	Propriétés magnétiques	46
2.4	Conclusion	48
2.5	Références	48
3	Complexes de cuivre(II) chloro-pontés di- et tétranucléaires de TPPZ	51
3.1	Introduction	53
3.2	Partie expérimentale	55
3.2.1	Généralités	55
3.2.2	Synthèse des complexes 3 , 4 , 5 et 6	55
3.2.2.1	Complexe 3 : $\{\text{Cl}[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\} \cdot \text{Cl}_{0,5}(\text{S}_2\text{O}_6)_{0,25} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	55
3.2.2.2	Complexe 4 : $\{\text{Cl}[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\} \cdot (\text{SO}_4)_{0,5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$	56
3.2.2.3	Complexe 5 : $\{[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\text{Cl}\} \cdot (\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	56
3.2.2.4	Complexe 6 : $\{[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\text{Cl}\} \cdot (\text{PF}_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	57
3.2.3	Analyses radiocristallographiques	57
3.2.3.1	Complexe 3	57
3.2.3.2	Complexe 4	58
3.2.3.3	Complexe 5	60
3.2.3.4	Complexe 6	60
3.3	Résultats et discussion	63
3.3.1	Les complexes dinucléaires 3 et 4	63
3.3.1.1	Synthèse	63
3.3.1.2	Cristallographie	63
3.3.1.1	Propriétés magnétiques de 4	69
3.3.2	Les complexes tétranucléaires 5 et 6	70
3.3.2.1	Synthèse	70
3.3.2.2	Cristallographie	71
3.3.2.3	Voltamétrie cyclique de 5	77
3.3.2.4	Propriétés magnétiques de 5	78
3.4	Conclusion	79
3.5	Références	80
4	Polymorphes d'un complexe dinucléaire de cuivre(II) ayant pour ligand le TPPZ	83
4.1	Introduction	85
4.2	Partie expérimentale	86
4.2.1	Généralités	86
4.2.2	Synthèse des complexes 7 $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)\text{CuCl}_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{5,5}$ et 8 $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)\text{CuCl}_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	87
4.2.2.1	Complexe 7 : $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{5,5}$	87
4.2.2.2	Complexe 8 : $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	87
4.2.3	Analyses radiocristallographiques	88
4.2.3.1	Complexe 7	88
4.2.3.2	Complexe 8	88
4.3	Résultats et discussion	90

4.3.1	Synthèse.....	90
4.3.2	Cristallographie.....	90
4.3.2.1	Complexe 7	90
4.3.2.2	Complexe 8	94
4.4	Conclusion.....	98
4.5	Références.....	99
5	Complexes de cuivre(II) ayant pour ligands le <i>TPPZ</i> et un acide organique.....	101
5.1	Introduction.....	103
5.2	Partie expérimentale.....	106
5.2.1	Généralités.....	106
5.2.2	Synthèse des complexes 9 et 10	106
5.2.2.1	Complexe 9 : $\{(C_8H_4O_4)[Cu(C_{24}H_{16}N_6)(H_2O)]_2\} \cdot (C_8H_4O_4) \cdot (H_2O)_{10}$	106
5.2.2.2	Complexe 10 : $[Cu(C_{24}H_{16}N_6)Cl]_2(C_9H_3O_6)_2[Cu(C_{24}H_{16}N_6)_2]$	107
5.2.3	Analyses radiocristallographiques.....	107
5.2.3.1	Complexe 9	107
5.2.3.2	Complexe 10	108
5.3	Résultats et discussion.....	110
5.3.1	Synthèse.....	110
5.3.2	Cristallographie.....	111
5.3.2.1	Complexe 9	111
5.3.2.2	Complexe 10	116
5.3.3	Spectroscopie UV-Visible de 9	120
5.3.4	Voltamétrie cyclique de 10	121
5.4	Conclusion.....	122
5.5	Références.....	122
6	Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II) ayant pour ligand la 2,2'-terpyridine.....	125
6.1	Introduction.....	127
6.2	Partie expérimentale.....	129
6.2.1	Généralités.....	129
6.2.2	Synthèse des complexes 11 , 12 et 13	130
6.2.2.1	Complexe 11 : $\{[CuCl(C_{15}H_{11}N_3)(S_2O_6)] \cdot [CuCl(C_{15}H_{11}N_3)(H_2O)]\} \cdot (H_2O)_2$	130
6.2.2.2	Complexe 12 : $\{[CuCl(C_{15}H_{11}N_3)]_2(S_2O_6)\} \cdot (H_2O)_{5,5}$	131
6.2.2.3	Complexe 13 : $\{[CuCl(H_2O)(C_{15}H_{11}N_3)]_2\} \cdot (H_2O) \cdot Cl$	131
6.2.3	Analyses radiocristallographiques.....	131
6.2.3.1	Complexe 11	131
6.2.3.2	Complexe 12	132
6.2.3.3	Complexe 13	132
6.3	Résultats et discussion.....	135
6.3.1	Synthèse.....	135
6.3.2	Cristallographie.....	138

6.3.2.1	Complexe 11	138
6.3.2.2	Complexe 12	145
6.3.2.3	Complexe 13	148
6.3.3	Spectroscopie UV-Visible	151
6.3.4	Voltamétrie cyclique	152
6.4	Conclusion	153
6.5	Références	154
7	Nouveaux complexes de cuivre(II) ayant pour ligand la 2,2'-terpyridine	155
7.1	Introduction	157
7.2	Partie expérimentale	159
7.2.1	Généralités	159
7.2.2	Synthèse du polymère 14 et de ses dérivés 15 , 16 et 17	160
7.2.3	Synthèse du polymère 18	161
7.2.4	Analyses radiocristallographiques	162
7.2.4.1	Complexes 15 et 16	162
7.2.4.2	Complexes 17 et 18	164
7.3	Résultats et discussion	166
7.3.1	Synthèse	166
7.3.2	Cristallographie	168
7.3.2.1	Complexe 15	168
7.3.2.2	Complexe 16	170
7.3.2.3	Complexe 17	173
7.3.2.4	Complexe 18	175
7.3.3	Spectroscopie UV-Visible	178
7.3.4	Voltamétrie cyclique	180
7.3.5	Propriétés magnétiques	182
7.4	Conclusion	184
7.5	Références	184
8	Un cristal « éponge » - Un complexe chiral de cuivre(II) ayant pour ligand un dérivé de 2,2'-terpyridine	187
8.1	Introduction	189
8.2	Partie expérimentale	191
8.2.1	Généralités	191
8.2.2	Synthèse des complexes 19 et 23	193
8.2.3	Analyses radiocristallographiques	193
8.2.3.1	Complexe 19	193
8.2.3.2	Complexes 20 , 21 et 22	195
8.2.3.3	Complexe 23	195
8.2.3.4	Complexe 24	195
8.3	Résultats et discussion	197
8.3.1	Synthèse	197
8.3.2	Cristallographie des complexes 19 , 20 , 21 et 22	198
8.3.3	Cristallographie des complexes 23 et 24	206
8.3.4	Spectroscopie UV-Visible	209

8.3.5	Calorimétrie d'immersion	210
8.4	Conclusion	211
8.5	Références	212
9	Synthèse, caractérisation et propriétés mésomorphes de nouveaux complexes contenant des ligands dérivés de la 2,2'-bipyridine	213
9.1	Introduction	215
9.2	Partie expérimentale	217
9.2.1	Généralités	217
9.2.2	Synthèse du ligand BICHOLBIPY	218
9.2.2.1	Synthèse de la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine	218
9.2.2.2	Synthèse de la 4,4'-dicholestéryl-2,2'-bipyridine (BICHOLBIPY)	219
9.2.3	Synthèse des complexes de cuivre(I) et (II) 25 , 26 , 27 et 28	220
9.2.3.1	Complexe 25 : [BICHOLBIPY-CuCl₂]	220
9.2.3.2	Complexe 26 : [(BICHOLBIPY)₂-CuCl₂]	221
9.2.3.3	Complexe 27 : [BICHOLBIPY-CuNO₃]	221
9.2.3.4	Complexe 28 : [BICHOLBIPY-CuBr]	222
9.2.4	Synthèse des complexes de nickel(II) 29 , 30 , 31 , 32 et 33	222
9.2.4.1	Complexe 29 : [BICHOLBIPY-NiCl₂]	222
9.2.4.2	Complexe 30 : [(BICHOLBIPY)₂-NiCl₂]	223
9.2.4.3	Complexe 31 : [BICHOLBIPY-Ni(CH₃COO)]⁺	224
9.2.4.4	Complexe 32 : [BICHOLBIPY-NiNO₃]⁺	224
9.2.4.5	Complexe 33 : [BICHOLBIPY-NiSO₄]	225
9.2.5	Synthèse du complexe 34 : [BICHOLBIPY-CoCl₂]	225
9.2.6	Synthèse du complexe 35 : [BICHOLBIPY-ZnCl₂]	226
9.2.7	Synthèse du complexe 36 : [BICHOLBIPY-MnCl₂]	226
9.2.8	Synthèse du ligand BICHOL10BIPY	227
9.2.8.1	Synthèse du tosylate de cholestéryle	227
9.2.8.2	Synthèse du décyl ester de cholestérol	227
9.2.8.3	Synthèse du 4,4'-bi(cholestéryloxy-décyloxy)-2,2'-bipyridine (BICHOL10BIPY)	228
9.2.9	Synthèse du complexe 37 : [(BICHOL10BIPY)₂-NiCl₂]	229
9.3	Résultats et discussion	230
9.3.1	Synthèse du ligand BICHOLBIPY	230
9.3.2	Propriétés mésomorphes du ligand BICHOLBIPY	231
9.3.3	Spectroscopie UV-Visible	234
9.3.4	Complexes de BICHOLBIPY	235
9.3.4.1	Complexes de cuivre(I) et (II) 25 , 26 , 27 et 28	235
9.3.4.2	Complexes de nickel(II) 29 , 30 , 31 , 32 et 33	238
9.3.4.3	Complexe de cobalt(II) 34	244
9.3.4.4	Complexe de zinc(II) 35	247
9.3.4.5	Complexe de manganèse(II) 36	248
9.3.5	Conclusion	250
9.3.6	Synthèse du ligand BICHOL10BIPY	251

9.4	Conclusion	253
9.5	Références	254
10	Synthèse et caractérisation des ligands 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine et 4,4'-bis((pyridin-3-yloxy)-méthyl)-2,2'-bipyridine	257
10.1	Introduction	259
10.2	Partie expérimentale	260
10.2.1	Généralités	260
10.2.2	Synthèse du ligand 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine	261
10.2.2.1	Synthèse de la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine	261
10.2.2.2	Synthèse de la 4,4'-di(éthylester)-2,2'-bipyridine	261
10.2.2.3	Synthèse de la 4,4'-di(méthanol)-2,2'-bipyridine	262
10.2.2.4	Synthèse de la 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine	262
10.2.3	Synthèse du ligand BPOMBIPY	263
10.2.4	Analyses radiocristallographiques	264
10.3	Résultats et discussion	266
10.3.1	Synthèse du ligand 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine	266
10.3.2	Cristallographie du ligand 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine	267
10.3.3	Synthèse du ligand BPOMBIPY	268
10.4	Conclusion	269
10.5	Références	269
11	Synthèse et caractérisation du ligand 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)-pyrazine	271
11.1	Introduction	273
11.2	Partie expérimentale	274
11.2.1	Généralités	274
11.2.2	Synthèse du ligand BMBPPZ	274
11.2.2.1	Synthèse de la méthyl-2-pyridine-4-méthyl-kétoxime	274
11.2.2.2	Synthèse de la méthyl- <i>p</i> -tosyl-2-acétylpyridine-oxime	275
11.2.2.3	Synthèse de la 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)-pyrazine	276
11.2.3	Analyses radiocristallographiques	277
11.3	Résultats et discussion	279
11.3.1	Synthèse	279
11.3.2	Cristallographie	280
11.4	Conclusion	283
11.5	Références	283
12	Annexes	285
	Curriculum vitae	287
	Poster 1	291
	Poster 2	293

Abréviations

a, b, c	Longueurs de la maille élémentaire, en Å
α, β, γ	Angles de la maille élémentaire, en °
Anal.	Analyse élémentaire
BICHOLBIPY	4,4-dicholestéryl-2,2'-bipyridine
BICHOL10BIPY	4,4'-di(cholestéryloxy-décyloxy)-2,2'-bipyridine
BMBPPZ	2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)-pyrazine
C	Solide semi-cristallin
Calc.	Calculé
Col	Colonnaire
Col _h	Colonnaire hexagonal
Col _{ob}	Colonnaire oblique
Col _r	Colonnaire rectangulaire
δ	Déplacement chimique (RMN)
D _{calc}	Densité calculée en g·cm ⁻³
ΔH	Variation d'enthalpie
DIBROMOBIPY	4-(bromométhyl)-2-(4-(bromométhyl)pyridin-2-yl)-pyridine
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel
dmsO	Diméthylsulfoxyde
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
EI-MS	Impact électronique – Spectroscopie de Masse
EtOH	Ethanol
<i>g</i>	Facteur (magnétisme)
h	Heure
I	Liquide isotrope
IR	Infra-rouge
J	Constante de couplage (RMN), en Hz
<i>J</i>	Constante de couplage (Magnétisme), en cm ⁻¹
L, M	Ligand, ion métallique

$\lambda_{\max}$	Longueur d'onde maximale (UV-Vis)
ν	Fréquence de vibration (IR), en cm^{-1}
N	Nématique
N*	Nématique chirale
N _D	Nématique discotique
MeOH	Méthanol
POM	Microscope à lumière polarisée
ppm	Partie par million (RMN)
RMN	Résonance magnétique nucléaire
s, d, t, m	Singulet, doublet, triplet, multiplet (RMN)
SmA	Smectique A
SmC	Smectique C
SmC*	Smectique C chirale
s, m, w, b	Strong, medium, weak, broad (IR)
τ	Paramètre de distorsion pour une coordination 5
t	Temps
T	Température
ta	Température ambiante
TERPY	2,2':6',2''-terpyridine
TERPY-CHI	2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-6,8-méthanoisoquinolin-3-yl)-pyridine
TG	Analyse de thermogravimétrie
TPPZ	2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine
UV	Ultraviolet
V	Volume de la maille élémentaire en $\text{\AA}^3$
Vis	Visible
Z	Nombre de molécules par maille élémentaire

Keywords: pyridine and pyrazine derivatives ligands, copper(II) complexes, crystal structures, physical properties

Summary

This work presents the synthesis of eight **TPPZ** copper(II) complexes. Two supramolecular species encapsulating nitrate and sulfite anions, four di- and tetranuclear chloro-bridged complexes and two complexes containing a bridging organic acid have been obtained. All of these compounds were characterized spectroscopically and crystallographically. Cyclic voltametry studies were carried out in order to observe interactions between the copper(II) cations in the different species. Magnetic measurements were also carried out on some compounds and antiferromagnetic coupling has been observed.

Four new polymeric copper(II) complexes of **TERPY** have also been synthesized and characterized spectroscopically. The structures of three of these compounds were elucidated by X-ray crystal structure analysis. The fourth was obtained only as a powder. It was shown that all four compounds form mono-nuclear species in solution. The second complex was obtained after TG analysis of the first complex. Cyclic voltametry and magnetic studies were carried out on some of these compounds.

The chiral ligands (+) and (-) 2,6-bis(7,7-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-6,8-methanoisoquinolin-3-yl)pyridine have been complexed with copper(II) to give compounds which have cavities filled with water molecules. The latter can be removed by heating and re-adsorbed in a humid atmosphere.

Two new ligands based on 4,4'-diacid-2,2'-bipyridine with cholesteryl units, **BICHOLBIPY** and **BICHOL10BIPY**, have been synthesized and characterized. The first ligand was complexed with five different transition metal cations to give ten different complexes, three of them show mesomorphic properties. The second ligand, containing an alkyl chain between the bipyridine and the cholesteryl unit, is not mesomorphic.

The ligand ***DIBROMOBIPY*** was also synthesized and crystallographically characterized for the first time. Complexation trials with different transition metal cations were undertaken. Substitution of the bromide atoms was also undertaken and the new ligand ***BPOMBIPY*** was obtained.

The new ligand ***BMBPPZ*** has also been synthesized and characterized spectroscopically and crystallographically.

Mots clés: ligands dérivés de la pyridine et de la pyrazine, complexes de cuivre(II), structures cristallines, propriétés physiques.

Résumé

Ce travail présente la synthèse de huit complexes de cuivre(II) dérivés du ligand **TPPZ**. Deux entités supramoléculaires encapsulant les anions nitrate et sulfite, quatre complexes chloro-pontés di- et tétranucléaires et deux complexes contenant un acide organique pontant ont ainsi été obtenus. Tous ces composés ont été caractérisés spectroscopiquement et cristallographiquement. Des études de voltamétrie cyclique ont été réalisées sur certains de ces composés, afin d'observer si les atomes de cuivre(II) des différentes entités sont en interaction. De plus, des études magnétiques ont été entreprises sur plusieurs composés et des couplages antiferromagnétiques ont été observés.

Quatre nouveaux polymères de cuivre(II) dérivés du ligand **TERPY** ont été synthétisés et caractérisés spectroscopiquement. La diffraction aux rayons X a donné les structures de trois de ces composés, le quatrième n'étant pas cristallin et formant des complexes mononucléaires en solution. Le deuxième composé a été obtenu après la réalisation d'une TG sur le premier. Des études de voltamétrie cyclique et de magnétisme ont été réalisées sur certains de ces composés.

Les ligands chiraux 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-6,8-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridines ont été complexés avec le cuivre(II), pour donner des composés possédant des cavités contenant des molécules d'eau. Ces dernières peuvent être libérées en chauffant et sont en partie réintroduites sous atmosphère humide.

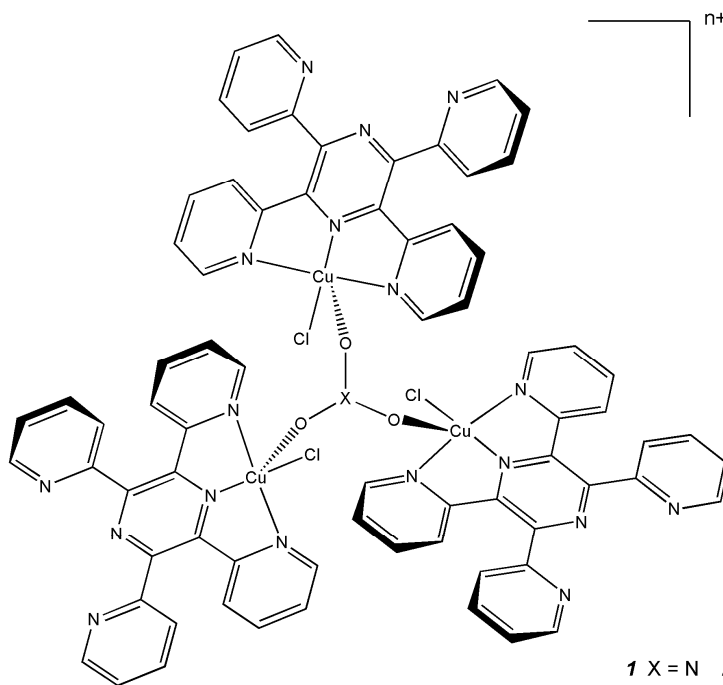
Deux nouveaux ligands dérivés de l'acide 4,4'-dicarboxylique-2,2'-bipyridine et portant des unités cholestéryles, **BICHOLBIPY** et **BICHOL10BIPY**, ont également été synthétisés et caractérisés. Le premier ligand a pu être complexé avec cinq cations métalliques différents pour donner dix complexes, trois d'entre eux possédant des

propriétés mésomorphes. Le second ligand contenant une chaîne alkyle entre la bipyridine et l'unité cholestéryle ne présente pas de propriétés mésomorphes.

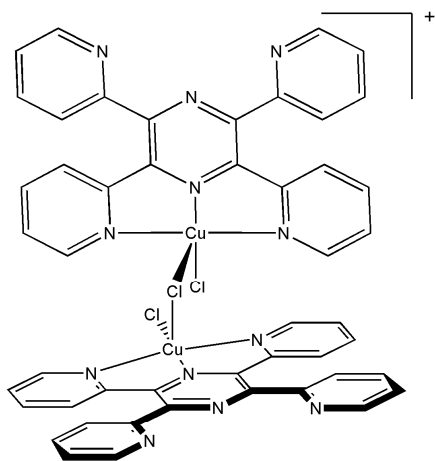
Le ligand **DIBROMOBIPY** a également été synthétisé et, pour la première fois, caractérisé cristallographiquement. Des essais de complexation avec différents cations métalliques de transition ont été entrepris. De même, des essais de substitution des atomes de brome par des composés contenant un groupement hydroxyle ont été réalisés, et le ligand **BPOMBIPY** a ainsi été obtenu.

Le nouveau ligand **BMBPPZ** a été synthétisé et caractérisé spectroscopiquement et cristallographiquement.

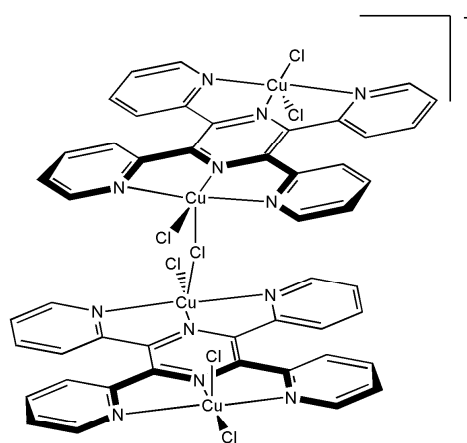
Dessins des différents composés



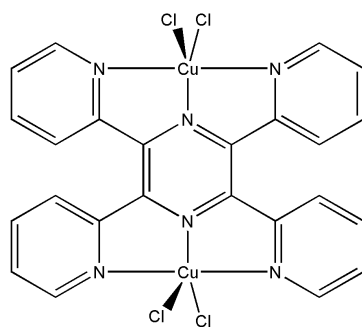
- 1 X = N A = 2(NO₃⁻) n = 2
 2 X = S A = 0,5(SO₃²⁻) n = 1



- 3 A = 0,5 Cl⁻ et 0,25 S₂O₆²⁻
 4 A = 0,5(SO₄²⁻)

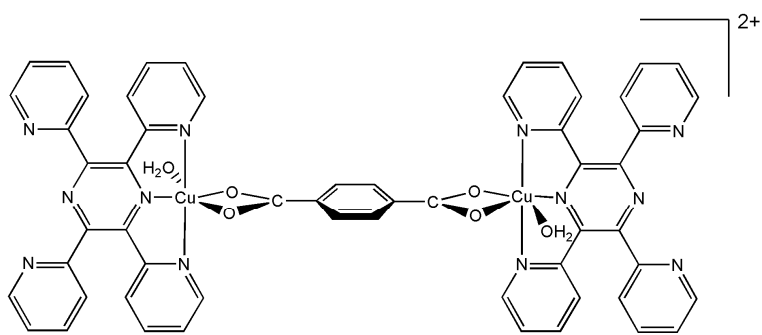


- 5 A = NO₃⁻
 6 A = PF₆⁻

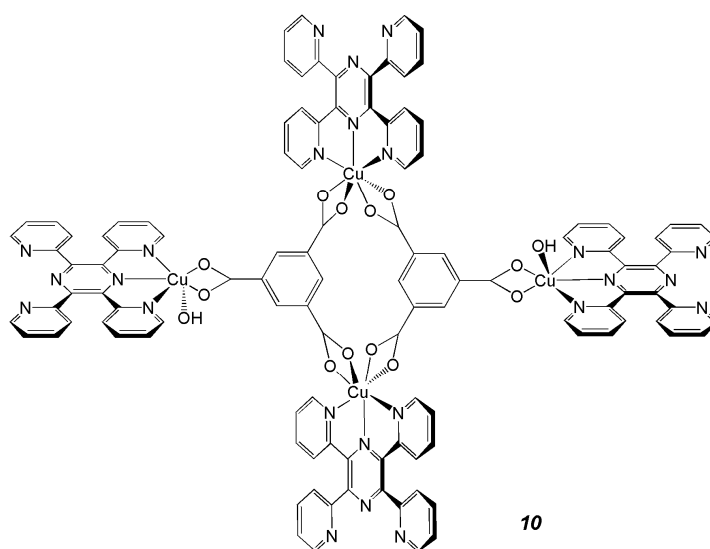


7 5,5 H₂O

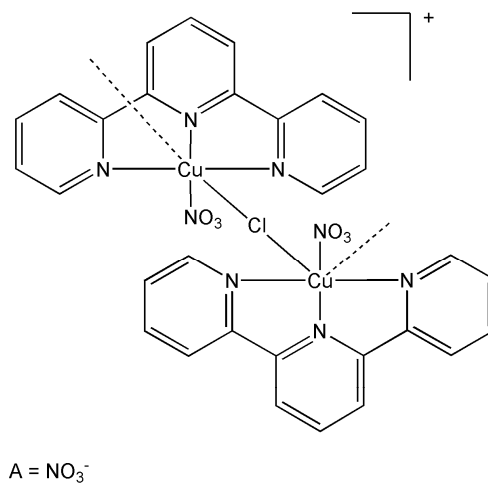
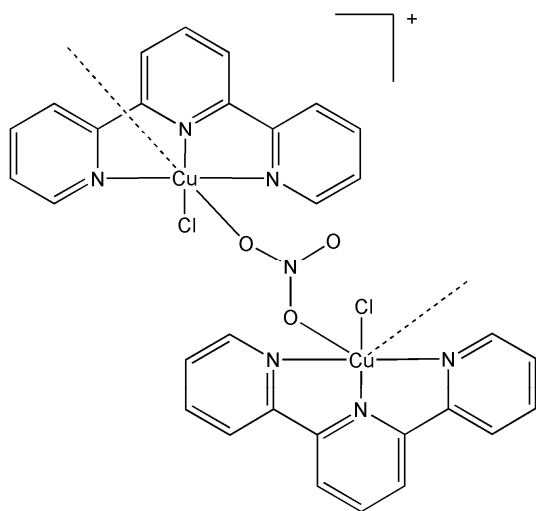
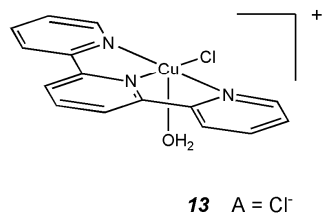
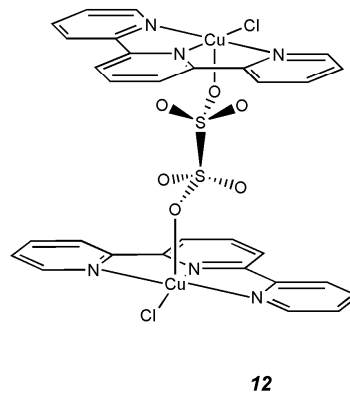
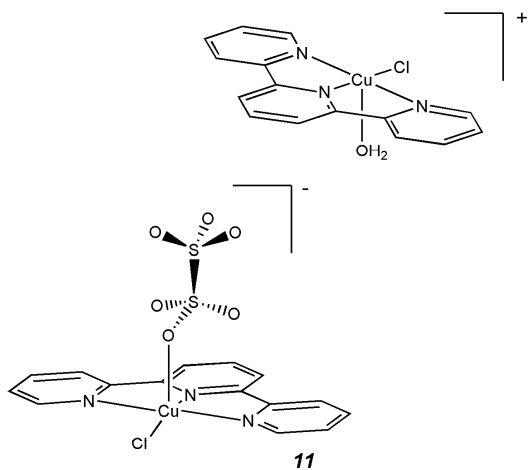
8 2 H₂O

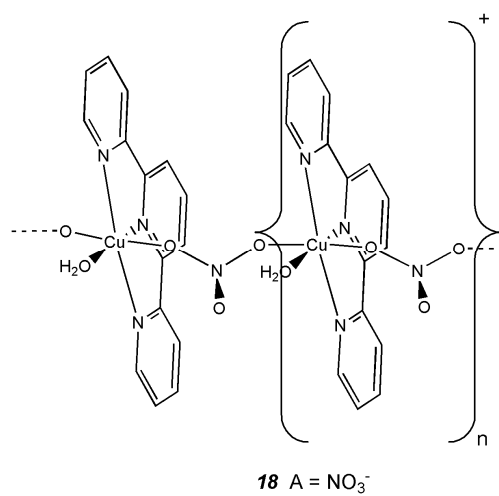
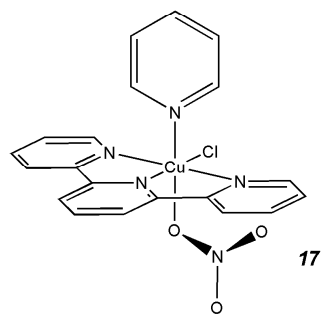
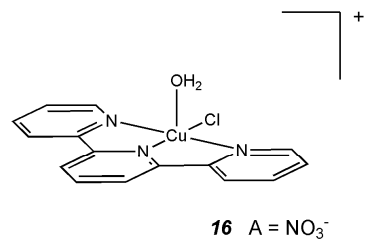
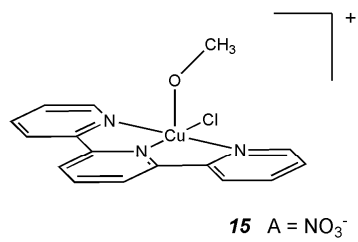


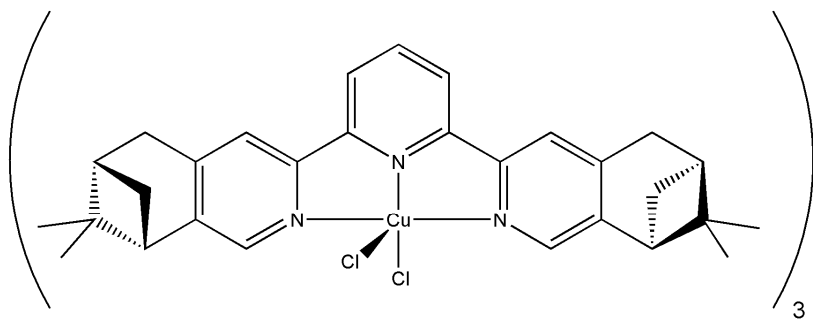
9 A = (C₈H₄O₄)²⁻



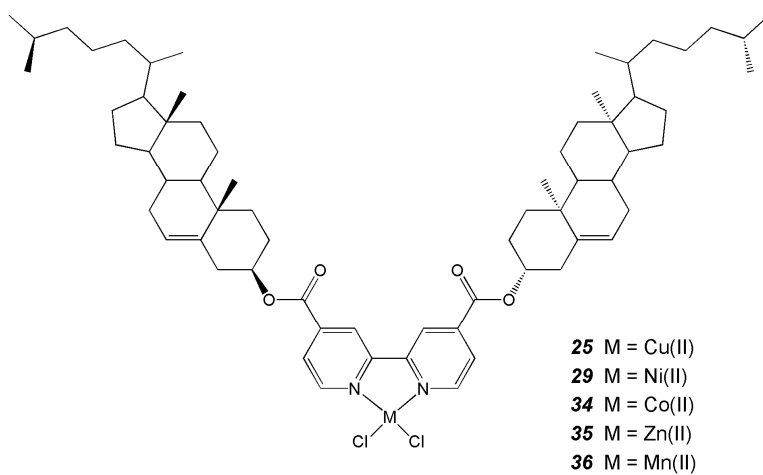
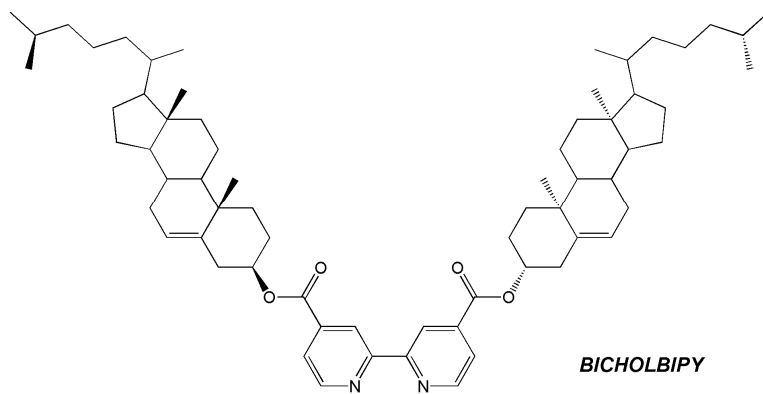
10

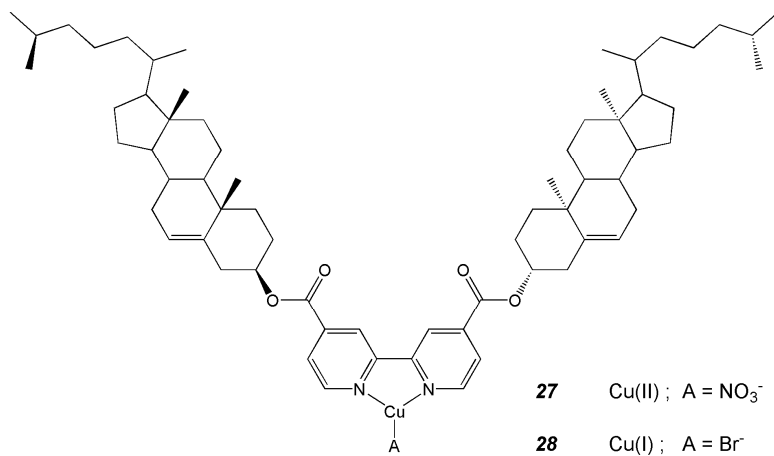
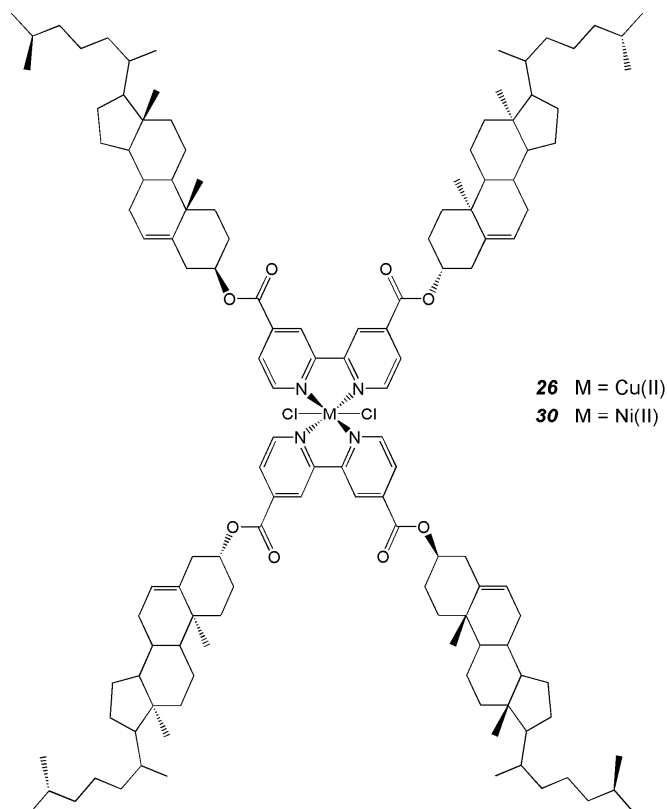


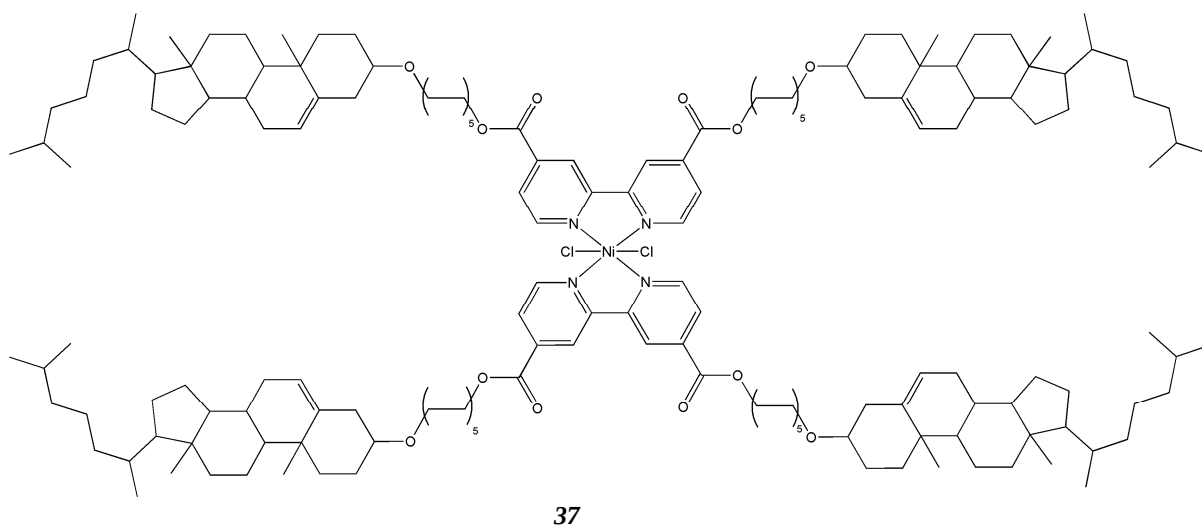
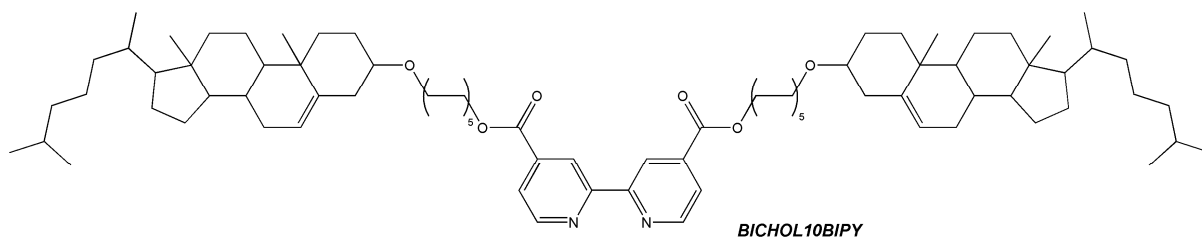
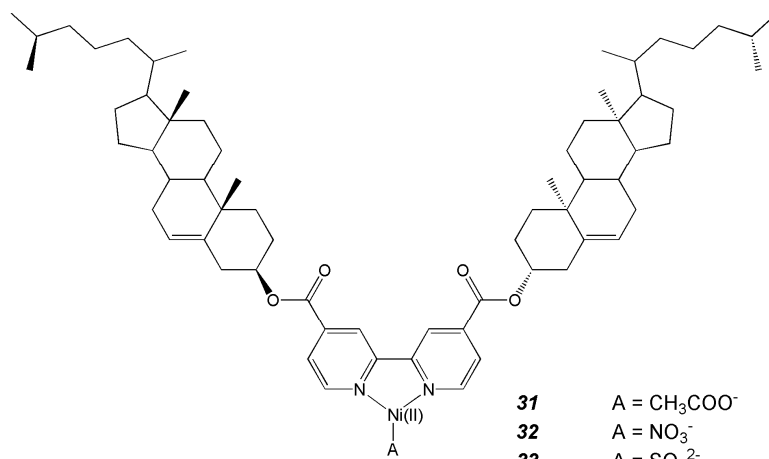


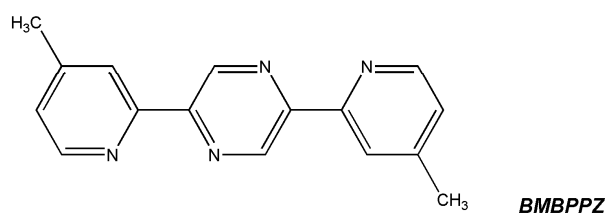
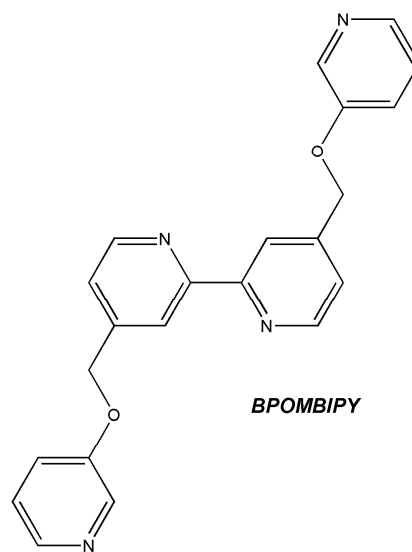
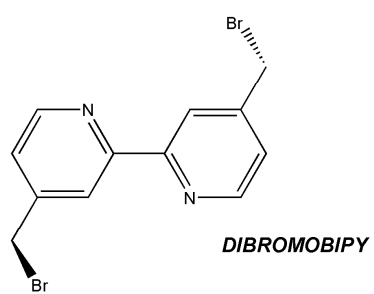


- 19** L(+) 26H₂O
20 L(+)
21 L(+) 8H₂O
22 L(+) 7H₂O
23 L(-) 25H₂O
24 L(-) 4H₂O









1. Introduction

1.1 But du travail

Ce travail de recherche se divise essentiellement en deux grandes parties.

Le but de la première partie a été de synthétiser, en fonction des travaux précédents,^[1] de nouveaux ligands organiques basés sur des noyaux pyridines et pyrazines. Une fois ces ligands synthétisés, le but a été de les coordonner avec le cuivre(II) à l'aide de sels métalliques communs tels que $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Des sels organiques ou inorganiques ont ensuite été ajoutés à ces complexes cationiques, afin d'obtenir des espèces supramoléculaires liées, soit par des anions inorganiques, soit par des acides organiques. Ces complexes ont ensuite été cristallisés, puis analysés par diffraction des rayons-X, spectroscopie de masse et IR, ainsi que par spectroscopie UV-Visible pour certains d'entre eux. Des études de voltamétrie cyclique et de magnétisme ont également été réalisées sur plusieurs d'entre eux.

La seconde partie de ce travail a consisté en la synthèse et la complexation de ligands dérivés de la bipyridine avec le cuivre(I) et (II), le nickel(II), le cobalt(II) et le zinc(II). Ces nouveaux composés ont été synthétisés dans le but d'obtenir des complexes présentant des propriétés mésomorphes.

1.2 Propriétés physiques

Les composés synthétisés lors de ce travail de thèse peuvent potentiellement présenter des propriétés magnétiques ou mésomorphes. De ce fait, ce paragraphe a pour but de traiter ces deux propriétés physiques.

1.2.1 Le magnétisme moléculaire

1.2.1.1 Généralités

Lorsqu'une substance est placée dans un champ magnétique homogène, elle acquiert une *magnétisation*.^[2] Cette dernière peut être exprimée par l'expression suivante (1) :

$$B = H_0 + 4\pi M \quad (1)$$

où H_0 est le champ magnétique appliqué, B le champ induit par l'échantillon et M la magnétisation.

La différence entre le champ induit et le champ appliqué peut être exprimée par (2) :

$$\Delta H = B - H_0 \quad (2)$$

La *susceptibilité magnétique* χ est reliée à la magnétisation par la relation (3) :

$$\chi = \frac{\delta M}{\delta H} \quad (3)$$

χ étant la somme algébrique de deux contributions de différents phénomènes, comme le montre l'expression (4) :

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (4)$$

où χ^D et χ^P représentent respectivement les susceptibilités *diamagnétique* et *paramagnétique*.

Le *diamagnétisme* est dû aux interactions entre le champ magnétique et les électrons en mouvement dans leurs orbitales. La susceptibilité diamagnétique χ^D est négative et indépendante de la température et du champ appliqué, elle est effective dans tout échantillon. Lorsque ce paramètre est prédominant, la substance est dite *diamagnétique*, il y a alors répulsion par rapport au champ appliqué.

Le *paramagnétisme* intervient entre le spin, le moment angulaire orbitaire des électrons non-appariés et le champ magnétique appliqué. La susceptibilité paramagnétique χ^P est positive et dépendante de la température et du champ appliqué. Cet effet paramagnétique est plus grand d'un ou de deux ordres de magnitude par rapport à l'effet diamagnétique. Pour cette raison, le paramagnétisme est dominant pour toutes les substances contenant des électrons non-appariés. Contrairement au diamagnétisme, on observe ici une attraction par rapport au champ appliqué.

Il existe des formes plus complexes de comportement magnétique, qui apparaissent lorsque les comportements de centres magnétiques adjacents ne sont pas indépendants. Les cas les plus communs sont le *ferromagnétisme*, où les vecteurs magnétiques sont parallèles, l'*antiferromagnétisme*, où ils sont antiparallèles, et le *ferrimagnétisme*, un cas particulier de l'antiferromagnétisme, où interviennent des grandeurs différentes de vecteurs magnétiques (Figure 1.1).

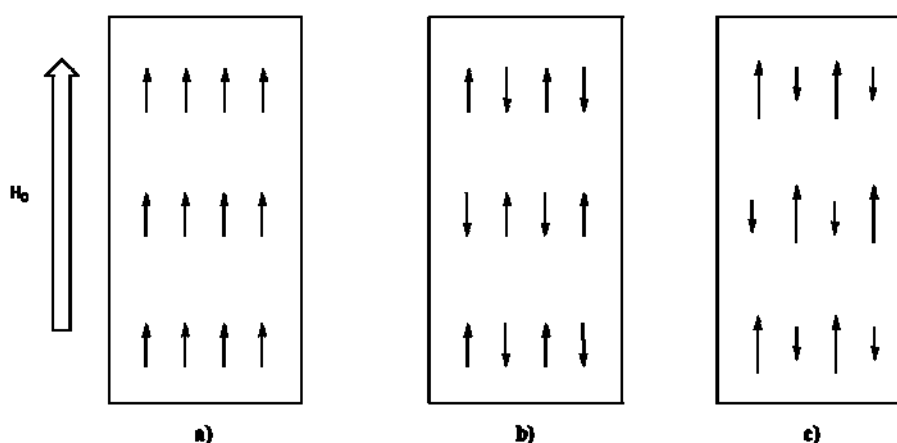


Figure 1.1 Schématisation a) du ferromagnétisme, b) de l'antiferromagnétisme et c) du ferrimagnétisme.

1.2.1.2 Complexes polynucléaires des métaux de transition

L'interprétation des susceptibilités magnétiques des complexes polynucléaires des métaux de transition induit deux approches complémentaires : la théorie des orbitales moléculaires et la théorie du couplage dipolaire.

➤ *Théorie des orbitales moléculaires*

La théorie des orbitales moléculaires tient compte du mécanisme des interactions et des liaisons dans le complexe. Deux types de mécanismes peuvent découler d'un couplage spin-spin :

- **l'échange direct** : échange intervenant entre des centres paramagnétiques suffisamment proches pour permettre un recouvrement des orbitales.
- le **super-échange** : échange à longue distance intervenant entre des centres paramagnétiques via un « σ -pathway

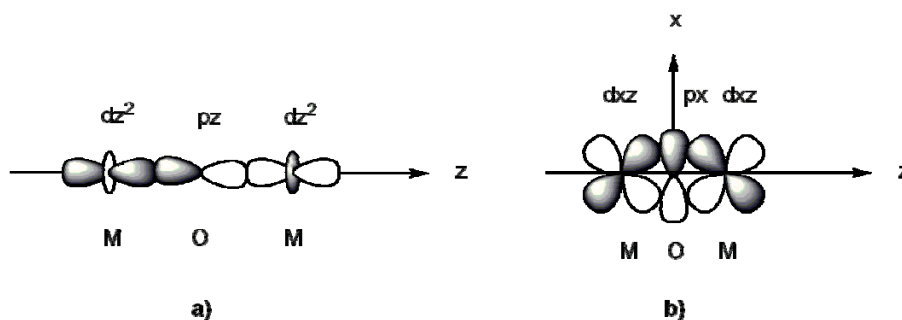


Figure 1.2 Super-échange pour un système linéaire M-O-M via a) « σ -pathway

➤ *La théorie du couplage dipolaire*

L'approche du couplage dipolaire implique la présence d'une interaction d'échange sans référence au mécanisme et permet le calcul des variations de la susceptibilité

magnétique par rapport à la température. L'échange magnétique entre voisins proches peut être exprimé par l'Hamiltonien de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (5) ^[3] :

$$\hat{H} = - \sum_{\text{neighbours}} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (5)$$

où J_{ij} est la constante de couplage entre les centres métalliques i et j de spins électroniques S_i et S_j .

Si la valeur de J_{ij} est négative, le couplage est antiferromagnétique, si J_{ij} est positive, il s'agit d'interactions ferromagnétiques.

La constante de couplage J peut être définie comme la somme des contributions antiferromagnétique J_{AF} et ferromagnétique J_F (6).

$$J = J_{AF} + J_F \quad (6)$$

J_{AF} dépend du degré de recouvrement des orbitales (délocalisées) contenant des électrons non-appariés. Si le recouvrement est limité, alors, selon le Principe de Pauli, les spins seront alignés de manière antiparallèle. Ils seront donc pairs et ainsi l'effet sera antiferromagnétique.

Lorsque deux orbitales sont orthogonales, leur recouvrement est interdit et ainsi le couplage sera ferromagnétique ; les spins seront couplés de manière parallèle. Les calculs indiquent que $|J_{AF}| \gg |J_F|$ et donc, par conséquent, lorsque les deux contributions J_{AF} et J_F sont possibles, généralement la contribution J_{AF} domine.

1.2.1.3 Comportement magnétique des complexes de cuivre(II) avec la pyrazine

La capacité de la pyrazine et de ses dérivés à propager les interactions d'échange magnétique dans les complexes poly- et oligo-métalliques a été étudiée par différents

groupes.^[4-11] Certaines de ces études ont révélé que les ligands pyrazine ne sont pas de forts médiateurs dans le couplage spin-spin. A l'exception du complexe polynucléaire ferromagnétique $[\text{Cu}(\text{Hpzdc})\text{Cl}]_n$,^[12] tous les complexes contenant un ligand pyrazine connu présentent de faibles échanges antiferromagnétiques, voire aucun échange significatif.

Un recouvrement direct des orbitales magnétiques ne peut être espéré dans le cas des complexes de la pyrazine, car la séparation des centres paramagnétiques est trop importante. Il est donc nécessaire de tenir compte dans ce cas des mécanismes de super-échange magnétique à travers le ligand.

Les données expérimentales ne permettent pas pour l'instant une caractérisation non ambiguë du mécanisme de super-échange, si ce n'est les formes σ et π . Plusieurs arguments concernant le mécanisme de super-échange à travers les ligands pyrazine ont été donnés.

- Entre 1975 et 1977, Hatfield et *al.* ^[13-16] ont étudié différents complexes de Cu(II) contenant le ligand pyrazine et ont proposé un mécanisme π , basé sur des évidences spectroscopiques. Dans le modèle de Hatfield, l'orientation du cycle pyrazine par rapport au plan de coordination du cuivre est importante pour la détermination de la magnitude de l'échange magnétique. L'échange intervient uniquement si l'hétérocycle est légèrement incliné dans le respect du plan de coordination du cuivre, ce qui amène à un recouvrement significatif des orbitales des centres paramagnétiques interagissants et de celles des ligands (Figure 1.3).

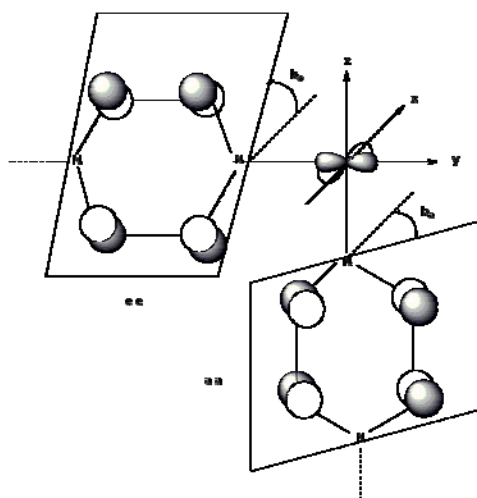


Figure 1.3 Mécanisme de super-échange montrant l'inclinaison du cycle pyrazine et les recouvrements orbitaux.^[13-16]

- Au même moment, Hoffman et *al.*^[17] ont utilisé l'approche étendue de Hückel sur les orbitales moléculaires pour prédire que la pyrazine peut être un ligand efficace pour transmettre les interactions d'échange à travers la voie π . La divergence avec les petites valeurs des constantes de couplage J , déterminées expérimentalement, a été attribuée au fait que ces calculs accentuent le recouvrement intermoléculaire.
- En 1990, Oshio et *al.*^[18] ont suggéré que même à travers la voie σ , l'échange magnétique doit être faible, à cause de la grande distance métal-métal.
- Enfin, en 1996, Wang et *al.*^[19] ont établi une relation entre la structure et les propriétés magnétiques pour toute une série de complexes de Cu(II) avec une pyrazine pour ligand. En effet, les travaux ont démontré que plus la distance Cu—N_{pz} est courte, plus le couplage est fort. En outre, selon le modèle de Hatfield,^[14, 15] le couplage entre les atomes de cuivre(II) liés à la pyrazine doit être faible. Les mesures magnétiques faites par Wang et *al.* montrent des interactions d'échange assez significatives, J allant de -10,3 à -24,9 cm⁻¹, ce qui ne correspond pas à l'interaction faible prévue par la voie π . Ces résultats

fournissent au contraire une preuve solide pour la voie σ proposée par Hendrickson et *al.*.^[6, 20]

1.2.2 Les cristaux liquides

1.2.2.1 Historique

Il existe des substances qui possèdent un état de la matière intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide, cet état est appelé mésomorphe ou liquide-cristallin. Les composés qui présentent ces phases sont appelés *cristaux liquides*. C'est en 1888 que le botaniste autrichien Friedrich Reinitzer,^[21] étudiant des dérivés du cholestérol, observa deux points de transition lors de la fusion du benzoate de cholestéryle, soit un passage à un liquide opaque avant la phase liquide transparente. Le physicien Otto Lehmann,^[22] le plus grand spécialiste en cristallographie de l'époque, qui avait mis au point un microscope à lumière polarisée avec lequel il pouvait contrôler la température, travailla alors sur les échantillons de Reinitzer. Il observa la phase opaque et démontra qu'elle présentait une phase uniforme et que le comportement de la lumière la traversant dépendait de sa direction de propagation. Le composé possédait à la fois la fluidité des liquides et la biréfringence des solides, il proposa donc de nommer ce type de composés *cristaux liquides*.

Pendant presque un siècle, les recherches et les découvertes sur les cristaux liquides se sont succédées, mais il faudra attendre le début des années 1970 pour qu'on leur trouve des applications dans la vie courante, notamment pour l'affichage : montres, écrans LCD de téléviseurs et d'ordinateurs, téléphones portables, jeux vidéos, calculatrices...^[23]

Il existe deux grandes classes de cristaux liquides : les *lyotropes* et les *thermotropes*.

- Les *lyotropes* forment des mésophases par dissolution dans un solvant approprié, à une concentration donnée et sont également sensibles à la température.
- Les *thermotropes* changent de phase uniquement en fonction de la température. La plupart des cristaux liquides sont thermotropes, nous nous intéresserons donc uniquement à ceux-ci.

1.2.2.2 Les phases liquides-cristallines

Les cristaux liquides existent sous plusieurs formes. Il existe notamment deux grandes familles, l'une constituée par des molécules allongées, en forme de bâtonnets, dites *calamitiques*, qui forment des phases *nématiques* ou *smectiques*, et l'autre par des molécules aplaties, en forme de disques, conduisant à des phases *discotiques*.

La *phase nématique* (N) est la moins organisée, c'est la phase la plus proche de l'état liquide. Dans cette phase, les molécules sont orientées en moyenne selon une direction privilégiée, mais elles ne possèdent pas d'ordre à courte distance (Figure 1.4).



Figure 1.4 Représentation schématique de la phase nématique de cristaux liquides calamitiques.

Dans les phases *smectiques* (S) (ou lamellaires), les molécules sont arrangées sous forme de couches. Il existe plusieurs types de phases smectiques (A, B, C, ...) qui diffèrent par l'organisation des molécules à l'intérieur des couches. Les deux principales phases smectiques sont la phase *smectique A* (SmA), dans laquelle les molécules sont arrangées perpendiculairement au plan des couches, et la phase *smectique C* (SmC), dans laquelle les molécules sont inclinées d'un angle donné par rapport au plan des couches (Figure 1.5).

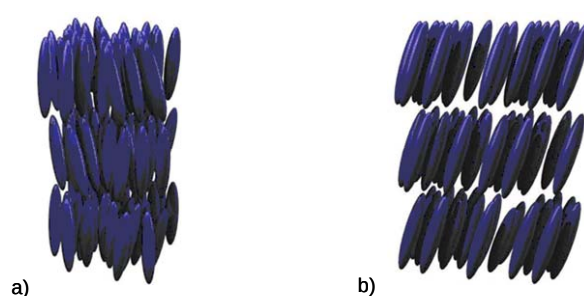


Figure 1.5 Représentation schématique des phases a) smectique A et b) smectique C.

Les phases discotiques sont également divisées en deux sous-groupes, les phases *nématiques* et les phases *colonnaires*. Dans la phase *nématique discotique* (N_D), les molécules sont orientées selon un axe directeur comme dans le cas des calamitiques. Lorsqu'elles s'empilent sous la forme de colonnes, on parle de phases *colonnaires* (Figure 1.6). Il existe trois types de réseaux bidimensionnels pour les phases colonnaires : hexagonal (Col_h), rectangulaire (Col_r) et oblique (Col_{ob}).

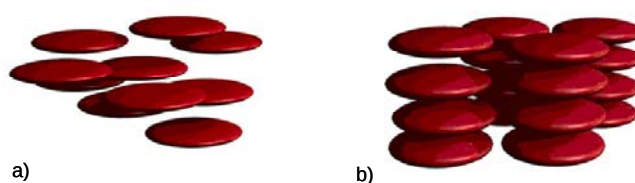


Figure 1.6 Représentation schématique des phases a) nématique discotique et b) colonnaire.

Dans certaines phases liquides-cristallines, la chiralité des molécules induit une chiralité macroscopique. Les molécules adoptent alors un arrangement en forme d'hélice. Une phase *nématique chirale* (N^*) peut être considérée comme la superposition de fines couches nématiques, mais où chaque couche est décalée par rapport à la précédente, de sorte que les vecteurs directeurs des couches successives forment une hélice continue. Dans une phase *smectique C chirale* (SmC^*), les molécules chirales s'arrangent dans chaque couche comme dans une phase smectique C classique. La différence est que dans ce cas, les vecteurs directeurs de deux couches successives ne sont pas colinéaires, mais présentent un angle (Figure 1.7).

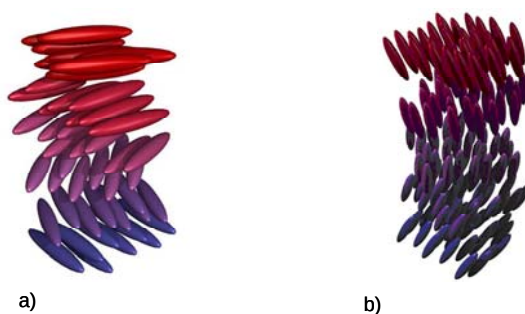


Figure 1.7 Représentation schématisée d'une phase a) nématique chirale et b) smectique C chirale.

Les principaux moyens d'observation et de caractérisation des mésophases sont le *microscope à lumière polarisée* (POM), qui permet d'observer les textures caractéristiques de chaque phase, la *calorimétrie à balayage différentiel* (DSC), qui permet de mesurer la température et l'enthalpie de transition entre deux phases, et les *rayons X*, qui permettent de déterminer l'arrangement des molécules au sein des mésophases.

1.3 Complexes métalliques de la pyrazine et notamment de la 2,3,5,6-tétra(2-pyridyl)-pyrazine (TPPZ)

La 1,4-diazine, ou pyrazine, et les pyrazines substituées sont connues depuis longtemps pour leur capacité à former des complexes métalliques.^[24] L'étude de ces complexes de pyrazines substituées est essentiellement due à leurs propriétés magnétiques intéressantes.

Le ligand acide 2,3,5,6-tétracarboxylique pyrazine a été synthétisé pour la première fois par Wolff en 1887 (Figure 1.8).^[25]

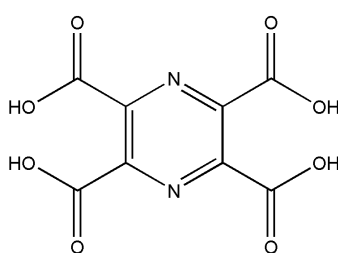


Figure 1.8 Ligand acide 2,3,5,6-tétracarboxylique pyrazine.

Différents complexes de titane(IV),^[26] zirconium(IV),^[26] manganèse(II),^[27] nickel(II),^[28] cuivre(II)^[29] et cadmium^[30] ayant ce composé pour ligand ont été obtenus sous la forme de réseaux 2D, 3D ou polymériques. Des complexes de fer(II)^[31] et de cuivre(II)^[32] ayant le même ligand ont été étudiés pour leurs propriétés magnétiques.

Avec le ligand 2,3,5,6-tétrakis(aminométhyl)pyrazine (Figure 1.9), seuls quelques complexes de cuivre(II)^[33-35], de manganèse(II)^[33] et de zinc(II)^[33] ont été obtenus.

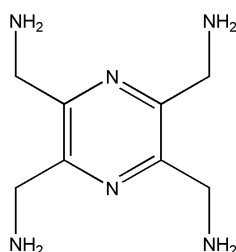
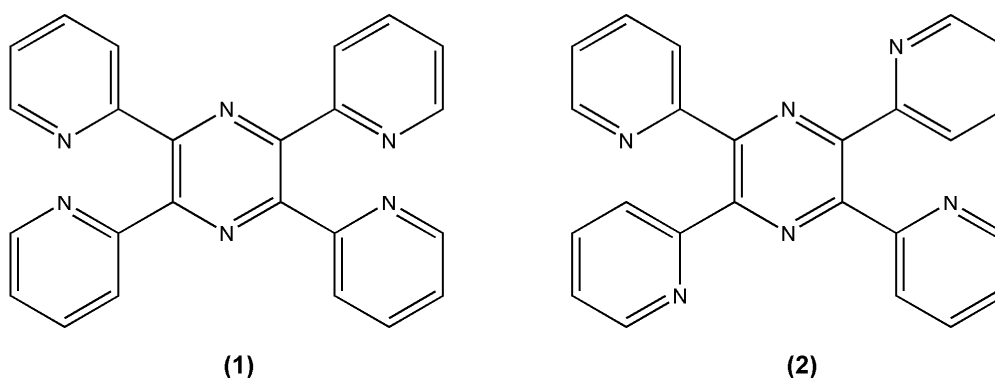


Figure 1.9 Ligand 2,3,5,6-tétrakis(aminométhyl)pyrazine.

Le ligand **TPPZ**, quant à lui a été synthétisé pour la première fois par Goodwin et Lions en 1959.^[24] La structure de la forme monoclinique a été résolue par Bock et *al.*^[36] en 1992. Peu de temps après, la structure de la forme tétragonale a été résolue par Greaves et *al.* (Figure 1.10).^[37]

Figure 1.10 Ligand **TPPZ** obtenus (1) par Bock^[36] et (2) par Greaves.^[37]

Des complexes de métaux de transition tels que Fe(II), Ru(II), Ni(II), Cu(II) et Co(II) ont également été synthétisés et caractérisés.^[24, 38] Par la suite, des complexes de ruthénium, d'iridium et d'osmium ont été étudiés pour leurs propriétés photochimiques et électrochimiques.^[39, 40]

Enfin, depuis la synthèse par Marion Graf^[41] du premier complexe binucléaire de cuivre(II) contenant le **TPPZ**, ce ligand a montré une certaine aptitude à former des

composés mono- et binucléaires, ainsi que des entités polymériques et supramoléculaires (Figure 1.11).

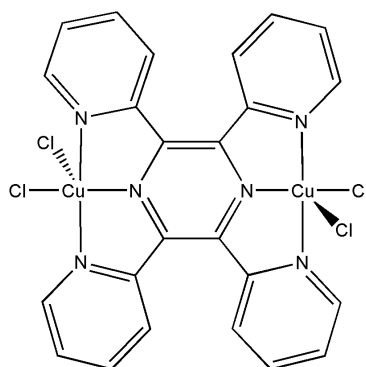


Figure 1.11 Complexe binucléaire de M. Graf.^[41]

A ce jour, la base de données Cambridge Crystal Structure Data Base^[42] contient près de 100 structures cristallines de complexes de métaux de transition contenant le **TPPZ** comme ligand. Il s'agit notamment de complexes mono-,^[41, 43-49] di-^[9, 41, 45, 46, 48-59] et trinucléaires^[46, 48] de structures mono-,^[60-66] bi-,^[56, 60-62, 64, 67-71] tri-dimensionnelles^[56, 61, 62, 72] et polymériques,^[47, 62] étudiés pour leurs propriétés magnétiques, photochimiques, spectrochimiques, électrochimiques, spectroélectrochimiques, photophysiques et électroniques.

1.4 Complexes métalliques de la 2,2':6',2''-terpyridine (**TERPY**) et de la 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-6,8-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridine (**TERPY-CHI**)

Le ligand 2,2':6',2''-terpyridine, **TERPY**, a été synthétisé pour la première fois par G. Morgan et F. H. Burstall en 1932.^[73] Depuis les années 1960, de nombreux complexes de métaux de transition contenant le ligand **TERPY** ont été synthétisés, caractérisés et étudiés pour leurs propriétés optiques,^[74-76] électrochimiques^[77, 78] et

magnétiques ^[79-83] (transfert de charges métal-ligand (MLCT) en lumière visible, EPR, réduction et oxydation réversibles, fluorescence, luminescence...). Plus de 800 structures cristallines de métaux de transition contenant la **TERPY** comme ligand sont répertoriées, à ce jour, dans la base de données Cambridge Crystal Structure Data Base.^[42]

Les ligands chiraux 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-6,8-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridine (+) et (-) (**TERPY-CHI**) ont été synthétisés et caractérisés par Von Zelewsky et *al.* (Figure 1.12).^[84]

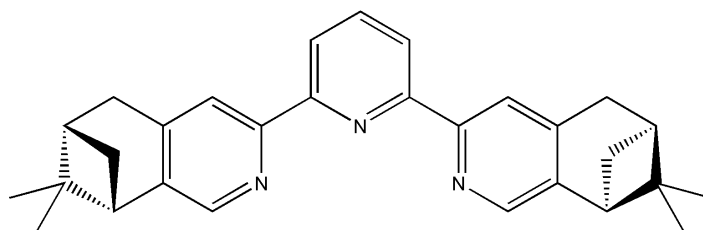
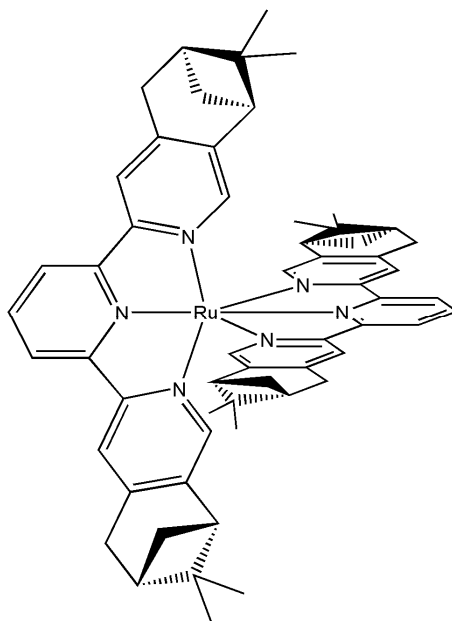
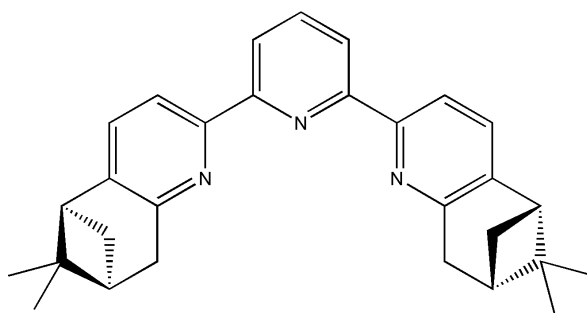


Figure 1.12 Ligand **TERPY-CHI**.^[84]

Ces ligands sont composés de terpyridines sur lesquelles des groupements pinènes ont été greffés. Seuls quelques complexes mono- et dinucléaires de ruthénium(II) (Figure 1.13),^[84, 85] et des complexes mononucléaires de lanthanide ^[86] ont été synthétisés et caractérisés.

Figure 1.13 Complexe de ruthénium(II).^[84]

Von Zelewsky et *al.* ont également synthétisé les ligands 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-5,7-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridine (+) et (-) (Figure 1.14).^[84]

Figure 1.14 Ligand 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-5,7-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridine.^[84]

La différence avec les ligands précédents est la position de greffage des pinènes. Seuls quatre complexes mononucléaires de rhodium(III),^[84] ruthénium(II),^[84] cobalt(II)^[87] et fer(II)^[87] contenant ce ligand ont été synthétisés et caractérisés.

1.5 Complexes métalliques de bipyridines 4,4'-bisubstituées

Il existe de très nombreux complexes dérivant de bipyridines 4,4'-bisubstituées. Nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux complexes de 4,4'-diester-2,2'-bipyridine, ainsi qu'aux complexes de dérivés 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine.

1.5.1 Complexes de 4,4'-diester-2,2'-bipyridine

Tous les composés décrits ci-dessous comportent des ligands de forme 4,4'-diester-2,2'-bipyridine (Figure 1.15).

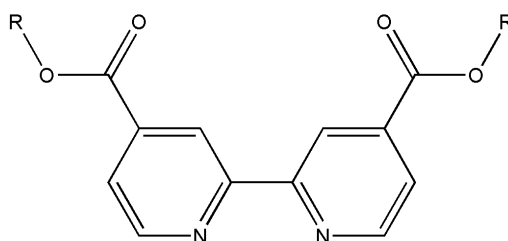


Figure 1.15 Ligand de type 4,4'-diester-2,2'-bipyridine.

En 1976, Sprintschnik et *al.* ^[88] ont synthétisé des complexes mononucléaires de ruthénium(II) contenant des ligands 4,4'-diester-2,2'-bipyridine à la fois électro-donneurs et électro-accepteurs, ce qui peut être intéressant pour la conversion de l'énergie solaire. Ils permettent de plus le clivage des molécules d'eau, ce qui fournit une source attractive d'hydrogène. Ce sujet de recherche a donné lieu à de nombreux travaux dans différents groupes. ^[89-94]

Fin des années 1970, début des années 1980, de nombreux groupes ont étudié des complexes mononucléaires de ruthénium(II) contenant des ligands de type 4,4'-diester-2,2'-bipyridine présentant des propriétés de surfactant. ^[95-103]

Des complexes mononucléaires de ruthénium(II),^[92, 104-112] de fer(II)^[113] et de rhénium^[114, 115] contenant le même type de ligands ont également été largement étudiés pour le transfert d'électrons.

Plus récemment, Sapp et *al.*^[116] ont synthétisé des complexes mononucléaires de cobalt(II) et (III) pour des applications dans la conception de cellules solaires. De plus, Geary et *al.*^[117] ont obtenu des complexes mononucléaires de platine(II) ayant les mêmes applications.

Enfin, Pucci et *al.*^[118-120] ont obtenu différents complexes métalliques mononucléaires présentant des propriétés liquides-cristallines. De même, Bruce et *al.* ont synthétisé différents esters de bipyridine mésomorphes.^[121, 122]

1.5.2 Complexes de 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine

Les complexes contenant des ligands de type 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine (Figure 1.16) donnent lieu à différentes applications.

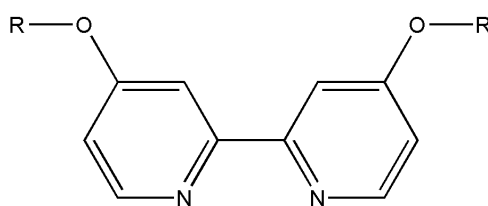


Figure 1.16 Ligand de type 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine.

Seiler et *al.*^[123] ont synthétisé des complexes mononucléaires de ruthénium(II) ayant pour ligands des 4,4'-bis[(méthylèneoxy)tris(éthylèneoxy)(4-méthoxybenzène)]-2,2'-bipyridine ; ces entités supramoléculaires ont été étudiées pour le transfert d'électrons photoinduit. Par la suite, David et *al.*^[124] ont également étudié le transfert d'électrons photoinduit de complexes mononucléaires de ruthénium(II) contenant des

ligands 4,4'-dialkoxybenzène-2,2'-bipyridine. De plus, Hu et *al.* ^[125-127] ont étudié les transferts intramoléculaires d'électrons dans des complexes mononucléaires de ruthénium(II) contenant des ligands 2,2'-bipyridine[2]caténane.

Les propriétés photochimiques des complexes mononucléaires de ruthénium(II) ayant pour ligand le 4,4'-bis(anthracène-méthoxy)-2,2'-bipyridine ont été étudiées par Otsuki et *al.* ^[128] Zhou et *al.* ^[129] ont également étudié les propriétés photochimiques de nouveaux ligands bipyridine et de leurs complexes mononucléaires de ruthénium(II) correspondants, les ligands contenant un modèle dendritique poly(aryléther) de première génération avec des unités Coumarine 450. Ko et *al.* ^[130] ont étudié les propriétés photochromiques de ligands 4,4'-bis(spirooxazine)-2,2'-bipyridine et de leurs complexes mononucléaires de rhénium(I).

Wiederholt et *al.* ^[131] ont synthétisé des complexes mononucléaires de ruthénium(II) ayant comme ligands des 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine, dans le but de les insérer dans des oligodéoxynucléotides. Gude et *al.* ^[132] ont obtenu des complexes mononucléaires de platine(II) avec des ligands 4,4'-bis(anthracène)-2,2'-bipyridine et 4,4'-bis(naphtalène)-2,2'-bipyridine, afin de cliver l'ADN. Haddour et *al.* ont synthétisé des complexes mononucléaires de fer(II) ^[133] avec des ligands 4,4'-bis(biotine)-2,2'-bipyridine, afin de construire des architectures de biosenseurs supramoléculaires, ainsi que des complexes de ruthénium(II), ^[134] agissant comme immunosenseurs photoélectrochimiques pour les anticorps contre les toxines du choléra. Mitra et *al.* ^[135] ont élaboré des superstructures d'ADN contenant des complexes mononucléaires de ruthénium(II) et des motifs 4,4'-dialkoxy-2,2'-bipyridine.

Des complexes mononucléaires de ruthénium(II) et de fer(II) ont été utilisés en tant qu'agents de polymérisation par Johnson et *al.* ^[136, 137]

Des complexes mésomorphes mononucléaires de zinc(II) et de palladium(II) ont été obtenus par Barberio et *al.* ^[138]

Snaith et al.^[139-141] ont synthétisé des complexes mononucléaires de ruthénium(II) et de fer(II) utilisables dans les cellules solaires.

Enfin, Lu et al.^[142] ont étudié des complexes mononucléaires de palladium contenant des ligands dérivés de 4,4'-bis(alkoxy)-2,2'-bipyridine hautement fluorés, capables de catalyser des réactions de Heck.

1.6 Références

- [1] G. Gasser, Thèse, Université de Neuchâtel **2004**.
- [2] O. Kahn, *'Molecular Magnetism'*, Weinheim (Germany), **1993**.
- [3] J. C. Bonner, M. E. Fischer, *Phys. Rev.* **1964**, 135A, 640.
- [4] R. A. Walton, R. W. Matthews, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1433.
- [5] A. B. P. Lever, L. K. Thompson, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 104.
- [6] M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Cannady, R. S. Drago, D. S. Bieksza, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 898.
- [7] M. Julve, M. Verdaguer, J. Faus, F. Tinti, J. Moratal, A. Monge, E. Gutierrez-Puebla, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3520.
- [8] J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 420.
- [9] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vincente, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 257, 89.
- [10] J. L. Manson, Q.-Z. Huang, J. W. Lynn, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, R. Bateman, T. Otsuka, N. Wada, D. N. Argyriou, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 162.
- [11] G. Beobide, O. Castillo, U. Garcia-Couceiro, J. P. Garcia-Teran, A. Luque, M. Martinez-Ripoll, P. Roman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 13, 2586.
- [12] C. J. O'Connor, C. L. Klein, R. J. Majeste, L. M. Trefonas, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 64.
- [13] R. P. Eckberg, W. E. Hatfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 616.
- [14] H. W. Richardson, W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 835.
- [15] H. W. Richardson, J. R. Wasson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 484.
- [16] A. B. Blake, W. E. Hatfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 868.
- [17] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. J. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
- [18] H. Oshio, U. Nagasshima, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3321.
- [19] Y. Wang, Thèse, Université de Neuchâtel **1996**.
- [20] T. R. Felthouse, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2636.
- [21] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [22] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [23] D. Pauluth, K. Tarumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1219.

-
- [24] H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6415.
- [25] L. Wolff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 425.
- [26] T. Güthner, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 43.
- [27] P.-A. Marioni, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, C. Whitaker, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *219*, 161.
- [28] M. Alfonso, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst* **2001**, *C57*, 1144.
- [29] S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6887.
- [30] S. K. Ghosh, P. K. Bharadwaj, *J. Mol. Struct.* **2006**, *796*, 119.
- [31] P.-A. Marioni, H. Stoeckli-Evans, W. Marty, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1004.
- [32] S. K. Ghosh, M. S. E. Fallah, J. Ribas, P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 468.
- [33] M. Ferigo, P. Bonhôte, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1549.
- [34] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *An. Quim.* **1998**, *94*, 363.
- [35] A. Neels, M. Alfonso, D. G. Mantero, H. Stoeckli-Evans, *Chimia* **2003**, *57*, 619.
- [36] H. Bock, T. Vaupe, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 299.
- [37] B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 2269.
- [38] R. R. Ruminski, C. Letner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 175.
- [39] C. R. Arana, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 194.
- [40] L. M. Vogler, B. Scott, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 898.
- [41] M. Graf, B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 239.
- [42] F. H. Allan, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380.
- [43] R. Lalrempuia, P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1069.
- [44] K. S. Singh, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 172.
- [45] C. S. Campos-Fernandez, B. W. Smucker, R. Clerac, K. R. Dunbar, *Isr. J. Chem.* **2001**, *41*, 207.
- [46] J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, *Dalton Trans.* **2004**, 3997.
- [47] J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8716.
- [48] X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *315*, 66.
- [49] M. Maekawa, T. Minematsu, H. Konaka, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3456.
- [50] K. Sakai, M. Kurashima, *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, m411.
- [51] H. Hadadzadeh, A. R. Rezvani, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1289.
- [52] L. Zhang, X.-H. Zhao, Y. Zhao, *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m1760.
- [53] Y. Yamada, Y. Miyashita, K. Fujisawa, K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2000**, *73*, 1843.

-
- [54] C. M. Hartshorn, N. Daire, V. Tondreau, B. Loeb, T. J. Meyer, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3200.
- [55] M. Koman, Z. Baloghova, D. Valigura, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 1277.
- [56] E. Burkholder, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **2001**, 2056.
- [57] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, *50*, 1461.
- [58] N. Chanda, R. H. Laye, S. Chakraborty, R. L. Paul, J. C. Jeffery, M. D. Ward, G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3496.
- [59] H. Hadadzadeh, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, m2002.
- [60] W. Ouellette, E. Burkholder, S. Manzar, L. Bewley, R. S. Rarig, J. Zubieta, *Solid State Sciences* **2004**, *6*, 77.
- [61] E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7014.
- [62] E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6729.
- [63] R. N. Devi, P. Rabu, V. O. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Solid State Sciences* **2002**, *4*, 1095.
- [64] R. C. Finn, E. Burkholder, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **2001**, 1852.
- [65] A. Morsali, A. Ramazani, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1759.
- [66] G.-Y. Hsu, C.-W. Chen, S.-C. Cheng, S.-H. Lin, H.-H. Wei, C.-J. Lee, *Polyhedron* **2005**, *24*, 487.
- [67] E. Burkholder, S. Wright, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7460.
- [68] E. Burkholder, J. Zubieta, *Solid State Sciences* **2004**, *6*, 1421.
- [69] E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Chem. Commun.* **2003**, 2128.
- [70] E. Burkholder, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 116.
- [71] E. Burkholder, W. Ouellette, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 261.
- [72] D. G. Allis, R. S. Rarig, E. Burkholder, J. Zubieta, *J. Mol. Struct.* **2004**, *688*, 11.
- [73] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20.
- [74] D. A. Durham, G. H. Frost, F. A. Hart, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 833.
- [75] I. M. Brown, S. I. Weissman, L. C. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5117.
- [76] D. M. Klassen, G. A. Crosby, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1853.
- [77] R. D. Farina, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 514.
- [78] D. W. Fink, W. E. Ohnesorge, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4995.
- [79] J. S. Judge, W. A. J. Baker, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 239.
- [80] J. G. Schmidt, W. S. J. Brey, R. C. Stoufer, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 268.
- [81] H. A. Goodwin, R. N. Sylva, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 629.
- [82] J. S. Judge, W. A. J. Baker, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 245.
- [83] P. B. Lutz, G. J. Long, W. A. J. Baker, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2529.
- [84] M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli-Evans, A. V. Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 667.
- [85] J. A. Barron, S. Glazier, S. Bernhard, K. Takada, P. L. Houston, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1448.

-
- [86] G. Muller, J.-C. G. Bünzli, J. P. Riehl, D. Suhr, A. V. Zelewsky, H. Mürner, *Chem. Comm.* **2002**, 1522.
- [87] D. Suhr, D. Lotscher, H. Stoeckli-Evans, A. V. Zelewsky, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *341*, 17.
- [88] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2337.
- [89] H. D. Duong, N. Serpone, M. Graetzel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1012.
- [90] M. C. Cooke, J. Homer, A. W. P. Jarvie, D. O. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, *18*, 1202.
- [91] M. C. Cooke, J. Homer, A. W. P. Jarvie, D. O. Miller, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 2715.
- [92] A. Launikonis, P. A. Lay, A. W. H. Mau, A. M. Sargeson, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1053.
- [93] W. Nussbaumer, H. Gruber, G. F. Greber, *Monatsch. Chem.* **1988**, *119*, 1.
- [94] R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 863.
- [95] G. L. Gaines, P. E. Behnken, S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6549.
- [96] S. J. Valenty, G. L. J. Gaines, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1285.
- [97] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947.
- [98] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, *21*, 777.
- [99] K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, *14*, 628.
- [100] S. J. Valenty, P. E. Behnken, G. L. J. Gaines, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2160.
- [101] O. Johansen, C. Kowala, A. W. H. Mau, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1453.
- [102] G. L. J. Gaines, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1710.
- [103] M. C. Cooke, J. Homer, A. W. P. Jarvie, J. D. Miller, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 1855.
- [104] K. P. Seefeld, D. Moebius, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2608.
- [105] P. J. DeLaive, C. Giannotti, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7413.
- [106] R. Memming, F. Schroepel, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *62*, 207.
- [107] K. Chandrasekaran, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5119.
- [108] P. J. DeLaive, T. K. Foreman, C. Giannotti, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5627.
- [109] T. Guarr, M. E. McGuire, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5104.
- [110] S. Anderson, E. C. Constable, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. E. Baggott, M. J. Pilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *11*, 2247.
- [111] D. W. Wright, R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 155.
- [112] H. Duerr, H. Kilburg, S. Bossmann, *Synthesis* **1990**, *9*, 773.
- [113] M. Vincenti, E. Pramauro, E. Pelizzetti, S. Diekmann, J. Frahm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4533.
- [114] P. Chen, R. Duesing, G. Tapolsky, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8305.
- [115] D. B. Macqueen, T. A. Perkins, R. H. Schmehl, K. S. Schanze, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *194*.

-
- [116] S. A. Sapp, C. M. Elliot, C. Contado, S. Caramori, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11215.
- [117] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 242.
- [118] D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. L. Deda, M. Ghedini, E. I. Szerb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *12*, 2457.
- [119] D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini, M. L. Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *19*, 3649.
- [120] D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, B. Donnio, L. Giorgini, M. Ghedini, M. L. Deda, E. I. Szerb, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6738.
- [121] D. W. Bruce, K. E. Rowe, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 161.
- [122] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 183.
- [123] M. Seiler, H. Dürr, I. Willner, E. Joselevich, A. Doron, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3399.
- [124] E. David, R. Born, E. Kaganer, E. Joselevich, H. Dürr, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7778.
- [125] Y.-Z. Hu, S. Tsukiji, S. Shinkai, S. Oishi, H. Dürr, I. Hamachi, *Chem. Lett.* **2000**, *5*, 442.
- [126] Y.-Z. Hu, D. v. Loyen, O. Schwarz, S. Bossmann, H. Dürr, V. Huch, M. Veith, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5822.
- [127] Y.-Z. Hu, S. Bossmann, D. v. Loyen, O. Schwarz, H. Dürr, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1267.
- [128] J. Otsuki, N. Okuda, T. Amamiya, K. Araki, M. Seno, *Chem. Commun.* **1997**, 311.
- [129] X. Zhou, D. S. Tyson, F. N. Castellano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4301.
- [130] C.-C. Ko, L.-X. Wu, K. M.-C. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 766.
- [131] K. Wiederholt, L. W. McLaughlin, *Nucleic Acids Res.* **1999**, *27*, 2487.
- [132] L. Gude, M.-J. Fernandez, K. B. Grant, A. Lorente, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4723.
- [133] N. Haddour, C. Gondran, S. Cosnier, *Chem. Commun.* **2004**, 324.
- [134] N. Haddour, J. Chauvin, C. Gondran, S. Cosnier, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9693.
- [135] D. Mitra, N. D. Cesare, H. F. Sleiman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5804.
- [136] R. M. Johnson, P. S. Corbin, C. Ng, C. L. Fraser, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7404.
- [137] R. M. Johnson, C. L. Fraser, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2718.
- [138] G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *1*, 181.
- [139] H. J. Snaith, S. M. Zakeeruddin, L. Schmidt-Mende, C. Klein, M. Gratzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6413.
- [140] D. Kuang, C. Klein, H. J. Snaith, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 769.
- [141] H. J. Snaith, S. M. Zakeeruddin, Q. Wang, P. Pechy, M. Graetzel, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2000.

- [142] N. Lu, Y.-C. Lin, J.-Y. Chen, C.-W. Fan, L.-K. Liu, *Tetrahedron* **2007**, 63, 2019.

**2. Nouvelles entités supramoléculaires
triangulaires de *TPPZ* de cuivre(II)
encapsulant un anion nitrate et sulfite**

➤ **Résumé**

Des complexes « triangulaires » inhabituels de cuivre(II) ayant pour ligand chélatant η^3 la 2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)pyrazine, **TPPZ**, les anions NO_3^- et SO_3^{2-} étant respectivement encapsulés dans les complexes **1** et **2** ont été synthétisés. Ils ont été caractérisés cristallographiquement et analysés par spectroscopie UV-Visible. Des études de voltamétrie cyclique et de magnétisme ont également été réalisées sur ces composés.

2.1 Introduction

Le ligand **TPPZ** a été synthétisé pour la première fois en 1959 par Goodwin et Lions.^[1] Depuis, de nombreux complexes ^[2-14] mononucléaires, dinucléaires et oligomériques de métaux de transition ont été synthétisés et caractérisés. Ils ont été étudiés pour leurs propriétés d'oxydoréduction, de luminescence et magnétiques. Cinq modes de coordination différents ont été observés à ce jour pour le ligand **TPPZ** (Figure 2.1) : bidenté,^[15, 16] tridenté,^[3, 17-21] bis-bidenté,^[15, 22] tri-bidenté^[15] et bis-tridenté.^[3, 21, 23-25]

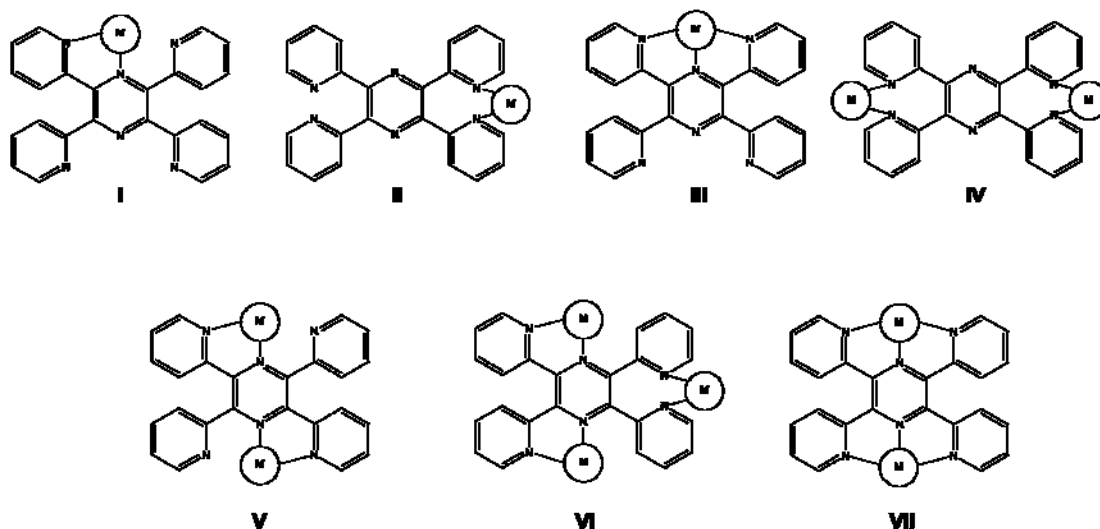


Figure 2.1 Les différents modes de coordination du **TPPZ** : bidenté (I et II),^[15, 16] tridenté (III),^[3, 17-21] bis-bidenté (IV et V),^[15, 22] tri-bidenté (VI)^[15] et bis-tridenté (VII).^[3, 21, 23-25]

En 1993, Graf et *al.*^[3] ont pu observer de fortes interactions antiferromagnétiques, $J = -61,1 \text{ cm}^{-1}$, entre cations cuivre(II) dans le complexe dinucléaire $[\text{Cu}_2(\text{TPPZ})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En 1988, Lymann,^[26] durant son travail de diplôme, a synthétisé le complexe aqua[tétrakis(α -pyridyl)pyrazine]Cu(II) perchlorate trihydraté, **TPPZClO₄**. L'analyse RX de ce complexe, réalisée pour la première fois en 2003, a posé quelques problèmes du fait de la mauvaise qualité des cristaux obtenus. Néanmoins, elle a quand même permis d'observer une géométrie sans précédent. Gilles Gasser, durant sa thèse,^[27] a essayé la méthode de Lymann pour complexer le ligand **TPPZ** et les anions perchlorate, sulfate et phosphate. Dans le cas de l'anion perchlorate, de nouveaux essais de cristallisation ont permis d'obtenir de meilleurs cristaux de **TPPZClO₄**, ce qui a permis une analyse radiocristallographique quasi adéquate, sauf en ce qui concerne la détermination exacte du groupe d'espace. Par contre, le mode de coordination du cuivre(II) a pu être confirmé (Figure 2.2).

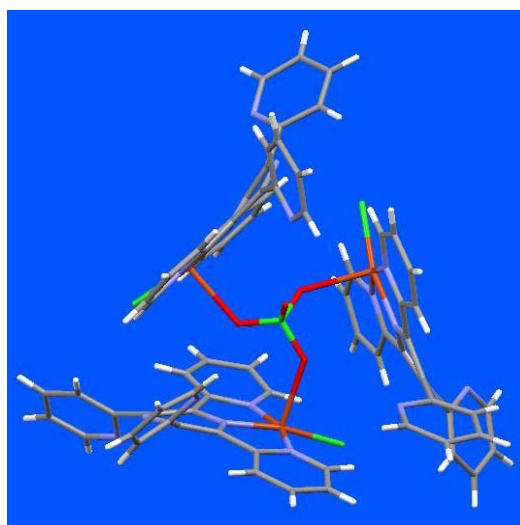


Figure 2.2 Structure cristallographique du complexe **TPPZClO₄**. Les contre-ions ont été omis pour des raisons de clarté.^[27]

L'essai de complexation avec l'anion sulfate n'a pas donné le composé dinucléaire **TPPZSO₄** souhaité, mais le composé de formule **[Cu₂(TPPZ)Cl₄]·5H₂O**. Ce complexe avait déjà été obtenu par Marion Graf, durant sa thèse, par une voie de synthèse mettant en jeu uniquement le ligand **TPPZ** et le chlorure de cuivre(II) dihydraté.^[10] La complexation avec l'anion phosphate a donné, quant à elle, le composé dinucléaire **TPPZPO₄** (Figure 2.3). Le mode de coordination Cu–O–P–O–Cu présent dans ce complexe était déjà connu dans la littérature.^[28-31]

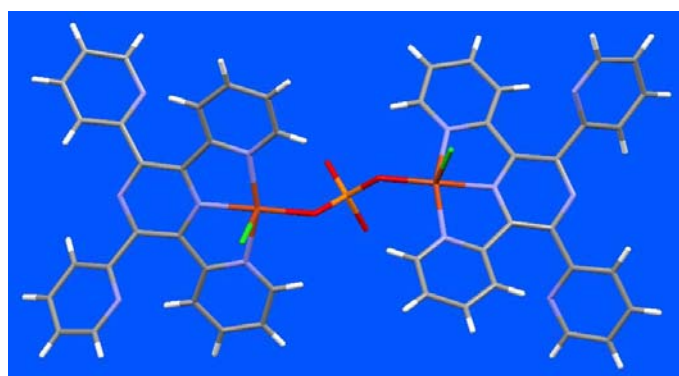


Figure 2.3 Structure cristallographique du complexe **TPPZPO₄**. Les contre-ions ont été omis pour des raisons de clarté.^[27]

Ces résultats nous ont encouragés à continuer dans cette voie de recherche, en utilisant d'autres anions inorganiques. Nous avons ainsi synthétisé deux nouveaux complexes, **1** et **2** (Figure 2.4), formés par des entités [TPPZ-CuCl] pontées respectivement par un anion nitrate et un anion sulfite.

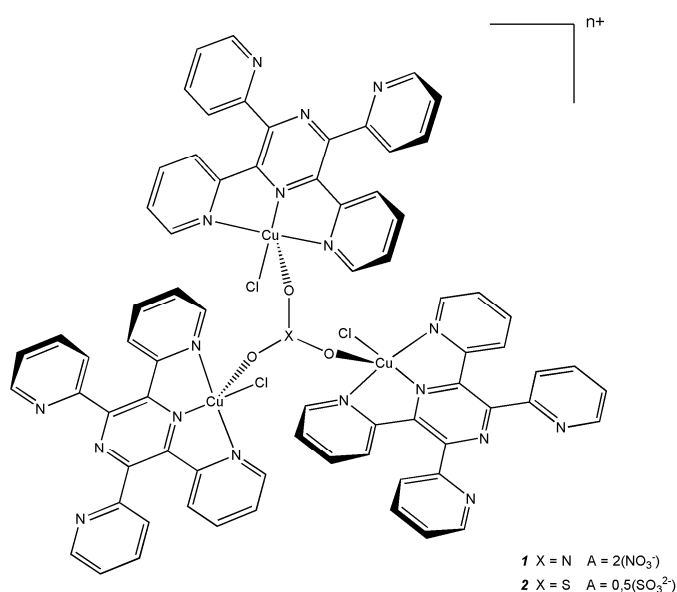


Figure 2.4 Composés **1** et **2**.

2.2 Partie expérimentale

2.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Le ligand **TPPZ** a été synthétisé selon la méthode de Goodwin et Lions.^[1]

Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Département de Chimie de l'Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg (Suisse).

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930, dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un voltamètre METROHM 693 VA PROCESSOR. Les mesures ont été effectuées dans l'eau avec $2 \cdot 10^{-4}$ M KNO_3 comme électrolyte support. Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule contenant trois électrodes ; l'électrode auxiliaire Pt, l'électrode de référence non aqueuse (Ag/AgNO_3) et l'électrode de travail en platine. Les mesures de magnétisme et d'EPR ont été effectuées par le Département de Chimie Inorganique de l'Université de Barcelone (Espagne), à l'aide d'un magnétomètre Quantum Design SQUID.

2.2.2 Synthèse des complexes 1 et 2

2.2.2.1 Complexe 1 : $\{(\text{NO}_3)[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_3\} \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$

Une solution aqueuse (20 ml) de chlorure de cuivre(II) dihydraté (1 éq., 0,257 mmol, 44 mg) et de **TPPZ** (1 éq., 0,257 mmol, 100 mg) est chauffée à 80°C pendant 1 h. Le **TPPZ** est dissous progressivement et une coloration verte apparaît. Après une filtration à chaud, du nitrate de sodium (4 éq., 1,030 mmol, 87 mg) est ajouté au filtrat à température ambiante. La solution est placée une nuit au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir le complexe **1** avec un rendement de 44% (64 mg) sous la forme de cristaux verts. IR (ν , cm^{-1}) : 3424(m), 3127(m), 1633(w), 1600(w), 1587(w), 1568(w), 1480(w), 1467(w), 1444(w), 1402(s), 1385(s), 1356(m), 1254(w), 1232(w), 1204(w), 1146(w), 1096(w), 1064(w), 1042(w), 1023(w), 992(w), 912(w), 792(w), 771(w), 746(w), 713(w), 666(w), 649(w), 621(w), 556(w), 534(w), 485(w). Anal. calc. pour $\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{N}_{21}\text{O}_{14}$ (1738,36 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C, 49,75 ; H, 3,36 ; N, 16,92. Trouvé : C, 49,42 ; H, 3,08 ; N, 17,24. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), eau) : 202 (140457) ; 302 (62651) ; 363 (54940).

2.2.2.2 Complexe 2 : $\{(\text{SO}_3)[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_3\} \cdot (\text{SO}_3)_{0,5}$

La même procédure que précédemment a été répétée en gardant les mêmes proportions de réactifs, mais en ajoutant du thiosulfate de sodium (4 éq. ; 1,030 mmol ; 163 mg) à la place du nitrate de sodium. Après deux mois au réfrigérateur, le complexe 2 a été obtenu avec un rendement de 33% (45 mg) sous la forme de cristaux verts. IR (ν , cm^{-1}) : 3421(m), 3130(s), 1630(w), 1600(w), 1466(w), 1401(s), 1144(m), 1043(w), 1023(w), 993(w), 794(w), 771(w), 747(w), 621(w), 556(w), 496(w). Anal. calc. pour $\text{C}_{72}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{N}_{18}\text{O}_{4,5}\text{S}_{1,5} \cdot 5(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ (1988,66 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C, 43,49 ; H, 2,94 ; N, 12,68. Trouvé : C, 43,57 ; H, 3,0 ; N, 12,18. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), eau) : 200 (130898) ; 302 (58462) ; 362 (51363).

2.2.3 Analyses radiocristallographiques

2.2.3.1 Complexe 1

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[32] irradiation graphite monochromatique Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[33] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[33] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $\|F_0|-|F_c|\|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement. L'instruction SQUEEZE du programme PLATON03^[34] a été utilisée afin de calculer l'espace potentiellement accessible à des molécules de solvant dans la maille élémentaire ; un volume de $1089,9 \text{ \AA}^3$ contenant 208 électrons a été trouvé. Ce nombre d'électrons correspond à quatre molécules de nitrate (une molécule de nitrate valant, 1×7 pour l'azote + 3×8 pour l'oxygène, soit 31 électrons) et dix molécules d'eau (une molécule d'eau valant, 2×1 pour les hydrogènes + 1×8 pour l'oxygène, soit 10 électrons), mais vu que le groupe d'espace est $\text{P } \bar{3}$ et que $Z = 2$, deux molécules de

nitrate et cinq molécules d'eau par unité asymétrique ont été incluses dans les calculs ultérieurs. Un groupement pyridine d'une molécule de **TPPZ** présente du désordre et sa position est partagée à 50% d'occupation entre la pyridine N5A-C15A-C16A-C17A-C18A-C19A et la pyridine N5B-C15B-C16B-C17B-C18B-C19B. Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULABS (PLATON,^[34] $T_{\min} = 0,791$, $T_{\max} = 0,960$). Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 2.1.

2.2.3.2 Complexe 2

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system* (Stoe & Cie, 1995), irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[33] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[33] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $|F_0| - |F_c|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement. L'instruction SQUEEZE du programme PLATON03^[34] a été utilisée afin de calculer l'espace potentiellement accessible à des molécules de solvant dans la maille élémentaire ; un volume de 5191,7 Å³ contenant 120 électrons a été trouvé. Ce nombre d'électrons correspond à trois molécules de sulfite (1 x 16 pour le soufre + 3 x 8 pour l'oxygène, soit 40 électrons), mais vu que le groupe d'espace est $R\bar{3}$ et que $Z = 6$, une demi-molécule de sulfite a été incluse dans les calculs ultérieurs. Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 2.1.

Nouvelles entités supramoléculaires triangulaires de tétrakis(2-pyridyl)pyrazine de cuivre(II) encapsulant un anion nitrate et sulfite

Tableau 2.1 Données cristallographiques des complexes **1**, **2** et [TPPZClO₄].

	1	2	[TPPZClO ₄]
Formule brute	C ₇₂ H ₅₄ Cl ₃ Cu ₃ N ₂₁ O ₁₂	C ₇₂ H ₄₈ Cl ₃ Cu ₃ N ₁₈ O _{4,50} S _{1,50}	C ₇₂ H ₅₈ Cl ₆ Cu ₃ N ₁₈ O ₁₇
<i>M_r</i> (g·mol ⁻¹)	1702,33	1582,34	1850,70
Forme, couleur	plaque hexagonale, vert	plaque hexagonale, vert	plaque, vert
Système cristallin, groupe d'espace	Trigonal, $P\bar{3}$	Trigonal, $R\bar{3}$	Monoclinique, <i>Cc</i>
Température (K)	173(2)	173(2)	153(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	17,9215(17) ; 17,9215(17) ; 15,0698(15)	18,0348(16) ; 18,0348(16) ; 49,234(7)	31,108(2) ; 17,9946(10) ; 27,872(2)
α , β , γ (°)	90 ; 90 ; 120	90 ; 90 ; 120	90 ; 103,171(9) ; 90
<i>V</i> (Å ³)	4191,7(7)	13868(3)	15191,7(17)
<i>Z</i>	2	6	4
Type de radiation	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0,92	0,854	0,56
Taille du cristal (mm)	0,25 × 0,17 × 0,10	0,15 × 0,10 × 0,05	0,50 × 0,50 × 0,20
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer
Correction d'absorption	multi-scan MULscanABS	multi-scan MULscanABS	multi-scan MULscanABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0,791 ; 0,960	0,4428 ; 0,4590	0,773 ; 0,972
<i>R</i> _{int}	0,146	0,167	0,153
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,090 ; 0,245 ; 0,94	0,081 ; 0,145 ; 0,80	0,127 ; 0,326 ; 1,03
No. de réflexions	4714	4039	27784
No. de paramètres	259	187	1089
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1,33 ; -0,67	1,03 ; -0,70	2,21 ; -1,16

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Synthèse

Le ligand **TPPZ** a été synthétisé grâce à la méthode mise au point par Goodwin et Lions.^[1] Les complexes dicationique **1** et monocationique **2** (Figure 2.5) ont été synthétisés respectivement par addition de nitrate de sodium et de thiosulfate de sodium, à une solution aqueuse contenant du **TPPZ** et du chlorure de cuivre(II) dihydraté.

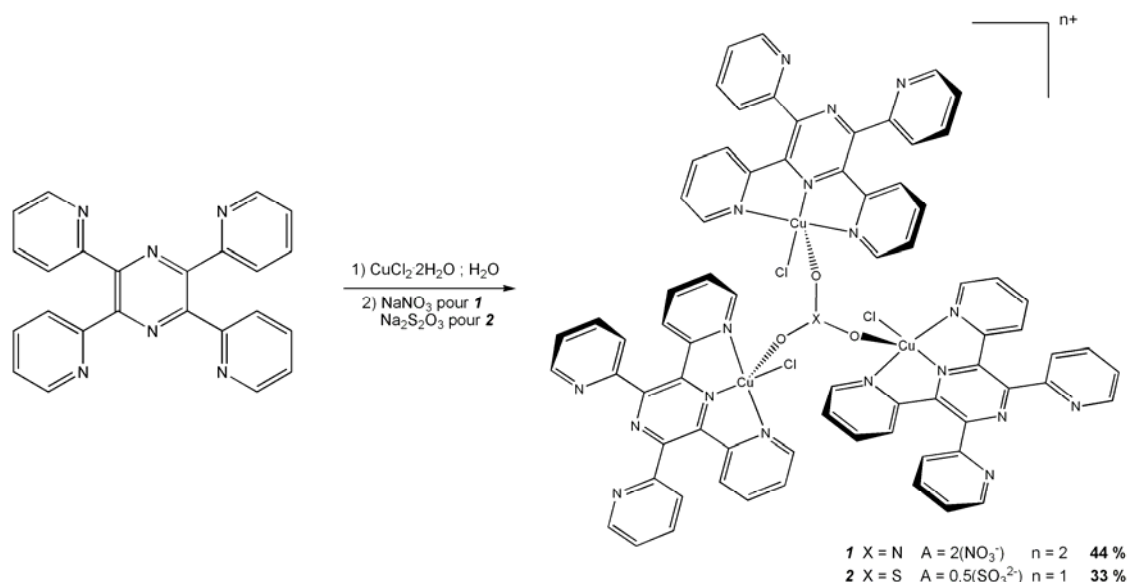


Figure 2.5 Voie de synthèse des complexes di- et monocationiques triangulaires **1** et **2**.

Le composé **2** est inattendu. En effet, le sel de sodium mis en jeu lors de la synthèse était le thiosulfate et l'anion pontant du composé obtenu est l'ion sulfite. Le mécanisme de la réaction $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$ n'a pas été résolu. Il doit vraisemblablement s'agir d'une réaction d'oxydoréduction en solution avec le cuivre(II).

Les composés **1** et **2** ont été caractérisés par spectroscopie IR. Les spectres des deux composés **1** et **2** sont quasiment similaires. En comparaison avec le spectre du ligand

TPPZ, les spectres des complexes montrent des pics de plus faible intensité et moins bien définis. Le pic de forte intensité se situant à 1392 cm^{-1} dans le spectre du **TPPZ** est déplacé à 1401 cm^{-1} dans ceux de **1** et **2**.

2.3.2 Cristallographie

Les structures des complexes **1** et **2** étant assez similaires, nous décrivons ici uniquement la structure du complexe **1**. Ce dernier est composé de trois pyramides distordues à base carrée, pontées par un anion nitrate. Ce système forme une hélice à trois pales (Figure 2.6).

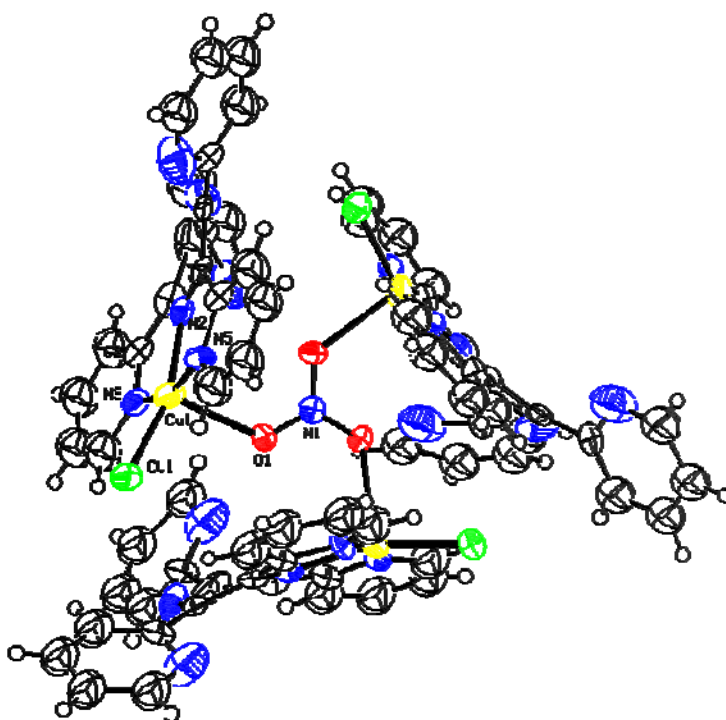


Figure 2.6 Structure cristallographique du dication du composé **1**.

Le cation Cu^{2+} se situe au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TPPZ** et un atome de chlore. Les longueurs de liaisons $\text{Cu}-\text{N}2$, $\text{Cu}-\text{N}3$ et

Cu—N5 (Cu1—N2 = 1,975(8) Å, Cu1—N3 = 1,969(9) Å et Cu1—N5 = 1,976(9) Å) sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,070 Å pour la pyridine et Cu—N = 2,011 Å pour la pyrazine).^[35] La longueur Cu1—Cl1 (2,215(3) Å) est, quant à elle, plus courte que la plus courte valeur moyenne de la littérature (Cu—Cl = 2,269 Å).^[35]

Dans le cas du composé **1**, la sphère de coordination du cuivre(II) est complétée par un atome d'oxygène de l'anion nitrate, ce mode de coordination μ_3 -NO₃⁻ étant extrêmement rare.^[36] La longueur de cette liaison Cu—ONO₂ varie normalement entre 2,412(4) Å et 2,681(6) Å.^[37] Dans notre cas, la longueur de liaison Cu—O (Cu1—O1 = 2,316(6) Å) est plus courte. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques des complexes **1** et **2** sont donnés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques des complexes **1** et **2**.

1	2
Cu1—O1 = 2,316(6)	Cu1—O1 = 2,252(7)
Cu1—Cl1 = 2,215(3)	Cu1—Cl1 = 2,220(3)
Cu1—N2 = 1,975(8)	Cu1—N2 = 1,985(10)
Cu1—N3 = 1,969(9)	Cu1—N3 = 1,988(10)
Cu1—N5 = 1,976(9)	Cu1—N1 = 2,054(11)
O1—Cu1—Cl1 = 98,15(17)	O1—Cu1—Cl1 = 101,8(2)
O1—Cu1—N2 = 100,3(3)	O1—Cu1—N2 = 96,4(3)
O1—Cu1—N3 = 95,9(3)	O1—Cu1—N3 = 92,8(4)
O1—Cu1—N5 = 91,8(3)	O1—Cu1—N1 = 94,7(4)
Cl1—Cu1—N2 = 161,5(2)	Cl1—Cu1—N2 = 161,9(3)
Cl1—Cu1—N3 = 98,9(2)	Cl1—Cu1—N3 = 99,6(4)
Cl1—Cu1—N5 = 98,0(2)	Cl1—Cu1—N1 = 99,2(3)
N2—Cu1—N3 = 80,2(4)	N2—Cu1—N3 = 79,1(6)
N2—Cu1—N5 = 80,4(4)	N2—Cu1—N1 = 79,4(5)
N3—Cu1—N5 = 160,2(3)	N3—Cu1—N1 = 157,9(4)

L'empilement cristallin représenté en Figure 2.7 montre que les complexes « triangulaires » sont positionnés « dos à dos », la distance Cu...Cu intermoléculaire étant d'environ 4,087 Å.

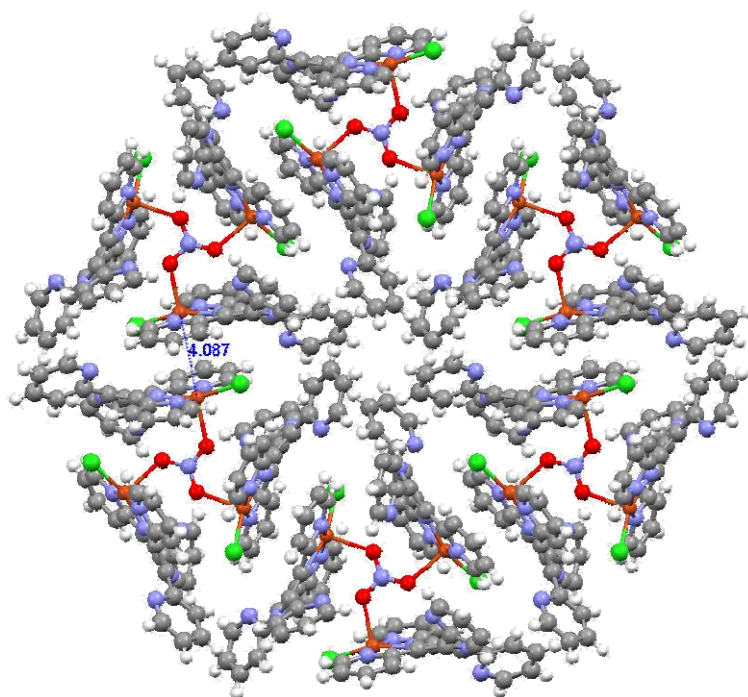


Figure 2.7 Empilement cristallin montrant le positionnement « dos à dos » du complexe **1**.

En ce qui concerne le complexe monocationique **2**, la sphère de coordination du cation Cu^{2+} est complétée par un atome d'oxygène de l'anion sulfite. Le mode de coordination $\mu_3\text{-SO}_3^{2-}$ avec un cation cuivre(II) n'a jamais été reporté jusqu'à ce jour. Récemment, un complexe de zinc(II) montrant une coordination $\mu_3\text{-SO}_3^{2-}$ a été publié.^[38] Dans le cas du complexe **2**, la longueur de la liaison Cu—OSO₂ (Cu1—O1 = 2,252(7) Å) est plus courte encore que dans le complexe **1** (Cu1—O1 = 2,316(6) Å). La distance Cu...Cu (environ 4,064 Å) dans l'empilement cristallin du complexe **2** est légèrement plus courte que dans celui du complexe **1** (4,087 Å).

Le paramètre géométrique τ ,^[39] index du degré de trigonalité (Figure 2.8), et défini tel que

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

pour des structures pentacoordinées, est égal respectivement à 0,022 et 0,067 dans le cas des complexes **1** et **2**. Ces valeurs impliquent une parfaite géométrie pyramidale à base carrée (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[39]

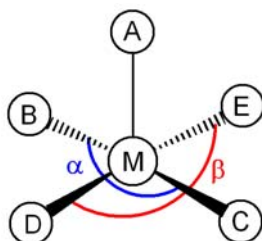


Figure 2.8 Définition des angles α et β .

2.3.3 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Vis des deux complexes sont quasiment similaires, de ce fait, seul celui du complexe **1** sera décrit ici. Il a été réalisé en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-5} M. Il présente trois bandes à 202, 302 et 363 nm (Figure 2.9).

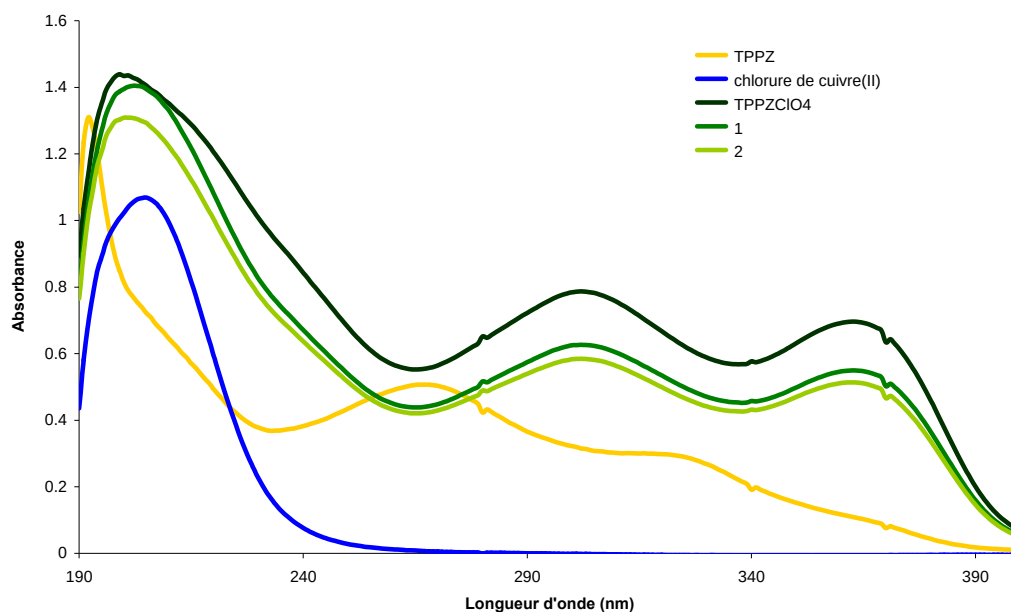


Figure 2.9 Spectres UV-Visible des composés **TPPZ**, chlorure de cuivre(II), **1**, **2** et **[TPPZClO₄]**.

Le spectre montre que la complexation avec le chlorure de cuivre(II) a un effet bathochrome sur les deux pics correspondant au ligand **TPPZ**. Les pics à 268 et 310 nm ont été respectivement déplacés à 302 et 363 nm. Le pic large aux environs de 200 nm semble correspondre à la superposition de la première bande du ligand **TPPZ** et de celle du cuivre. Dans le spectre du complexe mononucléaire **[TPPZ-CuCl₂]**, le premier pic se situe à 221 nm, alors que dans les spectres des complexes **1**, **2** et **[TPPZClO₄]**, il se trouve déplacé aux environs de 200 nm. Nous pouvons ainsi conclure que les anions nitrate, sulfite et perchlorate ont un effet hypsochrome sur le premier pic, correspondant au ligand **TPPZ**.

2.3.4 Voltamétrie cyclique

Les voltammogrammes des complexes **1**, **2** et **[TPPZClO₄]** ont été réalisés en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-4} M. Ces voltammogrammes (Figure 2.10)

présentent tous des transferts d'un électron centrés soit sur l'atome de cuivre, soit sur le ligand **TPPZ**.

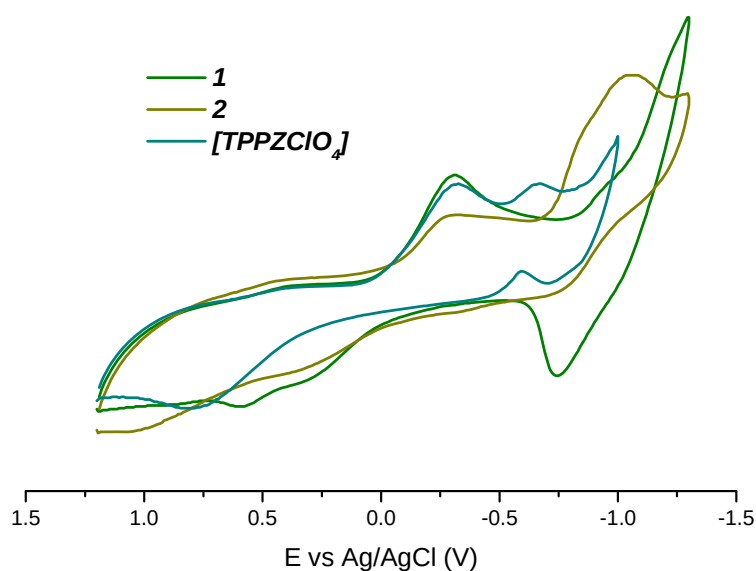


Figure 2.10 Cyclo-voltammogrammes des complexes **1**, **2** et **[TPPZClO₄]**.

Le **TPPZ** peut donner deux formes réduites L^- et L^{2-} (Figure 2.11).

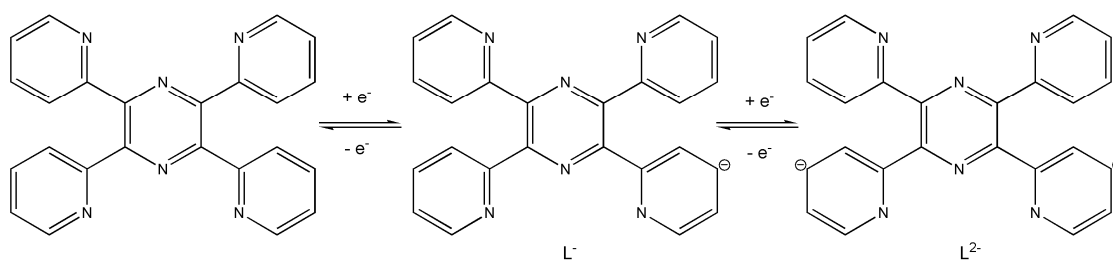


Figure 2.11 Réactions d'oxydoréduction du ligand **TPPZ**.

Pour rappel, le potentiel de demi-vague s'exprime selon l'expression $E_{1/2} = (E_{p(red)} + E_{p(ox)})/2$ dans le cas d'un système réversible et selon l'expression $E_{1/2} = E_{p(red)} + 0,28$ dans le cas d'un système non-réversible.

Le voltammogramme du complexe **1** présente un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique, et deux transferts d'électron centrés sur le **TPPZ**, avec respectivement des potentiels de demi-vague de $E_{1/2} = 0,307$ V et $E_{1/2} = -1,02$ V. Dans le cas du complexe **2**, le voltammogramme montre un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique, et un transfert d'électron centré sur le **TPPZ**, avec un potentiel de demi-vague de $E_{1/2} = -0,554$ V. Le spectre du complexe **[TPPZClO₄]** révèle, comme dans le cas du complexe **1**, un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique, et deux transferts d'électron centrés sur le **TPPZ**, avec respectivement des potentiels de demi-vague de $E_{1/2} = 0,563$ V et $E_{1/2} = -0,851$ V.

2.3.5 Propriétés magnétiques

Les graphiques représentant les propriétés magnétiques des complexes **1** et **2**, à partir de la courbe $\chi_M T$ vs T (où χ_M est la susceptibilité magnétique molaire pour trois ions Cu^{2+}), sont présentés dans la Figure 2.13. Les courbes χT ont été lissées selon la formule de Kahn ^[40] pour les espèces trinuécléaires de cuivre(II), pour donner des valeurs de $J = -0,93 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,10$ pour **1** et $J = -1,29 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,11$ pour **2**. Le fait que le paramètre de distorsion τ soit très petit dans les deux cas ($\tau = 0,05$ pour **1** et $\tau = 0,06$ pour **2**) confirme que la géométrie de la sphère de coordination du cuivre(II) est parfaitement pyramidale à base carrée. De ce fait, il n'y a pas de densité électronique en position apicale. Le couplage est donc très faiblement antiferromagnétique, à cause de la longueur de liaison Cu—O qui est de $2,316(6) \text{ \AA}$ pour **1** et $2,252(7) \text{ \AA}$ pour **2**. Les valeurs de $M/N\mu_B$ (magnétisation réduite) à 2 K et $g = 2,10$ (Figure 2.13, intérieur) sont en accord avec les mesures $\chi_M T$ pour les deux complexes. La courbe expérimentale atteint environ $3 N\mu_B$ à 5 T, la valeur théorique pour trois atomes de cuivre(II) sans couplage étant d'environ 3. La courbe se situe légèrement en dessous des valeurs théoriques, ce qui confirme le faible couplage antiferromagnétique observé.

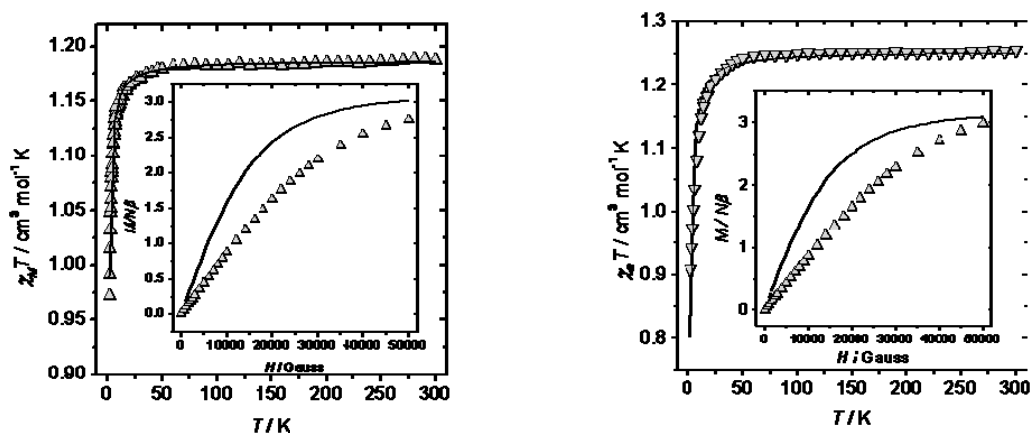


Figure 2.12 Graphiques des complexes **1** et **2**. $\chi_m T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (à l'intérieur).

En ce qui concerne le complexe **[TPPZClO₄]**, $J = -2,16 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,10$ (Figure 2.14). Pour ce complexe, le paramètre de distorsion, τ , des sphères de coordination varie entre 0,12 et 0,19. Par conséquent, la densité électronique sur l'orbitale dz^2 n'est pas nulle et le couplage est donc antiferromagnétique et légèrement plus fort que pour **1** et **2**.

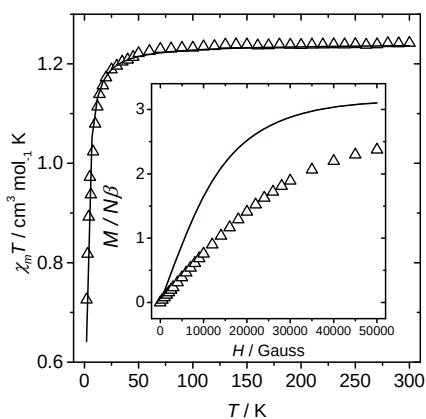


Figure 2.13 Graphiques du complexe **[TPPZClO₄]**. $\chi_m T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (à l'intérieur).

Le très faible couplage peut être le résultat de l'addition des couplages intramoléculaire dans le trimère et intermoléculaire, ce dernier étant dû à la configuration « dos à dos » observée dans l'empilement cristallin (Figure 2.6).

2.4 Conclusion

Deux complexes de structures inhabituelles de cuivre(II), **1** et **2**, contenant le ligand **TPPZ** et encapsulant respectivement les anions NO_3^- et SO_3^{2-} ont été synthétisés. Les modes de coordination μ_3 des anions sont extrêmement rares. L'étude de voltamétrie cyclique montre pour le complexe **1** un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique et deux transferts d'électron centrés sur le **TPPZ**. Dans le cas du complexe **2**, la voltamétrie montre un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique et un transfert d'électron centré sur le **TPPZ**. Le spectre du complexe **[TPPZClO₄]**, synthétisé par Gilles Gasser ^[27], révèle, comme dans le cas du complexe **1**, un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique et deux transferts d'électron centrés sur le **TPPZ**. Les complexes **1**, **2** et **[TPPZClO₄]** possèdent par ailleurs de faibles propriétés antiferromagnétiques.

2.5 Références

- [1] H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6415.
- [2] R. Ruminski, J. Kiplinger, T. Cockroft, C. Chase, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 370.
- [3] M. Graf, B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 239.
- [4] R. R. Ruminski, C. Letner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 175.
- [5] R. R. Ruminski, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4581.
- [6] J. D. Petersen, L. W. Morgan, I. Hsu, M. A. Billadeau, S. E. Ronco, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 319.
- [7] C. R. Arana, H. D. Abrufia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 194.
- [8] R. G. Brewer, G. E. Jensen, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 124.
- [9] L. M. Vogler, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 818.
- [10] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 89.
- [11] D. Hagrman, P. Hagrman, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 212.
- [12] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 1227.

- [13] E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6729.
- [14] G.-Y. Hsu, C.-W. Chen, S.-C. Cheng, S.-H. Lin, H.-H. Wie, C.-J. Lee, *Polyhedron* **2005**, 24, 487.
- [15] X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 315, 66.
- [16] C. Metcalfe, S. Spey, H. Adams, J. A. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4732.
- [17] L. M. Vogler, B. Scott, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 898.
- [18] P. Laine, A. Gourdon, J.-P. Launay, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5156.
- [19] V. Tondreau, A. M. Leiva, B. Loeb, *Polyhedron* **1996**, 15, 2035.
- [20] J. Kozisek, J. Marek, Z. Baloghova, D. Valigura, *Acta Cryst. C* **1997**, 53, 1813.
- [21] J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8716.
- [22] W. M. Teles, N. L. Speziali, C. A. L. Filgueiras, *Polyhedron* **2000**, 19, 739.
- [23] C. M. Hartshorn, N. Daire, V. Tondreau, B. Loeb, T. J. Meyer, P. S. Peter, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3200.
- [24] N. Chanda, R. Laye, S. Chakraborty, P. Rowena, J. C. Jeffery, M. D. Ward, G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 18, 3496.
- [25] J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, *Dalton Trans.* **2004**, 3997.
- [26] M. Lyman, Travail de Diplôme, Université de Neuchâtel **1988**.
- [27] G. Gasser, Thèse, Université de Neuchâtel **2004**.
- [28] K. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7106.
- [29] W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 473.
- [30] R. Finn, J. Zubieta, *Chem. Comm.* **2000**, 1321.
- [31] L. Spiccia, B. Graham, M. T. W. Hearn, G. Lazarev, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4089.
- [32] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [34] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [35] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 12, S1.
- [36] G. Aromi, P. Gamez, O. Roubeau, H. Kooijman, A. L. Spek, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2002**, 41, 1168.
- [37] F. B. Hulsbergen, R. W. M. t. Hoedt, G. C. Verschoor, J. Reedijk, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 539.
- [38] M. E. D. d. Vivar, S. Baggio, J. C. Munoz, R. Baggio, *Acta Cryst. C* **2005**, 61, m30.
- [39] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [40] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, **1993**.

3. Complexes de cuivre(II) chloro-pontés di- et tétranucléaires de *TPPZ*

➤ Résumé

Deux complexes dinucléaires de cuivre(II) contenant un ligand tétra(2-pyridyl)pyrazine, **TPPZ**, tridenté, et deux complexes tétranucléaires de cuivre(II) contenant un **TPPZ** bis-tridenté ont été synthétisés. Ces quatre composés contiennent un pont chloré et ont été caractérisés cristallographiquement. Des études de voltamétrie cyclique et de magnétisme ont été réalisées sur certains d'autres eux.

3.1 Introduction

Le ligand tétra(2-pyridyl)pyrazine, **TPPZ**, a été synthétisé pour la première fois par Goodwin et Lions en 1959.^[1] Depuis, de très nombreux complexes de métaux de transition contenant ce ligand ont été obtenus.^[2-14] Par contre, seuls deux complexes de cuivre(II) **I** (Figure 3.1)^[3] et de cobalt(II) (Figure 3.2)^[15] comportant deux atomes de chlore pontants ont été synthétisés et caractérisés cristallographiquement.

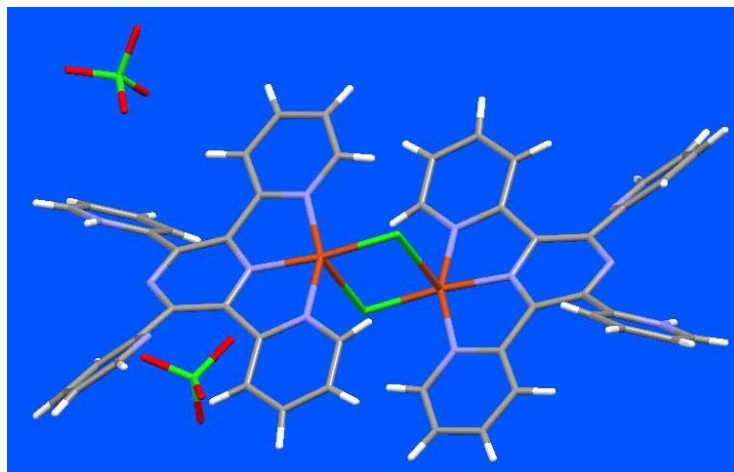


Figure 3.1 Complexe bis((2-pyridylum-3,5,6-tris(2-pyridyl)pyrazine-*N,N',N''*)-(μ_2 -chloro) de cuivre(II) tétraperchlorate **I**.^[3]

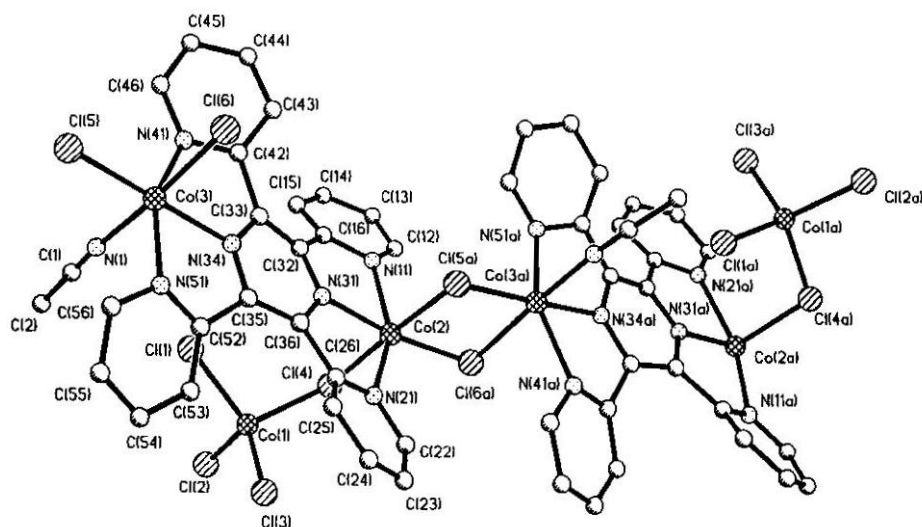


Figure 3.2 Complexe $[\{\mu\text{-Cl}\}_2(\text{MeCN})\text{Co}(\text{TPPZ})\text{Co}(\text{CoCl}_4)\}_n]^{[15]}$

Nous présentons ici la synthèse, la caractérisation et les études magnétiques et de voltamétrie cyclique de deux complexes dinucléaires, **3** et **4**, et de deux complexes tétranucléaires, **5** et **6**, de cuivre(II) et de **TPPZ** comportant un atome de chlore pontant (Figure 3.3).

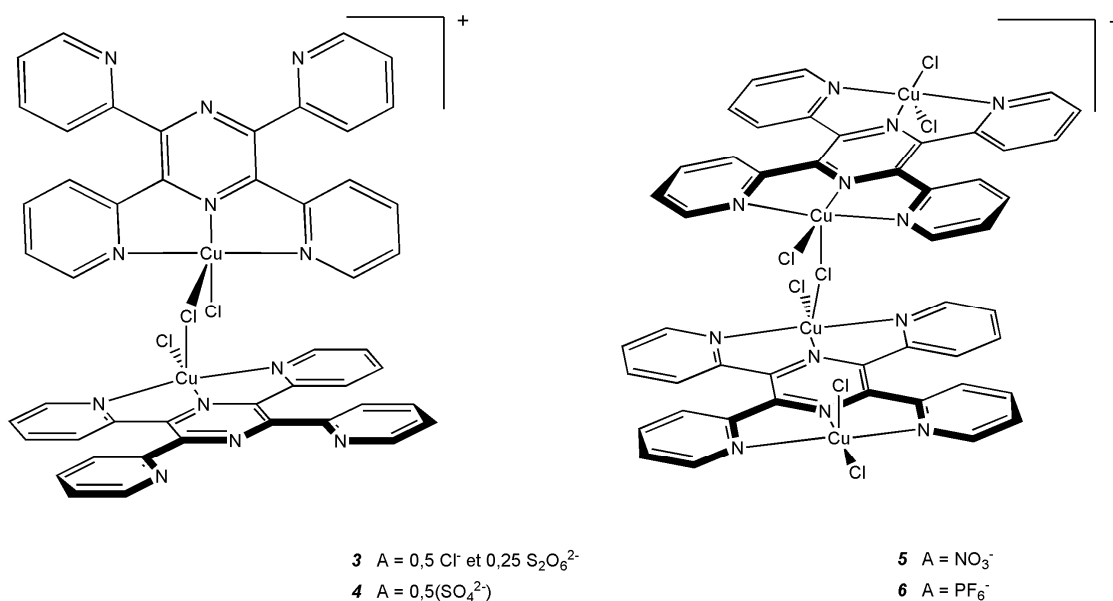


Figure 3.3 Complexes **3**, **4**, **5** et **6**.

3.2 Partie expérimentale

3.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Le ligand **TPPZ** a été synthétisé selon la méthode de Goodwin et Lions.^[1]

Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Département de Chimie de l'Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg (Suisse). Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un voltamètre METROHM 693 VA PROCESSOR. Les mesures ont été effectuées dans l'eau avec $2 \cdot 10^{-4}$ M KNO_3 comme électrolyte support. Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule contenant trois électrodes ; l'électrode auxiliaire Pt, l'électrode de référence non aqueuse (Ag/AgNO_3) et l'électrode de travail en platine. Les mesures de magnétisme et d'EPR ont été effectuées par le Département de Chimie Inorganique de l'Université de Barcelone (Espagne) à l'aide d'un magnétomètre Quantum Design SQUID.

3.2.2 Synthèses des complexes 3, 4, 5 et 6

3.2.2.1 Complexe 3 : $\{\text{Cl}[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\}\text{Cl}_{0,5} \cdot (\text{S}_2\text{O}_6)_{0,25} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

Une solution aqueuse (20 ml) de chlorure de cuivre(II) dihydraté (1 éq., 0,257 mmol, 44 mg) et de **TPPZ** (1 éq., 0,257 mmol, 100 mg) est chauffée à 80°C pendant 1h. Le **TPPZ** est dissous progressivement et une coloration verte apparaît. Après une filtration à chaud, du sulfite de sodium (4 éq., 1,030 mmol, 130 mg) est ajouté au filtrat à température ambiante. La solution est placée au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir, environ 15 jours plus tard, le complexe 3 sous la forme de cristaux verts. Le peu de composé obtenu n'a pas permis de réaliser d'autres analyses que la radiocristallographie.

3.2.2.2 Complexe 4 : $\{\text{Cl}[\text{CuCl}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\} \cdot (\text{SO}_4)_{0,5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{16}$

La même procédure que précédemment a été répétée en gardant les mêmes proportions de réactifs, mais en ajoutant du sulfate de potassium (4 éq., 1,030 mmol, 179 mg) à la place du sulfite de sodium. Après environ trois mois au réfrigérateur, le complexe **4** a été obtenu avec un rendement de 50% (85 mg), sous la forme de cristaux verts. IR (ν , cm^{-1}) : 3429(s), 3076(w), 2011(w), 1633(w), 1599(m), 1585(m), 1568(m), 1546(w), 1478(w), 1465(w), 1443(w), 1403(m), 1385(m), 1338(w), 1286(w), 1252(w), 1231(w), 1208(w), 1141(m), 1096(m), 1061(w), 1042(w), 1033(w), 1022(w), 993(w), 910(w), 815(w), 789(m), 770(m), 745(m), 713(w), 691(w), 666(w), 648(w), 621(m), 571(w), 554(m), 534(w). Anal. calc. pour $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{S}_{0,5}\text{O}_{12}$ (perte de six molécules d'eau par rapport à la structure cristallographique) ($1238,48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C, 46,55 ; H, 4,23 ; N, 13,57. Trouvé : C, 46,64 ; H, 3,38 ; N, 13,28.

3.2.2.3 Complexe 5 : $\{[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\text{Cl}\} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Du chlorure de cuivre(II) dihydraté (6 éq., 1,560 mmol, 257 mg) et du **TPPZ** (1éq., 0,257 mmol, 100 mg) dans un mélange eau / éthanol (20 ml / 10 ml) sont chauffés à 90°C pendant 4h30. Après une filtration à chaud, du nitrate de sodium (8 éq., 2,060 mmol, 175 mg) est ajouté au filtrat à température ambiante. La solution est placée une nuit au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir le complexe **5** sous la forme de cristaux verts avec un rendement de 31% (55 mg). IR (ν , cm^{-1}) : 3437(m), 3138(m), 1988(w), 1630(w), 1594(m), 1472(m), 1402(s), 1384(s), 1345(m), 1327(m), 1301(m), 1259(w), 1212(m), 1150(w), 1104(w), 1063(w), 1053(w), 1023(m), 819(w), 787(m), 744(w), 725(w), 685(w), 650(w), 572(w), 533(w), 499(w), 467(w). Anal. calc. pour $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{Cl}_7\text{Cu}_4\text{N}_{13}\text{O}_4 \cdot 3(\text{NaCl})$ ($1534,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C, 37,57 ; H, 2,23 ; N, 11,87. Trouvé : C, 37,84 ; H, 2,46 ; N, 11,93.

3.2.2.4 Complexe 6 : $\{[\text{Cu}_2\text{Cl}_3(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)]_2\text{Cl}\} \cdot \text{PF}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

Une solution aqueuse (10 ml) de chlorure de cuivre(II) dihydraté (1 éq., 0,129 mmol, 22 mg) et de **TPPZ** (1 éq., 0,129 mmol, 50 mg) est chauffée à 90°C pendant 1h. Après une filtration à chaud, de l'hexafluorophosphate d'argent (1 éq., 0,129 mmol, 25 mg) dans de l'eau (5 ml) est ajouté au filtrat à température ambiante. La solution est agitée 1h à température ambiante, puis placée une nuit au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir le complexe **6** sous la forme de cristaux verts. IR (ν , cm^{-1}) : 3442(w), 3104(w), 3075(w), 2008(w), 1639(w), 1595(m), 1492(w), 1473(m), 1416(m), 1383(m), 1301(w), 1259(m), 1236(w), 1211(m), 1162(m), 1149(w), 1171(m), 1103(w), 1064(w), 1055(w), 1037(w), 1024(m), 922(w), 901(w), 847(s), 785(s), 763(m), 743(m), 725(w), 685(w), 650(w), 573(m), 558(m), 532(w), 495(w), 466(w).

3.2.3 Analyses radiocristallographiques

3.2.3.1 Complexe 3

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system* (Stoe & Cie, 1995), irradiation graphite monochromatique Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[16] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[16] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $\|F_0\| - \|F_c\|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption empirique a été appliquée en utilisant la méthode DIFABS (PLATON,^[17] $T_{\min} = 0,350$, $T_{\max} = 0,769$). L'instruction SQUEEZE du programme PLATON03^[17] a été utilisée afin de calculer l'espace potentiellement accessible à des molécules de solvant dans la maille élémentaire ; un volume de $63,3 \text{ \AA}^3$ contenant 104 électrons a été trouvé. Ce nombre

d'électrons correspond à quatre molécules d'eau (une molécule d'eau valant, 2×1 pour les hydrogènes + 1×8 pour l'oxygène, soit 10 électrons), un atome de chlore (1×17 électrons) et une demi-molécule de dithionate (une molécule valant, 2×16 pour les soufres + 6×8 pour les oxygènes, soit 80 électrons), mais vu que le groupe d'espace est $P\bar{1}$ et donc que $Z = 2$, deux molécules d'eau, un demi-atome de chlore et un quart de molécule de dithionate ont été inclus dans les calculs ultérieurs. Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 3.1.

3.2.3.2 Complexe 4

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[18] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Les valeurs élevées du R_{int} et du R résiduel sont dues à la mauvaise qualité du cristal. La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[16] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[16] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $|F_0| - |F_c|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . En conséquence du désordre élevé dans la structure du contre-ion, l'instruction SQUEEZE du programme PLATON03^[17] a été utilisée afin de calculer l'espace potentiellement accessible à des molécules de solvant dans la maille élémentaire ; un volume de $1347,5$ Å³ contenant 376 électrons a été trouvé. Ce nombre d'électrons correspond environ à une molécule de sulfate (une molécule de sulfate valant, 1×16 pour le soufre + 4×8 pour les oxygènes, soit 48 électrons) et à trente-deux molécules d'eau (une molécule d'eau valant, 2×1 pour les hydrogènes + 1×8 pour l'oxygène, soit 10 électrons), mais vu que le groupe d'espace est $P\bar{1}$ et que donc $Z = 2$, une demi-molécule de sulfate et seize molécules d'eau ont été incluses dans les calculs ultérieurs. Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Données cristallographiques des complexes **3** et **4**.

Formule brute	C ₄₈ H ₄₄ Cl _{3,5} Cu ₂ N ₁₂ O ₇ S _{0,5}	C ₄₈ H ₆₄ Cl ₃ Cu ₂ N ₁₂ O ₁₈ S _{0,50}
M_r (g·mol ⁻¹)	1168,14	1346,57
Forme, couleur	bloc, vert	plaque, vert
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, $P\bar{1}$	Triclinique, $P\bar{1}$
Température (K)	173(2)	293(2)
a, b, c (Å)	12,1295(15) ; 14,734(2) ; 15,938(3)	12,137(2) ; 15,983(3) ; 18,310(4)
α, β, γ (°)	110,739(16) ; 92,734(17) ; 94,219(16)	112,681(14) ; 102,585(15) ; 90,622(13)
V (Å ³)	2648,3(7)	3180,7(10)
Z	2	2
Type de radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1,06	0,89
Taille du cristal (mm)	0,30 × 0,30 × 0,20 mm	0,50 × 0,37 × 0,10 mm
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS-2 diffractometer
Correction d'absorption	empirique DIFABS	-
$T_{\min}, T_{\max}$	0,350 ; 0,769	-
R_{int}	0,108	0,179
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,082 ; 0,230 ; 0,75	0,106 ; 0,179 ; 1,06
No. de réflexions	9680	10654
No. de paramètres	669	576
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1,83 ; -3,05	0,81 ; -1,08

3.2.3.3 Complexe 5

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[18] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[16] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[16] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $\|F_0\| - \|F_c\|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[17] $T_{\min} = 0,646$, $T_{\max} = 0,990$). L'instruction SQUEEZE du programme PLATON03^[17] a été utilisée afin de calculer l'espace potentiellement accessible à des molécules de solvant dans la maille élémentaire ; un volume de 688,7 Å³ contenant 212 électrons a été trouvé. Ce nombre d'électrons correspond environ à quatre molécules de nitrate (une molécule de nitrate valant, 1 x 7 pour l'azote + 3 x 8 pour les oxygènes, soit 31 électrons) et à huit molécules d'eau (une molécule d'eau valant, 2 x 1 pour les hydrogènes + 1 x 8 pour l'oxygène, soit 10 électrons), mais vu que le groupe d'espace est C2/c et que donc $Z = 4$, une molécule de nitrate et deux molécules d'eau ont été incluses dans les calculs ultérieurs. Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 3.2.

3.2.3.4 Complexe 6

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[18] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[16] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[16] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la

synthèse de Fourier, $\|F_0 - |F_c|\|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[17] $T_{\min} = 0,1805$, $T_{\max} = 0,548$). L'instruction SQUEEZE du programme PLATON03^[17] a été utilisée afin de calculer l'espace potentiellement accessible à des molécules de solvant dans la maille élémentaire ; un volume de 456,5 Å³ contenant 264 électrons a été trouvé. Ce nombre d'électrons correspond environ à quatre molécules d'hexafluorophosphate (une molécule d'hexafluorophosphate valant, 1 x 15 pour le phosphore + 6 x 9 pour les fluors, soit 69 électrons), mais vu que le groupe d'espace est C2/c et que donc $Z = 4$, une molécule d'hexafluorophosphate a été incluse dans les calculs ultérieurs. Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Données cristallographiques des complexes **5** et **6**.

Formule brute	C ₄₈ H ₃₄ Cl ₇ Cu ₄ N ₁₃ O ₄	C ₄₈ H ₃₆ Cl ₇ Cu ₄ F ₆ N ₁₂ O ₂ P
M_r (g·mol ⁻¹)	1359,19	1460,17
Forme, couleur	bloc, vert	bloc, vert
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, C2/c	Monoclinique, C2/c
Température (K)	173(2)	173(2)
a, b, c (Å)	21,9774(14) ; 14,8482(15) ; 15,7882(11)	22,5939(13) ; 14,8463(6) ; 15,9539(9)
α, β, γ (°)	90 ; 98,479(5) ; 90	90 ; 101,333(4) ; 90
V (Å ³)	5095,8(7)	5247,2(5)
Z	4	4
Type de radiation	Mo K α	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	2,07	2,06
Taille du cristal (mm)	0,30 × 0,22 × 0,15 mm	0,5 × 0,4 × 0,3 mm
Diffractomètre	STOE IPDS-2 diffractometer	STOE IPDS-2 diffractometer
Correction d'absorption	multi-scan MULscanABS	multi-scan MULscanABS
$T_{\min}, T_{\max}$	0,646 ; 0,990	0,181 ; 0,355
R_{int}	0,154	0,055
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,080 ; 0,121 ; 1,42	0,050 ; 0,089 ; 3,42
No. de réflexions	6766	7051
No. de paramètres	321	339
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1,18 ; -1,44	0,65 ; -0,85

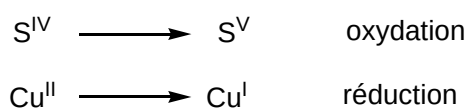
3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Les complexes dinucléaires **3** et **4**

3.3.1.1 Synthèse

Les complexes dinucléaires **3** et **4** ont été obtenus en ajoutant respectivement du sulfite de sodium et du sulfate de potassium à une solution aqueuse contenant le ligand **TPPZ** et du chlorure de cuivre(II) dihydraté.

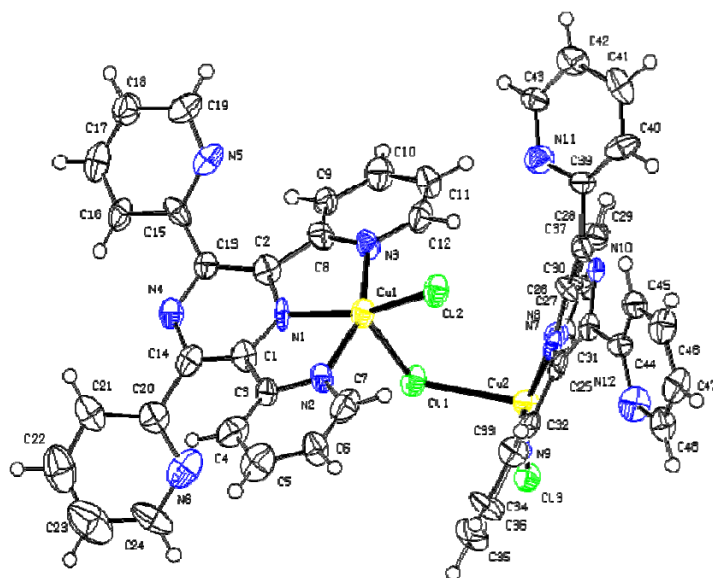
Le fait le plus exceptionnel dans cette synthèse est la présence de l'anion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ dans le complexe **3**, alors que l'anion SO_3^{2-} a été ajouté. La réaction $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ est connue, et pourrait être associée à une réaction d'oxydoréduction du cation cuivre(II) en solution aqueuse, selon l'équation suivante :



Le composé **4** a été caractérisé par spectroscopie IR. En comparaison avec le spectre du ligand **TPPZ**, le spectre du complexe **4** montre des pics de plus faible intensité et moins bien définis. Le pic de forte intensité se situant à 1392 cm^{-1} dans le spectre du **TPPZ** est déplacé à 1403 cm^{-1} dans celui de **4**. Le pic de forte intensité à 3429 cm^{-1} correspond aux six molécules d'eau contenues dans le composé.

3.3.1.2 Cristallographie

Le complexe **3** est composé d'une unité monocationique dinucléaire, d'un demi atome de chlore et d'un quart d'anion dithionate non coordonné (Figure 3.4).

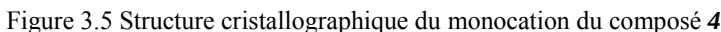
Figure 3.4 Structure cristallographique du monocation du composé **3**.

L'unité dinucléaire est composée de deux pyramides distordues à base carrée pontées à l'aide d'un atome de chlore. Chaque cation cuivre(II), Cu1 et Cu2, est au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TPPZ** et par un atome de chlore. La longueur de liaison Cu—N varie entre 1,947(8) et 2,022(8) Å, ce qui est légèrement plus court que les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,070 Å pour la pyridine et Cu—N = 2,011 Å pour la pyrazine) ^[19] pour les liaisons les plus courtes, et ce qui concorde avec ces valeurs moyennes pour les plus longues. Les deux longueurs du pont Cu—Cl1 (2,512(3) et 2,544(3) Å) sont nettement plus grandes que les longueurs de liaisons Cu—Cl (2,222(3) et 2,253(3) Å) incluses dans la base carrée. Ces valeurs concordent respectivement avec les valeurs moyennes de la littérature pour les liaisons longues (Cu—Cl = 2,537 Å) et pour les liaisons courtes (Cu—Cl = 2,269 Å).^[19] Les valeurs des longueurs de liaisons et des différents angles sont répertoriées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 Sélection de valeurs de longueurs de liaisons (Å) et des angles de valence (°) pour les composés **1**, **3** et **4**.

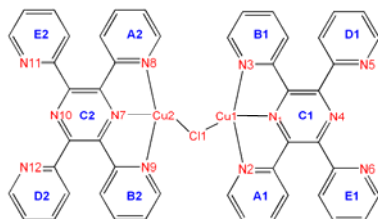
	1	3	4
Cu—Cl1	2,682(3) (Cl1=Cl1 ^a)	2,512(3) ; 2,544(3)	2,556(3) ; 2,523(3)
Cu1—Cl2	2,2359(16)	2,222(3)	2,230(4)
Cu2—Cl3		2,253(3)	2,229(3)
Cu1—N1	1,943(4)	1,967(8)	1,868(10)
Cu1—N2	2,013(4)	2,022(8)	2,005(9)
Cu1—N3	2,022(4)	2,000(8)	2,074(9)
Cu2—N7	-	1,947(8)	1,973(8)
Cu2—N8	-	2,018(8)	1,961(9)
Cu2—N9	-	2,012(8)	2,047(10)
Cu1—Cu2	3,446(3) (Cu2=Cu1 ^a)	4,383	4,331
Cu1—Cl1—Cu2	88,49(7) (Cu2=Cu1 ^a)	120,24(11)	117,03(12)
Cl2—Cu1—Cl1	91,51(7) (Cl2=Cl1 ^a)	102,70(9)	97,14(11)
Cl2—Cu1—N1	170,59(11) (Cl2=Cl1 ^a)	160,3(2)	157,0(2)
Cl2—Cu1—N2	99,11(11) (Cl2=Cl1 ^a)	98,2(2)	100,5(3)
Cl2—Cu1—N3	99,58(11) (Cl2=Cl1 ^a)	100,7(3)	100,5(4)
Cl1—Cu1—N1	97,90(12)	97,0(2)	105,8(2)
Cl1—Cu1—N2	95,43(11)	96,9(2)	100,0(3)
Cl1—Cu1—N3	95,48(11)	91,2(2)	91,4(2)
N1—Cu1—N2	79,82(14)	79,1(3)	76,7(4)
N1—Cu1—N3	79,86(15)	78,7(3)	78,4(5)
N2—Cu1—N3	158,05(14)	157,2(3)	154,6(5)
Cl3—Cu2—Cl1	-	95,53(10)	105,30(10)
Cl3—Cu2—N7	-	160,2(2)	158,6(3)
Cl3—Cu2—N8	-	99,6(2)	97,7(3)
Cl3—Cu2—N9	-	97,9(2)	99,7(3)
Cl1—Cu2—N7	-	104,3(2)	96,1(3)
Cl1—Cu2—N8	-	98,2(2)	97,1(3)
Cl1—Cu2—N9	-	93,9(2)	89,3(3)
N7—Cu2—N8	-	79,1(3)	79,4(4)
N7—Cu2—N9	-	79,6(3)	80,1(4)
N8—Cu2—N9	-	157,6(3)	159,1(3)

Opération de symétrie : a = 2-x, 1-y, -z.



En outre, le paramètre géométrique τ , défini tel que $\tau = (\beta - \alpha) / 60$,^[20] est égal à 0,052 et 0,043 pour le complexe **3** et à 0,012 et 0,017 pour le complexe **4**. Ces valeurs très proches de zéro impliquent une parfaite géométrie pyramidale à base carrée pour ces deux complexes. Le paramètre τ étant égal à 0,209 dans le cas du complexe **I** (Figure 3.1), la géométrie est donc pyramidale distordue à base carrée.

D'autre part, les structures des complexes **3** et **4**, peuvent être comparées à celle obtenue par M. Graf, **I**.^[3] Les deux distances du pont Cu—Cl pour **3** et **4** sont plus courtes que celles de **I**. La distance Cu1...Cu2 est similaire dans les complexes **3** et **4** (4,3835(18) et 4,3303(19) Å), mais beaucoup plus grande que dans le complexe **I** (3,446(3) Å). L'angle Cu1—Cl1—Cu2, quasiment droit dans le complexe de M. Graf, est beaucoup plus obtus dans **3** et **4**. Les grandes valeurs des angles diédraux entre le plan P11 (C1, N1 et C4) et P12 (C2, N2 et C3), et le plan P21 (C25, N7 et C26) et P22 (C37, N10 et C38) montrent que les groupements pyrazines sont considérablement distordus et plus encore que dans le complexe **I** où ils l'étaient déjà beaucoup. Les cycles pyridines coordonnés, A1, B1 et A2, B2, ont des angles d'inclinaison l'un par rapport à l'autre de 6,98(0,54)° et 8,68(0,49)° pour **3** et 5,50(0,45)° et 6,87(0,66)° pour **4** ; ces valeurs sont beaucoup plus élevées que pour le composé **I**. Les cycles pyridines non coordonnés, D1, E1 et D2, E2, sont inclinés l'un par rapport à l'autre de respectivement 31,40(0,46)° et 28,72(0,38)° pour **3** et 31,44(0,47)° et 33,08(0,49)° pour **4**, ces valeurs étant plus petites que celles observées dans le composé **I**. Les angles d'inclinaison de ces cycles par rapport aux plans P11, P12, P21 et P22 sont répertoriés dans le Tableau 3.3. La géométrie de coordination de l'atome de cuivre(II) est de type pyramidal à base carrée. L'atome Cu1 est placé à 0,262 Å du plan formé par les atomes N1, N2, N3 et Cl2 pour **3** et à 0,293 Å pour **4**. L'atome Cu2 est quant à lui placé à 0,277 Å du plan formé par les atomes N7, N8, N9 et Cl3 pour **3** et à 0,266 Å pour **4**. L'atome de chlore Cl1 occupe une position apicale à respectivement 2,512(3) Å et 2,544(3) Å de Cu1 et Cu2 pour **3** et à respectivement 2,556(3) Å et 2,523(3) Å de Cu1 et Cu2 pour **4**. De plus, la longueur de la liaison centrale Cu—N_{pz} pour **3** et **4** est similaire à celle observée dans le complexe **I**. Les valeurs des longueurs de liaisons et des différents angles sont répertoriées dans les Tableaux 3.3 et 3.4.

Tableau 3.4 Angles diédraux (°) pour les composés **I**, **3** et **4**.

	I	3	4
P11/P12	8,0(2)	10,94(1,92)	9,70(0,73)
P21/P22	-	9,53(0,84)	13,73(2,23)
A1/B1	1,9(2)	6,98(0,54)	5,50(0,45)
A1/D1	46,8(2)	38,48(0,39)	44,24(0,33)
A1/E1	62,4(2)	59,57(0,40)	60,52(0,27)
B1/D1	48,1(2)	45,28(0,37)	47,39(0,30)
B1/E1	61,9(2)	64,59(0,39)	59,58(0,27)
D1/E1	49,8(2)	31,40(0,46)	31,44(0,47)
A2/B2	-	8,68(0,49)	6,87(0,66)
A2/D2	-	42,76(0,29)	39,81(0,40)
A2/E2	-	60,40(0,25)	59,44(0,42)
B2/D2	-	46,76(0,28)	46,37(0,39)
B2/E2	-	59,87(0,26)	63,83(0,41)
D2/E2	-	28,72(0,38)	33,08(0,49)

Les structures des composés **3** et **4** peuvent également être comparées avec celles des deux polymorphes $[\text{Cu}_2(\text{TERPY})\text{Cl}_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$, **II**, obtenus par Valdés-Martínez et *al.* ^[21] et Gasser et *al.* (Figure 3.6a), ^[22] et avec celle du complexe obtenu par Beltran-Porter et *al.*, ^[23] $[\text{Cu}_2(\text{TERPY})\text{Cl}_2] \cdot (\text{PF}_6)_2$, **III** (Figure 3.6b).

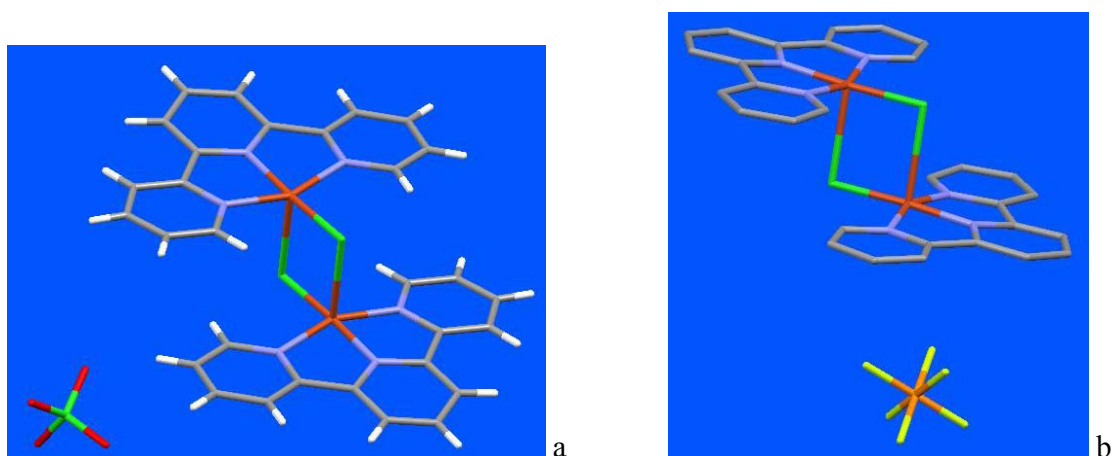


Figure 3.6 Complexes bis(μ_2 -chloro)-bis((2,2':6',2'')-terpyridine) de cuivre(II) diperchlorate **II** ^[21, 22] et bis(μ_2 -chloro)-(2,2':6',2'')-terpyridyl de cuivre(II) hexafluorophosphate **III**. ^[23]

La longueur de la liaison Cu—Cl1, apicale, est nettement plus longue dans les complexes **II** (2,751(3), 2,743(3), 2,698(2) Å) et **III** (2,723(38) Å) que dans les composés **3** (2,512(3), 2,544(3) Å) et **4** (2,556(3), 2,523(3) Å). Les liaisons Cu—N sont, quant à elles, équivalentes dans ces différents composés. Alors que les complexes **II** ($\tau = 0,31, 0,32$ et $0,27$) et **III** ($\tau = 0,29$) présentent une géométrie pyramidale à base carrée distordue, les complexes **3** ($\tau = 0,052$ et $0,043$) et **4** ($\tau = 0,012$ et $0,017$) possèdent une parfaite géométrie pyramidale à base carrée.

3.3.1.3 Propriétés magnétiques de **4**

Seules les propriétés magnétiques du complexe **4** ont été étudiées dans ce travail, celles du complexe **3** étant supposées identiques.

Les graphiques représentant les propriétés magnétiques du complexe **4** grâce à la courbe $\chi_M T$ vs T (où χ_M est la susceptibilité magnétique molaire pour deux ions cuivre(II)) sont présentés Figure 3.7.

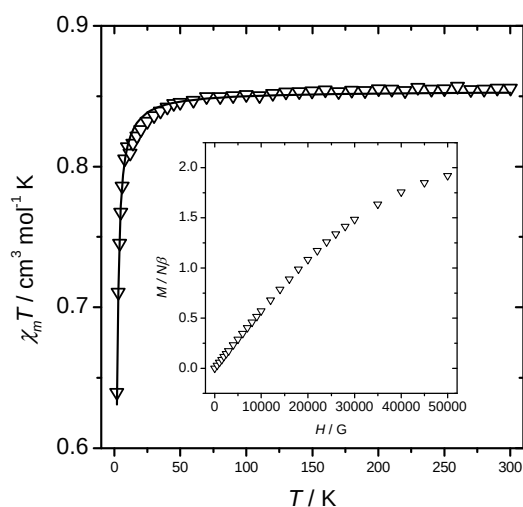


Figure 3.7 Graphiques du complexe **4**. $\chi_m T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (à l'intérieur).

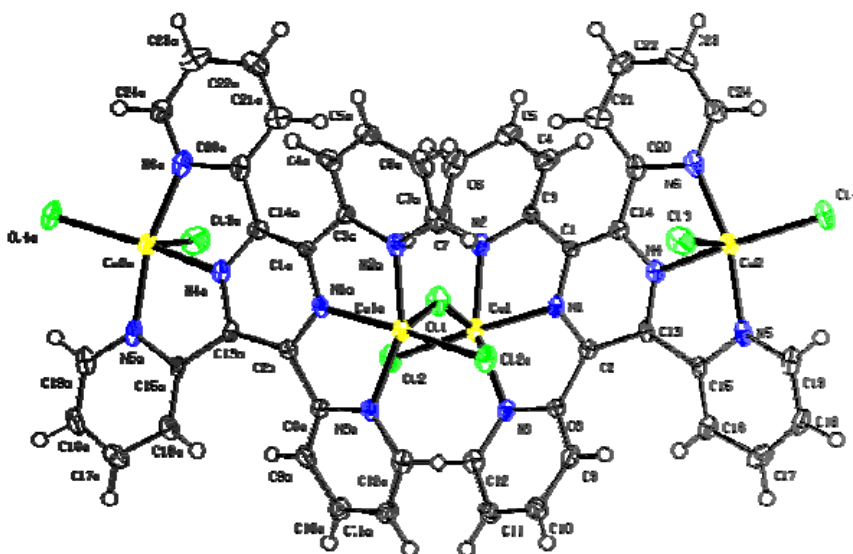
Après lissage avec la formule donnée dans le livre de Kahn pour un complexe dinucléaire de cuivre(II),^[24] des valeurs de $g = 2,13$ et $J = -1,27 \text{ cm}^{-1}$ ont été obtenues. La magnétisation correspond parfaitement à un complexe dinucléaire avec un faible couplage antiferromagnétique. En effet, la courbe suit la loi de Brillouin. La faible valeur de J est en accord avec l'orientation des orbitales magnétiques (axiale-équatoriale) pour les deux ions Cu(II) avec deux ligands chloro-pontés. Le couplage se fait donc, à travers les orbitales x^2-y^2 et z^2 respectivement. Si les orbitales étaient pures, le couplage serait nul.

3.3.2 Les complexes tétranucléaires **5** et **6**

3.3.2.1 Synthèse

Deux complexes tétranucléaires, **5** et **6**, ont été obtenus en ajoutant respectivement les sels NaNO_3 et AgPF_6 à une solution aqueuse contenant l'entité $[\text{Cl}_2\text{Cu-TPPZ-CuCl}_2]$.

Le complexe **5** est composé d'une unité monocationique tétranucléaire et d'un anion nitrate non coordonné (Figure 3.8).



L'unité cationique est composée de pyramides distordues à base carrée pontées par un atome de chlore. Ce dernier se situe au niveau du centre de symétrie du complexe. Le ligand **TPPZ** est coordonné des deux côtés par un cation cuivre(II). L'environnement de ces deux atomes est différent. Chaque atome de cuivre(II), Cu1 et Cu2, est au centre d'un plan carré. La sphère de coordination de Cu1 est la même que celle de Cu2 dans le complexe **3**. En fait, les longueurs de liaisons Cu1—N (1,970(5), 1,995(5) et 1,984(5) Å)

et Cu1—Cl (2,5159(11) et 2,2090(18) Å), ainsi que les angles, sont comparables avec ceux trouvés pour le complexe **3**. En ce qui concerne l'atome Cu2, le plan carré est légèrement plus distordu. Les angles Cl3—Cu2—N4, Cl3—Cu2—N5 et Cl3—Cu2—N6 sont proches de 90°, alors que l'angle Cl4—Cu2—Cl3 est plus obtus. Les longueurs de liaisons Cu2—N (1,967(5), 1,980(6) et 2,005(6) Å) et Cu2—Cl (2,490(2) et 2,2217(17) Å) sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,070 Å pour la pyridine, Cu—N = 2,011 Å pour la pyrazine ; pour les liaisons courtes Cu—Cl = 2,269 Å, pour les liaisons longues Cu—Cl = 2,537 Å).^[19] La longueur de liaison Cu2—Cl3 est légèrement plus courte que la valeur moyenne (Cu—Cl = 2,537 Å).^[19] Les valeurs des longueurs de liaisons et des différents angles sont répertoriées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 Sélection de valeurs de longueurs de liaisons (Å) et d'angles (°) pour les composés **5** et **6**.

	5	6
Cu—Cl1 pontant	2,5159(11)	2,4751(5)
Cu1—Cl1	2,2090(18)	2,2240(6)
Cu1—N1	1,970(5)	1,988(2)
Cu1—N2	1,995(5)	2,007(2)
Cu1—N3	1,984(5)	2,007(2)
Cu1—Cu2	4,867 (Cu2=Cu1 ^a)	4,797 (Cu2=Cu1 ^b)
Cu1—Cl1—Cu2	150,61(12) (Cu2=Cu1 ^a)	151,42(6) (Cu2=Cu1 ^b)
Cl2—Cu1—Cl1	102,41(6)	101,06(3)
Cl2—Cu1—N1	172,19(17)	169,83(7)
Cl2—Cu1—N2	99,55(15)	99,75(6)
Cl2—Cu1—N3	99,38(15)	98,67(6)
Cl1—Cu1—N1	85,39(16)	89,14(7)
Cl1—Cu1—N2	95,32(17)	95,10(8)
Cl1—Cu1—N3	94,20(17)	96,00(7)
N1—Cu1—N2	79,7(2)	79,67(8)
N1—Cu1—N3	79,6(2)	79,53(8)
N2—Cu1—N3	156,4(2)	156,21(8)

Opérations de symétrie : a = -x, y, -z-1/2 ; b = -x, y, -z + 1/2.

Le complexe **6** est isostructural au complexe **5**. La différence entre les deux composés est le changement de contre-ion : dans le cas du complexe **5**, il s'agit de l'anion nitrate et dans le cas du complexe **6**, de l'anion hexafluorophosphate (Figure 3.9). Le

complexe **6** est donc constitué d'une unité monocationique tétranucléaire et d'un anion hexafluorophosphate non coordonné.

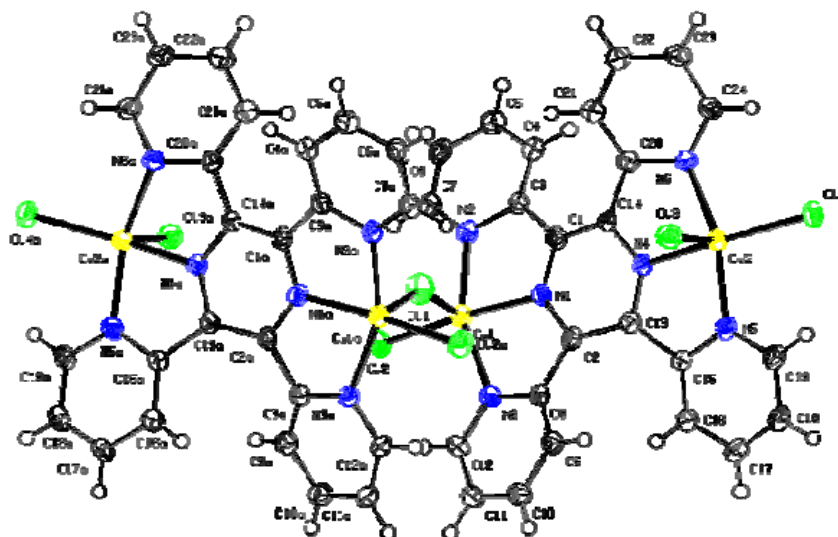


Figure 3.9 Structure cristalllographique du monocation du composé **6**.

Comme pour **5**, l'unité cationique de **6** est composée de pyramides distordues à base carrée pontées par un atome de chlore. Ce dernier se situe au niveau du centre de symétrie du complexe. Le ligand **TPPZ** est coordonné des deux côtés par un cation cuivre(II). L'environnement de ces deux atomes est différent. Chaque atome de cuivre(II) Cu1 et Cu2 est au centre d'un plan carré. Les longueurs des liaisons et les angles du composé **6** sont similaires à ceux du composé **5**. Ces valeurs sont répertoriées dans le Tableau 3.5

En outre, le paramètre géométrique τ , défini tel que $\tau = (\beta - \alpha) / 60$,^[20] est égal à 0,26 pour Cu1 et 0,039 pour Cu2, pour le complexe **5**, et à 0,224 pour Cu1 et 0,007 pour Cu2, pour le complexe **6**. Les valeurs de τ , environ égales à 0,2 en ce qui concerne la partie des complexes comprenant l'atome Cu1, impliquent une géométrie pyramidale à base carrée distordue ; alors que les valeurs proches de zéro, concernant la partie des complexes comprenant l'atome Cu2, le côté non ponté, impliquent une parfaite géométrie pyramidale à base carrée. Dans le cas du complexe $[\text{Cu}_2(\text{TPPZ})\text{Cl}_4]$,^[10] **IV** (Figure 3.10),

le paramètre τ étant égal à 0,09 et 0,20 pour respectivement les atomes Cu1 et Cu2, la coordination de Cu1 est décrite comme pyramidale à base carrée, alors que celle de Cu2 comme pyramidale à base carrée distordue.

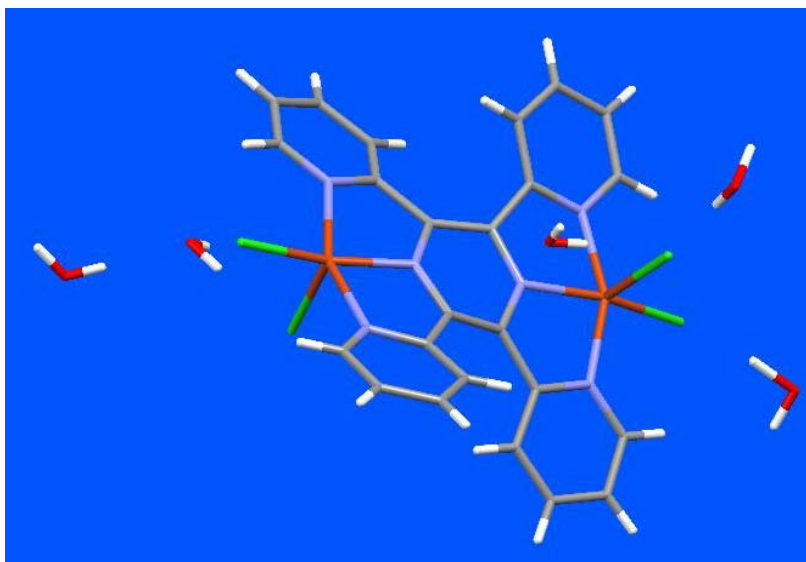
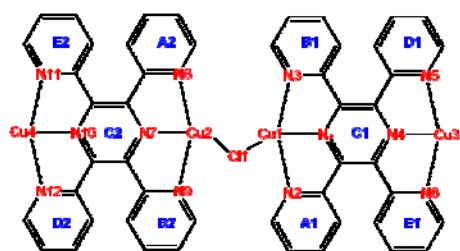


Figure 3.10 Complexe (μ_2 -2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)-pyrazinato)-bis(dichloro de cuivre(II)) pentahydraté, **IV**.^[10]

Les structures **5** et **6** peuvent être comparées aux composés **3** et **4** ainsi qu'au composé **I**.^[3] Les longueurs du pont Cu—Cl pour **5** (2,5159(11) Å) et **6** (2,4751(5) Å) sont beaucoup plus courtes que celle de **I** (2,682(3) Å) et du même ordre de grandeur que pour **3** (2,512(3) et 2,544(3) Å) et **4** (2,556(3) et 2,523(3) Å). La distance Cu1...Cu2 à travers le pont est, quant à elle, beaucoup plus longue dans les complexes **5** (4,873 Å) et **6** (4,797 Å) que dans les complexes **3** (4,3835(18) Å), **4** (4,3303(19) Å) et **I** (3,446(3) Å). L'angle Cu1—Cl1—Cu2, quasiment droit dans le complexe **I** et proche de 120° dans **3** et **4**, est proche de 150° pour **5** et **6**. Les valeurs des angles diédraux dans la pyrazine pour **5** et **6** sont plus grandes que dans **I**, mais plus petites que dans **3** et **4**. Le cycle pyrazine est dans ces deux cas plus distordu que dans **I**, mais moins que dans **3** et **4**. La géométrie de coordination de l'atome de cuivre(II) est de type pyramidal à base carrée. Cu1 est placé à 0,180 Å du plan formé par les atomes N1, N2, N3 et Cl2 pour **5** et à 0,209 Å pour **6**.

L'atome de chlore Cl1 occupe une position apicale à respectivement 2,5159(11) Å et 2,4751(5) Å de Cu1 pour **5** et **6**. En outre, la longueur de la liaison centrale Cu—N pour **5** et **6** est similaire à celle observée dans le complexe **I**. Les valeurs des différents angles diédraux pour **I**, **5** et **6** sont répertoriées dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 Angles diédraux (°) pour les composés **I**, **5** et **6**.



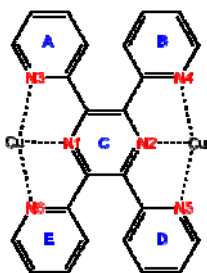
	I	5	6
P1/P2	8,0(2)	9,20(0,33)	8,67(0,18)
A1/B1	1,9(2)	9,78(0,27)	10,84(0,14)
A1/D1	46,8(2)	39,06(0,16)	34,93(0,07)
A1/E1	62,4(2)	43,67(0,15)	41,93(0,07)
B1/D1	48,1(2)	32,07(0,15)	30,03(0,07)
B1/E1	61,9(2)	39,25(0,15)	40,13(0,07)
D1/E1	49,8(2)	13,02(0,16)	13,92(0,15)

Une comparaison des longueurs de liaisons et des valeurs des angles de **5** et **6** avec ceux du composé dinucléaire **IV** ^[10] peut également être effectuée (Figure 3.10).

En comparaison avec le complexe **IV** (6,565(1) Å), la distance intramoléculaire Cu1...Cu2 est similaire pour **5** (6,5381(10) Å) et pour **6** (6,5770(5) Å). Les longueurs de liaisons Cu—N pour **5** et **6** sont similaires à celles observées dans le complexe **IV**. Les valeurs des angles diédraux dans la pyrazine pour **5** et **6** sont plus petites que dans **IV**, le cycle pyrazine est donc un peu moins distordu que dans **IV**. La géométrie de coordination de l'atome de cuivre(II) est de type pyramidal à base carrée. Cu2 est placé à 0,310 Å du plan formé par les atomes N1, N2, N3 et Cl2 pour **5** et à 0,298 Å pour **6**. En outre, la longueur de la liaison centrale Cu—N pour **5** et **6** est similaire à celle observée dans le

complexe **IV**. Les valeurs des longueurs de liaisons et des différents angles sont répertoriées dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 Angles diédraux (°) pour les composés **IV**, **5** et **6**.



	IV	5	6
P1/P2	9,9(9)	9,20(0,33)	8,67(0,18)
A/B	47,2(2)	43,67(0,15)	41,93(0,07)
A/D	38,0(2)	39,06(0,16)	34,93(0,07)
A/E	6,6(2)	9,78(0,27)	10,84(0,14)
B/D	12,7(2)	13,02(0,16)	13,92(0,15)
B/E	43,2(2)	39,25(0,15)	40,13(0,07)
D/E	32,9(2)	32,07(0,15)	30,03(0,07)

Enfin, les structures des composés **5** et **6** peuvent être comparées avec celles des deux polymorphes $[\text{Cu}_2(\text{TERPY})\text{Cl}_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$, **II**, obtenus par Valdés-Martínez et *al.* ^[21] et Gasser et *al.*, ^[22] et avec celle du complexe obtenu par Beltran-Porter et *al.*, ^[23] $[\text{Cu}_2(\text{TERPY})\text{Cl}_2] \cdot (\text{PF}_6)_2$, **III** (Figure 3.5). La longueur de la liaison Cu—Cl1, apicale, est nettement plus longue dans les complexes **II** (2,751(3), 2,743(3), 2,698(2) Å) et **III** (2,723(38) Å) que dans les composés **5** (2,5159(11) Å) et **6** (2,4751(5) Å). Les liaisons Cu—N sont équivalentes dans ces différents composés. Les valeurs des longueurs de liaisons et des différents angles sont répertoriées dans le Tableau 3.5.

3.3.2.3 Voltamétrie cyclique de 5

Une étude de voltamétrie cyclique a été réalisée uniquement sur le composé **5**. Le composé **6** étant isostructural, les résultats obtenus sont supposés être les mêmes.

Le voltammogramme du complexe **5** a été réalisé en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-4} M. Ce voltammogramme (Figure 3.11) présente des transferts d'un électron centrés soit sur l'atome de cuivre(II), soit sur le ligand **TPPZ**.

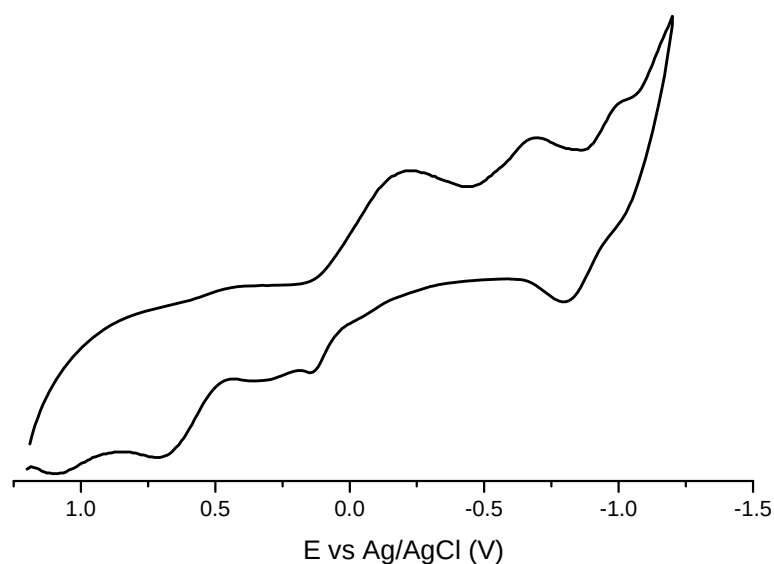


Figure 3.11 Cyclo-voltammogramme du complexe **5**.

Le **TPPZ** peut donner deux formes réduites L^- et L^{2-} (Figure 3.12).

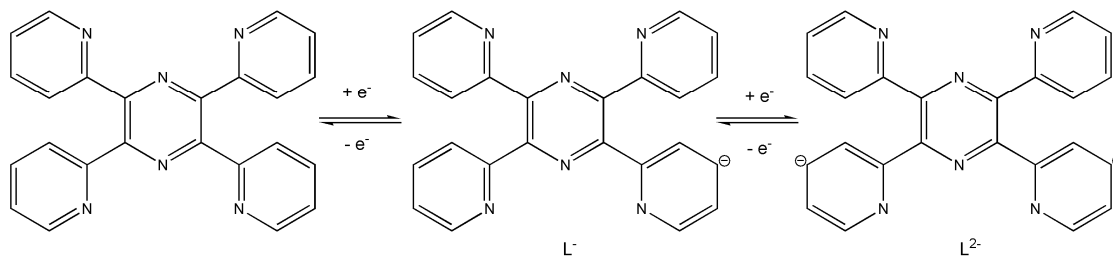


Figure 3.12 Réactions d'oxydoréduction du ligand **TPPZ**.

Dans le cas du composé **5**, seule la forme L^- est observée.

Le voltammogramme du complexe **5** présente quatre transferts d'un électron, correspondant à l'oxydoréduction des centres métalliques, avec un potentiel de demi-vague de $E_{1/2} = 1,365$ V, $E_{1/2} = 0,250$ V, $E_{1/2} = 0,170$ V et $E_{1/2} = -0,432$ V, et un transfert d'électron centré sur le **TPPZ**, avec un potentiel de demi-vague de $E_{1/2} = -1,000$ V.

3.3.2.4 Propriétés magnétiques de **5**

Comme pour la voltamétrie cyclique, une étude magnétique a été réalisée uniquement sur le composé **5**.

Les graphiques représentant les propriétés magnétiques du complexe **5**, grâce à la courbe $\chi_M T$ vs T (où χ_M est la susceptibilité magnétique molaire pour quatre ions cuivre(II)), sont représentés Figure 3.14.

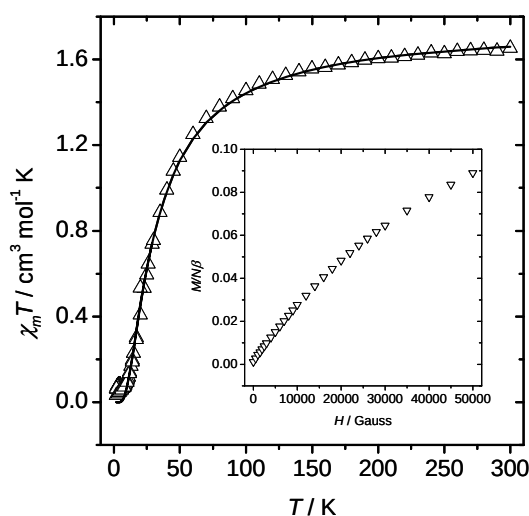


Figure 3.13 Graphiques du complexe **5**. $\chi_M T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (à l'intérieur).

Le lissage a été réalisé avec le programme Clumag^[25] en considérant le schéma réel de la molécule, donc en supposant que le couplage entre les deux atomes de cuivre(II) terminaux et les atomes de cuivre(II) centraux est différent de celui entre les deux atomes de cuivre(II)

centraux pontés par l'atome de chlore. Les valeurs de J étant assez équivalentes, il y aurait corrélation entre elles.

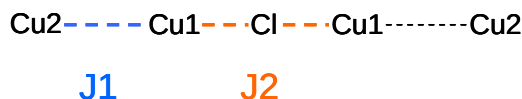


Figure 3.14 Représentation des constantes de couplage $J1$ et $J2$.

Les meilleures valeurs obtenues sont $J1 = -35,88 \text{ cm}^{-1}$, $J2 = -26,50 \text{ cm}^{-1}$ et $g = 2,17$ (Figure 3.15). Ces valeurs sont correctes pour les deux systèmes : la pyrazine et le pont chlorure apical-apical. Effectivement, les deux atomes Cu2 ont un paramètre de distorsion, τ , de 0,091, tandis que pour Cu1 (avec le pont chloré), $\tau = 0,26$. Le couplage entre Cu2—pyr—Cu1 a lieu entre une orbitale x^2-y^2 (presque pure) et une autre orbitale x^2-y^2 avec une participation plus forte de z^2 . En tout cas, il faut considérer le couplage équatorial-axial. Par contre, la valeur du paramètre τ des atomes de cuivre(II) avec le pont chlorure étant de 0,26, une forte densité électronique est donnée aux orbitales z^2 . Cette densité électronique, axiale-axiale, sur l'orbitale z^2 est à l'origine de la valeur de J , non négligeable. Si le pont chlorure était équatorial-équatorial, le couplage pour un angle de pont de 150° serait très fort.

La courbe de magnétisation à 2 K permet de voir que la saturation à 5 T tend vers 0,08 électrons au lieu de 4 (tous les calculs étant faits pour quatre atomes de cuivre(II)). Cela indique un couplage très fort.

3.4 Conclusion

Deux complexes dinucléaires et deux complexes tétranucléaires de cuivre(II) chloro-pontés ont été synthétisés. Ces quatre structures radiocristallographiques peuvent être comparées avec celles de composés **I** et **IV** synthétisés par Graf,^[3, 10] ainsi qu'avec les complexes chloro-pontés et dichloro, contenant le ligand **TERPY**.^[21-23, 26, 27] Les

complexes **3** et **4** présentent une parfaite géométrie pyramidale à base carrée. L'étude magnétique de **4** confirme la structure dinucléaire. Les complexes **5** et **6** présentent une parfaite géométrie pyramidale à base carrée pour l'atome Cu1, au niveau du pont chlorure, et une géométrie pyramidale à base carrée distordue pour l'atome Cu2. L'étude de voltamétrie cyclique réalisée sur le complexe **5** montre quatre transferts d'un électron, correspondant à l'oxydoréduction des centres métalliques et un transfert d'électron centré sur le **TPPZ**. L'étude de magnétisme du composé **5** montre un couplage antiferromagnétique très fort.

3.5 Références

- [1] H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6415.
- [2] R. Ruminski, J. Kiplinger, T. Cockroft, C. Chase, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 370.
- [3] M. Graf, B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 239.
- [4] R. R. Ruminski, C. Letner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 175.
- [5] R. R. Ruminski, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4581.
- [6] J. D. Petersen, L. W. Morgan, I. Hsu, M. A. Billadeau, S. E. Ronco, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 319.
- [7] C. R. Arana, H. D. Abrufia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 194.
- [8] R. G. Brewer, G. E. Jensen, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 124.
- [9] L. M. Vogler, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 818.
- [10] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 89.
- [11] D. Hagrman, P. Hagrman, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 212.
- [12] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 1227.
- [13] E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6729.
- [14] G.-Y. Hsu, C.-W. Chen, S.-C. Cheng, S.-H. Lin, H.-H. Wie, C.-J. Lee, *Polyhedron* **2005**, *24*, 487.
- [15] E. C. Constable, A. J. Edwards, D. Phillips, P. R. Raithby, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 93.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [17] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [18] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.

- [19] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 12, S1.
- [20] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [21] J. Valdes-Martinez, D. Salazar-Mendoza, R. A. Toscano, *Acta Cryst. E* **2002**, 58, m712.
- [22] G. Gasser, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst. E* **2004**, 60, m244.
- [23] T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 285.
- [24] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, **1993**.
- [25] D. Gatteschi, L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, 123, 231.
- [26] T. Rojo, M. Vlasse, D. Beltran-Porter, *Acta Cryst. C* **1983**, 39, 194.
- [27] W. Henke, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2858.

4. Polymorphes d'un complexe dinucléaire de cuivre(II) ayant pour ligand le *TPPZ*

➤ Résumé

Deux polymorphes, triclinique et monoclinique, du composé $[\text{Cu}_2(\text{TPPZ})\text{Cl}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **I**, synthétisé par Graf et *al.*,^[1] ont été obtenus et caractérisés cristallographiquement.

4.1 Introduction

A ce jour, seuls deux complexes dinucléaires de cuivre(II), **I** et **II**, ayant pour ligand le **TPPZ**, et dont la sphère de coordination est complétée par des halogènes, Cl ou Br, ont été synthétisés et caractérisés cristallographiquement (Figure 4.1).^[1, 2] Ces composés ont été étudiés pour leurs potentielles propriétés magnétiques.

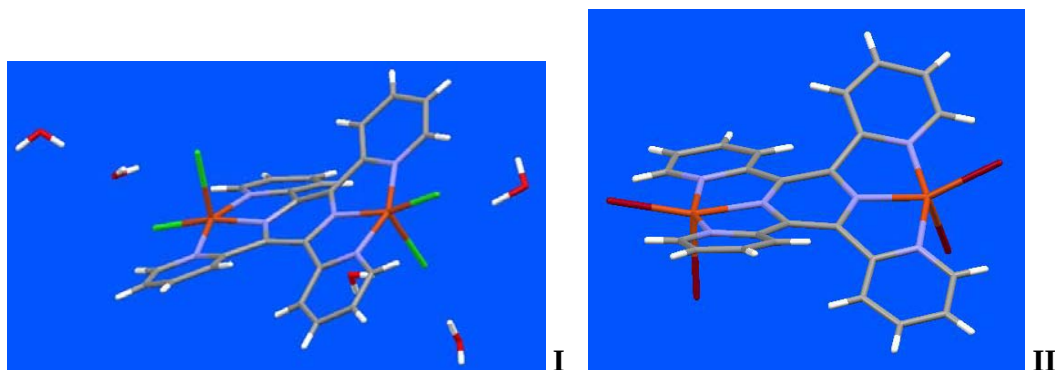


Figure 4.1 Complexes $(\mu_2$ -2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)-pyrazinato)-bis(dichloro de cuivre(II)) pentahydraté **I**^[1] et $(\mu_2$ -2,3,5,6-tétrakis(2-pyridyl)-pyrazine)-bis(tétrabromo de cuivre(II)) **II**.^[2]

Le complexe **I** cristallise dans un système monoclinique $P2_1/c$ et les atomes de chlore situés en position apicale sont en conformation *trans*. Le complexe **II** cristallise également dans un système monoclinique $P2_1/c$, mais les atomes de brome en position apicale sont dans ce cas en conformation *cis*.

La synthèse et la caractérisation cristallographique de deux polymorphes, **7** et **8** (Figure 4.2), du composé obtenu par Graf et *al.* ^[1] sont ici présentées. La structure de ces composés sera comparée avec celle des deux composés analogues existants **I** et **II**.

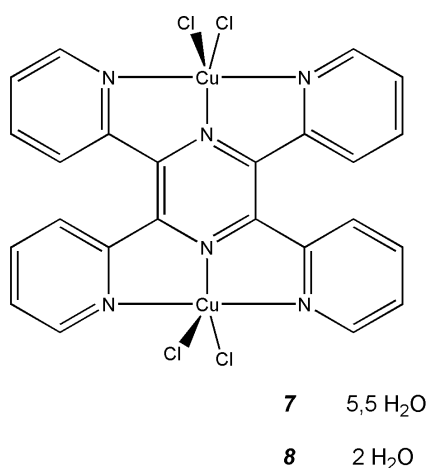


Figure 4.2 Complexes **7** et **8**.

4.2 Partie expérimentale

4.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Le ligand **TPPZ** a été synthétisé selon la méthode de Goodwin et Lions.^[3]

Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR.

4.2.2 Synthèse des complexes **7** $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)\text{CuCl}_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$ et **8** $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)\text{CuCl}_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$

4.2.2.1 Complexe **7** : $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)\text{CuCl}_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$

Du chlorure de cuivre(II) dihydraté (6 éq., 1,560 mmol, 257 mg) et du **TPPZ** (1 éq., 0,257 mmol, 100 mg) dans un mélange eau / éthanol (20 ml / 10 ml) sont chauffés à 90°C pendant 4h30. Après une filtration à chaud, du thiosulfate de sodium (8 éq. ; 2,060 mmol ; 325 mg) est ajouté au filtrat à température ambiante. La solution est placée au réfrigérateur pendant environ trois mois, ce qui permet d'obtenir le complexe **7** avec un rendement de 82% (160 mg), sous la forme de cristaux verts. IR (ν , cm^{-1}) : 3445(s), 1645(m), 1593(m), 1468(m), 1411(m), 1384(m), 1299(w), 1258(m), 1203(m), 1144(w), 1108(m), 1054(w), 1022(m), 813(w), 786(m), 744(m), 688(w), 649(w), 621(w), 574(m), 458(w).

4.2.2.2 Complexe **8** : $[\text{CuCl}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)\text{CuCl}_2]\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$

La même procédure que précédemment a été répétée en gardant les mêmes proportions de réactifs, mais aucun sel n'a été ajouté après la filtration à chaud. La solution est placée directement une nuit au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir un mélange de **8**, sous la forme de cristaux vert pâle, et **I** ^[1] sous la forme de cristaux vert foncé. Le peu de quantité de produit obtenu n'a pas permis de réaliser d'autres analyses que la radiocristallographie.

4.2.3 Analyses radiocristallographiques

4.2.3.1 Complexe 7

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[4] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[5] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[5] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $\|F_0\| - \|F_c\|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[6] $T_{\min} = 0,264$, $T_{\max} = 0,517$). Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 4.1.

4.2.3.2 Complexe 8

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system* (Stoe & Cie, 1995), irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[5] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[5] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $\|F_0\| - \|F_c\|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[6] $T_{\min} = 0,295$, $T_{\max} = 0,319$). Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Données cristallographiques des complexes **7** et **8**.

	7	8
Formule brute	C ₂₄ H ₂₇ Cl ₄ Cu ₂ N ₆ O _{5.50}	C ₂₄ H ₂₀ Cl ₄ Cu ₂ N ₆ O ₂
M_r (g·mol ⁻¹)	756,40	693,34
Forme, couleur	bloc, vert	plaque, vert pâle
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, $P\bar{1}$	Monoclinique, $P2_1/c$
Température (K)	173(2)	223(2)
a, b, c (Å)	10,5796(10) ; 11,3176(11) ; 13,3705(12)	7,8563(6) ; 21,2844(19) ; 15,4560(11)
α, β, γ (°)	66,325(7) ; 81,548(7) ; 78,880(7)	90 ; 93,563(9) ; 90
V (Å ³)	1434,3(2)	2579,5(4)
Z	2	4
Type de radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1,91	2,10
Taille du cristal (mm)	0,28 × 0,28 × 0,23	0,40 × 0,35 × 0,20
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer
Correction d'absorption	multi-scan MULscanABS	multi-scan MULscanABS
$T_{\min}, T_{\max}$	0,264 ; 0,517	0,295 ; 0,319
R_{int}	0,033	0,043
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,035 ; 0,097 ; 1,04	0,055 ; 0,088 ; 0,95
No. de réflexions	4801	4929
No. de paramètres	416	345
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,59 ; -0,91	0,31 ; -0,87

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Synthèse

Les complexes dinucléaires **7** et **8** ont été obtenus en complexant le chlorure de cuivre(II) sur le ligand **TPPZ** (Figure 4.3) en utilisant la méthode mise au point par Graf et al..^[1]

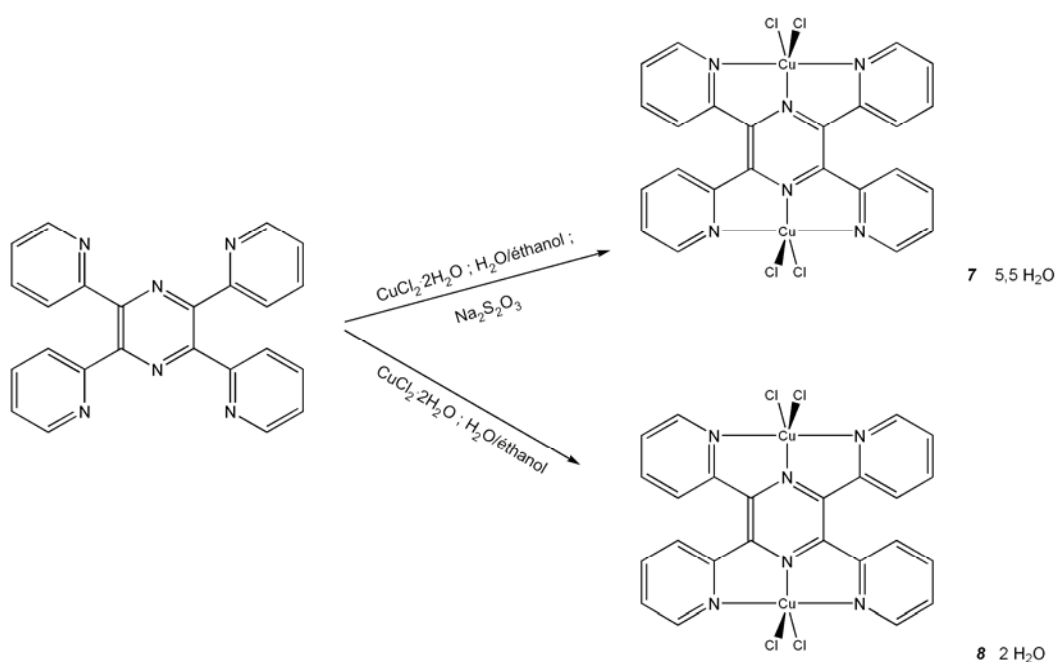


Figure 4.3 Voie de synthèse des complexes dinucléaires **7** et **8**.

4.3.2 Cristallographie

4.3.2.1 Complexe 7

Le complexe **7** est composé d'une entité dinucléaire neutre et de cinq et demi molécules d'eau (Figure 4.4). Ce composé cristallise dans un système triclinique $P\bar{1}$, et les atomes de chlore en position apicale sont en conformation *cis*.

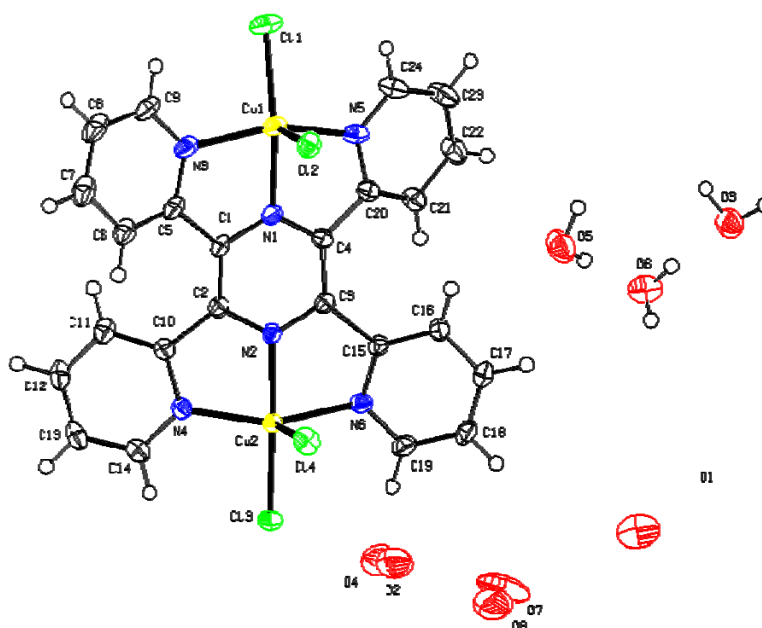


Figure 4.4 Structure cristallographique du composé dinucléaire 7.

Le ligand **TPPZ** bis-tridenté est lié à deux atomes de cuivre(II) différents, la distance intramoléculaire Cu1...Cu2 étant de 6,5519(7) Å. Cette valeur est assez proche de celles observées précédemment pour des complexes similaires, **I** (6,565(1) Å),^[1] et **II** (6,6198(4) Å).^[2] L'atome Cu1 est au centre d'une parfaite pyramide à base carrée ($\tau = 0,076$),^[7] avec trois atomes d'azote du **TPPZ** (Cu1—N1 = 1,976(2) Å, Cu1—N5 = 2,007(3) Å, Cu1—N3 = 2,018(3) Å) et un atome de chlore (Cu1—Cl1 = 2,2277(7) Å), dans le plan équatorial, et un autre atome de chlore (Cu1—Cl2 = 2,4832(7) Å) en position apicale. La valeur du paramètre géométrique τ , dans le cas de **7**, est légèrement inférieure à celle observée dans les complexes **I** ($\tau = 0,09$) et **II** ($\tau = 0,098$). L'atome Cu1 est déplacé de 0,236 Å vers l'atome de chlore apical, par rapport au plan équatorial. Cette valeur est inférieure à celle observée dans le cas du complexe **II** (0,302 Å). Le second atome de cuivre, Cu2, possède une géométrie distordue par rapport à la pyramide à base carrée parfaite, avec un paramètre géométrique τ égal à 0,175.^[7] La géométrie de Cu2 est moins distordue dans **7** que dans les complexes **I** ($\tau = 0,20$) et **II** ($\tau = 0,225$). Trois atomes d'azote du **TPPZ** (Cu2—N2 = 1,965(2) Å, Cu2—N4 = 2,007(2) Å, Cu2—N6 = 2,019(2) Å) et un atome de chlore (Cu2—Cl3 = 2,2172(7) Å) forment le plan équatorial

et un autre atome de chlore (Cu2—Cl4 = 2,5246(7) Å) occupe la position apicale. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **7** sont donnés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques du complexe **7**.

Cu1—Cl1	2,2277(7)	Cu1—Cl2	2,4832(7)
Cu1—N1	1,976(2)	Cu1—N3	2,018(3)
Cu1—N5	2,007(3)	Cu2—Cl3	2,2172(7)
Cu2—Cl4	2,5246(7)	Cu2—N2	1,965(2)
Cu2—N4	2,007(2)	Cu2—N6	2,019(2)
Cl1—Cu1—Cl2	103,54(3)	Cl1—Cu1—N1	161,57(6)
Cl1—Cu1—N3	98,85(7)	Cl1—Cu1—N5	97,83(7)
Cl2—Cu1—N1	94,87(6)	Cl2—Cu1—N3	91,93(7)
Cl2—Cu1—N5	99,42(7)	N1—Cu1—N3	79,50(9)
N1—Cu1—N5	79,67(9)	N3—Cu1—N5	157,01(9)
Cl3—Cu2—Cl4	98,97(3)	Cl3—Cu2—N2	167,39(6)
Cl3—Cu2—N4	98,48(6)	Cl3—Cu2—N6	98,80(7)
Cl4—Cu2—N2	93,56(6)	Cl4—Cu2—N4	103,09(6)
Cl4—Cu2—N6	89,21(6)	N2—Cu2—N4	79,92(9)
N2—Cu2—N6	79,86(9)	N4—Cu2—N6	156,90(8)

Par rapport au plan équatorial, l'atome Cu2 est déplacé de 0,231 Å vers l'atome de chlore apical. Cette valeur est largement inférieure à celle observée dans le cas du complexe **II** (0,433 Å). Dans le complexe **7**, tout comme dans le complexe **II** (25,5°, 17,4°, 24,2° et 15,7°), le ligand **TPPZ** est relativement distordu. Les angles diédraux entre le cycle pyrazine et les cycles pyridine A, B, D et E sont respectivement de 17,55(0,14)°, 23,25(0,10)°, 20,38(0,11)° et 23,46(0,15)° (Figure 4.5).

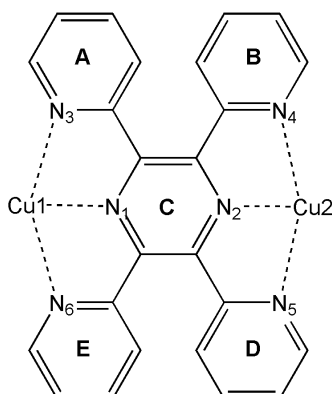


Figure 4.5 Dénomination des cycles

Le cycle pyrazine est tordu de $9,85(0,41)^\circ$, l'angle étant défini par les plans C1—N1—C4 et C2—N2—C3. Cette valeur est similaire à celle observée dans le complexe **I** ($9,9(9)^\circ$). De plus, les angles diédraux entre les cycles pyridine opposés et adjacents varient entre $36,53(0,11)^\circ$ et $46,14(0,12)^\circ$.

Comme dans le complexe **II**, les molécules de **7** sont liées dans l'empilement cristallin à l'aide d'interactions électrostatiques intermoléculaires de type $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ ($\text{Cl1}\cdots\text{Cu1a} = 4,140 \text{ \AA}$ avec Cu à 1-x, -y, 2-z), formant des entités tétranucléaires. La distance $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1a}$ de cette interaction est de $4,056 \text{ \AA}$.

Enfin, dans le complexe **7**, les atomes de chlore sont en position *cis*, comme les atomes de brome dans le complexe **II**, alors que dans le complexe **I**, les atomes de chlore sont en position *trans*.

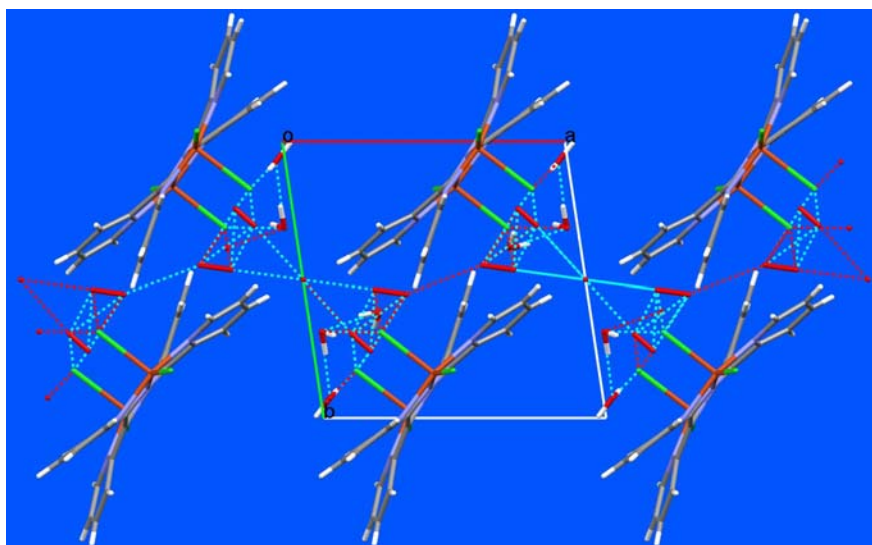


Figure 4.6 Empilement cristallin du complexe **7** montrant les liaisons hydrogène.

Les longueurs et les angles des liaisons hydrogène sont quant à eux décrits dans le Tableau 4.3 et Figure 4.6.

Tableau 4.3 Distances (Å) et angles (°) des ponts hydrogène pour **7**.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	θ
O3—H25...Cl4 ^a	0,86	2,51	3,300(2)	153,6
O3—H26...Cl4 ^b	0,96	2,19	3,150(3)	171,8
O5—H29...Cl4 ^b	0,94	2,35	3,276(3)	167,2
O5—H30...O6	0,91	2,00	2,898(3)	171,2
O6—H27...O3	0,93	1,85	2,777(3)	174,2
O6—H28...Cl2 ^b	0,76	2,41	3,141(2)	163,5

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : a = x-1, y+1, z ; b = -x+1, -y+1, -z+1.

4.3.2.2 Complexe **8**

Le complexe **8** est composé d'une entité dinucléaire neutre (Figure 4.7) et de deux molécules d'eau. Le composé **8** cristallise dans un système monoclinique $P2_1/c$ et les atomes de chlore en position apicale sont en conformation *cis*.

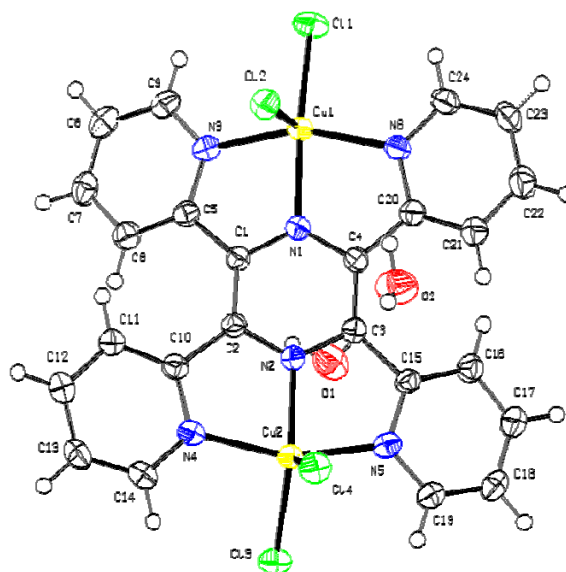


Figure 4.7 Structure cristallographique du composé dinucléaire **8**.

Le ligand **TPPZ** bis-tridenté est lié à deux atomes de cuivre(II) différents, la distance intramoléculaire Cu1...Cu2 étant de 6,5837(11) Å. Cette valeur est assez proche de celles observées précédemment pour le complexe **7** et pour des complexes similaires, **I** (6,565(1) Å),^[1] et **II** (6,6198(4) Å).^[2] L'atome Cu1 est au centre d'une parfaite pyramide à base carrée ($\tau = 0,085$),^[7] avec trois atomes d'azote du **TPPZ** (Cu1—N1 = 1,980(5) Å, Cu1—N6 = 2,016(5) Å, Cu1—N3 = 2,025(5) Å) et un atome de chlore (Cu1—Cl1 = 2,2299(17) Å), dans le plan équatorial, et un autre atome de chlore (Cu1—Cl2 = 2,4912(18) Å) en position apicale. La valeur du paramètre géométrique τ , dans le composé **8** ($\tau = 0,084$), est similaire à celle observée dans les complexes **7** ($\tau = 0,076$), **I** ($\tau = 0,09$) et **II** ($\tau = 0,098$). L'atome Cu1 est déplacé de 0,296 Å vers l'atome de chlore apical, par rapport au plan équatorial. Cette valeur est légèrement supérieure à celle observée dans le cas du complexe **7** (0,236 Å), mais similaire à celle de **II** (0,302 Å). Le second atome de cuivre, Cu2, possède une géométrie distordue par rapport à la pyramide à base carrée parfaite, avec un paramètre géométrique τ égal à 0,167.^[7] Dans le cas de **8**, la géométrie de Cu2 est moins distordue que dans **7** ($\tau = 0,175$), **I** ($\tau = 0,20$) et **II** ($\tau = 0,225$). Trois atomes d'azote du **TPPZ** (Cu2—N2 = 1,996(5) Å, Cu2—N5 = 2,000(5) Å, Cu2—N4 = 2,011(5) Å) et un atome de chlore (Cu2—Cl3 = 2,2644(19) Å) forment le

plan équatorial et un autre atome de chlore (Cu2—Cl4 = 2,3924(18) Å) occupe la position apicale. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **8** sont donnés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques du complexe **8**.

Cu1—Cl1	2,2299(17)	Cu1—Cl2	2,4912(18)
Cu1—N1	1,980(5)	Cu1—N3	2,025(5)
Cu1—N6	2,016(5)	Cu2—Cl3	2,2644(19)
Cu2—Cl4	2,3924(18)	Cu2—N2	1,996(5)
Cu2—N4	2,011(5)	Cu2—N5	2,000(5)
Cl1—Cu1—Cl2	101,52(7)	Cl1—Cu1—N1	161,12(15)
Cl1—Cu1—N3	97,86(14)	Cl1—Cu1—N6	99,02(15)
Cl2—Cu1—N1	97,35(14)	Cl2—Cu1—N3	96,82(15)
Cl2—Cu1—N6	96,30(15)	N1—Cu1—N3	79,1(2)
N1—Cu1—N6	79,4(2)	N3—Cu1—N6	156,1(2)
Cl3—Cu2—Cl4	107,60(7)	Cl3—Cu2—N2	146,29(16)
Cl3—Cu2—N4	95,52(16)	Cl3—Cu2—N5	97,92(16)
Cl4—Cu2—N2	106,10(15)	Cl4—Cu2—N4	101,30(15)
Cl4—Cu2—N5	93,11(15)	N2—Cu2—N4	78,76(19)
N2—Cu2—N5	79,23(19)	N4—Cu2—N5	156,35(19)

L'atome Cu2 est déplacé de 0,440 Å vers l'atome de chlore apical, par rapport au plan équatorial. Dans le complexe **8**, tout comme dans les complexes **7** et **II** (25,5°, 17,4°, 24,2° et 15,7°), le ligand **TPPZ** est relativement distordu. Les angles diédraux entre le cycle pyrazine et les cycles pyridine A, B, D et E, sont respectivement de 23,04(0,25)°, 17,72(0,25)°, 25,28(0,23)° et 15,50(0,28)° (Figure 4.5).

Le cycle pyrazine est tordu de 12,08(0,95)°, l'angle étant défini par les plans C1—N1—C4 et C2—N2—C3. Cette valeur est légèrement supérieure à celle observée dans le complexe **I** (9,9(9)°). De plus, les angles diédraux entre les cycles pyridine opposés et adjacents varient entre 33,21(0,23)° et 48,32(0,20)°.

Les molécules sont également liées dans l'empilement cristallin à l'aide d'interactions électrostatiques intermoléculaires $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ ($\text{Cl}\cdots\text{Cu}_a = 4,178 \text{ \AA}$ avec Cu à $1-x, -y, 1-z$), formant des entités tétranucléaires. La distance $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}_a$ de cette interaction est de $4,415 \text{ \AA}$.

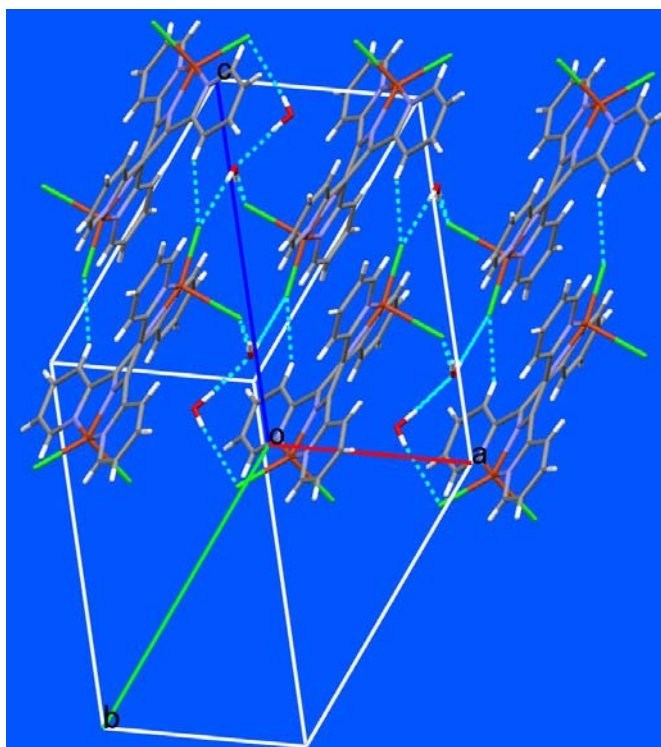


Figure 4.8 Empilement cristallin du complexe **8** montrant les liaisons hydrogène.

L'empilement cristallin (Figure 4.8) montre que des ponts hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes de chlore forment une entité dimérique contenant quatre donneurs et quatre accepteurs.

Enfin, dans le complexe **8**, les atomes de chlore sont en position *cis*, comme dans **7** et comme les atomes de brome dans le complexe **II**, alors qu'ils sont en *trans* dans le complexe **I**.

Les longueurs et les angles des liaisons hydrogène sont décrits dans le Tableau 4.5 et Figure 4.8.

Tableau 4.5 Distances (Å) et angles (°) des ponts hydrogène pour **8**.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	θ
O1—H25...Cl1 ^a	0,77	2,51	3,265(5)	167,5
O1—H26...Cl2 ^b	0,95	2,14	3,083(5)	171,1
O2—H27...Cl3 ^c	0,68	2,71	3,381(5)	169,4
O2—H28...O1 ^c	0,88	1,96	2,831(8)	170,7

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : a = -x+1, -y, -z+1 ; b = x-1, y, z ; c = x+1, y, z.

4.4 Conclusion

Deux polymorphes, un triclinique, **7**, et l'autre monoclinique, **8**, du complexe **I** ont été synthétisés et caractérisés cristallographiquement. Alors que le composé initial contenait cinq molécules d'eau, le complexe triclinique **7** en contient cinq et demi et le monoclinique **8** en contient deux. La seconde grande différence avec le composé connu est la conformation des atomes de chlore en position apicale. En effet, dans le composé **I**, ils se trouvent en position *trans*, alors qu'ils se situent en position *cis* dans **7** et **8**, tout comme dans l'analogue bromé **II**. Comme dans les composés connus, les cycles pyrazine de **7** et **8** sont fortement distordus.

4.5 Références

- [1] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 257, 89.
- [2] J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, *Dalton Trans.* **2004**, 3997.
- [3] H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 6415.
- [4] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [6] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [7] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.

**5. Complexes de cuivre(II) ayant pour ligands
le *TPPZ* et un acide organique**

➤ Résumé

Un dimère de cuivre(II) ayant pour ligands le **TPPZ** et l'acide téréphtalique, ainsi qu'un tétramère de cuivre(II) ayant pour ligands le **TPPZ** et l'acide trimésique, ont été synthétisés. Ces composés ont été caractérisés cristallographiquement et spectroscopiquement. Le tétramère a été étudié en voltamétrie cyclique.

5.1 Introduction

Goodwin et Lions ont synthétisé le ligand tétra(2-pyridyl)pyrazine, **TPPZ**, pour la première fois en 1959.^[1] Depuis, de très nombreux complexes de métaux de transition ont été obtenus.^[2-14]

En ce qui concerne les complexes de métaux de transition contenant l'acide téréphtalique comme ligand, la base de données Cambridge Crystal Structure Data Base^[15] contient à ce jour plus de 100 structures cristallines. Des complexes de cuivre(II) ont été étudiés pour leurs propriétés magnétiques,^[16-19] de luminescence^[20] (Figure 5.1) et leur aptitude à former des structures intéressantes,^[21-24] notamment des cages (Figure 5.2).^[25]

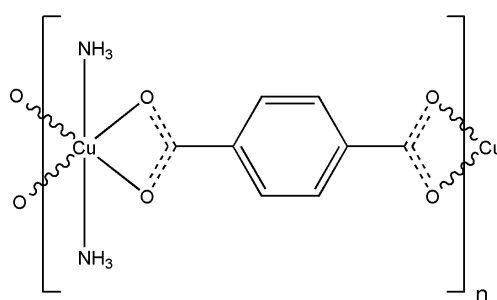


Figure 5.1 Complexe de cuivre(II) possédant des propriétés de luminescence.^[20]

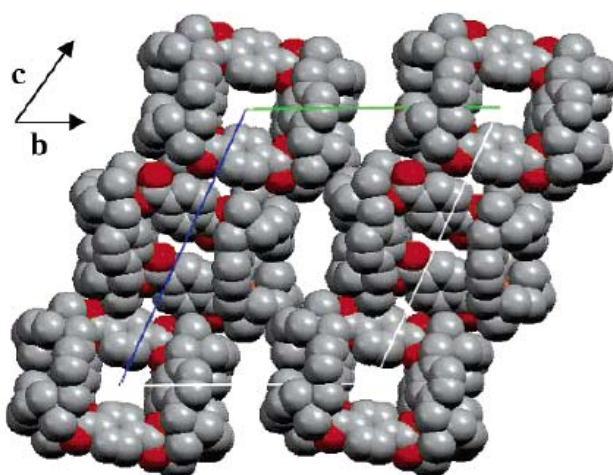


Figure 5.2 Complexe tétranucléaire de cuivre(II) formant une cage.^[25]

Le téréphtalate possède en outre trois modes de coordination possibles (Figure 5.3) et la capacité de former des chaînes monodimensionnelles lors de la coordination, ces dernières pouvant changer de dimension grâce aux liaisons hydrogène. De plus, le groupe phényle ouvre la possibilité à des interactions π - π .^[19]

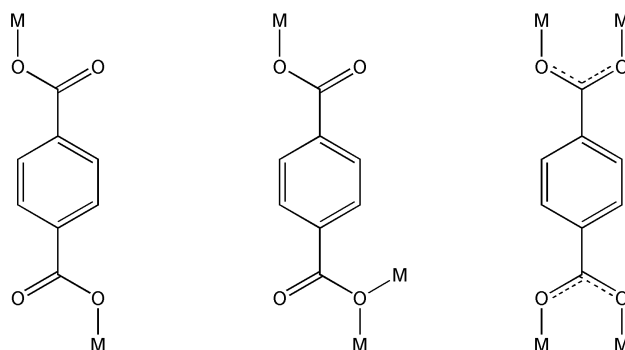


Figure 5.3 Modes de coordination possibles pour l'anion téréphtalate.

Pour les complexes de métaux de transition contenant l'acide trimésique comme ligand, la base de données Cambridge Crystal Structure Data Base^[15] contient à ce jour presque 200 structures cristallines. On y trouve notamment des complexes de cuivre(II) qui ont été étudiés pour leurs propriétés magnétiques^[26-28] et nanoporeuses di- et tridimensionnelles.^[28-35]

Au vu de ces résultats, il a été décidé de synthétiser des entités supramoléculaires de cuivre(II) ayant pour ligands le **TPPZ** et l'acide téréphthalique ou trimésique. Le dimère **9** et le tétramère **10** ont ainsi été obtenus (Figure 5.4). Ces composés ont été analysés cristallographiquement et spectroscopiquement. Le composé **9** a également été étudié en voltamétrie cyclique.

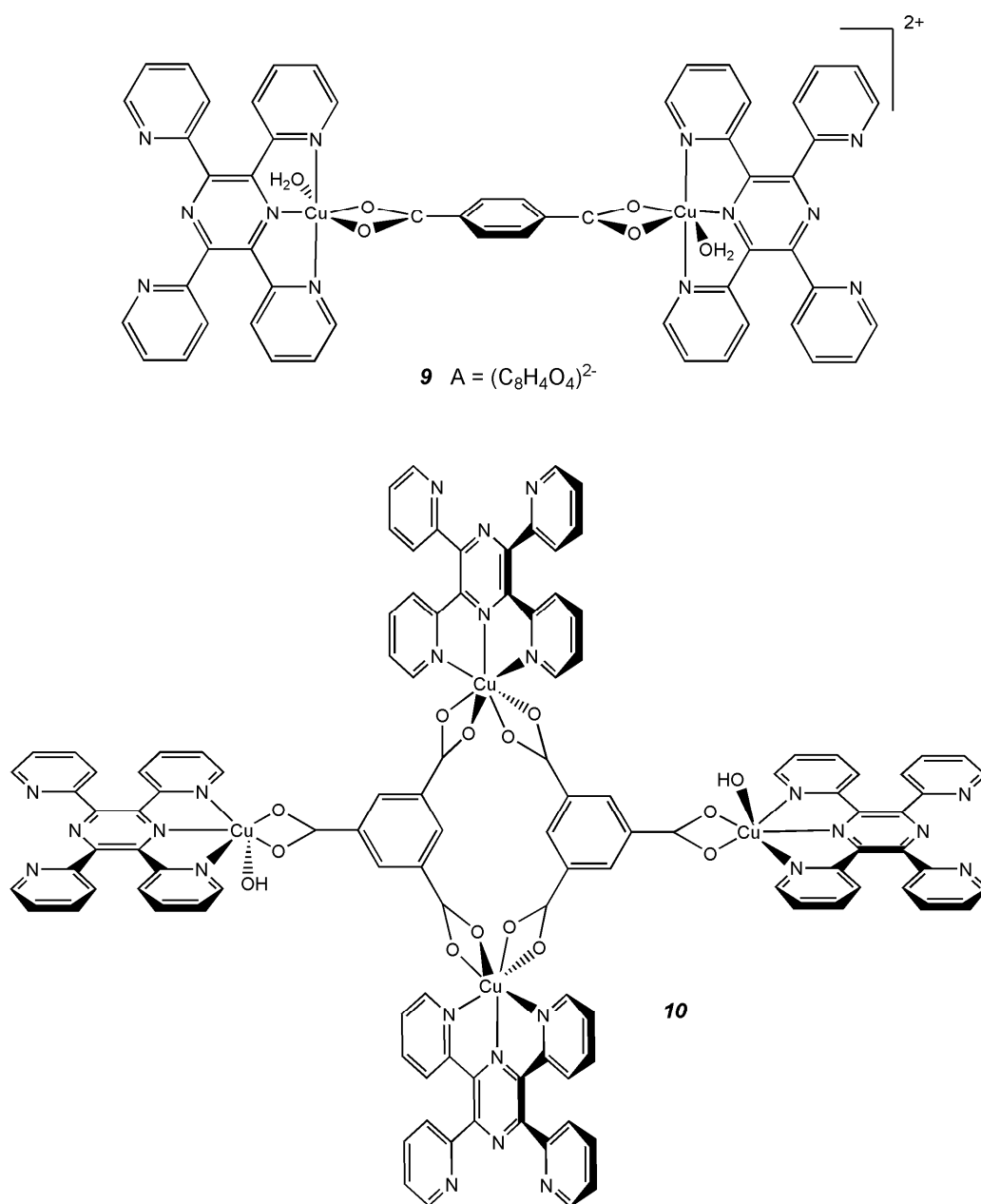


Figure 5.4 Complexes **9** et **10**.

5.2 Partie expérimentale

5.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Le ligand **TPPZ** a été synthétisé selon la méthode de Goodwin et Lions.^[1]

Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Département de Chimie de l'Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg (Suisse). Les spectres UV-Vis ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930, dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un voltamètre METROHM 693 VA PROCESSOR. Les mesures ont été effectuées dans l'eau avec $2 \cdot 10^{-4}$ M KNO_3 comme électrolyte support. Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule contenant trois électrodes ; l'électrode auxiliaire Pt, l'électrode de référence non aqueuse (Ag/AgNO_3) et l'électrode de travail en platine.

5.2.2 Synthèse des complexes 9 et 10

5.2.2.1 Complexe 9 : $\{(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)[\text{Cu}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})]_2\} \cdot (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}$

Une solution aqueuse (20 ml) de chlorure de cuivre(II) dihydraté (1 éq., 0,257 mmol, 44 mg) et de **TPPZ** (1 éq., 0,257 mmol, 100 mg) est chauffée à 80°C pendant 1h. Le **TPPZ** est dissous progressivement et une coloration verte apparaît. Après une filtration à chaud, de l'acide téréphtalique (4 éq., 1,030 mmol, 171 mg) est dissous dans une solution de NaOH 0,1 N et ce mélange est ajouté au filtrat à température ambiante. La solution est placée une nuit au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir le complexe **9** avec un rendement de 94% (165 mg), sous la forme de cristaux verts. IR (ν , cm^{-1}) :

3428(m), 3130(s), 1614(w), 1567(m), 1494(w), 1480(w), 1466(w), 1401(s), 1294(w), 1252(w), 1229(w), 1200(w), 1143(w), 1094(w), 1062(w), 1049(w), 1016(w), 993(w), 820(w), 793(w), 770(w), 751(w), 649(w), 622(w), 562(w), 533(w), 501(w), 456(w). Anal. calc. pour $C_{64}H_{64}Cu_2N_{12}O_{20}$ (1448,35 g·mol⁻¹) : C, 53,07 ; H, 4,45 ; N, 11,60. Trouvé : C, 53,51 ; H, 3,71 ; N, 11,67. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l·mol⁻¹·cm⁻¹), eau) : 207 (7473) ; 241 (7654) ; 290 (4589) ; 364 (3554).

5.2.2.2 Complexe 10 : $[Cu(C_{24}H_{16}N_6)OH]_2(C_9H_3O_6)_2[Cu(C_{24}H_{16}N_6)]_2 \cdot (H_2O)_5$

La même procédure que précédemment a été répétée en gardant les mêmes proportions de réactifs, mais en ajoutant une solution de NaOH 0,1 N contenant de l'acide trimésique (4 éq. ; 1,030 mmol ; 216 mg) à la place de l'acide téréphthalique. Après filtration, le solide bleu est recristallisé dans le méthanol. La solution est placée une nuit au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir le complexe **10**, sous la forme de cristaux verts. IR (ν , cm⁻¹) : 3430(m), 3133(m), 2318(w), 1619(m), 1575(m), 1467(w), 1401(s), 1350(m), 1228(w), 1201(w), 1149(w), 1101(w), 1064(w), 1025(w), 991(w), 800(w), 773(w), 750(w), 735(w), 718(w), 650(w), 618(w), 555(w), 531(w), 500(w), 465(w). Le peu de quantité de produit obtenu n'a pas permis de réaliser d'autres analyses.

5.2.3 Analyses radiocristallographiques

5.2.3.1 Complexe 9

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system* (Stoe & Cie, 1995), irradiation graphite monochromatique Mo K α (λ = 0,71073 Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS.^[36] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL-97.^[36] Les atomes d'hydrogène sont localisés par

analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $\|F_0 - |F_c|\|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrées de la matrice pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption empirique a été appliquée en utilisant la méthode DIFABS (PLATON,^[37] $T_{\min} = 0,377$, $T_{\max} = 0,784$). Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 5.1.

5.2.3.2 Complexe 10

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[38] irradiation graphite monochromatique Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure n'a pu être résolue entièrement à cause de la mauvaise qualité des cristaux. Les données spécifiques au cristal figurent tout de même dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Données cristallographiques des complexes **9** et **10**.

	9	10
Formule brute	C ₆₄ H ₆₄ Cu ₂ N ₁₂ O ₂₀	C ₁₁₄ H ₈₃ Cu ₄ N ₂₄ O ₁₅
M_r (g·mol ⁻¹)	1448,35	2619,38
Forme, couleur	bloc, bleu	plaque, vert
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, $P\bar{1}$	Triclinique, $P\bar{1}$
Température (K)	173(2)	173(2)
a, b, c (Å)	10,7512(10) ; 11,1268(11) ; 14,1849(13)	13,441(5) ; 13,967(4) ; 16,382(6)
α, β, γ (°)	91,010(11) ; 105,005(11) ; 105,212(11)	85,87(3) ; 80,90(3) ; 72,06(3)
V (Å ³)	1574,9(3)	2888,1(18)
Z	1	1
Type de radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0,763	0,806
Taille du cristal (mm)	0,40 × 0,30 × 0,20	0,40 × 0,30 × 0,10
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer
Correction d'absorption	empirique DIFABS	-
$T_{\min}, T_{\max}$	0,377 ; 0,784	-
R_{int}	0,060	0,2195
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,042 ; 0,082 ; 0,75	0,218 ; 0,552 ; 0,987
No. de réflexions	5781	8679
No. de paramètres	442	
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,52 ; -0,46	2,21 ; -0,99

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Synthèse

Le dimère **9** et le tétramère **10** ont été synthétisés en ajoutant respectivement l'acide téréphtalique et l'acide trimésique à une solution aqueuse contenant du **TPPZ** et du chlorure de cuivre(II) dihydraté (Figure 5.5).

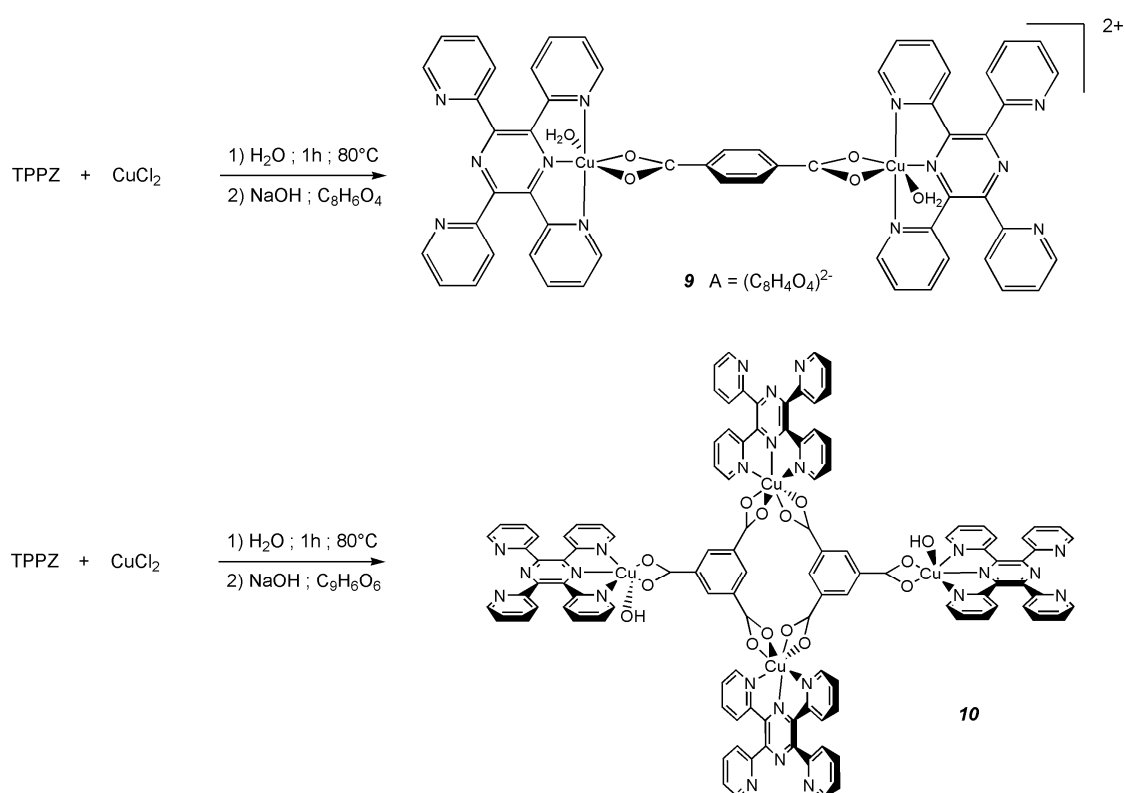


Figure 5.5 Voie de synthèse des complexes **9** et **10**.

Les composés **9** et **10** ont été caractérisés par spectroscopie IR. Le spectre IR du composé **9** a été comparé avec ceux du ligand **TPPZ** et de l'acide téréphtalique. Par rapport au spectre du ligand **TPPZ**, le spectre du complexe **9** montre des pics de plus faible intensité et moins bien définis. Par ailleurs, le pic de forte intensité se situant à 1392 cm⁻¹ dans le spectre du **TPPZ** est déplacé à 1401 cm⁻¹ dans celui de **9**. Par rapport au spectre de l'acide téréphtalique, les pics se trouvant vers 2900 cm⁻¹, correspondant au groupe OH

des fonctions acide carboxylique, ont été déplacés vers 3100 cm^{-1} dans le spectre de **9**. De plus, le pic vers 1700 cm^{-1} , correspondant aux fonctions C=O et C=C, a été déplacé vers 1600 cm^{-1} et son intensité a considérablement diminué. Le pic vers 1300 cm^{-1} , correspondant à la liaison C—O, a aussi été déplacé, pour se chevaucher avec le pic correspondant au **TPPZ** à 1400 cm^{-1} .

De la même manière, le spectre IR du composé **10** a été comparé avec ceux du ligand **TPPZ** et de l'acide trimésique. Par rapport au spectre du ligand **TPPZ**, le spectre du complexe **10** montre également des pics de plus faible intensité et moins bien définis. Le pic de forte intensité se situant à 1392 cm^{-1} dans le spectre du **TPPZ** est aussi déplacé à 1401 cm^{-1} dans celui de **10**. Par rapport au spectre de l'acide trimésique, les pics se trouvant vers 2900 cm^{-1} ont été déplacés vers 3100 cm^{-1} . De plus, le pic vers 1700 cm^{-1} , correspondant aux fonctions C=O et C=C, a été déplacé vers 1600 cm^{-1} et son intensité a fortement diminué, comme dans le cas du complexe **9**. Enfin, le pic vers 1300 cm^{-1} , correspondant à la liaison C—O, a été déplacé à 1400 cm^{-1} , comme pour **9**.

5.3.2 Cristallographie

5.3.2.1 Complexe **9**

Le complexe **9** est composé d'une unité dicationique dinucléaire et d'un anion téréphtalate non coordonné (Figure 5.6).

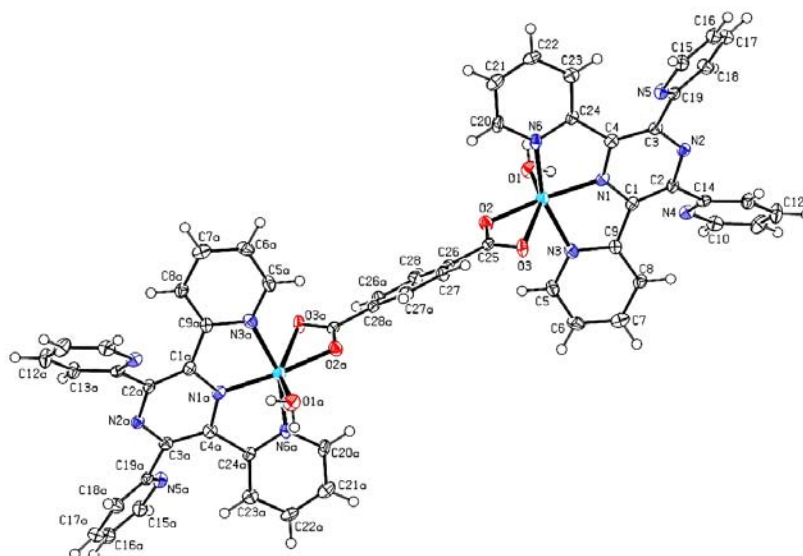


Figure 5.6 Structure cristallographique du dication du composé **9**.

L'unité cationique est composée de deux pyramides distordues à base carrée pontées par un anion téréphtalate. Ce dernier se situant au niveau du centre de symétrie du composé, seule la moitié du complexe sera considérée dans la suite de la description.

Le cation cuivre(II) est situé au centre d'un plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TPPZ** et par un groupe carboxylate du téréphtalate. La sphère de coordination du cuivre(II) est complétée par une molécule d'eau. Les liaisons Cu—N (Cu1—N1 = 1,950(3), Cu1—N3 = 2,018(3) et Cu1—N6 = 2,012(3) Å), Cu—O (Cu1—O1 = 2,247(3) Å) et la plus courte des liaisons Cu—O du groupe carboxylate (Cu—O2 = 1,944(3) Å) sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (pour les formes chélates η^2 -O₂CC(sp²) : Cu—O = 1,976 Å,^[39] Cu—N = 2,070 Å pour la pyridine, Cu—N = 2,011 Å pour la pyrazine et Cu—O = 2,209 pour l'eau),^[40] alors que la liaison Cu—O la plus longue (Cu—O3 = 2,729 Å) est plus grande que la valeur moyenne (pour η^2 -O₂CC(sp²) : Cu—O = 2,596 Å).^[39]

La structure du composé **9** peut être comparée avec celle du complexe **[Cu₂(TERPY)₂(H₂O)(ta)][ClO₄]₂** (ta = acide téréphtalique), **I**, obtenu par Cano et *al.* (Figure 5.7).^[17]

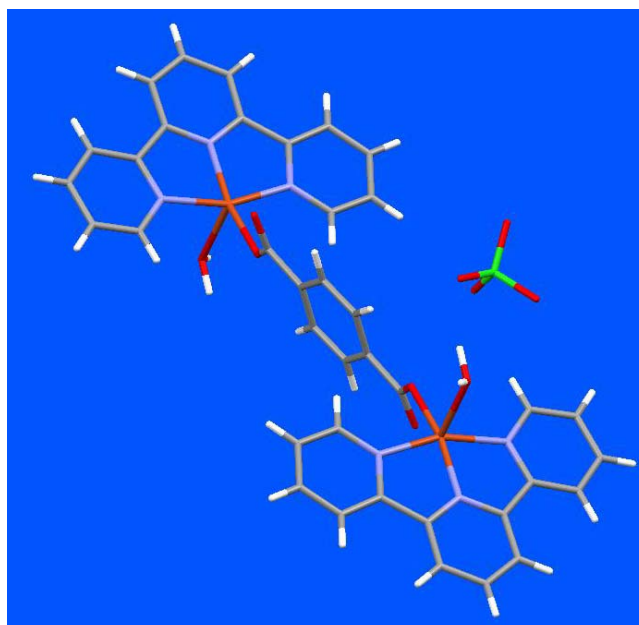


Figure 5.7 Complexe (μ_2 -téréphthalato)-bis(aqua-(2,2':6',2''-terpyridyl) de cuivre(II)) diperchlorate, **I**.^[17]

Ce complexe de cuivre(II) est identique au complexe **9**, sauf que le ligand est la **TERPY** à la place du **TPPZ**. Les deux complexes présentent une géométrie pyramidale à base carrée distordue. Dans **9**, comme dans le complexe **I**, la distance axiale Cu—O est plus longue que l'équatoriale. D'autre part, la longueur de la liaison Cu—O (carboxylate) est parmi les plus petites reportées dans la littérature,^[16, 41-44] mais elle est plus grande que celle du composé **I**. Finalement, les longueurs de liaisons O—C des groupes carboxylates sont similaires dans le complexe **9** (O3—C25 = 1,249(4) et O2—C25 = 1,288(4) Å) et dans le complexe **I** (O1—C1 = 1,235(3) et O2—C1 = 1,270(3) Å). Par contre, l'angle Cu—O—C est plus petit de plus de 10° dans le complexe **9**. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques des complexes **9** et **I** sont donnés dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques des complexes **9** et **I**.

9	I
Cu1—O1 = 2,247(3)	Cu1—O3 = 2,290(2)
Cu1—O2 = 1,944(3)	Cu1—O2 = 1,900(2)
Cu1—N1 = 1,950(3)	Cu1—N2 = 1,932(2)
Cu1—N3 = 2,018(3)	Cu1—N1 = 2,010(2)
Cu1—N6 = 2,012(3)	Cu1—N3 = 2,023(3)
O3—C25 = 1,249(4)	O1—C1 = 1,235(3)
O2—C25 = 1,288(4)	O2—C1 = 1,270(3)
O1—Cu1—O2 = 100,98(10)	O2—Cu1—O3 = 90,2(1)
O1—Cu1—N1 = 93,05(11)	O3—Cu1—N2 = 103,5(1)
O1—Cu1—N3 = 92,70(10)	O3—Cu1—N1 = 89,9(1)
O1—Cu1—N6 = 92,43(10)	O3—Cu1—N3 = 97,0(1)
O2—Cu1—N1 = 165,96(11)	O2—Cu1—N2 = 165,8(1)
O2—Cu1—N3 = 99,17(11)	O2—Cu1—N1 = 103,8(1)
O2—Cu1—N6 = 99,09(11)	O2—Cu1—N3 = 94,5(1)
N1—Cu1—N3 = 80,47(12)	N1—Cu1—N2 = 80,6(1)
N1—Cu1—N6 = 79,67(12)	N2—Cu1—N3 = 80,0(1)
N3—Cu1—N6 = 159,71(11)	N1—Cu1—N3 = 160,4(1)
Cu1—O2—C25 = 109,3(3)	Cu1—O2—C1 = 121,8(2)
O2—C25—O3 = 123,0(3)	O1—C1—O2 = 124,8(2)

Le paramètre géométrique τ ,^[45] index du degré de trigonalité, et défini tel que

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

pour des structures pentacoordinées, est égal à 0,104 dans le cas du complexe **9**. Cette valeur implique une géométrie pyramidale à base carrée distordue (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[45]

D'autre part, des liaisons hydrogène, dont les distances et les angles sont décrits dans le Tableau 5.3, sont présentées à l'intérieur de l'empilement cristallin du composé **9** (Figure 5.8).

Tableau 5.3 Distances (Å) et angles (°) des ponts hydrogène pour **9**.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	θ
O1—H1...O10 ^a	0,86	1,99	2,844(4)	169,7
O1—H2...O5 ^b	0,78	1,98	2,757(4)	173,1

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : a : x+1, y, z et b : x+1, y-1, z.

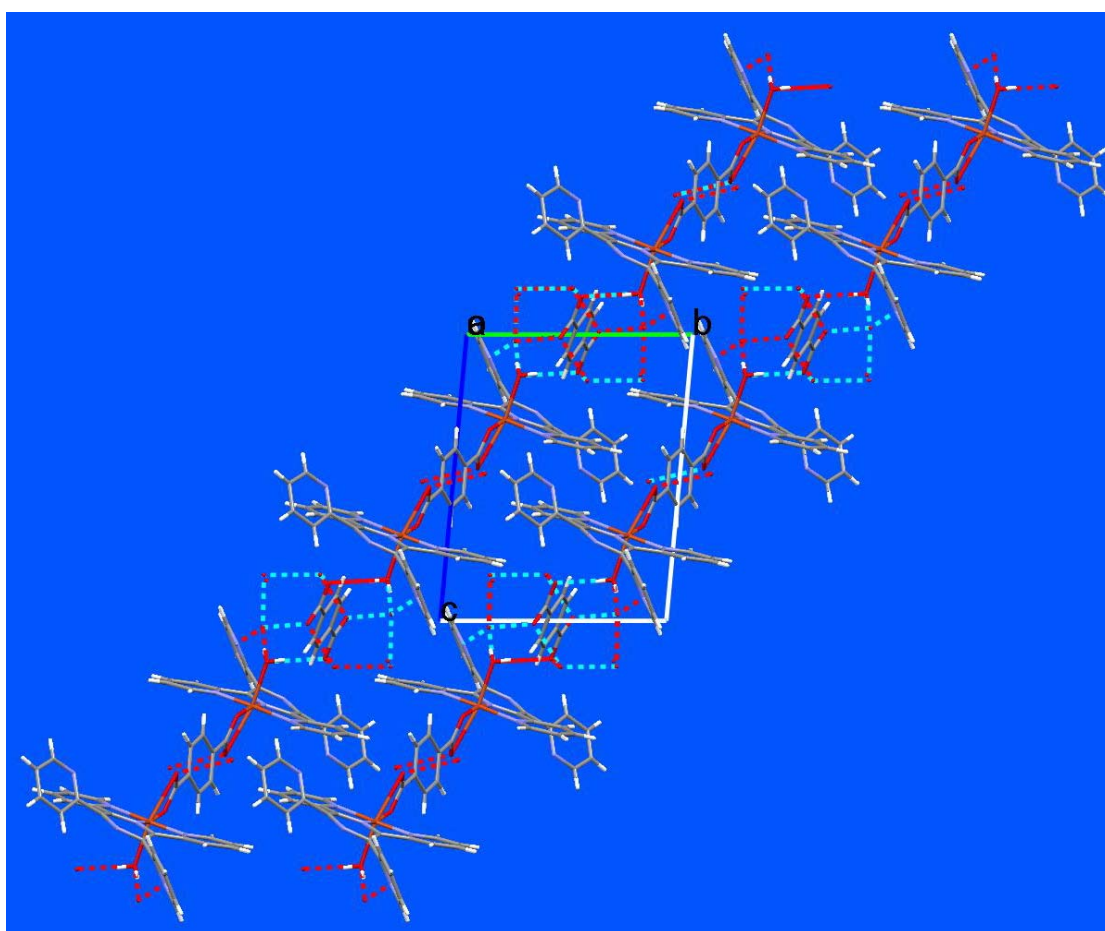


Figure 5.8 Empilement cristallin du composé **9** selon l'axe a, montrant les liaisons hydrogène.

5.3.2.2 Complexe **10**

La structure cristallographique du complexe **10** n'a pas pu être résolue entièrement, à cause de la mauvaise qualité des cristaux. Un dessin de ce composé a tout de même pu être obtenu (Figure 5.9).

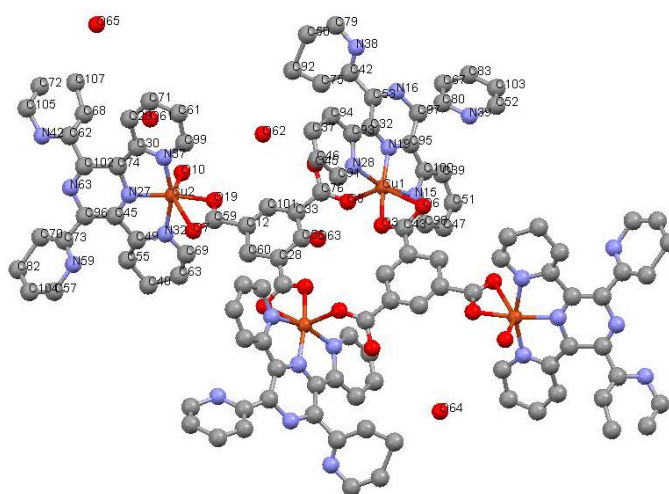


Figure 5.9 Structure cristallographique partielle du composé **10**.

Le complexe **10** est composé d'une unité neutre tétranucléaire et de trois molécules d'eau non coordonnées. Le complexe possède un centre de symétrie situé au centre de la cavité formée par les deux anions trimésates. Deux modes de coordination différents coexistent dans cette structure. Dans le cas de l'atome Cu1, ce dernier est situé au centre d'un plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TPPZ** et par un groupe carboxylate d'un trimésate, la sphère de coordination étant complétée par un groupe carboxylate d'un autre trimésate. Dans le cas de Cu2, ce dernier est également situé au centre d'un plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TPPZ** et par un groupe carboxylate d'un trimésate, mais la résolution partielle n'a pas permis de déterminer si sa sphère de coordination est complétée par un atome de chlore ou par un groupe hydroxyle. Dans la figure ci-dessus, la sphère de coordination a été complétée arbitrairement par un groupe hydroxyle.

Les liaisons Cu—N (Cu1—N15 = 1,977, Cu1—N19 = 1,930, Cu1—N28 = 2,029, Cu2—N27 = 1,958, Cu2—N32 = 2,004 et Cu2—N37 = 1,980 Å), Cu—O (Cu2—O10 = 2,187 Å) du groupe hydroxyle et les plus courtes des liaisons Cu—O (Cu1—O3 = 1,928 et Cu2—O19 = 1,975 Å) des groupes carboxylates sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (pour les formes chélates η^2 -O₂CC(sp²) : Cu—O = 1,976 Å,^[39] Cu—N = 2,070 Å pour la pyridine, Cu—N = 2,011 Å pour la pyrazine et Cu—O = 2,209 pour l'eau),^[40] alors que la liaison Cu—O (Cu1—O6 = 2,725 et Cu2—O7 = 2,737 Å) la plus longue des groupes carboxylates est plus grande que la valeur moyenne (pour η^2 -O₂CC(sp²) : Cu—O = 2,596 Å).^[39] La longueur de la liaison Cu1—O5 (Cu1—O5 = 2,171 Å) du groupe carboxylate est plus longue que la valeur moyenne de la littérature (η^1 -O₂CC(sp²) : Cu—O = 1,992 Å).^[40] Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **10**, mesurés à l'aide du logiciel Mercury 1.4.2 (Build 2), sont donnés dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques du complexe **10**.

Cu1—O5 = 2,171	Cu1—O3 = 1,928
Cu1—O6 = 2,725	Cu1—N15 = 1,977
Cu1—N19 = 1,930	Cu1—N28 = 2,029
O5—C76 = 1,271	O45—C76 = 1,299
O3—C43 = 1,320	O6—C43 = 1,302
Cu2—O10 = 2,187	Cu2—O19 = 1,975
Cu2—O7 = 2,737	Cu2—N27 = 1,958
Cu2—N32 = 2,004	Cu2—N37 = 1,980
O19—C59 = 1,272	O7—C59 = 1,195
O3—Cu1—O5 = 90,51	O5—Cu1—N19 = 98,03
O5—Cu1—N15 = 94,68	O5—Cu1—N28 = 92,40
O3—Cu1—N19 = 171,36	O3—Cu1—N15 = 97,99
O3—Cu1—N28 = 97,66	N19—Cu1—N28 = 83,35
N19—Cu1—N15 = 80,09	N28—Cu1—N15 = 162,74
Cu1—O5—C76 = 118,83	Cu1—O3—C43 = 111,13
O45—C76—O5 = 120,47	O3—C43—O6 = 118,90
O10—Cu2—O19 = 95,16	O19—Cu2—N27 = 170,98
O19—Cu2—N32 = 99,67	O19—Cu2—N37 = 98,89
O10—Cu2—N27 = 93,46	O10—Cu2—N32 = 91,09
O10—Cu2—N37 = 93,45	N27—Cu2—N32 = 77,48
N27—Cu2—N37 = 83,22	N32—Cu2—N37 = 160,40
Cu2—O19—C59 = 105,72	O19—C59—O7 = 128,82

De plus, le paramètre τ est égal respectivement à 0,144 et 0,176 pour les atomes Cu1 et Cu2. Ces valeurs impliquent une géométrie pyramidale à base carrée distordue pour les deux atomes métalliques.

La structure du composé **10** peut être comparée avec celle du complexe $[\text{Cu}_3(\text{tpa})_3(\text{ta})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (tpa = tris(2-pyridylméthyl)amine), **II**, obtenu par Oshio et *al.*^[26], et des complexes $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_6)_3][\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. **III**, et $[\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_6)_3][\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2 \cdot 9\text{PhOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **IV**, obtenus par Ko et *al.* (Figures 5.10 et 5.11).^[31]

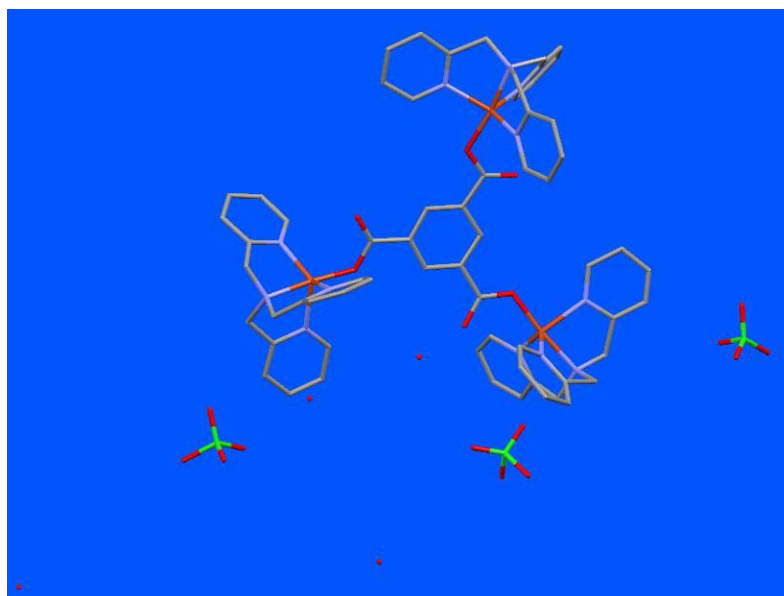


Figure 5.10 Complexe (μ_3 -1,3,5-benzènetricarboxylato-O,O',O'')-tris(tris(2-pyridylméthyl)-amino- N,N',N'',N''')-tri-cuivre triperchlorate tétrahydraté, **II**.^[26]

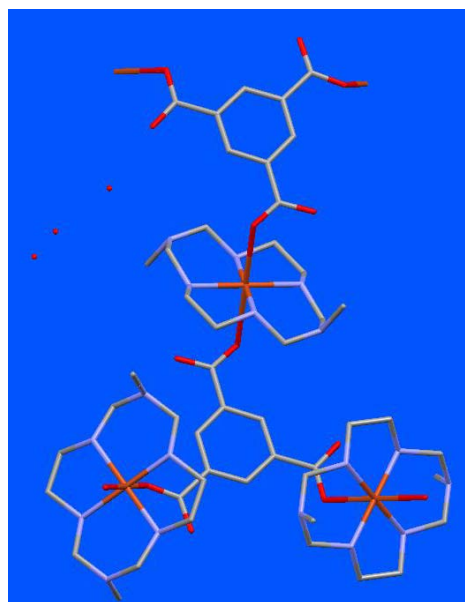
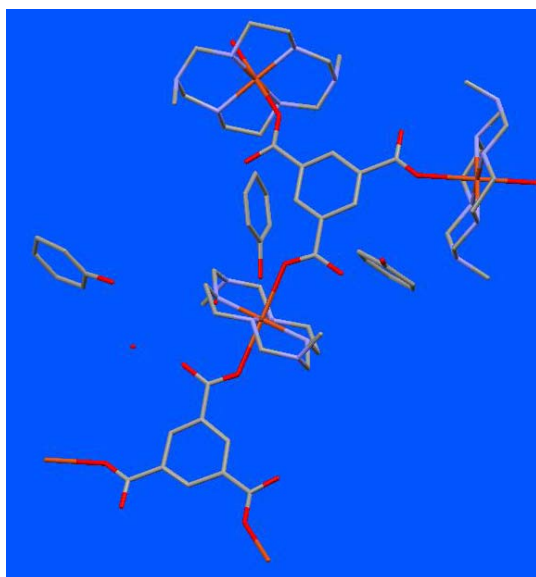


Figure 5.11 Complexes catena-(bis(μ_3 -1,3,5-benzènetricarboxylato)-tris((3,10-diméthyl-1,3,5,8,10,12-hexa-azacyclotétradécane) de cuivre(II)) octadécahydraté, **III** et catena-(bis(μ_3 -1,3,5-benzènetricarboxylato)-tris((3,10-diméthyl-1,3,5,8,10,12-hexa-azacyclotétradécane) de cuivre(II)) nonakis(phénol) clathrate hexahydraté, **IV**.^[31]

Dans le cas du complexe **II**, la longueur de liaison Cu—O est plus courte que celle observée dans le complexe **10**. Alors que le complexe **10** montre une géométrie pyramidale à base carrée distordue, le complexe **II** présente une géométrie bipyramidale trigonale. Dans le cas du complexe **III**, la longueur de la liaison Cu—O (2,574(7) Å) est nettement plus longue que dans le complexe **10**. Par contre, les longueurs des liaisons C—O du groupe carboxylate (1,258(9) et 1,245(9) Å) sont plus courtes que dans le complexe **10**, la valeur de l'angle O—C—O (124,4(7)°) étant plus grande. Dans le cas du complexe **IV**, les longueurs des liaisons Cu—O (2,415(9) et 2,410(8) Å) sont également nettement plus longues que dans le complexe **10**. Les longueurs des liaisons C—O du groupe carboxylate (1,277(14), 1,256(14), 1,248(14) et 1,245(13) Å) sont plus courtes que dans le complexe **10**, la valeur des angles O—C—O (126,4(10) et 122,6(10)°) étant plus grande.

5.3.3 Spectroscopie UV-Visible de **9**

Le spectre UV-Vis du complexe **9** a été réalisé en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-4} M. Il présente quatre bandes à 207, 241, 290 et 364 nm (Figure 5.12).

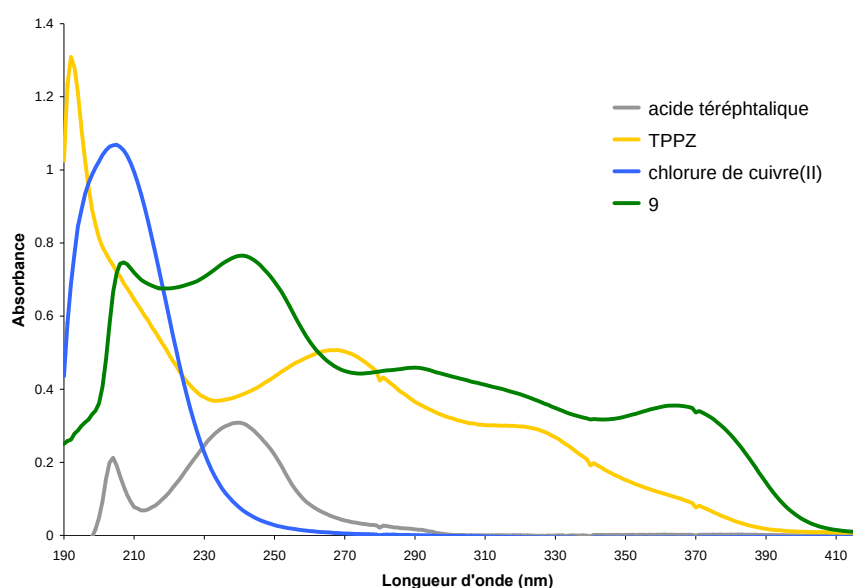


Figure 5.12 Spectres UV-Visible des composés **TPPZ**, chlorure de cuivre(II), acide téréphthalique et **9**.

Le spectre de **9** montre que la complexation du cuivre(II) a un effet bathochrome sur les pics correspondant au ligand **TPPZ** ; il montre également les deux pics correspondant à l'acide téréphtalique.

5.3.4 Voltamétrie cyclique de **10**

Le voltammogramme du composé **10** a été réalisé dans un mélange eau / méthanol avec une concentration de 10^{-4} M. Ce voltammogramme (Figure 5.13) présente des transferts d'un électron centrés sur les atomes de cuivre.

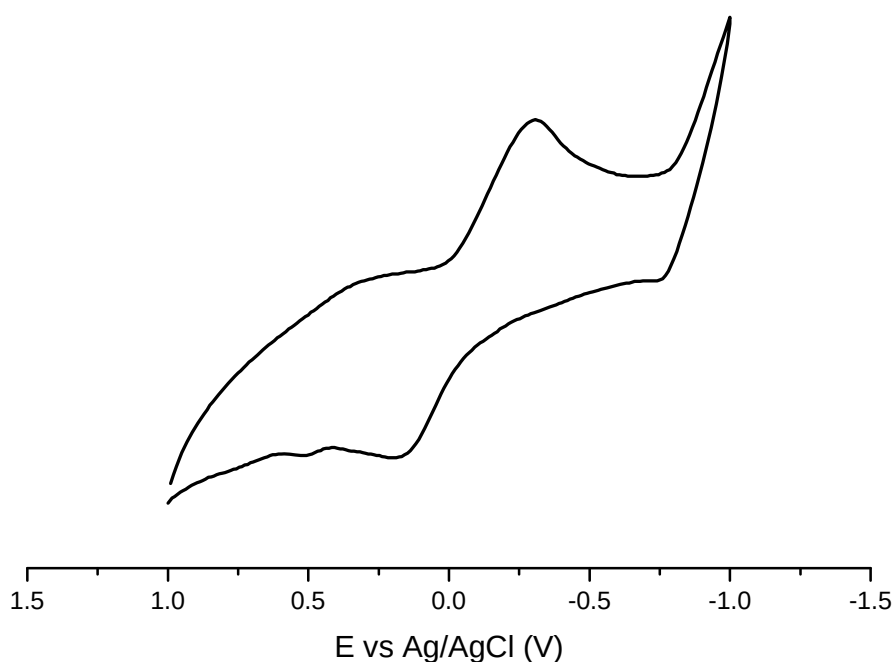


Figure 5.13 Cyclo-voltammogramme du composé **10**.

Le voltammogramme présente deux transferts d'un électron correspondant à l'oxydoréduction des centres métalliques.

5.4 Conclusion

Un dimère de cuivre(II), ayant pour ligands le **TPPZ** et l'acide téréphthalique, et un tétramère de cuivre(II), ayant pour ligands le **TPPZ** et l'acide trimésique, ont été synthétisés. Ces deux composés ont été caractérisés cristallographiquement, ils présentent tous les deux une géométrie pyramidale à base carrée distordue. Les deux complexes présentent un centre de symétrie. Celui-ci est situé au centre de l'anion téréphthalate pontant dans le cas du complexe **9** et au centre de la cavité formée par les deux anions trimésates pontants dans le cas du composé **10**. Dans le cas du composé **10**, l'atome Cu1 ne présente pas la même sphère de coordination que l'atome Cu2. L'étude de voltamétrie cyclique réalisée sur le composé **10** montre deux transferts d'un électron caractéristiques de l'oxydoréduction des deux centres métalliques d'environnement chimique différent.

5.5 Références

- [1] H. A. Goodwin, F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6415.
- [2] R. Ruminski, J. Kiplinger, T. Cockroft, C. Chase, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 370.
- [3] M. Graf, B. Greaves, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 239.
- [4] R. R. Ruminski, C. Letner, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 175.
- [5] R. R. Ruminski, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4581.
- [6] J. D. Petersen, L. W. Morgan, I. Hsu, M. A. Billadeau, S. E. Ronco, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 319.
- [7] C. R. Arana, H. D. Abrufia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 194.
- [8] R. G. Brewer, G. E. Jensen, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 124.
- [9] L. M. Vogler, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 818.
- [10] M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 89.
- [11] D. Hagrman, P. Hagrman, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 212.
- [12] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 1227.
- [13] E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6729.
- [14] G.-Y. Hsu, C.-W. Chen, S.-C. Cheng, S.-H. Lin, H.-H. Wie, C.-J. Lee, *Polyhedron* **2005**, *24*, 487.
- [15] F. H. Allan, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380.

- [16] M. Verdaguer, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4291.
- [17] J. Cano, G. D. Munno, J. L. Sanz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1915.
- [18] L. Li, D. Liao, Z. Jiang, S. Yan, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 405.
- [19] P. S. Mukherjee, D. Ghoshal, E. Zangrando, T. Mallah, N. R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4675.
- [20] B. Paul, B. Zimmermann, K. M. Fromm, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1650.
- [21] J. Y. Baeg, S. W. Lee, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 6, 313.
- [22] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, J. H. Reibenspies, *Polyhedron* **1996**, 15, 2341.
- [23] L. Karanovic, D. Poleti, J. Rogan, G. A. Bogdanovic, A. S. d. Biré, *Acta Cryst. C* **2002**, 58, m275.
- [24] E. Yang, Y. Zheng, G.-Y. Chen, *Acta Cryst. E* **2006**, 62, m1079.
- [25] A. Company, L. Gomez, J. M. L. Valbuena, R. Mas-Ballesté, J. Benet-Buchholz, A. Llobet, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2501.
- [26] H. Oshio, H. Ichida, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3294.
- [27] M. Pascu, F. Lloret, N. Avarvari, M. Julve, M. Andruh, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5189.
- [28] S. Konar, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, M. G. B. Drew, C. Diaz, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 29.
- [29] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148.
- [30] D. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6858.
- [31] J. W. Ko, K. S. Min, M. P. Suh, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2151.
- [32] J. Chen, T. Yu, Z. Chen, H. Xia, G. Zhou, L. Weng, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 590.
- [33] K. E. Holmes, P. F. Kelly, M. R. J. Elsegood, *Dalton Trans.* **2004**, 3488.
- [34] L. Yang, H. Naruke, T. Yamase, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 6, 1020.
- [35] W.-Y. Wei, J.-Y. Han, *Acta Cryst. E* **2005**, 61, m1792.
- [36] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [37] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [38] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [39] H. Muhonen, R. Härmäläinen, *Acta Cryst. B* **1978**, 34, 1842.
- [40] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 12, S1.
- [41] P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wiegardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3657.
- [42] C. E. Xanthopoulos, M. P. Sigalas, G. A. Katsoulos, C. A. Tsipis, A. Terzis, M. Mentzafos, A. Hountas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5433.
- [43] K.-S. Bürger, P. Chaudhuri, K. Wiegardt, B. Nuber, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 583.
- [44] E. G. Bakalbassis, A. P. Bozopoulos, J. Mrozinski, P. J. Rentzeperis, C. A. Tsipis, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 529.

- [45] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.

6. Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II) ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine

➤ Résumé

Deux nouveaux complexes de cuivre(II) ayant pour ligands la 2,2'-terpyridine, **TERPY**, en tant que ligand chélatant η^3 , et un anion dithionate, en tant que ligand bidenté pontant, ont été synthétisés. Ces composés **11** et **12** ont été caractérisés cristallographiquement et analysés par spectroscopie UV-Visible et par voltamétrie cyclique. Un troisième complexe, **13**, sous-produit obtenu lors de la synthèse de **11**, a été caractérisé cristallographiquement.

6.1 Introduction

Le ligand **TERPY** a été synthétisé pour la première fois par Morgan et Burstall en 1932.^[1] Depuis lors, de très nombreux complexes de métaux de transition contenant le ligand **TERPY** ont été synthétisés, caractérisés et étudiés pour leurs propriétés optiques et électrochimiques (MLTC visible, oxydations et réductions réversibles, luminescence...).

Il existe également de nombreux complexes contenant l'anion dithionate, mais dans la plupart des cas, il n'est pas coordonné à l'atome métallique. En principe, six modes de coordination sont possibles pour le dithionate (Figure 6.1).

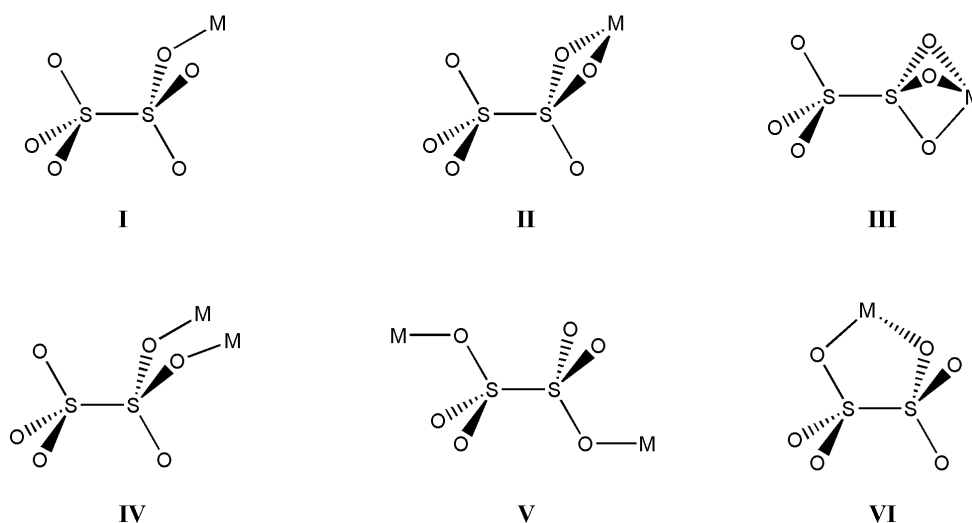


Figure 6.1 Les six modes de coordination possibles de l'anion dithionate.

Les structures **I** et **IV** sont analogues à une coordination de l'anion sulfate, alors que les structures **V** et **VI** sont caractéristiques de l'anion dithionate. Dans la littérature, on peut trouver quelques complexes de cuivre(II) contenant l'anion dithionate coordonné selon la structure **I**,^[2-6] quelques autres présentant la structure **V** ^[3, 7-11] et un seul équivalent à la structure **IV**,^[2] tous les autres modes n'ont, à ce jour, jamais été observés.

Nous présentons ici la synthèse du complexe **11**, contenant un anion dithionate pontant. Ce résultat est totalement inattendu. En effet, le but de cette synthèse était d'obtenir un polymère de cuivre(II) contenant la **TERPY** en tant que ligand chélatant et l'anion sulfite en tant que ligand pontant. Pourtant, le complexe obtenu contient un pont dithionate. **12** est obtenu en réalisant une analyse thermogravimétrique sur le composé **11**, ce qui a permis de lier les unités ioniques formant **11**. Le composé **13** est, quant à lui, un sous-produit de la synthèse de **11** (Figure 6.2).

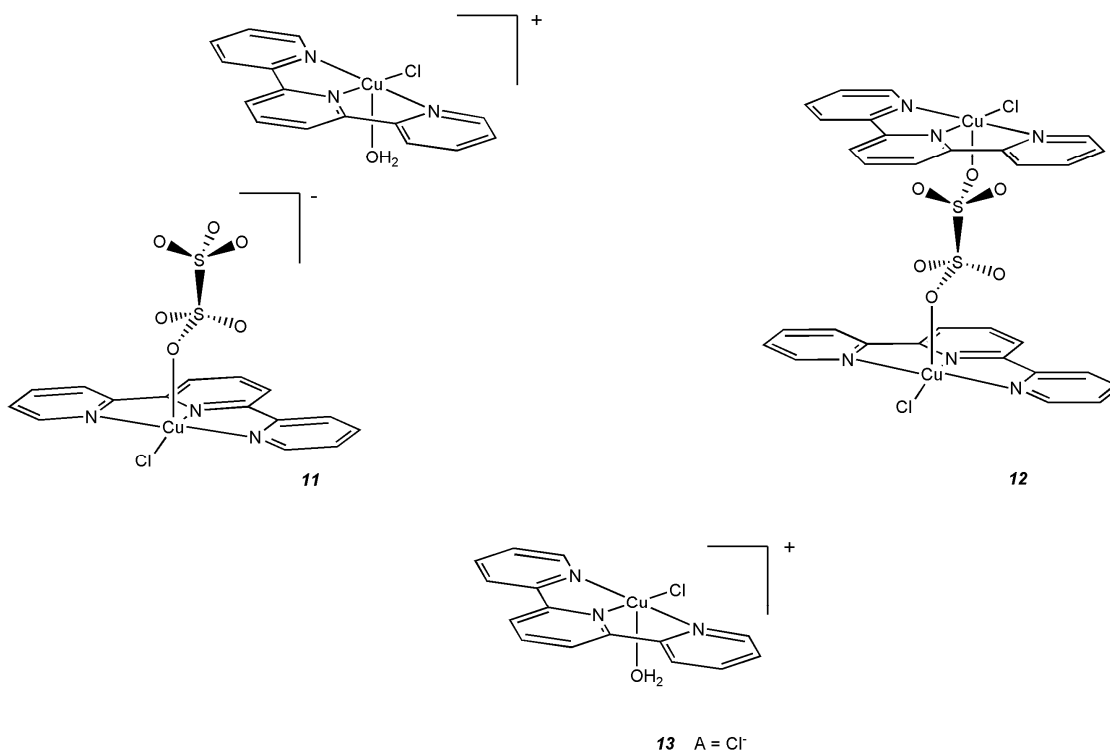


Figure 6.2 Complexes **11**, **12** et **13**.

6.2 Partie expérimentale

6.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable.

Les spectres IR ont été obtenus avec des pastilles de KBr analysées avec un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les spectres UV-Vis ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les spectres de TG ont été enregistrés sur un module thermogravimétrique METTLER 4000. Un échantillon d'environ 10 mg est placé dans un creuset en oxyde d'aluminium fermé et

chauffé à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (avec un flux d'azote de $150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) sous pression atmosphérique. Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un voltamètre METROHM 693 VA PROCESSOR. Les mesures ont été effectuées dans l'eau avec $2\cdot 10^{-4}\text{ M KNO}_3$ comme électrolyte support. Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule contenant trois électrodes ; l'électrode auxiliaire Pt, l'électrode de référence non aqueuse (Ag/AgNO_3) et l'électrode de travail en platine.

6.2.2 Synthèse des complexes **11**, **12** et **13**

6.2.2.1 Complexe **11** : $[\text{CuCl}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+[\text{CuCl}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{S}_2\text{O}_6)]^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$

Une solution aqueuse (20 ml) de chlorure de cuivre(II) dihydraté (1 éq., 0,429 mmol, 75 mg) et de **TERPY** (1 éq., 0,429 mmol, 100 mg) est chauffée à 80°C pendant 1h. Après une filtration à chaud, du sulfite de sodium (4 éq., 1,717 mmol, 216 mg) est ajouté au filtrat à température ambiante. La solution verte est placée au réfrigérateur, ce qui permet d'obtenir, après environ 2 mois, le complexe **11** avec un rendement de 20% (38 mg) sous la forme de cristaux bleu-vert. IR (ν , cm^{-1}) : 3430(m), 3130(m), 3028(m), 3012(m), 1638(w), 1598(m), 1575(m), 1563(m), 1498(w), 1474(m), 1448(s), 1402(m), 1326(m), 1303(m), 1292(w), 1253(m), 1192(w), 1165(m), 1141(w), 1095(w), 1049(w), 1035(m), 1019(m), 971(w), 897(w), 828(w), 792(w), 773(s), 747(w), 730(w), 670(w), 649(m), 631(w), 514(w), 499(w). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 235(30727) ; 266(23642) ; 275(26162) ; 280(24718) ; 285(31932) ; 325(29372) ; 339(28608) ; 341(26573).

6.2.2.2 Complexe 12 : $\{[\text{CuCl}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)]_2(\text{S}_2\text{O}_6)\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{5,5}$

Des cristaux vert foncé de **12** ont été obtenus en effectuant une analyse thermogravimétrique des cristaux de **11**. IR (ν , cm^{-1}) : 3435(m), 3012(m), 1598(m), 1575(m), 1498(w), 1474(m), 1448(s), 1326(m), 1303(m), 1253(m), 1192(w), 1165(w), 1141(w), 1049(w), 1035(w), 1019(m), 828(w), 792(w), 773(s), 730(w), 649(w), 514(w). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 235(30606) ; 266(23190) ; 275(25619) ; 280(24306) ; 285(31752) ; 325(28322) ; 339(27664) ; 341(25746).

6.2.2.3 Complexe 13 : $\{[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)]\} \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Cl}$

Des cristaux bleu-vert de **13** ont été obtenus comme sous-produit de la synthèse du complexe **11**. Le peu de quantité de produit obtenu n'a pas permis de réaliser d'autres analyses que la radiocristallographie.

6.2.3 Analyses radiocristallographiques

6.2.3.1 Complexe 11

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[12] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS.^[13] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL-97.^[13] Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $\|F_0\| - \|F_c\|$, et raffinés avec des longueurs de liaisons restreintes ou fixées. Les autres atomes d'hydrogène sont inclus en positions calculées et traités à l'aide des paramètres par défaut de SHELXL. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice

entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[14] $T_{\min} = 0,182$, $T_{\max} = 0,718$). Les données spécifiques au cristal **11** figurent dans le Tableau 6.1.

6.2.3.2 Complexe 12

Le traitement thermique (TG) permettant d'obtenir le composé **10** a faiblement affecté la qualité des cristaux, mais les mesures de diffraction aux rayons X ont tout de même été réalisables. Elles ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[12] irradiation graphite monochromatique Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS.^[13] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL-97.^[13] Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $|F_o| - |F_c|$, et raffinés avec des longueurs de liaisons restreintes de $0,88(2)$ Å et $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$. Les autres atomes d'hydrogène sont inclus en positions calculées et traités à l'aide des paramètres par défaut de SHELXL. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[14] $T_{\min} = 0,90534$, $T_{\max} = 1,07078$). Les données spécifiques au cristal **12** figurent dans le Tableau 6.1.

6.2.3.3 Complexe 13

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[12] irradiation graphite monochromatique Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS.^[13] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme

SHELXL-97.^[13] Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $||F_0|-|F_c||$, et raffinés avec des longueurs de liaisons restreintes ou fixées. Les autres atomes d'hydrogène sont inclus en positions calculées et traités à l'aide des paramètres par défaut de SHELXL. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés de la matrice entière pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[14] $T_{\min} = 0,3958$, $T_{\max} = 0,5732$). Les données spécifiques au cristal **13** figurent dans le Tableau 6.1.

*Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II)
ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine*

Tableau 6.1 Données cristallographiques des complexes **11**, **12** et **13**.

	11	12	13
Formule brute	C ₃₀ H ₂₈ Cl ₂ Cu ₂ N ₆ O ₉ S ₂	C ₃₀ H ₂₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₆ O ₇ S ₂	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₂ CuN ₃ O ₂
<i>M_r</i> (g·mol ⁻¹)	878,68	842,65	403,74
Forme, couleur	losange, bleu	bloc, bleu	plaque, bleu-vert
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, <i>P</i> $\bar{1}$	Triclinique, <i>P</i> $\bar{1}$	Monoclinique, <i>C2/m</i>
Température (K)	173(2)	173(2)	173(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8,0705(10) ; 8,5890(10) ; 25,177(3)	8,1961(13) ; 8,6029(15) ; 12,2566(19)	9,7155(8) ; 13,6929(8) ; 12,6599(10)
α , β , γ (°)	83,096(10) ; 82,870(11) ; 73,675(11)	107,927(13) ; 99,171(13) ; 105,244(13)	90 ; 107,532(6) ; 90
<i>V</i> (Å ³)	1655,2(3)	764,7(2)	1606,0(2)
<i>Z</i>	2	1	4
Type de radiation	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	1,64	1,76	1,70
Taille du cristal (mm)	0,50 × 0,37 × 0,20	0,21 × 0,13 × 0,11	0,40 × 0,40 × 0,10
Diffractomètre	STOE IPDS-2 diffractometer	STOE IPDS-2 diffractometer	STOE IPDS-2 diffractometer
Correction d'absorption	multi-scan MULABS	multi-scan MULscanABS	multi-scan MULscanABS
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0,182 ; 0,718	0,90534 ; 1,07078	0,396 ; 0,573
<i>R</i> _{int}	0,073	0,0551	0,032
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,042 ; 0,116 ; 1,06	0,034 ; 0,079 ; 0,89	0,031 ; 0,082 ; 1,09
No. de réflexions	8888	2724	2267
No. de paramètres	476	232	123
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0,92 ; -1,51	0,277 ; -0,478	0,51 ; -0,78

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Synthèse

Le complexe **11** a été synthétisé en ajoutant du sulfite de sodium à une solution aqueuse contenant la **TERPY** et du chlorure de cuivre(II) (Figure 6.3). Le complexe **12** a quant à lui été obtenu à la suite d'une analyse thermogravimétrique sur des cristaux de **11**. Le complexe **13** est un sous-produit obtenu, en très petite quantité, lors de la synthèse de **11**.

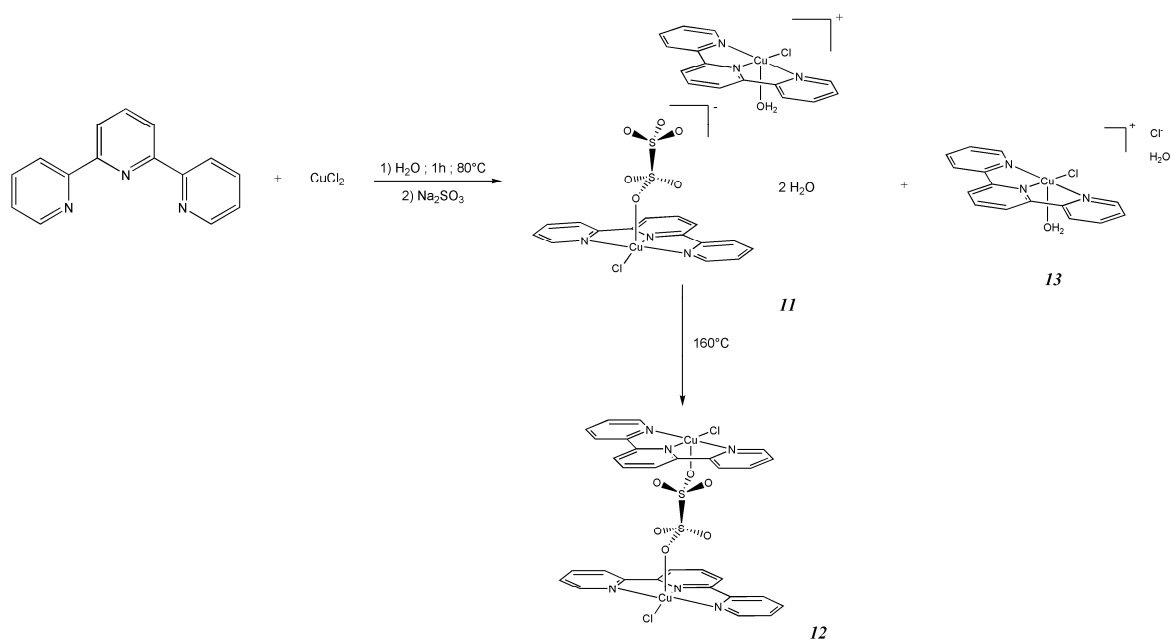
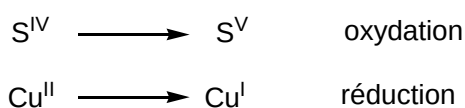


Figure 6.3 Voie de synthèse des complexes **11**, **12** et **13**.

Le fait le plus exceptionnel dans cette synthèse est la présence de l'anion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ dans le complexe **11**, alors que l'anion SO_3^{2-} a été ajouté. La réaction $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ est connue et pourrait être associée à une réaction d'oxydoréduction du cation cuivre(II) en solution, selon l'équation suivante :



Les composés **11** et **12** ont été caractérisés par spectroscopie IR. En comparaison avec le spectre IR du ligand **TERPY**, le spectre du complexe **11** montre que les pics entre 3100 et 2900 cm^{-1} sont moins intenses et moins bien définis. Le pic de forte intensité se situant à 764 cm^{-1} dans le spectre de la **TERPY** se situe à 773 cm^{-1} dans celui de **11**.

Nous pouvons comparer les spectres des composés **11** et **12** (Figure 6.4).

Seules deux différences sont à noter. Le spectre IR du composé **12**, montre que les pics vers 3430 cm^{-1} , correspondant à l'eau ont nettement diminué en intensité. De plus, le pic à 1402 cm^{-1} dans le spectre de **11** a disparu dans celui de **12**. Dans les tables, la liaison S=O, pour un sulfate, possède une bande d'absorption spécifique entre 1350 et 1450 cm^{-1} . La disparition de ce signal correspond à la formation de la liaison Cu—O et donc à la perte de la liaison S=O.

Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II) ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine

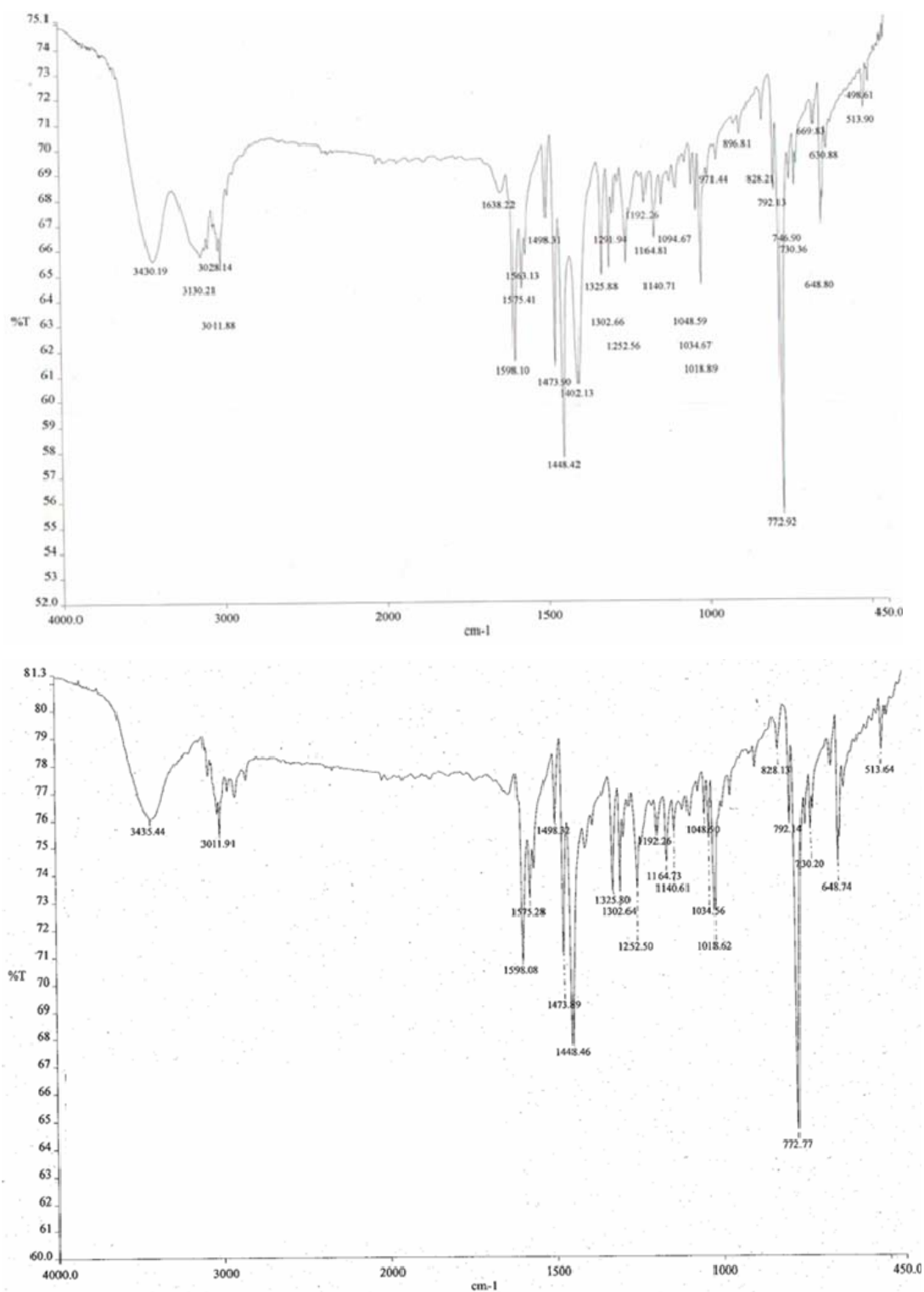


Figure 6.4. Spectres IR des composés **11** (en haut) et **12** (en bas).

6.3.2 Cristallographie

6.3.2.1 Complexe **11**

Le complexe **11** est une espèce ionique composée de deux espèces mononucléaires (Figure 6.5).

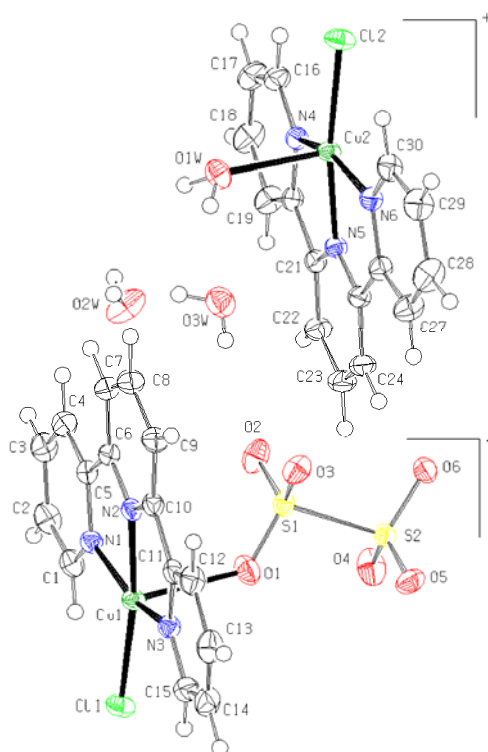


Figure 6.5 Structure cristallographique du pseudo-polymère **11**.

Le cation de **11** est une pyramide distordue à base pseudo-carrée, où le cation Cu^{2+} est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par un atome de chlore. La sphère de coordination du cuivre(II) est complétée par une molécule d'eau. Les longueurs de liaisons Cu2—O1W (2,2789(16) Å), Cu2—Cl2 (2,2282(6) Å), Cu2—N4 (2,0216(17) Å) et Cu2—N6 (2,0246(17) Å) sont légèrement plus courtes que les valeurs moyennes de la littérature ($\text{Cu—N} = 2,038$ Å pour la

bipyridine, Cu—O = 2,331 Å pour une liaison longue de l'eau et Cu—Cl = 2,269 Å),^[15] et la longueur Cu2—N5 (1,9448(17) Å) est quant à elle nettement plus courte.

L'anion de **11** est également une pyramide distordue à base carrée, avec le cation cuivre(II) au centre de la base carrée formée par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par un atome de chlore. La sphère de coordination du cuivre(II) est complétée par un anion dithionate. Les longueurs de liaisons Cu1—N1 (2,0367(17) Å), Cu1—N3 (2,0315(17) Å) sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[15] alors que les liaisons Cu1—Cl1 (2,2202(6) Å) et Cu1—N2 (1,9342(17) Å) sont plus courtes (Cu—Cl = 2,269 Å dans la littérature).^[15] La longueur de liaison Cu1—O1 (2,3907(16) Å) pour le complexe **11** peut être comparée avec les valeurs trouvées dans la littérature. Ishii^[3] et Kim et al.^[10] ont tous deux obtenu des polymères de cuivre(II), **I** et **II**, contenant l'anion dithionate (Figure 6.6).

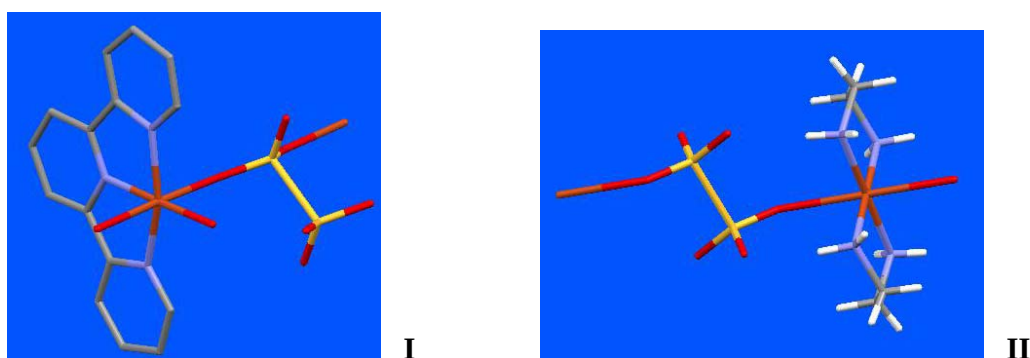


Figure 6.6 Complexes catena-((μ_2 -dithionato-O,O')-aqua-(2,6-bis(2-pyridyl)-pyridine)-cuivre(II)), **I**^[3] et catena-((μ_2 -dithionato- κ^2 O:O')-(trans-bis(éthane-1,2-diamine- κ^2 N,N'))-cuivre(II)), **II**.^[10]

Dans le complexe **I**, les longueurs de liaisons Cu—O sont légèrement plus longues (2,434 et 2,489 Å) que pour le complexe **11**, et dans le cas du complexe **II**, la liaison Cu—O est nettement plus longue (2,574 Å). Rusanov et al.^[7] ont quant à eux obtenu un polymère de cobalt(II), **III**, contenant l'anion dithionate (Figure 6.7).

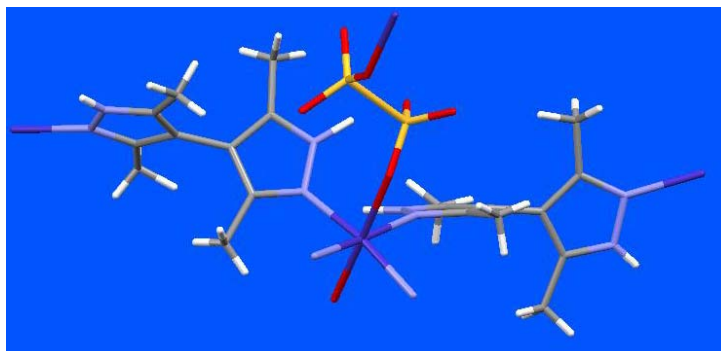


Figure 6.7 Polymère catena-((μ_2 -dithionato)-bis(μ_2 -3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-bipyrzoly))cobalt(II), **III**.^[7]

Les longueurs de liaisons Co—O sont plus courtes (2,242 et 2,249 Å) que la longueur de liaison Cu—O du complexe **11**. De la même manière, les longueurs de liaisons S—O des complexes de la littérature peuvent être comparées avec celle du complexe **11** (1,4408(17) – 1,4611(11) Å). Dans les complexes **I** et **II**, cette longueur est du même ordre de grandeur que dans le complexe **11**, respectivement 1,451 et 1,459 Å pour le premier et 1,457 Å pour le deuxième. Cette longueur de liaison est également équivalente dans le cas du polymère **III** (1,474 et 1,464 Å). Enfin, il est également possible de comparer la longueur de liaison S1—S2 (2,1333(8) Å) pour ces composés. Dans le cas des complexes de cuivre(II), cette longueur est équivalente à celle du composé **11**, respectivement 2,122 et 2,129 Å pour **I** et 2,138 Å pour **II**. Dans le polymère **III**, cette longueur de liaison est plus grande (2,167 Å). Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **11** sont donnés dans le Tableau 6.2.

*Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II)
ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine*

Tableau 6.2 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques du complexe **11**.

Cu1—Cl1 = 2,2202(6)	Cu1—O1 = 2,3907(16)
Cu1—N1 = 2,0367(17)	Cu1—N2 = 1,9342(17)
Cu1—N3 = 2,0315(17)	Cu2—O1W = 2,2789(16)
Cu2—Cl2 = 2,2282(6)	Cu2—N4 = 2,0216(17)
Cu2—N5 = 1,9448(17)	Cu2—N6 = 2,0246(17)
S1—O1 = 1,4611(11)	S1—O2 = 1,4546(18)
S1—O3 = 1,4481(17)	S1—S2 = 2,1333(8)
S2—O5 = 1,4408(17)	S2—O6 = 1,4541(16)
S2—O4 = 1,4458(18)	
Cl1—Cu1—O1 = 100,63(4)	Cl1—Cu1—N1 = 99,82(5)
Cl1—Cu1—N2 = 171,48(6)	Cl1—Cu1—N3 = 99,33(5)
O1—Cu1—N1 = 88,13(6)	O1—Cu1—N2 = 87,88(7)
O1—Cu1—N3 = 94,40(6)	N1—Cu1—N2 = 80,10(7)
N1—Cu1—N3 = 159,87(7)	N2—Cu1—N3 = 80,05(7)
Cl2—Cu2—O1W = 100,19(4)	Cl2—Cu2—N4 = 99,34(5)
Cl2—Cu2—N5 = 169,96(6)	Cl2—Cu2—N6 = 99,79(5)
O1W—Cu2—N4 = 92,86(7)	O1W—Cu2—N5 = 89,85(7)
O1W—Cu2—N6 = 91,34(7)	N4—Cu2—N5 = 79,93(7)
N4—Cu2—N6 = 159,36(7)	N5—Cu2—N6 = 79,93(7)
S2—S1—O1 = 102,20(7)	S2—S1—O2 = 105,90(8)
S2—S1—O3 = 105,01(7)	O1—S1—O2 = 114,11(11)
O1—S1—O3 = 114,12(10)	O2—S1—O3 = 113,93(10)
S1—S2—O4 = 104,81(7)	S1—S2—O5 = 104,27(7)
S1—S2—O6 = 105,05(7)	O4—S2—O5 = 114,63(10)
O4—S2—O6 = 113,49(10)	O5—S2—O6 = 113,24(10)
Cu1—O1—S1 = 132,00(10)	

Le paramètre géométrique τ ,^[16] index du degré de trigonalité, et défini tel que

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

pour des structures pentacoordinées, est égal respectivement à 0,193 et à 0,177 pour les atomes Cu1 et Cu2. Cette valeur implique une géométrie pyramidale à base carrée

distordue (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[16]

Le complexe **11** est confirmé par son empilement cristallin (Figure 6.8). Les contacts et liaisons hydrogène y sont observés. Cet empilement cristallin montre que l'anion dithionate de l'anion forme des ponts hydrogène avec une molécule d'eau non coordonnée et avec la molécule d'eau du cation.

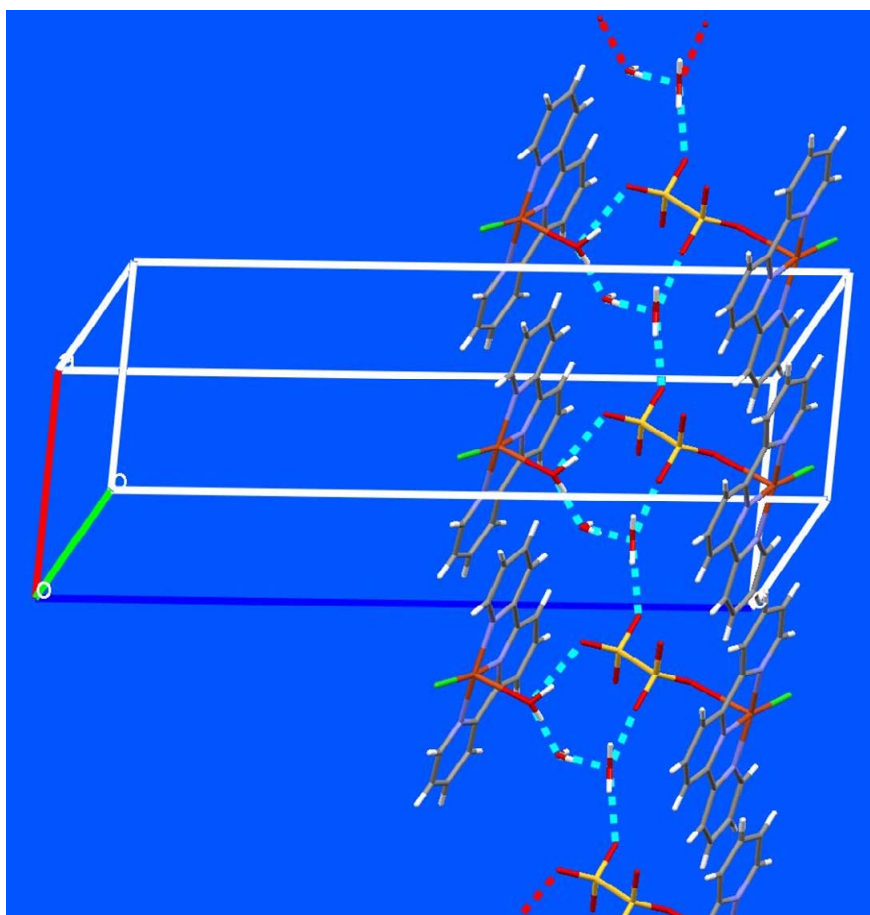


Figure 6.8 Empilement cristallin du complexe **11** selon l'axe b.

En fait, dans le composé **11**, les deux unités sont liées par des liaisons hydrogène et des interactions $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ telles que $\text{Cu1}\cdots\text{Cl1}^a = 3,2627(7) \text{ \AA}$ et $\text{Cu2}\cdots\text{Cl2}^b = 3,3495(7) \text{ \AA}$, avec

*Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II)
ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine*

$a = 2-x, 2-y, -z$ et $b = 1-x, 1-y, 1-z$. Les distances et les angles des liaisons hydrogène sont décrits dans le Tableau 6.3.

Tableau 6.3 Distances (Å) et angles (°) des ponts hydrogène pour **11**.

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)	d(D···A)	θ
O1W—H1WA···O5 ^a	0,93	2,56	3,252(2)	132
O1W—H1WA···O6 ^a	0,93	1,89	2,783(2)	161
O1W—H1WB···O3W	0,79	2,16	2,922(3)	161
O2W—H2WA···O3 ^b	0,98(3)	1,93(3)	2,831(2)	153(3)
O2W—H2WB···O4 ^a	0,85(4)	1,95(4)	2,787(2)	169(4)
O3W—H3WA···O2W ^c	0,82(4)	2,01(4)	2,810(3)	166(4)
O3W—H3WB···O2	0,77(4)	2,29(4)	3,053(3)	168(3)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : $a = x, -1+y, z$; $b = -1+x, -1+y, z$; $c = 1+x, y, z$.

La structure du complexe **11** laisse penser que la molécule d'eau coordonnée à la première unité peut être libérée facilement en chauffant et ainsi permettre la formation d'un complexe dinucléaire en attachant les deux unités par l'anion dithionate. Pour ce faire, une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur les cristaux du complexe **11** (Figure 6.9).

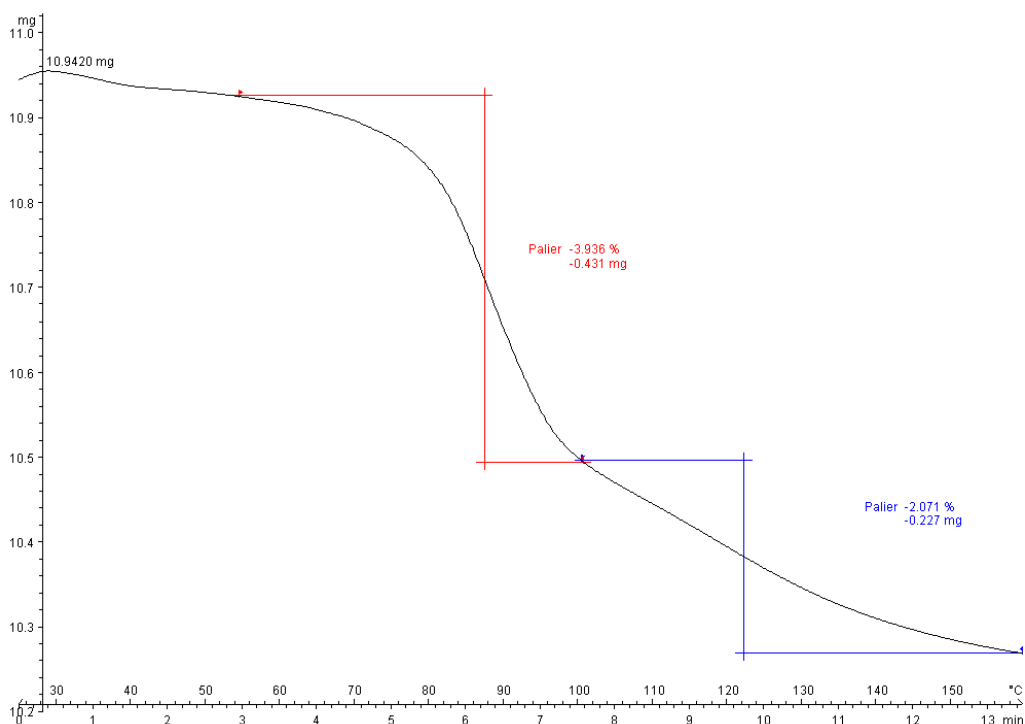


Figure 6.9 TG effectuée sur **11**.

Les monocristaux de **11** ont été chauffés à 160°C et immédiatement analysés en cristallographie pour observer l'évolution du composé. Le complexe **12** a ainsi été obtenu.

La TG montre que le composé **11** a perdu trois molécules d'eau. Les deux premières, qui sont certainement les molécules non coordonnées, sont libérées aux environs de 90°C. La troisième molécule d'eau, qui doit être, quant à elle, celle coordonnée au cation cuivre(II), part aux environs de 130°C. Le Tableau 6.4 reprend les résultats obtenus en TG.

*Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II)
ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine*

Tableau 6.4 Récapitulatif de la TG.

	Masse	Pourcentage (%)
11	878,68 g·mol ⁻¹	100
11 – H ₂ O	860,66 g·mol ⁻¹	97,95
11 – 2H ₂ O	842,65 g·mol ⁻¹	95,9
11 – 3H ₂ O	824,63 g·mol ⁻¹	93,85
Masse de départ	10,942 mg	100
Masse au premier palier	10,511 mg	96,06
Masse finale	10,284 mg	93,68

Après la TG, les monocristaux de départ sont toujours utilisables pour l'analyse RX. Le composé obtenu après TG est nommé **12**.

6.3.2.2 Complexe **12**

Le complexe **12** (Figure 6.10) est centrosymétrique et composé de deux pyramides distordues à base carrée, pontées par un anion dithionate.

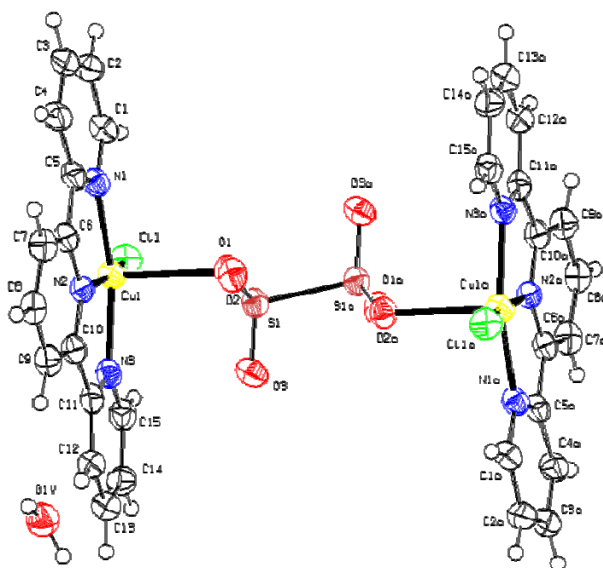


Figure 6.10 Structure cristallographique du complexe **12**.

L'anion dithionate est le centre de symétrie du complexe. Le cation cuivre(II) se trouve au centre d'un plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par un atome de chlore. Sa sphère de coordination est complétée par un atome d'oxygène de l'anion dithionate. Les longueurs de liaisons Cu—N1 (2,030(3) Å), Cu—N2 (1,934(3) Å) et Cu—N3 (2,041(3) Å) sont du même ordre de grandeur que la valeur moyenne de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine).^[15] La liaison Cu—Cl1 (2,2220(11) Å) est quant à elle légèrement plus courte que la valeur moyenne de la liaison la plus courte dans la littérature (Cu—Cl = 2,269 Å).^[15] La longueur de la liaison Cu—O1 (2,473(2) Å) pour l'anion dithionate est un peu plus longue que dans le cas du complexe **11** et correspond aux valeurs observées pour le polymère **I** (2,434 et 2,489 Å).^[3] Elle reste tout de même plus courte que celle du composé **II** (2,574 Å)^[10] et plus longue que celle du polymère de cobalt(II) **III** (2,242 Å).^[7] La longueur de liaison S1—O1 (1,462(2) Å) est équivalente à celle observée dans le composé **11**. Par contre, la longueur de la liaison S1—S1^a (2,1474(13) Å, avec a = 2-x, 2-y, 1-z) est légèrement plus grande dans **12** que dans le composé **11**. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **12** sont donnés dans le Tableau 6.5.

*Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II)
ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine*

Tableau 6.5 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques du complexe **12**.

Cu1—Cl1 = 2,2220(11)	Cu1—O1 = 2,473(2)
Cu1—N3 = 2,041(3)	Cu1—N2 = 1,934(3)
Cu1—N1 = 2,030(3)	S1—O1 = 1,462(2)
S1—O2 = 1,443(3)	S1—O3 = 1,452(3)
S1—S1 ^a = 2,1474(13)	
Cl1—Cu1—O1 = 96,47(7)	Cl1—Cu1—N3 = 99,51(9)
Cl1—Cu1—N2 = 168,94(8)	Cl1—Cu1—N1 = 99,26(8)
O1—Cu1—N3 = 93,51(10)	O1—Cu1—N2 = 94,58(10)
O1—Cu1—N1 = 93,04(10)	N3—Cu1—N2 = 79,99(12)
N3—Cu1—N1 = 159,27(12)	N2—Cu1—N1 = 79,90(12)
S1 ^a —S1—O1 = 104,69(12)	S1 ^a —S1—O2 = 104,64(11)
S1 ^a —S1—O3 = 104,57(11)	O1—S1—O2 = 113,74(15)
O1—S1—O3 = 113,51(15)	O2—S1—O3 = 114,28(16)
Cu1—O1—S1 = 123,60(15)	

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents : a = -x+2, -y+2, -z+1

Dans le cas du complexe **12**, l'index du degré de trigonalité τ est égal à 0,161. Cette valeur implique une géométrie pyramidale à base carrée distordue (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[16]

L'empilement cristallin du complexe **12** (Figure 6.11) montre les liaisons hydrogène reliant les unités dinucléaires. De plus, chaque unité [Cu—**TERPY**] est liée à l'autre par un anion dithionate, ainsi que par des ponts hydrogène et une interaction Cu...Cl telle que Cu...Cl1^b = 3,3765(12) Å, avec b = 1-x, 1-y, -z. Les distances et les angles des liaisons hydrogène sont décrits dans le Tableau 6.6.

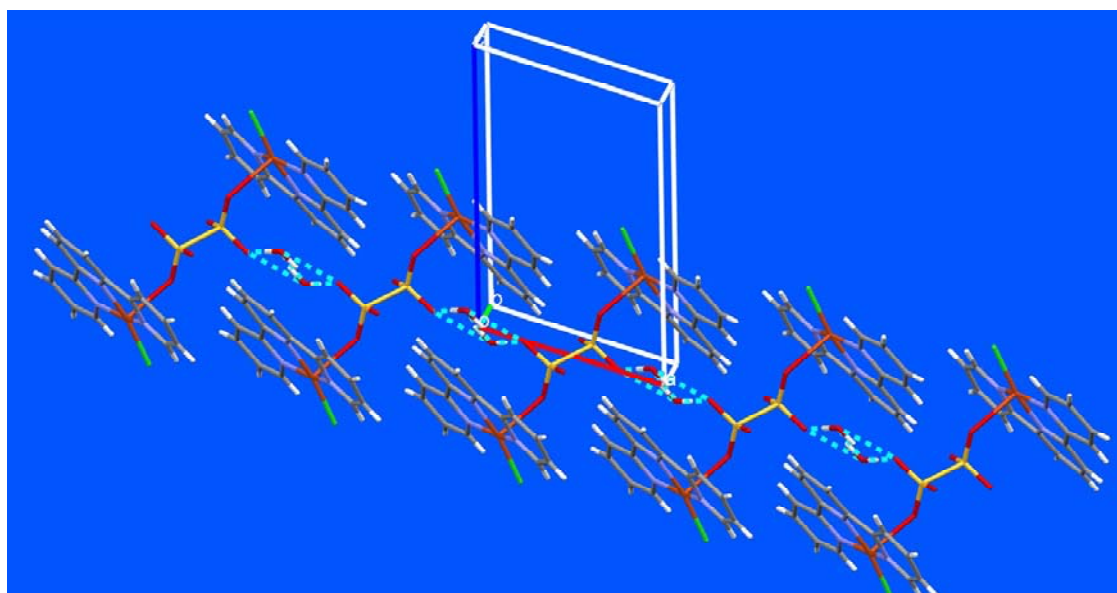


Figure 6.1 Empilement cristallin du complexe **12** montrant les liaisons hydrogène.

Tableau 6.6 Distances (Å) et angles (°) des ponts hydrogène pour **12**.

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)	d(D···A)	θ
O1W—H1WA···O2 ^a	0,88(8)	2,05(8)	2,803(7)	142(8)
O1W—H1WB···O2 ^b	0,89(9)	1,94(10)	2,759(7)	153(10)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : a = 1-x, 1-y, 1-z ; d = x, -1+y, z.

6.3.2.3 Complexe **13**

Le complexe **13** (Figure 6.11) est composé d'une unité cationique mononucléaire, d'un demi anion chlorure et d'une demi molécule d'eau non coordonnés. Cette structure sera comparée dans le *Chapitre 7* à celle du complexe **16**.

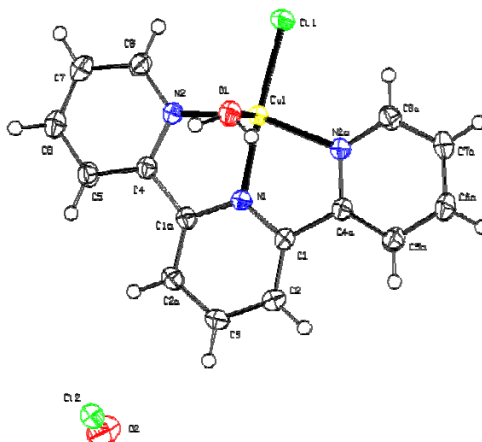


Figure 6.11 Structure cristallographique du complexe **13**.

Les atomes Cu1, O1 et Cl1 se situent sur le plan miroir *m*. Le complexe est une pyramide à base carrée, où le cation Cu^{2+} est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par un atome de chlore. La sphère de coordination est complétée par l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. La longueur de liaison Cu1—N2 (2,20290(14) Å) est en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[15] alors que la liaison Cu1—N1 (1,944(2) Å) est plus courte. La liaison Cu1—Cl1 (2,2255(6) Å) est également plus courte (Cu—Cl = 2,269 Å).^[15] La longueur de liaison Cu1—O1 (2,3372(19) Å) est, quant à elle, plus grande que les valeurs moyennes de la littérature (Cu—O = 2,209 pour l'eau).^[15] Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **13** sont donnés dans le Tableau 6.7.

*Transformation cristal-cristal basée sur la déshydratation d'un complexe de cuivre(II)
ayant comme ligand la 2,2'-terpyridine*

Tableau 6.7 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques du complexe **13**.

Cu1—Cl1 = 2,2255(6)	Cu1—O1 = 2,3372(19)
Cu1—N1 = 1,944(2)	Cu1—N2 ^a = 2,0290(14)
Cu1—N2 = 2,0290(14)	
Cl1—Cu1—O1 = 100,66(5)	Cl1—Cu1—N1 = 169,44(6)
Cl1—Cu1—N2 ^a = 99,48(4)	Cl1—Cu1—N2 = 99,48(4)
O1—Cu1—N1 = 89,90(8)	O1—Cu1—N2 ^a = 92,58(4)
O1—Cu1—N2 = 92,58(4)	N1—Cu1—N2 ^a = 79,86(4)
N1—Cu1—N2 = 79,86(4)	N2 ^a —Cu1—N2 = 169,44(6)

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents : a = x, -y, z

L'index de degré de trigonalité τ est égal à zéro dans le cas du complexe **13**. Cette valeur implique une parfaite géométrie pyramidale à base carrée (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[16]

Les distances et les angles des liaisons hydrogène sont décrits dans le Tableau 6.8 et représentés dans la Figure 6.12.

Tableau 6.8 Distances (Å) et angles (°) des ponts hydrogène pour **13**.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	θ
O1—H1...O2 ^a	0,82	1,99	2,798(6)	171,3
O1—H1...Cl2 ^a	0,82	2,33	3,142(2)	173,6

Opération de symétrie utilisée pour générer les atomes équivalents : a = -x+1, -y, -z+1

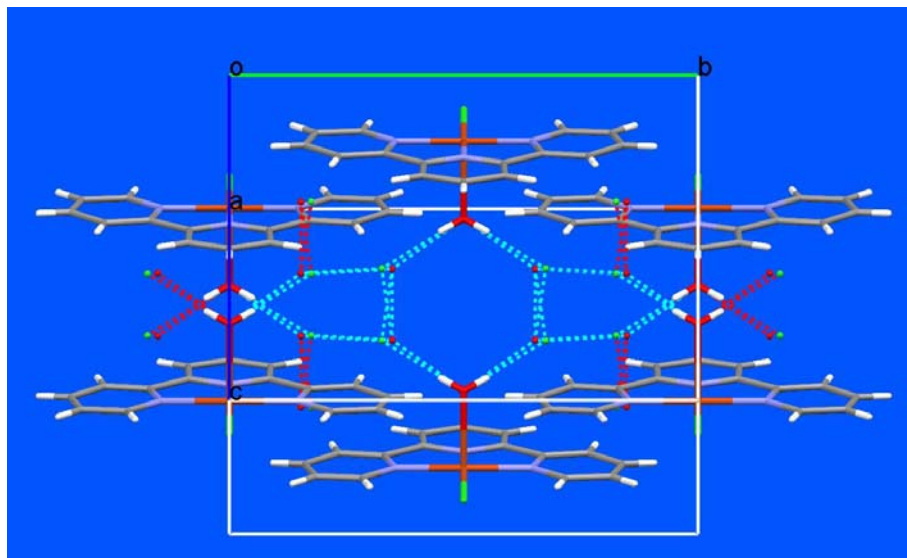


Figure 6.12 Empilement cristallin du complexe **13** montrant les liaisons hydrogène.

6.3.3 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible des deux composés **11** et **12** sont similaires et ont été réalisés en solution aqueuse à une concentration de 10^{-4} M. Ils présentent huit pics à 235, 266, 275, 280, 285, 325, 339 et 341 nm.

Les spectres de la Figure 6.13 montrent que la complexation du chlorure de cuivre(II) a un effet bathochrome sur les deux pics correspondant au ligand **TERPY**. Ces deux pics sont divisés en deux ou trois après complexation. Le pic correspondant au cuivre(II) est, quant à lui, déplacé vers les basses fréquences.

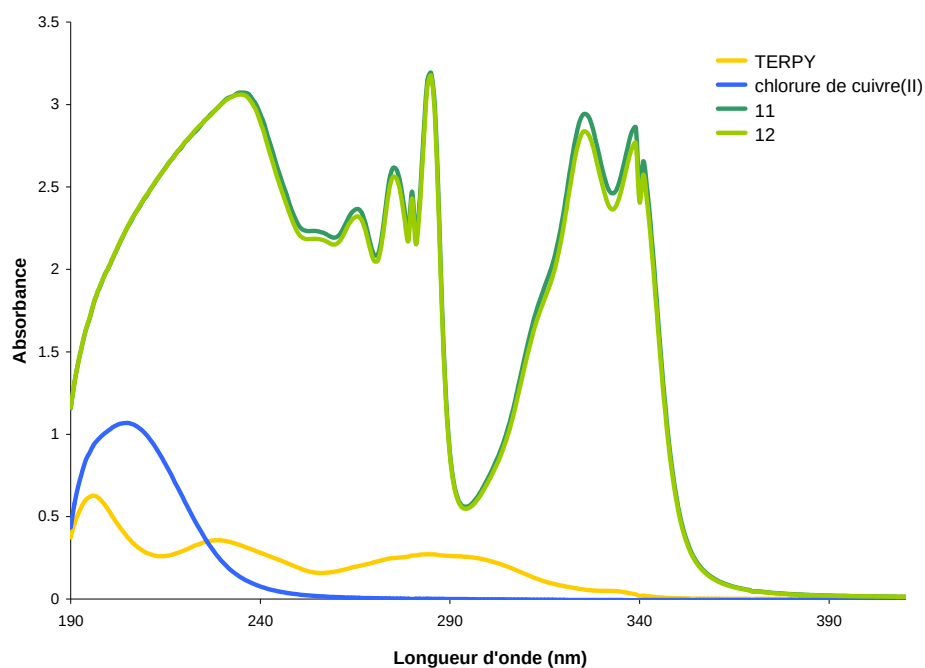


Figure 6.13 Spectres UV-Visible de la **TERPY**, du chlorure de cuivre(II), de **11** et de **12**.

6.3.4 Voltamétrie cyclique

Les voltammogrammes des composés **11** et **12** sont très similaires. Ils présentent des transferts d'un électron centrés sur l'atome de cuivre (Figure 6.14).

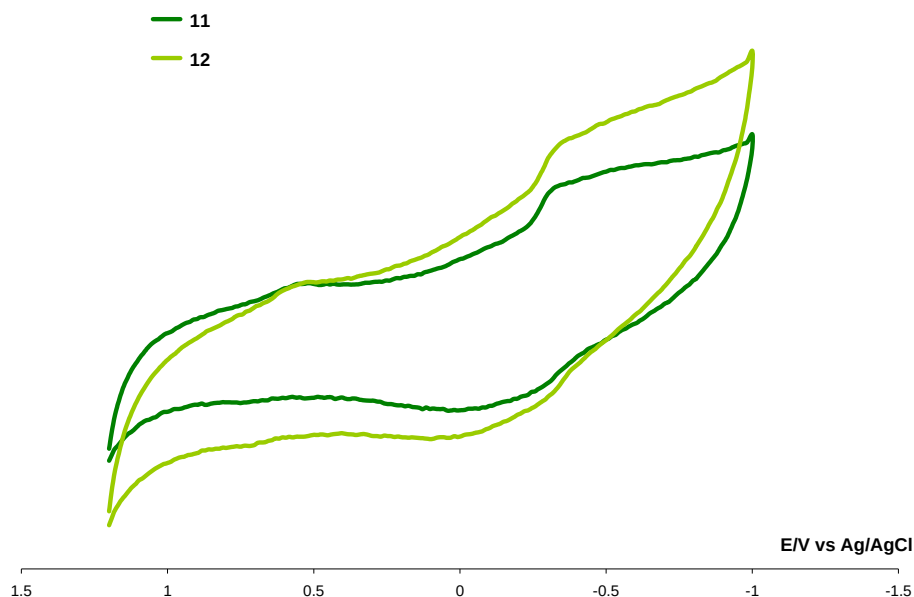


Figure 6.14 Cyclo-voltammogrammes des composés **11** et **12**.

Les voltammogrammes des complexes **11** et **12** présentent un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique, avec respectivement un potentiel de demi-vague de $E_{1/2} = 0,158$ V et $E_{1/2} = -0,194$ V.

6.4 Conclusion

Deux complexes de cuivre(II), **11**, complexe ionique, et **12**, complexe dinucléaire, tous deux contenant la **TERPY** et pontés par un anion dithionate, ont été synthétisés. Des interactions de type $\text{Cu} \cdots \text{Cl}$ et des liaisons hydrogène ont été observées entre les deux parties du pseudo-polymère **11**. Suite à un chauffage à 160°C , ces deux parties se sont liées grâce à la perte de la molécule d'eau coordonnée à un des deux atomes de cuivre(II). Cette opération a permis d'obtenir le composé **12**. En outre, l'anion dithionate, connu pour son instabilité, reste, dans le cas de nos composés, coordonné au cuivre(II) jusqu'à 160°C et a été synthétisé *in situ* lors de la complexation. Les spectres IR réalisés sur les deux composés **11** et **12** confirment la formation du composé **12** grâce à la disparition de

la bande d'absorption à 1402 cm⁻¹. L'étude de voltamétrie cyclique montre l'oxydoréduction d'un des deux centres métalliques, autant pour **11** que pour **12**. Le complexe **13** a été obtenu comme sous-produit lors de la synthèse de **11**, il s'agit d'une entité mononucléaire cationique composante du complexe **11**. Il a été caractérisé cristallographiquement pour la première fois dans ce travail.

6.5 Références

- [1] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20.
- [2] P. V. Bernhardt, T. E. Dyahningtyas, S. C. Han, J. M. Harrowfield, I. C. Kim, Y. Kim, G. A. Koutsantonis, E. Rukmini, P. Thuery, *Polyhedron* **2004**, 23, 869.
- [3] M. Ishii, *Yamagata Daig. Ki., Shiz.Kag* **2001**, 15, 7.
- [4] P. V. Bernhardt, T. W. Hambley, G. A. Lawrance, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 699.
- [5] T. M. Donlevy, L. R. Gahan, T. W. Hambley, G. R. Hanson, A. Markiewicz, K. S. Murray, I. L. Swann, S. R. Pickering, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1407.
- [6] K. M. Corbin, J. Glerup, D. J. Hodgson, M. H. Lynn, K. Michelsen, K. L. Nielsen, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 18.
- [7] E. B. Rusanov, V. V. Ponomarova, V. V. Komarchuk, H. Stoeckli-Evans, E. Fernandez-Ibanez, F. Stoeckli, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2499.
- [8] A. W. G. Platt, J. Plawcett, R. S. Hughes, D. R. Russell, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 295, 146.
- [9] J. C. Fawcett, A. W. G. Platt, D. R. Russell, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 177.
- [10] Y. Kim, B. W. Skelton, A. H. White, *Acta Cryst. C* **2003**, 59, m546.
- [11] A. Neels, M. Alfonso, D. G. Mantero, H. Stoeckli-Evans, *Chimia* **2003**, 57, 619.
- [12] Stoe & Cie., *X-Area V1.35 & X-RED32 V1.31 Software*, Darmstadt, Germany, **2006**.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [14] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [15] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 12, S1.
- [16] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.

7. Nouveaux complexes de cuivre(II) ayant pour ligand la 2,2'-terpyridine

➤ Résumé

Un polymère supposé et un polymère de cuivre(II) ayant pour ligand la **TERPY** ainsi que trois complexes mononucléaires ont été synthétisés. Ces composés ont été caractérisés cristallographiquement et spectroscopiquement. Des études de voltamétrie cyclique et de magnétisme ont été réalisées sur certains d'entre eux.

7.1 Introduction

Le ligand **TERPY** a été synthétisé pour la première fois par Morgan et Burstall en 1932.^[1] Depuis lors, de très nombreux complexes de métaux de transition contenant le ligand **TERPY** ont été synthétisés, caractérisés et étudiés pour leurs propriétés optiques et électrochimiques (MLTC visible, oxydations et réductions réversibles, luminescence...).

Gilles Gasser ^[2] a également utilisé ce ligand afin de synthétiser des entités supramoléculaires du même type que celles obtenues avec le ligand **TPPZ**. Ces complexations n'ont pas donné les complexes attendus avec les anions perchlorate, sulfate et phosphate. Cette voie a tout de même continué à être exploitée, mais en utilisant d'autres anions.

De nombreux complexes dinucléaires mono(terpyridine), $(\text{Cu}(\text{TERPY}))_2\text{X}_2 \cdot n\text{W}$, tels que X est un ligand pontant, ont été synthétisés et caractérisés. Le ligand pontant X peut représenter un anion inorganique, tel que Cl^- ^[3-5] ou OH^- ^[6] ou un anion organique, tel que le chloroanilate,^[7] le téréphthalate,^[8] le squarate ^[9] ou l'oxalate.^[10] De même, des complexes mononucléaires mono(terpyridine), $\text{Cu}(\text{TERPY})\text{YZ} \cdot n\text{W}$, ont également été synthétisés et caractérisés. X et Y peuvent représenter des anions inorganiques, tels que Cl^- ,^[11] NO_2^- ,^[12] ClO_4^- ^[13] ou NO_3^- ,^[14] ou des anions organiques, tels que le chloranilate ^[7] ou l'oxalate.^[10] Dans les deux cas, W peut représenter une molécule d'eau,^[7, 10-12] PF_6^- ^[3] ou ClO_4^- .^[4-10]

Nous présentons ici la synthèse d'un composé, probablement un polymère, ayant pour ligand la **TERPY**. Le composé **14** (Figure 7.1) n'a pu être analysé cristallographiquement. En effet, il s'agit d'une gomme fibreuse.

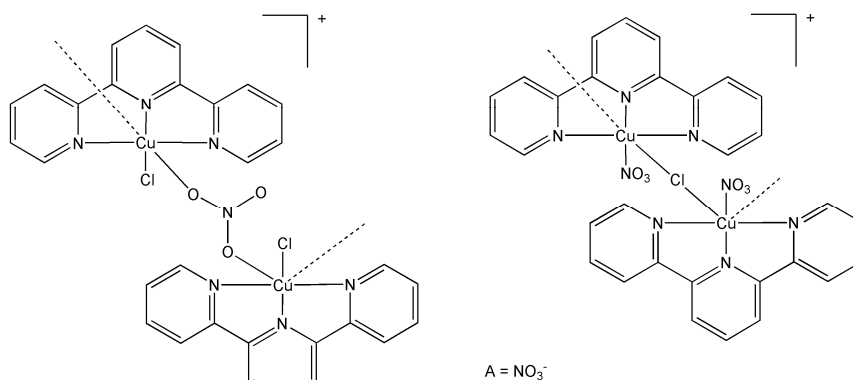


Figure 7.1 Structures polymériques proposées pour le composé **14**.

Par contre, le composé **14** forme différents complexes mononucléaires, **15**, **16** et **17** (Figure 7.2), selon le solvant de recristallisation utilisé. Les complexes ainsi obtenus ont été analysés cristallographiquement et spectroscopiquement. Des études de voltamétrie cyclique ont également été réalisées.

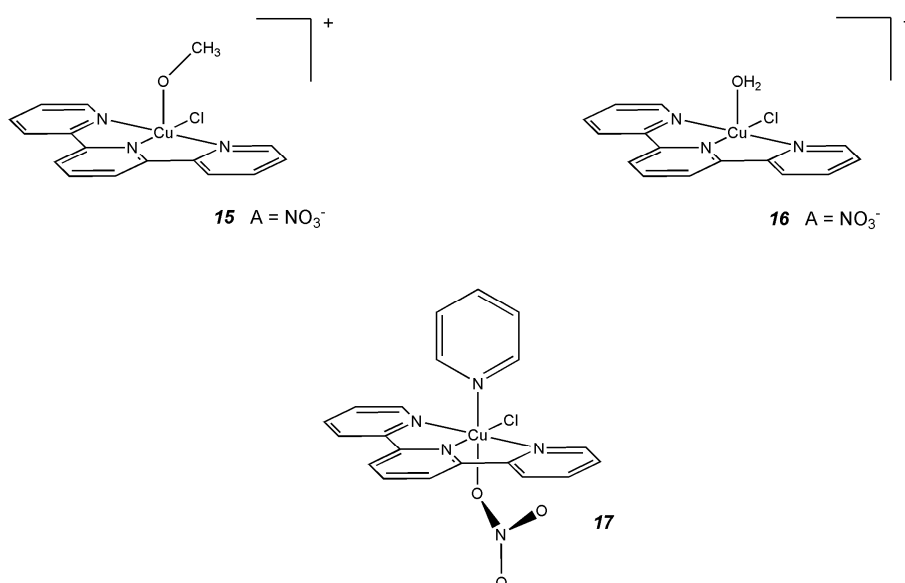


Figure 7.2 Complexes **15**, **16** et **17**.

Une voie de synthèse différente de celle utilisée pour le composé **14** a été mise en œuvre pour obtenir le polymère, **18** (Figure 7.3). Ce dernier a été analysé cristallographiquement et spectroscopiquement. Des études de voltamétrie cyclique et de magnétisme ont également été réalisées.

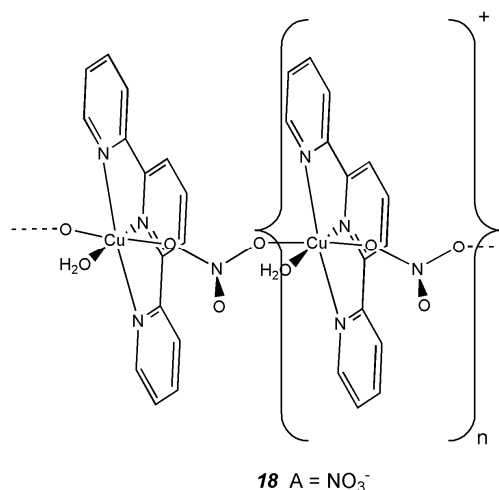


Figure 7.3 Polymère **18**.

7.2 Partie expérimentale

7.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable.

Les spectres IR ont été obtenus avec des pastilles de KBr analysées avec un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Département de Chimie de l'Ecole d'Ingénieurs et d'Architectes de Fribourg (Suisse). Les spectres UV-Vis ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930 dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les mesures de voltamétrie cyclique ont été

réalisées à l'aide d'un voltamètre METROHM 693 VA PROCESSOR. Les mesures ont été effectuées dans l'eau avec $2 \cdot 10^{-4}$ M KNO_3 comme électrolyte support. Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule contenant trois électrodes ; l'électrode auxiliaire Pt, l'électrode de référence non aqueuse (Ag/AgNO_3) et l'électrode de travail en platine. Les spectres de masse EI ont été mesurés avec un spectromètre de masse Finnigan Polaris Q par le Service de Masse de l'Université de Neuchâtel.

7.2.2 Synthèse du polymère **14** et de ses dérivés **15**, **16** et **17**

Une solution aqueuse (20 ml) de chlorure de cuivre(II) dihydraté (1 éq., 0,429 mmol, 75 mg) et de **TERPY** (1 éq., 0,429 mmol, 100 mg) est chauffée à 80°C pendant 1 h. Le ligand est dissous progressivement et une coloration bleu-vert apparaît. Après une filtration à chaud, du nitrate de sodium (4 éq., 1,720 mmol, 146 mg) est ajouté au filtrat à température ambiante. Le précipité formé est redissous à chaud, puis la solution est placée 1 nuit au réfrigérateur. Après filtration, le polymère **14** est obtenu sous la forme d'une gomme fibreuse bleu-vert. EI-MS : m/z 296 $[\text{Cu}(\text{TERPY})]^+$, 331 $[\text{Cu}(\text{TERPY})\text{Cl}]^+$. IR (ν , cm^{-1}) : 3413(w), 3138(m), 3056(w), 3028(w), 3013(w), 2426(w), 1762(w), 1638(w), 1599(m), 1576(w), 1564(w), 1499(w), 1474(m), 1448(m), 1384(s), 1327(m), 1302(m), 1252(w), 1185(w), 1159(w), 1139(w), 1092(w), 1049(w), 1034(w), 1020(w), 972(w), 910(w), 828(w), 514(w). Anal. Calc. pour $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (824,58 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : C, 44,67 ; H, 3,00 ; N, 13,89. Trouvé : C, 43,66 ; H, 3,07 ; N, 13,36.

Une partie de cette gomme est recristallisée dans du méthanol, ce qui permet d'obtenir le complexe **15** sous la forme de cristaux bleus. EI-MS : 233 $[\text{TERPY}]$. IR (ν , cm^{-1}) : 3425(m), 3198(m), 3078(m), 2396(w), 1763(w), 1633(w), 1599(m), 1576(w), 1564(w), 1499(w), 1475(m), 1448(m), 1384(s), 1328(s), 1303(m), 1252(m), 1186(w), 1161(w), 1135(w), 1113(w), 1093(w), 1038(w), 1020(m), 828(w), 776(s), 730(w), 672(w), 650(w), 511(w), 501(w). Anal. Calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClCuN}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (444,22 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) (le composé a

souffert de l'humidité) : C, 43,25 ; H, 3,86 ; N, 12,61. Trouvé : C, 42,21 ; H, 3,40 ; N, 12,75. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 227 (27998), 266 (12893), 276 (14623), 280 (14153), 285 (22264), 326 (16816), 339 (16695), 341 (15920).

Une partie de **14** est recristallisée dans l'eau, ce qui permet d'obtenir le complexe **16** sous la forme de cristaux bleus. EI-MS : 233 [**TERPY**]. IR (ν , cm^{-1}) : 3401(m), 3153(m), 1751(w), 1638(w), 1599(m), 1577(w), 1499(w), 1474(m), 1448(m), 1398(s), 1385(s), 1339(m), 1327(s), 1302(m), 1251(m), 1184(w), 1159(w), 1137(w), 1111(w), 1092(w), 1050(w), 1039(w), 1019(m), 899(w), 828(w), 802(w), 782(s), 737(w), 670(w), 649(w), 593(w), 537(w), 516(w), 501(w). Anal. Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClCuN}_4\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($430,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : C, 41,87 ; H, 3,51 ; N, 13,02. Trouvé : C, 42,02 ; H, 3,46 ; N, 12,70. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 229 (28382), 266 (13716), 275 (15538), 280 (15186), 285 (23408), 326 (17843), 339 (17726), 341 (16794).

Enfin, une troisième partie de **14** est recristallisée dans la pyridine, ce qui permet d'obtenir le complexe **17** sous la forme de cristaux verts. EI-MS : 233 [**TERPY**]. IR (ν , cm^{-1}) : 3435(m), 3130(m), 1599(w), 1576(m), 1499(w), 1474(m), 1449(m), 1400(s), 1385(s), 1160(w), 1021(w), 829(w), 774(w), 731(w), 649(w). Le peu de quantité de composé obtenu n'a pas permis d'effectuer d'autres analyses.

7.2.3 Synthèse du polymère **18**

Une solution aqueuse (20 ml) de nitrate de cuivre(II) trihydraté (1 éq., 0,429 mmol, 104 mg) et de **TERPY** (1 éq., 0,429 mmol, 100 mg) est chauffée à 80°C pendant 1 h. Le ligand est dissous progressivement et une coloration bleu-vert apparaît. Après une filtration à chaud, la solution est laissée environ un mois à température ambiante, ce qui permet d'obtenir le polymère **18**, avec un rendement de 77% (150 mg), sous la forme de cristaux bleus. EI-MS : m/z 233 [**TERPY**]. IR (ν , cm^{-1}) : 3429(m), 3132(m), 2396(w), 1766(w), 1632(w), 1599(w), 1576(w), 1499(w), 1473(m), 1449(m), 1384(s), 1330(m), 1302(m),

1255(w), 1160(w), 1114(w), 1092(w), 1033(w), 1021(w), 908(w), 826(w), 777(m), 731(w), 667(w), 652(w), 510(w), 500(w). Anal. Calc. pour $C_{15}H_{15}CuN_5O_8$ (456,85 g·mol⁻¹) : C, 39,44 ; H, 3,31 ; N, 15,33. Trouvé : C, 38,82 ; H, 2,81 ; N, 15,60. UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l·mol⁻¹·cm⁻¹), eau) : 228 (28008), 265 (12176), 275 (13807), 285 (20957), 326 (15801), 339 (15583).

7.2.4 Analyses radiocristallographiques

7.2.4.1 Complexes **15** et **16**

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system* (Stoe & Cie, 1995), irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Les structures ont été résolues par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[15] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[15] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $|F_0|-|F_c|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement. Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[16] $T_{min}=0,576$, $T_{max}=0,965$ pour **15** et $T_{min}=0,502$, $T_{max}=0,700$ pour **16**). Les cristaux du complexe **15** sont d'assez mauvaise qualité, comme le montre les valeurs élevées de R_{int} (0,333) et de R (0,245). Les données spécifiques aux cristaux figurent dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1 Données cristallographiques des complexes **15** et **16**.

	15	16
Formule brute	C ₁₆ H ₁₅ ClCuN ₄ O ₄	C ₁₅ H ₁₅ ClCuN ₄ O ₅
M _r (g·mol ⁻¹)	426,31	430,30
Forme, couleur	bloc, bleu	bloc, bleu
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, C2/c	Triclinique, P $\bar{1}$
Température (K)	293(2)	173(2)
a, b, c (Å)	14,193(4) ; 17,698(4) ; 14,713(4)	7,8598(7) ; 8,4653(7) ; 14,0044(12)
α, β, γ (°)	90 ; 110,29(3) ; 90	73,413(10) ; 83,797(11) ; 69,648(10)
V (Å ³)	3466,4(16)	837,23(12)
Z	8	2
Type de radiation	Mo Kα	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	1,45	1,50
Taille du cristal (mm)	0,50 × 0,30 × 0,30	0,50 × 0,50 × 0,30
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer
Correction d'absorption	multi-scan MULABS	multi-scan MULABS
T _{min} , T _{max}	0,576 ; 0,965	0,502 ; 0,700
R _{int}	0,333	0,031
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,245 ; 0,567 ; 1,43	0,027 ; 0,074 ; 1,07
No. de réflexions	3068	3027
No. de paramètres	128	235
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	5,55 ; -2,52	0,59 ; -0,50

7.2.4.2 Complexes **17** et **18**

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[17] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Les structures ont été résolues par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[15] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[15] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $|F_0|-|F_c|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement. Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[16] $T_{\min}=0,586$, $T_{\max}=0,664$) pour le complexe **17** et une correction d'absorption empirique a été appliquée en utilisant la méthode DIFABS (PLATON,^[16] $T_{\min}=0,166$, $T_{\max}=0,638$) pour le polymère **18**. De plus, les grands pics résiduels de ce composé sont respectivement localisés à 1,09 Å pour O2, 0,85 Å pour O3, 0,57 Å pour O3 et 0,69 Å pour N4. Les données spécifiques aux cristaux figurent dans le Tableau 7.2.

Tableau 7.2 Données cristallographiques des complexes **17** et **18**.

	17	18
Formule brute	C ₂₀ H ₁₆ ClCuN ₅ O ₃	C ₁₅ H ₁₅ CuN ₅ O ₈
M _r (g·mol ⁻¹)	473,37	456,86
Forme, couleur	bloc, vert	plaque, bleu
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, C2/c	Triclinique, P $\bar{1}$
Température (K)	173(2)	173(2)
a, b, c (Å)	31,2546(18) ; 9,1917(4) ; 15,3218(10)	6,8850(6) ; 9,6791(9) ; 13,2365(12)
α, β, γ (°)	90 ; 116,597(4) ; 90	81,733(7) ; 88,157 (7) ; 78,380(8)
V (Å ³)	3935,9(4)	855,03(13)
Z	8	2
Type de radiation	Mo Kα	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	1,28	1,34
Taille du cristal (mm)	0,50 × 0,50 × 0,50	0,50 × 0,38 × 0,15
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer
Correction d'absorption	multi-scan MULABS	empirique DIFABS
T _{min} , T _{max}	0,586 ; 0,664	0,166 ; 0,638
R _{int}	0,056	0,166
R[F ² > 2σ(F ²)], wR(F ²), S	0,051 ; 0,119 ; 1,43	0,104 ; 0,276 ; 1,17
No. de réflexions	5323	2913
No. de paramètres	247	262
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1,43 ; -1,55	2,53 ; -2,28

7.3 Résultats et discussion

7.3.1 Synthèse

Le composé **14** a été synthétisé par addition de nitrate de sodium à une solution aqueuse contenant de la **TERPY** et du chlorure de cuivre(II) dihydraté. Les complexes **15**, **16** et **17** ont été obtenus respectivement par une recristallisation du composé **14** dans le méthanol, l'eau et la pyridine (Figure 7.4).

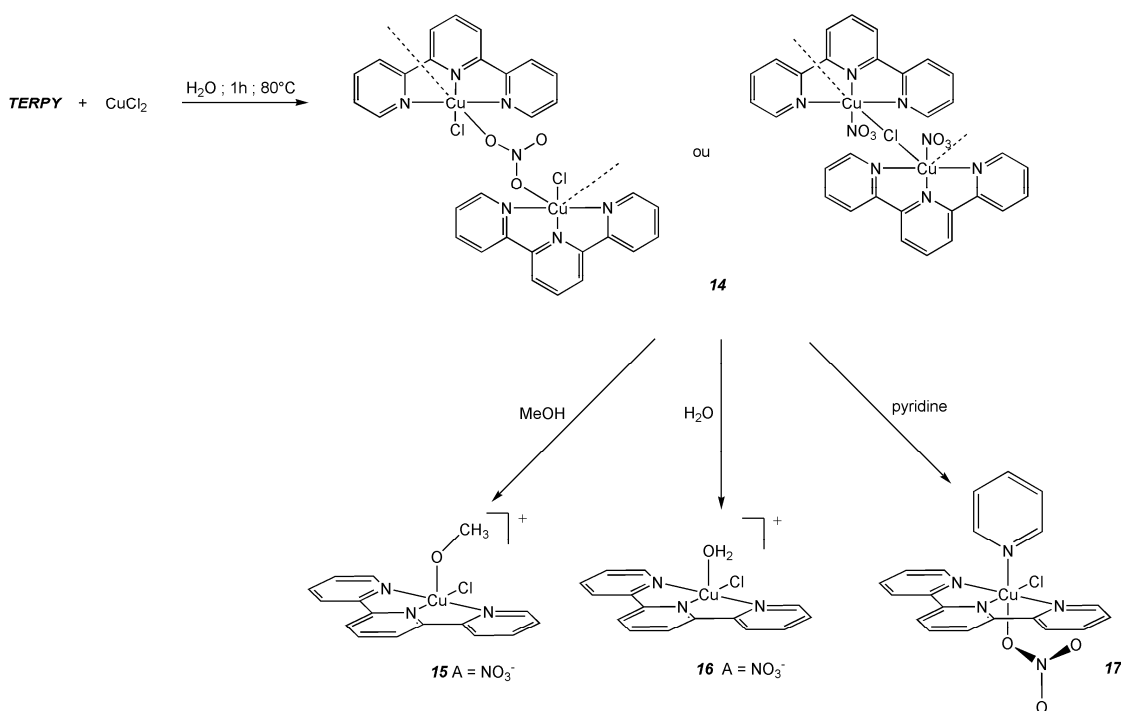


Figure 7.4 Voie de synthèse des composés **14**, **15**, **16** et **17**.

La structure du composé **14** est présumée, car il a été impossible d'obtenir des cristaux de ce composé. Lorsque la substance est dissoute, il se produit un phénomène de solvolysse qui conduit à des complexes dans lesquels le solvant est coordonné par son hétéroatome au cuivre(II) et remplace ainsi l'anion nitrate. L'aspect gommeux du composé **14** laisse penser qu'il s'agit d'un polymère. Les analyses de spectroscopie de masse, ainsi que les

analyses élémentaires confirment l'hypothèse du polymère. La spectroscopie UV-Vis n'a pas pu être réalisée, du fait que le composé **14** se décompose en solution. Les deux postulations de structures pour **14** sont dessinées Figure 7.1.

Les trois composés **15**, **16** et **17** ont été caractérisés par spectroscopie IR. Les bandes d'absorption IR les plus caractéristiques du ligand **TERPY** et des trois complexes **15**, **16** et **17** sont résumés dans le Tableau 7.3.

Tableau 7.3 Bandes d'absorption IR (en cm^{-1}) caractéristiques pour la **TERPY** et les composés **15**, **16** et **17**.

TERPY	764	1422	1454	1468	1562	1581
15	776	1384	1448	1475	1576	1599
16	782	1385	1448	1474	1577	1599
17	774	1385	1449	1474	1576	1599

Les spectres des trois complexes sont assez similaires. Toutes les bandes d'absorption ont été déplacées par rapport à celles du ligand, vers de plus basses longueurs d'onde dans le cas des bandes à 1422 et 1454 cm^{-1} , et vers de plus hautes longueurs d'onde pour les bandes à 764, 1468, 1562 et 1581 cm^{-1} .

Vu que dans la synthèse précédente l'obtention du polymère n'est que postulée, la complexation mettant en jeu directement le nitrate de cuivre(II) a été effectuée. Le polymère **18** a ainsi été obtenu avec un rendement de 77% (Figure 7.5).

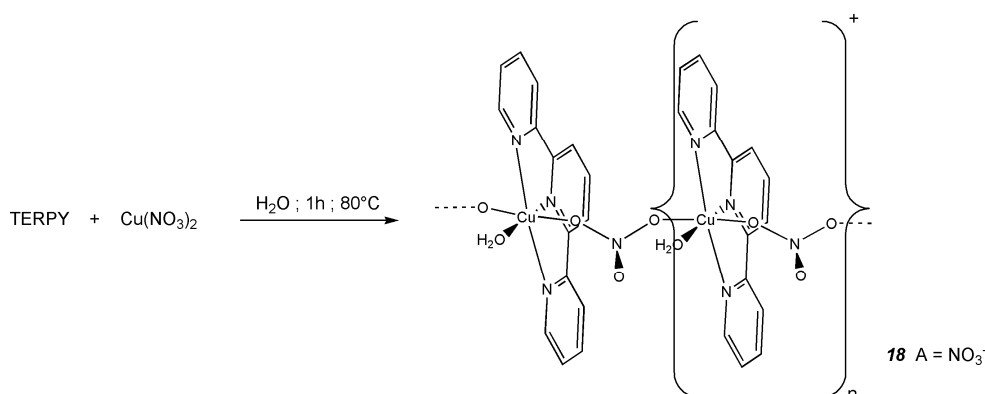


Figure 7.5 Voie de synthèse du polymère **18**.

7.3.2 Cristallographie

7.3.2.1 Complexe 15

Le complexe **15** est composé d'une unité cationique mononucléaire et d'un anion nitrate non coordonné (Figure 7.6).

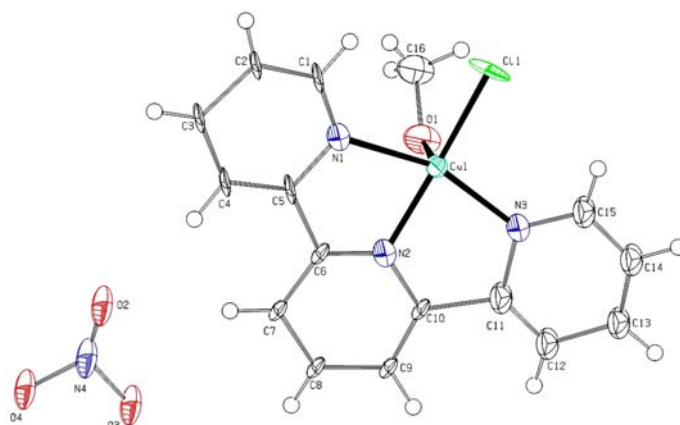


Figure 7.6 Structure cristallographique du composé **15**.

Le complexe est une pyramide distordue à base carrée où le cation Cu^{2+} est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par un atome

de chlore. La sphère de coordination est complétée par l'atome d'oxygène d'une molécule de méthanol. Les paramètres géométriques du composé **15** ne sont pas analysés en détail, dû à la mauvaise qualité des cristaux obtenus. Les longueurs de liaisons Cu—N1 (2,04(2) Å), Cu—N2 (1,97(2) Å) et Cu—N3 (2,03(2) Å) sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[18] alors que la liaison Cu—Cl1 (2,205(7) Å) est plus courte (Cu—Cl = 2,269 Å).^[18] La longueur de liaison Cu—O (2,23(2) Å) se situe entre la valeur moyenne la plus longue et la plus courte (pour les alkyls alcools : Cu—O = 2,003 Å courte et 2,384 Å longue). De plus, le ligand n'est pas planaire, les angles diédraux entre le cycle pyridyle central et les cycles terminaux étant de 12(2)° et 3(2)°. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **15** sont donnés dans le Tableau 7.4.

Tableau 7.4 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques des complexes **15**, **16** et **17**.

15	16	17
Cu1—O1 = 2,23(2)	Cu1—O1 = 2,2466(18)	Cu1—N4 = 2,338(2)
Cu1—Cl1 = 2,21(1)	Cu1—Cl1 = 2,2174(6)	Cu1—Cl1 = 2,2256(7)
Cu1—N1 = 2,04(2)	Cu1—N1 = 2,0346(18)	Cu1—N1 = 2,040(2)
Cu1—N2 = 1,97(2)	Cu1—N2 = 1,9455(17)	Cu1—N2 = 1,945(2)
Cu1—N3 = 2,03(2)	Cu1—N3 = 2,0412(17)	Cu1—N3 = 2,049(2)
Cl1—Cu1—O1 = 97(1)	Cl1—Cu1—O1 = 101,30(5)	Cl1—Cu1—N4 = 97,31(6)
O1—Cu1—N1 = 95(1)	O1—Cu1—N1 = 95,46(7)	N4—Cu1—N1 = 95,41(9)
O1—Cu1—N2 = 91(1)	O1—Cu1—N2 = 96,40(7)	N4—Cu1—N2 = 91,71(9)
O1—Cu1—N3 = 90(1)	O1—Cu1—N3 = 93,43(7)	N4—Cu1—N3 = 89,42(9)
Cl1—Cu1—N1 = 97(1)	Cl1—Cu1—N1 = 99,16(5)	Cl1—Cu1—N1 = 99,24(7)
Cl1—Cu1—N2 = 170(1)	Cl1—Cu1—N2 = 162,29(6)	Cl1—Cu1—N2 = 170,98(7)
Cl1—Cu1—N3 = 102(1)	Cl1—Cu1—N3 = 98,80(5)	Cl1—Cu1—N3 = 100,79(7)
N1—Cu1—N2 = 79(1)	N1—Cu1—N2 = 79,30(7))	N1—Cu1—N2 = 79,68(9)
N1—Cu1—N3 = 160(1)	N1—Cu1—N3 = 157,97(7)	N1—Cu1—N3 = 158,62(9)
N2—Cu1—N3 = 82(1)	N2—Cu1—N3 = 79,70(7)	N2—Cu1—N3 = 79,37(9)

Le paramètre géométrique τ ,^[19] index du degré de trigonalité, et défini tel que

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60$$

pour des structures pentacoordinées, est égal à 0,172. Cette valeur implique une géométrie pyramidale à base carrée distordue (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[19]

Les liaisons hydrogène sont représentées dans l'empilement cristallin du composé **15** (Figure 7.7).

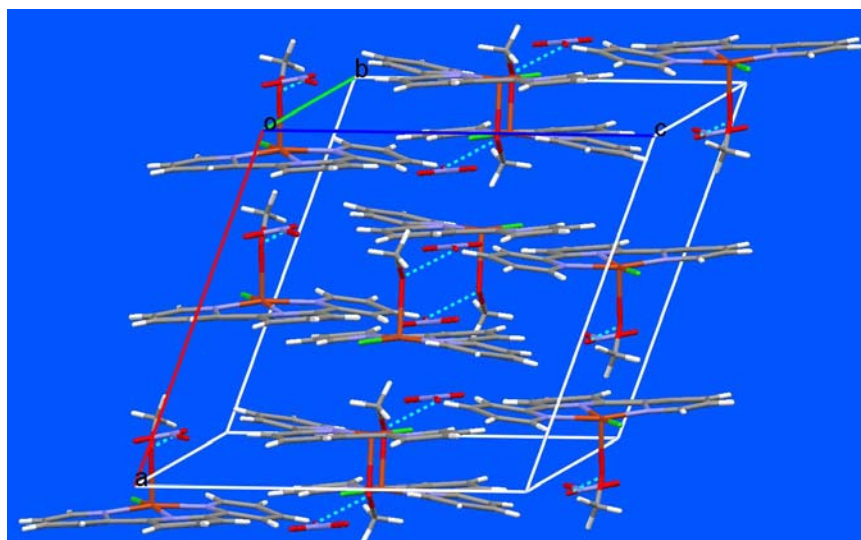


Figure 7.7 Empilement cristallin du complexe **15** montrant les liaisons hydrogène.

7.3.2.2 Complexe **16**

Le complexe **16** est également composé d'une unité cationique mononucléaire et d'un anion nitrate et d'une molécule d'eau non coordonnés (Figure 7.8).

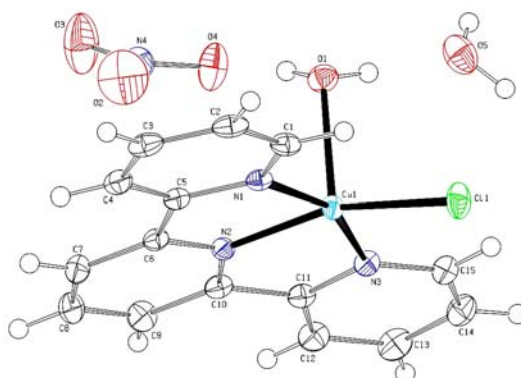


Figure 7.8 Structure cristallographique du composé **16**.

Le complexe est une pyramide distordue à base carrée au centre de laquelle se situe le cation cuivre(II). La base carrée est formée par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par un atome de chlore. La sphère de coordination du cuivre(II) est complétée par une molécule d'eau. Les longueurs de liaisons sont similaires à celles du complexe **15**. De plus, comme dans le composé **15**, le ligand n'est pas planaire, les angles diédraux entre le cycle pyridyle central et les cycles terminaux étant de $5,61(11)^\circ$ et $3,02(11)^\circ$. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **16** sont donnés dans le Tableau 7.4.

Dans le cas du complexe **16**, l'index du degré de trigonalité τ est égal à 0,072. Cette valeur implique une parfaite géométrie pyramidale à base carrée (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[19]

Les liaisons hydrogène, dont les distances et les angles sont décrits dans le Tableau 7.5, sont représentées dans l'empilement cristallin de la Figure 7.9.

Tableau 7.5 Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour **16**.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	θ
O1—H1...O5	0,8593	1,8624	2,719(2)	174,44
O1—H2...O2	0,8144	2,5986	3,257(3)	138,90
O1—H2...O4	0,8144	2,1263	2,923(2)	165,77
O5—H3...O3 ^a	0,7970	2,5417	3,181(3)	138,25
O5—H3...O4 ^a	0,7970	2,1020	2,885(3)	167,53
O5—H4...O3 ^b	0,8946	2,0718	2,894(3)	152,23

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : a : 2-x, 1-y, -z ; b : x, -1+y, z.

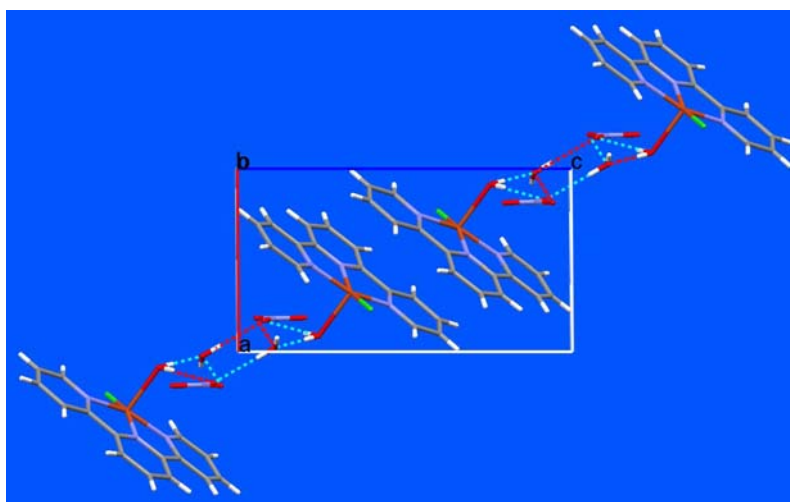


Figure 7.9 Empilement cristallin du complexe **16** selon l'axe b, montrant les liaisons hydrogène.

La structure du composé **16** peut être comparée avec celle du complexe **13** (Chapitre 6, Figure 7.10).

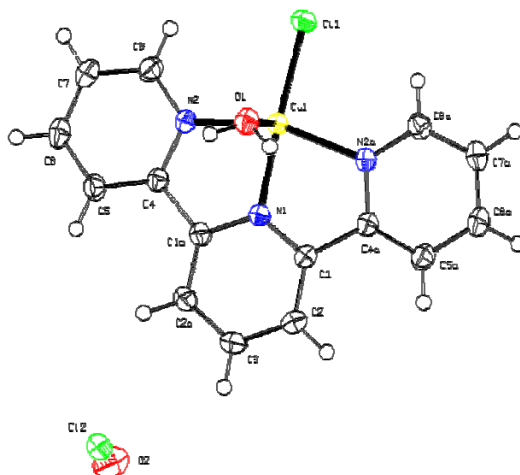


Figure 7.10 Structure cristallographique du complexe **13**.

L'atome de cuivre(II) possède la même sphère de coordination dans les deux cas, mais alors que le composé **13** cristallise dans le groupe C2/m, **16** cristallise dans le groupe $P\bar{1}$. D'autre part, les longueurs des liaisons Cu1—N sont équivalentes dans les deux composés, de même pour la liaison Cu1—Cl1. Par contre, la longueur de la liaison Cu1—O1 est légèrement plus courte dans **16** (2,2466(18) Å) que dans **13** (2,3372(19) Å).

7.3.2.3 Complexe **17**

Le complexe **17** est composé d'une unité cationique mononucléaire et d'un anion nitrate non coordonné (Figure 7.11).

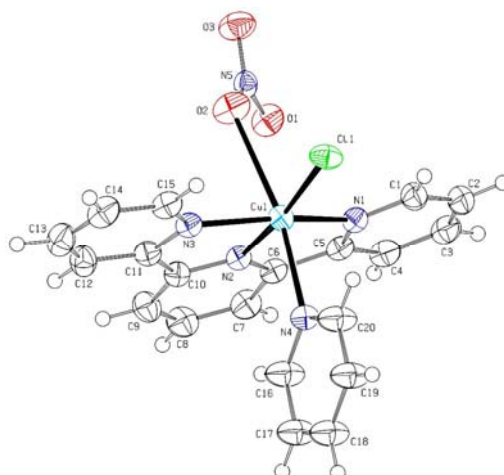


Figure 7.11 Structure cristallographique du composé **17**.

Le complexe est une pyramide distordue à base carrée où le cation cuivre(II) est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par un atome de chlore. La sphère de coordination est complétée par un groupe pyridyle. Les longueurs de liaisons Cu—N1 (2,040(2) Å) et Cu—N3 (2,049(2) Å) sont en accord avec les valeurs moyenne de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[18] alors que la liaison Cu—N2 (1,945(2) Å) est plus courte. La longueur Cu—Cl (2,2256(7) Å) est également plus courte que la valeur moyenne (Cu—Cl = 2,269 Å),^[18] alors que la longueur Cu—N4 (2,338(2) Å) est plus grande (pour la pyridine : Cu—N = 2,113).^[18] L'anion nitrate n'est pas coordonné au cuivre(II), en effet la distance Cu1...O2 est de 2,718 Å. Tout comme dans les deux autres composés, le ligand n'est pas planaire dans **17**, les angles diédraux entre le cycle pyridyle central et les cycles terminaux étant de 3,01(15)° et 3,92(15)°. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **15** sont donnés dans le Tableau 7.4.

Dans le cas du complexe **17**, l'index du degré de trigonalité τ est égal à 0,203. Cette valeur implique une géométrie pyramidale à base carrée distordue (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[19]

L'empilement cristallin du composé **17** est représenté Figure 7.12 et ne montre pas de liaison hydrogène.

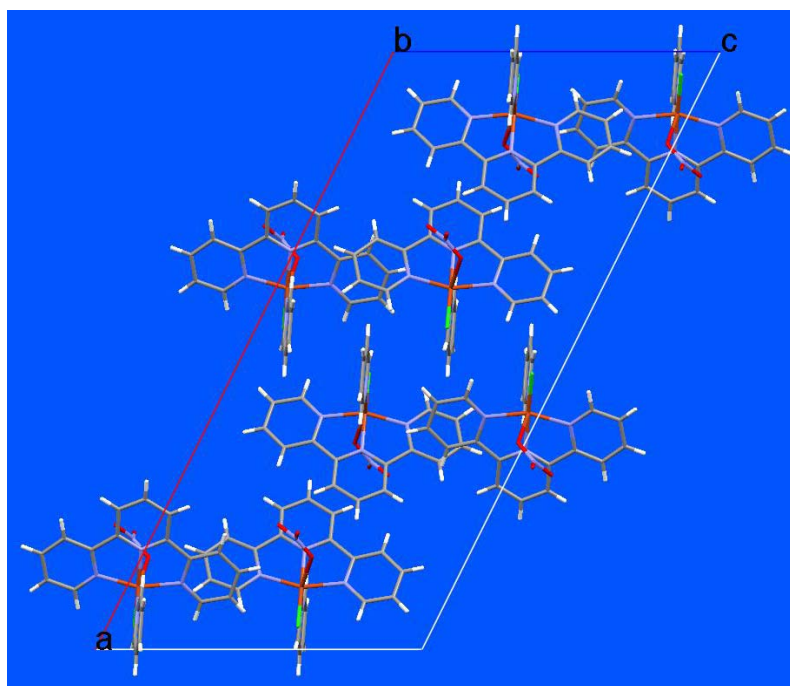


Figure 7.12 Empilement cristallin du complexe **17** selon l'axe b.

7.3.2.4 Complexe **18**

L'unité asymétrique du polymère **18** est constituée d'une unité cationique mononucléaire et d'un anion nitrate non coordonné (Figure 7.13).

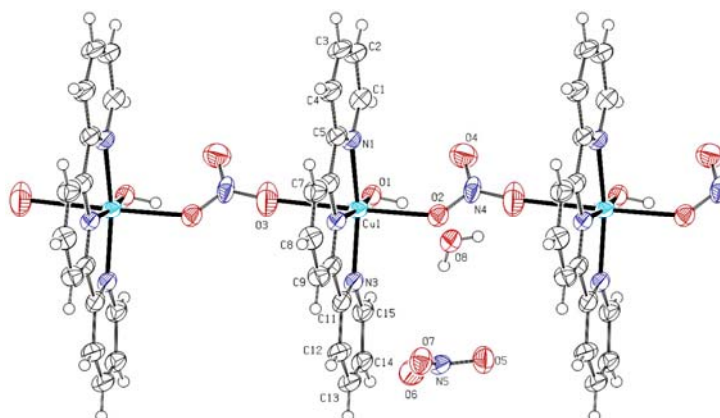


Figure 7.13 Structure cristallographique du polymère **18**.

Le monomère est un octaèdre distordu à base carrée. Le cation cuivre(II) est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY** et par une molécule d'eau. La sphère de coordination est complétée par deux anions nitrate. Les longueurs de liaisons Cu—O2 (2,279(4) Å), Cu—N1 (2,026(4) Å) et Cu—N3 (2,027(4) Å) sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine et Cu—O = 2,285 Å pour un anion nitrate terminal),^[18] alors que la liaison Cu—N2 (1,937(4) Å) est plus courte. La liaison Cu—O1 (1,946(4) Å) est également légèrement plus courte que les valeurs théoriques (Cu—O = 1,986 Å pour l'eau).^[18] Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques du complexe **18** sont donnés dans le Tableau 7.6.

Tableau 7.6 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques du polymère **18**.

Cu1—O1 = 1,946(4)	Cu1—O2 = 2,279(4)
Cu1—O3 = 2,588	Cu1—N1 = 2,026(4)
Cu1—N2 = 1,937(4)	Cu1—N3 = 2,027(4)
O1—Cu1—O2 = 94,42(14)	O1—Cu1—N1 = 98,87(16)
O1—Cu1—N2 = 173,17(15)	O1—Cu1—N3 = 100,24(16)
O2—Cu1—N1 = 94,36(15)	O2—Cu1—N2 = 92,39(15)
O2—Cu1—N3 = 89,18(15)	N1—Cu1—N2 = 79,92(17)
N1—Cu1—N3 = 160,24(19)	N2—Cu1—N3 = 80,51(17)

Dans le cas du polymère **18**, l'index du degré de trigonalité τ est égal à 0,216. Cette valeur implique une géométrie pyramidale à base carrée distordue (τ étant égal à zéro dans le cas d'une parfaite géométrie pyramidale à base carrée et étant égal à un dans le cas d'une parfaite géométrie bipyramidale trigonale).^[19]

Les liaisons hydrogène, dont les distances et les angles sont décrits dans le Tableau 7.7 sont représentées dans l'empilement cristallin Figure 7.14.

Tableau 7.7 Distances (Å) et angles (°) des liaisons hydrogène pour **18**.

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	θ
O1—H1...O8	0,87	1,85	2,636(6)	148,9
O1—H1...O4	0,86	2,49	3,031(8)	121,8
O1—H2...O7 ^a	0,79	1,95	2,722(7)	166,1
O8—H16...O7 ^b	0,75	2,05	2,802(7)	171,7
O8—H16...O6 ^b	0,75	2,58	3,113(8)	130,0
O8—H16...N5 ^b	0,75	2,69	3,398(8)	157,1
O8—H17...O6 ^c	0,87	1,99	2,838(8)	164,9

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : a : x+1, y-1, z ; b : x, y-1, z ; c : -x+1, -y+1, -z.

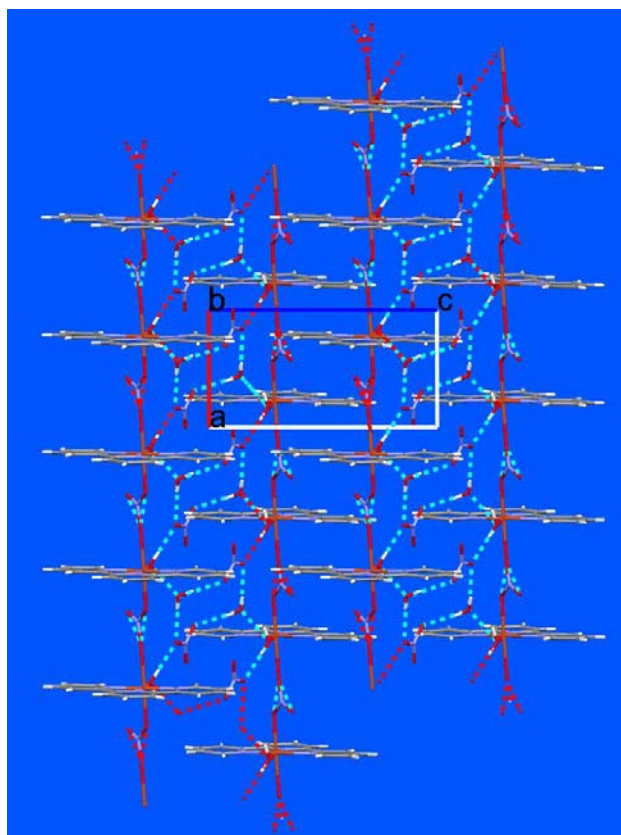


Figure 7.14 Empilement cristallin du polymère **18** selon l'axe b, montrant les liaisons hydrogène.

7.3.3 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Vis des deux complexes **15** et **16** sont quasiment similaires. De ce fait, seul celui du complexe **15** sera décrit ici. Il a été réalisé en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-4} M. Il présente huit bandes à 227, 266, 276, 280, 285, 326, 339 et 341 nm (Figure 7.15).

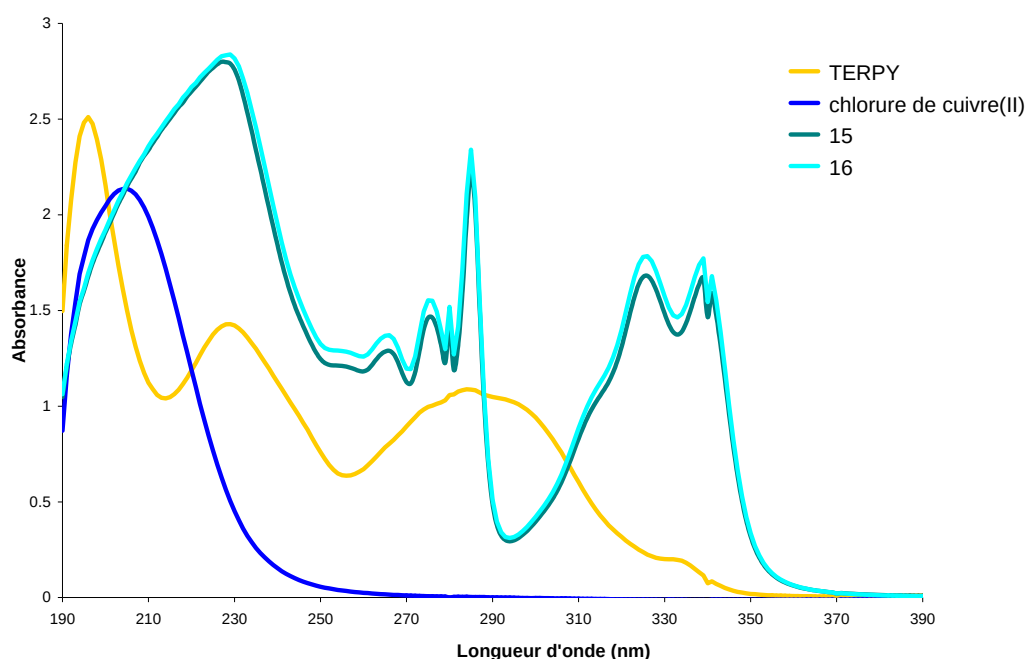


Figure 7.15 Spectres UV-Visible des composés **TERPY**, chlorure de cuivre(II), **15** et **16**.

Le spectre montre que la complexation du chlorure de cuivre(II) a un effet bathochrome sur les trois pics correspondant au ligand **TERPY** et les divise en trois ou quatre pics. Le pic correspondant au cuivre(II) est lui aussi déplacé vers les basses fréquences.

Le spectre UV-Visible du polymère **18** a été réalisé en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-4} M. Il présente six bandes à 228, 265, 275, 285, 326 et 339 (Figure 7.16).

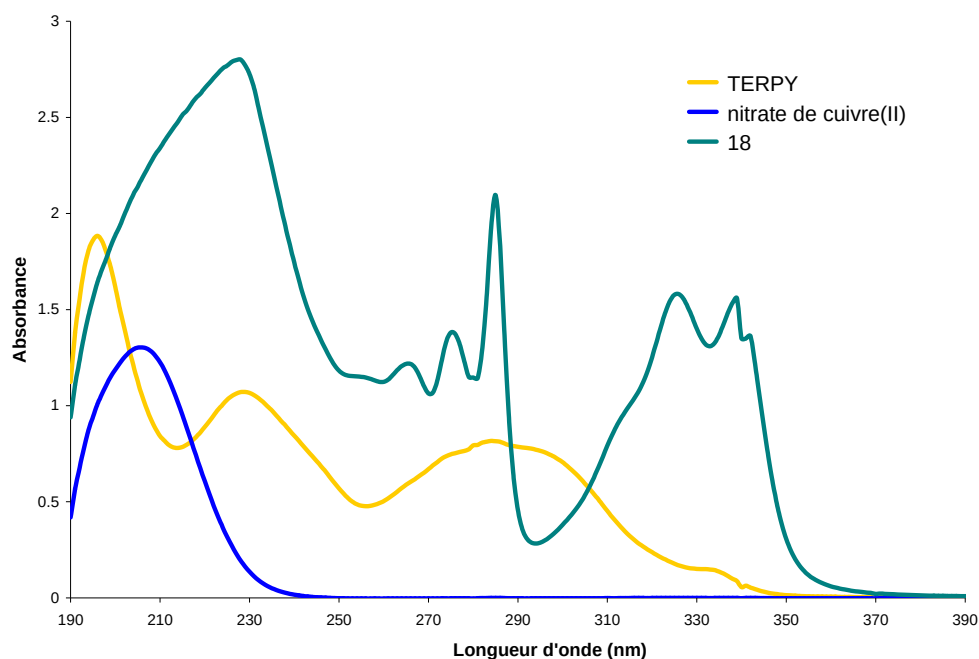


Figure 7.16 Spectres UV-Visible des composés **TERPY**, nitrate de cuivre(II) et **18**.

Le spectre montre que la complexation du nitrate de cuivre(II) a également un effet bathochrome sur les trois pics du ligand **TERPY**, ces derniers étant également divisés en trois. Le pic correspondant au cuivre(II) est déplacé vers les basses fréquences.

7.3.4 Voltamétrie cyclique

Les voltammogrammes des complexes **15** et **16** ont été réalisés en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-4} M. Ces voltammogrammes (Figure 7.17) sont très similaires, ils présentent un transfert d'électron centré sur l'atome de cuivre.

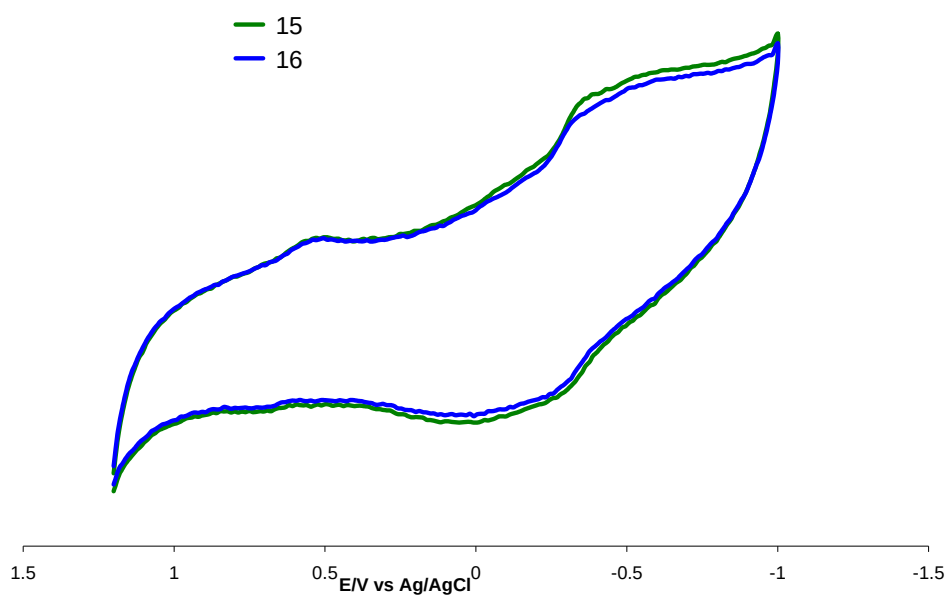


Figure 7.17 Cyclo-voltammogrammes des complexes **15** et **16**.

Le voltammogramme présente un transfert d'un électron, correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique, avec un potentiel de demi-vague de $E_{1/2} = -0,248$ V.

Le voltammogramme du polymère **18** a été réalisé en solution aqueuse avec une concentration de 10^{-4} M.

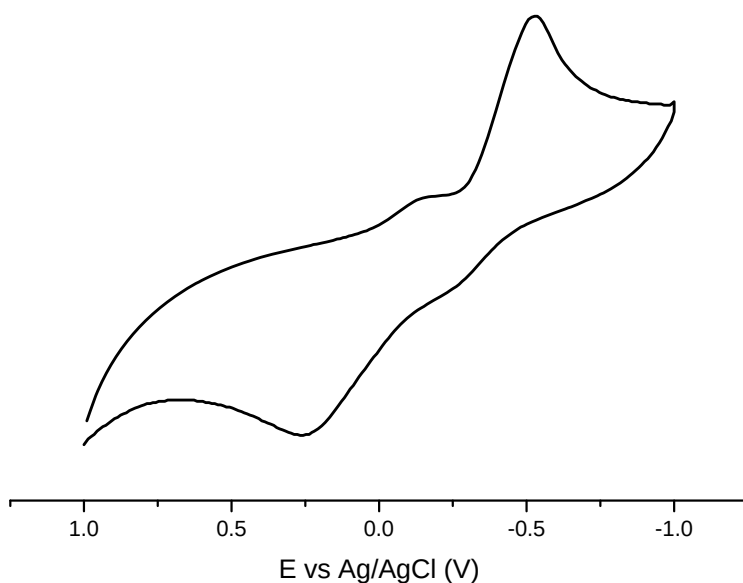


Figure 7.19 Cyclo-voltammogramme du polymère **18**.

Le voltammogramme (Figure 7.19) présente un transfert d'un électron correspondant à l'oxydoréduction du centre métallique avec un potentiel de demi-vague de $E_{1/2} = -0,135$ V.

7.3.5 Propriétés magnétiques

Le graphique représentant les propriétés magnétiques du polymère **18** grâce à la courbe $\chi_M T$ vs T (où χ_M est la susceptibilité magnétique molaire pour un ion cuivre(II)) est présenté Figure 7.21.

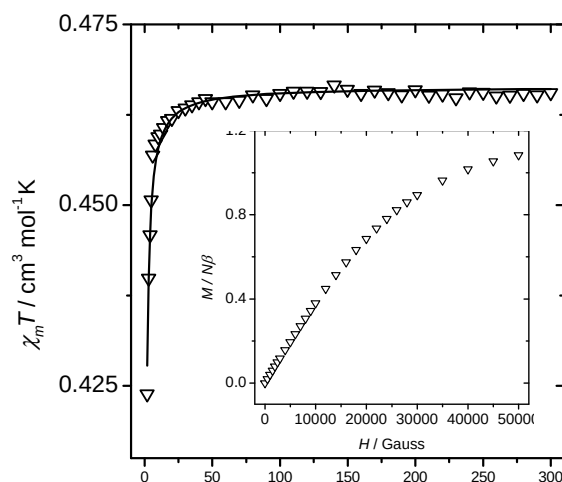


Figure 7.21 Graphiques du polymère **18**. $\chi_M T$ vs T et $M/N\beta$ vs H (à l'intérieur).

Le lissage a été fait à partir de la formule de $\chi_M T$ vs T pour un système monodimensionnel de $S = \frac{1}{2}$, donnée dans le livre de Kahn.^[20] Le couplage J est de $-0,19 \text{ cm}^{-1}$, ce qui indique un couplage antiferromagnétique très faible. En outre, la magnétisation suit parfaitement la loi de Brillouin pour un électron, confirmant que le couplage est négligeable. Le spectre EPR (Figure 7.22) est caractéristique d'une symétrie axiale, avec $g(\text{perpendiculaire}) = 2,06$ et $g(\text{parallèle}) = 2,23$. De ce fait, $g(\text{parallèle}) > g(\text{perpendiculaire}) > 2,00$, indique que l'électron célibataire (magnétique) est dans l'orbitale x^2-y^2 en accord avec la géométrie de la chaîne. Le couplage magnétique est donc fait à travers les orbitales z^2 , où il n'y a presque pas de densité électronique (distance Cu—O = $2,59 \text{ \AA}$), ce que confirme la valeur de J , presque nulle. Tous ces faits indiquent que le composé peut être considéré, d'un point de vu magnétique, comme mononucléaire, alors que cristallographiquement, il s'agit d'une chaîne.

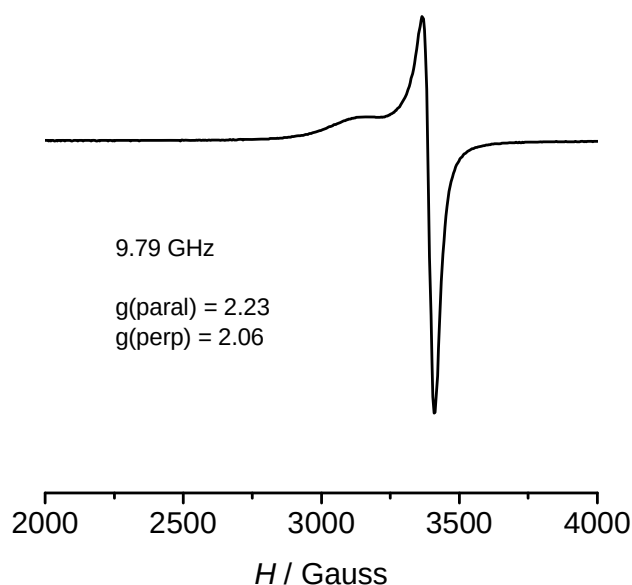


Figure 7.22 Spectre EPR du composé **18**.

7.4 Conclusion

Nous avons synthétisé un polymère supposé et un polymère de cuivre(II) ayant pour ligand la **TERPY**, ainsi que trois complexes mononucléaires. Le deuxième polymère et les composés mononucléaires ont été caractérisés cristallographiquement et spectroscopiquement. Les études de voltamétrie cyclique réalisées montrent l'oxydoréduction du centre métallique pour les composés **15**, **16** et **18**. Le deuxième polymère, **18**, présente un très faible couplage antiferromagnétique, alors qu'il s'agit d'une chaîne en cristallographie, il est considéré comme mononucléaire d'un point de magnétique.

7.5 Références

- [1] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20.
- [2] G. Gasser, Thèse, Université de Neuchâtel **2004**.

- [3] T. Rojo, M. I. Arriortua, J. Ruiz, J. Darriet, G. Villeneuve, D. Beltran-Porter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 285.
- [4] J. Valdes-Martinez, D. Salazar-Mendoza, R. A. Toscano, *Acta Cryst. E* **2002**, 58, m712.
- [5] G. Gasser, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, *Acta Cryst. E* **2004**, 60, m244.
- [6] J. V. Folgado, E. Coronado, D. Beltran-Porter, T. Rojo, A. Fuertes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 237.
- [7] J. V. Folgado, R. Ibanez, E. Coronado, D. Beltran, J. M. Savariault, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 19.
- [8] J. Cano, G. D. Munno, J. L. Sanz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1915.
- [9] X. Solans, M. Aguilo, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve, M. Verdager, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 775.
- [10] I. Castro, J. Faus, M. Julve, A. Gleizes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1937.
- [11] W. Henke, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2858.
- [12] R. Allamann, S. Kremer, D. Kucharczyk, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 85, L19.
- [13] A. C. Sant'Ana, W. A. Alves, R. H. A. Santos, A. M. D. Ferreira, M. L. A. Temperini, *Polyhedron* **2003**, 22, 1673.
- [14] C. Munoz, R. Ruiz, M. Mollar, F. Lloret, M. Julve, X. Solans, *Acta Cryst. C* **1992**, 48, 2111.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [16] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, A46, C-34.
- [17] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 12, S1.
- [19] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. v. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [20] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, **1993**.

**8. Un cristal « éponge » - Un complexe chiral
de cuivre(II) ayant pour ligand un dérivé de
2,2'-terpyridine**

➤ Résumé

Deux complexes « éponges » de cuivre(II) ayant respectivement pour ligands les composés 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-6,8-méthanoisoquinolin-3-yl)-pyridine (+) et (-) ont été synthétisés et caractérisés cristallographiquement. Ces composés possèdent des cavités contenant des molécules d'eau, ces dernières pouvant être retirées et réintroduites de manière réversible.

8.1 Introduction

Les ligands chiraux 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-6,8-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridine (+) et (-) (**TERPY-CHI**) ont été synthétisés et caractérisés par le groupe de Von Zelewsky (Figure 8.1).^[1]

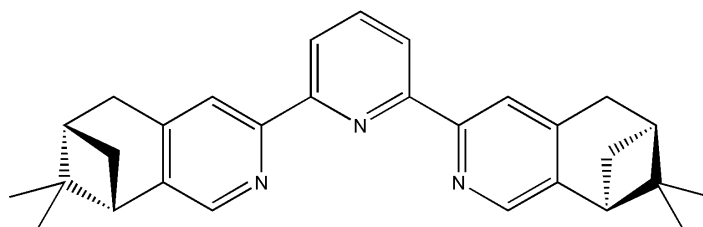


Figure 8.1 Ligand **TERPY-CHI**.^[1]

Ces ligands sont composés de terpyridines, sur lesquelles des groupements pinènes ont été greffés. Seuls quelques complexes mono- et dinucléaires de ruthénium(II) (Figure 8.2),^[1, 2] et des complexes mononucléaires de lanthanides^[3] ont été synthétisés et caractérisés.

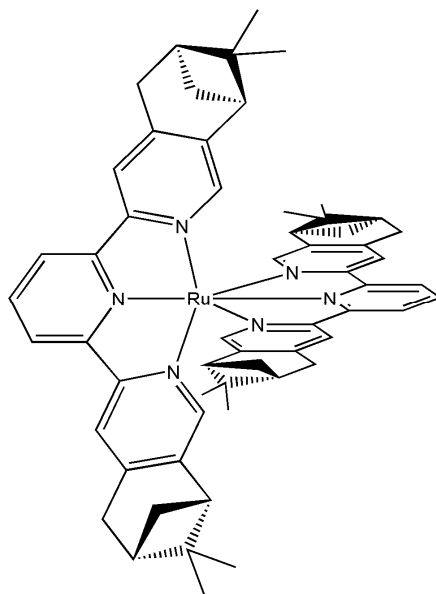


Figure 8.2 Complexe de ruthénium(II).^[1]

Von Zelewsky et *al.* ont également synthétisé les ligand 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-5,7-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridine (+) et (-) (Figure 8.3).^[1]

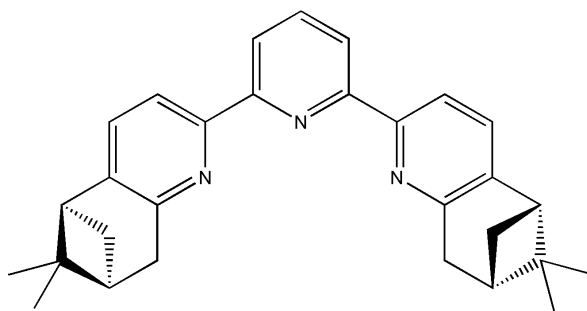


Figure 8.3 Ligand 2,6-bis(7,7-diméthyl-5,6,7,8-tétrahydro-5,7-méthanoisoquinolin-3-yl)pyridine.^[1]

La différence avec les ligands précédents est la position de greffage des pinènes. Seuls quatre complexes mononucléaires de rhodium(III),^[1] ruthénium(II),^[1] cobalt(II) ^[4] et fer(II) ^[4] contenant ce ligand ont été synthétisés et caractérisés.

Nous reportons ici la synthèse et la caractérisation cristallographique et spectroscopique de deux complexes de cuivre(II), **19** et **23** (Figure 8.4), ayant pour ligands **TERPY-CHI(+)** et **TERPY-CHI(-)**. Les unités de ces complexes forment des cavités contenant

des molécules d'eau, qui sont libérées en chauffant et qui peuvent être, pour certaines, réintroduites sous atmosphère humide. Ce mécanisme est totalement réversible. Une étude de calorimétrie d'immersion a été effectuée sur le composé **19**. Une étude cristallographique a également été réalisée sur les composés, **20**, **21**, **22**, **23** et **24** (Figure 8.4), obtenus lors des pertes et réintroductions des molécules d'eau.

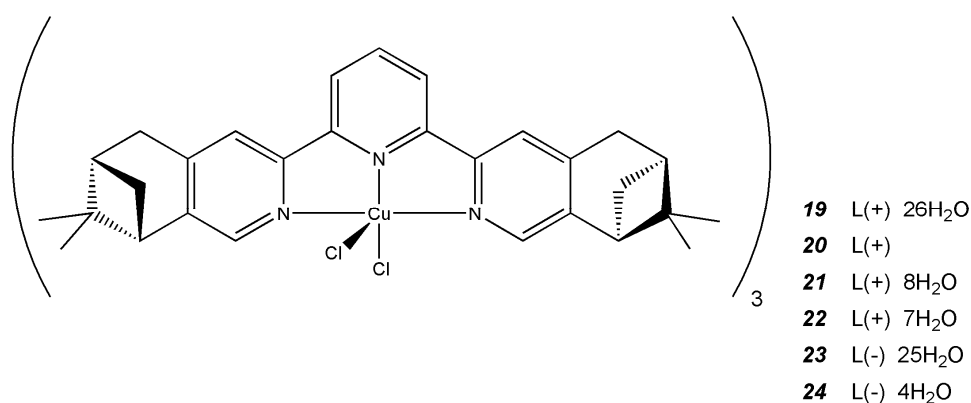


Figure 8.4 Complexes **19**, **20**, **21**, **22**, **23** et **24**.

8.2 Partie expérimentale

8.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Les ligands **TERPY-CHI(+)** et **TERPY-CHI(-)** ont été fournis par le Dr. O. Mamula qui les avait synthétisés durant sa thèse chez le Pr. Von Zelewsky.

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930, dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les courbes de TG ont été obtenues à l'aide d'un module de thermogravimétrie METTLER 4000. Un échantillon d'environ 20 mg est placé dans un creuset en oxyde d'aluminium fermé et chauffé à la vitesse de 2°C·min⁻¹

(flux d'azote $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) sous pression atmosphérique. La mesure de calorimétrie d'immersion a été réalisée à 293 K sur des échantillons de 14-20 mg avec un calorimètre de type TIAN-CALVET (Figure 8.5).^[5-7]

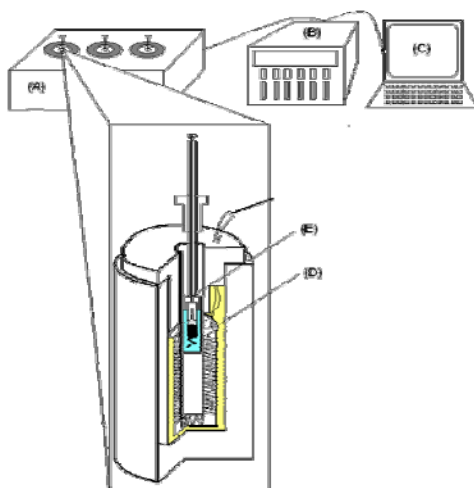


Figure 8.5 Calorimètre de type TIAN-CALVET.

L'échantillon dégazé a été placé dans une cellule calorimétrique (E), puis immergé dans un bain d'eau (A) contrôlé par un système thermorégulateur LUDA MS. Le flux thermique est assuré par des thermocouples Cu/constanan (D) connectés à un nano-voltmètre PREMA 8017 (B). L'intégrale de la courbe, $V = f(t)$, est proportionnelle à l'énergie générée durant le processus d'immersion, $\Delta_i H$, typiquement comprise entre $|1|$ et $|10|$ J. Les données ont été traitées par ordinateur (C). La calibration normale du système calorimétrique a été réalisée à l'aide d'une résistance électrique. La précision varie entre 3 et 4%, en fonction de l'énergie absolue libérée durant la procédure et de la quantité de matière utilisée. L'enthalpie d'immersion a été calculée dans le cadre de la théorie de Dubinin.^[5, 7-9]

8.2.2 Synthèse des complexes **19** et **23**

La même procédure a été utilisée pour les deux ligands **TERPY-CHI(+)** et **TERPY-CHI(-)**.

Une solution aqueuse (10 ml) de chlorure de cuivre(II) dihydraté (1 éq., 0,095 mmol, 16 mg) et de ligand (1 éq., 0,095 mmol, 40 mg) est chauffée à reflux pendant 24h. Après évaporation du solvant, le solide bleu obtenu est dissous dans un mélange eau / acétonitrile (5 ml / 10 ml). La solution est laissée environ deux semaines à ta, ce qui permet d'obtenir les complexes **19** et **23** sous la forme de cristaux bleu-vert.

UV-Vis **19** (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), EtOH) : 238 (1372745) ; 298 (473796) ; 340 (498144) ; 354 (470041).

UV-Vis **23** (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), EtOH) : 238 (996262) ; 298 (345215) ; 340 (364634) ; 354 (347543).

8.2.3 Analyses radiocristallographiques

8.2.3.1 Complexe **19**

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[10] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure n'a pu être résolue entièrement, du fait que le composé a cristallisé dans une « super-cell ». Les données spécifiques au cristal figurent tout de même dans le Tableau 8.1.

Un cristal « éponge » - Un complexe chiral de cuivre(II) ayant pour ligand un dérivé de 2,2'-terpyridine

Tableau 8.1 Données cristallographiques de composés **19**, **20**, **21** et **22**.

	19	20	21	22
Formule brute	C ₂₆₁ H ₃₃₁ Cl ₁₈ Cu ₉ N ₂₇ O ₂₆	C ₈₇ H ₉₃ Cl ₆ Cu ₃ N ₉	C ₈₇ H ₁₀₉ Cl ₆ Cu ₃ N ₉ O ₈	C ₈₇ H ₁₀₇ Cl ₆ Cu ₃ N ₉ O ₇
<i>M_r</i> (g·mol ⁻¹)	5472,65	1668,02	1812,15	1794,14
Forme, couleur	aiguille, bleu	aiguille, bleu	aiguille, bleu	aiguille, bleu
Système cristallin, groupe d'espace	Hexagonal, <i>P</i> 6 ₃	Hexagonal, <i>P</i> 6 ₃	Hexagonal, <i>P</i> 6 ₃	Hexagonal, <i>P</i> 6 ₃
Temperature (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	37,2232(11) ; 37,2232(11) ; 33,1115(11)	37,1966(14) ; 37,1966(14) ; 10,9233(4)	37,2122(17) ; 37,2122(17) ; 10,9968(4)	37,263(2) ; 37,263(2) ; 11,0033(6)
α, β, γ (°)	90 ; 90 ; 120	90 ; 90 ; 120	90 ; 90 ; 120	90 ; 90 ; 120
<i>V</i> (Å ³)	39731,6(22)	13088,5(8)	13187,7(10)	13231,5(12)
<i>Z</i>	6	6	6	6
Type de radiation	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0,96	0,96	0,96	0,96
Taille du cristal (mm)	0,4 × 0,2 × 0,1	0,5 × 0,2 × 0,1	0,5 × 0,2 × 0,1	0,5 × 0,2 × 0,1
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer
Correction d'absorption	aucune	multi-scan MULscanABS	aucune	aucune
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	-	0,653 ; 0,736	-	-
<i>R_{int}</i>	0,1801	0,162	0,079	0,324
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,1478 ; 0,1543 ; 0,849	0,116 ; 0,145 ; 1,67	0,132 ; 0,163 ; 2,47	0,125 ; 0,314 ; 0,97
No. de réflexions	82675	15099	15640	15763
No. de paramètres	3012	520	535	533
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,68 ; -0,56	1,00 ; -0,67	1,42 ; -0,96	0,84 ; -0,67

8.2.3.2 Complexes 20, 21 et 22

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[10] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[11] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[11] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $||F_0|-|F_c||$, et introduits en positions calculées. Les données spécifiques aux cristaux figurent dans le Tableau 8.1.

8.2.3.3 Complexe 23

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[10] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure n'a pu être résolue entièrement, du fait que le composé a cristallisé dans une « super-cell ». Les données spécifiques au cristal figurent tout de même dans le Tableau 8.2.

8.2.3.4 Complexe 24

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[10] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[11] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[11] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $||F_0|-|F_c||$, et introduits en positions calculées. Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 8.2.

Un cristal « éponge » - Un complexe chiral de cuivre(II) ayant pour ligand un dérivé de 2,2'-terpyridine

Tableau 8.2 Données cristallographiques des composés **23** et **24**.

	23	24
Formule brute	C ₂₆₁ H ₂₇₉ Cl ₁₈ Cu ₉ N ₂₇ O ₁₀	C ₈₇ H ₁₀₁ Cl ₆ Cu ₃ N ₉ O ₄
M_r (g·mol ⁻¹)	5164,25	1740,09
Forme, couleur	aiguille, bleu	aiguille, bleu
Système cristallin, groupe d'espace	Hexagonal, $P6_3$	Hexagonal, $P6_3$
Température (K)	173(2)	173(2)
a, b, c (Å)	37,2121(13) ; 37,2121(13) ; 33,1269(13)	37,256(2) ; 37,256(2) ; 10,8982(5)
α, β, γ (°)	90 ; 90 ; 120	90 ; 90 ; 120
V (Å ³)	39726,4(25)	13099,8(12)
Z	6	6
Type de radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0,95	0,96
Taille du cristal (mm)	0,3 × 0,3 × 0,2	0,5 × 0,2 × 0,1
Diffractomètre	STOE IPDS diffractometer	STOE IPDS diffractometer
Correction d'absorption	aucune	aucune
R_{int}	0,1672	0,150
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,1043 ; 0,2183 ; 0,929	0,109 ; 0,180 ; 1,30
No. de réflexions	91500	14215
No. de paramètres	2892	546
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	1,06 ; -0,62	1,15 ; -0,70

8.3 Résultats et discussion

8.3.1 Synthèse

Les complexes **19** et **23** ont été obtenus en effectuant la complexation du chlorure de cuivre(II) sur respectivement les ligands **TERPY-CHI(+)** et **TERPY-CHI(-)** (Figure 8.6).

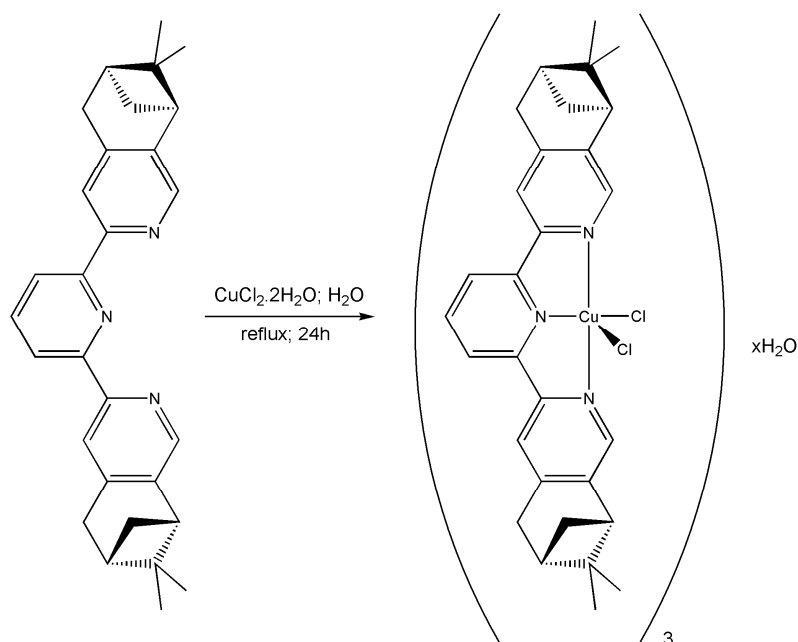


Figure 8.6 Voie de synthèse des complexes **19** et **23**.

Une analyse thermogravimétrique (TG) à 180°C a ensuite été effectuée sur les complexes **19** et **23**, ce qui a permis d'obtenir les complexes **20** et **24**. Le complexe **20** a été placé sous atmosphère humide pendant une semaine, ce qui a permis d'obtenir le composé **21**.

D'autre part, une partie du complexe **19** a été séchée à température ambiante, le composé **22** étant ainsi obtenu.

8.3.2 Cristallographie des complexes **19**, **20**, **21** et **22**

Complexe **19**

Le complexe **19** a formé des cristaux utilisables pour l'analyse radiocristallographique, mais recristallise dans une maille trigonale $P3_1$, telle que $a = b = 37,2232 \text{ \AA}$ et $c = 33,1115 \text{ \AA}$. Les très grandes valeurs des longueurs des axes posent des problèmes pour la résolution de la structure. L'empilement cristallin représenté Figure 8.7 a été obtenu après une résolution partielle de la structure.

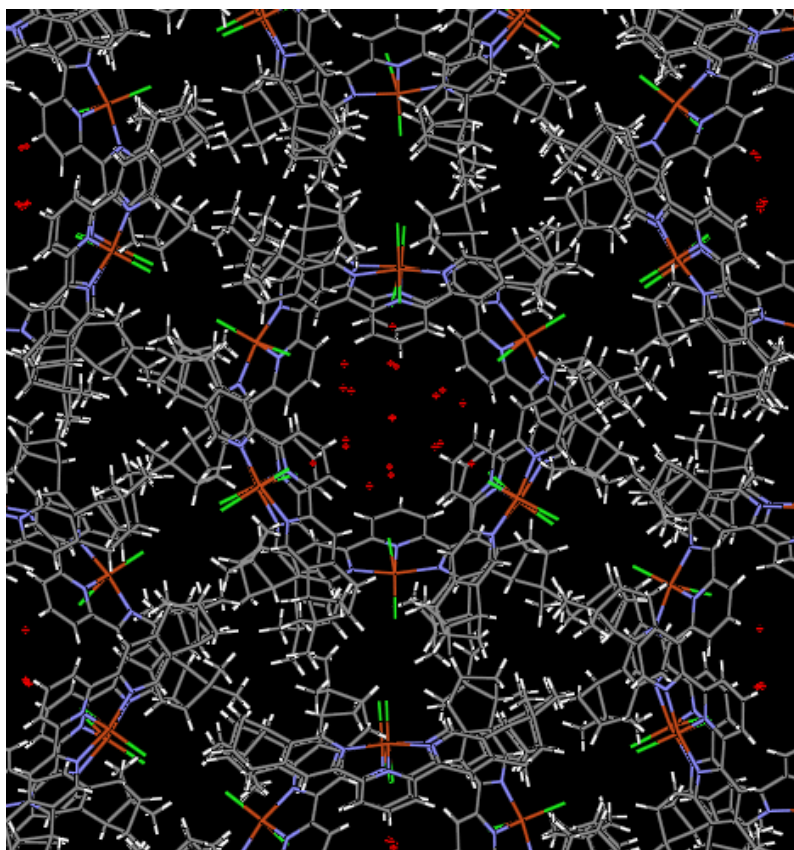


Figure 8.7 Empilement cristallin du complexe **19**.

Cet empilement cristallin nous montre que les différentes entités [$(\text{TERPY-CHI})\text{CuCl}_2$] forment des espèces de cônes, dans lesquels des molécules d'eau sont encapsulées. Afin de voir si ces cavités peuvent être « vidées », une TG a été effectuée sur le complexe **19**.

Suite à la TG de **19**, toutes les molécules d'eau contenues dans les cavités sont libérées aux environs de 80°C (Figure 8.8).

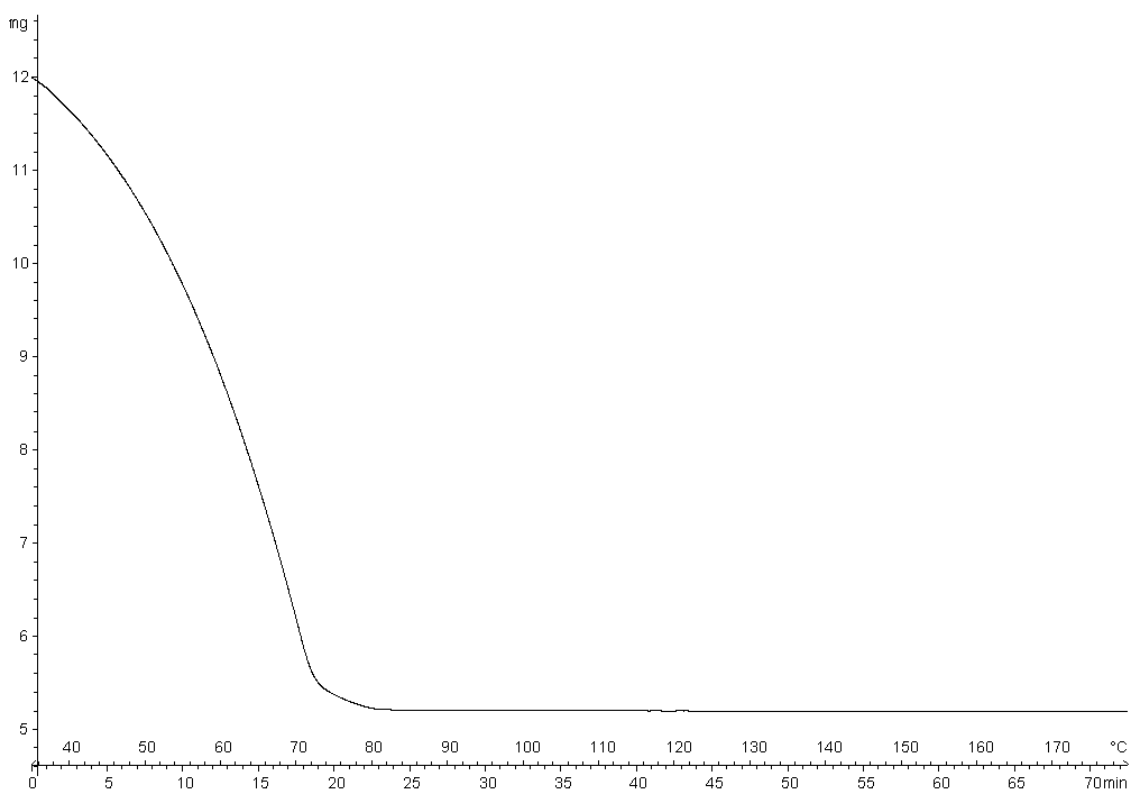


Figure 8.8 Spectre de TG du complexe **19**.

Suite à cette TG, le complexe **20** est obtenu. Les monocristaux sont encore utilisables pour la diffraction aux rayons X.

*Complexe **20***

La structure cristallographique du composé **20** montre qu'il ne contient plus de molécules d'eau. De plus, les cavités restent intactes, comme nous le montre l'empilement cristallin (Figure 8.9).

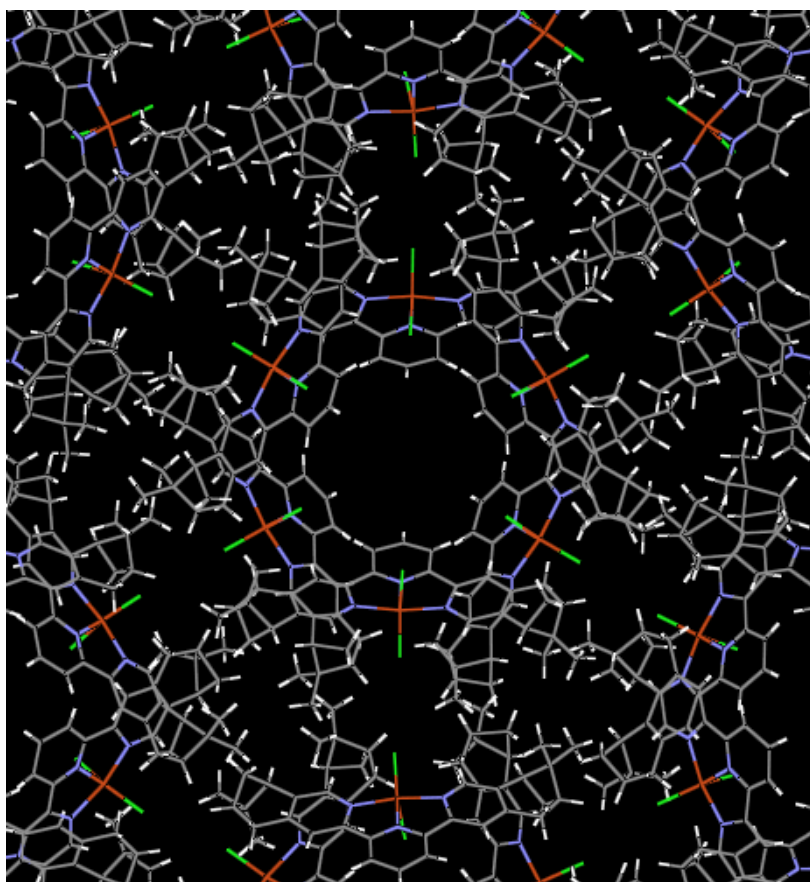


Figure 8.9 Empilement cristallin du complexe **20**.

Le composé **20** est composé de trois unités mononucléaires neutres. Ces trois unités ne sont pas tout à fait équivalentes, les valeurs des angles et des longueurs de liaisons diffèrent quelque peu.

Les unités sont des pyramides distordues à base carrée où le cation cuivre(II) est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY-CHI** et un atome de chlore. La sphère de coordination est complétée par un autre atome de chlore. Les longueurs de liaisons Cu1—N1, Cu1—N3, Cu2—N4, Cu2—N6, Cu3—N7 et Cu3—N9 concordent avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[12] alors que les liaisons Cu1—N2, Cu2—N5 et Cu3—N8 sont plus courtes. De même, les longueurs de liaisons Cu1—Cl2, Cu2—Cl3 et Cu3—Cl5 sont en accord avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—Cl = 2,269 Å),^[12] alors que les

liaisons Cu1—Cl1, Cu2—Cl4 et Cu3—Cl6 sont plus longues. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques des trois unités constituant le complexe **20** sont donnés dans le Tableau 8.3.

Tableau 8.3 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques des trois unités constituant le complexe **20**.

<i>Unité 1</i>	<i>Unité 2</i>	<i>Unité 3</i>
Cu1—Cl2 = 2,233(3)	Cu2—Cl3 = 2,222(3)	Cu3—Cl5 = 2,237(4)
Cu1—Cl1 = 2,468(3)	Cu2—Cl4 = 2,472(3)	Cu3—Cl6 = 2,462(4)
Cu1—N1 = 2,036(8)	Cu2—N4 = 2,055(9)	Cu3—N7 = 2,035(8)
Cu1—N2 = 1,961(9)	Cu2—N5 = 1,934(11)	Cu3—N8 = 1,949(10)
Cu1—N3 = 2,009(7)	Cu2—N6 = 2,007(10)	Cu3—N9 = 2,026(8)
Cl1—Cu1—Cl2 = 105,62(14)	Cl3—Cu2—Cl4 = 108,22(15)	Cl5—Cu3—Cl6 = 106,65(16)
Cl2—Cu1—N1 = 98,4(2)	Cl3—Cu2—N4 = 99,4(3)	Cl5—Cu3—N7 = 99,1(3)
Cl2—Cu1—N2 = 158,9(3)	Cl3—Cu2—N5 = 156,5(5))	Cl5—Cu3—N8 = 156,0(4)
Cl2—Cu1—N3 = 99,5(2)	Cl3—Cu2—N6 = 98,6(3)	Cl5—Cu3—N9 = 97,6(3)
Cl1—Cu1—N1 = 91,8(2)	Cl4—Cu2—N4 = 93,7(3)	Cl6—Cu3—N7 = 95,7(3)
Cl1—Cu1—N2 = 95,5(3)	Cl4—Cu2—N5 = 95,2(4)	Cl6—Cu3—N8 = 97,3(3)
Cl1—Cu1—N3 = 97,6(2)	Cl4—Cu2—N6 = 95,1(3)	Cl6—Cu3—N9 = 92,0(3)
N1—Cu1—N2 = 80,4(3)	N4—Cu2—N5 = 77,3(5)	N7—Cu3—N8 = 79,9(4)
N1—Cu1—N3 = 156,7(3)	N4—Cu2—N6 = 156,3(4)	N7—Cu3—N9 = 158,8(4)
N2—Cu1—N3 = 77,6(3)	N5—Cu2—N6 = 80,0(4)	N8—Cu3—N9 = 79,5(4)

Complexe 21

Les monocristaux récupérés après TG ont été placés durant huit jours dans un pilulier ouvert, lui-même placé dans un cristallisateur contenant de l'eau. Cette manipulation a été réalisée afin d'observer si le composé est capable de capturer à nouveau de l'eau dans ses cavités. Le complexe **21**, toujours sous la forme de monocristaux utilisables en diffraction des rayons X, a ainsi été obtenu.

L'empilement cristallin de ce composé montre qu'il contient à nouveau des molécules d'eau dans ses cavités (Figure 8.10).

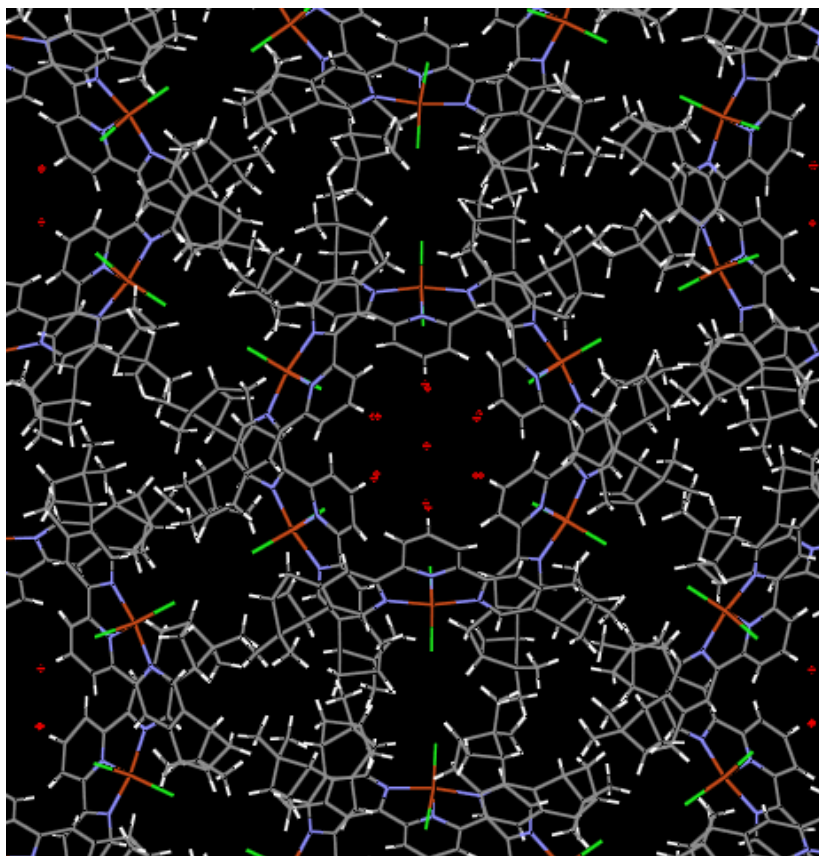


Figure 8.10 Empilement cristallin du complexe **21**.

Le complexe **21** est composé de trois unités mononucléaires neutres, ainsi que de huit molécules d'eau. Tout comme pour le composé **20**, ces trois unités ne sont pas tout à fait équivalentes, les valeurs des angles et des longueurs de liaisons diffèrent quelque peu.

Les unités sont des pyramides distordues à base carrée où le cation cuivre(II) est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY-CHI** et un atome de chlore. La sphère de coordination est complétée par un autre atome de chlore. Les longueurs Cu1—N1, Cu1—N3 et Cu2—N4 concordent avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[12] alors que les liaisons Cu1—N2,

Cu2—N5, Cu3—N7 et Cu3—N8 sont plus courtes et que les liaisons Cu2—N6 et Cu3—N9 sont plus longues. De même, les longueurs de liaisons Cu1—Cl2, Cu2—Cl3 et Cu3—Cl5 sont légèrement plus courtes que les valeurs moyennes de la littérature (Cu—Cl = 2,269 Å),^[12] alors que les liaisons Cu1—Cl1, Cu2—Cl4 et Cu3—Cl6 sont largement plus longues. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques des trois unités constituant le complexe **21** sont donnés dans le Tableau 8.4.

Tableau 8.4 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques des trois unités constituant le complexe **21**.

<i>Unité 1</i>	<i>Unité 2</i>	<i>Unité 3</i>
Cu1—Cl2 = 2,215(4)	Cu2—Cl3 = 2,216(5)	Cu3—Cl5 = 2,215(4)
Cu1—Cl1 = 2,494(4)	Cu2—Cl4 = 2,449(4)	Cu3—Cl6 = 2,525(5)
Cu1—N1 = 2,026(9)	Cu2—N4 = 2,034(11)	Cu3—N7 = 1,943(16)
Cu1—N2 = 1,960(11)	Cu2—N5 = 1,908(10)	Cu3—N8 = 1,935(12)
Cu1—N3 = 2,031(10)	Cu2—N6 = 2,059(11)	Cu3—N9 = 2,078(11)
Cl1—Cu1—Cl2 = 105,19(16)	Cl3—Cu2—Cl4 = 103,9(2)	Cl5—Cu3—Cl6 = 106,19(18)
Cl2—Cu1—N1 = 99,1(3)	Cl3—Cu2—N4 = 97,8(3)	Cl5—Cu3—N7 = 98,5(4)
Cl2—Cu1—N2 = 158,8(3)	Cl3—Cu2—N5 = 158,0(4)	Cl5—Cu3—N8 = 157,4(5)
Cl2—Cu1—N3 = 98,2(3)	Cl3—Cu2—N6 = 100,2(3)	Cl5—Cu3—N9 = 98,7(4)
Cl1—Cu1—N1 = 96,2(3)	Cl4—Cu2—N4 = 91,5(3)	Cl6—Cu3—N7 = 93,8(4)
Cl1—Cu1—N2 = 96,0(3)	Cl4—Cu2—N5 = 98,0(4)	Cl6—Cu3—N8 = 96,4(5)
Cl1—Cu1—N3 = 90,9(3)	Cl4—Cu2—N6 = 95,2(3)	Cl6—Cu3—N9 = 98,7(4)
N1—Cu1—N2 = 79,2(4)	N4—Cu2—N5 = 79,3(5)	N7—Cu3—N8 = 78,8(5)
N1—Cu1—N3 = 158,9(4)	N4—Cu2—N6 = 158,7(4)	N7—Cu3—N9 = 158,3(5)
N2—Cu1—N3 = 80,2(4)	N5—Cu2—N6 = 79,7(5)	N8—Cu3—N9 = 80,2(5)

Complexe **22**

D'autre part, certains monocristaux du composé **19** ont été sortis du solvant et laissés sécher à l'air libre. Après six semaines, une analyse RX a été réalisée. Le composé **22** a ainsi été obtenu.

L'empilement cristallin de ce composé montre qu'il contient des molécules d'eau dans ses cavités, mais pas le même nombre que le composé **19**, ni que le composé **21** (Figure 8.11).

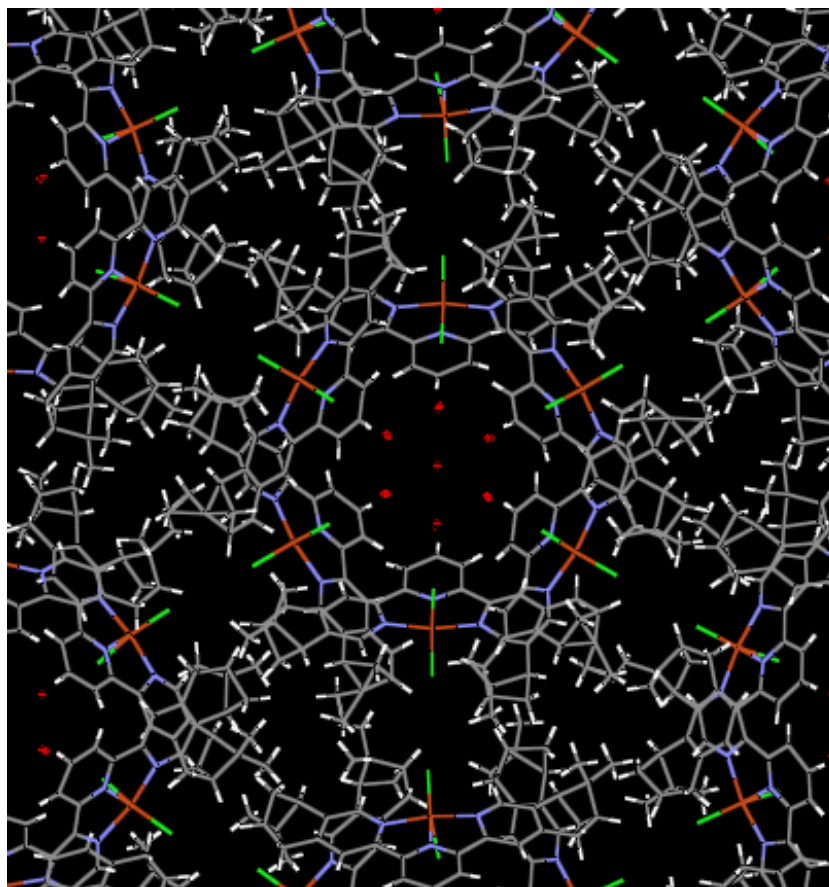


Figure 8.11 Empilement cristallin du complexe **22**.

Le complexe **22** est composé de trois unités mononucléaires neutres, tout comme les composés précédents, et de sept molécules d'eau. Comme pour les autres composés, ces trois unités ne sont pas tout à fait équivalentes, les valeurs des angles et des longueurs de liaisons diffèrent quelque peu.

Les unités sont des pyramides distordues à base carrée où le cation cuivre(II) est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY-CHI** et un atome de chlore. La sphère de coordination est complétée par un autre atome de chlore.

Les longueurs Cu1—N1, Cu1—N3 et Cu2—N6 concordent avec les valeurs moyennes de la littérature (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[12] alors que les liaisons Cu1—N2, Cu2—N4, Cu2—N5, Cu3—N8 et Cu3—N9 sont plus courtes et que la liaison Cu3—N7 est plus longue. De même, les longueurs de liaisons Cu1—Cl2, Cu2—Cl3 et Cu3—Cl5 sont plus courtes que les valeurs moyennes de la littérature (Cu—Cl = 2,269 Å),^[12] alors que les liaisons Cu1—Cl1, Cu2—Cl4 et Cu3—Cl6 sont largement plus longues. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles caractéristiques des trois unités constituant le complexe **22** sont donnés dans le Tableau 8.5.

Tableau 8.5 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques des trois unités constituant le complexe **22**.

<i>Unité 1</i>	<i>Unité 2</i>	<i>Unité 3</i>
Cu1—Cl2 = 2,224(5)	Cu2—Cl3 = 2,226(6)	Cu3—Cl5 = 2,218(5)
Cu1—Cl1 = 2,500(5)	Cu2—Cl4 = 2,462(6)	Cu3—Cl6 = 2,526(6)
Cu1—N1 = 2,031(14)	Cu2—N4 = 2,016(14)	Cu3—N7 = 2,082(17)
Cu1—N2 = 1,946(14)	Cu2—N5 = 1,917(16)	Cu3—N8 = 1,938(16)
Cu1—N3 = 2,028(11)	Cu2—N6 = 2,050(16)	Cu3—N9 = 2,006(18)
Cl1—Cu1—Cl2 = 104,8(2)	Cl3—Cu2—Cl4 = 104,6(3)	Cl5—Cu3—Cl6 = 106,9(2)
Cl2—Cu1—N1 = 98,2(4)	Cl4—Cu2—N4 = 100,4(5)	Cl5—Cu3—N7 = 98,3(6)
Cl2—Cu1—N2 = 159,3(4)	Cl4—Cu2—N5 = 157,7(7)	Cl5—Cu3—N8 = 156,9(8)
Cl2—Cu1—N3 = 99,3(4)	Cl4—Cu2—N6 = 97,9(4)	Cl5—Cu3—N9 = 98,8(5)
Cl1—Cu1—N1 = 91,3(4)	Cl3—Cu2—N4 = 95,6(5)	Cl6—Cu3—N7 = 93,5(5)
Cl1—Cu1—N2 = 95,8(4)	Cl3—Cu2—N5 = 97,5(6)	Cl6—Cu3—N8 = 96,2(7)
Cl1—Cu1—N3 = 96,3(4)	Cl3—Cu2—N6 = 91,3(4)	Cl6—Cu3—N9 = 94,2(6)
N1—Cu1—N2 = 80,2(5)	N4—Cu2—N5 = 80,1(7)	N7—Cu3—N8 = 79,6(8)
N1—Cu1—N3 = 158,4(5)	N4—Cu2—N6 = 158,1(6)	N7—Cu3—N9 = 158,2(7)
N2—Cu1—N3 = 78,9(5)	N5—Cu2—N6 = 78,5(6)	N8—Cu3—N9 = 79,6(8)

8.3.3 Cristallographie des complexes **23** et **24**

*Complexe **23***

Le complexe **23**, tout comme le complexe **19**, a formé des cristaux utilisables pour l'analyse RX, mais recristallise dans une maille hexagonale $P6_3$, telle que $a = b = 37,2121 \text{ \AA}$ et $c = 33,1269 \text{ \AA}$. Les très grandes valeurs des longueurs des axes posent des problèmes pour la résolution de la structure. L'empilement cristallin représenté Figure 8.12 a été obtenu après une résolution partielle de la structure.

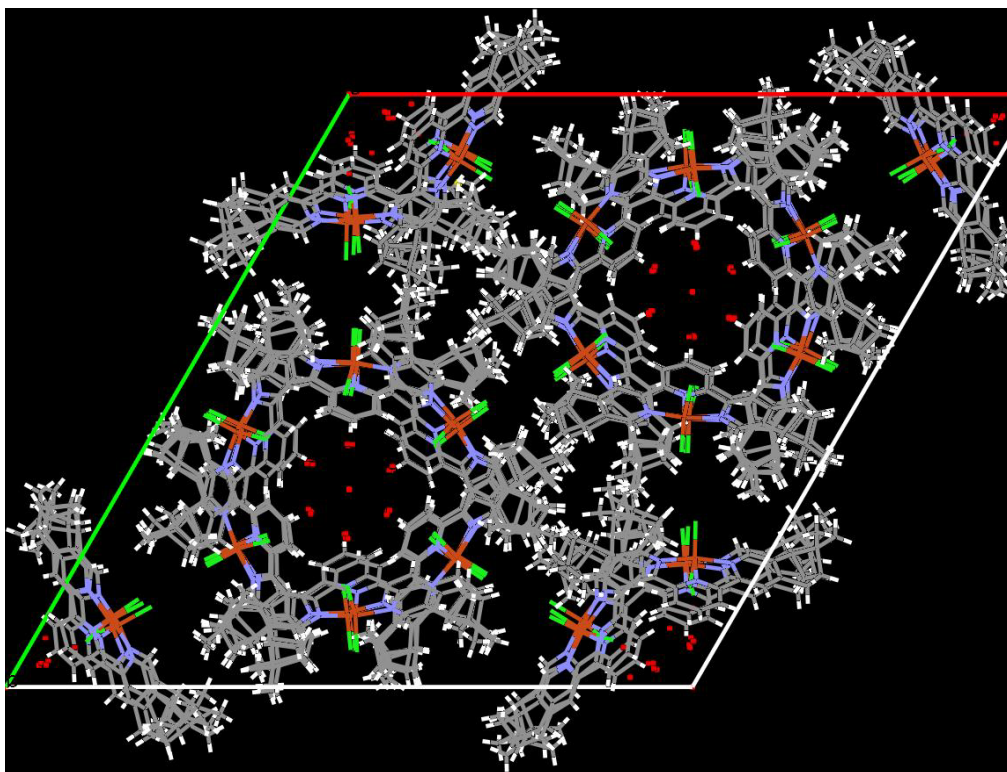


Figure 8.12 Empilement cristallin du complexe **23**.

Selon l'analyse thermogravimétrique de **23**, toutes les molécules d'eau contenues dans les cavités sont perdues aux environs de 70°C , soit 10°C avant celles du complexe **19** (Figure 8.13).

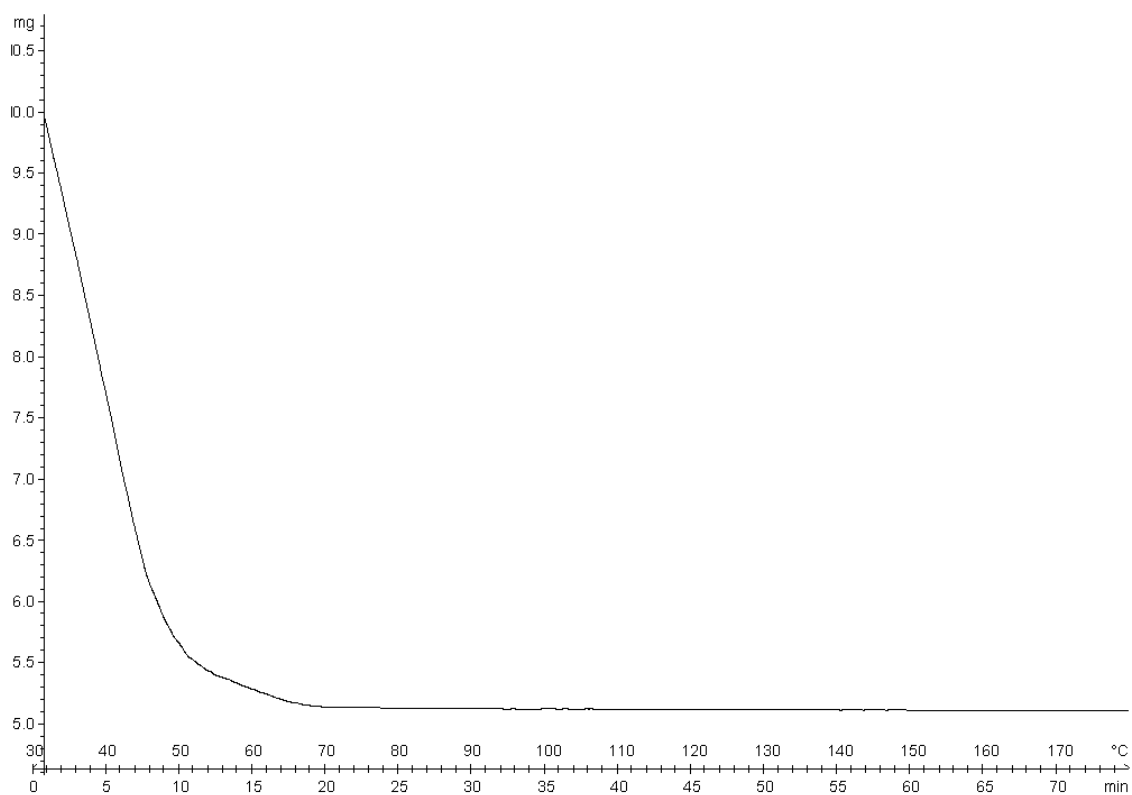


Figure 8.13 Spectre de TG du complexe **23**.

Suite à cette TG, le complexe **24** est obtenu. Les monocristaux sont encore utilisables pour la diffraction des rayons X.

Complexe 24

L'analyse RX montre que le temps écoulé entre la TG et le passage aux rayons X a été trop long, car des molécules d'eau se sont réinsérées dans les cavités du composé (Figure 8.14).

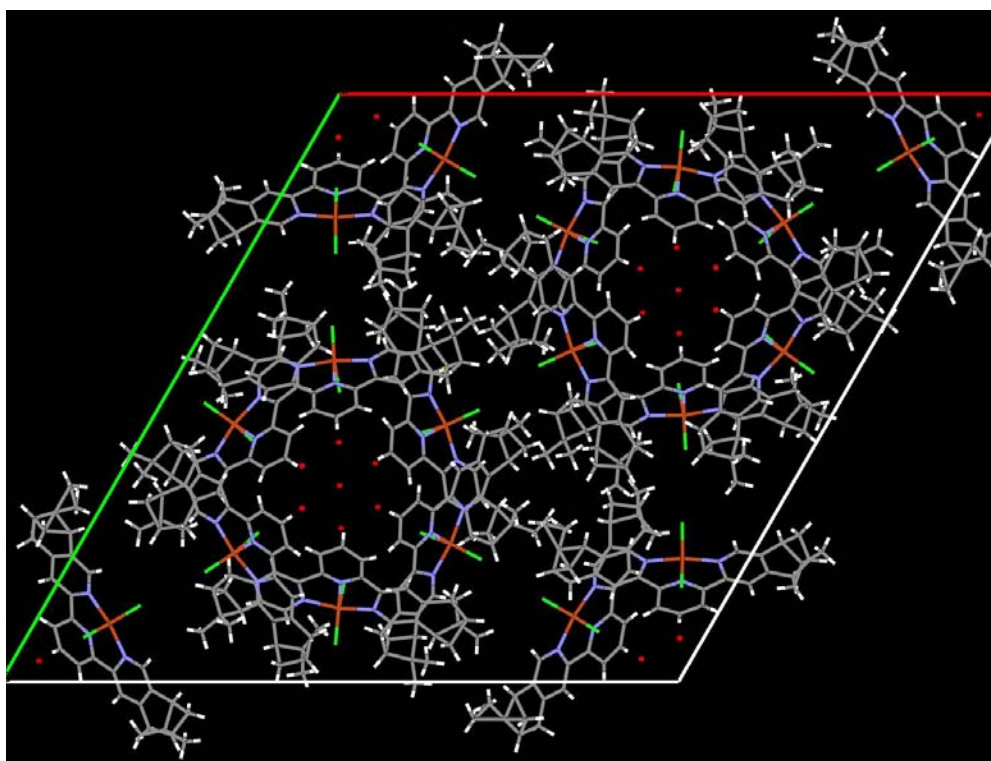


Figure 8.14 Empilement cristallin du complexe **24**.

Le complexe **24** est composé de trois unités mononucléaires neutres et de quatre molécules d'eau. Comme dans les composés précédents, ces trois unités ne sont pas tout à fait équivalentes, les valeurs des angles et des longueurs de liaison diffèrent quelque peu.

Les unités sont des pyramides distordues à base carrée où le cation cuivre(II) est situé au centre du plan carré formé par les trois atomes d'azote du ligand **TERPY-CHI** et un atome de chlore. La sphère de coordination est complétée par un autre atome de chlore. Les longueurs Cu2—N5, Cu2—N6, Cu3—N7 et Cu3—N9 concordent avec les valeurs théoriques (Cu—N = 2,038 Å pour la bipyridine),^[12] alors que les liaisons Cu1—N1, Cu1—N2, Cu1—N3, Cu2—N4 et Cu3—N8 sont plus courtes. De même, les longueurs de liaisons Cu1—Cl2, Cu2—Cl4 et Cu3—Cl6 sont plus courtes que les valeurs théoriques (Cu—Cl = 2,269 Å),^[12] alors que les liaisons Cu1—Cl1, Cu2—Cl3 et Cu3—Cl5 sont plus longues. Les longueurs de liaisons ainsi que les angles

caractéristiques des trois unités constituant le complexe **24** sont donnés dans le Tableau 8.6.

Tableau 8.6 Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) caractéristiques des trois unités constituant le complexe **24**.

<i>Unité 1</i>	<i>Unité 2</i>	<i>Unité 3</i>
Cu1—Cl2 = 2,209(4)	Cu2—Cl4 = 2,224(4)	Cu3—Cl6 = 2,224(5)
Cu1—Cl1 = 2,515(5)	Cu2—Cl3 = 2,489(4)	Cu3—Cl5 = 2,458(5)
Cu1—N1 = 2,004(11)	Cu2—N4 = 2,006(10)	Cu3—N7 = 2,050(11)
Cu1—N2 = 1,915(11)	Cu2—N5 = 1,972(10)	Cu3—N8 = 1,986(13)
Cu1—N3 = 1,990(13)	Cu2—N6 = 2,051(9)	Cu3—N9 = 2,040(12)
Cl1—Cu1—Cl2 = 106,80(18)	Cl3—Cu2—Cl4 = 105,24(17)	Cl5—Cu3—Cl6 = 105,4(2)
Cl2—Cu1—N1 = 99,0(4)	Cl4—Cu2—N4 = 98,2(3)	Cl6—Cu3—N7 = 98,9(4)
Cl2—Cu1—N2 = 159,7(5)	Cl4—Cu2—N5 = 159,4(4)	Cl6—Cu3—N8 = 156,1(5)
Cl2—Cu1—N3 = 97,9(4)	Cl4—Cu2—N6 = 100,00(3)	Cl6—Cu3—N9 = 97,2(4)
Cl1—Cu1—N1 = 92,2(4)	Cl3—Cu2—N4 = 92,0(3)	Cl5—Cu3—N7 = 95,2(3)
Cl1—Cu1—N2 = 93,5(4)	Cl3—Cu2—N5 = 95,3(3)	Cl5—Cu3—N8 = 98,5(5)
Cl1—Cu1—N3 = 94,5(4)	Cl3—Cu2—N6 = 95,8(3)	Cl5—Cu3—N9 = 91,5(4)
N1—Cu1—N2 = 80,8(6)	N4—Cu2—N5 = 80,2(4)	N7—Cu3—N8 = 80,1(5)
N1—Cu1—N3 = 159,2(6)	N4—Cu2—N6 = 157,5(4)	N7—Cu3—N9 = 160,3(5)
N2—Cu1—N3 = 79,1(5)	N5—Cu2—N6 = 78,1(4)	N8—Cu3—N9 = 80,6(5)

8.3.4 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres des deux complexes **19** et **23** sont assez similaires. Ils présentent un épaulement aux environs de 208 nm et quatre pics à 238, 298, 340 et 354 nm (Figure 8.15).

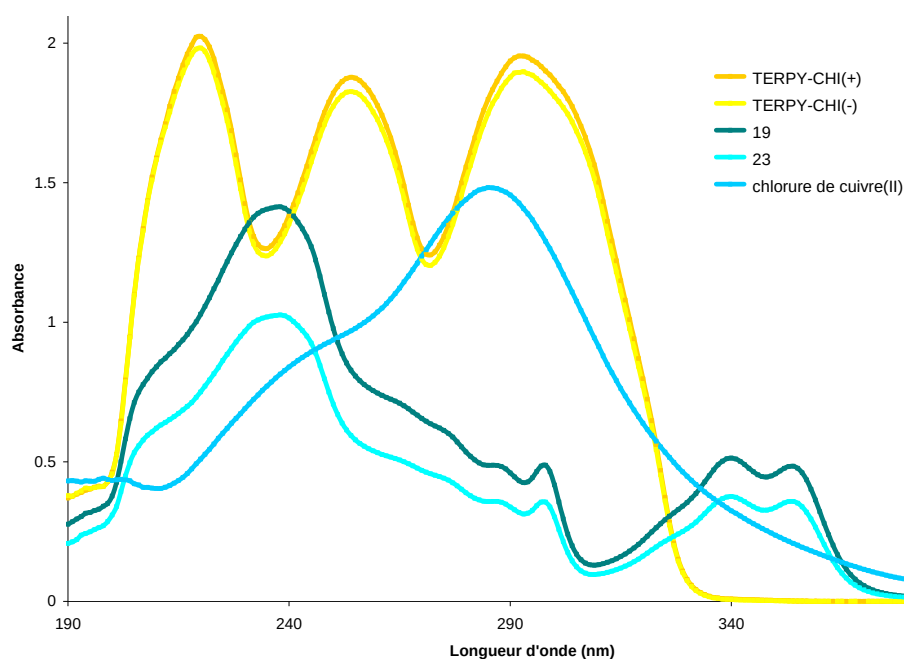


Figure 8.15 Spectres UV-Visible des composés **TERPY-CHI(+)**, **TERPY-CHI(-)**, **19**, **23** et CuCl_2 .

La forme de l'épaule et du pic à 237 nm ressemble au spectre du sel de cuivre(II). Ces deux premiers pics peuvent donc être assimilés à ceux du chlorure de cuivre(II), les trois autres pics pouvant correspondre à ceux du ligand. La complexation aurait donc un effet hypsochrome sur les pics du chlorure de cuivre(II) et un effet bathochrome sur ceux du ligand.

8.3.5 Calorimétrie d'immersion

Des études de calorimétrie d'immersion ont été effectuées sur le composé **19**. Cette technique, très appliquée dans le cas des charbons, fournit un aperçu du remplissage des nanopores.^[6, 13, 14] Des enthalpies d'immersion, $\Delta_i H$, de l'ordre de $-46,0 \pm 2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ de solide ont été obtenues dans l'eau, ce qui correspond à $-251,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de composé **19** (Tableau 8.7). Il est probable que cette valeur reflète essentiellement la chaleur de transformation de **19** vers **20**.

Tableau 8.7 Résumé de la calorimétrie d'immersion sur le composé **19**.

	Solvant	Etat de l'échantillon	Masse de l'échantillon dégazé (g)	Perte en %	$-\Delta_i H$ (J·g ⁻¹)	Etat de l'échantillon après immersion
1	H ₂ O	Echantillon d'origine	0,0180	11,76	47,51	Le composé prend une coloration verte
2	H ₂ O	Echantillon d'origine	0,0216	9,12	44,06	Le composé prend une coloration verte
3	H ₂ O	12h de dégazage avec la pompe primaire	0,0161	9,43	45,84	Le composé prend une coloration verte intense
4	H ₂ O	12h de dégazage avec la pompe primaire	0,0155	9,21	46,53	Le composé prend une coloration verte intense

8.4 Conclusion

Deux complexes « éponges » ayant pour ligand des dérivés de **TERPY** chirale ont été synthétisés. Les unités mononucléaires, [(**TERPY-CHI**)CuCl₂], s'arrangent dans l'espace sous la forme de cavités. Ces dernières contiennent des molécules d'eau qu'il est possible de retirer en chauffant. Ce phénomène est réversible, ainsi, six composés différents contenant un nombre de molécules d'eau variable, avec les deux ligands (+) et (-), ont été obtenus. L'analyse UV-Vis, réalisée sur les deux complexes initiaux, montre

que la complexation a un effet hypsochrome sur les pics du chlorure de cuivre(II) et un effet bathochrome sur ceux du ligand. L'étude calorimétrique confirme, quant à elle, la perte des molécules d'eau et donc la transformation de **19** en **20**.

8.5 Références

- [1] M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli-Evans, A. V. Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 667.
- [2] J. A. Barron, S. Glazier, S. Bernhard, K. Takada, P. L. Houston, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1448.
- [3] G. Muller, J.-C. G. Bünzli, J. P. Riehl, D. Suhr, A. V. Zelewsky, H. Mürner, *Chem. Comm.* **2002**, 1522.
- [4] D. Suhr, D. Lotscher, H. Stoeckli-Evans, A. V. Zelewsky, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 341, 17.
- [5] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, in *Active Carbon*, Marcel Dekker, New-York, **1988**, pp. 119-162.
- [6] F. Stoeckli, D. Hugli-Cleary, T. A. Centeno, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, 18, 1177.
- [7] F. Stoeckli, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, 50, 2265.
- [8] F. Stoeckli, *Porosity in Carbons*, J. Patrick ed., London, **1995**.
- [9] M. M. Dubinin, *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 19, D. A. Cadenhead ed., Academic Press, London, **1975**.
- [10] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [12] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 12, S1.
- [13] F. Stoeckli, *Adsorpt. Sci. Technol.* **1993**, 10, 3.
- [14] F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugli-Cleary, *Fundamentals of adsorption* **1998**, 6, 24.

**9. Synthèse, caractérisation et propriétés
mésomorphes de nouveaux complexes
contenant des ligands dérivés de la 2,2'-
bipyridine**

➤ Résumé

Deux nouveaux ligands dérivés de la 2,2'-bipyridine substituée en 4,4' ont été synthétisés. Le premier de ces ligands, le **BICHOLBIPY**, présente des propriétés mésomorphes, et a été utilisé pour former des complexes avec différents métaux, dans le but d'obtenir des complexes liquides-cristallins. Le second ligand, le **BICHOL10BIPY**, contenant une chaîne aliphatique entre la bipyridine et le cholestérol, ne montre malheureusement pas de propriété liquide-cristalline.

9.1 Introduction

Différents ligands de type 2,2'-bipyridine, substitués en 4,4', ont été synthétisés pour obtenir différentes propriétés, notamment dans le but d'obtenir des complexes mésomorphes. Une étude réalisée par Bruce et *al.*^[1, 2] montre que le cœur 2,2'-bipyridine est un bon précurseur pour l'obtention de phases liquides-cristallines de type smectique C et nématique. Lors de ce travail, les auteurs ont observé des phases nématiques pour des composés bis(4-alkoxyphényl)-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylates, dont la chaîne alkyle varie de un à huit atomes de carbone. Par la suite, Bruce et *al.*^[3-5] et Zhu et *al.*^[6] ont synthétisé divers complexes métalliques contenant des ligands de type 2,2'-bipyridine 4,4'-disubstituée, par des chaînes alkyles, dans le but d'obtenir des surfactants mésomorphes et de préparer des silicates mésoporeux. Kitagawa et *al.*^[7] ont effectué des études électrochimiques sur des complexes de platine(II) contenant des ligands 2,2'-bipyridine substituée en 4,4' par deux branches 3-octyltridécyne. Pucci et *al.*^[8, 9] ont synthétisé des ligands de type dialkyl 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate ne présentant pas de propriété mésomorphe, mais la complexation avec le palladium(II), le zinc(II) et le nickel(II) induit des mésophases de type smectique, grâce à l'auto-assemblage en dimères avec une disposition antiparallèle et une distance intermoléculaire métal—métal courte. Par la suite, Pucci et *al.*^[10] ont synthétisé d'autres ligands, non mésomorphes, de type

hexacaténaire 2,2'-bipyridine 4,4'-disubstituée. La complexation de ces derniers avec le zinc(II) ou le palladium(II) a permis d'obtenir des composés liquides-cristallins présentant des phases colonnaires. Ils ont également obtenu des complexes d'argent(I) présentant des phases colonnaires (Figure 9.1).^[11]

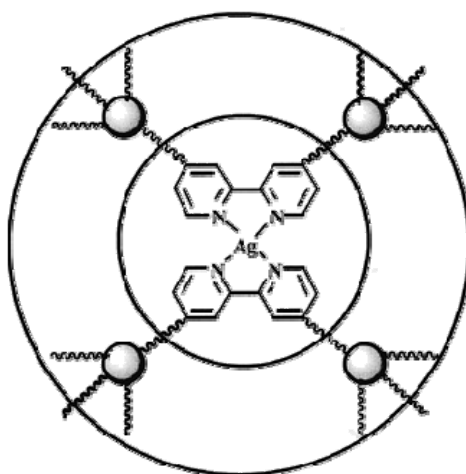


Figure 9.1 Type de complexes synthétisés par Pucci et al..^[11]

Plus récemment encore, ils ont synthétisé des complexes d'argent(I), contenant des ligands 2,2'-bipyridine substituée en position 4,4' par des groupes *S*-(-)- β -citronellyle, avec différents contre-ions, tels que le triflate ou le dodécylsulfate, induisant des arrangements supramoléculaires et ainsi des phases de type colonnaire hexagonal.^[12]

Au vu de ces résultats, des ligands 2,2'-bipyridine substituée en position 4,4' par des groupes cholestéryles ont été synthétisés (Figure 9.2), les esters de cholestérol étant connus depuis longtemps pour former des phases nématiques chirales.^[13, 14]

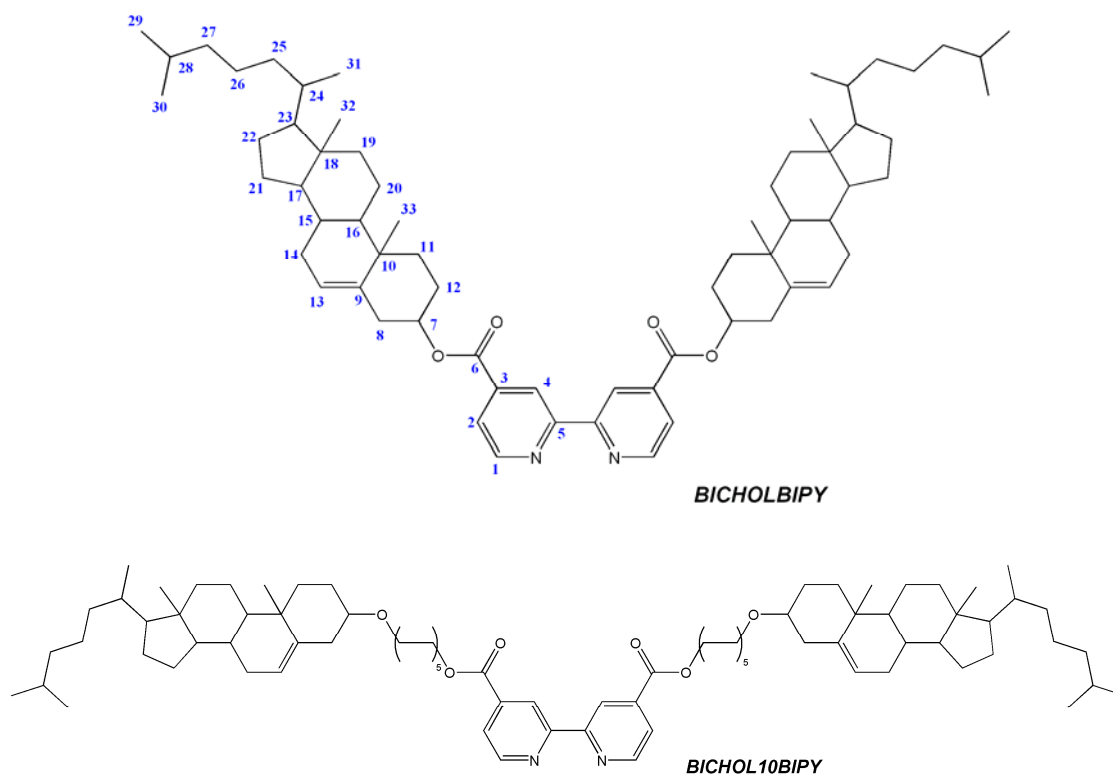


Figure 9.2 Ligands **BICHOLBIPY** et **BICHOL10BIPY**.

Ces ligands ont été ensuite complexés avec différents métaux, afin d'obtenir des complexes mésomorphes.

9.2 Partie expérimentale

9.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les spectres de masse ESI ont été mesurés avec un spectromètre LCQ Finnigan par le

Service de Masse de l'Université de Neuchâtel. Les spectres UV-Vis ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Uvikon 930, dans des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les spectres de TG ont été enregistrés sur un module thermogravimétrique METTLER 4000. Un échantillon d'environ 10 mg est placé dans un creuset en oxyde d'aluminium fermé et chauffé à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (avec un flux d'azote de $150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) sous pression atmosphérique. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope Axioscope Zeiss équipé d'une platine chauffante Linkam THMS 600 raccordée au processeur Linkam TMS 91. Les photos ont été réalisées à l'aide d'une caméra Fujix Digital Camera HC-300Z. Les analyses de DSC ont été effectuées dans une cellule de mesure Mettler Toledo DSC822e. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesures avec un échantillon d'indium ($F = 156,6^{\circ}\text{C}$, $\Delta H_{\text{fusion}} = 28,45\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les échantillons ont été analysés dans des creusets en aluminium de 40 μl , sous atmosphère d'hélium et sous courant d'azote. Sauf indication contraire, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Une mesure consiste en trois séries de chauffages et de refroidissements.

9.2.2 Synthèse du ligand *BICHOLBIPY*

9.2.2.1 Synthèse de la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine

A une solution d'acide sulfurique (96% ; 25 ml) est ajoutée la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (1 éq. ; 5,400 mmol ; 1,00 g). Du dichromate de potassium (4 éq. ; 21,700 mmol ; 6,39 g) est ajouté par petites portions à la solution, de manière à ce que la température du milieu reste entre 70 et 80°C. Le mélange vert épais obtenu est versé dans de l'eau glacée (160 ml), puis filtré. Le solide est lavé à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, puis séché. Le solide jaune résultant est purifié en le chauffant à reflux dans une solution d'acide nitrique (44% ; 34 ml) pendant 4h. Cette solution est ensuite versée sur de la glace, diluée avec de l'eau (200 ml), puis refroidie à 5°C. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec de l'eau (5 x 10 ml), de l'acétone (2 x 4 ml) et séché, ce qui permet

d'obtenir la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine avec un rendement de 84% (1,11 g) sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans les solvants organiques. MS (EI) calc. pour $C_{12}H_8N_2O_4$ $[M]^+$: 244,05 ; trouvé : 244. IR (ν , cm^{-1}) : 3847(w), 3774(w), 3433(bm), 3112(m), 2427(bs), 1890(bs), 1719(bs), 1603(s), 1563(s), 1460(s), 1365(s), 1243(bs), 1141(s), 1071(s), 1012(s), 931(m), 915(s), 865(s), 822(m), 766(s), 722(m), 681(s), 663(s), 518(m), 471(w).

9.2.2.2 Synthèse de la 4,4'-dicholestéryl-2,2'-bipyridine (**BICHOLBIPY**)

Un mélange de 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine (1 éq. ; 2,05 mmol ; 500 mg) et de chlorure de thionyle (20 ml) est chauffé à reflux sous azote pendant 24h. L'excès de chlorure de thionyle est évaporé et le résidu séché sous vide pendant 2h. Le chlorure d'acide ainsi obtenu est mis en suspension dans du toluène sec (20 ml) et un léger excès de cholestérol (2,4 éq. ; 4,920 mmol ; 1,90 g) est ajouté. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Le solvant est ensuite évaporé, puis le résidu est extrait avec du chloroforme (40 ml). Cette phase organique est lavée avec une solution saturée en bicarbonate de sodium (40 ml). La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme (3 x 15 ml). Les extraits organiques sont lavés avec de l'eau (100 ml), séchés sur sulfate de sodium, filtrés, puis évaporés. Le brut est purifié par CC, éluant CH_2Cl_2 / hexane 9:1, pour donner le ligand **BICHOLBIPY** avec un rendement de 50% (990 mg) sous la forme d'une poudre blanche. MS (ESI) calc. pour $C_{66}H_{96}N_2O_4$ $[M+Na]^+$: 1003,74 ; trouvé : 1003,60. IR (ν , cm^{-1}) : 3435(m), 2947(s), 2867(m), 1727(s), 1593(w), 1558(m), 1467(m), 1384(m), 1366(m), 1287(m), 1254(s), 1130(m), 1064(w), 996(w), 949(w), 925(w), 864(w), 800(w), 763(m), 723(w), 701(w), 666(w). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) (δ , ppm) : 0,70-2,07 (m ; 82H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H , C(16) H , C(17) H , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23) H , C(24) H , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H , C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3 , C(33) H_3), 2,55 (m ; 4H ; C(8) H_2), 4,96 (m ; 2H ; C(7) H), 5,46 (m ; 2H ; C(13) H), 7,94 (dd ; J = 4,9 Hz ; J = 1,6 Hz ; 2H ; ArC(1) H), 8,89 (d ; J =

4,9 Hz ; 2H ; ArC(2)H), 8,95 (s ; 2H ; ArC(4)H). ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 12,28 (C(31)H₃), 19,14 (C(30)H₃), 19,80 (C(29)H₃), 21,48 (CH₂), 22,99 (C(32)H₃), 23,24 (C(33)H₃), 24,24 (CH₂), 27,71 (CH₂), 28,19 (CH₂), 28,43 (CH), 28,66 (CH₂), 32,28 (CH), 32,35 (CH₂), 36,21 (CH), 36,60 (CH₂), 37,06 (CH₂), 37,40 (CH), 38,49 (CH₂), 39,93 (CH₂), 40,13 (CH₂), 42,74 (CH), 50,44 (CH), 56,54 (C(17)H), 57,10 (C(23)H), 76,16 (C(7)H), 120,96 (ArC(2)H), 122,14 (C(13)H), 123,51 (ArC(1)H), 139,76 (C(9)), 141,17 (ArC(5)), 150,44 (ArC(4)H), 156,96 (ArC(3)), 164,97 (C(6)OO). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 231 (13371) ; 243 (14485) ; 301 (13316).

9.2.3 Synthèse des complexes de cuivre(I) et (II) 25, 26, 27 et 28

9.2.3.1 Complexe 25 : [BICHOLBIPY-CuCl₂]

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,102 mmol ; 100 mg) est ajouté à une suspension de chlorure de cuivre(II) (1 éq. ; 0,102 mmol ; 17 mg) dans le dichlorométhane (10 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **25** sous la forme d'une poudre verte. MS (ESI) calc. pour $\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{Cl}_2\text{CuN}_2\text{O}_4$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 1080,48 ; trouvé : 1080,63. IR (ν , cm^{-1}) : 3436(m), 2935(s), 2867(s), 2350(w), 1729(m), 1619(w), 1562(m), 1467(m), 1402(m), 1384(m), 1325(m), 1256(m), 1138(m), 1086(w), 1065(w), 1025(w), 994(w), 974(w), 949(w), 868(w), 841(w), 799(w), 764(w), 705(w), 626(w), 489(w). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 0,66-2,02 (m ; 82H ; C(11)H₂, C(12)H₂, C(14)H₂, C(15)H, C(16)H, C(17)H, C(19)H₂, C(20)H₂, C(21)H₂, C(22)H₂, C(23)H, C(24)H, C(25)H₂, C(26)H₂, C(27)H₂, C(28)H, C(29)H₃, C(30)H₃, C(31)H₃, C(32)H₃, C(33)H₃), 2,33 (m ; 4H ; C(8)H₂), 4,76 (m ; 2H ; C(7)H), 5,37 (m ; 2H ; C(13)H). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 233 (1671) ; 249 (1373) ; 274 (938) ; 322 (818) ; 333 (755).

9.2.3.2 Complexe 26 : $[(BICHOLBIPY)_2-CuCl_2]$

La même procédure que pour le complexe précédent a été appliquée, mais en doublant le nombre d'équivalents de **BICHOLBIPY** (2 éq. ; 0,153 mmol ; 150 mg). Le mélange est chauffé à reflux pendant 6h. Le complexe **26** est obtenu sous la forme d'une poudre verte. MS (ESI) calc. pour $C_{132}H_{192}Cl_2CuN_4O_8$ $[M-Cl]^+$: 2061,96 ; trouvé : 2061,40. IR (ν , cm^{-1}) : 3433(w), 2936(s), 2867(s), 2850(m), 1727(s), 1618(w), 1593(w), 1560(w), 1467(m), 1401(m), 1383(m), 1366(m), 1324(m), 1280(m), 1255(m), 1197(w), 1132(m), 1086(w), 1065(w), 1025(w), 995(w), 975(w), 948(w), 925(w), 841(w), 800(w), 764(m), 702(w), 666(w), 626(w), 593(w), 488(w). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) (δ , ppm) : 0,67-2,00 (m ; 164H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H , C(16) H , C(17) H , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23) H , C(24) H , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H , C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3 , C(33) H_3), 2,41 (m ; 8H ; C(8) H_2), 4,82 (m ; 4H ; C(7) H), 5,40 (m ; 4H ; C(13) H). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), eau) : 233 (2830) ; 250 (2405) ; 277 (1554) ; 314 (1438) ; 334 (1073).

9.2.3.3 Complexe 27 : $[BICHOLBIPY-CuNO_3]$

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,082 mmol ; 80 mg) est ajouté à une suspension de nitrate de cuivre(II) (1 éq. ; 0,082 mmol ; 20 mg) dans le dichlorométhane (15 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **27** sous la forme d'une poudre bleu-vert. MS (ESI) calc. pour $C_{66}H_{96}CuN_3O_7$ $[M+K+acétone+méthanol+eau+NO_3]^+$: 1314,68 ; trouvé : 1315,73. IR (ν , cm^{-1}) : 3441(w), 3087(w), 2949(s), 2867(s), 1732(s), 1623(w), 1565(m), 1500(s), 1468(s), 1407(s), 1383(m), 1323(s), 1274(s), 1139(m), 1086(w), 1069(w), 1025(m), 995(m), 974(m), 948(m), 926(w), 868(w), 806(w), 766(s), 718(w), 707(w), 664(w), 626(w), 594(w). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) (δ , ppm) : 0,67-1,99 (m ; 82H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H , C(16) H , C(17) H , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23) H , C(24) H , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H , C(29) H_3 , C(30) H_3 ,

C(31)H₃, C(32)H₃, C(33)H₃), 2,32 (m ; 4H ; C(8)H₂), 4,72 (m ; 2H ; C(7)H), 5,38 (m ; 2H ; C(13)H). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l·mol⁻¹·cm⁻¹), eau) : 237 (4534) ; 320 (2672) ; 332 (2756).

9.2.3.4 Complexe 28 : [BICHOLBIPY-CuBr]

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,082 mmol ; 80 mg) est ajouté à une suspension de bromure de cuivre(I) (1 éq. ; 0,082 mmol ; 12 mg) dans le dichlorométhane (15 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **28** sous la forme d'une poudre brune. MS (ESI) calc. pour C₆₆H₉₆BrCuN₂O₄ [M]⁺ : 1124,93 ; trouvé : 1124,60. IR (ν, cm⁻¹) : 3430(m), 2937(s), 2867(s), 2851(s), 1727(s), 1617(w), 1593(w), 1559(m), 1467(m), 1399(m), 1383(m), 1366(m), 1322(m), 1284(m), 1254(s), 1197(w), 1130(m), 1086(w), 1064(w), 1025(w), 995(w), 975(w), 948(w), 925(w), 904(w), 864(w), 841(w), 800(w), 763(m), 723(w), 701(w), 666(w), 626(w), 593(w), 502(w). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) (δ, ppm) : 0,68-2,28 (m ; 82H ; C(11)H₂, C(12)H₂, C(14)H₂, C(15)H, C(16)H, C(17)H, C(19)H₂, C(20)H₂, C(21)H₂, C(22)H₂, C(23)H, C(24)H, C(25)H₂, C(26)H₂, C(27)H₂, C(28)H, C(29)H₃, C(30)H₃, C(31)H₃, C(32)H₃, C(33)H₃), 2,45 (m ; 4H ; C(8)H₂), 4,85 (m ; 2H ; C(7)H), 5,42 (m ; 2H ; C(13)H). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en l·mol⁻¹·cm⁻¹), eau) : 233 (2923) ; 302 (1966) ; 314 (1768).

9.2.4 Synthèse des complexes de nickel(II) 29, 30, 31, 32 et 33

9.2.4.1 Complexe 29 : [BICHOLBIPY-NiCl₂]

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,082 mmol ; 80 mg) est ajouté à une suspension de chlorure de nickel(II) (1 éq. ; 0,082 mmol ; 20 mg) dans le

dichlorométhane (15 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 3h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **29** sous la forme d'une poudre jaune. MS (ESI) calc. pour $C_{66}H_{96}Cl_2N_2NiO_4 [M+K+Na]^{2+}$: 585,28 ; trouvé: 585,27. IR (ν , cm^{-1}) : 3431(m), 2948 (s), 2867(s), 1727(s), 1640(w), 1563(w), 1467(m), 1401(m), 1384(m), 1366(m), 1322(m), 1254(s), 1198(w), 1133(m), 1086(w), 1066(w), 1025(w), 995(w), 976(w), 950(w), 925(w), 840(w), 800(w), 765(m), 722(w), 701(w), 666(w), 626(w), 594(w), 489(w). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) (δ , ppm) : 0,71-2,02 (m ; 82H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H , C(16) H , C(17) H , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23) H , C(24) H , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H , C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3 , C(33) H_3), 2,50 (m ; 4H ; C(8) H_2), 4,92 (m ; 2H ; C(7) H), 5,45 (m ; 2H ; C(13) H), 7,93 (bs ; 2H ; ArC(1) H), 8,91 (bs ; 2H ; ArC(2) H), 8,94 (bs ; 2H ; ArC(4) H). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), eau) : 242 (1614) ; 313 (1068) ; 323 (1006).

9.2.4.2 Complexe **30** : $[(BICHOLBIPY)_2-NiCl_2]$

Le ligand **BICHOLBIPY** (2 éq. ; 0,102 mmol ; 100 mg) est ajouté à une suspension de chlorure de nickel(II) (1 éq. ; 0,051 mmol ; 12 mg) dans le dichlorométhane (15 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 6h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **30** sous la forme d'une poudre jaune. MS (ESI) calc. pour $C_{132}H_{192}Cl_2NiN_4O_8 [M-Cl]^+$: 2057,11 ; trouvé : 2056,39. IR (ν , cm^{-1}) : 3421(w), 2949 (s), 2868(s), 1727(s), 1672(w), 1593(w), 1558 (w), 1467(m), 1400(m), 1366(m), 1321(m), 1285(m), 1254(s), 1198(w), 1131(m), 1086(w), 1063(w), 1026(w), 996(w), 977(w), 949(w), 925(w), 860(w), 841(w), 800(w), 764(m), 724(w), 701(w), 667(w), 627(w), 593(w). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) (δ , ppm) : 0,70-2,03 (m ; 164H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H , C(16) H , C(17) H , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23) H , C(24) H , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H , C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3 , C(33) H_3), 2,51 (m ; 8H ; C(8) H_2), 4,94 (m ; 4H ; C(7) H), 5,44 (m ; 4H ; C(13) H), 7,95 (bs ; 4H ; ArC(1) H), 8,90 (bs ; 4H ; ArC(2) H), 8,96 (bs ; 4H

; ArC(4)H). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 242 (4605) ; 303 (2911) ; 311 (2882).

9.2.4.3 Complexe 31 : $[\text{BICHOLBIPY-Ni}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,031 mmol ; 30 mg) est ajouté à une suspension d'acétate de nickel(II) (1 éq. ; 0,031 mmol ; 8 mg) dans le dichlorométhane (8 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **31** sous la forme d'une poudre jaune pâle. MS (ESI) calc. pour $\text{C}_{68}\text{H}_{99}\text{N}_2\text{NiO}_6$ $[\text{M}]^+$: 1097,69 ; trouvé : 1097,70. IR (ν , cm^{-1}) : 3436(s), 2936(s), 2867(m), 2045(w), 1717(m), 1619(m), 1593(m), 1558(m), 1467(m), 1439(m), 1320(w), 1287(m), 1254(m), 1197(w), 1130(m), 1086(w), 2064(w), 1026(w), 996(w), 976(w), 949(w), 925(w), 840(w), 800(w), 764(m), 724(w), 701(w), 666(w), 626(w), 593(w). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 0,70-2,10 (m ; 82H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15)H, C(16)H, C(17)H, C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23)H, C(24)H, C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28)H, C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3 , C(33) H_3), 2,51 (m ; 4H ; C(8) H_2), 4,94 (m ; 2H ; C(7)H), 5,44 (m ; 2H ; C(13)H), 7,92 (bs ; 2H ; ArC(1)H), 8,87 (bs ; 2H ; ArC(2)H), 8,93 (bs ; 2H ; ArC(4)H).

9.2.4.4 Complexe 32 : $[\text{BICHOLBIPY-NiNO}_3]^+$

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,031 mmol ; 30 mg) est ajouté à une suspension de nitrate de nickel(II) (1 éq. ; 0,031 mmol ; 9 mg) dans le dichlorométhane (8 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **32** sous la forme d'une poudre vert pâle. MS (ESI) calc. pour $\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{N}_3\text{NiO}_7$ $[\text{M}]^+$: 1100,66 ; trouvé : 1100,67. IR (ν , cm^{-1}) : 3408(m), 2935(s), 2867(s), 1728(s), 1622(m), 1567(m), 1467(s), 1443(s), 1403(s), 1384(s),

1324(s), 1272(s), 1235(m), 1198(w), 1138(m), 1086(w), 1026(w), 995(w), 976(w), 925(w), 869(w), 826(w), 800(w), 766(m), 722(w), 705(w), 666(w), 627(w), 594(w). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 0,69-2,12 (m ; 82H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H , C(16) H , C(17) H , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23) H , C(24) H , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H , C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3 , C(33) H_3), 2,50 (m ; 4H ; C(8) H_2), 4,96 (m ; 2H ; C(7) H), 5,43 (m ; 2H ; C(13) H), 7,90 (bs ; 2H ; ArC(1) H), 8,88 (bs ; 2H ; ArC(2) H), 8,91 (bs ; 2H ; ArC(4) H).

9.2.4.5 Complexe 33 : [BICHOLBIPY-NiSO₄]

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,031 mmol ; 30 mg) est ajouté à une suspension de sulfate de nickel(II) (1 éq. ; 0,031 mmol ; 8 mg) dans l'éthanol (8 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 76h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **33** sous la forme d'une poudre vert pâle. IR (v, cm^{-1}) : 3392(s), 2949(s), 2868(m), 1728(m), 1666(m), 1567(w), 1467(m), 1404(m), 1383(m), 1323(m), 1255(m), 1236(m), 1111(s), 951(w), 766(w), 723(w), 704(w), 616(w). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 0,70-2,11 (m ; 82H ; C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H , C(16) H , C(17) H , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(23) H , C(24) H , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H , C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3 , C(33) H_3), 2,51 (m ; 4H ; C(8) H_2), 4,94 (m ; 2H ; C(7) H), 5,45 (m ; 2H ; C(13) H), 7,91 (bs ; 2H ; ArC(1) H), 8,89 (bs ; 2H ; ArC(2) H), 8,93 (bs ; 2H ; ArC(4) H).

9.2.5 Synthèse du complexe 34 : [BICHOLBIPY-CoCl₂]

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,082 mmol ; 80 mg) est ajouté à une suspension de chlorure de cobalt(II) (1 éq. ; 0,082 mmol ; 19 mg) dans le dichlorométhane (15 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après filtration à

chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **34** sous la forme d'une poudre vert-gris. MS (ESI) calc. pour $C_{66}H_{96}Cl_2CoN_2O_4 [M-Cl]^+$: 1074,64 ; trouvé : 1074,64. IR (ν , cm^{-1}) : 3431(m), 2936(s), 2867(s), 1727(m), 1618(w), 1564(w), 1467(m), 1401(m), 1384(m), 1323(m), 1270(m), 1253(m), 1137(m), 1086(w), 1066(w), 1013(w), 995(w), 976(w), 950(w), 926(w), 841(w), 800(w), 765(w), 722(w), 701(w), 665(w), 626(w), 594(w). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), eau) : 234 (1389) ; 318 (839).

9.2.6 Synthèse du complexe 35 : **[BICHOLBIPY-ZnCl₂]**

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,051 mmol ; 50 mg) est ajouté à une suspension de chlorure de zinc(II) (1 éq. ; 0,051 mmol ; 7 mg) dans le dichlorométhane (8 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 15h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **35** sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans les solvants organiques courants. MS (ESI) calc. pour $C_{66}H_{96}Cl_2N_2O_4Zn [M-Cl]^+$: 1082,32 ; trouvé : 1081,65. IR (ν , cm^{-1}) : 3439(m), 2950(s), 2869(m), 2851(m), 1727(s), 1615(m), 1559(w), 1467(m), 1446(w), 1411(m), 1383(m), 1320(w), 1309(m), 1276(s), 1263(m), 1236(m), 1199(w), 1145(m), 1126(m), 1085(w), 1073(w), 1029(m), 997(w), 979(w), 955(w), 912(w), 874(w), 841(w), 815(w), 801(w), 787(w), 765(m), 721(w), 706(w), 664(w), 628(w), 595(w).

9.2.7 Synthèse du complexe 36 : **[BICHOLBIPY-MnCl₂]**

Le ligand **BICHOLBIPY** (1 éq. ; 0,082 mmol ; 80 mg) est ajouté à une suspension de chlorure de manganèse(II) (1 éq. ; 0,082 mmol ; 16 mg) dans le dichlorométhane (15 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **36** sous la forme d'une poudre jaune. MS (ESI) calc. pour $C_{66}H_{96}Cl_2MnN_2O_4 [M+K+H_2O]^+$: 1164,44 ; trouvé : 1165,7.

IR (ν , cm^{-1}) : 3420(s), 2948(s), 2867(s), 1727(s), 1615(m), 1560(m), 1467(m), 1397(m), 1366(m), 1322(m), 1288(m), 1254(s), 1133(m), 1087(w), 1066(w), 1027(w), 1009(m), 995(m), 976(m), 948(m), 925(w), 864(w), 800(w), 764(m), 723(w), 699(m), 666(w), 627(w), 593(w), 489(w). UV-Vis (λ_{max} en nm (ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), eau) : 233 (19412) ; 316 (11009) ; 326(9734).

9.2.8 Synthèse du ligand *BICHOL10BIPY*

9.2.8.1 Synthèse du tosylate de cholestéryle

Du cholestérol (1 éq. ; 2,586 mmol ; 1,00 g) est dissous dans 10 ml de pyridine, puis du chlorure de *p*-toluènesulfonyl (2,88 éq. ; 7,450 mmol ; 1,42 g) est ajouté. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24h, puis versé dans de la glace. Le précipité obtenu est filtré et dissous dans de l'acétate d'éthyle. La solution est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée, puis évaporée, pour donner le tosylate de cholestéryle, avec un rendement de 97% (1,35 g), sous la forme d'une poudre blanche. ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) (δ , ppm) : 0,65-2,44 (m ; 46H ; C(5) H_3 , C(7) H_2 , C(10) H_2 , C(11) H_2 , C(13) H_2 , C(14) H , C(15) H , C(16) H , C(18) H_2 , C(19) H_2 , C(20) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H , C(23) H , C(24) H_2 , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H , C(28) H_3 , C(29) H_3 , C(30) H_3 , C(31) H_3 , C(32) H_3), 4,30 (m ; 1H ; C(6) H), 5,29 (d ; 1H ; $J_{10-9} = 5$ Hz ; C(12) H), 7,32 (d ; 2H ; $J_{3-2} = 8$ Hz ; C(3) H), 7,79 (d ; 2H ; $J_{2-3} = 8,2$ Hz ; C(2) H).

9.2.8.2 Synthèse du décyle ester de cholestérol

Une solution de dioxane sec (20 ml) contenant du tosylate de cholestéryle (1 éq. ; 2,496 mmol ; 1,35 g) et du 1,10-décanediol (5 éq. ; 12,481 mmol ; 2,18 g) est chauffée à reflux pendant 24h. Les particules insolubles sont retirées par filtration à chaud. Le

solvant est ensuite évaporé et le résidu obtenu redissous dans du dichlorométhane. Le précipité insoluble, principalement du 1,10-décane-1,9-diol, est retiré par filtration. Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est purifié par recristallisation dans l'acétone pour donner le décyle ester de cholestérol, avec un rendement de 52% (711 mg), sous la forme d'une poudre blanche. ^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) (δ , ppm) : 0,67-2,33 (m ; 59H ; C(2) H_2 , C(3) H_2 , C(4) H_2 , C(5) H_2 , C(6) H_2 , C(7) H_2 , C(8) H_2 , C(9) H_2 , C(12) H_2 , C(15) H_2 , C(16) H_2 , C(18) H_2 , C(19) H , C(20) H , C(21) H , C(23) H_2 , C(24) H_2 , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H , C(28) H , C(29) H_2 , C(30) H_2 , C(31) H_2 , C(32) H , C(33) H_3 , C(34) H_3 , C(35) H_3 , C(36) H_3 , C(37) H_3), 3,10 (m ; 1H ; C(11) H), 3,44 (t ; 2H ; $J_{1-2} = 6,6$ Hz ; C(1) H_2), 3,64 (t ; 2H ; $J_{10-9} = 6,6$ Hz ; C(10) H_2), 5,34 (d ; 1H ; $J_{17-13} = 4,6$ Hz ; C(17) H).

9.2.8.3 Synthèse de la 4,4'-bi(cholestéryloxy-décyloxy)-2,2'-bipyridine (**BICHOL10BIPY**)

Un mélange de 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine (1 éq. ; 0,537 mmol ; 131 mg) et de chlorure de thionyle (5,2 ml) est chauffé à reflux sous azote pendant 24h. L'excès de chlorure de thionyle est évaporé et le résidu obtenu séché sous vide pendant 2h. Le chlorure d'acide ainsi obtenu est mis en suspension dans du toluène sec (10 ml) et un léger excès de décyle ester de cholestérol (2,4 éq. ; 1,289 mmol ; 700 mg) est ajouté. Le mélange est chauffé à reflux pendant 24h. Le solvant est ensuite évaporé, puis le résidu obtenu est extrait avec du chloroforme (15 ml). Cette phase organique est lavée avec une solution saturée en bicarbonate de sodium (15 ml). La phase aqueuse est extraite avec du chloroforme (3 x 7 ml). Les extraits organiques sont lavés avec de l'eau (35 ml), séchés sur sulfate de sodium, filtrés puis évaporés. Le brut est purifié par CC, éluant hexane / éther 6 : 4, pour donner le ligand **BICHOL10BIPY**, avec un rendement de 30% (207 mg), sous la forme d'une poudre blanche. MS (ESI) calc. pour $\text{C}_{86}\text{H}_{136}\text{N}_2\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{Na}+\text{MeOH}]^+$: 1348,06 ; trouvé : 1348,6. IR (ν , cm^{-1}) : 3442(m), 2932(s), 2851(s), 1735(s), 1640(w), 1596(w), 1559(m), 1467(m), 1383(m), 1366(m), 1289(m), 1258(s), 1197(w), 1135(m),

1103(m), 1064(m), 1024(w), 991(w), 954(m), 926(w), 863(w), 840(w), 799(w), 762(m), 740(w), 724(w), 691(m), 666(w), 626(w), 593(w), 516(w). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (δ , ppm) : 0,66-2,36 (m ; 118H ; C(8) H_2 , C(9) H_2 , C(10) H_2 , C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(13) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H_2 , C(18) H_2 , C(21) H_2 , C(22) H_2 , C(24) H_2 , C(25) H_2 , C(26) H_2 , C(27) H_2 , C(29) H_2 , C(30) H_2 , C(31) H_2 , C(32) H_2 , C(33) H_2 , C(34) H_2 , C(35) H_2 , C(36) H_2 , C(37) H_2 , C(38) H_2 , C(39) H_3 , C(40) H_3 , C(41) H_3 , C(42) H_3 , C(43) H_3), 3,10 (m ; 2H ; C(17) H), 3,43 (t ; $J_{16-15} = 6,9$ Hz ; 4H ; C(16) H_2), 4,38 (t ; $J_{7-8} = 6,9$ Hz ; 4H ; C(7) H_2), 5,33 (m ; 2H ; C(23) H), 7,94 (dd ; $J_{2-1} = 4,8$ Hz ; $J_{2-4} = 1,5$ Hz ; 4H ; C(2) H), 8,86 (d ; $J_{1-2} = 4,8$ Hz ; 4H ; C(1) H), 8,94 (bs ; 4H ; C(4) H). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) (δ , ppm) : 40,09-12,16 (28C, C(8) H_2 , C(9) H_2 , C(10) H_2 , C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(13) H_2 , C(14) H_2 , C(15) H_2 , C(18) H_2 , C(19) H_2 , C(20), C(22) H_2 , C(24) H_2 , C(25) H_2 , C(27) H_2 , C(28) H_2 , C(32) H_2 , C(33) H_2 , C(34) H_2 , C(35) H_2 , C(36) H_2 , C(37) H_2 , C(38) H_2 , C(39) H_3 , C(40) H_3 , C(41) H_3 , C(42) H_3 , C(43) H_3), 42,61 (1C, C(29)), 50,51 (1C, C(23) H), 56,45 (1C, C(30) H), 57,09 (1C, C(31) H), 66,38 (1C, C(7) H_2), 68,42 (1C, C(16) H_2), 79,25 (1C, C(17) H), 120,88 (1C, C(2) H), 121,69 (1C, C(26) H), 123,51 (1C, C(4) H), 139,28 (1C, C(21)), 141,49 (1C, C(1) H), 150,38 (1C, C(5)), 156,86 (1C, C(3)), 165,53 (1C, C(6)).

9.2.9 Synthèse du complexe **37** : $[(\text{BICHOL10BIPY})_2\text{-NiCl}_2]$

Le ligand **BICHOL10BIPY** (2 éq. ; 0,077 mmol ; 100 mg) est ajouté à une suspension de chlorure de nickel(II) (1 éq. ; 0,039 mmol ; 9 mg) dans le dichlorométhane (15 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 3h. Après filtration à chaud, le solvant est évaporé pour donner le complexe **37** sous la forme d'une poudre jaune. IR (ν , cm^{-1}) : 3439(w), 2932(s), 2851(s), 1734(s), 1615(w), 1596(w), 1560(w), 1467(m), 1398(m), 1376(m), 1366(m), 1289(m), 1260(s), 1197(w), 1135(m), 1105(s), 1064(m), 1022(w), 991(w), 955(m), 926(w), 864(w), 839(w), 800(w), 764(m), 723(w), 692(m), 666(w), 645(w), 627(w), 593(w), 569(w), 535(w). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) (δ , ppm) : 0,68-2,34 (m ; 118H ; C(8) H_2 , C(9) H_2 , C(10) H_2 , C(11) H_2 , C(12) H_2 , C(13) H_2 , C(14) H_2).

C(15)H₂, C(18)H₂, C(21)H₂, C(22)H₂, C(24)H₂, C(25)H, C(26)H, C(27)H, C(29)H₂, C(30)H₂, C(31)H₂, C(32)H₂, C(33)H, C(34)H, C(35)H₂, C(36)H₂, C(37)H₂, C(38)H, C(39)H₃, C(40)H₃, C(41)H₃, C(42)H₃, C(43)H₃, 3,13 (m ; 2H ; C(17)H), 3,45 (m ; 8H ; C(16)H₂), 4,40 (m ; 8H ; C(7)H₂), 5,34 (m ; 4H ; C(23)H), 7,92 (bs ; 4H ; C(2)H), 8,87 (bs ; 4H ; C(1)H), 8,96 (bs ; 4H ; C(4)H).

9.3 Résultats et discussion

9.3.1 Synthèse du ligand **BICHOLBIPY**

Le ligand **BICHOLBIPY** a été obtenu par l'estérification du chlorure d'acide de la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine par deux molécules de cholestérol, en appliquant la méthode de synthèse utilisée par Pucci et *al.*^[12] L'estérification s'est faite *via* le chlorure d'acide, car il est plus réactif que l'acide. Le ligand **BICHOLBIPY** est obtenu avec un rendement de 50% après purification (Figure 9.3).

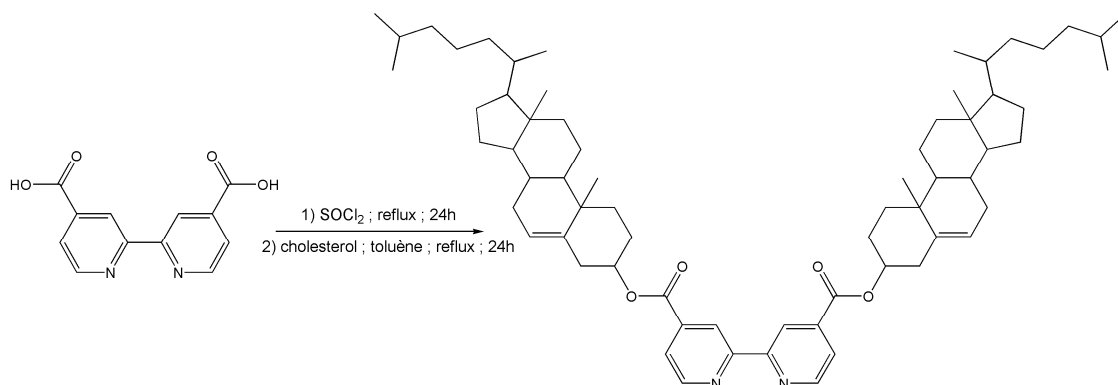


Figure 9.3 Voie de synthèse du ligand **BICHOLBIPY**.

Le ligand **BICHOLBIPY** a été caractérisé par spectroscopie IR. En ce qui concerne la partie bipyridine, les vibrations des liaisons C—H aromatiques apparaissent entre 3100 et 2900 cm⁻¹, et notamment à 2947 cm⁻¹. Les vibrations $\nu_{C=N}$ et $\nu_{C=C}$ sont comprises entre

1600 et 1550 cm^{-1} . Entre 1470 et 1020 cm^{-1} se trouvent les vibrations $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$. Les vibrations de déformation des liaisons C—H aromatiques apparaissent entre 810 et 710 cm^{-1} . Le spectre infrarouge montre également les pics caractéristiques des fonctions esters, et à 1727 cm^{-1} , un pic très intense, correspondant à l'élongation de la fonction carbonyle C=O. Deux pics, correspondant quant à eux à l'élongation de la liaison C—O, apparaissent à 1287 et 1254 cm^{-1} .

9.3.2 Propriétés mésomorphes du ligand *BICHOLBIPY*

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur le ligand ***BICHOLBIPY***, afin de connaître sa température de dégradation et de pouvoir ensuite effectuer une DSC dans les meilleures conditions possibles. La Figure 9.4 montre que le ligand commence à se décomposer aux environs de 300°C. De ce fait, les analyses de DSC ont été effectuées jusqu'à 290°C.

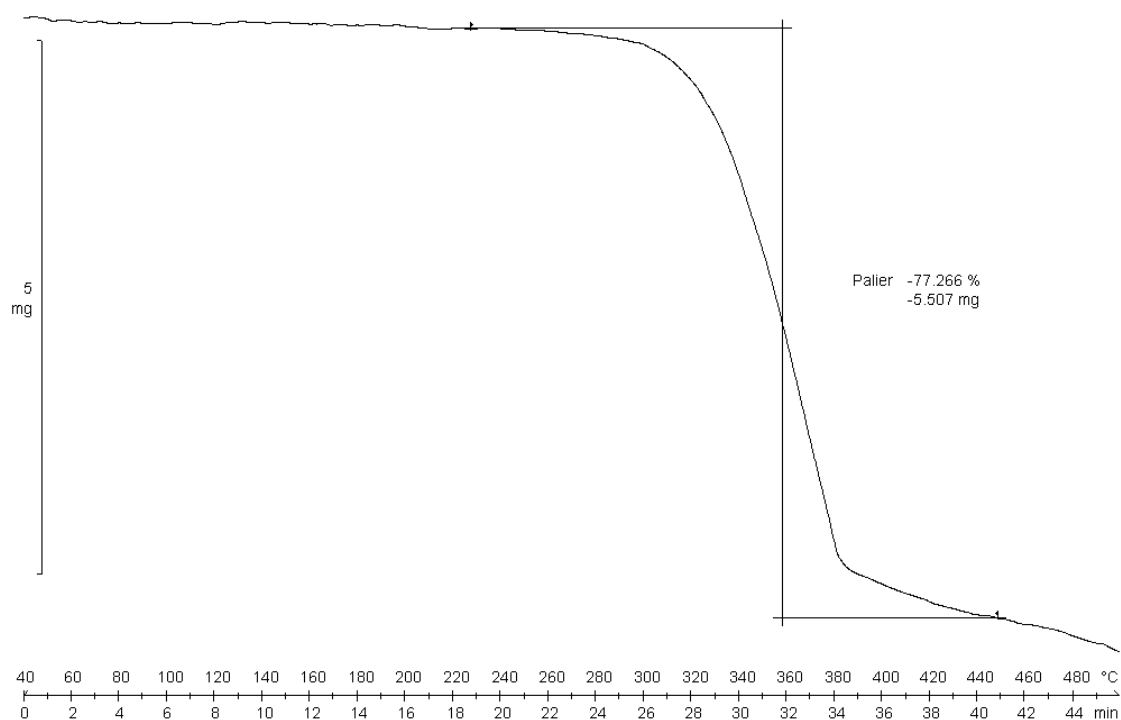


Figure 9.4 Analyse thermogravimétrique du ligand **BICHOLBIPY**.

La TG montre que le ligand **BICHOLBIPY** se rompt au niveau des liaisons esters, à partir de 300°C, et perd ainsi les deux groupes cholestéryles. Le Tableau 9.1 rappelle les résultats obtenus en TG.

Tableau 9.1 Récapitulatif de la TG.

	Masse	Pourcentage (%)
BICHOLBIPY	981,48 g·mol ⁻¹	100
BICHOLBIPY – 2 groupes cholestéryles	240,26 g·mol ⁻¹	24,5
Différence	741,22 g·mol ⁻¹	75,5
Masse de départ	7,1261 mg	100
Masse perdue	5,507 mg	77,27

Le composé **BICHOLBIPY** a montré, par observation au POM, une phase nématique chirale énantiotrope présentant une texture dite « fingerprint » caractéristique (Figure 9.5). Lors du deuxième chauffage, en DSC (Tableau 9.3 et Figure 9.6), le composé entre dans la phase liquide-cristalline à 243°C, puis devient isotrope à 274°C.

Le thermogramme de DSC a été enregistré à une vitesse de 20°C·min⁻¹ au chauffage et au refroidissement, pour limiter la dégradation du produit. Un début de dégradation est confirmé par le fait que la température d'isotropisation varie lors des différentes phases de chauffage et refroidissement. De plus, une diminution de la hauteur et un élargissement des pics d'isotropisation sont également constatés.

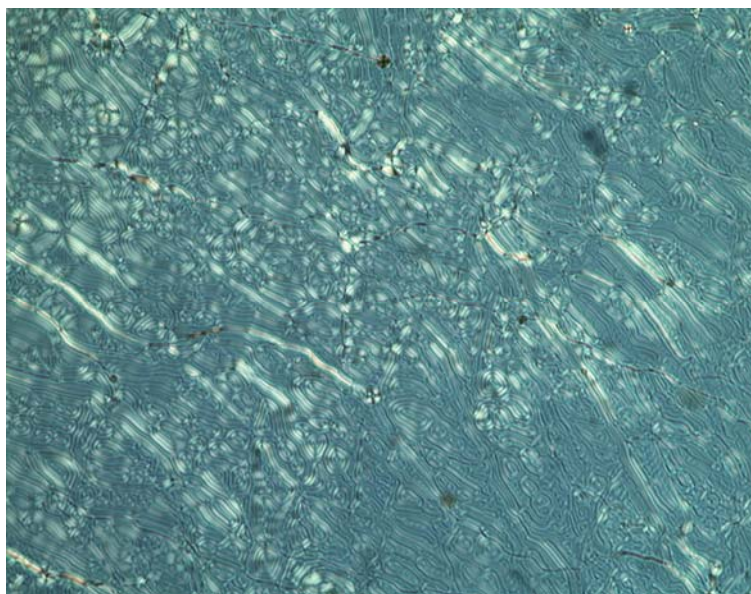


Figure 9.5 Texture développée par le ligand **BICHOLBIPY** à 270°C lors du premier chauffage.

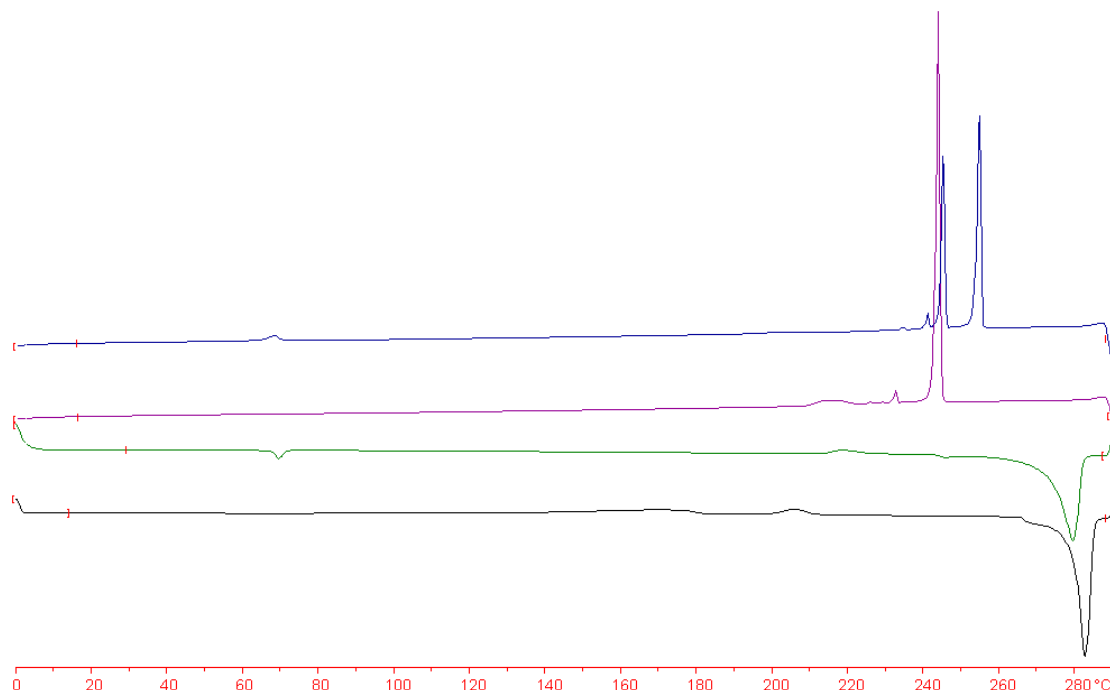


Figure 9.6 DSC du ligand **BICHOLBIPY** lors des premier (noir et bleu) et deuxième (vert et violet) cycles de chauffage et refroidissement.

9.3.3 Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Vis du ligand **BICHOLBIPY** a été réalisé en solution dans le dichlorométhane avec une concentration de 10^{-4} M. Il présente trois pics assez larges à 231, 243 et 301 nm (Figure 9.7).

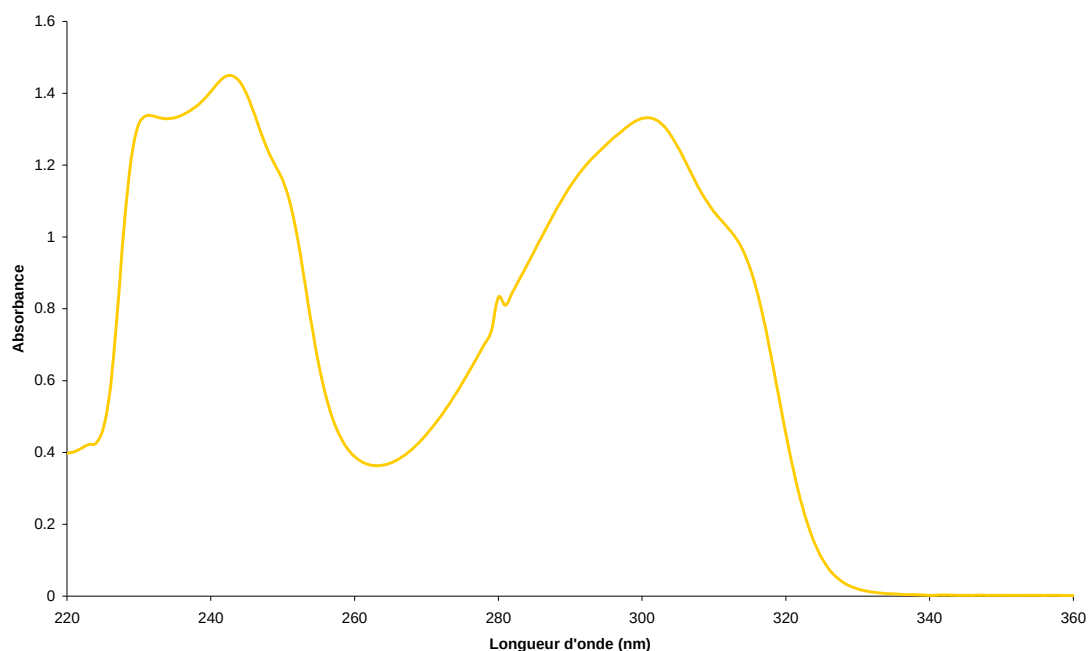


Figure 9.7 Spectre UV-Vis du ligand **BICHOLBIPY**.

9.3.4 Complexes de **BICHOLBIPY**

La complexation du ligand **BICHOLBIPY** a été réalisée avec des sels de cuivre(I) et (II), nickel(II), cobalt(II), zinc(II) et manganèse(II), afin d'obtenir des complexes liquides-cristallins.

9.3.4.1 Complexes de cuivre(I) et (II) 25, 26, 27 et 28

↳ Synthèse

Trois complexations ont été réalisées avec le cuivre(II) : la première en faisant réagir un équivalent de chlorure de cuivre sur un équivalent de **BICHOLBIPY** (complexe

25), la deuxième en faisant réagir un équivalent de chlorure de cuivre sur deux équivalents de **BICHOLBIPY** (complexe 26), et la troisième en utilisant un équivalent de nitrate de cuivre(II) (complexe 27). Une complexation avec le cuivre(I) a également été réalisée à l'aide de bromure de cuivre (complexe 28) (Figure 9.8).

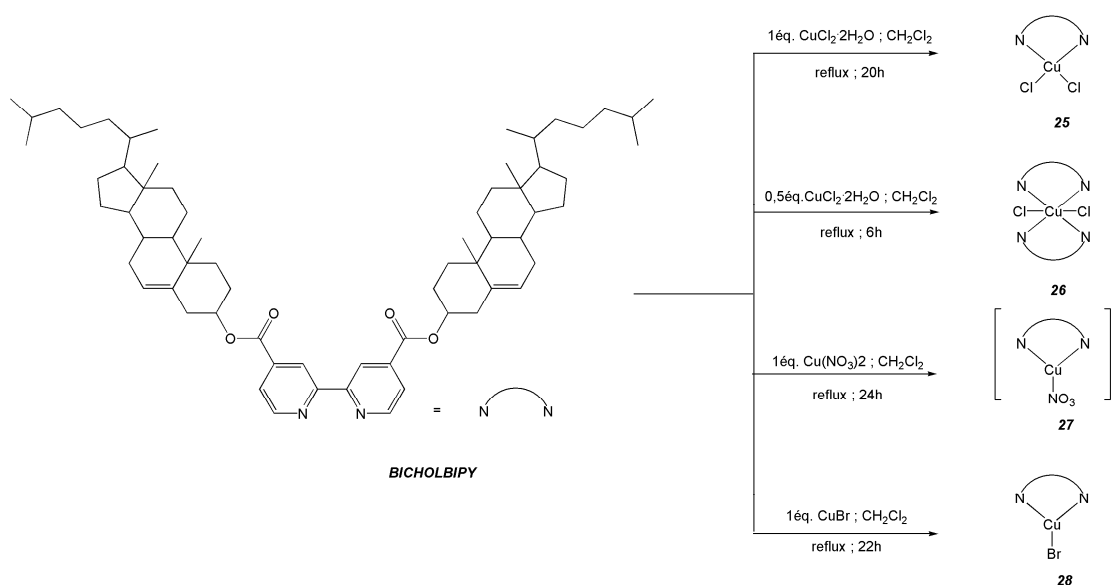


Figure 9.8 Voie de synthèse des complexes 25, 26, 27 et 28.

RMN ^1H

Les RMN ^1H réalisées sur ces composés confirment la formation des complexes. En effet, les pics correspondant aux protons de la bipyridine n'apparaissent plus sur les spectres, le caractère paramagnétique du cuivre empêchant de voir les protons qui lui sont proches.

↳ Spectroscopie de masse

Des analyses de masse donnant des masses exactes $[M-Cl]^+$ de 1080,63 et 2061,40 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ prouvent également la formation des complexes **25** et **26**. De même, des analyses de masse donnant des masses exactes $[M]^+$ de 1100,67 et 1124,60 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ prouvent l'obtention des complexes **27** et **28**.

↳ Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Vis des complexes ont été réalisés en solution dans le dichlorométhane avec une concentration de 10^{-4}M . Les spectres des complexes **25** et **26** sont assez similaires alors que les deux autres sont assez différents (Figure 9.9). Le Tableau 9.2 résume les pics des quatre complexes.

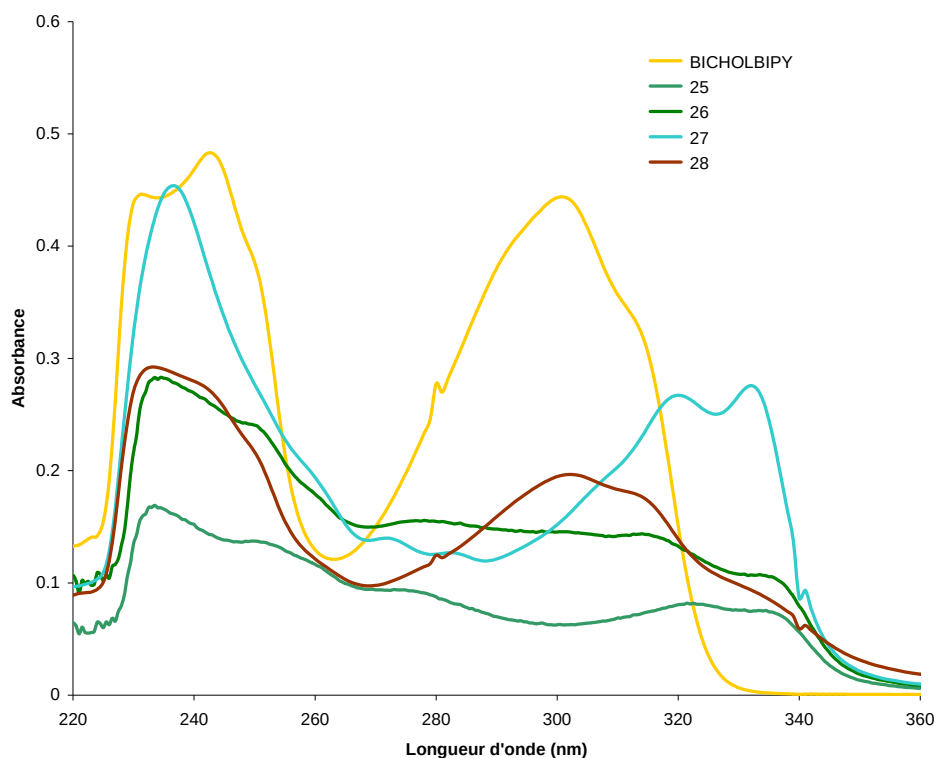


Figure 9.9 Spectres UV-Vis du ligand **BICHOLBIPY** et des complexes **25**, **26**, **27** et **28**.

Tableau 9.2 Tableau récapitulatif des pics UV-Vis pour les complexes **25**, **26**, **27** et **28**.

BICHOLBIPY	25	26	27	28
231	233	233	237	233
243	249	250	-	-
-	274	277	-	-
301	322	314	320	302
-	333	334	332	314

Les pics vers 250 et 275 nm pour **25** et **26** et ceux vers 235 nm pour **27** et **28**, peuvent être assimilés aux premiers pics du ligand. Les pics sortant entre 302 et 334 nm, selon le complexe, correspondent, quant à eux à ceux du deuxième pic du ligand. La complexation a donc un effet hypsochrome sur les pics du ligand.

↳ Propriétés mésomorphes

Les quatre complexes ont été étudiés au microscope à lumière polarisée. Aucun d'entre eux ne présente de propriété mésomorphe. Les températures de dégradation des composés **25**, **26**, **27** et **28** ont pu être déterminées lors de l'observation au POM et sont respectivement de 340, 352, 300, et 370°C.

9.3.4.2 Complexes de nickel(II) **29**, **30**, **31**, **32** et **33**

↳ Synthèse

Dans le cas du nickel(II), plusieurs complexations ont été réalisées ; deux complexations avec respectivement un et deux équivalents de ligand **BICHOLBIPY** pour un équivalent de chlorure de nickel(II) (complexes **29** et **30**) et des complexations avec un équivalent de **BICHOLBIPY** pour un équivalent d'acétate de nickel(II) (complexe

31), de nitrate de nickel(II) (complexe **32**) et de sulfate de nickel(II) (complexe **33**) (Figure 9.10).

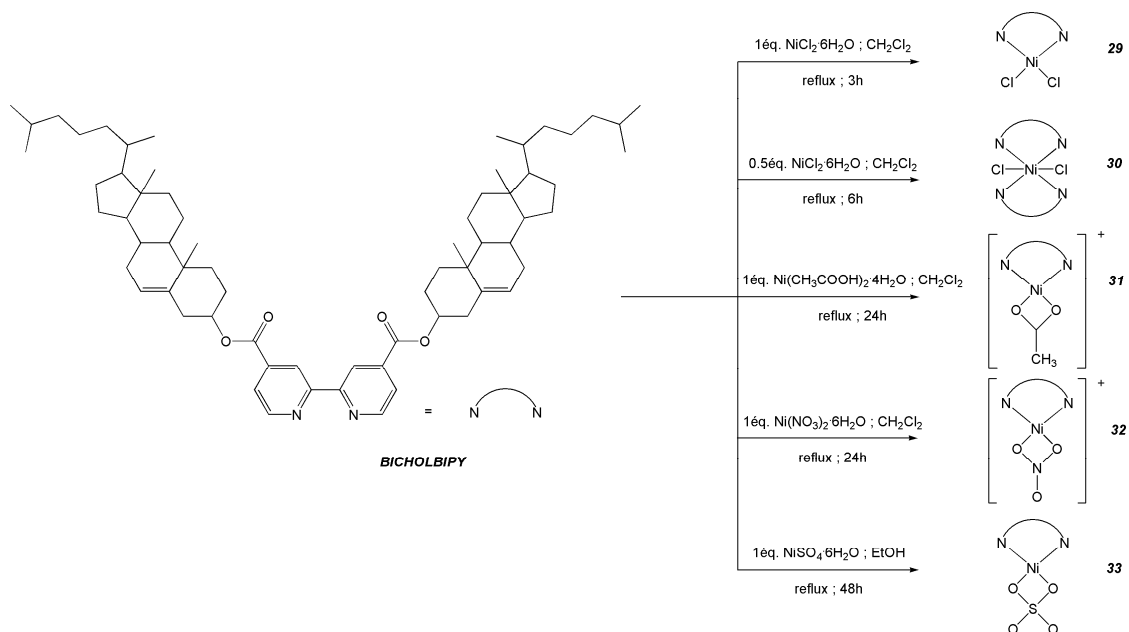


Figure 9.10 Voie de synthèse des complexes **29**, **30**, **31**, **32** et **33**.

RMN ^1H

Les RMN ^1H réalisées sur ces composés confirment la formation des complexes. En effet, les pics correspondant aux protons de la bipyridine ainsi que celui de la double liaison et celui en α de l'ester, sur le cholestérol, sortent sous la forme de singulets larges à la place de pics bien définis.

↳ *Spectroscopie de masse*

Des analyses de masse donnant des masses exactes $[M+K+Na]^{2+}$ et $[M-Cl]^+$ de 585,27 et 2056,39 g·mol⁻¹ prouvent également la formation des complexes **29** et **30**. De même, des analyses de masse donnant des masses exactes $[M]^+$ de 1097,70 et 1100,67 g·mol⁻¹ prouvent l'obtention des complexes **31** et **32**.

↳ *Spectroscopie UV-Visible*

Seuls les spectres UV-Vis des complexes **29** et **30** ont été mesurés, car les deux autres complexes n'étaient en quantité suffisante pour réaliser cette analyse. Les spectres ont été effectués en solution dans le dichlorométhane avec une concentration de 10⁻⁴M. Ces spectres sont légèrement différents de ceux des complexes de cuivre(II). Un premier pic vers 242 nm est commun aux deux complexes **29** et **30**. Par contre les deux prochains pics se situent à 312 et 323 nm pour **29**, et à 303 et 311 nm pour **30**. L'effet hypsochrome de la complexation est donc un peu moins marqué dans **30** que dans les complexes de cuivre(II) et beaucoup moins marqué dans le cas de **29** (Figure 9.11).

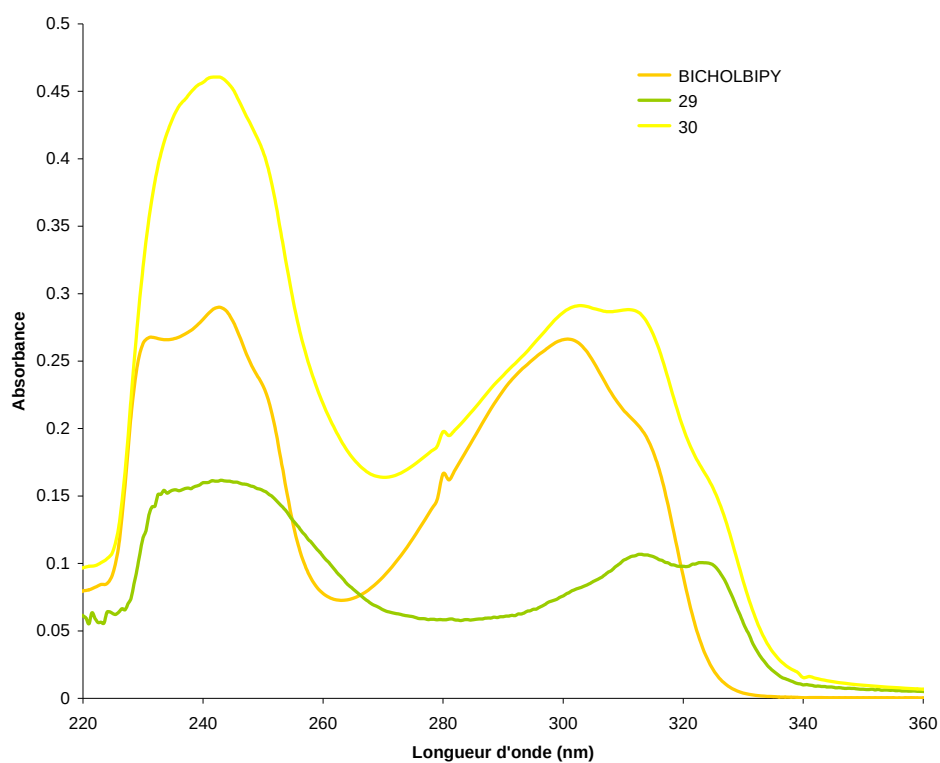


Figure 9.11 Spectre UV-Vis des complexes **29** et **30**.

↳ Propriétés mésomorphes

L'étude au microscope à lumière polarisée et par calorimétrie à balayage différentiel de ces cinq complexes a montré que seuls **29**, **30** et **31** présentent des propriétés mésomorphes. Pour les deux autres, **32** et **33**, les températures de dégradation ont été déterminées par POM à respectivement 265 et 360°C.

Complexe 29

L'observation au POM du composé **29** a révélé la présence d'une phase nématique chirale énantiotrope présentant une texture dite « fingerprint » caractéristique (Figure 9.12). Lors du premier chauffage, en DSC (Tableau 9.3), la phase nématique chirale a été mesurée entre 78 et 260°C.

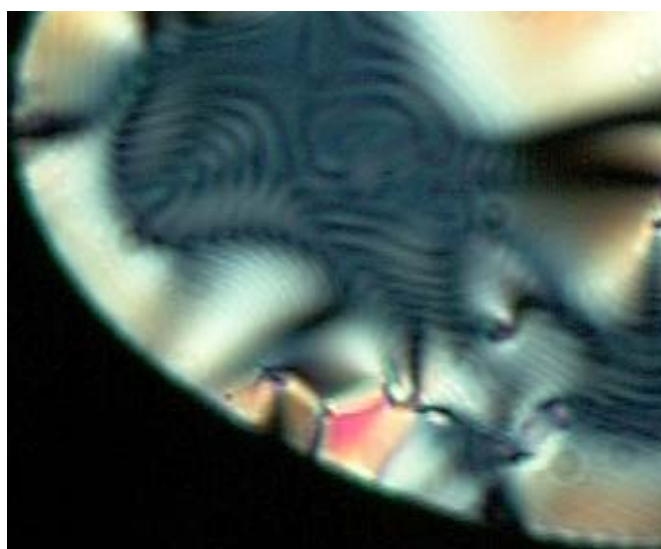


Figure 9.12 Texture développée par le complexe **29** à 253°C.

Complexe 30

Comme le composé **29**, le composé **30** présente une phase nématique chirale énantiotrope (Figure 9.13). Lors du deuxième chauffage, en DSC (Tableau 9.3), la phase nématique chirale a été mesurée entre 62 et 258°C.

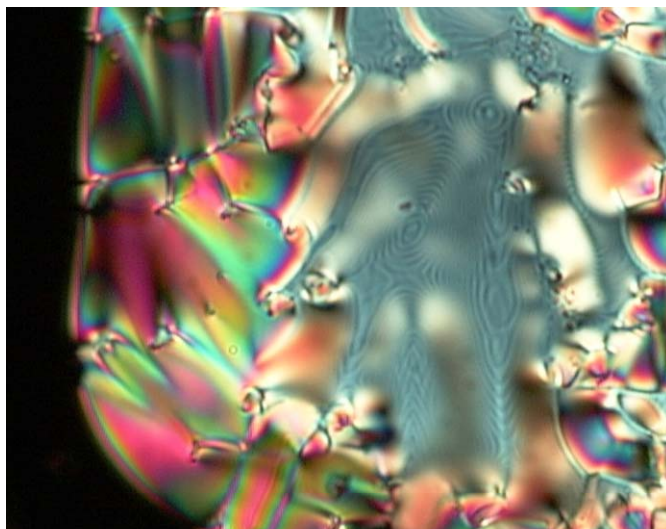


Figure 9.13 Texture développée par le complexe **30** à 250°C.

Complexe 31

Le composé **31** présente également une phase nématique chirale énantiotrope (Figure 9.14), mesurée entre 62 et 260°C en DSC (Tableau 9.3 et Figure 9.15).

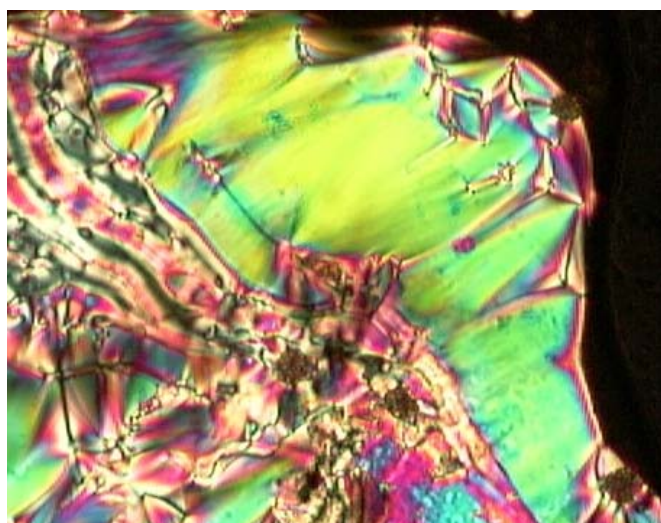


Figure 9.14 Texture développée par le complexe **31** à 255°C.

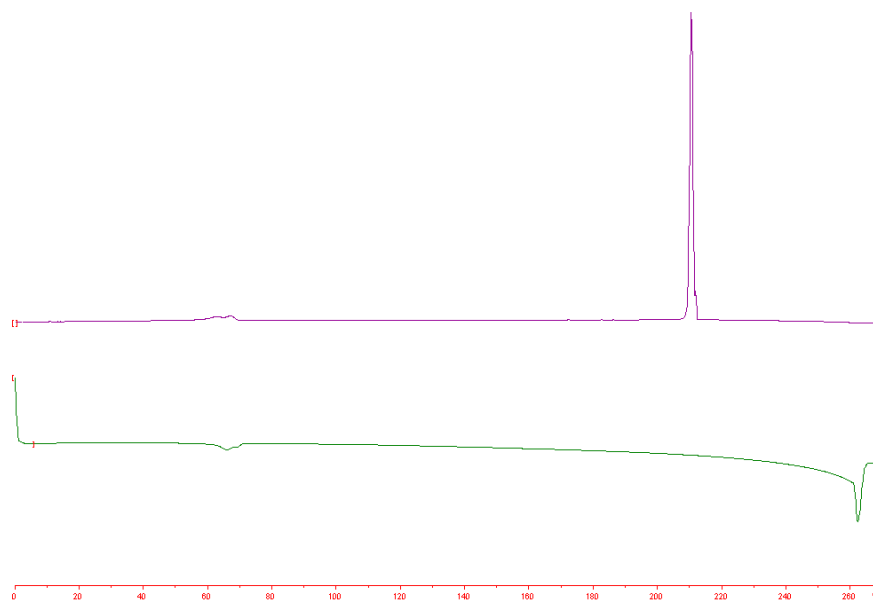


Figure 9.15 DSC du composé **31** lors du deuxième chauffage (vert) et refroidissement (violet).

9.3.4.3 Complexe de cobalt(II) **34**

↳ Synthèse

Dans le cas du cobalt(II), seul le complexe **34**, un équivalent de **BICHOLBIPY** pour un équivalent de chlorure de cobalt, a été synthétisé (Figure 9.16).

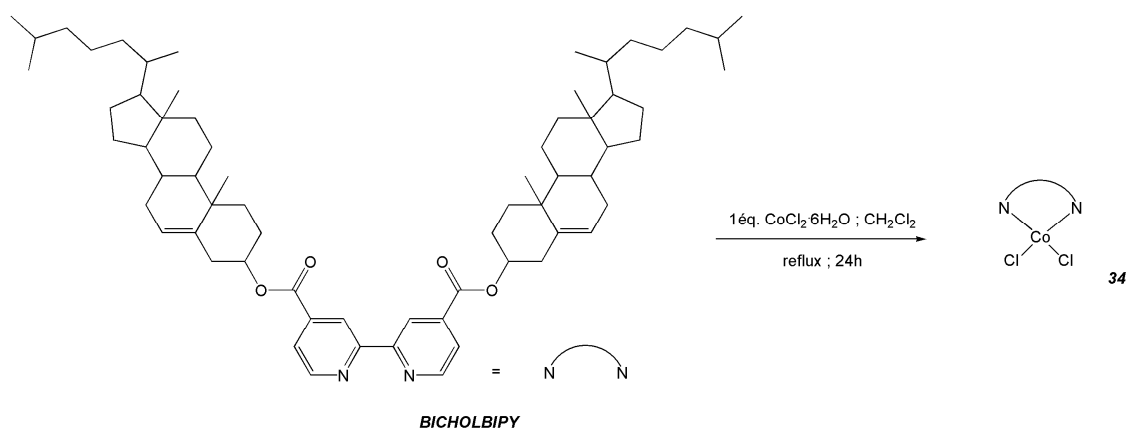


Figure 9.16 Voie de synthèse du complexe **34**.

↳ Spectroscopie de masse

Une analyse de masse donnant une masse exacte $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ de $1074,64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ prouve la formation du complexe **34**.

↳ Spectroscopie UV-Vis

Le spectre UV-Vis du complexe **34** a été réalisé en solution dans le dichlorométhane avec une concentration de 10^{-4}M . Il montre deux pics, un vers 233 nm, avec un épaulement vers 248 nm, et l'autre, large, vers 320 nm (Figure 9.17). Ce spectre est assez similaire à celui du complexe **29**, mais l'effet hypsochrome sur le deuxième pic du ligand est moins marqué.

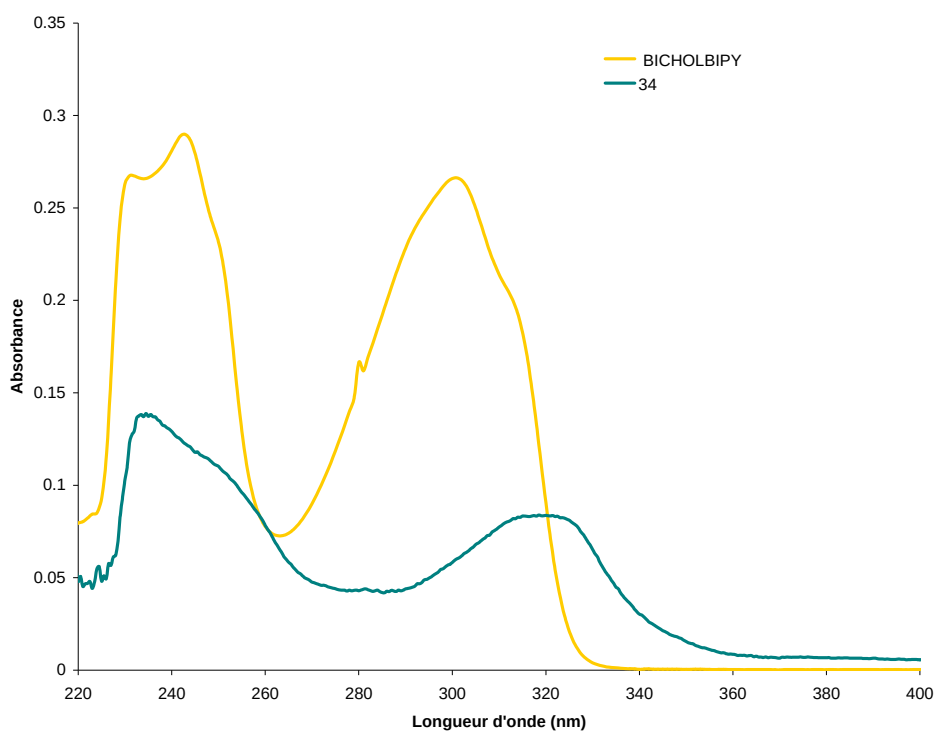


Figure 9.17 Spectre UV-Vis du complexe **34**.

↳ Propriétés mésomorphes

Le complexe **34** a été observé au POM, mais ne montre pas de propriété mésomorphe. Sa température de dégradation a été déterminée à 400°C par observation au POM.

9.3.4.4 Complexe de zinc(II) **35**

↳ Synthèse

Comme pour le cobalt(II), seul le complexe **35**, contenant un équivalent de ligand pour un équivalent de métal, a été synthétisé (Figure 9.18).

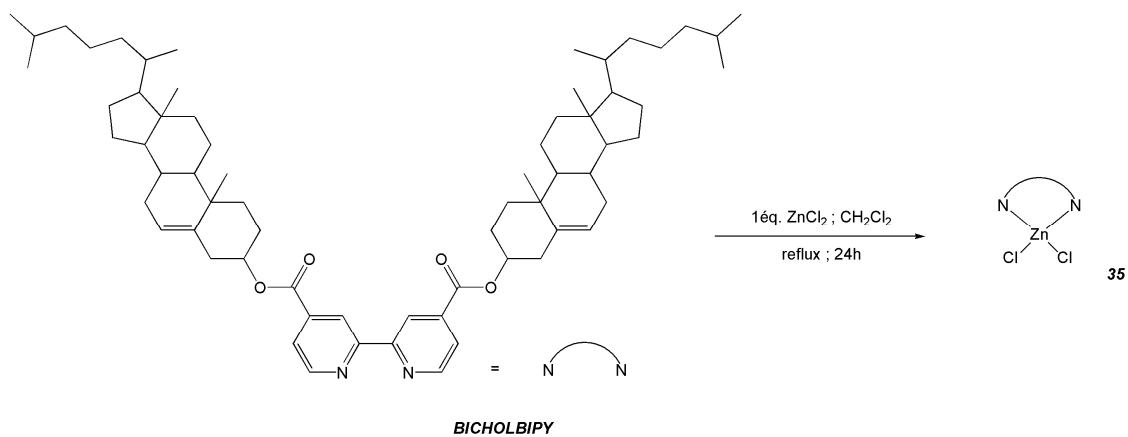


Figure 9.18 Voie de synthèse du complexe **35**.

Le composé **35** obtenu étant insoluble, les analyses de RMN ^1H et de spectroscopie UV-Visible n'ont pu être effectuées.

↳ Spectroscopie de masse

Une analyse de masse donnant une masse exacte $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ de $1081,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ prouve la formation du complexe **35**.

↳ Propriétés mésomorphes

Le complexe **35** a été observé au POM, mais ne présente pas de propriété mésomorphe. Sa température de dégradation a été déterminée à 400°C.

9.3.4.5 Complexe de manganèse(II) **36**

↳ Synthèse

Comme pour les métaux précédents, seul le complexe **36**, contenant un équivalent de ligand pour un équivalent de sel de manganèse, a été synthétisé (Figure 9.19).

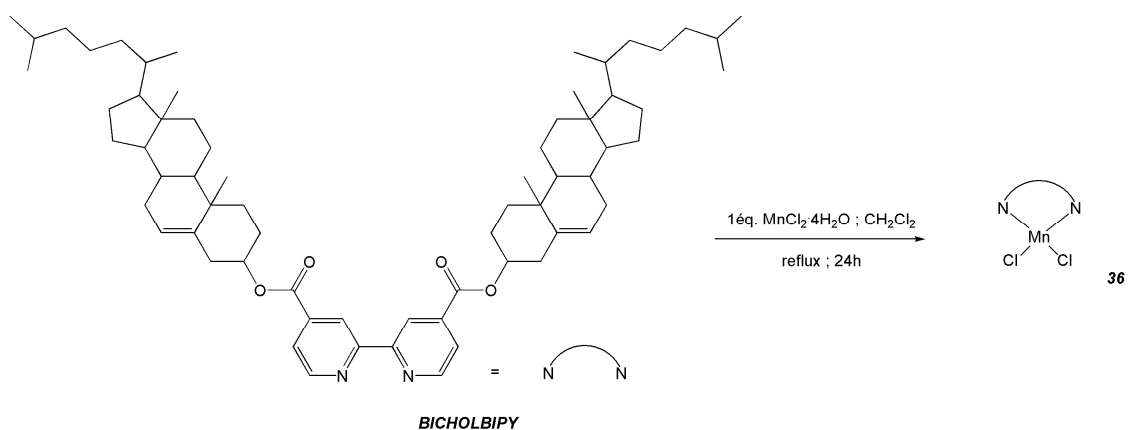


Figure 9.19 Voie de synthèse du complexe **36**.

↳ Spectroscopie de masse

Une analyse de masse donnant une masse exacte $[M+K+H_2O]^+$ de 1165,7 g·mol⁻¹ prouve la formation du complexe **36**.

↳ Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Vis du complexe **36** a été réalisé en solution dans le dichlorométhane avec une concentration de 10^{-4} M. Il montre deux pics, un vers 233 nm, avec un épaulement vers 248 nm, et l'autre, vers 316 nm avec également un épaulement, vers 326 nm (Figure 9.20). Ce spectre est assez similaire à celui du complexe **34**, mais l'effet hypsochrome sur le deuxième pic du ligand est légèrement plus marqué que lors de la complexation avec le cobalt(II).

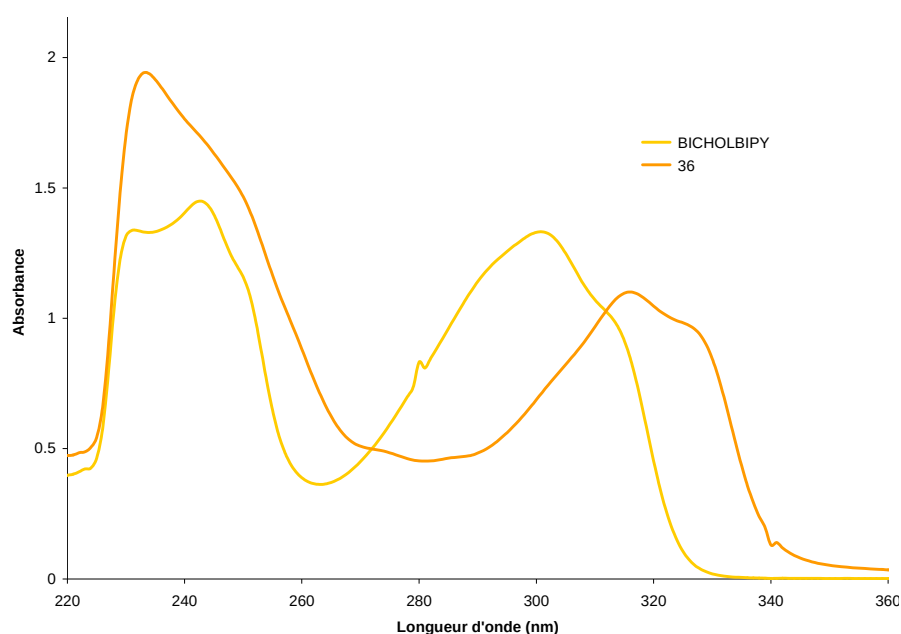


Figure 9.20 Spectre UV-Vis du complexe **36**.

↳ Propriétés mésomorphes

Le complexe **36** a été observé au POM, mais ne montre aucune propriété mésomorphe. Sa température de dégradation a été déterminée à 260°C.

9.3.5 Conclusion

Le ligand **BICHOLBIPY** présente des propriétés mésomorphes, mais sa température d'isotropisation est très élevée (274°C) et proche de sa température de décomposition (300°C). Trois complexes mésomorphes de nickel(II) ont tout de même été obtenus. Le Tableau 9.3 résume les températures et enthalpies de transition du ligand et des complexes mésomorphes.

Tableau 9.3 Températures et enthalpies de transition.

Composé	Transition	T (°C)	ΔH (kJ·mol ⁻¹)
BICHOLBIPY	Cr → N*	243	0,5
	N* → I	274	34,2
29	Cr → N*	78 ^a	0,4
	N* → I	260 ^a	0,4
30	Cr → N*	62	1,9
	N* → I	258	6,6
31	Cr → N*	62	2,5
	N* → I	260	31,3

^a déterminé à l' « onset » du premier chauffage ; Cr : solide semi-cristallin ; N* : phase nématique chirale ; I : liquide isotrope.

Afin d'abaisser la température d'isotropisation, et donc d'augmenter la stabilité du composé, la possibilité d'insérer une chaîne carbonée entre l'ester et le cholestérol a été exploitée.

9.3.6 Synthèse du ligand **BICHOL10BIPY**

↳ Synthèse

Le ligand **BICHOL10BIPY** a été obtenu avec un rendement global de 15% après 4 étapes (Figure 9.21).

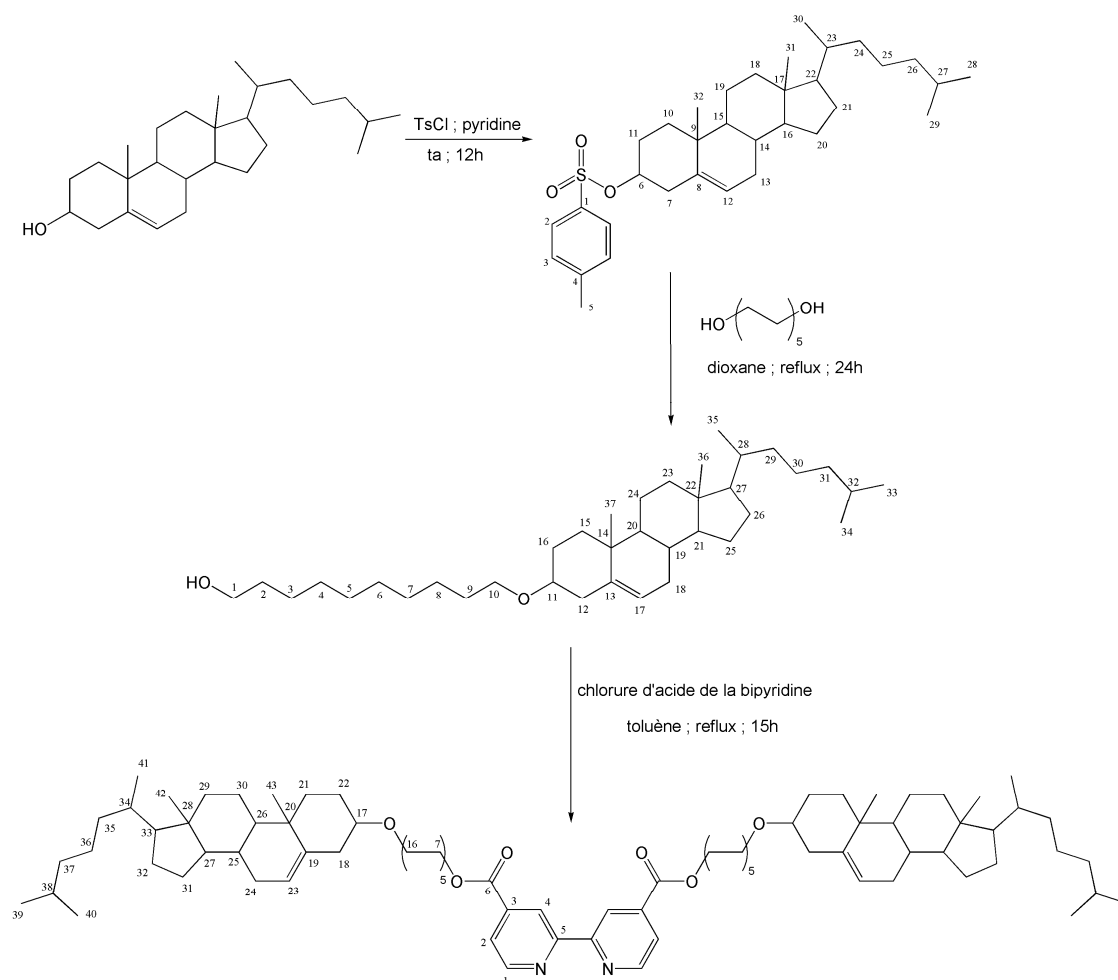


Figure 9.21 Synthèse du ligand **BICHOL10BIPY**.

La fonction alcool du cholestérol est tout d'abord protégée à l'aide de chlorure de tosylo, ^[15] pour donner le tosylate de cholestérol, avec un rendement de 97%. Le décanediol est ensuite ajouté pour former le décyle ester correspondant avec un rendement de 52%. ^[16]

Enfin, l'estérification du chlorure d'acide de la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine par deux molécules de décyle ester de cholestérol donne le ligand **BICHOL10BIPY**.

↳ Spectroscopie infrarouge

Le ligand **BICHOL10BIPY** a été caractérisé par spectroscopie IR. En ce qui concerne la partie bipyridine, les vibrations des liaisons C—H aromatiques apparaissent entre 3100 et 2900 cm^{-1} et notamment à 2932 et 2851 cm^{-1} . Les vibrations $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ et $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ sont comprises entre 1600 et 1550 cm^{-1} . Entre 1470 et 1020 cm^{-1} se trouvent les vibrations $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ et $\nu_{\text{C}-\text{N}}$. Les vibrations de déformation des liaisons C—H aromatiques apparaissent entre 810 et 710 cm^{-1} . Le spectre infrarouge montre également les pics correspondant aux fonctions esters. Le pic à 1734 cm^{-1} , qui est très intense, correspond à l'élongation de la liaison C=O. Les deux pics à 1289 et 1258 cm^{-1} correspondent, quant à eux, à l'élongation des liaisons C—O des groupes éthers et esters.

↳ Propriétés mésomorphes

Le décyle ester de cholestérol a été synthétisé par Cha et al.^[16] Il présente une phase smectique entre 74 et 94°C et une phase nématique chirale entre 94 et 100°C au chauffage.

Le ligand **BICHOL10BIPY** a été observé au POM et analysé en DSC. Il ne montre malheureusement pas de propriété liquide-cristalline, son isotropisation ayant été déterminé à 87°C. La chaîne de dix atomes de carbone apporte certainement une trop grande flexibilité au ligand, ce qui peut empêcher le mésomorphisme.

↳ Complexe 37

Une complexation avec deux équivalents de ligand **BICHOL10BIPY** pour un équivalent de chlorure de nickel(II) a tout de même été réalisée (complexe 37, Figure 9.22), afin de d'observer si l'augmentation de la rigidité du composé permettait l'obtention de propriétés mésomorphes.

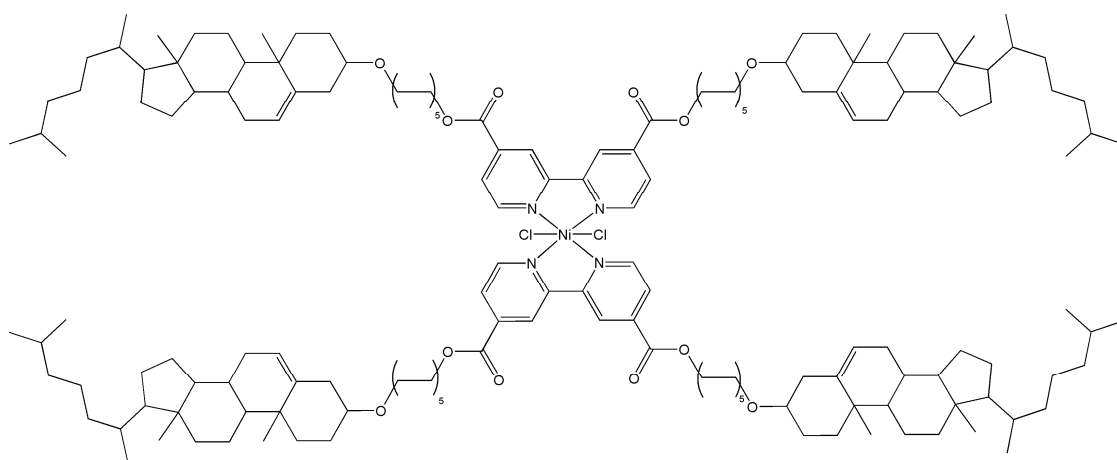


Figure 9.22 Complexe 37.

Malheureusement, l'observation au POM et l'analyse en DSC semblent montrer que ce composé n'est pas mésomorphe.

9.4 Conclusion

Deux nouveaux ligands dérivés de la 2,2'-bipyridine substitués par des groupes cholestéryles ont été synthétisés. Le premier, **BICHOLBIPY**, présente des propriétés mésomorphes entre 243 et 274°C et développe une texture caractéristique de la phase nématique chirale. Sa température d'isotropisation est très proche de sa température de dégradation. Différents complexes métalliques contenant ce ligand ont également été synthétisés. Seuls trois d'entre eux, ayant pour métal le nickel(II), présentent des

propriétés mésomorphes. Leur température d'isotropisation est baissée par rapport à celle du ligand, mais est toutefois encore trop proche de la température de dégradation. Les analyses RMN effectuées sur ces complexes montrent qu'ils ont une coordination « plan carré ». En effet, le nickel(II), tout comme le cuivre(II), a un caractère paramagnétique, les protons proches du centre métalliques ne peuvent être visibles sur les spectres, que lors d'une coordination « plan carré ». De plus, les analyses effectuées ne permettent pas d'affirmer s'il s'agit de trois composés différents ou d'un seul et même complexe.

Afin d'essayer d'abaisser la température d'isotropisation, un deuxième ligand, **BICHOL10BIPY**, contenant une chaîne de dix atomes de carbone entre les esters de la bipyridine et les groupes cholestéryles, a été synthétisé. Ce composé, ainsi que le complexe de nickel(II) le contenant, ne présentent malheureusement pas de propriétés mésomorphes. La chaîne carbonée doit probablement être trop longue et trop flexible, et ainsi empêcher le mésomorphisme. La synthèse de composés contenant des chaînes de longueur intermédiaire devrait être testée.

9.5 Références

- [1] D. W. Bruce, K. E. Rowe, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 161.
- [2] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 183.
- [3] D. W. Bruce, J. D. Holbrey, A. R. Tajbakhsh, G. J. T. Tiddy, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 905.
- [4] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, J. M. Watkins, G. J. T. Tiddy, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 127.
- [5] N. C. King, C. Dickinson, W. Zhou, D. W. Bruce, *Dalton Trans.* **2005**, 1027.
- [6] V. W.-W. Yam, B. Li, N. Zhu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 719.
- [7] H.-C. Chang, T. Shiozaki, A. Kamata, K. Kshida, T. Ohmori, D. Kiriya, T. Yamauchi, H. Furukawa, S. Kitagawa, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4136.
- [8] D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini, O. Francescangeli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 395, 325.
- [9] D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini, M. La Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3649.

- [10] G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 181.
- [11] D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. L. Deda, M. Ghedini, E. I. Szerb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2457.
- [12] D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, B. Donnio, L. Giorgini, M. Ghedini, M. La Deda, E. D. Szerb, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6738.
- [13] F. Reinitzer, *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421.
- [14] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.
- [15] R. P. Litvinovskaya, S. V. Drach, E. N. Masalova, V. A. Khripach, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2004**, 40, 1456.
- [16] S. W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, W.-C. Zin, *Macromolecules* **2001**, 34, 5342.

**10. Synthèse et caractérisation des ligands
4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine et 4,4'-
bis((pyridin-3-yloxy)-méthyl)-2,2'-bipyridine**

➤ Résumé

Le ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** a été obtenu à partir du 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine en quatre étapes, avec un rendement global de 54%. Nous avons ainsi pu obtenir pour la première fois une structure cristallographique de ce ligand. Par ailleurs, un second composé dérivé du ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine**, le **BPOMBIPY**, 4,4'-bis((pyridin-3-yloxy)-méthyl)-2,2'-bipyridine, a été synthétisé.

10.1 Introduction

Une première synthèse du ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** a été reportée en 1991 par T. J. Meyer et *al.*^[1] Depuis, ce composé a été utilisé dans de nombreux domaines, par exemple en tant qu'intermédiaire dans la synthèse de rotaxanes,^[2] de cyclophanes et [2]caténanes,^[3] de spirooxazines,^[4] ou encore dans la synthèse de produits contenus dans les cellules solaires (Figure 10.1),^[5] de complexes de ruthénium(II) et de manganèse(II) pour le transfert d'électrons,^[6-10] de macrocycles,^[11] de complexes de zinc(II) pour des applications protéiniques,^[12] de complexes de ruthénium(II) en tant que récepteurs d'anions,^[13] de molécules possédant des propriétés de luminescence,^[14] et de dendrimères.^[15]

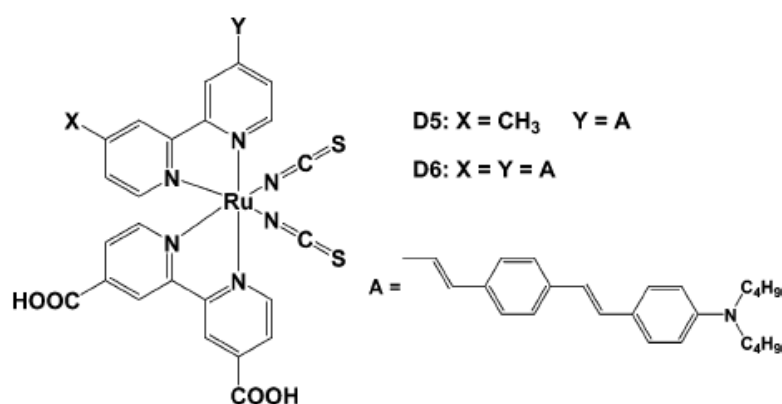


Figure 10.1 Structures des composés utilisés dans les cellules solaires.^[5]

Le ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** (Figure 10.2) a été synthétisé dans le but d'obtenir des complexes de métaux de transition, mais aussi afin de synthétiser de nouveaux ligands en substituant les atomes de brome par divers composés. Ainsi, le ligand **BPOMBIPY**, 4,4'-bis((pyridin-3-yloxy)méthyl)-2,2'-bipyridine, a été obtenu.

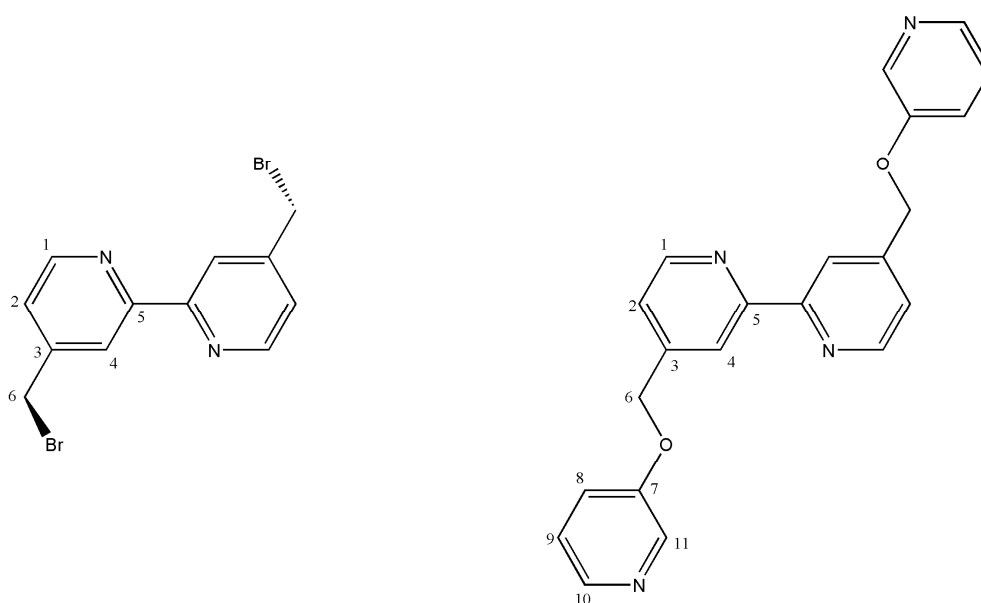


Figure 10.2 Ligands **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** et **BPOMBIPY**.

10.2 Partie expérimentale

10.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les spectres de masse EI ont été mesurés avec un spectromètre de masse Finnigan Polaris Q par le Service de Masse de l'Université de Neuchâtel.

10.2.2 Synthèse du ligand 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine

10.2.2.1 Synthèse de la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine

A une solution d'acide sulfurique (96% ; 25 ml) est ajoutée la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (1 éq. ; 5,469 mmol ; 1,00 g). Du dichromate de potassium (4 éq. ; 21,712 mmol ; 6,39 g) est ajouté par petites portions à la solution, de manière à ce que la température du milieu reste entre 70 et 80°C. Le mélange vert épais obtenu est versé dans de l'eau glacée (160 ml), puis filtré. Le solide est lavé à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, puis séché. Le solide jaune résultant est purifié en le chauffant à reflux dans de l'acide nitrique (44% ; 34 ml) pendant 4 heures. Cette solution est ensuite versée sur de la glace, diluée avec de l'eau (200 ml), puis refroidie à 5°C. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec de l'eau (5 x 10 ml), de l'acétone (2 x 4 ml) et séché, ce qui permet d'obtenir la 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine avec un rendement de 84% (1,11 g), sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans les solvants organiques. MS (EI) calc. pour $C_{12}H_8N_2O_4$ [M] : 244,05 ; trouvé : 244. IR (ν , cm^{-1}) : 3847(w), 3774(w), 3433(bm), 3112(m), 2427(bs), 1890(bs), 1719(bs), 1603(s), 1563(s), 1460(s), 1365(s), 1243(bs), 1141(s), 1071(s), 1012(s), 931(m), 915(s), 865(s), 822(m), 766(s), 722(m), 681(s), 663(s), 518(m), 471(w).

10.2.2.2 Synthèse de la 4,4'-di(éthylester)-2,2'-bipyridine

A une suspension de 4,4'-diacide-2,2'-bipyridine (1éq. ; 2,334 mmol ; 570 mg) dans de l'éthanol absolu (46 ml) est ajouté de l'acide sulfurique concentré (0,6 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 80h, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide, puis refroidi à température ambiante. De l'eau (40 ml) est alors ajoutée, puis l'excès d'éthanol évaporé. Une solution de NaOH 10% est ajoutée afin d'obtenir un pH neutre. Le précipité résultant est filtré et lavé à l'eau, ce qui permet d'obtenir la 4,4'-di(éthylester)-2,2'-bipyridine avec un rendement de 82% (575 mg), sous la forme d'une

poudre blanche. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 1,44 (t ; J = 7,3 Hz ; 6H ; CH_3), 4,45 (q ; J = 7,0 Hz ; 4H ; CH_2), 7,91 (dd ; J = 5,1 Hz ; J = 1,8 Hz ; 2H ; $\text{ArC}(2)\text{H}$), 8,86 (d ; J = 4,8 Hz ; 2H ; $\text{ArC}(1)\text{H}$), 8,95 (s ; 2H ; $\text{ArC}(4)\text{H}$).

10.2.2.3 Synthèse de la 4,4'-di(méthanol)-2,2'-bipyridine

Du borohydrure de sodium (1,57 g) est ajouté à une suspension de 4,4'-di(éthylester)-2,2'-bipyridine (1 éq. ; 1,915 mmol ; 575 mg) dans l'éthanol absolu (38 ml). Le mélange est chauffé à reflux pendant 3h, refroidi à température ambiante, puis une solution saturée en chlorure d'ammonium (38 ml) est ajoutée afin de détruire l'excès de borohydrure de sodium. L'éthanol est ensuite évaporé et le précipité obtenu dissous dans un minimum d'eau. La solution résultante est extraite avec de l'acétate d'éthyle (5 x 38 ml). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé, ce qui permet d'obtenir la 4,4'-di(méthanol)-2,2'-bipyridine, avec un rendement quantitatif, sous la forme d'une poudre blanche. ^1H NMR (200 MHz, CD_3OD) (δ , ppm) : 4,66 (s ; 4H ; 2CH_2), 7,34 (m ; 2H ; $\text{ArC}(2)\text{H}$), 8,18 (m ; 2H ; $\text{ArC}(4)\text{H}$), 8,50 (m ; 2H ; $\text{ArC}(1)\text{H}$).

10.2.2.4 Synthèse de la 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine

La 4,4'-di(méthanol)-2,2'-bipyridine (1 éq. ; 1,469 mmol ; 302 mg) est dissoute dans un mélange de HBr (48% ; 6,7 ml) et d'acide sulfurique concentré (2,2 ml). Ce mélange est chauffé à reflux pendant 6h, puis refroidi à température ambiante. De l'eau (14 ml) est ensuite ajoutée, puis une solution de NaOH 10%, afin d'obtenir un pH neutre. Le précipité obtenu est filtré, lavé avec de l'eau et laissé sécher. Le solide obtenu est dissous dans du chloroforme (14 ml). Cette solution est séchée sur sulfate de magnésium et le solvant évaporé, ce qui permet d'obtenir la **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine**,

avec un rendement de 78% (371 mg), sous la forme d'une poudre blanche. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 4,49 (s ; 4H ; 2CH_2), 7,36 (dd ; $J = 4,9$ Hz ; $J = 1,7$ Hz ; 2H ; ArC(2)H), 8,43 (d ; $J = 1,7$ Hz ; 2H ; ArC(4)H), 8,67 (dd ; $J = 5,1$ Hz ; $J = 0,7$ Hz ; 2H ; ArC(1)H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) (δ , ppm) : 30,68 ($\text{C}(6)\text{H}_2$), 121,07 (ArC(4)H), 123,90 (ArC(2)H), 147,36 (ArC(3)), 149,79 (ArC(1)H), 156,22 (ArC(5)).

10.2.3 Synthèse du ligand **BPOMBIPY**

La pyridin-3-ol (2,1 éq. ; 0,614 mmol ; 58 mg) et le NaH (2,1 éq. ; 0,614 mmol ; 15 mg) sont mis en suspension dans du toluène (14 ml). Ce mélange est chauffé à reflux pendant 1h sous azote. Le **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** (1 éq. ; 0,292 mmol ; 100 mg) dissous dans le toluène (14 ml) est ajouté au goutte à goutte à la solution à reflux. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 24h sous azote. Après arrêt du chauffage, le solvant est évaporé, puis le résidu rouge obtenu est dissous dans l'eau et lavé avec CH_2Cl_2 . La phase aqueuse est évaporée pour donner **BPOMBIPY**, sous la forme d'une poudre rouge, avec un rendement de 75% (82 mg). MS (ESI) calc. pour $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 393,13 ; trouvé : 393,2. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) (δ , ppm) : 5,78 (s ; 4H ; 2CH_2), 7,41 (d ; $J = 4,0$ Hz ; 2H ; ArC(2)H), 7,73 (m ; 4H ; ArC(8)H et ArC(9)H), 7,97 (s ; 2H ; ArC(11)H) ; 8,14 (m ; 4H ; ArC(4)H et ArC(10)H), 8,64 (d ; $J = 4,0$ Hz ; 2H ; ArC(1)H). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) (δ , ppm) : 62,69 ($\text{C}(6)\text{H}_2$), 121,04 (ArC(11)H), 123,45 (ArC(2)H), 127,48 (ArC(5)H), 128,71 (ArC(8)H), 131,10 (ArC(3)H), 132,22 (ArC(7)H), 132,47 (ArC(9)H), 132,87 (ArC(10)H), 134,10 (ArC(4)H), 150,21 (ArC(1)).

10.2.4 Analyses radiocristallographiques

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[16] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). La structure a été résolue par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[17] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[17] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $||F_o|-|F_c||$, et raffinés isotropiquement. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrées de la matrice pondérée sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant la méthode MULscanABS (PLATON,^[18] $T_{\min} = 0,00777$, $T_{\max} = 0,05601$). Les données spécifiques au cristal figurent dans le Tableau 10.1.

Synthèse et caractérisation des ligands 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine et 4,4'-bis((pyridin-3-yloxy)-méthyl)-2,2'-bipyridine

Tableau 10.1 Données cristallographiques du ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine**.

Formule brute	C ₁₂ H ₁₀ Br ₂ N ₂
M_r (g·mol ⁻¹)	342,04
Forme, couleur	aiguille, incolore
Système cristallin, groupe d'espace	Triclinique, $P\bar{1}$
Température (K)	173(2)
a, b, c (Å)	5,4112(9) ; 6,5756(11) ; 9,3888(15)
α, β, γ (°)	68,497(12) ; 73,933(13) ; 74,513(13)
V (Å ³)	293,51(8)
Z	1
Type de radiation	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	6,88
Taille du cristal (mm)	0,50 × 0,38 × 0,15 mm
Diffractomètre	STOE IPDS-2 diffractometer
Correction d'absorption	multi-scan MULscanABS
$T_{\min}, T_{\max}$	0,008 ; 0,056
R_{int}	0,058
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0,033 ; 0,085 ; 1,05
No. de réflexions	1581
No. de paramètres	73
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0,48 ; -0,59

10.3 Résultats et discussion

10.3.1 Synthèse du ligand 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine

Après de multiples essais de différentes voies de synthèses possibles, telles que la bromation à l'aide de *N*-bromosuccinimide en présence de lumière, le ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** a été synthétisé en quatre étapes à partir du 4,4'-diméthyle-2,2'-bipyridine (Figure 10.3).^[19]

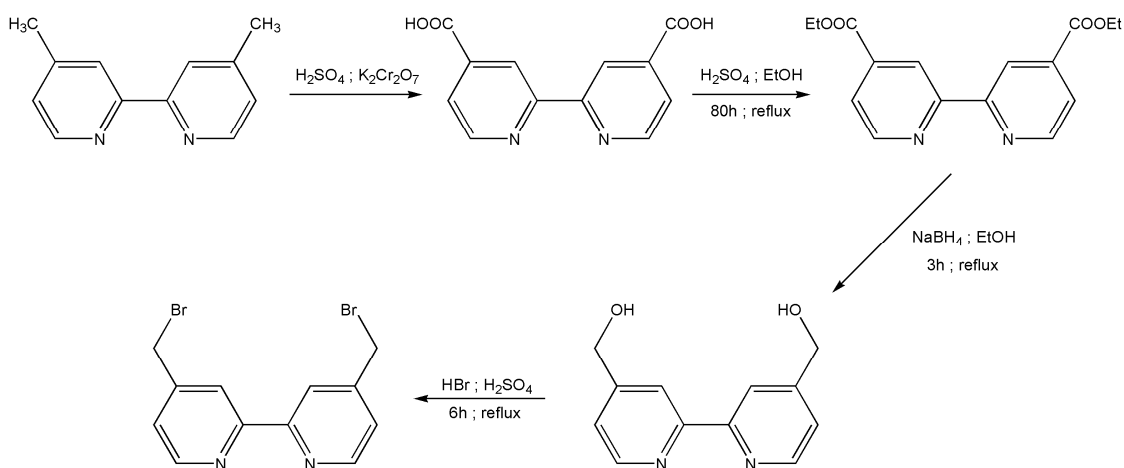


Figure 10.3 Voie de synthèse du ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine**.

La première étape est l'oxydation des groupements méthyles en fonctions acides à l'aide de sels de chrome ; le diacide est obtenu avec un rendement de 84%. La deuxième étape consiste en une estérification des deux fonctions acides à l'aide d'acide sulfurique concentré dans l'éthanol, afin d'obtenir le diéthylester correspondant avec un rendement de 82%. La troisième étape est la réduction des deux fonctions esters en fonctions alcools à l'aide de borohydrure de sodium ; le diol souhaité est obtenu avec un rendement quantitatif. Enfin, la dernière étape consiste en la bromation des fonctions alcools à l'aide d'acide bromhydrique dans l'acide sulfurique concentré, pour donner le ligand **4,4'-**

bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine avec un rendement de 78%. Le rendement global de cette synthèse à partir de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine est de 52%.

10.3.2 Cristallographie du ligand 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine

Alors que le composé **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** était déjà connu depuis plusieurs années, sa structure cristallographique n'avait encore jamais été déterminée.

Le composé **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** centrosymétrique cristallise dans une maille triclinique $P\bar{1}$. Sa structure (Figure 10.4) centrosymétrique nous montre que les deux atomes de brome s'arrangent en position *trans*. De ce fait, le composé ne présente aucune gêne stérique.

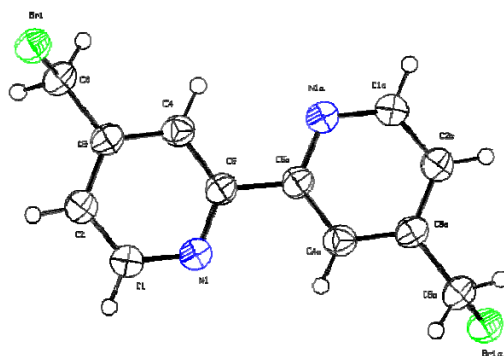


Figure 10.4 Structure cristallographique du ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine**.

L'empilement cristallin (Figure 10.5) du composé **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** ne montre aucune liaison hydrogène. Les molécules s'empilent parallèlement selon l'axe *b*.

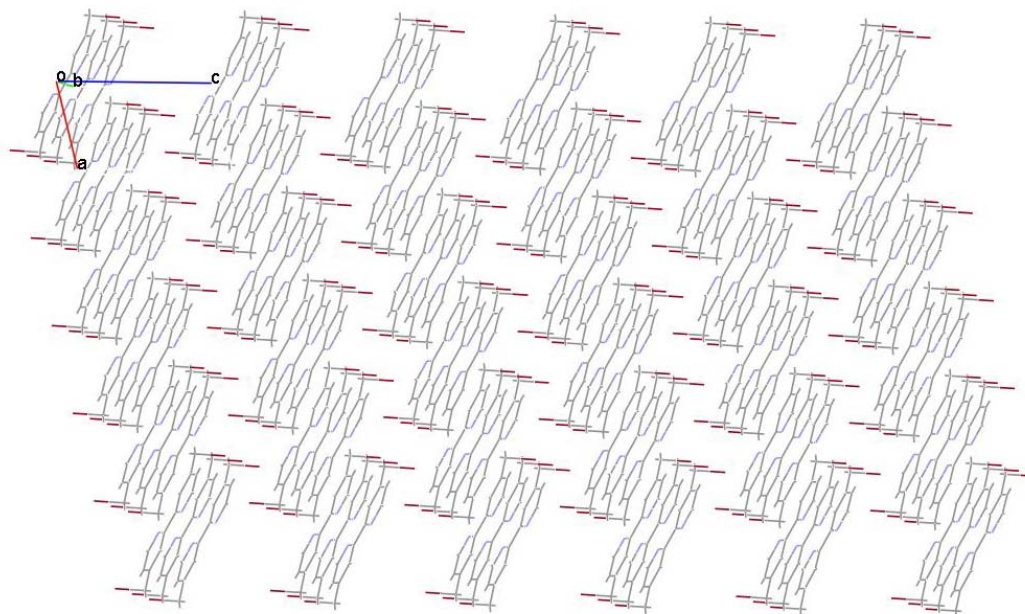


Figure 10.5 Empilement cristallin du composé 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine selon l'axe b.

10.3.3 Synthèse du ligand **BPOMBIPY**

Le ligand **BPOMBIPY** est obtenu en une seule étape à partir du 4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine et de la pyridin-3-ol, avec un rendement de 82% (Figure 10.6).^[20, 21] L'obtention du composé pur est essentiellement confirmée par l'analyse de spectroscopie de masse donnant une masse exacte $[M+H]^+$ de 371,3 g·mol⁻¹. Malheureusement, pour l'instant aucune cristallisation n'a aboutie.

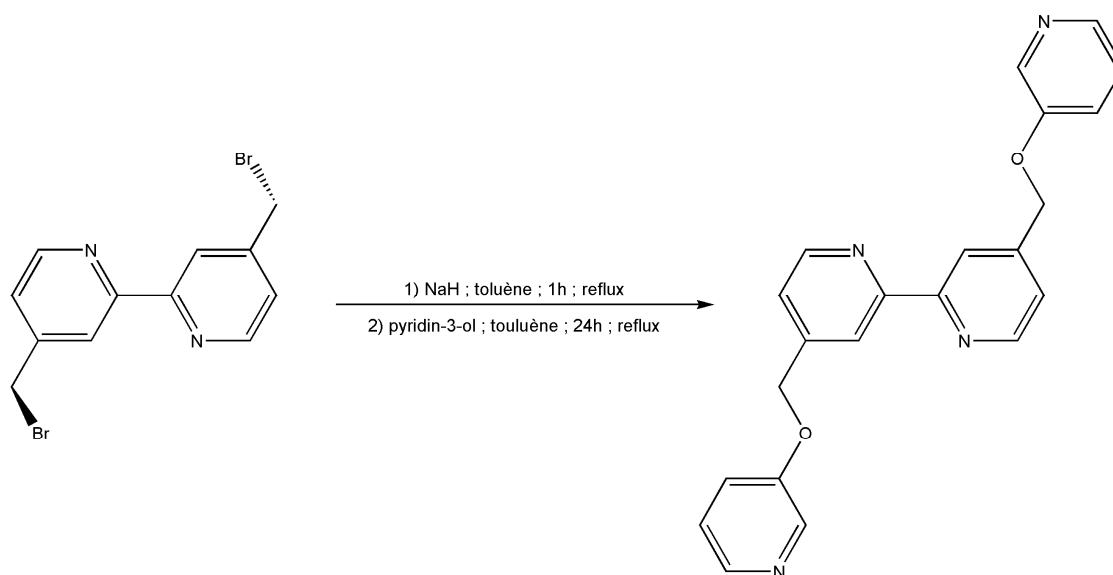


Figure 10.6 Voie de synthèse du ligand **BPOMBIY**.

10.4 Conclusion

Le ligand **4,4'-bis(bromoéthyl)-2,2'-bipyridine** a été obtenu dans de très bons rendements. Une structure cristallographique de ce composé a été déterminée pour la première fois. Le deuxième ligand synthétisé, **BPOMBIPY**, présente deux sites de coordination différents, ouvrant la possibilité de deux complexations de métaux différents.

10.5 Références

- [1] S. Gould, G. F. Strouse, T. J. Meyer, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2942.
- [2] L. Jiang, J. Okano, A. Orita, J. Otera, *Angew. Chem.* **2004**, 43, 2121.
- [3] P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, O. Kocian, D. Pasini, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 590.

- [4] C. C. Ko, L. X. Wu, K. M. C. Wong, N. Y. Zhu, V. W. W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 766.
- [5] S.-R. Jang, C. Lee, H. Choi, J. J. Ko, J. Lee, R. Vittal, K.-J. Kim, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5604.
- [6] V. Schild, D. v. Loyen, H. Dürr, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9149.
- [7] K. E. Berg, A. Tran, M. K. Raymond, M. Abrahamsson, J. Wolny, S. Redon, M. Andersson, L. Sun, S. Styring, L. Hammarström, H. Toftlund, B. Akermark, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1019.
- [8] G. F. Strouse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 473.
- [9] S. G. Yan, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6867.
- [10] A. C. Benniston, P. R. Mackie, L. J. Farrugia, G. Smith, S. J. Teat, A. J. McLean, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 458.
- [11] C. Lodeiro, A. J. Parola, F. Pina, C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, C. Giorgi, A. Masotti, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2968.
- [12] A. Ojida, M.-A. Inoue, A. Mito-oka, H. Tsutsumi, K. Sada, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2052.
- [13] M. S. Vickers, K. S. Martindale, P. D. Beer, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2784.
- [14] W.-L. Wang, J.-W. Xu, Y.-H. Lai, *J. Polymer Science A* **2006**, *44*, 4154.
- [15] S. Achar, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 43.
- [16] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [18] A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, C-34.
- [19] I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6073.
- [20] G. R. Newkome, G. E. Kiefer, D. K. Kohli, Y.-J. Xia, F. R. Fronczek, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5105.
- [21] K. Wiederholt, L. W. McLaughlin, *Nucl. Acids Res.* **1999**, *27*, 2487.

11. Synthèse et caractérisation du ligand 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)pyrazine

➤ Résumé

Un nouveau ligand, la 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)pyrazine, **BMBPPZ** a été synthétisé. Deux structures cristallographiques ont été obtenues.

11.1 Introduction

La première synthèse du ligand 2,5-bis(2-pyridyl)pyrazine, **BPPZ**, a été décrite par Escuer et *al.*^[1] Par la suite, plusieurs complexes de cuivre(II) ont été synthétisés, afin d'étudier leurs propriétés magnétiques.^[2-4] D'autres complexes de nickel(II),^[3] de zinc(II) (Figure 11.1),^[5] de cadmium(II),^[5, 6] de bore contenant des groupements ferrocényles,^[7] d'argent(I)^[6] et de mercure(II)^[6] ont montré des propriétés structurales intéressantes. Des complexes de bore contenant des groupements ferrocényles ont également été synthétisés pour des applications de transfert de charge.^[8] Des complexes de cuivre(I) ont, quant à eux, présentés des propriétés spectroscopiques et photochimiques.^[9]

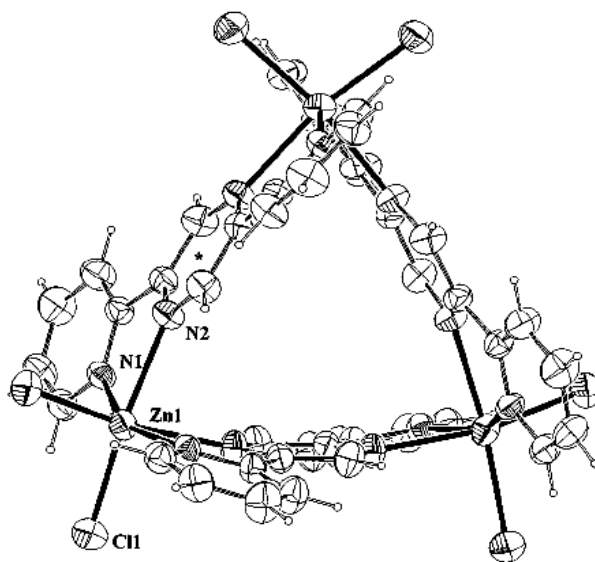


Figure 11.1 Structure du trimère cyclique de zinc(II) $[Zn_3Cl_6(BPPZ)_3](H_2O)$.^[5]

Au vu de ces résultats, le ligand 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)pyrazine, **BMPPZ** (Figure 11.2), possédant des groupements méthyles en γ de l'atome d'azote sur les groupes pyridines, a été synthétisé. Ces groupements méthyles peuvent être oxydés, ce qui peut amener à une fonctionnalisation du ligand.

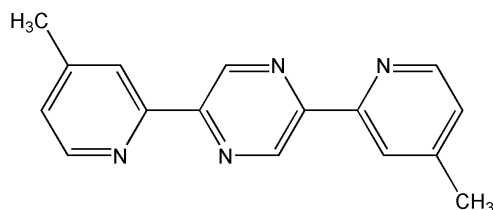


Figure 11.2 Ligand 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)pyrazine.

11.2 Partie expérimentale

11.2.1 Généralités

Tous les réactifs employés ont été achetés chez Aldrich Chemicals Co., Acros et Fluka Chemie AG et ont été utilisés sans purification préalable. Les spectres IR ont été réalisés avec des pastilles de KBr analysées par un spectromètre Perkin-Elmer 1720X FT-IR. Les spectres de masse ESI ont été mesurés avec un spectromètre LCQ Finnigan par le Service de Masse de l'Université de Neuchâtel.

11.2.2 Synthèse du ligand **BMPPZ**

11.2.2.1 Synthèse de la méthyl-2-pyridine-4-méthyl-kétoxime

La 2-acétyl-4-méthylpyridine (1 éq. ; 7,398 mmol ; 1,00 g) est dissoute dans de la pyridine (22 ml). De l'hydrochlorure d'hydroxylamine (1,1 éq. ; 8,138 mmol ; 566 mg) dans de la pyridine (5 ml) est ajouté à température ambiante. Le mélange est fortement

agité à température ambiante pendant 3h. La solution incolore est ensuite versée dans un mélange eau / glace. L'oxime est filtré puis séché, ce qui permet d'obtenir la méthyl-2-pyridine-4-méthyl-kétoxime avec un rendement quantitatif (1,33 g) sous la forme d'une poudre blanche. MS (ESI) calc. pour $C_8H_{10}N_2O$ $[M+H]^+$: 150,18 ; trouvé : 151,1. IR (ν , cm^{-1}) : 3428(w), 2038(w), 1634(m), 1593(m), 1514(m), 1448(w), 1384(m), 1316(w), 1291(w), 1217(w), 1200(w), 1113(w), 1098(w), 1048(m), 942(w), 870(w), 827(m), 750(w), 729(m), 676(w), 620(w), 524(w), 500(w), 460(w). ^1H RMN (400 MHz, D_2O) (δ , ppm) : 2,29 (s ; 3H ; $C(1)H_3$), 2,67 (s ; 3H ; $C(8)H_3$), 7,83 (d ; $J = 6,0$ Hz ; 1H ; $ArC(6)H$), 8,04 (s ; 1H ; $ArC(4)H$), 8,50 (d ; $J = 6,1$ Hz ; 1H ; $ArC(7)H$). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) (δ , ppm) : 10,44 ($C(1)H_3$), 22,20 ($C(8)H_3$), 125,85 ($ArC(4)H$), 127,52 ($ArC(6)H$), 140,84 ($ArC(7)$), 146,03 ($ArC(5)$), 149,36 ($ArC(3)$), 162,58 ($ArC(2)$).

11.2.2.2 Synthèse de la méthyl-*p*-tosyl-2-acétylpyridine-oxime

La méthyl-2-pyridine-4-méthyl-kétoxime (1 éq. ; 6,6 mmol ; 1,00 g) est dissoute dans de la pyridine (10 ml). Le chlorure de tosyloxy (1,1 éq. ; 7,32 mmol ; 2,40 g) est ajouté sous agitation. Après une nuit à température ambiante, la solution orange est versée dans un mélange eau / glace. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé avec de l'eau froide et séché, ce qui permet d'obtenir la méthyl-*p*-tosyl-2-acétylpyridine-oxime, avec un rendement de 74% (523 mg), sous la forme d'une poudre blanche. MS (ESI) calc. pour $C_{15}H_{16}N_2O_3S$ $[M+H]^+$: 304,36 ; trouvé : 305,1. IR (ν , cm^{-1}) : 3855(w), 3840(w), 3444(m), 3092(w), 3064(w), 3037(w), 2922(w), 2537(w), 1944(w), 1834(w), 1787(w), 1622(w), 1594(s), 1559(w), 1496(w), 1473(m), 1405(m), 1368(s), 1308(s), 1193(s), 1182(s), 1120(w), 1112(w), 1097(s), 1040(w), 1020(w), 997(m), 982(w), 886(m), 868(s), 831(s), 746(s), 705(w), 676(s), 642(m), 632(m), 565(s), 551(s), 532(m), 510(w), 481(m). ^1H RMN (400 MHz, d_6 -DMSO) (δ , ppm) : 2,38 (s ; 6H ; $C(8)H_3$ et $C(13)H_3$), 2,43 (s ; 3H ; $C(1)H_3$), 7,38 (m ; 1H ; $ArC(6)H$), 7,53 (m ; 3H ; $ArC(4)H$ et $ArC(11)H$), 7,93 (dt ; $J = 8,46$ Hz ; $J = 2,00$ Hz ; 2H ; $ArC(10)H$), 8,52 (d ; $J = 4,97$ Hz ; 1H ; $ArC(7)H$). ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO) (δ , ppm) : 13,68 ($C(13)H_3$), 21,39 ($C(8)H_3$), 22,03 ($C(1)H_3$),

122,64 (ArC(4)H), 126,35 (ArC(12)), 127,62 (ArC(6)H), 128,92 (ArC(5)), 129,40 (ArC(10)H), 130,98 (ArC(11)H), 132,61 (ArC(9)), 146,51 (ArC(3)), 150,08 (ArC(7)H), 165,68 (ArC(2)).

11.2.2.3 Synthèse de la 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)-pyrazine

A une solution de méthyl-*p*-tosyl-2-acétylpyridine-oxime (1 éq. ; 3,286 mmol ; 1,00 g) dans l'éthanol sec (15 ml) est ajouté du tert-butoxyde de potassium (1,4 éq. ; 4,600 mmol ; 516 mg) par petites portions. Le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit. Le précipité de *p*-toluènesulfonate de potassium est filtré et lavé avec de l'éther. Le filtrat et les fractions de lavage sont rassemblés et de l'éther (50 ml) est ajouté à cette solution. Le précipité formé est à nouveau filtré et lavé avec de l'éther. Le filtrat et les fractions de lavages sont rassemblés et concentrés en un petit volume. Le précipité formé est filtré, puis une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (30% ; 4 ml) est ajoutée au filtrat. Lorsque la réaction exothermique est stoppée, le milieu est placé au réfrigérateur pour une nuit. Après filtration et lavage à l'eau et au méthanol, le **MBBPPZ** est obtenu sous la forme d'aiguilles jaunes avec un rendement de 5% (43 mg). D'autres cristaux ont été obtenus dans le tube RMN. MS (ESI) calc. pour C₁₆H₁₄N₄ [M+H]⁺ : 262,31 ; trouvé : 263,13. IR (ν, cm⁻¹) : 3436(m), 2922(w), 1601(s), 1560(m), 1463(m), 1417(m), 1384(m), 1347(w), 1318(m), 1242(w), 1213(w), 1199(w), 1171(w), 1106(w), 1021(w), 994(w), 933(w), 897(w), 867(w), 830(m), 723(w), 618(w), 523(w), 491(w), 480(w). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) (δ, ppm) : 2,48 (s ; 6H ; C(8)H₃), 7,20 (m ; 2H ; ArC(6)H), 8,27 (m ; 2H ; ArC(4)H), 8,60 (d ; J = 4,97 Hz ; 2H ; ArC(7)H), 9,65 (s ; 2H ; ArC(1)H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) (δ, ppm) : 21,26 (C(8)H₃), 122,54 (ArC(4)H), 125,36 (ArC(6)H), 142,05 (ArC(1)H), 148,51 (ArC(7)H), 149,21 (ArC(5)), 150,46 (ArC(2)), 153,92 (ArC(3)).

11.2.3 Analyses radiocristallographiques

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre STOE *Image plate diffraction system 2*,^[10] irradiation graphite monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Les structures ont été résolues par méthode directe avec le programme SHELXS-97.^[11] Tous les calculs supplémentaires ont été effectués avec le programme SHELXL.^[11] Les atomes d'hydrogène sont localisés par analyse de la différence de la synthèse de Fourier, $|F_0| - |F_c|$, et introduits en positions calculées. Les autres atomes sont raffinés anisotropiquement. Les données spécifiques aux cristaux sont données dans le Tableau 11.1.

Tableau 11.1 Données cristallographiques du **BMPPZ** et du **BMPPZ·2CHCl₃**.

	BMPPZ	BMPPZ·2CHCl₃
Formule brute	C ₁₆ H ₁₄ N ₄	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₆ N ₄
<i>M_r</i> (g·mol ⁻¹)	262,31	501,05
Forme, couleur	bâtonnet, jaune	bâtonnet, incolore
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, <i>P2₁/n</i>	Monoclinique, <i>C2/c</i>
Température (K)	173(2)	173(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7,2697(9) ; 6,4026(10) ; 14,5993(17)	26,253(3) ; 6,0691(4) ; 16,4498(17)
α , β , γ (°)	90 ; 100,895(9) ; 90	90 ; 124,808(7) ; 90
<i>V</i> (Å ³)	667,28(15)	2152,0(4)
<i>Z</i>	4	4
Type de radiation	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0,16	0,81
Taille du cristal (mm)	0,45 × 0,22 × 0,20 mm	0,45 × 0,29 × 0,23 mm
Diffractomètre	STOE IPDS-2 diffractometer	STOE IPDS-2 diffractometer
Correction d'absorption	aucune	aucune
<i>R</i> _{int}	0,080	0,070
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,085 ; 0,166 ; 3,67	0,039 ; 0,106 ; 1,06
No. de réflexions	1795	1902
No. de paramètres	92	128
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1,67 ; -0,25	0,22 ; -0,29

11.3 Résultats et discussion

11.3.1 Synthèse

Durant sa thèse, A. Neels a apporté plusieurs modifications à la voie de synthèse décrite par Escuer et *al.*^[1] (Figure 11.3), ce qui a permis d'améliorer considérablement le rendement global, en passant de 10 à 17%.

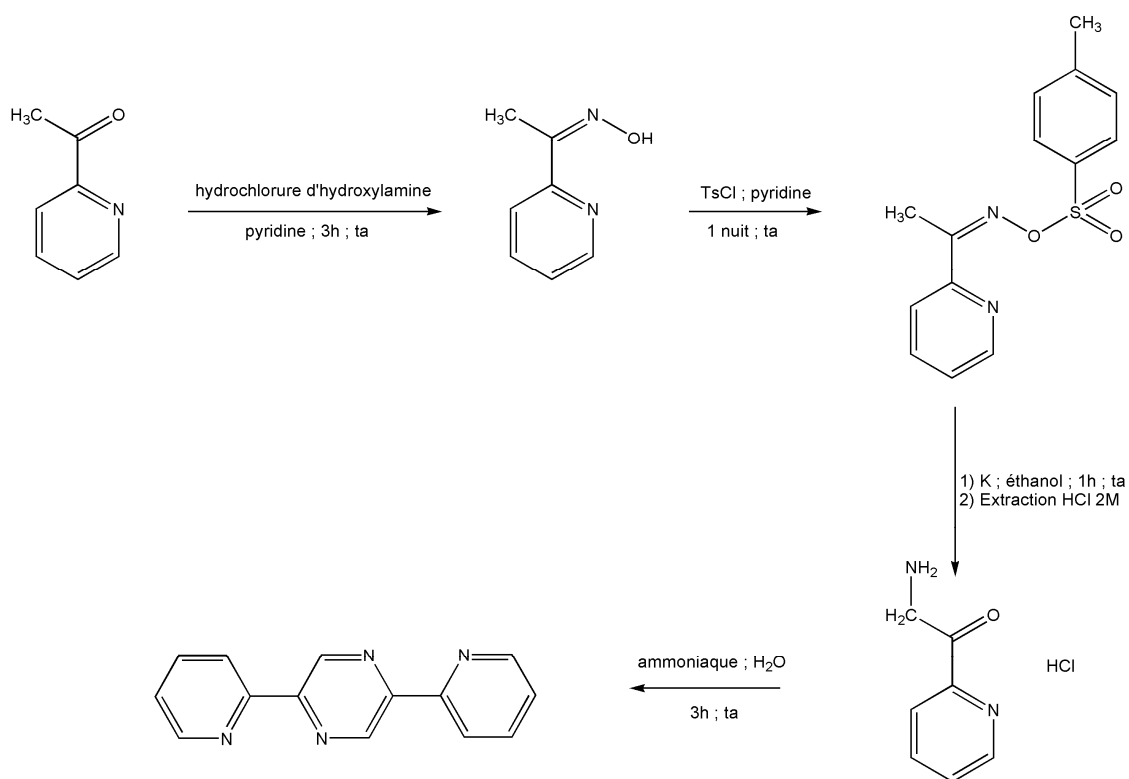


Figure 11.3 Voie de synthèse du **BPPZ** mise au point par A. Neels.

Afin de synthétiser le ligand **BMBPPZ** la méthode mise au point par A. Neels a tout d'abord été suivie, mais après les quatre étapes, le rendement global n'était que de 0,5%. Le prix du produit de départ étant assez élevé, une autre voie de synthèse a été mise en place (Figure 11.4).

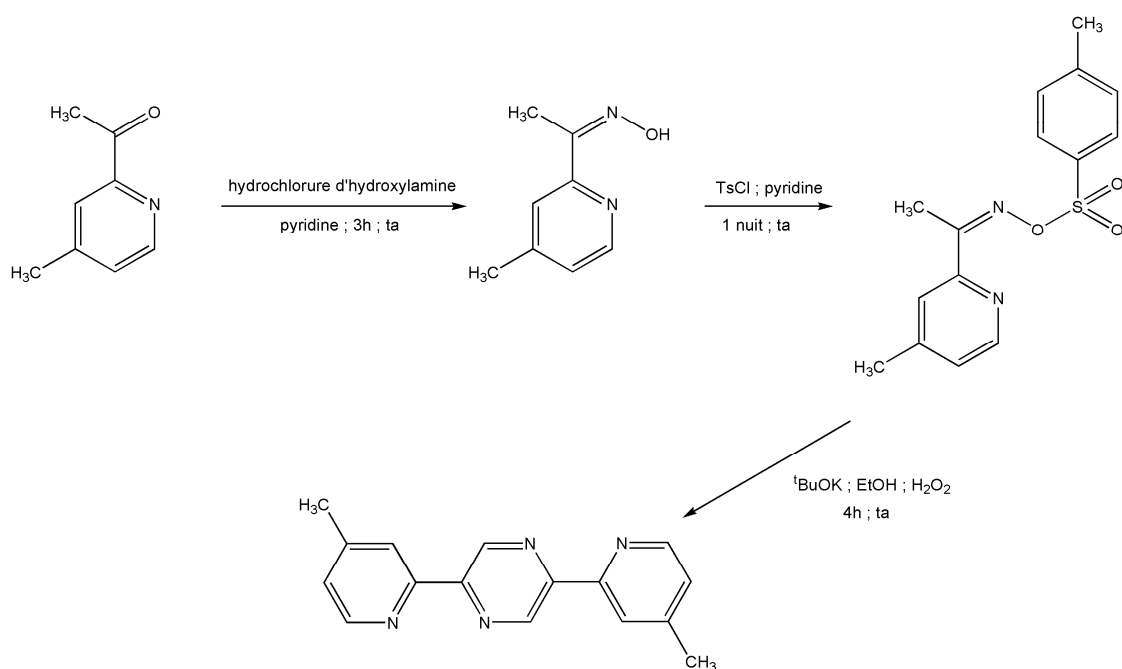


Figure 11.4 Voie de synthèse du ligand **BMBPPZ**.

Cette méthode permet d'obtenir le ligand **BMBPPZ** en trois étapes, avec un rendement global de 3,7%. Au vu de la faible quantité de produit obtenu, en considérant que le produit de départ est relativement onéreux et que le **BMBPPZ** n'est pas le produit final, ce sujet de recherche n'a pas été plus exploité.

11.3.2 Cristallographie

Deux structures cristallographiques ont été obtenues. L'une avec le **BMBPPZ** seul et l'autre où il est accompagné de deux molécules de chloroforme dans la maille élémentaire.

Le ligand **BMPPZ** cristallise dans un système monoclinique $P2_1/n$. Sa structure centrosymétrique (Figure 11.5) montre que les deux groupes méthyles se sont arrangés en position *trans*, ce qui permet d'éviter les gênes stériques.

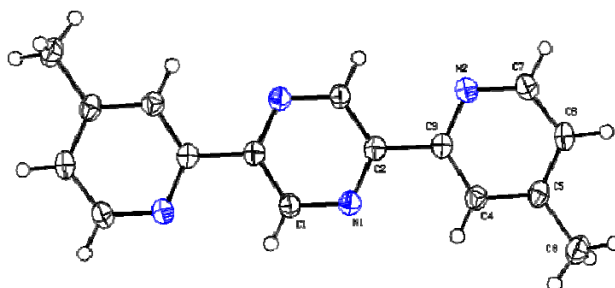


Figure 11.5 Structure cristallographique du composé **BMPPZ**.

L'empilement cristallin (Figure 11.6) du composé **BMPPZ** ne montre pas de liaison hydrogène. Les molécules s'arrangent sous la forme de chevrons.

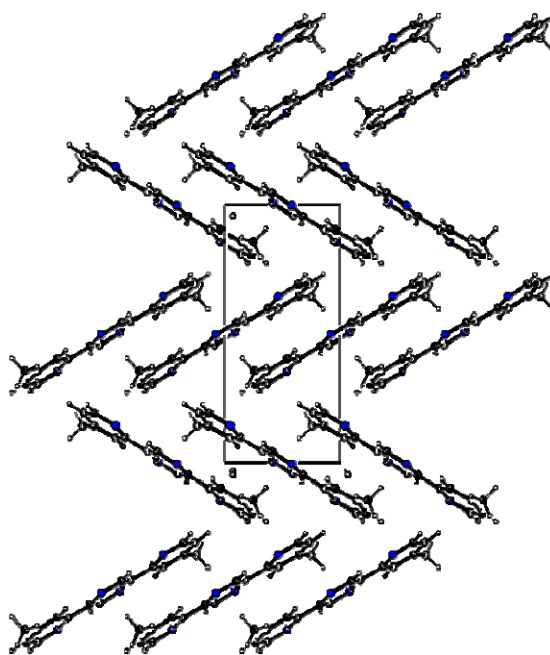


Figure 11.6 Empilement cristallin du composé **BMPPZ**.

Le composé **BMPPZ**·2CHCl₃ cristallise dans un système monoclinique C2/c. Comme pour la structure précédente, celle de **BMPPZ**·2CHCl₃ est centrosymétrique, et les groupes méthyles sont placés en position *trans* (Figure 11.7).

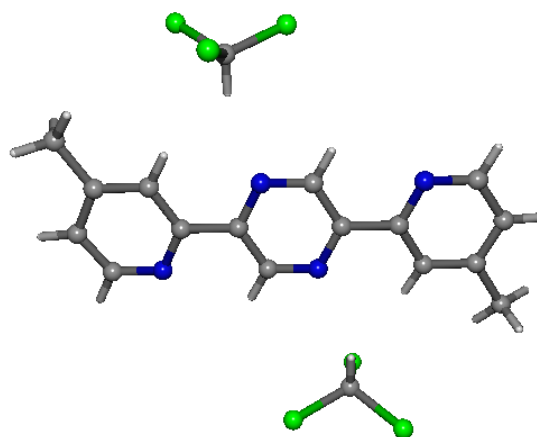


Figure 11.7 Structure cristallographique du composé **BMPPZ**·2CHCl₃.

L'empilement cristallin (Figure 11.8) montre que les molécules de **BMPPZ** s'arrangent sous forme de couches de chevrons, les molécules de chloroforme se plaçant entre ces couches.

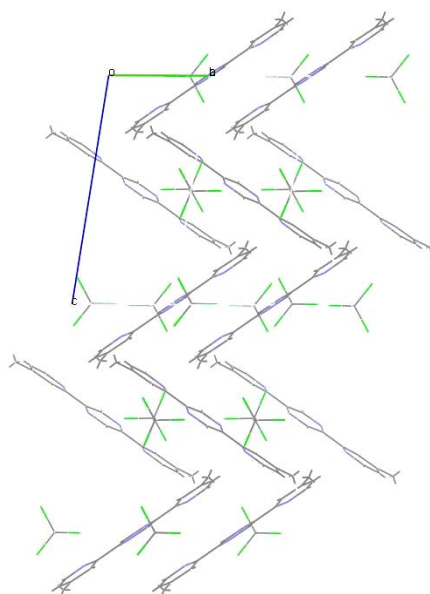


Figure 11.8 Empilement cristallin du composé **BMPPZ**·2CHCl₃.

11.4 Conclusion

Un nouveau ligand, le 2,5-bis(4-méthylpyridin-2-yl)pyrazine, **BMBPPZ**, a été synthétisé et caractérisé cristallographiquement. Du fait des mauvais rendements obtenus ainsi que du coût élevé du produit de départ, ce ligand n'a pas été plus exploité et ce sujet de recherche n'a donc pas été poursuivi.

11.5 Références

- [1] A. Escuer, T. Comas, R. Vicente, J. Ribas, *Trans. Met. Chem.* **1993**, 18, 42.
- [2] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vincente, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1946.
- [3] A. Neels, B. M. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Clearfield, D. M. Poojary, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3402.
- [4] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 260, 189.
- [5] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6164.
- [6] O. Vallat, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, 33, 39.
- [7] L. Ding, M. Wagner, M. Bolte, *Acta Cryst. C* **2001**, 51, 162.
- [8] L. Ding, K. Ma, G. Dürner, M. Bolte, F. F. d. Biani, P. Zanello, M. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1566.
- [9] T. Tsubomura, S. Enoto, S. Endo, T. Tamane, K. Matsumoto, T. Tsukuda, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6373.
- [10] Stoe & Cie, *X-Area V1.35 & X-RED V1.31 Software* **2006**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.

12. Annexes

SCHMITT Laurette

Française, née le 10 mars 1979 à Colmar (France)

Célibataire

Rue de la Côte 7

CH-2000 Neuchâtel (Suisse)

++41 32 710 19 47

laurette-schmitt@laposte.net

**ETUDES**

- 2004-2008 :** **Doctorante**, groupe de Chimie Physique des Surfaces du Prof. H. Stoeckli-Evans, Institut de Microtechnique, Université de Neuchâtel (Suisse).
Titre de la thèse : « *Complexes de dérivés de la pyrazine, de la pyridine et de la bipyridine : synthèses, structures et propriétés physiques* ».
- 2001-2002 :** **DEA Chimie** (options : chimie organique et synthèse macromoléculaire), Faculté des Sciences et Techniques, Mulhouse (France).
- 2000-2001 :** **Maîtrise de Chimie Physique**, Faculté des Sciences et Techniques, Mulhouse (France).
- 1999-2000 :** **Licence de Chimie Physique**, Faculté des Sciences et Techniques, Mulhouse (France).
- 1997-1999 :** **DEUG Sciences de la Matière** (option chimie), Faculté des Sciences et Techniques, Colmar (France).

EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

- 2007 :** **Collaboration industrielle** (2 mois), ASULAB, SWATCH GROUP, Marin (Suisse).
- 2005-2006 :** **Encadrement** d'un Apprenti Laborantin Chimiste de 1^{ère} année, Université de Neuchâtel (Suisse).
- 2005:** **Assistante** pour les **travaux pratiques de cristallographie**, 3^{ème} année de chimie, Université de Neuchâtel (Suisse).
- 2002-2004 :** **Assistante** au sein du laboratoire de Chimie de Synthèse Organique et Biométique sous la direction du Prof. R. Neier, Université de Neuchâtel (Suisse).
- 2002-2004 :** **Assistante** pour les **travaux pratiques de chimie organique**, 4^{ème} année de chimie, et pour les **travaux dirigés de chimie organique**, 2^{ème} année de chimie et pharmacie, Université de Neuchâtel (Suisse).
- 2001-2002 :** **Stage de DEA** (9 mois) au sein du laboratoire de Chimie de Synthèse et Pharmacochimie Organiques ENSCMu, Mulhouse (France), sous la direction du Prof. J. Streith et du Dr. T. Tschamber, « *Synthèse d'imidazolo-sucres, inhibiteurs potentiels de glycosyltransférases* ».

2001 : **Stage de Maîtrise** (6 semaines) au sein du laboratoire de Chimie de Synthèse et Pharmacochimie Organiques ENSCMu, Mulhouse (France), sous la direction du Prof. J. Streith et du Dr. T. Tschamber, « *Synthèse d'imidazolo-sucres* ».

COMPETENCES

- **Langues :** Anglais (lu, écrit, parlé) Allemand (bonnes notions)
- **Chimie :** mesures RX sur un diffractomètre de type Stoe Image Plate Diffraction Systems II, RMN, UV-Vis, IR, GC, Voltamétrie Cyclique, TG-DSC, POM.
- **Informatique :** PC et Mac, Microsoft Office (Excel, Word, Powerpoint), Isisdraw, Sci-finder, ChemDraw, Beilstein, WinNMR, EndNote, Mercury, XStep32, Platon, SIR2004, POVRay.
- **Responsable Informatique** au sein du groupe de Chimie de Synthèse Organique et Biométique, 2003-2004, Université de Neuchâtel (Suisse).

PARTICIPATIONS AUX CONGRES SCIENTIFIQUES

- Assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie, 2008, Zürich, Suisse.
- « The Challenge of Future Energy Sources », Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire Hors-Ville 2008 en Chimie Minérale, Villars-sur-Ollon, Suisse.
- Assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie, 2007, Lausanne, Suisse.
- « Bottom-Up Approach to Nanotechnology », Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire Hors-Ville 2007 en Chimie II, Villars-sur-Ollon, Suisse.
- « 5th Swiss Snow Symposium », 2007, Fiesch, Suisse.
- Assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie, 2006, Zürich, Suisse.
- Assemblée Générale de la Société Suisse de Cristallographie, 2006, Berne, Suisse.
- « Fundamental of Kinetics and Thermodynamics in (Metallo)Supramolecular Assemblies », Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire Hors-Ville 2006 en Chimie II, Villars-sur-Ollon, Suisse.
- « 23th European Crystallographic Meeting », 2006, Louvain, Belgique.
- Assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, 2006, Fribourg, Suisse.
- Assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie, 2005, Lausanne, Suisse.
- « Advanced Materials: Magnetism, Light Emission and Charge Transport », Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire Hors-Ville 2005, Villars-sur-Ollon, Suisse.
- Assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, 2004, Zürich, Suisse.
- « Progress in Analytical Chemistry », Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire Hors-Ville 2004, Villars-sur-Ollon, Suisse.
- « Chemical Biology », Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire Hors-Ville 2003, Champéry, Suisse.

- Assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, 2003, Zürich, Suisse.

PUBLICATIONS ET PRESENTATIONS

- *Electrochemiluminescent hybridization chip with electric field aided mismatch discrimination*, Anna-Maria Spehar-Deleze, Laurette Schmidt, Reinhard Neier, Sakari Kulmala, Nico de Rooij and Milena Koudelka-Hep, *Biosensors and Bioelectronics*, **2006**, 22(5), 722-729.
- Présentation Poster « Triangular Copper(II) TPPZ Supra-Molecular Species: Anion Encapsulation », Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire Hors-Ville 2007 en Chimie II, Villars-sur-Ollon, Suisse.
- Présentation Poster « Triangular Copper(II) TPPZ Supra-Molecular Species: Anion Encapsulation », 23th European Crystallographic Meeting, 2006, Leuven, Belgique.
- Présentation Poster « Triangular copper(II) tetrakis(2-pyridyl)pyrazine supra-molecular species, encapsulating nitrate, sulfite and perchlorate anions », Assemblée d'automne de la Société Suisse de Chimie, 2005, Lausanne, Suisse.

FORMATIONS COMPLEMENTAIRES

- Cours « Word 2002 – Base, Publipostage, Document Maître », 2004, Neuchâtel, Suisse.
- Cours « Einführung in die Gaschromatographie », 2002, MuttENZ, Suisse.
- Cours et Travaux Pratiques de Chimie Combinatoire avec le Prof. T. Takahashi, 2002, Genève, Suisse.

INTERETS PERSONNELS

Lecture, Musique, Cinéma, Cuisine, Guitare.

REFERENCES

Professeure Helen STOECKLI-EVANS
 Laboratoire de Chimie Physique des Surfaces
 Institut de Physique
 Université de Neuchâtel
 Rue Emile Argand 11
 CH-2007 NEUCHATEL
 (Switzerland)
 ++ 41 32 718 24 26
 helen.stoeckli-evans@unine.ch

Professeur Alan WILLIAMS
 Département de Chimie Minérale,
 Analytique et Appliquée
 Faculté des Sciences, Université de Genève
 Quai Ernest-Ansermet 30
 CH-1211 GENEVE 4
 (Switzerland)
 ++ 41 22 379 64 25
 Alan.Williams@chiam.unige.ch

Triangular copper(II) tetrakis(2-pyridyl)pyrazine supra-molecular species, encapsulating nitrate, sulfite and perchlorate anions

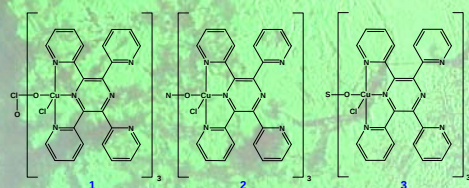
Laurette Schmitt, Gaël Labat, Gilles Gasser & Helen Stoeckli-Evans
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Av. de Bellevaux 51, CH-2007 Neuchâtel, Suisse



Since the publication of the first binuclear copper(II) complex of 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (TPPZ) [1], this ligand has been shown to be unusually flexible for the formation of mono- and binuclear compounds, and some polymeric and supra-molecular species. There are more than 80 crystal structures of transition metal complexes involving TPPZ deposited in the Cambridge Crystal Structure Data Base [2]. Recently, we have synthesised some unusual triangular copper(II) complexes of TPPZ that encapsulate mono-anions, such as NO_3^- , SO_3^- , ClO_4^- . These compounds have been characterised crystallographically, and analysed by UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammetry, and tested for their magnetic properties.

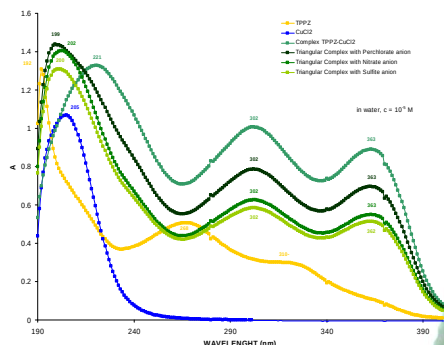
Synthesis

The three triangular complex dications shown below, were synthesised by adding a sodium salt [NaClO_4 for 1, NaNO_3 for 2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ for 3], to an aqueous solution containing TPPZ and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



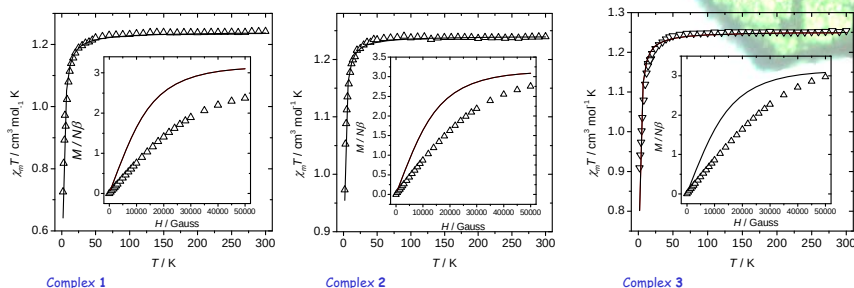
UV-Vis Spectroscopy

It can be seen below that complexation with CuCl_2 has a bathochromic effect on the two peaks corresponding to the ligand, TPPZ. The peaks 268 and 310 nm being displaced to 302 and 363 nm, respectively. The large peak at ca. 200 nm is the superposition of the first band for the ligand and the corresponding Cu peak; and this for the three complexes, which have similar spectra. In the spectra of the mono-nuclear complex TPPZ- CuCl_2 , the first peak appears at 221 nm. For complexes 1, 2 and 3, this peak has been displaced to ca. 200 nm. Hence, it can be concluded that the perchlorate, nitrate and sulfite anions have an hypsochromic effect on the first peak of the ligand in the mono-nuclear complex.



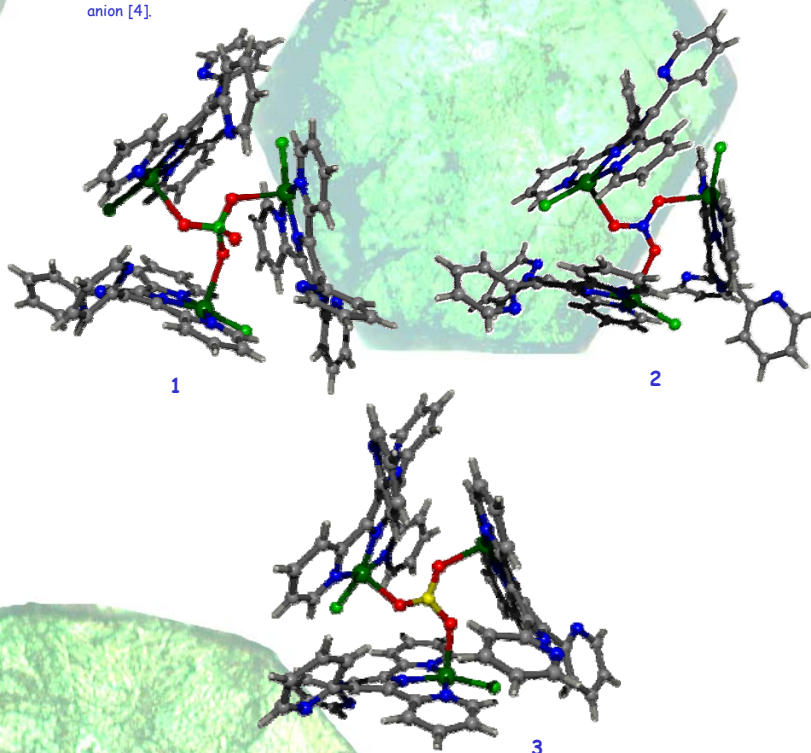
Magnetic properties

The χT curves have been fitted according to the formula for a Copper(II) trinuclear species, as given by Kahn [5], leading to $J = -2.16 \text{ cm}^{-1}$ for the compound 1 ($g = 2.10$), $J = -0.93 \text{ cm}^{-1}$ for the compound 2 ($g = 2.10$), and $J = -1.29 \text{ cm}^{-1}$ for the compound 3 ($g = 2.11$). In compound 1 the distortion parameter, τ , of the copper coordination spheres varies between 0.12 and 0.19, hence the coupling is not equal to zero and complex 1 has weak antiferromagnetic interactions. For complexes 2 and 3, the distortion parameters are very small, $\tau = 0.05$ and 0.06 , respectively, hence the copper coordination sphere is perfectly square pyramidal. There is, therefore, no electronic density in the apical position and due to the long Cu—O distances, 2.33 and 2.22 Å, respectively, the coupling is very weakly antiferromagnetic. The magnetization curves are also very clear, as shown below. The experimental curves (triangles) and the Brillouin functions at 2 K and $g = 2.10$ are in agreement with the χT measurements. It can be seen that the experimental curves (triangles) are slightly below the theoretical values for both complexes, which confirms the small antiferromagnetic coupling observed.



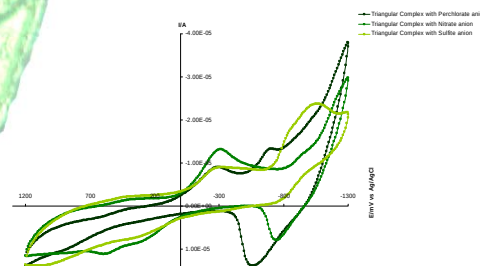
X-Ray Structure of triangular complexes 1, 2 and 3

The three complexes 1, 2 and 3 are composed of three distorted square pyramids bridged by a perchlorate, a sulfite and a nitrate anion, respectively. In each compound, the Cu^{2+} cation is in the middle of the square plane formed by the three N-atoms of TPPZ and a chlorine atom. For complex 1, the coordination is completed by the perchlorate anion, which connects in a $\mu_3\text{-ClO}_4^-$ mode [3]. For complex 2, this type of coordination is extremely unusual for a nitrate anion. For complex 3 it is a totally new coordination mode for a sulfite anion [4].



Cyclic Voltammetry

The quasi irreversible wave at approximately 400 mV represents the non-faradic current due to the adsorption of the aromatic cycles of the ligand. The waves at -327, -307 and -317 mV, for 1, 2 and 3, respectively, are assigned to the oxidation of the Cu(II)/Cu(I) redox couple. For 2 and 3, the reduction waves of this couple can be observed. The strong waves at the end of the voltammogram correspond to the oxidation of the ligand.

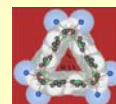


References

- [1] M. Graf, B. Greaves & H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *204*, 239.
- [2] F. H. Allen, *Acta Crystallogr.*, **2002**, *B58*, 380.
- [3] Y. Agnus, R. Louis, B. Metz, C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3155.
- [4] G. Aromi, P. Gomez, O. Roubeau, H. Kooijman, A. L. Spek, W. L. Driessen and J. Reedijk, *Angew. Chem.*, **2002**, *41*, 1168.
- [5] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, **1993**, p213.

Acknowledgements: We wish to thank Prof. Joan Ribas (University of Barcelona) for the magnetic measurements and their interpretation.

Triangular Copper(II) TPPZ Supra-Molecular Species: Anion Encapsulation.



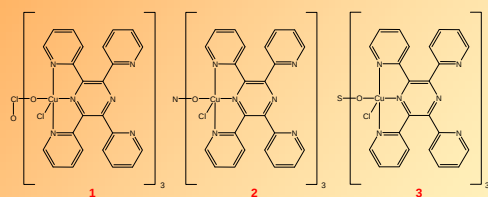
Laurette Schmitt & Helen Stoeckli-Evans

Institut de Microtechnique, Laboratoire de Chimie Physique des Surfaces,
Université de Neuchâtel, rue Emile Argand 11, CH-2009 Neuchâtel, Suisse.

Since the publication of the crystal structure of the first binuclear Copper(II) complex of 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (TPPZ) [1], this ligand has been shown to be unusually flexible for the formation of mono- and binuclear compounds, and some polymeric and supra-molecular species. There are more than 60 crystal structures of transition metal complexes involving TPPZ deposited in the Cambridge Crystal Structure Data Base [2]. Recently, we have synthesized some unusual triangular Copper(II) complexes of TPPZ that encapsulate mono-anions, such as ClO_4^- , NO_3^- & SO_3^- . These compounds have been characterized crystallographically, and analyzed by UV-Vis spectroscopy and cyclic voltammetry. Magnetic susceptibility measurements indicate weak antiferromagnetic exchange.

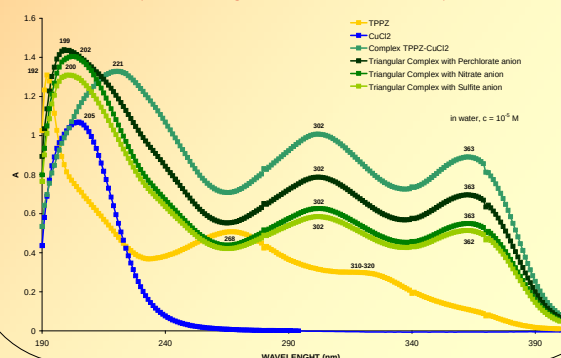
Synthesis

The three triangular complex dications shown below, were synthesized by adding a sodium salt [NaClO_4 for 1, NaNO_3 for 2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ for 3], to an aqueous solution containing TPPZ and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



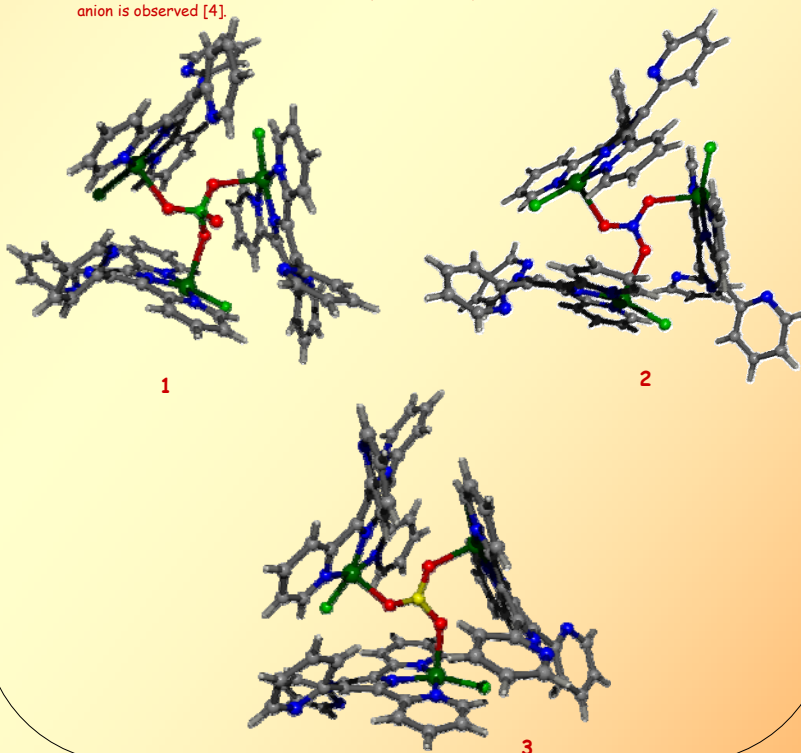
UV-Vis Spectroscopy

It can be seen below that complexation with CuCl_2 has a bathochromic effect on the two peaks corresponding to the ligand, TPPZ: the peaks 268 and 310 nm being displaced to 302 and 363 nm, respectively. The large peak at ca. 200 nm is the superposition of the first band for the ligand and the corresponding Cu peak; and this for the three complexes, which have similar spectra. In the spectra of the mono-nuclear complex TPPZ-CuCl_2 , the first peak appears at 221 nm. For complexes 1, 2 and 3, this peak has been displaced to ca. 200 nm. Hence, it can be concluded that the perchlorate, nitrate and sulfite anions have an hypsochromic effect on the first peak of the ligand in the mono-nuclear complex.



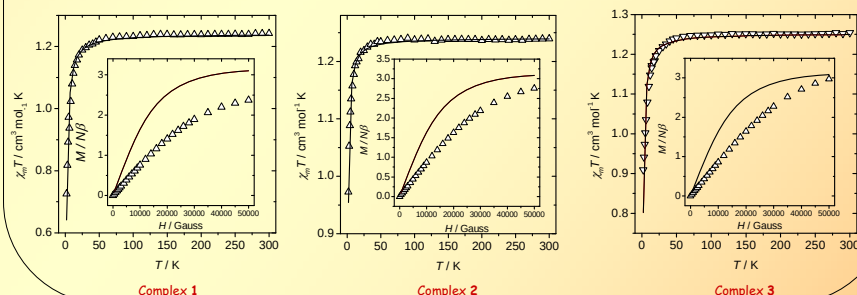
X-Ray Structure of triangular complexes 1, 2 and 3

The three complexes, 1, 2 and 3, are composed of three distorted square pyramids bridged by a perchlorate, a sulfite and a nitrate anion, respectively. In each compound, the Cu^{2+} cation is in the middle of the square plane formed by the three N-atoms of TPPZ and a chlorine atom. For complex 1, the coordination is completed by the perchlorate anion, which connects in a $\mu_3\text{-ClO}_4^-$ mode [3]. For complex 2, this type of coordination is extremely unusual for a nitrate anion, while for complex 3 a totally new coordination mode for a sulfite anion is observed [4].



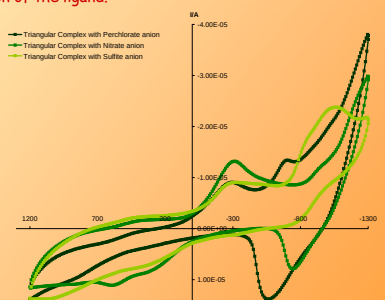
Magnetic properties

The χT vs T curves have been fitted according to the formula for a Copper(II) trinuclear species, as given by Kahn [5]: this gave $J = -2.16 \text{ cm}^{-1}$ for the compound 1 ($g = 2.10$), $J = -0.93 \text{ cm}^{-1}$ for the compound 2 ($g = 2.10$), and $J = -1.29 \text{ cm}^{-1}$ for the compound 3 ($g = 2.11$). In compound 1 the distortion parameter, τ , of the copper coordination spheres varies between 0.12 and 0.19, hence the coupling is not equal to zero and complex 1 has weak antiferromagnetic interactions. For complexes 2 and 3, the distortion parameters are very small, $\tau = 0.05$ and 0.06 , respectively, hence the copper coordination sphere is perfectly square pyramidal. Therefore, there is no electron density in the apical position and due to the long Cu-O distances, 2.33 and 2.22 Å, respectively, and the coupling is very weakly antiferromagnetic. The magnetization curves are also very clear, as shown below. The experimental curves (triangles) and the Brillouin functions at 2K and $g = 2.10$ are in agreement with the χT vs T measurements. It can be seen that the experimental curves (triangles) are slightly below the theoretical values for both complexes, which confirms the weak antiferromagnetic coupling observed.



Cyclic Voltammetry

The quasi irreversible wave at approximately 400 mV represents the non-faradic current due to the adsorption of the aromatic cycles of the ligand. The waves at -327, -307 and -317 mV, for 1, 2 and 3, respectively, are assigned to the oxidation of the Cu(II)/Cu(I) redox couple. For 2 and 3, the reduction waves of this couple can be observed. The strong waves at the end of the voltammogram correspond to the oxidation of the ligand.



References

- [1] M. Graf, B. Greaves & H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *204*, 239.
- [2] F. H. Allan, *Acta Crystallogr.*, **2002**, *B58*, 380.
- [3] Y. Agnus, R. Louis, B. Metz, C. Boudon, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3155.
- [4] G. Aromi, P. Gomez, O. Roubeau, H. Kooijman, A. L. Spek, W. L. Briessen and J. Reedijk, *Angew. Chem.*, **2002**, *41*, 1168.
- [5] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH publishers, New York, **1993**, p213.

Acknowledgements: We wish to thank Prof. Joan Ribas (University of Barcelona) for the magnetic measurements and their interpretation. We also thank Dr. Gilles Gasser for the synthesis of the compound 1 and Dr. Gaël Labat for help with the X-Ray analyses.

